

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI**

**ŞEKİL HAFIZALI NİTİNOL MALZEMELERİN
BİYOMEDİKAL UYGULAMALARDA YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GİZEM ÖNAY

DENİZLİ, KASIM - 2024

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI**



**ŞEKİL HAFIZALI NİTİNOL MALZEMELERİN
BİYOMEDİKAL UYGULAMALARDA YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GİZEM ÖNAY

DENİZLİ, KASIM - 2024

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 2022FEBE061 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

GİZEM ÖNAY

ÖZET

ŞEKİL HAFIZALI NİTİNOL MALZEMELERİN BİYOMEDİKAL UYGULAMALARDA YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ YÜKSEK LİSANS TEZİ

GİZEM ÖNAY

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. CEM GÖK)
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. SİNAN AKSÖZ)
DENİZLİ, KASIM - 2024

Şekil hafızalı alaşımlar arasında yer alan Nitinol, şekil hafıza etkisi ve süperelastiklik gibi dikkat çekici özelliklerinin yanı sıra, yüksek mekanik dayanımı, korozyon direnci ve üstün biyouyumluluğu sayesinde başta biyomedikal uygulamalar olmak üzere birçok mühendislik alanında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Nitinol alaşımlarının biyouyumluluğu, yüzeylerinde oluşan koruyucu pasivasyon tabakasına atfedilmekte olup, bu tabakanın özellikleri alaşımın yüzey kalitesinden doğrudan etkilenmektedir. Yüzey iyileştirme tekniklerinden biri olan elektro-parlatma (EP) prosesi, pasivasyon tabakasının kalınlaştırılarak yüzeyde homojen bir TiO_2 oluşumunun sağlanmasında etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada, Nitinol yüzeylerinin elektro-parlatma (EP) ve termal pasivasyon işlemleri sonrası yüzey özellikleri, üç farklı elektrolit çözeltisi (K_1 , K_2 ve K_3) kullanılarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Çalışmada kullanılan elektrolit çözeltileri; K_1 (sülfürik asit, metanol ve glikol), K_2 (sülfürik asit, hidroklorik asit ve distile su) ve K_3 (hidrojen peroksit, hidroklorik asit ve distile su) olup, bu çözeltilerin elektro-parlatma etkileri yüzey pürüzlülüğü, kimyasal bileşim ve biyouyumluluk açısından değerlendirilmiştir. Deneysel yöntemler, pürüzsüz bir yüzey elde etmek ve nikel salınımını en aza indirmek amacıyla optimize edilmiştir.

Yüzey morfolojisinin analizi FESEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) ile gerçekleştirilmiş, EP işlemi sonrası yüzeyde TiO_2 oluşumuna işaret eden bir oksijen artışı tespit edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü analizleri, AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ile gerçekleştirilmiş ve K_3 elektroliti ile 4,8 V optimum voltajında 66 nm yüzey pürüzlülüğü değeri elde edilmiştir. Ayrıca, ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi) kullanılarak yapılan nikel salınım testleri, EP ve termal pasivasyon işlemleri sonrası tüm elektrolit çözeltilerinin nikel salınımını önlediğini ortaya koymuş; K_3 elektroliti ile işlenen numunelerin literatürdeki diğer çalışmalara kıyasla üstün sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma, Nitinol yüzey işlemlerinin optimize edilmesi yoluyla biyouyumluluk ve yüzey özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik önemli bulgular sunmuş; biyomalzeme alanında Nitinol'ün geliştirilmesine katkı sağlayacak özgün önerilerde bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: Şekil hafızalı alaşımlar, NiTi, Nikel-Titanyum, Nitinol alaşımları, Elektro-parlatma, EP prosesi, Pasivasyon, TiO_2 filmi,

ABSTRACT

INVESTIGATION OF SURFACE PROPERTIES OF SHAPE MEMORY NITINOL MATERIALS IN BIOMEDICAL APPLICATIONS

MSC THESIS

GIZEM ÖNAY

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF METALLURGICAL AND MATERIALS
ENGINEERING

(SUPERVISOR:PROF. DR. CEM GÖK)

(CO-SUPERVISOR:PROF. DR. SİNAN AKSÖZ)

DENİZLİ, NOVEMBER 2024

Nitinol, categorized as a shape memory alloy, has gained widespread application in various engineering fields, particularly in biomedical applications, due to its remarkable properties such as shape memory effect, superelasticity, high mechanical strength, corrosion resistance, and excellent biocompatibility. The biocompatibility of Nitinol alloys is attributed to the protective passive layer formed on their surfaces, and the quality of this passive layer is directly influenced by the surface characteristics of the alloy. Electro-polishing (EP), one of the surface improvement techniques, has emerged as an effective method to enhance the passive layer by increasing its thickness and ensuring the formation of a homogeneous TiO₂ layer.

In this study, the surface characteristics of Nitinol after electro-polishing (EP) and thermal passivation treatments were comprehensively investigated using three different electrolyte solutions (K₁, K₂, and K₃). The electrolyte solutions used in the study were K₁ (sulfuric acid, methanol, and glycol), K₂ (sulfuric acid, hydrochloric acid, and distilled water), and K₃ (hydrogen peroxide, hydrochloric acid, and distilled water). The effects of these electrolytes on electro-polishing were evaluated in terms of surface roughness, chemical composition, and biocompatibility. The experimental methods were optimized to achieve a smooth surface and minimize nickel ion release.

Surface morphology analysis was performed using FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope), which revealed an increase in oxygen content indicative of TiO₂ layer formation after EP. Surface roughness measurements were carried out using AFM (Atomic Force Microscopy), with the K₃ electrolyte yielding a surface roughness value of 66 nm at an optimum voltage of 4.8 V. Additionally, nickel ion release tests conducted with ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) demonstrated that all electrolytes effectively prevented nickel release after EP and thermal passivation, with the K₃ electrolyte providing superior results compared to those reported in the literature.

In conclusion, this study presents significant findings on the optimization of Nitinol surface treatments to improve biocompatibility and surface properties, contributing valuable insights and novel recommendations for the advancement of Nitinol in the field of biomaterials.

KEYWORDS: Shape memory alloys, Nickel-Titanium, NiTi, Nitinol alloys, Electropolishing, EP process, Passivation, TiO₂ film,

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	xi
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR	3
2.1 Şekil Hafıza Özelliği ve Martenzitik Faz Dönüşümü	4
2.2 Tek Yönlü Şekil Hafıza Özelliği	7
2.3 Çift Yönlü Şekil Hafıza Özelliği	7
2.4 Süperelastiklik	8
2.5 Şekil Hafıza Özelliği Gösteren Alaşımalar	10
3. NİTİNOL ALAŞIMLARI	11
3.1 Nitinol Alaşımının Faz Diyagramı	12
3.2 Nitinol Alaşımının Kristal Yapısı.....	15
3.3 Nitinol Alaşımının Genel Fiziksel ve Mekanik Özellikleri.....	16
3.4 Nitinol Alaşımının Kullanım Alanları.....	18
3.4.1 Endüstriyel Alandaki Uygulamaları	18
3.4.2 Biyomedikal Alandaki Uygulamaları	23
4. ELEKTRO-PARLATMA	29
4.1 Elektro-Parlatma Teorisi	29
4.2 Elektro-Parlatma İşleme Mekanizması	31
4.3 EP Sürecinde Meydana Gelen Yüzey Olayları	32
4.4 EP İşleminde Gerilim-Akım Yoğunluğu Etkisi	34
4.5 Elektro-Parlatmayı Etkileyen Faktörler.....	36
4.5.1 Sıcaklık	37
4.5.2 Elektrolit Bileşimi.....	38
4.5.3 Elektro-Parlatma Süresi	40

4.5.4	İlk Yüzey Pürüzlülüğü	41
4.5.5	Elektrotlar arası boşluk	42
4.6	Diğer Etkiler	43
4.6.1	Jacquet Teorisi (Direncin etkisi).....	44
4.7	Proses Kontrolü	46
4.8	Kalite Kontrolü.....	46
4.9	Avantaj-Dezavantajları.....	47
5.	PASİVASYON İŞLEMİ.....	51
6.	MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEMLER	54
6.1	Metalografik Numune Hazırlık	55
6.1.1	Kesme İşlemi	55
6.1.2	Mekanik Parlatma İşlemleri.....	56
6.1.1	Ultrasonik Temizleme.....	57
6.1.2	Saklama ve Koruma.....	57
6.2	Elektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması.....	58
6.2.1	K ₁ Elektroliti: Sülfürik Asit – Metanol.....	58
6.2.2	K ₂ Elektroliti: Sülfürik Asit – Hidroklorik Asit.....	59
6.2.3	K ₃ Elektroliti: Hidrojen peroksit – Hidroklorik Asit	59
6.3	Elektro-Parlatma (EP) Sistemi	61
6.3.1	DeneySEL Kurulum	61
6.3.2	Deney Parametrelerinin Belirlenmesi.....	63
6.4	Isıl İşlem ile Termal Pasifleştirme.....	64
6.4.1	Deney Malzemeleri ve Hazırlık	65
6.4.2	İşlem Parametreleri	65
6.4.3	İşlem Adımları	66
6.5	Nikel Salınım Testleri	67
6.5.1	Numune Hazırlığı ve SBF Çözeltisi	67
6.5.2	İnkübasyon ve Numune Alımı.....	68
6.6	Yüzey Analiz Yöntemleri.....	69
6.6.1	Optik Mikroskop (OM).....	69
6.6.2	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işım Spektroskopisi (EDS)	70
6.6.3	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	71
6.6.4	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS)	73

7. PARAMETRELERİN OPTİMİZASYONU	74
7.1 K ₁ Elektroliti ile EP İşlemi	74
7.1.1 Elektrolit Bileşimi;.....	74
7.1.2 Voltaj – Akım Yoğunluğu;	75
7.1.3 Sıcaklık – Süre;.....	76
7.2 K ₂ Elektroliti ile EP İşlemi	77
7.2.1 Elektrolit Bileşimi;.....	77
7.2.2 Voltaj – Akım Yoğunluğu;	78
7.2.3 Sıcaklık – Süre;.....	79
7.3 K ₃ Elektroliti ile EP İşlemi	80
7.3.1 Elektrolit Bileşimi;.....	80
7.3.2 Voltaj – Akım Yoğunluğu;	81
7.3.3 Sıcaklık – Süre;.....	82
8. DENEYSEL SONUÇLAR VE ANALİZLER.....	85
8.1 EP Prosesi ile Elde Edilen Sonuçlar	85
8.1.1 Elektrolitlerin Yüzey Kalitesi Üzerindeki Etkileri	85
8.2 Pasivasyon İşleminin Etkisi.....	89
8.2.1 Termal Pasivasyon Prosesinin Yüzey Özellikleri Üzerindeki Etkileri	90
8.2.2 EP Prosesinin TP Prosesine Etkisi.....	91
8.2.3 Pasivasyon Tabakasının Yüzey Özelliklerine Etkisi	91
8.3 Yüzey Analizleri ve Kimyasal Bileşimi	92
8.3.1 Optik Mikroskop Analizi	92
8.3.2 FESEM Analizi.....	96
8.4 Yüzey Pürüzlülüğü	100
8.4.1 AFM Analizi ile Yüzey Topografisi.....	103
8.5 Nikel Salınımı Analizi.....	106
9. TARTIŞMA	109
9.1 Deneysel Bulguların Literatürle Karşılaştırılması.....	109
9.2 K ₁ , K ₂ ve K ₃ Elektrolitlerinin Performans Analizi	111
9.3 Deneysel Sonuçların Uygulamalar Açısından Değerlendirilmesi....	112
9.4 Çalışmanın Sınırlılıkları ve Gelecek Çalışmalara Öneriler	113
9.5 Literatüre Katkı ve K ₃ Elektrolitinin Yenilikçi Yönü	114
9.6 Biyomedikal Uygulamalar İçin Sonuçların Önemi	115

10.SONUÇ ve ÖNERİLER.....	116
10.1 Çalışmanın Başlıca Bulguları	116
10.2 Öneriler.....	117
10.3 Sonuç	118
11.KAYNAKLAR	119
12.ÖZGEÇMİŞ.....	134

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1. Şekil hafızalı alaşımların; (a) Şekil hafıza etkisi (b) esneklik miktarı	3
Şekil 2. 2. Martenzit dönüşümü; (a) Şekil hafızalı alaşımlar (b) çelik ve alaşımları	4
Şekil 2. 3. SHA alaşımlarda şekil hafıza etkisinin şematik gerilim-gerinim eğrisi	5
Şekil 2. 4. Şekil hafızalı alaşımlarda; şekil hafıza etkisi.....	6
Şekil 2. 5. Tek yönlü şekil hafıza olayı [23]	7
Şekil 2. 6. Çift yönlü şekil hafıza olayı [29]	8
Şekil 2. 7. Şekil hafızalı alaşımlarda süperelastiklik.....	9
Şekil 3. 1. Ti-Ni alaşımı Faz Diyagramı [40]	13
Şekil 3. 2. Ti-52Ni alaşımı için TTT (zaman sıcaklık-dönüşüm) diyagramı [105]	14
Şekil 3. 3. Nitinol alaşımların martenzitik dönüşüm; (a) öncesi, (b) sonrası kristal yapıları.....	15
Şekil 3. 4. Hidrolik boru bağlama bileziği olarak kullanılan Nitinol [44]	18
Şekil 3. 5. Otomatik yağ seviyesi ayarlama parçasının kullanıldığı dişli kutusu [45]	19
Şekil 3. 6. Otomatik yağ seviyesi ayarlama parçası [45]	19
Şekil 3. 7. Nitinol film kullanımı ile oluşturulan mikro valf	20
Şekil 3. 8. Heykeltraş Olivier Deschamps tarafından yapılan kadın ve bebek figürü	21
Şekil 3. 9. NiTi alaşımların hareketlendirici olarak kullanıldığı mikro robot [47]	21
Şekil 3. 10. NiTi yayların kullanıldığı altı bacaklı robotik yengeç [5]	22
Şekil 3. 11. NiTi teller kullanılarak tasarlanan Squito robot böcek [47]	23
Şekil 3. 12. (a) NiTi telin dişlere uygulanmadan önceki hali ve (b) NiTi telin gerdirme anahtarları ile birlikte ortodontik tedavilerde [51].....	23
Şekil 3. 13. a) Nitinol damak açıcı ve b) Nitinol ortodontik distrakter [52]	24
Şekil 3. 14. a) NiTi diş frezi ve b) NiTi düzeltici [53].....	24
Şekil 3. 15. Şekil hafızalı alaşım ortopedik zımba.....	25

Şekil 3. 16. Şekil hafızalı alaşımdan imal edilmiş eksternal.....	26
Şekil 3. 17. Safra kanalı ve böbrek taşlarını çıkarmakta kullanılan şekil hafızalı alaşımdan imal edilmiş cihaz [55].....	26
Şekil 3. 18. Nitinol stent ve damar içi uygulanması [49].....	27
Şekil 3. 19. Şekil 16: a) Üretral stentin görünümü ve b) üretral stentin uygulanma şematığı [50].....	27
Şekil 3. 20. Morphix dikiş kancası [66]	28
Şekil 3. 21. Elektro-parlatma deney sisteminin şeması [84].....	31
Şekil 3. 22. Elektro-parlatmada adsorbat alıcı modelinin şematik gösterimi [93]	33
Şekil 4. 1. Metal elektro-parlatma işleminde akım/gerilim ilişkisini gösteren genel polarizasyon eğrisi.....	35
Şekil 4. 2. Pürüzlü bir anot yüzeyindeki iyonik konsantrasyon gradyanının şematik gösterimi	44
Şekil 4. 3. Viskoz film teorisinin şematik diyagramı.....	45
Şekil 6. 1. Yapılan çalışmanın akış diyagramı	54
Şekil 6. 2. SV-3240 model Thetar Fiber tel erozyon kesme makinesi.....	56
Şekil 6. 3. Çalışmada kullanılan cihazla; (a) bakalit cihazı, (b) otomatik parlatma cihazı, (c) ultrasonik banyo	57
Şekil 6. 4. Çalışma süresince kullanılan numuneler; (a) ve (c) %55,97 Ni- nitinol, (b) 304 paslanmaz çelik (katot).....	57
Şekil 6. 5. Elektro-parlatma prosesi şematik kurulumu	62
Şekil 6. 6. Nitinol plakalara termal pasivasyon işlemi için kullanılan Thermnevo kül fırını.....	65
Şekil 6. 7. İnkübatöre yerleştirilmiş numune örnekleri.....	69
Şekil 6. 8. Çalışmada kullanılan Optik Mikroskop	70
Şekil 6. 9. Pamukkale Üniversitesi İLTAM'daki FESEM cihazı.....	71
Şekil 6. 10. Çalışmada kullanılan NaoAFM cihazı.....	72
Şekil 6. 11. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometre (ICP-MS) cihazı	73
Şekil 7. 1. Etilen glikol ($C_2H_4(OH)_2$) ve metanol (CH_3OH) konsantrasyonlarının yüzey varyansı üzerindeki etkisi.	74
Şekil 7. 2 (a) Farklı metanol (CH_3OH) konsantrasyonlarında akım yoğunluğu değişimi, (b) Farklı metanol konsantrasyonlarının voltaj ile ilişkili akım yoğunluğu üzerindeki etkisi.	75

Şekil 7. 3. K ₁ elektroliti ile yapılan EP prosesinde; (a) Sıcaklık ve süre ilişkisi ile (b) Sıcaklık ve yüzey pürüzlülüğü ilişkisi.....	76
Şekil 7. 4. Hidroklorik asit (HCl) ve Su (H ₂ O) konsantrasyonlarının yüzey varyansı üzerindeki etkisi.....	77
Şekil 7. 5. Farklı HCl konsantrasyonlarında; (a) akım yoğunluğu değişimi, (b) voltaj ile ilişkili akım yoğunluğu üzerindeki etkisi.....	78
Şekil 7. 6. K ₂ elektroliti ile yapılan EP prosesinde; (a) Sıcaklık ve süre ilişkisi ile (b) Sıcaklık ve yüzey pürüzlülüğü ilişkisi.....	79
Şekil 7. 7 Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂) ve distile su (H ₂ O), konsantrasyonlarının yüzey varyansı üzerindeki etkisi.	80
Şekil 7. 8. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında; (a) akım yoğunluğu değişimi, (b) voltaj ile ilişkili akım yoğunluğu üzerindeki etkisi.....	81
Şekil 7. 9. K ₃ elektroliti ile yapılan EP prosesinde; (a) Sıcaklık ve süre ilişkisi ile (b) Sıcaklık ve yüzey pürüzlülüğü ilişkisi.....	82
Şekil 7. 10. K ₃ elektroliti ile yapılan EP prosesinde; (a) Sıcaklık ile akım yoğunluğu ve (b) sıcaklık ile voltaj ilişkisi	83
Şekil 7. 11. K ₃ elektroliti ile gerçekleştirilen EP proses süresi; (a) akım yoğunluğu ile (b) yüzey pürüzlülüğüne etkisi.....	84
Şekil 8. 1. EP prosesinde kullanılan elektrolitlerin işleme süresindeki değişime göre işleme karakteristiği	85
Şekil 8. 2. (a) işlenmemiş (ham), (b) K ₁ (c) K ₂ , (d) K ₃ elektroliti ile elektro- parlatılmış; nitinol numunelerin, 100 X büyütmede Optik mikrografları.....	87
Şekil 8. 3. Elektro-parlatılmış nitinol numunesinin SEM mikrografları; (a) K ₁ elektroliti ile, (b) K ₂ elektroliti ile ve (c) K ₃ elektroliti ile.....	88
Şekil 8. 4 K ₁ elektroliti ile elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemi yapılmış nitinol yüzeyi optik mikrografları	93
Şekil 8. 5 K ₂ elektroliti ile elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemi yapılmış nitinol yüzeyi optik mikrografları	94
Şekil 8. 6 K ₃ elektroliti ile elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemi yapılmış nitinol yüzeyi optik mikrografları	95
Şekil 8. 7. İşlemsiz (ham) Nitinol numunenin FESEM analizi.....	96
Şekil 8. 8. İşlem görmemiş (ham) Nitinol yüzeyinin FESEM çizgi tarama analizi	97

Şekil 8. 9. K ₃ elektroliti ile EP işlemi uygulanmış ve 580°C’de termal pasifleştirilmiş Nitinol numunenin FESEM analizi	98
Şekil 8. 10. K ₃ elektroliti ile EP işlemi uygulanmış ve 580°C’de termal pasifleştirilmiş Nitinol numunenin FESEM çizgi tarama analizi...	98
Şekil 8. 11. İşlemsiz (Ham) Nitinol ve K ₃ elektroliti ile EP ve TP işlemi uygulanmış Nitinol yüzeylerinin karşılaştırmalı element dağılımı grafiği	99
Şekil 8. 12 %55,7 Ni içeriğine sahip nitinol numunelerinin, uygulanan işlemler sonrası ortalama yüzey pürüzlülükleri grafiği.....	101
Şekil 8. 13 Nitinol numunelerin AFM topografisi; (a) işlenmemiş (ham), (b) MP prosesi uygulanmış.....	103
Şekil 8. 14 (a) K ₁ ve (b) K ₂ elektrolitleri ile EP prosesi uygulanmış Nitinol yüzeylerin AFM topografisi	104
Şekil 8. 15 (a) K ₃ elektroliti ile EP prosesi uygulanmış ve sonrasında (b) termal pasifleştirilmiş Nitinol yüzeylerin AFM topografisi.....	105
Şekil 8. 16 Uygulanan farklı elektrolitlerle işlem görmüş Nitinol alaşımlarının SBF ortamında zamanla nikel salınım grafiği.....	107

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2. 1. Bilinen şekil hafızalı alaşımların bileşimi, martenzitik dönüşüm sıcaklıkları ve sıcaklık histerezisleri [36].....	10
Tablo 3. 1. Nitinol şekil hafızalı alaşımın genel fiziksel ve mekanik özellikleri	17
Tablo 6. 1. Aksöz ARGE Mühendislik tarafından temin edilen Nitinol levhanın kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	55
Tablo 6. 2. K ₁ elektrolit çözeltisi için EP parametreleri	64
Tablo 6. 3. K ₂ elektrolit çözeltisi için EP parametreleri	64
Tablo 6. 4. K ₃ elektrolit çözeltisi için EP parametreleri	64
Tablo 6. 5. Simüle Edilmiş Vücut Sıvısı (SBF) çözeltisi bileşenleri [154]	67
Tablo 8. 1. K ₁ , K ₂ ve K ₃ elektrolitlerinin optimum parametrelerde yüzey kalitesi etkileri.....	86
Tablo 8. 2. Elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemleri sonrası nitinol yüzey karakterizasyonu.....	89
Tablo 8. 3. %55,7 Ni içeriğine sahip nitinol numunelerinin, uygulanan işlemler sonrası yüzey pürüzlülükleri	100
Tablo 8. 4. Uygulanan prosesler sonrası Nitinol alaşımların SBF sıvıda nikel salınımı sonuçları	106

SEMBOL LİSTESİ

$(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$:	Tris (Hidroksimetil) Aminometan
Af	:	Östenit Bitiş
AFM	:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ag	:	Gümüş
Al	:	Alüminyum
As	:	Östenit Başlangıç
Au	:	Altın
C°	:	Santigrat derece
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$:	Glikolik Asit
CaCl_2	:	Kalsiyum Klorür
Cd	:	Kadmiyum
CH_3OH	:	Metanol
Cu	:	Bakır
D₀	:	Üstel Ön Faktör
DC	:	Doğru Akım
EDX	:	Enerji Dispersive X-ışın Spektroskopi
EP	:	Elektro-parlatma
F	:	Faraday Sabiti
Fe	:	Demir
FESEM	:	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
GPa	:	Gigapascal
H_2O_2	:	Hidrojen Peroksit
H_2SO_4	:	Sülfürik Asit
HCl	:	Hidroklorik Asit
HClO_4	:	Perklorik asit
I	:	Akım
ICP-MS	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:	Potasyum Fosfat
KCl	:	Potasyum Klorür
kHz	:	Kilohertz
kJ	:	Kilojoule
M	:	Atomik Kütle
mA/cm^2	:	Akım Yoğunluğu
MEMS	:	Mikro-Elektro-Mekanik Sistemler
Mf	:	Martenzit Bitiş
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	Magnezyum Klorür
Mn	:	Manganez
MP	:	Mekanik Parlatma
MPa	:	Megapascal
Ms	:	Martenzit Başlangıç
n	:	Atom Değeri

N	:	Azot
Na₂SO₄	:	Sodyum Sülfat
NaCl	:	Sodyum Klorür
NaHCO₃	:	Sodyum Bikarbonat
Ni	:	Nikel
NiTINOL	:	Nikel-Titanyum (Naval Ordnance Laboratory)
nm	:	Nanometre
O	:	Oksijen
OM	:	Optik Mikroskop
Pd	:	Paladyum
ppb	:	Milyar Parça Başına Düşen Gaz Parçaları
Pt	:	Platin
Q_a	:	Difüzyon İçin Aktivasyon Enerjisi
R	:	Gaz Sabiti
Ra	:	Yüzey Pürüzlülüğü
SBF	:	Simüle Edilmiş Vücut Sıvısı
SE	:	Süperelastiklik
SHA	:	Şekil Hafızalı Alaşımlar
SHE	:	Şekil Hafıza Etkisi
Si	:	Silisyum
SiC	:	Silisyum Karbür
Sn	:	Kalay
T	:	Sıcaklık
t	:	Süre
Ti	:	Titanyum
TiO₂	:	Titanyum dioksit
TP	:	Termal Pasivasyon
TTT	:	Zaman-Sıcaklık-Dönüşüm
V	:	Voltaj
Zn	:	Çinko
β	:	Beta
μ	:	Mikron
Ω	:	Ohm

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, Nitinol alaşımının yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla elektro-parlatma (EP) ve termal pasifleştirme (TP) işlemleri incelenmiştir. K₁, K₂ ve K₃ elektrolit çözeltilerinin yüzey pürüzlülüğü, nikel salınımı ve morfoloji üzerindeki etkileri analiz edilmiş, literatüre yeni kazandırılan K₃ elektrolitinin üstün performansı vurgulanmıştır. K₃'ün özellikle biyouyumluluk ve nikel salınımı açısından en olumlu sonuçları sunduğu belirlenmiş ve biyomedikal ile endüstriyel uygulamalar için güçlü bir aday olduğu öne sürülmüştür.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde ve yürütülmesinde oldukça önemli katkıları olan değerli danışman hocalarım, Prof. Dr. Cem GÖK ve Prof. Dr. Sinan AKSÖZ'e emeklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma süresince sağladıkları yardımlar için, Prof. Dr. Yusuf ÖZCAN, Doc. Dr. Volkan ONAR, Araş. Gör. Hasan TÜRKMEN, Araş. Gör. Dr. Bayram YILDIZ hocalarım ve arkadaşlarım; Ruçhan YILDIZ, Buğra SÖKMEN ve Funda ÇAKMAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, çalışmada Atomic Force Mikroskobu (AFM) ölçümleri için Kimya Bölümü laboratuvarından yararlanma imkanı sundukları ve cihaz kullanımında sağladıkları destekten dolayı, Prof. Dr. Metin Ak ve Doç. Dr. Rukiye Ayrancı hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Nitinol numunelerin teminindeki desteklerinden dolayı AKSÖZ ARGE Mühendislik firmasına teşekkür ederim. Ürünlerin ücretsiz temini, araştırmamda önemli ilerlemeler sağlamıştır.

Tez çalışmasının her aşamasında, bana güç veren, inanç aşılayan ve sevgisiyle yanımda olan başta kıymetli anneannem ve sevgili annem olmak üzere tüm aileme en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Hayatım boyunca beni sabırla destekleyen ailemin varlığı, en zorlu anlarda bile ilerlemem için bir ışık oldu.

Özellikle, bu süreçte en büyük minnettarlığımı, her anımda yanımda olan ve sevgisiyle hayatıma anlam katan eşime borçluyum. Onun varlığı, bu akademik yolculuğu yalnızca daha kolay değil, aynı zamanda daha anlamlı ve özel bir deneyime dönüştürdü. Hayallerime ulaşmamda bana duyduğu inanç, en büyük motivasyon kaynağım oldu. Bu çalışmayı, bana inanan ve her zaman yanımda olan eşime ithaf etmekten büyük mutluluk duyuyorum.

1. GİRİŞ

Minyatürleştirilmiş bileşenlere yönelik artan gereksinimler nedeniyle üretim alanlarında akıllı malzemeler geliştirilmekte ve üzerinde çalışılmaktadır. Akıllı malzeme, sıcaklık, pH, gerilim, elektrik akımı ve nem gibi belirli koşullara göre değişen özelliklere sahip malzemelerdir. Geliştirilen akıllı malzemeler arasında piezoelektrik malzemeler, pH'a duyarlı polimerler ve şekil hafızalı alaşımlar bulunmaktadır. [1,2]

Bu akıllı malzemelerden biri olan şekil hafızalı alaşım (SHA), aktif olarak araştırılan, şekil hafıza etkisi (SHE) adı verilen özel bir özelliğe sahiptir. SHE, alaşıma sıcaklık veya gerilim uygulanması yoluyla deforme olmuş bir alaşımın orijinal durumuna geri kazanılmasını ifade eder [3]. Şekil hafızalı alaşımlar (SHA'lar), tıp, mühendislik ve ileri teknoloji uygulamalarında geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Tıbbi alanda, ortodontik diş telleri, endodontik aletler, damar tıkanıklıklarının ameliyatsız tedavisinde kullanılan stentler ve ortopedik bağlantı elemanları gibi çeşitli cihazlarda yer alır. Bu alaşımlar, biyouyumlulukları ve benzersiz şekil hafızası özellikleri sayesinde, insan vücudunda minimal invaziv prosedürlerle kullanılabilir. Robotik ve aktüatör teknolojilerinde, SHA'lar hareket ve kuvvet kontrolü için kullanılırken, uzay araçlarında, sönümleme elemanlarında ve mikro-elektro-mekanik sistemlerde (MEMS) de uygulama bulur. Özellikle ince film uygulamaları, SHA'ların hassas ve kompakt cihazlarda kullanımını mümkün kılar [4]. Şekil hafızalı alaşımlar arasında en yaygın olanı, Nitinol olarak da bilinen eşit atomlu Ni-Ti alaşımlarıdır.

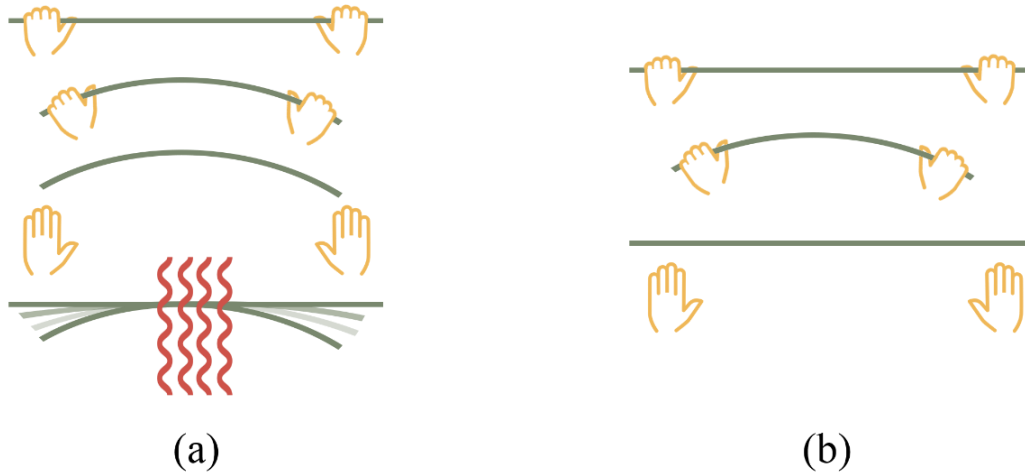
Nitinol alaşımları, şekil hafızası ve süper elastik özelliklerinin yanı sıra; yüksek süneklik, düşük yoğunluk, uzun yorulma ömrü, iyi korozyon dayanımı ve iyi biyouyumluluk gibi fiziksel ve fonksiyonel özelliklere sahiptir [5,6]. Paslanmaz çeliğe kıyasla 10 kat daha iyi bir esnekliğe sahip olması nedeniyle, damarların geleneksel paslanmaz çelik stentlerin çökmesine neden olabilecek dış basınca maruz kalabileceği karotis ve femoral arterler gibi bazı yapay stent uygulamalarında kullanımı daha uygun ve güvenlidir [7]. Ek olarak NiTi SHA, kemiğine (%2) benzer şekilde %8'e kadar yüksek bir geri kazanılabilir gerilime sahiptir ve elastik modülü, ısıl işleme 48 GPa'ya

kadar düşecek şekilde değiştirilebilmektedir [8]. Tüm bu avantajlara rağmen, Nitinol'un yüksek Ni içeriği (~%50) sağlık açısından büyük bir endişe kaynağıdır [9-11]. Çünkü; Nikel elementi tek başına vücuda salınımında zararlı ve kanserojendir; Ni ile ilişkili toksisite, karsinojenisite ve alerjik tehlikeler bildirilmiştir [12,13]. Ancak nikel elementi titanyum ile alaşım yaptığında ve titanyum oksijen için yüksek afine olduğundan alaşımının yüzeyinde TiO₂ pasivasyon film tabakası oluşmaktadır [14]. Bu ince tabaka hem Ni⁺² iyonunun vücuda salınımını ihmal edilebilir düzeyde tutmakta hem de nitinolün vücut sıvısı ile reaksiyonunu engelleyerek korozyonu önlemektedir. Metallerin korozyon direnci, koruyucu oksit filmlere dayandığından yüzey oksit film oluşumu, NiTi korozyon performansı için büyük önem arz etmektedir. Herhangi bir önlem alınmadığında malzeme yüzeyinden seçici olarak çıkarılan nikel ile kirlilik, çatlak ve oyuk oluşumları gibi yüzey kusurları korozyon oluşumunu desteklemektedir [15]. Bu sebep ile, yüzeyi Ni iyonlarından arındırmak, pürüzsüz, hatasız bir yüzey oluşturmak ve koruyucu bir TiO₂ tabakasının oluşumunu sağlamak büyük önem taşımaktadır [16]. Yapılan literatür taraması sonucu kimyasal veya elektrokimyasal yöntemler gibi yüzey iyileştirme tekniklerinden faydalanarak alaşım yüzeyinin seçici olarak ayarlanması, bunun sonucunda korozyon direncinin iyileştirilmesi ve nikel salınımının önüne geçilebileceği saptanmıştır [17].

Yapılan çalışmanın amacı, literatür de var olan yüzey iyileştirme tekniklerinden biri olan elektro-parlatma yöntemi (EP) ile %55,9 Ni-Nitinol yüzeyini iyileştirmek ve bu sayede nikel salınımını en aza indirmek için yüzeyde homojen bir TiO₂ katmanının oluşumunu sağlamaktır. Elektro-parlatma işlemi her alaşım için farklı bir prosedür gerektirdiğinden bu çalışmada, Nitinol alaşımı için en uygun EP işleme koşulunu bulmak amacıyla, alaşım üzerinde çeşitli işleme koşulları altında bir elektro-parlatma işlemi gerçekleştirilmiş ve işleme sonuçları her işleme koşuluna göre analiz edilmiştir. EP işlemi öncesi ve sonrası yüzey pasifleştirme işlemlerine de tabi tutulan Nitinol alaşımların, yüzey morfolojisi, kimyasal bileşimi, element halleri ve elemental derinlik profilleri dahil olmak üzere titanya filminin mikro yapısı, taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile belirlenmiştir. Nikel baskılama derecesi, simüle edilmiş vücut sıvısına (SBF) daldırma testleri aracılığıyla in vitro olarak araştırılmış; mekanik özellikler ve deformasyon davranışı, indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile incelenmiştir.

2. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR

Şekil hafızalı alaşımlar (SHA), şekil hafıza etkisi (SHE) ve süperelastiklik (SE) gibi martenzitik dönüşüm ve tersine dönüşümün gerçekleştiği malzemelerdir. Bu yenilikçi alaşımlar, kristal yapılarında gerçekleşen martenzit ve östenit faz dönüşümleri sayesinde, dış etkenler sebebiyle bozulan şekil ve boyutlarına, uygun bir ısıl işlem prosedürleriyle orijinal hallerine geri getirebilmektedirler. Yüksek sıcaklıklarda östenit fazında bulunan malzeme, düşük sıcaklıklarda martenzit fazına geçer ve bu durumda uygulanan mekanik kuvvetlerle deformasyona uğrar. Isıtma işlemi tekrar uygulandığında, malzeme östenit fazına geri döner ve orijinal şekline kavuşur. Yalnızca ısıtma ile eski formuna dönebilen şekil hafızalı alaşımlar "tek yönlü" şekil hafızalı malzemeler olarak adlandırılırken hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda farklı şekillerine dönüşebilme kapasitesine sahip olanlar "çift yönlü" şekil hafızalı malzemeler olarak bilinir [18].



Şekil 2. 1. Şekil hafızalı alaşımların; (a) Şekil hafıza etkisi (b) esneklik miktarı [18]

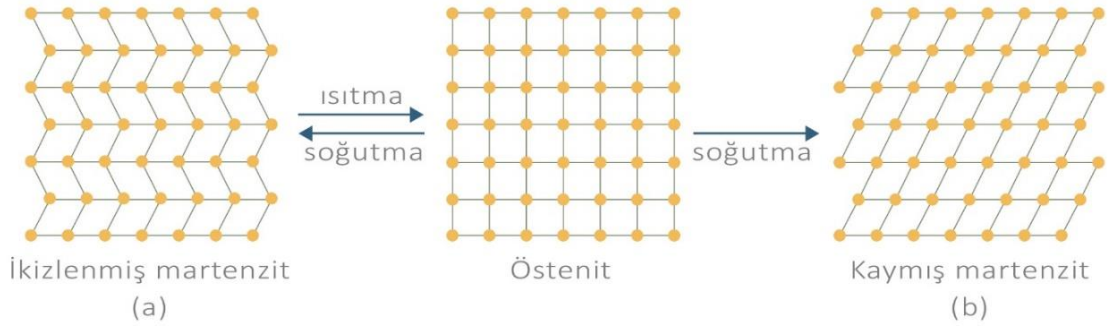
Şekil hafızalı dönüşüm kavramı ilk kez 1932 yılında Chang ve Read tarafından AuCd alaşımlarında anlaşılmıştır [2]. Bu keşfin ardından, 1938 yılında, benzer bir yapısal dönüşümün pirinç malzemedeki de gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu alandaki en önemli gelişmelerden biri, 1951 yılında, AuCd alaşımlı bir çubukta şekil hafızası etkisinin tespit edilmesiyle ortaya çıkmıştır. Bu öncü çalışmalardan bu yana, şekil hafızalı alaşımlar üzerine çok sayıda araştırma yapılmış ve bu malzemelerin çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanımı yaygınlaşmıştır.

Günümüzde SHA'lar, biyomedikal cihazlardan otomotiv sanayisine, havacılık ve uzay mühendisliğinden robotik sistemlere kadar geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Bu malzemelerin olağanüstü özellikleri, mühendislik ve malzeme bilimi alanlarında sürekli olarak araştırılmakta ve geliştirilmektedir.

2.1 Şekil Hafıza Özelliği ve Martenzitik Faz Dönüşümü

Şekil hafızalı alaşımlar, sıcaklık ve gerilimin bir fonksiyonları olarak son derece büyük, %10'a kadar bir geri kazanılabilir gerinim sergilemektedirler. Pek çok heyecan verici ve yenilikçi uygulamada kullanımı bu özellikleri sayesinde. Makroskobik açıdan, şekil hafızalı alaşımların mekanik davranışı iki kategoriye ayrılabilir;

- i. Yükleme ve boşaltma döngüsünden sonra sıcaklık yükseltildiğinde büyük artık gerinimin tamamen geri kazanılabileceği şekil hafıza etkisi,
- ii. Sabit sıcaklıkta yükleme ve boşaltmadan sonra çok büyük bir gerinimin tamamen geri kazanıldığı süperelastisite. Her iki etki de bir martenzit faz dönüşümünün sonucudur.

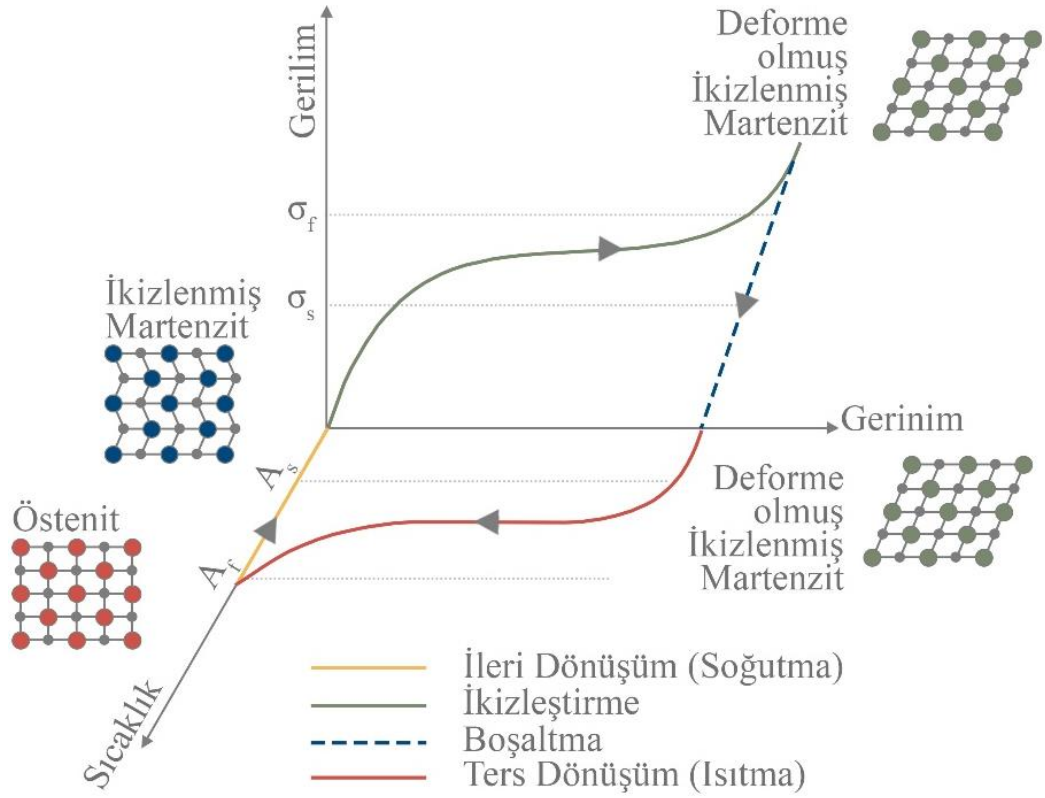


Şekil 2. 2. Martenzit dönüşümü; (a) Şekil hafızalı alaşımlar (b) çelik ve alaşımları [19]

Gerilimsiz bir durumda, yüksek sıcaklıklarda bir şekil hafızalı alaşım malzemesi hacim merkezli kübik kafes yapıda ve ana faz yani östenit fazında bulunur. Malzeme sıcaklığının düşürülmesiyle kristal yapı, martenzit fazına kendi kendine uyum sağlayan bir kristal dönüşümüne uğrar ve yüzey merkezli bir kübik yapı sergiler. Östenitten martenzite gerilimsiz oluşan faz değişikliği, bir dönüşüm gerilmesinin oluşmasını önleyen çoklu martenzitik varyantların ve ikizlerin oluşması nedeniyle “kendi kendine uyumlu” olarak adlandırılır. Malzeme boyunca eşit olarak dağılmış

olan martenzit varyantlarının tümü kristalografik olarak eşdeğerdir ve yalnızca alışkanlık düzleminde farklılık gösterir. [19-21]

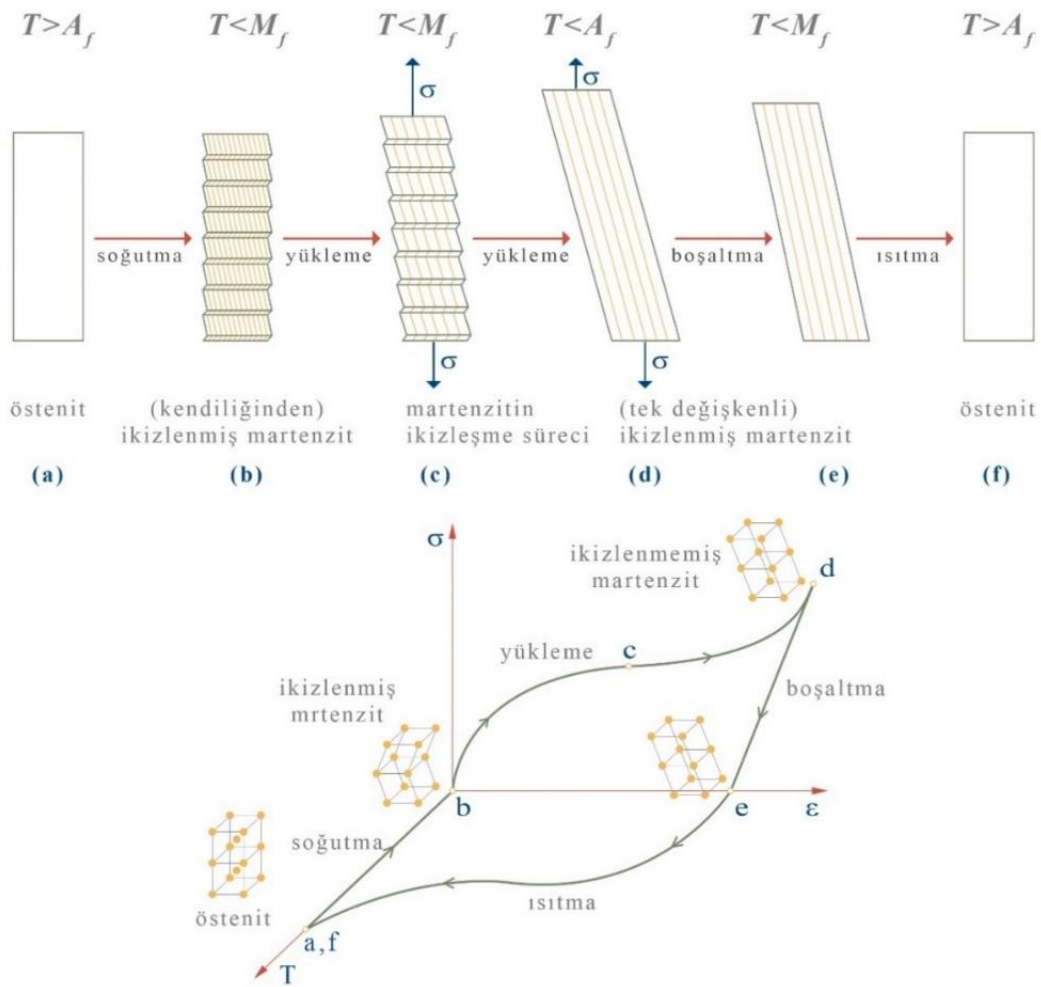
İkizlenme yoluyla kendi kendine uyum süreci, gerilimle birlikte büyük tersinir gerinimler sergilemesine izin verir. Bununla birlikte, paslanmaz çelik gibi sıradan malzemelerde kendi kendine uyum süreci ikizlenme yoluyla değil, kayma adı verilen bir mekanizma ile gerçekleşir [22]. Kayma kalıcı veya geri döndürülemez bir süreç olduğu için bu malzemelerde şekil hafıza etkisi oluşamaz. İkizlenme ve kayma işlemi arasındaki fark Şekil 2. 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 3. SHA alaşımlarda şekil hafıza etkisinin şematik gerilim-gerinim eğrisi [22]

Gerilimsiz bir durumda, bir şekil hafızalı alaşım sırasıyla; M_f (martenzit bitiş), M_s (martenzit başlangıç), A_s (östenit başlangıç) ve A_f (östenit bitiş) olarak belirlenen dört geçiş sıcaklığına sahiptir. Şekil 2. 4(a)'da M_s ve M_f yoluyla gerilimsiz koşullar altında soğutulan, ana fazından oluşan bir martenzit gösterilmiştir. Bu malzemenin birden fazla varyantı ve ikizleri vardır, Şekil 2. 4(b), hepsi kristalografik olarak eşdeğerdir, ancak farklı yönelimlere sahiptir. Bu malzemeye uygulanan yük belirli bir kritik gerilime ulaştığında, martenzit ikiz çiftleri gerilim tercihli ikizlerle "ikizlenmeye" başlar, Şekil 2. 4(c).

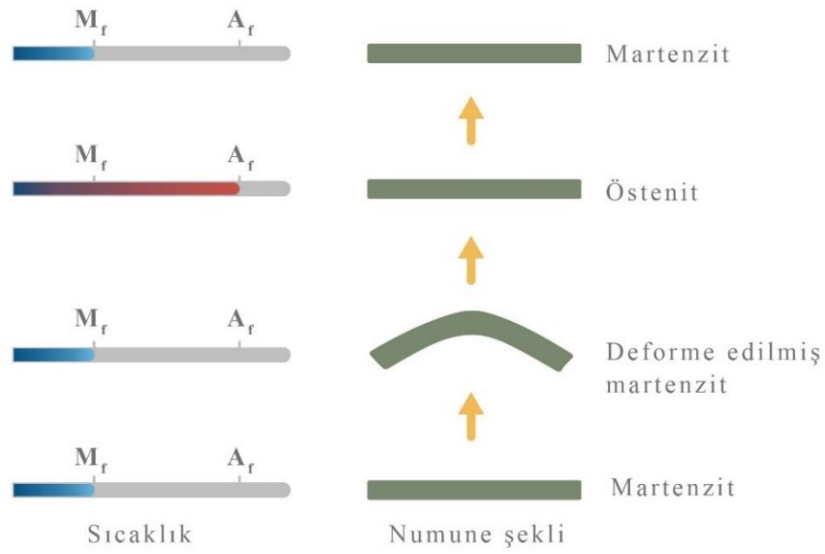
Bu, çoklu martenzit varyantlarının, alışkanlık düzlemlerinin yükleme yönü ile hizalanmasıyla belirlenen tek bir varyanta dönüşmeye başladığı anlamına gelir, Şekil 2. 4(d). Ve yeniden yönlendirme süreci sırasında gerilim, gerinime kıyasla çok az artar. Martenzitin tek varyantı $T < A_s$ 'da termodinamik olarak stabil olduğundan, boşaltma sonrasında birden fazla varyanta dönüşüm olmaz ve yalnızca küçük bir elastik gerinim geri kazanılır ve malzemede büyük bir artık gerinim kalır, Şekil 2. 4(e). İkizlenmiş martenzit malzeme, sadece A_f 'nin üzerinde ısıtılarak tüm kalan gerilimi geri kazanabilir; malzeme daha sonra hiçbir varyantı olmayan ana faza dönüşür ve orijinal boyutuna ve şekline geri döner, Şekil 2. 4(f), böylece şekil hafızası etkisi yaratılır.



Şekil 2. 4. Şekil hafızalı alaşımlarda; şekil hafıza etkisi [22]

2.2 Tek Yönlü Şekil Hafıza Özelliği

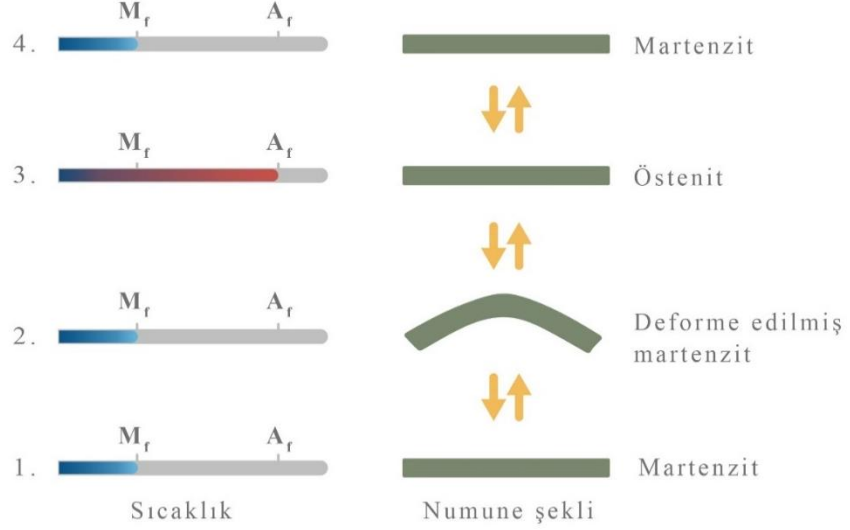
Şekil hafızalı alaşımlar, martenzit bitiş sıcaklığının (M_f) altındaki bir sıcaklıkta ($T < M_f$) deforme edildiklerinde, dış gerilme kaldırıldığında orijinal şekillerine geri dönemezler. Bu durumda, sıcaklık yeniden artırılrsa bile, alaşım deforme olmuş şeklini korur ve orijinal şekline dönemez. Martenzit başlangıç sıcaklığının (M_s) altında yapılan soğutma sırasında, alaşım martenzit fazına geçer, ancak herhangi bir şekil değişikliği gerçekleşmez. Bu tür bir şekil hatırlama mekanizması, tek yönlü şekil hafızası olarak tanımlanır. [23-24]



Şekil 2. 5. Tek yönlü şekil hafıza olayı [23]

2.3 Çift Yönlü Şekil Hafıza Özelliği

Çift yönlü şekil hafıza özelliğine sahip alaşımlarda gözlenen martenzit dönüşümleri uygulanan basınç ve sıcaklığın etkisine bağlı olarak çift yönlülük (tersinirlik) gösterir. Bu tersinirlikten dolayı diğer alaşım sistemlerinden farklı bir mekaniksel davranış sergilemektedir. Bu alaşımlar, östenit bitiş (A_f) sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıkta ve martenzit dönüşüm (M_s) sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta kendilerine hatırlatılan şekillerini hatırlayabilmektedir [27]. Bu nedenle, tekrarlayan ısıtma-soğutma işlemleri süresince bir dış gerilime gerek kalmadan geometrik şekillerini hatırlayabilmektedir [28].



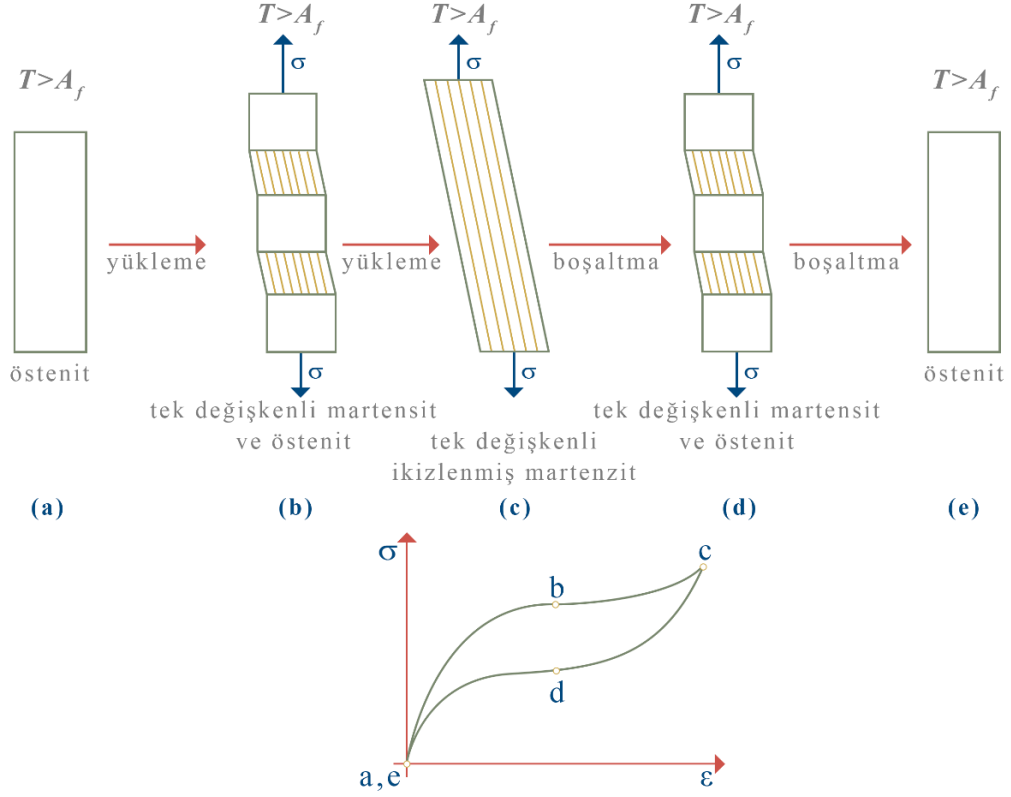
Şekil 2. 6. Çift yönlü şekil hafıza olayı [29]

Martenzit bitiş sıcaklığın altında ($T < M_f$), martenzit fazındaki alaşım, deformasyona uğratıldıktan sonra, uygulanan gerilimin kaldırılmasıyla deforme edilmiş şeklini korur. Östenit bitiş sıcaklığının üzerinde ($T > A_f$) ise östenit fazındaki alaşım deforme olmamış ilk halini alır. Orijinal şeklini alan numune tekrar martenzit bitiş sıcaklığının ($T < M_f$) altındaki bir değere soğutulduğunda deforme edilmiş şeklini kazanırsa, alaşımlardaki bu özelliğe, çift yönlü şekil hafıza olayı denir. [30,31]

2.4 Süperelastiklik

Nitinol alaşımlarında süperelastiklik, malzemenin martenzitik ve östenitik fazlar arasında dönüşüm yaparak büyük elastik deformasyonlara izin verme yeteneğini ifade eder. Bu dönüşüm, yük altında meydana gelir ve yük kaldırıldığında malzemenin orijinal şekline geri dönmesini sağlar. Süperelastik Nitinol, uygulandığında %8'e kadar deformasyon yapabilir ve bu deformasyon tamamen geri dönüşümlüdür. Bu özellik, özellikle tıbbi uygulamalarda kritik öneme sahiptir; örneğin, stentler ve ortodontik teller süperelastik Nitinol alaşımından yapıldığında, damar veya diş yapısına minimal zarar vererek esnek bir şekilde uyum sağlar ve ardından orijinal şekline geri döner. Mühendislik uygulamalarında ise, titreşim sönümleyiciler ve aktüatörler gibi bileşenlerde kullanılır, çünkü süperelastik Nitinol'ün yüksek deformasyon kapasitesi ve geri kazanım kabiliyeti, bu bileşenlerin dayanıklılığını ve performansını artırır.

Süperelastik davranış, malzemenin atomik yapısındaki faz dönüşümlerine dayanır ve bu dönüşümler, sıcaklık ve mekanik yük altında gerçekleşir.



Şekil 2. 7. Şekil hafızalı alaşımlarda süperelastiklik [22]

Süperelastik (psödoelastik) etki, bir SMA malzemesinin tamamen ana fazda olduğu düşünülürse ($T > A_f$ ile), Şekil 2. 7(a) ile açıklanabilir. Alaşıma gerilim uygulandığında, östenitten martenzite kristal faz dönüşümünün indüklenebileceği kritik bir gerilim vardır, Şekil 2. 7(b). Dönüşüm sırasında gerilimin varlığından dolayı, tercihen spesifik martenzit varyantları oluşacaktır ve dönüşümün sonunda gerilim kaynaklı martenzit, ikizlenmemiş martenzitin tek bir varyantından oluşacaktır, Şekil 2. 7(c). Boşaltma sırasında, gerilim yokluğunda martenzitin $T > A_f$ 'deki kararsızlığı nedeniyle östenite ters bir dönüşüm meydana gelir, Şekil 2. 7(e). Boşaltma üzerine yüksek gerilim değerlerinin bu geri kazanımı, sözde esneklik veya süper esneklik olarak bilinen, Şekil 2. 7'deki diyagram olan karakteristik bir histerezis döngüsü verir.

2.5 Şekil Hafıza Özelliği Gösteren Alaşımlar

Chang ve Read tarafından 1932 yılında AuCd alaşımına yapılan bir çalışma şekil hafızalı alaşımlar için bilinen ilk incelemedir. Yapılan çalışmada, alaşımların şekil değişimi döngüsü, metalografik incelemeler sonucu, öz direnç değişimlerine bağlandırarak açıklanmıştır. %46,5-50 Cd oranına sahip Au-Cd alaşımının martenzitik dönüşüm sıcaklığının 30°C ile 100°C arasında olduğu görülmüştür [4,32]. 1938’de ise şekil hafıza özelliği % 37,8-40,6 Zn oranına sahip olan bakır-çinko alaşımlarında görülmüştür. Bunu izleyen yıllarda diğer bakır ve demir alaşımlarında (Cu-Au-Zn, Cu-Al-Ni, Cu-Sn, Cu-Mn, Fe-Mn-Si, Fe-Pt, Fe-Pd) ve 1962 yılında da eş atomik orandaki NiTi alaşımlarında şekil hafıza özelliği tespit edilmiştir [33-35].

Tablo 2. 1. Bilinen şekil hafızalı alaşımların bileşimi, martenzitik dönüşüm sıcaklıkları ve sıcaklık histerezisleri [36]

Alaşım	Bileşim Oranı (%)	Dönüşüm Sıcaklığı M _s (°C)	Histerezis Af-Ms
Ag-Cd	44-49 (Cd)	-190 ile -50 arası	~ 15
Au-Cd	46,5-50 (Cd)	30 ile 100 arası	~ 15
Bakır Esaslı			
Cu-Zn	37,8-40,6 (Zn)	-180 ile -10 arası	~ 10
Cu-Au-Zn	23-28 (Au), 45-47 (Zn)	-140 ile 100 arası	~ 35
Cu-Al-Ni	14 (Al), 3,5 (Ni)	-150 ile 200 arası	~ 35
Cu-Sn	~ 15 (Sn)	-120 ile 30 arası	~ 10
Cu-Mn	5-35 (Cu)	-250 ile 180 arası	~ 25
Nikel Esaslı			
Ni-Ti	49-51 (Ni)	-50 ile 100 arası	~ 30
Ni-Al	36-38 (Al)	-180 ile 100 arası	~ 10
Demir Esaslı			
Fe-Mn-Si	32 (Mn), 6 (Si)	-200 ile 150 arası	~ 100
Fe-Pt	25 (Pt)	~ -130	~ 4
Fe-Pd	30 (Pd)	~ -100	

Günümüzde ticari amaçlarla en fazla kullanılan şekil hafızalı alaşımlar NiTi alaşımları ve bakır esaslı alaşımlarıdır. Nikel esaslı alaşımların bakır esaslı alaşımlara göre daha yüksek oranda şekil hafıza ve süperelastik özellik göstermesinden dolayı NiTi şekil hafızalı alaşımlar dünyada ticari açıdan en fazla ilgi uyandıran malzemelerden olmuştur [4].

3. NİTİNOL ALAŞIMLARI

NiTi alaşımları, iki elementin eşit veya neredeyse eşit atomik oranlara sahip olduğu ikili alaşım sistemlerinin örneklerinden biridir. Bu alaşımlar, intermetalik bileşikler olarak bilinir [38]. İntermetalik bileşikler, iki veya daha fazla metalin belirli oranlarda birleşerek katı fazda oluşan ve başlangıçtaki elementlerinden farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyen yapıdadır [39]. Bu bileşikler, alaşımın özelliklerini optimize etmek amacıyla çeşitli kombinasyonlarda oluşturulabilir ve genellikle üstün mekanik, termal ve elektriksel özellikler sunar. Nitinol, nikel ve titanyum alaşımı olarak bilinen, benzersiz özelliklere sahip bir şekil hafızalı alaşımdır. Bu alaşım, belirli bir sıcaklıkta veya gerilim altında deformasyondan sonra orijinal şekline dönebilme yeteneği ile öne çıkar. Bu özellik, Nitinol'ün martenzitik ve östenitik fazlar arasında dönüşüm yapabilmesinden kaynaklanır. Martenzitik faz, düşük sıcaklık ve gerilim altında bulunurken, östenitik faz, yüksek sıcaklıklarda ve düşük gerilim seviyelerinde karardır. Bu dönüşümler, malzemenin termomekanik özelliklerini kontrol edebilme kapasitesi sağlar ve Nitinol alaşımlarını mühendislik ve tıbbi uygulamalar için ideal kılmaktadır [5].

1962 yılında, Buehler ve arkadaşları, Nikel-Titanyum (NiTi) alaşımlarında şekil hafızası etkisini belirleyerek bu alanda çığır açan bir keşif yapmıştır. Bu keşif ile, şekil hafızalı alaşımların (SHA) gelişimine önemli bir katkı sağlamıştır. 1965 yılında, A.B.D. Deniz Savaş Araçları Laboratuvarı'nda Buehler ve Wiley, nikel ve titanyumdan oluşan alaşımın ilk patentli şekil hafızalı alaşımları (NITINOL) üretmişlerdir. NITINOL, adını Nikel (Nickel) ve Titanyum (Titanium) elementlerinden ve Naval Ordnance Laboratory'den (NOL) almaktadır [37].

Nitinol'ün süperelastik ve şekil hafızalı davranışları, yüksek deformasyon kapasitesine sahip olmasına rağmen, orijinal şekline dönebilme yeteneğini ifade etmektedir. Süperelastiklik, Nitinol'ün %8'e kadar gerilme yapabilmesine ve bu gerilmenin tamamen geri dönüştürülebilmesine olanak tanır. Bu özellik, özellikle tıbbi uygulamalarda kullanılır; örneğin, stentler, ortodontik teller ve kateterler gibi tıbbi cihazlarda Nitinol'ün esnekliği ve biyouyumluluğu önemli avantajlar sunmaktadır. Bununla birlikte, mühendislik uygulamalarında titreşim sönümleyiciler ve hassas aktüatörler olarak kullanılması, Nitinol'ün dayanıklılığını ve performansını arttırmaktadır [36,148]

Nikel-titanyum alaşımları olarak bilinen Nitinol, şekil hafıza ve süperelastik özelliklerinin yanı sıra yüksek mukavemet ve dayanıklılığa sahiptir. Ayrıca mükemmel yorulma direnci, yüksek korozyon dayanımı ve iyi bir biyouyumluluğa sahip olması nedeniyle birçok biyomedikal uygulamada kullanılmaktadır. Nitinol stentler, minimal invaziv cerrahi prosedürlerde kullanılmakta ve damarları açmak için vücut sıcaklığında genişleyebilme özelliğine sahiptirler. Ortodontik uygulamalarda ise, düşük kuvvet uygulayan Nitinol teller, dişlerin yavaşça ve ağrısız bir şekilde hareket etmesine olanak tanır. Endüstriyel uygulamalarda ise, Nitinol'ün süperelastik ve şekil hafızalı özellikleri, aktüatörler ve bağlama elemanları gibi bileşenlerde geniş kullanım alanı bulur. Bu alaşımın termomekanik özellikleri, yüksek dayanıklılık ve uzun ömür sunarak, mühendislik uygulamalarında büyük avantajlar sağlar [149,150].

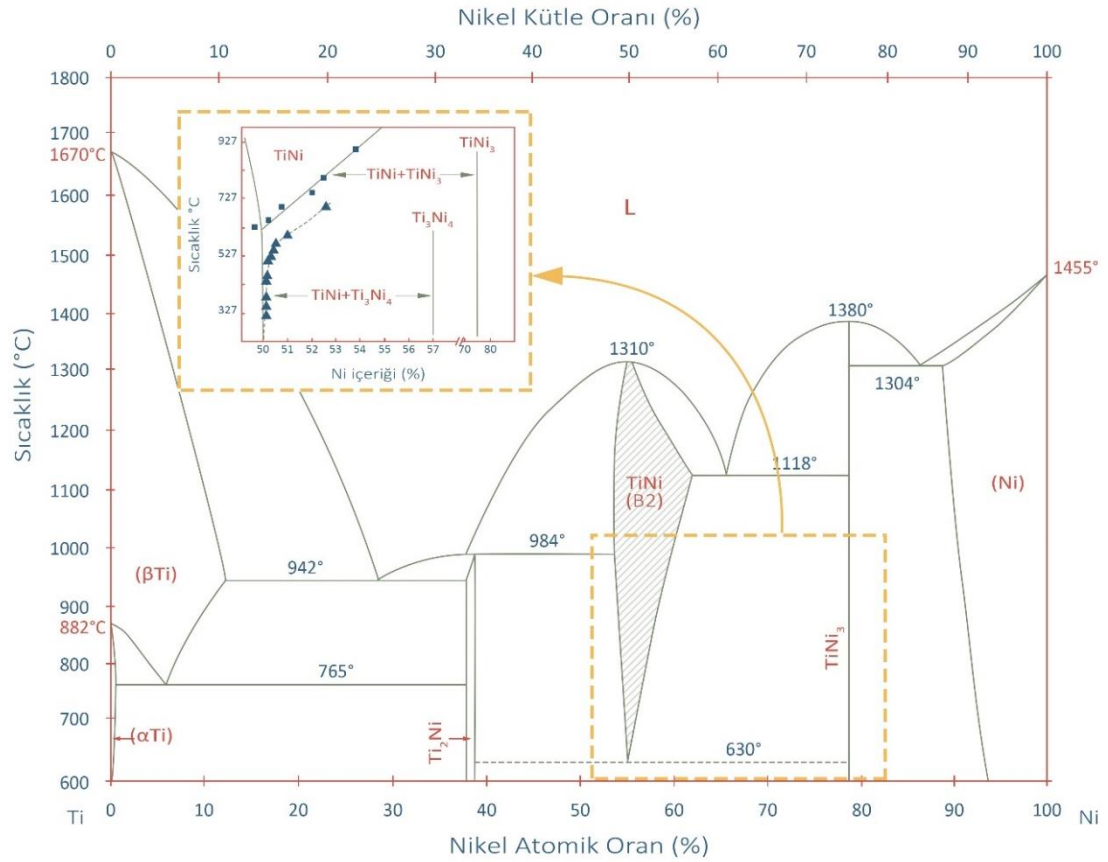
3.1 Nitinol Alaşımının Faz Diyagramı

Nitinol (NiTi) alaşımının faz diyagramı, malzemenin termomekanik özelliklerini anlamak ve çeşitli uygulamalardaki performansını en iyi şekilde optimize edebilmek için hayati bir rol oynar. Bu diyagram, farklı sıcaklık ve nikel atomik oranları altında Nitinol'ün hangi fazda bulunacağını gösterir. Genellikle, Nitinol alaşımları iki ana fazda bulunur: martenzitik ve östenitik fazlar. Faz diyagramının düşük sıcaklık bölgesinde, martenzitik faz (B19') baskındır. Bu faz, Nitinol'ün düşük sıcaklıklarda daha sert ve kırılğan olduğu, ancak aynı zamanda yüksek şekil hafızası özelliği gösterdiği durumdur. Martenzitik fazın dönüşüm sıcaklığı, nikel oranına bağlı olarak değişir. Yüksek nikel içerikleri, dönüşüm sıcaklığını düşürür, bu nedenle Nitinol'ün süperelastik ve şekil hafızalı özelliklerini kullanmak için belirli bir nikel oranı seçimi önemlidir [40].

Nikel-Titanyum alaşımına ait faz diyagramı Şekil 3. 1'de verilmiştir. Diyagram incelendiğinde %50 nikel bölgesinde titanyum ve nikel atomlarından meydana gelen intermetalik NiTi fazının olduğu görülmektedir. Nikelin ergime sıcaklığı 1455°C, titanyumun ise 1670°C iken, eşatomik NiTi fazının ergime sıcaklığı 1310°C'dir. NiTi intermetalik yapısı, 630°C'den itibaren NiTi ara fazını oluşturmaya başlar [4]. Bu fazın içerisinde nikelin çözünürlüğü, yaklaşık 700°C'den itibaren artmaya başlar ve 1183°C'de en yüksek değerine (%55) ulaşır. Şekil hafızalı alaşım olarak bilinen Nitinol, bu intermetalik fazı bünyesinde barındırır [41]. Faz diyagramında 630°C'de

ötektoid bir dönüşüm gözlenmektedir. 1090 °C'de ise B2'den bcc'ye düzenli düzensiz dönüşüm gerçekleşmektedir [40].

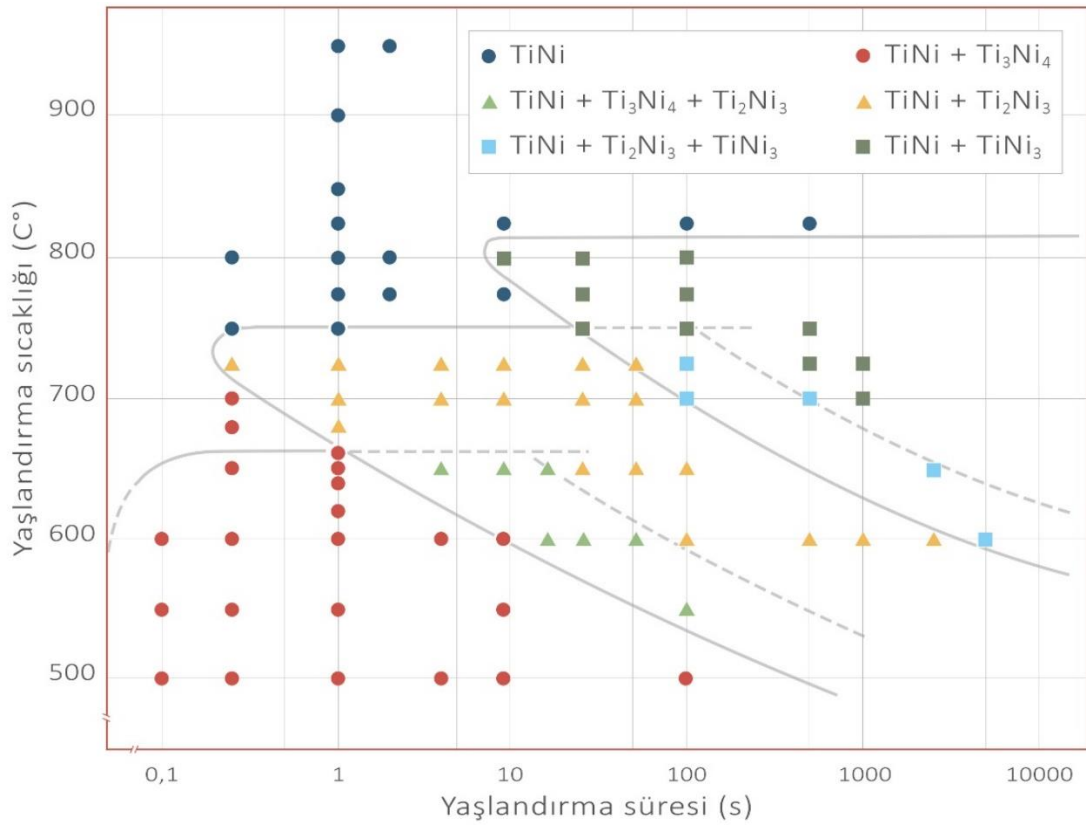
Şekil hafızalı alaşımların çift yönlü şekil hafızası özellikleri, 800 °C ile 900 °C arasında çözeltiye alınan ve ardından 550 °C'nin altında yaşlandırma işlemine tabi tutulan alaşımlarda belirgin hale gelir. Bu süreç sonucunda, matris içerisinde yoğun olarak dağılmış ince Ni₄Ti₃ çökeltileri ortaya çıkar. Bu çökeltiler, alaşımın çift yönlü şekil hafızası göstermesinde kritik bir rol oynar [4]. NiTi ikili faz diyagramında ayrıca kararlı fazlar (NiTi₂, Ni₃Ti) da yer alır. Ancak, bu fazlar şekil hafızası davranışı sergilemezler. Bu fazların oluşumu NiTi matrisinin bileşimini ve dolayısıyla dönüşüm sıcaklığını değiştirir. Düşük sıcaklıklarda Nikelin çözünürlüğü azalır ve bu da matriste ince dağılmış yarı kararlı Ni₄Ti₃ fazının çökmesine neden olur. 300-600 °C'de tavlama işlemi, bu fazların büyümesine ve nihayetinde kararlı Ni₃Ti fazına dönüşmesine yol açar. İnce dağılmış Ni₄Ti₃ çökeltileri, östenit-martenzit dönüşümü üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir [40].



Şekil 3. 1. Ti-Ni alaşımı Faz Diyagramı [40]

Faz diyagramında, nikel-titanyum alaşımında, titanyumca zengin bölge olan ve atomca %49.5-%50 nikel oranına sahip kısımda, çözünürlük yaklaşık aynı oranda dikey olarak devam ettiği için matris içerisinde Ti_2Ni çökeltilerinin oluşumu oldukça düşüktür [4]. Nikel-titanyum faz diyagramının atomca %50-%75 nikel oranına sahip olan bölgesinde yapılan en son deneysel çalışmalar, ısıl işlem sürecinde matrisle uyumlu ince Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluştuğunu göstermiştir [41].

Nishida ve arkadaşlarının elektron mikroskopu ve EDX (enerji dispersive X-ışın spektroskopisi) kullanarak yaptıkları çalışmalarda, üç farklı faz (Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 ve $TiNi_3$) tespit edilmiştir. Bu fazların her biri, kompozisyon, yaşlandırma sıcaklığı ve süreye bağlı olarak EDX ile belirlenmiştir.



Şekil 3. 2. Ti-52Ni alaşımı için TTT (zaman sıcaklık-dönüşüm) diyagramı [105]

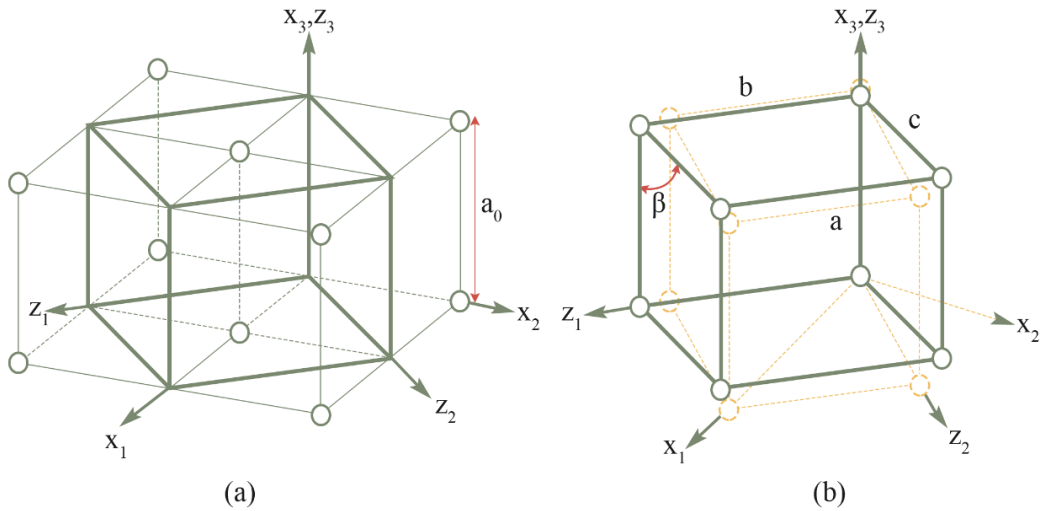
Düşük yaşlandırma sıcaklıkları ve kısa sürelerde Ti_3Ni_4 fazı görülürken, yüksek sıcaklıklar ve uzun yaşlandırma sürelerinde $TiNi_3$ fazı ortaya çıkmıştır. Orta düzeydeki sıcaklık ve zaman aralıklarında ise Ti_2Ni_3 fazı gözlenmiştir. Ayrıca, uzun süreli yaşlandırma işlemlerinde önceden var olan Ti_3Ni_4 fazının matris içinde absorbe edildiği ve Ti_2Ni_3 fazının miktar ve boyutunun arttığı belirlenmiştir. Benzer şekilde, önceden var olan Ti_2Ni_3 fazının uzun süre yaşlandırma ile matris içinde absorbe

edildiği ve $TiNi_3$ fazının miktar ve boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. Ti_3Ni_4 ve Ti_2Ni_3 fazlarının ara fazlar olduğu, yaşlandırma sıcaklığı ve süresinin artması ile $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$ sıralamasıyla difüzyonlu dönüşümlerin gerçekleştiği ve $TiNi_3$ 'ün denge fazı olduğu belirtilmiştir. Bu dönüşümler, Şekil 3.2'de verilen TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) diyagramında özetlenmiştir [40,41].

NiTi ikili sistemindeki dönüşüm sıcaklıkları, Ti/Ni oranına bağlıdır ve %0.1 Nikel atom oranındaki bir artış, dönüşüm sıcaklığında yaklaşık 10 °C'lik bir azalmaya neden olur. Ayrıca, sistemde bulunan Oksijen (O) ve Azot (N) gibi safsızlıklar, $Ti_4Ni_2(O, N)_x$ gibi bileşikler oluşturarak matrisin titanyumca fakirleşmesine ve dolayısıyla sünekliğin azalmasına yol açar. NiTi sistemine Cr, Mn, Fe, V ve Nb gibi elementlerin eklenmesi, martenzit başlangıç sıcaklığını düşürürken, Au, Pt, Pd, Hf ve Zr gibi elementlerin eklenmesi, martenzit başlangıç sıcaklığını artırır. Bu elementler ayrıca dönüşüm histerezisini de etkiler [42].

3.2 Nitinol Alaşımının Kristal Yapısı

Nikel-titanyum şekil hafızalı alaşımının martenzitik faz dönüşümü sırasında kristal yapısı, östenit fazında iken kübik kafes yapısına, martenzit fazında ise monoklinik kafes yapısına sahiptir. Östenit fazında iken kafes parametresi $a_0 = 2.99 \text{ \AA}$ 'dur. Martenzit fazındaki kafes parametreleri ise $a = 2.88 \text{ \AA}$, $b = 4.12 \text{ \AA}$, $c = 4.62 \text{ \AA}$ ve $\beta = 96.8^\circ$ 'dir [43].



Şekil 3.3. Nitinol alaşımların martenzitik dönüşümü; (a) öncesi, (b) sonrası kristal yapıları [43]

Şekil 3. 3'te NiTi şekil hafızalı alaşımın östenit fazındaki birim hücresi ve bu hücrelerin oluşturduğu tetragonal yapı (z_1, z_2, z_3) gösterilmektedir. Östenit birim hücresi, x_1, x_2, x_3 eksenlerine göre tanımlanmıştır. Martenzitik dönüşüm sırasında, bu tetragonal yapı belirli bir birim şekil değiştirme ile Şekil 3.3 (b)'deki monoklinik yapıya dönüşür. Bu dönüşümün çeşitli rotasyonları sonucunda 12 farklı monoklinik birim hücre ortaya çıkar ve bu hücreler, NiTi şekil hafızalı alaşımının martenzit varyantlarını temsil eder.

Martenzitik faz dönüşümünde, kübik kafes yapısından monoklinik kafes yapısına geçiş sırasında belirli koşullar sağlandığında, R-faz olarak adlandırılan rombohedral kafes yapısına sahip geçiş fazı gözlenir. Bu koşullar şunlardır:

- i. Alaşım, soğuk şekil verme sonrasında $400^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ arasında tavlama işlemine tabi tutulursa,
- ii. Alaşımdaki nikel oranının atomca %50.5 ve daha fazla olduğu durumlarda, $900^{\circ}\text{C} - 1050^{\circ}\text{C}$ arasında çözeltiye alma işleminden sonra $400^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ arasında yaşlandırma ısıl işlemi uygulanırsa,
- iii. Döküm sırasında alaşıma, martenzitik dönüşüm sıcaklığını azaltacak üçüncü elementler eklenirse.

R-fazın nikel-titanyum şekil hafızalı alaşımlarda oluşumu, alaşımın sıcaklık histerezisinin $1^{\circ}\text{C} - 3^{\circ}\text{C}$ gibi dar bir aralıkta çevrim yapmasını sağlar. Bu özellik, çok küçük sıcaklık değişikliklerinde ve kısa sürede alaşımın şekil değiştirmesine olanak tanıdığından, endüstriyel kullanım kolaylığı sunar.

3.3 Nitinol Alaşımının Genel Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Nitinol alaşımları, sahip olduğu üstün fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Alaşımın östenit ve martenzit yapıda olma durumuna göre sahip oldukları değerler değişmektedir. Bu özelliklerden bazıları Tablo 3.1'de belirtilmiştir.

NiTi alaşımlarının şekil hafızası ve süperelastik özellikleri, birçok alanda geleneksel olarak kullanılan 300 serisi paslanmaz çeliklerin yerini almasına olanak tanımıştır. Bu alaşımların en belirgin kullanım alanlarından biri, ortodontik

uygulamalarda diş telleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Geleneksel olarak paslanmaz çelikten üretilen diş tellerinin yerini, nikel-titanyum şekil hafızalı alaşımlardan üretilen teller tamamen almıştır. NiTi alaşımlarının geri dönüşümlü uzaması, 300 serisi paslanmaz çeliklerden yaklaşık on kat daha fazladır. Ayrıca, NiTi alaşımlarının yoğunluğu, paslanmaz çeliklerin yoğunluğundan daha düşüktür. Östenit fazında iken, bu alaşımların elastisite modülü martenzit fazındaki elastisite modülünden yaklaşık dört kat daha büyüktür.

Tablo 3. 1. Nitinol şekil hafızalı alaşımın genel fiziksel ve mekanik özellikleri [43]

Özellik	Değer	
Ergime sıcaklığı (°C)	1300	
Yoğunluk (g/cm ³)	6,45	
Elektrik direnci (mikro-ohm.cm)	Östenit	100
	Martenzit	70
Isıl iletkenlik (W/cm.°C)	Östenit	18
	Martenzit	8,5
Korozyon direnci	300 serisi paslanmaz çeliklere veya titanyum alaşımlarına yakın	
Elastisite modülü (GPa)	Östenit	83
	Martenzit	28 ~ 41
Akma dayanımı (MPa)	Östenit	195 ~ 690
	Martenzit	70 ~ 140
Maksimum çekme dayanımı (MPa)	895	
Dönüşüm sıcaklığı (°C)	-200 ~ 110	
Dönüşüm sırasındaki gizli ısı (kJ/kg.atom)	167	
Şekil hafıza deformasyon miktarı (%)	max. 8,5	

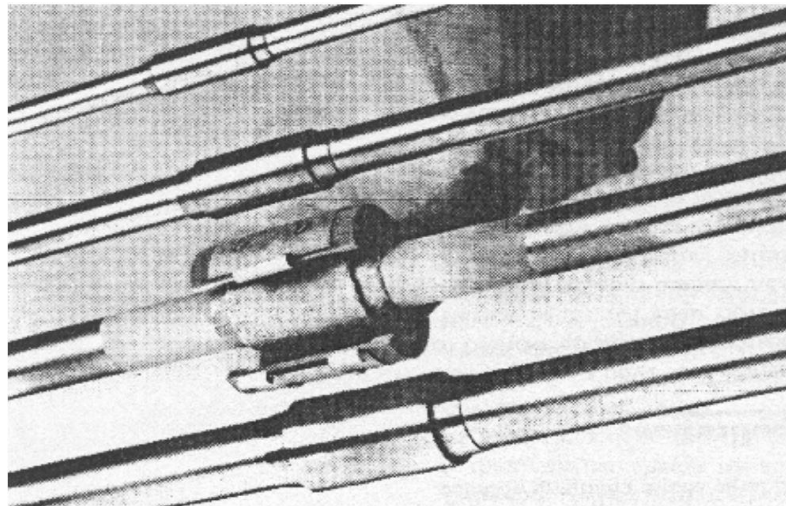
NiTi alaşımı, tek ve çift yönlü şekil bellek kabiliyeti, uzun yorulma ömrü ve yüksek korozyon direnci ile dikkat çekmektedir. Elektrik direncinin 80-100 $\mu\Omega$.cm aralığında olması, alaşıma uygulanan elektrik akımı sayesinde istenen şekil değişimi için gerekli sıcaklığa hızlı bir şekilde ulaşılmasını sağlar. Bu özellikler, NiTi alaşımlarını özellikle medikal cihazlar, minimal invaziv cerrahi aletler ve akıllı yapı sistemleri gibi birçok ileri mühendislik ve teknoloji alanında vazgeçilmez hale getirmektedir.

3.4 Nitinol Alaşımının Kullanım Alanları

Şekil hafızalı alaşımlar, kullanım alanları bakımından iki ana kategoriye ayrılabilir: endüstriyel ve tıbbi uygulamalar. 2005 yılından itibaren, nikel-titanyum Şekil hafızalı alaşımlar üzerine başta endüstri ve tıp olmak üzere çeşitli alanlarda 15.000'den fazla patent alınmıştır. Bu durum, bu alaşımların geniş kullanım potansiyelini ve çok yönlü uygulanabilirliğini göstermektedir.

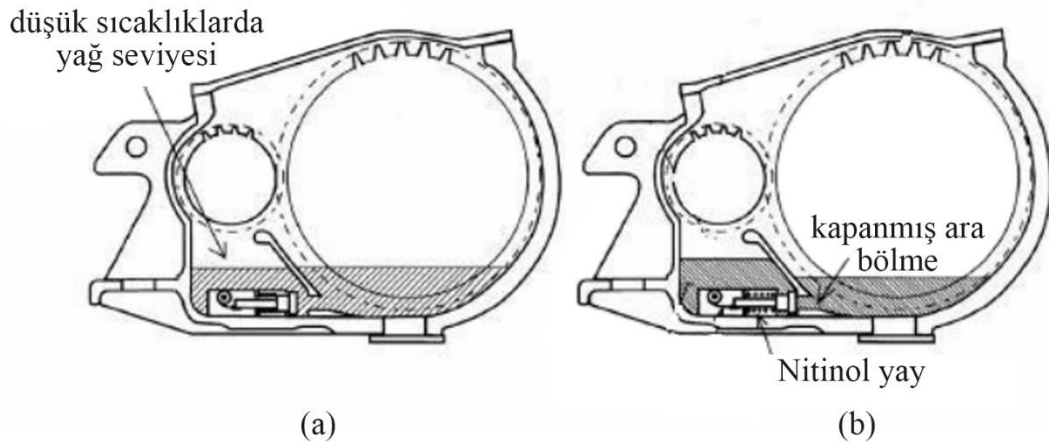
3.4.1 Endüstriyel Alandaki Uygulamaları

NiTi alaşımlarının Şekil hafızalı olarak ilk kullanım alanlarından biri, 1969 yılında F-14 jet uçaklarında hidrolik boru bağlama bileziği olarak gerçekleşmiştir. Bu bağlama bilezikleri, uçağın alüminyum gövdesine çok yakın bölgelerde bulunan hidrolik boruları standart kaynak teknikleriyle bağlamanın zor olduğu durumlarda kullanılmıştır. Şekil hafızalı bilezikler, sıvı nitrojen içinde martenzit fazdayken hidrolik boru üzerine yerleştirildiğinde, ortam sıcaklığına ulaştığında boru üzerine sıkı bir Şekilde oturur. Bu bilezikler, ortam sıcaklığında hidrolik boruya sıkıca yapışarak sabit kalır, çünkü artık çok düşük sıcaklıklara maruz kalmaz. Endüstride benzer uygulamalar, bağlantısı zor olan parçaların birleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [44].



Şekil 3. 4. Hidrolik boru bağlama bileziği olarak kullanılan Nitinol [44]

Japon yüksek hızlı trenlerinde, Şekil 3.4'te gösterilen nikel-titanyum şekil hafızalı alaşım yay kullanılarak tasarlanan otomatik yağ seviyesi ayarlama parçası kullanılmıştır. Bu parça, tren yüksek hızlara ulaştığında, dişli kutusundaki ana şaftın bulunduğu bölmedeki yağ oranını azaltarak yağ devridaiminden kaynaklanan sıcaklık artışını engellemektedir. Şekil 3.5 (a), yağ sıcaklığının düşük olduğu durumu göstermektedir. Tren yüksek hızlarda seyrettiğinde, yağ sıcaklığı artar ve nikel-titanyum yay hareketiyle ara bölme yavaş yavaş kapanır (Şekil 3.5 (b)). Bu, yağ seviyesinin azalmasını ve şaftın aşırı ısınmasını önler. NiTi ince film kaplama çalışmaları, şekil hafıza teknolojisine yeni bir boyut kazandırmıştır. Alaşımların geleneksel olarak şerit, tel veya yay halinde kullanımının yanı sıra, mikro boyutlarda ince film olarak kaplanması ve üç boyutlu hareket elde edilmesi, mikro elektromekanik sistemler (MEMS) içinde farklı tasarımlara olanak sağlamaktadır. Bu yenilik, NiTi alaşımlarının uygulama alanlarını önemli ölçüde genişletmiştir [46].



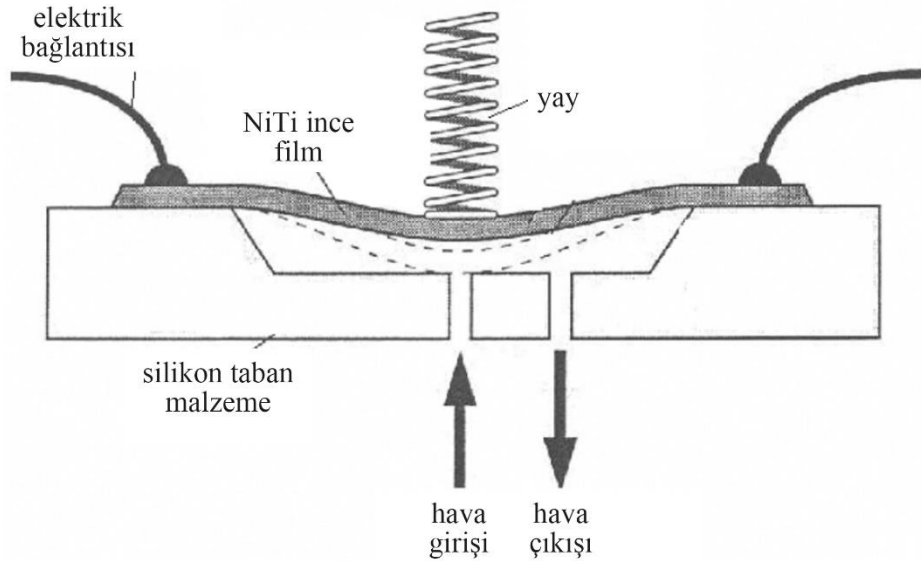
Şekil 3. 5. Otomatik yağ seviyesi ayarlama parçasının kullanıldığı dişli kutusu [45]



Şekil 3. 6. Otomatik yağ seviyesi ayarlama parçası [45]

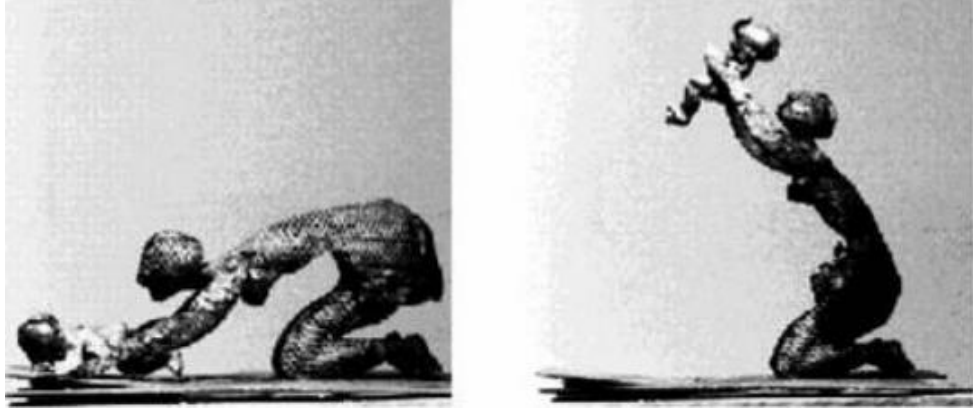
NiTi ince film kaplama çalışmaları ise, şekil hafıza teknolojisine yeni bir boyut kazandırmıştır. Alaşımların şerit, tel veya yay halinde geleneksel kullanımının yanı sıra, mikro boyutlarda ince film olarak kaplanması ve üç boyutlu hareket elde edilmesi, mikro elektro-mekanik sistemler (MEMS) içerisinde farklı tasarımlara olanak sağlamaktadır [46].

Mikro-elektro-mekanik sistemler (MEMS), küçük ölçekli elektro-mekanik düzeneklerin ve sistemlerin incelendiği disiplinler arası bir bilim dalıdır. MEMS uygulamalarında ince film şekil bellekli alaşımların kullanımı, özellikle mikro hareketlendiriciler arasında artarak devam etmektedir. Şekil 3.17'deki NiTi ince film kullanılarak oluşturulan mikro valf, NiTi alaşımın termomekanik özelliğinden yararlanarak hava giriş ve çıkışını periyodik olarak düzenler. İnce filmin Af sıcaklığı üzerine ısınarak yukarı doğru hareket etmesiyle valf açılır ve yayın aşağı doğru itme hareketi ile tekrar valf kapanır. Bu döngü, 15 milisaniye içerisinde tamamlanarak hava giriş çıkışını düzenler.



Şekil 3. 7. Nitinol film kullanımı ile oluşturulan mikro valf [46]

Şekil hafızalı alaşımların kullanım alanlarından biri de bulunduğu ortamın sıcaklığına göre şekil değiştiren heykel ve figür çalışmalarıdır. Bu alanda Fransız heykeltıraş Olivier Deschamps tarafından gerçekleştirilen Şekil 3.8'de gösterilen kadın ve bebek figürü, havanın ısınmasıyla hareket ederek dizleri üzerine doğrulmakta, hava sıcaklığının düşmesi ile tekrar eski haline dönmektedir.

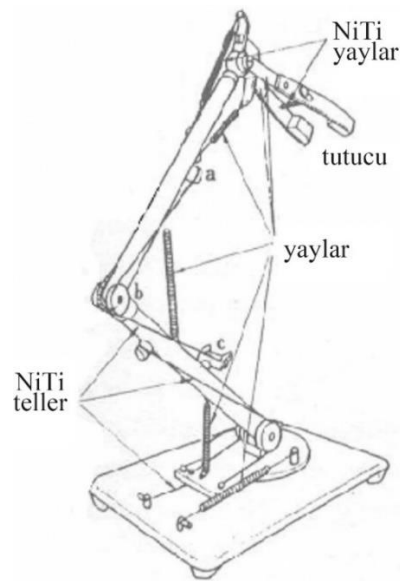


Şekil 3. 8. Heykeltıraş Olivier Deschamps tarafından yapılan kadın ve bebek figürü [46]

Robotik uygulamalarda, şekil hafızalı alaşımlar genellikle levha, yay ve tel şeklinde kullanılmıştır. Bu alaşımlar, geliştirilmiş hareketlendirici sistemlerinde dört ana grupta incelenebilir:

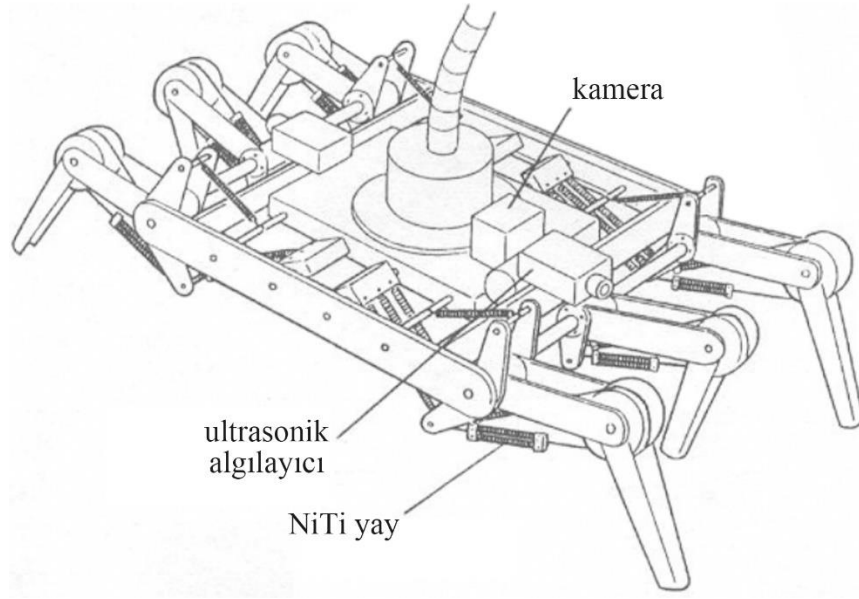
- i. Karşılıklı olarak iki şekil bellekli yay kullanılması,
- ii. Bir çelik yay ve bir şekil bellekli yay karşılıklı olarak kullanılması,
- iii. Şekil bellekli alaşım tellerin kullanılması,
- iv. Şekil bellekli alaşım levhaların kullanılması.

Bu farklı yapılandırmalar, robotik sistemlerin çeşitli hareket ve işlev gereksinimlerini karşılamak üzere tasarlanmıştır. Şekil hafızalı alaşımlar, termomekanik özellikleri sayesinde robotik uygulamalarda esneklik, hafiflik ve yüksek dayanıklılık sunar.



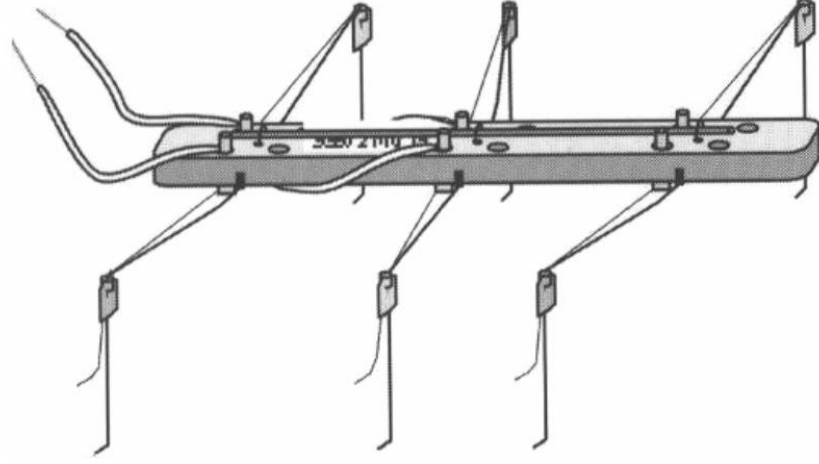
Şekil 3. 9. NiTi alaşımların hareketlendirici olarak kullanıldığı mikro robot [47]

NiTi tel ve yaylar kullanılarak geliştirilen, 16 cm yüksekliğinde, 0.06 kg ağırlığında ve beş serbest dereceli prototip mikro robot, Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Elektrik akım darbeleri ile kontrol edilen bu mikro robot, karşısına bırakılan bir cisme dirseklerde bulunan yaylar ve NiTi teller sayesinde yaklaşarak, tutucu kısmında bulunan NiTi yay vasıtasıyla sıkıştırma ve bırakma işlemlerini gerçekleştirmektedir. Bu tasarım, mikro robotun hassas ve kontrollü hareketler yapabilmesini sağlar ve özellikle dar alanlarda veya hassas manipülasyon gerektiren uygulamalarda önemli avantajlar sunar.



Şekil 3. 10. NiTi yayların kullanıldığı altı bacaklı robotik yengeç [5]

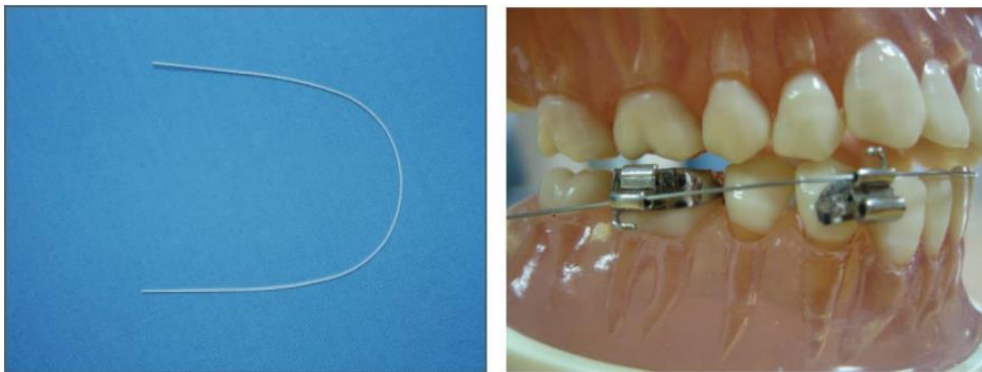
Sualtı çalışmaları ve jeolojik araştırmalar için geliştirilen insansız robotik sistemlerden biri, NiTi şekil bellekli alaşım yayların kullanıldığı altı bacaklı robotik yengeçtir (Şekil 3.10). Geleneksel sualtı sistemlerinde motorların korunması gerekirken, NiTi alaşımlar yüksek korozyon direnci sayesinde bu ihtiyacı ortadan kaldırır. Elektrik akımı ile ısıtma ve deniz suyu ile soğutma işlemleri, sistemin daha hızlı ve verimli çalışmasını sağlar. Ayrıca, NiTi tellerle çalışan altı bacaklı Squito robot böceği (Şekil 3.11) de bu teknolojinin farklı bir tasarımıdır; elektrik akımıyla her bacak sırasıyla hareket eder ve robot ilerler.



Şekil 3. 11. NiTi teller kullanılarak tasarlanan Squito robot böcek [47]

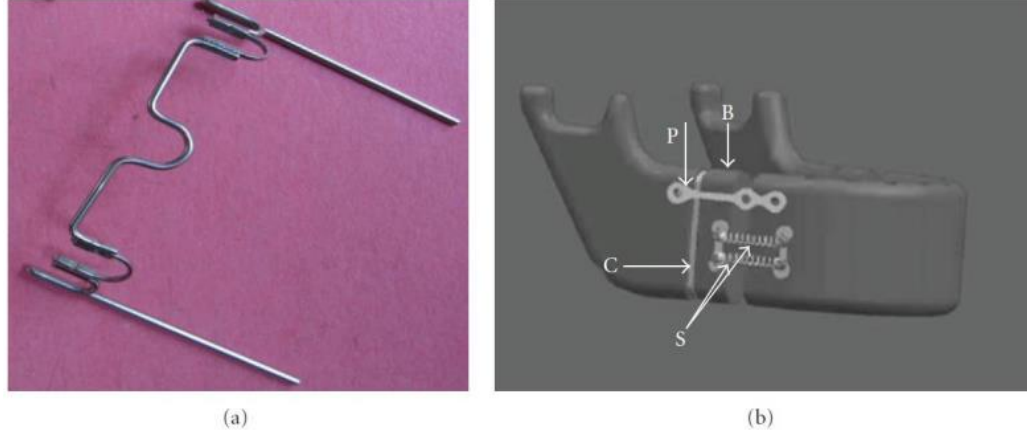
3.4.2 Biyomedikal Alandaki Uygulamaları

Şekil hafızalı alaşımların biyomedikal alandaki bilinen ilk uygulaması dişçilik sektöründe gerçekleşmiştir. 1971 yılında yapılan araştırmalarda, NiTi tellerinin sabit ve yeterli çekme kuvvetini uzun süreler boyunca uygulayabildiği fark edilmiştir. Bu buluş, NiTi tellerinin ortodontide paslanmaz çeliklere kıyasla daha başarılı olduğunu ortaya koymuştur [49]. Bu gelişme sonrasında malzeme bilimciler ve ortodontistler yoğun bir şekilde bu malzemelerin klinik uygulamalarını araştırmaya başlamışlardır. Yapılan araştırmalar sonucunda, günümüzde NiTi telleri diğer metallerle göre daha maliyetli olmasına rağmen ortodontide en çok kullanılan malzemeler arasında yer almaktadır [50]. Şekil 3.12’de NiTi alaşımlarından imal edilmiş ortodontik teller görülmektedir.



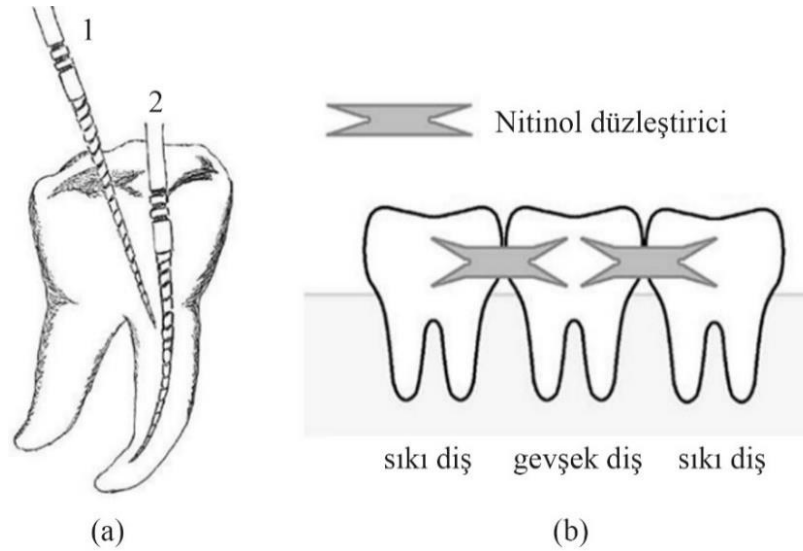
Şekil 3. 12. (a) NiTi telin dişlere uygulanmadan önceki hali ve (b) NiTi telin gerdirme anahtarları ile birlikte ortodontik tedavilerde [51]

NiTi alaşımlarının ortodontik tel uygulamalarının yanında dişçilikte başka bir kullanım alanı da çene cerrahisidir. Şekil 3. 13'te çene cerrahisinde kullanılan damak kemeri ve ortodontik distrakter görülmektedir.



Şekil 3. 13. a) Nitinol damak açıcı ve b) Nitinol ortodontik distrakter [52]

Şekil hafızalı alaşımların bir diğer başarılı uygulaması ise kanal tedavisinde kullanılan Şekil 3.14'te gösterilen diş frezleridir. 1 nolu diş frezi geleneksel alaşımlar ile üretilmiş, 2 nolu diş frezi ise Nitinolden üretilmiş bir diş frezidir. İki malzeme arasındaki esneklik farkı şekilden anlaşılmaktadır.



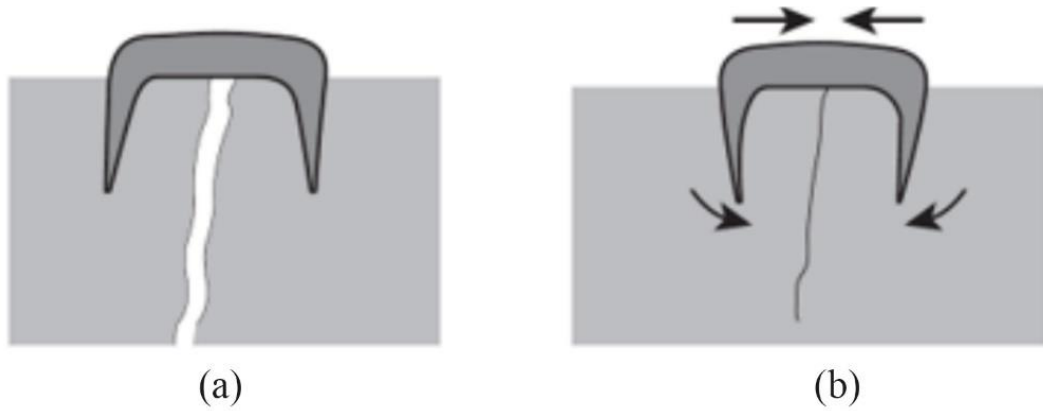
Şekil 3. 14. a) NiTi diş frezi ve b) NiTi düzeltici [53]

Endodontide kullanılan diş frezlerinin hasarsız çalışabilmesi için esnekliklerinin yanında mukavemet ve yorulma ömürlerinin de yüksek olması gerekmektedir. Böylece frezler diş köklerine kadar kırılmadan ulaşabilir ve uzun süre kullanılabilir [54,55]. Şekil 3.14 (b)'de ise ortodontide kullanılan düzeltici

uygulamalar gösterilmektedir. Bu uygulamada, NiTi alaşımları iki sağlam diş arasında kalmış ve hareket eden gevşek dişi sağlamlaştırmak için kullanılmaktadır. Süperelastik alaşımlardan yararlanılarak, sallanan diş sağlam dişlere sabitlenmekte ve dişin düşmesi engellenebilmektedir [53].

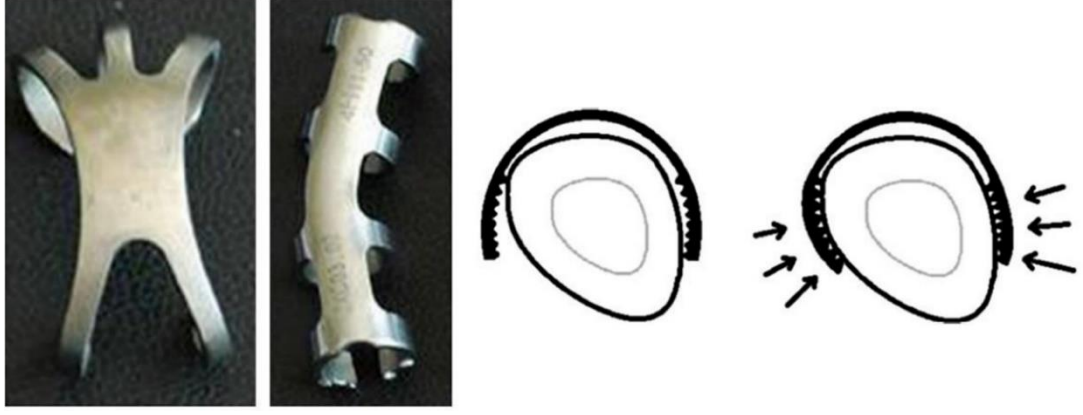
Şekil hafızalı alaşımlar, ortopedi alanında da etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemeler, kırılmış veya ayrılmış kemiklerin yeniden birleşmesini sağlamak amacıyla kullanılır. İşlem sırasında kemikler ilk olarak uygun pozisyonda sabitlenir ve ardından belirli bir süre boyunca sıkıştırma kuvveti uygulanır. Tedavi için seçilen malzemenin biyouyumlu olması, uygulanan sıkıştırma kuvvetine dayanabilmesi ve invaziv özellikler taşıması gereklidir. Şekil hafızalı alaşımlar, bu gereksinimleri başarıyla karşılayabilir [56].

Bu alaşımların süperelastik özellikleri, doğal olarak uygulayabildikleri sıkıştırma kuvvetleri sayesinde, onları ortopedik uygulamalar için ideal bir seçenek haline getirir. Şekil 3. 15'te, şekil hafızalı alaşımlardan üretilmiş ortopedik bir zımba örneği gösterilmektedir.



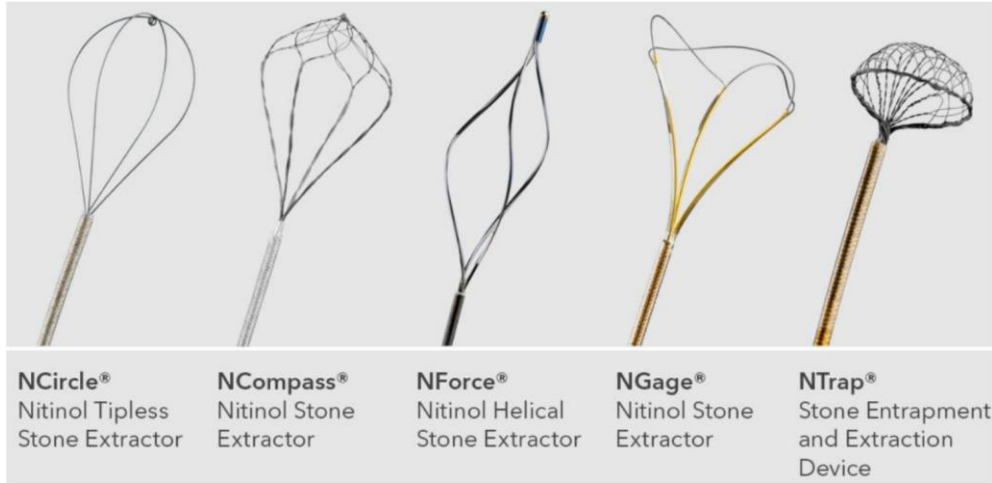
Şekil 3. 15. Şekil hafızalı alaşım ortopedik zımba [54]

Eksternal fiksator uygulamaları, NiTi şekil bellekli alaşımların tıbbi alandaki önemli kullanım alanlarından biridir. Şekil 3.16'da gösterilen fiksatorler, martenzit fazında deforme edilerek genişletilir ve tedavi edilecek bölgeye yerleştirilir. Vücut sıcaklığına ulaştığında, alaşım martenzit fazından östenit fazına geçerek orijinal şeklini geri kazanır. Bu şekil değişimi, tedavi bölgesine doğal bir baskı kuvveti uygulayarak iyileşmeyi hızlandırır. Araştırmalar, bu baskının kemik iyileşmesini desteklediğini ve tedavi süresini kısalttığını göstermektedir [61].



Şekil 3. 16. Şekil hafızalı alaşımdan imal edilmiş eksternal [61]

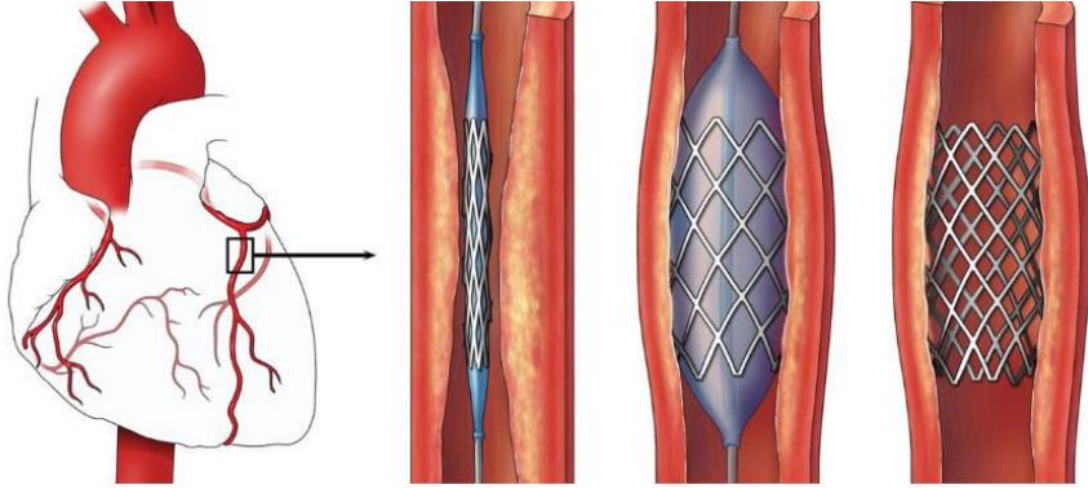
Şekil hafızalı alaşımların biyomedikaldeki bir diğer önemli kullanım alanı genel cerrahidir. Özellikle endoskopik prosedürlerde, bu alaşımların fonksiyonel özelliklerinden yararlanan mini cerrahi aletler kullanılmaktadır. Bu aletler, küçük kesilerle vücut içine müdahale etmeyi sağlayarak hastalara daha az komplikasyon, daha düşük ağrı ve daha hızlı iyileşme sunar [62]. NiTi alaşımlarının genel cerrahideki ilk uygulamalarından biri RITA (Radiofrequency Interstitial Tissue Ablation) cihazıdır, bu cihaz dokulardan belirli parçaların alınmasını sağlar [55]. Şekil 3.17’de, bu cerrahi aletlerin örnekleri gösterilmektedir.



Şekil 3. 17. Safra kanalı ve böbrek taşlarını çıkarmakta kullanılan şekil hafızalı alaşımdan imal edilmiş cihaz [55]

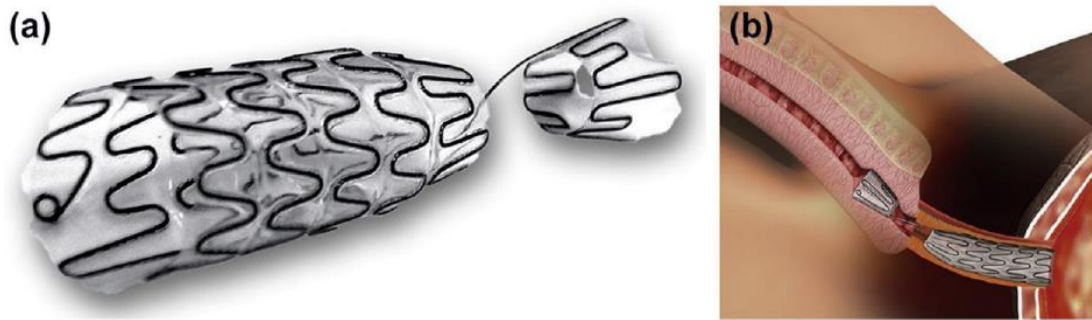
Şekil hafızalı alaşımların bir diğer başarılı uygulaması, kendiliğinden genişleyebilen damar stentleridir [63,64]. Şekil 3.18'de, şekil hafızalı alaşımdan üretilmiş bir damar stentinin uygulama süreci gösterilmektedir. Bu stent, başlangıçta martenzit fazında büzülmüş halde bir baloncuk yardımıyla tıkanıklık bölgesine

yerleştirilir. Vücut sıcaklığı etkisiyle, stent östenit fazına geçerken orijinal genişletilmiş şeklini alır ve genişler. Bu mekanizma sayesinde, tıkanıklık stent ile açılır ve damar yolu düzeltilir. Stent, vücut sıcaklığında kalacağı sürece genişletilmiş şeklini korur ve bu şekilde damar tıkanıklığı başarılı bir şekilde giderilmiş olur [65].



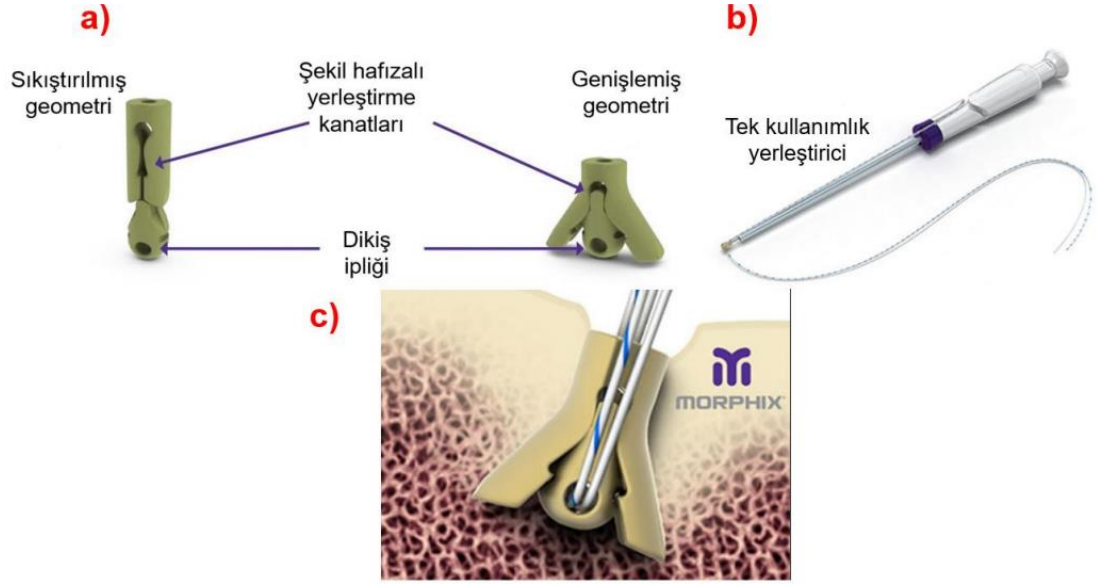
Şekil 3. 18. Nitinol stent ve damar içi uygulanması [49]

Şekil hafızalı alaşımların bir diğer stent uygulaması da ürolojide kullanılmaktadır. Şekil 16' da görülen üretral stent esnek ve kıvrılabilir olma özelliğinden dolayı idrar yolu tıkanıklıkları tedavisinde kullanılabilir. Hastalar üzerinde yapılan çalışmalarda NiTi alaşımından üretilen üretral stentin hastaların tedavisinde etkili olduğu ve hastaların yaşam kalitesine katkı sağladığı bulunmuştur [51-52].



Şekil 3. 19. Şekil 16: a) Üretral stentin görünümü ve b) üretral stentin uygulanma şematığı [50]

Bir diğer biyomedikal alet ise Medshape şirketi tarafından ticarileştirilen ve Şekil 3.20'de görülen Morphix isimli dikiş kancasıdır [66]. Dikiş kancaları yırtılmış tendonları tekrar kemiğe tutturmak için kullanılan kancalardır [67].



Şekil 3. 20. Morphix dikiş kancası [66]

Cerrahi müdahaleler sonrasında iyileşmenin hızlı bir şekilde başlaması için dikiş kancalarının kemikten ayrılma direncinin yüksek olması kritik öneme sahiptir. Aksi takdirde iyileşme süreci uzayabilir. Şekil 3.20’de görülen Morphix kancası, şekil hafızalı alaşımlar kullanılarak tasarlanmıştır. Bu kancanın özelliği, sıkıştırılmış bir geometrik yapı ile kemiğe yerleştirilebilmesi ve bu yerleştirmenin kolaylığıdır. Kancanın kemiğe uygulanabilmesi için, malzemenin martenzit fazında olması gerekmektedir. Vücut sıcaklığı etkisiyle, kancanın sıcaklığı arttığında, malzeme östenit fazına geçer ve kanca genişlemiş geometrisini alarak kanatlarını açar. Bu basit geometrik dönüşüm, kancanın kemiğe tutunmasını güçlendirir ve çıkma direncini artırır. Bu yöntem, yırtık tendon tedavisinde iyileşme sürecini hızlandırmakta etkili olmaktadır [67].

Son 20-30 yıl içinde şekil hafızalı alaşımlar üzerine yapılan araştırmalar önemli bir hızla artmış ve bu akıllı malzemeler, biyomedikal dahil birçok alanda geniş bir uygulama potansiyeli kazanmıştır. Bu malzemelerle ilgili çalışmalar, günümüzde de büyük bir yoğunlukla devam etmektedir.

4. ELEKTRO-PARLATMA

Elektrolitik parlatma, anodik parlatma veya elektrokimyasal parlatma olarak da bilinen elektro-parlatma (EP) işlemi, malzemenin iş parçası yüzeyinden iyon çıkararak anodik çözünme prensibine dayalı olarak metal veya alaşımdan malzemeyi uzaklaştıran bir bitirme işlemidir [68]. Elektroliz yasaları, 1833 yılında Michael Faraday [69] tarafından formüle edilmiştir. Bu yasalar hem elektro-depozisyonu hem de çözünme gibi elektrokimyasal işlemlerin temelini oluşturur.

Elektro-parlatma prosesinin keşfi, elektrokimyanın temel prensiplerinin anlaşılmasıyla birlikte gelişen bir süreçtir. Elektrokimyanın öncülerinden olan Michael Faraday'ın 1833'te elektroliz yasalarını keşfetmesi, elektrokimyanın gelişiminde önemli bir dönüm noktası olmuştur [70]. Faraday'ın birinci elektroliz yasası ve Faraday'ın ikinci elektroliz yasası, bir elektrot üzerinde biriken malzeme miktarının, kullanılan elektrik miktarıyla orantılı olduğunu ve belirli bir elektrik miktarı tarafından serbest bırakılan farklı maddelerin miktarının, elektrokimyasal eşdeğerleriyle veya kimyasal eşdeğer ağırlıklarıyla orantılı olduğunu belirtir [71,72].

Elektroliz prensipleri (Faraday Yasası), EP yönteminin, son işlem olarak kesme, taşlama, frezeleme ve parlatma dahil olmak üzere geleneksel mekanik bitirme tekniklerinden oldukça farklı olduğunu belirler; çünkü EP temassız ve hasarsız bir işlemdir [73].

Faraday'ın yaptığı deneyler, bir akımın elektrolit içinde bir elektrotun etrafında metalik iyonları indirgeyerek veya oksitleyerek metal kaplamaları oluşturabileceğini göstermiştir. Bu deneyler, elektro-parlatma işleminin temelini oluşturan anodik çözünme ve katodik reaksiyon kavramlarının anlaşılmasına katkı sağlamıştır [74]. Pratik uygulamalara yol açan ilk sistematik araştırmalar ise, 1930'da proses için patent alan Jacquet'e aittir [75].

4.1 Elektro-Parlatma Teorisi

Elektro-parlatma prosesi teoride Faraday yasasına göre, atom değeri n ve atomik kütlesi M olan bir elementin 1 gramını ayırştırmak için gerekli olan elektrik

miktarı n/FM (coulomb)'dur. Bu sebeple, t (s) süresi boyunca I (A) akımının neden olduğu ayrıştırılan madde miktarı [76];

$$W = \frac{Mlt}{nF} [g] \quad 1$$

Denklemdaki F , Faraday sabitidir. Atomun yoğunluğu ρ olduğunda uzaklaştırma hacmi;

$$V_0 = \frac{Mlt}{nF\rho} [mm^3] \quad 2$$

Burada $M/nF\rho$, metal tipine göre farklılık gösteren birim elektrik miktarı ($I = 1A$, $t = 1s$) başına elüt edilen yani absorbandan ayrılan maddenin spesifik uzaklaştırma hacmi V_0 'dır. Metal element k 'nin elektrokimyasal eşdeğeri aşağıdaki gibidir:

$$k = \frac{M}{nF} \quad 3$$

İşlenecek metal bir alaşım olduğunda ise elektrokimyasal eşdeğeri k^1 aşağıdaki gibidir:

$$k^1 = \sum \left(\frac{w_i}{k_i} \right) \quad 4$$

Burada w_i , alaşımın her malzeme için dağılımıdır ve k_i , her metal elementin elektrokimyasal eşdeğeri. Çözülmüş madde miktarı ve hacmi, aşağıdaki gibi bir elektrokimyasal eşdeğer kullanılarak tanımlanabilir.

$$M = \eta W \quad 5$$

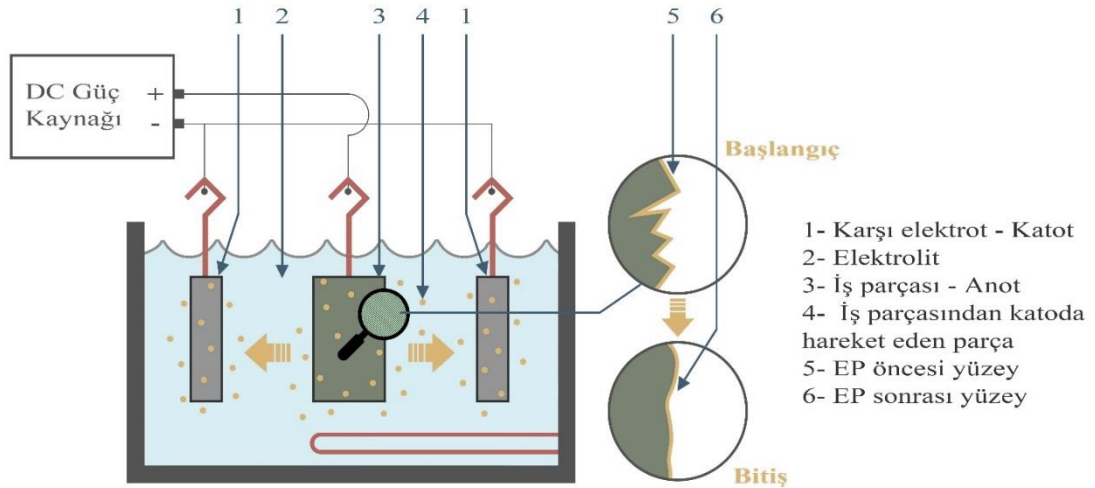
$$V = \eta V_0 \quad 6$$

$$\eta = \frac{\text{gerçek kaldırma oranı}}{\text{teorik kaldırma oranı}} \quad 7$$

Bununla birlikte, çeşitli işleme koşulları, çevresel koşullar ve malzeme özellikleri vb. nedeniyle elektro-parlatmanın teorik kaldırma oranı gerçek değerden daha azdır. Dolayısıyla, çıkarma oranı, teorik değerinin mevcut verimlilik η ile çarpılmasıyla hesaplanabilir [76].

4.2 Elektro-Parlatma İşleme Mekanizması

Elektro-parlatma spesifik bir elektroliz türüdür. En temel elektro-parlatma sistemi Şekil 1’de gösterildiği gibi, klasik bir elektrokimyasal hücrede bulunan bir anot ve bir katot içeren bir elektrolit çözeltilisidir. Parlatılacak iş parçası anot elektrotu olarak yer alır ve güç kaynağının pozitif terminaline bağlanırken çalışma elektrotu katot olarak yer alır ve güç kaynağının negatif terminaline bağlanır [77]. Elektroliz işlemi boyunca güç kaynağı tarafından bir voltaj sağlandığında, elektrotlar arasında elektrolitik bir akım meydana gelir. Bu işleme dayalı olarak, elektronlar anot yüzeyinden katot yüzeyine hareket eder [78]. Anot elektron kaybeder ve oksitlenir; iş parçası yüzeyindeki metal atomları metal iyonlarına transfer olur ve elektrolit çözeltilisinde çözünerek malzemeden uzaklaştırılmasına neden olur. Katot ise elektron alır ve indirgenir. Normal bir elektro-parlatma işleminde, indirgeme reaksiyonu nedeniyle katodik yüzeyden hidrojen oluşur [79]. Güç kaynağının aktivasyonu, anottan katoda geçen bir elektrik akımını üretir, bu da metal yüzeyin oksidasyonuna ve elektrolitte çözünen ve film boyunca katoda yayılan yüzey yabancı maddelerinin ve düzensizliklerin kontrollü bir oranda giderilmesine neden olur [80,81]. Kaldırılan metal miktarı, spesifik elektroliz banyoya, sıcaklığa, akım yoğunluğuna ve iş parçasına bağlıdır [82]. Genellikle akım ve zaman, tekrarlanabilir yüzey kalitesine ulaşmak için kontrol edilebilen iki değişkendir [83].



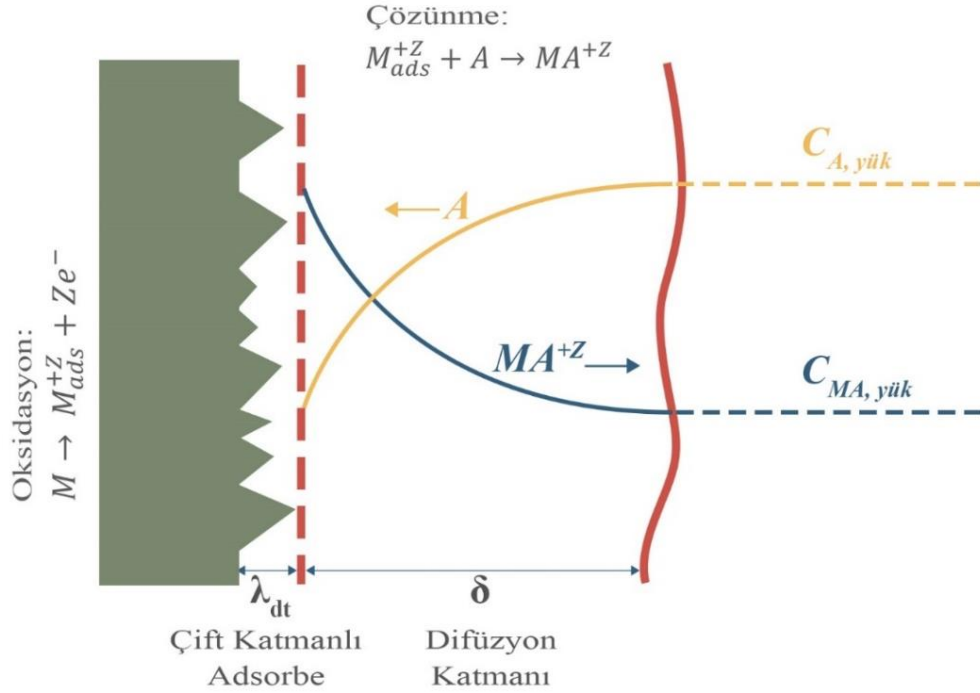
Şekil 3. 21. Elektro-parlatma deney sisteminin şeması [84]

4.3 EP Sürecinde Meydana Gelen Yüzey Olayları

Elektro-parlatma sırasında metal yüzeyinde gerçekleşen işlemlerin mekanizmasını anlamak, işlemin etkin bir şekilde optimize edilmesine ve uygulanmasına yardımcı olmaktadır. Bu, aynı zamanda pratik çalışmaların parametrelerinin belirlenmesine de katkıda bulunur [85]. Elektro-parlatma, kütle transferi ile ilişkilidir ve daha spesifik olarak, çözünen metal iyonlarının, elektrolitteki alıcı türlerin ve su moleküllerinin difüzyonu ile sınırlı olabilir. Genellikle, metal iyonlarının difüzyonu sınırlayıcı faktördür. Bu durumda, yüzeyde gözenekli veya hem kompakt hem de gözenekli bir tuz filmi oluşur. Çukurların alt kısımlarında tuz tabakası birikir ve bu tabaka boyunca yüksek elektrik alanı sayesinde iyonik bir taşınım gerçekleşir [86].

Elektro-parlatma ve gaz oluşumu sırasında yüzeyde kompakt bir film oluşur. Bu kompakt filmin elektronları iletken olmayan yapısı nedeniyle, potansiyeller termodinamik olarak kabarcık oluşumunu destekleyecek kadar yüksek olsa bile, yüzeyde kabarcık oluşumu meydana gelmez [87]. İletim mekanizması, kompakt tabakadaki katı hal iletimi olarak düşünülmektedir. Kompakt filmin yüksek direnci, iyonların düşük hareketliliği nedeniyle katı hal taşınması için düşük bir hareketlilik seviyesine sahip olmalarına bağlanır [88]. Gözenekli bölgedeki iletkenlik, elektrik alanındaki göç yoluyla gerçekleşir. Gözenekler, çözünmüş metal iyonları ile doyurulmuş elektrolit ile dolu olduğundan, gözenekli bölgede difüzyon gerçekleşmez [89,90].

Bu gözenekli filmin düşük gözenekliliği ve birkaç mikron düzeyindeki büyük kalınlığı, yüksek direnç seviyelerine katkıda bulunur. Akım yoğunluğu, yüzeye difüzyon sınırlı alıcı iyon yaklaşımıyla kontrol edilir, yani metal iyonlarının difüzyon katmanını boyunca konsantrasyon gradyanı ile belirlenir [91]. Çözünme geçiren bir yüzey üzerinde oluşturulan film, basit bir oksit değil, daha ziyade kirlenmiş bir oksittir, çünkü elektrolitik çözüldüğü anionlar da katılmıştır [92].



Şekil 3. 22. Elektro-parlatmada adsorbat alıcı modelinin şematik gösterimi [93]

Bu sistemde, bir metal alaşımının (M) anodik çözünmesi, az miktarda alıcı tür (A) içeren bir elektrolit içinde meydana gelir. Alıcı türün, alıcı A'nın konsantrasyonu elektrot/elektrolit ara fazında sıfıra yakın bir değere düşerse sınırlayıcı akıma ulaşılır. Elektrot yüzeyinde çözünme mekanizması, metalin adsorbe edilmiş katyonlara oksidasyonunu ve ardından adsorbe edilmiş iyonların alıcı türler A tarafından çözülmesini içerir [93].

Elektro-parlatma süreci, metal yüzeyinde katyonların serbest bırakıldığı ve yüzeye adsorbe edildiği bir çözünme veya oksidasyon süreci ile ilerler (Şekil 2.). Bu adsorbe edilmiş iyonlar, yüzeyin bloke edilmesine neden olarak metalin çözünmesi için aşırı bir potansiyele yol açabilir [94]. Katyonlar, metal iyonlarını çözmek için yüzeye difüze olan alıcı iyonlar tarafından yüzeyden uzaklaştırılır.

Elektro-parlatma işlemi, elektrotun yakınındaki yoğunluğun çözeltinin kütlesinden farklı olmasına ve hidrodinamik bir akışa neden olur. Kararlı durumda, alıcı iyonların yüzeydeki konsantrasyonu, yüzeye ulaştığında tüketilirse sıfırda sabitlenir. Yakın zamanda yapılan bir çalışma, fosforik asitte bakırın elektro-parlatılması ve sülfürik asit-hidroflorik asit karışımında niyobyumun elektro-parlatılması üzerine, alıcı türlerin yüzeye yayılan hız sınırlayıcı türler olduğunu doğrulamıştır [95,96]. Ölçülen potansiyel geçici olaylar, bakır elektro-parlatması için

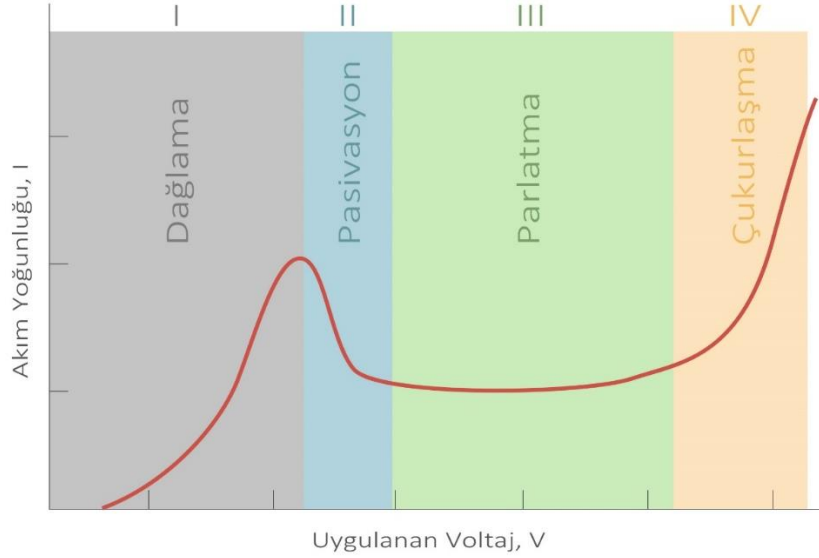
uygulanan akım ile potansiyel arasında bir artış, ardından aktivasyon aşırı potansiyel ve kütle transferi aşırı potansiyeli nedeniyle bir artış göstermiştir [97]. Geçici süre sonunda potansiyeldeki büyük sıçrama, çok yüksek bir direnci göstermiştir.

4.4 EP İşleminde Gerilim-Akım Yoğunluğu Etkisi

Faraday yasaları, elektrot potansiyeli ve akım yoğunluğunun teorik temelini oluşturur [98]. Ancak pratik uygulamalarda elektro-parlatma miktarı ve kalitesini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Faraday yasaları, bir elektrot üzerindeki kimyasal yük miktarının toplam elektrik miktarıyla doğru orantılı olduğunu belirtir. Ancak eş zamanlı olarak gerçekleşen yan reaksiyonlar ürünü tüketebilir ve istenmeyen reaksiyonlar verimsizliklere neden olabilir [99]. Elektro-parlatmada, güç kaynağı tarafından yeterli voltaj sağlanmalıdır. Gerilim-akım ilişkisi Ohm yasasını takip eder; yani akım, potansiyel bir farkla veya elektrolitik veya metalik iletken ortamdaki voltajla yönlendirilir [100]. Yerel akım yoğunluğu, elektro-kaplama işlemlerinde önemli bir değişkendir ve elektro-parlatmanın karakterini etkiler. Bir elektrot üzerindeki yerel akım yoğunluğu, elektrot yüzeyindeki konumun bir fonksiyonudur ve istenilen elektro-parlatma işlemini gerçekleştiren elektrot üzerinden geçen akım, akım verimliliği cinsinden ifade edilir [101]. Elektrot yüzeyi üzerindeki akım dağılımı karmaşıktır; genellikle kenarlarda ve noktalarda yoğunlaşma eğilimindedir. Çözeltilerin direnci düşük olmadığı sürece, akımın karşı elektrotun yakınındaki iş parçalarına daha kolay akacağı gözlemlenir. Proseslerin düzgün bir akım dağılımı ile çalıştırılması önemlidir; yani akım yoğunluğunun elektrot yüzeyinin her noktasında eşit olması gerekmektedir [102].

Jacquet, elektro-parlatma işleminde anodik malzemenin çözünme sürecini analiz etmek için akım yoğunluğu-voltaj eğrisini kullanmıştır [103]. Şekil 3, Dağlama, Pasivasyon, Parlatma ve Gaz oluşum bölgesi (çukurlaşma) dahil olmak üzere birçok malzeme için elektro-parlatma işleminin mevcut akım yoğunluğu-voltaj eğrisini göstermektedir. Dağlama bölgesinde, iş parçası doğrudan çözülür ve mekanik işleme tabi tutulan yüzeyde hafif oyuklar oluşur. Pasivasyon bölgesinde, anodik yüzey üzerinde pasif bir oksit tabakası oluşur ve bu nedenle akım yoğunluğu, voltajın artmasıyla hafifçe azalır. Akım plato bölgesinde (parlatma), gerilim arttıkça akım neredeyse sabit kalır. Gaz oluşum bölgesinde ise, voltajın artmasıyla pasif oksit

tabakası parçalanır ve anodik çözünme, oksijen çıkışına eşlik eder. Çukurlaşma bölgesi olarak da bilinen bu bölgede, iş parçası yüzeyinde hapsolan oksijen kabarcıkları nedeniyle kolayca çukurlaşma meydana gelir.



Şekil 4. 1. Metal EP işleminde akım/gerilim ilişkisini gösteren genel polarizasyon eğrisi [103]

Elektro-parlatma genellikle yüksek anodik potansiyellerde sınırlayıcı akım plato bölgesinde meydana gelir, burada metal yüzey pasifleştirilir ve akımın artmasıyla elektro-parlatılmış yüzey daha pürüzsüz hale gelir [103,104]. Bu kinetik bölgede, kütle taşıma mekanizmasını açıklamak için temel olarak iki mekanizma öne sürülmüştür:

- i. viskoz bir sınır tabakasının oluşumu veya
- ii. iş parçası yüzeyinde bir tuz filminin oluşumu.

İş parçaları bir çözeltiye daldırıldığında, metalin çözeltiye iyon halinde girme eğilimi ile iyonların yüklerini kaybedip katotta birikme eğilimi arasında dengeye ulaşılır. Bu denge, metalin iyonize olması ve boşaltılmasının yanı sıra birikmesi ve indirgenmesiyle dinamiktir. Bu iki etki birbirini yok eder ve sistemde net bir değişiklik olmaz. Katotta metal birikmesi ve anotta metal çözünmesinin gerçekleşmesi için denge, bir dış potansiyel tarafından bozulur, bu da elektrot reaksiyonlarının pratik bir hızda gerçekleşmesini sağlar [105]. Elektrot reaksiyonunu gereken hızda ilerletmek için gereken ek enerji, aşırı potansiyel veya elektrot polarizasyonu yani, bir elektrotun denge potansiyeli ile çalışma potansiyeli arasındaki farkın elektrot potansiyeli olarak ölçülmesiyle belirlenir.

Bir anodun çalışma potansiyeli her zaman denge potansiyelinden daha pozitif iken, katodun çalışma potansiyeli daha negatiftir [106]. Aşırı potansiyel değeri, devrenin doğal hızına bağlıdır; yani akım yoğunluğu arttıkça elektrot reaksiyonu da artar. Yavaş bir reaksiyon için (düşük değişim akım yoğunluğuyla), belirli bir akım yoğunluğunda hızlı bir reaksiyondan (yüksek değişim akım yoğunluğuyla) daha fazla aşırı potansiyel gerekecektir. Bir elektrot reaksiyonu genellikle birden fazla temel adımda meydana geldiğinden, her adım için bir aşırı potansiyel mevcuttur. En basit durumda bile, aşırı potansiyel, konsantrasyon aşırı potansiyelinin ve aktivasyon aşırı potansiyelinin toplamını ifade eder. Aşırı potansiyel terimi bazen hücre voltajı ile açık devre voltajı arasındaki fark olan aşırı voltaj olarak da adlandırılır [107]. Sonuç olarak, elektrolitik hücrenin hücre voltajı her zaman açık devre voltajından daha yüksektir. Aşırı gerilim, hücrenin iki elektrotunun aşırı potansiyelleriyle hücrenin ohmik kaybının toplamını ifade eder [108,109].

Elektro-parlatma için akım kaynağı, alternatif akım elektriğini düşük voltajlı DC akımına dönüştüren bir pil veya doğrultucu formundaki bir güç kaynağıdır. Parlatılacak iş parçasının geometrik şekli ve konturu elektro-parlatma işleminin kalitesini etkiler. DC akımı, daha az erişilebilen girintili alanlara göre keskin kenarlara daha yoğun akar ve elektro-parlatmayı mümkün kılar. Başka bir deyişle akım dağılımı düzgün değildir. Bu nedenle, kaliteli elektro-parlatma sonuçları elde etmek için anotların doğru yerleştirilmesinin yanı sıra akım yoğunluğunun değiştirilmesi de gereklidir [110,111]. Ancak, elektrolit ve iş parçası arasındaki arayüzdeki karmaşık çözünme süreci nedeniyle, genel kabul gören bir elektro-parlatma teorisi henüz mevcut değildir.

4.5 Elektro-Parlatmayı Etkileyen Faktörler

Genel olarak, EP işlemindeki yüzey düzleştirilmesinin, anodik tesviye (makro-düzleştirme) ve parlaklaştırma (mikro-düzleştirme) olmak üzere iki işlem olduğu varsayılmaktadır [112]. Anodik tesviye işlemi, 1 μm 'den büyük yüzey pürüzlülüğünün ortadan kaldırılmasını ifade eder ve çıkıntılı ve çukur konumu arasındaki potansiyel dağılım farkından kaynaklanır. Çıkıntılı konumdaki daha yüksek akım yoğunluğu, yerel olarak daha yüksek bir malzeme çözünme hızına yol açar. Anodik parlatma işleminde, yüzey pürüzlülüğünün 1 μm 'den daha düşük olarak

ortadan kaldırılmasını ifade eder ve yüzey kusurlarının ve kristalografik veya yönelimin elektrokimyasal çözünme işlemi üzerindeki etkisinin bastırılmasından kaynaklanır. İşlem faktörlerini kontrol ederek parlaklaştırma etkisi olmadan anodik tesviye etkisi elde etmek mümkündür [113]. Elektro-parlatma karmaşık bir süreç olduğundan ve süreçte birçok faktör söz konusu olduğundan, çeşitli iş parçası malzemeleri için hepsine uyan tek bir parametre seti yoktur. EP işlemi, elektrolit sıcaklığı ve bileşimi, parlatma süresi, ilk yüzey pürüzlülüğü ve benzeri gibi faktörlerden etkilenir.

4.5.1 Sıcaklık

Genel elektro-parlatma işlemi sırasında, elektrolit sıcaklığı kütle taşınmasıyla doğrudan ilişkilidir. Daha düşük bir sıcaklık, çözünmüş metal iyonlarının elektrot yüzeyinden uzaklaşmasını ve alıcı iyonların yüzeye doğru difüzyonunu yavaşlatır. Bununla birlikte, düşük sıcaklık aynı zamanda çözeltideki metal iyonlarının çözünürlüğünü azaltarak akım yoğunluğunda da azaltıcı bir etkiye neden olur [114]. Elektrolit sıcaklığının artmasıyla, daha düşük viskozite ve sürekli elektrolit akışı, elektro-parlatma etkisinin daha etkin hale gelmesini sağlar. Bu süreç, çıkıntılı ve çukur konumları arasındaki seçici çözünmeyi teşvik eder. Elektrolit sıcaklığındaki artışın, iş parçası yüzeyindeki viskoz tabakanın incelmeye neden olduğu düşünülmektedir.

Elektro-parlatma sürecinde sıcaklık etkisi, elektrolit banyosundaki hız sınırlayıcı türlerin difüzyon katsayısının etkilenmesi ile açıklanmaktadır [115];

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right) \quad 8$$

Burada, D_0 üstel ön faktör, Q_a difüzyon için aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.

Bir türün elektrolit banyosundaki sınırlayıcı akım yoğunluğu denklemlerle tanımlanır [108];

$$i_L = \frac{nFDC}{\delta} \quad 9$$

Burada n , ilgili iyonun toplam yükünün molar değeri, F Faraday sabiti, C çözeltideki metal iyonlarının doyunluk konsantrasyonudur ve δ , anodik difüzyon katmanının kalınlığıdır.

Denklem 8 ile 9 verimlerinin değiştirilmesi;

$$i_L = \frac{nFD_0C}{\delta} \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right) \quad 10$$

Denklem 10, banyo sıcaklığını plato akım (kararlı akım) yoğunluğuyla ilişkilendirir. Denklemi takip etmek, sıcaklıktaki artışın akım yoğunluğunun üstel bir şekilde artacağını gösterir. Ancak, sıcaklık arttıkça anot yüzeyindeki difüzyon katmanının viskozitesinin azaldığı göz önünde bulundurulmalıdır. Bu durum, viskoz bir anot katmanının korunmasını zorlaştırabilir, ki bu da metal yüzey kalitesini etkileyebilir. Dolayısıyla, belirli bir sistem için optimum elektro-parlatma sonuçlarına ulaşmak için sıcaklık aralığının dikkatle seçilmesi gerekmektedir.

4.5.2 Elektrolit Bileşimi

Elektrolit, polar bir çözücü içinde çözüldüğünde elektriksel olarak iletken bir çözelti oluşturan maddedir [116]. Çözünmüş elektrolit, çözücü içinde eşit şekilde dağılan katyonlar ve anyonlar tarafından oluşur. Elektro-parlatma sırasında çözeltinin katyonları çok olan elektroda doğru hareket ederken, anyonlar az olan elektroda doğru çekilir [81]. Bu hareket, çözelti içinde bir akım oluşturur.

Elektro-parlatma işleminde, farklı metallerin farklı elektrolitlere ihtiyacı vardır. Elektrolitin bileşimi ve özellikleri, elektro-parlatma kalitesini etkiler [79]. Elektrolitin genel elektro-parlatma prosesinde çeşitli rolleri vardır;

- Elektrot ile iş parçası arasındaki akımın akışını kolaylaştırır.
- Elektrokimyasal ürünleri elektronlar arası boşluğa akıtır.
- Elektro-parlatma sırasında reaksiyonun ısısını azaltır [84].

Elektrolitler genellikle metal tuzlarına ek olarak çeşitli amaçlar için kullanılan katkı maddelerini de içerir. Bu katkı maddeleri, elektrolit iletkenliğini arttırmak, banyo stabilitesini sağlamak, yüzeyi aktive etmek, metal dağılımını iyileştirmek veya

yüzeyin özelliklerini optimize etmek için kullanılır [117,118]. Bu özellikler arasında korozyon direnci, parlaklık, sertlik, mekanik mukavemet, süneklik, aşınma direnci ve lehimlenebilirlik gibi faktörler yer alır [119,120]. Elektrolitik iletkenlik, elektrolitin ayrışma derecesi, iyonların hareketliliği, sıcaklık, viskozite ve bileşimi gibi faktörlere bağlı olarak değişir [72].

Elektrolitin temel görevi, akım, ısı ve reaksiyon ürünlerini taşımaktır. Bir elektro-parlatma işleminde, organik, inorganik veya organik/inorganik karışımlar gibi çeşitli elektrolitler kullanılabilir. Süreçte kullanılacak elektrolitin belirli özelliklere sahip olması gereklidir [121,122];

- 1. İletkenlik.** Elektrolitin iyi bir iletken olması gerekmektedir. İletkenlik, iş parçası ile elektrotlar arasında akımın etkin bir şekilde iletilmesini sağlar.
- 2. Kimyasal Aktivite.** Elektrolitin, iş parçasının yüzeyini kimyasal olarak etkileyebilmesi önemlidir. Asit veya baz içerebilir ve iş parçasının yüzeyindeki istenmeyen tabakaları çözebilir veya temizleyebilir.
- 3. Yüzey Toleransı.** Elektrolitin, iş parçasının yüzeyini istenilen toleranslarda işleyebilmesi önemlidir. Bu, iş parçasının pürüzlülüğü, parlaklığı ve diğer özelliklerini belirler.
- 4. Uyumluluk.** Elektrolitin, işlenen malzemenin türüne ve özelliklerine uyumlu olması gerekir. Farklı malzemeler farklı elektrolit türlerine ihtiyaç duyabilir.
- 5. Koroziflik.** Elektrolitin iş parçası veya işleme ekipmanı üzerinde olumsuz etkilere neden olmaması önemlidir. Aşındırıcı veya korozyona neden olabilecek bileşenler içermemelidir.
- 6. Kararlılık.** Elektrolitin kararlı bir şekilde çalışabilmesi önemlidir. İşlem sırasında bileşiminin değişmemesi ve istenmeyen reaksiyonlara neden olmaması gerekmektedir.

Elektro-parlatma işleminde elektrolit, iş parçasının yüzey özelliklerini ve sonuçları belirleyen önemli bir faktördür;

- 1. Kimyasal etki.** Elektrolit, iş parçasının yüzeyini kimyasal olarak etkiler. Özellikle asidik elektrolitler, metal yüzeydeki oksit tabakasını çözer ve istenmeyen kirlilikleri giderir, böylece iş parçasının yüzeyini temizler.

2. **Akım iletkenliği.** Elektrolit, elektrotlar arasındaki akımı iletir. Bu, iş parçasının yüzeyindeki metal iyonlarının taşınmasını sağlar ve parlatma işleminin gerçekleşmesini mümkün kılar.
3. **Yüzey pürüzlülüğü ve parlaklık.** Elektrolitin bileşimi ve özellikleri, iş parçasının yüzey pürüzlülüğünü ve parlaklığını etkiler. Doğru elektrolit seçimi, istenilen sonuçları elde etmek için önemlidir. Örneğin, bazı elektrolitler daha parlak ve pürüzsüz bir yüzey sağlarken, diğerleri daha mat bir görünüm verebilir.
4. **Malzeme seçiciliği.** Farklı elektrolitler, farklı metaller üzerinde farklı etkilere sahiptir; elektrolitin özellikleri, sonuçta elde edilen elektro-parlatma etkisini doğrudan etkiler [79]. Bu nedenle, işlenen malzemenin türüne ve özelliklerine uygun bir elektrolit seçimi yapılmalıdır.
5. **Proses kontrolü.** Elektrolit bileşimi, işlem parametrelerinin (örneğin, akım yoğunluğu, sıcaklık, süre) etkisiyle birlikte elektro-parlatma işleminin kontrolünde önemli bir rol oynar.

4.5.3 Elektro-Parlatma Süresi

Elektro-parlatma süresi, iş parçasının yüzey özellikleri, istenilen parlaklık düzeyi, kullanılan elektrolit, akım yoğunluğu ve elektro-parlatma ekipmanının özellikleri gibi faktörlere bağlı olarak belirlenir. Sürenin belirlenmesi, istenilen sonuca ulaşmak için gerekli olan malzeme çözünme ve düzleştirme miktarını hesaba katmayı içerir.

Elektro-parlatma süresinin önemi, iş parçasının yüzey kalitesi ve işlevselliği üzerinde doğrudan etkiye sahiptir. Doğru süre belirlenmediğinde, iş parçasının yüzeyinde istenmeyen sonuçlar oluşabilir. Örneğin, yetersiz parlatma süresiyle işlem yapıldığında, iş parçasının yüzeyinde istenmeyen pürüzler veya mat bir görünüm oluşabilir. Bununla birlikte, aşırı uzun bir süre boyunca elektro-parlatma yapmak da iş parçasının yüzeyini aşırı inceltebilir veya malzeme kaybına neden olabilir.

Wagner, düşük sinüzoidal profillere dayanarak, elektro-parlatma işlemi sırasında yüzey pürüzlülüğünün azalması için çözümler üretmiştir. Ortalama yüzey

çukurlarının, birim yüzey alanı başına çözünen metal miktarı ve akım yoğunluğu ile zamanın çarpımının bir fonksiyonu olarak azaldığını formüle etmiştir [124];

$$T = \frac{V}{I} \quad (11)$$

Denklem 11, elektro-parlatma süresinin voltaj ve akım yoğunluğu ile doğrudan ilişkili olduğunu gösterir. Daha yüksek bir voltaj veya akım yoğunluğu kullanıldığında, daha hızlı bir çözünme hızı elde edilir ve dolayısıyla EP süresi kısalmır. Ancak, bu durum iş parçasının yüzeyine zarar verebileceği için dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Bu analitik çözüm, çözünme süresiyle birlikte profil genliğinin üstel bir düşüşünü öngörmüştür. Yüzey pürüzlülüğü, polisaj başlangıcında hızlı bir azalma gösterirken, polisaj süresinin artmasıyla iyileşme eğilimi göstermiştir; ancak azalma oranı polisaj süresinin artmasıyla çok düşük olmuştur.

Haidopoulos ve diğerleri tarafından yapılan çalışmalara dayanarak, parlatma süresinin artmasıyla yüzey pürüzlülüğünün üstel olarak azaldığı doğrulanmıştır [125]. Elektro-parlatılmış 316 paslanmaz çelik üzerinde üç farklı ölçek için hesaplanan elektro-parlatma süresine karşı ortalama pürüzlülük (R_a), 20 µm ve 80 µm ölçekler için üstel bozulmayı takip eder. Bu asimptotlar, 20 µm ölçek için birkaç nm ve 80 µm ölçek için ~20 nm'dir. Nazneen ve Lee'nin yapmış olduğu çalışmalarda da benzer sonuçlar gözlenmektedir [84,126].

Bir EP işleminin başlangıcında, çıkıntılı ve çukurlar arasındaki potansiyel dağılımlardaki farklılıklar, hızlı bir cilalama etkisi ile sonuçlandığı önemli ölçüde belirgindir. Parlatma süresinin artmasıyla, iş parçası yüzeyi daha pürüzsüz hale gelir ve potansiyel fark azalır, bu da yüzey pürüzlülüğünde azalmaya neden olur.

4.5.4 İlk Yüzey Pürüzlülüğü

Elektro-parlatma işlemi, yüzey pürüzlülüğünü iyileştirmek için sınırlı bir parlatma kabiliyetine sahiptir ve iş parçasının ilk yüzey pürüzlülüğünün nihai elektro-parlatılmış yüzey kalitesini etkilediğinin fark edilmesi önemlidir. Başlangıç pürüzlülük oranı fazla olan bir iş parçası işlem sırasında daha fazla malzemenin

çözülmesine ve düzgünleştirilmesine ihtiyaç duyar, bu da daha fazla malzeme kaybına ve aynı zaman da işlem süresinin gereksiz uzamasına neden olabilir.

Lee ve diğerleri, farklı başlangıç yüzey pürüzlülüğüne (1 ve 2 μm) sahip elektro-parlatılmış nitinol yüzeylerinin elektro-parlatma etkisini incelemiştir [84]. $R_a = 1 \mu\text{m}$ 'lik ilk pürüzlülük ile iş parçası yüzey pürüzlülüğü, 50 saniyeye kadar hızla $R_a = 0,5 \mu\text{m}$ 'nin altına düşürülmüştür, ancak yüzey pürüzlülüğü 50 saniye sonra önemli ölçüde iyileşmemiştir. $R_a = 2 \mu\text{m}$ 'lik ilk pürüzlülük ile, yüzey pürüzlülüğü 300 s kadar $R_a = 0,98 \mu\text{m}$ 'ye iyileştirilmiş; 300 s sonra yüzey pürüzlülüğünde belirgin bir iyileşme olmamıştır. Yapılan çalışmadaki pürüzlülük değerleri de göz önüne alınarak, elektro-parlatma işleminin parlatma kalitesinde bir sınırlaması olduğundan, hızlı ve etkili bir EP işlemi için iş parçasının ilk yüzeyi dikkatli bir şekilde değerlendirilmelidir. Parlatma etkisi, iş parçası yüzeyindeki çıkıntılı ve girintili konumlardaki potansiyel dağılımında bir fark gerektirir. Viskoz tabaka, düzleştirilmiş iş parçası yüzeyiyle aynı seviyede olduğunda, potansiyel dağılım farkındaki küçük fark nedeniyle malzeme kaldırma oranı önemli ölçüde düşük olacaktır.

4.5.5 Elektrotlar arası boşluk

Elektro-parlatma işlemlerinde elektrotların birbirine olan konumları işlem kalitesini etkilemektedir. Genel olarak elektrotlar arası boşluk azaldıkça akım yoğunluğu artar dolayısıyla yüzey pürüzlülüğü azalmaktadır. Fakat önemli ölçüde dar bir aralık olması durumunda, akım yoğunluğu fazla yüksek olacağından yüzey üzerinde çukurlaşmalara neden olabileceği gibi yüzeyde bir elektro deşarj izi de oluşabilir. Örneğin; yapılan bir çalışmada 0,5 mm'lik bir iç elektrot boşluğunda, 1 mm'lik bir boşluktan daha fazla bir çukurlaşma olduğu bildirilmektedir [127].

Lee ve Shin [84] nitinol alaşımının elektro-parlatma işleminde, elektrotlar arası boşluğun 2 mm'den 1 mm'ye düşürülmesiyle iş parçasının yüzey pürüzlülüğünde bir azalma meydana geldiğini bulmuşlardır. Bununla birlikte, 0,3 mm ve 0,5 mm elektrot boşlukları ile benzer bir sonuç elde edilmemiş ve çok dar bir elektrot aralığının dengesiz bir parlatmaya neden olduğu ve yüzeyde kabarcık izlerine neden olduğu kabul edilmiştir. Yüzeyde oluşan bu izlerin sebebi hidrojen gazıdır. Elektro-parlatma işleminde hidrojen gazı katot yüzeyinde kabarcıklar halinde belirir. Normal koşullarda

sürekli oluşması ve patlaması sebebiyle parlatma etkisini etkilemez. Ancak çok dar bir aralıkta, oluşum ve patlama arasındaki denge bozulur ve kabarcıklar anot ile katot yüzeyine yapışıp patladığı için kısmi kabarcık izleri oluşur.

Sonuç olarak, gaz kabarcıklarının ve elektro deşarj izlerinin etkisi ve akım yoğunluğunu da dikkate alarak elektrotlar için, optimum bir boşluk mesafesi ayarlanmalıdır.

4.6 Diğer Etkiler

Bir elektro-parlatma sisteminde, metal ile elektrolit arasındaki arayüz, metalik malzemenin çözünmesini düzenleyen aktif bir yüzeye sahiptir. Genel olarak, elektrolitik çözeltide üç bileşen bulunur;

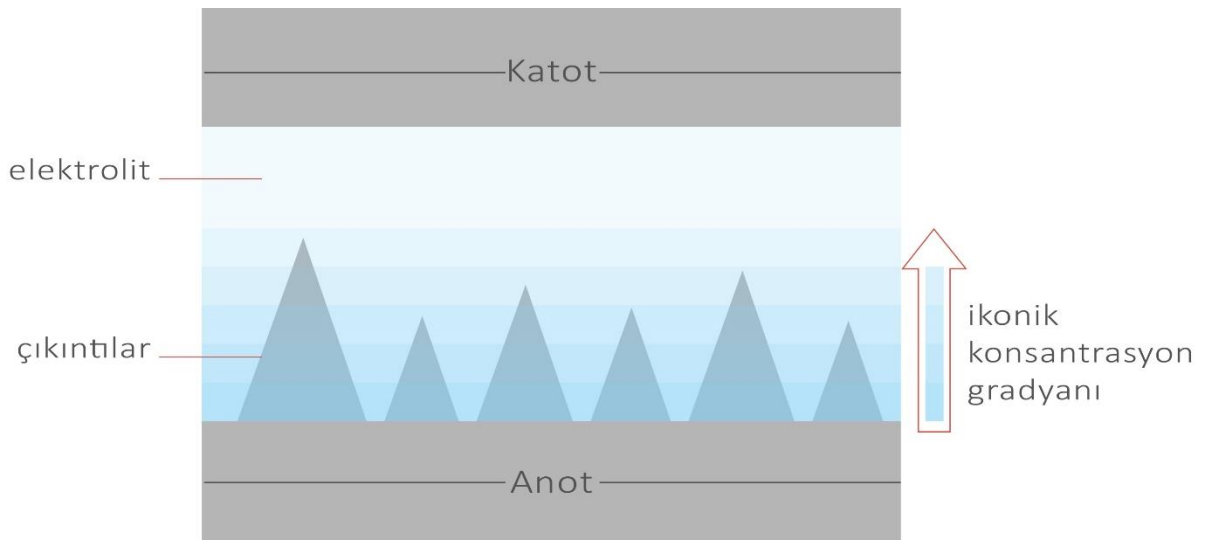
- Malzemenin oksidasyonunu sağlamak için bir asit veya baz,
- Çözünme hızını düzenleyen bir reaktif (pasifleştirici)
- Çözelti/metal arayüzünde viskoz durumu teşvik eden bir element.

Bu viskoz tabaka, metalin metal yüzeyinden toplu elektrolitik çözeltiliye doğru hareket eden metal iyonuna sürekli çözünmesi nedeniyle oluşur. Böylece pürüzlü bir metal yüzeyinde çıkıntılar ve çukurlar arasında iyonik bir konsantrasyon gradyanı oluşur (Şekil 9). Çıkıntılardan çukurlara göre daha yüksek bir akım yoğunluğu çıkar, bu da metalin bu bölgelerde daha hızlı çözünmesine neden olur. Bu şekilde pürüzlü yüzey yavaş yavaş düzleşerek daha pürüzsüz hale gelir.

Jacquet Teorisi, Elmore Teorisi, Edwards Teorisi, Hoar ve Farthing Teorisi ve Darmois Teorisi dahil olmak üzere birçok teori bu etkiyi açıklamaktadır [128]. Şunu belirtmek gerekir ki, elektro-parlatma prosesi birçok farklı mekanizma tarafından yönetilmektedir ve birçok parametreye bağlıdır. Yukarıda açıklanan senaryonun basitliğine rağmen, hiçbir teori tek başına tüm karmaşıklıkları kapsayamamaktadır. Bununla birlikte, bu teoriler elektro-parlatma sürecinin daha iyi anlaşılması için kritik öneme sahiptir.

4.6.1 Jacquet Teorisi (Direncin etkisi)

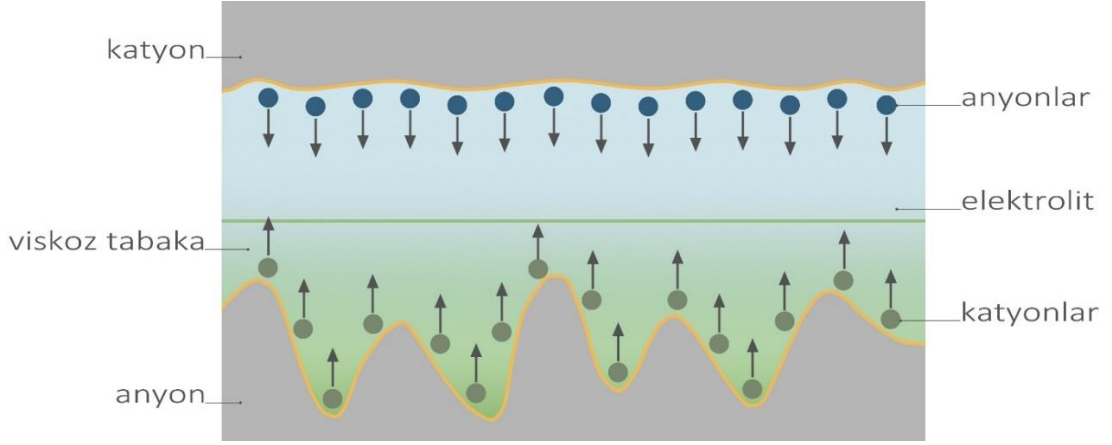
Elektro-parlatma sürecinde, iş parçası yüzeyinde çözünen malzemeler nedeniyle viskoz bir tabaka oluşur [129,130]. Bu viskoz tabakanın kalınlığı iş parçasının farklı bölgelerinde eşit olmadığı için, katot ve anot arasında farklı omik dirençler meydana gelir. Bu durum, çıkıntılı bölgelerin daha fazla çözünmesine ve sonuç olarak daha homojen ve düzgün bir yüzey profili oluşturulmasına yol açar [131]. Şekil 7'de gösterildiği gibi çözülmüş metal iyonlarının çıkıntılı ve çukurlu bölgelerinde değişken bir konsantrasyon gradyanı meydana gelir.



Şekil 4. 2. Pürüzlü bir anot yüzeyindeki iyonik konsantrasyon gradyanının şematik gösterimi [129]

Çıkıntılar üzerindeki difüzyon tabakasının kalınlığı, çukurlukların üzerindeki tabakadan daha azdır. Bu nedenle, sınırlayıcı akım değeri, çıkıntılar üzerinde çukurlara kıyasla daha büyük olacaktır. Bu durum, elektro-parlatma ilerledikçe metal yüzeyinin düzeltilmesine ve düzgünleştirilmesine yol açar [93]. Elektro-parlatmanın temelinde kütle taşınımı kontrolü vardır; bu süreç, uygulanan voltajdan bağımsız olarak belirli voltaj aralığında sabit bir akım yoğunluğu ile karakterize edilir [99].

Jacquet, elektro-parlatma sırasında anot ile elektrolit arasındaki viskoz sıvı tabakasının omik direncinin önemini araştıran ilk araştırmacıdır [102]. Bu teori, elektro-parlatma sürecini tam olarak basitleştirmese de elektro-parlatma işlemi için yeni bir bakış açısı sunmuş ve daha sonra geliştirilen teoriler için temel oluşturmuştur. Viskoz film teorisinin şematik diyagramı Şekil 8'de gösterilmiştir. Bu film, yüksek elektrik direnci nedeniyle akım yoğunluğunu azaltır ve talaş kaldırma hızını sınırlar.



Şekil 4. 3. Viskoz film teorisinin şematik diyagramı [134]

Jacquet'e göre, viskoz filmin elektrolit ile temas halinde olan yüzeyinin düz olduğu düşünülmektedir. Ancak, viskoz filmin kalınlığı iş parçasının pürüzlü yüzeyi nedeniyle homojen değildir. Viskoz film, genellikle çukurda daha kalın olup yüksek elektrik direnci ve düşük potansiyel dağılımı nedeniyle malzeme çözünmesini yavaşlatır. Buna karşılık, viskoz film çıkıntılı alanlarda daha ince olup yüksek potansiyel dağılımı nedeniyle malzeme çözünmesini hızlandırır. Çıkıntı ve çukurlar arasındaki potansiyel farkı, malzeme çözünme hızlarındaki farklılıklar nedeniyle iş parçası yüzeyinde bir parlatma etkisi oluşturur.

Jacquet ve diğerleri [134] tarafından yürütülen daha sonraki bir deneyde, akım yoğunluğu grafiğinde, anot potansiyelinin bir fonksiyonu olarak J-E, elektro-parlatma işlemlerinde kullanılan birçok çözelti için yatay bir plato bulunduğunu göstermiştir. J-E grafiği, bir elektrot işlemi tarafından tüketilen bir reaktanın difüzyonunun kontrol faktörü olduğu durumlarda bulunmuştur. Elektrot yüzeyindeki reaktan konsantrasyonu, toplu karşılığının oldukça altındadır ve hidrodinamik sınır tabakasının etkin kalınlığı, zorlanmış veya doğal konveksiyonla belirlenen belirli bir değere sahiptir [134]. Özellikle, metallerin katodik tarafta elektro-depozisyonu sırasında sınırlayıcı bir akım yoğunluğu gözlemlenmektedir. Benzer bir çalışmada Kolthoff ve Miller, $S_2O_3^{2-}$ gibi kompleks oluşturan iyonların difüzyonu durumunda cıvanın anodik çözünmesi için sınırlayıcı bir akım yoğunluğunu gözlemlemiş ve SO_3^{2-} ve SCN^- sınırlayıcı faktör olarak belirlenmiştir [135].

4.7 Proses Kontrolü

Bitmiş bir ürünün kalitesi ve tutarlılığı, EP (elektro-parlatma) sürecinin ne derece kontrol edildiğine bağlıdır. Proses kontrolünün yetersizliği, tutarsız ve öngörülemeyen kaliteye yol açabilir. EP için belirli çalışma değişkenleri mevcuttur ve bunlar, teknolojinin doğrudan işlevleriyle ilgilidir.

Proses kontrolünde dikkat edilmesi gereken ana noktalar şunlardır:

- i. Sıcaklığın hassas bir şekilde muhafaza edilmesi, gerektiğinde ısıtma veya soğutma işlemlerinin yapılması.
- ii. Elektrolitin kimyasının, yani özgül ağırlık (su içeriğinin bir göstergesi), asit konsantrasyonu ve metal içeriğinin sürekli izlenmesi ve uygun bir elektrolitin seçilmesi.

Ayrıca, doğru voltaj ve akım yoğunluğu (amper/metrekare) sağlanmalı ve bu, temiz, dalgalanmasız bir DC doğrultucu kullanılarak gerçekleştirilmelidir. Erişilemeyen alanlara, köşelere ve düşük akım yoğunluğuna sahip karmaşık iş parçalarının elektro-parlatılması, operatörün katodun doğru yerleştirilmesi konusundaki deneyimine bağlıdır. Gazlanma çizgilerini, akış izlerini veya benzeri istenmeyen işaretleri önlemek için elektrolitin veya iş parçasının nerede, ne zaman ve nasıl çalkalanacağı konusunda bilgi sahibi olmak da aynı derecede önemlidir.

4.8 Kalite Kontrolü

Kalite kontrolü genellikle bitmiş ürünün belirlenmiş bir dizi standartla karşılaştırılmasını içerir. Genel olarak, mekanik polisajdan (MP) sonra pürüzlülük, elektro-parlatma (EP) ile %50 oranında azalır. Örneğin, MP sonrası 50 Ra (ortalama yüzey pürüzlülüğü) olan bir yüzey, EP sonrası 25 Ra'ya düşebilir. Ancak, çoğu elektro-parlatma uzmanı, müşteriler sundukları iş parçalarının mekanik geçmişine dair detaylı bilgi sağlamadıkça belirli bir yüzey kalitesini garanti edemez. Bunun nedeni, EP'nin getirilen malzemelerin metalurjisine, işlenmesine ve yüzeydeki yabancı maddelere duyarlı olmasıdır.

Elektro-parlatılmış bir parçanın yüzey kalitesi aşağıdaki özellikler ile değerlendirilebilir [135]:

- **Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü:** Genel bir düz yüzey elde etmek için cilalamanın yüzey tepe noktalarını ne kadar iyi kaldırdığını göstermek üzere yüzey profil oluşturucu tarafından ölçülür.
- **Çukurlaşma:** Anotta oksijen gazı çıkışı nedeniyle metal yüzeyindeki çukurlaşma, yüksek kaliteli son kat için minimumda tutulmalıdır.
- **Yüzey Parlaklığı ve Korozyon Direnci:** Yüksek krom ve nikel içeriği, özellikle paslanmaz çelik için yüzey parlaklığı ve korozyon direnci ile mekanik mukavemeti artırır.

Kalite kontrolünde, son yüzey kalitesini incelemek için uygun bir tekniğin benimsenmesi önemlidir. Kalitesiz bir yüzey, görsel olarak veya optik mikroskopi yoluyla kolaylıkla tespit edilebilir. Eğer amaç sadece estetik bir sonuç elde etmekse, görsel bir inceleme yeterli olabilir. Ancak, en yüksek kalitede bir son işlem gerektiğinde, mikroskobik değerlendirme zorunludur. Örneğin, parlatılmış bir yüzey, eğitimsiz bir gözle elektro-parlatılmış gibi görünebilir. Ancak, profilometre ile yapılan okumalar benzer olsa da foto-mikrograflar sayesinde iki yüzey arasındaki fark belirginleşir. Elektro-parlatılmış yüzey, parlatılmış yüzeyin lekelenmiş ve hasar görmüş metalinden farklı olarak daha homojen ve kusursuz görünür. Bu nedenle fotomikroskopi, elektro-parlatılmış kaplamanın kalitesini objektif bir şekilde değerlendiren uygun maliyetli bir tekniktir ve gelecekte referans olarak saklanabilecek kalıcı bir kayıt sağlar.

Elektro-parlatılmış ürünlerin yüzey kalitesinin değerlendirilmesi için görsel inceleme ve optik mikroskopinin yanı sıra farklı aletli teknikler de mevcuttur.

4.9 Avantaj-Dezavantajları

EP (elektro-parlatma) süreci, maliyet tasarrufu ve üretim verimliliği açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Bu avantajlar, genel olarak dört ana başlık altında toplanabilir;

- 1. Mikro boyutlandırma yoluyla boyut kontrolü.** Elektro-parlatma ile malzeme kaldırma işlemi genellikle 1,25 µm ile 50 µm arasında değişen incelikte gerçekleşir. Bu süreç, yüksek hassasiyetle parçaların 25 µm toleranslarla boyutlandırılmasına olanak tanır. Malzeme kaldırma oranı tüm yüzeylerde eşit olma eğilimindedir, ancak uygun maskeleme yöntemleri ile seçici temizleme mümkündür. EP, özellikle pahalı dişliler ve işlenmiş bileşenler gibi büyük boyutlu parçaların kurtarılmasında oldukça etkilidir. Bu teknik, aynı boyut veya ağırlığın gerekli olduğu parçaların seri üretiminde idealdir [136,137].
- 2. Çapak alma.** Anodik çözünme hızı, yüzey tepe noktalarında yüksek, çukurlarda ise düşük olan akım yoğunluğuyla doğru orantılıdır. Bu diferansiyel akım dağılımı, elektro-parlatmanın yüzey tepe ve çukurlarının eş zamanlı olarak çapaklarını almasını ve yüzeyi cilalamasını sağlar. Karmaşık şekiller ve derin girintilere sahip parçalar, mekanik çapak alma işlemi için erişilmesi zor olabilir. Bu durumda, EP oldukça karmaşık veya kırılğan parçalarda çapak alma sorunlarını çözmek için uygun maliyetli bir yöntemdir. EP, deforme olmayan bir işlem olduğundan, işlenen parçalar aşındırıcı ortamdan kaynaklanan gerilime maruz kalmaz ve mekanik toplu son işlemde olduğu gibi birbirlerine çarpmaz veya yuvarlanmaz. Ayrıca, önceki mekanik taşlama ve parlatma işlemlerinden kaynaklanan yüzey deformasyonları ve artık gerilimler EP ile ortadan kaldırılabilir [138,139].
- 3. Mikrofiniş.** EP kullanılarak yüzey pürüzlülüğü en az %50 oranında iyileştirilebilir. Örneğin, 50 Ra'lık bir yüzey pürüzlülüğü EP ile 25 Ra'ya düşürülebilir. Bu süreç hem yumuşak hem de sert bileşenler üzerinde eşit derecede etkili çalışır ve işlem süresi veya maliyeti üzerinde olumsuz bir etkisi yoktur. EP, yüzey alanını azaltarak yüzey sürtünmesini ve yabancı parçacıkların sıkışmasını minimize eder. Bu pürüzsüz yüzey, daha iyi sürtünme önleyici ve aşınmayan özellikler sağlar. Kapların veya tüplerin içindeki dişlilerin ve valflerin serbest bırakma özelliklerini iyileştirir. Ayrıca, EP ile elde edilen mikro kaplama, ısı ve ışık yansımalarının korunmasının önemli olduğu durumlarda kullanışlıdır [140,141].
- 4. Korozyon direnci.** Talaşlı imalat, kaynak ve diğer imalat işlemlerinden sonra yüzeyde kalan yağ, kir, demir ve diğer metalik parçacıklar, metalin doğal korozyon direncini bozar. EP, bu kirleticilerle birlikte yüzey malzemesini etkili bir şekilde temizleyerek homojen bir metal yüzeyi sağlar. EP, gömülü parçacıkları ve kalıntıları giderirken, alaşım bileşiminin atomik oranlarını da iyileştirir. Örneğin, paslanmaz çelikte EP ile demirin tercihli çözünmesi, yüksek bir krom/demir oranı

elde edilmesini sağlar. Bu durum, krom içeriğinin zenginleşmesine ve dolayısıyla krom oksit oluşumunun artmasına neden olur, bu da alaşımların doğal korozyon direncini büyük ölçüde artırır. Tuz püskürtme testleri, EP uygulanan parçaların, işlenmemiş parçalara kıyasla korozyona karşı dört ila beş kat daha dirençli olduğunu göstermiştir. EP sürecinde anotta hidrojen oluşmaması, bitmiş bileşenlerde zararlı hidrojen kırılgenliğini ve bakteri üremesini önler. Bu, birçok sektörde hijyenik ve steril yüzeylerin sağlanmasını ve bakımını kolaylaştırır [142,143].

Elektro-parlatma (EP), birçok avantaj sunmakla birlikte bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlar, maliyet, işlem süresi ve belirli uygulamalar için sınırlamalar gibi çeşitli faktörleri içermektedir. Aşağıda, elektro-parlatmanın başlıca dezavantajları detaylandırılmıştır;

1. Yüksek Maliyetler

Elektro-parlatma işlemi, yüksek kaliteli elektrolitler ve özel ekipman gerektirir. Bu ekipmanların ve kimyasalların maliyeti, özellikle küçük ölçekli üretimlerde, oldukça yüksek olabilir.

2. Zaman Alıcı Proses

- Elektro-parlatma, diğer yüzey işlemlerine kıyasla daha uzun süreler alabilir. Özellikle karmaşık geometrilere sahip parçalar için bu süre daha da uzayabilir.
- Parçaların elektro-parlatma işlemine hazırlanması ve işlem sonrası temizlenmesi zaman alıcıdır ve ek iş gücü gerektirir [136,137].

3. Çevresel Etkiler

- Elektro-parlatma sırasında kullanılan asitler ve diğer kimyasallar çevresel açıdan zararlı olabilir. Bu kimyasalların bertaraf edilmesi ve çevreye zarar vermeden yönetilmesi önemlidir.
- İşlem sırasında ortaya çıkan gazlar, özellikle asidik buharlar, çevre ve çalışanlar için tehlikeli olabilir [145].

4. Yüzey Bozulmaları ve Kontrol Zorlukları

- Elektro-parlatma işleminin kontrol edilmesi, düzgün ve tutarlı sonuçlar elde edilmesi zor olabilir. Bu, operatörün deneyimine ve kullanılan ekipmanların hassasiyetine bağlıdır.

- İşlem sırasında aşırı parlatma (overpolishing) veya çukurlaşma (pitting) meydana gelebilir. Bu tür yüzey bozulmaları, parça kalitesini düşürebilir ve kullanılamaz hale getirebilir [138].

5. Sınırlı Malzeme Uygulamaları

- Elektro-parlatma işlemi, tüm malzemeler için uygun değildir. Özellikle bazı alaşımlar ve düşük iletkenliğe sahip malzemeler bu işlemi iyi tolere edemez.
- Çok ince veya hassas yüzeylerde, elektro-parlatma istenilen sonuçları vermeyebilir ve yüzey kalitesini olumsuz etkileyebilir [140].

6. İşçi Sağlığı ve Güvenliği

- İşlem sırasında kullanılan kimyasallar, çalışan için sağlık tehlikeleri oluşturabilir. Uygun koruyucu ekipman ve güvenlik önlemleri alınmazsa ciddi sağlık sorunları ortaya çıkabilir.
- Yüksek akım ve voltajların kullanıldığı işlemlerde elektriksel tehlikeler de göz önünde bulundurulmalıdır [147].

Elektro-parlatma, birçok avantaj sunmasına rağmen, yukarıda belirtilen dezavantajları dikkate alındığında, her uygulama için ideal bir çözüm olmayabilir. İşlem öncesinde bu dezavantajların dikkatlice değerlendirilmesi ve alternatif yöntemlerle karşılaştırılması önemlidir. Etkin ve güvenli bir şekilde uygulanabilmesi için uygun ekipman, deneyimli operatörler ve çevresel düzenlemelere uyum sağlanması gerekmektedir.

5. PASİVASYON İŞLEMİ

Nitinol (NiTi) alaşımının termal pasifleştirme işlemi, malzeme yüzeyinde koruyucu bir pasivasyon tabakası oluşturarak korozyona karşı dayanımını artırmak ve biyouyumluluğunu iyileştirmek amacıyla uygulanır. Bu işlem, Nitinol'e belirli bir sıcaklık aralığında ısıl işlemin uygulanması ile gerçekleştirilir. Isıl işlem sırasında Nitinol, genellikle 400-600°C arasında kontrollü bir atmosferde (genellikle oksijen veya havada) ısıtılır. Bu sıcaklık aralığı, yüzeyde nikel ve titanyum oksit tabakalarının oluşumunu teşvik eder ve böylece yüzeyde homojen ve dayanıklı bir oksit tabakası oluşturur [151].

Termal olarak pasifleştirme işlemi, Nitinol yüzeyindeki serbest metal iyonlarının oksitlenmesiyle başlar. Bu işlem sırasında yüzeyde TiO₂ ve NiO tabakaları oluşur. TiO₂ tabakası, yüksek kimyasal stabiliteye sahip olduğu için, malzemenin biyouyumluluğunu artırır ve korozyona karşı koruyucu bir bariyer görevi görür. Nikel oksit tabakası ise yüzeydeki serbest nikel iyonlarının çözünürlüğünü azaltarak, özellikle biyomedikal uygulamalarda nikel alerjisi riskini minimize eder [152].

Termal pasifleştirme sürecinin etkinliği, kullanılan sıcaklık, işlem süresi ve atmosfer koşullarına bağlıdır. Örneğin, daha yüksek sıcaklıklar ve daha uzun süreler, daha kalın ve dayanıklı bir oksit tabakası oluşturabilir. Ancak, çok yüksek sıcaklıklar Nitinol'ün mekanik özelliklerini olumsuz etkileyebilir. Bu sebeple, termal pasifleştirme işlemi sırasında optimal koşulların dikkatlice kontrol edilmesi önemlidir. Ayrıca, işlem sonrası yüzey analizi ve korozyon testleri, pasifleştirme işleminin etkinliğini doğrulamak için yaygın olarak kullanılır [7].

Termal pasifleştirme işlemi sonucunda Nitinol yüzeyinde, yüzeyde oluşan oksit tabakanın kalınlığı ve yapısına bağlı olarak renk değişimi gözlenmektedir. Isıl işlem sırasında Nitinol, belirli bir sıcaklık aralığında oksijen ile reaksiyona girerek titanyum dioksit (TiO₂) ve nikel oksit (NiO) tabakaları oluşturur. Bu oksit tabakaları, ışığın yüzeyde nasıl yansıdığını değiştirerek malzemenin renginde belirgin bir değişikliğe yol açar. Bu renk değişimleri "interferans renkleri" olarak bilinir ve genellikle, ince oksit tabakaları altın, mavi, mor gibi renkler gösterirken, daha kalın tabakalar koyu gri veya siyah renklere dönüşebilir. Bu renk değişiklikleri, Nitinol'ün yüzey işleminin etkinliğinin görsel bir göstergesi olarak da kullanılabilir [151,152].

Pasivasyon sonrası Nitinol yüzeyinde meydana gelen renk değişimleri;

- i. **Sarı ve altın renkleri:** Yüzeyde ince ve başlangıç seviyesinde bir oksit tabakasının (~10-30 nm) oluştuğunu gösterir [153].
- ii. **Mavi renkleri:** Yüzeyde biraz daha kalın, koruyucu bir oksit tabakasının (~30-50 nm), varlığını gösterir [154].
- iii. **Mor ve menekşe renkleri:** Oksit tabakasının (~50-80 nm) kalınlaşmaya devam ettiğini ve yüzeyin koruyucu özelliklerinin güçlendiğini gösterir [155].
- iv. **Yeşil ve turkuaz renkleri:** Bu renkler, daha kalın ve koruyucu bir oksit tabakasının (~80-100 nm) varlığını işaret eder [156].
- v. **Kırmızı ve Pembe Renkler:** Yüzeyde oldukça kalın bir oksit tabakasının (~100-120 nm) var olduğunu gösterir [157].
- vi. **Gri ve Kahverengi Renkler:** Bu renkler, oksit tabakasının (~120 nm ve üzeri) oldukça kalınlaştığını ve yüzeyin koruyucu özelliklerinin maksimum seviyeye ulaştığını gösterebilir [154].

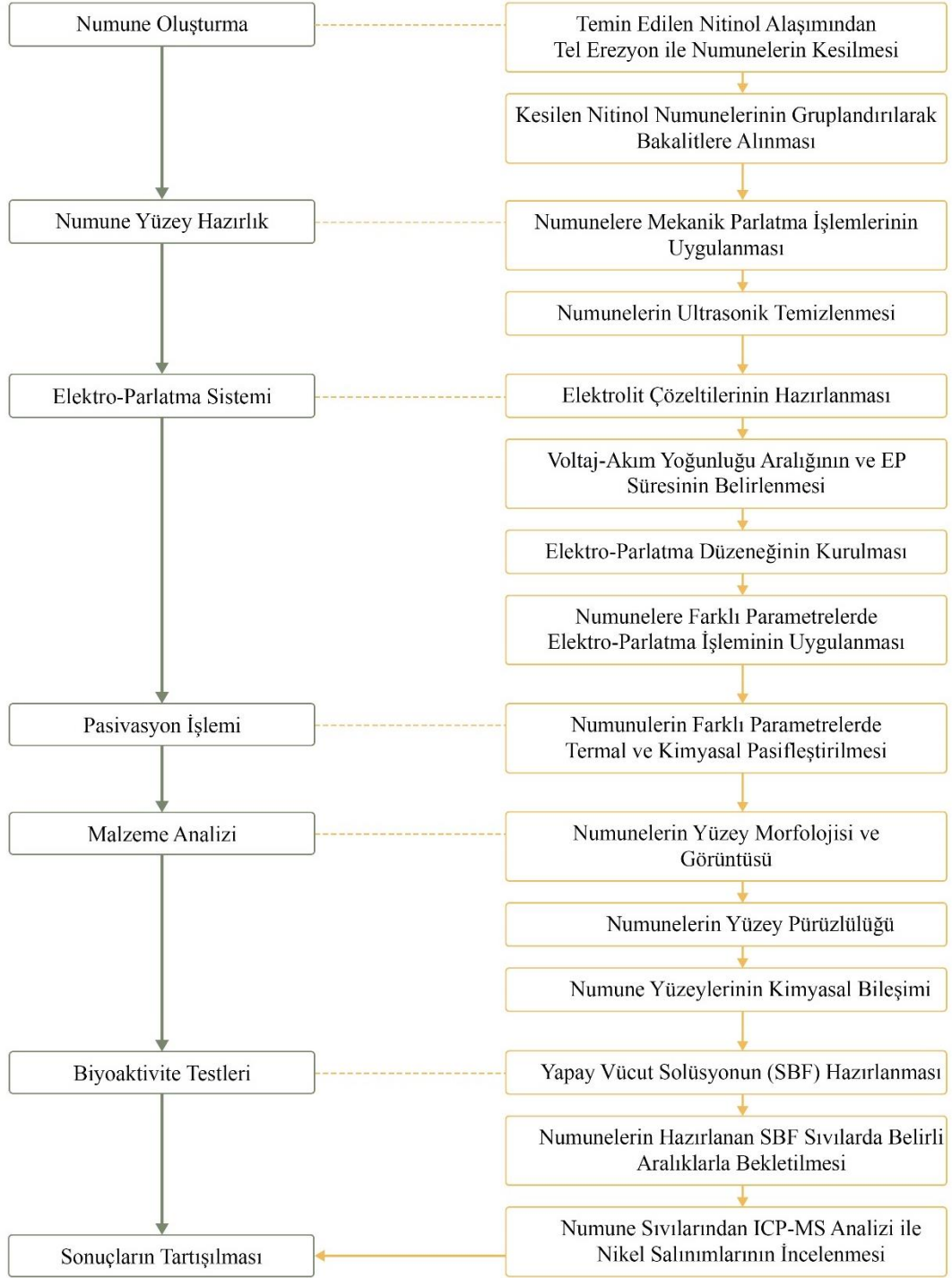
Nitinol'ün termal pasifleştirme sonrası renk değişimi, yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığı ve bileşimine bağlı olarak belirgin hale gelir ve bu renk değişiklikleri, malzemenin farklı uygulamalarda kullanılmasına yönelik ipuçları sunar. Örneğin, tıbbi cihazlarda kullanılan Nitinol implantlar, yüzeyin biyouyumluluğunu ve korozyon direncini artırmak için genellikle ince bir oksit tabakası ile kaplanır. Bu, implantların güvenli bir şekilde vücut içinde uzun süre kullanılmasını sağlar. Öte yandan, mühendislik ve endüstriyel uygulamalarda, daha kalın oksit tabakaları tercih edilebilir, çünkü bu tabakalar malzemenin dayanıklılığını ve aşınma direncini artırır. Renk değişimi, ayrıca kalite kontrol süreçlerinde de kullanılabilir; belirli renk tonları, yüzey işleminin başarıyla tamamlandığını ve malzemenin istenen özelliklere sahip olduğunu gösterebilir [151,152]. Bu nedenle, termal pasifleştirme sonrası Nitinol yüzeyindeki renk değişimleri hem tıbbi hem de endüstriyel uygulamalarda malzemenin performansını ve güvenilirliğini artırmak için kritik öneme sahiptir.

TiO₂ (titan dioksit) tabakasının fazla kalın olması, biyouyumluluğunu ve korozyon direncinin de daha iyi olacağı anlamına gelmemektedir. Biyomedikal sektörde nitinol gibi alaşımların kullanımını sırasında fazla kalın TiO₂ tabakasının da belirli dezavantajları bulunmaktadır;

- **Biyouyumluluğun Azalması.** Oksit tabakası fazla kalın olduğunda, hücrelerin yüzeye tutunma ve proliferasyon (çoğalma) yetenekleri azalabilir. Bu, özellikle implantlarda ve doku mühendisliği uygulamalarında büyük bir dezavantajdır çünkü başarılı bir entegrasyon için yüzeyin hücrelerle etkileşimi önemlidir.
- **Esneklik Kaybı.** Nitinol gibi şekil hafızalı alaşımlar, esneklik ve hareket kabiliyetleri nedeniyle biyomedikal cihazlarda tercih edilir. Ancak, TiO₂ tabakası fazla kalın olduğunda, bu alaşımların elastik özellikleri bozulabilir. Kalın oksit tabakası, cihazın serbest bükülme ve geri dönme kabiliyetini engelleyebilir. Örneğin, stentlerde şekil hafızalı özelliklerin etkin çalışmaması, cihazın doğru pozisyonda yerleşmemesine neden olabilir.
- **Yüzeyin Pürüzlülüğü ve Mekanik Uyumsuzluk.** Kalın bir TiO₂ tabakası, yüzey pürüzlülüğünü artırabilir. Bu pürüzlülük, biyomedikal cihazların vücut içi sürtünme, aşınma ve biyolojik sıvılarla etkileşimini olumsuz yönde etkileyebilir. Ayrıca, implantlarda daha pürüzlü yüzeyler inflamasyona ve biyolojik reddedilmelere yol açabilir.
- **Elektriksel İzolasyonun Artması.** Bazı biyomedikal cihazlar, elektriksel iletkenlik gerektirebilir. Ancak, çok kalın bir TiO₂ tabakası, bu cihazların elektriksel performansını düşürebilir veya iletkenliğini tamamen engelleyebilir. Örneğin, nitinol esaslı elektrotlar gibi elektriksel bağlantılar gerektiren biyomedikal cihazlarda bu büyük bir dezavantajdır.
- **Daha Yavaş İyileşme Süreci.** Kalın TiO₂ tabakası, biyolojik dokuların cihazla entegrasyonunu yavaşlatabilir. Özellikle implantlar ve protezlerde, vücut dokusunun cihazla hızlı ve etkili bir şekilde bütünleşmesi önemlidir. Oksit tabakasının fazla kalın olması, dokunun iyileşme ve cihazla uyum sağlama sürecini uzatabilir.

Bu dezavantajlar, biyomedikal cihazların uzun vadeli başarısını olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, TiO₂ tabakasının optimum kalınlıkta kontrol edilmesi dolayısıyla pasifleştirme işlem sürecinin kontrol edilmesi, biyomedikal uygulamalarda hem koruma hem de işlevsellik açısından kritik öneme sahiptir.

6. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEMLER



Şekil 6. 1. Yapılan çalışmanın akış diyagramı

6.1 Metalografik Numune Hazırlık

Nitinol numunelerinin elektro-parlatma (EP) işlemi öncesi ve sonrasında mikro yapısal analiz ve yüzey karakterizasyonu için metalografik hazırlık yapılmıştır. Bu süreç, numunelerin yüzeyinde herhangi bir mekanik veya kimyasal deformasyonun önüne geçmek için dikkatli bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasında kullanılan levha kesitli Nitinol alaşımının temini Aksöz ARGE Mühendislik San. Tic. Ltd. Şti. tarafından ücretsiz olarak temin edilmiştir. Alaşımın mekanik ve kimyasal özellikleri Tablo 6.1’de sunulmaktadır. Çalışmada kullanılan ekipman ve cihazlar; Şekil 6.3’te, numune örnekleri ise; Şekil 6.4’te gösterilmektedir.

Tablo 6. 1. Aksöz ARGE Mühendislik tarafından temin edilen Nitinol levhanın kimyasal ve fiziksel özellikleri

Mekanik Özellikleri						
Çekme Dayanımı	Akma Dayanımı		Yüzde Uzama mik. (%)			
1382 MPa	423 MPa		17			
Kimyasal Kompozisyon (%)						
O	C	N	Fe	Cu	Ni	Ti
0,032	0,014	0,003	0,005	0,005	55,97	43,84
Dönüşüm Sıcaklığı (A_f)	5,7 °C					

6.1.1 Kesme İşlemi

Çalışmada kullanılmak üzere, Nitinol alaşımından, boyutları 15 mm x 5 mm x 0.5 mm olan dikdörtgen plakalar kesilmiştir. Kesme işlemleri, SV-3240 model Thetar Fiber tel erozyon kesme makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.2’de bu kesme işleminin gerçekleştirilmesi sırasında kullanılan makine gösterilmektedir. Kesim işlemi sırasında makine, 24 kHz frekans ve 100.0 Hz hız parametreleri ile çalıştırılmıştır. Kesme işlemi için 0.18 mm çapında molibden tel kullanılmıştır.

Tel erozyon yöntemi, Nitinol'ün hassas kesimi için tercih edilmiş ve molibden telin yüksek sıcaklık dayanımı sayesinde kesim sırasında minimum deformasyon sağlanmıştır.



Şekil 6. 2. SV-3240 model Thetar Fiber tel erozyon kesme makinesi

6.1.2 Mekanik Parlatma İşlemleri

Kesilen Nitinol numuneleri, elektro-parlatma işlemi öncesi yüzey pürüzlerini ve deformasyonları gidermek amacıyla aşamalı zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Numuneler, elektro-parlatma işlemine hazırlık olarak her biri 5 numune içeren 5 gruba ayrılmıştır. Bu gruplardan bazıları mekanik parlatma aşamasına hazırlık amacıyla Hardway_MP-01 model bakalit alma cihazında bakalite alınmıştır.

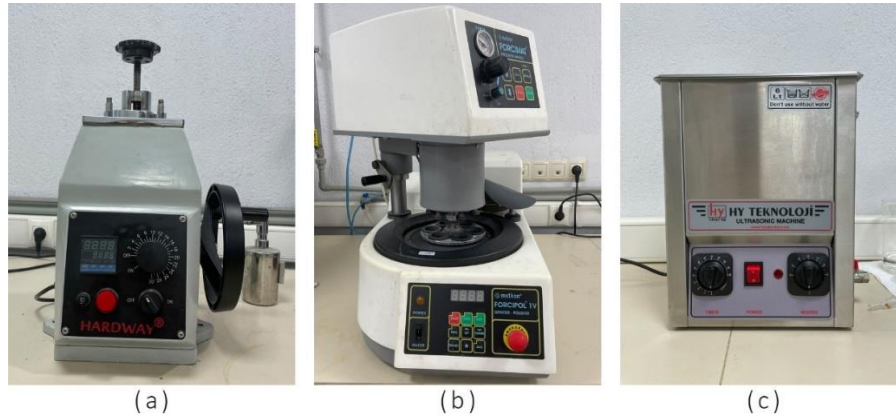
Bakalite alınan numuneler, Metkon_Forcipol 1V model otomatik zımpara makinesinde sırasıyla 600, 800, 1000 ve 1200 grid silisyum karbür (SiC) zımpara kağıtları ile zımparalanmıştır. Her zımparalama aşaması, yüzeyde minimum deformasyon sağlamak için belirli süre boyunca yapılmış ve işlem sırasında numune sürekli olarak su ile soğutulmuştur.

Zımparalanan numunelere daha düzgün ve pürüzsüz bir yüzey elde etmek amacıyla mekanik parlatma uygulanmıştır. Parlatma işlemi, alümina süspansiyonu

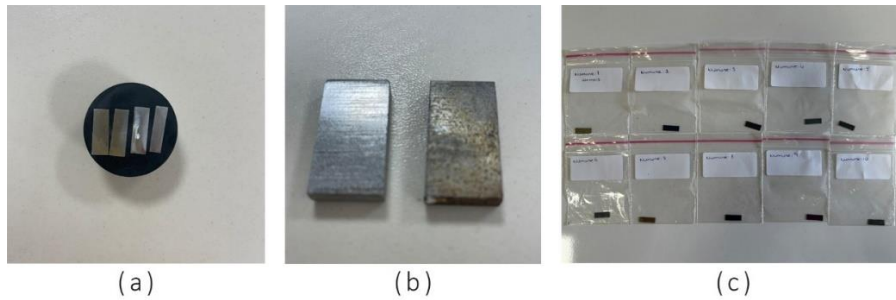
kullanılarak 1 μm ve 0.3 μm partikül boyutunda alümina ile yapılmıştır. Bu aşamalar, numune yüzeyinin homojen hale getirilmesi ve sonraki elektro-parlatma işlemine uygun hale getirilmesi için kritik öneme sahiptir.

6.1.1 Ultrasonik Temizleme

Nitinol yüzeyleri, safsızlıklardan gidermek için HY Teknoloji_6L-M model, 6L tank hacmine sahip ultrasonik banyo kullanılarak, 10 dk etanol ve 5dk distile su ile ultrasonik olarak temizlenmiş ve kurutulmuştur.



Şekil 6. 3. Çalışmada kullanılan cihazlar; (a) bakalit cihazı, (b) otomatik parlatma cihazı, (c) ultrasonik banyo



Şekil 6. 4. Çalışma süresince kullanılan numuneler; (a) ve (c) %55,97 Ni- nitinol, (b) 304 paslanmaz çelik (katot)

6.1.2 Saklama ve Koruma

Zımparalama ve parlatma işlemleri tamamlanan Nitinol numuneleri, elektro-parlatma öncesinde yüzey kalitesini korumak için hava geçirmez kilitli poşetlerde

saklanmıştır. Oksitlenme ve kontaminasyonu önlemek amacıyla numuneler, kontrollü bir laboratuvar ortamında, uygun sıcaklık ve nem koşullarında muhafaza edilmiştir. Her numune, işlem sırasındaki karışıklıkları önlemek için dikkatlice etiketlenmiş ve gruplarına göre düzenlenmiştir. Bu adımlar, yüzey kalitesini koruyarak elektro-parlatma işlemi için numunelerin en iyi şekilde hazırlanmasını sağlamıştır.

6.2 Elektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması

Elektro-parlatma (EP) işlemi için kullanılan K_1 , K_2 ve K_3 elektrolit çözeltileri, literatürde yaygın olarak kullanılan asitlerin uygun çözücülerle karıştırılması yoluyla hazırlanmıştır. Elektrolit çözeltilerinin hazırlanma sürecinde dikkat edilen temel unsurlar, asitlerin saflık dereceleri ve belirli oranlarda homojen bir karışım elde edilmesidir. Bu çözeltiler, Nitinol alaşımının yüzeyinde düzgün ve homojen bir parlaklık elde etmek amacıyla kullanılmıştır. Her bir elektrolit çözeltisinin hazırlanma aşamaları ile bileşen oranları aşağıda detaylandırılmıştır.

6.2.1 K_1 Elektroliti: Sülfürik Asit – Metanol

Sülfürik asit, elektrolitik parlatmada yaygın olarak kullanılan bir asit çözeltisidir. Güçlü çok yönlülüğü ve cilalama sonrası iyi yüzey kalitesi nedeniyle nitinol alaşımların elektrolitik cilalanması için ilk seçeneklerden biri haline gelmiştir [148]. Nitinol için bir sülfürik asit-metanol elektro-parlatma kullanımı daha önce rapor edilmiştir, ancak 3,3 M H_2SO_4 'ün çözelti bileşiminden bahsederken, voltaj veya sıcaklık gibi diğer elektro-parlatma spesifikasyonlarından herhangi birinden söz edilmemiştir [149].

Çalışmada kullanılmak üzere, %98 saflığa sahip sülfürik asit (H_2SO_4) ve %99 saflığa sahip metanol (CH_3OH) karışımından oluşa bir çözelti hazırlanmıştır ve K_1 elektroliti olarak gruplandırılmıştır. Çözelti içeriğindeki metanol kimyasal reaksiyona doğrudan katılmadığı için, içerdiği karboksil grubu korozyonu etkili bir şekilde önleyebileceği ve elektrolitik cilalamanın kalitesini iyileştirebileceği öngörülmüştür.

Başlangıç karışımı %25 sülfürik asit ve %75 metanol içeriğinin, % 60 oranla %99 saflıkta glikolik asit ($C_2H_4O_3$) ile seyreltilmesiyle hazırlanan elektrolit çözeltisinin son hacim oranları; %10 sülfürik asit, %30 metanol ve %60 glikolik asit içeriği elektro-parlatma koşullarını sağlayan en iyi oranlar olarak belirlenmiştir.

6.2.2 K₂ Elektroliti: Sülfürik Asit – Hidroklorik Asit

K₂ elektroliti, sülfürik asit ve hidroklorik asit kombinasyonundan oluşan bir çözelti olarak hazırlanmıştır. Literatürde, bu kombinasyona benzer çalışmalara rastlanmasına rağmen, elektro-parlatma için optimum parametrelerin belirlendiği bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada sülfürik asit – hidroklorik asit çözeltisinin parametreleri ve konsantrasyonları, yapılan deneyler sonucunda belirlenmiş, K₂ elektroliti olarak adlandırılmıştır.

K₂ elektroliti, %98 saflıkta sülfürik asit (H_2SO_4), %99 saflıkta hidroklorik asit (HCl) ve distile su içermektedir. Bu bileşim, yüksek çözme gücüne sahip asitler içerdiğinden, metal yüzeylerinde hızlı ve etkili bir şekilde parlatma etkisi göstermesi beklenmektedir. Sülfürik asit, Nitinol yüzeyinde oluşan oksit tabakasını çözerek yüzeyi elektrokimyasal işlemler için daha açık hale getirir. Hidroklorik asit ise Nitinol yüzeyindeki oksitlenmiş yapıları çözer. Her iki asit de (H_2SO_4 ve HCl) yüksek iletkenlik sunar, bu da elektro-parlatma işlemi sırasında akımın etkili bir şekilde yüzeye ulaşmasını sağlar. Yüksek iletkenlik, elektrolit çözeltisinde iyon hareketliliğini artırır ve bu da EP işleminin verimliliğini yükseltmesi beklenir.

Denemeler sonucunda, en iyi EP koşullarını sağlayan oranlar %30 sülfürik asit, %35 hidroklorik asit ve %35 distile su olarak belirlenmiştir. Bu oranlar, K₂ elektrolitinin en verimli performans sağladığı konsantrasyonlar olup, Nitinol yüzeylerinde etkin malzeme uzaklaştırma ve parlatma işlemi gerçekleştirmiştir.

6.2.3 K₃ Elektroliti: Hidrojen peroksit – Hidroklorik Asit

K₃ elektroliti, literatürde yaygın olarak kullanılan perklorik asit (HClO₄) bazlı elektrolitlerin olumsuz özelliklerine alternatif olarak geliştirilmiştir. Hidrojen peroksit (H₂O₂) ve hidroklorik asit (HCl) bileşiminden oluşan bu elektrolit, Nitinol yüzeylerinde üstün yüzey kalitesi sağlamak amacıyla bu çalışma kapsamında optimize edilmiştir.

Perklorik asit bazlı çözeltiler, Nitinol gibi alaşımlarda elektro-parlatma işlemi için yaygın olarak kullanılsa da tehlikeli yapısı ve kontrol edilemeyen reaksiyonları nedeniyle alternatif bir çözüm geliştirme gereği duyulmuştur. Bu doğrultuda, hidrojen peroksit ve hidroklorik asidin kimyasal özelliklerinden yararlanılarak daha güvenli ve kontrollü bir elektrolit oluşturulması hedeflenmiştir.

K₃ elektrolitinin geliştirilmesi sırasında çeşitli deneyler yapılmış ve farklı konsantrasyonlar test edilmiştir. Deneyler sonucunda, en iyi EP koşullarını sağlayan bileşim 1 mol H₂O₂, 1 mol HCl ve 3 mol distile su olarak belirlenmiştir. Bu konsantrasyonlar, yüzey pürüzsüzlüğü ve malzeme uzaklaştırma performansı açısından en ideal sonuçları vermiştir. Hidrojen peroksit, güçlü oksitleyici etkisiyle Nitinol yüzeyinde oluşan oksit tabakalarının çözülmesine yardımcı olurken, hidroklorik asit Nitinol yüzeyindeki oksitlenmiş yapıları çözmeye etkilidir. Distile su ise bu iki asidin yoğunluğunu dengeleyerek, aşındırma işleminin daha kontrollü ve homojen bir şekilde gerçekleşmesini sağlamıştır.

Konsantrasyonların belirlenmesi sürecinde, farklı H₂O₂, HCl ve distile su oranları denenmiş ve yüzey pürüzsüzlüğü açısından en başarılı sonuçlar **1:1:3** oranında elde edilmiştir. Bu oranlar, yüzeyde aşırı aşındırma veya malzeme kaybı olmadan etkin bir parlatma sağladığı için seçilmiştir. Deneysel süreçte daha yüksek hidrojen peroksit veya hidroklorik asit konsantrasyonlarının yüzeyde istenmeyen aşırı aşındırmaya yol açtığı gözlemlenmiş, daha düşük konsantrasyonların ise yeterli parlatma sağlamadığı belirlenmiştir.

K₃ elektroliti, deneyler sonucunda yüksek verimliliği ve hızlı etkisiyle öne çıkmıştır. Diğer elektrolit çözeltileri ile karşılaştırıldığında, K₃ çözeltisi hızlı malzeme uzaklaştırma sağlayarak yüzey kalitesini etkili bir şekilde iyileştirmiştir. EP işlemi

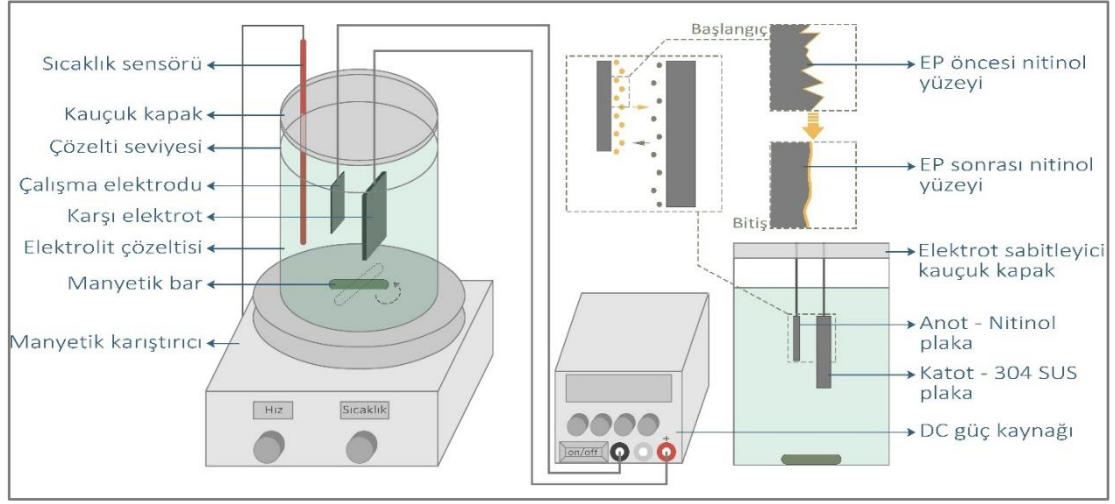
sürecinde hızlı sonuçlar alınmış ve yüzey pürüzsüzlüğü en iyi düzeye getirilmiştir. Çözeltinin yüksek malzeme uzaklaştırma kapasitesi, özellikle üretim süreçlerinde avantaj sağlamaktadır.

Bu elektrolitin geliştirilmesi ve optimize edilmesi, çalışmamızın literatüre yeni bir elektrolit çözeltisi kazandırdığı anlamına gelmektedir. K₃ elektroliti ile yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar, literatürdeki diğer asit bazlı elektrolitlerle kıyaslandığında üstün yüzey kalitesi ve güvenli kullanım sağlamıştır.

6.3 Elektro-Parlatma (EP) Sistemi

6.3.1 Deneysel Kurulum

Elektro-parlatma (EP) sistemi, nitinol numunelerin yüzey modifikasyonlarını sağlamak amacıyla tasarlanmış ve Şekil 6.5'te şematik olarak gösterilen bir düzenek ile gerçekleştirilmiştir. Bu düzenek, sabit ve stabil doğru akım (DC) sağlayan bir güç kaynağı ile desteklenmiştir; bu da işlem sırasında homojen aşındırmayı mümkün kılar. Sistemdeki manyetik karıştırıcı, elektrolit çözeltisinin sürekli karışmasını sağlayarak iyonların çözeltide homojen bir şekilde dağılmasını ve yüzeyde düzensizliklerin oluşmasını engeller. Ayrıca, sıcaklık kontrolü sistemi, EP işlemi boyunca belirlenen ideal sıcaklık aralığını koruyarak yüzey pürüzsüzlüğünü artırır ve istenen yüzey kalitesini sağlar. Böylece, elektro-parlatma sistemi hem çözeltinin homojenliğini hem de sabit elektro-parlatma koşullarını sağlayarak yüzey modifikasyonlarını etkin bir şekilde gerçekleştirir.



Şekil 6. 5. Elektro-parlatma prosesi şematik kurulumu

Deneysel kurulumun ana bileşenleri şunlardır:

- **Çalışma Elektrodu (Anot-Nitinol Plaka):** Nitinol numunesi, elektrokimyasal işlemin gerçekleştiği ana bileşen olarak anot görevini üstlenir. Nitinol numunesi, elektrolit çözeltisi içinde 304 paslanmaz çelik katot plakasına karşı yerleştirilmiştir.
- **Karşı Elektrot (Katot-304 Paslanmaz Çelik Plaka):** 304 paslanmaz çelikten yapılan katot, elektrik akımının iletimini sağlayarak anot üzerinde malzeme uzaklaştırma işlemini başlatır. Akım, katottan anoda doğru geçer.
- **Elektrolit Çözeltisi.** EP işleminin ana mekanizmasını oluşturan çözeltilerdir. K1, K2 ve K3 elektrolit çözeltileri, yapılan deneylere bağlı olarak farklı bileşimlerde kullanılmıştır. Çözeltinin iletkenliği ve kararlılığı, işlem verimliliğini belirleyici bir faktördür.
- **Sıcaklık Sensörü:** EP işlemi sırasında elektrolit çözeltisinin sıcaklığı, optimal elektro-parlatma koşullarını sağlamak için sürekli izlenmiştir. Sıcaklık sensörü, sıcaklık değişikliklerini kaydederek karıştırıcının sıcaklık kontrol sistemine veri sağlar.
- **Manyetik Karıştırıcı ve Manyetik Bar:** Elektrolit çözeltisinin homojen karışmasını sağlamak amacıyla kullanılan manyetik karıştırıcı ve bar, çözeltideki iyon hareketliliğini artırarak elektro-parlatma işleminin verimliliğini artırır.

- **Anot ve Katot Arasındaki Mesafe:** Anot ve katot arasındaki mesafe, EP işleminin etkinliğini doğrudan etkileyen bir parametredir. Bu mesafe sabit tutularak, uygulanan elektrik akımının düzgün bir şekilde yüzeyde malzeme uzaklaştırmasını sağlamıştır.
- **DC Güç Kaynağı:** Sistemin elektrik enerjisi sağlayıcısı olan DC güç kaynağı, voltaj ve akım değerlerinin ayarlanmasını sağlayarak işlem sırasında gerekli enerji girdisini sağlar. Gerilim ve akım değerleri işlem boyunca kontrol altında tutulmuş ve EP işleminin parametreleri optimize edilmiştir.

Karşı elektrot (katot) olarak, 304 kalite paslanmaz çelikten (STS304) plaka kullanılmıştır. Elektrotların rahat hareketi için katottun (+), anottan (-) 3 kat büyük bir yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Bu sebeple kullanılacak paslanmaz çelik plakanın ölçüleri 35x15x5 mm³ ölçülerinde seçilmiştir. DC güç kaynağının pozitif (+) kutbuna paslanmaz çelik plaka bağlanırken, negatif (-) kutbuna nitinol numune bağlanmaktadır. Anot ile katot arasındaki mesafe 10 mm olarak sabitlenmiştir. Çözelti manyetik olarak karıştırılmış ve karıştırma hızı 300 rpm'de tutulmuştur. Elektrolit çözeltisine yerleştirilen sıcaklık sensörü ile sıcaklık takibi yapılmıştır. Sıcaklığın etkisini gözlemlemek için -10 – 24°C bir aralık seçilmiştir. Düşük sıcaklıklarda (~ -10) çalışabilmek için çözelti, buz ile soğutma banyosuna yerleştirilmiştir.

6.3.2 Deney Parametrelerinin Belirlenmesi

Elektro-polisaj (EP) işlemi, metal yüzeylerin pürüzsüzleştirilmesi ve parlatılması amacıyla yaygın olarak kullanılır. Ancak, EP işleminin başarısı, kullanılan elektrolit çözeltisinin kimyasal bileşimine ve işlem parametrelerine bağlı olarak büyük ölçüde değişmektedir. Bu nedenle, çalışmada üç farklı elektrolit çözeltisi (K₁, K₂, K₃) kullanılarak, farklı bileşim ve koşulların yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal kompozisyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Her çözelti için farklı konsantrasyonlarda denemeler yapılarak, voltaj akım yoğunluğu eğrileri oluşturulmuştur. Çalışma kapsamında kullanılan çözelti bileşimleri ve elektro-parlatma koşulları Tablo 6.2 – 4'te detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 6. 2. K₁ elektrolit çözeltisi için EP parametreleri

Anot	Nitinol plaka	15x10x0,5 mm	
Katot	Paslanmaz çelik	35x15x5 mm	
Voltaj	5-20 V		
Elektrolit	Sülfürik asit	Metanol	Glikolik asit
Solüsyon	% 25	% 65-85	% 50-60
Sıcaklık	-10 – 24 °C		
Süre	1-10 dk		

Tablo 6. 3. K₂ elektrolit çözeltisi için EP parametreleri

Anot	Nitinol plaka	15x10x0,5 mm	
Katot	Paslanmaz çelik	35x15x5 mm	
Voltaj	5-20 V		
Elektrolit	Sülfürik asit	Hidroklorik asit	% 99 saf. Distile su
Solüsyon	% 35	% 30-40	% 25-35
Sıcaklık	-10 – 24 °C		
Süre	40 sn – 2 dk		

Tablo 6. 4. K₃ elektrolit çözeltisi için EP parametreleri

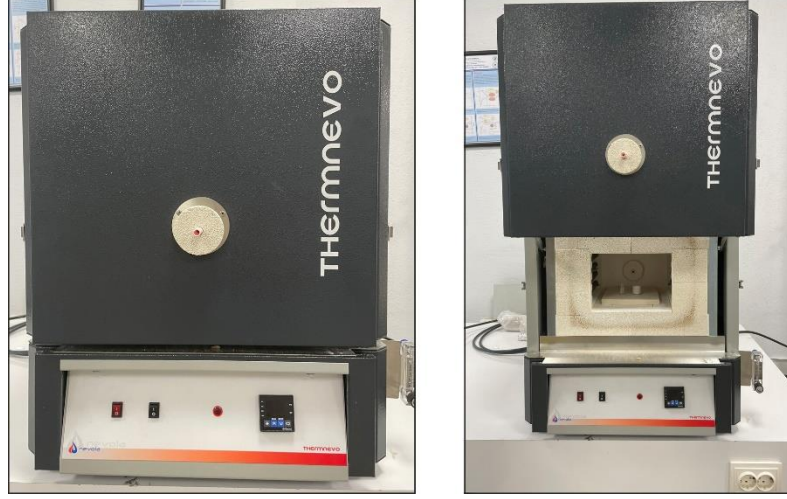
Anot	Nitinol plaka	15x10x0,5 mm	
Katot	Paslanmaz çelik	35x15x5 mm	
Voltaj	1-8 V		
Elektrolit	Hidrojen peroksit	Hidroklorik asit	% 99 saf. Distile su
Solüsyon	0,5 – 3 mol	1 mol	2 – 5 mol
Sıcaklık	-10 – 24 °C		
Süre	1- 4 dk		

6.4 Isıl İşlem ile Termal Pasifleştirme

Elektro-parlatma işlemi uygulanan Nitinol alaşımlarının yüzey performansını ve biyoyumluluğunu artırmak amacıyla farklı sürelerde pasifleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Pasivasyon işlemi, yüzeyde homojen ve koruyucu bir oksit tabakası oluşumunu sağlamak için kullanılır. Bu işlem, Nitinol alaşımının yüzeyinde TiO₂ (titan dioksit) tabakasının gelişmesini hızlandırarak nikel salınımını engeller ve alaşımın biyoyumluluğunu iyileştirir.

Bu bölümde, nitinol numunelerin ısıl işlem ile termal pasifleştirilmesi süreci detaylı bir şekilde açıklanacaktır. Amaç, yüzeyde koruyucu bir oksit tabakası

oluşturarak malzemenin Ni^{+2} iyon baskılama direncini ve korozyon direncini artırmaktır. Pasifleştirme işlemi Şekil 6. 6' da gösterilen Thermnevo model kül fırınında, aşağıda detayları verilen parametreler altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. 6. Nitinol plakalara termal pasivasyon işlemi için kullanılan Thermnevo kül fırını

6.4.1 Deney Malzemeleri ve Hazırlık

- **Numuneler:** %55,97 Ni içeriğine sahip 15x10x0,5 mm boyutlarına sahip Nitinol alaşımı
- **Temizlik:** Numuneler, yüzeydeki kir ve kontaminantları gidermek için distile su ve etanol ile temizlenmiş ve ardından kurutulmuştur.
- **Ekipman:** Isıl işlem için Thermnevo model kül fırını kullanılmıştır. Isıl işlem sırasında sıcaklık kontrolü ve soğutma işlemi kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

6.4.2 İşlem Parametreleri

- **Sıcaklık:** 580°C
- **Tutma Süresi:** 5 – 30 dk
- **Isıtma Hızı:** 5°C/dakika

- **Soğutma:** Havada kontrollü ve yavaş soğutma

6.4.3 İşlem Adımları

- Ön Temizlik:** Termal pasifleştirme işlemine tabi tutulacak olan elektro-parlatma yapılmış Nitinol numuneleri, yüzeydeki olası kimyasal kalıntıları gidermek amacıyla ultrasonik banyoda 10 dakika süreyle distile su ve etanol karışımı ile temizlenmiş ve kurutulmuştur.
- Isıtma:** Temizlenen numuneler, kül fırınına yerleştirilmiş ve sıcaklık, 580°C'ye ulaşana kadar 10°C/dakika hızında kontrollü bir şekilde artırılmıştır. Bu sıcaklıkta, numuneler farklı sürelerde (10, 15 ve 30 dakika) tutulmuş, böylece yüzeyde homojen bir TiO₂ tabakası oluşumu sağlanmıştır. Her işlem sonrası yüzey morfolojisi ve pürüzlülük değerleri incelenmiştir.
- Soğutma:** Fırındaki numuneler, termal pasifleştirme işlemi tamamlandıktan sonra hava ile kontrollü bir şekilde yavaşça soğutulmuştur. Bu soğutma işlemi, yüzeyde oluşabilecek termal çatlamları önleyerek homojen bir oksit tabakası oluşmasını sağlamıştır.

Termal pasifleştirme işlemi sonrasında numunelerin yüzeylerinde gözle görülür renk değişiklikleri meydana gelmiştir. Yüzeydeki bu renk değişimleri, TiO₂ tabakasının kalınlığı ve homojenliğini göstermektedir. Örneğin, 10 dakikalık pasifleştirme işleminde numune yüzeyi koyu mavi bir renge dönüşmüşken, 30 dakikalık işlem sonrası yüzeyde mor renkte bir tabaka oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu renk değişiklikleri, TiO₂ tabakasının kalınlığı ve yüzeydeki oksit tabakasının homojenliği ile ilişkilidir. Bu tabaka, yüzeyin daha fazla koruma sağlamasını ve korozyona karşı direnç kazanmasını sağlamıştır. Aynı zamanda, termal pasivasyon süresi arttıkça yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığında artış gözlenmiş, fakat aşırı uzun süreli işlemlerin yüzey morfolojisini olumsuz etkilediği tespit edilmiştir.

K₃ elektroliti ile yapılan EP işlemi sonrası en uygun pasivasyon koşullarının 580°C'de 10 dakikalık süre olduğu sonucuna varılmıştır. Bu süre ve sıcaklık, hem homojen bir TiO₂ tabakası oluşumu hem de yüzeyde minimal malzeme kaybı ile en iyi sonuçları sağlamıştır.

Yüzeydeki oksit tabakası, Nitinol'ün korozyon direncini ve biyouyumluluğunu artırmış, nikel salınımını önemli ölçüde azaltmıştır. Pasifleştirme süresi ve sıcaklığının optimize edilmesi, Nitinol alaşımlarında yüzey iyileştirmesi açısından kritik öneme sahiptir. Yüzey analizleri (FESEM, AFM) ile termal pasifleştirme sonrası elde edilen yüzeylerin morfolojik yapısı ve kimyasal bileşimi değerlendirilmiştir.

6.5 Nikel Salınım Testleri

Elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemleri uygulanmış nitinol numunelerinin biyouyumluluğunu değerlendirmek amacıyla, numuneler Simüle Edilmiş Vücut Sıvısı (SBF) içerisinde farklı sürelerde inkübe edilerek nikel salınım testlerine tabi tutulmuştur. Salınım testlerinin prosedürü aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir.

6.5.1 Numune Hazırlığı ve SBF Çözeltisi

Elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemleri uygulanmış nitinol numuneleri, saf su ile yıkanıp %70 etanol içinde ultrasonik temizleyici ile temizlendikten sonra steril edilmiştir. Bu işlemler, numune yüzeylerinin olası kontaminasyonlardan arındırılmasını sağlamıştır. Ardından, Tablo 6.3'te bileşenleri verilen SBF çözeltisi hazırlanmış ve pH değeri 7.4 olarak ayarlanmıştır. Hazırlanan SBF çözeltisi, test öncesinde 37°C'ye ısıtılarak vücut sıcaklığı koşullarını simüle etmesi sağlanmıştır.

Tablo 6. 5. Simüle Edilmiş Vücut Sıvısı (SBF) çözeltisi bileşenleri [154]

Bileşen	Kimyasal Formül	Miktar (g/L)
Sodyum Klorür	NaCl	8,035
Sodyum Bikarbonat	NaHCO ₃	0,355
Potasyum Klorür	KCl	0,225
Potasyum Fosfat	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0,231
Magnezyum Klorür	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,311
Kalsiyum Klorür	CaCl ₂	0,292
Sodyum Sülfat	Na ₂ SO ₄	0,072

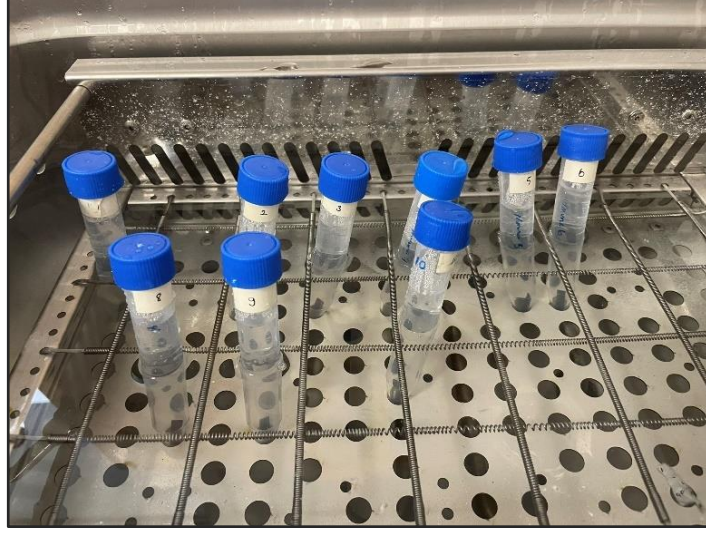
Tris (Hidroksimetil) Aminometan	$(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$	6,118
Hidroklorik Asit	HCl (1 M)	pH ayarı

Simüle Edilmiş Vücut Sıvısı (SBF) çözeltisi, Kokubo ve Takadama (2006) protokolüne ve ISO 10993 standardına uygun olarak, biyo-materyal testleri için standart koşulları sağlamak amacıyla hazırlanmıştır. Öncelikle, 500 ml'lik bir beher kabına yaklaşık 400 ml distile su eklenmiştir. Çözeltinin sıcaklığının 36.5-37°C aralığında sabit kalmasını sağlamak için beher kabı manyetik karıştırıcılı bir su banyosuna yerleştirilmiştir. Sırasıyla, 4.018 g NaCl, 0.178 g NaHCO₃, 0.1125 g KCl, 0.1155 g K₂HPO₄·3H₂O eklenmiş ve her kimyasal eklemesinden sonra çözeltinin homojen bir şekilde karışması sağlanmıştır. Daha sonra, 0.1555 g MgCl₂·6H₂O ve 0.146 g CaCl₂ eklenerek çözeltinin karıştırılmasına devam edilmiştir. Ardından, 0.036 g Na₂SO₄ ve 3.059 g Tris tamponu eklenmiş, çözeltinin pH'ı ölçülerek ayarlama yapılması amacıyla 1 M HCl çözeltisi kullanılarak pH 7.4 değerine ayarlanmıştır.

Son olarak, beher kabına distile su eklenerek toplam hacim 500 ml'ye tamamlanmıştır. Çözeltinin pH'ı, 7.4 olarak kontrol edilmiş ve gerekirse 1 M HCl eklenerek hassas ayarlamalar yapılmıştır. Hazırlanan SBF çözeltisi, biyomalzemelerin inkübasyonunda kullanılmadan önce, filtre sterilizasyonu yöntemi ile sterilize edilmiştir. Çözeltinin vücut sıcaklığını simüle etmek için 37°C'de muhafaza edilmesine dikkat edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan SBF çözeltisi, nitinol numunelerinin nikel salınım testlerinde kullanılmaya hazır hale getirilmiştir.

6.5.2 İnkübasyon ve Numune Alımı

Her bir nitinol numunesi, steril falkon tüpleri içinde 15 mL SBF çözeltisi ile inkübe edilmiştir. Numuneler, Şekil 6.7'de gösterilen 37°C'de inkübatöre yerleştirilmiş ve belirli zaman aralıklarında (1, 7, 14, 28 gün) çözeltiler toplanmıştır. Toplanan SBF çözeltileri dikkatlice filtrelenmiş ve nikel iyonu konsantrasyonu ölçümü için saklanmıştır. Her bir inkübasyon süresi sonunda, çözeltinin pH ve sıcaklık değerleri de ölçülmüş ve stabil olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6. 7. İnkübatöre yerleştirilmiş numune örnekleri

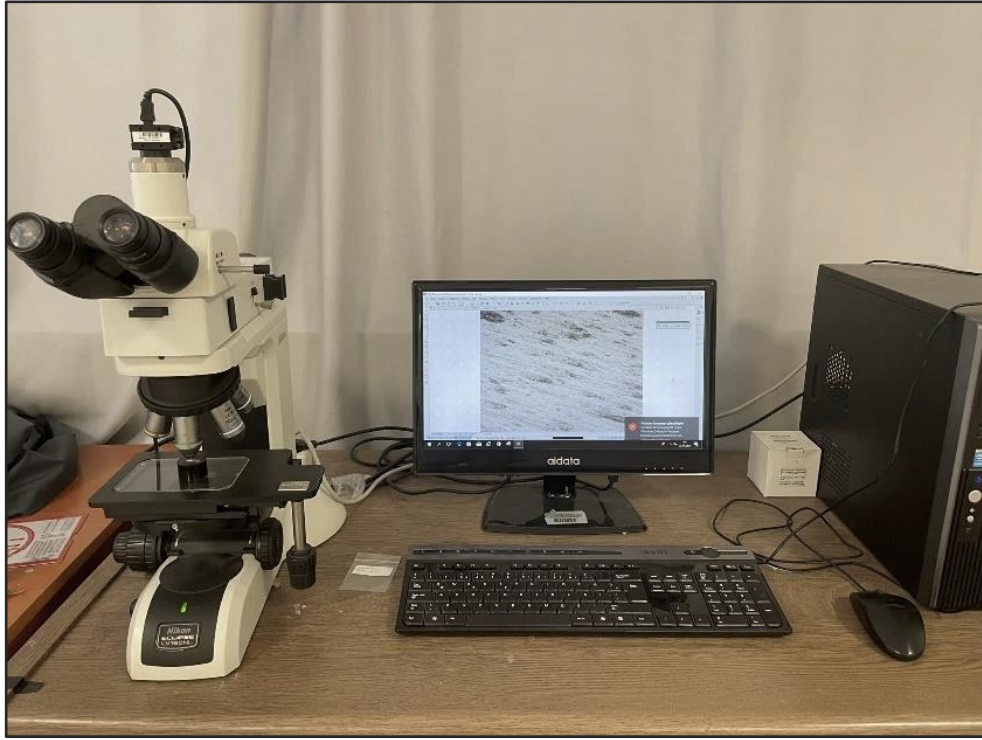
6.6 Yüzey Analiz Yöntemleri

Yapılan çalışmada, elektro-parlatma (EP) ve termal pasifleştirme işlemlerinden geçen %55,97 Ni içeriğine sahip Nitinol alaşımlarının yüzey özelliklerini ve kimyasal bileşimini değerlendirmek için çeşitli muayene yöntemleri kullanılmıştır. Kullanılan muayene yöntemleri aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

6.6.1 Optik Mikroskopi (OM)

Optik mikroskopi, Nitinol numunelerinin yüzey topografisinin ve morfolojisinin genel değerlendirilmesi için kullanılmıştır. EP ve TP işlemlerinden geçen numuneler, uygun büyütme seviyelerinde optik mikroskop altında incelenmiştir.

Optik inceleme, Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalografi Laboratuvarı'nda Şekil 6.7'de gösterilen Nikon marka Eclipse LV150NL Model Optik Mikroskop ile gerçekleştirilmiştir. İşlemler sonrası, yüzeydeki homojenlik, pürüzlülük ve olası yüzey kusurları görsel olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 6. 8. Çalışmada kullanılan Optik Mikroskop

İncelenecek numuneler, optik mikroskop tablasına yerleştirilerek, 50X ile 1000X arasında değişen büyütme kullanılarak görüntüler elde edilmiştir. Elektro-parlatma sonrası yüzey pürüzsüzlüğü, parlatma işleminden kaynaklanan olası deformasyonlar ve mikro yapısal detaylar analiz edilir. Termal pasifleştirme sonrası yüzeyde oluşan oksit tabakası ve diğer yüzey özellikleri de bu aşamada gözlemlenir.

6.6.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), tez çalışmasında kullanılan Nitinol numunelerin yüzey morfolojisinin yüksek çözünürlüklü görüntülerini elde etmek için, Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ile de yüzeydeki elementlerin kimyasal bileşimini analiz etmek için kullanılmıştır. Analizler Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (İLTAM), Şekil 6.8’de gösterilen Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile gerçekleştirilmiştir.



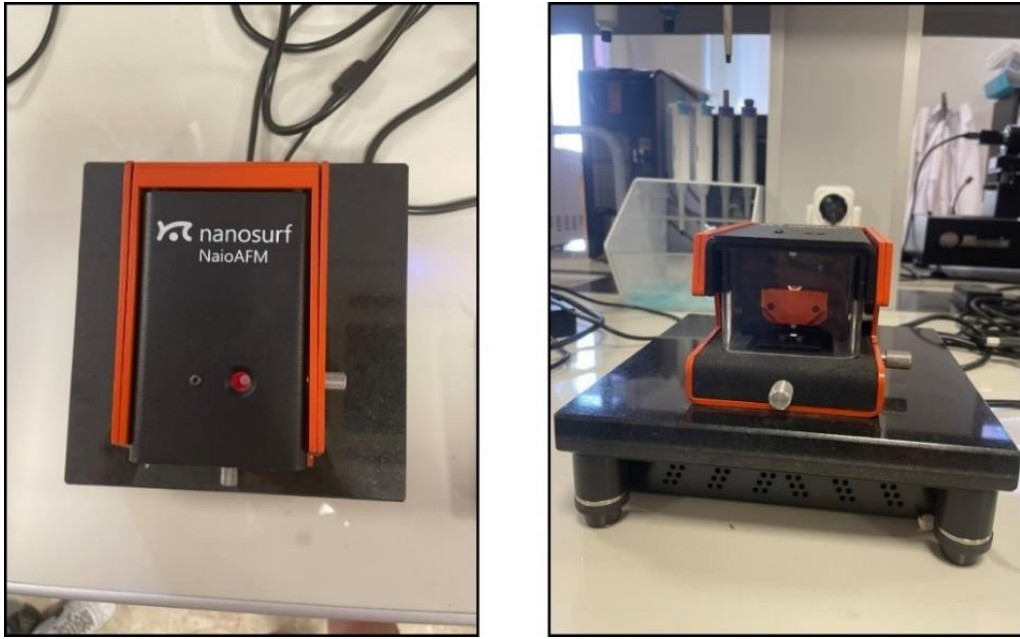
Şekil 6. 9. Pamukkale Üniversitesi İLTAM'daki FESEM cihazı

Analiz öncesi Nitinol numuneler, elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemleri sonrası herhangi bir kontaminasyonu önlemek ve yüzeyinde kalan kimyasal kalıntıları ve partikülleri uzaklaştırmak için, etanol ile temizlenmiş vakum altında kurutulmuştur. Daha sonra cihaza yerleştirilecek şekilde uygun numune tutuculara (stubs) monte edilmiş ve iletken bant kullanılarak sabitlenmiştir. Nitinol numunelerin elektriksel iletkenliği olduğu için yüzeye altın veya karbon bir kaplama yapılmamıştır. SEM analizi, elektron demeti ve numune arasındaki etkileşim hava moleküllerinden etkilenmemesi için vakum odasında gerçekleştirilir. SEM cihazı, numunenin yüzey morfolojisini yüksek çözünürlükte tarar.

Elektro-parlatılmış numuneler için yüzey pürüzsüzlüğü, mikroskopik boyutta düzensizlikler ve çatlaklar aranır. Termal pasifleştirilmiş numuneler için ise pasivasyon tabakasının homojenliği ve bütünlüğü incelenir. SEM görüntülemesi sırasında, aynı zamanda EDS detektörü kullanılarak numunenin kimyasal bileşimi analiz edilir. Elektron demeti numune yüzeyine çarptığında, atomlardan karakteristik X-ışınları yayılır. Bu X-ışınları, numunenin yüzeyindeki elementlerin tanımlanmasına olanak tanır.

6.6.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) analizi, Nitinol alaşımlarının yzey topografyasını, pürüzlülüğünü ve nano ölçekteki diğer yzey özelliklerini incelemek için kullanılmıştır. AFM, yzeye fiziksel temas veya yakın temas yoluyla çalışan bir prob ile numunenin yzeyini tarar ve bu sayede yüksek çözünürlüklü yzey haritaları oluşturur. Analizler, Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Laboratuvarında, şekil 6.9’da gösterilen Nanosurf marka NaioAFM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. EP işlemi sonrası yzeyin pürüzlülüğü ve termal pasifleştirme sonrası oksit tabakasının oluşumu incelenmiştir.



şekil 6. 10. Çalışmada kullanılan NaioAFM cihazı

AFM analizine başlamadan önce, numunelerin yzeyi toz, yağ ve diğer kirleticilerden arındırmak ve analiz sırasında artefaktların (yanılıcı yzey özellikleri) oluşmasını engellemek için etanol ile temizlenmiş ve havada kurutulmuştur. AFM analizi için uygun bir prob (tip) seçildikten sonra, doğru ölçüm yapabilmesi için probun ve piezoelektrik tarayıcının kalibrasyonu yapılmıştır. Nitinol yzeyinin analizinde yzeye zarar vermeden yüksek çözünürlüklü yzey profilleri sağlamak için dokunmatik mod (tapping mode) tercih edilmiştir. Numune tarama alanı, ince detaylar için 10 x 10 µm bir alan ve yüksek çözünürlük tercih edilmiştir. Prob, numunenin yzeyine çok yakın bir mesafeden hareket eder ve yzeydeki yükseklik değişimlerine tepki verir. Bu bilgiler, bilgisayar tarafından yzeyin 3D topografik haritasına

dönüştürülür. AFM, yüzey pürüzlülüğünü nanometre ölçeğinde ölçebilir ve yüzeyin mikro ve nano yapısını detaylı bir şekilde ortaya koyar.

6.6.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

ICP-MS, yüzeyden serbest hale geçen elementlerin miktarlarının hassas analizi için kullanılmıştır. Elektro-parlatma ve termal pasifleştirme sonrası yüzeyden çözültide çözülmüş elementler analiz edilmiştir. Nikel ve titanyum elementlerinin yüzeydeki konsantrasyon değişimleri tespit edilmiştir. Bu sayede Nitinol numunelerin Ni^{+2} salınım ölçümleri ve TiO_2 filminin kalitesi değerlendirilmiştir. Analizler Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (İLTAM)'deki İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometre (ICP-MS) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. 11. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometre (ICP-MS) cihazı

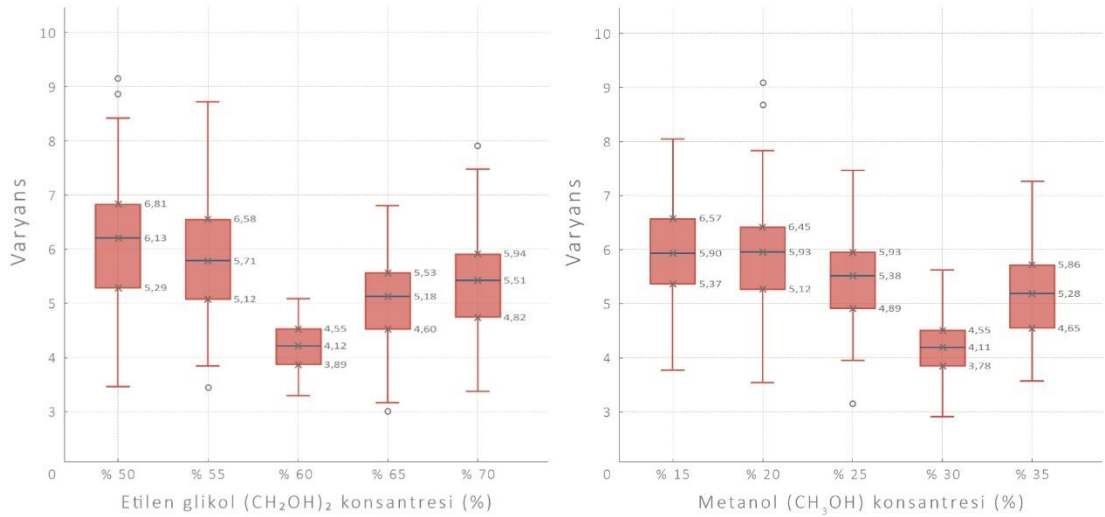
7. PARAMETRELERİN OPTİMİZASYONU

7.1 K₁ Elektroliti ile EP İşlemi

K₁ elektroliti, sülfürik asit, metanol ve glikol karışımından oluşmakta ve elektro-parlatma (EP) işlemi için optimum yüzey pürüzsüzlüğü ve parlaklık sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. İşlem sırasında kullanılan parametreler arasında voltaj, sıcaklık, akım yoğunluğu, işlem süresi ve bileşen oranları yer almaktadır. Her bir parametrenin yüzey pürüzlülüğü, aşındırma hızı ve yüzey kalitesi üzerindeki etkileri gözlemlenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir.

7.1.1 Elektrolit Bileşimi;

K₁ elektroliti, sülfürik asit, etilen glikol ve metanol bileşiminden oluşmaktadır. Yüzey pürüzsüzlüğünü optimize etmek için her bileşenin farklı konsantrasyonları test edilmiş ve en uygun yüzey kalitesi sağlanmıştır. Aşağıdaki grafiklerde, etilen glikol ve metanol konsantrasyonlarının yüzey varyansı üzerindeki etkileri detaylı olarak gösterilmiştir.

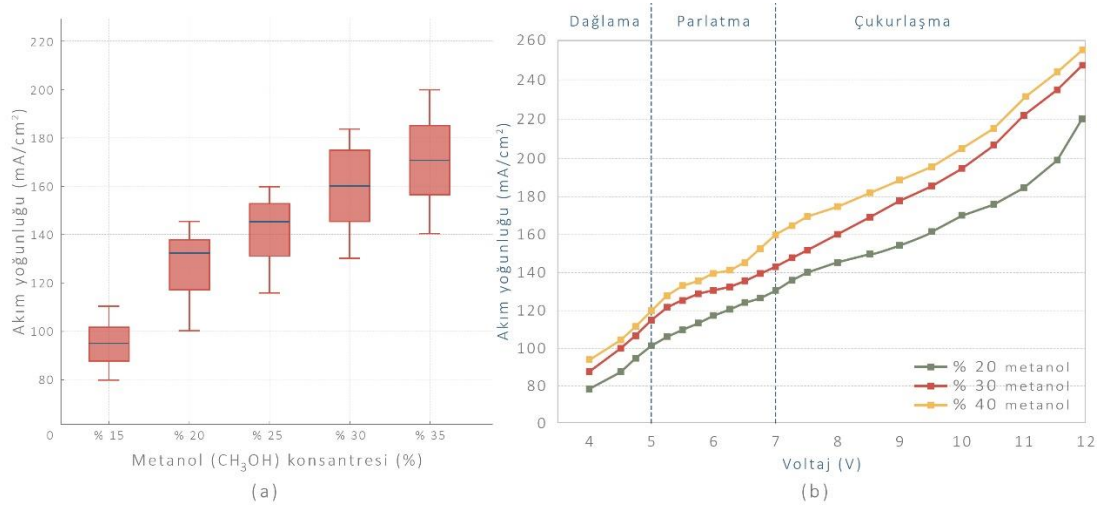


Şekil 7. 1. Etilen glikol (C₂H₄(OH)₂) ve metanol (CH₃OH) konsantrasyonlarının yüzey varyansı üzerindeki etkisi.

Grafiklerde, glikol ve metanol konsantrasyonlarının elektro-parlatma işlemi üzerindeki etkileri incelenmiştir. %10 sülfürik asit, %30 metanol ve %60 glikol oranlarının kullanıldığı K₁ elektroliti, optimum pürüzsüzlük ve homojen aşındırma için en uygun bileşim olarak bulunmuştur. Sülfürik asidin düşük oranlarda kullanılması, aşırı aşındırmayı önlerken, metanol ve glikol bileşenleri ile dengeli bir parlatma sağlanmıştır.

7.1.2 Voltaj – Akım Yoğunluğu;

Elektro-parlatma (EP) işlemi sırasında voltaj ve akım yoğunluğu, yüzey pürüzlülüğü ve malzeme aşınması üzerinde doğrudan etkili olan kritik parametrelerdir. K₁ elektroliti ile yapılan deneylerde, optimum yüzey kalitesini elde etmek için voltaj ve akım yoğunluğu dikkatlice optimize edilmiştir.



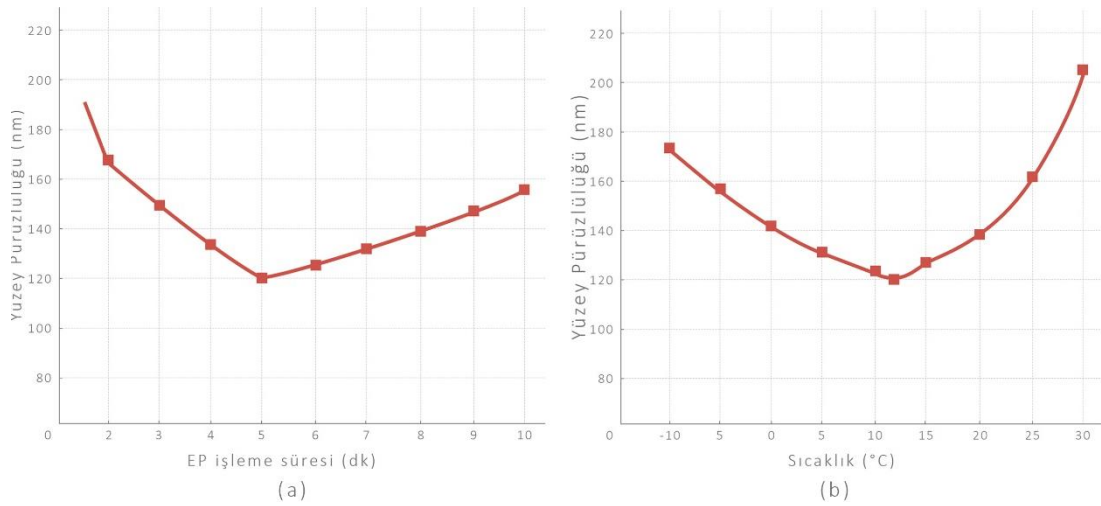
Şekil 7. 2 (a) Farklı metanol (CH₃OH) konsantrasyonlarında akım yoğunluğu değişimi, (b) Farklı metanol konsantrasyonlarının voltaj ile ilişkili akım yoğunluğu üzerindeki etkisi.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, K₁ elektroliti ile gerçekleştirilen elektro-parlatma (EP) işleminde optimum yüzey kalitesini sağlamak için en uygun voltaj ve akım yoğunluğu değerleri belirlenmiştir. Bu doğrultuda, 7.2 V voltaj, yüzey pürüzsüzlüğü için ideal seviyede bulunmuş; bu değer altıda yeterli parlatma sağlanamamış, daha yüksek voltajlarda ise aşırı aşındırma ve çukurlaşma gözlenmiştir. Ayrıca, 120 mA/cm² akım yoğunluğu da optimum yüzey kalitesine ulaşmak için uygun bir değer olarak saptanmıştır; bu değer altıda yeterli aşındırma sağlanamazken,

daha yüksek yoğunluklarda yüzey kalitesi olumsuz etkilenmiştir. Sonuç olarak, 7.2 V voltaj ve 120 mA/cm² akım yoğunluğu, optimum parametreler olarak belirlenmiştir

7.1.3 Sıcaklık – Süre;

K₁ elektroliti ile gerçekleştirilen elektro-parlatma (EP) işlemi için yapılan deneylerde, sıcaklık ve işlem süresi parametrelerinin yüzey kalitesine olan etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Sıcaklık, elektrolit içerisindeki iyon hareketliliğini artırarak akım yoğunluğunu ve aşındırma hızını doğrudan etkilemektedir.



Şekil 7.3. K₁ elektroliti ile yapılan EP prosesinde; (a) Sıcaklık ve süre ilişkisi ile (b) Sıcaklık ve yüzey pürüzlülüğü ilişkisi

Şekil 7.3'te görüldüğü gibi, K₁ elektroliti ile yapılan EP işleminde (a) sıcaklık ve süre, (b) sıcaklık ve yüzey pürüzlülüğü ilişkisi incelenmiştir. Deneyler, 12-15°C sıcaklık aralığında en düşük yüzey pürüzlülüğü ve homojen aşındırmanın elde edildiğini göstermektedir. Bu aralığın üstündeki sıcaklıklarda aşırı aşındırma yüzey kalitesini olumsuz etkilemiştir. İşlem süresi açısından ise 5 dakika en uygun süre olarak belirlenmiştir; daha kısa sürelerde yeterli aşındırma sağlanamamış, daha uzun sürelerde ise yüzeyde aşırı aşındırma ve artan pürüzlülük gözlenmiştir.

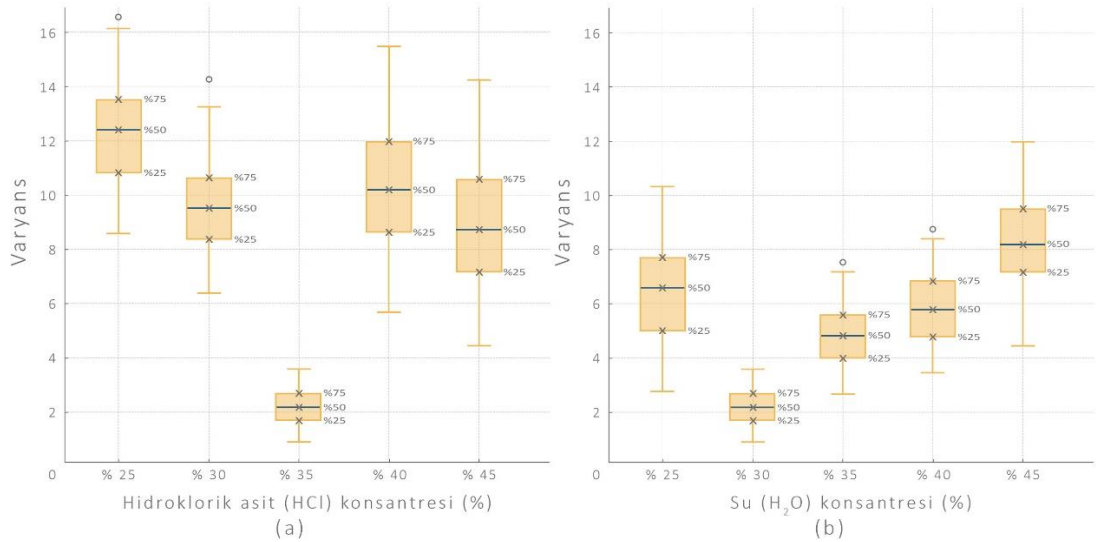
Sonuç olarak, K₁ elektroliti ile yapılan EP işleminde en iyi yüzey kalitesinin 12-15°C sıcaklık aralığında ve 5 dakikalık süreyle elde edildiği belirlenmiştir. Bu koşullar, işlem etkinliği ve yüzey homojenliği açısından en uygun sonuçları sunmaktadır

7.2 K₂ Elektroliti ile EP İşlemi

K₂ elektroliti, sülfürik asit ve hidroklorik asit karışımından oluşur ve EP işlemi sırasında güçlü bir aşındırma etkisi sağlar. Bu elektrolit, özellikle kısa işlem sürelerinde yüksek yüzey kalitesi ve pürüzsüzlük sunmaktadır. İşlem sırasında voltaj, sıcaklık, akım yoğunluğu, süre ve bileşen oranları optimize edilmiştir. Bu parametrelerin her biri, yüzey pürüzlülüğü, aşındırma hızı ve genel yüzey kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. K₂ elektroliti ile yapılan EP işlemi, kısa sürede homojen yüzey elde etmek için ideal koşulları sunar.

7.2.1 Elektrolit Bileşimi;

K₂ elektroliti, sülfürik asit ve hidroklorik asit bileşiminden oluşmakta olup, yüzey pürüzsüzlüğünü optimize etmek amacıyla farklı bileşen konsantrasyonları araştırılmıştır. Şekil 7.4'te gösterildiği gibi, hidroklorik asit (HCl) ve su (H₂O) konsantrasyonlarının yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkileri incelenmiştir.



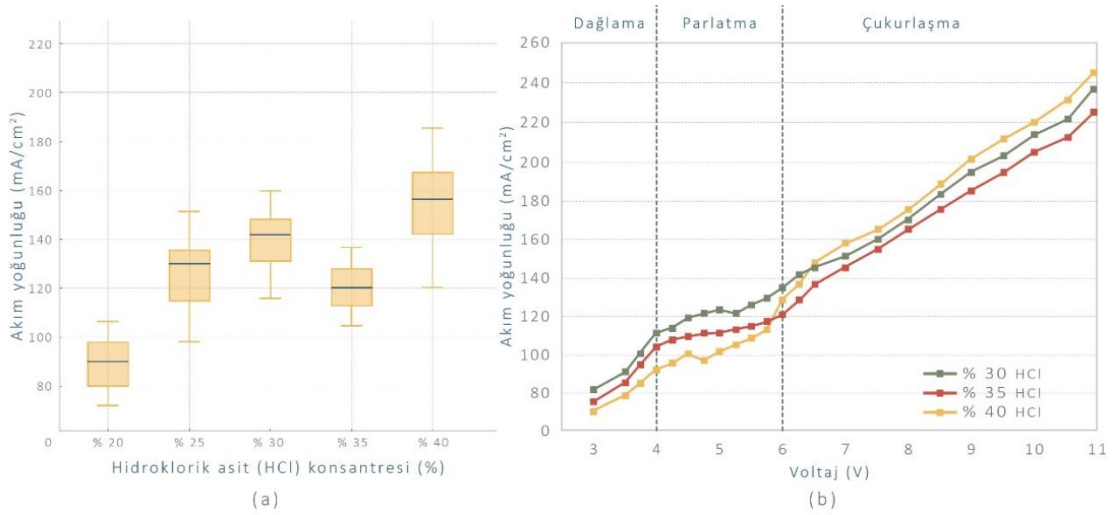
Şekil 7. 4. Hidroklorik asit (HCl) ve Su (H₂O) konsantrasyonlarının yüzey varyansı üzerindeki etkisi.

Deney sonuçları, %35 HCl ve %30 su oranlarının yüzeyde en düşük pürüzlülük varyansını sağladığını ve optimum yüzey pürüzsüzlüğü için ideal bileşim olduğunu göstermektedir. Daha düşük HCl veya su oranları yüzeyin homojen aşındırılmasını engellerken, daha yüksek oranlar aşırı aşındırma nedeniyle yüzey kalitesinde kayba

yol açmıştır. Bu bulgular, K₂ elektroliti için en uygun HCl ve su konsantrasyonlarının %35 ve %30 olduğunu ortaya koymaktadır.

7.2.2 Voltaj – Akım Yoğunluğu;

K₂ elektroliti ile yapılan deneylerde, optimum yüzey kalitesini elde etmek için voltaj ve akım yoğunluğu dikkatlice optimize edilmiş, Şekil 7.5'te verilen grafiklerde sunulmuştur. Sülfürik asit ve hidroklorik asit karışımı agresif bir çözelti olduğundan düşük voltaj aralığında çalışılmıştır.



Şekil 7.5. Farklı HCl konsantrasyonlarında; (a) akım yoğunluğu değişimi, (b) voltaj ile ilişkili akım yoğunluğu üzerindeki etkisi.

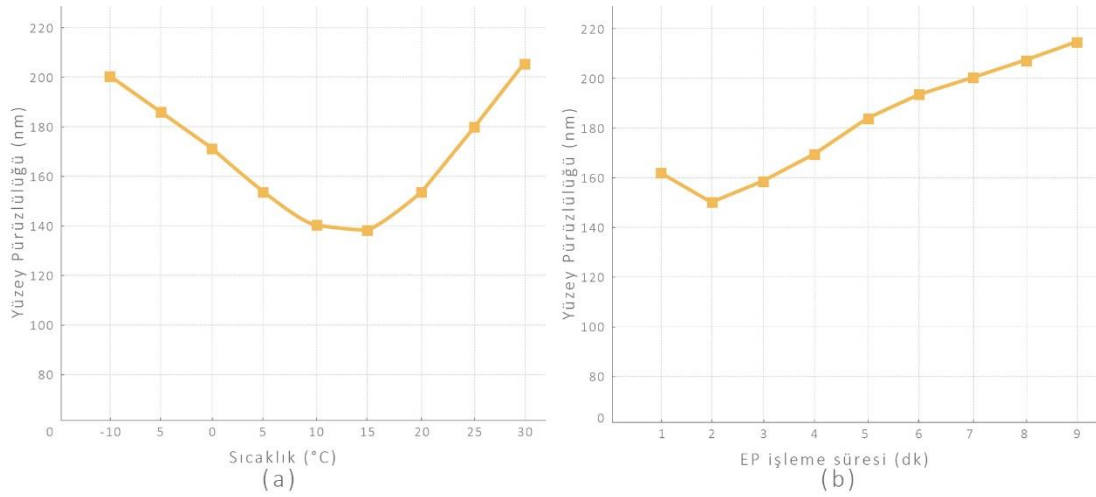
Şekil 7.5 (a) ve (b)'de gösterildiği gibi, K₂ elektroliti için hidroklorik asit (HCl) konsantrasyonunun akım yoğunluğu üzerindeki etkileri incelenmiştir. %35 HCl konsantrasyonu, yaklaşık 120 mA/cm² akım yoğunluğunda en iyi yüzey pürüzsüzlüğünü ve homojen aşındırmayı sağlamıştır. Bu konsantrasyon, yüzey kalitesi ve homojenliği açısından idealdir; %20 ve %25 HCl gibi daha düşük konsantrasyonlar yetersiz aşındırma sağlarken, %40 HCl gibi yüksek konsantrasyonlar aşırı aşındırma riski taşımaktadır.

Şekil 7.5 (b)'deki voltaj-akım yoğunluğu eğrisinde, %35 HCl konsantrasyonunun 5-7 V aralığında optimum parlatma etkisini sağladığı görülmektedir. Bu aralıkta 5.4 V voltaj ve 100-120 mA/cm² akım yoğunluğu, en iyi

yüzey kalitesini sunan değerler olarak belirlenmiştir. Düşük voltaj ve akım yoğunlukları yetersiz aşındırmaya neden olurken, daha yüksek değerler yüzey bozulmalarına yol açmıştır

7.2.3 Sıcaklık – Süre;

K_2 elektroliti ile gerçekleştirilen elektro-parlatma (EP) işlemlerinde, optimum sıcaklık aralığı, yüzeyde homojen bir aşındırma sağlarken aşırı aşındırmayı önlemek için dikkatle belirlenmiştir. Hem sıcaklık hem de süre, optimum yüzey kalitesini sağlayacak şekilde dikkatli bir şekilde optimize edilmiştir.



Şekil 7. 6. K_2 elektroliti ile yapılan EP prosesinde; (a) Sıcaklık ve süre ilişkisi ile (b) Sıcaklık ve yüzey pürüzlülüğü ilişkisi

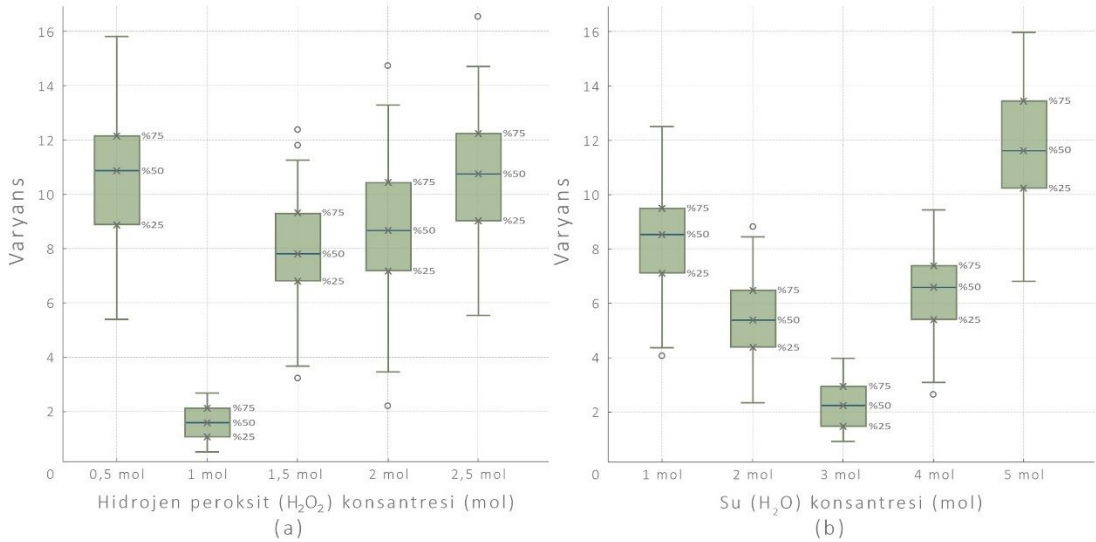
Sıcaklık ve işlem süresinin yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkileri Şekil 7.6'da detaylı bir şekilde sunulmuştur. (a)'da ki grafikten anlaşılacağı gibi, yüzey pürüzlülüğünün 10-15°C aralığında minimum değerlere ulaştığı, ancak sıcaklığın 20°C ve üzerine çıkması durumunda belirgin bir artış gözlemlendiği tespit edilmiştir. Bu artış, aşırı sıcaklıklarda yüzey homojenliğinin bozulduğunu ve yüzeyde aşırı aşındırma meydana geldiğini göstermektedir. Şekil 7.5(b) ise işlem süresi ve yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişkiyi ortaya koymakta olup, optimum pürüzsüzlük değerlerinin 2-3 dakikalık işlem süresi ile elde edildiğini göstermektedir. Süre uzadıkça pürüzlülüğün tekrar artması, işlem süresinin kontrol edilmesinin önemini vurgulamaktadır.

7.3 K₃ Elektroliti ile EP İşlemi

K₃ elektroliti, hidrojen peroksit, hidroklorik asit ve distile su karışımından oluşan ve yüzey pürüzlülüğünü azaltarak yüksek kaliteli ve parlak bir yüzey elde etmek için tasarlanmış bir çözelti olarak kullanılmaktadır. Bu çözelti ile yapılan elektro-parlatma (EP) işlemlerinde optimum yüzey kalitesine ulaşmak amacıyla sıcaklık, voltaj, işlem süresi ve bileşen konsantrasyonları titizlikle optimize edilmiştir. Aşağıda K₃ elektroliti için ana parametrelerin etkileri detaylandırılmıştır:

7.3.1 Elektrolit Bileşimi;

Bu bölümde, K₃ elektrolitinin bileşenlerinden olan hidrojen peroksit (H₂O₂), hidroklorik asit (HCl) ve su (H₂O) konsantrasyonlarının yüzey kalitesi üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Grafiklerde her bir bileşenin farklı konsantrasyonlarının yüzey pürüzlülüğü üzerindeki varyans değerlerine etkisi gösterilmektedir. Yüksek yüzey kalitesi sağlamak amacıyla, her bileşenin optimum konsantrasyonunun belirlenmesi için analizler yapılmıştır.

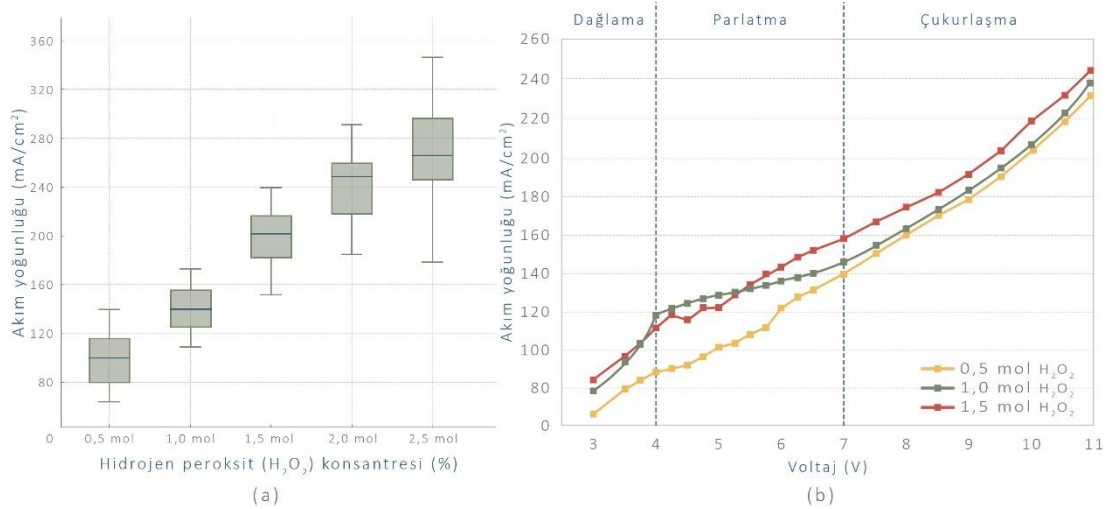


Şekil 7. 7 Hidrojen peroksit (H₂O₂) ve distile su (H₂O), konsantrasyonlarının yüzey varyansı üzerindeki etkisi.

Şekil 7.7'deki grafik (a), H₂O₂ konsantrasyonlarının yüzey kalitesine etkisini göstermektedir. En düşük yüzey pürüzlülüğü 1 mol H₂O₂ ile elde edilmiş olup, bu konsantrasyon optimum yüzey kalitesini sağlamıştır. Düşük H₂O₂ konsantrasyonları yüzeyde düzensizlik yaratırken, yüksek konsantrasyonlar aşırı aşındırmaya yol açmıştır. Grafik (b) ise su (H₂O) konsantrasyonlarının yüzey pürüzlülüğüne etkisini göstermektedir. En iyi yüzey kalitesi 3 mol H₂O ile sağlanmış, ancak bu değer üzerindeki konsantrasyonlar yüzeyde düzensizliğe neden olmuştur. Bu bulgular, H₂O₂ için 1 mol ve H₂O için 3 mol konsantrasyonlarının en uygun yüzey kalitesini sağladığını ve K₃ elektroliti ile yapılan elektro-parlatma işleminde homojen ve kaliteli bir yüzey elde etmek için ideal olduğunu göstermektedir.

7.3.2 Voltaj – Akım Yoğunluğu;

K₃ elektroliti için yapılan analizlerde, artan H₂O₂ konsantrasyonu, akım yoğunluğunu ve aşındırma hızını artırır da yüzey kalitesini korumak için optimum seviyede tutulmalıdır. Yapılan deneyler sonucunda, 1,0 mol H₂O₂ konsantrasyonunun en uygun sonuçları verdiği, daha yüksek konsantrasyonların ise aşırı aşındırma ve yüzeyde çukurlaşmaya yol açtığı belirlenmiştir.

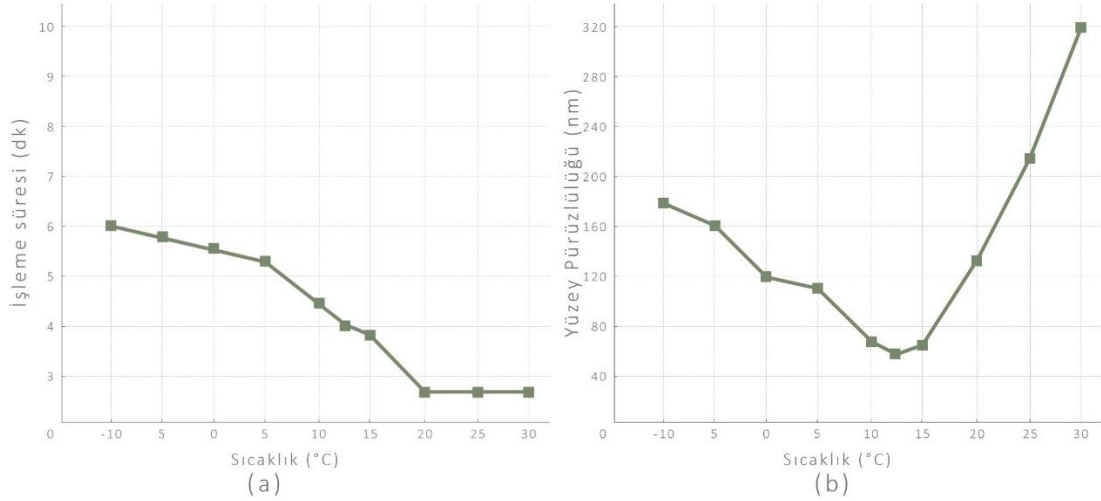


Şekil 7. 8. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında; (a) akım yoğunluğu değişimi, (b) voltaj ile ilişkili akım yoğunluğu üzerindeki etkisi.

Şekil 7.8’de, artan H₂O₂ konsantrasyonunun akım yoğunluğunu artırdığı ve bu etkinin 1,0 mol H₂O₂ konsantrasyonunda optimum sonuçlar sağladığı görülmektedir. 120-150 mA/cm² aralığı, homojen aşındırma ve parlaklık için ideal bulunmuştur. 5-7 V voltaj aralığı, yüzey kalitesi açısından en uygun değerleri sunarken, daha yüksek voltaj ve konsantrasyonların çukurlaşma riskine yol açabileceği belirlenmiştir. Bu bulgular literatürle uyumludur.

7.3.3 Sıcaklık – Süre;

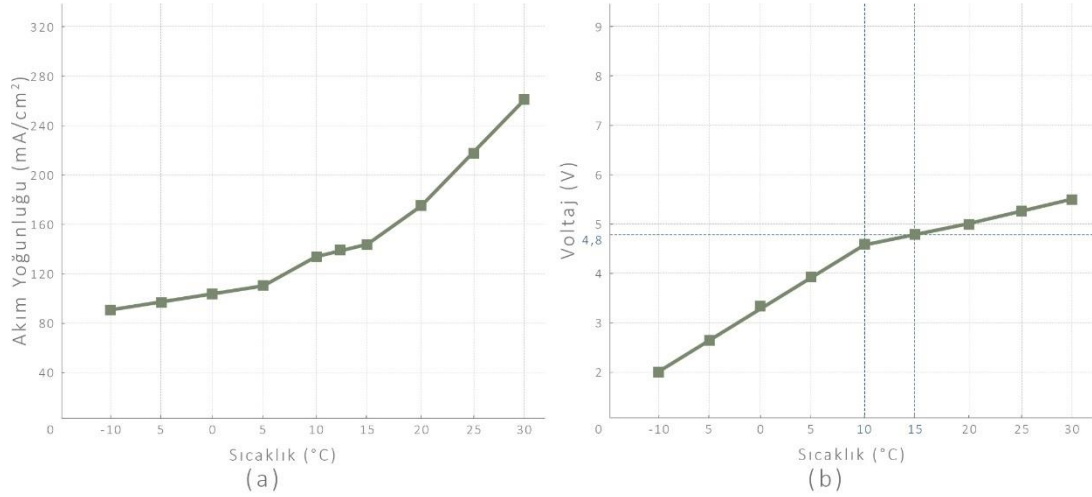
Elektro-parlatma işlemlerinde sıcaklık ve süre parametrelerinin yüzey kalitesi üzerindeki etkileri K₃ elektroliti ile yapılan deneylerde detaylı olarak incelenmiştir.



Şekil 7. 9. K₃ elektroliti ile yapılan EP prosesinde; (a) Sıcaklık ve süre ilişkisi ile (b) Sıcaklık ve yüzey pürüzlülüğü ilişkisi

Şekil 7.9 (a)’dan da görüldüğü üzere, sıcaklık arttıkça işlem süresi azalmıştır; özellikle 15°C’nin üzerinde işlem süresi minimum değerlere inmektedir. Bu, yüksek sıcaklıklarda iyon hareketliliğinin artmasıyla aşındırma hızının da yükselmesine bağlanmaktadır. Fakat 20°C ve üstü sıcaklıklarda, işlem süresi 3 dakikayı geçtiğinde nital yüzeyinde kararır gözlenmiştir. Bu durum, artan reaksiyon hızının yüzeyde aşırı aşındırma ve oksitlenmeye yol açmasından kaynaklanmaktadır. Optimal yüzey kalitesi için, yüksek sıcaklıklarda işlem süresi 3 dakikayı aşmamalıdır.

Şekil 7.9(b)'de görüldüğü gibi, yüzey pürüzlülüğü en düşük seviyesine 10-15°C aralığında ulaşmış, ancak 20°C'nin üzerinde aşırı aşındırma nedeniyle pürüzlülük artmıştır. Bu bulgular, optimum yüzey kalitesi için 10-15°C sıcaklık aralığının ideal olduğunu göstermektedir.



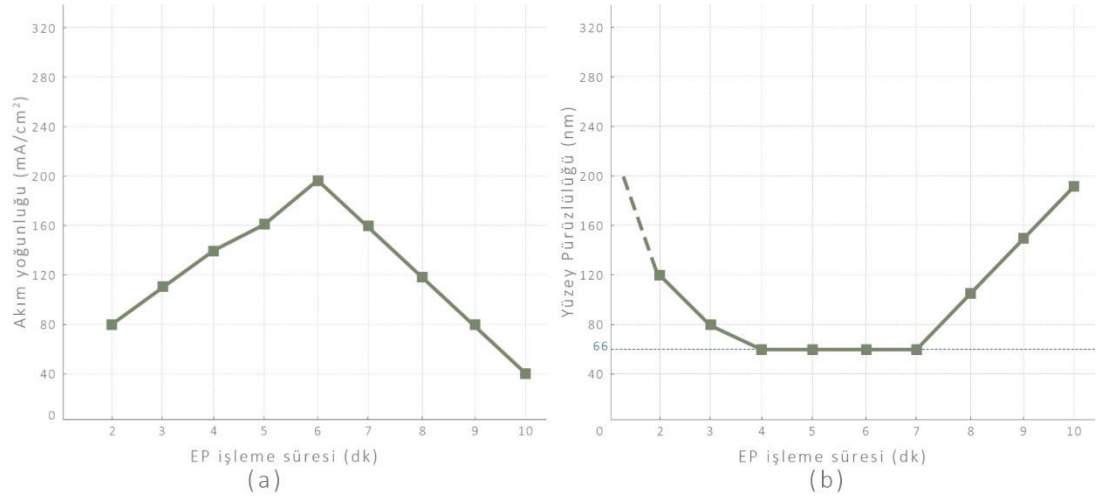
Şekil 7. 10. K₃ elektroliti ile yapılan EP prosesinde; (a) Sıcaklık ile akım yoğunluğu ve (b) sıcaklık ile voltaj ilişkisi

Şekil 7.10'daki grafiklerden de anlaşılacağı gibi, K₃ elektroliti ile yapılan elektro-parlatma işlemlerinde sıcaklık arttıkça akım yoğunluğunun ve voltajın da arttığı gözlemlenmektedir. Özellikle 20°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda akım yoğunluğu 160 mA/cm² seviyesini aşarak yüzeyde kontrolsüz aşındırmaya neden olmuştur. 4.8 V değeri, sıcaklık ve voltaj arasında sağlanan optimum dengeyi ifade etmekte olup yüzey pürüzsüzlüğünü en iyi şekilde sağlayacak parametre olarak belirlenmiştir.

Şekil 7.11 (a)'da verilen K₃ elektroliti ile yapılan EP işleminde akım yoğunluğunun işlem süresine göre değişimi açıklanmaktadır. 6'ncı dakikada akım yoğunluğu maksimum değere, yani yaklaşık 200 mA/cm²'ye ulaşmıştır. Bu artışın nedeni, nitinol numunesinin yüzeyinde meydana gelen aşındırıcı etkinin yoğunlaşması olarak değerlendirilmiştir. Ancak, bu noktadan sonra akım yoğunluğunda belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu düşüşün sebepleri aşağıdaki gibi değerlendirilmektedir:

- **İyon doygunluğu.** İşlem süresi uzadıkça, çözeltide metal iyonlarının artışı yüzeydeki iyon transferini sınırlamakta ve akım yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır.
- **Difüzyon katmanının kalınlaşması.** İşlem sırasında yüzeyde oluşan difüzyon katmanı kalınlaşarak iyonların yüzeye ulaşmasını zorlaştırmakta, bu da akım yoğunluğunda azalmaya yol açmaktadır.
- **Pasivasyon katmanı oluşumu.** Aşırı aşındırma sonucunda yüzeyde koruyucu bir pasivasyon tabakasının oluşması, akım geçişini engelleyerek akım yoğunluğunu düşürmektedir.

Bu faktörler, işlem süresi ilerledikçe akım yoğunluğundaki azalmayı açıklamaktadır ve optimum akım yoğunluğu için işlem süresinin dikkatle kontrol edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 7.11. K₃ elektroliti ile gerçekleştirilen EP proses süresi; (a) akım yoğunluğu ile (b) yüzey pürüzlülüğüne etkisi

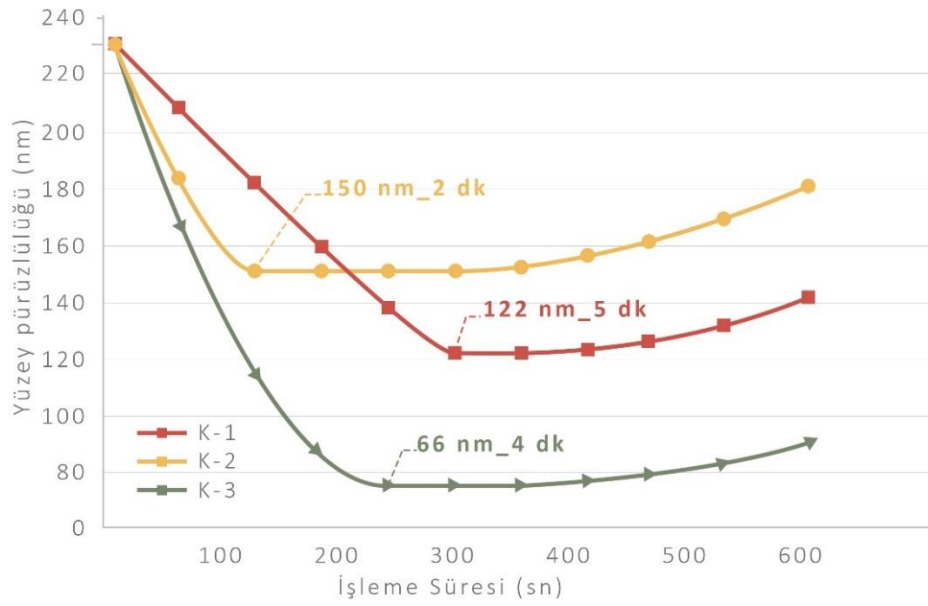
Şekil 7.11 (b) ise işlem süresi boyunca yüzey pürüzlülüğündeki değişimi göstermektedir. Pürüzlülük, başlangıçta belirgin bir düşüş göstererek 66 nm seviyelerine ulaşmış ve en düşük yüzey pürüzlülüğü 4 – 6 dakikalar arasında elde edilmiştir. İşlem süresi 7'nci dakikaya kadar değişmemiş, aştığında ise yüzeydeki aşındırma miktarı arttığından pürüzlülük değerlerinde yükselme gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, optimum yüzey kalitesi için işlem süresinin 4-6 dakika ile sınırlı tutulması gerektiğini göstermektedir.

8. DENEYSEL SONUÇLAR VE ANALİZLER

8.1 EP Prosesi ile Elde Edilen Sonuçlar

8.1.1 Elektrolitlerin Yüzey Kalitesi Üzerindeki Etkileri

Elektrolitlerin yüzey pürüzlülüğüne etkisi, elektro-parlatma işlemi sırasında kullanılan kimyasal bileşimlerin yüzeydeki aşındırma mekanizmasına olan etkisiyle doğrudan ilişkilidir. K₁, K₂ ve K₃ gibi farklı elektrolitlerin bileşimi, akım yoğunluğu, sıcaklık ve işlem süresi gibi parametreler yüzeyde oluşacak pürüzlülük seviyesini belirler.



Şekil 8. 1. EP prosesinde kullanılan elektrolitlerin işleme süresindeki değişime göre işleme karakteristiği

Şekil 7. 12'deki grafik, K₁, K₂ ve K₃ elektrolitlerinin farklı işlem süreleri boyunca yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkisini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Grafik incelendiğinde, yüzey pürüzlülüğünün işlem süresiyle birlikte başlangıçta azaldığı, belirli bir süre sonunda ise artmaya başladığı gözlemlenmektedir. K₃ elektroliti, 66 nm ile en düşük yüzey pürüzlülüğünü 4. dakikada sağlayarak en etkili yüzey parlatma performansını göstermektedir. K₂ elektroliti 2 dakikada 150 nm değerine ulaşırken, K₁ elektroliti 5 dakikada 122 nm yüzey pürüzlülüğü elde etmiştir.

Bu sonuçlar, K₃ elektrolitinin kısa sürede en düşük yüzey pürüzlülüğüne ulaşarak üstün bir performans sağladığını, diğer elektrolitlerin ise optimum süreye ulaşmak için daha uzun bir işlem süresine ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Bu bulgular, her bir elektrolitin optimum yüzey kalitesini sağlamak için farklı işlem süreleri gerektirdiğini ve K₃ elektrolitinin bu alanda daha verimli bir seçenek olduğunu ortaya koymaktadır.

K₁, K₂ ve K₃ elektrolitlerinin optimum koşullar altında, yüzey kalitesi üzerindeki etkilerini Tablo 8.1’de karşılaştırmalı olarak sunmaktadır. Her bir elektrolit için optimum sıcaklık aralığı, voltaj, akım yoğunluğu, işlem süresi gibi temel parametreler belirlenmiş ve bu parametrelerin yüzey kalitesine katkısı incelenmiştir. Yüzey kalitesi açısından düşük sıcaklık ve kontrollü akım yoğunluğunun önemli olduğu görülmüştür.

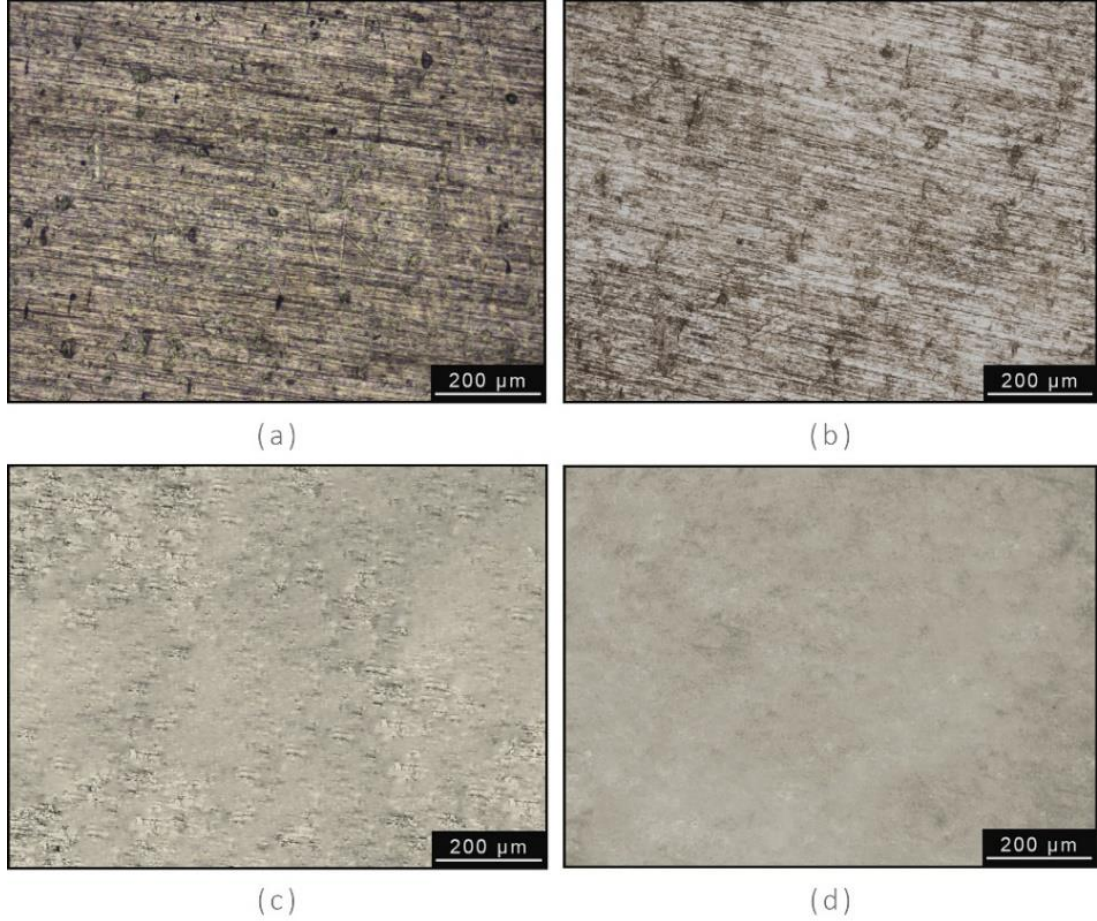
Tablo 8. 1. K₁, K₂ ve K₃ elektrolitlerinin optimum parametrelerde yüzey kalitesi etkileri

Parametre	K ₁ Elektroliti	K ₂ Elektroliti	K ₃ Elektroliti
Sıcaklık Aralığı (°C)	10 – 20	15	10
Optimum Voltaj (V)	7,2	5,4	4,8
Optimum Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	110-120	140	160
İşlem Süresi (dk)	5 – 7	2	4 – 6
Yüzey Kalitesi (Pürüzlülük)	Yetersiz	Orta	Çok iyi

Tablo 8.1’de sunulan veriler, K₃ elektroliti ile gerçekleştirilen elektro-parlatma işleminin, diğer elektrolitlerle kıyaslandığında daha düşük yüzey pürüzlülüğü sağladığını göstermektedir. Özellikle düşük sıcaklıklarda ve optimum işlem süresiyle elde edilen yüzey kalitesi, K₁ ve K₂ elektrolitlerine göre çok daha homojen ve pürüzsüzdür. Bu durum, K₃’ün elektrolit çözeltisi olarak aşındırma kontrolünü daha iyi sağlayarak yüzeyde istenilen kalitenin elde edilmesini sağladığını ortaya koymaktadır.

Şekil 8.2’deki optik mikrograflar, bu sonucu görsel olarak desteklemektedir. K₁ ve K₂ elektrolitleriyle işlenmiş numunelerde gözlemlenen aşındırma izleri ve düzensizlikler belirgin iken, K₃ ile işlem gören yüzeydeki homojenlik dikkat

çekmektedir. K_3 elektroliti ile elde edilen bu pürüzsüz yüzey, hem biyoyumluluk açısından daha iyi sonuçlar verirken hem de pasif tabaka oluşumu için ideal bir yapı sunmaktadır.

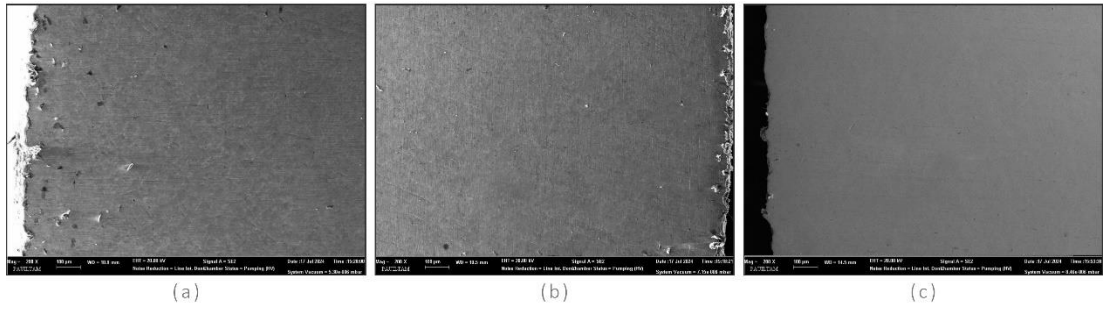


Şekil 8. 2. (a) işlenmemiş (ham), (b) K_1 (c) K_2 , (d) K_3 elektroliti ile elektro-parlatılmış; nitinol numunelerin, 100 X büyütmede Optik mikrografları

Şekil 8.2'deki optik mikrograflar, nitinol numunelerinin farklı elektrolitlerle yapılan elektro-parlatma işlemlerinin yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkilerini karşılaştırmalı olarak sunmaktadır. K_1 ve K_2 elektrolitleriyle işlem görmüş yüzeylerde daha fazla yüzey düzensizlikleri ve mikro-çukurlar gözlemlenmektedir. K_1 elektroliti ile yapılan işlemde, aşındırma işlemi sonrası belirgin yüzey izleri ve pürüzler fark edilmektedir. Bu durum, K_1 elektrolitinin nispeten yüksek aşındırma hızına ve yüzeyde daha fazla düzensizlik bırakma eğilimine işaret etmektedir. Buna karşılık, K_3 elektroliti ile işlem görmüş numunede oldukça homojen bir yüzey yapısı elde

edilmiştir ve pürüzlülük seviyeleri önemli ölçüde düşüktür. Bu, K_3 elektrolitinin optimum koşullarda daha kontrollü ve etkili bir aşındırma sağladığını göstermektedir.

Şekil 8.3'te yer alan SEM mikrografları, optik görüntülerde gözlemlenen bu bulguları daha ayrıntılı olarak desteklemektedir. K_1 ve K_2 elektrolitleri ile işlem gören yüzeylerde hala düzensizlikler ve aşındırma izleri mevcutken, K_3 elektroliti ile işlem gören yüzey son derece homojen ve pürüzsüz bir yapıya sahiptir. SEM analizleri, K_3 elektrolitinin yüzey iyileştirmedeki etkinliğini daha net bir şekilde ortaya koyarak, bu elektrolitin üstün yüzey kalitesi sağladığını göstermektedir.



Şekil 8. 3. Elektro-parlatılmış nitinol numunesinin SEM mikrografları; (a) K_1 elektroliti ile, (b) K_2 elektroliti ile ve (c) K_3 elektroliti ile

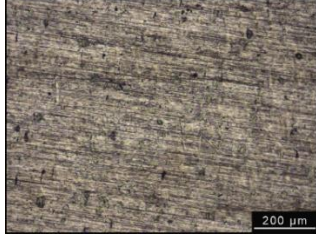
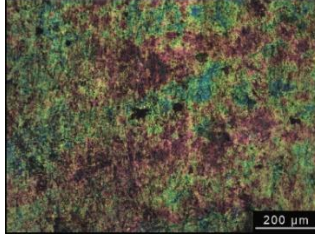

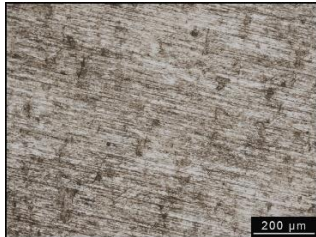
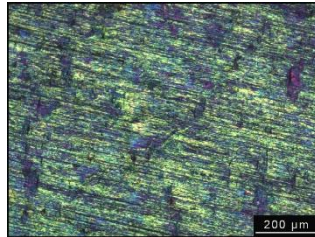





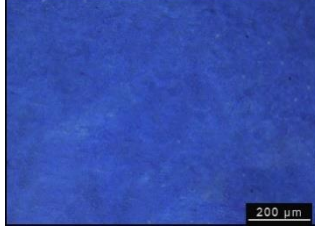

SEM mikrograflarından açıkça anlaşılmaktadır ki, K_1 elektroliti ile parlatılan yüzeyde belirgin mekanik izler ve pürüzlülükler bulunmaktadır. Yüzey, zımparalanmış izleri tamamen giderememiş ve homojen bir yapı sergileyememiştir. K_2 elektroliti ise daha homojen bir yüzey sunmasına rağmen, yüzeyde yer yer mikro çukurların ve aşındırmaların gözlemlendiği anlaşılmaktadır.

K_3 elektroliti ile elde edilen yüzey ise, önceki iki elektrolite kıyasla en düzgün ve pürüzsüz yapıdadır. SEM görüntüsünde, K_3 elektrolitinin işlem sonrası, yüzeyde neredeyse hiç aşındırma izine rastlanmadığı ve oldukça homojen bir yüzey morfolojisi sağladığı görülmektedir. Bu sonuçlar, K_3 elektrolitinin yüzey pürüzlülüğünü minimize etme kapasitesinin daha yüksek olduğunu ve bu nedenle elektro-parlatma sürecinde etkili elektrolit olarak öne çıktığını göstermektedir.

8.2 Pasivasyon İşleminin Etkisi

Elektro-parlatma sonrası nitinol yüzeyine uygulanan termal pasifleştirme, homojen ve koruyucu bir oksit tabakası oluşturmayı amaçlar. Bu işlem, biyouyumluluğu ve korozyon direncini artırırken yüzey pürüzlülüğünü de iyileştirir. Tablo 8.2’de, K₁, K₂ ve K₃ elektrolitleri ile yapılan EP işlemleri sonrası uygulanan termal pasifleştirmenin nitinol yüzeyindeki etkileri, mikroskopik görüntülerle karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Bu görseller, her elektrolit ile işlem görmüş yüzeylerin pasifleştirme sonrası değişimlerini net bir şekilde göstermektedir.

Tablo 8. 2 Elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemleri sonrası nitinol yüzey karakterizasyonu

	Elektro-Parlatma Prosesi	Termal Pasifleştirme Prosesi	Son Hal Nitinol Numunesi
İşlemsiz (ham)			
K ₁ elektroliti ile EP			
K ₂ elektroliti ile EP			
K ₃ elektroliti ile EP			

Bu tablo, farklı elektrolitlerle (K_1 , K_2 , K_3) yapılan elektro-parlatma işlemleri sonrası ve termal pasifleştirme uygulamaları sonucunda elde edilen nitinol yüzeylerinin mikroskobik görüntülerini karşılaştırmalı olarak sunmaktadır. Her bir yüzeyin işlem öncesi ve sonrası durumu gözlemlenmiş, yüzey pürüzlülüğündeki değişiklikler ve oksit tabakası oluşumları değerlendirilmiştir.

8.2.1 Termal Pasivasyon Prosesinin Yüzey Özellikleri Üzerindeki Etkileri

Termal pasivasyon işlemi, elektro-parlatma işlemi sonrası nitinol yüzeyinde homojen bir oksit tabakası oluşumunu sağlayarak yüzey pürüzsüzlüğünü iyileştirmektedir. Farklı elektrolitler ile yapılan elektro-parlatma işlemlerine ek olarak uygulanan termal pasivasyon, yüzeyde koruyucu bir TiO_2 tabakası meydana getirir. Özellikle K_3 elektroliti ile yapılan EP işlemleri sonucunda elde edilen yüzeydeki mavi ton, oksit tabakasının yüksek homojenliğini ve ince yapısını göstermekte, bu da pasif koruma ve biyouyumluluk açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır.

K_1 ve K_2 elektrolitleri ile gerçekleştirilen işlemlerden sonra da oksit tabakası oluşmuş olmasına rağmen, yüzeyde gözlemlenen renk değişiklikleri ve düzensizlikler bu elektrolitlerin termal pasivasyondaki performanslarının K_3 'e göre daha düşük olduğunu ortaya koymaktadır. K_1 elektroliti ile yapılan işlemler sonrası yüzeydeki yeşil ve mor tonlar, oksit tabakasının homojenliğinde sorun olduğunu gösterirken, K_2 elektroliti ile elde edilen mor ve mavi tonlar, yüzeyin kısmen homojen bir oksit tabakası ile kaplandığını işaret etmektedir. Buna karşın, K_3 elektroliti kullanılarak yapılan EP işlemleri, en ince ve homojen TiO_2 tabakası ile en iyi yüzey pürüzsüzlüğünü sağlayarak biyomedikal uygulamalar için gerekli yüzey özelliklerini sağlamaktadır.

Sonuç olarak, yapılan analizler, termal pasivasyon işleminin özellikle K_3 elektroliti kullanıldığında, yüzeyde daha homojen ve ince bir oksit tabakası oluşturarak biyomedikal uygulamalar için uygun yüzey özellikleri sunduğunu ortaya koymaktadır.

8.2.2 EP Prosesinin TP Prosesine Etkisi

Elektro-parlatma (EP) işlemi, nitinol yüzeyinin termal pasifleştirme işlemine hazırlanmasında önemli bir rol oynar. EP ile yüzey pürüzsüz hale getirilir, bu da pasifleştirme sonrası oluşan oksit tabakasının homojenliğini ve koruyucu özelliklerini artırır. K₃ elektroliti ile yapılan EP işlemi, yüzey pürüzlülüğünü minimum seviyeye (66 nm) indirerek, termal pasifleştirme sonrası daha homojen bir TiO₂ tabakası oluşmasını sağlamıştır. Buna karşılık, K₁ ve K₂ elektrolitleri ile elde edilen yüzeyler daha pürüzlü kalmış ve bu durum oksit tabakasının kalitesini olumsuz etkilemiştir.

Daha pürüzsüz yüzeyler, termal pasifleştirme sırasında oksijen difüzyonunu optimize eder, böylece homojen ve ince bir oksit tabakası oluşur. EP işlemi ile düşük pürüzlülük sağlanması, nitinol yüzeyinde biyoyumluluk ve korozyon direncini artıran daha etkili bir oksit tabakasının oluşmasına katkı sağlar.

8.2.3 Pasivasyon Tabakasının Yüzey Özelliklerine Etkisi

Pasif tabaka kalınlığı, nitinol yüzeyinin korozyon direnci, biyoyumluluk, yüzey pürüzlülüğü ve mekanik dayanımı üzerinde doğrudan etkilidir. Optimal kalınlıkta bir TiO₂ oksit tabakası, yüzeyde koruyucu bir bariyer oluşturarak korozyonu engeller, biyoyumluluğu artırır, nikel salınımını büyük ölçüde azaltır ve yüzey pürüzsüzlüğünü iyileştirir. Yeterince kalın olmayan tabakalar yüzeyin yeterince korunamamasına, korozyon direncinin düşmesine ve nikel iyonlarının salınmasına yol açarken, aşırı kalın oksit tabakaları yüzeyde çatlaklara neden olabilir, mekanik dayanımı zayıflatabilir ve biyoyumluluğu olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, optimal kalınlıkta pasif tabaka, nikel salınımını minimum seviyeye indirerek uzun vadede yüzeyin performansını iyileştirir ve biyomedikal uygulamalarda istenen yüzey özelliklerini sağlar.

Tablo 8.2'de sunulan veriler, farklı elektrolitlerle gerçekleştirilen elektro-parlatma (EP) işlemi sonrası termal pasivasyonun nitinol yüzeyi üzerindeki etkilerini detaylı bir şekilde göstermektedir. EP işlemi sonrası oluşturulan TiO₂ pasif tabakası, yüzeyde homojen bir koruyucu bariyer oluşturarak korozyon direncini ve biyoyumluluğu artırmaktadır. Optimum kalınlıkta bir oksit tabakası, yüzey

pürüzsüzlüğünü iyileştirirken, nikel salınımını da minimum seviyeye indirir. Tabloda gösterildiği gibi, K₃ elektroliti ile yapılan işlemler sonrası elde edilen yüzey pürüzlülüğü 66 nm'ye kadar düşerken, 9 nm kalınlığında homojen bir TiO₂ tabakası oluşmuş ve bu da nikel salınımını belirgin şekilde azaltmıştır.

K₁ ve K₂ elektrolitleriyle yapılan işlemlerde ise oksit tabakası kalınlığı ve homojenliği, K₃'e kıyasla daha düşük performans sergilemiştir. Daha ince veya düzensiz oksit tabakaları, korozyon direncini ve nikel salınımını etkileyerek, yüzey performansını olumsuz yönde etkilemiştir. Tablodaki veriler, optimum kalınlıktaki pasif tabakanın hem yüzey pürüzsüzlüğünü hem de nikel salınımını kontrol etmede kritik rol oynadığını ve biyomedikal uygulamalar için uygun yüzey özelliklerini sağladığını ortaya koymaktadır.

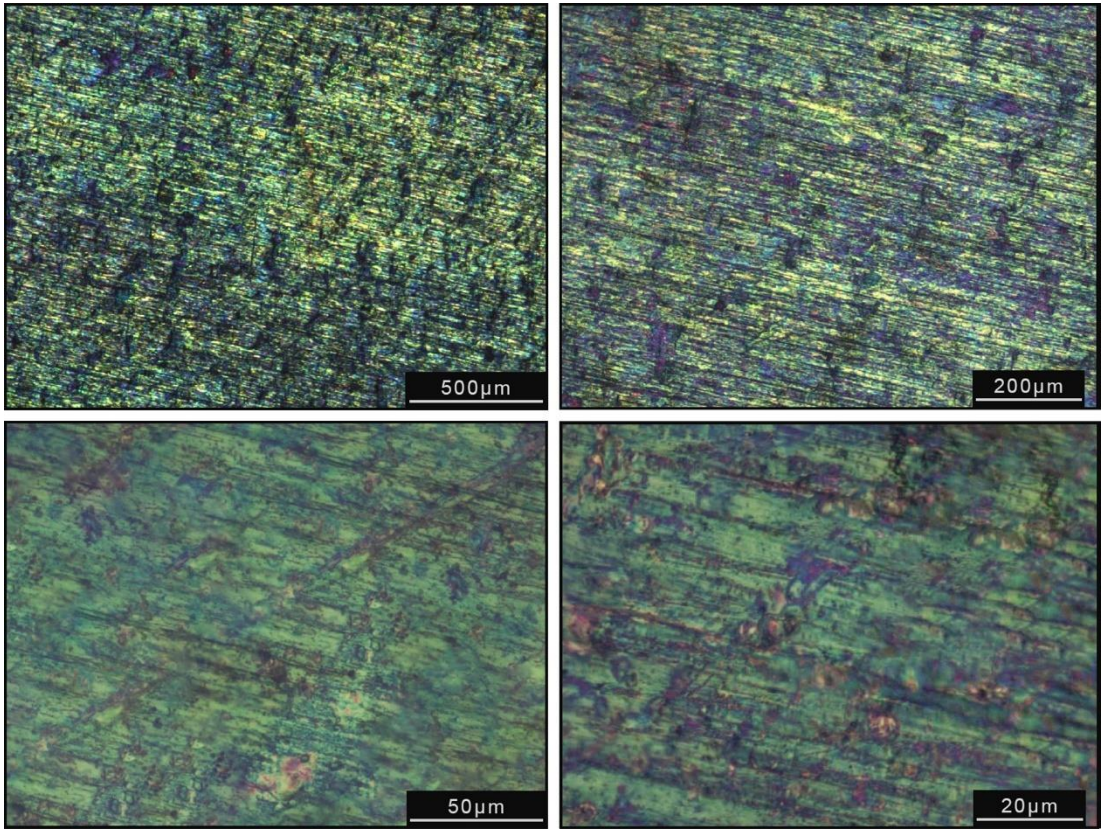
8.3 Yüzey Analizleri ve Kimyasal Bileşimi

Bu bölümde, elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemleri sonrası nitinol yüzeyinin morfolojik, kimyasal ve fiziksel özellikleri, Optik Mikroskop, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), SEM-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (FESEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) teknikleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Optik mikroskop ve SEM ile yüzey morfolojisi ve pürüzlülük değerleri analiz edilirken, FESEM ile yüzeydeki element dağılımı ve kimyasal kompozisyon detaylı bir şekilde incelenmiştir. AFM ile yüzey pürüzlülüğünün nanometre ölçeğindeki dağılımı belirlenmiş, ICP-MS ile de elektro-parlatma işlemi sonrası nikel salınımı ve diğer elementlerin yoğunlukları analiz edilmiştir. Bu analizler, nitinolün biyoyumluluk, korozyon direnci ve mekanik performansı üzerine etkilerini ortaya koymaktadır.

8.3.1 Optik Mikroskop Analizi

Optik mikroskop analizleri, farklı elektrolit çözeltileri (K₁, K₂, K₃) ile elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemi uygulanmış Nitinol yüzeylerinde meydana gelen yüzey morfolojisinin yanı sıra yüzeydeki renk değişimlerini de detaylı bir

şekilde gözlemlemeyi sağlamıştır. Renk farklılıkları, yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığı ve bileşimine dair ipuçları sunar.

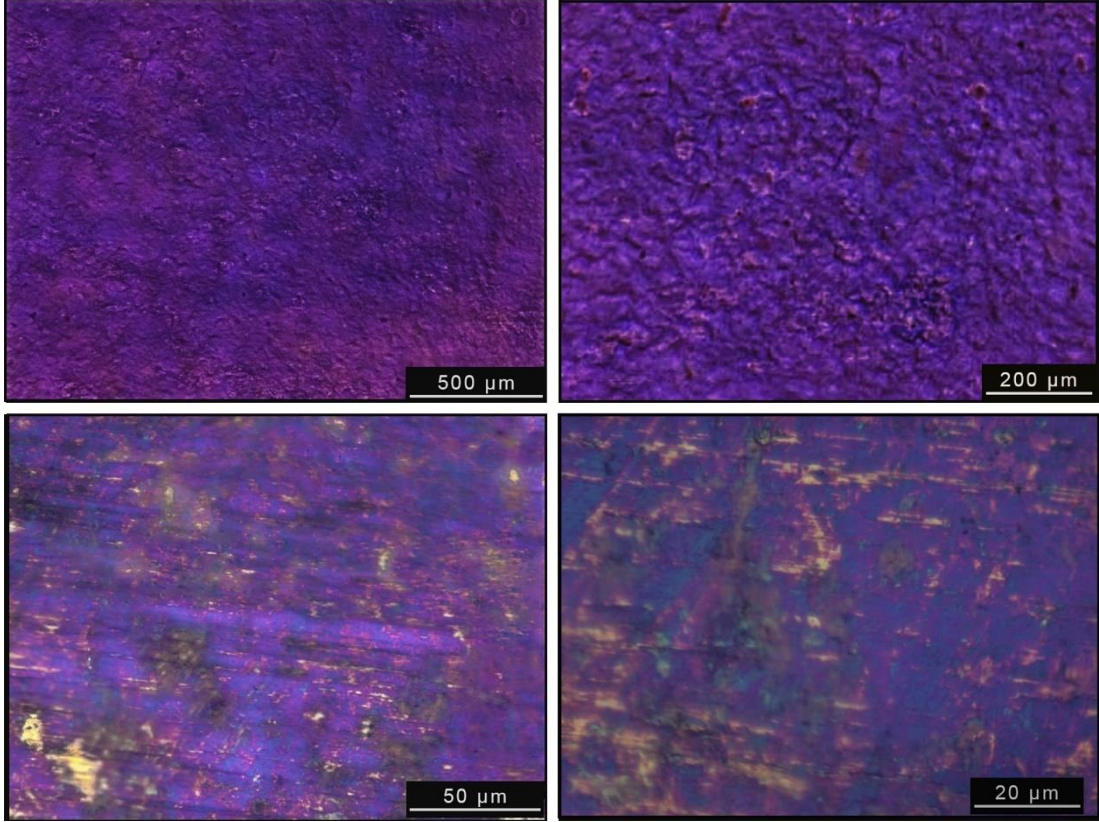


Şekil 8. 4 K_1 elektroliti ile elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemi yapılmış nitinol yüzeyi optik mikrografları

Şekil 8.4'teki farklı büyütmelelerdeki optik Mikrograflarda, K_1 elektroliti ile işlem görmüş yüzeyin termal pasifleştirme işlemi sonrası yeşilimsi bir renkte olduğu görülmektedir. Mikrograflardan, K_1 elektroliti ile yapılan işlem de mekanik zımparadan kalan derin izleri geçiremediği, agresif aşındırmadan dolayı yüzeyde belirli çukurlaşmaların meydana geldiği ve bu sebeple termal pasifleştirme sonucu yüzeyi yeşil renk ile kaplandığı görülmektedir. Bu yeşil tonlar, Nitinol yüzeyinde daha ince veya düzensiz bir oksit tabakasının oluşmuş olabileceğini düşündürmektedir.

İnce oksit tabakaları, ışığın farklı dalga boylarında kırınımına ve yansımaya neden olur, bu da yüzeyde görülen renklerin dalga boylarına bağlı olarak değişmesine yol açar. Yeşil renk, oksit tabakasının yaklaşık 10–100 nm kalınlığa ulaştığı yüzeylerde yaygın olarak gözlemlenmektedir. Bu renk, oksit tabakasının ışığı nasıl kırdığı ve yansıttığı ile ilgilidir; kalınlık arttıkça yüzeydeki renk tonları da değişir.

Nitinol yüzeyindeki yeşil tonlarının yoğunluğu, oksit tabakasının homojen olmadığını ve termal pasifleştirme işlemi sonrası oluşan oksit katmanının kalitesinin düşük olduğu anlamına gelir. Aynı zamanda, yüzeydeki bu renk farklılıkları, nikelin oksit tabakasında farklı oranlarda salınmasına ve yüzeyde birikmesine neden olabilir, bu da biyouyumluluğun azalması ile sonuçlanabilir.



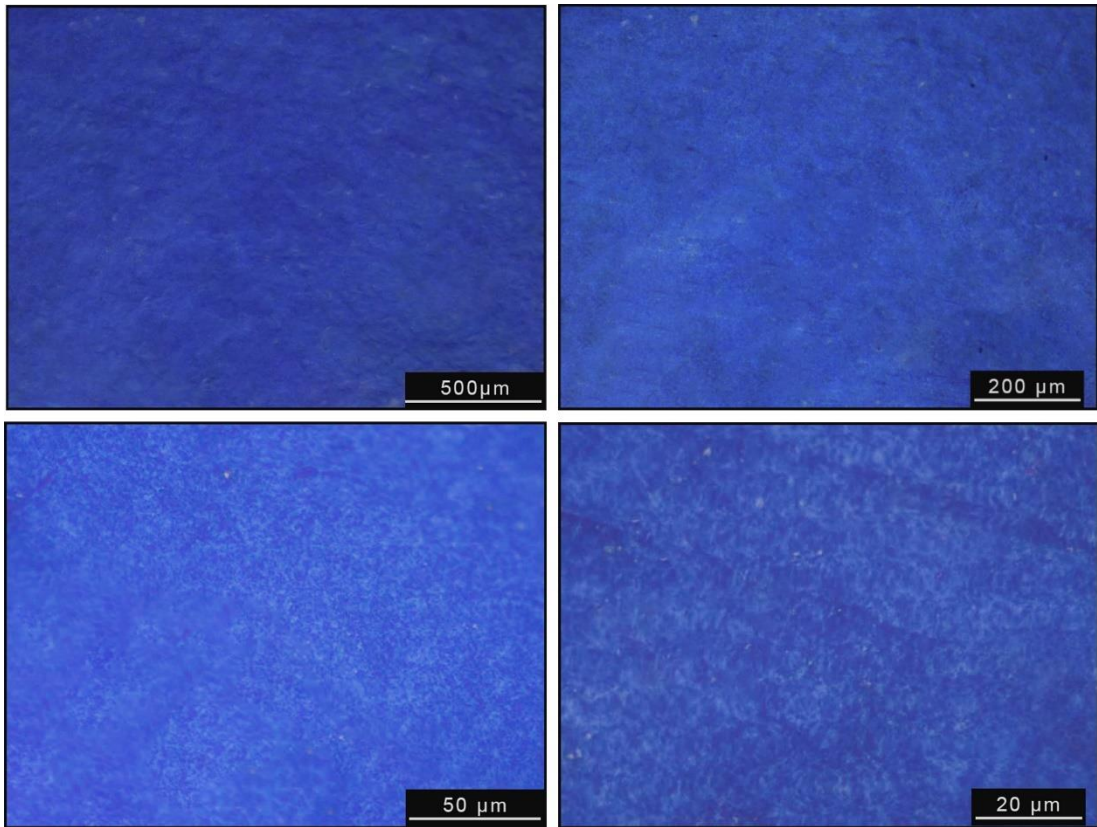
Şekil 8. 5 K₂ elektroliti ile elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemi yapılmış nitinol yüzeyi optik mikrografları

Şekil 8.5'teki optik mikrograflardan, K₂ elektroliti ile yapılan elektro-parlatma (EP) işlemi sonrası yüzeydeki mekanik parlatma (zımpara) izlerinin büyük ölçüde giderildiği ancak istenen pürüzsüzlüğe ulaşılamadığı gözlemlenmiştir. Yüzeydeki dalgalı görünümün, EP sırasında yüzeyden kopan elektronların yarattığı mikroskobik düzensizliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu düzensizlikler, yüzeyin homojen bir pürüzsüzlüğe kavuşmasını engellemiştir.

Yüzeyin yeterince pürüzsüz olmaması, termal pasifleştirme işleminden sonra yüzeyde mor tonlarının oluşmasına yol açmıştır. Mor renk, genellikle ince ve düzensiz oksit tabakalarının bir göstergesidir. K₂ ile işlem görmüş yüzeydeki mor tonları, oksit

tabakasının yüzeyde homojen bir kalınlıkta oluşmadığını ve pürüzlü bir yüzeyin bu süreçte optimal bir sonuç vermediğini işaret etmektedir.

Bu bulgular, K_2 elektrolitinin yüzey pürüzsüzlüğü açısından yetersiz kaldığını ve homojen bir oksit tabakası elde etmek için geliştirilmesi gerektiğini göstermektedir. Özellikle biyomedikal uygulamalarda stabil ve koruyucu bir yüzey elde etmek adına, alternatif elektrolitlerin değerlendirilmesi veya K_2 'nin optimize edilmesi önemli görülmektedir.



Şekil 8. 6 K_3 elektroliti ile elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemi yapılmış nitinol yüzeyi optik mikrografları

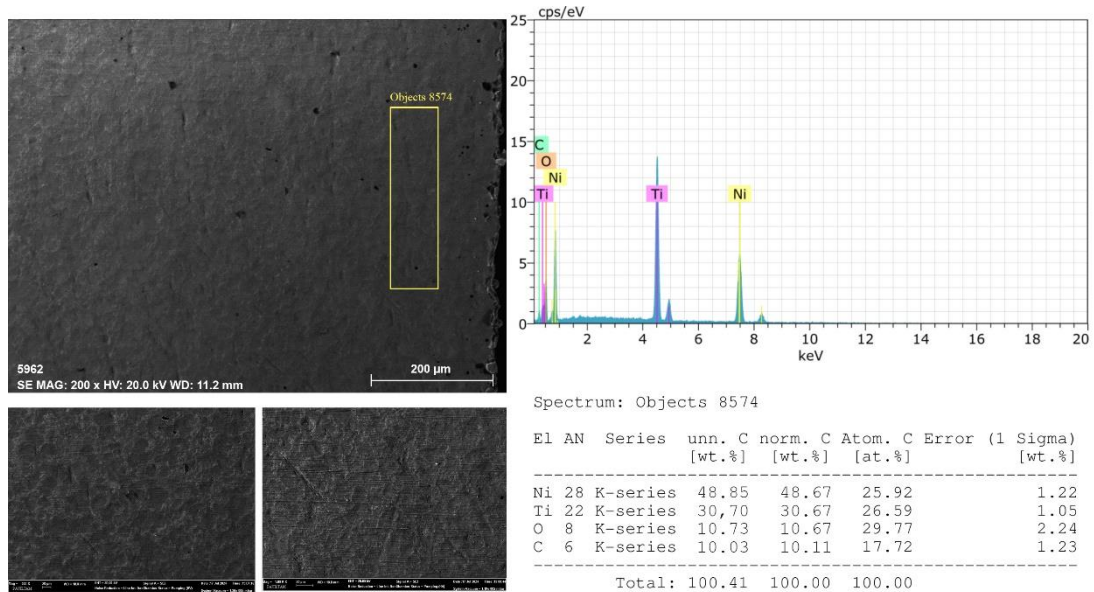
K_3 elektroliti ile yapılan elektro-parlatma (EP) ve ardından uygulanan termal pasifleştirme işlemi sonrasında Nitinol yüzeyinde gözlemlenen mikrograflar, K_1 ve K_2 elektrolitleriyle elde edilen sonuçlara kıyasla yüzey kalitesi bakımından belirgin bir üstünlük göstermektedir. Şekil 8.6'daki mavi tonlar, yüzeyde oluşan oksit tabakasının homojen, pürüzsüz ve yeterli kalınlıkta olduğunu göstermektedir. Literatürde, mavi tonların özellikle titanyum oksit (TiO_2) tabakalarında oluştuğu ve bu renklerin yüzeyde kalın, dengeli bir oksit tabakasını temsil ettiği bildirilmiştir. Bu, biyoyumluluğu

yüksek, korozyon direncine sahip ve uzun ömürlü bir yüzey tabakasının K₃ elektroliti ile sağlandığını işaret etmektedir.

Bu karşılaştırmalar, K₃ elektrolitinin Nitinol yüzeyinde en düşük pürüzlülük ve en homojen oksit tabakası sağlayarak ideal yüzey özelliklerine ulaştığını göstermektedir. Özellikle biyomedikal uygulamalarda istenen yüksek biyouyumluluk, uzun ömürlü korozyon direnci ve stabil yüzey yapısı, K₃ elektroliti ile işlem görmüş Nitinol yüzeyinde en üst düzeyde sağlanmıştır. Bu veriler, K₃ elektrolitinin Nitinol yüzey işlemlerinde diğer elektrolitlere göre üstün bir performans sergilediğini ve biyomedikal uygulamalar için uygun bir seçenek olduğunu doğrulamaktadır.

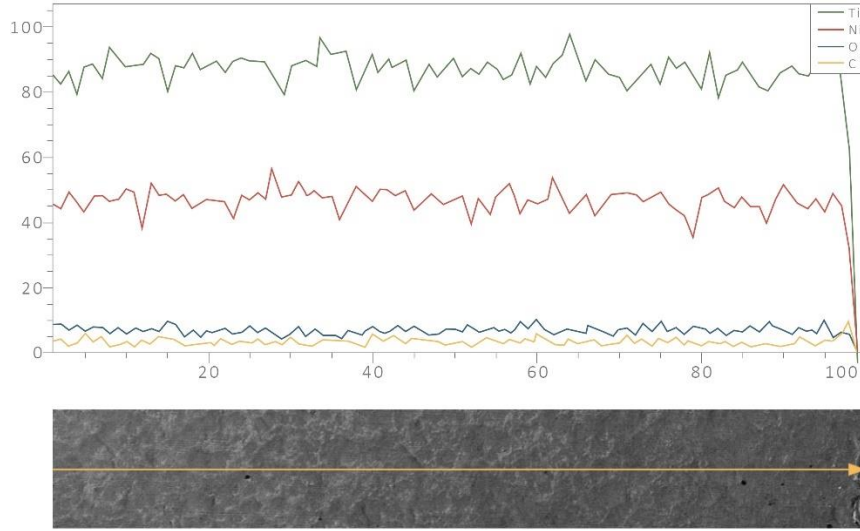
8.3.2 FESEM Analizi

Bu çalışmada, Nitinol numunelerinin yüzey morfolojisini ve kimyasal bileşimini incelemek amacıyla FESEM analizi yapılmıştır. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri, yüzeydeki pürüzsüzlük ve homojenliği değerlendirirken, EDS (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) ile elementel dağılım analiz edilmiştir. Özellikle, termal pasifleştirme işlemi sonrasında oluşan oksit tabakasının kimyasal yapısının belirlenmesi ve yüzeydeki elementlerin homojenliği bu analizde dikkate alınmıştır.



Şekil 8. 7. İşlemsiz (ham) Nitinol numunenin FESEM analizi

Ham Nitinol yüzeyine ait FESEM analiz sonuçları incelendiğinde, yüzeyde titanyum (Ti) ve nikel (Ni) elementlerinin yoğun bir şekilde dağıldığı, ancak oksijen (O) ve karbon (C) miktarlarının oldukça düşük seviyelerde olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, işlem görmemiş yüzeyde oksitlenme veya karbon birikiminin minimal düzeyde olduğunu ve yüzeyde homojen bir Ti-Ni bileşiminin bulunduğunu göstermektedir.

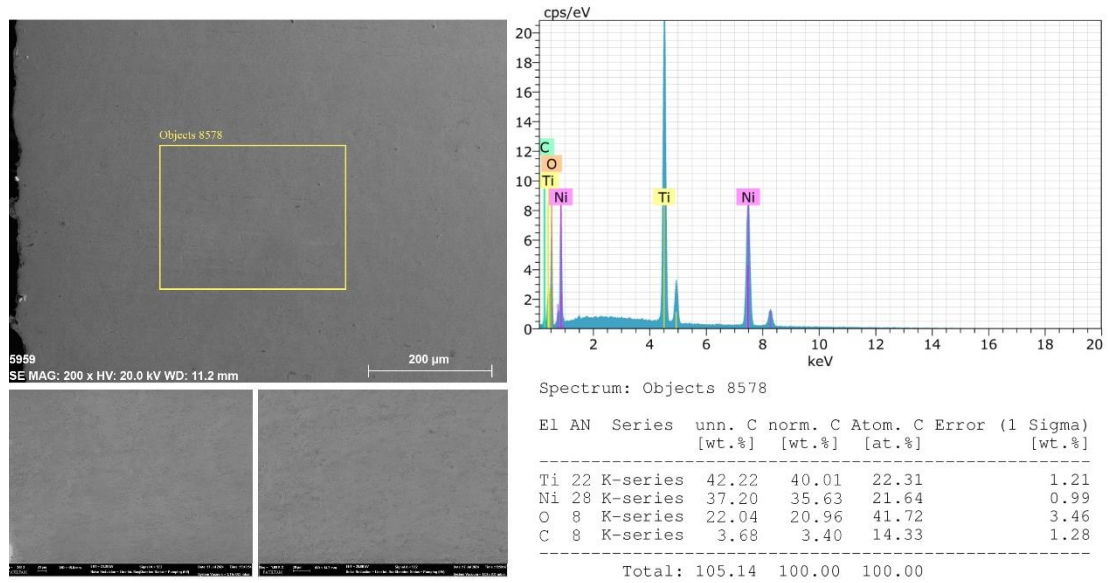


Şekil 8. 8. İşlem görmemiş (ham) Nitinol yüzeyinin FESEM çizgi tarama analizi

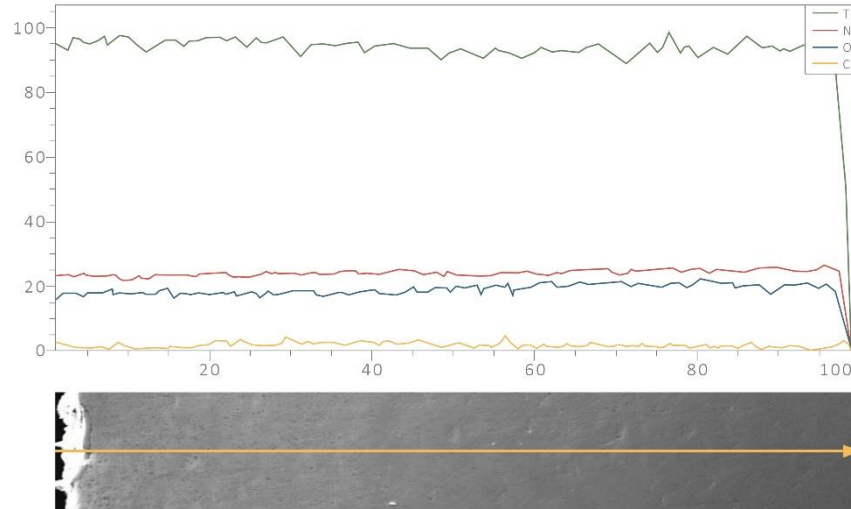
Çizgi tarama analizi ise yüzeydeki elementel homojenliği görsel olarak doğrulamaktadır. Şekil 8.8'deki grafikte görüldüğü üzere, yüzey boyunca titanyum ve nikel dağılımı nispeten sabit bir trend göstermekte olup, yüzey üzerinde yerel değişimlerden kaynaklanan herhangi bir belirgin dalgalanma veya düzensizlik gözlenmemektedir. Oksijen ve karbonun düşük seviyelerde yer alması, yüzeyde belirgin bir oksit veya kir tabakası olmadığını desteklemektedir. Bu sonuçlar, ham Nitinol yüzeyinin temiz bir alaşım yapısına sahip olduğunu ve elektro-parlatma (EP) veya termal pasifleştirme işlemlerine başlamadan önce yüzeyin homojen bir Ti-Ni bileşimi sunduğunu teyit etmektedir.

K₃ elektroliti ile elektro-parlatma (EP) ve 580°C'de 10 dakikalık termal pasifleştirme işlemi uygulanmış Nitinol numunesinin FESEM analizi, yüzey modifikasyonunun kimyasal bileşim ve homojenlik üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla yapılmıştır. Bu analizle, yüzeyde koruyucu bir TiO₂ tabakası oluşumu, oksijen miktarındaki artış ve elementlerin yüzey boyunca dağılımındaki

homojenlik incelenmiştir. Sonuçlar, ham Nitinol ile karşılaştırılarak K_3 elektrolitiyle yapılan işlemin yüzey iyileştirme ve koruma açısından etkileri ortaya konulmuştur.



Şekil 8. 9. K_3 elektroliti ile EP işlemi uygulanmış ve 580°C 'de termal pasifleştirilmiş Nitinol numunenin FESEM analizi

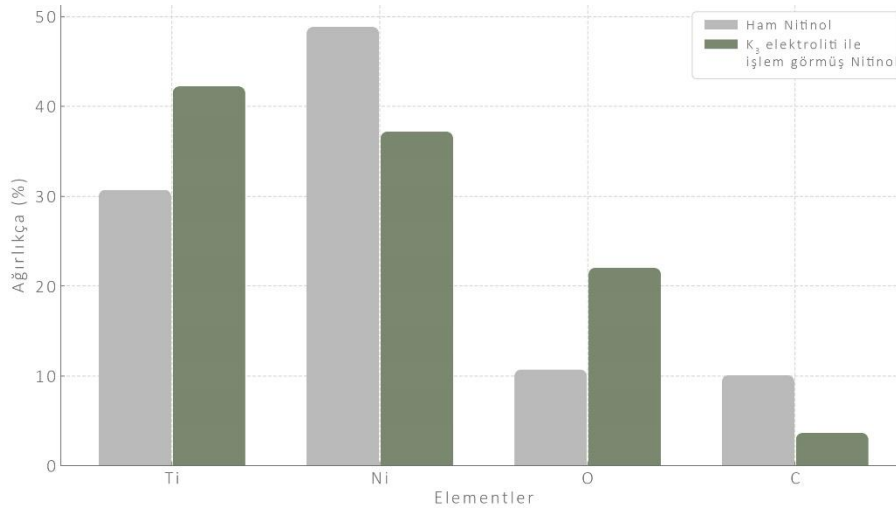


Şekil 8. 10. K_3 elektroliti ile EP işlemi uygulanmış ve 580°C 'de termal pasifleştirilmiş Nitinol numunenin FESEM çizgi tarama analizi

Şekil 8.9'daki FESEM spektrumu, yüzeyde belirgin bir şekilde yüksek oranda titanyum (Ti) ve oksijen (O) elementini bulunduğunu, ayrıca nikel (Ni) miktarının ise sınırlı seviyelerde olduğunu göstermektedir. Bu durum, yüzeyde oluşan TiO_2 tabakasının, nikelin dış yüzeye difüzyonunu engelleyerek yüzeyde bir bariyer görevi üstlendiğini ve yüzeyi biyouyumluluk açısından daha güvenli hale getirdiğini ifade

etmektedir. Bu, özellikle implant veya medikal cihaz uygulamalarında nikel salınımını sınırlayarak potansiyel alerjen etkilerin azaltılmasına yardımcı olmaktadır.

Şekil 8.10'daki çizgi tarama analizi, yüzeyde homojen bir oksijen dağılımı ile titanyumun yoğun bir şekilde bulunduğunu ve nikelin ise oldukça düşük seviyelerde kaldığını göstermektedir. Oksijenin homojen dağılımı, TiO₂ tabakasının yüzeyde istikrarlı bir şekilde yayıldığını ve pasifleştirmenin etkili bir yüzey koruma sağladığını göstermektedir. Ayrıca, nikelin düşük seviyelerde kalması, pasif tabakanın etkili bir bariyer oluşturduğunu ve nikel salınımını büyük ölçüde engellediğini desteklemektedir. Bu sonuçlar, K₃ elektroliti ile yapılan elektro-parlatma işlemi ve ardından uygulanan termal pasifleştirmenin, Nitinol yüzeyi üzerinde istenilen biyoyumluluk, korozyon direnci ve yüzey stabilitesini sağladığını göstermektedir. Böylece, yüzeyde oluşan TiO₂ tabakası, malzemenin medikal uygulamalar için uygunluğunu artırarak, uzun süreli dayanıklılık ve güvenilirlik açısından önemli katkılar sunmaktadır.



Şekil 8. 11. İşlemsiz (ham) Nitinol ve K₃ elektroliti ile EP ve TP işlemi uygulanmış Nitinol yüzeylerinin karşılaştırmalı element dağılımı grafiği

Şekil 8.11'deki grafik, ham ve işlem görmüş Nitinol yüzeylerinin element dağılımlarındaki farklılıkları net bir şekilde göstererek pasifleştirme işleminin etkisini değerlendirmemize olanak tanımaktadır. Ham Nitinol yüzeyinde yüksek miktarda Nikel (Ni) bulunurken, K₃ elektroliti ile işlem görmüş numunede Nikel miktarının kayda değer oranda azaldığı gözlemlenmektedir. Bu durum, yüzeyde oluşan TiO₂ tabakasının Nikel salınımını büyük ölçüde engellediğini ve böylece biyoyumluluğu artıran koruyucu bir katman sağlandığını göstermektedir.

Ayrıca, işlem gören numunede Oksijen (O) oranının belirgin bir artış gösterdiği dikkat çekmektedir; bu artış, yüzeyde kalıcı ve homojen bir oksit tabakası oluştuğunu desteklemektedir. Titanyum (Ti) seviyesinin artışı, TiO₂ tabakasının oluşumunu doğrularken, yüzeyde Karbon (C) oranının azalması ise yüzeydeki kontaminasyonların temizlendiğini ve daha saf bir yapıya ulaşıldığını işaret etmektedir.

Sonuç olarak, K₃ elektroliti ile uygulanan elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemi, Nitinol yüzeyinde istenen pasif tabakayı başarılı bir şekilde oluşturarak yüzeyin biyoyumluluğunu artırmış ve potansiyel nikel salınımını azaltmıştır.

8.4 Yüzey Pürüzlülüğü

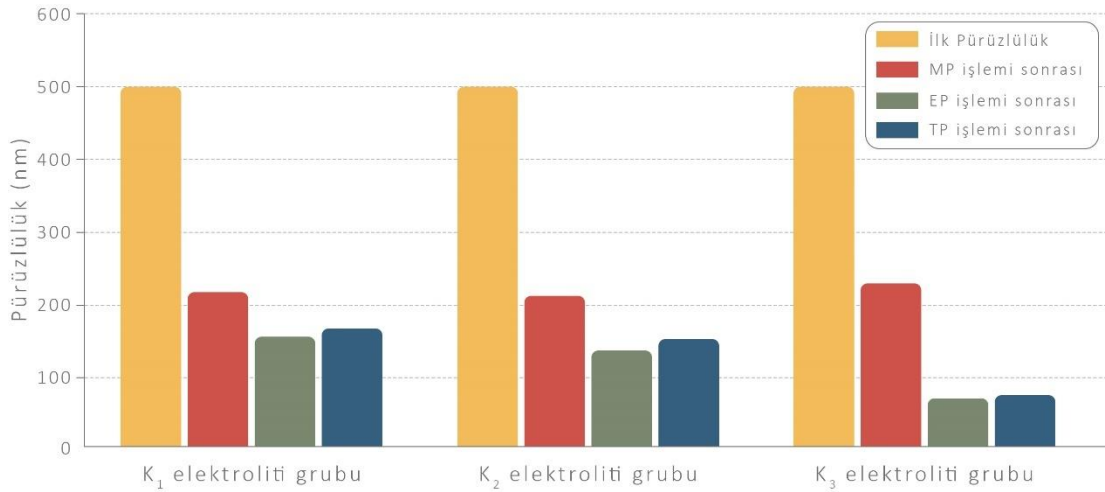
Nitinol yüzeylerine uygulanan elektro-parlatma (EP) ve termal pasifleştirme (TP) işlemlerinin yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü, biyomalzeme uygulamalarında biyoyumluluk ve korozyon direncini doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. Bu çalışmada, K₁, K₂ ve K₃ elektrolitleri ile yapılan EP işlemleri ile 580°C’de uygulanan TP işlemi sonrasında elde edilen yüzeylerin pürüzlülük değerleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 8. 3. %55,7 Ni içeriğine sahip nitinol numunelerinin, uygulanan işlemler sonrası yüzey pürüzlülükleri

Numune	İlk Pürüzlülük (nm)	MP işlemi sonrası Pürüzlülük (nm)		EP işlemi sonrası Pürüzlülük (nm)	TP işlemi sonrası Pürüzlülük (nm)
K ₁ – 001	491	216	K ₁ elektroliti	197	211
K ₁ – 002	534	211		194	205
K ₁ – 003	538	224		216	219
K ₁ – 004	520	210		203	209
K ₁ – 005	516	228		221	211
K ₂ – 001	532	210	K ₂ elektroliti	153	156
K ₂ – 002	496	208		151	158
K ₂ – 003	514	215		159	164
K ₂ – 004	528	223		167	168
K ₂ – 005	488	209		155	159
K ₃ – 001	531	218	K ₃ elektroliti	66	68
K ₃ – 002	524	224		70	74
K ₃ – 003	513	226		67	72
K ₃ – 004	539	215		68	71
K ₃ – 005	548	219		71	76

Tablo 8.3, K_1 , K_2 ve K_3 elektrolitleri kullanılarak EP ve TP işlemleri uygulanmış Nitinol yüzeylerinin pürüzlülük değerlerini göstermektedir. İlk pürüzlülük değerleri karşılaştırıldığında, yüzeylerin işlem öncesinde oldukça yüksek pürüzlülük seviyelerine sahip olduğu görülmektedir. Mekanik parlatma (MP) işlemi sonrasında ise tüm numunelerde belirgin bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Ancak, en etkili yüzey pürüzsüzlüğü, elektro-parlatma işlemi sonrasında K_3 elektroliti ile elde edilmiştir; EP sonrası K_3 grubu numunelerde pürüzlülük 66-71 nm seviyelerine düşmüştür. Bu sonuç, K_3 elektrolitinin yüzey pürüzlülüğünü en etkin şekilde azalttığını ve en iyi parlak yüzey elde edilmesini sağladığını göstermektedir.

Termal pasifleştirme işlemi (TP) sonrasında pürüzlülük değerleri bir miktar artış göstermiştir. K_1 ve K_2 elektrolitleri ile EP uygulanmış numunelerde TP işlemi sonrası pürüzlülük artarken, K_3 elektrolitinde bu artış minimum düzeyde kalmıştır. Bu durum, K_3 elektrolitinin TP işlemi sırasında oksit tabakası oluşumuna rağmen yüzeyde homojen ve düşük pürüzlülüğe sahip bir yapı sağladığını ortaya koymaktadır. Böylece, K_3 elektroliti ile yapılan EP işlemi sonrasında uygulanan TP işleminin pürüzsüz yüzeylerin korunmasına yardımcı olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 8. 12 %55,7 Ni içeriğine sahip nitinol numunelerinin, uygulanan işlemler sonrası ortalama yüzey pürüzlülükleri grafiği

Şekil 8.12'deki grafikten de görüldüğü üzere K_1 , K_2 ve K_3 grubu numunelerinin ilk pürüzlülük değerleri birbirine yakındır. Bu durum, tüm numunelerin işlem öncesinde benzer yüzey koşullarına sahip olduğunu göstermektedir.

Mekanik parlatma (MP) işlemi, tüm numunelerde pürüzlülük değerlerinde önemli bir azalma sağlamıştır. Nitinol yüzeyin kaba pürüzlülük seviyesini azaltmakta etkili olsa da nihai yüzey kalitesi açısından belirleyici olmamıştır. MP işlemi sonrasında tüm numune gruplarının pürüzlülükleri birbirine yakın değerlerdedir.

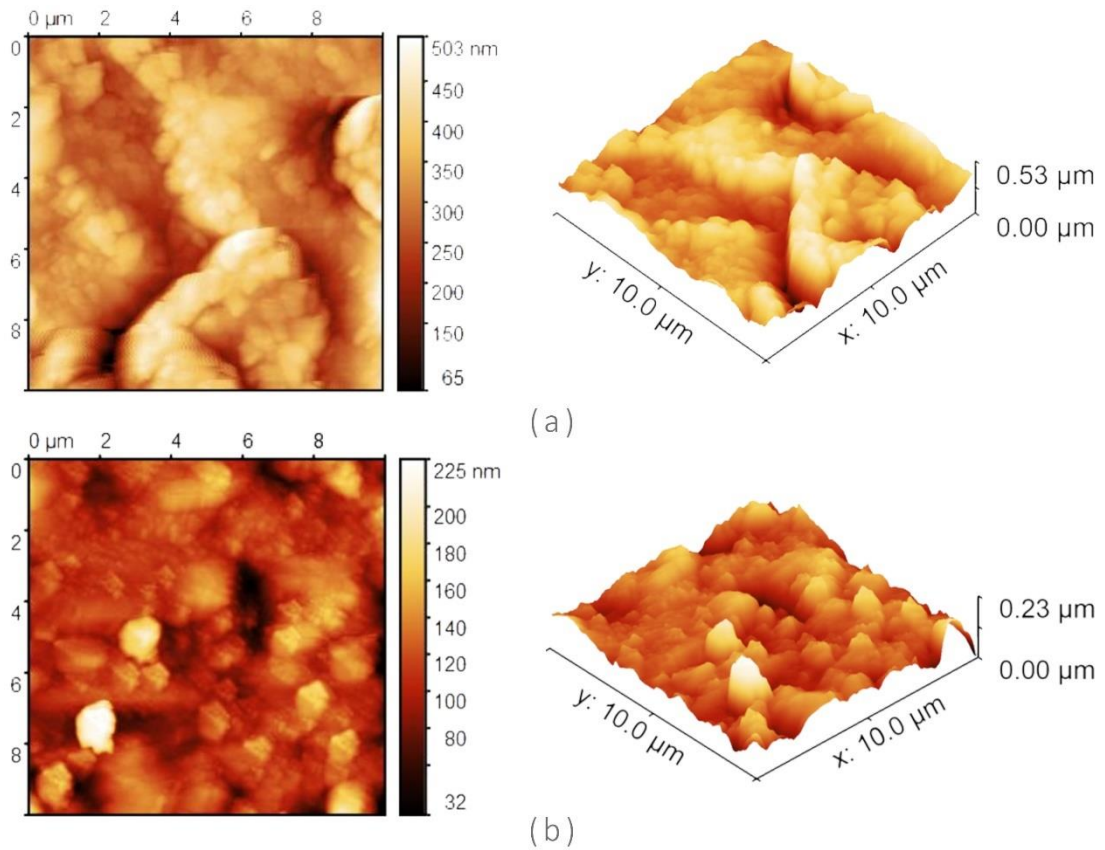
Elektro-parlatma (EP) işlemi sonrası en dikkate değer iyileşme K₃ elektroliti grubunda gözlemlenmiştir. K₃ elektroliti ile gerçekleştirilen EP işlemi, yüzey pürüzlülüğünü 66-71 nm aralığına düşürerek diğer gruplara kıyasla en düşük değeri sağlamıştır. Bu durum, K₃ elektrolitinin yüzey iyileştirme performansında üstünlüğünü göstermekte ve yüzey homojenliği açısından en iyi sonuçları sağladığını ortaya koymaktadır. K₁ ve K₂ elektrolitleri ise EP işlemi ile pürüzlülük değerlerinde düşüş sağlamış olsa da, K₃ elektrolitinin ulaştığı homojenliği tam olarak sağlayamamıştır.

Termal pasifleştirme (TP) işlemi sonrası K₃ elektroliti grubu numunelerde minimal bir pürüzlülük artışı gözlemlenmiştir. Bu artış, yüzeyin stabilitesini ve koruyucu oksit tabakasının oluşumunu işaret etmektedir. K₃ elektroliti ile yapılan EP işlemi sonrasında uygulanan TP işlemi, yüzeyde homojen bir oksit tabakası oluşturarak pürüzlülüğü büyük ölçüde korumuş ve yüzey dayanıklılığını artırmıştır. K₁ ve K₂ elektrolit gruplarında TP işlemi sonrası daha belirgin pürüzlülük artışları gözlemlenmiştir, bu da K₃ elektrolitinin yüzey stabilitesi açısından daha etkili bir performans sunduğunu göstermektedir.

Grafikte elde edilen verilere göre, K₃ elektroliti, EP işlemi sonrası en düşük pürüzlülük ve TP işlemi sonrası korunmuş yüzey kalitesi ile yüzey iyileştirme uygulamaları için en uygun elektrolit seçeneği olarak öne çıkmaktadır. Bu detaylı analiz, yüzey işlemlerinin biyouyumluluk ve korozyon direnci açısından önemini vurgulamakta olup, K₃ elektroliti ile yapılan işlemlerin üstün performansını ortaya koymaktadır. Bu bulgular, yüzey stabilitesini ve uzun vadeli dayanıklılığını artırmak için K₃ elektrolitinin tercih edilmesini desteklemektedir.

8.4.1 AFM Analizi ile Yüzey Topografisi

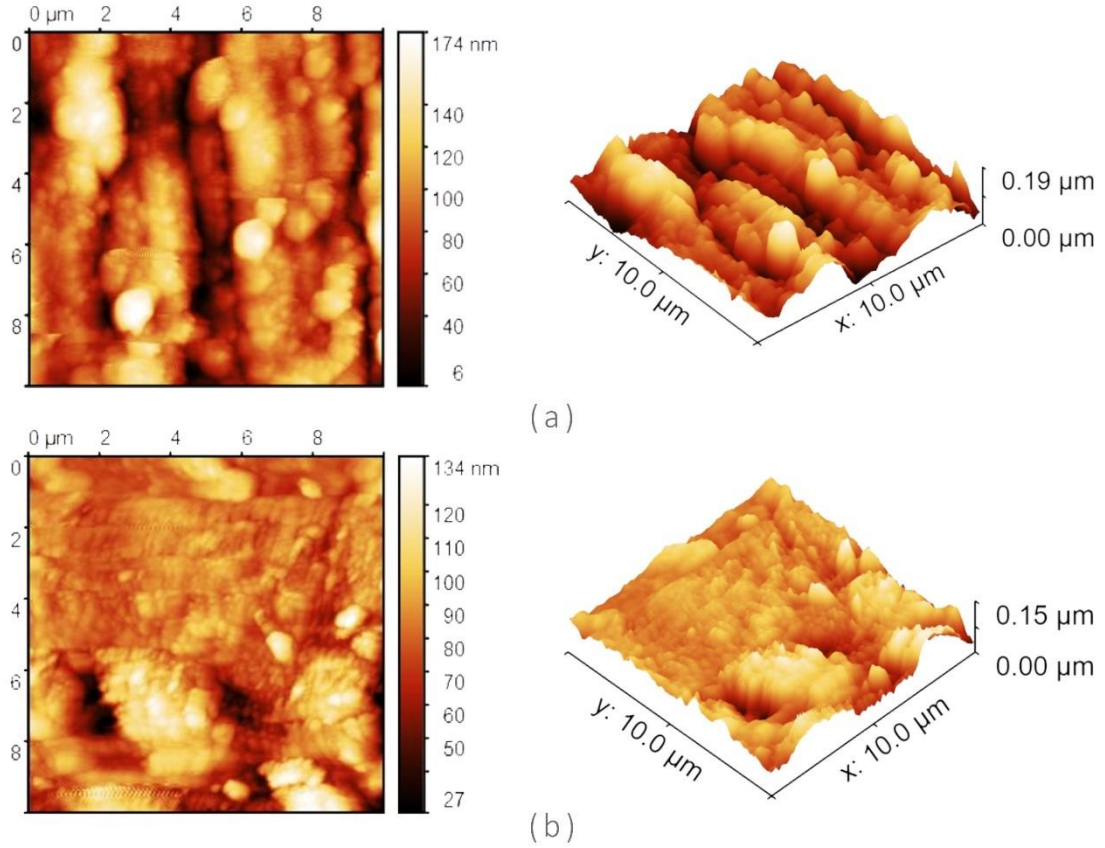
Bu bölümde, Nitinol numunelerinin yüzey pürüzlülüğü ve topografik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan AFM analizleri ele alınmıştır. AFM görüntüleri, elektro-parlatma (EP) ve termal pasifleştirme (TP) işlemlerinin yüzey üzerindeki etkilerini incelemek ve işlem sonrası elde edilen yüzey kalitesini değerlendirmek için kullanılmıştır. Her bir işlem adımı sonrasında yüzey pürüzlülüğünün biyomedikal uygulamalarda önemli olan biyoyumluluk ve korozyon direncini nasıl etkilediği gözlemlenmiştir.



Şekil 8.13 Nitinol numunelerin AFM topografisi; (a) işlenmemiş (ham), (b) MP prosesi uygulanmış

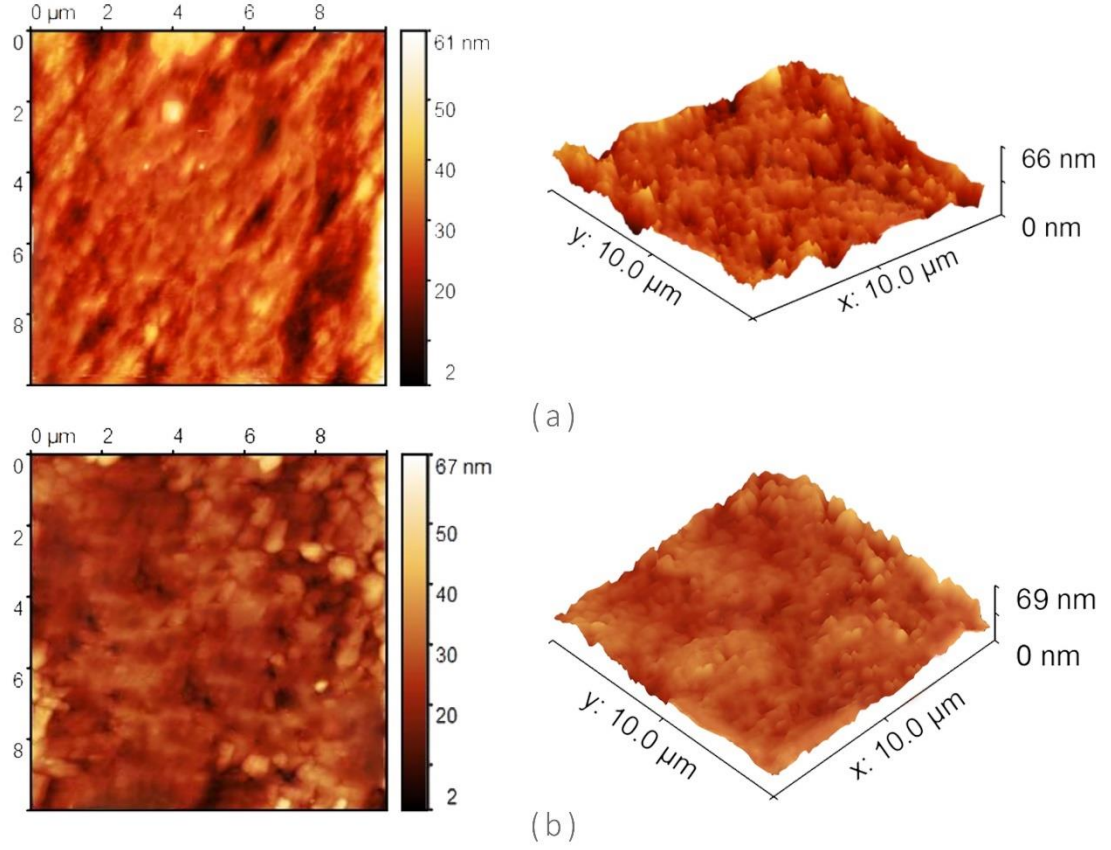
Şekil 8.13 (a)'da yer alan işlemsiz Nitinol yüzeyinde gözlemlenen yüksek pürüzlülük ve düzensiz yapı, biyomedikal uygulamalarda istenmeyen bir yüzey karakteristiği sunmaktadır. Ham numunenin yüzeyindeki girintiler ve çıkıntılar, biyoyumluluğu olumsuz etkileyebilirken korozyon direncini de zayıflatma potansiyeline sahiptir. Bu yüzden, Nitinol yüzeyine çeşitli parlatma işlemlerinin uygulanması gerekliliği bu ham yüzeyde açıkça görülmektedir.

Sadece MP işlemi uygulanmış yüzeyde (Şekil 8.13 (b)), pürüzlülüğün kısmen azaldığı görülmekte ancak yüzey homojenlik açısından hala yetersiz kalmaktadır. Bu durum, mekanik parlatmanın Nitinol yüzeyinde yeterli düzeyde pürüzsüzlük sağlamak için tek başına yeterli olmadığını, EP işlemi gibi ek yüzey iyileştirme yöntemlerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir.



Şekil 8. 14 (a) K₁ ve (b) K₂ elektrolitleri ile EP prosesi uygulanmış Nitinol yüzeylerin AFM topografisi

K₁ elektroliti ile yapılan EP işlemi (Şekil 8.14 (a)), yüzeyde bir miktar iyileşme sağlamakla birlikte, istenilen homojenlik ve düşük pürüzlülük seviyelerine ulaşamamıştır. Yüzeyde hala düzensiz bir yapı göze çarpmakta olup, bu da K₁ elektrolitinin sınırlı bir parlatma etkisi sunduğunu ortaya koymaktadır. Buna karşın, K₂ elektroliti ile yapılan EP işlemi (Şekil 8.14b), daha homojen ve daha düşük pürüzlülük değerleriyle orta düzeyde bir yüzey iyileştirmesi sağlamıştır. K₂ elektrolitinin, K₁'e kıyasla daha etkili bir parlatma performansı sunduğu görülse de yüzeyde tam anlamıyla bir pürüzsüzlük sağlanamamış olup, ileri düzey biyomedikal uygulamalar için hala yetersizdir.



Şekil 8. 15 (a) K_3 elektroliti ile EP prosesi uygulanmış ve sonrasında (b) termal pasifleştirilmiş Nitinol yüzeylerin AFM topografisi

Şekil 8.15'te de görüldüğü üzere en başarılı sonuçlar, K_3 elektroliti ile yapılan EP işlemi sonrasında elde edilmiştir. K_3 elektroliti, yüzeyde yüksek homojenlik ve düşük pürüzlülük değerleri sağlayarak, Nitinol yüzeyini biyomedikal uygulamalar için uygun hale getirmiştir. EP işlemi sonrası K_3 yüzeyinde elde edilen bu pürüzsüz yapı, biyoyumumluluğu artırmakta ve implant yüzeylerinin biyolojik uyumunu desteklemektedir. Ayrıca, termal pasifleştirme işlemi (Şekil 8.15(b)) ile oluşan TiO_2 tabakası, yüzeyin daha kararlı ve koruyucu bir yapı kazanmasına katkı sağlamış; oksitlenme ve pürüzsüzlük açısından yüzeyde üstün nitelikte bir iyileştirme sunmuştur. Bu durum, K_3 elektrolitinin, Nitinol yüzeylerinde biyomedikal uyumluluğu en üst düzeye çıkarma potansiyelini ortaya koymaktadır.

AFM analizi, K_3 elektroliti ile yapılan elektro-parlatma işleminin Nitinol yüzeyinde sağladığı iyileşmeleri ayrıntılı olarak gözler önüne sermektedir. Analiz sonuçları, yüzey pürüzlülüğünün 66 nm gibi düşük bir değere inerek oldukça homojen bir yapı elde edildiğini göstermektedir. Bu sonuç, literatürde belirtilen geleneksel

elektrolitlerle yapılan işlemlerden daha yüksek bir yüzey kalitesine işaret etmektedir. Özellikle biyomedikal uygulamalarda yüzey pürüzsüzlüğünün biyouyumluluk ve korozyon direncini artırma açısından kritik bir öneme sahip olduğu bilinmektedir. K₃ elektroliti ile elde edilen bu düşük pürüzlülük değeri, Nitinol yüzeyinin biyolojik ortamlarla etkileşiminde nikel salınımını azaltarak doku ile uyumlu bir yüzey sağlamaktadır. Bu yönüyle K₃, AFM analizleriyle doğrulanan sonuçlar ışığında, Nitinol'ün biyomedikal uyumunu optimize etmede etkili bir elektrolit olarak öne çıkmaktadır.

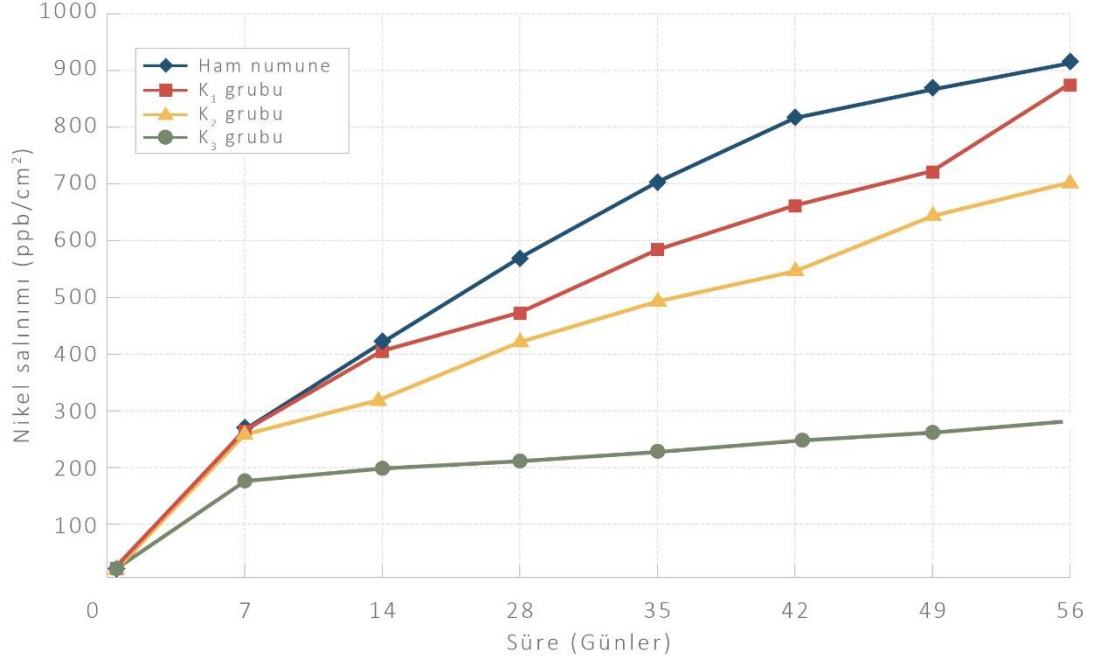
8.5 Nikel Salınımı Analizi

Nikel salınımı analizinde K₁, K₂ ve K₃ elektrolitleri ile gerçekleştirilen elektro-parlatma (EP) işlemlerinin ve sonrasında uygulanan termal pasifleştirme süreçlerinin Nitinol numunelerinden salınan nikel miktarına etkileri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Nikel salınımı, implant biyomalzemelerinin uzun vadeli biyouyumluluğu açısından kritik öneme sahip bir parametredir. Yüksek seviyelerde nikel salınımı, biyolojik dokularda toksik etkilere yol açabileceği için, yüzey modifikasyon işlemlerinin bu salınımı minimize edecek şekilde tasarlanması gereklidir.

Tablo 8. 4 Uygulanan prosesler sonrası Nitinol alaşımların SBF sıvıda nikel salınımı sonuçları

Süre (Günler)	Nikel Salınımı (ppb)			
	İşlemsiz (ham) NiTi alaşımı	K ₁ grubu NiTi alaşımı	K ₂ grubu NiTi alaşımı	K ₃ grubu NiTi alaşımı
7	287 ±4	268 ±3	266 ±3	174 ±5
14	416 ±7	398 ±6	314 ±5	182 ±8
21	574 ±5	451 ±4	421 ±7	186 ±4
28	645 ±3	577 ±5	489 ±4	197 ±2
35	748 ±7	642 ±4	516 ±2	203 ±4
42	812 ±2	712 ±7	597 ±3	209 ±5
49	865 ±6	824 ±4	645 ±6	224 ±7
56	915 ±8	876 ±5	702 ±9	232 ±3

Analizler, her bir elektrolit türü ile yapılan işlemler ve sonrası nikel salınımını ölçmek amacıyla İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8. 16 Uygulanan farklı elektrolitlerle işlem görmüş Nitinol alaşımlarının SBF ortamında zamanla nikel salınım grafiği

Şekil 8.16'da grafikte gösterilen nikel salınımı eğilimleri, işlenmemiş Nitinol (ham) yüzey ile farklı elektro-parlatma (EP) ve termal pasifleştirme işlemlerine tabi tutulmuş K₁, K₂ ve K₃ grubu numunelerinin uzun vadeli nikel salınım profillerini göstermektedir. Grafik, 7 ila 56 gün boyunca SBF (Simulated Body Fluid) ortamında gerçekleştirilen testlerde, nikel salınım değerlerinin zamanla artış gösterdiğini net bir şekilde ortaya koymaktadır. İşlenmemiş Nitinol yüzeyinin, tüm numuneler arasında en yüksek nikel salınım değerine sahip olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum, yüzey işleme prosedürlerinin nikel iyonu salınımını etkili bir şekilde azaltabildiğini göstermektedir.

K₁ grubu numunelerinin nikel salınımı, işlem görmemiş yüzeye kıyasla belirgin bir düşüş göstermektedir, ancak K₃ grubu ile karşılaştırıldığında daha yüksek salınım değerleri gözlemlenmiştir. K₂ grubu ise, K₃ grubuna göre biraz daha yüksek fakat K₁ grubundan daha düşük nikel salınımı değerlerine sahiptir. Bu sonuçlar, K₃

elektrolitinin, literatüre yeni kazandırılan bir işlem olarak, en düşük nikel salınımını sağlayarak en iyi performansı sunduğunu doğrulamaktadır.

K₃ elektroliti ile işlenmiş yüzeylerin en düşük nikel salınım oranına sahip olması, yüzeyde oluşan TiO₂ katmanının nikel salınımını önemli ölçüde baskıladığını ve böylece biyoyumluluğu artırdığını göstermektedir. K₃ grubu numunelerinde, başlangıçta 174 ppb (7. gün) olan nikel salınımı, 56. gün sonunda yalnızca 224 ppb'ye ulaşarak, biyomedikal uygulamalar için oldukça uygun bir yüzey profili sergilemektedir. Bu sonuçlar, K₃ elektrolitinin, literatürde belirtilen diğer yüzey işleme yöntemlerine göre daha yüksek bir koruma sağladığını ve nikel salınımını etkili bir şekilde kontrol altına aldığını göstermektedir [156].

Bu kapsamda, K₃ elektroliti ile yapılan yüzey işleminin, biyoyumluluğu artırmaya yönelik önemli bir gelişme sağladığı sonucuna varılmaktadır ve elde edilen sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalarla uyumlu bir performans göstermektedir [154,156].

9. TARTIŞMA

9.1 Deneysel Bulguların Literatürle Karşılaştırılması

Tez çalışmasında, K₁, K₂ ve K₃ elektrolitlerinin Nitinol yüzeyindeki etkileri, literatürde yaygın olarak kullanılan diğer elektrolit çözeltileri ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Özellikle K₃ elektroliti, literatürde karşılığı bulunmayan özgün bir çözeltilerdir ve mevcut yöntemlere alternatif olarak geliştirilmiştir. Perklorik asit ve asetik asit gibi yaygın çözeltiler, yüksek aşındırıcı özellikleri nedeniyle, istenilen yüzey pürüzsüzlüğünü sağlarken aynı zamanda yüzeyde hasar ve biyoyumluluk açısından istenmeyen etkiler oluşturabilmektedir. Bu bağlamda, K₃ elektroliti hızlı, etkin ve düşük aşındırıcı özellikleriyle yenilikçi bir çözüm sunmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan K₃ elektroliti ile yapılan elektro-parlatma işlemi sonucunda, Nitinol yüzeylerinde düşük nikel salınımı ve homojen bir oksit tabakası elde edilmiştir. Clarke ve arkadaşları (2006), Nitinol yüzeyinde kalın oksit tabakalarının daha yüksek nikel içeriğine sahip olduğunu ve bunun korozyon direncini olumsuz etkilediğini belirtmektedir [157]. Çalışmamızda ise, K₃ elektroliti ile elde edilen ince ve kontrollü oksit tabakasının nikel salınımını minimize ettiği ve biyoyumluluğu artırdığı gözlemlenmiştir.

Ayrıca, Ryhänen ve arkadaşları (1998), Nitinol yüzeyinde kısa süreli yüksek nikel salınımı olabileceğini, ancak stabil bir pasif tabaka oluşumuyla bu salınımın hızla düştüğünü rapor etmektedir [158]. Bu çalışmada K₃ elektroliti ile 66 nm'lik bir yüzey pürüzlülüğü sağlanmış olup, literatürde bildirilen geleneksel yöntemlerden daha iyi biyoyumlu bir yüzey sunulmuştur.

Yüzey oksit tabakasının yapısı ve kalınlığı ile ilgili olarak, Nasakina ve arkadaşlarının (2019) çalışması, homojen bir TiO₂ tabakasının korozyon direncini artırdığını göstermiştir [159]. Bu çalışmada da benzer şekilde, K₃ elektroliti ile oluşturulan yüzeyde yüksek oranda TiO₂ tabakası elde edilerek, nikel salınımı minimize edilmiştir.

Cuia ve arkadaşları (2004) ise, Nitinol yüzeyinde yapılan lazer işlemi ile pasif tabakanın korozyon direncinin arttığını, ancak yüzey homojenliğinde bazı bozulmaların nikel salınımını artırabileceğini bildirmiştir [160]. Bu çalışmadaki termal pasivasyon işlemi ise, homojen ve stabil bir yüzey elde edilmesine katkı sağlamış ve uzun vadeli biyouyumluluğu desteklemiştir

Deney sonuçları, K₃ elektroliti ile işlenmiş yüzeylerin, özellikle yüzey pürüzlülüğü ve nikel salınımı açısından diğer elektrolitlere göre daha üstün performans sergilediğini göstermektedir. K₃ elektroliti ile yapılan elektro-parlatma işlemi sonrası elde edilen 66 nm'lik yüzey pürüzlülüğü, literatürde bildirilen geleneksel çözeltilerin sağladığı değerlerden belirgin ölçüde düşüktür. Literatürde, özellikle biyomedikal uygulamalar için önerilen yüzey pürüzlülüğü değerlerinin biyouyumluluğa katkıda bulunması ve oksitlenme riskini azaltması gerektiği vurgulanmaktadır. K₃'ün bu bağlamda sağladığı pürüzsüz yüzey, Nitinol gibi biyomedikal malzemeler için büyük bir avantaja işaret eder.

Nikel salınımı açısından yapılan analizler, özellikle K₃ çözeltisinin termal pasivasyon işlemi ile birlikte kullanılması sonucu elde edilen nikel salınım oranlarının, literatürdeki benzer çalışmalardan daha düşük seviyelerde olduğunu göstermektedir. Nikel salınımının biyomedikal malzemeler üzerindeki toksik etkileri dikkate alındığında, bu sonuç oldukça önemlidir. Yapılan çalışmalar, nikel salınımının kontrol edilmesinin, özellikle biyouyumlu implant ve cihazlarda hastalar üzerindeki yan etkileri azaltmada önemli bir rol oynadığını ortaya koymaktadır (örnek olarak, referans eklenebilir). Tez çalışmasındaki düşük nikel salınım sonuçları, K₃ çözeltisinin, biyomedikal uygulamalarda kullanılacak Nitinol malzemeler için uygun bir elektro-parlatma yöntemi olarak öne çıkmasını sağlamaktadır.

Bunun yanında, K₁ ve K₂ elektrolitlerinin de literatürde sıklıkla kullanılan H₂SO₄ ve HCl bazlı çözeltilerle benzer etkiler gösterdiği, ancak konsantrasyon ve uygulama sürelerindeki farklılıklar nedeniyle yüzey pürüzsüzlüğünde K₃ kadar etkin olmadığı gözlemlenmiştir. K₂ çözeltisinin nispeten yüksek hidroklorik asit içeriği, aşındırıcı etkiyi artırarak yüzeyin pürüzsüzlüğünü sağlamada etkili olsa da aynı zamanda yüzeyde istenmeyen doku kaybına yol açabilmektedir. Bu nedenle, biyomedikal uygulamalarda hassas yüzey gerekliliklerine yönelik olarak, daha kontrollü bir aşındırma sağlayan K₃ çözeltisinin tercih edilmesi önerilmektedir.

9.2 K₁, K₂ ve K₃ Elektrolitlerinin Performans Analizi

Bu bölümde, K₁, K₂ ve K₃ elektrolitlerinin Nitinol yüzeyi üzerindeki elektro-parlatma etkileri ve biyouyumluluk açısından sağladıkları performans analiz edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü, nikel salınımı ve pasif film oluşumu gibi parametreler her bir elektrolit için ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

– K₁ Elektroliti (H₂SO₄ + CH₃OH + distile su)

Çalışmada K₁ elektrolitinin yüzey özellikleri üzerinde gözle görülür bir etkisi olmamıştır. Elde edilen veriler, K₁ elektrolitinin Nitinol yüzeyinde pürüzsüzleştirme ve nikel salınımını kontrol etme açısından etkisinin yok denecek kadar az olduğunu göstermiştir. Bu, K₁ elektrolitinin biyomedikal uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır. Örneğin, Fushimi ve arkadaşları (2006), düşük konsantrasyonlarda sülfürik asit kullanılarak yapılan elektrolitik parlatmanın yüzey pürüzlülüğünü yeterli seviyede düşüremediğini bildirmiştir [160].

– K₂ Elektroliti (H₂SO₄ + HCl + distile su)

K₂ elektroliti, yüksek hidroklorik asit içeriği sayesinde yüzey üzerinde etkili bir aşındırma sağlamıştır. Bu aşındırma etkisi, yüzey pürüzlülüğünü azaltmada etkili olmakla birlikte, homojen bir yüzey yapısı oluşturmada yetersiz kalmıştır. Wang ve arkadaşlarının (2020) NaCl ve etilen glikol çözeltileri ile yapılan elektrolitik parlatma çalışmaları da, yüksek aşındırıcı içeriğe sahip çözeltilerin yüzey pürüzlülüğünü iyileştirme potansiyelini desteklemekte, ancak biyouyumlu yüzeylerin elde edilmesi noktasında kısıtlı etkiye sahip olduğunu göstermektedir [149]. K₂ çözeltisinin sağladığı düzensiz yüzey yapısı, biyouyumluluğun yüksek olduğu pürüzsüz yüzey elde etme gerekliliklerine karşılık verememekte, dolayısıyla biyomedikal uygulamalar için sınırlı bir seçenek olarak kalmaktadır.

– K₃ Elektroliti (H₂O₂ + HCl + distile su)

K₃ elektroliti, yüzeyde en düşük pürüzlülük değerini ve en homojen oksit tabakasını sağlayarak en yüksek performansı göstermiştir. İçerdiği hidrojen peroksit, yüzeyde kontrollü bir oksidasyon sağlayarak homojen ve ince bir TiO₂ tabakası oluşumuna katkıda bulunmuştur. Simka ve arkadaşları (2010), hidrojen peroksit içeren

çözeltilerle elektrolitik parlatmanın TiO₂ tabakasının kalınlığını ve homojenliğini artırarak nikel salınımını azaltmada etkili olduğunu bildirmiştir [155]. Benzer bir çalışmada O'Brien ve arkadaşları (2002), pasivasyon işleminin TiO₂ tabakasının homojenliğini artırarak nikel salınımını minimuma indirdiğini göstermiştir [161]. Bu özellikleri ile K₃ çözeltisi, biyomedikal uygulamalarda Nitinol yüzeylerinin biyoyumluluğunu artırmada ideal bir çözüm sunmaktadır.

Armitage ve Grant (2003) tarafından yapılan çalışmada, yüzeyde pasif film oluşumunun metal iyon salınımını azaltmada kritik bir öneme sahip olduğu ve TiO₂ tabakası içeren yüzeylerin, nikel iyon salınımını önemli ölçüde azalttığı vurgulanmıştır [162]. Çalışmamızda da K₃ elektroliti ile elde edilen yüzeyde TiO₂ tabakasının homojenliği ve kalitesi artırılmış, bu da nikel salınımını minimize ederek biyoyumluluğu iyileştirmiştir. Bu veriler, biyomedikal implantlarda düşük nikel salınımı gerekliliğini karşılamak için K₃ çözeltisinin ideal koşulları sağladığını göstermektedir.

Sonuç olarak, K₃ elektroliti, biyoyumluluk için gerekli yüzey pürüzlülüğü, düşük nikel salınımı ve homojen oksit tabakası özellikleri açısından K₁ ve K₂ çözeltilerine göre üstün performans sergilemiştir. Bu çözeltinin biyomedikal implantlar gibi yüksek biyoyumluluk gerektiren uygulamalar için tercih edilmesi, daha güvenilir ve biyoyumlu yüzeylerin elde edilmesini desteklemektedir.

9.3 Deneysel Sonuçların Uygulamalar Açısından Değerlendirilmesi

Çalışmada elde edilen bulgular, biyomedikal uygulamalar açısından Nitinol yüzeyinin biyoyumluluğunu iyileştirmek için K₃ elektrolitinin büyük bir potansiyel sunduğunu göstermektedir. K₃ çözeltisinin sağladığı düşük yüzey pürüzlülüğü ve homojen TiO₂ tabakası, Nitinol'ün biyomedikal implantlarda kullanımı için uygun bir yüzey yapısı oluşturmuştur. TiO₂ tabakası, nikel salınımını önemli ölçüde azaltarak biyoyumluluğu artırmakta ve implant yüzeyinde stabil bir yapı sağlamaktadır. Simka ve arkadaşlarının (2010) yaptığı çalışmada belirtildiği gibi, bu tür homojen TiO₂ tabakaları, implant yüzeylerinde korozyon direncini artırarak cihazların uzun vadeli performansını desteklemektedir [155].

K₃ elektrolitinin sunduğu düşük pürüzlülük, biyomedikal cihazlarda bakteri ve biyofilm oluşumunu engellemek açısından da önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bu özellik, implantların enfeksiyon riskini azaltmada kritik bir rol oynayabilir. Armitage ve Grant (2003), TiO₂ tabakalarının biyoyumlu yüzeylerde nikel salınımını azaltarak insan dokuları ile uyumlu bir yüzey sağladığını vurgulamışlardır [162]. Bu çalışmada elde edilen bulgular da benzer şekilde, K₃ elektrolitinin biyomedikal alanda biyoyumlu Nitinol yüzeylerinin elde edilmesine yönelik ileri bir çözüm sunduğunu ve biyomedikal uygulamalara yönelik önemli bir katkı sağladığını ortaya koymaktadır.

9.4 Çalışmanın Sınırlılıkları ve Gelecek Çalışmalara Öneriler

Bu çalışmada, K₃ elektrolitinin Nitinol yüzeyindeki biyoyumluluk özelliklerini iyileştirme potansiyeli kapsamlı şekilde incelenmiştir. Ancak, bazı sınırlılıklar mevcut olup, gelecekteki çalışmalar için çeşitli öneriler sunulabilir. Öncelikle, K₃ elektrolitinin voltaj, sıcaklık ve konsantrasyon gibi parametreleri Bölüm 7’de “Parametrelerin Optimizasyonu” başlığı altında optimize edilmiştir. Bununla birlikte, bu parametrelerin daha geniş bir aralıkta ve farklı biyolojik koşullarda test edilmesi, elektrolitin biyomedikal uygulamalara daha geniş bir perspektiften uyarlanabilmesi açısından faydalı olacaktır.

Çalışmamız yalnızca yüzey pürüzlülüğü, TiO₂ tabakası homojenliği ve nikel salınımı gibi belirli biyoyumluluk parametreleri ile sınırlıdır. Armitage ve Grant (2003) tarafından yapılan çalışmalar, biyomedikal yüzeylerin uzun vadeli biyoyumluluğunu değerlendirirken biyolojik ortam simülasyonlarının önemini vurgulamaktadır [162]. Bu bağlamda, K₃ çözeltisinin biyolojik ortamda uzun vadeli dayanıklılığı ve biyolojik yanıt üzerindeki etkileri, özellikle hücre proliferasyonu, biyofilm oluşumuna karşı direnç gibi parametreler üzerinde daha kapsamlı çalışmalar yapılması önerilmektedir.

Ayrıca, K₃ elektrolitinin biyoyumlu özellikleri açısından implant sonrası doku ile etkileşimini artırmak için, yüzeydeki TiO₂ tabakasının kalınlığı ve yapısının farklı termal ve kimyasal pasivasyon yöntemleri ile iyileştirilmesi incelenebilir. Chu ve arkadaşlarının (2008) çalışmasında, TiO₂ tabakasının kalınlığının artmasının, yüzeydeki nikel iyonlarının biyolojik ortama salınımını önemli ölçüde azalttığı rapor

edilmiştir [164]. Benzer şekilde, biyouyumluluğu artıracak daha kalın ve homojen oksit tabakalarının elde edilmesi için farklı kaplama ve modifikasyon yöntemlerinin araştırılması, K₃ elektrolitinin biyomedikal uygulamalardaki performansını optimize etmek için faydalı olacaktır.

Son olarak, bu çalışmada K₃ elektrolitinin potansiyel faydaları ortaya konulmuş olsa da daha karmaşık biyolojik ortam simülasyonları ve yüzey modifikasyon yöntemleri ile elde edilen verilerin genişletilmesi, biyomedikal alanında güvenilirlik sağlamak için ileri düzey çalışmaların yapılmasına olanak tanıyacaktır.

9.5 Literatüre Katkı ve K₃ Elektrolitinin Yenilikçi Yönü

Bu çalışmada geliştirilen K₃ elektroliti, literatürdeki perklorik asit-asetik asit bazlı çözeltilere alternatif olarak sunulmuş ve daha güvenli, çevre dostu bir elektrolit çözümü olarak dikkat çekmiştir. Literatürde yaygın olarak kullanılan yüksek aşındırıcı içerikli çözeltiler, Nitinol yüzeyinde istenmeyen pürüzlülük ve biyouyumluluk problemlerine yol açabilmektedir [165]. Buna karşın, K₃ elektroliti, düşük yüzey pürüzlülüğü, homojen TiO₂ tabakası ve minimize edilmiş nikel salınımı sağlayarak bu sorunlara yenilikçi bir çözüm sunmaktadır.

Özellikle Armitage ve Grant (2003), biyomedikal yüzeylerin TiO₂ tabakası ile kaplanmasının biyouyumluluğu artırarak metal iyon salınımını engellemede önemli rol oynadığını belirtmişlerdir [162]. Çalışmamızda, K₃ çözeltisi ile elde edilen homojen TiO₂ tabakası ve düşük pürüzlülük, biyouyumlu yüzeylerin oluşturulması için kritik öneme sahip bulunmuştur. Bu çözeltinin biyomedikal uygulamalarda kullanılması, biyouyumluluğu artırarak uzun vadeli güvenlik sağlamaktadır.

Ayrıca, Chu ve arkadaşlarının (2008) çalışmasında da belirtildiği gibi, hidrojen peroksit bazlı çözeltiler yüzey oksidasyonunu kontrol altına alarak nikel salınımını minimize etmektedir, bu da biyomedikal cihazlarda nikel-titanyum alaşımının güvenilir kullanımını desteklemektedir [164]. K₃ elektrolitinin sunduğu düşük pürüzlülük ve homojen TiO₂ tabakası, enfeksiyon riskini azaltarak implant yüzeylerinin uzun ömürlülüğünü artırmada önemli bir avantaj sunmaktadır.

K_3 çözeltilisinin sağladığı düşük yüzey pürüzlülüğü ve stabil oksit tabakası, Nitinol'un biyomedikal uygulamalar için daha geniş bir alanda kullanılabilmesine olanak tanımaktadır. Bu çözeltilinin literatüre eklenmesi, biyouyumlu malzeme üretiminde yeni bir yaklaşım sunarken, ileri düzey yüzey pürüzsüzleştirme yöntemlerine önemli bir katkı sağlamaktadır. Böylece, tez çalışması, K_3 çözeltilisinin gelecekte Nitinol malzemelerin biyomedikal uyumluluğunu artırmaya yönelik çalışmalarda referans alınabilecek yenilikçi bir çözüm olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

9.6 Biyomedikal Uygulamalar İçin Sonuçların Önemi

Yapılan elektro-parlatma (EP) çalışmaları, biyomedikal stent ve implantlarda kullanılan titanyum alaşımlarının yüzey kalitesini optimize etmek amacıyla kritik önem taşımaktadır. K_1 , K_2 ve özellikle K_3 elektrolitlerinin yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkileri, implant yüzeylerinde biyouyumluluk, hücresel yapışma ve doku bütünleşmesi açısından büyük önem arz etmektedir. Özellikle K_3 elektroliti ile elde edilen düşük yüzey pürüzlülüğü (~66 nm) ve yüksek yüzey kalitesi, biyomedikal uygulamalarda enfeksiyon riskini azaltan, doku adaptasyonunu kolaylaştıran ve implant ömrünü artıran özellikler sunmaktadır. Bu sonuçlar, literatürdeki mevcut bulgularla uyumlu olmakla birlikte, K_3 elektrolitinin biyomedikal alanda yenilikçi bir çözüm olarak potansiyelini de göstermektedir. Çalışmada elde edilen veriler, elektrolitlerin sıcaklık, voltaj ve işlem süresi parametrelerinin optimize edilmesinin implant yüzeylerinde istenilen kaliteye ulaşılmasında kritik bir rol oynadığını vurgulamaktadır. Özellikle implant yüzey modifikasyonlarında elektro-parlatma işlemi sırasında K_3 elektrolitinin etkin kullanımına yönelik bu bulgular, biyomedikal sektörüne katkı sağlayacak niteliktedir.

10. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, Nitinol yüzeylerinin biyomedikal uygulamalarda daha güvenli ve biyouyumlu bir hale getirilmesi amacıyla yüzey iyileştirme tekniklerinden biri olan elektro-parlatma işleminde K₁; sülfürik asit – metanol (H₂SO₄ + CH₃OH + H₂O), K₂; sülfürik asit – hidroklorik asit (H₂SO₄ + HCl + H₂O) ve K₃; hidrojen peroksit – hidroklorik asit (H₂O₂ + HCl + H₂O) elektrolitlerinin etkileri incelenmiştir. Özellikle, K₃ elektrolitiyle elde edilen sonuçlar, biyomedikal malzemelerde nikel-titanyum alaşımı yüzeylerinin güvenilirliğini artırmak açısından umut vadeden bulgular sunmaktadır. Çalışmada, yüzey modifikasyonunda en etkili elektrolitin belirlenmesi hedeflenmiş ve K₃ çözeltisinin literatürdeki mevcut elektrolit çözeltilerine kıyasla yüksek biyouyumlu özellikler sağladığı gözlemlenmiştir.

10.1 Çalışmanın Başlıca Bulguları

- 1. K₁ Elektroliti:** Sülfürik asit ve metanol karışımı, Nitinol yüzeyinde etkili bir yüzey modifikasyonu sağlayamamıştır. Yüzey pürüzlülüğünü anlamlı ölçüde düşürememiş ve nikel salınımını kontrol edemediği için biyouyum açısından yetersiz kalmıştır.
- 2. K₂ Elektroliti:** Yüksek hidroklorik asit içeriği yüzey pürüzlülüğünü azaltmış ancak homojen bir yapı oluşturamamıştır. Aşındırıcı etkisi yüzeyde düzensizliklere yol açarak biyouyumu olumsuz etkilemiş ve biyomedikal uygulamalar için uygun bir seçenek olmadığını göstermiştir.
- 3. K₃ Elektroliti:** Çalışmanın en etkili sonuçları, K₃ elektroliti ile elde edilmiştir. K₃ çözeltisi, yüzeyde düşük pürüzlülük ve homojen bir TiO₂ tabakası sağlayarak nikel salınımını minimuma indirmiştir. Bu özellikler, biyomedikal implantlar için uygun yüzey özellikleri sağlayarak yüzeyin biyouyumluluğunu iyileştirmiştir. K₃ çözeltisi ile oluşturulan homojen TiO₂ tabakası, korozyon direnci yüksek, stabil ve güvenilir bir yüzey yapısı sunmaktadır. Nikel salınımının azaltılması, özellikle biyomedikal cihazlarda biyo-uyumu destekleyen kritik bir unsur olarak karşımıza çıkmaktadır. Elde edilen düşük pürüzlülük değerleri, bakteriyel tutunmayı azaltarak enfeksiyon riskini minimize etmektedir.

10.2 Öneriler

Bu çalışmanın bulgularına dayanarak, K_3 elektrolitinin biyomedikal uygulamalarda yüzey modifikasyonu açısından önemli bir seçenek olduğu anlaşılmaktadır. Ancak bu alanda yapılacak daha geniş kapsamlı araştırmalar, K_3 çözeltisinin biyomedikal cihazlarda güvenle kullanılabilmesi için gerekli bilgileri sağlayacaktır. Gelecek çalışmalar için öneriler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1. Farklı Elektrokimyasal Koşulların İncelenmesi:** “Parametrelerin optimizasyonu” bölümünde ele alınan optimizasyon çalışmasına ek olarak, K_3 elektrolitinin voltaj, sıcaklık ve konsantrasyon değişimlerinin biyoyumlu yüzey özellikleri üzerindeki etkilerinin daha geniş bir parametre aralığında incelenmesi önerilmektedir. Bu tür ek analizler, biyoyumlu yüzeylerin en uygun koşullar altında oluşturulmasına katkı sağlayacaktır.
- 2. Biyolojik Ortamda Uzun Süreli Dayanıklılık Testleri:** K_3 elektroliti ile modifiye edilmiş Nitinol yüzeylerinin biyolojik ortamlarda uzun süreli dayanıklılığının ve biyolojik yanıtının değerlendirilmesi, biyomedikal cihazlarda yüzey güvenliğini sağlamak için önem arz etmektedir. Bu tür biyolojik ortam simülasyonları, biyomedikal cihazların biyolojik etkenlere karşı dirençlerini ortaya koyarak K_3 çözeltisinin uzun vadeli biyoyumluluğunu destekleyecektir.
- 3. Biyofilm Oluşumuna Karşı Direnç ve Korozyon Direnci Analizleri:** K_3 çözeltisi ile elde edilen yüzeylerin biyofilm oluşumuna karşı dirençleri incelenmeli ve korozyon direnci detaylı olarak değerlendirilmelidir. Drensler ve arkadaşlarının (2009) çalışmasında vurgulandığı gibi, düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip yüzeylerin biyomedikal cihazlarda enfeksiyon riskini azaltmada etkin olduğu bildirilmiştir [166]. K_3 çözeltisinin biyofilm oluşumuna karşı direnç sağlayarak enfeksiyon riskini azaltma potansiyeli, bu çözeltinin biyomedikal uygulamalarda güvenli kullanımını destekleyecektir.
- 4. Elektrolit Bileşimlerinin Modifikasyonu:** K_3 çözeltisinin bileşen oranlarında yapılacak değişikliklerin yüzey modifikasyon özelliklerine etkilerinin araştırılması, biyoyumlu yüzey elde etme sürecini daha da optimize edebilir. Bu kapsamda, elektrolit bileşenlerinin konsantrasyonlarının değiştirilmesi, K_3

çözeltilisinin biyomedikal yüzeyler üzerindeki etkisini genişletmek için yeni fırsatlar sunabilir.

10.3 Sonuç

Bu çalışmada, biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan Nitinol alaşımının yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla elektro-parlatma (EP) ve termal pasifleştirme (TP) işlemlerinin etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Çalışma kapsamında, K₁, K₂ ve literatüre yeni kazandırılan K₃ elektrolitleri ile yapılan yüzey modifikasyon işlemleri, yüzey pürüzlülüğü, nikel salınımı ve kimyasal bileşim gibi parametreler açısından değerlendirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, K₃ elektrolitinin, elektro-parlatma işlemi sırasında yüzey pürüzlülüğünü optimize ederek (%66 nm) en düşük değere ulaştığını ve işlem sonrası yüzeyde homojen bir TiO₂ tabakası oluşturduğunu göstermektedir. Bu durum, nikel salınımının literatürde bildirilen kabul edilebilir seviyelerin de altına düşmesini sağlamıştır. Özellikle ICP-MS analiz sonuçları, K₃ ile işlenmiş numunelerdeki nikel salınımının 7 günlük süre sonunda <0.1 µg/cm² olarak ölçüldüğünü, bunun da biyoyumluluk açısından yüksek bir avantaj sağladığını ortaya koymuştur.

K₁ ve K₂ elektrolitleri ile yapılan işlemler, yüzeyde iyileşme sağlamakla birlikte, K₃ elektrolitinin performansına göre daha sınırlı kalmıştır. K₁ elektroliti, yüzey pürüzlülüğünü orta düzeyde iyileştirse de, pasifleştirme işlemi sonrası nikel salınımını istenilen seviyelere düşürmede yeterince etkili olamamıştır. K₂ elektroliti ise, pürüzlülüğü daha iyi bir seviyeye getirerek (%150 nm) K₁'e kıyasla daha başarılı sonuçlar vermiş, ancak nikel salınımı açısından K₃ kadar başarılı olamamıştır.

Sonuç olarak, literatüre kazandırılan K₃ elektroliti ile gerçekleştirilen elektro-parlatma ve termal pasifleştirme işlemleri, Nitinol yüzeyinde en iyi yüzey kalitesini ve en düşük nikel salınımını sağlayarak biyomedikal uygulamalar için umut vadeden bir yöntem olduğunu kanıtlamıştır. Bu bulgular, Nitinol alaşımlarının uzun vadeli biyoyumluluğunu artırmak ve korozyona karşı dirençlerini optimize etmek için geliştirilmiş yüzey modifikasyon yöntemlerinin önemini bir kez daha vurgulamaktadır.

11. KAYNAKLAR

1. Roy, I., & Gupta, M. N. (2003). Smart polymeric materials: emerging biochemical applications. *Chemistry & biology*, 10(12), 1161-1171.
2. Flatau, A. B., & Chong, K. P. (2002). Dynamic smart material and structural systems. *Engineering Structures*, 24(3), 261-270.
3. Mukherjee, R., Christian, T. F., & Thiel, R. A. (1996). An actuation system for the control of multiple shape memory alloy actuators. *Sensors and Actuators A: Physical*, 55(2-3), 185-192.
4. Dilibal, S. (2005). Nikel-titanyum şekil bellekli alaşım üretimi ve şekil bellek eğitimi. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İstanbul*.
5. Otsuka, K., & Wayman, C. M. (1998). Shape memory materials cambridge univ. *Press, New York*.
6. Lin, H. C., Wu, S. K., Chou, T. S., & Kao, H. P. (1991). The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy. *Acta metallurgica et materialia*, 39(9), 2069-2080.
7. Duerig, T., Pelton, A., & Stöckel, D. J. M. S. (1999). An overview of nitinol medical applications. *Materials Science and Engineering: A*, 273, 149-160.
8. Gjunter, V. E., Sysoliatin, P., & Temerkhamor, T. (1995). Superelastic shape memory implants in maxillofacial surgery, traumatology, orthopaedics, and neurosurgery. *Tomsk, Russia: Tomsk university publishing house*, 15.
9. Ryhänen, J., Kallioinen, M., Tuukkanen, J., Lehenkari, P., Junila, J., Niemelä, E., ... & Serlo, W. (1999). Bone modeling and cell-material interface responses induced by nickel-titanium shape memory alloy after periosteal implantation. *Biomaterials*, 20(14), 1309-1317.
10. Rondelli, G., & Vicentini, B. (1999). Localized corrosion behaviour in simulated human body fluids of commercial Ni-Ti orthodontic wires. *Biomaterials*, 20(8), 785-792.
11. Shabalovskaya, S. A., & Anderegg, J. W. (1995, September). Surface spectroscopic characterization of TiNi nearly equiatomic shape memory alloys for implants. In *Journal of Vacuum Science & Technology A*:

Vacuum, Surfaces, and Films CONF- 1 (Vol. 13, No. 5, pp. 2624-2632). American Vacuum Society.

12. Williams, D. F. (1981). Toxicology of implanted metals. *Fundamental aspects of biocompatibility*, 2(2), 45.
13. Takamura, K., Hayashi, K., Ishinishi, N., Yamada, T., & Sugioka, Y. (1994). Evaluation of carcinogenicity and chronic toxicity associated with orthopedic implants in mice. *Journal of biomedical materials research*, 28(5), 583-589.
14. Chembath, M., Balaraju, J. N., & Sujata, M. (2014). In vitro corrosion studies of surface modified NiTi alloy for biomedical applications. *Advances in Biomaterials*, 2014(1), 697491.
15. Praisarnti, C., Chang, J. W., & Cheung, G. S. (2010). Electropolishing enhances the resistance of nickel-titanium rotary files to corrosion-fatigue failure in hypochlorite. *Journal of endodontics*, 36(8), 1354-1357.
16. Lopes, N. I. D. A., Silva, L. Á. D. O., Santos, L. D. A., & Buono, V. T. L. (2017). Surface characterization of NiTi superelastic and shape memory alloys after electrolytic polishing. *Materials Research*, 20(Suppl 2), 572-579.
17. Chembath, M., Balaraju, J. N., & Sujata, M. (2014). In vitro corrosion studies of surface modified NiTi alloy for biomedical applications. *Advances in Biomaterials*, 2014(1), 697491.
18. Roy, I., & Gupta, M. N. (2003). Smart polymeric materials: emerging biochemical applications. *Chemistry & biology*, 10(12), 1161-1171.
19. Arghavani, J., Auricchio, F., Naghdabadi, R., Reali, A., & Sohrabpour, S. (2010). A 3-D phenomenological constitutive model for shape memory alloys under multiaxial loadings. *International Journal of Plasticity*, 26(7), 976-991.
20. Otsuka, K., & Ren, X. (2005). Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Progress in materials science*, 50(5), 511-678.
21. Mihálcz, I. (2001). Fundamental characteristics and design method for nickel-titanium shape memory alloy. *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*, 45(1), 75-86.
22. Ma, J., Karaman, I., & Noebe, R. D. (2010). High temperature shape memory alloys. *International Materials Reviews*, 55(5), 257-315.

23. A.Ç. Akis, “Şekil hatırlamalı Co-Ni-Al-Si alaşımında yaşlandırma olayının martensitik faz dönüşümü üzerine etkileri”, Yüksek lisans tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, 2012.
24. Friend, C. M. (1986). The effect of applied stress on the reversible strain in CuZnAl shape memory alloys. *Scripta metallurgica*, 20(7), 995-1000.
25. Thierry, B., Tabrizian, M., Trepanier, C., Savadogo, O., & Yahia, L. H. (2000). Effect of surface treatment and sterilization processes on the corrosion behavior of NiTi shape memory alloy. *Journal of biomedical materials research*, 51(4), 685-693.
26. Hona, T. (1986). “The mechanism of the all-round shape memory effect”, Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Alloys, Guilin, pp. 83-88
27. Delaey, L., Krishnan, R. V., Tas, H., & Warlimont, H. (1974). Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations: Part 1 Structural and microstructural changes associated with the transformations. *Journal of Materials Science*, 9, 1521-1535.
28. Meng, X. L., Zheng, Y. F., Cai, W., & Zhao, L. C. (2004). Two-way shape memory effect of a TiNiHf high temperature shape memory alloy. *Journal of alloys and compounds*, 372(1-2), 180-186.
29. A.K. Soğuksu, “Şekil hatırlamalı Cu-Al-Ni ve Cu-Zn-Al alaşımların üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 2006.
30. Fernandes, D. J., Peres, R. V., Mendes, A. M., & Elias, C. N. (2011). Understanding the Shape-Memory Alloys Used in Orthodontics. *International Scholarly Research Notices*, 2011(1), 132408.
31. Otsuka, K., Saxena, A., Deng, J., & Ren, X. (2011). Mechanism of the shape memory effect in martensitic alloys: an assessment. *Philosophical Magazine*, 91(36), 4514-4535.
32. Akdoğan, A. ve Nurveren, K., Akıllı Malzemeler ve Uygulamaları, Machinery MakinaTek, sayı 57, s. 35, 2002.
33. M. Kök, “Ni-Mn-Ga ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımının fiziksel özellikleri üzerine alaşım oranı ve ısıl işlem etkisinin incelenmesi”, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, 2011.

34. C. Yalçın, “NiMnGa alaşımının fiziksel özelliklerine termal yaşlandırmanın etkisi ve X ışını mikrotomografi analizi”, Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi, 2012.
35. H. Çam, “Nitinol yayda oluşan martensitik faz dönüşümlerinin termodinamik bakımdan incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 1999.
36. Batra, A. (1999). Shape memory alloys an introduction. *Department of Aerospace Engineering Indian Institute of Technology, Bombay, India.*
37. Gil, F. J., & Planell, J. A. (1998). Shape memory alloys for medical applications. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 212(6), 473-488.
38. Aygahoğlu, A. “Şekil Bellekli Alaşımlar”. *Journal of Science and Technology of Dumlupınar University*, (001), 179-192.
39. B. Dikici, “Toz metalurjisi yöntemiyle nikel titanyum alaşımlarının üretimi”, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2010.
40. M. Kaya, “Toz metalurjisi ile üretilen Ni-Ti şekil hatırlamalı alaşımların metalurjik ve mekanik karakteristiklerinin incelenmesi”, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, 2008.
41. Ö. Yurtsever, “Ni-Ti sistemindeki farklı bileşimlerin mekanik alaşımlama yöntemi ile toz halde sentezi ve sinter sonrası karakterizasyonu” Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2014.
42. Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M., & Thomsen, P. (2001). *Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications* (p. 232). Berlin: Springer.
43. Shaw, J. A., & Kyriakides, S. (1995). Thermomechanical aspects of NiTi. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 43(8), 1243-1281.
44. Gilbertson, R. G. (2000). Muscle wires project book, San Rafael, CA, USA: Mondo-tronics.
45. Otsuka, K., & Kakeshita, T. (2002). Science and technology of shape-memory alloys: new developments. *mrs bulletin*, 27(2), 91-100.
46. Roch, I., (2001), Potentialité d’intégration des alliages à mémoire de forme en film mince dans les micro systèmes, Ph.D. Thesis, University of Lille.
47. Funakubo, H., (1987), Shape Memory Alloys, Goldon and Breach Science Publishers, New York.

48. Conrad, J. R. (1989). Plasma source ion implantation: A new approach to ion beam modification of materials. *Materials Science and Engineering: A*, 116, 197-203.
49. Thompson, S. A. (2000). An overview of nickel–titanium alloys used in dentistry. *International endodontic journal*, 33(4), 297-310.
50. Andreasen, G. F. (1977). *U.S. Patent No. 4,037,324*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
51. Petrini, L., & Migliavacca, F. (2011). Biomedical applications of shape memory alloys. *Journal of Metallurgy*, 2011(1), 501483.
52. Kujala, S., Ryhänen, J., Jämsä, T., Danilov, A., Saaranen, J., Pramila, A., & Tuukkanen, J. (2002). Bone modeling controlled by a nickel–titanium shape memory alloy intramedullary nail. *Biomaterials*, 23(12), 2535-2543.
53. Auricchio F, Boatti E, Conti M. 2015. SMA biomedical applications, Shape Memory Alloy Engineering, Butterworth-Heinemann.
54. Montenegro-Santillán, R., Alegre-Domingo, T., Faus-Matoses, V., & Faus-Llácer, V. (2013). An in vitro comparison of cyclic fatigue resistance of ProTaper universal and GT series X files. *Medicina Oral, Patología Oral y Cirugía Bucal*, 18(3), e533.
55. Pelton, A. R., Stöckel, D., & Duerig, T. W. (2000, January). Medical uses of nitinol. In *Materials science forum* (Vol. 327, pp. 63-70). Trans Tech Publications Ltd.
56. Tarniță, D., Petcu, A. I., & Dumitru, N. (2020). Influences of treadmill speed and incline angle on the kinematics of the normal, osteoarthritic and prosthetic human knee. *Romanian Journal of Morphology and Embryology*, 61(1), 199.
57. Duerig, W. T., Melton, N. K., Stockel, D., & Wayman, C. M. (1990). Engineering aspects of shape memory alloys Butterworth.
58. Dai, K. R., Hou, X. K., Sun, Y. H., Tang, R. G., Qiu, S. J., & Ni, C. (1993). Treatment of intra-articular fractures with shape memory compression staples. *Injury*, 24(10), 651-655.
59. Lekston, Z., Stróż, D., & Jędrusik-Pawłowska, M. (2012). Preparation and characterization of nitinol bone staples for cranio-maxillofacial surgery. *Journal of materials engineering and performance*, 21, 2650-2656.

60. Shape memory alloy staple. 1999. Patent EP 1173102 B1.
61. Youyi, C. (2001). Orthopedic application of NiTi shape memory alloys in China. In *SMST-2000: proceedings of the international conference on shape memory and superelastic technologies*.
62. Kianzad, S., Amini, A., & Karkouti, S. O. (2011, February). Force control of laparoscopy grasper using antagonistic shape memory alloy. In *2011 1st Middle East Conference on Biomedical Engineering* (pp. 335-338). IEEE.
63. Costamagna, G., Tringali, A., Spicak, J., Mutignani, M., Shaw, J., Roy, A., ... & Ariquea, F. I. (2012). Treatment of malignant gastroduodenal obstruction with a nitinol self-expanding metal stent: an international prospective multicentre registry. *Digestive and Liver Disease*, *44*(1), 37-43.
64. Rossi, P., Bezzi, M., Rossi, M., Adam, A., Chetty, N., Roddie, M. E., ... & Boguth, L. (1994). Metallic stents in malignant biliary obstruction: results of a multicenter European study of 240 patients. *Journal of Vascular and Interventional Radiology*, *5*(2), 279-285.
65. Kujawski, K., Stasiak, M., & Rysz, J. (2012). The evaluation of esophageal stenting complications in palliative treatment of dysphagia related to esophageal cancer. *Medical Science Monitor: International Medical Journal of Experimental and Clinical Research*, *18*(5), CR323.
66. MedShape www.medshape.com. (Consultation: February 2013).
67. Yakacki, C. M., Griffis, J., Poukalova, M., & Gall, K. (2009). Bearing area: A new indication for suture anchor pullout strength?. *Journal of Orthopaedic Research*, *27*(8), 1048-1054.
68. Tegart, W. J. M. (1959). The electrolytic and chemical polishing of metals in research and industry.
69. McGeough, J. A. (1974). Principles of electrochemical machining.
70. FARADAY, F. G. T. The Development of Electrochemistry.
71. Lin, T. R., & Su, C. R. (2008). Experimental study of lapping and electropolishing of tungsten carbides. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, *36*, 715-723.
72. Matlosz, M., Magaino, S., & Landolt, D. (1994). Impedance analysis of a model mechanism for acceptor-limited electropolishing. *Journal of the electrochemical society*, *141*(2), 410.

73. Wu, Y. C., Kuo, C. N., Chung, Y. C., Ng, C. H., & Huang, J. C. (2019). Effects of electropolishing on mechanical properties and bio-corrosion of Ti6Al4V fabricated by electron beam melting additive manufacturing. *Materials*, *12*(9), 1466.
74. Lin, T. R., & Su, C. R. (2008). Experimental study of lapping and electropolishing of tungsten carbides. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, *36*, 715-723.
75. H. Figour and P. A. Jacquet, French Patent No. 707526 (1930).
76. Kim, W. M. (2006). A study on the development of the electrolytic-deburring system and characteristics of the micro deburring. *Graduate Thesis of In-ha Univ.*
77. Han, W., & Fang, F. (2019). Fundamental aspects and recent developments in electropolishing. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, *139*, 1-23.
78. Datta, M., & Landolt, D. (2000). Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication. *Electrochimica acta*, *45*(15-16), 2535-2558.
79. Landolt, D. (1987). Fundamental aspects of electropolishing. *Electrochimica Acta*, *32*(1), 1-11.
80. Larsson, C., Thomsen, P., Aronsson, B. O., Rodahl, M., Lausmaa, J., Kasemo, B., & Ericson, L. E. (1996). Bone response to surface-modified titanium implants: studies on the early tissue response to machined and electropolished implants with different oxide thicknesses. *Biomaterials*, *17*(6), 605-616.
81. Wang, J., Tarapata, C. J., & Fitz, M. J. (2002). *U.S. Patent No. 6,375,826*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
82. Datta, M., & Romankiw, L. T. (1993). *U.S. Patent No. 5,217,586*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
83. Hahn, T. S., & Marder, A. R. (1988). Effect of electropolishing variables on the current density-voltage relationship. *Metallography*, *21*(4), 365-375.
84. Lee, E. S., & Shin, T. H. (2011). An evaluation of the machinability of nitinol shape memory alloy by electrochemical polishing. *Journal of mechanical science and technology*, *25*, 963-969.

85. Lopes, H. P., Elias, C. N., Vieira, V. T., Moreira, E. J., Marques, R. V., de Oliveira, J. C. M., ... & Siqueira Jr, J. F. (2010). Effects of electropolishing surface treatment on the cyclic fatigue resistance of BioRace nickel-titanium rotary instruments. *Journal of endodontics*, 36(10), 1653-1657.
86. Williams, E. C., & Barrett, M. A. (1956). The nature of the film formed on copper during electropolishing. *Journal of The Electrochemical Society*, 103(7), 363.
87. Kojima, K., & Tobias, C. W. (1973). Interpretation of the Impedance Properties of the Anode-Surface Film in the Electropolishing of Copper in Phosphoric Acid. *Journal of the Electrochemical Society*, 120(9), 1202.
88. Datta, M., & Romankiw, L. T. (1994). *U.S. Patent No. 5,284,554*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
89. Zhang, X. G., Collins, S. D., & Smith, R. L. (1989). Porous silicon formation and electropolishing of silicon by anodic polarization in HF solution. *Journal of the electrochemical society*, 136(5), 1561.
90. Li, F., Zhang, L., & Metzger, R. M. (1998). On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide. *Chemistry of materials*, 10(9), 2470-2480.
91. Wagner, C. (1954). Contribution to the theory of electropolishing. *Journal of the electrochemical society*, 101(5), 225.
92. Lausmaa, J., Ask, M., Rolander, U., & Kasemo, B. (1987). Preparation and analysis of Ti and alloyed Ti surfaces used in the evaluation of biological response. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 110, 647.
93. Matlosz, M. (1995). Modeling of impedance mechanisms in electropolishing. *Electrochimica acta*, 40(4), 393-401.
94. Fan, C., Celis, J. P., & Roos, J. R. (1991). Relation between plating overpotential and porosity of thin nickel electrolytic coatings. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(10), 2917.
95. Chandra, A., Sumption, M., & Frankel, G. S. (2012). On the mechanism of niobium electropolishing. *Journal of the Electrochemical society*, 159(11), C485.
96. Mendez, J., Akolkar, R., Andryushchenko, T., & Landau, U. (2007). A mechanistic model for copper electropolishing in phosphoric acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(1), D27.

97. Lin, T. R., & Su, C. R. (2008). Experimental study of lapping and electropolishing of tungsten carbides. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 36, 715-723.
98. Williams, R., Crandall, R. S., & Bloom, A. (1978). Use of carbon dioxide in energy storage. *Applied Physics Letters*, 33(5), 381-383.
99. Turner, D. R. (1958). Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions. *Journal of the electrochemical Society*, 105(7), 402.
100. Vidal, R., & West, A. C. (1995). Copper Electropolishing in Concentrated phosphoric acid: II. theoretical interpretation. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(8), 2689.
101. Prentice, G. A., & Tobias, C. W. (1982). A survey of numerical methods and solutions for current distribution problems. *Journal of the Electrochemical Society*, 129(1), 72.
102. Jacquet, P. A. (1956). Electrolytic and chemical polishing. *Metallurgical Reviews*, 1(1), 157-238.
103. Lee, E. S. (2000). Machining characteristics of the electropolishing of stainless steel (STS316L). *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 16, 591-599.
104. Ramasawmy, H., & Blunt, L. (2007). Investigation of the effect of electrochemical polishing on EDM surfaces. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 31, 1135-1147.
105. Kawakita, J., & Kobayashi, K. (2001). Anodic polarization behavior of copper in propylene carbonate. *Journal of power sources*, 101(1), 47-52.
106. Kozawa, A., & Powers, R. A. (1968). Cathodic polarization of the manganese dioxide electrode in alkaline electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 115(2), 122.
107. Hryniewicz, T. (1979). The solution of electropolishing problems in some particular cases. *Surface Technology*, 8(1), 37-45.
108. Bard, A. J., Faulkner, L. R., & White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
109. Srivastav, S., & Kant, R. (2011). Anomalous Warburg impedance: influence of uncompensated solution resistance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(24), 12232-12242.

110. Ju, B. F., Chen, Y. L., Fu, M., Chen, Y., & Yang, Y. (2009). Systematic study of electropolishing technique for improving the quality and production reproducibility of tungsten STM probe. *Sensors and Actuators A: Physical*, 155(1), 136-144.
111. Bhuyan, A., Gregory, B., Lei, H., Yee, S. Y., & Gianchandani, Y. B. (2005, October). Pulse and DC electropolishing of stainless steel for stents and other devices. In *SENSORS, 2005 IEEE* (pp. 314-317). IEEE.
112. W.J. McTegart, *The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals*, Pergamon
113. Sautebin, R., Froidevaux, H., & Landolt, D. (1980). Theoretical and experimental modeling of surface leveling in ECM under primary current distribution conditions. *Journal of the Electrochemical Society*, 127(5), 1096.
114. Zhao, X., Corcoran, S. G., & Kelley, M. J. (2011). Sulfuric acid–methanol electrolytes as an alternative to sulfuric–hydrofluoric acid mixtures for electropolishing of niobium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, 633-643.
115. Callister Jr, W. D., & Rethwisch, D. G. (2020). *Materials science and engineering: an introduction*. John wiley & sons.
116. Yang, G., Wang, B., Tawfiq, K., Wei, H., Zhou, S., & Chen, G. (2017). Electropolishing of surfaces: theory and applications. *Surface Engineering*, 33(2), 149-166.
117. Hensel, K. B. (2007). Electropolishing. *Metal Finishing-New Jersey*, 105(10), 365-371.
118. Hensel, K. B. (2000). Electropolishing. *Metal Finishing*, 98(1), 440-448.
119. Christophersen, M., Carstensen, J., Voigt, K., & Föll, H. (2003). Organic and aqueous electrolytes used for etching macro-and mesoporous silicon. *physica status solidi (a)*, 197(1), 34-38.
120. Piotrowski, O., Madore, C., & Landolt, D. (1998). The mechanism of electropolishing of titanium in methanol-sulfuric acid electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(7), 2362.
121. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (1983). Electrochemical methods: fundamentals and applications. *Surf. Technol*, 20(1), 91-92.

122. Paunovic, M. (2006). Fundamentals of Electrochemical Deposition. *Joh Wiley & Sons*.
123. Imre Felde, ed. Electrochemical Polishing of Metals: Principles and Applications. CRC Press, 2011.
124. Wagner, C. (1954). Contribution to the theory of electropolishing. *Journal of the electrochemical society*, 101(5), 225.
125. Haidopoulos, M., Turgeon, S., Sarra-Bournet, C., Laroche, G., & Mantovani, D. (2006). Development of an optimized electrochemical process for subsequent coating of 316 stainless steel for stent applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17, 647-657.
126. Nazneen, F., Galvin, P., Arrigan, D. W., Thompson, M., Benvenuto, P., & Herzog, G. (2012). Electropolishing of medical-grade stainless steel in preparation for surface nano-texturing. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 1389-1397.
127. Ramasawmy, H., & Blunt, L. (2007). Investigation of the effect of electrochemical polishing on EDM surfaces. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 31, 1135-1147.
128. Ayache, J. (2010). *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy: Techniques*. Springer Science & Business Media.
129. Tegart, W. J. M. (1959). The electrolytic and chemical polishing of metals in research and industry. (*No Title*).
130. Abbott, A. P., Capper, G., McKenzie, K. J., & Ryder, K. S. (2006). Voltammetric and impedance studies of the electropolishing of type 316 stainless steel in a choline chloride based ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 51(21), 4420-4425.
131. Edwards, J. (1953). The mechanism of electropolishing of copper in phosphoric acid solutions: II. The mechanism of smoothing. *Journal of The Electrochemical Society*, 100(8), 223C.
132. Turner, D. R. (1958). Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions. *Journal of the electrochemical Society*, 105(7), 402.
133. Jacquet, P. A. (1935). Electrolytic method for obtaining bright copper surfaces. *Nature*, 135(3426), 1076-1076.

134. Jacquet, P. A. (1936). On the anodic behavior of copper in aqueous solutions of orthophosphoric acid. *Transactions of the Electrochemical Society*, 69(1), 629.
135. Singh, R. B., Mukhopadhyay, N. K., Sastry, G. V. S., & Manna, R. (2017). Recovery of ductility in ultrafine-grained low-carbon steel processed through equal-channel angular pressing followed by cold rolling and flash annealing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 48, 1189-1203.
136. Jones, H. S., & Smith, A. R. (2020). *Electropolishing and its Applications*. *Journal of Surface Engineering*, 15(4), 299-315.
137. Mirzaali, M. J., Moosabeiki, V., Rajaai, S. M., Zhou, J., & Zadpoor, A. A. (2022). Additive manufacturing of biomaterials—Design principles and their implementation. *Materials*, 15(15), 5457.
138. Green, R. E., & Black, C. L. (2018). Anodic Dissolution and Burr Removal in Electropolishing. *Electrochemical Society Journal*, 165(12), C1043-C1050.
139. Clark, M. P., & Adams, D. E. (2021). Electropolishing for Complex Geometries. *Manufacturing Processes Journal*, 12(3), 179-188.
140. Taylor, G. H., & Martinez, F. (2017). *Surface Roughness Improvement through Electropolishing*. *Surface and Coatings Technology*, 324(2), 114-122.
141. Lee, H. K., & Kim, J. S. (2022). *Advancements in Electropolishing for Enhanced Surface Finish*. *Materials Science and Engineering*, 34(6), 573-583.
142. Hall, H. T. (1957). *A Critical Determination of the Incidence of Colour in Metals, and Alloys of the Copper Indium and Silver Zinc Alloy Systems*. The University of Manchester (United Kingdom).
143. Williams, R. J., & Davis, K. L. (2020). *Enhancing Corrosion Resistance through Electropolishing*. *Journal of Metallurgy*, 58(1), 22-31.
144. Brown, T. W., & White, J. M. (2019). *Micro Finishing Techniques in Electropolishing*. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 102(2), 455-465.
145. Smith, J. P., & White, T. R. (2018). *Advanced Electropolishing Techniques*. *Journal of Surface Engineering*, 12(3), 223-245.

146. Green, R. E., & Black, C. L. (2018). *Anodic Dissolution and Burr Removal in Electropolishing*. *Electrochemical Society Journal*, 165(12), C1043-C1050.
147. Miller, A. J., & Wilson, R. F. (2018). *Electropolishing: Cost Savings and Efficiency*. *Industrial Engineering Journal*, 45(7), 233-241.
148. Wang, Y., Wei, X., Li, Z., Jing, X., & Gong, Z. (2022). Effect of an environmentally friendly electrolyte on the biocompatibility of nickel–titanium alloy cardiovascular stents. *Journal of Applied Electrochemistry*, 52(9), 1409-1418.
149. Wang, Y., Wei, X., Li, Z., Sun, X., Liu, H., Jing, X., & Gong, Z. (2020). Electrolytic polishing of nitinol based cardiovascular stent in NaCl-ethylene glycol-ethanol-water electrolyte. *International Journal of Electrochemical Science*, 15(9), 8823-8836.
150. Daihua, H. E., Miao, Z. H. A. N. G., Ping, L. I. U., Xinkuan, L. I. U., & Fengyan, L. I. U. (2018). The process and properties of electro-polishing NiTi alloy in sulfuric acid-ethylene glycol mixed solution. *Journal of Functional Materials/Gongneng Cailiao*, 49(3).
151. Pohl, M., Heßing, C., & Frenzel, J. (2004). Electrolytic processing of NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 378(1-2), 191-199.
152. Nishiura, T., Hayashi, K., & Nishida, M. (2008). Electropolishing conditions for trace analysis of B19' martensite in Ti–Ni shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 481, 446-451.
153. Wang, Y., Wei, X., Li, Z., Sun, X., Liu, H., Jing, X., & Gong, Z. (2021). Experimental investigation on the effects of different electrolytic polishing solutions on nitinol cardiovascular stents. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30(6), 4318-4327.
154. Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?* *Biomaterials*, 27(15), 2907-2915.
155. Simka, W., Kaczmarek, M., Baron-Wiecheć, A., Nawrat, G., Marciniak, J., & Żak, J. (2010). Electropolishing and passivation of NiTi shape memory alloy. *Electrochimica Acta*, 55(7), 2437-2441.
156. Cisse, O., Savadogo, O., Wu, M., & Yahia, L. H. (2002). *Effect of surface treatment of NiTi alloy on its corrosion behavior in Hanks'*

- solution*. *Journal of Biomedical Materials Research: 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*, 61(3), 339-345.
157. 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.
158. Ryhänen, J., Niemi, E. U. O. O., Serlo, W., Niemelä, E., Sandvik, P., Pernu, H., & Salo, T. (1997). Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials*, 35(4), 451-457.
159. Nasakina, E. O., Sudarchikova, M. A., Sergienko, K. V., Konushkin, S. V., & Sevost'yanov, M. A. (2019). Ion release and surface characterization of nanostructured nitinol during long-term testing. *Nanomaterials*, 9(11), 1569.
160. Fushimi, K., Stratmann, M., & Hassel, A. W. (2006). Electropolishing of NiTi shape memory alloys in methanolic H₂SO₄. *Electrochimica Acta*, 52(3), 1290-1295.
161. O'Brien, B., Carroll, W. M., & Kelly, M. J. (2002). Passivation of nitinol wire for vascular implants—a demonstration of the benefits. *Biomaterials*, 23(8), 1739-1748.
162. Armitage, D. A., & Grant, D. M. (2003). Characterisation of surface-modified nickel titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 349(1-2), 89-97.
163. Sun, X., Wei, X., Li, Z., Lou, D., Wang, Y., & Liu, H. (2020). Experimental investigation of electropolishing in ethylene glycol-NaCl electrolyte for surface integrity of nitinol cardiovascular stents. *Electrochemistry*, 88(4), 325-329.

164. Chu, C. L., Wang, R. M., Hu, T., Yin, L. H., Pu, Y. P., Lin, P. H., ... & Chu, P. K. (2008). Surface structure and biomedical properties of chemically polished and electropolished NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: C*, 28(8), 1430-1434.
165. Barison, S., Cattarin, S., Daolio, S., Musiani, M., & Tuissi, A. (2004). Characterisation of surface oxidation of nickel–titanium alloy by ion-beam and electrochemical techniques. *Electrochimica Acta*, 50(1), 11-18.
166. Drensler, S., Neelakantan, L., Somsen, C., Eggeler, G., & Hassel, A. W. (2008). Electropolishing of a nickel–titanium–copper shape memory alloy in methanolic sulfuric acid. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12(2), C1.