

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nitinol Elektrotun Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Büşra DAĞ

Kimya Anabilim Dalı

Ocak, 2024

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAYI

Nitinol Elektrotun Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Büşra DAĞ

Kimya Anabilim Dalı

Bu Yüksek Lisans Tezi .../.../..... Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Değerlendirilmiş ve Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Kabul Edilmiştir.

Jüri : Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER(Danışman)

: Prof. Dr. Tunç TÜKEN

: Prof. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

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

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
SİMGELER VE KISALTMALAR	VII
1. GİRİŞ	1
1.1. Biyomalzeme	1
1.2. Korozyon	2
1.3. Nitinol	4
1.4. Pourbaix	5
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	7
3. MATERYAL VE METOT	13
3.1. Materyal	13
3.1.1. Kullanılan Elektrotlar	13
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	13
3.1.3. Kullanılan Diğer Malzemeler	14
3.1.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler	14
3.2. Metot	15
3.2.1. Metal Yüzeyin Temizlenmesi	15
3.2.2. Korozyon Testleri	15
3.2.3. Diğer Ölçümler	17
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	19
4.1. Elektrokimyasal Ölçümler	19
4.1.1. Korozyon Potansiyeli-Zaman (E_{ko} -t) Eğrileri	19
4.1.2. EIS Ölçümleri	21
4.1.3. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri	28
4.2. SEM-EDS Görüntüleri	31
4.3. ICP-MS Sonuçları	36
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	43

Nitinol Elektrotun Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Büşra DAĞ

Danışman: Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER

Kimya Anabilim Dalı

ÖZ

Metal ve alaşımları implant materyali olarak insan vücudunda kullanılmakta ve bu tür uygulamalar giderek yaygınlaşmaktadır. Biyouyumlu olması, işlenebilirliğinin yüksek olması, mekanik özellikleri (mukavemet) ve çevresel şartlarda dayanıklı olması nedeniyle, NiTi(Nitinol) (%50Ni, %50Ti) biyomalzeme olarak tercih edilen metal alaşımlar arasındadır. Biyomalzemeler, insan vücudundaki sıvılarla etkileşim açısından inert olmalı, kullanılan metal-alaşımların iyon salması ihtimali bulunduğundan, toksik etki yapmayan metallerden seçilmesi gerekmektedir. Genel olarak implant materyallerinin karşılaşabileceği sıvı ortamlar, ter, tükürük doku sıvısı vb. çok aşırı agresif olmamasına rağmen metalik malzemelerde korozyona neden olabilmektedir. Biyomalzemelerin doğrudan ya da dolaylı olarak vücut sıvıları ile uzun süre etkileşmesi halinde korozyon sonucu metal iyonlarının açığa çıkması kaçınılmazdır.

Bu çalışmada NiTi alaşımının, farklı vücut sıvılarında (Hank'ın yapay vücut sıvısı, Fosfat tamponlu salin ve Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisi) korozyon davranışları, vücut sıcaklığı olarak kabul edilen 37 °C de elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır. Korozyon potansiyeli zamanla izlenmiş, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, potansiyodinamik polarizasyon tekniği kullanılmıştır. NiTi alaşımının yüzey özellikleri SEM ve EDS teknikleri ile incelenmiştir. Nikel salımı olup olmadığını belirlemek amacıyla ICP-MS kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, biyomalzeme, nitinol, elektrokimya.

Electrochemical Characterization Of Nitinol Electrode

Büşra DAĞ

Advisor: Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER

Department of Chemistry

ABSTRACT

Metals and alloys are used as implant materials in the human body and such applications are becoming increasingly common. NiTi (Nitinol) (50%Ni, 50%Ti) is among the preferred metal alloys for biomaterials due to its biocompatibility, high processability, mechanical properties (strength) and resistance to environmental conditions. Biomaterials should be inert in terms of interaction with fluids in the human body, and since the metal alloys used may release ions, they should be selected from metals that do not cause toxic effects. In general, the liquid environments that implant materials may encounter, such as sweat, saliva, tissue fluid, etc., can cause corrosion in metallic materials, although they are not extremely aggressive. If biomaterials interact directly or indirectly with body fluids for a long time, the release of metal ions as a result of corrosion is inevitable.

In this study, the corrosion behavior of NiTi alloy in different body fluids (phosphate buffered saline, Hank's artificial body fluid and Fusayama Meyer's artificial saliva solution) was investigated by electrochemical methods at 37 °C, which is considered as body temperature. The corrosion potential was monitored over time, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization technique were used. The surface properties of NiTi alloy were examined by SEM and EDS techniques. ICP-MS was used to determine whether nickel was released.

Keywords: Corrosion, biomaterial, nitinol, electrochemistry.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin oluşturulması, gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER'e,

Çalışmalarım sırasında beni destekleyen, yönlendiren, bilgi, öneri ve tecrübelerini benimle paylaşan hocalarım Sayın Prof. Dr. Tunç TÜKEN ve Sayın Doç. Dr. Gökmen SİĞIRCIK'a,

Bilgi deneyim ve tecrübelerini benimle paylaşan tez jürisindeki hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN'e,

Her zaman yanımda olan hem tez çalışmamda hem de hayatımda yardımlarını esirgemeyen beni her koşulda destekleyen canım arkadaşım Dr. Goncagül AKSARAY ile Dr. Sedat EMİR'e ve iyi kötü her anımda benimle olan, bana inanan, güvenen canım arkadaşım Leyla BASAT'a,

Manevi desteklerinden dolayı Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Son olarak; beni yetiştiren, her türlü zorluğa rağmen olmak istediğim yerde olmamda büyük emeği olan, beni maddi manevi her koşulda destekleyen canım annem Arife DAĞ, babam İsmet DAĞ, canım kardeşlerim Kübra DAĞ ve Enes DAĞ'a teşekkür ederim.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisi bileşenleri	14
Çizelge 3.2. PBS çözeltisi bileşenleri	14
Çizelge 4.1. NiTi alaşımının farklı vücut sıvılarındaki EIS ölçümlerinden bulunan parametreler ..	24
Çizelge 4.2. NiTi alaşımının Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisindeki EIS ölçümlerinden bulunan parametreler	25
Çizelge 4.3. NiTi alaşımının PBS çözeltisindeki EIS ölçümlerinden bulunan parametreler	26
Çizelge 4.4. NiTi alaşımının Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisindeki EIS ölçümlerinden bulunan parametreler	27
Çizelge 4.5. NiTi alaşımının farklı vücut sıvılarında bekletilmeden önce ve bekletildikten sonra EDS sonuçları	36
Çizelge 4.6. NiTi alaşımının farklı vücut sıvılarında bekletildikten sonra ICP-MS sonuçları	36

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Korozyon türleri (Erbil, 2012)	3
Şekil 1.2.NiTi alaşımların Pourbaix diyagramı (Ding ve ark., 2018)	6
Şekil 3.1. Tek Bölmeli Çalışma Hücresinin Şematik Gösterimi	13
Şekil 3.2 Tafel ekstrapolasyonu yönteminde kullanılan korozyona uğrayan metalin anodik ve katodik Tafel eğrileri.....	16
Şekil 4.1 Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisindeki NiTi alaşımı için korozyon potansiyelinin zamanla değişimi.....	19
Şekil 4.2 PBS çözeltisindeki NiTi alaşımı için korozyon potansiyelinin zamanla değişimi.....	20
Şekil 4.3 Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisindeki NiTi alaşımı için korozyon potansiyelinin zamanla değişimi	20
Şekil 4.4. Farklı vücut sıvılarındaki NiTi alaşımı için korozyon potansiyelinin zamanla değişimi (Siyah: Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisi, Kırmızı: PBS çözeltisi, Mavi: Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisi).....	21
Şekil 4.5. Eşdeğer devre modeli (Rs: çözelti direnci, R1-R2: çözelti içerisindeki film direnci, CPE1- CPE2: sabit faz elemanı)	22
Şekil 4.6. Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisindeki NiTi alaşımı için EIS sonuçları (A: Nyquist Eğrileri B: Bode Eğrileri)	22
Şekil 4.7. PBS çözeltisindeki NiTi alaşımı için EIS sonuçları (A: Nyquist Eğrileri B: Bode Eğrileri)	23
Şekil 4.8. Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisindeki NiTi alaşımı için EIS sonuçları (A: Nyquist Eğrileri B: Bode Eğrileri).....	23
Şekil 4.9. Farklı vücut sıvılarındaki NiTi alaşımı için EIS sonuçları (A: Nyquist Eğrileri B: Bode Eğrileri) (Siyah: Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisi, Kırmızı: PBS çözeltisi, Mavi: Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisi)	24
Şekil 4.10. Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisindeki 5 günlük NiTi alaşımı için EIS sonuçları (A: Nyquist Eğrileri B: Bode Eğrileri) (Siyah: 1.Gün, Kırmızı: 2. Gün, Mavi: 3. Gün, Yeşil: 4.Gün, Sarı: 5. Gün).....	25
Şekil 4.11. PBS çözeltisindeki 5 günlük NiTi alaşımı için EIS sonuçları (A: Nyquist Eğrileri B: Bode Eğrileri) (Siyah: 1.Gün, Kırmızı: 2. Gün, Mavi: 3. Gün, Yeşil: 4.Gün, Sarı: 5. Gün).....	26
Şekil 4.12. Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisindeki 5 günlük NiTi alaşımı için EIS sonuçları (A: Nyquist Eğrileri B: Bode Eğrileri) (Siyah: 1.Gün, Kırmızı: 2. Gün, Mavi: 3. Gün, Yeşil: 4.Gün, Sarı: 5. Gün)	27
Şekil 4.13. Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisindeki NiTi alaşımı için potansiyodinamik polarizasyon eğrisi	28

Şekil 4.14. PBS çözeltisindeki NiTi alaşımı için potansiyodinamik polarizasyon eğrisi	29
Şekil 4.15. Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisindeki NiTi alaşımı için potansiyod dinamik polarizasyon eğrisi	29
Şekil 4.16. Farklı vücut sıvılarındaki NiTi alaşımı için potansiyodinamik polarizasyon eğrileri....	30
Şekil 4.18. Farklı büyütmelerde NiTi alaşımı SEM görüntüleri	32
Şekil 4.19 Farklı büyütmelerde Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisinde 5 gün bekletilmiş NiTi alaşımı SEM görüntüleri	33
Şekil 4.20. Farklı büyütmelerde PBS çözeltisinde 5 gün bekletilmiş NiTi alaşımı SEM görüntüleri	34
Şekil 4.21. Farklı büyütmelerde Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisinde 5 gün bekletilmiş NiTi alaşımı SEM görüntüleri	35



SİMGELER VE KISALTMALAR

E	: Elektrot Potansiyeli(V)
E_{kor}	: Korozyon Potansiyeli
I	: Akım (A)
I_{kor}	: Korozyon Akımı (V)
R_p	: Polarizasyon Direnci (Ohm)
R_s	: Çözelti Direnci (Ohm)
$^{\circ}C$	: Derece Santigrat
Z	: Toplam İmpedans
Z'	: Gerçek İmpedans
Z''	: Sanal İmpedans
CPE	: Çift Tabaka Kapasitesi
Ω	: Ohm
NiTi	: Nitinol
SME	: Şekil Hafızası Etkisi
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
PBS	: Fosfat Tamponlu Salın
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi

1. GİRİŞ

Biyomalzeme, canlı vücudunda implante edildiği doku veya organın görevini yerine getirebilmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal veya yapay bütün malzemelerin genel adıdır (Rajan ve ark., 2022). Metaller, polimerler, seramikler ve kompozitler olarak sınıflandırılan biyomalzemelerden, mekanik özelliklerinin üstünlüğü, işlenebilirliği, şekillendirilebilir olmaları, iyi korozyon dayanımı göstermeleri ve metalik bağlarla güçlü bağ oluşturmaları ile metalik biyomalzemeler öne çıkmaktadır. Metalik biyomalzemeler, ortopedik uygulamalarda plaka ve vida malzemesi, eklem protezi, işitme cihazı, çene ve yüz parçası, kalp kapakçığı, stent, kateter, yapay kalp parçaları, diş implantları gibi çok geniş kullanım alanına sahiptir (Chen ve ark.,2015).

Vücudumuzda hasarlı parçaların (kemik, diş, eklem yerleri vb.) fiziksel olarak değiştirilmesi ya da onarımı için kullanılan biyomalzemeler ile temas edilen doku arasında uyum olmalıdır. Biyomalzemelerin seçiminde en önemli parametre olan biyoyumluluğu belirleyen iki önemli faktör vardır. Bu faktörler seçilen biyomalzemenin, insan vücudu için toksik veya alerjik reaksiyonlar göstermemesi ve vücut ortamında uzun süre korozyona karşı dirençli olmasıdır.

Diğer metalik implant biyomateryalleri gibi, NiTi alaşımlarının korozyon direnci de ideal implant biyomateryalleri için iki mutlak gereklilik olan biyoyumluluklarını ve biyofonksiyonelliklerini etkiler. Korozyon süreci nedeniyle Ni iyonu salınımının alerjenite, toksisite ve kanserojenliğe yol açabileceği açıkça gösterilmiştir. Ayrıca, NiTi implant biyomateryallerinin insan fizyolojik solüsyonunda korozyon başarısızlığına ilişkin raporlar bulunmaktadır.

1.1. Biyomalzeme

Biyomalzemeler genel olarak vücuttaki herhangi bir dokuyu, organı ya da fonksiyonu değerlendirmek, tedavi etmek, büyütme ya da değiştirmek amaçlı biyolojik sistemlerle arayüz oluşturmayı sağlayan canlı olmayan malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Yeni bir biyomalzeme oluşturulmadan önce belirlenen anatomik konumu, fonksiyonel doku yapısı ve patobiyolojisi, mekanik ve diğer özellikleri toksikoloji, biyoyumluluk, iyileşme süreci, etik, düzenleme ve standardizasyonu da dâhil olmak üzere farklı konularda incelenmesi gerekmektedir. Malzeme, cihaz ve prosedür standartları, başta Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO) ve Amerikan Test ve Malzeme Derneği (ASTM) olmak üzere uluslararası kuruluşlar tarafından yayınlanmaktadır. Değerlendirmeler etkin olmayan şekilde test edilmiş cihaz ve malzemelerin piyasaya sürülmesini önlemek ve biyomalzeme üretme konusunda açıkça vasıfsız olan kuruluşları filtrelemek amacıyla ABD'de bir devlet kurumu (Gıda ve İlaç İdaresi, FDA) tarafından yapılırken, Avrupa'da onaylanmış kuruluşlar tarafından yapılmaktadır.

Tarih boyunca insanlar kırık ve hastalıklı doku ile organları onarmak için yapay malzemeler kullanmıştır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler, ahşaptan yapılmış parmak protezleri biyomalzemelerin geçmişinin oldukça eski olduğunu destekler niteliktedir. İlk çağlarda

Yunanlılar ve Mısırlılar hayvanlardan elde edilen kemikleri insanlara aşılamışlardır. İleri biyomalzemelerin gelişimi, modern tıbbın ve ileri materyallerin gelişmesiyle ilişkilidir. 1546'da yarık damağı onarmak için sentetik bir malzeme (altın plaka) kullanılmıştır. Vanadyum çeliği 1900'lerin başında özellikle implantlar için geliştirilmiştir. İlk uygulaması Sherman tarafından tanıtılan ve kemik kırıklarını stabilize etmeyi ve iyileşmelerini hızlandırmayı amaçlayan kemik kırığı tespit plakları oldu. Ancak kısa süre sonra yapılan araştırmalar doğrultusunda korozyon, mekanik arıza ve zayıf biyouyumluluk nedeniyle implantda işlev bozukluğu olduğu tespit edilmiştir. 1924 yılında Zierold çeşitli metallerin çevre dokular üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bakır ve nikel kemiğe yerleştirildiğinde çevre dokuda ciddi renk değişikliğine neden olurken, demir ve çelik hızla çözünerek doku erozyonunu ağırlaştırdığı görülmüştür. Altın, gümüş ve alüminyum gibi bazı saf metaller dokuda renk değişikliğine neden olmasa da çoğu tıbbi cihaz için fazla yumuşak kalmıştır. 1926 yılında 18Cr-8Ni (%ağırlıkça) içeren paslanmaz çelik implantlarda ilk kez kullanılmıştır. Bu çelik hem in vivo korozyona daha dayanıklı hem de vanadyum çeliğinden daha güçlüydü. Aynı yılın ilerleyen zamanlarında, klorür içeren sudaki korozyon direncini arttırmak için çeliğe molibden eklenmiştir ve bu alaşım 316 paslanmaz çelik olarak bilinmektedir. 1940 yılında titanyum ve alaşımları ilk kez ortopedik uygulamalarda düşünülmüştür. 1947'de Maurice Down, titanyumdan yapılmış plakalar ve vidalar gibi çeşitli ortopedik cihazları tanıtmıştır.

Vücutta hasar gören doku ve organlar yerine kullanılacak biyomalzemenin, hasarlı bölgenin özelliklerini taşıması gerekmektedir. Ayrıca malzemelerin biyouyumluluğu yüksek ve doku etkileşimi kararlı olmalıdır. Farklı vücut bölgeleri ve farklı dokular için çeşitli biyomalzemeler geliştirilmiştir. Bu biyomalzemeler metalik, polimer, seramik ve kompozitler olarak sınıflandırılabilir.

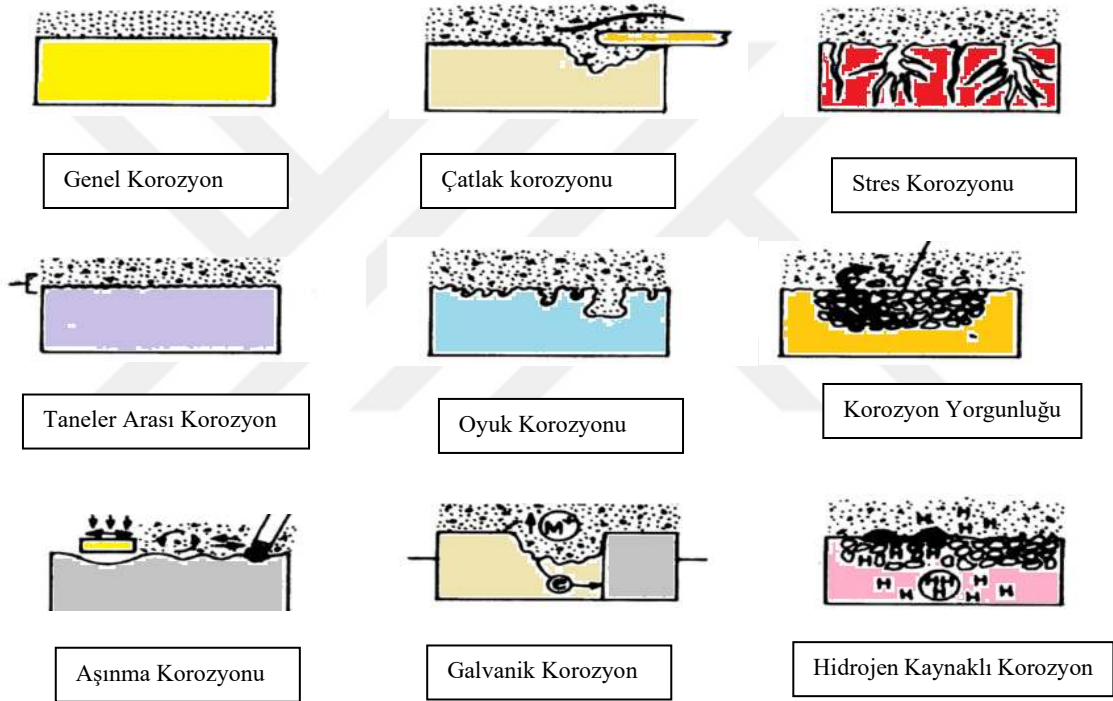
Metal ve metal alaşımları kristal yapı ve güçlü metalik bağlara sahip olmalarından dolayı ortopedik ve ortodontik uygulamalar başta olmak üzere yüksek mekanik dayanım gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedir. Paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları ve titanyum alaşımları bu biyomalzemelere örnek gösterilebilir. Metalik biyomalzemeler yüksek biyouyumluluk, yüksek verim, yorulma, çekme, basınç ve kesme mukavemetine ek olarak yeterli süneklik, sertlik ve kırılma dayanıklılığına sahiptir. Bütün bu iyi özelliklerine karşın metalik biyomalzemeler metal yüzeyin üzerindeki iyonların salınması, yüzey ile vücuttaki enzim ve asitlerle olan kimyasal reaksiyon ve yüksek elastik modül ile toksiteye ve korozyona neden olabilir.

1.2. Korozyon

Korozyon, metal ve alaşımlarının kimyasal veya elektrokimyasal değişme sonucu aşınmasıdır (Üneri, 2011). Platin, altın gibi soy metaller korozyona uğramazlar ancak bunların dışında kalan diğer metaller için korozyon çok önemlidir. Metaller doğada en düşük enerji ve en yüksek düzensizliğe (entropi) sahip oksitleri, sülfürleri, karbonatları, fosfatları vb. şeklinde bileşik halinde bulunurlar. Bu bileşiklerden metal ya da alaşım elde etmek için enerji harcamak

gerekmektedir. Metallerin enerjileri artarken aynı zamanda düzensizliği azalır. Termodinamik yasalar doğada her şeyin en düşük enerjili halde ve en yüksek düzensizlikte kararlı hale geldiklerini açıklamaktadır. Bütün metaller doğada bulundukları en kararlı hallerine dönme eğilimindedirler. Metal haline gelinceye kadar verilen enerji enerjinin korunumu yasasından dolayı geri açığa çıkmak ister. Bu nedenle korozyon, enerji açığa çıkması ile doğal olarak meydana gelir.

Metallerin korozyona uğrama hızı içinde bulunduğu ortama, kullanım süresine, ortam sıcaklığına, ortamın nemine, ortamda bulunan oksijen miktarına, metalin hareketine, sistemin tasarımına, mikroorganizmaların varlığına ve ortam pH'ına göre değişmektedir. Korozyonun oluşumunda rol oynayan bu etmenlere göre korozyon farklı türlere ayrılır. Şekil 1' de korozyon türleri verilmiştir.



Şekil 1.1. Korozyon türleri (Erbil, 2012)

Korozyon doğrudan ya da dolaylı bir şekilde ekonomi, güvenlik, sağlık vb. birçok alanda etkilidir. Kendiliğinden gerçekleşen bir olay olan korozyon tamamen engellenemese de hızının yavaşlatılması veya metallerin korunabilmesi önemlidir. Korozyondan korunma yöntemleri aşağıda listelenmiştir.

- Malzeme Seçimi
- Ortamın Değiştirilmesi
- Tasarım
- Elektrokimyasal yöntemler

- ✓ Katodik Koruma
- ✓ Anodik Koruma
- Kimyasal Yöntemler
 - ✓ İnhibitör Kullanılması
 - ✓ Ortamın Kimyasal Özelliğinin Değiştirilmesi
- Koruyucu Kaplama Oluşturma
 - ✓ Organik Kaplama
 - ✓ İnorganik Kaplama
 - ✓ Metalik kaplama

Tüm bu yöntemler korozyon oluşum türüne, kullanılacak ortama, uygulanacak metale vb. durumlar göz önünde bulundurularak kullanılır (Erbil, 2012).

Titanyum ve alaşımları, titanyumun insan vücudundaki sıvılarla etkileşim açısından tamamen inert olması, düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci mekanik özellikler, yüksek mukavemet, biyouyumluluk, vb. özelliklerinin bir arada olması sebebiyle biyomalzeme tercihinde öne çıkmaktadır. Titanyumun oksijene karşı yüksek bir afinitesi(bağlanma eğilimi) olması nedeniyle titanyum metalik halde titanyumun veya alaşımlarının dış yüzeyinde bulunmaz. Titanyum genellikle TiO_2 'den oluşan birkaç nanometre kalınlığında bir oksit tabakasını doğal olarak oluşturarak biyouyumluluğunu ve korozyon direncini sağlar. Titanyum alaşımlarından olan NiTi alaşımı diğerlerine göre biyomalzeme olarak en yaygın kullanılanlardandır (Manivasagam ve ark., 2012; Patel ve Gohil, 2012).

1.3. Nitinol

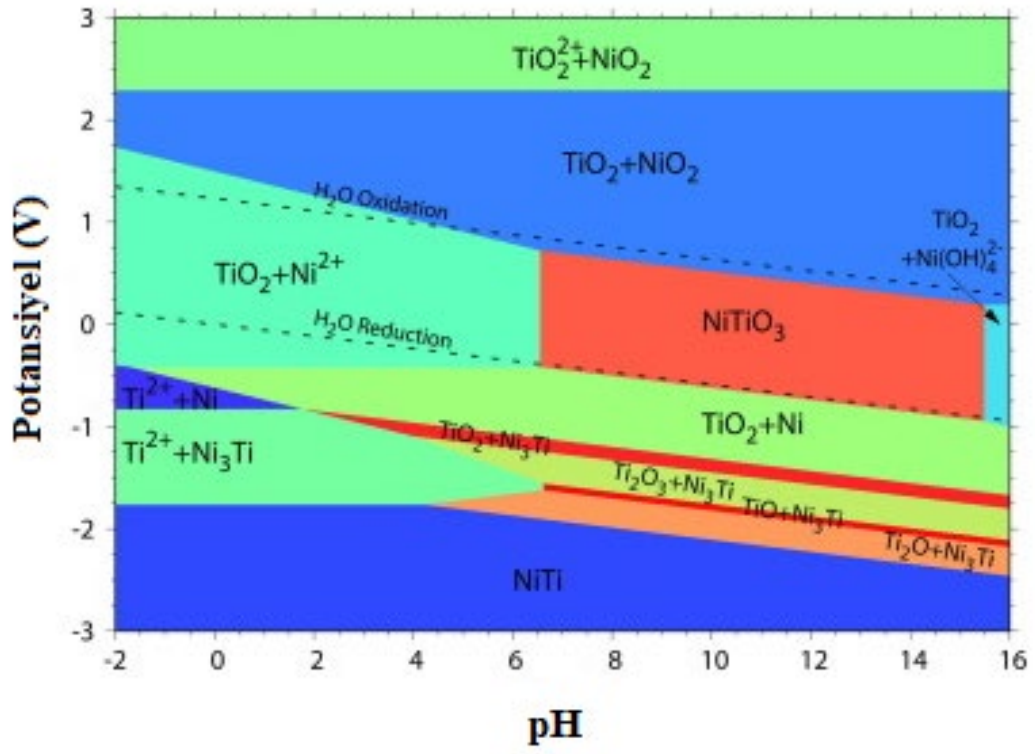
1960'lı yıllarda Nikel-Titanyum alaşımları uzay uygulamalarının metalürjik araştırmaları için W.F. Buhler tarafından Naval Ordnance Laboratory, Silver Spring, Maryland, USA' da geliştirilmiştir. Bu alaşıma Nikel için Ni, Titanyum için Ti, Naval Ordnance Laboratory için nol' dan meydana gelen Nitinol (%50Ni, %50Ti) ismi verilmiştir (S Shabalovskaya ve ark.,2008). Buhler, düşük sıcaklıklarda NiTi alaşımlarının kolayca deforme olduğunu ve geçiş sıcaklıklarının üzerinde ısıtıldığında orijinal konfigürasyonlarının yeniden oluşturulduğunu öne sürerek şekil hafızası etkisini gözlemlemiştir. NiTi alaşımının bu özelliği, NiTi tellerinin betonun içine gömüldüğü ve makro boyutlu çatlakları iyileştirdiği 'Akıllı Güçlendirilmiş Beton' çalışmaları gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bu tersinir deformasyon, yükleme sırasında meydana gelen faz değişimi ve yükleme durdurulduğunda kararsız fazdan geri dönüş ile kolaylaştırılır. NiTi alaşımının bir diğer özelliği olan süper elastikiyetlik ise alaşımın büyük deformasyonlardan (%8'e kadar gerinim) sonra orijinal şeklini geri kazanabilmesidir. NiTi alaşımının bu özelliği ise çalıştırma gerilimine neden olur ve bu etkiyi en üst düzeye çıkarmak için tel veya yay şeklinde kullanıldığında onu büyüyen yumuşak robot teknolojisi alanında, insan kaslarının düzgün hareketini taklit etmek için hafif aktüatörler (bir

mekanizmayı veya sistemi kontrol eden veya hareket ettiren bir tür motor) için uygun bir seçenek haline getirmiştir. NiTi alaşımı çok basamaklı dönüşüm göstermesi ile diğer şekil hatırlamalı alaşımlardan ayrılmaktadır. NiTi alaşımının martensit dönüşümü sırasında B2 (Kübik), R (Rombohedral), B19 (Mono klinik) ve B19' (Mono klinik) olarak gözlenen dört farklı faz vardır (Machado ve Savi, 2003). NiTi alaşımı şekil hafıza etkisini vücut sıcaklığında da gösterdiğinden biyomedikal uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir.

1.4. Pourbaix

Marcel Pourbaix tarafından açıklanan potansiyel-pH (Pourbaix) diyagramları metallerin sulu çözeltilerdeki kararlılığını tanımlamak için iyi bir yöntemdir (Pourbaix, 1966). Vücut sıvıları için pourbaix diyagramında, biyomalzemelerin vücut içerisindeki karşılaşabileceği koşullar gösterilmektedir. Oxygen evolution reaction (OER) çizgisi, su stabilitesinin üst sınırıdır; oksijen bakımından zengin çözeltileri veya oksitleyici malzemelerin yakınındaki elektrolitleri temsil eder. İnsan vücudunda tükürük, hücre içi sıvı ve interstisyel sıvı (dokuları oluşturan hücrelerin dışında ve arasında dolaşan sıvı) oksijen bakımından zengindir ve bu nedenle stabilize alanları OER çizgisine yakındır. Hydrogen evolution reaction (HER) çizgisi, su stabilitesinin alt sınırıdır. İnsan vücudunda idrar, safra, alt sindirim sistemi ve kanalsız bezlerin salgıları HER çizgisinin biraz üzerinde kararlılık alanlarına sahiptir. Sulu korozyon bu iki çizgi arasındaki bölgede (yani su stabilize alanında) meydana gelebilir. Vücut sıvılarının Pourbaix diyagramından, vücudun farklı bölgelerinde farklı pH değerlerinin ve oksijen konsantrasyonlarının geçerli olduğu açıkça görülmektedir. Sonuç olarak, vücudun bir bölümünde iyi performans gösteren, yani bağışık ya da pasif olan bir metal, başka bir bölümde kabul edilemez ölçüde korozyona uğrayabilir (Black, 2005).

Pourbaix diyagramlarının bazı sınırlamaları vardır (Eliaz ve Gileadi, 2019). Bu diyagramlar denge diyagramları olduğu için, hangi reaksiyonların olabileceği görülebilir. Bu diyagramlar kinetiği yansıtmadığı için hangi reaksiyonun ölçülebilir bir hızda gerçekleşeceği belirlenemez. Belirli bir pH ve potansiyelde bir metalin Pourbaix diyagramına göre korozyona uğrayabileceği gerçeği, gerçekten de öyle olacağının kanıtı değildir. Pasivasyonun oluşup oluşmayacağı oksidin doğasına ve temas ettiği ortama bağlıdır. Ayrıca, potansiyel-pH diyagramları genellikle saf elementler için verilmektedir. Ancak birçok metalik biyomalzeme alaşımdır. Bir alaşımın korozyon davranışı, nadiren de olsa, bileşenlerinin korozyon davranışının doğrusal bir kombinasyonudur. Pourbaix diyagramlarının bunlar dışında birkaç sınırlaması daha vardır. Sınırlamalardan ilki vücut sıvılarında dengeyi etkileyebilecek başka iyonların varlığı yok sayılarak saf su ile kıyaslanmasıdır. İkincisi kullanılacak olan metalin şeklinin önemli olmasıdır, bu nedenle belirli bir sistem hakkında önceden bilgi sahibi olmak gerekir. Diğer bir sınırlama ise diyagramda gösterilen pH'nın metal yüzeyinin çevresindeki pH olmasıdır ve bu da toplu çözeltinin pH'ından önemli ölçüde farklı olabilir.



Şekil 1.2.NiTi alaşımının Pourbaix diyagramı (Ding ve ark., 2018)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

B. Clarke ve ark. (2006), farklı çekme işlemleri ve birçok yüzey hazırlama prosedürü kullanılarak NiTi teller hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre çok kalın oksit içeren tel numunelerinde oksit tabakasında yüksek miktarda nikel sahip olduğu görülmüştür. Daha kalın oksitlere sahip işlenmemiş numuneler, değişken sürelerde yapılan deneylerde en düşük çukurlaşma potansiyeli değerlerini göstermesine rağmen daha yüksek nikel salımını göstermiştir. Uzun süreli daldırma testleri ile başlangıçta daha düşük değerler sergileyen numuneler için bozulma potansiyellerinin arttığı da gözlenmiştir. Buna göre NiTi'nin optimum biyoperformansı için yüzey işleminin gerekli olduğu görülmektedir.

S.A. Shabalovskaya ve ark. (2009), üretimden kaynaklanan yüzey oksitleri olan NiTi tellerindeki Ni salımının kaynaklarını ve bunun yüzey alt katmanlarındaki dağılımını belirlemek için yapılmış olan bu çalışma da farklı teknikler kullanılarak çekilen NiTi tellerinin yüzeylerinin kimyası ve topografyası XPS ve SEM ile incelenmiştir. Ni'nin yüzey derinliğine ve yüzey oksit kalınlığına dağılımı, Auger spektroskopisi ile TEM kullanılarak değerlendirilmiştir. Ni salımı, AAS kullanılarak tayin edilmiştir. En kalın yüzey oksit TiO_2 'ye (720 nm'ye kadar) sahip NiTi teller, yüzey ile yığın arasındaki ara yüze yaklaştıkça en yüksek Ni salımını göstermiştir. İşleme yöntemlerinin yüzey topografyasını, kimyasını ve ayrıca Ni salımını etkilediği gösterilmiştir.

I. Milosev ve B. Kapun (2012), NiTi alaşımının korozyon davranışı, farklı pH değerlerinde ve 37 °C de simüle edilmiş Hank'ın yapay vücut sıvısı fizyolojik solüsyonunda anodik potansiyodinamik polarizasyonun elektrokimyasal yöntemi ile incelenmiştir. NiTi alaşımının korozyon kararlılığı büyük ölçüde yüzey hazırlığına (taşlama, cilalama veya kimyasal aşındırma) bağlıdır. Kimyasal analiz, konfokal mikroskopi ve X-ışını foto elektron spektroskopisi ile birlikte taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yüzey pürüzlülüğünün kimyasal olarak kazanmış > zemin > cilalı yüzey sırası ile azaldığı belirlenmiştir. Topografyadaki farklılıklara ek olarak, en dış yüzeyin kimyasal bileşiminde de belirgin farklılıklar gözlenmiştir. Taşlanmış, pürüzlü yüzeyler esas olarak titanyum oksit ve az miktarda nikel içerirken kimyasal olarak kazanmış ve özellikle parlatılmış yüzeyler titanyum, nikel ve titanyum oksitlerin bir karışımını içermektedir.

J. Fojt ve ark. (2023), farklı kalitedeki ham metal alaşımlarının üretim teknolojisi ile birlikte korozyon direnci üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Korozyon direnci , fosfat tamponlu salin solüsyonunda ve simüle edilmiş mide sıvısında döngüsel potansiyodinamik taramalarla değerlendirilmiştir .. Ayrıca numunelerin yüzeyi X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi ve Mott-Schottky analizi ile incelenmiştir. Sonuçlar, hem hammaddenin hem de üretim sürecindeki belirli adımların korozyon direncini etkilediğini göstermiştir. Ayrıca korozyon direncini etkileyen önemli bir faktörün yüzeydeki nikel konsantrasyonu olduğu gösterilmiştir.

A.W. Hansen ve ark. (2015), salin vücut sıvısı (SBF) çözeltisi, Hanks dengeli tuz (HBSS) çözeltisi, Hanks çözeltisi ve Ringer çözeltisi gibi farklı simüle edilmiş vücut sıvısı çözeltilerine maruz bırakılan cilalı NiTi yüzeylerin elektrokimyasal davranışını incelemiştir. NiTi'nin elektrokimyasal davranışı açık devre potansiyeli (OCP) ve döngüsel voltametri testleri ile incelenmiştir. Numunelerin yüzeyleri, elektrokimyasal testlerden sonra gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu ile de karakterize edilmiştir. Sonuçlara göre NiTi alaşımı, incelenen tüm simüle edilmiş vücut sıvılarında aynı korozyon mekanizmasını (çukurlaşma) göstermiştir. Ancak her elektrolit için korozyon potansiyeli değişmiştir. NiTi alaşımı tüm incelenen çözeltilerde korozyona maruz kalmış ancak Hanks ve HBSS çözeltileri, elektrokimyasal sonuçların iyi bir şekilde tekrarlanabilirliğini göstermiştir. HBSS'nin aşırı bir ortamı temsil ettiği göz önüne alındığında, bu çözüm, NiTi ile işlenmiş yüzeylerin korozyon davranışını incelemek için en çok belirtilen çözelti olduğu görülmüştür.

V.Chenrayan ve ark. (2024), femtosaniye lazer mikro işlemenin işlem parametrelerini azaltarak, gelişmiş biyo-korozyon direnci ve biyouyumluluk ile Ni iyonlarının salınımı kontrol edilmiştir. Özel nitinol numuneleri harmanlama-sıkıştırma-sinterleme yoluyla sentezlenmiştir. Numuneler, yaygın kardiyovasküler stent ile uyumlu boyutlara göre üç farklı düzeyde lazer parametresi altında işlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü incelemesi, 2. seviye işleme koşulundan (36 W lazer gücü, 500 mm/s tarama hızı, 9 kHz darbe frekansı) 10,83 nm'lik çok minimum yüzey pürüzlülüğünün elde edildiğini göstermiştir. Biyo-korozyon davranışını değerlendirmek için Simüle Edilmiş Vücut Sıvısı (SBF) ortamı varlığında potansiyodinamik polarizasyon tekniği takip edilmiş olup TiO_2 katmanının birikmesini değerlendirmek için korozyon sonrası testte XRD ve SEM araştırma yöntemleri kullanılmıştır. SBF ortamında gerçekleştirilen potansiyodinamik polarizasyon korozyon incelemesi, 10,83 nm aralığında ihmal edilebilir yüzey pürüzlülüğüne atfedilen seviye 2 koşuluna ait numunede biyo-korozyonda büyük bir iyileşme elde edildiğini ortaya koymuştur. Daha ince yüzey pürüzlülüğünün, korozyonu en aza indirerek daha fazla TiO_2 katman kalınlığını teşvik ettiği bulunmuştur. Hem XRD hem de SEM incelemeleri, seviye 2 koşulunda işlenen numunenin yüzeyinde daha kalın TiO_2 tabakası birikmesini sağlamış, artan TiO_2 katmanı numunenin biyouyumluluğunu artırmış ve aynı zamanda Ni iyonlarının salınımını da durdurmuştur.

S.Datta ve ark. (2023), NiTi alaşımının lazer kaynaklı deniz suyuyla doldurulmuş çözeltiler için lazer ısı girişinin çeşitli fiziksel, kimyasal ve mekanik yüzey özelliklerine etkisi ile lazer kaynaklı numunelerin korozyon direnci davranışı araştırılmıştır. Lazer ısı girişi Fazlara ayrılmış numunelerin korozyon direnci performansı diğer lazer kaynaklı numunelere göre daha düşük bulunmuştur. NiTi alaşımının üst yüzeyi, çözeltinin sürekli sirkülasyonu ve üst yüzeydeki Ti zenginleşmesi nedeniyle üstün bir korozyon direnci performansı göstermiştir.

D.J. Wever ve ark. (1998), NiTi alaşımın korozyon ve yüzey özellikleri araştırılarak AISI 316 LVM paslanmaz çelik ve $Ti6Al4V$ ile karşılaştırılmıştır. Hanks'in 37°C'deki çözeltisinde

gerçekleştirilen anodik polarizasyon eğrileri, NiTi alaşımı için pasif bir davranış sergilemiştir. AISI 316 LVM ile karşılaştırıldığında NiTi alaşımında pasifliğin kimyasal bozunmasına karşı daha iyi bir direnç gözlemlenmiştir. Hanks çözeltisine daldırılmadan önce ve daldırıldıktan sonra yüzey filmlerinin temel bileşimi ve yapısı X-ışını elektron spektroskopisi (XPS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. NiTi alaşımı üzerinde minimum miktarda nikel içeren esas olarak TiO_2 bazlı bir oksitten pasif film, en dış yüzey katmanlarında gözlemlenmiştir. Hanks çözeltisine daldırıldıktan sonra ise kalsiyum-fosfat tabakasının büyüdüğü gözlemlenmiştir. NiTi alaşımından nikelin pasif difüzyonu, $14,5 \times 10^{-7} \mu g cm^{-2} s^{-1}$ başlangıç salım miktarı atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (AAS) ile ölçülmüştür ve zaman içinde önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. 10 gün sonra ise artık tespit edilemeyen bir nikel salımı gözlenmiştir. Bu da NiTi alaşımının esas olarak TiO_2 bazlı bir yüzey katmanının varlığına ve kalsiyum oluşumu dahil olmak üzere NiTi'nin spesifik özelliklerine atfedilebileceğini göstermektedir.

X. Yan ve ark. (2006), NiTi alaşımı ve Lazer kaynaklı NiTi alaşımı %0.9 NaCl çözeltisi içinde korozyon potansiyeli ölçümü, elektrokimyasal davranışları, doğrusal ve potansiyodinamik polarizasyon gibi elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. İncelemeler sonucunda lazer kaynaklı NiTi alaşımının çukurlaşma ve çatlak korozyonuna NiTi alaşımının daha az duyarlı olduğunu göstermektedir. Araştırma sonuçları SEM görüntüleri ile de bağdaşmaktadır.

W.M. Carroll ve M.J. Kelly (2003), yapay vücut sıvılarında cilalanmamış ve mekanik olarak cilalanmış NiTi tellerin bozulma potansiyelleri araştırılmıştır. Değişken bir yüzey durumunu gösteren sonuçlarda önemli miktarda saçılma gözlenmiş olup uygun ısıl işlemlerden sonra, mekanik olarak parlatılmış numuneler için ölçülen bozulma değerleri daha düşük ancak daha tekrarlanabilir olarak elde edilmiştir. Enine kesitli tel numuneleri için önemli ölçüde daha yüksek bozulma potansiyelleri gözlemlenmiştir. Bazı teller insan kanında test edilmiş ve kırılma değerlerinin Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Analiz sonuçları ısıl işlemlerden sonra teller üzerinde TiO_2 ile dış yüzeyde çok ince bir NiO tabakası varlığını ortaya koyarak oksit kalınlaşmasının meydana geldiğini göstermiştir. Ayrıca bu çalışmada altın, elgiloy/phynox ve paslanmaz çelik ile birleştirilmiş NiTi teller üzerinde galvanik korozyon testleri gerçekleştirilmiştir ve NiTi'nin tüm durumlarda ölçülen akımların küçük olmasına rağmen anodik olduğu bulunmuştur. Bu çiftlerden NiTi-altın çifti 12 aya varan süreler boyunca %0,9 NaCl'ye daldırılmıştır. Çok küçük miktarlarda nikel (milyarda bir aralıkta) çözeltiye salınmıştır ve taramalı elektron mikroskobu incelemesinde korozyon görülmemiştir.

M. Wang ve ark. (2024), lazer ışınımı, karbon iyonu implantasyonu ve floroalkilsilan modifikasyonunun entegre edilmesiyle oldukça kararlı bir süper hidrofobik yüzey etkili bir şekilde üretilmiştir. Ortaya çıkan yüzey, $158,7^\circ \pm 1,2^\circ$ 'lik etkileyici bir su temas açısı (WCA) ve $1,6^\circ \pm 0,4^\circ$ 'lik bir su kayma açısı (WSA) sergilemiştir. Yüksek sıcaklıkta tavlamanın ardından yüzey morfolojisi çok sayıda makro-nano yapının varlığını ortaya çıkarmıştır. Ayrıca sonuçlar, karbon iyonu implantasyonunun aşınma stabilitesini, termal stabiliteyi ve korozyon

direncini önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir. Ayrıca, Nitinol'un çeşitli uygulamalar için umut verici potansiyelini arttırarak ilgili stabiliteyi artıran oluşum mekanizmaları da gösterilmiştir.

AL Martinez ve ark. (2023), hidrojen peroksitin Ti-6Al-4V ve Nitinol alaşımlarının korozyon davranışı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen oksitler taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edilmiştir. Her iki oksitlenmiş alaşım da yüzeylerinde çoğunlukla TiO₂ oksitten oluşmasına rağmen farklı topoğrafyalar elde edilmiştir. Ti-6Al-4V üzerinde çamur çatlaklı yapı tipinde gözeneksiz bir film oluşurken NiTi yüzeyinde bazı mikro gözenekler gözlenmiştir. Oksitlenmiş NiTi numuneleri ayrıca Ni²⁺ ve Ni³⁺ formunda oksitler ve hidroksitler halinde mevcut olan Ni türlerini de göstermiştir. ICP-AES analizi, oksitlerin varlığının, elektrokimyasal testlerden sonra simüle edilen fizyolojik ortama salınan alaşım iyonlarının miktarını azalttığını göstermiştir. Sonuçlar, Ringer çözeltisinde korozyon akım yoğunluğunu (i_{corr}) azaltmak ve korozyon potansiyelini (E_{corr}) her iki Ti bazlı alaşımın antikoroziv özelliklerini artıran daha asil değerlere kaydırmak için yeterli olduğunu göstermiştir. Ayrıca işlemten sonra yüzeylerin hidrofilikliği artmıştır.

A.A. Soltan ve ark. (2023), şekil hafızalı alaşım olarak bilinen ve 25 ila 35 °C arasındaki hafıza sıcaklıkları arasında şekil geri kazanım hafızası etkisi sunan NiTi alaşımı (Ni %55 – Ti %45) numunelerin korozyon ve aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. . Standart metalografik olarak hazırlanan numunelerin mikroyapı görüntüleri, optik mikroskop cihazı ve EDS analizörlü SEM kullanılarak elde edilmiştir. Korozyon testi için numuneler, standart havayla teması kesilen sentetik vücut sıvısı içeren behere bir ağ ile daldırılmıştır. Sentetik vücut sıvısında ve oda sıcaklığında potansiyodinamik testlerden sonra elektrokimyasal korozyon analizleri yapılmıştır. İncelenen NiTi süper alaşımının aşınma testleri kuru ortamda ve vücut sıvısında 20 N ve 40 N yükler altında karşılıklı aşınma testleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma sırasında karşı malzemedeki 100CR6 kalite çelik bilya, birim hat uzunluğu 13 mm ve kayma hızı 0,04 m/s olacak şekilde toplam 300 m boyunca numune yüzeyine sürülmüştür. Gövde sıvısında yapılan hem potansiyodinamik polarizasyon hem de daldırma korozyon testleri sonucunda, korozyon akım değerlerindeki değişimle orantılı olarak numunelerde ortalama %50 kalınlık azalması gözlemlenmiştir. Ayrıca koroziv aşınmada numunelerin ağırlık kaybı kuru aşınmaya göre %20 daha azdır. Bu, oksit filmin yüksek yüklerde yüzey üzerindeki koruyucu etkisine ve vücut sıvısının sürtünme katsayısını azaltıcı etkisine bağlanabilir.

X. Li ve ark. (2007), Florür ve klorür iyonlarının NiTi'nin korozyon davranışı üzerindeki etkisi, korozyon potansiyeli, potansiyodinamik ve döngüsel potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile geleneksel elektrokimyasal ölçüm yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Elektrokimyasal testlerden önce ve sonra yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. NiTi'nin, klorür içeren bir çözeltiye maruz kaldığında lokal korozyona uğradığı, florür içeren bir çözeltiye maruz kaldığında ise genel korozyona uğradığı belirlenmiştir.

Zhijun Bai, Harm H. Rotermund (2011), farklı yüzey pürüzlülüklerine sahip NiTi, titanyum, nikel ve 316L paslanmaz çelik (316LSS) tellerin tuzlu su çözeltisinde 37°C'de oyuk korozyon özelliği değerlendirilmiştir. Döngüsel potansiyodinamik polarizasyona göre, mekanik olarak parlatılmış NiTi ve Ti tellerinin oyuklaşma korozyonuna karşı dirençli, Ni ve 316LSS tellerinin oyuklaşma korozyonuna karşı hassas olduğu gözlemlenmiştir. Oksit film ile çözelti ara yüzünü incelemek için elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılmıştır ve mekanik olarak parlatılmış NiTi teller, açık devre potansiyeli altında oluşturulan 2–3 nm kalınlığında filmlerle kaplanmıştır. Ayrıca Ti, Ni ve NiTi telleri üzerindeki pasif filmlerin elektronik yapıları ve yarı iletken özellikleri Mott-Schottky analizi ile incelenmiştir. Bu incelemelere göre Ti ve NiTi üzerinde oluşturulan pasif filmler n-tipi yarı iletken özellikler; Ni üzerinde oluşturulan pasif filmler p-tipi yarı iletken özellikler göstermiştir.

R.Kulkarni ve ark. (2021), Kısıtlı Oluk Presleme ve 350°C, 450°C ve 550°C'lik üç farklı sıcaklıkta kısıtlı oluk presleme sonrası ısıtılma işleminin NiTi üzerindeki elektrokimyasal davranışının etkisi incelenmiştir. Suyla söndürülmüş, kısıtlı oluk presleme işlenmiş ve kısıtlı oluk presleme ile ısıtılma işlem görmüş numunelerin Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) ve Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları analiz edilmiş ve ısıtılma işlem görmüş numunelerin polarizasyon direncinde %15 gibi bir iyileşme gösterdiği gözlemlenmiştir. En yüksek direnç 350°C'de ısıtılma işlem görmüş numunede %42 olarak gözlenmiştir. Kısıtlı oluk presleme tedavisi sonrası mikro sertlikte genel bir iyileşme de gözlemlenmiştir. Tüm numunelerin mikro yapıları, mekanik ve elektrokimyasal özelliklerindeki değişikliği gözlemek için optik mikroskop kullanılmıştır. Tüm çalışmalar sonucunda kısıtlı oluk preslemenin mekanik özelliklerin iyileştirilmesinden sorumlu olan dislokasyon yoğunluğunda ve tane incelmesinde artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. kısıtlı oluk presleme sonrası ısıtılma işlem, varlığı XRD ile belirlenen ve NiTi'nin elektrokimyasal davranışındaki değişiklikten sorumlu olan Ni_4Ti_3 ve Ni_3Ti metaller arası bileşiklerinin çekirdeklenmesine ve büyümesine yol açarak mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde rol oynamıştır.

T. Shahrabi ve ark. (2008), Ni ve Ti elementlerinden püskürtme yoluyla üretilen NiTi ince filmlerin korozyon davranışı, 310 K'de Hanks ve Ringer çözeltisinde döngüsel potansiyodinamik polarizasyon testleri ile incelenmiştir. Karşılaştırma için, yığın halindeki NiTi alaşım kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneyler, ince film NiTi alaşımının karşılaştırılabilir korozyon akım yoğunluğuna (I_{corr}), çok daha yüksek çukur korozyon potansiyellerine ve yığın halindeki NiTi'den daha geniş pasif aralığa sahip olduğunu göstermektedir. NiTi alaşım buharla biriktirilmiş ince filmlerin çukur korozyonuna karşı yığın halinde olan NiTi alaşımdan daha az hassas olduğunu göstermiştir.

Y. Say ve ark. (2023), NiTi alaşımındaki nikel elementinin vücuda implante edildikten sonra toksik etkisini salımlamasını önlemek amacıyla biyouyumlu elementlerle kaplanması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda NiTi şekil hafızalı alaşımlar termal buharlaştırma sistemi kullanılarak gümüş ve bakır elementi ile kaplanmış ve alaşımların kaplama sonrası yüzey morfolojisi SEM-EDX (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ile incelenmiştir. Ölçümler

sonrasında kaplamanın başarılı olduğu ve alaşımın tüm yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca NiTi alaşımının pürüzlülük değerinin kaplamayla birlikte azalması da önemli ve olumlu bir sonuçtur. Kaplamasız ve kaplamalı NiTi alaşımının kristal yapısındaki değişim X-ışını cihazı kullanılarak değerlendirilmiş ve NiTi alaşımının ana fazı olan B2 fazı ile birlikte gümüş ve bakır element piklerinin olduğu gözlemlenmiştir. Kaplamanın NiTi alaşımının biyoyumluluğu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla simüle edilmiş vücut sıvısında hızlı ölçüm yöntemiyle elektrokimyasal test yapılmış olup, korozyon davranışı araştırılmıştır. Bu deneylere göre gümüş kaplamanın biyoyumluluk açısından bakır kaplamaya göre daha başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.

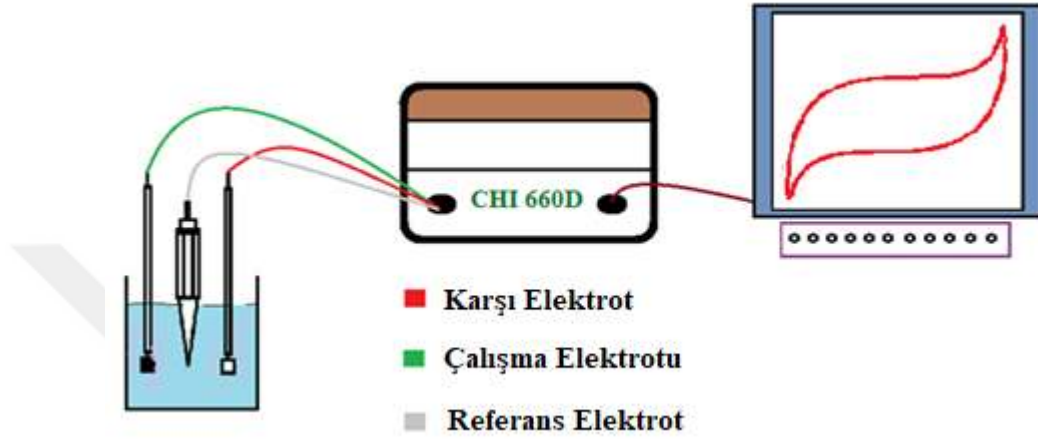
E. X. Sun ve ark. (2002), NiTi alaşımının korozyon davranışı Ringer çözeltisinde elektrokimyasal yöntemler (açık devre potansiyel ölçümü, potansiyodinamik ve potansiyostatik polarizasyonlar) ve kapasitans ölçümleri aracılığıyla incelenmiştir. Sonuçlar, pasif filmin açık devre durumunda kararlı olduğunu, ancak anodik akım geçen durumların çoğunun potansiyodinamik ve potansiyostatik polarizasyonlarda gözlemlendiğini göstermektedir. Ölçümler sırasında çözünme meydana geldiği için pasif filmin kalınlığında azalma gözlemlenmiştir.

X. T Sun ve ark. (2011), Aynı bileşime sahip, gözenekli ve yoğun NiTi alaşımının korozyon davranışı, elektrokimyasal yöntemler ile %0,9 sulu NaCl çözeltisinde incelenmiştir. Deneyler, %35,5 ila %63,8 arasında değişen gözeneklilik değerleri olan NiTi alaşımları incelenerek, gözenekli yapının korozyon davranışını nasıl etkilediği incelenmiştir. Sonuçlar gözenekli NiTi alaşımının yoğun NiTi alaşımına göre lokal korozyona daha duyarlı olduğunu göstermektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Tüm elektrokimyasal çalışmalar 3 elektrot yöntemi ile tek bölmeli hücrede gerçekleştirilmiştir. Korozyon çalışmaları su banyosu içerisinde kurulan tek bölmeli hücrede gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Tek Bölmeli Çalışma Hücresinin Şematik Gösterimi

3.1.1. Kullanılan Elektrotlar

Karşı Elektrot: Yüzey alanı 2 cm^2 olan platin (Pt) levha elektrot elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmıştır.

Referans Elektrot: Potansiyelin kontrolü amacıyla Ag/AgCl (3 M KCl) elektrot elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmıştır.

Çalışma Elektrotu: Yüzey alanı $0,32 \text{ cm}^2$ olan NiTinol tel elektrokimyasal çalışmalarda elektrot olarak kullanılmıştır. (Aksöz Arge)

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: CHI 660 D (Seri No. F1070) cihazı ile elektrokimyasal ölçümler üç elektrot yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ultrasonik Banyo: DAIHAN Scientific Ultrasonik banyo elektrokimyasal ölçüm öncesi elektrotları hazırlarken temizlemek amacıyla kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltilerin karıştırılmasında kullanılmıştır.

SEM-EDS: Oluşturulan filmlerin yüzeyinin incelenmesinde kullanılmıştır.

ICP-MS : NiTi alaşımından salınan nikel metalinin miktarının bulunmasında kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Diğer Malzemeler

Zımpara Kağıdı: 600, 1000 ve 1200 gridlik Sia Abrasives marka zımpara kâğıtları elektrotları yüzeyi ölçüme hazırlamak için kullanılmıştır.

3.1.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Korozyon Test Çözeltisi: pH 7,4 ve farklı sıcaklıklardaki ölçüm koşullarında Hank'ın yapay vücut sıvısı, PBS (Fosfat Tamponlu Salin) ve Fuseyama Meyer'in Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltileri elektrokimyasal ölçümler için kullanılmıştır. Çözeltilerin bileşenleri Çizelge 3.1, Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisi bileşenleri

Bileşen	Miktar (g/L)
NaCl	8.00
KCl	0.40
CaCl ₂	0.18
NaHCO ₃	0.35
Na ₂ HPO ₄ 2H ₂ O	0.48
MgCl ₂ 6H ₂ O	0.10
KH ₂ PO ₄	0.06
MgSO ₄ 7H ₂ O	0.10
Glikoz	1.00

Çizelge3.2. PBS çözeltisi bileşenleri

Bileşen	Miktar (g/L)
NaCl	8.00
KCl	0.2
Na ₂ HPO ₄ 2H ₂ O	1.42
KH ₂ PO ₄	0.24

Çizelge 3.3. Fuseyama Meyer'in yapay tükürük çözeltisi bileşenleri

Bileşen	Miktar (g/L)
KCl	0.40
NaCl	0.40
CaCl ₂ .2H ₂ O	0.91
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0.69
Na ₂ S.9H ₂ O	0.0005
Üre	1.00

Etanol: Elektrokimyasal ölçümler öncesinde elektrotları temizlemek için kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Metal Yüzeyin Temizlenmesi

NiTi alaşımının yüzeyi her ölçüm öncesi farklı tanecik boyutuna sahip (600-1000-1200 grid) zımpara kâğıtları ile zımparalanır. Zımparalama işleminden sonra 5 dk boyunca ultrasonik banyoda etanolde bekletilir. Aynı işlem saf su ile tekrar edilir. Metal kurutularak elektrokimyasal ölçüme hazır hale getirilmiş olur.

3.2.2. Korozyon Testleri

Korozyon testleri için yapay vücut sıvısı literatür taramaları sonucunda Hank'ın yapay vücut sıvısı PBS ve Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltileri korozif ortam olarak seçilmiştir. Korozyon çözeltilerine 3 elektrot sistemi ile NiTi elektrot dikey olarak yerleştirilerek performansları AC impedans spektroskopisi tekniği, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve korozyon potansiyeli-zaman eğrileri değerlendirilerek belirlenmiştir.

Korozyon Potansiyeli-Zaman ($E_{kor}-t$) Eğrileri

Elektrokimyasal sistemlerin kararlı olup olmadığı yapılan ölçümler için önemli bir parametredir. Korozyon potansiyeli sistemin kararlılığını bildiren bir yöntemdir. Uzun süre (dakika, saat) boyunca sabit bir korozyon potansiyeli bozulmaya dayalı bir deneyin termodinamik olarak kararlı ya da en azından yeterince kararlı olabileceğini gösterir.

Korozyon potansiyeli, bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrotunun hücreye herhangi bir akım uygulanmadığı durumda referans elektroda göre ölçülen potansiyel değeridir. Pasif bir deneydir. Korozyon potansiyeli, denge potansiyeli, artık potansiyel ya da açık devre potansiyeli (OCP) olarak da adlandırılır.

NiTi elektrotun Hank'ın yapay vücut sıvısı, PBS ve Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltilerinde 3600 s boyunca korozyon potansiyeli takip edilmiştir.

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

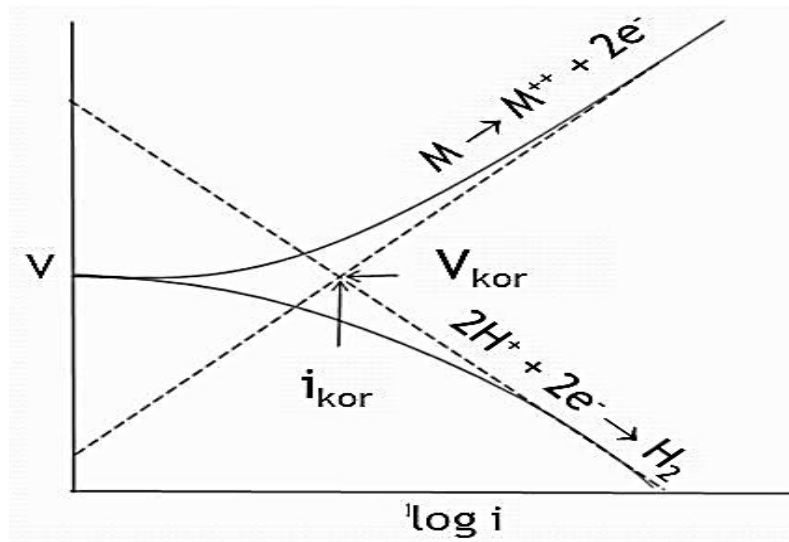
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), çeşitli elektrokimyasal sistemleri karakterize etmek ve bu sistemlere elektrot veya elektrolitik süreçlerin katkısını belirlemek, yüzey hassasiyetlerini ve miktarlarındaki değişimi analiz etmek, bağlanma kinetiklerini incelemek, sistemlerin elektriksel dirençlerini belirlemek amacıyla kullanılan güçlü bir tekniktir. İmpedans ölçüm metodu, elektrokimyasal algılama için, elektrotların yüzeylerinde gerçekleşen korozyon olaylarının meydana getirdiği elektriksel özelliklerdeki değişimin ölçülmesinde oldukça kullanışlıdır. Elektrot yüzeyinde meydana gelen olaylar iki elektrot arasındaki çözeltide elektriksel özelliklerin değişmesine neden olur. İmpedans metotlarında korozyon mekanizması ve polarizasyon direncini belirlemek amacıyla eşdeğer devre şeklinde modellenmiş bir korozyon sisteminde küçük genlikli sinüs dalga sapması kullanılmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “elektronik eşdeğer devre”

tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmaktadır. Çözeltinin iletkenliğinde meydana gelen değişimler impedansın gerçek bileşeninde, $Z_r(\omega)$, değişikliğe yol açarken çözeltinin kapasitansındaki değişimler impedansın sanal bileşeninde, $Z_i(\omega)$, değişikliğe neden olur. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile bu değişiklikler $Z_r(\omega)$ - $Z_i(\omega)$ grafiği ile gösterilir.

NiTi elektrotun Hank'ın yapay vücut sıvısı, PBS ve Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltilerinde gerçekleştirilen ölçümleri 10^5 ile 10^{-3} Hz frekans aralığında 5 mV genlikte Nyquist ve Bode eğrileri ile değerlendirilmiştir.

Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Korozyona uğrayan bir elektrotta metalin anodik reaksiyonu ile eş zamanlı olarak bir başka katodik reaksiyon meydana gelir. Böylece elektrot yüzeyinde biri anodik diğeri katodik iki farklı reaksiyonun dengesi ile “korozyon potansiyeli” oluşur. Anodik ve katodik reaksiyonlar için aşırı gerilimler ile akımın logaritması arasında anodik ve katodik polarizasyon eğrileri çizilerek korozyon potansiyeli ve bu potansiyele karşılık gelen korozyon akımı değerleri bulunabilir. Başlangıçta denge halinde olan elektroda uygulanan dış akım yoğunluğu çok küçükken, aşırı gerilim değerleri de çok küçüktür. Bu bölgede (korozyon potansiyeli civarında) akım yoğunluğu ile aşırı geriliminin lineer olarak değiştiği görülür. Uygulanan dış akım belli bir değere eriştikten sonra, polarizasyon eğrisinde belirgin bir kırılma olur ve bu noktadan sonra aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritması lineer bir değişim gösterir. Bu bölge Tafel bölgesi olarak bilinir. Tafel denklemleri birer doğru denklemi olduğu için, doğrusal bölgenin sağlıklı olarak belirlenmesi gerekir. Tafel ekstrapolasyonu yönteminde, korozyona uğrayan metalin anodik ve katodik Tafel eğrileri deneysel olarak belirlenir. Bu eğrilere teğetler çizilerek kesişim noktası bulunur. (Şekil3.2)



Şekil 3.2 Tafel ekstrapolasyonu yönteminde kullanılan korozyona uğrayan metalin anodik ve katodik Tafel eğrileri.

NiTi elektrot Hank'ın yapay vücut sıvısı, PBS ve Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltilerinde gerçekleştirilen ölçümler ile -1000/+1000 mV aralığında 1 mV/s tarama hızında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir.

3.2.3.Diğer Ölçümler

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDS

Taramalı elektron mikroskobu, odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. SEM (taramalı elektron mikroskobu), bir malzemenin yüzey görüntüsünü iyi ve yüksek büyütme yeteneğinde faydalananarak incelemek için kullanılır. Elektromanyetik mercekle (EDS) ise numunede üretilen birincil elementlerin kimyasal bileşimini tespit etmek için kullanılmaktadır. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Bu sinyaller ilgili detektörlerce toplanarak bilgisayar ekranına aktarılır ve görüntü elde edilir.

NiTi elektrot, SEM-EDS görüntüleri ile yapısal özellikleri tayin edilmiş, SEM ile oluşan tabakaların yapı morfolojisi incelenmiştir.

İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Analitik bir cihaz olan ICP-MS indüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) ve kütle spektrometresi (MS) olmak üzere iki üniteden oluşmaktadır. Analiz edilmek istenen örnekteki elementler ICP içerisinde iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine gönderilir ve burada kütle/yük (m/z) oranına göre ayrılarak ölçülür. ICP-MS'te plazma olarak Argon (Ar) plazması kullanılmaktadır. Periyodik tablodaki birçok elementin birinci iyonlaşma enerjileri Argonun iyonlaşma enerjisinden (15.76 eV) küçük olduğu için elementler plazma içerisinde pozitif iyonlara dönüşürler. Bir ICP-MS cihazı örnek gönderici sistem, ICP, aktarıcı koniler, iyon lens sistemi, kütle seçici, dedektör ve vakum sistemi bölümlerinden oluşmaktadır.

ICP-MS direk olarak çözeltideki element derişimlerinin belirlenmesinde uygundur. Birçok element için gözlenebilme sınırı ng/L'nin (ppb ve daha düşük derişimler) altındadır. Çok sayıda elementi aynı anda analiz edebilme özelliği sayesinde nitel analizlerde ve izotop oranlarının belirlenmesinde olduğu gibi, başta metalik elementler olmak üzere periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun nicel ve yarı-nitel tayinlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

ICP-MS'in çalışma aralığı diğer yöntemlere oranla oldukça geniştir. Birçok element için pg-mg/L arasında kalibrasyon grafikleri çizilebilmektedir ve bu farklı derişime sahip birçok elementin aynı anda analizine olanak sağlamaktadır.

NiTi elektrotların bekletildiği Hank'ın yapay vücut sıvısı PBS ve Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltileri İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi ile analiz edilerek nikel salımı incelenmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

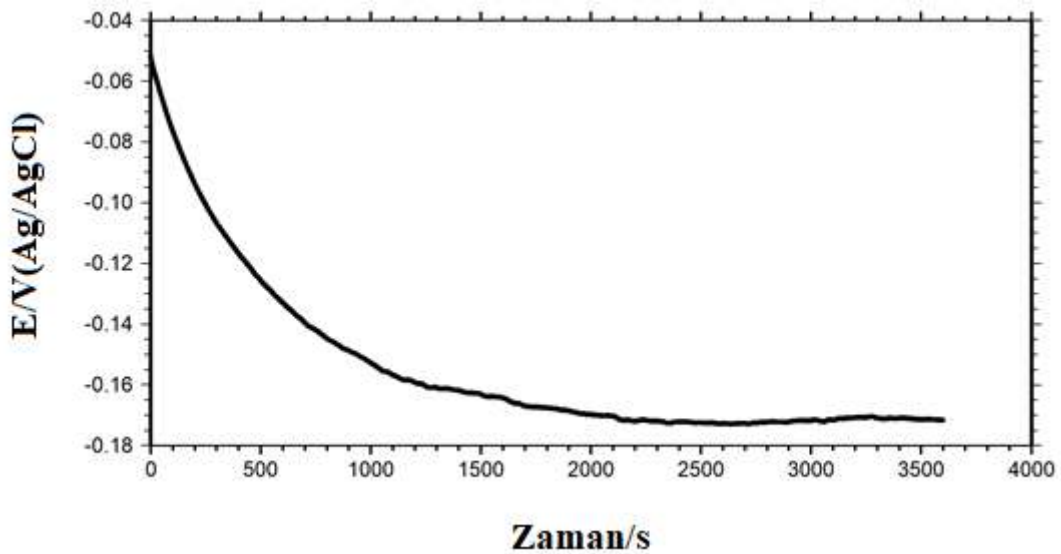
4.1. Elektrokimyasal Ölçümler

4.1.1 Korozyon Potansiyeli-Zaman (E_{ko} -t) Eğrileri

Korozyon potansiyelinin azalmasının büyük çoğunluğunun ilk 600 saniye içinde gerçekleştiği ve 1 saat içinde kararlı durum değerine ulaştığı görülmektedir. Süre daha da uzatıldığında korozyon potansiyelinde çok az değişiklik olduğu için $t = 3600$ s için sınırlayıcı korozyon potansiyelinin değeri E_{kor} olarak kabul edilir.

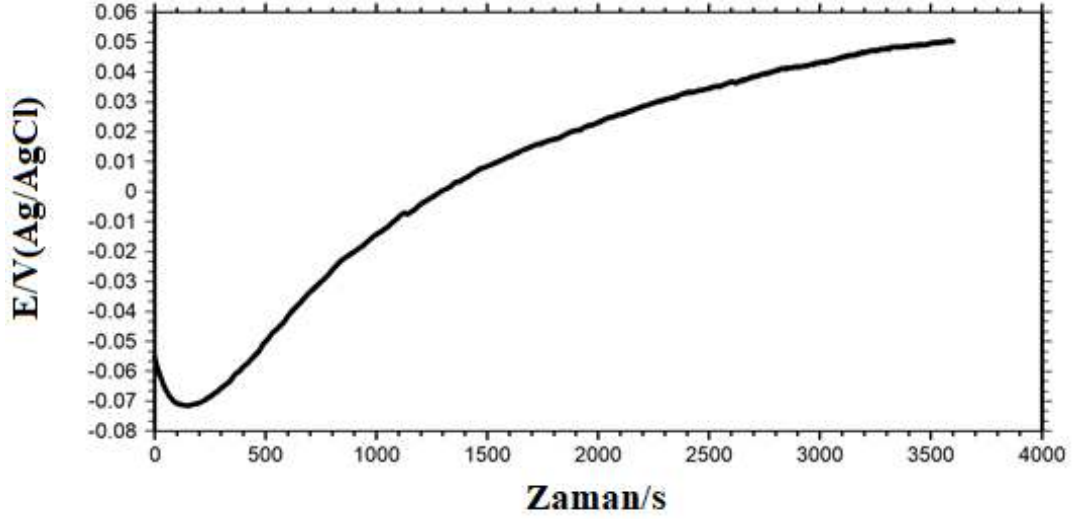
Bir metal veya malzeme, elektrokimyasal bir hücre içinde anot (oksitlenen yüzey) veya katot (indirgenen yüzey) olarak davranabilir. Korozyon potansiyeli, bir metalin çevresiyle etkileşimini elektrokimyasal bir bakış açısıyla değerlendiren bir terimdir. Negatif korozyon potansiyeli, bir metalin elektrokimyasal bir hücre içinde anot olarak davrandığını gösterir. Anot, elektrokimyasal bir hücredeki oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği yerdir. Yani negatif korozyon potansiyeli, metalin diğer metallerle veya elemanlarla karşılaştırıldığında daha kolay okside olduğunu gösterir. NiTi alaşımının dış yüzeyinde, doğal olarak oluşan ve nispeten kararlı bir oksit tabakası vardır. Bu pasif oksit filminin yüzeydeki kapaticılığı arttıkça fiziksel bir bariyer olarak metalin koroziv ortamla etkileşmesini önler ve bu durum E_{ko} korozyon potansiyelinin zamanla değişimi ölçülerek izlenebilir. Korozyon potansiyelindeki dalgalanmalar NiTi yüzeyindeki pasif filmin koroziv ortamda bozunabildiğini ve sonrasında tekrar oluşabildiğini göstermektedir.

Şekil 4.1’de Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisinde zamanla ölçülen NiTi alaşımı için korozyon potansiyeli görülmektedir. E_{ko} un zamanla azalması pasif filmin zamanla çözünerek yüzeydeki kapaticılığının azaldığını göstermektedir.



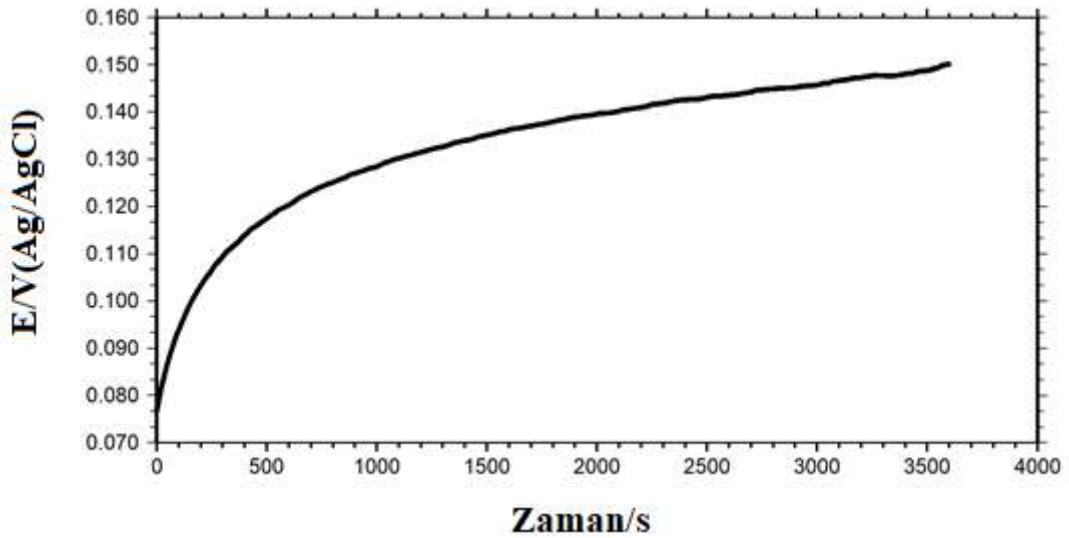
Şekil 4.1 Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisindeki NiTi alaşımı için korozyon potansiyelinin zamanla değişimi

Şekil 4.2’de PBS çözeltisinde zamanla ölçülen NiTi alaşımı için korozyon potansiyeli görülmektedir. E_{kor} ’un zamanla azalıp sonrasında artması pasif filminde zamanla önce çözünüp sonrasında tekrar oluşarak yüzeydeki kapaticılığının arttığını ve zamanla korozyona karşı daha dirençli hale geldiğini göstermektedir.



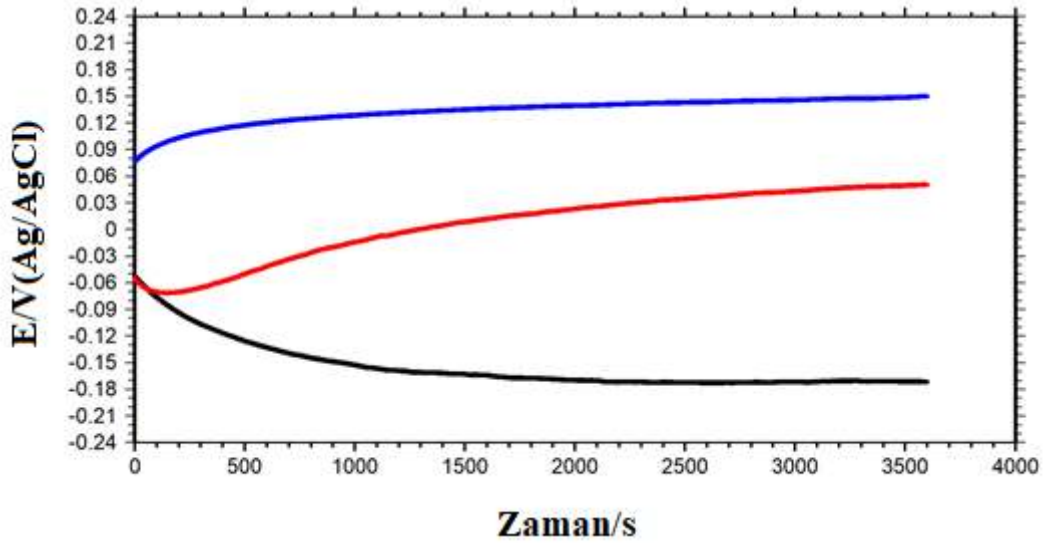
Şekil 4.2 PBS çözeltisindeki NiTi alaşımı için korozyon potansiyelinin zamanla değişimi

Şekil 4.3’de Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisinde zamanla ölçülen NiTi alaşımı için korozyon potansiyeli görülmektedir. E_{kor} ’un zamanla artması pasif filmin zamanla yüzeydeki kapaticılığının arttığını ve korozyona karşı dirençli hale geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.3 Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisindeki NiTi alaşımı için korozyon potansiyelinin zamanla değişimi

NiTi alaşımı farkı vücut sıvılarında karşılaştırıldığında, negatif korozyon potansiyeli, metalin diğer metallerle kıyaslandığında daha kolay okside olduğunu gösterir. Buna göre korozyon potansiyeli negatif değerlerde olan Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisinin yüzeyindeki pasif oksit filminin korozyona karşı direncinin PBS ve Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

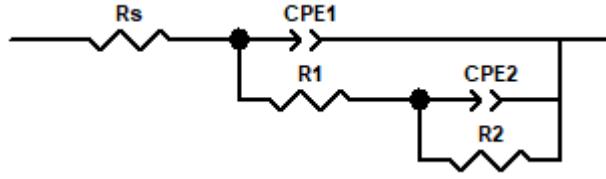


Şekil 4.4. Farklı vücut sıvılarındaki NiTi alaşımı için korozyon potansiyelinin zamanla değişimi (Siyah: Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisi, Kırmızı: PBS çözeltisi, Mavi: Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisi)

4.1.2. EIS Ölçümleri

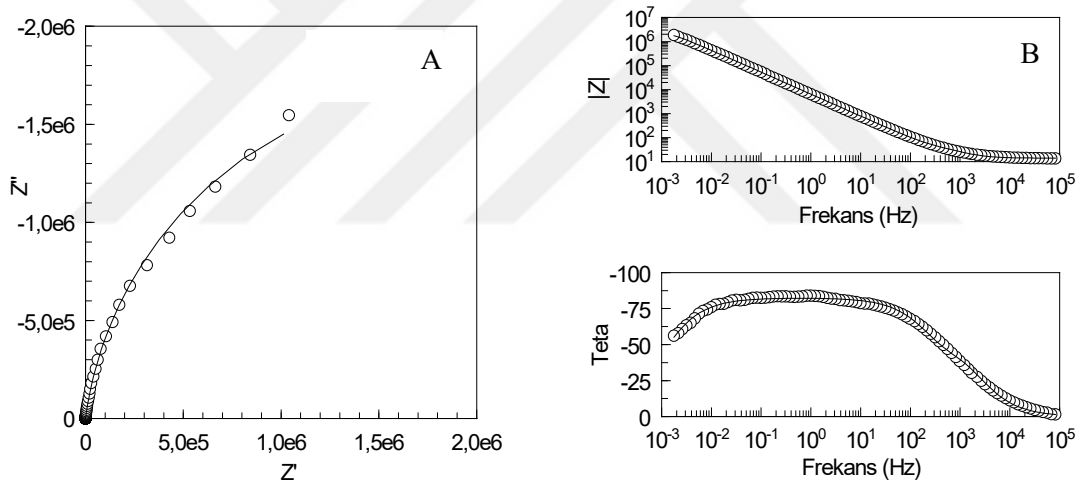
Elektrot yüzeyinde meydana gelen olayları iki elektrot arasındaki çözeltide elektriksel özelliklerin değişmesine neden olur. İmpedans metodlarında korozyon mekanizması ve polarizasyon direncini belirlemek amacıyla eşdeğer devre şeklinde modellenmiş bir korozyon sisteminde küçük genlikli sinüs dalga sapması kullanılmaktadır. Metallerin yüzeyinde meydana gelen korozyon hızını ve oranını öğrenmek için bağımsız ve tamamlayıcı bir araç olarak alternatif akım impedansı yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde uygulanan alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmedeği için metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edildiği düşünülmektedir. AC impedans yönteminin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir "Elektronik eşdeğer devre" tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenir. (Şekil 4.3) Bu şekil, bir korozyon sisteminde metal/elektrolit ara yüzeyinde oluşan çift tabakayı temsil etmektedir. Çift tabaka kapasitesi C olan bir kondansatöre eşdeğer kabul edilmektedir. CHI 660c elektrokimyasal analizör cihazından elde edilen deneysel veriler yardımıyla ZView yazılımı ile Şekil 4.3. de verilen eş değer devre kullanılarak yapılmıştır. Çözelti direnci R_s olarak; yük transfer direnci ve film direnci ki burada NiTi yüzeyinde oluşan TiO_2 pasif filmi, korozyon ürünlerinin yüzeyde oluşturduğu koruyucu özelliği olmasa dahi akümülayon ve fiziksel etkilerle korumaya katkı sağlayan tabaka direnci sırasıyla R_1 ve R_2 olarak sembolize edilmiş ve ilgili

eşdeğer devre şekil 4.3’te verilmiştir. Polarizasyon direnci (R_p) R_1 ve R_2 değerlerinin toplamı olarak verilmiştir.



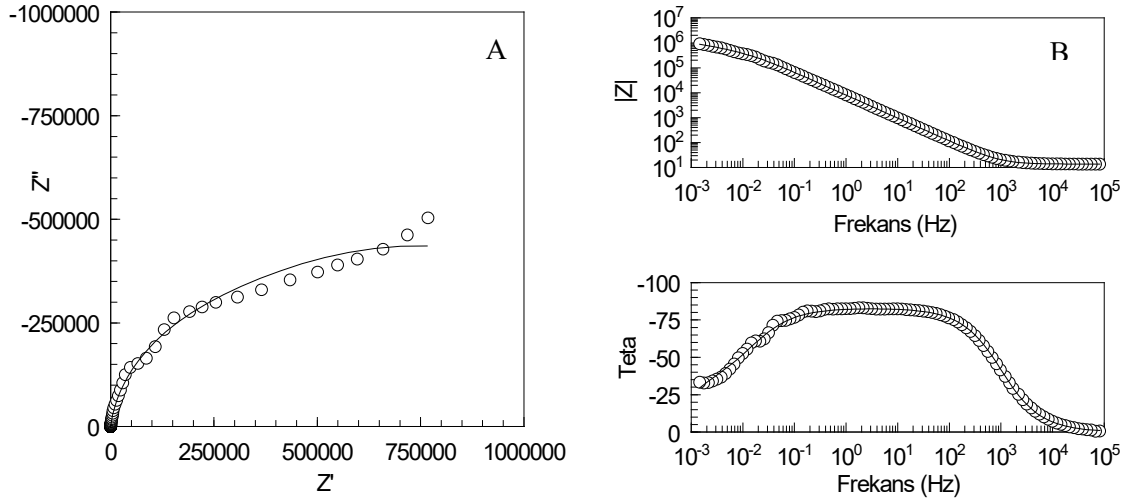
Şekil 4.5. Eşdeğer devre modeli (R_s : çözelti direnci, R_1 - R_2 : çözelti içerisindeki film direnci, $CPE1$ - $CPE2$: sabit faz elemanı)

Şekil 4.6’da NiTi alaşımının Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisinde Nyquist eğrileri ve Bode eğrileri verilmiştir. Verilen Nyquist eğrilerinde tek bir lup görülmektedir. Şekil 4.6.B’de verilen Bode eğrileri ile de uyumludur. Bu durum korozyonun yük transfer kontrolünde gerçekleştiğini göstermektedir. Çizelge 4.1 dikkate alındığında polarizasyon direnci değeri 3817460 ohm cm^2 ‘dir.



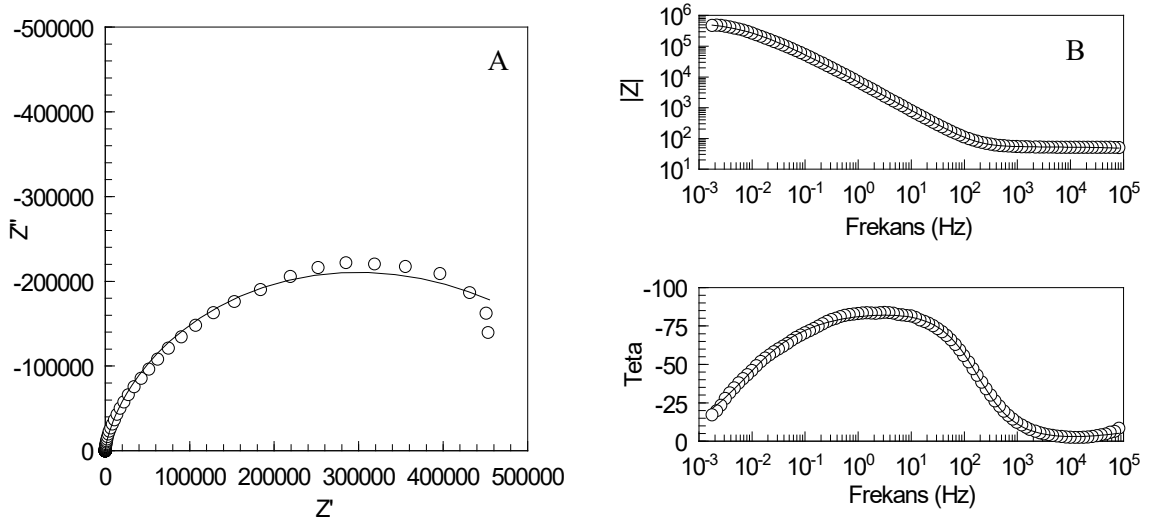
Şekil 4.6. Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisindeki NiTi alaşımı için EIS sonuçları (A: Nyquist Eğrileri B: Bode Eğrileri)

Şekil 4.7’de NiTi alaşımının PBS çözeltisinde Nyquist eğrileri ve Bode eğrileri verilmektedir. Şekil 4.7.B’de verilen Bode eğrileri Nyquist eğrilerinde görülen tek lup ile de uyumludur. Çizelge 4.2’de de görüldüğü gibi polarizasyon direnci değeri 1399490 ohm cm^2 ‘dir.



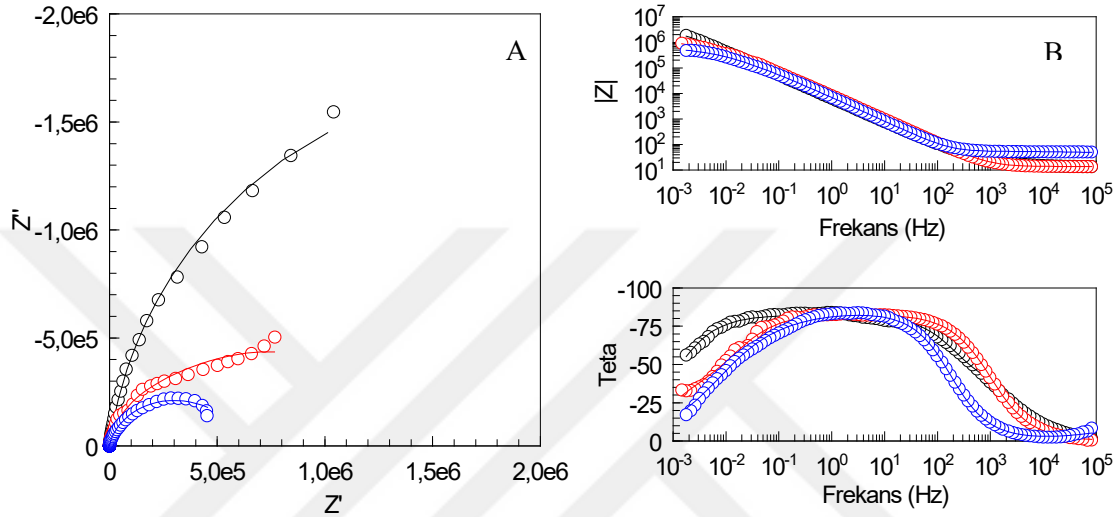
Şekil 4.7. PBS çözeltisindeki NiTi alaşımı için EIS sonuçları (A: Nyquist Eğrileri B: Bode Eğrileri)

Şekil 4.8’de NiTi alaşımının Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisinde Nyquist eğrileri ve Bode eğrileri verilmektedir. Şekil 4.8.A’da verilen Nyquist eğrilerindeki tek lup Şekil 4.8.B’de verilen Bode eğrileri ile de uyumludur. Çizelge 4.2’de de görüldüğü gibi polarizasyon direnci değeri 685011 ohm cm² ‘dir.



Şekil 4.8. Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisindeki NiTi alaşımı için EIS sonuçları (A: Nyquist Eğrileri B: Bode Eğrileri)

Farklı vücut sıvılarındaki NiTi alaşımının Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisi, PBS çözeltisi ve Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisinde sırasıyla polarizasyon dirençlerinin 685011 ohm cm^2 1399490 ohm cm^2 3817460 ohm cm^2 şeklinde artması çözeltideki oksijen ile NiTi alaşımındaki titanyum elementinin yüzeyde oluşturduğu pasif filmin direncinin arttığını göstermektedir. Bu durumda NiTi alaşımı farklı vücut sıvılarında karşılaştırıldığında, sırasıyla Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisinin, PBS çözeltisi ve Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisine göre korozyona karşı daha dirençli olduğu görülmektedir.



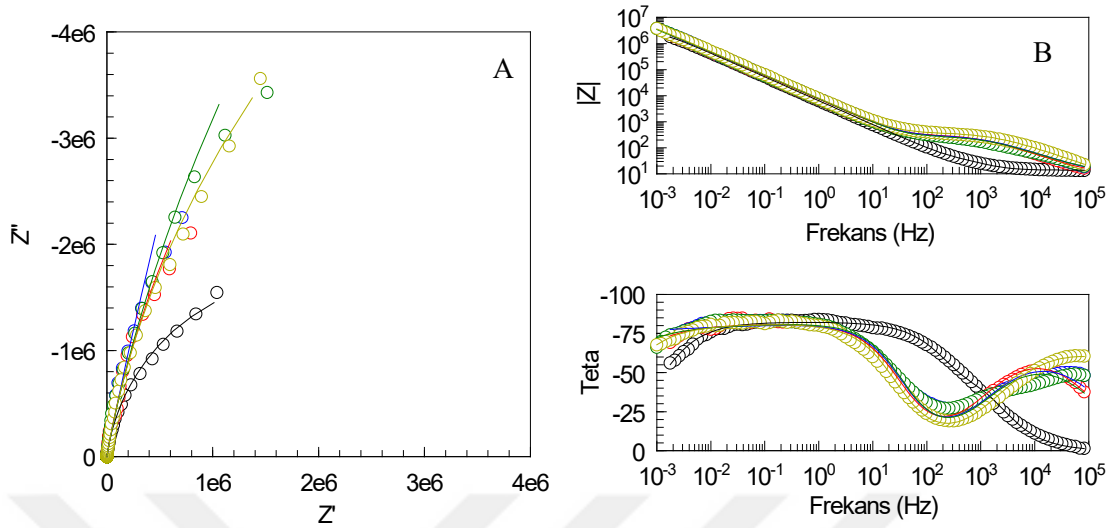
Şekil 4.9. Farklı vücut sıvılarındaki NiTi alaşımı için EIS sonuçları (A: Nyquist Eğrileri B: Bode Eğrileri) (Siyah: Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisi, Kırmızı: PBS çözeltisi, Mavi: Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisi)

Çizelge 4.1. NiTi alaşımının farklı vücut sıvılarındaki EIS ölçümlerinden bulunan parametreler

Vücut sıvıları	CPE1 ($S s^n cm^2$)	n1	R1 ($ohm cm^2$)	CPE2 ($S s^n cm^2$)	n2	R2 ($ohm cm^2$)
Hank'ın Yapay Vücut Sıvısı Çöz.	$1,5594 \times 10^{-5}$	0,9186	60,47	$1,3107 \times 10^{-5}$	0,9128	$3,82 \times 10^6$
PBS Çöz.	$2,2910 \times 10^{-6}$	0,9219	$5,64 \times 10^5$	$3,5808 \times 10^{-5}$	0,7246	$8,35 \times 10^5$
Fusayama Meyer'in Yapay Tükürük Çöz.	$5,8218 \times 10^{-6}$	0,5048	41,69	$2,3107 \times 10^{-5}$	0,9530	$6,85 \times 10^5$

Şekil 4.10'da NiTi alaşımının Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisindeki beş günlük Nyquist eğrileri ve Bode eğrileri verilmektedir. Nyquist eğrileri ve Bode eğrileri birbiri ile uyumludur ve

zamanla Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisindeki NiTi alaşımının korozyona karşı daha dirençli hale geldiği görülmektedir.



Şekil 4.10. Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisindeki 5 günlük NiTi alaşımı için EIS sonuçları (A: Nyquist Eğrileri B: Bode Eğrileri) (Siyah: 1.Gün, Kırmızı: 2. Gün, Mavi: 3. Gün, Yeşil: 4.Gün, Sarı: 5. Gün)

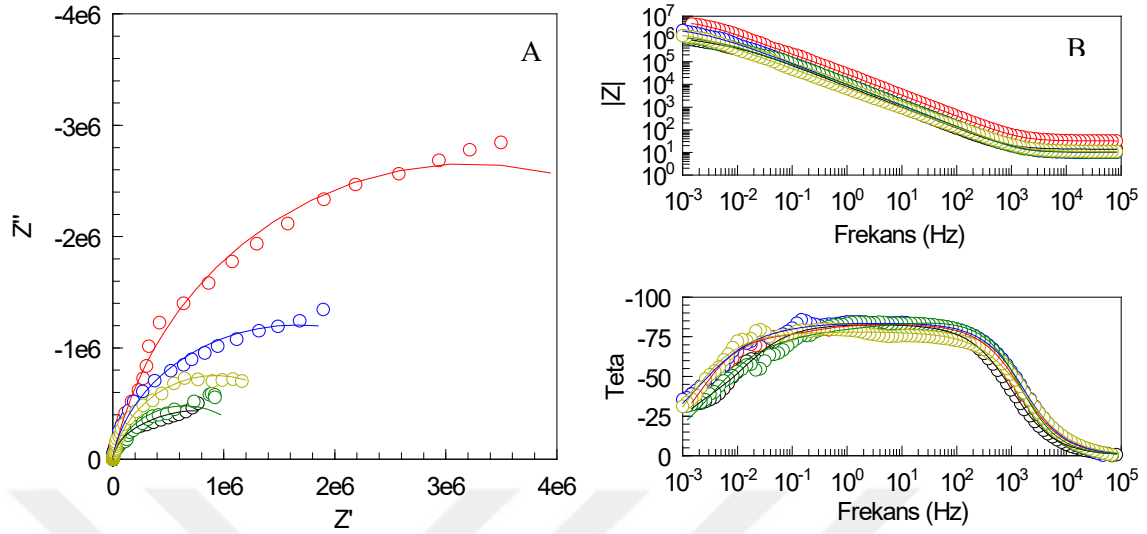
Çizelge 4.2'de NiTi alaşımının Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisinde üçüncü gün en yüksek polarizasyon direnç değerine sahip olduğu ve zamanla polarizasyon direnç değerinin üçüncü güne kıyasla azaldığı görülmektedir. Direnç değerlerindeki bu artış ve sonrasındaki azalış Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisindeki oksijen ile NiTi alaşımındaki titanyum elementinin yüzeyde pasif film oluşturduğu sonrasında pasif filmin de zamanla bozunduğu söylenebilir. Üçüncü günden itibaren polarizasyon direncinde bir azalış meydana gelse de, beşinci gün sonundaki polarizasyon direncinin birinci günden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2. NiTi alaşımının Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisindeki EIS ölçümlerinden bulunan parametreler

Hank'ın yapay vücut sıvısı	CPE1 (S s ⁿ cm ²)	n1	R1 (ohm cm ²)	CPE2 (S s ⁿ cm ²)	n2	R2 (ohm cm ²)
1.gün	1,5594x10 ⁻⁵	0,9186	60,47	1,3107x10 ⁻⁵	0,9128	3,82 x10 ⁶
2.gün	3,5843x10 ⁻⁶	0,7675	323,5	2,2016x10 ⁻⁵	0,9226	1,95 x10 ⁷
3.gün	4,2793x10 ⁻⁶	0,73904	315,7	2,0422x10 ⁻⁵	0,9263	4,32 x10 ⁸
4.gün	4,4051x10 ⁻⁶	0,7408	292,5	2,0466x10 ⁻⁵	0,9336	3,61 x10 ⁷
5.gün	2,4401x10 ⁻⁶	0,7422	394,6	2,1512x10 ⁻⁵	0,9193	1,81 x10 ⁷

Şekil 4.11'de NiTi alaşımının PBS çözeltisindeki beş günlük Nyquist eğrileri ve Bode eğrileri verilmektedir. Nyquist eğrileri ve Bode eğrileri ile birbiri ile uyumludur. Çizelge 4.3'de

verilen polarizasyon dirençlerine göre zamanla PBS çözeltisindeki NiTi alaşımının korozyona karşı daha dirençli hale geldiği görülmektedir.



Şekil 4.11. PBS çözeltisindeki 5 günlük NiTi alaşımı için EIS sonuçları (A: Nyquist Eğrileri B: Bode Eğrileri) (Siyah: 1.Gün, Kırmızı: 2. Gün, Mavi: 3. Gün, Yeşil: 4.Gün, Sarı: 5. Gün)

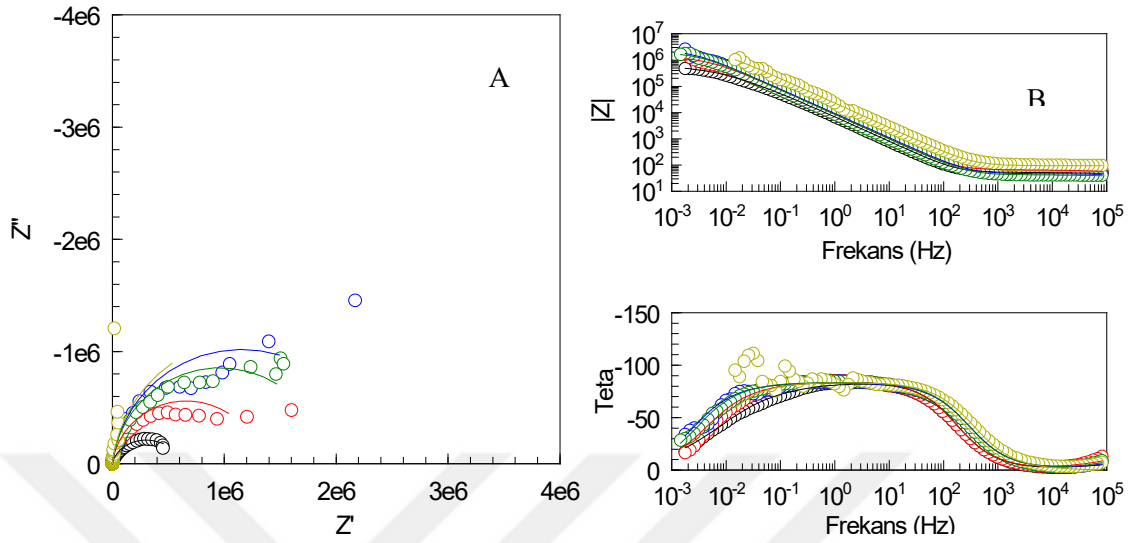
Çizelge 4.3’de NiTi alaşımının PBS çözeltisinde ikinci gün en yüksek direnç değerine sahip olduğu ve zamanla direnç değerinin ikinci güne kıyasla azaldığı görülmektedir. Direnç değerlerindeki bu artış ve sonrasındaki azalış PBS çözeltisindeki oksijen ile NiTi alaşımındaki titanyum elementinin yüzeyde pasif film oluşturduğunu sonrasında pasif filmin de zamanla bozulduğunu göstermektedir. İkinci günden itibaren polarizasyon direncinde bir azalış meydana gelse de, beşinci gün sonundaki polarizasyon direncinin birinci gün ölçülen polarizasyon direnci ile neredeyse aynı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3. NiTi alaşımının PBS çözeltisindeki EIS ölçümlerinden bulunan parametreler

PBS çözeltisi	CPE1 (S s ⁿ cm ²)	n1	R1 (ohm cm ²)	CPE2 (S s ⁿ cm ²)	n2	R2 (ohm cm ²)
1.gün	2,2910x10 ⁻⁶	0,9219	5,64 x10 ⁵	3,5808x10 ⁻⁵	0,7246	8,35 x10 ⁵
2.gün	6,6177x10 ⁻⁶	0,9252	8,66 x10 ⁵	1,6282x10 ⁻⁶	0,7706	5,57 x10 ⁶
3.gün	1,8387 x10 ⁻⁵	0,9321	4,60 x10 ⁵	1,7502x10 ⁻⁶	0,4345	3,56 x10 ⁶
4.gün	1,2137x10 ⁻⁵	0,7427	0,4023	9,0035x10 ⁻⁶	1,0090	1,33 x10 ⁶
5.gün	2,2177x10 ⁻⁵	0,8675	0,0007	8,3417x10 ⁻⁶	0,8675	1,86 x10 ⁶

Şekil 4.12’de NiTi alaşımının Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisindeki beş günlük Nyquist eğrileri ve Bode eğrileri verilmektedir. Nyquist eğrileri ve Bode eğrilerinin birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Çizelge 4.4’de verilen polarizasyon dirençlerine göre zamanla Fusayama

Meyer'in yapay tükürük çözeltisindeki NiTi alaşımının korozyona karşı daha dirençli hale geldiği görülmektedir.



Şekil 4.12. Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisindeki 5 günlük NiTi alaşımı için EIS sonuçları (A: Nyquist Eğrileri B: Bode Eğrileri) (Siyah: 1.Gün, Kırmızı: 2. Gün, Mavi: 3. Gün, Yeşil: 4.Gün, Sarı: 5. Gün)

Çizelge 4.4'de NiTi alaşımının Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisinde üçüncü gün en yüksek direnç değerine sahip olduğu ve zamanla direnç değerinin üçüncü güne kıyasla azaldığı görülmektedir. Direnç değerlerindeki bu artış ve sonrasındaki azalış Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisindeki oksijen ile NiTi alaşımındaki titanyum elementinin yüzeyde pasif film oluşturduğu sonrasında pasif filmin de zamanla bozunduğu söylenebilir. Üçüncü günden itibaren polarizasyon direncinde bir azalış meydana gelse, beşinci gün sonundaki polarizasyon direncinin birinci güne kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

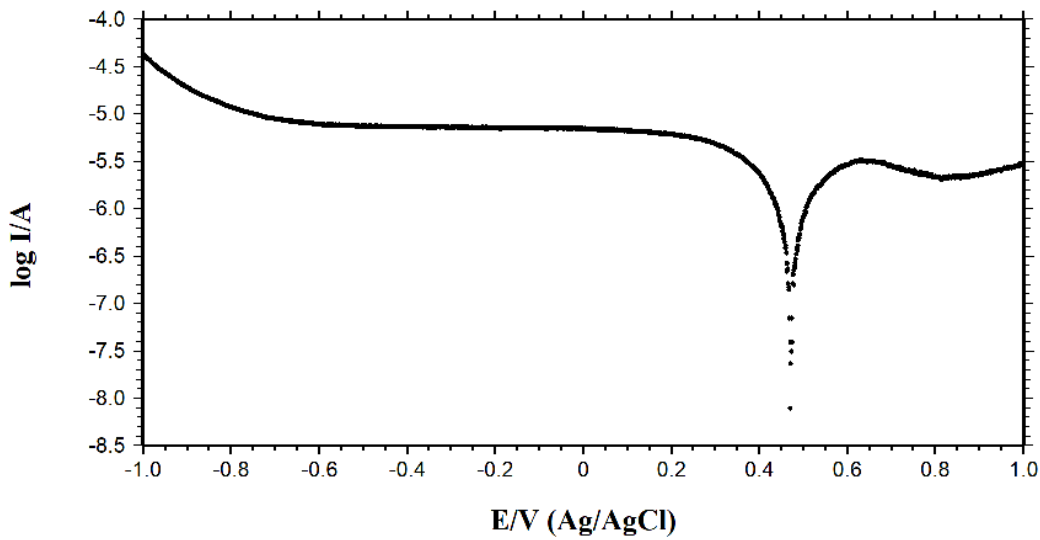
Çizelge 4.4. NiTi alaşımının Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisindeki EIS ölçümlerinden bulunan parametreler

F.M.'in yapay tük. çöz.	CPE1 (S s ⁿ cm ²)	n1	R1 (ohm cm ²)	CPE2 (S s ⁿ cm ²)	n2	R2 (ohm cm ²)
1.gün	5,8218x10 ⁻⁶	0,5048	41,69	2,3107x10 ⁻⁵	0,9530	6,85 x10 ⁵
2.gün	1,4445x10 ⁻⁶	0,5866	66,62	1,9262x10 ⁻⁵	0,9492	1,37 x10 ⁶
3.gün	3,4032x10 ⁻⁷	0,6789	47,27	1,9176x10 ⁻⁵	0,9297	2,32 x10 ⁶
4.gün	4,8086x10 ⁻⁷	0,6755	42,8	2,0365x10 ⁻⁵	0,9379	1,93 x10 ⁶
5.gün	7,6969x10 ⁻⁶	0,9344	1,43 x10 ⁶	3,3705x10 ⁻¹⁰	4,821	1,03 x10 ⁶

4.1.3. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

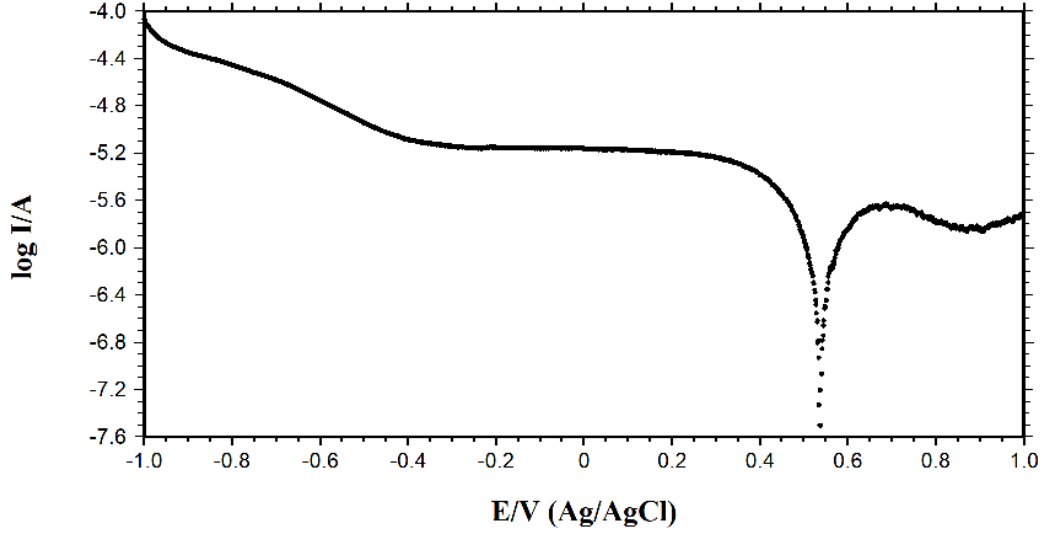
Akım-potansiyel eğrileri, devreden geçen akım ya da potansiyelden birinin belirli değerde tutulmasıyla diğerinin aldığı değerler grafiğe geçirilerek elde edilmektedir.

Şekil 4.13’de Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisindeki NiTi alaşımı için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrisi verilmiştir. Eğriden görüldüğü gibi geniş bir potansiyel aralığında, akımda önemli bir değişim görülmemiştir. Bu durum, NiTi alaşımının Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisinde yüksek korozyon direncine sahip olması ile ilişkilidir. Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisinde NiTi alaşımının yaklaşık olarak +0,47 V değerinde sıfır akım potansiyelini göstermektedir. Ayrıca potansiyodinamik polarizasyon eğrisinden, NiTi elektrot üzerindeki katodik ve anodik tepkimelerin düşük akımlarda gerçekleştiği görülmektedir.



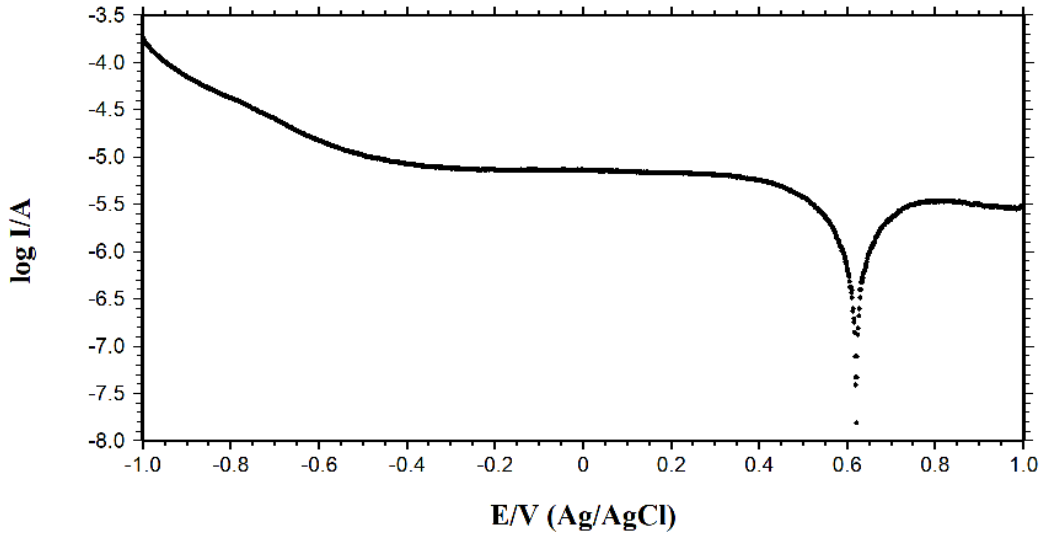
Şekil 4.13. Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisindeki NiTi alaşımı için potansiyodinamik polarizasyon eğrisi

Şekil 4.14’de PBS çözeltisindeki NiTi alaşımı için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrisi verilmiştir. Eğri, geniş bir potansiyel aralığında, akımda önemli bir değişim olmadığını göstermektedir. Bu durum, NiTi alaşımının PBS çözeltisinde yüksek korozyon direncine sahip olması ile ilişkilidir. PBS çözeltisinde NiTi alaşımının yaklaşık olarak +0,54 V değerinde sıfır akım potansiyelini göstermektedir. Ayrıca potansiyodinamik polarizasyon eğrisinden, NiTi elektrot üzerindeki katodik ve anodik tepkimelerin düşük akımlarda gerçekleştiği görülmektedir.



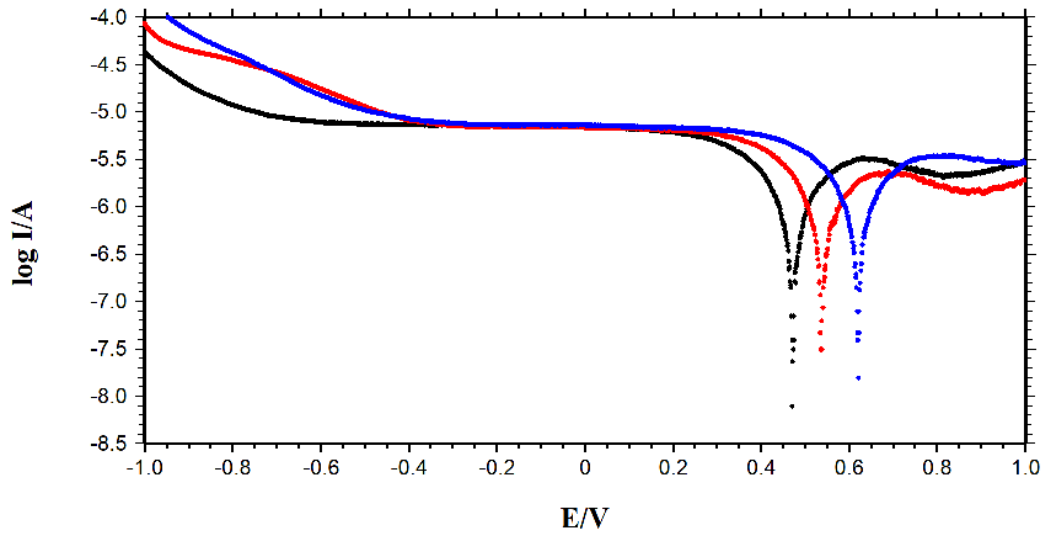
Şekil 4.14. PBS çözeltisindeki NiTi alaşımı için potansiyodinamik polarizasyon eğrisi

Şekil 4.15’de Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisindeki NiTi alaşımı için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrisi verilmiştir. Eğriden görüldüğü gibi geniş bir potansiyel aralığında, akımda önemli bir değişim görülmemiştir. Bu durum, NiTi alaşımının Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisinde yüksek korozyon direncine sahip olması ile ilişkilidir. Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisinde NiTi alaşımının yaklaşık olarak +0,62 V değerinde sıfır akım potansiyelini göstermektedir. Ayrıca potansiyodinamik polarizasyon eğrisinden, NiTi elektrot üzerindeki katodik ve anodik tepkimelerin düşük akımlarda gerçekleştiği görülmektedir.



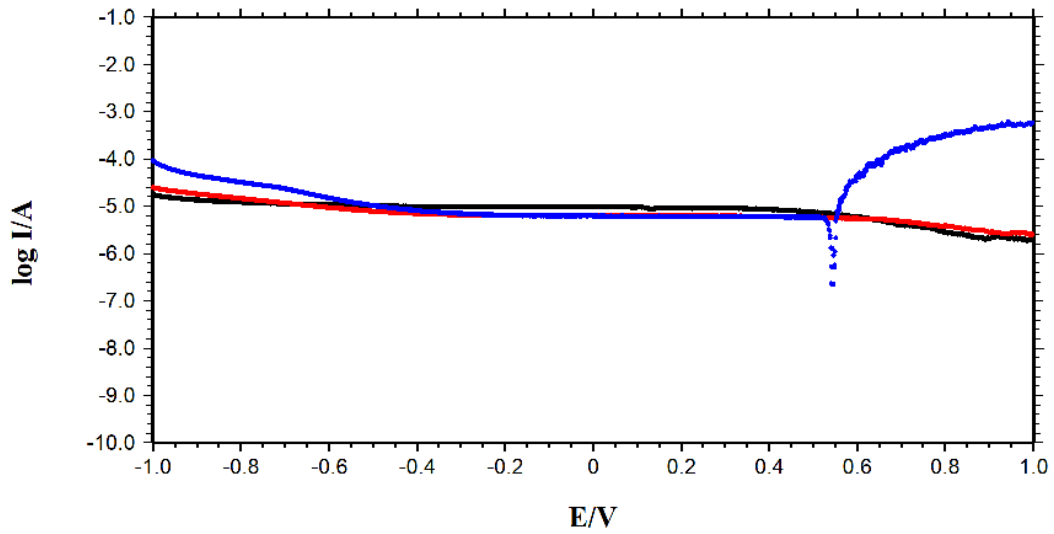
Şekil 4.15. Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisindeki NiTi alaşımı için potansiyodinamik polarizasyon eğrisi

Şekil 4.16’da NiTi alaşımı için farklı vücut sıvılarındaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmiştir. Üç farklı vücut sıvısında NiTi alaşımının polarizasyon eğrilerinde önemli bir farklılığın olmadığı görülmektedir. Şekil 4.16’da katodik tepkimede -0,4 V ile 0,2 V arasında oksijen indirgenmesinin hâkim olduğu -0,4 V ile -1 V arasında hidrojen indirgenmesinin hâkim olduğu görülmektedir. Anodik bölgede gerçekleşen tepkimenin yüzeyi pasifleştirdiği ve bununda farklı vücut sıvılarındaki oksijen ile NiTi alaşımındaki titanyumun yüzeyde TiO_2 oluşturduğu söylenebilir. Şekil 4.16’da görüldüğü gibi anodik bölgede NiTi yüzeyinde pasifleşme olduğu ve pasiflik akımının yaklaşık oksijen difüzyon sınır akımı ile aynı olduğu görülmektedir. Sıfır akım potansiyel değerlerinin, sırasıyla Hank’ın yapay vücut sıvısı, PBS ve Fusayama Meyer’in yapay tükürükte yapılan ölçümler için pozitif potansiyellere kaydı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.16. Farklı vücut sıvılarındaki NiTi alaşımı için potansiyodinamik polarizasyon eğrileri
(Siyah: Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisi, Kırmızı: PBS çözeltisi, Mavi: Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisi)

Şekil 4.17’ de farklı vücut sıvılarındaki NiTi alaşımı için daldırma süresinin etkisini belirlemek için beş gün sonundaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmiştir. Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisi ve PBS çözeltilerinde geniş bir potansiyel aralığında önemli bir akım değişimi görülmemiştir. Bu da Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisi ve PBS çözeltisinde NiTi alaşımının direncinin yüksekliği ile ilişkilendirilebilir. Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisine baktığımızda diğerlerine göre pH değerinin düşük olmasının da etkisiyle anodik akım artışının meydana geldiği görülmektedir.

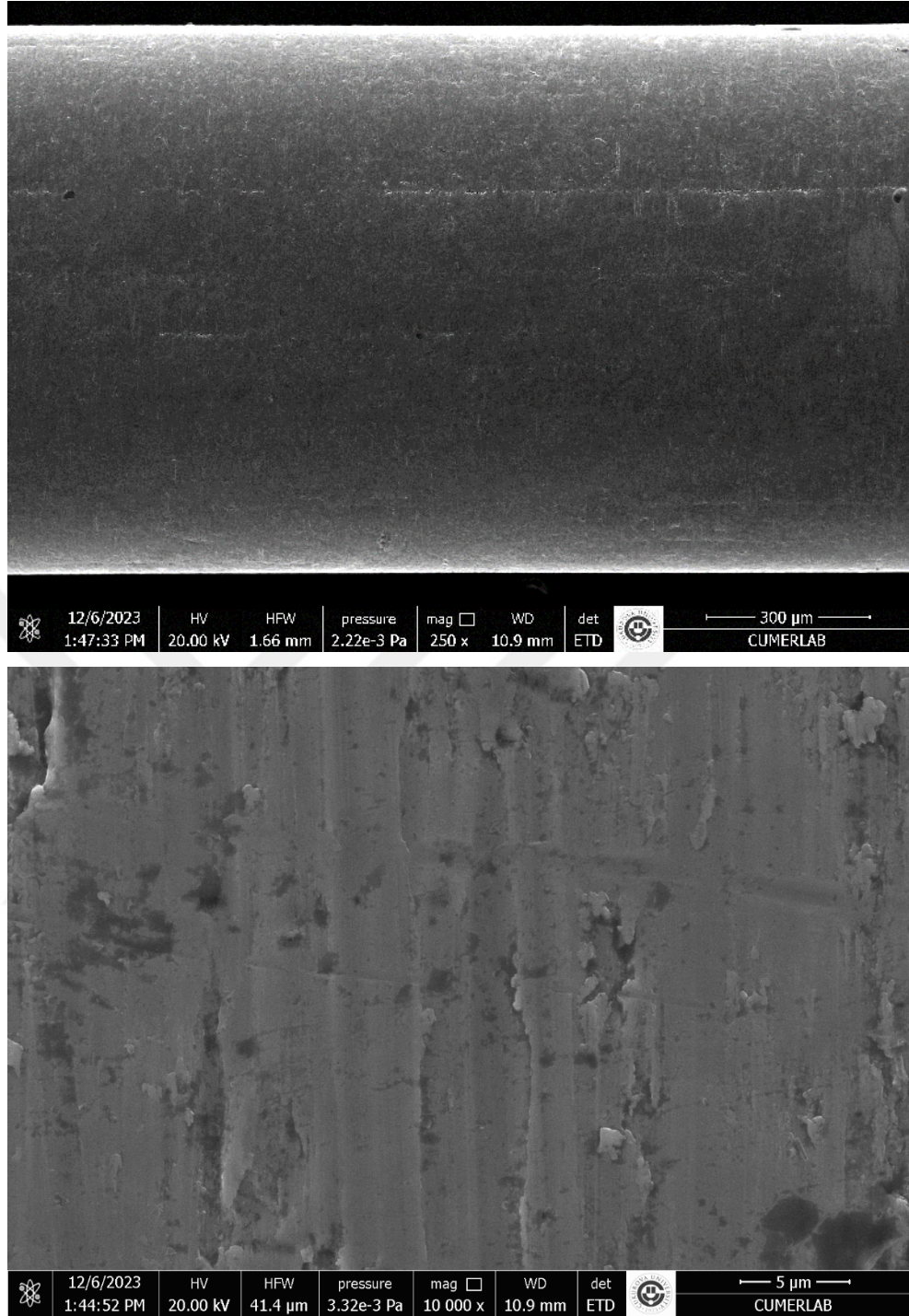


Şekil 4.17. Farklı vücut sıvılarındaki NiTi alaşımı için 5 gün sonunda potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (Siyah: Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisi, Kırmızı: PBS çözeltisi, Mavi: Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisi)

4.2.SEM-EDS Görüntüleri

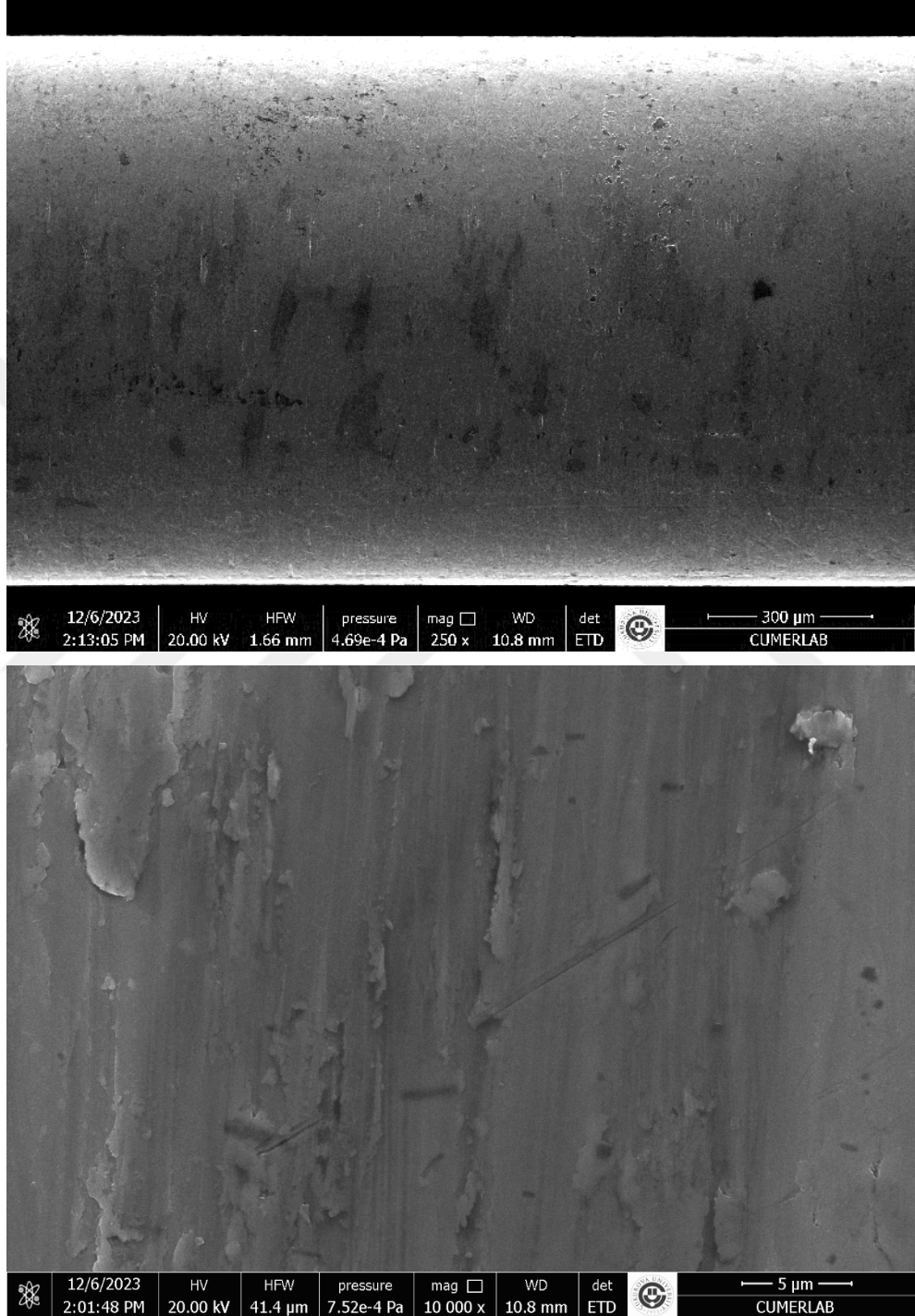
NiTi alaşımı SEM’in yüzey görüntüsünü iyi ve yüksek büyütme yeteneğinden faydalanarak incelenmiştir. NiTi alaşımının yüzeyindeki değişiklikleri incelemek ve NiTi alaşımındaki nikel ve titanyum elementlerinin salımı farklı vücut sıvıları olan Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisi PBS çözeltisi ve Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisinde 5 gün boyunca bekletilerek SEM ve EDS kullanılarak incelenmiştir.

Şekil 4.18’de NiTi alaşımının farklı büyütme oranları ile SEM görüntüleri verilmektedir. Verilen SEM görüntülerine göre kullandığımız NiTi alaşımının yüzeyinde irili ufaklı kusurlar gözlenmiştir. Yapılan EDS analizine göre (Çizelge 4.3) atomik olarak % 37,45 nikel ve % 37,60 titanyum içermektedir.



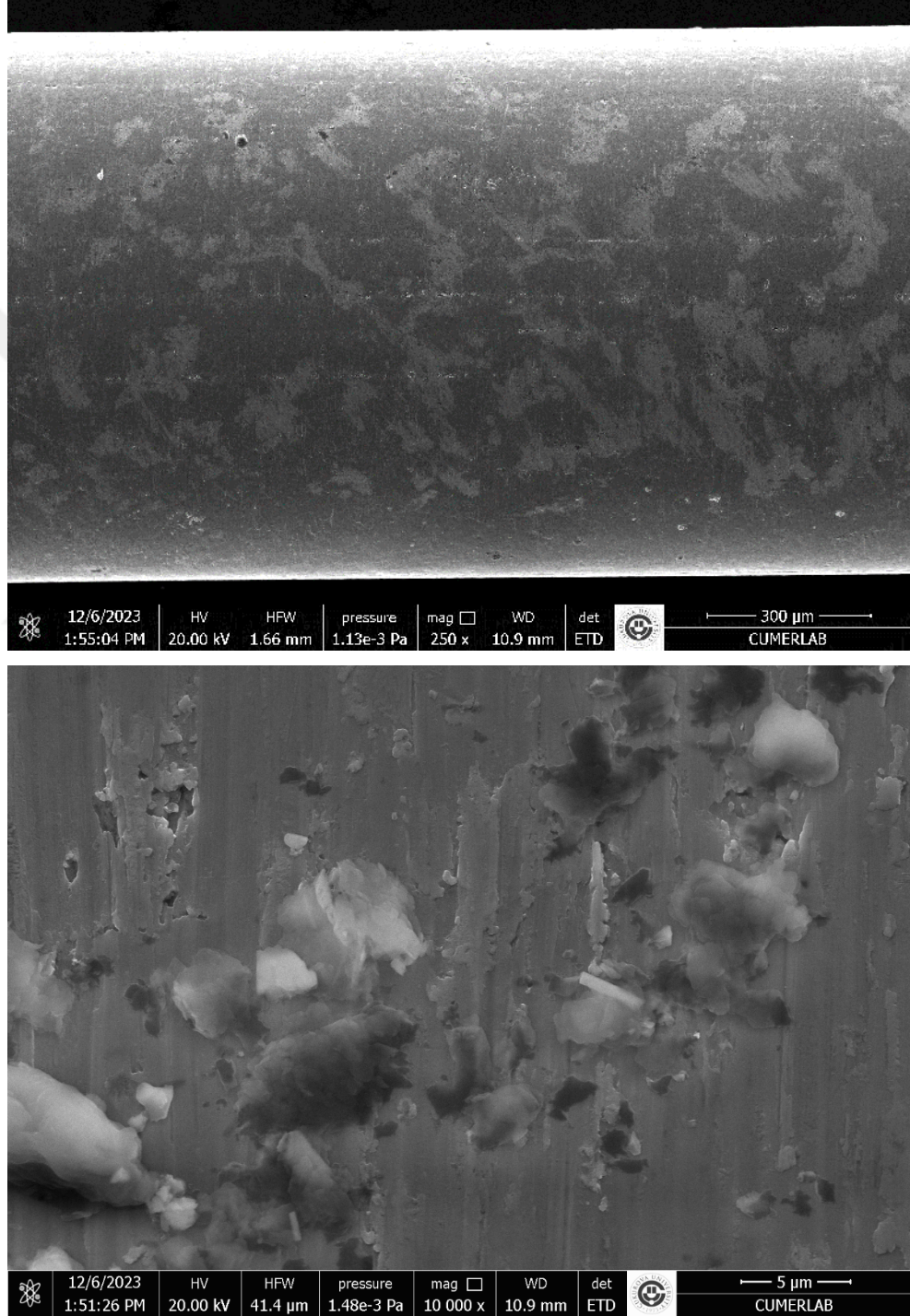
Şekil 4.18. Farklı büyütmelerde NiTi alaşımı SEM görüntüleri

Şekil 4.19’da 5 gün boyunca Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde bekletilmiş NiTi alaşımının SEM görüntüsü verilmiştir. NiTi alaşımı Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisinde önemli bir değişim meydana gelmediği metalin beşinci gün sonunda dahi korozif çözeltiye daldırılmamış NiTi alaşımı ile benzer görünüme sahip olduğu belirlenmiştir.



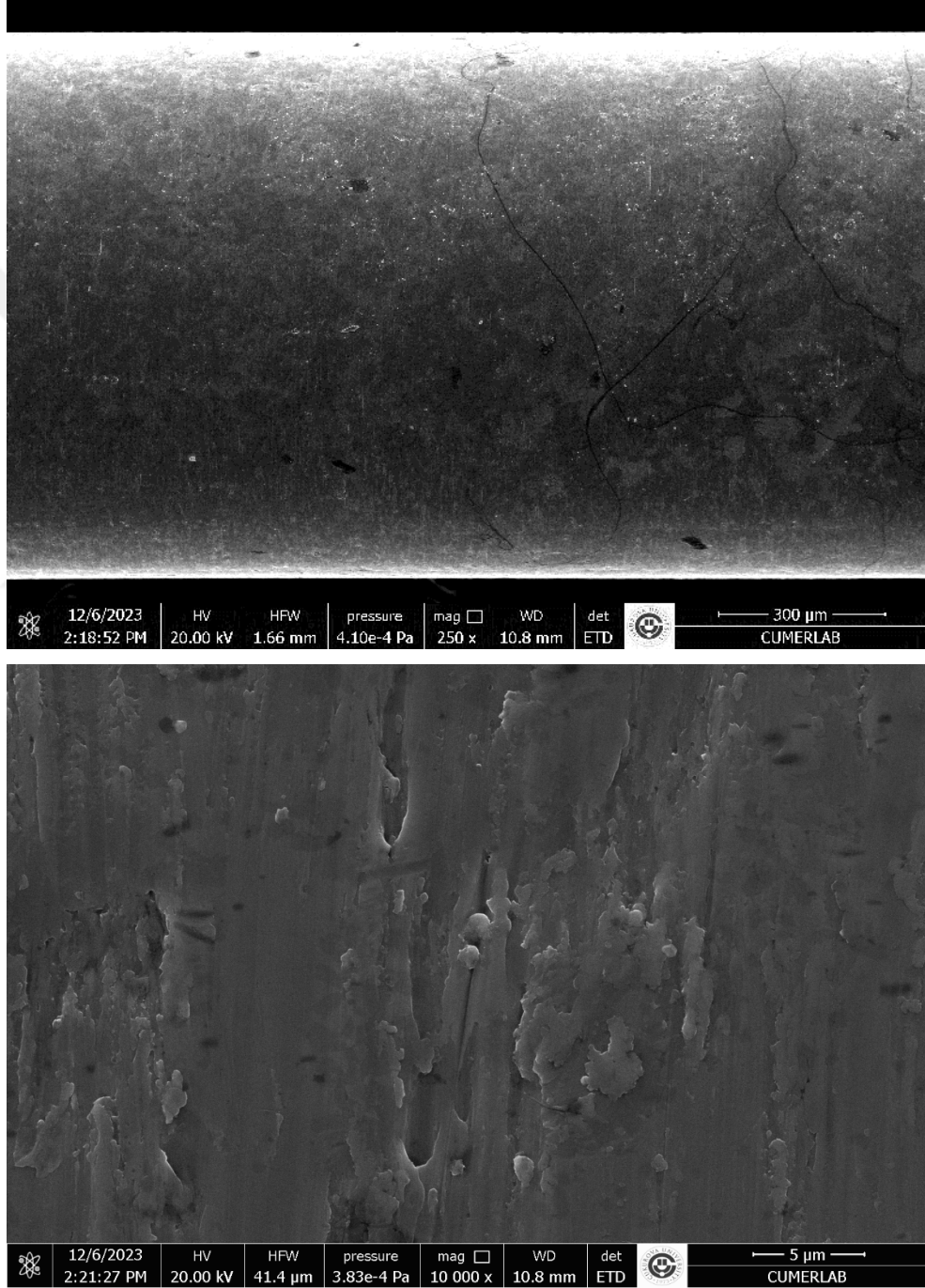
Şekil 4.19 Farklı büyütmelerde Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisinde 5 gün bekletilmiş NiTi alaşımı SEM görüntüleri

Şekil 4.20’de 5 gün boyunca PBS çözeltisi içerisinde bekletilmiş NiTi alaşımının SEM görüntüsü verilmiştir. . NiTi alaşımı PBS çözeltisinde önemli bir değişim meydana gelmediği metalin beşinci gün sonunda dahi koroziye çözeltiye daldırılmamış NiTi alaşımı ile benzer görünüme sahip olduğu belirlenmiştir. NiTi alaşımının PBS çözeltisinde, Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisine göre yüzey pürüzlülüğünün az da olsa arttığı görülmektedir.



Şekil 4.20. Farklı büyütmelerde PBS çözeltisinde 5 gün bekletilmiş NiTi alaşımı SEM görüntüleri

Şekil 4.21’de 5 gün boyunca Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisi içerisinde bekletilmiş NiTi alaşımının SEM görüntüsü verilmiştir. NiTi alaşımı Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisinde önemli bir değişim meydana gelmediği metalin beşinci gün sonunda dahi korozif çözeltiye daldırılmamış NiTi alaşımı ile benzer görünüme sahip olduğu belirlenmiştir. Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisinde PBS ve Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisine göre yüzey pürüzlüğünün az da olsa arttığı görülmektedir.



Şekil 4.21. Farklı büyütmelerde Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisinde 5 gün bekletilmiş NiTi alaşımı SEM görüntüleri

Çizelge 4.3’de NiTi alaşımı ile 5 gün farklı vücut sıvılarında (Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisi PBS çözeltisi ve Fusayama Meyer’in yapay tükürük çözeltisi) bekletilen NiTi alaşımının EDS sonuçları verilmiştir. Farklı vücut sıvılarına daldırılan NiTi alaşımının nikel ve titanyum değerleri başlangıca göre azalmıştır. Bu durum her üç farklı korozif ortamda az da olsa titanyum ve nikel iyonlarının çözelti ortamına salımının olduğunu göstermektedir. Farklı korozif ortama daldırılan NiTi alaşımının salım davranışları kıyaslandığında Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisine daldırılan NiTi alaşımının salım değerinin düşük olması polarizasyon direncinin yüksek olması ile de uyumludur.

Çizelge 4.5. NiTi alaşımının farklı vücut sıvılarında bekletilmeden önce ve bekletildikten sonra EDS sonuçları

Element	NiTi (Atomik %)	Hank’ın yapay vücut sıvısı Çöz. (Atomik %)	PBS Çöz. (Atomik %)	Fusayama Meyer’in Yapay Tükürük Çöz. (Atomik %)
Ti	37,6	34,39	27,64	31,56
Ni	37,45	34,30	27,60	31,86
O	11,07	15,34	15,92	12,31
C	13,88	15,96	28,54	24,28

4.3. . ICP-MS Sonuçları

Çizelge 4.6’da 5 gün boyunca farklı vücut sıvılarında (Hank’ın yapay vücut sıvısı çözeltisi PBS çözeltisi ve Fusayama Meyer’in yapay tükürük) bekletilen NiTi alaşımının ICP-MS sonuçları verilmiştir. Alınan sonuçlara göre NiTi alaşımının vücut sıvılarında iyon salımına uğradığı görülmektedir.

Çizelge 4.6. NiTi alaşımının farklı vücut sıvılarında bekletildikten sonra ICP-MS sonuçları

Vücut Sıvısı	Ti (mg/L)
Fusayama Meyer’in Yapay Tükürük Çözeltisi	0,037
PBS Çözeltisi	0,036
Hank’ın Yapay Vücut Sıvısı Çözeltisi	0,036

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Biyomalzeme olarak kullanılan NiTi alaşımı farklı vücut sıvılarında elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Kullanılan farklı vücut sıvılarının 3 elektrot sistemi ile performansları korozyon potansiyeli-zaman eğrileri, elektrokimyasal impedans parametreleri ve polarizasyon eğrileri değerlendirilerek belirlenmiştir.

Yapılan tüm çalışmalar sonucunda;

- Korozyon Potansiyeli-Zaman (E_{ko} -t) Eğrilerine göre NiTi alaşımı farkı vücut sıvılarında karşılaştırıldığında, negatif korozyon potansiyeli, metalin diğer metallerle kıyaslandığında daha kolay okside olduğunu gösterir. Buna göre korozyon potansiyeli negatif değerlerde olan Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisinin yüzeyindeki pasif oksit filminin korozyona karşı direncinin PBS ve Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.
- EIS sonuçlarına göre farklı vücut sıvılarındaki NiTi alaşımının Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisi, PBS çözeltisi ve Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisinde sırasıyla polarizasyon dirençlerinin artması çözeltideki oksijen ile NiTi alaşımındaki titanyum elementinin yüzeyde oluşturduğu pasif filmin direncinin arttığı ve korozyona karşı daha dirençli olduğu görülmektedir. 5 gün boyunca yapılan ölçüm sonuçları da dikkate alındığında daldırma süresinin korozyon direncini artırdığı görülmektedir.
- Polarizasyon eğrileri sonuçlarına göre, sıfır akım potansiyel değerlerinin, Hank'ın yapay vücut sıvısı, PBS ve Fusayama Meyer'in yapay tükürükte yapılan ölçümler için pozitif potansiyellere kaydığı görülmektedir.
- SEM-EDS görüntülerine bakıldığında niti alaşımının korozyona uğradığı ve farklı vücut sıvıları kıyaslandığında korozyonun Hank'ın yapay vücut sıvısı PBS ve Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisinde sırasıyla korozyonun yüzeyi daha fazla değiştirdiği ve farklılıklar oluşturduğu ve iyon salımının gerçekleştiği görülmektedir.
- ICP-MS sonuçlarına göre, NiTi alaşımının farklı vücut sıvılarında iyon salımına uğradığı görülmektedir.

Farklı yapay vücut sıvılarında yapılan elektrokimyasal çalışmalar sonucunda:

- Titanyum elementinin oksijenle yükseltgenerek NiTi alaşımının yüzeyinde pasif film oluşturduğu,
- NiTi alaşımının biyomalzeme olarak direncinin yüksek olduğu ve bu nedenle farklı vücut sıvılarında korozyona karşı dirençli olduğu,

- NiTi alaşımının farklı vücut sıvılarındaki korozyon direnci kıyaslandığında Fusayama Meyer'in yapay tükürük çözeltisi, PBS, Hank'ın yapay vücut sıvısı çözeltisi sırasıyla arttığı görölmüştür.

Bu tez sonucunda yapılabilecek bazı önerilerimiz şunlardır:

- ✓ NiTi alaşımının yüzeyinde oluşan pasif tabakanın kararlılığını iyileştirmek,
- ✓ NiTi alaşımının biyouyumluluğunu artırmak,
- ✓ NiTi alaşımından iyon salımını azaltmak için NiTi alaşımının yüzeyinde iyileştirmeler yapılabilir.



KAYNAKLAR

- Bai, Z., & Rotermund, H. H. (2011). The intrinsically high pitting corrosion resistance of mechanically polished nitinol in simulated physiological solutions. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 99(1), 1-13.
- Black, J. (2005). *Biological performance of materials: fundamentals of biocompatibility*. Crc Press.
- Carroll, W. M., & Kelly, M. J. (2003). Corrosion behavior of nitinol wires in body fluid environments. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 67(4), 1123-1130.
- Chen, Q., & Thouas, G. A. (2015). *Metallic implant biomaterials. Materials Science and Engineering: R: Reports*, 87, 1-57.
- Clarke, B., Carroll, W., Rochev, Y., Hynes, M., Bradley, D., & Plumley, D. (2006). Influence of nitinol wire surface treatment on oxide thickness and composition and its subsequent effect on corrosion resistance and nickel ion release. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 79(1), 61-70.
- Clarke, B., Carroll, W., Rochev, Y., Hynes, M., Bradley, D., & Plumley, D. (2006). Influence of nitinol wire surface treatment on oxide thickness and composition and its subsequent effect on corrosion resistance and nickel ion release. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 79(1), 61-70.
- Cui, Z. D., Man, H. C., & Yang, X. J. (2005). The corrosion and nickel release behavior of laser surface-melted NiTi shape memory alloy in Hanks' solution. *Surface and Coatings Technology*, 192(2-3), 347-353.
- Chenrayan, V., Vaishnav, V., Shahapurkar, K., Dhanabal, P., Kalayarasan, M., Raghunath, S., & Mano, M. (2024). The effect of fs-laser micromachining parameters on surface roughness, bio-corrosion and biocompatibility of nitinol. *Optics & Laser Technology*, 170, 110200.
- Datta, S., Chakraborty, R., Raza, M. S., Saha, P., & Pratihari, D. K. (2023). Comparative study on weld characterisation and corrosion performance of laser-welded NiTi. *Science and Technology of Welding and Joining*, 1-11.
- Ding, R., Shang, J. X., Wang, F. H., & Chen, Y. (2018). Electrochemical Pourbaix diagrams of NiTi alloys from first-principles calculations and experimental aqueous states. *Computational Materials Science*, 143, 431-438.

- Eliaz, N., & Gileadi, E. (2019). *Physical electrochemistry: fundamentals, techniques, and applications*. John Wiley & Sons.
- Erbil, M. (2012). *Korozyon I. İlkeler-Önlemler, Korozyon Derneği Yayını*, Ankara.
- Fojt, J., Alferi, D., Hybasek, V., Edwards, D. W., & Laasch, H. U. (2023). Corrosion failure of nitinol stents in the upper gastrointestinal tract: The role of surface finishes and the importance of an appropriate test environment. *Materials Chemistry and Physics*, 309, 128390.
- Hansen, A. W., Führ, L. T., Antonini, L. M., Villarinho, D. J., Marino, C. E. B., & Malfatti, C. D. F. (2015). The electrochemical behavior of the NiTi alloy in different simulated body fluids. *Materials research*, 18, 184-190.
- Kang, C. W., & Fang, F. Z. (2018). State of the art of bioimplants manufacturing: part I. *Advances in Manufacturing*, 6, 20-40.
- Kulkarni, R., Krishnan, A., Bhardwaj, A., & Gupta, A. K. (2021). Microstructural behaviour and electrochemical characterization of Nitinol alloy subjected to constrained groove pressing and heat treatment. *Materials Today Communications*, 26, 102143.
- Li, X., Wang, J., Han, E. H., & Ke, W. (2007). Influence of fluoride and chloride on corrosion behavior of NiTi orthodontic wires. *Acta Biomaterialia*, 3(5), 807-815.
- Machado, L., and Savi, M. (2003). Medical applications of shape memory alloys. *Brazilian Journal Of Medical And Biological Research*, 36(6), 683-691.
- Manivasagam G, Dhinasekaran D, Rajamanickam A (2010) Biomedical implants: corrosion and its prevention—a review. *Recent Pat Corros Sci* 2(1):40–54
- Martinez, A. L., Saugo, M., Flamini, D. O., & Saidman, S. B. (2023). Enhancing the corrosion behavior of Ti–6Al–4V and Nitinol alloys by simple chemical oxidation in H₂O₂. *Materials Chemistry and Physics*, 295, 127069.
- Milošev, I., & Kapun, B. (2012). The corrosion resistance of Nitinol alloy in simulated physiological solutions: Part 1: The effect of surface preparation. *Materials Science and Engineering: C*, 32(5), 1087-1096.
- Parau, A. C., Juravlea, G. A., Raczowska, J., Vitelaru, C., Dinu, M., Awsuik, K., ... & Vladescu, A. (2023). Comparison of 316L and Ti6Al4V biomaterial coated by ZrCu-based thin films metallic glasses: structure, morphology, wettability, protein adsorption, corrosion resistance, biomineralization. *Applied Surface Science*, 612, 155800.
- Patel NR, Gohil PP (2012) A review on biomaterials: scope, applications & human anatomy significance. *Int J Emerg Technol Adv Eng* 2(4):91–101
- Pound, B. G. (2014). Corrosion behavior of metallic materials in biomedical applications. I. Ti and its alloys. *Corrosion Reviews*, 32(1-2), 1-20.
- Pourbaix, M. (1966). *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. NACE.
- Pourbaix, M. (2012). *Lectures on electrochemical corrosion*. Springer Science & Business Media.

- Rajan, S. T., Subramanian, B., & Arockiarajan, A. (2022). A comprehensive review on biocompatible thin films for biomedical application. *Ceramics International*, 48(4), 4377-4400.
- Say, Y., Kanca, M. S., & Kök, M. (2023). Silver and Copper Coating Effects on Surface Morphology, Crystal Structure and Corrosion Behavior of NiTiNol Shape Memory Alloy Plate. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 1-10.
- Shabalovskaya, S. A., Tian, H., Anderegg, J. W., Schryvers, D. U., Carroll, W. U., & Van Humbeeck, J. (2009). The influence of surface oxides on the distribution and release of nickel from Nitinol wires. *Biomaterials*, 30(4), 468-477.
- Shahrabi, T., Sanjabi, S., Saebnoori, E., & Barber, Z. H. (2008). Extremely high pitting resistance of NiTi shape memory alloy thin film in simulated body fluids. *Materials Letters*, 62(17-18), 2791-2794.
- Soltan, A. A., Esen, İ., Kara, S. A., & Ahlatçı, H. (2023). Examination of the Corrosion Behavior of Shape Memory NiTi Material for Biomedical Applications. *Materials*, 16(11), 3951.
- Sun, E. X., Fine, S., & Nowak, W. B. (2002). Electrochemical behavior of nitinol alloy in Ringer's solution. *Journal of materials science: materials in medicine*, 13, 959-964.
- Sun, X. T., Kang, Z. X., Zhang, X. L., Jiang, H. J., Guan, R. F., & Zhang, X. P. (2011). A comparative study on the corrosion behavior of porous and dense NiTi shape memory alloys in NaCl solution. *Electrochimica Acta*, 56(18), 6389-6396.
- Üneri, S., 2011. Korozyon ve Önlenmesi. *Korozyon Derneği*, 3. Baskı, Ankara, Türkiye.
- Verink, E. D. (2011). Simplified procedure for constructing Pourbaix diagrams. *Uhlig's corrosion handbook*, 7, 111-124.
- Wever, D. J., Veldhuizen, A. G., De Vries, J., Busscher, H. J., Uges, D. R. A., & Van Horn, J. R. (1998). Electrochemical and surface characterization of a nickel–titanium alloy. *Biomaterials*, 19(7-9), 761-769.
- Wang, M., Yang, C., Yang, Z., & Tian, Y. (2023). The effects of carbon ion implantation on wettability, abrasion, thermal and anti-corrosion stabilities of laser ablated super-hydrophobic Nitinol surface. *Journal of Materials Research and Technology*.
- YAN, X. J., YANG, D. Z., & LIU, X. P. (2006). Electrochemical behavior of YAG laser-welded NiTi shape memory alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16(3), 572-576.



ÖZGEÇMİŞ

Büşra DAĞ, ilk ve ortaöğretimini Ankara’da tamamladı.

