

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**NiTiNbX (X=Ta, V) ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARIN
YAPISAL, FİZİKSEL VE BİYUYUMLULUK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Esra BALCI

Doktora Tezi

FİZİK ANABİLİM DALI

Katı hal Fiziği Bilim Dalı

MAYIS 2022

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fizik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

**NiTiNbX (X=Ta, V) ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARIN
YAPISAL, FİZİKSEL VE BİYOUYUMLULUK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Tez Yazarı
Esra BALCI

Danışman
Doç. Dr. Fethi DAĞDELEN

MAYIS 2022
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fizik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Başlığı: NiTiNbX (X=Ta, V) Şekil Hatırlamalı Alaşımların Yapısal, Fiziksel ve Biyouyumluluk Özelliklerinin Araştırılması

Yazarı: Esra BALCI

İlk Teslim Tarihi: 20.04.2022

Savunma Tarihi: 30.05.2022

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Doç. Dr. Fethi DAĞDELEN Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Prof. Dr. İbrahim ADIGÜZEL İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi	Onayladım
Üye:	Prof. Dr. Mediha KÖK Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi	Onayladım
Üye:	Doç.Dr. Murat ESKİL Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi	Onayladım
Üye:	Doç. Dr. İlyas SOMUNKIRAN Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza
Prof. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “NiTiNbX (X=Ta, V) Şekil Hatırlamalı Alaşımların Yapısal, Fiziksel ve Biyouyumluluk Özelliklerinin Araştırılması” Başlıklı Doktora Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

30.05.2022

Esra BALCI



ÖNSÖZ

Teknolojide artan ilerlemeler ile akıllı malzemelerin günümüzde birçok uygulama alanlarında tasarlanması ve kullanılabilir hale gelmesi, akıllı malzemeler grubu içerisine dahil edilen şekil hatırlamalı alaşım grupları üzerinde yoğun olarak çalışılmasının temel nedenlerinden biri olmuştur. Bu alaşım gruplarına farklı elementler katılarak yeni bir işlev ve farklı kullanım alanı geliştirilmektedir. Bu çalışma ile şekil hatırlamalı alaşımların biyo uygulama alanlarında kullanılabilirliği amaçlanmıştır.

“NiTiNbX (X=Ta, V) Şekil Hatırlamalı Alaşımların Yapısal, Fiziksel ve Biyouyumluluk Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı doktora tezimde; çalışmalarımın her aşamasında yardımını, bilgilerini ve manevi desteklerini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Fethi DAĞDELEN’ e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın analizlerinde bana yardımcı olan Prof. Dr. Mediha KÖK ve Dr. İbrahim Nazem Qader’e şükranlarımı sunarım.

Ayrıca tez çalışmam süresince göstermiş oldukları sabır ve manevi desteklerinden dolayı sevgili aileme çok teşekkür ediyorum.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK 119M300 protokol numaralı 1001 projesi tarafından desteklenmiştir.

Esra BALCI
ELAZIĞ, 2022

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. Giriş	1
2. ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARDA MEVCUT OLAN FAZLAR	4
2.1. Austenit Faz.....	5
2.2. Martensit Faz	7
2.3. Rombohedral Faz.....	12
3. ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR VE BİUYUMLULUK	14
3.1. Şekil Hatırlamalı Alaşım lar	14
3.2. NiTi Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşım lar	19
3.3. Şekil Hatırlamalı Alaşım ların Uygulama Alanları ve Biyouyum luluk Uygulamaları	21
4. DENEYSEL İŞLEMLER.....	33
4.1. Alaşım ların Üretimi	33
4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri	35
4.3. Kristal Yapı Analizi.....	36
4.3.1. X – Işınları Kırınımı (XRD) Analizi	36
4.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM- EDX) Analizi	36
4.4. Mikrosertlik Ölçümleri	37
4.5. Biyouyum luluk Testleri.....	39
4.5.1. Korozyon Testi	39
4.5.2. Hücre Kültür Testi.....	41
5. BULGULAR.....	45
5.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümlerinin Sonuçları	45
5.2. Kristal Yapı Analizi Sonuçları.....	55
5.2.1. X Işınları Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları	55
5.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/EDX) Analizi Sonuçları	59
5.3. Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları	69
5.4. Biyouyum luluk Testi Sonuçları.....	70
5.4.1. Korozyon Testi Sonuçları.....	71
5.4.2. Hücre Kültür Testi Sonuçları	77
6. SONUÇ.....	82
ÖNERİLER	86
KAYNAKLAR.....	87
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

NiTiNbX (X=Ta, V) Şekil Hatırlamalı Alaşımların Yapısal, Fiziksel ve Biyouyumluluk Özelliklerinin Araştırılması

Esra BALCI

Doktora Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Mayıs 2022, Sayfa: xii + 96

Bu çalışmada NiTi alaşımına (at.) %23 oranında Nb elementi daha sonra üçlü alaşıma farklı oranlarda Nb, Ta ve V elementi katılarak; eş atomik ikili, üçlü ve dördü alaşım numuneleri hazırlandı. Hazırlanan alaşımlar; Ni₅₀Ti₅₀ (EB1), Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₃ (EB2), Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₂Ta₁ (E1), Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₀Ta₃ (E3), Ni₂₇Ti₅₀Nb₁₈Ta₅ (E5), Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₂V₁ (B1), Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₁V₂ (B2) ve Ni₂₇Ti₅₀Nb₁₈V₅ (B5) olarak kodlandı.

Alaşımların faz dönüşümleri ile elde edilen bazı termodinamik parametreler diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı kullanılarak belirlendi. Tüm numuneler şekil hatırlamalı alaşım özelliği sergiledi. Nb ve V elementi ile katılan alaşımlarda faz dönüşüm sıcaklıklarının azaldığı tespit edilirken, Ta elementi ilaveli alaşımlarda faz dönüşüm sıcaklık değerlerinin arttığı belirlendi. Ayrıca; difüzyonsuz faz dönüşümleri farklı kristal yapılara sahip olan iki faz "austenit \leftrightarrow martensit" arasında meydana gelirken, Ta elementi ilaveli alaşımlarda bu dönüşümlerde "R-fazı" tespit edildi. Alaşımların kristal yapılarının tayini için X-ışını (XRD) analizleri yapıldı. Numunelerin, X-ışını analizleri sayesinde B2, B19', Ti₂Ni, β -Nb ve β -Ta fazlarının varlığı tespit edildi. Numunelerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve kimyasal yapı tayinlerini (matris fazlarını, çöktillerini ve ayrışma bölgelerini) belirlemek için EDX analizleri yapıldı. Bütün alaşımlarda martensitik plakalara rastlanılmazken, dentritik kolların varlığı gözlemlendi. Alaşımların mikrosertlik analizleri Vickers test yöntemi ile bulundu. Eş atomik NiTi alaşımının mikrosertlik değeri 243 HV_{0.3} bulunurken, Nb elementi katılması ile bu değer 354 HV_{0.3}, Ta elementi ilaveli alaşımlarda ortalama 380 HV_{0.3}, V elementi ilavesi ortalama 514 HV_{0.3} değerine çıkmıştır. Malzemelerin biyouyumluluk incelemeleri potansiyodinamik korozyon testi ve hücre kültür test yöntemleri kullanılarak araştırıldı. Ta elementi ilaveli alaşımların korozyon dirençleri en yüksek oranda olurken, üzerinde bakteri kolonisi en az görülen alaşımlarda Ta elementi katılarak hazırlanmış şekil hatırlamalı alaşımlar olduğu görüldü. Sonuç olarak NiTiNb-Ta alaşımları çeşitli amaçlar için insan vücuduna implant edilmesinde kullanıma uygun olduğu söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar, Termodinamik parametreler, Alaşımların yüzey morfolojisi, Biyouyumluluk, Korozyon, Mikrosertlik.

ABSTRACT

Investigation of Structural, Physical and Biocompatibility Properties of NiTiNbX (X=Ta, V) Shape Memory Alloys

Esra BALCI

Ph.D. Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

May 2022, Pages: xii + 96

In this study, by adding (at.) 23% Nb element to the NiTi alloy and then Nb, Ta and V elements at different rates to the triple alloy; equal-atomic binary, ternary and quaternary alloy samples were prepared. In this study, different ratios of Nb, Ta and V elements were added to equal atomic NiTi based alloys; binary, ternary and quaternary alloy samples were prepared. Prepared alloys; They were coded as Ni₅₀Ti₅₀ (EB1), Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₃ (EB2), Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₂Ta₁ (E1), Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₀Ta₃ (E3), Ni₂₇Ti₅₀Nb₁₈Ta₅ (E5), Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₂V₁ (B1), Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₁V₂ (B2) ve Ni₂₇Ti₅₀Nb₁₈V₅ (B5).

Some thermodynamic parameters obtained by the phase transformations of the alloys were determined using a differential scanning calorimetry (DSC). All samples exhibited shape memory alloy property. It was determined that the phase transformation temperatures decreased in the alloys added with Nb and V element, while the phase transformation temperature values increased in the alloys added with Ta element. While diffusionless phase transformations occurred between two phases “austenite↔martensite” with different crystal structures, “R- phase” was detected in addition to these transformations in Ta element added alloys. X-ray analyzes were performed for the determination of the crystal structures of the alloys. The presence of B2, B19', Ti₂Ni, β-Nb and β-Ta phases were detected by X-ray analysis of the samples. Scanning electron microscopy (SEM) was used to examine the surface morphologies of the samples and EDX analyzes were performed to determine the chemical structure determinations (matrix phases, precipitates and dissociation zones). While martensitic plates were not found in all alloys, the presence of dendritic arms was observed. The microhardness analyzes of the alloys were found by the Vickers test method. While the microhardness value of the equiatomic NiTi alloy was found to be 243 HV_{0.3}, this value increased to an average of 354 HV_{0.3} with the addition of Nb element, and an average of 380 HV_{0.3} in the alloys with the addition of Ta element, and 514 HV_{0.3} with the addition of the V element. Biocompatibility studies of the materials were investigated using potentiodynamic corrosion test and cell culture test methods. While the corrosion resistance of Ta element added alloys was the highest, it was observed that the alloys with the least bacterial colonies on them were shape memory alloys prepared by adding Ta element. As a result, it can be said that NiTiNb-Ta alloys are suitable for implantation in the human body for various purposes.

Keywords: NiTi based shape memory alloys, thermodynamic parameters, Surface morphology of alloys, Biocompatibility, Corrosivity, Microhardness.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1.	NiTi alaşımına ait birim hücre gösterimi 6
Şekil 2.2.	Austenit - Martensit ara yüzünün şematik gösterimi 7
Şekil 2.3.	Austenit - Martensitik dönüşüm sırasında şekil değişikliği 9
Şekil 2.4.	Basitleştirilmiş bir martensit dönüşüm modeli 10
Şekil 2.5.	Tamamlayıcı ve iç gerilmeleri hafifletmek için kafes deformasyonuna eşlik eden kesme (a): kafesle değişmeyen kesme, (b): kayan kesme (çukuk ve istiflenme kusurlarını içeren kayma), (c): ikizlenme makası (iç ikizlenme)..... 10
Şekil 2.6.	NiTi alaşımında martensit yapıya ait birim hücre gösterimi 11
Şekil 2.7.	NiTi alaşımında R-faz yapısına ait birim hücre gösterimi 13
Şekil 3.1.	Mekanik bir zor olmadan ŞHA'nın sıcaklık parametresine bağlı faz dönüşümü..... 15
Şekil 3.2.	Farklı sıcaklık değerlerinde şekil hatırlama etkisinin bir gösterimi 17
Şekil 3.3.	Şekil hatırlama etkisinin mekanizması 17
Şekil 3.4.	Şekil hatırlamalı alaşımın ısıtma, soğutma ve deformasyon ile martensit-austenit faz dönüşümleri 18
Şekil 3.5.	DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre) eğrisi üzerinde alınan dönüşüm veren fazların temsili gösterimi, histeresizlikleri ve faz dönüşüm sıcaklıkları 19
Şekil 3.6.	Biyomalzeme seçimindeki üç ana faktör]..... 22
Şekil 3.7.	Kalıcı ortopedik implant örnekleri a-kalça, b-diz, c-el bileği (* internette görsellerden alınmıştır)..... 24
Şekil 3.8.	Geçici ortopedik implant örnekleri a-plaka, b-vida, c-diş teli (* internette görsellerden alınmıştır)..... 24
Şekil 3.9.	Metallerin biyomalzeme olarak kullanılmalılarının avantajlarını ve dezavantajlarını anlatan karakterizasyon 24
Şekil 4.1.	Bazı biyomalzemelerin mekaniksel dayanıklılıkları 37
Şekil 4.2.	Vickers sertlik izi 38
Şekil 4.3.	Gamry, arayüz 1010B potansiyostat düzeneği..... 39
Şekil 4.4.	Korozyon testi için bakalit içine gömülü lehimlenmiş alaşımlar 40
Şekil 4.5.	Oda sıcaklığında SBF çözeltisindeki alaşımın temsili Tafel grafiği. 40
Şekil 4.6.	Alevden geçirme ile otoklavda sterilizasyon yöntemi 42
Şekil 5.1.	EB1, EB2, E1, E3 ve E5 numunelerinin 10 °C/dk ısıtma-soğutma hızıyla alınan DSC grafikleri 47
Şekil 5.2.	EB1, EB2, B1, B2 ve B5 numunelerinin 10 °C/dk ısıtma-soğutma hızıyla alınan DSC grafikleri 48
Şekil 5.3.	NiTi ve TiNiNb-Ta dörütlü alaşım numunelerinin faz dönüşüm sıcaklıkları 49

Şekil 5.4.	NiTi ve TiNiNb-V dörtlü alaşım numunelerinin faz dönüşüm sıcaklıkları	50
Şekil 5.5.	TiNi, TiNiNb ve farklı atomik oranlarda TiNiNbTa dörtlü alaşım numunelerinin entalpi ve entropi değişimi	51
Şekil 5.6.	TiNi,TiNiNb ve farklı atomik oranlarda TiNiNbV dörtlü alaşım numunelerinin entalpi ve entropi değişimi	52
Şekil 5.7.	TiNi, TiNiNb ve farklı oranlarda TiNiNbTa dörtlü alaşım numunelerinin Gibbs Serbest Enerjisi değişimi	52
Şekil 5.8.	TiNi, TiNiNb ve farklı oranlarda TiNiNb-V dörtlü alaşım numunelerinin Gibbs Serbest Enerjisi değişimi	53
Şekil 5.9.	Alaşımın dönüşüm histeresizliklerinin karşılaştırılması (a-b)	54
Şekil 5.10.	EB1, EB2, E1, E3 ve E5 numunelerinin XRD desenleri	56
Şekil 5.11.	EB1, EB2, B1, B2 ve B5 numunelerinin XRD desenleri.....	57
Şekil 5.12.	NiTiNbTa ve NiTiNbV Şekil hatırlamalı alaşımların Sherier Denklemi ile hesaplanan ortalama kristal tane boyutunun karşılaştırılması	58
Şekil 5.13.	EB1 (Ti ₅₀ Ni ₅₀) alaşımının (a) SEM , (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü (d) EDX sonuçları.....	60
Şekil 5.14.	EB2 (Ti ₅₀ Ni ₂₇ Nb ₂₃) alaşımının (a) SEM, (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü, (d) EDX sonuçları	61
Şekil 5.15.	E1 (Ni ₂₇ Ti ₅₀ Nb ₂₂ Ta ₁) alaşımının (a) SEM, (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü, (d) EDX sonuçları	62
Şekil 5.16.	E3 (Ni ₂₇ Ti ₅₀ Nb ₂₀ Ta ₃) alaşımının (a) SEM, (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü, (d) EDX sonuçları	64
Şekil 5.17.	E5 (Ni ₂₇ Ti ₅₀ Nb ₁₈ Ta ₅) alaşımının (a) SEM, (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü, (d) EDX analiz sonuçları	65
Şekil 5.18.	B1 (Ni ₂₇ Ti ₅₀ Nb ₂₂ V ₁) alaşımının (a) SEM, (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü, (d) EDX analiz sonuçları	66
Şekil 5.19.	B2 (Ni ₂₇ Ti ₅₀ Nb ₂₁ V ₂) alaşımının (a) SEM, (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü, (d) EDX analiz sonuçları	67
Şekil 5.20.	B5 (Ni ₂₇ Ti ₅₀ Nb ₁₈ V ₅) alaşımının (a) SEM, (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü, (d) EDX analiz sonuçları	68
Şekil 5.21.	NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımların mikrosertlik değişim grafiği	70
Şekil 5.22.	Elektrokimyasal analizin basit bir modeli.....	72
Şekil 5.23.	Alaşımın elektrokimyasal yöntemle alınmış olan potansiyodinamik Tafel eğrileri grafiği .	73
Şekil 5.24.	SBF’de üreyen <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (ATCC 27853)’nın OD ₆₀₀ ’de hücre yoğunlukları .	78
Şekil 5.25.	Besi ortamlarının UV lambası altında görüntülenen bakteri kolonileri	79

TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Biyomedikal ürünlerde türlerine göre kullanılan alaşımlar.....	23
Tablo 3.2. Metalik biyomalzemelerin bazı implant uygulamaları.....	25
Tablo 3.3. Biyomalzemelerin genel sınıflandırılması	29
Tablo 3.4. Metalik biyomalzemeler için bazı özelliklerin karşılaştırılması	32
Tablo 3.5. Dayanım ve elastisite için metalik olan bazı biyomalzemelerin genel özellikleri	32
Tablo 4.1. Hazırlanan alaşımların atomikçe ve kütlece oranları, e_v/a ve c_v değerleri	34
Tablo 4.2. Seçilen elementlerin bazı özellikleri (* wikipedia'dan alınmıştır).....	35
Tablo 4.3. 1000 mL SBF hazırlamak için kullanılan reaktiflerin sırası, miktarı ve formül ağırlığı.....	43
Tablo 5.1. Alaşımların faz dönüşüm sıcaklıkları ve entalpi değerleri.....	48
Tablo 5.2. Alaşımların denge sıcaklıkları (T_o), entropileri (ΔS), elastik enerji değeri (G_E) ve Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG).....	49
Tablo 5.3. Alaşımlara ait pikler ve yansıma düzlemleri.....	58
Tablo 5.4. Alaşımların ortalama kristalit tane boyutu.....	59
Tablo 5.5. EB1 ($Ti_{50}Ni_{50}$) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları.....	60
Tablo 5.6. EB2 ($Ti_{50}Ni_{27}Nb_{23}$) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları.....	62
Tablo 5.7. E1 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{22}Ta_1$) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları.....	63
Tablo 5.8. E3 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{20}Ta_3$) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları.....	64
Tablo 5.9. E5 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{18}Ta_5$) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları.....	65
Tablo 5.10. B1 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{22}V_1$) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları.....	66
Tablo 5.11. B2 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{21}V_2$) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları.....	68
Tablo 5.12. B5 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{18}V_5$) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları.....	69
Tablo 5.13. NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımların ortalama mikrosertlik değerleri	70
Tablo 5.14. Metalik biyomalzemelerin özellikleri	73
Tablo 5.15. Alaşımların yapay vücut sıvısı içerisinde oda sıcaklığında alınmış elektrokimyasal polarizasyon parametreleri.....	74
Tablo 5.16. Standart direnç sınıfları.....	77
Tablo 5.17. Alaşımlarda OD_{600} 'de okunan hücre yoğunlukları	78

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A_s	: Austenit başlangıç sıcaklığı
A_p	: Austenit maksimum sıcaklığı
A_f	: Austenit maksimum sıcaklığı
M_s	: Martensit başlangıç sıcaklığı
M_d	: Yeniden ikizlenmiş martensit
M_f	: Martensit başlangıç sıcaklığı
M_p	: Martensit maksimum sıcaklığı
M_t	: İkizlenmiş martensit
R_s	: R- fazı başlangıç sıcaklığı
R_f	: R- fazı bitiş sıcaklığı
H	: Histeresiz
K	: Scherrer sabiti
D	: Kristalit tane boyutu
C_v	: Valans elektronu
e_v/a	: Valans elektron konsantrasyonu
λ	: Dalga boyu
k_α	: L kabuğundan K kabuğuna atomik emisyon spektrum sıcaklığı
T_o	: Denge sıcaklığı
ΔS	: Entropi
ΔH	: Entalpi
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi
GE	: Elastik enerji
E_{corr}	: Korozyon potansiyeli
I_{corr}	: Korozyon akım yoğunluğu
C_r	: Korozyon hızı
R_p	: Korozyon direnci
I_a	: Anodik akım
I_c	: Katodik akım
β_a	: Anodik
β_c	: Katodik

Kısaltmalar

A	: Austenit
M	: Martensit
Ni	: Nikel
Ti	: Titanyum
Nb	: Niyobyum
Ta	: Tantalyum
V	: Vanadyum
BCC	: Hacim Merkezli Kübik Yapı
FCC	: Yüzey Merkezli Kübik Yapı
CsCl	: Sezyum Klorür

316L	: Paslanmaz Çelik
TiO ₂	: Titanyum di-oksit
NiTi	: Nikel – Titanyum
Matris	: Ana Faz
B2	: Austenit Faz
B19'	: Martensit Faz
B19	: R- Faz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ŞHA	: Şekil Hatırlamalı Alaşım
ŞHE	: Şekil Hatırlama Etkisi
BŞHA	: Biyouyumlu Şekil Hatırlamalı Alaşım
YŞHA	: Yüksek Sıcaklık Şekil Hatırlamalı Alaşım
TYŞHA	: Tek Yönlü Şekil Hatırlamalı Alaşım
ÇYŞHA	: Çift Yönlü Şekil Hatırlamalı Alaşım
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	: Kimyasal Yapı Analizi
XRD	: X-Işınları Analizi
HV	: Vickers Sertlik Değeri
SBF	: Yapay Vücut Sıvısı
OCP	: Açık Devre Potansiyeli
OD ₆₀₀	: Spektrofotometre
UV	: Ultra Viyole
MPa	: Mega Pascal
GPa	: Giga Pascal
% at.	: Atomikçe Yüzde
% ağı.	: Kütlece Yüzde
(1.00kX)	: 1000 Büyütme

1. GİRİŞ

Yüzyıllar boyunca metallere ait olan farklı özellikleri sebebiyle yapısal malzemeler olarak hayatımızda önemli bir rol oynamıştır. Alaşımlara uygulanan dövme- eritme teknikleri; bronz ve demir çağlarından beri gelişmektedir. Günümüzde endüstriyel ve teknolojik alanda hızlı tüketim bilim insanlarını üstün özellikte yenilikçi ve akıllı malzemeler üretmeye teşvik etmektedir. Bu metallere çeşitli uygulamalarda kullanılması için mekanik, termal, elektrik, manyetik gibi farklı özelliklerini kullanarak tasarlanması ile meydana getirilen yeni alaşımların ve buna bağlı olarak geliştirilen kompozitlerin geliştirilmesine sebep olmuşlardır. Hem ihtiyaçlarını karşılayan hem de mühendislik özelliklerini üzerinde taşıyan örneğin; algılama, uzaktan çalıştırma, elektromanyetik kapsamlar gibi özelliklere sahip daha güçlü ve bir o kadar da hafif malzemelere olan talep doğrultusunda çok işlevsel malzeme adı verilen yeni bir malzeme dalı doğmuştur. Bu çok işlevsel özellik gösteren malzeme grubu “akıllı malzemeler” olarak tanımlanmaktadır. Akıllı malzemeler dışarıdan uygulanan fiziksel parametreler örneğin; sıcaklık, nem, basınç, elektriksel ve manyetik alan gibi çevresel etkiler karşısında istenilen tepkilerin alınabildiği malzemelerdir. Akıllı malzemeler, dışarıdan uygulanan etkiler karşısında istenilen tepkileri anlık ve aralıksız bir şekilde yerine getirebilen özelliktedir. Şekil hatırlamalı alaşımlar (ŞHA) en yaygın olarak kullanılan akıllı malzeme türleridir. Bunlar sıradan malzemelere göre çeşitli avantajlara sahiptirler. Akıllı malzemeler doğrudan veya dolaylı olarak işlev gösterebilen malzeme gruplarıdır. Bazı akıllı malzeme türleri ve her birinin değiştirilebilecek farklı özellikleri vardır [1, 2]. Bunlardan bir tanesi piezoelektrik malzemelerdir. Bu malzemeler (genellikle kristaller) zor uygulandığında elektrik voltajı üretebilen malzemelerdir. Elektrik sinyallerini harekete veya hareketi elektrik sinyallerine dönüştürmektedir. Dolaylı etki de piezoelektrik malzeme kendisine uygulanan bir elektrik alan karşısında boyutsal olarak değişiklik göstermektedir. Bu özelliklerinden dolayı akıllı malzemeler sınıfında değerlendirilirler. Bu tür malzemeler kompakt ve hafiftir. Optik, tıp, biyoloji, mikroelektronik ve birçok ileri teknolojik uygulama alanlarında kullanılırlar. Şekil hatırlamalı alaşım ya da “Akıllı Alaşım” ilk olarak Arne Ölander tarafından 1932’de keşfedilmiştir ve “Şekil hatırlama” terimi 1941’de ilk kez polimerik diş malzemesi için Vernon tarafından tanımlanmıştır [3, 4]. Şekil hatırlamalı alaşımlar piezoelektrik seramiklere göre daha güçlü olmalarına rağmen tepki hızları sıcaklık değişimi ile doğrudan ilişkili olduğundan dolayı çoğu uygulama için bir adım geride kalmaktadır. Bu alaşımlar; sağlık sektöründe, robotik teknolojide, otomotiv endüstrisinde, sönümleme elemanlarında, havacılık ve uzay çalışmalarında, bina ve alt yapı gibi alanlarda akıllı malzeme olarak kullanılmaktadır [5-7]. Bir diğer akıllı malzeme çeşidi olan magnetostriktif malzemelerdir. Bunlar ise, elektrostriktif malzemelerin manyetik analogu olarak tanımlanabilir. Ferromanyetik yapıda olup manyetik alan uygulandığında şekil değiştirebilen malzeme özelliğine sahiptir.

Manyetik enerjiyi, kinetik enerjiye dönüştürebilirler. Yüksek çalışma frekansları ve yüksek sıcaklık aralığında olmaları onlara avantaj kazandırmaktadır. Bu malzeme grupları aküatör ve sensör yapımında kullanılır. Diğer bir akıllı malzemeler grubu ise optik fiber malzemelerdir. Bu malzemeler, ışığı yönlendirmek için tasarlanmış olan dielektrik yapılardır. Hafif, esnek geometrik yapıya ve yüksek bant genişliğine sahiptir. Fiber optik haberleşme sistemlerinde iletim için metal iletkenlere alternatif olarak geliştirilmiş malzemelerdir. Özellikleri değiştirilebilecek olan akıllı malzemeler gruplarına dahil edilen eş atomlu NiTi bazlı alaşımlarda 1960' larda çalışma yapan Buehler ve arkadaşları, NiTi alaşımında şekil hatırlama etkisini (ŞHE) buldular [8].

İlerleyen zaman içerisinde NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımların kullanım alanı daha da artmıştır. NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımların; dönüşüm fonksiyonları, korozyona olan dayanıklılıkları, sertlikleri, yüksek biyoyumluluk ve süper elastiklik gibi üstün özelliklerinden dolayı günümüzde en yaygın kullanım alanlarına sahip olan ŞHA sisteminde yer almaktadır [9-13]. NiTi alaşımları ikili veya çoklu alaşım sistemi olarak üretilebilir ve kullanılabilir. NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımlara ilave elementler eklenmesi ile kazandırılması istenilen bazı ilave özelliklere sahip yeni ŞHA formu oluşturulabilir [14, 15]. Şekil hatırlama etkisi (ŞHE), histeresizlik, mukavemet, biyoyumluluk ve mikro sertlik gibi özellikler NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımlara başka elementler tarafından alaşıma katılarak kazandırılması istenilen ilave özellikler grubuna girmektedir. Bu durum ile bazı özellikler alaşımlarda değiştirilebilir hale gelmektedir. Ticari uygulama alanlarına sahip NiTi bazlı ŞHA'lara ilave edilen elementler arasında genellikle; niyobyum (Nb), tantalyum (Ta) ve bakır (Cu) vardır [16]. Bu elementler haricinde kullanılan bakır, demir (Fe) ve krom (Cr) elementlerinin eklenmesi ile hazırlanan NiTi bazlı ŞHA'larda martensit dönüşüm sıcaklıkları azalmış [17-19], hafniyum (Hf) ve palladyum (Pd) elementleri ilavesinde ise aksine dönüşüm sıcaklıkları artmıştır [20, 21]. Bunlara ilave olarak; Cu elementi ilavesinin dönüşüm histeresizini azalttığı [22], Nb elementi ilavesinin ise aksine bu değeri arttırdığı bulunmuştur [23-26]. NiTi-Nb katkılı alaşımların faz denge sistemlerini, katılan Nb elementi sayesinde oluşturulan alaşımların fiziksel özelliklerini önemli derecede etkileyerek, olumlu yönde iyileştirme yapılabilir [27-29]. Nb elementi, 2468 °C erime noktasına sahip olan ve iyi bir termo fiziksel özellikleri olan elementtir [30]. Nb elementi ilavesi, alaşımların geniş bir dönüşüm histeresizliklerine katkıda bulunur [31]. Şekil hatırlamalı alaşımlara özellikle Ta elementi ilavesi biyomedikal uygulama alanlarında kullanmak için uygun bir element seçimi olmaktadır. Fe, Cu, Nb elementlerine ek olarak Ta ve V (vanadyum) elementleri ilave edilmiş olan alaşımların dönüşüm histeresizlikleri, mekanik ve biyoyumlulukları değiştirilebilir [29, 32-34]. Bu elementler arasında Nb, Ta ve V elementlerinin biyolojik olarak yan etkileri olmadığı bilinmektedir [35]. Ta elementi ilaveli şekil hatırlamalı alaşımların yüksek yoğunluğa sahip olmaları, yüksek erime noktaları, mükemmel şekillenebilir özellikleri, iyi termal iletkenlikleri ve yüksek korozyon direnci özelliği göstermesi

günümüzde birçok ticari ve biyoygulama alanında kullanılmasına neden olmuştur [36]. Ta elementinin X-ışını bandında yüksek kütle absorpsiyon katsayısına sahip olmasından dolayı, onu vücut sıvılarına karşı tamamen uyumlu hale getirir [37]. Yıllardır biyoygulama alanlarında kullanımı mevcut olan V elementi ise; NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımların mekanik özelliklerini iyileştirmek için kullanılan elementler içerisinde var olmaktadır [38-41]. V elementi, Nb elementi ile karşılaştırıldığında düşük erime noktasına sahiptir ve düşük özgül ağırlıktadır [42]. Vanadyum elementi ilave edilerek hazırlanmış dörütlü NiTiNbV şekil hatırlamalı alaşım literatürde yok denecek kadar azdır.

Bu çalışmada; akıllı malzemeler arasında günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olan eş atomlu Ni₅₀Ti₅₀ bazlı şekil hatırlamalı alaşımların Nb elementi katkılanarak hazırlanan üçlü Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₃ şekil hatırlamalı alaşımı ve Ta ile V elementlerinin farklı oranlarda ilave edilerek yeni formu oluşturulmuş dörütlü NiTiNbTa – NiTiNbV ŞHA'ların faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi ve buna bağlı olarak termal parametrelerin hazırlanması, fiziksel, kimyasal, mekanik yapı analizleri ve biyoyumluluklarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

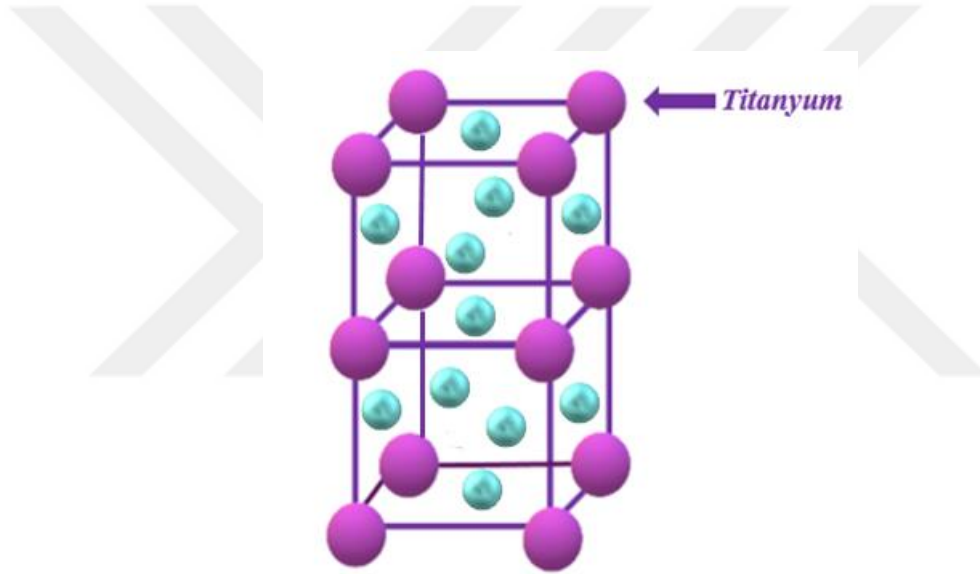
2. ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARDA MEVCUT OLAN FAZLAR

Katı yapılarda meydana gelen faz geçişleri ve faz dönüşümleri, materyal özelliklerine bağlı olarak birçoğunda ilginç olan değişimlerle gerçekleşmektedir. Faz geçişlerine karşı duyarlı herhangi bir özelliğin ölçülmesi, gerçekleşen faz geçişlerinin incelenmesinin bir yoluna dayanmaktadır. Karşılaşılan bir atom veya molekül topluluğu ya homojen yapıdadır ya da homojen yapıda değildir. Böyle bir topluluğun homojen kısımları faz olarak adlandırılır ve bu homojen kısımlar (yani fazlar) her yerde yapıca ve atomik diziliş olarak aynıdır. Ayrıca; hacim, basınç, sıcaklık ve enerji gibi termodinamik özelliklere bağlı olarak karakterize edilebilirler. İzole edilmiş bir faz, sadece enerjisi ile veya daha genel anlamda serbest enerjisi ile belirli termodinamik şartlar için bir minimuma sahip olduğu zaman kararlı hale gelmektedir. Fazlar, iç enerjinin minimum olmasını sağlayacak şekilde oluşurlar. Bir katı faz bütünü ile tek bir yapı ve kompozisyona sahiptir. Ayrıca bu fazlar, diğer fazlardan keskin sınırlarla ayrılırlar. Bu sınırlardaki süresiz değişimler ise yapı ve kompozisyonda meydana gelmektedir. Eğer faz tek bir minimum yerine serbest enerjinin lokal (yerel) bir minimumunda bulunmakta ve aynı termodinamik şartlar altında var olan daha düşük bir minimumdan enerji bariyerleri (engelleri) ile ayrılması söz konusu ise, o zaman sistemin yarı kararlı durumda olduğu söylenebilir [43]. Eğer bahsedilen bariyerler yoksa sistemin durumunun kararsız olduğu söylenir ve sistem en düşük serbest enerjisi ile karakterize edilen bir kararlı duruma veya denge durumuna ulaşır. Sıcaklık, basınç, enerji gibi değişkenler veya bir sistem üzerine etkiyen elektrik alan ya da manyetik alan gibi diğer fiziksel parametreler değiştirildiğinde, sistemin serbest enerjisi doğru ve sürekli olarak değişir. Her ne zaman serbest enerjideki bu değişimler fazın atomik ve elektronik konfigürasyonlar gibi yapısal detaylarında değişikliklere eşlik ediyorsa, o zaman faz dönüşümünün veya faz geçişinin olduğunu söylemek mümkündür. Bir cisim, en düşük enerjili denge konumunda bulunan atom grupları tarafından meydana gelmektedir. Eğer koşulların değişimi söz konusu ise, bu atomların enerji içerikleri de değişime açıktır. Denge halinde olan atomların enerji içeriği değiştiğinde var olan bu denge bozulur atomlar daha düşük enerji gerektiren başka bir denge konumuna geçerek değişik biçimde tekrar dizilirler. Sonuç olarak yeni bir faz oluşur. Fazların oluşumlarında ve faz dönüşümlerinin gerçekleşmesinde ana etken olan faktör enerjidir. Bu faktörü değiştiren en önemli parametreler ise sıcaklık, basınç ve bileşimdir. Şekil hatırlamalı alaşımlarda temel olarak görülen fazlar austenit (ana faz) faz, martensit (ürün faz) faz ve Rombohedral (ara faz) R-faz'dır.

2.1. Austenit Faz

Bir kristal malzemede farklı aralıklarla veya aynı aralıklarla bir düzen söz konusudur. Atomlar, atomik ölçekte belirli mesafeleri tekrar eden düzenli yapılar oluştururlar. Kristal katıların bazı özellikleri malzemelerin kristal yapılarına yani; atomların, iyonların veya moleküllerin üç boyutlu olarak oluşturdukları düzene bağlı olarak meydana gelir. Kısa mesafeli düzende atomların özel dizilimlerinde bu sınırların en yakın komşu atomlara kadar uzanması söz konusu iken, uzun mesafeli düzende ise atomların üç boyutta belirli bir geometrik düzene göre dizilimleri söz konusudur. Maddelerin sahip olduğu kristaller karakteristik şekiller sergilemektedir. Bazı katılar için herhangi bir boyutta açıklanabilen bir kristal yapıya sahip değildirler. Genellikle bu tür materyallere amorf katılar denir. Bu materyaller düzensiz bir yapı sergilerler. Kristaller ise, birkaç atomdan oluşan düzenli yapıdaki birim hücrelerden meydana gelmektedir. Yedi tür üç boyutta kristal yapı ve on dört birim hücre (Bravais yapı) mevcut olmakla birlikte, şekil hatırlamalı alaşımların kristal yapısı incelendiğinde genel olarak HMK (hacim merkezli kübik) ya da YMK (yüzey merkezli kübik) tipi örgü yapısında olduğu görülür [44]. Martensitik dönüşümlerde gerçekleşen makaslanma ve kayma hareketlenmeleri sonucunda atomların toplu halde taşınması kafes dönüşümleri olarak adlandırılırken, ana faz içerisinde bulunan ince tabaka şeklinde sıralı olan atomlar birbirinden bağımsız olarak hareket etmezler. Ana faz tamamen martensit yapıya dönüşümünü tamamlayana kadar sıralı olmak şartı ile makaslanma ve dislokasyonlara uğrarlar. Atomların bu şekilde ortak hareket etmeleri neticesinde ana faz ve martensit faz içerisindeki kafes noktaları “kafes etkileşimi” olarak isimlendirilebilir ve bu olayda her bir kafes noktaları birebir etkileşim halindedir. Ana fazın yapısı süper kafes yapısında olduğu için kafes noktaları etkileşimlerinin olmasına imkân tanınırken bu durumlarda meydana gelen martensitik yapıdaki fazlar, özel bir süper kafes yapısına erişirler [45]. Örgü ve yönelimler arasındaki faktörler, martensitik dönüşümlerin oluşması için yeterince gerekli olan bir unsur değildir. Fazla miktarda bulunan martensit kristalleri ana fazın bulunmuş olduğu bir yapı içerisinde çekirdeklenmeye başlayabilir. Bu çekirdeklenmelerden dolayı martensit kristalleri çoğunlukla ince tane boyutunda olduğu söylenebilir. Birbirinden bağımsız hareket etmeyen atomların yeniden düzenlenmesinin etkisi ile kristal şeklini değiştirme eğilimine girmektedir. Meydana gelen olan bu farklılıklar, kristalleri çevrelemiş olan matris (yani; ana faz) tarafından sınır altına alınmaktadır. Şekillenmeler sonucundaki yeni simetride bir değişime sebep olan kafes içi yer değiştirme şeklindeki atomsal hareketlenmeler atomların sadece ara yüzeydeki enerjilerini etkilemektedir. Karmaşıklıktan bağımsız olarak kompozitlerin ve yapıların sayısal analizleri, termodinamik parametrelerinin belirlenebilmesi için temel olan konu; geçişlere ait olan fazların yapısal ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesidir. Dönüşümün ne zaman gerçekleştiğini açıklamak için, faz dönüşüm sıcaklıkları kullanılmaktadır. Bu tür sıcaklıklar, sıfır makroskopik zorlar altında gözlemlenmelere dayanmaktadır. Özellikle, martensit başlangıç (M_s) ve martensit

bitiş (M_f) sıcaklıklarının ilerlemenin başlaması ve tamamlanması anlamına gelir. Yüksek sıcaklıkta kararlı bir faz olan austenit faz (B2), düşük simetriye sahiptir. Şekil hatırlamalı alaşımların temel davranışları austenit ve martensit dönüşümlerden meydana gelmektedir. Austenit dönüşümden martensit dönüşüme geçiş, kafes yapısının kayma distorsiyonu yani atomların orijinal konumlarından hareketleri ile meydana gelen difüzyonsuz dönüşümler olarak tanımlanabilir[46]. Şekil hatırlamalı bir alaşım, bir kez austenit başlangıç sıcaklık (A_s) değerinin üzerinde ısıtıldığında austenit yapıya dönüşümü başlar, yani alaşımın orijinal hale geri dönüşümü gerçekleşir. Yüksek sıcaklık altında, yeterli derecede herhangi bir kalıcı deformasyon olmaksızın büyük zorlara maruz kalabilir [47]. Şekil 2.1’de NiTi alaşımının austenit fazına ait birim hücre gösterilmiştir. Kristal yapıları yüzey merkezli kübik (YMK) yapıda olup B2 fazını içine almaktadır.

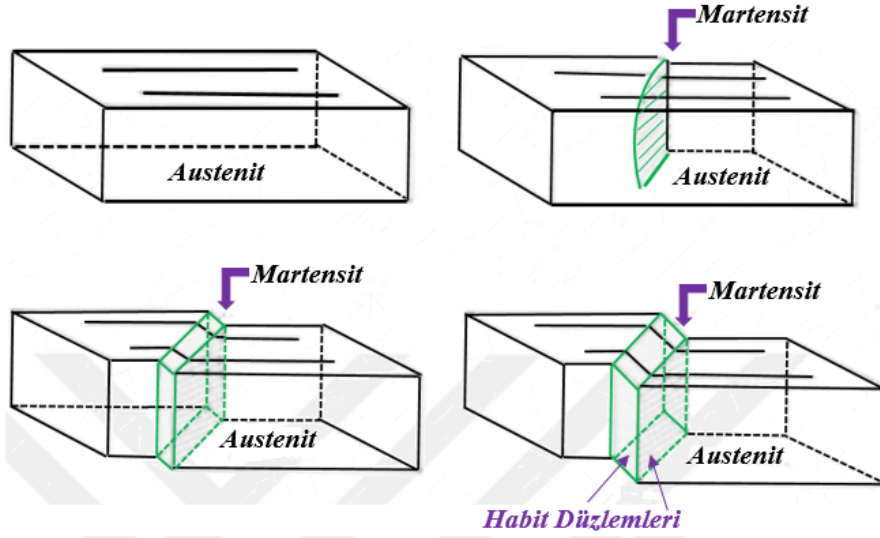


Şekil 2.1. NiTi alaşımına ait birim hücre gösterimi

Martensit yapıya kıyasla daha yüksek bir kristal simetrisine sahip olan austenit fazının dönüşümü sonrasında, üstün özellikli kafes etkileşimlerine sahip diğer bir adı; “süper kafes etkileşimi” olan martensit varyantların meydana geldiği görülmüştür.

Tek bir kristal içerisindeki kayma dislokasyonları, martensit ve austenit fazlar arasındaki ara yüzü oluşturan; “habit düzlemi” adı verilen belirli bir düzlem boyunca meydana gelir. Habit düzlemi, dönüşüm sırasında dönmediği için ve deformasyona uğramamasından dolayı, bu düzlemin aynı zamanda kafes yapısı değişmez düzlem olarak da adlandırılır. Şekil 2.2’de austenit yapıyı ikizlenmiş martensit bölgesinden ayıran habit düzlemiyle bir austenit/martensit ara yüzü şematik olarak gösterilmiştir. İlk adım kayma dislokasyonlarıdır. Bu durum; bir veya daha fazla atomun sıralanışlarının ve dağılımlarının değişkenlik göstermesi ile gerçekleşen sistemdir. İkinci adımda ise, ikizlenme mekanizması söz konusudur. Burada, atomik bir alanın bir kısmı boyunca

hareket eden atomlar topluluğu ile oluşan hareketlenme olmakla beraber her iki adımda da yapıda hacimsel değişimin çok az olduğu veya hiç olmadığı martensit varyantların oluşumlarına yardımcı olmaktadır [46].



Şekil 2.2. Austenit - Martensit ara yüzünün şematik gösterimi

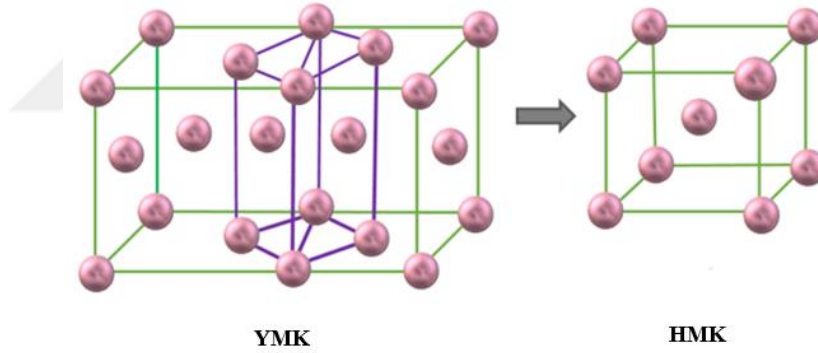
Austenit bir fazın temel karakteristiklerinde, soğutma ile martensitik dönüşüm sırasında oluşan sıcaklık fazı, martensit başlangıç sıcaklığının (M_s) daha da üzerinde ısıtılması nedeniyle yeniden yüksek sıcaklık fazına dönüşümü sağlar. Bu dönüşüme sebep olan kritik sıcaklık değeri, austenit başlangıç sıcaklığı (A_s) olarak isimlendirilir. Austenit fazların deformasyonlarının sonucunda austenit başlangıç sıcaklığından daha düşük bir sıcaklık değerinde martensit yapıya sahip olan faz, austenit fazın geçişine maksimum (A_p) derecede ulaştığı değerdedir. Alaşım, bu sıcaklık değerinden itibaren yeteri kadar altında soğutma veya üzerinde ısıtılır ise austenit bitiş (A_f) sıcaklığı değerine ulaşır ve bu sıcaklık austenit faz dönüşümünün tamamlanmış olduğu kritik sıcaklık değeridir [48].

2.2. Martensit Faz

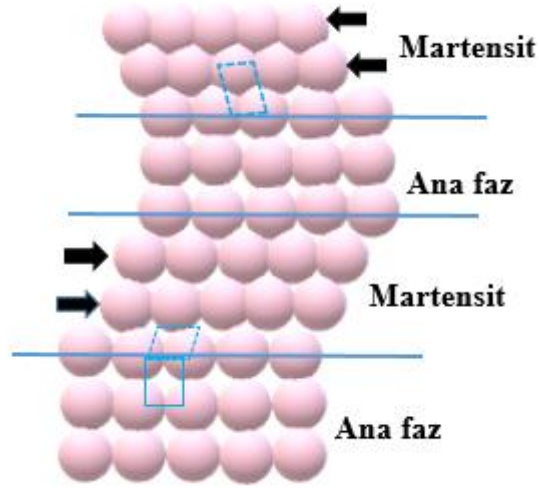
Katı bir yapı, katıya ait özel bir fazı ile gerçekleşmesi sağlanan termodinamik koşullar altında yeni bir faz geçişine uğrar. Martensitik dönüşümler başlamadan önce, ana fazlar değişik davranışlar sergileyerek premartensitik faz dönüşümlerini oluşturmaya başlar. Bu faz geçişlerinde, serbest enerjilerdeki değişimlere ilave olarak yapısal ile ilgili değişimlerde eşlik etmektedir. Difüzyonsuz bir dönüşüm sırasında oluşan atomsal ortak hareketlenmeler; örgü yapıların simetrilerinin değişimi ve örgü içinde yer değiştirme şeklinde hareketler olmak üzere değişiklik gösterebilir. Örgü simetrisinin değişimi yapısal bir farklılaşmaya sebep olmakla

beraber, birim hücrelerindeki boyutsal ve şekilsel farklılıklarla kendini gösterir. Örgü içinde oluşan atomsal hareketlenmeler de ise sadece birim hücre içerisinde bulunan atomların sıralanışları ve dağılımları değişmektedir. Bu tür farklılaşmalar, homojen bir kafes deformasyonuna neden olur. Bu değişkenlikler sadece ara yüzey enerjisini etkisi altına almaktadır [49]. Faz geçişlerinden önce, her ne kadar sistemin serbest enerjisi sürekli kalsa da, sistemin entropisi, hacmi, entalpisi, ısı kapasitesi gibi termodinamik parametreler süresiz değişimlere uğrarlar. Entropi ve hacimde süresiz bir değişim meydana getiren dönüşümlerin, birinci dereceden dönüşüm; ısı kapasitesi, termal genleşme ve sıkıştırılabilirlik ile bir süresizlik meydana gelen dönüşümler de ikinci dereceden bir dönüşüm olduğu görülür. Üçüncü ve daha yüksek dereceden geçişler, daha ileri diferansiyel nicelikleri içine almaktadır [50]. Termal faz geçişlerinde entropi artışı; yüksek enerji ve düşük yoğunluğa sahip olan yapılardadır, oysaki gerçekte yüksek sıcaklık yapılarına ait durumlar genellikle düşük sıcaklık yapılarına ait olan durumlardan daha yüksek simetri ve daha yüksek randomizasyonlara sahiptir. Sadece ikizlenmiş yapılar ve dislokasyonlar ile değişmiş yapılarda değil, aynı zamanda taneleri oluşturan bölge sınırları ve ikinci faz olarak dağılım göstermiş küçük çökelti fazlarının tamamı faz dönüşümlerini yakından ilgilendirmektedir. Ayrıca makaslanma mekanizmaları ve dislokasyonlar çift adımlı reaksiyonların oluşumuna sebebiyet vermektedir. Bu durum sonrasında meydana getirdiği premartensit faz oluşumunun ilerlemesine olumlu katkı sağlayarak tepkimelerin dengesini değiştirebilmektedir. Premartensitik faz yapısı ise, martensit fazdan önce oluşum göstermektedir. Tarihi olarak martensitlerin yapısı, çeliklerin su ile soğutulması esnasında elde edilmiş sert ürüne verilen isim oldu. Bu isim Alman metallüjist, Martens'in anısına verilmiştir [51]. Martensit dönüşümler materyallerin mekanik özelliklerinde başrol alan önemli oluşumlardır. Martensit dönüşümün belli karakteristik yapısal özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Martensitik mekanizmalar birçok sistemdeki yapısal değişimlerin anlaşılabilir olması için temel kaynak durumundadır bu nedenden dolayı bu dönüşümlerdeki çalışmalar inorganik malzemelerde giderek artan bir önem kazanmaktadır. Katı malzemelerde çökelti ve martensitik dönüşümler arasında ki önemli fark, dönüşümleri esnasında uzun süreli difüzyon olmamasıdır. Bu dönüşümler zorunlu olarak yönelim mekanizmalarını ve habit düzlemlerini koşullandırır. Habit düzlem ile yer değiştirme mekanizmalarının zorunluluğu martensitik dönüşümler için var olsa da, martensit ürün olarak yer almayan bazı çökelti yapıları materyal içinde saptanabilir. Genel anlamda martensitik dönüşüm, soğutma veya ısıtma hızı yeterince yüksek ise birçok metalik ve metalik olmayan malzemelerde, minerallerde ve bileşiklerde gerçekleşebilir. Katılarda oluşan bir faz geçişinin en temel öğelerinden biri olan atomik bağlanma ve sıralanmalar açısından kristal kimyası detayları çok önemlidir [51-53]. Artan veya azalan sıcaklık değerlerinde meydana gelen termal faz geçişlerine birincil veya ikincil koordinasyonlarda değişimler eşlik edilebilir [54]. Faz geçişleri; elektronik yapıda ya da bağ tipinde meydana gelen bir değişim şeklinde de olabilir. Genel olarak

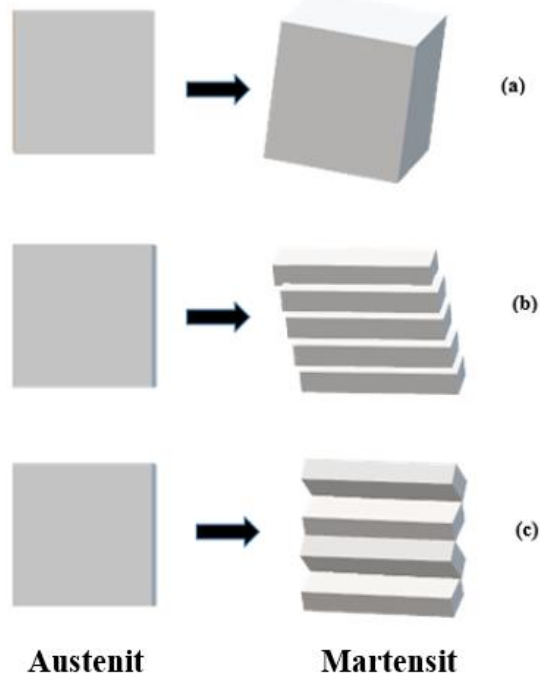
metalik ve metalik olmayan katılarda birçok faz geçişi martensitik dönüşümlerle meydana gelir. Martensitik geçişler, termodinamiklerinde, kinetiklerinde ve diğer parametrelerinde bazı karakteristik özellikler sergilerler. Şekil 2.3’de austenit-martensitik dönüşüm sırasında meydana gelmiş olan şekil değişikliğini göstermektedir. Fakat daha da ilginç ve önemli olan onların kristalografik yapılarıdır [55-59]. Martensitik dönüşümler, difüzyonsuz dönüşümlerdir ve malzemenin farklı kısımlarının makaslanması sonucu difüzyonsuz dönüşümleri tamamlanmış olur. Yani; atomların yer değiştirmesi aynı yöndeki tüm atomların hareketi şeklinde olup makroskopik şekil değişimi tamamlanır. Ana faz ise kübik yapıdan oluşur. Bu faz, martensit başlangıç (M_s) sıcaklığı olarak adlandırılmış olan belli sıcaklığa kadar soğutulmaya başlandığında yapı austenit faz yapısına dönüşmeye başlar. Şekil 2.4’de basitleştirilmiş martensit dönüşüm modelini göstermektedir. Ayrıca martensit fazda var olan karakteristik sıcaklıklar; elektriksel direnç ve termal analiz gibi ölçüm yöntemleri kullanılarak tespit edilebilir [60]. Martensitik dönüşümler, termal ve atermal (termal olmayan) martensitik dönüşüm olmak üzere ayrılır. Genellikle bu dönüşümler termoelastik (atermal) özellik gösterir.



Şekil 2.3. Austenit - Martensitik dönüşüm sırasında şekil değişikliği



Şekil 2.4. Basitleştirilmiş bir martensit dönüşüm modeli

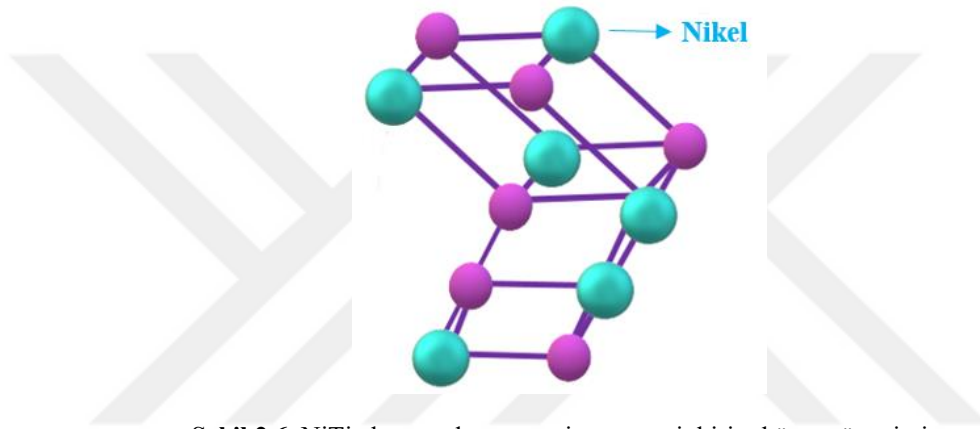


Şekil 2.5. Tamamlayıcı ve iç gerilmeleri hafifletmek için kafes deformasyonuna eşlik eden kesme (a): kafesle değişmeyen kesme, (b): kayan kesme (çıkık ve istiflenme kusurlarını içeren kayma), (c): ikizlenme makası (iç ikizlenme)

Yapıda var olan atomik hareketler, bir dereceye kadar termal titreşimlerin onlara eşlik etmesine imkân sahibi iken, bir sıvı veya gaz yapıda ki gibi serbest bir durumda değildir. Sadece dönüşümün ara yüzü hareket ettiği müddetçe, komşu atomların hareketleri vasıtasıyla yeni kristali üretmek için koordine edilirler. Kristalin içinde bu şekildeki gibi matris faz tarafından uygulanmış olan zıt gerilmeler, şekil değişikliğini sınırlamak için tam faz dönüşüm bölgesine uygulanır.

Gerilmeleri rahatlatmak için uygulanan bu elastik zorlar tek başına yeterli değildir. Bundan dolayı dönüştürme bölgesi önemli derecede plastik deformasyona uğraması gereklidir. Tamamlayıcı olarak ön görülen bu deformasyon, klasik plastik deformasyon durumunda olabildiği gibi kristal yapı kusurlarındaki dislokasyonların hareketiyle de üretilebilir. Kusursuz dislokasyonların hareketi sonucu kayma ve kısmi dislokasyonlar, istiflenme kusurları veya dâhili ikizlenmeler meydana gelebilir. Bu ikizlenme Şekil 2.5’de verilebilir [61].

Martensitik yapıların kristal yapıları hacim merkezli kübik (HMK) yapıda ve B19’ fazını içine almaktadır. Şekil 2.6’da NiTi alaşımının martensit yapıdaki birim hücre gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.6. NiTi alaşımında martensit yapıya ait birim hücre gösterimi

Çok sayıda kristal kafes kusurları oluşumundan martensitik dönüşümler meydana gelmektedir. Belirli bir yapının martensitik dönüşüm tarafından oluşturulduğunu; difüzyonsuz karakterler, yüzey kabartmaları ve birçok kafes kusurunun varlığı ile doğrulanabilir [61]. Martensit fazlara ait bazı temel özellikler şunlardır;

- Martensitik faz geçişleri sık olarak aşırı derecede yüksek hızlar ile gerçekleşir (Atermal özellik). Herhangi termal bir aktivasyon olmadan austenit-martensit ara yüzeyi hareket edebilir durumdadır [53].
- Martensit fazların büyümesinde başrol oynayan termal olarak uyarılmış difüzyon gerekli değildir, kimyasal kompozisyon bakımından martensit faz, austenit fazın kompozisyonu ile aynıdır [62].
- Kompozisyonunda farklı dislokasyonlar sonucu oluşan (örneğin; ikizlenme, makaslanma gibi) farklı atomik yapıların birlikte hareket ederek kayması sonucu ile martensitik dönüşümler oluşmaktadır [63].
- Ana fazın martensit başlangıç sıcaklığı “ M_s ” olarak isimlendirilen kritik sıcaklık değerine kadar soğutulması ile martensitik dönüşümler başlar. Oluşan dönüşümlerin büyüklüğü genelde kritik başlangıç sıcaklığının soğutma derecesine bağlı olarak farklılık

göstermektedir. martensitik bitiş " M_f " sıcaklığı ise dönüşümlerin son bulunduğu sıcaklıktır ve bu sıcaklığın altında martensitik dönüşüm artık devam etmez. Bütün bir dönüşüm ise martensit bitiş sıcaklığına kadar olacaktır [64].

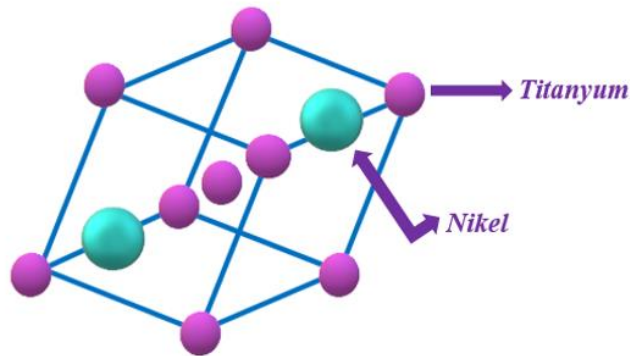
- Meydana gelen plastik deformasyonlar sonucunda martensit bitiş sıcaklığı " M_f " olarak adlandırılan bu kritik değerde martensitik dönüşüm miktarını artırır. Kararsız durumda olan fazların deformasyonları ile bitiş sıcaklığına yakın ve bu değer üzerinde sıcaklık aralıklarında martensitik faz geçişlerinin oluşması ile yakından ilgilidir. Martensitik dönüşüm, " M_p " olarak adlandırılan sınırlı bir sıcaklığa kadar artış göstermektedir. Mevcut plastik deformasyonların martensit faza ulaştığı en yüksek sıcaklık değeri M_p sıcaklığıdır. Bu sıcaklık değerinin üzerinde oluşan deformasyonlar martensit fazın oluşumuna engeldirler. Yapıda oluşan deformasyonların bu etkisi gerçekleşecek dönüşümün ikizlenme türü makaslanması olması bakımından yakından ilgili olduğu bilinir [50].
- Martensitik dönüşümlerin çoğu polimorfik olmakla bilinir ve bu dönüşümlere geniş histerisizler ile eşlik edilirler.
- Sistem tek bileşenli sistem olarak adlandırılır. Bu durumun altında yatan sebep ise martensitik bir geçiş, difüzyonsuz bir geçiş olduğundan dolayı geçiş anında kompozisyonları değişmez.
- Ana faz yüzeyinde mevcut bir doğru çizgi martensitik dönüşümden sonra başka bir doğru çizgiye dönüşür. Martensitik geçişlerin en önemli karakteristiklerinden birisi de yüzey etkileri ile ilgilidir. Dönüşüm esnasında martensit ve austenit faz arasında iki fazında ortak olduğu makroskopik olarak deforme olmamış ve yer değişmemiş olan habit düzlemi oluşur. Bu ara yüzeyde iki faz birlikte bulunur. Bu gözlemler martensitik geçişlerin fenomenal kristalografik teorilerinin formülasyonuna ulaştırmıştır [65].

2.3. Rombohedral Faz

Şekil hatırlamalı alaşımlarda meydana gelen faz dönüşümlerinde temel olan iki faz vardır. Bu fazlar austenit (ana faz) ve martensit (ürün faz) olarak bilinir. Martensit dönüşümlerin çoğu bileşime veya eklenen alaşım elementine bağlı olarak farklı kristalografik yapılara sahip olabilir. Örneğin eş atomlu NiTi alaşımında martensit faz (B19') monoklinik yapıdadır. Cu, Pd gibi farklı bir alaşım elementinin eklenmesi ile martensit yapı monoklinik yapıdan, ortorombik yapıya değişebilir veya bir ara R-fazı (B19, Rombohedral) oluşturabilir [66]. Ana faz ve ara faz yapılarında da martensitik yapıda ki gibi var olan kendi kendine ikizlenme olayına benzer durumda yapısal değişimlerin olduğu söz konusudur. Yapı içerisinde çökeltilerin sebep olmasından kaynaklı zor alanları, iki ana faz (austenit ve martensit fazlar) arasındaki faz olarak

bilinen bir ara fazın oluşmasına sebep olabilir. R-fazı, kristal yapısına ait olan Rombohedral yapısı ile ilişkilidir. Bu faz ise genellikle yüksek sıcaklıklarda ısı işlemlere maruz kalan yapılarda ortadan kalkar ve bu nedenle varlığı belirli özel koşullarla ilişkilendirilir [67]. R-fazı geçişlerinin, birim hücrenin eşkenar dörtgen (Rombohedral) distorsiyonundan dolayı deformasyonlara katkıda bulunduğu bilinmektedir [67, 68]. R-fazı geçişlerinin ikili NiTi alaşımlarında da gerçekleştiği görülür. R-faz geçişlerinin oluşmalarına neden olacak birçok etken vardır bu etkenlerden bazıları; artan Ni elementinin oranı [69], yapılan ısı işlemler [68] ve termal döngülerdir [70-72]. Eş atomlu NiTi şekil hatırlamalı alaşımların CsCl yapısına sahip B2 fazı, monoklinik olan B19' fazı ve eşkenar dörtgen olan R-fazı (R) olmak üzere üç farklı faz gösterdiği bilinmektedir. Bu fazlar arasında üç dönüşüm mümkündür; B2 ↔ monoklinik dönüşüm (B2 ↔ B19'), B2 ↔ eşkenar dörtgen dönüşüm (B2 ↔ R) ve eşkenar dörtgen ↔ monoklinik dönüşüm (R ↔ B19'). Meydana gelebilen üç dönüşüm de kafes bozulmalarını kapsamaktadır ve doğaları martensitik yapıdadır. Tamamen dağlanmış eş atomlu NiTi şekil hatırlamalı alaşımlarda meydana gelen dönüşümler B2 ana fazından doğrudan monoklinik B19' faza dönüşüm gerçekleşir. Termal olarak çevrimsellere tabi tutulmuş ve termo mekanik olarak işlenmiş olan eş atomlu veya buna yakın NiTi alaşımlarının B2 ana fazından R- fazına; bu fazdan ise B19' fazına geçişleri görülmektedir [73].

Sonuç olarak, gerçekleşen dönüşümler kimyasal bileşimin yanı sıra metalürjik ve mekanik koşullardaki değişikliklere karşı hassastır. Üç dönüşüm arasında, B2 ↔ M ve R ↔ M dönüşümleri, büyük kafes bozulmaları ve büyük dönüşüm histerezisi ile karakterize edilir. Büyük kafes kaymaları ile bu dönüşümler işlemler sırasında mikro yapıya yapısal kusurlar getirir ve aynı zamanda yapısal kusurların etkilerine karşı oldukça hassastır. Bu dönüşümler, işlevsel özellikleri için nispeten düşük termal ve mekanik dayanıklılığa sahiptir. Buna karşılık, B2 ↔ R dönüşümü, küçük bir örgü distorsiyonu ve küçük bir sıcaklık histerezisi ile karakterize edilir. NiTi alaşımlarında Rombohedral yapıya ait birim hücre gösterimi Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. NiTi alaşımında R-faz yapısına ait birim hücre gösterimi

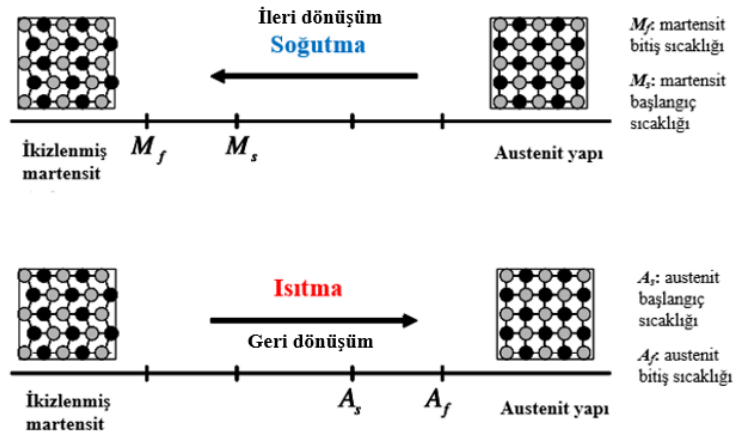
3. ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR VE BİOUYUMLULUK

3.1. Şekil Hatırlamalı Alaşımlar

1890'larda Adolf Martens tarafından çelikler üzerine yapılan yoğun çalışmalar ile martensitin keşfi, şekil hatırlamalı alaşımların son keşfine doğru ilerleyen büyük bir adım oluşturmuştur. Demir- karbon (Fe-C) alaşımlarında belirlendiği gibi martensitik dönüşümlerin, tersinir dönüşümlerin olmadığı bir süreç olarak düşünülmüştür. Ancak, martensit dönüşümlerin tersinir özelliklerinin olduğunu açıklayan termoelastik martensitik dönüşüm kavramı, 1950'li yıllarda Kurdjumov ve Khandros tarafından açıklandı [74]. Bu özelliği sergileyen alaşımlar, mühendislik uygulamalarında Buehler ve çalışma arkadaşları tarafından ısı korumalı malzemelerin araştırılması esnasında keşfedilmiştir [75]. Bu keşfin ardından çoğu ilerlemeler nikel- titanyum (NiTi) alaşımları üzerine yöneldi. Şekil hatırlamalı malzemeler benzersiz özelliklere sahiptir ve literatürde birçok durumda temel malzeme bilimi olarak [76-78] ve farklı uygulamalar ile kullanılmıştır [60, 79, 80]. Şekil hatırlamalı alaşımlar (ŞHA) farklı özellikleri bakımından olağanüstüdür. Çok yüksek oranda geri dönüştürülebilen malzemelere uygulanan zor ve farklı sıcaklıklar altında tersinir faz dönüşümleri sergileyebilen malzemelerin ürünü olarak tanımlanmaktadır. Kendilerine ait farklı ve üstün özellikleri dolayısıyla onlar üzerinde çalışmalarını arttıran, titreşim sönmüleme, korozyona karşı dayanıklılık, gürültü azaltma gibi şekil hatırlamalı alaşımların özellikle biyomedikal uygulama alanları olmak üzere otomotiv, enerji ve havacılık alanları gibi [81-84] birçok endüstrinin ana akımına nüfuz etmiştir. ŞHA'ların; dar histeresizlikleri, enerjilerinden kaynaklı düşük verimlilikleri, çoklu ısı çevrimlerinde doğrusal olmayan davranışları gibi istenmeyen özellikleri de mevcuttur [85, 86]. Metalik alaşımlar için faz diyagramları, farklı fazlar arasındaki denge koşullarının bir oluşum mekanizmasıdır. Tam olarak vurgulanan durum; faz diyagramları, aynı olmayan fazları onları birbirinden ayıran denge çizgileri veya onları oluşturan faz sınırlarından meydana gelmektedir. Örneğin, ikili alaşımlar için konsantrasyon önemli bir değişken haline gelmekle beraber, genellikle apsis eksenini boyunca temsil edildikleri görülür.

En genel ifade ile fazların değişkenlik göstermesine sebep olan diğer bir parametre ise sıcaklıktır ve bu parametre ordinat eksenini boyunca gösterilerek temsil edilir. Bir faz diyagramında farklı kontrol parametreleri bunabilir. Bu parametrelere örnek olarak; zor, sıcaklık, konsantrasyon, elektrik ve manyetik alan gibi dış etkenler verilebilir. Bu değiştirilebilir kontrollü parametreler faz diyagramlarında denge aşamalarının temsil edebileceği sınırları ortaya çıkarır. Değiştirilebilir kontrol mekanizmaları sayesinde, şekil hatırlamalı alaşımların her birinin farklı kristal yapıya yönelmeleri ile birlikte bu farklı kristal kompozisyonları ile farklı özelliklere sahip değişik iki faz (bazı durumlar farklı üçüncü fazların oluşmasına neden olabilir) sergiler hale

gelebilirler. Alaşımlar her iki faza sahip olsalar bile göstermiş olduğu özellikler birbirlerinden farklıdır. Yüksek sıcaklıklarda, kristal yapı örgüsü yüksek simetride, ana fazı ise austenit fazıdır. Austenit; yüksek sıcaklık veya ana faz olarak bilinir ve kübik kristal yapı sergiler. Martensite faz ise düşük sıcaklık fazıdır, tetragonal veya monoklinik kristal yapı sergiler [73, 87, 88]. Bahsedilen fazlardan birbirlerine dönüşümler, yapı içerisindeki atomların difüzyonu ile değil, daha çok kesme kafes dislokasyonları ile (ikizlenme makaslanmaları ve kristal yapıda meydana gelen kusurlar) gerçekleşir. Böyle dönüşümler martensitik dönüşümler olarak bilinir. Hangi tür kayma veya ikizlenme makaslanmalarının oluşacağı, alaşımın karakteristiklerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. ŞHA’larda kafes içerisindeki invariyantlarda en çok yer alın ikizlenme makaslanmasıdır. Dislokasyon kusurlarından meydana gelmiş olan bir ikizlenme mekanizmasında ikizlenme, gerilme altındaki bir deformasyon şeklinde var olur. Bu durumda ikizlenmiş yapıların şekil hatırlama etkisi ile yakından ilişkili olduğu söylenebilir [76]. İnvariyant oluşumlar, martensitin yapısında herhangi bir değişime neden olmaz. Oluşan her martensitik yapıda var olan kristal, varyant ile isimlendirilen farklı yönelimlere sahip olabilir. Oluşan varyantların bir araya gelmesi iki şekilde gerçekleşebilir; İkizlenmiş martensitler “ M_i ”, yani kendi kendine yerleşen martensit varyantlar, diğeri ise belli bir varyantın baskın olduğu “ M_d ” yani; bozulmuş veya yeniden ikizlenmiş olan martensit varyantlardır. Austenit fazdan; tersinir faz dönüşümü (ana faz), martensit faza, yani; ürün faza dönüşümü şekil hatırlamalı alaşımların benzersiz davranışlarının temellerini oluşturmaktadır. Austenit fazdan martensit faza geçiş “ileri dönüşüm” olarak adlandırılır. Dönüşümler boyunca meydana gelen varyantların düzenlenmesi, makroskopik şekil değişikliklerinin ihmal edilebilir seviyede olacağı ve ikizlenmiş martensit ile bitebileceğinin sonucunu doğurmaktadır. Materyal; martensit fazdan ısıtıldığı zaman, kristal yapısı tekrar austenit faza dönüşüm verir. Bu geçiş, herhangi bir şekil değişikliğine sebep olmayan “ters dönüşüm” olarak adlandırılır. Martensitik dönüşümlere eşlik eden şekil deformasyonları ana faza ait olan şeklin değişmesi ile doğrudan etkilenir.

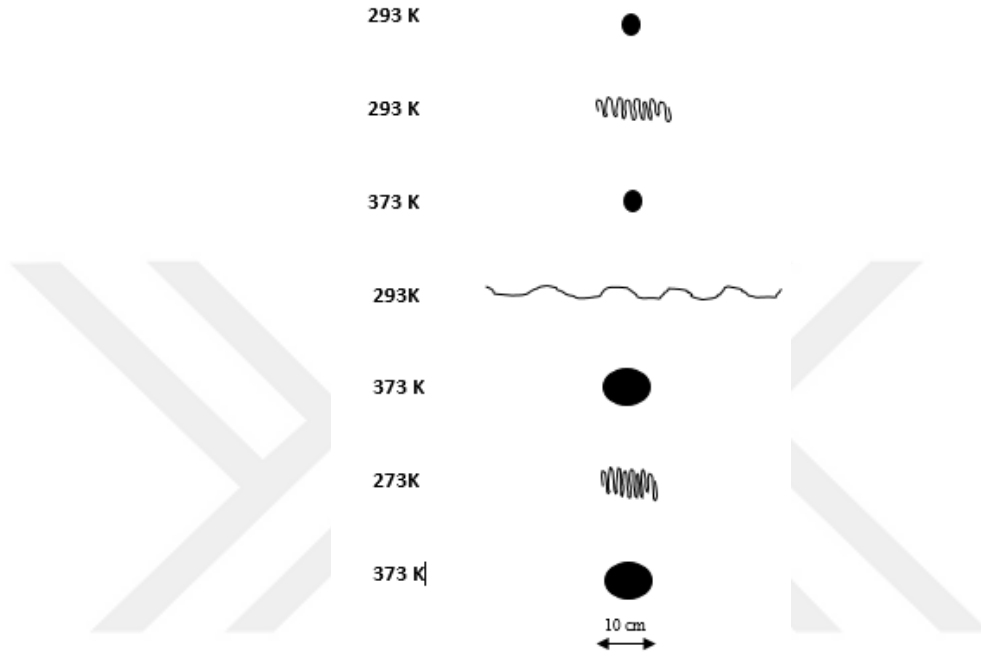


Şekil 3.1. Mekanik bir zor olmadan ŞHA'nın sıcaklık parametresine bağlı faz dönüşümü

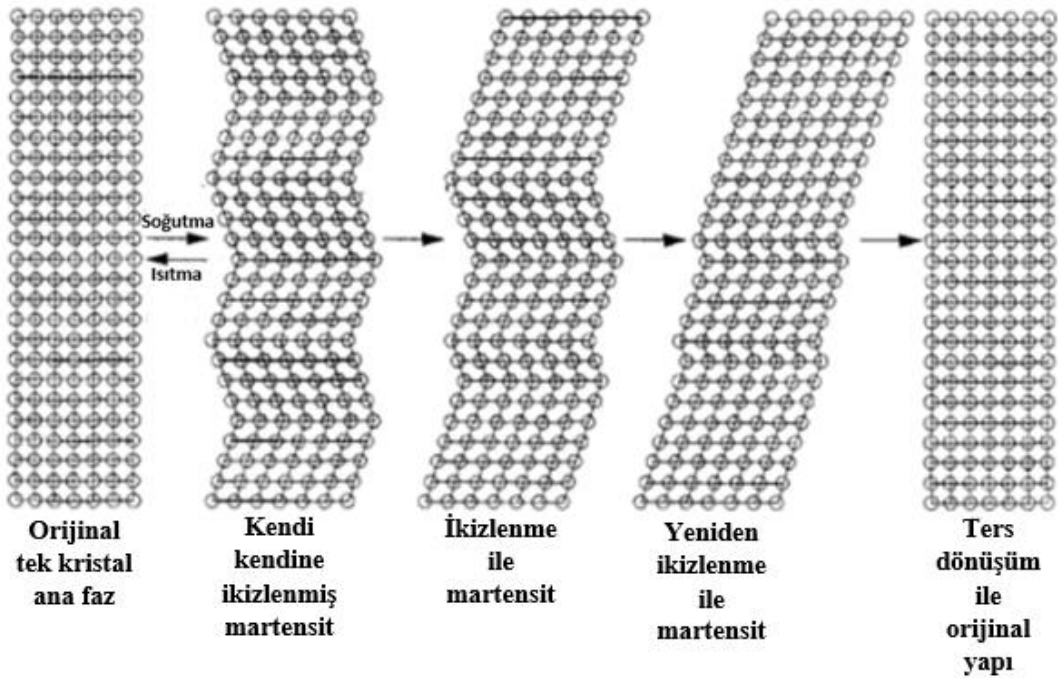
İkizlenmiş martensit yapıdaki bir fazın, austenit faz yapısında sıcaklığa bağlı olarak varyantların değişimi ve yönelimleri Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Bu yapıya ait bir dönüşüm dört farklı kritik sıcaklık değerlerine bağlı olarak tanımlanmıştır (A_s , A_f , M_s ve M_f). ŞHA’da austenit ve martensit fazlara ait dönüşümlerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları çok önemlidir. Bu dönüşüm sıcaklıkları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı (DSC) kullanılarak tespit edilebilir. Üzerinde mekanik bir zor olmayan austenit faz bu dönüşüm sırasında, martensit başlangıç sıcaklığı “ M_s ” altında ikizlenmiş martensit yapıya dönüşmeye başlar ve bu dönüşüm “ M_f ”; yani martensit bitiş sıcaklığının sona erdiği kritik sıcaklık değerine ulaşıncaya kadar tamamlanmış olur. Bu durumda yapı tamamen ikizlenmiş martensit fazla sonuçlanır. Benzer şekilde, ters dönüşüm austenit başlangıç sıcaklığına “ A_s ” ulaştığı anda dönüşüm başlar ve bu sıcaklık değeri austenit bitiş “ A_f ” sıcaklığına ulaştığı anda tamamlanarak son bulur.

Şekil hatırlamalı alaşımları diğer malzemelerden üstün ve farklı kılan, faz dönüşümlerinin meydana geldiği anda şekil hatırlama etkisi ve esneklik özellikleridir. Şekil hatırlama etkisi (ŞHE) tek yönlü şekil hatırlama etkisi ve çift yönlü şekil hatırlama etkisi olarak incelenebilir. ŞHE çoğunlukla tek yönlüdür. Malzemeye uygulanan bir kuvvetin ortadan kaldırılması durumunda, malzeme üzerine deforme edilmiş olan bu durum korunur ve sonra malzemeye uygulanan yüksek sıcaklık etkisinde malzeme yeniden orijinal şekline dönüş yapar. Bu olay “tek yönlü şekil hatırlama etkisi” (TYŞHE) olarak bilinir [70]. Şekil hatırlamalı alaşım özelliği gösteren bazı alaşımlarda çift yönlü şekil hatırlama etkisi (ÇYŞHE) görülebilir. Çift yönlü şekil hatırlama etkisinde ise alaşım, ikizlenmiş martensit yapıda iken deforme olduğunda ve A_s değerinin altında zor olmadığında şekil hatırlama etkisi özelliğini sergiler. Bu durum özellikle, uygulanan gerilmelerin yokluğunda, martensitik fazın varyantları genellikle kendilerini ikizlenme yoluyla kendi kendine uyum sağlayan bir şekilde düzenleme yoluna girer ve sonuç olarak gözlemlenebilir hiçbir makroskopik şekil değişikliğine sebep olmaz. Daha sonra A_f ’nin üzerinde ısıtıldığında, austenit faza geri dönüşümünü tamamlayarak orijinal şeklini geri tamamlayabilme durumunu kazanacaktır. Yüksek veya düşük sıcaklıkta alaşımlar orijinal şekillerini tekrar hatırlayabilme özelliklerine sahip olurlar. Hem endotermik hem de ekzotermik durumlarda materyallerin şekil değişimi mümkündür. Farklı ısıl işlemler ve değiştirilebilen mekaniksel yöntemlerin genelinde materyallere çift yönlü şekil hatırlama etkisi kazandırmak amaçlanmıştır. ŞHA’ların mekanikse özelliklerini ve şekil hatırlama özelliklerini iyileştirmek için kullanılan en yaygın yöntemler arasında termo-mekanik işleme, çökelme sertleştirme, katı çözeltili sertleştirme ve polikristalin alaşımların tanecik inceltmesi yer alır [89-96]. Mekanik yüklemeye uygulayarak, martensitik varyantlar büyük makroskopik esnek olmayan zorlanmalara yol açan tek bir varyantta yeniden ikizlenmeye zorlanır. Belirli bir sıcaklığın üzerine ısıtıldıktan sonra martensitik faz austenit faza tekrar döner ve elastik olmayan zorlanmaları geri kazanır. Bu davranış “şekil hatırlama etkisi” olarak adlandırılır. Şekil 3.2’de farklı sıcaklık değerlerinde şekil hatırlama

etkisinin bir gösterimi ve Şekil 3.3’de şekil hatırlama etkisinin mekanizması verilmiştir. Bu süreç genellikle tersinir faz dönüşümleri sebebi ile sonrasında geri kazanılan büyük esnek olmayan zorlanmalar ile ilişkilendirilir [97]. Şekil hatırlama etkisi ve elastiklik özelliklerine sahip kapsamlı alaşım sınıflarını genellikle Ti-Ni alaşımları ve birçok Cu (bakır), Fe (demir), Ag (gümüş) ve Au (altın) bazlı alaşımlar kapsamaktadır [98].

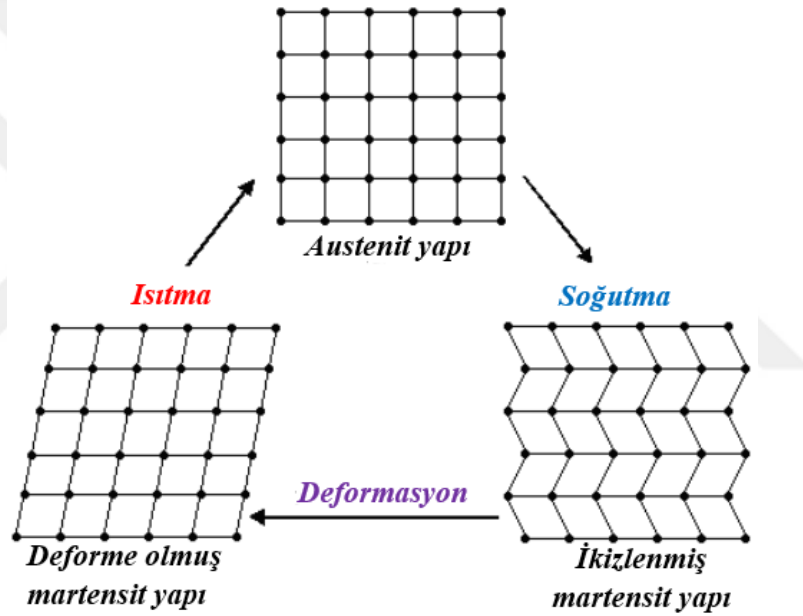


Şekil 3.2. Farklı sıcaklık değerlerinde şekil hatırlama etkisinin bir gösterimi [99].



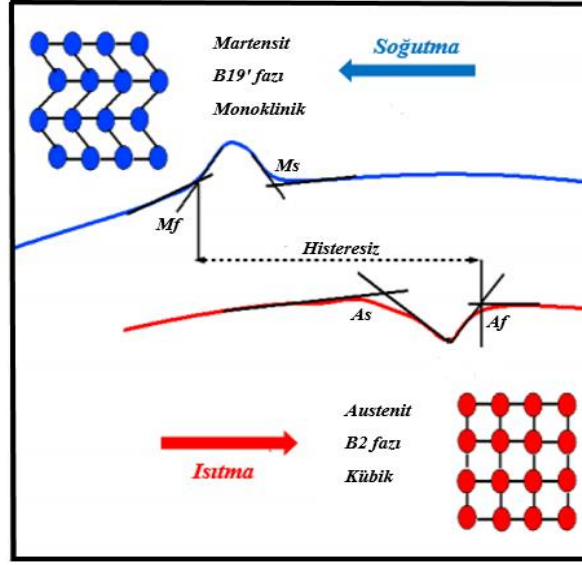
Şekil 3.3. Şekil hatırlama etkisinin mekanizması [100].

Şekil hatırlamalı alaşımların psödoelastik davranışı, gerilmeler sırasında meydana gelen zor oluşumlarına ve austenit bitiş sıcaklık değerinin üzerindeki sıcaklıklarda üzerindeki gerilmelere yol açan kazandıkları zor kaynakları ile ilgilidir. Bir psödoelastik termo-mekanik zor yükleme yolu genellikle, kararlı austenit fazın yeterince yüksek olduğu yani; “ A_p ” noktasında başlar. Daha sonra uygulama altında kalan bir zor ile martensitin daha kararlı bir yapıda olduğu faza geçişini devam edip son bularak, üzerinde hiçbir zor kalmadığında sıfır gerilme durumuna dönüşümünü bitirir ve austenit faz yapısına ulaşır. Şekil 3.4’de şekil hatırlamalı bir alaşımın ısıtma-soğutma ve deformasyon ile austenit-martensit faz dönüşümlerinin mekanizmasını göstermektedir. Ayrıca, gerilmeye meydana gelmiş olan bu alanlarda son martensitik dönüşümden daha da az kayma açısına sahip olan R (rombohedral) fazının ortaya çıkmasına sebep olmaktadır.



Şekil 3.4. Şekil hatırlamalı alaşımın ısıtma, soğutma ve deformasyon ile martensit-austenit faz dönüşümleri [101]

Şekil 3.5’de ise şekil hatırlamalı alaşımların en temel karakteristik özelliklerinin olması gerektiği austenit faz ve martensit faza ait dönüşüm fazlarının temsili yapıların da bir DSC eğrisi üzerinde sahip oldukları kristal yapıların ısıtma ve soğutma esnasındaki değişimini göstermektedir.



Şekil 3.5. DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre) eğrisi üzerinde alınan dönüşüm veren fazların temsili gösterimi, histeresizlikleri ve faz dönüşüm sıcaklıkları

3.2. NiTi Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşımlar

Pratik uygulamalarda en çok tercih edilen ve günümüzde kullanma potansiyeli açısından en yüksek sırada ikili NiTi şekil hatırlamalı alaşım sistemleri yer alır. Bu tür alaşımlar ikili alaşım sistemidir ve eş atomlu intermetalik (içerisinde fazlardan Ni ya da Ti elementi çözebilen, ekstra sünekliliğe sahip) bileşiklerdir. Nikel, insanlar ve hayvanlar için temel eser elementlerden biridir [102]. Titanyum alaşımları ise, özellikle ortopedide protezler ve diş implantları için yaygın olarak kullanılan biyomalzeme grubu içerisine girer [103]. NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar, uygun ve doğru koşullar altında şekil hatırlama etkisi, çift yönlü şekil hatırlama etkisi ve psodoelastik davranış sergilemelerini meydana getirebilir, bu durum ise malzemeleri çeşitli çoğu uygulama alanlarında kullanmaya yönelik uygun hale getirmektedir. Bu alaşım sistemleri; korozyona karşı dirençli olması ve iyi biyoyumlu özellik göstermesi sebebiyle biyomedikal uygulamalarda önemli rol almaktadır. Diğer alaşım grupları ile karşılaştırıldığında, NiTi'nin kristalografisi ve termomekanik tepkisi, ısı işlemin etkileri ve bileşimdeki değişikliklerle dönüşüm sıcaklıklarının değişimi onların işlenebilir nitelikte olmalarına olumlu sonuçlar katmıştır. Genel olarak, NiTi bazlı ŞHA'lar, düşük martensitik dönüşüm sıcaklıklarından dolayı sadece 100°C'nin altında kullanılabilir [104]. NiTi bazlı ŞHA'da B2 yapılı ana fazdan, monoklinik B19' yapılı faza geçiş termoelastik martensitik dönüşümle birlikte veya daha sık olarak her iki geçiş ile olur. İki adımda gerçekleşen bu dönüşümlerde R fazı olarak adlandırılan Rombohedral (B19) yapıya ait ara faz meydana gelebilir. NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımların ısı kararlılıkları daha fazladır. Diğer alaşım grupları ile karşılaştırıldığında mükemmel düzeyde korozyon direncine ve yüksek sünekliliğe sahip olması ile bilinmektedirler. Eş atomlu bileşim ile çalışılan tüm NiTi

bileşimlerinin maksimum A_f sıcaklığı (120°C) civarındadır. Ni elementinin atom yüzdesinin (% at.) eş atomlu bileşimden düşürülmesi, dönüşüm sıcaklıklarını değiştirmez. Ni elementi içeriğinin azalması ve dolayısıyla daha pahalı olan Titanyumun bu değerin altında tutulması, faz dönüşüm sıcaklıklarında sadece küçük artışlar olarak gözlenmemektedir. Bu özellikler alaşımları ergitme süreçlerinde değerlendirilebilir. Nikel'in bileşimi % 50'nin üzerine çıkarsa, dönüşüm sıcaklığı düşmeye başlar, %51 Nikel için A_f dönüşüm sıcaklığı -40 °C'ye kadar düşer. Ni bakımından zengin alaşımlarda, 400 °C sıcaklıkta yaşlandırma etkileri, Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşmasına neden olur [105]. Oluşan çökeltilerden kaynaklanan stres alanları, austenit ve martensit fazlar arasında bir ara fazın (R fazı) oluşmasına neden olabilir. Bu faz genellikle yüksek sıcaklıklarda ısıl işlemlerle ortadan kalkar ve bu nedenle varlığı belirli özel koşullarla ilişkilendirilir [67]. NiTi alaşımları, %8'e kadar tamamen geri kazanılabilir dönüşüm özelliği sergiler bu durum onları ticari alanlarda farklı formlarda (örneğin teller, şeritler, çubuklar, borular ve plakalar) elde edilebilir. Son çalışmalar farklı oranlarda NiTi bileşimini üzerinde durmuş ve bu bileşimin, -10 °C ile 60 °C değerleri arasında dönüşüm sıcaklıkları sergiledikleri bulunmuştur [106]. Bu alaşımlara üçüncü veya dördüncü element ilaveleri yapılarak faz dönüşümleri, ısıl iletkenlikleri, histeresizlikleri, mikro sertlikleri, işlenebilirlikleri, korozyon dirençleri ve biyouyumluluk gibi özellikleri daha üstün hale getirilebilir. Bakır (Cu), paladyum (Pd), demir (Fe), platin (Pt), alüminyum (Al), hafniyum (Hf), niyobyum (Nb), zirkonyum (Zr), altın (Au), kalay (Sn), tantal (Ta) ve vanadyum (V) elementleri katkı elementleri olarak kullanılabilir [107]. Bu elementler içerisinde Nb, Ta, V ve Sn elementlerinin biyolojik yan etkileri olmadığı bilinmektedir [35]. Nb elementinin katkılanan alaşımlar üzerindeki mükemmel mekanik özellikler sağlaması, geniş histeresizlikler ile eşlik edilmeleri, şekil hafızası ve etkileri sayesinde biyouyumluluk gerektiren çoğu uygulamalarda üçlü NiTiNb alaşımları önemli fonksiyonel malzemeler olarak yer edinmektedir [81, 108, 109]. Katkılanma elementi olarak kullanılan diğer bir element ise Ta elementidir. Tüm HMK metalleri gibi, tantal'da safsızlıktan, alaşım ilavelerinden, kristal yapıdan, sıcaklıktan ve gerinim oranından önemli ölçüde etkilenen deformasyon davranışı sergiler. Tantal ve tantal bazlı alaşımlar yüksek yoğunlukları ve yüksek erime noktaları, mükemmel işlenebilirlikleri, iyi termal iletkenlikleri, iyi kırılma toklukları (düşük sıcaklıklarda bile), iyi korozyon direnci gibi sahip olduğu özellikler sayesinde NiTi alaşımlarında sıkça kullanılan element olmuştur [36]. Ayrıca, tantal, Au'a yakın bir X-ışını zayıflama katsayısına sahiptir ve bu, X-ışınlarının görünürlüğünü artırabilir. Tantal muazzam bir biyouyumluluğa sahip olduğundan, Ni yerine karşılaştırılabilir bir miktarda Ta eklenmesi biyomedikal uygulamalarda NiTi alaşımının yeterliliğini artırabilir [15]. Hf elementi oranının artması tane büyüklüklerini arttırdığı belirlenirken [110], vanadyum elementi oranının artmasıyla faz dönüşüm entalpisi, entropi, gibbs serbest enerji gibi termodinamik parametreleri değiştirmesinin yanı sıra korozyona karşı direncini arttırdığı belirlenmiştir [26]. Bu alaşımlara Cu elementi ilavesi üretim ve maliyet açısından avantaj sağlar.

Cu elementi ise dönüşüm histeresizliklerini önemli ölçüde değiştirdiği (azalttığı) ve meydana gelen çökeltilerin çok küçük boyutta olduğu tespit edilmiştir [111].

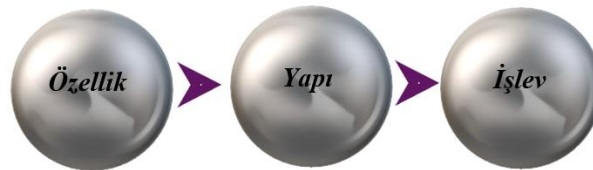
3.3. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Uygulama Alanları ve Biyouyumluluk Uygulamaları

Akıllı malzemelerin hem güvenilirlik yönünden etkin olması hem de çok işlevsel olmaları yüzünden mühendislikte ve bilim dalında çarpıcı düzeye erişmiştir. Son zamanlarda, tasarımcılar tarafından ve birçok mühendislik alanında kullanım alanına yol açan şekil hatırlamalı alaşımların termal enerjiyi mekanik enerjiye dönüştürmeleri ile gündelik uygulamalara dahil edici yöntemlere ulaşılmıştır. Bunlardan en çarpıcı olanı ise 1971 yılında F-14’de kullanılan hidrolik boru eklemleridir [112]. Daha sonraları ŞHA’lar uzay ve havacılık sanayide savunmacılıktan [113], denizcilik uygulamalarına [114], cerrahi aletlere [115], tıbbi implant ve kullanılan temel uygulamalar içerisinde [116] çeşitli sektörlerde kullanım alanına girmiştir. Havacılık endüstrisindeki şekil hatırlamalı alaşımların teknolojik uygulamaları ise; sabit kanatlı uçak, rotorlu uçak ve uzay-savunma araçlarına kadar yayılmıştır. ŞHA’ların havacılık sektörü alanında kullanımına ilişkin çoğu çalışmalar, daha küçük unsurları harekete geçirip onlar üzerinde etkin çalışma alanlarını çoğaltıp, geliştirmeye teşvik etmektedir. Şekil hatırlamalı alaşımların rotorlu uçak uygulamalarındaki rolü ana rotor üzerine odaklanmak üzere tasarlanmıştır [117]. Farklı bir çalışmada ise tiltrotor uçakta [118], mevcut olan rotor kanatlarının hareketlenmelerinde bükülmelere karşı şekil hatırlamalı alaşımlardan faydalanılmasıdır. Var olan verileri daha da güçlendirmek amaçlı ŞHA’lar ile çalıştırılabilen sekmelerin geliştirilmesi konusunda da son zamanlarda oldukça fazla çalışmalar yapılmıştır [84]. ŞHA’lar, uzay endüstrisindeki uygulamalarında sıfır atmosfer ortamında çalıştırılma ve olası salınımlar ile ilgili sorunların yanı sıra uzay araçlarının fırlatılması esnasında titreşim sönümlenmesi ile ilgili sorunları iyileştirmek amaçlı kullanılmıştır. Örneğin, uydulardaki düşük şok salma mekanizması şekil hatırlamalı alaşımlarda bu özellikler doğrultusunda kullanılan bir uygulamadır [105]. Şekil hatırlamalı alaşımlar ayrıca güneş panelleri gibi çeşitli birleşme mekanizmaları üzerine çalıştırılmasında da kullanılır [117]. Bu çalışmalara ek olarak ŞHA’ların titreşim yalıtıcı ve sönümleyici gibi farklı alanlarda kullanımı mevcuttur. Otomotiv sektöründe şekil hatırlamalı alaşımlar, araçlardaki darbe emilimlerinden algılama ve çalıştırmaya kadar değişen uygulamalar için farklı yöntemlerle kullanılmışlardır. ŞHA’ların bir özelliği olan Psödoelastik davranış, alaşımların döngüsü esnasında verebileceği mekanik enerjinin bir temsilcisi olmaktadır. Ayrıca ilk elastik bölgelerdeki sertliklerin değişiklikleri, onları titreşimleri izole etmede etkin bir araç haline getirir. Psödoelastik davranış, histeresizlikleri, titreşimleri ve darbeyi dağıtmak için etkili özellikleri içerisinde barındırmaktadır. Bu üstün avantajlarından dolayı özellikle askeri [119] ve ticari uygulamalarda [120] zırhlı araçların darbelere karşı savunulmasında kullanılmışlardır. Şekil hatırlamalı alaşımlar

ayrıca sensörlerde ve çalıştırma amaçları için de kullanılabilir. Trenler için geliştirilmiş ŞHA'ların kullanım uygulamaları dizel motorlardaki radyatör fanları için termal olarak çalıştırılan anahtar ve yolcu trenlerinde bulunan buharlı ısıtma sistemleri üzerinde yer almaktadır. Ulaşım, havacılık ve medikal uygulama alanlarına ek olarak, şekil hatırlama alaşımlarının kullanılması üzerinde geliştirilmiş başka sektörler de vardır. Örneğin petrol endüstrisinde, kuyu içi sondaj ekipmanlarının bırakılması ve korunması işlemlerinde şekil hatırlamalı alaşımların eşsiz çalışma prensiplerinden faydalanılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda çalışılması halinde ihtiyaç gösterdiği durumlar yüksek sıcaklık şekil hatırlamalı alaşımlar (YSSHA) olarak sınıflandırılır [121]. Pişiriciler ve kahve makineleri gibi günlük uygulamalarda ŞHA'ları içerisine alır. Şekil hafıza etkisi özelliği gösteren bu alaşımların, önceden belirlenmiş bir su sıcaklığını korumak için sıcak veya soğuk su akışını otomatik olarak ayarlayan duş bataryası tasarımlarında kullanılmaktadır [73]. Psödoelastik davranış sergilemesinden dolayı, kırılmadan bükülebilen kulaklık ve esnek gözlük metalleri arasında da kullanım alanına erişmiştir [112]. Şekil hatırlamalı alaşımlar spor malzemelerinde bile kullanılmıştır. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada, şekil hatırlamalı alaşımların tellerinin farklı desenler halinde oluşturmaya yönelik yuvarlama, spiral, kavislenerek katlama gibi yenilikçi bir yaklaşımla değişik şekil değişiklikleri ürettiği gösterilmiştir [122].

Şekil hatırlamalı alaşımların kendilerine ait üstün özellikleri sayesinde biyomedikal alanda kullanımları yaygınlaşmıştır. Metalik olan biyomalzemeler, yüzyıllardır kullanılır ve bu materyaller tıbbi tedavilerde büyük rol üstlenmişlerdir. Tespit edilen verilere göre, implant ve protezlerin canlı vücudunda kullanımı 7000 yıldan daha da eski bir zaman aralığına dayanmaktadır [123]. Pek çok alaşım denendikten sonra özellikle Ti ve alaşımları cerrahi implantlar için başlıca metalik biyomalzemeler haline gelmiştir.

Ti ve Ni alaşımları biyomedikal olarak uygulanabilir en uygun şekil hatırlamalı alaşımlardır. Biyoyumluluk kavramı, canlıda uyumlu veya uyumsuz olan bir materyalin dokular ve fizyolojik sistemler üzerindeki etkileri hem de meydana getirilen fizyolojik çevreninde kullanılan bu materyallerin üzerindeki etkileriyle beraber çift yönlü etkileşimini kapsar. İnsan ya da hayvan vücudunda tıbbi amaçlı kullanıma uygun olarak üretilen malzemeler "biyomalzeme" olarak tanımlanabilir. Bu tür malzemeler seçilirken üç ana faktör esas alınmalıdır. Bu faktörler Şekil 3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.6. Biyomalzeme seçimindeki üç ana faktör [124]

Bu alaşımların süper elastisitelerin kullanılmasındaki ilk büyük başarı ortodontik tedavi yönteminde kullanılması ile başlamıştır. İnsan vücudunda kullanılabilecek bir şekil hatırlamalı alaşım veya herhangi bir biyomateryal için en önemli gereklilik onun biyouyumlu özellik taşıyabilmesidir. Biyouyumluluk, kullanılan materyalin canlı vücudundaki aktif olma süresi boyunca toksik olmadan kalması özelliği olarak açıklanabilir. İyi bir biyomalzeme konakçıdaki diğer organ ve dokulara zarar vermemelidir. Bu açıdan seçilecek olan materyalin toksik olmaması gereklidir. Bu toksik özellik materyalin içlerinde barındırdığı maddelerle yakından ilgilidir. Ancak, kanser hücrelerini yok etmeye yönelik özel amaçla üretilip tasarlanmış akıllı bomba sistemi isteyerek toksik bileşen yayan bir biyo uygulamadır [125]. Biyouyumlu bir malzeme, konakçıda herhangi bir alerjik reaksiyona sebep olmamalıdır. Bu açıdan diğer bir gereklilik ise, insan vücudu ortamında beklenen hizmet ömrünce kullanılabilirliği açısından arzu edilen şekilde işlev görme yeteneği olan biyo-işlevsel ürünler olmaları sonucunu doğurur. Bu iki gereklilik şekil hatırlamalı alaşımların tıbbi alanda kullanılmasını sağlar. NiTi ikili şekil hatırlamalı alaşımların biyouyumluluğu ve biyo-işlevselliğini incelemek için çeşitli araştırmalar yapılmıştır [126, 127]. Yapılan analizlerin hepsi alaşımları oluşturan her bir elemente yani; nikel ve titanyum elementleri üzerine gerek duyulan çalışmalarda yoğunlaşmıştır. Nikel günlük hayatımızda minimal düzeyde insan vücuduna alınmaktadır ve sebep olduğu toksik etkileri çok az düzeydedir [128]. Ancak aşırı nikel elementi alımı insan vücuduna fazla alındığında tehlikeli sonuçlara sebep olabilir. Nikel elementine karşın titanyum elementi ve bileşikleri doğası gereği biyouyumludur ve ortopedik, ortodontik implantlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [129].

Tablo 3.1’de verilen biyomalzemelerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması gösterilmiştir. Tabloda dikkat çekici olan özellik malzemelerin sertliklerine göre kullanıldığı alanlara göre değişiyor olmasıdır. Diş protezi ve ortopedik medikallerinde genellikle metal ve seramik grupları yer alırken, cerrahi uygulama alanlarında kullanılan malzeme türleri polimerlerden seçilmektedir.

Tablo 3.1. Biyomedikal ürünlerde türlerine göre kullanılan alaşımlar

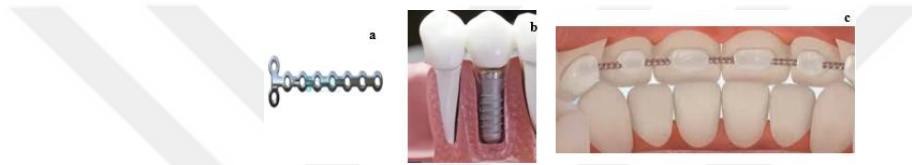
<i>Kullanım Alanları</i>	<i>Alaşım ve Malzeme Türleri</i>
İskelet sistemleri, Eklemler, Kırık kemik tespitinde kullanılan ince levha ve plakalar	Titanyum, Titanyum-Alüminyum-Vanadyum alaşımları, Paslanmaz çelik, Kobalt-Krom alaşımları
Kemik dolgu malzemesi Göz içi ve Kontakt Lensler, Kornea Bandajı	Polimetilmetakrilat (PPMA), Hidroksiapatit PPMA, Silikon Kauçuk, Hidrojeller, Silikon-Akrilat, Kolajen

Biyo uygulama alanlarında kullanılmak üzere yer alan kalıcı ortopedik implantların içerisine; diz-kalça-omuz- dirsek- ayak/el bilekleri-parmak eklemleri gibi bölgesel implant uygulamaları alınabilir [130]. Şekil 3.7’de kalıcı bazı ortopedik implant örnekleri verilmiştir.



Şekil 3.7. Kalıcı ortopedik implant örnekleri a-kalça, b-diz, c-el bileği (* internette görsellerden alınmıştır).

Geçici implantlar gurubunda yer alan ortopedik implantlar içine; plakalar, klipsler, pimler, vidalar, teller ve çiviler gibi farklı formlarda oluşturulan uygulama amacı kırık kemikleri iyileşme sürecine girdiğinde sabitleyebilme özelliğindeki biyomateryallerdir. Şekil 3.8’de geçici bazı ortopedik implant örnekleri verilmiştir.



Şekil 3.8. Geçici ortopedik implant örnekleri a-plaka, b-vida, c-diş teli (* internette görsellerden alınmıştır).

Biyo uygulama alanlarında kullanılabilecek olan metalik biyomateryaller Şekil 3.9’da şematize edildiği gibi hem avantajlara hem de bazı dezavantajlara sahiptir.



Şekil 3.9. Metallerin biyomalzeme olarak kullanılmalarının avantajlarını ve dezavantajlarını anlatan karakterizasyon

Enfeksiyonlar, travmalar, bazı kırıklar ve hatalı implant seçimi biyoyumluluk sürecini başarısız olmaya sürüklemektedir [131]. Sadece kullanılan canlıya ait kusurlar ve uygulamayı gerçekleştirecek olan cerrahların tecrübeleri haricinde; malzemelerden kaynaklı başarısızlıklarda mevcuttur. Bu durumun altında yatan faktörler ise; malzemelerin kimyasal yapıları, mekaniksel

özellikleri ve implantın tasarımı sırasındaki eksikliklerdir [132]. Bazı alaşım gruplarının ise biyomalzeme olarak çeşitli uygulamalarda kullanım yerleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Metalik biyomalzemelerin bazı implant uygulamaları [133]

<i>Malzemeler</i>	<i>Kullanılan İmplant Uygulamaları</i>
Paslanmaz Çelik	Kemikler, Plakalar, Vidalar, Pimler, Çiviler, Stentler.
Co-28Cr-6Mo	Kalça, Diz, Dirsek, Omuz, Ayak bileği, Parmak Protezleri, Kemik Plakaları, Vidalar, Çubuklar, Kalp kapakçıkları.
Ti Alaşımları	Kemik Plakaları, Vidalar, Çubuklar, Kalp Kapakçıkları, Kalp Atışlarını Düzenleyiciler.
Ti-6Al-4V	Kalça, Diz, Dirsek, Omuz, Ayak bileği, Parmak protezi.
Ta Alaşımları	Tel, Folyo, Levhalar, Klipsler, Elektrot.

NiTi alaşımları üzerine yapılan korozyon çalışmaları, tıbbi alanda ve diş hekimliğinde kullanılan çoğu alaşımlardan daha iyi dayanıklılık gösterdiği ifade edilmiştir ve NiTi yüzey kaplamalarının korozyon direncini daha da iyileştirdiği görülmüştür [134]. Titanyum elementinin oksidasyonu TiO₂ kaplaması ile korozyona dirençli bir katman sağlayan ve bu gibi türevleri açısından cihazları insan vücudunda sabit hale getiren olumlu bir durumla sonuçlanmaktadır. Şekil hatırlamalı alaşımların özellikle diş uygulamaların da başarıyla kullanıldığı bilinir. Bu yüzden diş uygulamalarında, NiTiNOL ortodontik telleri 1970’lerden beri kullanılır durumdadır [135]. Diğer tıbbi bir uygulama ise kardiyovasküler uygulama alanlarıdır. Bu cihazlar, kanın dolaşımı esnasında pıhtıları yakalayan bir filtre görevi görmektedir. Yakalanan bu pıhtılar sonradan çözülür. Ortopedik uygulamalar için geliştirilen cihazlar yaralanmış, zayıflamış veya kırılmış kemiklerin desteklenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Bu tür uygulamalar, omurlara bölgesel takviye sağlamak veya tedavi süresince hareketleri önlemek için kullanılan omurga ayraçlarıdır. Bu malzemeler canlı içerisinde kullanılan bölgeye esneklik sağlarken, eklem üzerine sabit bir kuvvet uygular [128]. Morfolojik açıdan çoğu gözenekli mikro yapıya sahip olan şekil hatırlamalı alaşımlar, farklı türde materyal formlarını temsil eder ve yapay kemik implantları olarak kullanılabilirler [136]. Özellikle malzemenin gözenekli yapıya sahip olması, mevcut kemik dokusunun içe yönelmesini sağlayarak bağlanma gücünü artırır. Ayrıca sertlik ve gözenekli yapılarından dolayı implant özellikleri kemiğin yapısına uyartılabilir. Şekil hatırlamalı alaşımlar cerrahi malzemelerde de kullanım alanına sahiptirler. Şekil hatırlamalı alaşımların psödoelastik ve şekil hatırlama etkisi özellikleri yaygın olarak kullanılan malzemelere kıyasla daha yaratıcı tasarım seçenekleri oluşturmalarına izin vermektedir. Şekil hatırlama etkisi özelliğinin kullanılmasının avantajından ötürü, diğer aletler arasında laparoskopik prosedürlerde kullanılan kısaçlı cerrahi aletler, makas ve maşalar yer almaktadır. Bükülme dirençleri ve üstün esneklik özellikleri sayesinde cerrahide yaygın olarak kullanılmaktadırlar [137]. Biyouygulama alanlarında artan kullanımları sebebi ile biyolojik uyumluluk test yöntemleri için ulusal standartlar

belirlenmiş kurallar halindedir [138, 139]. Vücuda yerleştirilen herhangi bir materyalin biyoyumlu olup olmadığı uygulanan materyalin içeriğine yani; türüne, yerleştirilen bölgeye ve sergileyecek olan özelliklerine göre değişkenlik göstermektedir [139, 140]. Biyoyumluluk sabit kalmayan bir süreç olmamakla birlikte dinamik ve sürekliliğini sürdürmesi istenen bir durumdur. Ancak biyoyumlu olarak kullanılan ve seçilen alaşım veya materyaller zaman içerisinde yorulma ve korozyon gibi istenmeyen etkenlere maruz kalarak sürekli değişim içerisinde olma durumları onların bu sürecini olumsuz etkiler. Böylece bu etkenlerin değişimi sebebi ile başlangıçta biyoyumluluk gösteren bu materyaller zaman içerisinde biyoyumsuz hale gelebilirler. Vücuda yerleştirilen materyallerde sonradan oluşan ara yüzler meydana gelebilir. Bu etkileşimler hem yerleştirilen materyali hem de vücudu etkisi altına almaktadır. Karşılıklı bu etkileşim aşınma ve korozyon direncinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Bahsedilen materyal ile vücut arasında meydana gelen ara yüzler, yerleştirilmiş olan materyallerin konumuna, vücuda yerleştirilme süresine, kullanılan malzemenin türüne yani; özelliklerine ve kullanılan vücudun sağlık yapısına göre değişmektedir [141]. Biyoyumluluk testleri de biyoyumlu malzemeler kadar önemlidir. Bu testler; malzemelerin uygulandığı bölgeye ve gösterecek olduğu zararlı etkilere karşı değişiklik kazanabilir [142-144]. Biyoyumluluk özelliklerinin belirlenebilmesi ve kullanılabilmesi için en önemli süreç, uygun test yönteminin seçilmesidir [145]. Biyoyumluluk testleri genel olarak üç sınıfa ayrılabilir bunlar [139, 142-144, 146-148];

- Başlangıç testleri
- İkincil testler
- Kullanım testleri

Başlangıç testleri çoğunlukla, kullanılacak olan malzemenin toksik etkisinin olup olmadığını belirleme amaçlı yapılan testleri kapsamaktadır [139]. Çoğu başlangıç testleri ilk olarak ilaçları değerlendirme amaçlı kullanılan testleri içine almaktadır. Hücre kültürü test yöntemi en yaygın olarak kullanılan yöntem içerisinde yer almaktadır. Bu test yöntemlerine Hemoliz, sitotoksikite karsinogeneziz, teratojeniteyi inceleyen testler (ames testi, styles testi gibi) örnek verilebilir. İkincil testler ise; araştırılma konusu olan materyalin canlı türleri üzerinde kullanılmasıyla uygulanmaktadır. Örneğin; fare, koyun, kedi gibi bazı denek hayvanlarında uygulanır [139]. Deney hayvanları üzerine uygulanan bu testlerde değişkenlerin kontrolleri geniş kapsamlı olduğu için diğer test yöntemlerine göre kontrol mekanizması daha zordur. Aynı zamanda deney hayvanlarında kullanılan bu yöntem sonrasında elde edilen tetkikler insan vücuduna benzer sonuçları vereceği konusunda kesin bir sonuç sağlamayabilir [147, 149]. Genellikle kullanım yeri deri altı dokular ve kemik içleridir. Özellikle alerji testlerinde oldukça yaygın olarak kullanılır [146]. İkincil testlerin uygulanması sonrasında elde edilen kazanımlar, başka test yöntemi olan *in-vitro* test yöntemlerine göre daha keskin ve somut sonuçlar ortaya koyar. Biyomateryallerin araştırılması *in-vitro* (vücut dışı) ve *in-vivo* (vücut içi) olmak üzere iki

şekilde olabilir [129]. Genellikle *in vitro* testler, biyomateryaller ve konak da herhangi bir kimyasal içerik veya kullanılan malzemenin potansiyel risklerini belirlemede avantajı olan testler olarak yer edinmiştir. Katı biyomateryallerin kullanılması *in-vitro* testlere üstün özellik kazandırmaktadır. Malzemelerin güvenilirliklerinin değerlendirilmesi için deney hayvanları üzerinde kullanımları bilinen bir olgudur. Bu durumu daha da azaltmak için bu sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu test tekniğinin tek avantajı bu özellikler değildir. Kullanılacak olan malzeme *in-vitro* olarak yüksek düzeyde toksik durumda ise daha az toksik olan malzemelerin seçimine ve kullanılmasına olanak tanır. Yeni kullanılacak olan bir materyalin biyoyumluluk özelliğinin incelenmesi için gerçekleştirilen test yöntemleri *In-vitro* çalışmaları kapsayan yöntemlerle belirlenebilir. Materyalin, hücre kültürleri içerisinde; hücrelerin büyüme oranlarını, gelişmeleri veya bu hücrelerin diğer morfolojik özellikleri hakkında bilgi edinilmesine yönelik kontrol grupları ile bu yöntem değerlendirilmektedir [142, 143]. *In-vitro* testler, organizmanın dışında olan testler olarak da tanımlanır [139]. *In-vitro* testler; hücre kültür kapları, test tüpleri, flask veya taşıyıcı kaplarda uygulanan teknikler ile gerçekleştirilebilmektedir. Hücreler, organeller ve dokular, bakteriler veya çeşitli enzimler üzerinde uygulaması olabilen biyolojik sistemler şeklinde yer alabilirler. Malzemelerin toksik özellikleri, canlının hücre yapısı, hücre hasarı, hücre büyümesinin değerlendirilmesi veya hücresel aktivitelerin ölçülmesi gibi işlemleri içine alır. Biyoyumluluk özelliği araştırılacak olan materyal veya bu materyalden elde edilmiş olan, hazırlanan ya da mevcut biyolojik sistemlere temas edilen veya yerleştirilen test kabına alınarak değerlendirilmek üzere incelenmektedir [139, 141]. Aslında amaç vücuda yerleştirilen malzemelere karşı meydana gelebilecek biyolojik reaksiyonların yukarıda bahsedilen test ortamlarında gerçekleştirilmesi üzerinedir. Kısaca özetlemek gerekirse *In-Vitro* testler ile birçok örnek alınır ve kısa sürede uygun masraflar ile değerlendirilebilir. Daha somut ve keskin sonuçlar kazandırır. Malzemelerin toksiklikleri daha hassas olarak belirlenir bu durum ise deney hayvanları üzerinde kullanım safhasına geçilmeden önce elenmelerine neden olur. Diğer test yöntemlerine göre daha geniş kullanım alanlarına sahiptir [146, 147, 150-152]. Uygulanan materyalin teması halinde olan immün sistemin, inflamatuvar ve dolaşım sistemi gibi karmaşık yapılara sahip olamamasından dolayı ve yapılan her test işlemi için tek tür hücre kullanılması gibi onlara dezavantaj kazandıracak özellikleri de vardır [153]. *In-vivo* test grupları ise biyoyumluluk etkisi üzerine kullanılan materyallerin doku ile ilişkisinin canlı ortamda veya yaşayan koşullarda araştırılarak yapılan test türü olarak tanımlanmaktadır [154]. Materyallerin farmakolojik özelliklerin tespitinde *in-vivo* test yöntemlerine başvurulur. Materyal ile kullanılan doku arasında oluşabilecek etkileşimleri önceden öngörmesi büyük avantaj kazandırır [155]. Ancak hayvanlar üzerinde kullanım yaygınlığı oldukça fazladır. Bu durum, denek hayvanlar ve haklarında yasal düzenlemeler gibi kısıtlayıcı etkenler üzerinde rol oynaması, yapılan testler sonucunda elde edilen bulguların değişkenlik göstermesi ve diğer testlere göre daha masraflı olması gibi istenmeyen

olumsuz özellikleri de vardır [156]. 3. Sınıf olan kullanım testleri; hem insanlar üzerinde hem de hayvanlar üzerinde uygulanır. Klinik deneme diye tanımlanan bu aşamaya geldikten sonra materyal kullanıma hazır hale gelir ve canlı vücuduna yerleştirilir. Biyouyumlulukları; yapısal ve yüzeysel biyouyumluluk üzere iki kategoriye ayırabiliriz. Materyalin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun kullanımları yüzey uyumluluğu sınıfına, materyalin vücut davranışına sağladığı en iyi uyum ise yapısal uyumluluk sınıfına dahil edilir [146]. Canlı yapıya implant olarak uygulanan bir materyal bu yapı içerisinde istenmeyen ve beklenmedik bir takım reaksiyonlar oluşturabilir. Malzemelerin biyouyumluluk değerlendirmesi bu süreç ile oldukça ilişkilidir. Aynı mantıkta kullanılan vücut sıvısı materyalin korozyon davranışı ile yakından ilgilidir [157]. Bundan dolayı biyouyumlu malzeme olarak kullanılması hedeflenen materyallerin mutlaka korozyon testinden geçirilmesi gerekmektedir¹⁰⁵. Metallerin çevresel etkileşimlerinin bir sonucu olarak materyallerde kimyasal ve fiziksel bozulma sonucu meydana gelen değişimler “korozyon” olarak adlandırılır. Bu süreç sırasında meydana gelmiş olan kimyasal değişimlerin çoğu elektrokimyasal değişimler olduğundan dolayı, materyaller üzerinde genellikle elektrokimyasal tepkimeler ile korozyon direnci ve korozyon hızıyla bunlara bağlı olan parametreler belirlenebilir. Biyodayanıklılık, elektrokimyasal potansiyel ve korozyon direnci hızı incelenen materyaller için kabul görülen ilk eleyici test türleridir. Konak içerisinde kullanılacak yapıya olan uyumluluğu arttırmak ve biyolojik sistemler üzerinde malzeme hazırlaması ve tasarlanması basit bir işlem değildir. Olumlu ve etkin sonuçların alınabilmesi için öncelikle; biyomalzemelerin yüzeylerinin kimyasal analizi ile uyum sağlıyor olması, konak ile materyal arasında ara yüzey tabakasının kimyasal yapısının uyumu ve konakçı halde olan hücrenin bu koşullara olumlu yönde cevap vermesi çok önemlidir. Biyotolere etki, biyoinert etki, biyoaktif etki ve toksik etki gibi durumlar biyomateryallerin var olduğu konakçı üzerinde çeşitli geçici veya kalıcı durumlara sebep olabilir [158]. Biyomalzemeler, canlı dokular içerisinde kullanılmaktadır dolayısı ile canlı sıvılarında genellikle temel olarak bulunan su, çözünmüş oksijen, proteinler gibi farklı iyonlara teması halinde korozyona uğrayabilmeleri yüksek olasılıktadır. Canlı hücreler ve dokularda; korozyona uğramış olan çoğu malzeme grubu, elektron ve iyon salınımları etkisi ile birikimlere sebep olur ve bu yapılara (hem konakçı hem de malzeme) zarar verir. Sadece bununla kalmaz, malzemenin aşınmaya uğramasına da sebep olur. Tüm bu durumlar göz önünde bulundurularak, *in-vivo* olarak çalışması yapılacak olan metallerin serum, tükürük veya farklı sentetik çözeltiler içerisinde mutlaka test edilmeleri gereklidir [159, 160]. Biyomalzeme olarak kullanılan materyaller Tablo 3.3’de listelenmiştir.

Tablo 3.3. Biyomalzemelerin genel sınıflandırılması

<i>Metalik Biyomalzemeler</i>
Çelikler Kobalt ve Kobalt alaşımları Dental Amalgamlar Altın alaşımları Ni-Ti alaşımları Ti ve Ti alaşımları
<i>Biyoseramikler</i>
Alümina Zirkonya Kalsiyum- Fosfat seramikler
<i>Polimerler</i>
Poliüretan (PU) Polietilen (PE) Polietrafloroetilen (PTFE) Poliaktikasit (PLA) Poliglikolikasit (PGA) Poliasetol (PA) Polimetilmetakrilat (PMMA) Polietilenteraftalat (PET) Silikon kauçuk (SE) Polisülfon (PS)

Çelikler: Karbon-Çelik ve alaşımlı-Çelik olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Demir, karbon, mangan gibi fosfor ve kükürtten oluşan çelikler “Karbon Çelik” olarak adlandırılırken, %1’den daha düşük Karbon içeriğine sahip diğer tüm metal ve ametal grupları içerisine dahil edilerek hazırlanmış grup ise “alaşımlı çelik” olarak adlandırılır. İçeriklerinde farklı kütle ve yoğunluklarda elementler mevcuttur. Bu grupta hazırlanan alaşımlı çeliklerin, işlenmeleri daha zor olmakla beraber daha maliyetli olması da onlara istenmeyen bir durum olarak yansımıştır. Korozyona karşı yüksek dirençte olmaları ve ısı işlemlerde gösterdikleri yüksek direnç bunları diğer alaşım grubuna göre üstün kılar. Bu grupta; tungsten (W), kükürt (S), silisyum (Si), molibden (Mo), fosfor (P), mangan (Mn), bakır (Cu), kobalt (Co), krom (Cr), alüminyum (Al), titanyum (Ti), vanadyum (V) elementleri çok yer almaktadır. “316L” olarak bilenen, paslanmaz çelik; içerisinde barındırmış olduğu Al elementi ile aşınmalara karşı kazanmış olduğu direnç özelliğine sahip olmakla birlikte, aynı zamanda yüksek miktarlarda katkılanan Krom elementi ile yüksek korozyon direnci ve ısı direnci özelliklerine de sahip oldukları bilinmektedir. (L, karbon elementinin düşük oranda katkılanmasını simgeler.) Molibden ve mangan elementleri zayıf yorulma mukavemeti özelliklerine sahip olmalarından dolayı katkılanan alaşımların plastik deformasyona uğramalarını arttırır bu yüzden geçici implantlarda tercih edilmektedir [124].

Kobalt ve alaşımları: Kobalt-Krom-Molibden ve sırasıyla Kobalt-Nikel-Krom-Molibden elementleri ilave edilerek hazırlanması ile üçlü veya dörtlü alaşım formları olarak biyomedikal alanlarda kullanılması yaygındır. Dişçilik sektöründe ve ortopedi sektöründe çokça kullanımı olan

bu alaşımların çoğu, atomik olarak ağırlıkça %65 ve daha fazla oranda Kobalt elementinden meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklık ŞHA gurubunda yer almasından dolayı yüksek mukavemet ve yüksek korozyon direnci gösterir [124]. Alaşımda daha büyük taneciklerin elde edilmesi Molibden elementinin katkılanarak hazırlanmasıyla oluşturulur. Bu alaşımların elastik modülü paslanmaz çelikten daha yksektr. (paslanmaz elik: 200 GPa, kobalt ve alaşımları: 230 GPa)

Dental Amalgamlar: Bakır (Cu), gümüş (Ag), kalay (Sn) ve inko (Zn) elementlerinden oluşan bu alaşım grubu civa (Hg) elementiyle katkılanarak daha dayanıklı ve sert bir malzeme halini almaktadır. Civa elementi oda sıcaklığında sıvı faz halinde bulunur, fakat başka metalik elementlerle tepkime vermesi sonucunda boşluk tamamlayabilecek plastik bir ktle halini alabilme özelliğine sahip hale gelmektedir. Bu olağan üstü özellikten dolayı amalgam, dişçilik endüstrisinde dolgu malzemesi olarak uygulama alanlarında geniş yer bulur. Civa elementinin toksik etkileri olmasından dolayı ve estetik olmaması istenmeyen bir durumdur.

İtin alaşımları: Saf altına kıyasla altın alaşımlarının işlenebilirlik özellikleri daha fazladır. Ömürlerinin uzun olması, yüksek kararlılık ve yüksek korozyon direncine sahip olduklarından dolayı yararlı metaller olarak bilinir. Dişçilik endüstrisinde özellikle kaplama malzemesi olarak kullanılan bu alaşımlar, genel olarak atomikçe ağırlığı %75 ve üzerinde altın, geri kalanlarını ise soy metaller oluşurmaktadır. Bakır (Cu) ve platin (Pt) elementleri ilaveleri ile bu tür alaşım gruplarının dayanıklılıkları artırılırken, alaşıma katkılanan inko (Zn) elementi ilavesi sonucu alaşımın erime sıcaklığını düşürmede üstün rol oynamaktadır.

Nikel- Titanyum alaşımları: Şekil hatırlama etkisi özelliği göstermelerinden dolayı bu alaşım gruplarını, diğer alaşım gruplarından oldukça üstün kılmaktadır. Bu özelliğin (ŞHE) kullanım durumlarını gerektiren; diş köprüleri, kafatası içerisindeki damar bağlantıları, yapay kalpler için kas sistemleri ve ortopedi sektöründe kullanılan protezler başlıca kullanım alanlarını oluşurmaktadır [161].

Titanyum ve alaşımları: Bu grup alaşımlar, paslanmaz elik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif alaşımlardır. Oda sıcaklığında sıkı paket hekzagonal kristal yapısına sahip olan titanyum (Ti) elementi, ergime sıcaklığı 1680 °C , özgül ağırlığı ise 4.5 g/cm³ olarak doğada yer almaktadır. Adı ise, Yunan mitolojisinde yer alan güçlü tanrılar Titanlar'dan almıştır. *İn-vivo* alışmalarda doku içerisinde yer alan materyalin, elektron ve iyon salınımından kaynaklı saf metaller yüzeyinde oksitlenme durumunun ilerlemesini ve koroziif ortamda kimyasal tepkimelere karşı engelleyici bir yüzeyde oksit tabakası oluşturması sebebiyle onları korozyona karşı oldukça dirençli yapan malzeme olarak tanımlanır [162-164]. Titanyum elementinin elde edilmesi ve işlenmesi oldukça zordur. Deri içerisine yerleştirildiği zaman diğer alaşım ve alaşım gruplarına göre oldukça iyi biyouyumlu özellik göstermektedir. Kimyasal tepkimelere girme olasılığı çok azdır. Manyetik özellik sergilemediğinden dolayı MR (magnetik rezonans) için uyumludur.

Yoğunluklarının düşük olmasından dolayı hafif metallerdir. En önemli özellikleri ise hipoalerjik özellik taşımasıdır. Ti bazlı alaşımların bazı mekaniksel özelliklerini geliştirmek için bu alaşımlara ilave alüminyum (Al), demir (Fe) ve vanadyum (V) elementleri katkılanabilir. Ti ve alaşım gruplarından hazırlanan biyomateryallerin çoğu ortopedik uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bu alaşım grupları içerisine katkılanan alaşım elementleri Alfa (α) stabilizatörler ve Beta (β) stabilizatörler olmak üzere iki gruba ayrılır. Al, Sn, Ga, Zn, C, O ve N elementleri “ α stabilizatör” olarak bilinmektedir ve yüksek sıcaklık performansı sergilerler. Bu elementler Ti bazlı alaşımlara katkılandıktan sonra sıcaklıkları arttırıldığı zaman hcp(α) \rightarrow bcc(β) yapıya, soğutulduklarında ise hcp(α) \leftarrow bcc(β) yapıya dönüşmektedir. Faz dönüşüm sıcaklıklarını azaltan alaşım elementleri ise “ β stabilizatör” olarak bilinmektedir. β stabilizatör elementleri V, Mo, Nb, Ta ve Cr gibi geçiş metallere aittir ve Ti elementine gevreklik kazandırmaktadır [165]. Bu elementlerin dışında Fe, Cu, Ni, Si ve B elementleri sıklıkla Ti alaşımlarına katkılanarak bu alaşımların; mekaniksel özelliklerini, kimyasal kararlılıklarını, kolay işlenebilirliklerini ve tane boyutunu geliştirmek için kullanılmaktadır. Ti alaşımlarında α faz oranının artması durumunda şu durumlar gerçekleşmektedir;

- ✓ Beta fazına geçiş sıcaklıkları artar.
- ✓ Yüksek sıcaklık durumunda aşınma mukavemeti artar.
- ✓ Akma dayanımı artar.
- ✓ Birleştirilebilirlik kazanır.

Ti alaşımlarında β faz oranının artması durumunda şu durumlar gerçekleşmektedir;

- ✓ Oda sıcaklıklarında mukavemetleri artmaktadır.
- ✓ Isıl işlem ve şekillendirilme yeteneğine kavuşur.
- ✓ Gerinim hızı duyarlılığı arttığı için, süper plastik şekillendirme daha uygun hale gelmektedir.

Faz tipine bağlı olarak (α ya da β) gruba ayrılan Ti alaşımları, genel olarak dört grupta toplanabilir. Bunlar ise;

- ✓ Alfa alaşımları
- ✓ Beta alaşımları
- ✓ Yarı kararlı beta alaşımları
- ✓ Alfa + beta alaşımlarıdır.

α ve β faz bileşimlerine sahip olan alfa+ beta alaşımları; oda sıcaklığında %10 ile %50 arasında β fazı içerebilir. Bu tür alaşımlardan en yaygın olanı Ti-6Al-4V alaşımıdır. Bu tür alaşımlarda, alaşım β fazından daha fazla α fazı içeriyorsa yakın- α alaşımı olarak tanımlanır.

Biyoseramikler: Konağın zarar görmüş yerlerinde ya da hasar almış dokularının yeniden onarılması üzerinde kullanılan seramiklerdir. Biyoseramikler grubunda yer alan biyomateryaller polikristalin yapıya sahip seramikler, biyoaktif camlar, biyo aktif cam seramikler, biyoaktif kompozitler

gibi formlarda hazırlanabilirler. Bu grup biyo malzemeler, inorganik malzeme gruplarının katkısı ile meydana gelirler ve sağlık sektörünün çok çeşitli uygulamalarında kullanım alanlarına sahiptirler. Kırılgan yapıda olmaları, mekaniksel dayanıklılıklarının az olmaları ve işlenmelerinin zorlukları bu tür gruplara dezavantaj özellik kazandırır. Alümina, zirkonya, kalsiyum-fosfat seramikler, cam ve cam seramikler olmak üzere farklı oluşum formları ile alt gruplara ayırmak mümkündür.

Polimerler: Polimerler grubunda yer alan biyo malzemeler aşağıdaki gruplara ayrılırlar; poliüretan (PU), polietilen (PE), polietrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), poliaktikasit (PLA), poliglikolikasit (PGA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), polisülfon (PS), silikon kauçuk (SR) ve değişik formlarda; jel, lif, nanopartikül, boncuk, film gibi hazırlanabilmelerinden dolayı oldukça geniş uygulama alanlarına sahiptirler [166]. Kullanılan yapı içerisinde kimyasal tepkimelere neden olabilir. Bu tepkimeler sonucunda zehirli ürünler salgılama durumu ya da içerilerine sıvı olarak genişleyebilme özeliği sergilerler. Bu durumlar bu grup biyomalzemeler için istenmeyen özelliklerdir [167]. Tablo 3.4 ve Tablo 3.5’de metalik biyo malzemeler için bazı biyo özelliklerin karşılaştırılması yapılmıştır.

Tablo 3.4. Metalik biyomalzemeler için bazı özelliklerin karşılaştırılması [167]

<i>Özellikler</i>	<i>Paslanmaz Çelik</i>	<i>Kobalt-Krom Alaşımları</i>	<i>Titanyum Alaşımları</i>
<i>Sertlik</i>	Yüksek	Orta	Düşük
<i>Dayanım</i>	Orta	Orta	Yüksek
<i>Korozyon Dayanımı</i>	Düşük	Orta	Yüksek
<i>Biyouyumluluk</i>	Düşük	Orta	Yüksek

Tablo 3.5. Dayanım ve elastisite için metalik olan bazı biyomalzemelerin genel özellikleri [168]

<i>Özellikler</i>	<i>316L Paslanmaz Çelik</i>	<i>CoCrMo Alaşımı</i>	<i>CoCrNiMo Alaşımı</i>	<i>Ti6Al4V Alaşımı</i>	<i>Tantalum</i>
<i>Çekme Dayanımı (MPa)</i>	485-860	655	793-1793	860	207-517
<i>Akma Dayanımı (%0,2-MPa)</i>	172-690	450	240-1585	795	138-345
<i>Uzama (%)</i>	12-40	8	8-50	10	2-30
<i>Kesit Daralması (%)</i>	-	8	35-65	25	-
<i>Yoğunluk(g/cm³)</i>	7,9	8,3	9,2	4,5	16,6
<i>Korozyon Dayanımı</i>	Yüksek gerilmelerde zayıf	Üstün	Üstün	Üstün	İyi

4. DENEYSEL İŞLEMLER

Bu çalışmada eş atomlu NiTi bazlı, Nb elementi katkılanarak hazırlanan Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₃ üçlü alaşım, bu alaşıma farklı oranlarda (at. %1, 3, 5) Ta elementi ilave edilerek oluşturulan dördü NiTiNbTa alaşımları ve (at. %1, 2, 5) V elementi ilave edilerek oluşturulan dördü NiTiNbV alaşımlarının hazırlanması ve üretimi, her bir alaşımın termodinamik parametrelerinin tespiti için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı ile ölçümlerinin alınması, alaşımların kristal yapı analizleri için X-ışınlarının (XRD) analizi, alaşımların yüzey morfolojileri ve kimyasal yapı tayini için SEM/EDX analizleri, mikrosertlik ölçüm sonuçları için Vickers test yöntemi ile mekanik ölçümü ve her alaşımın biyouyumluluk özelliklerini araştırmak için korozyon testi ve hücre kültür testi yapıldı.

4.1. Alaşımların Üretimi

Tablo 4.1’de atomikçe ağırlıkları verilen bileşimler; %99,9 saflıktaki nikel (Ni), %99,9 saflıktaki titanyum (Ti), %99,9 saflıktaki niyobyum (Nb), %99,9 saflıktaki tantalyum (Ta) ve %99,9 saflıktaki vanadyum (V) tozları kullanılarak Tablo 4.1’deki kütlece oranlar denklem (4.2) yardımıyla hazırlandı. Seçilen elementlerin bazı özellikleri Tablo 4.2’de verildi. Toz halde istenilen oranlarda hazırlanan NiTi ve NiTiNbX (X: Ta ve V) metal tozları hidrolik baskı yardımıyla beş ton basınç uygulanarak her biri 13 mm çapında peletler haline getirildi. Pelet haline getirilen numuneler, ark ergitme fırınında da birkaç kez eritilerek alaşımlar oluşturuldu. Ark-ergitme esnasında yüksek sıcaklıkta ve oksidasyondan korumak için işlemler Argon gazı ortamında eritildi. 10 gramlık alaşımlar elde edildi. Elde edilmiş alaşımlar Tablo 4.1’de ki adlandırma ve atomik yüzdelere sahip olmak üzere oluşturulan kodlar ile verildi. Atom yüzdesini kütlece ağırlık yüzdesine dönüştürmek için karşılık gelen hesaplama ve bunun tersi denklem (4.1) ve denklem (4.2) kullanılarak yapılmıştır [169].

$$(\% at.)_x = \frac{(\% a\grave{g}.)_x / (at.a\grave{g}.)_x}{\sum_i (\% a\grave{g}.)_i / (at.a\grave{g}.)_i} \times 100 \quad (4.1)$$

$$(\% a\grave{g}.)_x = \frac{(\% a\grave{g}.)_x \times (at.a\grave{g}.)_x}{\sum_i (\% a\grave{g}.)_i \times (at.a\grave{g}.)_i} \times 100 \quad (4.2)$$

Burada; (% at.) Atomik yüzdeyi, (% ağ.) ise kütlece ağırlık yüzdesidir. Ayrıca "i" alaşımların bileşenlerinde olan elementlerin serilerini temsil ederken x ise; alaşımların bileşenlerini temsil eder. Örneğin; Ni,Ti,Nb,V ve Ta elementleri.

Tablo 4.1. Hazırlanan alaşımların atomikçe ve kütlece oranları, e_v/a ve c_v değerleri

Alaşımların kompozisyonu											e_v/a	c_v
(at.%)					(ağ.%)							
Alaşımlar	Ti	Ni	Nb	Ta	V	Ti	Ni	Nb	Ta	V		
EB1	50	50	-	-	-	55.1	44.9	-	-	-	3	0.280
EB2	50	27	23	-	-	25.9	39.1	34.9	-	-	3	0.209
E1	50	27	22	1	-	38.6	25.5	33	2.9	-	3.69	0.207
E3	50	27	20	3	-	37.5	24.8	29.1	8.5	-	3.69	0.202
E5	50	27	18	5	-	36.5	24.2	25.5	13.8	-	3.69	0.198
B1	50	27	22	-	1	39.4	26.1	33.7	-	0.98	5.85	0.210
B2	50	27	21	-	2	39.7	26.3	32.4	-	1.7	5.85	0.212
B5	50	27	18	-	5	40.5	26.8	28.3	-	4.3	5.85	0.216

Tabloda belirlenen yüzdeler ile hazırlanan alaşımların kütle yoğunluğu ($\rho_{\text{alaşım}}$), valans elektron konsantrasyonu ($\frac{e_v}{a}$) ve valans elektronu (C_v) aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplandı [170].

$$\frac{1}{\rho_{\text{alaşım}}} = \sum_{i=1}^n \frac{f_i}{\rho_i} \quad (4.3)$$

$$\frac{e_v}{a} = \sum_{i=1}^n V_i C_i \quad (4.4)$$

$$c_v = \frac{e_v}{e_t} = \frac{\sum_{i=1}^n V_i C_i}{\sum_{i=1}^n Z_i C_i} \quad (4.5)$$

Denklem (4.3), f_i ile ρ_i 'nin fonksiyonu ve yoğunludur. Denklem (4.4) ve (4.5) ise; V_i , Z_i ve C_i valans elektronu, atom numaraları ve alaşımdaki elementlerin kimyasal bileşim oranını göstermektedir. Alaşımlar için e_v/a oranı; EB1 ve EB2 alaşımları için 3, E serisi için 3.69 ve B serisi alaşımlar için 5.58 olarak bulunmuştur. Hem vanadyum elementinin hem de niyobyum elementinin değerlik elektronu eşit olduğundan, bu nedenle valans konsantrasyonu, NiTiNbV şekil hatırlamalı alaşımlarda Nb elementi yerine V elementinin değiştirilmesinden etkilenmemiştir. Diğer alaşımlar için de benzer durum söz konusudur.

Tablo 4.2. Seçilen elementlerin bazı özellikleri (* wikipedia'dan alınmıştır).

Özellikler	Nikel(Ni)	Titanyum(Ti)	Niyobyum(Nb)	Tantal(Ta)	Vanadyum(V)
<i>Atom Numarası</i>	28	22	41	73	23
<i>Element serisi</i>	Geçiş Metalleri	Geçiş Metalleri	Geçiş Metalleri	Geçiş Metalleri	Geçiş Metalleri
<i>Grup,Periyod ve Blok</i>	10,4 ve d	4, 4 ve d	5,5 ve d	5, 6 ve d	5, 4 ve d
<i>Kütle</i>	58.9634	47.867	92.906	180.947	50.9415
<i>Numarası(g/mol)</i>					
<i>Yoğunluk(g/cm³)</i>	8.908	4.506	8.57	16.69	6
<i>Erime Noktası(K)</i>	1726	1933	2741	3269	2160
<i>Kaynama Noktası(K)</i>	3005	3560	5015	5698	3650
<i>Kristal Yapısı</i>	*FCC	*Hegzagonal	*BCC	*BCC	*BCC
<i>Atom Yarıçapı(pm)</i>	135	140	146	149	134
<i>Radyoaktiflik</i>	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
<i>Manyetiklik</i>	ferromanyetik	paramanyetik	paramanyetik	paramanyetik	paramanyetik
<i>Vickers sertlik(mPa)</i>	*638	*1380	*1360	*873	*628
<i>Toksik</i>	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır

4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri

Bir numuneye ait faz dönüşüm ısısı ve ilgili faz dönüşüm sıcaklıkları, genellikle diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı kullanılarak belirlenir. Bu teknik aynı zamanda şekil hatırlamalı alaşımların faz geçişleri sırasındaki dönüşüm sıcaklıklarını incelemek için yaygın olarak kullanılır. DSC'nin çalışma prensibi, sabit bir ısıtma veya soğutma hızını sürdürmek için bir numuneye verilen ısı enerjisinin ölçülmesi ilkesine dayanır. Cihaz, numunenin aldığı enerjiye bağlı olarak tepkisini izleme ve buna bağlı aktarımları çıkarma özelliğine sahiptir. Bu imkânlar ve özellikler sayesinde yüksek sıcaklıklara dayanıklı kaba yerleştirilen bir malzemenin aynı dayanıklılığa sahip boş bir kap karşısında ölçülmesiyle kullanışlı hale gelmektedir. Ölçüm esnasında malzemenin oksidasyonunu önlemek için asal bir atmosfer kullanılır. DSC ölçümlerini almak için alaşımlardan yaklaşık olarak 40-60 miligram ağırlığında ve düzgün boyutlarda numuneler kesildi. DSC ölçümlerine hazır hale gelen numunelerin dönüşüm sıcaklıklarını (M_s , M_f , A_s ve A_f) ve entalpilerini ($\Delta H_{ısıtma}$ ve $\Delta H_{soğutma}$) belirlemek için 10°C/dk ısıtma ve soğutma hızıyla Perkin Elmer Sapphire marka DSC cihazı ile yapılan ölçümler esnasında azot gazı atmosferinde, yaklaşık -30°C ile 130°C sıcaklıkları aralığında ölçümler alındı. Alınan ölçümlerden sonra denge sıcaklığı (T_0), entropi (ΔS), gibbs serbest enerjisi (ΔG), elastik enerji (GE) değerleri sırasıyla; (4.6), (4.7), (4.8) ve (4.9) denklemleri kullanılarak hesaplandı [14, 171-175].

$$T_0 = \frac{A_f + M_s}{2} \quad (4.6)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_o} = \frac{\frac{1}{2}(\Delta H^{A \rightarrow M} + \Delta H^{M \rightarrow A})}{T_o} \quad (4.7)$$

$$\Delta G = \Delta H \cdot \Delta T / T_o \quad (4.8)$$

$$G_E = (M_s - M_f) \Delta S^{M \rightarrow A} \quad (4.9)$$

4.3. Kristal Yapı Analizi

Hazırlanan şekil hatırlamalı alaşımların kristal yapı analizi için; X-ışınları kırınımı (XRD) analizi, yüzey morfolojilerinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) analizi yapıldı.

4.3.1. X-ışınları Kırınımı (XRD) Analizi

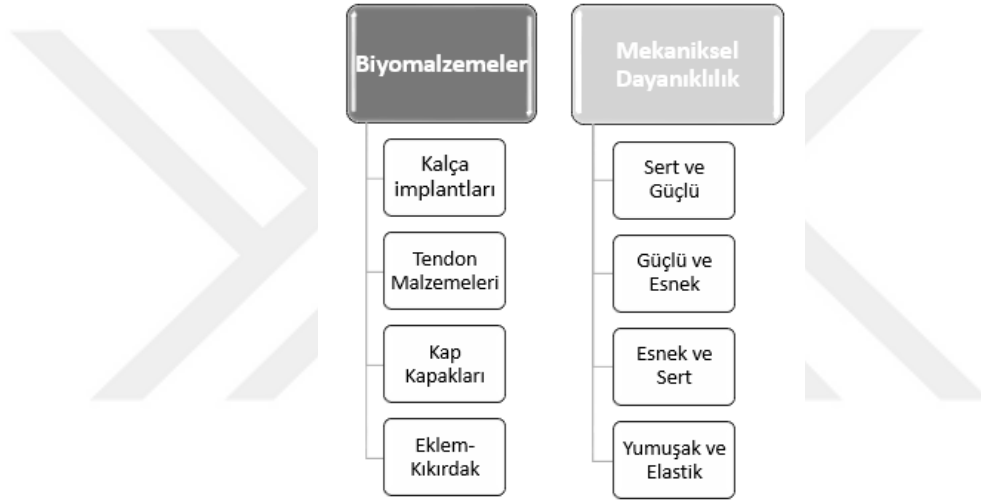
Numunelerin kristalografik özelliklerinin yanı sıra faz bileşenlerinin belirlenmesinde kullanılan analizlerden biri de X-ışını (XRD) kırınım yöntemidir. Numune üzerine gönderilen sürekli bir X-ışını demeti numune yüzeyine çarparak kırınımına uğramaktadır. Kırınımına uğramış olan bu ışınlar belirli doğrultular boyunca yoğunlaşır ve numunenin yüzeylerinden yansıyan dalgalar arasındaki yapıcı girişimlere karşılık gelir. Bu süreç sonunda meydana gelen kırınım desenleri veri işletim sisteminde okunarak bilgisayara veriler halinde aktarılmasıyla son bulmaktadır. Değişik elektron konsantrasyonlarına sahip, NiTiNbX (X=Ta ve V) şekil hatırlamalı alaşımların kristal yapı analizi, Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile CuK_α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler 20° ile 80° aralığında $2^\circ/\text{dak}$ sabit tarama hızıyla oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

4.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM- EDX) Analizi

Farklı kimyasal kompozisyonlara sahip olarak hazırlanan şekil hatırlamalı alaşımların metalografik gözlemlerinin yapılabilmesi için, polyester reçine ile soğuk kalıplama işlemi yapıldı. Soğuk kalıplama işlemi yapılan alaşımlar ipek ve kadife çuha ile parlatma işleminden sonra 10 saniye süre ile $\text{HF} + \text{NOH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1:2:5) oranlarında hazırlanan çözelti ile kimyasal dağlama yapıldı. Bu yöntemle hazırlanan alaşımların yüzey analizi ölçümleri JSM7001F marka SEM-EDX cihazı ile alındı. Elde edilen SEM-EDX sonuçları bulgular kısmında detaylı olarak açıklandı.

4.4. Mikrosertlik Ölçümleri

Seçilen biyomalzemelerin mekanik özellikleri, biyoyumluluk süreçlerini yerine getirmeleri açısından oldukça önem taşımaktadır. Çünkü bu malzemeler konakçıda optimum mekanik dayanıklılık ve çalışılan alanlarına uygun olmalıdır. Malzemelerin mekanik dayanıklılıkları ve mekaniksel performansları uygun test yöntemleri seçilerek önceden tespit edilebilir. Bir biyomalzeme de mekanik performans konakçıda uygulanan bölgeye, mekaniksel dayanıklılık ise konakçıda kullanılan biyomateryalin amacını en yüksek düzeyde olumlu yönde geliştirmesine bağlı olarak değişmektedir [125]. Bazı biyomalzemelerin kullanım yerlerine göre mekaniksel dayanıklılıkları Şekil 4.1’de şematize edilmiştir.

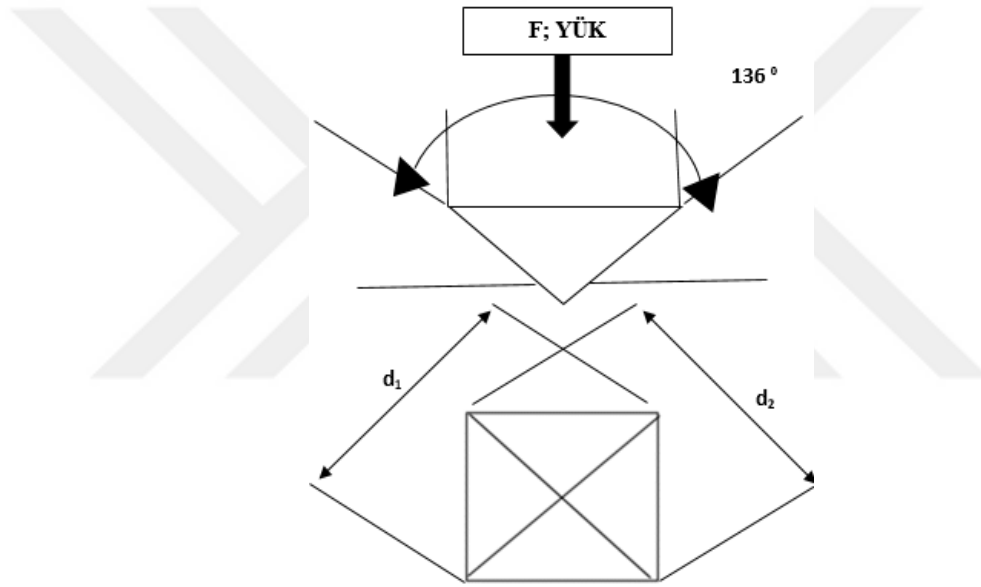


Şekil 4.1. Bazı biyomalzemelerin mekaniksel dayanıklılıkları [125]

Mikrosertlik ölçümleri, malzemelerin bölgesel plastik deformasyona karşı gösterdiği direncin ölçüsü olarak alınan mekanik ölçümlerdir. Sertlik testlerinde; sert bir nesnenin, yüzeyine batırılmak istendiğinde malzemelerin göstermiş olduğu direnç ölçülmektedir. Yani; küçük bir elmas ucun ölçülecek numunenin yüzeyine batırılmasıyla uygulanan bir yöntem olarak açıklanabilir. Çeşitli mikrosertlik ölçüm yöntemleri vardır. Bu ölçüm yöntemleri iki şekilde gruplanabilir;

- 1) Statik yük kullanma yöntemi ile sertlik ölçme
 - a) Rockwell sertlik ölçme metodu
 - b) Brinell sertlik ölçme yöntemleri
 - c) Vickers sertlik ölçme yöntemleri
- 2) Dinamik yük kullanma yöntemi ile sertlik ölçme
 - a) Share Skleroscope
 - b) Paldi Çekici

Birçok sertlik ölçme yöntemi olmasına rağmen bu çalışmada kullanılan yöntem Vickers mikrosertlik yöntemidir. Vickers sertlik ölçme yönteminde; sert ya da yumuşak özelliğe sahip olan malzemelerin sertlikleri ölçülebilir (5HV ile 1500HV). Hatta çok ince tabakada olan malzemelerin bile sertlikleri alınabilir. Bu yöntem çeşidinde tepe açısı yaklaşık 136° olan kare tabanlı elmas piramit uç kullanılır. Bu uç belli bir yük (1-1000g) ile malzeme yüzeyine batırıldıktan sonra yüzeyde oluşan izin boyutunun mikroskop altında ölçülmesiyle açıklanmaktadır. Daha sonra bu değerlerin sertlik değerine çevrilmesiyle elde edilen sonuçlar, mikrosertlik değerini verir. Yüzeyde bırakılan izin köşeleri ölçülür. Yükleme süresi 15 saniye kadardır. Yüzeyin daha önceden zımparalanma ve parlatma işlemlerinin yapılması, belirgin bir izin oluşturulabilmesi ve bu izin doğru bir şekilde ölçülebilmesi için gereklidir.



Şekil 4.2. Vickers sertlik izi

Şekil 4.2’de verilen Vickers sertlik izi, yukarıda bahsedilen parametreler ile beraber alınan analizler doğrultusunda Vickers sertlik değeri aşağıdaki denklem (4.1) ile ifade edilir;

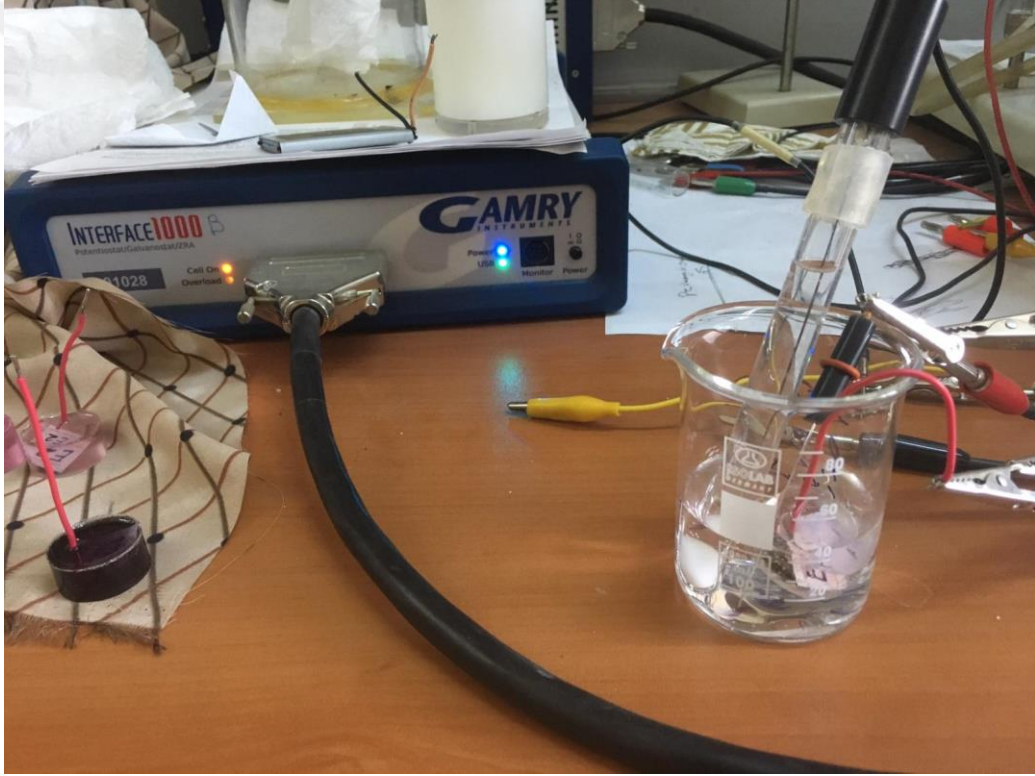
$$HV = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte; F uygulanan yük; (N = kg.f), d ortalama iz çapı; (mm) olarak alınırken; $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ olarak ortalaması alınır. HV_{0.3} gösterimi ise; HV’den sonraki değer “kg-f” cinsinden uygulanan yükü temsil etmektedir. Birimi, “HV: Vickers Hardness” veya “VSD: Vickers sertlik değeri” olarak adlandırılır. Rastgele beş farklı yerden alınarak şekil hatırlamalı alaşımlara bu uç HV_{0.3} uygulanarak, ortalama yaklaşık mikrosertlik analizleri Vickers yöntemi ile elde edildi.

4.5. Biyouyumluluk Testleri

4.5.1. Korozyon Testi

Metallerde oluşan korozyon genelde elektrokimyasal korozyondan kaynaklanmaktadır. Korozyona karşı metal ve alaşımların dirençlerini karşılaştırabilmek için aynı ortama bağlı korozyon hızları taban alınmalıdır. Farklı korozyon hızı belirleme yöntemleri mevcut olmasına rağmen bu çalışmada elektrokimyasal yöntemlerden biri olan potansiyodinamik yöntem kullanılmıştır. Elektrokimyasal Tafel testleri 37 °C’de yapay vücut sıvısında (simulated body fluid=SBF) ve bir Gamry, arayüz 1010B potansiyostat kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi (Şekil 4.3).

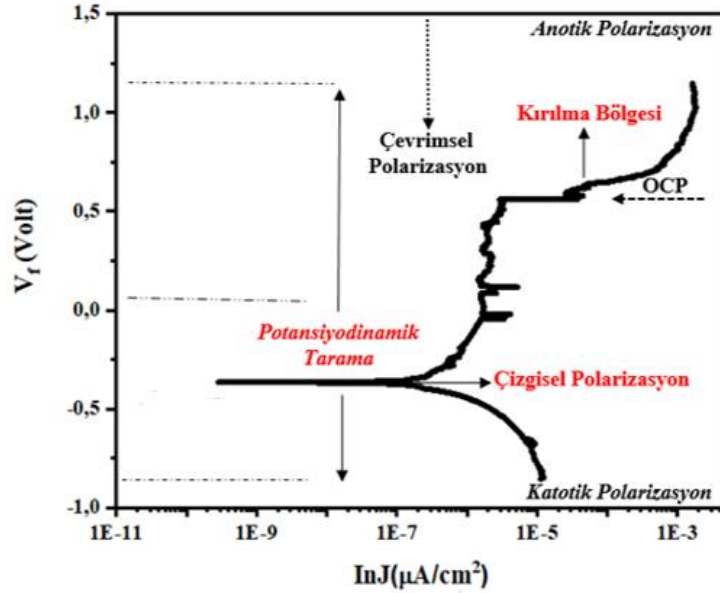


Şekil 4.3. Gamry, arayüz 1010B potansiyostat düzeneği

Korozyon testi için yeterli ve eşit büyüklükte kesilen her bir alaşım parçaları bir yüzeyi lehimlenerek bakalit içine gömülerek uygulandı (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Korozyon testi için bakalit içine gömülü lehimlenmiş alaşımlar



Şekil 4.5. Oda sıcaklığında SBF çözeltisindeki alaşımin temsili Tafel grafiği.

Alaşımlar üzerinde aşındırıcı tanecikler kullanılarak her türlü tozdan ve diğer istenmeyen oksit katmanlarından bu alaşımların yüzeyleri temizlendi. Elektrokimyasal ölçümler, elektrolit olarak yapay vücut sıvısı ve klasik üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirildi. Deneyin ilk aşamasında hazırlanan alaşımlar için kararlı bir açık devre potansiyeli (Open Circuit Potential=OCP) oluşturuldu ve elde edilen bu sistem yapay vücut sıvısına yerleştirildi. Gümüş/Gümüş Klorür (Ag/AgCl) referans elektrot olarak kullanıldı ve Tafel grafiği 0,167Mv/s hızında OCP'den 250 mV daha fazla negatif potansiyel taranarak bulundu. Tarama işlemi ise, 250 mV OCP'ye kadar pozitif yönde devam eder. Bu ölçüm yöntemi ile Gamry Echem Analyst yazılımı ile anotik akım (I_a), katodik akım (I_c), korozyon akımı yoğunluğu (I_{corr}), korozyon potansiyeli

(E_{corr}), korozyon hızı (C_r) ve korozyon direnci (R_p) gibi önemli parametreler elde edildi. Şekil 4.5’de oda sıcaklığında yapay vücut sıvısı içerisinde olan alaşımın temsili olarak çizilmiş Tafel grafiği ve korozyon değişimi ile ilgili parametreleri temsili olarak gösteren bir grafik verilmiştir.

4.5.2. Hücre Kültür Testi

Biyouyumluluk süreci, kullanılan konakçıda (insan ya da hayvan) vücut sıvılarına (kan, tükürük gibi), canlı hücrelere veya doku ve organellere temas halindedir. Kullanılan biyomalzemeler ve uygulandığı alan birbirleri ile uyum içerisinde olmalıdır. Biyo uyumlu olarak kullanılacak herhangi bir materyal canlının vücudunda kullanılacak bölgelere bağlı olarak özellikleri değişir. Genel olarak bir materyalin biyo uygulamalarda kullanılarak istenilen verimin alınabilmesi; kullanılan biyomateryallerin implant veya protezin özelliklerine, sergileyeceği biyouyumluluk davranışına, konakçının sağlık durumuna ve cerrahın yeteneğine bağlıdır [124]. Biyouyumlulukta durağan bir akış yoktur; konakçı, materyal ve materyallerin oluşum fonksiyonları sürekli olarak birbirleri ile etkileşim halindedir. Bu faktörlerden herhangi birinde değişiklik meydana gelirse biyouyumluluk süreci bozulur [139, 147]. Materyallerin, biyouyumluluk testleri istenmeyen aksi durumları ve ya olumlu özelliklerini belirlemede çok önemlidir. Bu testler içinde korozyon önemli bir faktör olmakla birlikte, *in-vitro* çalışmalar içerisinde yer alan hücre kültür testleri etkin yöntemler arasında yer alır. Test edilecek olan malzemelerin karakteristikleri ve temas ettiği canlı dokulara temas yöntemi önemlidir. Hücre kültür testlerinde esas olan, canlı dokulara ait olarak alınan parçaların *in-vitro* çalışma koşullarında yaşamaları ve üremelerini sağlamaktır. Bu kültürler; çeşitli laboratuvar cihazlarında (otoklav, inkübatör, etüv) uygun besi ortamları (Nutrient Broth, Nutrient agar, SBF) içerisinde yaşamı devam ettirilerek kullanılan canlı doku ya da doku gruplarını kapsamaktadır. Hazırlanmış olan besi ortamlarında hücrelerin yaşaması, beslenmesi ve çoğalması için bazı şartların sağlanması gerekmektedir. Besi ortamları ve bakteri örnekleri günlük ya da haftalık kontrol edilmesi gereklidir. Hazır olan besi ortamlarında mikroorganizmaların gelişip çoğalabilmesi için ideal bir ortam (uygun sıcaklık, sterilizasyon, pH, ışık faktörü vb.) oluşturulmalıdır. Bu nedenlerden dolayı kültür ortamında kontaminasyona (yani; canlıya ait doku kültürlerinin mikro plazmalar, bakteriler, mantarlar ya da virüs türleri gibi çeşitli mikroorganizmalar tarafından enfekte edilmesi olayı) sebep olabilecek sterilizasyonlar yapılmalıdır. Kontaminasyon olayı makroskopik veya mikroskopik olarak kültür ortamında gözlemlenebilir. Hazırlanan besi yerlerinde kullanılan tüm gereçler mutlaka her kullanımdan önce sterilizasyon amaçlı alevden geçirilmelidir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Alevden geçirme ile otoklavda sterilizasyon yöntemi

Öncelikle, testi yapılacak materyalin fiziksel özellikleri ve bakterilerle temas yöntemi önemlidir. Kültürde bulunan bakteriler, temas edilen yüzeye bağlı olarak farklılık gösterir. Bu çalışmada patojen bir bakteri türü olan *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) suşu kullanılmıştır. Kullanılan bakteri türü aşağıdaki özelliklere sahiptir. Bu bakteri türü Pseudomonadaceae familyası içerisinde yer almaktadır. Ortamda çoğalabilmeleri için gerekli olan gelişme faktörlerini kendileri sentezleyebilmektedir [176]. Bu bakteri türü bitkilerde, hayvanlarda ve insanlarda ciddi enfeksiyonlara sebep olan Gram(-) yani patojen bir bakteri türüdür. Uzunlukları çok değişik (1.5-3µm) olmasının yanı sıra ikili bazen de kısa zincirler halinde görülmektedir [177]. Fırsatçı bir bakteri olan *Pseudomonas aeruginosa*, hücre dışı polimerik maddelerle biyofilm oluşturma kabiliyeti nedeniyle bazen içme suyu boru hattı sistemlerinde tespit edilir [178]. Bu bakterilerin kültürel özellikleri uygun besi ortamlarında optimum 30-37°C’ de ve düşük alkali ortamlardır. Bu özelliklerinden dolayı daha yaygın çalışma alanlarında tercih edilirler. Ayrıca bu bakteri türünün kolay tespit edilebilmeleri UV lambaları altındaki analizleri ile kolay hale gelmektedir. Bu kısımda; eş atomlu NiTi şekil hatırlamalı alaşımlara Nb elementi katılarak hazırlanan üçlü Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₃ şekil hatırlamalı alaşımı ve farklı oranlarda Ta ile V elementlerinin ilave edilerek yeni formu oluşturulmuş dördü NiTiNbTa ile NiTiNbV BŞHA’ların biyoyumluluk değerlendirilmesinin incelenmesi amaçlanmıştır. Aşağıdaki adımlar kullanılarak test yöntemi gerçekleştirilmiştir.

Alaşımların hazırlanması:

Bu deney için kullanılmak üzere hazırlanmış olan ŞHA numuneleri her biri düzenli ve eş boyutta olmak üzere 2x1x1 mm³ oranlarında kesilerek sterilizasyon işlemlerinden geçirildi ve deneyde kullanılabilir hale getirildi. Uygun boyutlarda kesilerek hazırlanmış alaşım numuneleri ve hazırlanan SBF (20 ml) erlen içerisine koyuldu.

SBF (yapay vücut sıvısı) Hazırlanması:

Bu deneyde hazırlanan alaşımların temas halinde bulunmuş olduğu yapay vücut sıvısı hazırlamak için; 1000 ml'lik bir behere 700 ml distile (mineral katkı içermeyen saf su) su döküldü. Daha sonra bu su manyetik bir karıştırıcı ile karıştırıldı ve 309,5±1,5 K'ye (36,5±1,5 °C) kadar ısıtıldı. 1000 ml SBF hazırlamak için kullanılan reaktiflerin sırası, miktarı ve formülleri Tablo 4.3'de verildi.

Tablo 4.3. 1000 mL SBF hazırlamak için kullanılan reaktiflerin sırası, miktarı ve formül ağırlığı

Sıralama	Reaktif	Miktar	Formül ağırlığı
1	NaCl	8.035 gr	58.44
2	NaHCO ₃	0.355 gr	84.01
3	KCl	0.225 gr	74.55
4	K ₂ HPO ₄	0.176 gr	174.18
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0.311 gr	203.30
6	HCl	39 mL	-
7	CaCl ₂ .2H ₂ O	0.382 gr	147.01
8	Na ₂ SO ₄	0.072 gr	142.04
9	Tris	6.118 gr	121.14
10	1,0 M HCl	0.5 mL	-

1'den 8'e kadar olan reaktifler belirlenen sıcaklıkta (36,5±1,5 °C) damıtılmış suya eklendi. Kullanılan her malzemenin birbiri içinde çözünmesi gerçekleştirildi. Çözeltinin pH değeri 2,0±1,0 olarak tespit edildi. Sonuç olarak, sıcaklık ve pH değerleri sırasıyla 309,5±0,5 K ve 7.30±0.05'te sabit kaldığında hazırlanan çözeltiye Tris ilave edildi. Çözeltiye hidroklorik asit (HCl) damlaları eklenerek pH değeri vücut dengelerine uyumlu olarak 7.30±0.05'te sabitlendi. Yapay olarak laboratuvar ortamında hazırlanmış olan bu solüsyon saklama koşulları gereği buzdolabında tutularak, *in-vitro* çalışmalarda kullanıldı. Bu çalışmada hazırlanan SBF hem korozyon testi hem de hücre kültür testinde kullanılmıştır.

Katı besi ortamının hazırlanması:

Toplam hacim 200 ml olacak şekilde Nutrient agar besiyeri hazırlandı ve otoklava (121 °C ve 1.5 saat bekleme süresi) koyuldu. Petrilere steril olmaları amacıyla pastör fırınına (180 °C ve 60 dk bekleme süresi) koyuldu. Sterilizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra, hazırlanan her bir besi yeri alevin yanında sıcak bir şekilde petrilere aktarıldı. Tekrar üzerleri alevden (sterilizasyona amacı) geçirilerek katılaştırmaları tamamlandıktan sonra 4 °C buzdolabında saklandı.

In-vitro kültür testlerinde, bu mikroorganizmaların yaşatılması için açık ya da kapalı sistem inkübatörleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada kapalı inkübatör sistemi tercih edilmiştir ve patojen bir bakteri olan *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) suşu kullanılmıştır. Öncelikle; katıdan sıvı yöntemi kullanılarak *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853)'nın ekimi yapıldı. Üreyen bakteri ekimlerinden 100µl alınarak yapay vücut sıvısı içerisine koyularak 24 saat, 37 °C'de gece boyu (O/N) üretilmiştir. Kontrol (sadece yapay vücut sıvısı) ile yapay vücut sıvısı içerisinde üreyen bakteri hücre yoğunluğu; her bir ölçüm için SHIMADZU markalı spektrofotometre (OD₆₀₀) kullanılarak belirlendi. Diğer aşamada ise; katı besi yeri içeren (Nutrient Broth agar) petri kaplarına, sıvı kültüründen (*Pseudomonas aeruginosa* içeren SBF) her bir ölçüm için yayma yöntemi ile bakteri ekimi gerçekleştirildi ve etüvde (37 °C ve statik ortam) 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda, CAMAG marka ultraviyole (UV) lambası ile üreyen bakteri kolonileri gözlemlendi.

5. BULGULAR

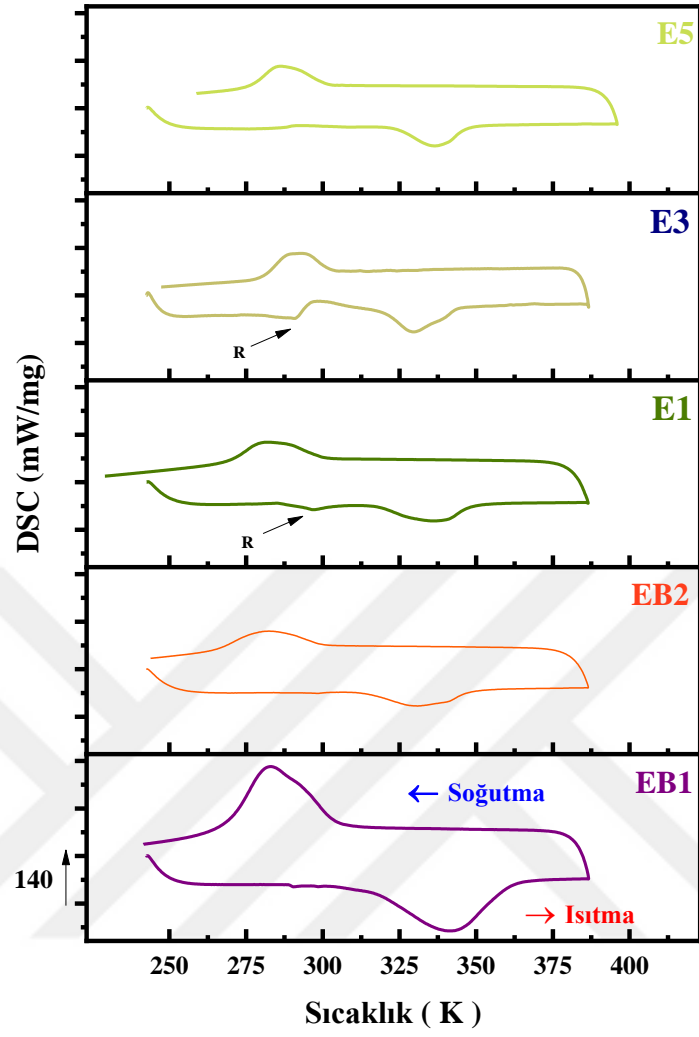
Bu çalışmada eş atomlu NiTi bazlı ŞHA'a, Nb elementi katkılanarak hazırlanan Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₃ üçlü alaşım, bu alaşıma farklı oranlarda (at. %1, 3, 5) Ta elementi ilave edilerek oluşturulan dördümlü NiTiNbTa alaşımları ve (at. %1, 2, 5) V elementi ilave edilerek oluşturulan dördümlü NiTiNbV alaşımlarının hazırlanması ve üretimi, her bir alaşımın termodinamik parametrelerinin tespiti için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı ile ölçümlerinin alınması, alaşımların kristal yapı analizleri için X-ışınları kırınımının (XRD) analizi, alaşımların yüzey morfolojileri ve kimyasal yapı tayini için SEM/EDX analizleri, mikrosertlik ölçüm sonuçları için Vickers test yöntemi ile mikrosertlik ölçümü ve her alaşımın biyoyoumluluk özelliklerini araştırmak için korozyon testi ve hücre kültür testi yapıldı. Yapılan analizler sonucu elde edilen değerlendirmeler ve sonuçlar, bulgular kısmında açıklanmıştır.

5.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümlerinin Sonuçları

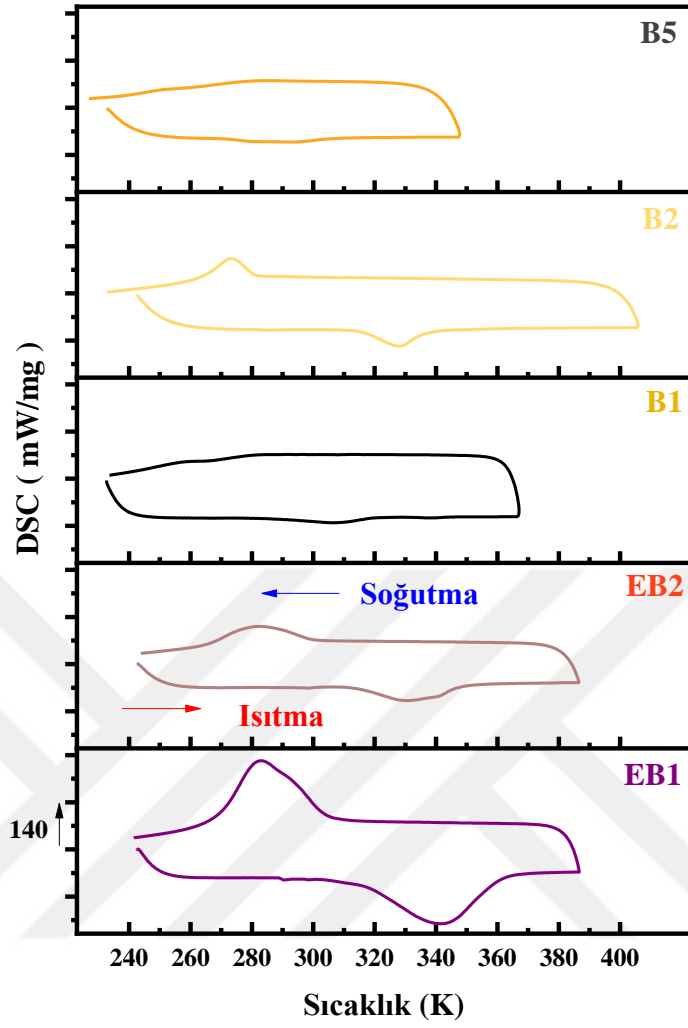
Ti₅₀Ni₅₀ (EB1), Ti₅₀Ni₂₇Nb₂₃ (EB2), Ti₅₀Ni₂₇Nb₂₂Ta₁ (E1), Ti₅₀Ni₂₇Nb₂₀Ta₃ (E3) ve Ti₅₀Ni₂₇Nb₁₈Ta₅ (E5) ŞHA'ların 10 °C/dk ısıtma-soğutma hızıyla alınan DSC grafikleri Şekil 5.1'de verilmektedir. Elde edilen termodinamik parametreler Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de verildi. Ölçümler tamamlanmış olan termal bir döngü içinde gerçekleştirilmiştir. Isıtma işlemi sırasında grafikte gözlenen endotermik pik, martensit (M) fazdan austenit (A) faza geçişi temsil etmektedir (B19'→B2). Soğutma işlemi sırasında gözlemlenen ekzotermik pik ise, austenit (A) fazdan martensit (M) faza geçişi temsil etmektedir (B2→B19'). Bu difüzyonsuz faz dönüşümleri, farklı kristal yapıya sahip iki faz arasında meydana gelmiştir. Austenit fazın kübik kristal yapıya B2 fazına, martensit fazın ise monoklinik kristal yapıya sahip B19' fazına sahip olduğu bilinir [35]. Alaşımların faz dönüşüm sıcaklıklarını temsil eden, austenit başlangıç sıcaklığı (A_s), austenit bitiş sıcaklığı (A_f), martensit başlangıç sıcaklığı (M_s) ve martensit bitiş sıcaklığının (M_f) her alaşım için Phyris software cihazı ile belirlendi. EB1 (Ni-%50Ti) numunesinin dönüşüm sıcaklıkları $A_s = 43.8$ °C, $A_f=87.4$ °C, $M_s=32.0$ °C, $M_f=-4.2$ °C olarak belirlendi. M.A.R. Medeiros ve diğerlerinin yapmış olduğu bir çalışmada; eş atomlu NiTi şekil hatırlamalı alaşımın 10 °C/dk da alınmış olan DSC ölçüm sonuçları, yapılan çalışmadaki elde edilen verilere yakın olduğu görülmektedir [179, 180]. NiTi numunesine %23 oranında niyobyum (Nb) elementi katkılı olduğu zaman elde edilen NiTiNb alaşımının dönüşüm sıcaklıkları $A_s=41.3$ °C, $A_f=75.0$ °C, $M_s=25.6$ °C, $M_f=-7.7$ °C olarak değişti. Bu sonuçlar göstermektedir ki; Nb elementi eklenmesiyle NiTi ŞHA'ların dönüşüm sıcaklıklarını azaltmıştır. F.Dagdelen ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada NiTi-%23Nb elementinin faz dönüşüm sıcaklıklarını benzer şekilde $A_s=37,0$ °C, $A_f=78,0$ °C, $M_s=29,0$ °C, $M_f=-9,0$ °C olarak bulunmuştur [35]. Verilen grafik ve tablodan elde edilen sonuçla Nb elementinin

alaşıma dâhil edilmesi ile faz dönüşüm sıcaklıklarının azaldığını, bunlara ilave olarak austenit fazdan martensit faza geçişte meydana gelen entalpi değişiminin arttığı belirlendi. EB1 ve EB2 alaşımlarında R- fazı net olarak görülmesi de tantalyum (Ta) elementi ilavesiyle ile DSC analizi grafiğinde ek pikler R-fazını temsil etmektedir. Ayrıca Ta elementinin artmasıyla R fazının dönüşüm sıcaklıklarının önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Literatürde NiTi alaşımlarında, R fazı dönüşümlerinin oluşmasının alaşımların kompozisyonlarına, mekanik ya da termal davranış gibi birçok nedene bağlı olduğu bilinmektedir [181-183]. Alaşımda, Nb elementinin azalması, Ta elementi oranının artması ile alaşımların dönüşüm sıcaklıkları artmıştır (Şekil 5.3)

Şekil 5.2’de NiTiNb şekil hatırlamalı alaşımına farklı oranlarda V elementi katkılanarak hazırlanmış olan dördü NiTiNbV şekil hatırlamalı alaşımların 10 °C/dk ısıtma-soğutma hızıyla alınan DSC grafikleri verilmiştir. Elde edilen dönüşüm sıcaklıkları Tablo 5.1’de verildi. Elde edilen dönüşüm sıcaklıkları değerlendirilirse; Nb elementinin azalması, Vanadyum (V) elementinin oranının artması ile alaşımların dönüşüm sıcaklıklarında azalma görülmektedir [26]. Bu azalma Şekil 5.4’de daha açık görülmektedir. Genel olarak vanadyum elementinin ilavesi, Tantalyum elementi ilavesine göre gerçekleşen faz dönüşüm sıcaklık değerlerini daha çok düşürmüştür. İkili NiTi ve üçlü NiTiNb, NiTiNbV alaşımlarında R fazına rastlanmamıştır. Fakat üretilen NiTiNbTa alaşımlarında ısıtma esnasında R fazı tespit edilmiştir. Genel olarak Ta ve V eklenen numunelerin dönüşüm sıcaklıkları karşılaştırılırsa V eklenen NiTiNb alaşımların dönüşüm sıcaklıkları Ta elementi eklenen diğer alaşım numunelerine eklenenlere göre daha düşüktür.



Şekil 5.1. EB1, EB2, E1, E3 ve E5 numunelerinin 10 °C/dk ısıtma-soğutma hızıyla alınan DSC grafikleri



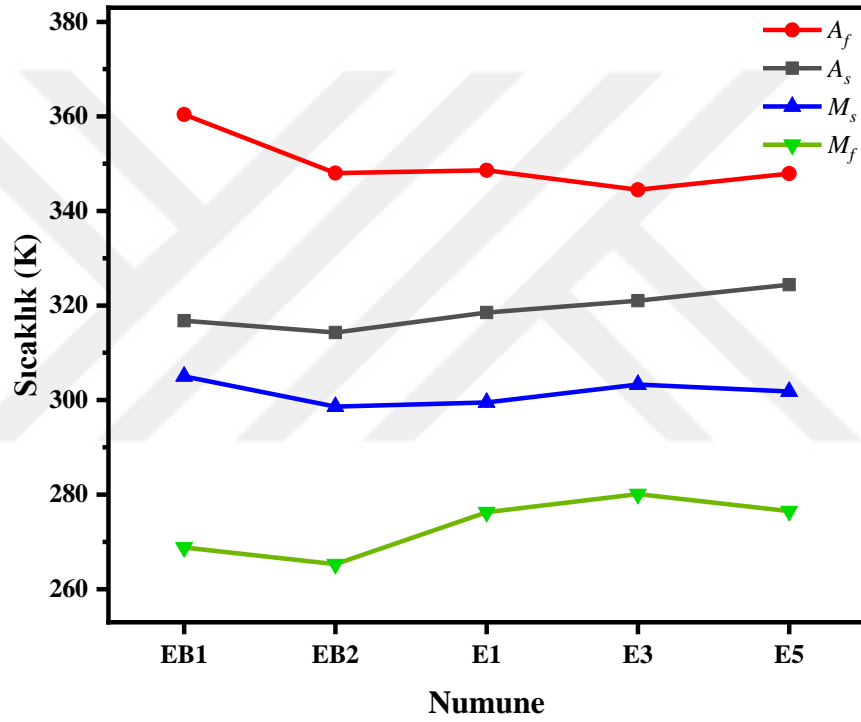
Şekil 5.2. EB1, EB2, B1, B2 ve B5 numunelerinin 10 °C/dk ısıtma-soğutma hızıyla alınan DSC grafikleri

Tablo 5.1. Alaşımların faz dönüşüm sıcaklıkları ve entalpi değerleri

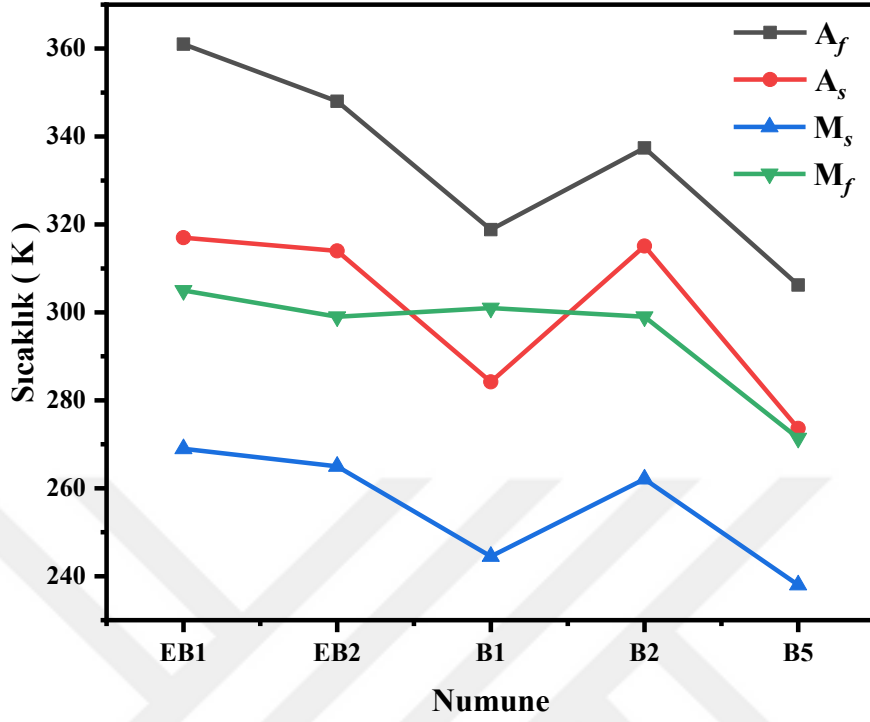
Numune	R_s (K)	R_f (K)	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)	$\Delta H^{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta H^{A \rightarrow M}$ (J/g)
EB1	-	-	317	361	305	269	25.0	-32.8
EB2	-	-	314	348	299	265	6.30	-8.54
E1	286	303	319	349	300	276	6.07	-8.73
E3	279	296	321	345	303	280	5.90	-6.75
E5	278	291	325	348	302	277	5.48	-6.28
B1	-	-	284.2	318.8	301	244.5	1.73	-0.68
B2	-	-	315.1	337.4	299	262.1	4.12	-7.79
B5	-	-	273.6	306.2	271.4	238	1.53	-0.16

Tablo 5.2. Alaşımların denge sıcaklıkları (T_o), entropileri (ΔS), elastik enerji değeri (G_E) ve Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG)

Numune	T_o (K)	$\Delta S^{M \rightarrow A}$ (J/kg.K)	$\Delta S^{A \rightarrow M}$ (J/kg.K)	G_E (J/kg)	ΔG (J/kg)
EB1	333	75.1	98.5	2703.6	2102.1
EB2	323.5	19.5	26.4	663	477.1
E1	324.5	18.7	26.9	448.8	458.3
E3	324	18.2	20.8	418.6	382.4
E5	325	16.8	19.3	420	387.8
B1	309.9	5.6	2.2	124	49.7
B2	318.2	12.9	24.5	903.4	248.6
B5	288.8	5.3	0.6	18.5	92.2



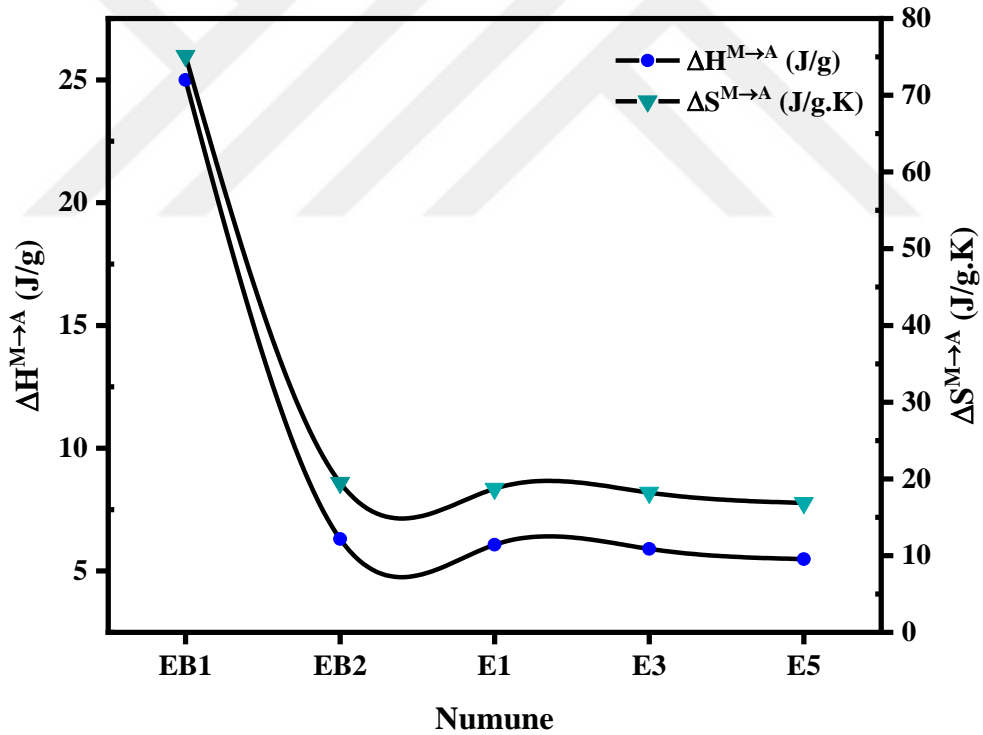
Şekil 5.3. NiTi ve TiNiNb-Ta dörütlü alaşım numunelerinin faz dönüşüm sıcaklıkları



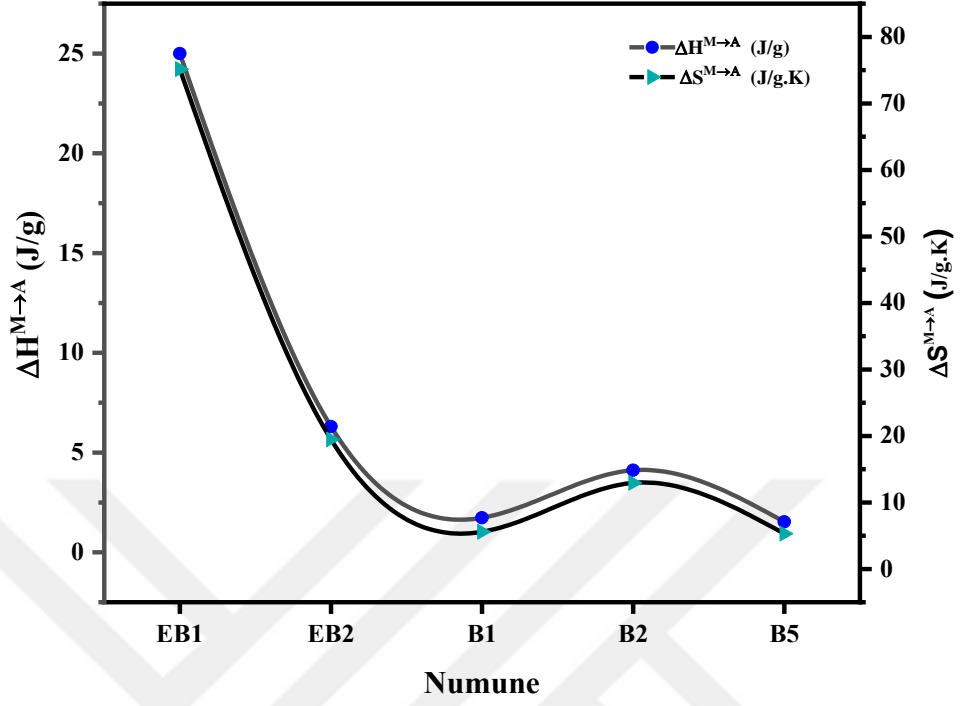
Şekil 5.4. NiTi ve TiNiNb-V dörütlü alaşım numunelerinin faz dönüşüm sıcaklıkları

Alaşımın termal karakteristiklerini belirleyen DSC analiz ölçümleri yardımı ile elde edilen diğer fiziksel nicelikler hesaplandı. Bu termal parametreler; entalpi (ΔH), entropi değerleri ($\Delta S^{M \rightarrow A}$ ve $\Delta S^{A \rightarrow M}$), Gibbs serbest enerji değeri (ΔG), elastik enerji değeri (G_E) ve denge sıcaklık değeri (T_o)'dir. Bu değerler, her alaşım için hesaplandıktan sonra Tablo 5.2'de verilmiştir. Bu parametreler arasında yer alan entalpi kavramı; malzemelerin faz değişimleri için alınan veya verilen enerjilerin toplamıdır. Numunelerin faz dönüşümleri sırasında değişen sıcaklık değerlerine bağlı olarak ölçülen entalpi (ΔH) değerleri belirlendi. Şekil 5.5'de NiTiNbTa şekil hatırlamalı alaşımlarının austenit fazdan martensit faza geçişteki entalpi değişim grafiği verilmiştir. Buradan sonuçla Ta elementinin artması bu iki faz sistemi arasındaki entalpi değerini etkilemektedir. Bu alaşımların martensit fazdan austenit faza geçişlerindeki entalpi ($\Delta H^{M \rightarrow A}$) ve tersinir faz geçişinde ($\Delta H^{A \rightarrow M}$) değerlerinin azaldığı bulundu. Entropi, termodinamik bir süreç boyunca değişebilen başka bir fiziksel parametredir. Entropi, denklem (4.7) yardımı ile hesaplanabilir. Bazı durumlarda entropi değerinin değişimi şekil hatırlamalı alaşımların dönüşümlerine bağlıdır. Yani; bir şekil hatırlamalı alaşımda faz süreci bu değişimlerle orantılıdır. NiTi, NiTiNb ve Ta elementi eklenmiş olan dörütlü NiTiNbTa alaşımlarının martensit fazdan austenit faza geçişte entropi değişiminin grafiği Şekil 5.5'de görülmektedir. Eşit atomik orana sahip NiTi alaşımının en yüksek entropi değerine sahip olduğu belirlendi. NiTiNb ve farklı oranlarda Ta elementi ilave

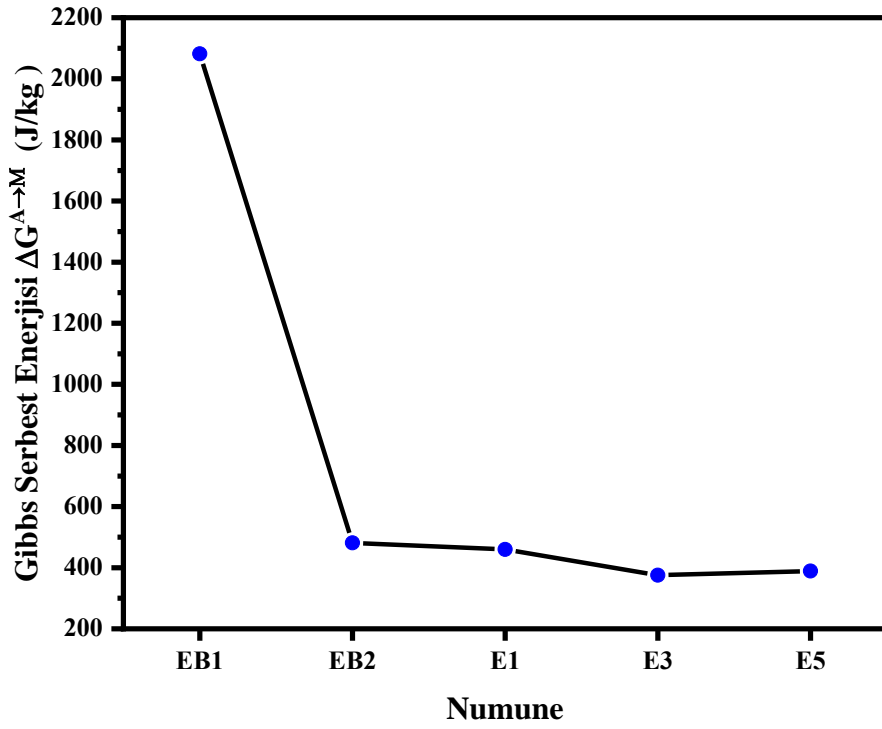
edilerek hazırlanmış olan dörtlü ŞHA'ların entropi değerlerinin birbirlerine yakın olduğu tespit edildi. Öte yandan, NiTiNb alaşımlarına V elementi ilave edilerek hazırlanmış olan dörtlü NiTiNbV alaşımlarının entalpi ve entropi değişimlerini gösteren grafik Şekil 5.6'da verildi. V elementi eklenen alaşımların entalpi ve entropi değerlerinin eşit atomlu NiTi alaşım değerine göre çok düşük olduğu belirlendi. Eğer Ta ve V elementi eklenen NiTiNb alaşımlarını kendi aralarında karşılaştırsak; Ta elementi eklenen alaşımların hem entalpi hem de entropi değerlerinin büyük olduğu görüldü. NiTiNb-2V alaşımının diğer alaşımlara göre daha fazla entalpi ve entropi değişimine sahip olduğu, bu nedenle bu alaşımın %2 oranında atomik ağırlıkça Vanadyum elementi içerdiği ve diğer alaşımlara göre daha kararlı olduğu söylenebilir. Literatürde mevcut olan $Ni_{30-x}Ti_{50}Nb_{20+x}$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$ % at.) şekil hatırlamalı alaşımlarda Nb elementinin artması sebebi ile ileri ve geri faz dönüşüm süreçleri için entalpi değişiminin azaldığı bildirilmektedir [170]. Bu nedenden dolayı hem Nb elementinin hem de V elementinin katkılanması ile beraber TiNi bazlı şekil hatırlamalı alaşımların kararsızlığını azalttığı sonucuna varılabilir.



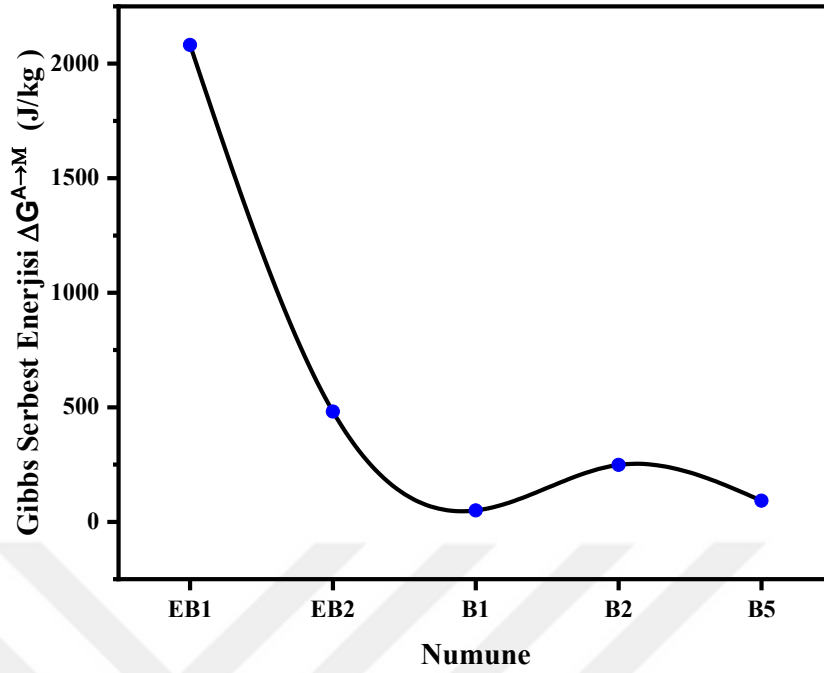
Şekil 5.5. TiNi, TiNiNb ve farklı atomik oranlarda TiNiNbTa dörtlü alaşım numunelerinin entalpi ve entropi değişimi



Şekil 5.6. TiNi,TiNiNb ve farklı atomik oranlarda TiNiNbV dördlü alaşım numunelerinin entalpi ve entropi değişimi



Şekil 5.7. TiNi, TiNiNb ve farklı oranlarda TiNiNbTa dördlü alaşım numunelerinin Gibbs Serbest Enerjisi değişimi

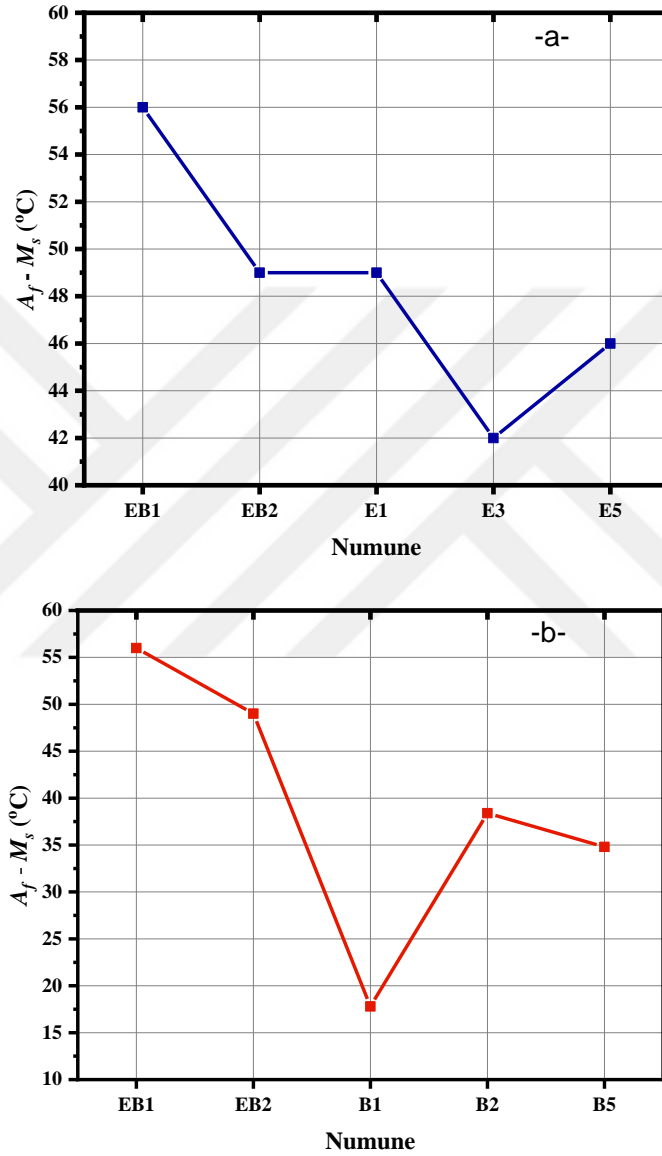


Şekil 5.8. TiNi, TiNiNb ve farklı oranlarda TiNiNb-V dörütlü alaşım numunelerinin Gibbs Serbest Enerjisi değışimi

Hazırlanan alaşımların DSC ölçüm sonuçları kullanılarak hesaplanan diğör önemli bir parametresi ise gibbs serbest enerji (ΔG) değeriştir. Gibbs serbest enerjisi değeriştirin sıcaklıkla değıştiğı bilinmektedir, bu durum da termodinamik bir işlemin nasıl gerçekteşbildiğini açıklamaktadır. Martensitik faz dönüşümü boyunca bir şekil hatırlamalı alaşımın Gibbs serbest enerjisi; alaşımın kimyasal, mekanik, termal veya manyetik özelliklerinin değıştirilmesinin bir kombinasyonu olabilir [184]. Alaşımların gibbs serbest enerji değeriştirleri denklem (4.8) yardımı ile hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.2’de verildi. Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’e göre; alaşıma ilave edilen Ta ve V elementlerinin oranlarının artması ile beraber hesaplanan gibbs serbest enerji değeriştirlerinde azalma tespit edilmiştir [26]. Eş atomlu NiTi maksimum sıcaklık değeriştirine ve gibbs serbest enerjisine sahiptir. Öte yandan, faz dönüşümü ile ilgili kimyasal enerji dikkate alınabilecek önemli parametreler arasındadır. Genel olarak Ta elementi eklenen alaşımların gibbs serbest enerjileri, V elementi eklenen alaşımlara kıyasla daha yüksek enerji değeriştirinde olduğu belirlenmiştir. Bu alaşımlardan NiTiNb-2V alaşımının Gibbs serbest enerjisi yüksek bulunmuştur.

Martensitik faz dönüşümleri boyunca martensit varyantlarda depolanan alaşımların elastik enerji değeriştirleri, denklem (4.9) yardımı ile hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.2’de verildi. Bu değeriştirler karşılaştırılırsa diğör termodinamik parametreler gibi NiTi alaşımının diğör alaşımlara göre yüksek değeriştirine sahip olduğu bulunmuştur. V elementi eklenen alaşımların, Ta elementi eklenen alaşımlara göre daha düşük elastik değeriştirlerinde olduğu belirlendi. Alaşımlardan elde edilen DSC analizleri sonucunda faz dönüşümleri sırasında ki termodinamik denge sıcaklık

değerleri T_0 ; denklem (4.6) kullanılarak belirlendi ve sonuçlar Tablo 5.2’de listelendi. Eşit atomlu NiTi alaşımında 333 K olarak bulunan bu değer, NiTiNb alaşımlarına katılan V elementi ilavesi ile hazırlanan alaşımlardansa, Ta elementi ile katılan diğer dördü alaşımlara göre daha düşük sonuçta olduğu hesaplandı (288.8 K).



Şekil 5.9. Alaşımların dönüşüm histeresizliklerinin karşılaştırılması (a-b)

Şekil hatırlamalı alaşımlarda önemli termodinamik parametrelerden bir diğeri ise dönüşüm histeresizidir. Faz dönüşüm histeresizlikleri aşağıdaki üç farklı yöntemle hesaplanmaktadır.

- 1- Austenit fazın bitiş sıcaklığı ile martensit fazın başlangıç sıcaklıkları fark $H=A_f-M_s$ [185]
- 2- Austenit fazın pik maksimum sıcaklığı ile martensite fazın pik maksimumu arasındaki farktan $H=A_{max}-M_{max}$ [25].

- 3- Austenit başlama sıcaklığı ile bitiş sıcaklıklarının toplamı ile martensit başlama ve bitiş sıcaklığının toplamları farkının yarısı $H=(A_s+A_f-(M_s+M_f))/2$ [186, 187].

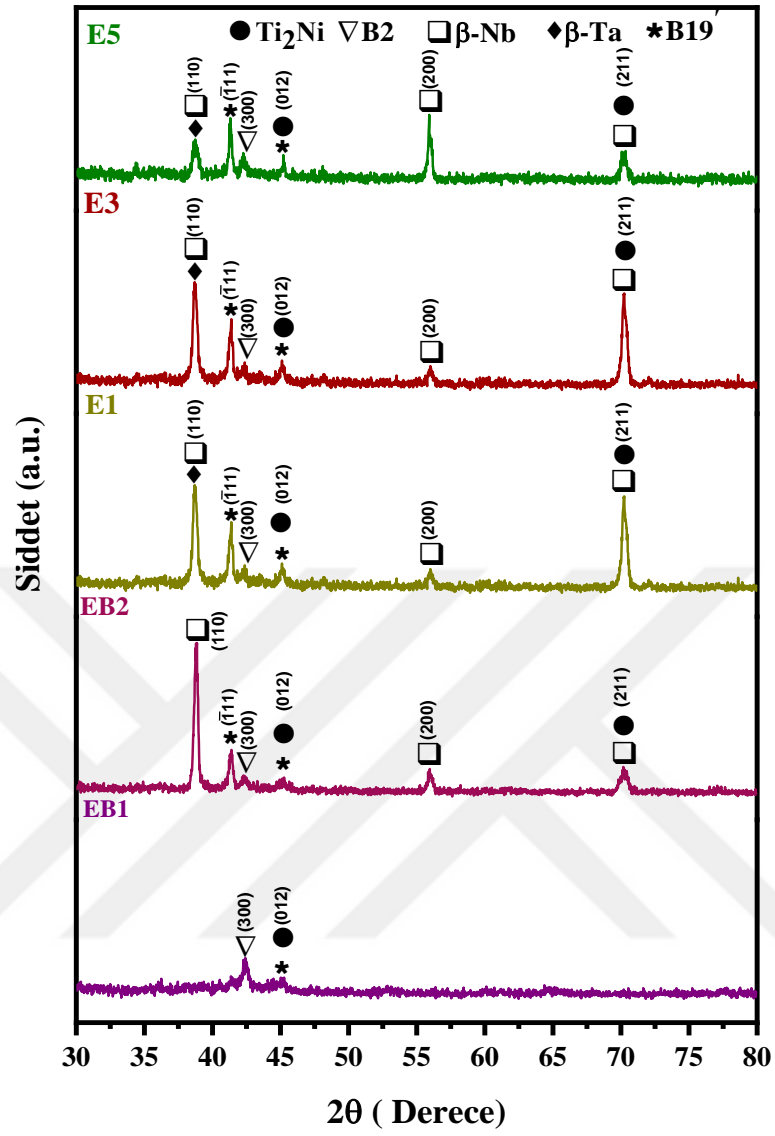
Tez çalışmamızda $H=A_f-M_s$ farkı kullanılarak hesaplandı. Yapılan hesaplamalar sonucunda alaşımların dönüşüm histeresizliklerini karşılaştırılarak Şekil 5.9’ da verildi. Şekil 5.9 a-b. incelenirse ikili NiTi alaşımına katılan Nb elementi ve hazırlanan dörtlü NiTiNbTa ve NiTiNbV alaşımlarında Nb oranı azaldıkça histeresizlik değerlerinin azaldığı görüldü. Yapılan çalışmada dentritik yapıda β -Nb oranının artmasıyla NiTi bazlı alaşımlarda histeresizlik arttığı belirlenmiştir [180, 188]. Literatürde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen martensitik dönüşümlerde histeresizlik, alaşımın kompozisyonu ile yakından ilgili olduğu bilinmektedir [189].

5.2. Kristal Yapı Analizi Sonuçları

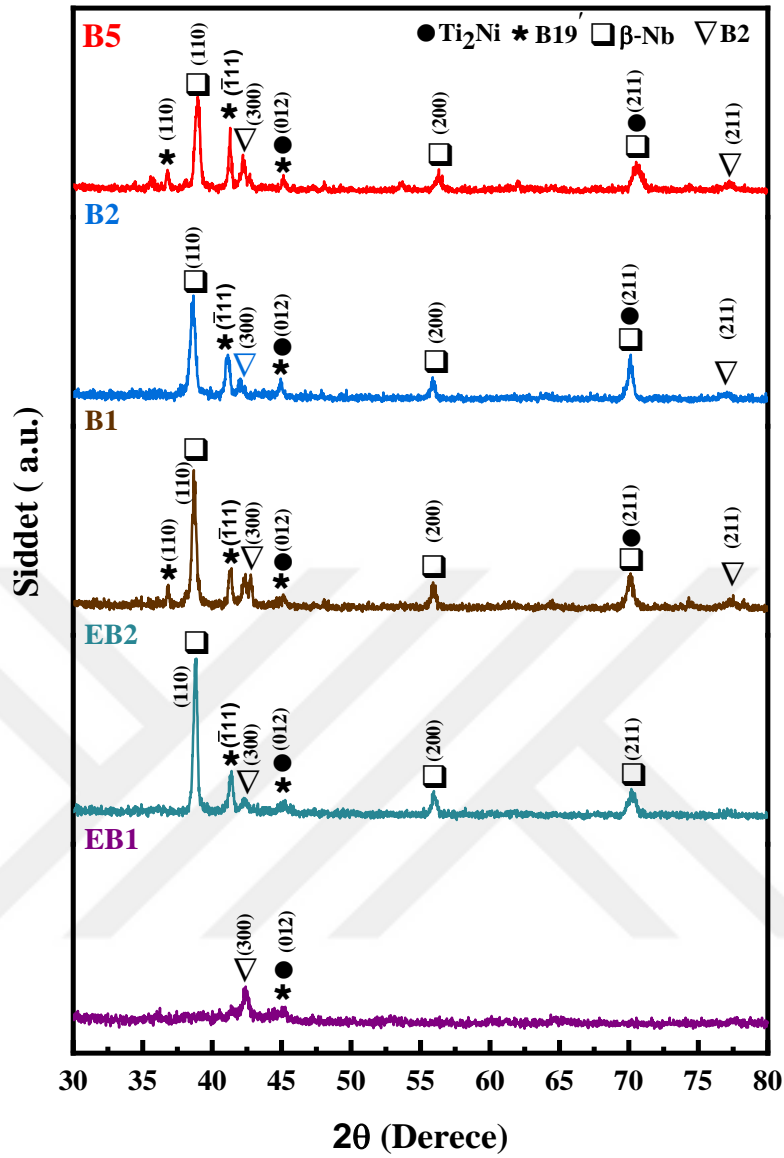
Hazırlanan alaşımların metalografik gözlemlerinin yapılabilmesi için aşağıdaki başlıklar altında elde edilen sonuçlar açıklanacaktır.

5.2.1. X Işınları Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

Eş atomik Ni₅₀Ti₅₀, NiTiNb, alaşımı ve farklı atomik kompozisyona sahip dörtlü NiTiNb-X (X=Ta ve V) şekil hatırlamalı alaşım sistemlerinin kristalografik özellikleri $2\theta=10-80^\circ$ aralığında XRD desenlerinin alınmasıyla incelenmiştir. Şekil 5.10’da sırasıyla EB1, EB2, NiTiNb-Ta (E1, E3, E5) alaşım numunelerinin oda sıcaklığındaki XRD desenleri verildi. Alaşımların XRD desenlerindeki pikler ve yansıma düzlemleri literatürde mevcut fazlara uyumlu olarak bulundu ve Tablo 5.3’de verildi [35, 37, 170, 190, 191]. EB1 alaşımı sadece austenit faz (B2) ve martensit (B19’) fazlarını temsil eden pikleri yansıtmaktadır ve sırasıyla yansıma düzlemleri (300) ve (012) olarak belirlendi. Alaşıma %23 oranında Niyobyum ilavesi ile elde edilen NiTiNb alaşımının (EB2) XRD pikleri incelendiğinde B2 ve B19’ piklerinin yanı sıra Nb elementi içeren alaşımlar gözlenen β -Nb fazının piklerine rastlanmıştır. β -Nb fazı genellikle alaşımın dentritik kollarına dağılır ve Nb zengin faz olarak anlamlandırılır [191]. E1, E3 ve E5 alaşımlarına sırasıyla %1, %3, %5 oranında Ta elementi ilave edilmiştir. Bu alaşımların XRD pikleri incelendiğinde EB2 numunesinde olduğu gibi austenit, martensit ve β -Nb fazlarının piklerine rastlanmıştır [180]. Fakat en belirgin farklılık β -Nb fazının piklerinin şiddetleri azalmıştır. Bu şöyle açıklanabilir: Ta elementi alaşımları matris faz ve dentrit kollarına dağılır. Ta elementi X-ışını algılaması düşük bir elementtir. Bu nedenle β -Nb piklerinin şiddetinin azalmasına neden olmaktadır. Bunlara ek olarak Ta elementi ilave edilmiş NiTi alaşımlarında $2\theta=38^\circ$ ’de gözlenen pik β -Ta fazı olarak adlandırılır [37, 192].



Şekil 5.10. EB1, EB2, E1, E3 ve E5 numunelerinin XRD desenleri

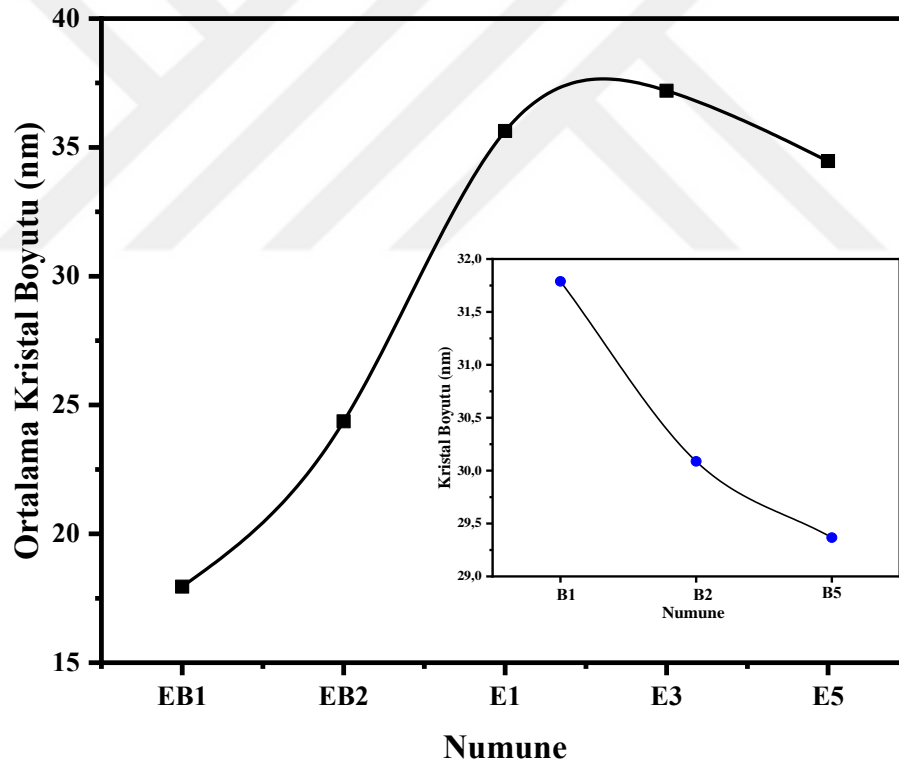


Şekil 5.11. EB1, EB2, B1, B2 ve B5 numunelerinin XRD desenleri.

Şekil 5.11 oda sıcaklığında B1,B2, B5 ve EB1, EB2 şekil hatırlamalı alaşımlar için elde edilen XRD desenlerini göstermektedir. EB1 ve EB2 numuneleri V elementi eklenmiş numunelerle karşılaştırmak amacıyla tekrar verilmiştir. B1, B2, B5 alaşımlarında gözlenen pikler ve yansıma düzlemleri aynı olmakla beraber bu pik ve yansımalara ekstra Ti₂Ni fazı ve Ti, Nb fazları tespit edilmiştir. Vanadyum elementi eklenmesiyle β-Nb fazına ait piklerin şiddetlerinin değişmediği dikkat çekicidir. Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’den belirlenen fazlar ve yansıma düzlemleri Tablo 5.3’ de verildi. Elde edilen XRD pikleri, literatürde mevcut olan faz ve yansımalara uyumlu olarak tespit edildi [26, 170, 193].

Tablo 5.3. Alaşımlara ait pikler ve yansıma düzlemleri

Fazlar	Yansıma düzlemleri	EB1 2 θ	EB2 2 θ	E1 2 θ	E3 2 θ	E5 2 θ	B1 2 θ	B2 2 θ	B5 2 θ
β -Ta	(110)	-	-	38.79	38.78	38.78	-	-	-
β -Nb	(110)	-	38.79	38.79	38.78	38.78	38.71	38.51	38.92
	(211)	-	70.21	70.22	70.20	70.21	70.10	70.20	70.61
B1 β (martensit)	(111)	-	41.36	41.37	41.32	41.37	41.33	41.23	41.22
	(012)	45.02	45.04	45.10	45.20	45.20	45.15	44.92	45.21
	(110)	-	-	-	-	-	36.72	-	36.81
B2(austenit)	(300)	42.40	42.35	42.40	42.40	42.34	42.40	42.19	42.28
	(211)	-	70.21	70.20	70.20	70.21	77.11	77.16	77.32
Ti ₂ Ni	(012)	45.02	45.04	45.10	45.20	45.20	45.13	44.87	45.31
	(211)	-	70.21	70.22	70.20	70.21	70.11	70.19	70.56



Şekil 5.12. NiTiNbTa ve NiTiNbV Şekil hatırlamalı alaşımların Sherier Denklemi ile hesaplanan ortalama kristal tane boyutunun karşılaştırılması

Tablo 5.4. Alaşımların ortalama kristalit tane boyutu

Alaşımlar	Ortalama kristalit tane boyutu (nm)
EB1	17.8
EB2	24.4
E1	35.6
E3	37.2
E5	34.5
B1	32.0
B2	30.1
B5	29.4

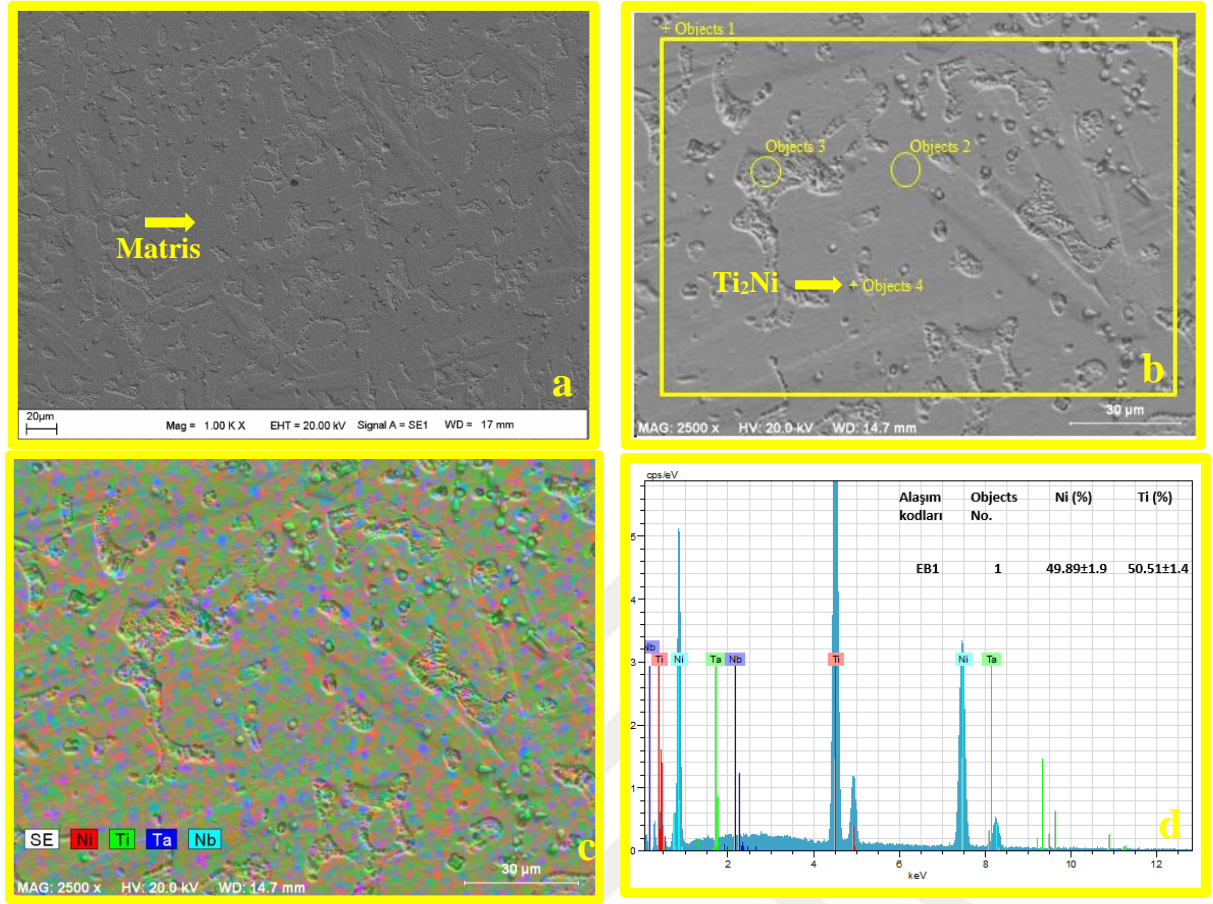
Şekil hatırlamalı alaşımların ortalama nano kristalitinin (D) tane boyutu, XRD desenleri kullanılarak hesaplanabilir. Alaşımların mekanik özellikleri hakkında bilgi edinilmesini sağlayacak olan bu analiz Scherrer denklemi ile tanımlanır [110] :

$$D = K \cdot \lambda / (B \cdot \cos \theta) \quad (5.1)$$

Dört parametreye dayanan bu denklemde; yarı maksimumda tam genişlik (B), Scherrer sabiti ($K=0,9$) [180], ölçüm için kullanılan X-ışını dalga boyu (λ , $\text{CuK}\alpha=1.5406 \text{ \AA}$) ve Radyan cinsinden açı (θ) gibi bazı modellemeler ile HighScore Plus Software programı kullanılarak kristalit tane boyutu hesaplanmıştır. Şekil 5.12 alaşımların hesaplanan kristalit tane boyutunun karşılaştırılmasını göstermektedir. Tablo 5.4 ise alaşımların hesaplanan ortalama kristalit tane boyutlarını vermektedir. Bu tablo incelendiği zaman; Nb ve Ta elementlerinin kristalit tane boyutlarını arttırdığı; V elementinin ise kristalit tane boyutunu azalttığı tespit edilmiştir. B serisi alaşımların kristalit tane boyutu yaklaşık olarak 30 nm bulunduğu için, bu alaşımların SEM görüntülerinde kristalitler gözlenmemektedir.

5.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/EDX) Analizi Sonuçları

Farklı elektron konsantrasyonlarına sahip olan ŞHA'ların metalografik gözlemleri ve kimyasal analizleri, SEM-EDX ölçüm cihazı ile numune yüzeyinde belirlenen noktalarda ve tüm yüzeyler için yapıldı. Elde edilen sonuçlar detaylı olarak bu bölümde açıklandı. Ayrıca her alaşıma ait haritalanmış SEM görüntüleri verildi.



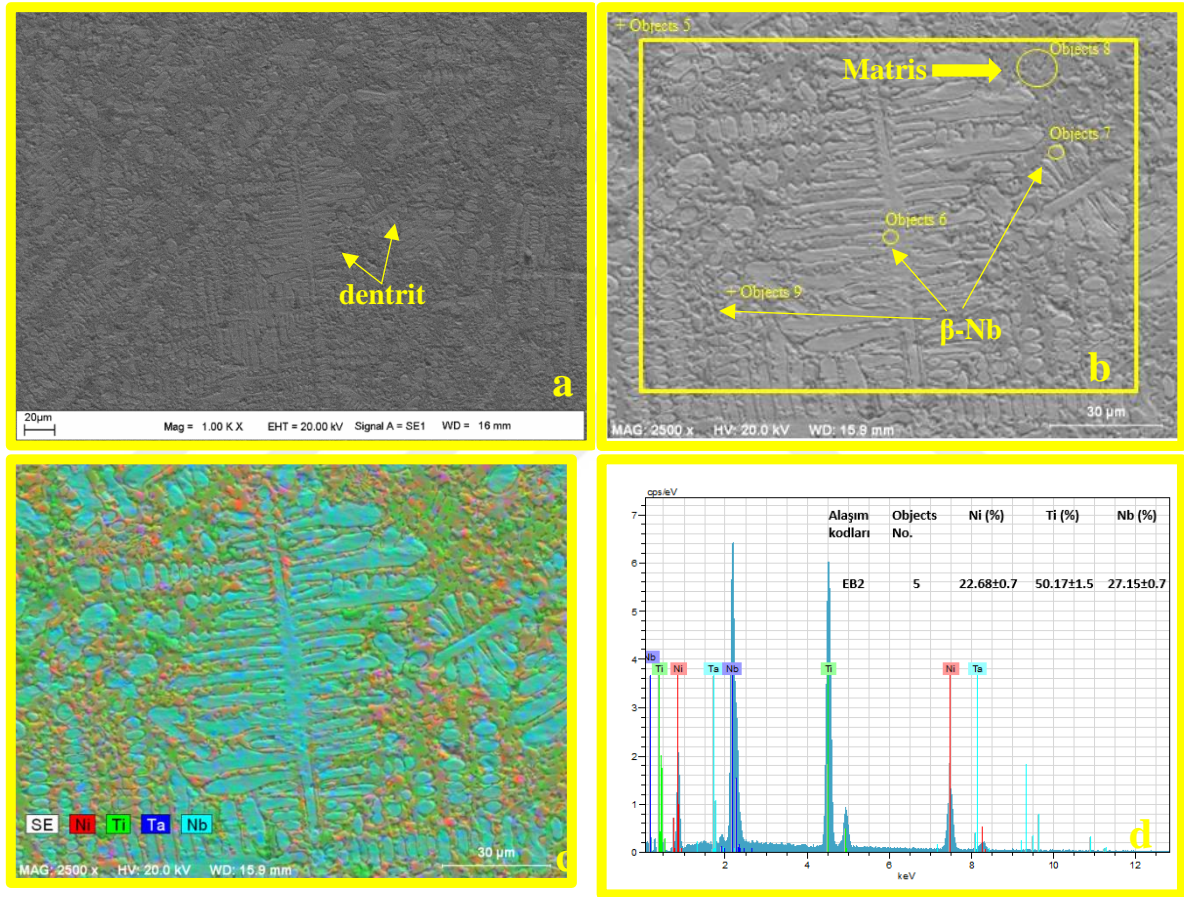
Şekil 5.13. EB1 ($Ti_{50}Ni_{50}$) alaşımının (a) SEM , (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü (d) EDX sonuçları.

Tablo 5.5. EB1 ($Ti_{50}Ni_{50}$) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları

Alaşım	Objects No.	Ni (%)	Ti (%)	Faz
EB1	1	49.89±1.9	50.51±1.4	
	2	48.78±1.7	51.21±1.7	
	3	47.84±1.7	52.16±1.7	
	4	36.76±1.4	63.25±1.7	Ti_2Ni

Eş atomlu olarak hazırlanmış ikili EB1 ($Ti_{50}Ni_{50}$) alaşım yüzeyinden elde edilen SEM-EDX sonuçları Şekil 5.13.a-d'de verildi. Şekil 5.13 a'da 1000 büyütme (1.00kX), Şekil 5.13.b-c 'de 2500 büyütme (2,50kX) görüntüler verilmiştir. Tablo 5.5'de ise alaşımın yüzeyinde belirtilen bazı alanlardan elde edilen kimyasal analiz sonuçları listelenmiştir. Haritalanmış SEM görüntüsünden (Şekil 5.13.c) alaşımın alınan belirli alanlardaki EDX sonuçlarından da anlaşılacağı üzere homojen yapıda olduğu görülmektedir. Alaşımında martensit plakalara rastlanılmamıştır [180]. DSC analizlerinde EB1 alaşımının $M_s=32^{\circ}C$ ve $M_f=-4^{\circ}C$ olduğu tespit

edilmiştir. Alaşımın Martensit fazının sıcaklıklarının oda sıcaklığının altında olmasından dolayı SEM görüntülerinde martensit plakaların varlığı gözlemlenememiştir. Objects 1 (bölge 1) tüm yüzeyden alınan EDX sonucuna göre alaşımı oluşturan NiTi elementleri eşit orandadır. Objects 2 matris faz bölgesini belirler ve matris fazda Ti oranı % 51.21 oranındadır. Objects 3 ve Objects 4 ile işaretlenmiş yüzey ise sırasıyla % 52.16 ve % 63.25 atomikçe Ti elementi olduğu analiz edilmiştir. Objects 4 yapısal olarak Ti_2Ni fazını içerdiği söylenebilir. Alaşıma ait X-Işınları analizinde B2 (austenit) ve B19' (martensite) fazları tespit edilmiştir. Ayrıca, oda sıcaklığında alınan SEM ve EDX sonuçlarında net olarak bu yapılara rastlanılamamıştır.



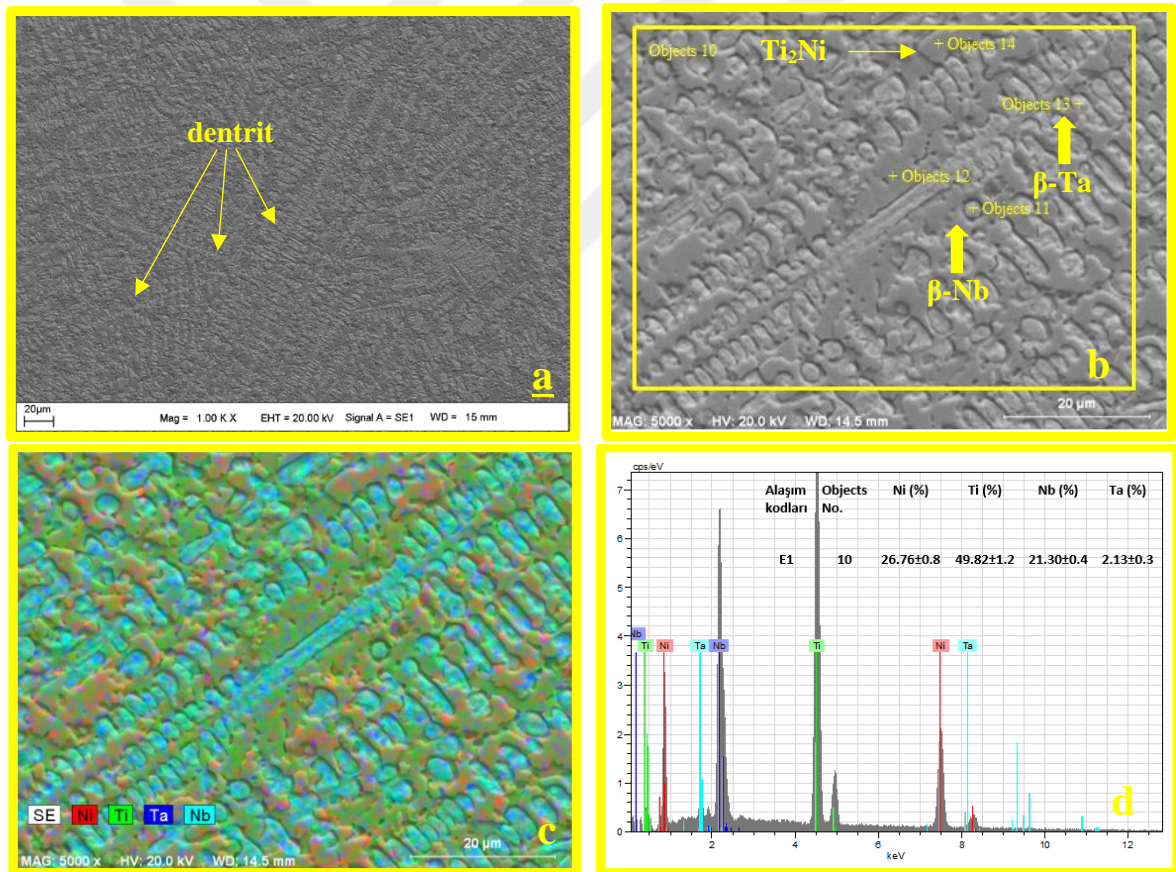
Şekil 5.14. EB2 ($Ti_{50}Ni_{27}Nb_{23}$) alaşımının (a) SEM, (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü, (d) EDX sonuçları

EB2 ($Ti_{50}Ni_{27}Nb_{23}$) alaşımının tüm yüzeyinden ve seçilmiş belirli bölgelerden alınan SEM-EDX sonuçları Şekil 5.14a-d ve Tablo 5.6'de verildi. EB2 numunesinin SEM görüntüleri incelendiğinde dentritik yapıda olduğu açıktır. Dentrit kolları rast gele yönelmelere sahip, bazı dentrit kollarından ikincil kollar ayrılmıştır. Ayrıca alaşımda martensit plakalara rastlanılmamıştır. Bu numune için alınan tüm yüzey EDX sonucunda, hazırlanan kompozisyona yakın atomik oran belirlenmiştir (Objects 5). Matris yapı olarak belirlenen Objects 8'den alınan

EDX sonuçları göstermektedir ki; Nb elementi azınlıktadır. Fakat Object 6, 7 ve 9 dentrit kollarından alınan EDX sonuçlarını göstermektedir. Bu bölgeler Nb ile zengin bölgelerdir. Bu fazlar XRD sonuçlarında belirlenen β -Nb fazlarıdır.

Tablo 5.6. EB2 ($Ti_{50}Ni_{27}Nb_{23}$) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları

Alaşım	Objects No.	Ni(%)	Ti(%)	Nb(%)	Faz
EB2	5	22.68±0.7	50.17±1,5	27.15±1.7	
	6	2.60±0.1	34.21±1.0	63.19±3.5	β -Nb
	7	3.18±0.2	31.62±0.9	65.21±3.5	β -Nb
	8	31.09±1.1	62.59±1.7	6.32±0.5	Ti_2Ni
	9	6.04±0.3	37.45±1.1	56.51±3.2	



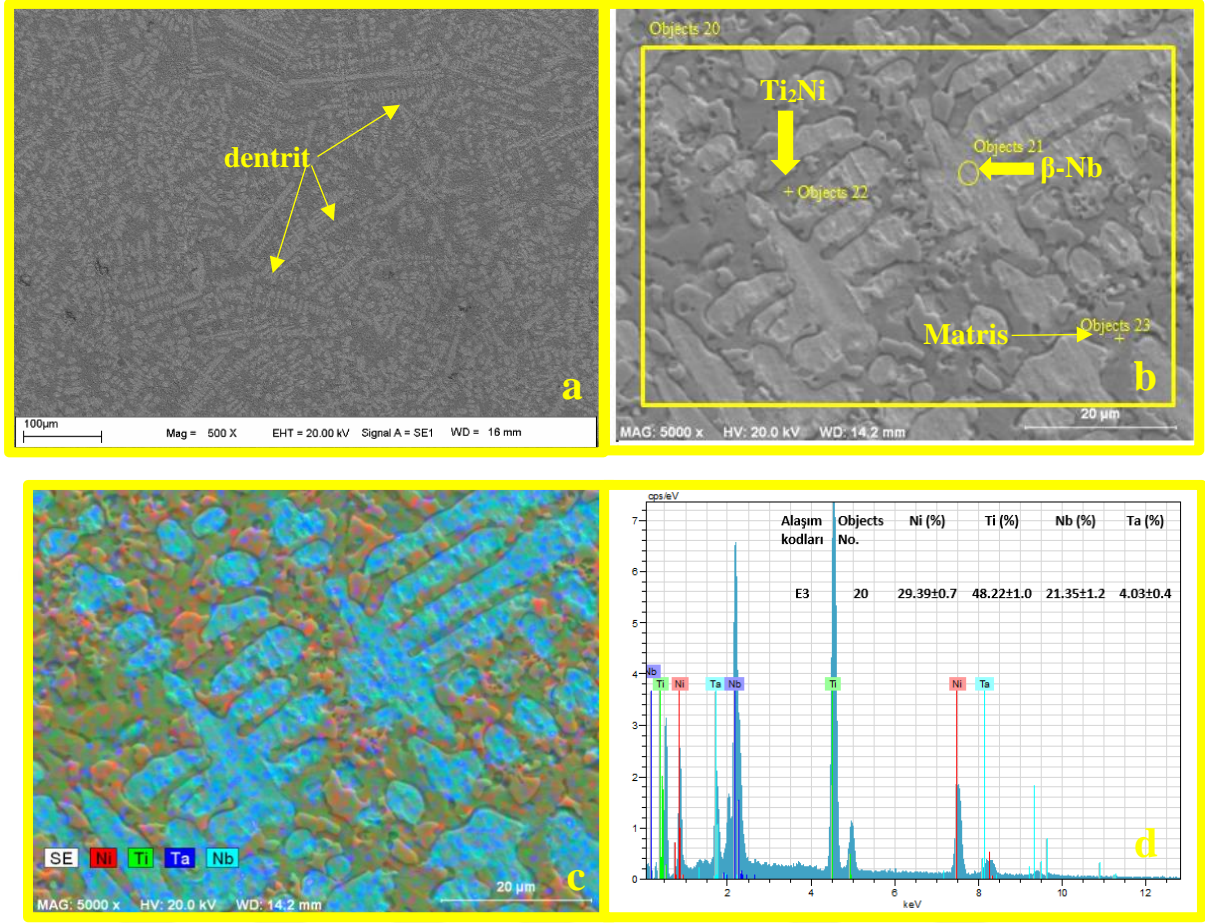
Şekil 5.15. E1 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{22}Ta_1$) alaşımının (a) SEM, (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü, (d) EDX sonuçları

Tablo 5.7. E1 (Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₂Ta₁) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları

Alaşım	Objects No.	Ni(%)	Ti(%)	Nb(%)	Ta(%)	Faz
E1	10	26.76±0.8	49.82±1.2	21.30±0.4	2.13±0.3	
	11	27.38±1.0	59.18±1.6	11.39±0.8	2.04±0.3	Ti ₂ Ni
	12	31.95±1.1	61.82±1.7	4.70±0.4	1.54±0.3	Ti ₂ Ni
	13	29.00±1.1	55.30±1.6	12.66±1.0	3.04±0.5	
	14	30.32±1.1	63.34±1.7	4.73±0.4	1.61±0.3	Ti ₂ Ni

NiTiNb alaşımına Ta elementi ilave edilerek hazırlanmış olan E1 (Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₂Ta₁) alaşımına ait SEM, haritalanmış SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları Şekil 5.15.a-d'de gösterilmektedir. Alaşımın işaretlenmiş bölgelerinden alınan kimyasal analiz sonucu ise Tablo 5.7'de listelenmiştir. Bu alaşıma ait Şekil 5.15.a ve Şekil 5.15.b sırasıyla incelendiği zaman, alaşımın düzenli dentritik kollu yapılardan meydana geldiği ve martensit plakalara rastlanılmadığıdır. Bu numunenin martensite faz dönüşüm sıcaklıkları $M_s=27^{\circ}\text{C}$ ve $M_f=3^{\circ}\text{C}$ ' dir, genel olarak E1 alaşımı homojen yapıdan oluştuğu gözlemlenmektedir. Uzun mesafelere yayıldığı gözlenen düzenli dentritik kolların Nb elementince zengin olduğu haritalanmış SEM görüntülerinden ve alınan EDX sonuçlarından belirlenmiştir. Object 12 ve 14'den alınan EDX sonuçları birbirine yakın olup Ti elementince zengin bölgelerdir. Bu bölgeler yaklaşık %60 oranında Titanyum ihtiva eder. Object 11 ve 13'den alınan EDX sonuçlarına göre bu bölgelerde Nb ve Ta elementinin oranı diğer bölgelere göre daha fazladır. Muhtemelen bu bölgeler β -Nb ve β -Ta fazlarına aittir.

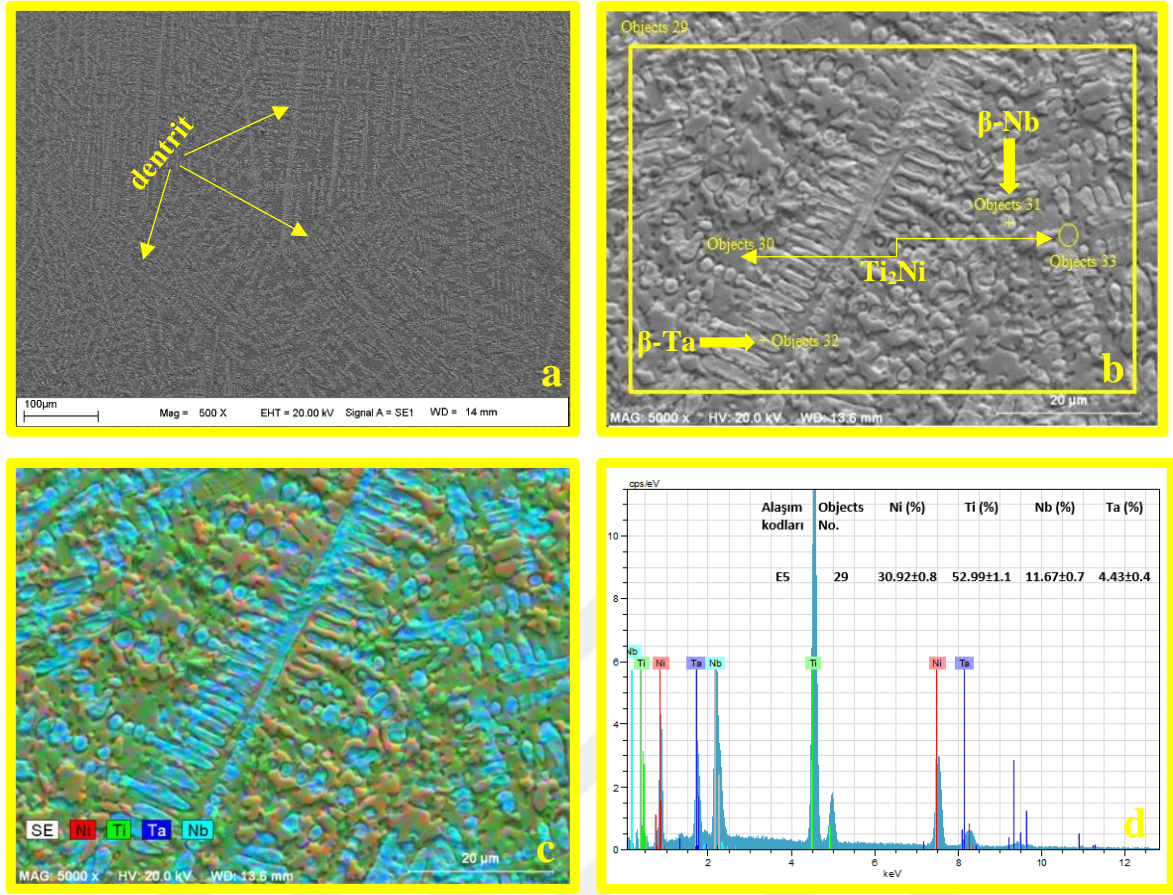
E3 (Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₀Ta₃) alaşımına ait SEM, haritalanmış SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları Şekil 5.16.a-d'de verildi. Alaşımın işaretlenmiş alanlarından alınan kimyasal analiz sonucu ise Tablo 5.8'de listelendi. Şekil 5.16a ve Şekil 5.16b incelendiği zaman alaşımda martensit plakalar gözlenmezken, sıralı dentritik yapıların varlığı dikkat çekmiştir. Dentritik yapılara ait birincil ve ikincil kolların Nb elementince zengin olduğu haritalanmış SEM görüntüsünden ve kimyasal analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır. Ayrıca dentrit kollarının tane boyutlarının büyüdüğu açıktır. Bu tür değişimler alaşımın mekanik özelliklerini değiştirir. Objects 21 numaralı bölgenin Nb ve Ta elementince zengin olduğu, β -Nb ve β -Ta fazlarını içerdiiği söylenebilir. Objects 20, 22 ve 23 numaralı bölgelerin ise Ti elementi ile zengin matris bölgeler olduğu, kimyasal analiz sonuçları ile söylenebilir. %3 (at.) oranında Ta ihtiva eden E3 kodlu ŞHA'nın SEM görüntüleri ve kimyasal analiz sonuçları birbirleriyle uyumludur. Yapılan XRD analizleri ile bu uyum desteklenmektedir.



Şekil 5.16. E3 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{20}Ta_3$) alaşımının (a) SEM, (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü, (d) EDX sonuçları.

Tablo 5.8. E3 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{20}Ta_3$) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları.

Alaşım	Objects No.	Ni(%)	Ti(%)	Nb(%)	Ta(%)	Faz
E3	20	26.39±0.7	48.22±1.0	21.35±1.2	4.03±0.4	
	21	6.66±0.2	34.03±0.6	50.36±2.0	8.96±0.6	β -Nb
	22	31.25±1.0	60.98±1.6	5.99±0.5	1.78±0.3	Ti ₂ Ni
	23	30.50±1.0	59.69±1.5	7.75±0.6	2.06±0.3	Ti ₂ Ni



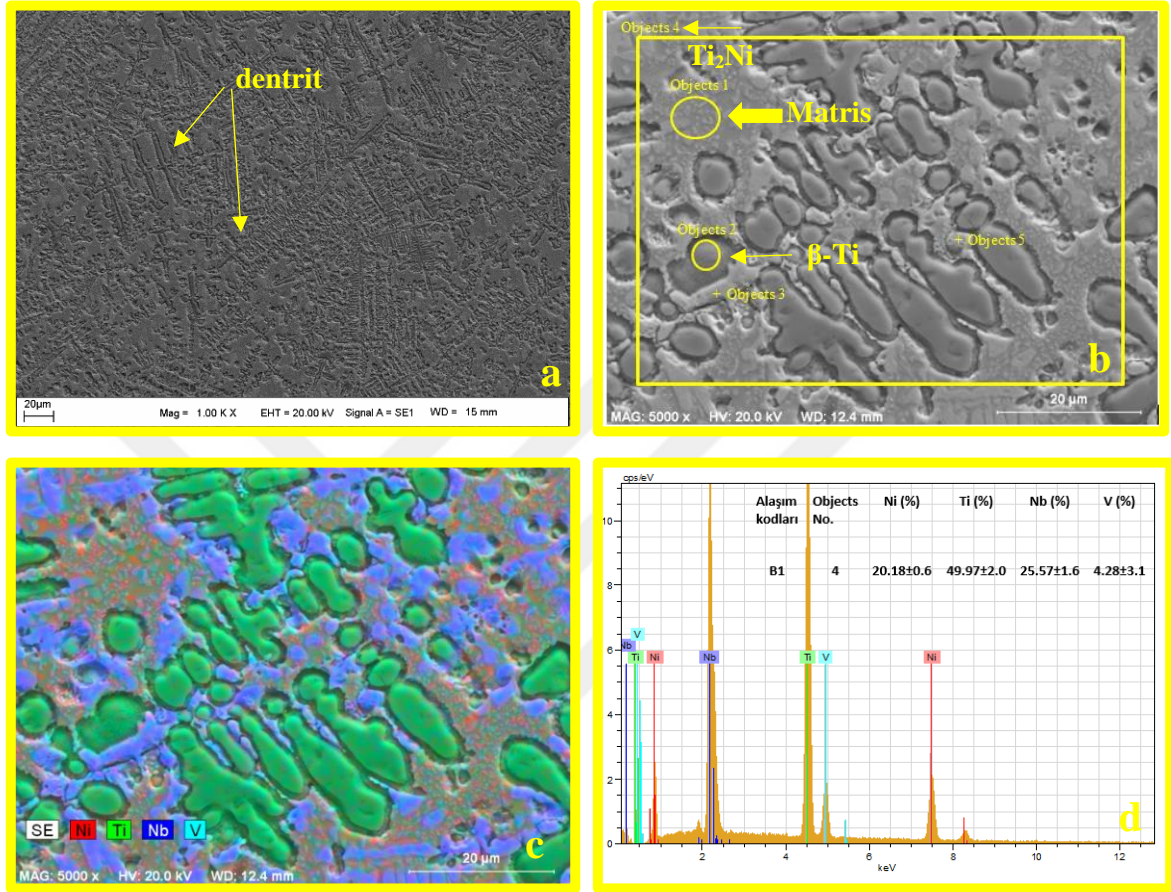
Şekil 5.17. E5 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{18}Ta_5$) alaşımının (a) SEM, (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü, (d) EDX analiz sonuçları

Tablo 5.9. E5 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{18}Ta_5$) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları

Alaşım	Objects No.	Ni(%)	Ti(%)	Nb(%)	Ta(%)	Faz
E5	29	30.92±0.8	52.99±1.1	11.67±0.7	4.43±0.4	
	30	33.41±1.0	60.87±1.5	3.81±0.3	1.91±0.3	Ti ₂ Ni
	31	29.24±0.9	55.16±1.3	10.45±0.7	5.15±0.6	β-Nb
	32	31.62±1.0	58.44±1.5	7.18±0.5	2.75±0.4	β-Ta
	33	32.69±1.0	62.27±1.6	3.19±0.3	1.85±0.3	Ti ₂ Ni

%5 (at.) oranında Ta eklenen E5 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{18}Ta_5$) alaşımına ait SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 5.17.a-d'de verildi ve kimyasal analiz sonucu ise Tablo 5.9'da listelendi. E5 numunesinin Şekil 5.17.a ve Şekil 5.17.b incelendiği zaman alaşımda martensit plakalar gözlenmemektedir. Uzun mesafeli bölgelere yayılan rastgele dentritik yapıların büyüdüğü belirlenmiştir. Dentrit kolların bazı bölgelerde sıralı yapıda düzenli olduğu bazı bölgelerde ise başka bir dentrit kolu ile çakıştığı görülmektedir. Nb eklenmiş diğer NiTi alaşımlarında olduğu gibi, dentrit kollarının Nb elementince zengin olduğu tespit edilmiştir. Object 30 ve 33'den alınan

EDX sonuçlarına göre bu bölgeler matris yapıyı oluşturur. Object 31 ve 32 bölgelerinden alınan sonuçlar değerlendirilir ise XRD sonuçlarında belirlenen hem β -Nb hem de β -Ta fazını içerdiği söylenebilir.



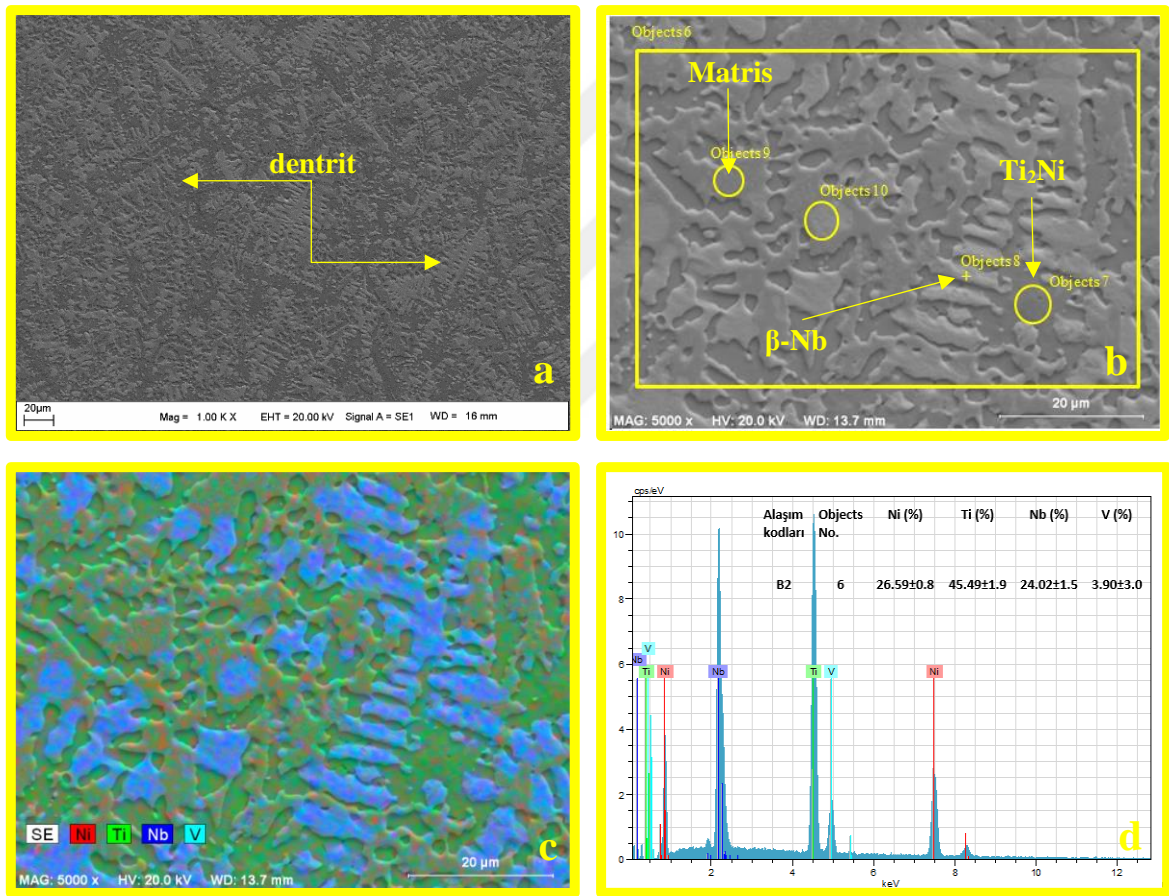
Şekil 5.18. B1 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{22}V_1$) alaşımının (a) SEM, (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü, (d) EDX analiz sonuçları

Tablo 5.10. B1 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{22}V_1$) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları

Alaşım	Objects No.	Ni(%)	Ti(%)	Nb(%)	V(%)	Faz
B1	1	39.22±1.1	38.83±1.6	18.68±1.2	3.28±2.4	
	2	4.66±0.2	83.52±3.1	8.62±0.7	3.20±2.6	β -Ti
	3	15.33±0.6	61.60±2.5	21.09±1.5	1.98±1.4	
	4	20.18±0.6	49.97±2.0	25.57±1.6	4.28±3.1	
	5	34.81±1.1	34.89±1.4	29.15±1.9	1.16±0.7	

TiNiNb alaşımına %1 (at.) oranda V elementi ilave edilerek hazırlanmış olan B1 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{22}V_1$) alaşımına ait SEM, haritalanmış SEM görüntüsü ve EDX grafiği Şekil 5.18 a-d'de gösterildi. Alaşımın işaretlenmiş beş farklı bölge/noktadan alınan EDX sonuçları ise Tablo

5.10'da özetlendi. B1 alaşımının genel yüzeyinden alınan (Objects 4) EDX sonucuna göre seçilen bölgede yaklaşık %20 oranında Ni, %50 oranında Ti, %26 oranında Nb ve %4 oranında Vanadyum elementi bulunmuştur. SEM görüntülerinde martensit plakalara rastlanılmazken, dentritik yapıların bazı kollarına rastlanmıştır. Objects 1'den alınan EDX sonucu incelenirse yaklaşık %39 oranında Ni, %39 oranında Ti, %19 oranında Nb ve %3 oranında V elementine rastlanmış matris faz oluşmuştur. Objects 2 den alınan EDX sonucuna bakılırsa bu bölgede Titanyumca (β -Ti) zengin bir faz oluşmuştur [26]. Object 3 bölgesinde Ti elementinin baskın olduğu fakat Object 5 bölgesinde ise Ni, Ti ve Nb elementlerinin yaklaşık eşit oranda mevcut olduğu, % 1 oranında V bulunduğu belirlendi.



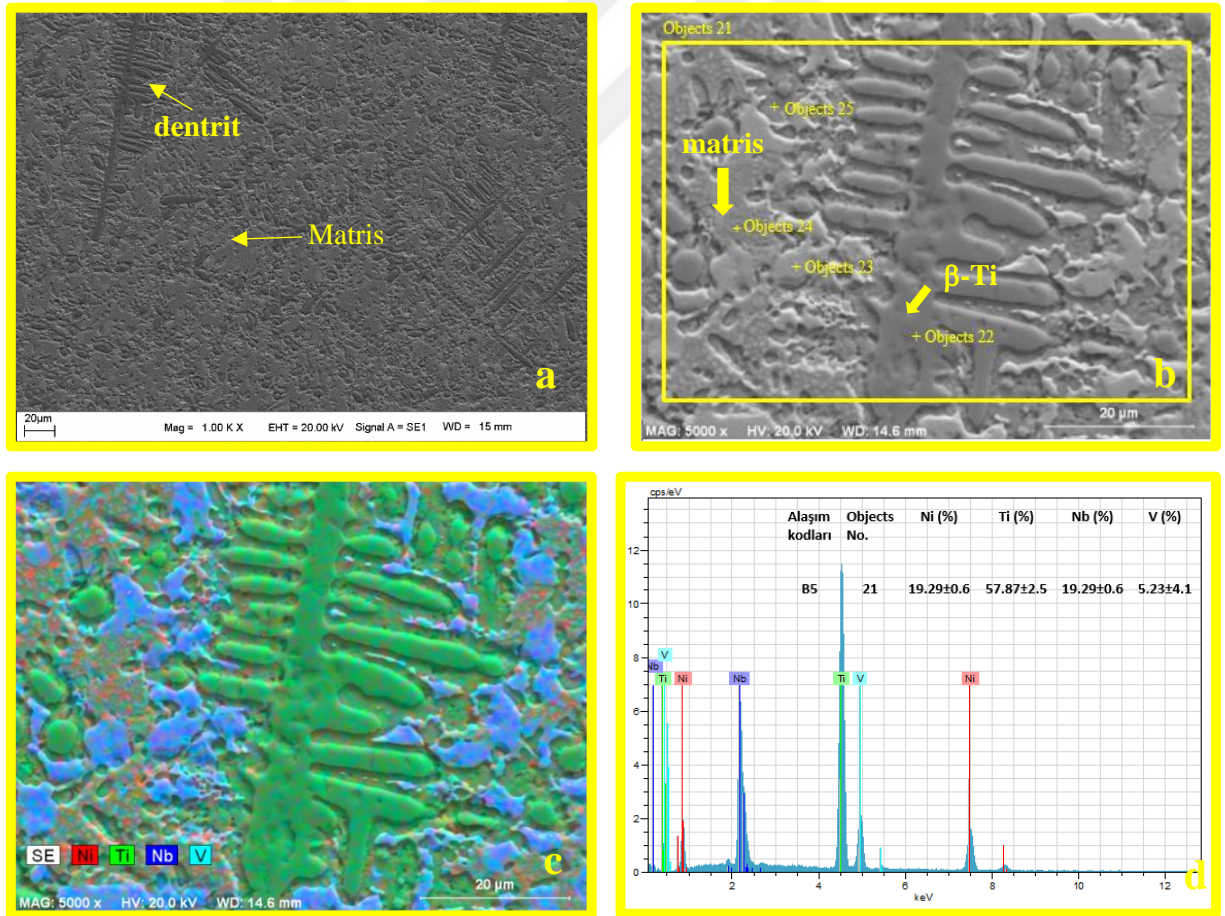
Şekil 5.19. B2 ($\text{Ni}_{27}\text{Ti}_{50}\text{Nb}_{21}\text{V}_2$) alaşımının (a) SEM, (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü, (d) EDX analiz sonuçları

$\text{Ni}_{27}\text{Ti}_{50}\text{Nb}_{21}\text{V}_2$ (at.) oranında hazırlanan ve B2 olarak adlandırılan alaşıma ait SEM-EDX sonuçları Şekil 5.19a-d'de gösterildi ve alaşımın belirlenmiş bölgelerinden alınan kimyasal analiz sonucu ise Tablo 5.11'de listelendi. Şekil 5.20.a'daki 1000 büyütme SEM görüntülerine bakılırsa, bu ŞHA'da da martensit plakalar gözlenmemektedir, düzensiz dentritik yapılar bulunmaktadır. Meydana gelen katılaşmanın tek yönlü meydana geldiği söylenemez. Şekil 5.20.c

haritalanmış SEM görüntüsünde belirlenen mavi renkli bölgelerden alınan Objects 8 numaralı yüzey analiz edildi ve β -Nb fazının mevcut olduğu belirlendi. Tablo 5.11 incelenirse Objects 7 numaralı bölgenin Ti_2Ni fazına ait olduğu söylenebilir. Alınan SEM ve yapılan EDX analizleri birbirleriyle uyum içerisinde. XRD izlerinde de bu yapıya ait fazın piki, sonuçları desteklemektedir.

Tablo 5.11. B2 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{21}V_2$) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları

Alaşım	Objects No.	Ni(%)	Ti(%)	Nb(%)	V(%)	Faz
B2	6	26.59±0.8	45.49±1.9	24.02±1.5	3.90±3.0	
	7	31.84±1.0	61.18±2.3	4.40±0.3	2.57±2.0	Ti_2Ni
	8	3.80±0.2	33.94±1.5	57.90±3.1	4.36±2.8	β -Nb
	9	40.61±1.2	45.39±1.8	11.48±0.8	2.52±1.8	
	10	17.80±0.5	37.88±1.6	41.32±2.4	1.00±2.0	



Şekil 5.20. B5 ($Ni_{27}Ti_{50}Nb_{18}V_5$) alaşımının (a) SEM, (b) İşaretlenmiş SEM, (c) Haritalanmış SEM görüntüsü, (d) EDX analiz sonuçları

Tablo 5.12. B5 (Ni₂₇Ti₅₀Nb₁₈V₅) alaşımından elde edilen kimyasal analiz sonuçları

Alaşım	Objects No.	Ni(%)	Ti(%)	Nb(%)	V(%)	Faz
B5	21	19.29±0.6	57.87±2.5	19.29±0.6	5.23±4.1	β-Ti
	22	1.35±0.1	84.89±3.5	6.05±0.5	7.71±5.4	
	23	35.01±1.2	49.95±2.4	11.99±0.9	3.05±2.3	
	24	38.69±1.1	42.83±1.9	13.43±0.9	5.05±3.7	
	25	32.31±1.1	56.31±2.6	5.89±0.5	5.49±4.7	

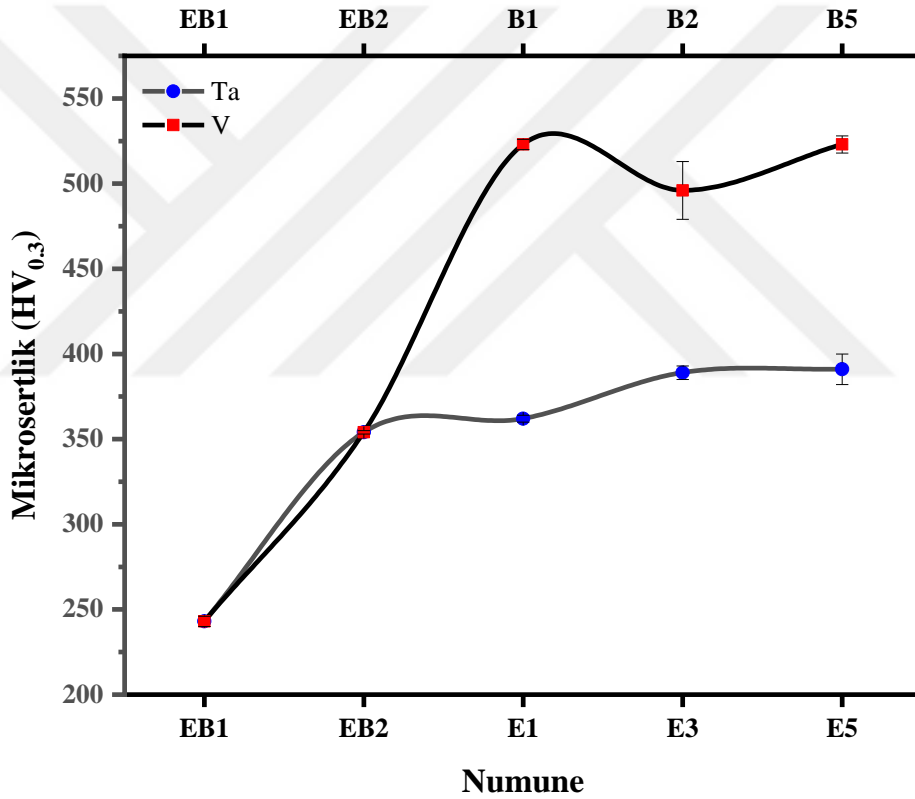
Son olarak; %5 oranında Vanadyum eklenen B5 şHA'na ait SEM, haritalanmış SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları şekil 5.20a-d'de gösterildi ve kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.12'de listelendi. Bu alaşımda yapısal olarak meydana gelen dentritik kollarının Titanyumca zengin faz olduğu tespit edildi. Dentritik kollarla yaklaşık %85 oranında Ti elementi var olmakla beraber, yaklaşık %2 oranında Nikel elementinin bulunduğu görüldü. Ayrıca bu alaşımda büyük boyutlu farklı yönelimli dentritik yapıların varlığı dikkat çekmektedir. Objects 23 ve 24 numaralı bölgelerde Nb elementinin diğer işaretlenen bölgelere göre daha çok olduğu belirlendi. Bununla beraber Objects 24 numaralı bölgenin alaşımın genel kompozisyonuna yakın değerlerde olduğu alınan kimyasal analiz sonuçlarında tespit edildi.

5.3. Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları

Numunelerin Vickers mikrosertlik ölçümleri beş farklı noktadan alınarak ortalamaları Tablo 5.13'de verildi. Yük olarak 300 gram kullanıldı. Elde edilen sonuçlar yardımıyla tüm numunelerin mikrosertlik grafiklerinin değişimi şekil 5.21'de verildi. Sonuçlar karşılaştırılmasıyla NiTi eşit atomlu alaşımın mikrosertlik değerleri 243 HV_{0.3} elde edilirken, Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₃ alaşımının ise 354 HV_{0.3} olduğu belirlendi. Baumann M.A' nın yaptığı bir araştırmada NiTi alaşımlarının ortalama mikrosertlik değerini yaklaşık 330 HV_{0.3} olarak bulmuştur [194]. Ni₅₀Ti₅₀ alaşımına %23 (at.) Nb elementi katkılanınca Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₃ üçlü şekil hatırlamalı alaşımının mikrosertlik değerinin önemli ölçüde arttığı belirlendi. Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₃ üçlü şekil hatırlamalı alaşımına farklı oranlarda Ta ve V elementi katkılanığı zaman elde edilen NiTiNbTa ve NiTiNbV alaşımların mikrosertlik değerlerinin değişimine bakıldığında, V elementi katkılanan alaşımların mikrosertlik değerleri daha yüksek bulunmuştur. Aynı zamanda Ta ve V elementi ilaveli dörtlü alaşımların mikrosertlik değerleri Ni₅₀Ti₅₀ ve Ni₂₇Ti₅₀Nb₂₃ alaşımlarına göre daha yüksektir.

Tablo 5.13. NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımların ortalama mikrosertlik değerleri

Alaşım	Ortalama Mikrosertlik (HV _{0.3})	Standart sapma
EB1	243	3
EB2	354	1
E1	362	2
E3	389	4
E5	391	9
B1	523	3
B2	496	17
B5	523	5



Şekil 5.21. NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımların mikrosertlik değişim grafiği

5.4. Biyouyumluluk Testi Sonuçları

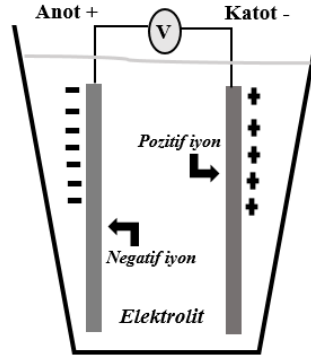
Biyometalik malzemeler temel olarak tıbbi alanda kullanılmaları ile birlikte aynı zamanda biyoteknoloji alanında da kullanılmaktadırlar. Bu metalikler, medikal uygulamalarda çok önemli alana sahiptir. Bu önemli özelliklerinden dolayı bir takım testlerden geçirilmiş; dayanıklılıkları ve biyouyumluluk özelliklerinin insan vücudu üzerinde ne oranda yatkın olduğu araştırma konusu olmuştur. Potansiyodinamik korozyon direnci ise bu testlerden bir tanesidir. Bu kısımda

elektrokimyasal polarizasyon yöntemi ile elde edilen korozyon direnci, korozyon hızı ve buna bağlı parametreler incelenecektir. Ayrıca hücre kültür testi içerisinde yer alan hücre yoğunluk ve bakteri üreme testleri değerlendirilecektir.

5.4.1. Korozyon Testi Sonuçları

Biyomedikal malzemeler ve ürünler seçilirken korozif ortam temasında uyum sağlayabilmeleri ve kullanılan alanda yan etki meydana getirmemeleri için dikkatle seçilmektedir. Çünkü bu malzemeler, belirli aralıklar ya da daimi olarak vücut sıvılarıyla temas halinde olabilir. Biyometalik malzemeler seçilirken korozyon önemli bir etkidir. Korozyon genel olarak; kullanılan biyomalzemelerin kullanıldığı ortam ile istenilmeyen bir reaksiyon vermesi ile birlikte bu malzemelerin yüzeyinde oksijen, hidroksit gibi veya diğer başka bileşikler oluşturarak kullanılan biyomalzemelerin hasara uğraması veya bozunması olarak tanımlanabilir [195]. Sadece kullanılan biyometalik malzemelere değil, sebep olduğu kusurlar yerleştirilen canlı üzerinde yerleştirilen bölgeye de zarar vermektedir. İnsan vücudu içerisinde mevcut olan akışkanlar yüzünden uygulanması gereken biyometalik malzemeler için bu ortam oldukça koroziftir denilebilir [167]. Seçilecek olan biyomateryaller hem kendilerine hem de konak üzerinde herhangi bir hasara sebep vermemesi için korozyona karşı dayanıklı olmalıdır. Korozif ortamda kullanılan bu alaşımlar, yüzeylerinde pasif filmler oluşumuna sebep olur, bu durumda yüzeyde oksitlenme tepkimelerinin yavaş gerçekleşmesini sağlamaktadır. Kullanılan biyo malzemenin mekaniksel özellikleri ile korozyona olan dirençleri alaşımanın içeriği ile çok yakın ilişkilidir. Mevcut olan vücut sıvısı içerisinde metalin çokça çözünmesi sağlanmakla beraber konak üzerinde kullanım süresini de uzatmış olur.

Bir metal, akışkan bir ortamda varlığına devam ederken bu ortamda çeşitli kimyasal reaksiyonlar meydana gelebilir. Canlı vücudu içerisindeki biyo materyalin debrisleri, korozif ortamda var olan diğer proteinler ya da farklı iyonlarla birleşerek korozyonun ilerlemesini başlatmaya yönelik harekete geçer. Basit olarak şematize edilen bir metalin sulu bir ortamda meydana getireceği elektroliz Şekil 5.22'de verilmiştir. Benzer durumda insan veya hayvan vücudunda farklı iyon ve çözünmüş yapılar bu akışkanlarda bulunmaktadır [196]. Anot (-) veya pozitif olan elektrot metal de oksitlenmeye sebep olur. Katot (+) elektrotunda ise indirgenme reaksiyonları meydana gelir. Her iki reaksiyonda da metal numunenin yüzeyinde koruyucu bir oksit film oluşur ve reaksiyonlar denge durumuna gelene kadar devam eder [197].



Şekil 5.22. Elektrokimyasal analiz için basit bir model [124]

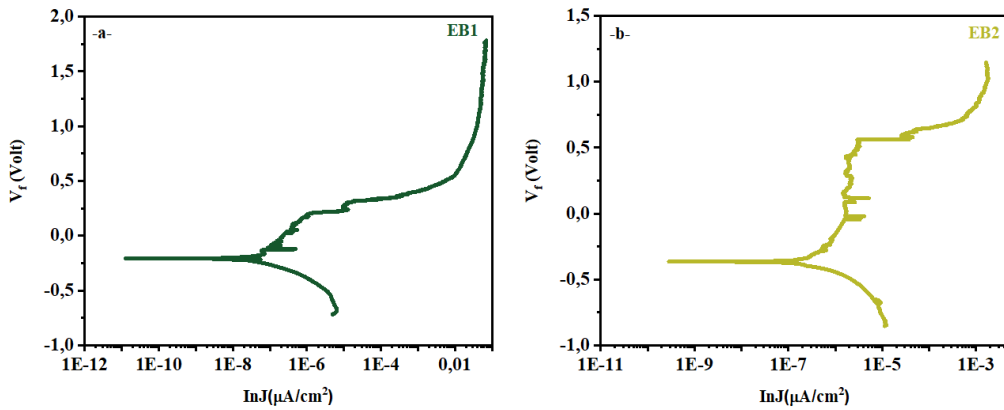
Biyouyumluluk, biyomalzemelerin kullanılan canlı dokulara fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uyum sağlaması olarak özetlenebilir. Biyouyumluluk sahibi olan malzemeler biyomalzeme olarak tanımlanabilir. İyi bir biyomalzeme, alerjik reaksiyonlara sebep olmamalı, vücut ile uyumu iyi olmalı ve korozyona karşı yüksek dayanım göstermelidir. Biyomalzemeler, metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olarak sınıflandırılabilir [167]. Biyomalzeme seçimi, yapı içerisinde kullanım nedenlerinden dolayı örneğin dayanıklılığı, kolay şekil verilebilirliği, aşınmaya olan dayanıklılık özelliklerine sahip olması gibi metaller uygun materyaller olarak gösterilebilir. Tablo 5.14’de genel olarak kullanılan bazı metalik biyomalzemelerin özellikleri verilmiştir. İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metaller arasında “Vanadyum Çeliği” yer almaktadır, bu biyometalik alaşımlar kemik kırıklarında ve vida görevinde yardımcı eleman olarak kullanılan biyomalzemeler arasında yer almaktadır [198]. Ancak korozyona uğramaları sebebiyle ciddi anlamda risk oluşturmuştur. Metalik biyomalzemeler olarak paslanmaz çelikler (316L), Titanyum ve Titanyum esaslı alaşımlar, Kobalt-Krom alaşımları, Tantal alaşımları, Ni-Ti alaşımları, Vanadyum alaşımları çok tercih edilmektedir. Bu tür metalik biyomalzemelerin canlı dokular arasında korozyon sonucu meydana gelebilecek tepkimeler, insan sağlığı üzerinde büyük önem taşımaktadır. Bu tür materyallerde korozyon sonucunda, metallerdeki elektron akışı (debrisler), iyonların oluşmasına canlı dokuda hasar ve hücre kayıplarına yol açmaktadır. Biyometalik alaşımlarda düşük çözünürlük ve yüksek termodinamik denge optimum koşullar arasında yer almaktadır. İnorganik korozyon sonucu meydana gelen değişimler ile açığa çıkan ağır metal iyonları, başka organlara taşınır ve burada hücre ve doku kaybına neden olur. Titanyum esaslı şekil hatırlamalı alaşımlar, kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle iyi biyolojik uyum sergilerler. Bu alaşımlar, oda sıcaklığında yüzeylerinde ani bir zaman değişimi esnasında oksit tabakalar geliştirmeye meyillidir. Oluşan bu oksit tabakalar, yoğun elektron akışını ve dokularda toplanmış olan iyonların geçişini önlemektedir. Bu biyometaller, yüksek polarizasyon direnci gösterirler ve korozif etkilere dayanıklıdır. Hücre ve dokular üzerinde olumsuz etkileri olmaz. Saf Ti ve

Ti6Al4V alaşımları biyomedikal alanlarda çok yaygın olarak kullanılan alaşımlardır. Bu alaşımların tercih edilme sebepleri arasında yüksek korozyon direnci, düşük yoğunluk ile statik ve dinamik dayanımlarından dolayı kaynaklanmaktadır [199].

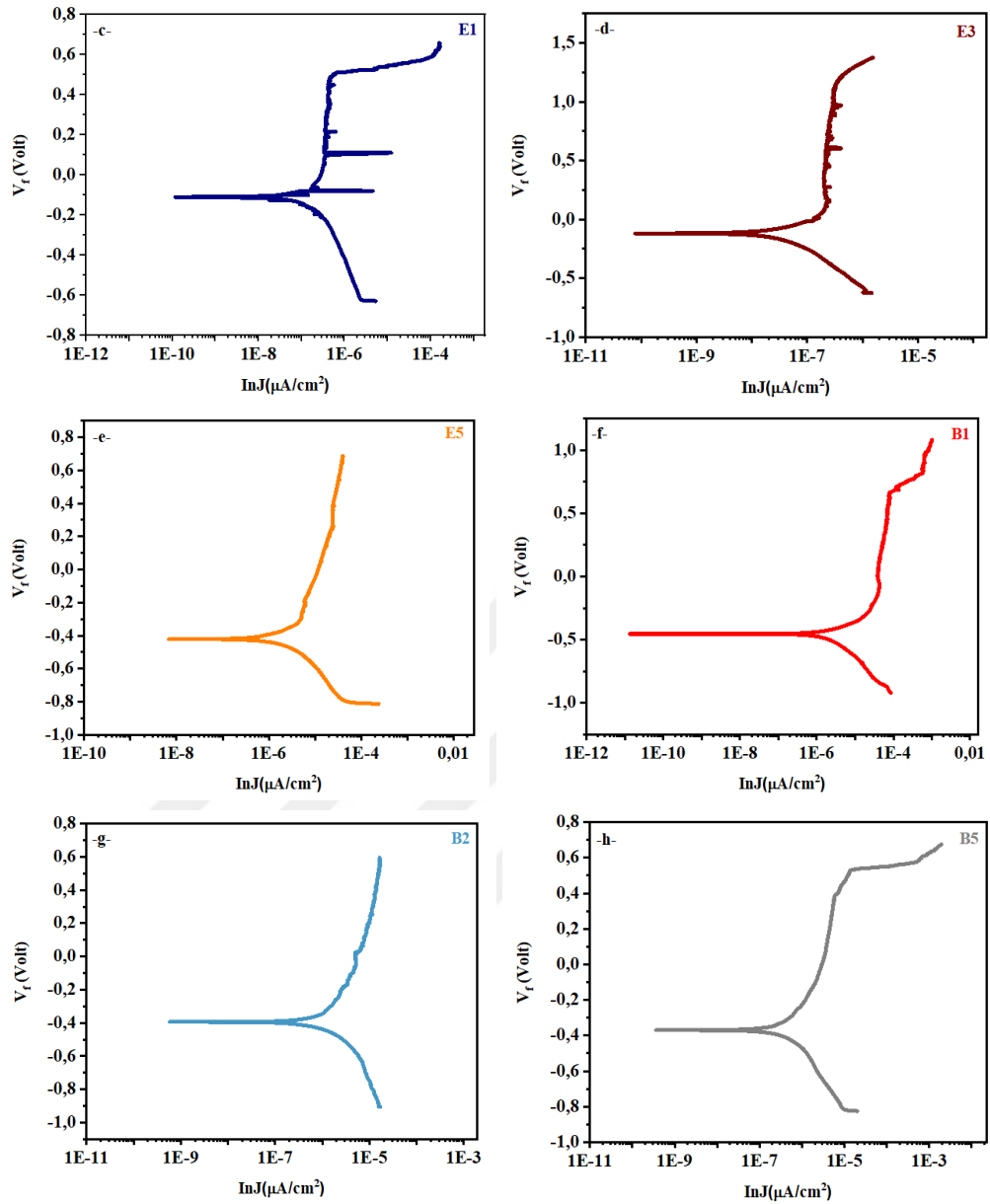
Tablo 5.14. Metalik biyomalzemelerin özellikleri [200]

<i>zellikler</i>	<i>Paslanmaz elik</i>	<i>CoCrMo Alaşımları</i>	<i>CoNiCrMo Alaşımları</i>	<i>Ti6Al4V Alaşımları</i>	<i>Tantalyum Alaşımları</i>
<i>ekme Dayanımı (Mpa)</i>	485-860	655	793-1793	860	207-517
<i>Akma Dayanımı (0,2%) (Mpa)</i>	172-690	450	240-1585	795	138-345
<i>Uzama (%)</i>	12-40	8	8-50	10	2-30
<i>Kesit Daralması (%)</i>	-	8	35-65	25	-
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	7,9	8,3	9,2	4,5	16,6
<i>Korozyon Dayanımı</i>	Yüksek gerilmelerde zayıf	üstün	üstün	stn	İyi

Elektrokimyasal testler kullanılan materyallerin korozyon davranışlarını incelemek için önemli bir yöntemdir. Bu analiz elektrokimyasal yöntemlerden biri olan potansiyodinamik yöntem ile belirlenmiştir. Korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon akımı yoğunluğu (i_{corr}) ekstrapolasyonlu katotik (β_c) izgi ve anotik (β_a) izginin keşişiminden elde edilir. Korozyon hızları ise alaşımlar üzerinde tahmini bir yıllık zaman dilimi için hesaplanır.



şekil 5.23. Alaşımların elektrokimyasal yöntemle alınmış olan potansiyodinamik Tafel eğrileri grafiği



Şekil 5.23. Alaşımların elektrokimyasal yöntemle alınmış olan potansiyodinamik Tafel eğrileri grafiği

Tablo 5.15. Alaşımların yapay vücut sıvısı içerisinde oda sıcaklığında alınmış elektrokimyasal polarizasyon parametreleri

Alaşımlar	E_{corr} (V)	β_a (V)	β_c (V)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Korozyon Hızı (mppy)	Korozyon Direnci ($M\Omega.cm^{-2}$)
EB1	0.209	0.284	0.147	0.051	0.23×10^{-3}	0.824
EB2	0.362	0.53	0.207	0.435	1.93×10^{-3}	0.149
E1	0.108	0.212	0.278	0.155	0.69×10^{-3}	0.337
E3	0.117	0.192	0.338	0.042	0.19×10^{-3}	1.266
E5	0.392	0.252	0.267	0.848	3.76×10^{-3}	0.066
B1	0.452	0.205	0.364	3.386	1.50×10^{-2}	0.017
B2	0.395	0.259	0.162	6.596	2.93×10^{-2}	0.007
B5	0.373	0.107	0.076	1.373	0.61×10^{-2}	0.316

Hazırlanmış olan şekil hatırlamalı alaşımların elektrokimyasal yöntemlerden biri olan potansiyodinamik yöntem kullanılarak Tablo 5.15’de korozyona karşı metal ve alaşımların dirençlerini karşılaştırabilmek için oda sıcaklığında yapay vücut sıvısı içerisinde aynı korozif ortama bağlı korozyon hızı ve başta korozyon direnci olmak üzere buna bağlı parametreler ile ilgili sonuçlar bulundu. Alaşımların korozyon davranışlarını analiz etmek için korozyon testi uygulandı. Polarizasyon taramasının sonuçları, uygulanmış olan akım yoğunluğuna karşı çizildi. Şekil 5.23 hazırlanan şekil hatırlamalı alaşım numunelerinin korozyon davranışını göstermektedir. Anodik (β_a) ve katotik (β_c) polarizasyon için Tafel eğimleri, teğetsel yöntem kullanılarak belirlendi. Bu değerler, her bir alaşımın korozyon direnci hızını belirlemek için kullanıldı. Ayrıca, anodik ve katotik polarizasyonun kesişiminin ekstrapolasyonundan korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve akım (i_{corr}) bulunmuştur. Referans elektrot genelde pasif bir iletkenidir (Ag/AgCl). Pasif olan bölgelerin sonu, yüzeyde oyulmuş olan potansiyel bölgeyi temsil etmektedir. Düz çizgiler anodik ve katotik bölgeleri temsil ederken, eğri olan çizgiler bu bölgelerdeki elektrik akımlar toplamını temsil etmektedir. Hesaplanan korozyon hızları alaşımların bir yıl boyunca bozulma süresi olarak tahmin edildi. Alaşımların korozyon hızları (C_R) denklem (5.2) yardımı ile hesaplandı [201];

$$C_R = \gamma \times i_{corr} \times EW / \rho_{alaşım} \quad (5.2)$$

Denklem (5.2)’ye göre; korozyon hızı metrik dönüştürme faktörü ($\gamma = 3.27 \times 10^{-3}$), korozyon akımı (i_{corr}) ve eşdeğer ağırlık (EW) ile orantılıdır. Ayrıca, korozyon hızı alaşımların yoğunluğu ($\rho_{alaşım}$) ile ters orantılıdır. Eşdeğer ağırlık (EW) ise denklem (5.3) kullanılarak hesaplandı [202];

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i \times f_i}{W_i}} \quad (5.3)$$

Denklem (5.3)’de var olan f_i ; alaşımda i^{th} elementinin kütle sürtünmesi, W_i ; alaşımda i^{th} elementinin atomik ağırlığı ve n_i ise alaşımın i^{th} elementinin valans değerini temsil etmektedir. Bu denklemlere ilaveten $\rho_{alaşım}$ (alaşım yoğunluğu) değeri; denklem (5.4) yardımı ile hesaplandı. Alaşımın yoğunluğuna ve alaşımdaki miktarına bağlı olmaktadır [203].

$$\frac{1}{\rho_{alaşım}} = \sum \frac{f_i}{\rho_i} \quad (5.4)$$

Potansiyodinamik parametrelerin bir diğer önemli olanı ise korozyon direncidir (R_p). Korozyon direncinde (R_p) artış, alaşımların sergilemiş olduğu tüm polarizasyon eğrilerinin daha düşük akım yoğunluğunda ve daha yüksek potansiyel bölgelerine kaymalarıyla kanıtlanmaktadır [204]. Hazırlanan ŞHA’ların korozyon dirençlerini (R_p) hesaplamak için Tern-Geary denklemi kullanıldı [205];

$$R_p = \frac{(\beta_a \times \beta_c)}{2,303 \times I_{corr} \times (\beta_a + \beta_c)} \quad (5.5)$$

Korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) ve korozyon hızları (C_R), korozyon süresi boyunca kaybolan malzeme miktarını temsil etmektedir. C_R , alaşımların yapısına ve yüzey davranışlarına bağlı olarak farklı sonuçlar gösterebilir [206]. Metaller daha fazla indirgeme işlemine karşı bir bariyer görevi gören oksit tabakaları oluşturmak için oksijen ile tepkime verebilir. Meydana gelebilecek oksit tabakası üretimi sırasında akım tekrar azalır ve sonra yeniden durur. Devamında; “pasivizasyon bölgesi” olarak adlandırılan potansiyelde keskin artışlar tespit edilebilir. Şekil 5.23 a-e’ye göre EB1, EB2 ve E serisi alaşım numunelerinde meydana gelmiş olan pasivizasyon bölgelerinde var olan tüm örnekler, akım yoğunluklarının artan voltajla sabit kalmış olduğu tespit edildi. NiTiNb-Ta alaşımlarında Ta elementinin %1’den %3’e yükseltilmesi ile E3 alaşımının yılda en düşük korozyon oranını göstererek aşındırıcılığını iyileştirdiği, bununla beraber; NiTiNb-Ta alaşımlarında Nb elementinin azaltılıp, Ta elementinin %5 ilave edilmesiyle birlikte korozyon hızının arttığı belirlendi [180]. Şekil 5.23 c-e’ye göre; E1, E3 ve E5 alaşım numunelerinin sırasıyla korozyon dirençleri karşılaştırılır ise; akım yoğunluklarındaki azalış ve korozyon direnç değerlerindeki artışa bakılarak en biyouyumlu alaşımın E3 alaşımı olduğu tespit edildi. E5 alaşım numunesi, E1 alaşım numunesinden neredeyse üç kat daha büyük olan yüksek bozulma potansiyeli ortaya koymuştur. Korozyon hızları ise alaşımların yapıları ve yüzey davranışlarına bağlı olarak genelde artış söz konusudur. İkili NiTi alaşımı (EB1), anlık pasivizasyon gösterip daha sonrasında düşük potansiyelde bozulma meydana geldiği fakat alaşımın bir sonraki pasivizasyonu nispeten daha yüksek bir akım yoğunluğunda gerçekleştiği görüldü. Korozyon akım yoğunluğu düşüşü ile korozyona uğramasında azalma söz konusudur. İkili ve üçlü alaşım numunelerinde; eş atomlu NiTi alaşımının korozyon direnci değeri $0.842 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ bulunurken, Nb elementi ilavesi ile hazırlanmış olan üçlü alaşım (EB2) numunesinde bu değer $0.149 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ değerine düşmüştür. EB1 ve EB2 alaşımlarının sırasıyla korozyon oranları; 0.23×10^{-3} mmpy ve 1.93×10^{-3} mmpy değerlerinde olan bir yıllık korozyon aşınması tahmin edilerek, bu artışın korozyon direncinin azalmasına sebep olduğu doğrultusunda biyouyumluluk derecesini değiştirmiştir. Sonuç olarak; Nb elementi ilavesi ile alaşımın korozyon direnci azalmaktadır. Ta elementi ise, akım yoğunluğunu artırmış, korozyon direnci değerini daha yüksek bir değere taşıyarak, biyouyumluluk derecesini geliştirmiştir. Şekil 5.23 f-h’ye göre; B1, B2 ve B5 serisinde V elementi katkılanarak hazırlanmış olan alaşım numunelerinde akım yoğunlukları ve korozyon hızları değeri B2 alaşımında daha yüksektir bu sonuç, bir yıl boyunca SBF’de nispeten daha fazla malzeme kaybettiği anlamına gelir. Oluşturmuş oldukları pasivizasyon bölgeleri ise anlıktır. Korozyon direnç değerleri ise, eş atomlu NiTi ŞHA’lara kıyasla daha yüksek bir korozyon hızı gösterdikleri için literatürde bulunan NiTi ŞHA’lara kıyasla daha düşük biyouyumluluğa sahip

olduğu görülebilir. V elementinin artışı ile korozyon direncinin Ta ve Nb elementi katkılı olan alaşımlara kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ta elementi, V elementine kıyasla daha iyi biyoyumlu davranış gösterdiği söylenebilir. Ta elementi ilaveli ŞHA'ların V elementi ilaveli ŞHA'lara göre korozyon direnci daha yüksektir. Standart direnç sınıfları, Tablo 5.16'da verilmiştir [207, 208].

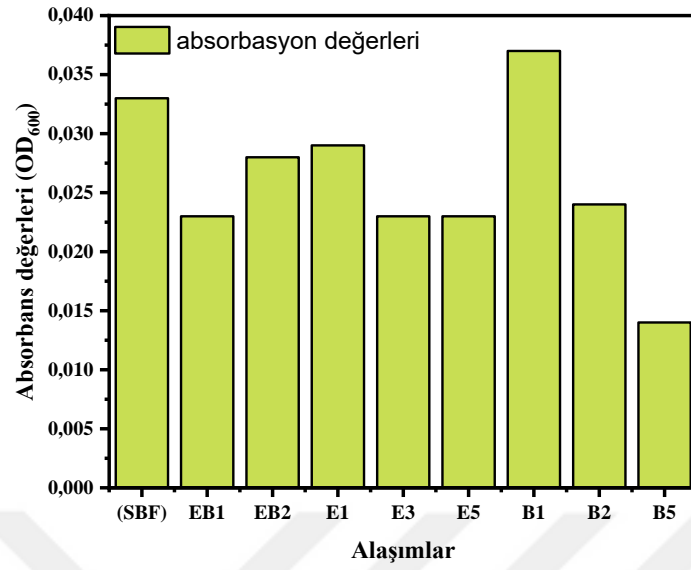
Tablo 5.16. Standart direnç sınıfları

Standart Direnç Sınıfları	Korozyon Hızı (mmpy)
Mükemmel Kararlı	$< 1.10^{-3}$
Çok Kararlı	$1.10^{-3}-1.10^{-2}$
Kararlı	$1.10^{-2}-0.1$
Nispeten Kararlı	0.1-1
Daha Az Kararlı	1-10
Kararsız	>10

Elektrokimyasal potansiyodinamik yöntem kullanılarak her bir alaşımın korozyon hızları belirlendi ve elde edilen hesaplamalar, Tablo 5.16'nın yardımıyla alaşımların standart direnç sınıfları belirlendi. Buna göre; EB1, E1, E3 şekil hatırlamalı alaşımları korozyon sınıfları bakımından mükemmel kararlı, EB2, E5, B5 alaşımı çok kararlı, Vanadyum elementi katkılanarak hazırlanmış B1 ve B2 alaşımlar ise kararlı korozyon sınıfı içerisinde. Yapılan korozyon deneyi analizleri sonucu hazırladığımız numunelerin genel olarak mükemmel kararlı ve çok kararlı sınıfına ait olduğu söylenebilir.

5.4.2. Hücre Kültür Testi Sonuçları

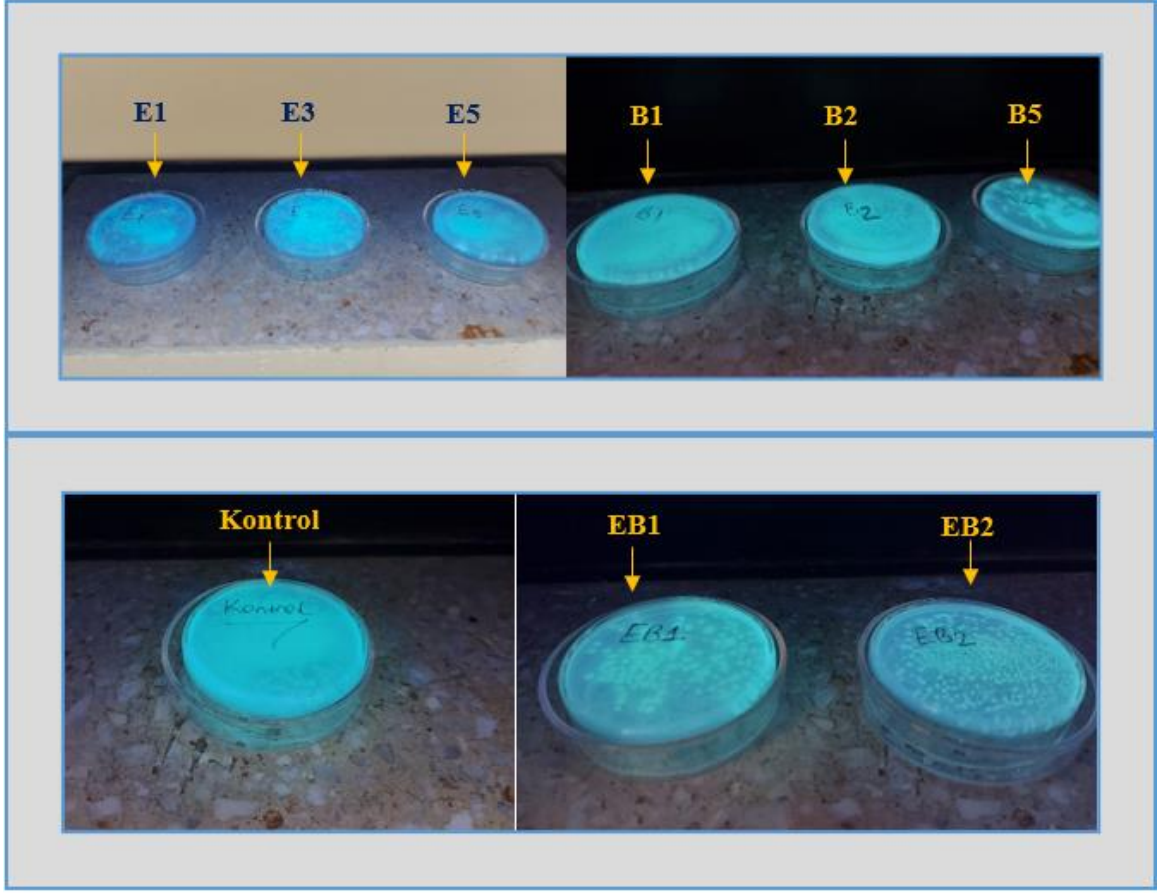
Biyometalik malzemeler temel olarak tıbbi alanda kullanılmalarına ilave olarak biyoteknoloji alanında da kullanılmaktadırlar. Bu implantlar, medikal uygulamalarda önemli alana sahiptir. Bu yüzden bir takım testlerden geçirilmiş; dayanıklılıkları ve biyoyumluluk özelliklerinin insan vücuduna ne kadar oranda yatkın olduğu araştırma konusu olmuştur. Hücre kültür testi içerisinde yer alan yöntemlerden hücre yoğunluk ve bakteri üreme testleri değerlendirilecektir. Yapılan hücre kültür testinin ilk aşamasında Şekil 5.24'de verilen SBF'de üreyen *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853)' nın OD₆₀₀'de hücre yoğunlukları incelenirse, en yüksek değer B1 alaşımına ait olduğu görülebilir. Vanadyum elementi ile katkılanan alaşımın temaslı olduğu SBF'de daha fazla bakteri ürettiği sonucuna varılabilir. Öte yandan içerisinde Ta elementi ile katkılanmış diğer numunelerin hücre yoğunluk değerleri kontrol (SBF)' ye göre daha düşük değerlerde olduğu gözlemlenirken, vanadyum elementi katkısının artması ile hazırlanan alaşımlarda çok daha düşük değerler tespit edilmiştir. OD₆₀₀'de okunan hücre yoğunlukları Tablo 5.17'de verildi.



Şekil 5.24. SBF'de üreyen *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853)'nin OD₆₀₀'de hücre yoğunlukları

Tablo 5.17. Alaşımlarda OD₆₀₀'de okunan hücre yoğunlukları

Alaşımlar	OD ₆₀₀ 'de okunan hücre yoğunluk değerleri
Kontrol (SBF)	0.033
Ni ₅₀ Ti ₅₀	0.023
Ni ₂₇ Ti ₅₀ Nb ₂₃	0.028
Ni ₂₇ Ti ₅₀ Nb ₂₂ Ta ₁	0.029
Ni ₂₇ Ti ₅₀ Nb ₂₀ Ta ₃	0.023
Ni ₂₇ Ti ₅₀ Nb ₁₈ Ta ₅	0.023
Ni ₂₇ Ti ₅₀ Nb ₂₂ V ₁	0.037
Ni ₂₇ Ti ₅₀ Nb ₂₁ V ₂	0.024
Ni ₂₇ Ti ₅₀ Nb ₁₈ V ₅	0.014



Şekil 5.25. Besi ortamlarının UV lambası altında görüntülenen bakteri kolonileri

Bakteri hücre sayımı analizi; üzerinde çok sayıda bakteri üremiş olduğu için bakteri sayımı yapılamadı. Her bir kapalı inkübatör sisteminde UV lambası altında üreyen bakteriler gözlemlendi. Gözlemi yapılan besi ortamlarının UV lambası altındaki meydana gelen bakteri kolonileri Şekil 5.25’de verildi. Eş atomlu NiTi ve Nb elementi katkılı $Ni_{23}Ti_{50}Nb_{27}$ alaşımının diğer alaşımlara göre daha yoğun bakteri kolonisine sahip olduğu gözlemlenirken, NiTiNbTa alaşımlarda hazırlanan kapalı inkübatörlerde gözlemlenen bakteri kolonilerinin daha az olduğu fark edildi. S. M. Vater ve ark. *P. aeruginosa*’nın yüzme hareketi ile ilgili yapmış olduğu yarı katı agarlı besiyerleri içerisinde hazırlanmış olan bir çalışmada *P. aeruginosa* türlerinin yüzme hareketi yapabildiğini ve bu bakterinin çoğaldığını göstermişlerdir [209]. Gözlemlenen bakteri kolonileri, OD_{600} ’de okunan hücre yoğunluk değerleri grafiği ile uyum içerisindedir. Sonuç olarak Ta elementi katkılı alaşımlarda diğerlerine göre daha az bakteri kolonisi görüldüğünden dolayı biyoyumlu implant uygulamalarında NiTiNbTa BŞHA’ların kullanılabilirliğini artırmıştır. Çalışmada kullanılan bakteri ortamında savunma mekanizması olarak bir metabolit olan *Pyocyanin* üretimini gerçekleştirmiştir. Bu pigment mavi-yeşil renkte kendini göstermektedir. Bakteriler stres ortamına girdiği için *Pyocyanin* pigmenti üretmiştir. Bu renkler Şekil 5.25’de açıkça görülmektedir. Alaşımlı ortamlarda bu pigmentin varlığı dikkat çekmektedir. H. Kahraman ve

C.C. Karaderi'nin farklı organik atıkların (peynir altı suyu, atık kızartma yağı, melas, türk kahvesi telvesi ve çay suyu atığı) besi ortamı olarak kullanıldığı çalışmada *P. aeruginosa*'nın maliyeti düşük, toksik olmayan ortamlarda *Pyocyanin* pigment üretimini gerçekleştirdiği gösterilmiştir [210]. V elementi toksik bir element iken, Ta elementinin toksik olmadığı bilinmektedir. H. Kahraman ve C.C. Karaderi'nin yaptığı çalışmaya kıyasla; NiTiNbTa alaşımlarla temas halinde kapalı inkübatör sisteminde tutulmuş olan *P. aeruginosa*'nın savunma mekanizması için üretmiş olduğu *Pyocyanin* pigmentinin daha fazla olduğu ve biyoyumluluk derecesinin daha yüksek olduğu sonucuna varılabilir. Kültür ortamında oluşan bu pigment oksijensiz ortamda üretilemez. Bunlara ek olarak; literatürde mevcut olan birkaç çalışma Ta, Sn gibi elementlerin oluşturduğu TiO₂ tabakasının [211] antibakteriyel etkisini bildirmiştir, çünkü bu oksitler güçlü antibakteriyel özelliklerinden bahseder [212-220]. Marrez ve ark, *P. aeruginosa*'nın ürettiği *pyocyanin* pigmentinin biyolojik aktivitesi ve uygulamaları ile ilgili yaptığı derlemede *pyocyanin* antibakteriyel, antifungal ve kanser hücrelerine karşı antikanser aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir [221]. Başka bir çalışmada ise El Feghali ve ark, *P. aeruginosa*'nın ürettiği *pyocyanin* bir inhibitör olarak kullanıldığında biyofilm (hücrelerin birbirine ve/ya da buldukları yüzeye yapıştıkları bir mikroorganizma topluluğudur) oluşumunun engellenebileceğini ve bu sayede patojen bakterilerin (örneğin; *P. aeruginosa*) üremelerinin engellenebileceğini göstermişlerdir [222]. Önemli olarak, *Pseudomonas aeruginosa* türünün kendine has ayırt edici özelliklerinden birisi *Pyocyanin* üretmesidir [223]. *P. aeruginosa* suşları ise temelde iki çeşit pigment üretirler: Piyosiyanin (mavi) ve piyoverdin (veya fluorescein-sarı-yeşil). Bu pigment alkali pH' da mavi veya yeşilimsi renk oluşturduğu için "aeruginosa" adı verilmiştir [224]. Ayrıca epitelin fonksiyonlarını bozar ve toksik serbest radikallerin salgılanmasına neden olarak, daha önceden meydana gelmiş olan doku hasarını artırır [225]. Bu çalışmalara bakıldığında *pyocyanin* hem stres metaboliti hem de inhibitör olarak kullanılabilirliği görülmektedir. NiTi, NiTiNb ve NiTiNbTa alaşımlarının implant uygulamalarında antibakteriyel, antikanser davranış sergileyen *pyocyanin* pigmentini ürettiği söylenebilir. Biyoyumluluk derecesi incelenmesi için yapılan hücre kültür testi sonuçlarına göre; Ta elementi ile katılanmış diğer numunelerin hücre yoğunluk değerleri kontrol (SBF)' ye göre daha düşük değerlerde olduğu gözlemlenirken, vanadyum elementinin artması ile hazırlanan alaşımlarda çok daha düşük değerler tespit edilmiştir. *Pseudomonas aeruginosa* türünün kendine has ayırt edici özelliklerinden birisi *Pyocyanin* üretimidir. Alaşımlı ortamlarda bu pigmentin varlığı dikkat çekmektedir. NiTiNbTa alaşımlarla temas halinde kapalı inkübatör sisteminde tutulmuş olan *P. aeruginosa*'nın savunma mekanizması için üretmiş olduğu *Pyocyanin* pigmenti daha fazla olduğu ve biyoyumluluk derecesinin daha yüksek olduğu sonucuna varılabilir. Sonuç olarak Ta elementi katkılı ortamlarda diğerlerine göre daha az bakteri kolonisi görüldüğü için biyoyumluluk çalışmalarında ŞHA' ların kullanılabilirliğini artırmıştır.

Bu derlemeden de anlaşılacağı üzere patojen bir bakteri olan *P. aeruginosa*'nın bu karakteristik özelliği sayesinde mikrobiyoloji, biyoteknoloji ve kanser gibi pek çok bilim dalında gelişme gösterdiğini söylemek mümkündür. Alaşımli ortamlarda *P. aeruginosa*'nın bu pigmenti oluşturduğu görülmesi ile ileride yapılacak bu gibi pek çok çalışmalara önemli katkılar sağlanabileceği düşünülmektedir.



6. SONUÇ

Bu çalışmada NiTi (EB1), üçlü NiTiNb (EB2), alaşımlara farklı oranlarda Ta ve V elementi katkılanarak hazırlanmış olan E1, E3, E5, B1, B2 ve B5 olarak kodlandırılan dörtlü NiTiNbTa-NiTiNbV alaşımları arc-ergitme yöntemi kullanılarak üretildi. DSC ölçümleri ile faz dönüşüm sıcaklıkları ve bazı termodinamik parametrelerini hesaplandı. Alaşımların kristal yapı analizleri, X-ışınları difraksiyonu ve SEM/EDX analizleri yapıldı. Alaşımların mekanik testleri için mikro sertlik ölçümleri alındı. Biyo uyumluluk araştırmaları için SBF' de oda sıcaklığında korozyon testi araştırmaları yapıldı. Ayrıca alaşımların oda sıcaklığında kapalı inkübatörlerde 24 ve 48 saat zaman aralıkları içerisinde hücre kültür testi yöntemi uygulanarak bakteri yayılımları incelendi. Yapılan analizler sonucu elde edilen değerlendirmeler ve sonuçlar, aşağıda sıralanmıştır.

- 1) Hazırlanan $Ni_{50}Ti_{50}$, üçlü $Ni_{27}Ti_{50}Nb_{23}$ ve dörtlü farklı oranlarda Ta elementi katkılanan $Ni_{27}Ti_{50}Nb_{22}Ta_1$, $Ni_{27}Ti_{50}Nb_{20}Ta_3$, $Ni_{27}Ti_{50}Nb_{18}Ta_5$ ve V elementi katkılanan $Ni_{27}Ti_{50}Nb_{22}V_1$, $Ni_{27}Ti_{50}Nb_{21}V_2$, $Ni_{27}Ti_{50}Nb_{18}V_5$ (atomikçe %) alaşımlarının tamamı şekil hatırlama özelliği sergilemektedir.
- 2) $Ni_{50}Ti_{50}$ alaşımına % 23 oranında Nb elementi eklenmesiyle elde edilen $Ni_{27}Ti_{50}Nb_{23}$ şekil hatırlamalı alaşımın dönüşüm sıcaklıkları Nb elementinin etkisiyle azaldığı belirlendi. Ayrıca Nb elementi eklenmesi ile faz dönüşüm entalpisi azaldı. $Ni_{50}Ti_{50}$ ve $Ni_{27}Ti_{50}Nb_{23}$ alaşımlarında sadece B19' (martensit faz) ile B2 (austenit faz) faz geçişleri gözlenirken R (Rombohedral faz) fazına rastlanmadı.
- 3) $Ni_{27}Ti_{50}Nb_{23}$ alaşımında Nb elementinin azaltılması ile %1, %3, %5 oranında Ta elementi ilavesiyle elde edilen NiTiNbTa alaşımlarında faz dönüşüm sıcaklıkları arttı. Ayrıca Ta elementi ilavesi ile austenit faza öncü olan R fazı (Rombohedral faz) tespit edildi. Rombohedral fazın dönüşüm sıcaklıklarının 300 K' in altında olduğu belirlendi.
- 4) $Ni_{27}Ti_{50}Nb_{23}$ alaşımına Vanadyum elementi katkılanmasıyla (%1, %2 ve %5 at.) faz dönüşüm sıcaklıklarının azaldığı, R fazının bu dörtlü alaşımlarda görülmediği tespit edildi.
- 5) Üretilen bu alaşımlardan $Ni_{50}Ti_{50}$ numunesinin hem B19'→B2 hem de B2→B19' faz geçişlerinde entalpi değerinin, diğer üretilen alaşımlara göre en büyük değere sahip olduğu belirlendi. Bunlara ilave olarak; bu alaşıma Nb, Ta ve V elementleri eklenmesi ile faz dönüşüm entalpi değerlerinin azaldığı tespit edildi.
- 6) Austenit ↔ martensit faz geçişleri için hesaplanan entropi değerlerinin karşılaştırılmasıyla tüm alaşımlar içerisinde en yüksek değere sahip olan alaşımın eşit atomlu NiTi olduğu belirlendi.

- 7) Austenit → martensit faz geçişleri için hesaplanan Gibbs serbest enerji değerleri; hem Ta hem de V elementlerinin katkılanması ile hazırlanmış olan diğer alaşımlara kıyasla azaldığı bulundu.
- 8) Ta ve V elementi eklenen $Ni_{27}Ti_{50}Nb_{23}$ alaşımları aralarında karşılaştırılırsa Ta elementi eklenen alaşımların hem entalpi hem de entropi değerlerinin büyük olduğu söylenebilir.
- 9) Alaşımların dönüşüm histeresizleri iki farklı yöntemle karşılaştırıldı. Bu karşılaştırma sonucunda $Ni_{50}Ti_{50}$ alaşımının dönüşüm histeresizinin en büyük olduğu belirlenirken, Nb ve dördüncü element olarak katkılanan Ta ve V elementlerinin oranı arttırıldığında dönüşüm histeresizlerinin azaltılabileceği belirlendi.
- 10) XRD sonuçlarında $Ni_{50}Ti_{50}$ numunesinin B2 ve B19' fazlarının piklerine rastlandı. Bu alaşıma Nb elementi eklenmesiyle β -Nb fazına ait pik gözlemlendi. Niyobyumca zengin faz olarak da adlandırılan bu fazın pikleri (110), (200) ve (211) düzlemlerinden yansıdığı belirlendi. $Ni_{27}Ti_{50}Nb_{23}$ alaşımına Ta elementi eklenmesi ile Ta elementi miktarına bağlı β -Nb fazına ait pikin şiddetinin azaldığı görüldü.
- 11) XRD verilerinden faydalanılarak hesaplanan ortalama kristal tane boyutları karşılaştırılırsa üretilen alaşımlardan en düşük kristal tane boyutuna sahip olan alaşım eş atomlu NiTi olduğu bulundu. Ta elementi eklendiğinde ortalama kristal tane boyutunun arttığı, Vanadyum elementi eklenmesiyle ortalama kristal tane boyutunun azaldığı belirlendi. Ayrıca, bütün numunelerin hesaplanmış olan ortalama kristal tane boyutlarının nanometre (nm) mertebesine sahip olduğu belirlendi.
- 12) Alaşımların SEM-EDX sonuçlarına bakılırsa EB1 numunesinde alaşım numuneleri homojen dağıldığı belirlenmiştir. Yapı içinde NiTi alaşımlarında sıklıkla rastlanan Ti_2Ni , B2 ve B19' fazlarına rastlanmıştır. Nb katkılanmasıyla elde edilen EB2 numunesinde ise rastgele yönelmelere sahip dentrit yapıların varlığı göze çarpmaktadır. Yapılan analizler sonucunda dentrit fazın β -Nb fazı olduğu tespit edilmiştir. NiTiNb alaşımına farklı atomik oranlarda Ta ilavesi ile E1, E3 ve E5 alaşımlarında ise β -Nb fazından başka β -Ta fazı belirlenmiştir. NiTiNb alaşımına farklı oranlarda V elementi eklenmesiyle elde edilen alaşımların SEM-EDX sonuçlarında ise dentrit yapılarda β -Ti fazı gözlemlenmiştir.
- 13) Hazırlanan farklı kompozisyonlara sahip 8 alaşımdan mikrosertlik değerleri karşılaştırılırsa eşit atomlu NiTi alaşımının olduğu belirlendi (243 HV_{0.3}). Bu alaşıma %23 Nb katkılanmasıyla mikrosertliğinin 354 HV_{0.3} değerine ulaştığı gözlemlendi. NiTiNb alaşımına Nb yüzdesi azaltılarak Ta ve V eklenmesiyle alaşımların mikrosertliklerinin arttığı belirlendi. Ta eklenmesiyle oluşan dördümlü NiTiNbTa şekil hatırlamalı alaşımın

mikrosertlik değeri yaklaşık 350 HV_{0.3} civarındayken, V elementi eklenmesiyle bu değer yaklaşık 500HV_{0.3} civarına yükselmiştir.

- 14) Korozyon hızlarında ise alaşımların yapıları ve yüzey davranışlarına bağlı olarak genelde artış söz konudur. İkili NiTi alaşımı (EB1), anlık pasivizasyon gösterip daha sonrasında düşük potansiyelde bozulma meydana geldiği fakat alaşımın bir sonraki pasivizasyonu nispeten daha yüksek bir akım yoğunluğunda gerçekleştiği görüldü. Korozyon akım yoğunluğu düşüşü ile korozyona uğramasında azalma söz konusudur.
- 15) E1, E3 ve E5 alaşım numunelerinin sırasıyla korozyon dirençleri karşılaştırılır ise; akım yoğunluklarındaki azalış ve korozyon direnç değerlerindeki artışa bakılarak en biyoyumlu alaşımın E3 alaşımı olduğu tespit edildi. E5 alaşım numunesi, E1 alaşım numunesinden neredeyse üç kat daha büyük olan yüksek bozulma potansiyeli ortaya koymuştur.
- 16) NiTi alaşımının korozyon direnci değeri 0.842 MΩ.cm² bulunurken, Nb elementi ilavesi ile hazırlanmış olan üçlü alaşım NiTiNb numunesinde bu değer 0.149 MΩ.cm² değerine düşmüştür. Sonuç olarak; Nb elementi ilavesi ile alaşımın korozyon direnci azalmaktadır. Ta elementi ise, akım yoğunluğunu artırmış, korozyon direnci değerini daha yüksek bir değere taşıyarak, biyoyumluluk derecesini geliştirmiştir.
- 17) B1, B2 ve B5 serisinde V elementi katkılanarak hazırlanmış olan alaşımlarında akım yoğunlukları ve korozyon hızları değeri B2 alaşımında daha yüksektir. V elementinin artışı ile korozyon direncinin Ta elementi katkılı olan alaşımlara kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Böylece Ta elementi eklenen SMA'ların V elementi eklenenlere göre korozyon bakımından daha iyi biyoyumlu davranış gösterdiği söylenebilir.
- 18) Buna göre; EB1, E1, E3 şekil hatırlamalı alaşımları korozyon sınıfları bakımından mükemmel kararlı sınıfında, EB2, E5, B5 alaşımı çok kararlı, Vanadyum elementi katkılanarak hazırlanmış B1 ve B2 alaşımlar kararlı korozyon sınıfı içerisinde. Yapılan korozyon deneyi analizleri sonucu hazırladığımız numunelerin genel olarak mükemmel kararlı ve çok kararlı sınıfına ait olduğu söylenebilir.
- 19) Biyoyumluluk derecesi incelenmesi için yapılan hücre kültür testi sonuçlarına göre; Ta elementi ile katkılanmış diğer numunelerin hücre yoğunluk değerlerinin kontrol (SBF)' ye göre daha düşük değerlerde olduğu gözlemlenirken, vanadyum elementi katkısının artması ile hazırlanan alaşımlarda çok daha düşük değerler tespit edilmiştir.
- 20) *Pseudomonas aeruginosa* türünün kendine has ayırt edici özelliklerinden birisi *Pyocyanin* üretmesidir. Bu pigment mavi-yeşil renkte kendini göstermektedir. Bu renkler Şekil 5.25'de açıkça görülmektedir. Alaşımli ortamlarda bu pigmentin varlığı dikkat çekmektedir.

21) Hücre kültür testi ve korozyon testlerinin birbirleriyle uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak Ta elementi katkılı ortamlarda diğerlerine göre daha az bakteri kolonisi grlmştir ve bu durumda biyoyumluluk çalışmalarında şHA'ların kullanılabilirliğini artırmıştır.



ÖNERİLER

Bu çalışmada NiTi (EB1), üçlü NiTiNb (EB2), alaşımlara farklı oranlarda Ta ve V elementi katkılanarak hazırlanmış olan E1, E3, E5, B1, B2 ve B5 olarak kodlandırılan dörtlü NiTiNbTa-NiTiNbV alaşımları arc-ergitme yöntemi kullanılarak üretildi. DSC ölçümleri ile faz dönüşüm sıcaklıkları ve bazı termodinamik parametrelerini hesaplandı, alaşımların kristal yapı analizleri, X-ışınları difraksiyonu ve SEM/EDX analizleri yapıldı. Alaşımların mekanik testleri için mikro sertlik ölçümleri alındı. Biyo uyumluluk araştırmaları için SBF' de oda sıcaklığında korozyon testi araştırmaları yapıldı. Ayrıca alaşımların oda sıcaklığında kapalı inkübatörlerde 24 ve 48 saat zaman aralıkları içerisinde hücre kültür testi yöntemi uygulanarak bakteri yayılımları incelendi. Yapılan analizler sonucu elde edilen bulgulara göre bazı öneriler verilebilir;

- 1) NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda Nb elementinin yüzdesi artırılması durumunda faz dönüşüm sıcaklıkları azaltılması mümkündür.
- 2) NiTiNb alaşımına V elementi eklenince faz dönüşüm sıcaklıkları azaltılabilir fakat bu alaşıma Ta elementi eklenirse faz dönüşüm sıcaklıkları arttırılabilir.
- 3) NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımlara Nb elementi ilavesi ile histeresizlikler arttırılabilir.
- 4) NiTiNbTa ve NiTiNbV dörtlü alaşımlarda; Nb elementinin yüzdesi azaltılarak Ta ve V elementlerinin eklenmesi ile alaşımların mikro sertlik değerlerini arttırmak mümkündür.
- 5) NiTi ile NiTiNb alaşımlarının korozyon davranışları benzer özellik gösterirken Ta elementi ilavesi ile korozyon davranışları iyileştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Acar, E., Kok, M., and Qader, I. (2020). Exploring surface oxidation behavior of NiTi–V alloys, *The European Physical Journal Plus*, C Vol. 135 (1), pp: 58.
- [2] Sun, B. (2015). Smart materials and structures, *Cape Peninsula University of Technology*, C Vol.
- [3] Ölander, A. (1932). An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys, *Journal of the American Chemical Society*, C Vol. 54 (10), pp: 3819-3833.
- [4] Vernon, L.B. and Vernon, H.M. (1941). *Process of manufacturing articles of thermoplastic synthetic resins*, Google Patents.
- [5] Ryhänen, J., (1999). *Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy*, Oulun yliopisto,
- [6] Eskil, M., Seval, E., and Akiş, A.Ç. (2014). Şekil hatırlamalı conial alaşımlarının kristalografik özellikleri, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, C Vol. 30 (1), pp: 19-28.
- [7] Jani, J.M., Leary, M., Subic, A., and Gibson, M.A. (2014). A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials & Design (1980-2015)*, C Vol. 56 1078-1113.
- [8] Schiller, E.H., (2002). *Heat engine driven by shape memory alloys: Prototyping and design*, Virginia Tech. Ph.D. thesis,
- [9] Karaca, H., Acar, E., Basaran, B., Noebe, R., Bigelow, G., Garg, A., Yang, F., Mills, M., and Chumlyakov, Y. (2012). Effects of aging on [1 1 1] oriented NiTiHfPd single crystals under compression, *Scripta Materialia*, C Vol. 67 (7-8), pp: 728-731.
- [10] Acar, E., Karaca, H., Basaran, B., Yang, F., Mills, M., Noebe, R., and Chumlyakov, Y. (2013). Role of aging time on the microstructure and shape memory properties of NiTiHfPd single crystals, *Materials Science and Engineering: A*, C Vol. 573 161-165.
- [11] Acar, E. (2015). Dynamic mechanical response of a Ni45. 7Ti29. 3Hf20Pd5 alloy, *Materials Science and Engineering: A*, C Vol. 633 169-175.
- [12] Acar, E., Tobe, H., Kaya, I., Karaca, H., and Chumlyakov, Y. (2015). Compressive response of NiTiHfPd and NiTiHfPd shape-memory alloys, *Journal of Materials Science*, C Vol. 50 (4), pp.
- [13] Karaca, H., Acar, E., Tobe, H., and Saghayan, S. (2014). NiTiHf-based shape memory alloys, *Materials Science and Technology*, C Vol. 30 (13), pp: 1530-1544.
- [14] Acar, E., Kok, M., and Qader, I. (2020). Exploring surface oxidation behavior of NiTi–V alloys, *The European Physical Journal Plus*, C Vol. 135 (1), pp: 1-9.
- [15] Dagdelen, F., Kok, M., and Qader, I. (2019). Effects of Ta content on thermodynamic properties and transformation temperatures of shape memory NiTi alloy, *Metals and Materials International*, C Vol. 25 (6), pp: 1420-1427.
- [16] Elahinia, M., Hashemi, M., and Tabesh, M. (2012). SB Bhaduri, *Prog. Mater. Sci*, C Vol. 57 911.
- [17] Jackson, C., Wagner, H., and Wasilewski, R. (1972). The alloy with a memory, 55-Nitinol: Its physical metallurgy, properties, and applications, Vol.
- [18] Edition, I. and Analytical, E. (1995). Physical, Inorganic, and Analytical, *Chem. Rev*, C Vol. 95 (2), pp: 259-272.
- [19] Schwenk, W. and Huber, J. (1974). Nitinol as a fastener material, *SAMPE Quarterly*, C Vol. 5 17-21.
- [20] Golberg, D., Xu, Y., Murakami, Y., Morito, S., Otsuka, K., Ueki, T., and Horikawa, H. (1994). Improvement of a Ti50Pd30Ni20 high temperature shape memory alloy by thermomechanical treatments, *Scripta Metallurgica et Materialia*, C Vol. 30 (10), pp: 1349-1354.
- [21] McDonach, A., Gardiner, P.T., McEwen, R.S., and Culshaw, B. (1994). *Second European Conference on Smart Structures & Materials*, , Strathclyde University Glasgow (United Kingdom) Smart Structures Research Inst.
- [22] Nam, T.H., Saburi, T., and Shimizu, K.i. (1990). Cu-content dependence of shape memory characteristics in Ti–Ni–Cu alloys, *Materials Transactions, JIM*, C Vol. 31 (11), pp: 959-967.
- [23] Huaming, W., Yajun, T., Jinghua, Z., Zhiya, Z., and Yang, Y. (1991). Effect of Solidification Interface Morphologies on Microstructure and Solute Segregation of a Single Crystal Ni-base Superalloy, *Acta Metall Sin*, C Vol. 27 (2), pp: 14-19.
- [24] Ma, J. and Wu, K. (2000). Short communication Effects of tantalum addition on transformation behaviour of (Ni51 Ti49) 1-x Tax and Ni50 Ti50-y Tay shape memory alloys, *Materials Science and Technology*, C Vol. 16 (6), pp: 716-719.

- [25] Dagdelen, F., Balci, E., Qader, I.N., Ozen, E., Kok, M., Kanca, M.S., Abdullah, S.S., and Mohammed, S.S. (2020). Influence of the Nb Content on the Microstructure and Phase Transformation Properties of NiTiNb Shape Memory Alloys, *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, C Vol. 72 (4), pp: 1664-1672. doi: 10.1007/s11837-020-04026-6.
- [26] Balci, E., Dagdelen, F., Qader, I.N., and Kok, M. (2021). Effects of substituting Nb with V on thermal analysis and biocompatibility assessment of quaternary NiTiNbV SMA, *The European Physical Journal Plus*, C Vol. 136 (2), pp: 1-13.
- [27] GuanJun, Y. and Shiming, H. (2000). Study on the phase equilibria of the Ti–Ni–Nb ternary system at 900° C, *Journal of alloys and compounds*, C Vol. 297 (1-2), pp: 226-230.
- [28] Chen, Y., Jiang, H., Liu, S., Rong, L., and Zhao, X. (2009). The effect of Mo additions to high damping Ti–Ni–Nb shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A*, C Vol. 512 (1-2), pp: 26-31.
- [29] ZHANG, Y.-q., JIANG, S.-y., ZHAO, Y.-n., and Ming, T. (2012). Influence of cooling rate on phase transformation and microstructure of Ti-50.9% Ni shape memory alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, C Vol. 22 (11), pp: 2685-2690.
- [30] Matsuno, H., Yokoyama, A., Watari, F., Uo, M., and Kawasaki, T. (2001). Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium, *Biomaterials*, C Vol. 22 (11), pp: 1253-1262.
- [31] Zhou, X., Chen, Y., Huang, Y., Mao, Y., and Yu, Y. (2018). Effects of niobium addition on the microstructure and mechanical properties of laser-welded joints of NiTiNb and Ti6Al4V alloys, *Journal of alloys and compounds*, Vol. 735 2616-2624.
- [32] Mousavi, T., Karimzadeh, F., and Abbasi, M. (2008). Synthesis and characterization of nanocrystalline NiTi intermetallic by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering: A*, C Vol. 487 (1-2), pp: 46-51.
- [33] Ying, C., Hai-Chang, J., Li-Jian, R., Li, X., and Xin-Qing, Z. (2011). Mechanical behavior in NiTiNb shape memory alloys with low Nb content, *Intermetallics*, C Vol. 19 (2), pp: 217-220.
- [34] Hamilton, R.F., Lanba, A., Ozbulut, O.E., and Tittmann, B.R. (2015). Shape memory effect in cast versus deformation-processed NiTiNb alloys, *Shape Memory and Superelasticity*, C Vol. 1 (2), pp: 117-123.
- [35] Dagdelen, F., Balci, E., Qader, I., Ozen, E., Kok, M., Kanca, M., Abdullah, S., and Mohammed, S. (2020). Influence of the Nb content on the microstructure and phase transformation properties of NiTiNb shape memory alloys, *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, C Vol. 72 (4), pp: 1664-1672.
- [36] Chen, S.R. and Gray, G.T. (1996). Constitutive behavior of tantalum and tantalum-tungsten alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, C Vol. 27 (10), pp: 2994-3006.
- [37] Dagdelen, F. and Aydogdu, Y. (2019). Transformation behavior in NiTi–20Ta and NiTi–20Nb SMAs, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, C Vol. 136 (2), pp: 637-642.
- [38] Campbell, F.C., (2012). *Phase diagrams: understanding the basics*, ASM international,
- [39] Lin, H., Yang, C., Lin, M., Lin, C., Lin, K., and Chang, L. (2008). Aging effect on a Ti47. 25Ni48. 75V4 shape memory alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, C Vol. 449 (1-2), pp: 119-124.
- [40] Lin, H., Lin, K., Chang, S., and Lin, C. (1999). A study of TiNiV ternary shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, C Vol. 284 (1-2), pp: 213-217.
- [41] Mao, H., Yang, H., Shi, X., Li, Y., Zhang, J., and Jiang, J. (2018). Transformation and superelastic characteristics of large hysteresis TiNi matrix shape memory alloys reinforced by V nanowires, *Materials Letters*, C Vol. 228 391-394.
- [42] Shi, X., Yang, H., Mao, H., Li, Y., Zhang, J., and Yin, X. (2018). Effect of plastic deformation of V nanowires on the transformation characteristics of NiTiV alloys, *Materials Science and Engineering: A*, C Vol. 735 162-165.
- [43] Rao, C. and Rao, K. (1967). Phase transformations in solids, *Progress in Solid State Chemistry*, C Vol. 4 131-185.
- [44] Kittel, C. (1976). *Introduction to solid state physics*, Vol.
- [45] Funakubo, H. and Kennedy, J. (1987). Shape memory alloys, *Gordon and Breach, xii+ 275, 15 x 22 cm, Illustrated*, C Vol.
- [46] Lagoudas, D.C., (2008). *Shape memory alloys: modeling and engineering applications*, Springer,
- [47] Lester, B.T., Baxevanis, T., Chemisky, Y., and Lagoudas, D.C. (2015). Review and perspectives: shape memory alloy composite systems, *Acta Mechanica*, C Vol. 226 (12), pp: 3907-3960.
- [48] Robertson, J.M. and Ubbelohde, A. (1938). A new form of resorcinol. I. Structure determination by X-rays, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, C Vol. 167 (928), pp: 122-135.

- [49] Van Humbeeck, J. (2001). Shape memory alloys: a material and a technology, *Advanced Engineering Materials*, C Vol. 3 (11), pp: 837-850.
- [50] Rao, C.N.R. and Rao, K. (1978). Phase transitions in solids, *McGraw-Hill, New York, N. Y. 1978*, 330 p, C Vol.
- [51] Rao, C. and Pisharody, K. (1976). Transition metal sulfides, *Progress in Solid State Chemistry*, C Vol. 10 207-270.
- [52] Rao, C.N. (1999). Novel materials, materials design and synthetic strategies: recent advances and new directions, *Journal of Materials Chemistry*, C Vol. 9 (1), pp: 1-14.
- [53] Krebs, H. (1968). Fundamentals of inorganic crystal chemistry, Vol.
- [54] Bouckaert, L.P., Smoluchowski, R., and Wigner, E. (1936). Theory of Brillouin zones and symmetry properties of wave functions in crystals, *Physical Review*, C Vol. 50 (1), pp: 58.
- [55] Christian, J.W. and JW, C. (1975). The theory of transformations in metals and alloys. I. Equilibrium and general kinetic theory, Vol.
- [56] Kauffman, R.L., McGuire, J.H., Richard, P., and Moore, C.F. (1973). Projectile and Target Dependence of the K α Satellite Structure, *Physical Review A*, C Vol. 8 (3), pp: 1233.
- [57] Saburi, T. and Wayman, C. (1979). Crystallographic similarities in shape memory martensites, *Acta Metallurgica*, C Vol. 27 (6), pp: 979-995.
- [58] Meyrick, G. and Powell, G.W. (1973). Phase transformations in metals and alloys, *Annual Review of Materials Science*, C Vol. 3 (1), pp: 327-362.
- [59] Dill, J.D. and Pople, J.A. (1975). Self-consistent molecular orbital methods. XV. Extended Gaussian-type basis sets for lithium, beryllium, and boron, *The Journal of Chemical Physics*, C Vol. 62 (7), pp: 2921-2923.
- [60] Otsuka, K. and Kakeshita, T. (2002). Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments, *MRS Bulletin*, C Vol. 27 (2), pp: 91-100. doi: 10.1557/mrs2002.43.
- [61] Nowick, A.S., Berry, B.S., and Katz, J.L. (1975). Anelastic relaxation in crystalline solids, Vol.
- [62] Van Vechten, J.A. (1969). Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. I. Electronic dielectric constant, *Physical Review*, C Vol. 182 (3), pp: 891.
- [63] Heine, V. and Jones, R. (1969). Electronic band structure and covalency in diamond-type semiconductors, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, C Vol. 2 (4), pp: 719.
- [64] Manohar, H. (1988). Role of crystallography in understanding reactions in the solid state, *Journal of the Indian Institute of Science*, C Vol. 68 (7&8), pp: 277.
- [65] Fraser, W., Kennedy, S., and Snow, M. (1975). The nitrate positions in phase III of thallous nitrate, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, C Vol. 31 (2), pp: 365-370.
- [66] Dagdelen, F., Buytoz, S., and Akbaş, İ. (2017). NiTi şekil hafızalı alaşımlarda Cu ilavesinin termal ve mikroyapı özelliklerine etkileri, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, C Vol. 29 (1), pp: 269-275.
- [67] Miyazaki, S. and Otsuka, K. (1986). Deformation and transition behavior associated with the R-phase in Ti-Ni alloys, *Metallurgical Transactions A*, C Vol. 17 (1), pp: 53-63.
- [68] Lin, H. and Wu, S.-K. (1993). Determination of heat of transformation in a cold-rolled martensitic TiNi alloy, *Metallurgical Transactions A*, C Vol. 24 (2), pp: 293-299.
- [69] Khachin, V. and Paskal, Y.I., VE, Gunter, LA Monasevich and VP Sivokha (1978). Phys, *Metals Metallogr*, C Vol. 46 49.
- [70] Balci, E. (2017). Elektron konsantrasyonunun Cu-Al-Fe şekil hatırlamalı alaşımlarının dönüşüm sıcaklığı, kristalografik yapısı ve termal aktivasyon üzerine etkileri/The effects of electron concentration on transformation temperature, crystal structure and thermal activation energy of Cu-Al-Fe shape memory alloys, *Fırat Üniversitesi*, Ph. D. thesis, Vol.
- [71] Sandrock, G., Perkins, A., and Hehemann, R. (1971). The premartensitic instability in near-equiatomic TiNi, *Metallurgical Transactions*, C Vol. 2 (10), pp: 2769-2781.
- [72] Wayman, C., Cornelis, I., and Shimizu, K.i. (1972). Transformation behavior and the shape memory in thermally cycled TiNi, *Scripta Metallurgica*, C Vol. 6 (2), pp: 115-122.
- [73] Otsuka, K. and Wayman, C.M., (1999). *Shape memory materials*, Cambridge university press,
- [74] Kurdjumov, G. and Khandros, L. (1949). First reports of the thermoelastic behaviour of the martensitic phase of Au-Cd alloys, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, C Vol. 66 (1949), pp: 211-213.
- [75] Buehler, W.J., Gilfrich, J.V., and Wiley, R. (1963). Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi, *Journal of Applied Physics*, C Vol. 34 (5), pp: 1475-1477.
- [76] Otsuka, K. and Wayman, C. (1998). Shape Memory Materials Cambridge Univ, Press, New York, C Vol.

- [77] Delaey, L. (1991). *Diffusionless transformations*” Chp. 5 in *RW Cahn, P. Haasen and EJ Kramer (editors), Materials Science and Technology—A Comprehensive Treatment*” Vol. 5. P. Haasen (ed.) *Phase Transformations in Materials*, Weinheim, VCH.
- [78] Eggeler, G., Hornbogen, E., Yawny, A., Heckmann, A., and Wagner, M. (2004). Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A*, C Vol. 378 (1-2), pp: 24-33.
- [79] Firstov, G., Van Humbeeck, J., and Koval, Y.N. (2004). High-temperature shape memory alloys: some recent developments, *Materials Science and Engineering: A*, C Vol. 378 (1-2), pp: 2-10.
- [80] Fu, Y., Huang, W., Du, H., Huang, X., Tan, J., and Gao, X. (2001). Characterization of TiNi shape-memory alloy thin films for MEMS applications, *Surface and Coatings Technology*, C Vol. 145 (1-3), pp: 107-112.
- [81] Otsuka, K. and Ren, X. (2005). Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Progress in Materials Science*, C Vol. 50 (5), pp: 511-678.
- [82] El Feninat, F., Laroche, G., Fiset, M., and Mantovani, D. (2002). Shape memory materials for biomedical applications, *Advanced Engineering Materials*, C Vol. 4 (3), pp: 91-104.
- [83] Epps, J.J. and Chopra, I. (2001). In-flight tracking of helicopter rotor blades using shape memory alloy actuators, *Smart Materials and Structures*, C Vol. 10 (1), pp: 104.
- [84] Singh, K., Sirohi, J., and Chopra, I. (2003). An improved shape memory alloy actuator for rotor blade tracking, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, C Vol. 14 (12), pp: 767-786.
- [85] Lange, G., Lachmann, A., Rahim, A.H.A., Ismail, M.H., and Low, C.Y. (2015). Shape memory alloys as linear drives in robot hand actuation, *Procedia Computer Science*, C Vol. 76 168-173.
- [86] Suleman, A. and Crawford, C. (2008). Design and testing of a biomimetic tuna using shape memory alloy induced propulsion, *Computers & structures*, C Vol. 86 (3-5), pp: 491-499.
- [87] Patoor, E., Lagoudas, D.C., Entchev, P.B., Brinson, L.C., and Gao, X. (2006). Shape memory alloys, Part I: General properties and modeling of single crystals, *Mechanics of Materials*, C Vol. 38 (5-6), pp: 391-429.
- [88] Lagoudas, D.C., Entchev, P.B., Popov, P., Patoor, E., Brinson, L.C., and Gao, X. (2006). Shape memory alloys, Part II: Modeling of polycrystals, *Mechanics of Materials*, C Vol. 38 (5-6), pp: 430-462.
- [89] Ma, J., Karaman, I., and Noebe, R.D. (2010). High temperature shape memory alloys, *International Materials Reviews*, C Vol. 55 (5), pp: 257-315.
- [90] Kockar, B., Karaman, I., Kim, J., and Chumlyakov, Y. (2006). A method to enhance cyclic reversibility of NiTiHf high temperature shape memory alloys, *Scripta Materialia*, C Vol. 54 (12), pp: 2203-2208.
- [91] Karaca, H., Saghaian, S., Ded, G., Tobe, H., Basaran, B., Maier, H., Noebe, R., and Chumlyakov, Y. (2013). Effects of nanoprecipitation on the shape memory and material properties of an Ni-rich NiTiHf high temperature shape memory alloy, *Acta Materialia*, C Vol. 61 (19), pp: 7422-7431.
- [92] Meng, X., Zheng, Y., Wang, Z., and Zhao, L. (2000). Effect of aging on the phase transformation and mechanical behavior of Ti36Ni49Hf15 high temperature shape memory alloy, *Scripta Materialia*, C Vol. 42 (4), pp: 341-348.
- [93] Nishida, M. and Wayman, C. (1987). Electron microscopy studies of precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys, *Materials Science and Engineering*, C Vol. 93 191-203.
- [94] Frick, C.P., Clark, B.G., Schneider, A.S., Maaß, R., Van Petegem, S., and Van Swygenhoven, H. (2010). On the plasticity of small-scale nickel–titanium shape memory alloys, *Scripta Materialia*, C Vol. 62 (7), pp: 492-495.
- [95] Golberg, D., Xu, Y., Murakami, Y., Morito, S., Otsuka, K., Ueki, T., and Horikawa, H. (1995). Characteristics of Ti50Pd30Ni20 high-temperature shape memory alloy, *Intermetallics*, C Vol. 3 (1), pp: 35-46.
- [96] Golberg, D., Xu, Y., Murakami, Y., Otsuka, K., Ueki, T., and Horikawa, H. (1995). High-temperature shape memory effect in Ti50Pd50– xNi_x (x= 10, 15, 20) alloys, *Materials Letters*, C Vol. 22 (5-6), pp: 241-248.
- [97] Wayman, C. and Bhadeshia, H. (1996) *Phase transformations, nondiffusive*, in *Physical Metallurgy*, Elsevier. p. 1507-1554.
- [98] Nishiyama, Z., (2012). *Martensitic transformation*, Elsevier,
- [99] Otsuka, K. and Ren, X. (1999). Recent developments in the research of shape memory alloys, *Intermetallics*, C Vol. 7 (5), pp: 511-528.

- [100] Doyama, M., Kihara, J., Tanaka, M., and Yamamoto, R. (2017). 70 Different repression of o^{'''}-consensus-like sequences in coding. in *Computer Aided Innovation of New Materials II: Proceedings of the Second International Conference and Exhibition on Computer Applications to Materials and Molecular Science and Engineering-CAMSE'92, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, September 22-25, 1992*. Elsevier.
- [101] Bedeloglu, A.Ç. (2011). Şekil hafızalı alaşımlar ve tekstil malzemelerindeki uygulamaları, *Tekstil ve Mühendis*, C Vol. 18 (83), pp: 27-37.
- [102] Ryhänen, J. (2000). Biocompatibility of nitinol, *Minimally Invasive Therapy & Allied Technologies*, C Vol. 9 (2), pp: 99-105. doi: <https://doi.org/10.3109/13645700009063056>.
- [103] Correa, D., Vicente, F., Donato, T., Arana-Chavez, V., Buzalaf, M., and Grandini, C.R. (2014). The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti–Zr system alloys for dental applications, *Materials Science and Engineering: C*, C Vol. 34 354-359.
- [104] Firstov, G., Van Humbeeck, J., and Koval, Y.N. (2006). High temperature shape memory alloys problems and prospects, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, C Vol. 17 (12), pp: 1041-1047.
- [105] Kumar, P. and Lagoudas, D. (2008) *Introduction to shape memory alloys*, in *Shape memory alloys*, Springer. p. 1-51.
- [106] Hartl, D., Volk, B., Lagoudas, D.C., Calkins, F., and Mabe, J. (2006). Thermomechanical characterization and modeling of Ni60Ti40 SMA for actuated chevrons. in *ASME international mechanical engineering congress and exposition*.
- [107] Es-Souni, M., Es-Souni, M., and Fischer-Brandies, H. (2005). Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications, *Analytical and bioanalytical chemistry*, C Vol. 381 (3), pp: 557-567.
- [108] Zhao, L., Duerig, T., Justi, S., Melton, K., Proft, J., Yu, W., and Wayman, C. (1990). The study of niobium-rich precipitates in a Ni Ti Nb shape memory alloy, *Scripta Metallurgica et Materialia*, C Vol. 24 (2), pp: 221-225.
- [109] Zhang, C., Zhao, L., Duerig, T., and Wayman, C. (1990). Effects of deformation on the transformation hysteresis and shape memory effect in a Ni47Ti44Nb9 alloy, *Scripta Metallurgica et Materialia*, C Vol. 24 (9), pp: 1807-1812.
- [110] Buytoz, S., Dagdelen, F., Qader, I., Kok, M., and Tanyildizi, B. (2019). Microstructure analysis and thermal characteristics of NiTiHf shape memory alloy with different composition, *Metals and Materials International*, C Vol. 1-12.
- [111] Dağdelen, F., Buytoz, S., and Akbaş, İ. (2017). The effects on thermal and microstructure properties of Cu addition in NiTi SMAs, *Firat Univ J Eng Sci*, C Vol. 29 (1), pp: 269-275.
- [112] Zhu, P., Brinson, L.C., Peraza-Hernandez, E., Hartl, D., and Stebner, A. (2013). Comparison of three-dimensional shape memory alloy constitutive models: finite element analysis of actuation and superelastic responses of a shape memory alloy tube. in *ASME 2013 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection.
- [113] Liang, C., Davidson, F.M., Schetky, L.M., and Straub, F.K. (1996). Applications of torsional shape memory alloy actuators for active rotor blade control: opportunities and limitations. in *Smart Structures and Materials 1996: Smart Structures and Integrated Systems*. International Society for Optics and Photonics.
- [114] Garner, L., Wilson, L., Lagoudas, D., and Rediniotis, O. (2000). Development of a shape memory alloy actuated biomimetic vehicle, *Smart Materials and Structures*, C Vol. 9 (5), pp: 673.
- [115] Ilyin, A., Sysolyatin, P., Gunter, V., Dergilev, A., Didin, M., Sysolyatin, S., and Makarova, I. (1997). The use of superelastic shape memory implants in temporo-mandibular joint surgery. in *Proceedings of the First International Symposium on Advanced Biomaterials (ISAB), Montreal, Canada*.
- [116] Brailovski, V. and Trochu, F. (1996). Review of shape memory alloys medical applications in Russia, *Bio-Medical Materials and Engineering*, C Vol. 6 (4), pp: 291-298.
- [117] Birman, V. (1997). Review of mechanics of shape memory alloy structures, Vol.
- [118] Jacot, A.D., Ruggeri, R.T., and Clingman, D.J. (2002). Shape memory alloy device and control method, *Google Patents*.
- [119] Paine, J. and Rogers, C. (1995). High velocity impact response of composites with surface bonded nitinol-SMA hybrid layers. in *36th Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*.
- [120] Barnes, B., Brei, D., Luntz, J., Browne, A., and Strom, K. (2006). Panel deployment using ultrafast SMA latches. in *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*.

- [121] Andersen, A., Pedersen, D., Sivertsen, A., and Sangesland, S. (1999). Detailed study of shape memory alloys in oil well applications, *SINTEF Petroleum Research, Trondheim, Norway, Tech. Rep*, C Vol. 32 00-01.
- [122] Evans, J., Brei, D., and Luntz, J. (2006). Preliminary experimental study of SMA knitted actuation architectures. in *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*.
- [123] Hildebrand, H.F. (2013). Biomaterials—a history of 7000 years, *BioNanoMaterials*, C Vol. 14 (3-4), pp: 119-133.
- [124] Almasry, M.G. (2021). Ortopedik İmplantların Hasta Vücuduna Biraktığı Atıklar Ve Alerjik Etkileri, *Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ph.D. thesis,
- [125] Raghavendra, G.M., Varaprasad, K., and Jayaramudu, T. (2015) Biomaterials: design, development and biomedical applications, in *Nanotechnology applications for tissue engineering*, Elsevier. pp: 21-44.
- [126] Shabalovskaya, S. (1995). Biological aspects of TiNi alloy surfaces, *Journal de Physique IV*, C Vol. 5 (C8), pp: C8-1199-C8-1204.
- [127] Ryhänen, J. (1999). Biocompatibility evolution of nickel-titanium shape memory alloy, *Academic Dissertation, University of Oulu*, C Vol.
- [128] Machado, L. and Savi, M. (2003). Medical applications of shape memory alloys, *Brazilian journal of medical and biological research*, C Vol. 36 (6), pp: 683-691.
- [129] Mantovani, D. (2000). Shape memory alloys: Properties and biomedical applications, *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, C Vol. 52 (10), pp: 36-44.
- [130] Homayun, B., Lin, X., and Choi, H.-J. (2019). Challenges and recent progress in oral drug delivery systems for biopharmaceuticals, *Pharmaceutics*, C Vol. 11 (3), pp: 129.
- [131] KM, O., Omotola, O., Bulus, B., Alo, M., and Onuoha, C. O. Orthopaedic Implant Failure. *Sur Cas Stud Op Acc J. 2 (3)-2019, SCSOAJ. MS. ID*, C Vol. 139.
- [132] Inam, S.M. (2014). An audit of implant failure in orthopedic surgery, *Journal of Pakistan Orthopaedic Association*, C Vol. 26 (2), pp: 05-09.
- [133] Little, R.D., Folz, C., Manning, S.P., Swain, P.M., Zhao, S.-C., Eustace, B., Lappe, M.M., Spitzer, L., Zweier, S., and Braunschweiger, K. (2002). A mutation in the LDL receptor-related protein 5 gene results in the autosomal dominant high-bone-mass trait, *The American Journal of Human Genetics*, C Vol. 70 (1), pp: 11-19.
- [134] Speck, K.M. and Fraker, A.C. (1980). Anodic polarization behavior of Ti-Ni and Ti-6Al 1-4 V in simulated physiological solutions, *Journal of Dental Research*, C Vol. 59 (10), pp: 1590-1595.
- [135] Andreasen, G.F. and Hilleman, T.B. (1971). An evaluation of 55 cobalt substituted Nitinol wire for use in orthodontics, *The Journal of the American Dental Association*, C Vol. 82 (6), pp: 1373-1375.
- [136] Lagoudas, D.C. and Vandygriff, E.L. (2002). Processing and characterization of NiTi porous SMA by elevated pressure sintering, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, C Vol. 13 (12), pp: 837-850.
- [137] Duerig, T.W. (1997). Superelastic nitinol for medical device, *Medical Plastics and Biomaterials.*, C Vol. 31-42.
- [138] Murray, P.E., García Godoy, C., and García Godoy, F. (2007). How is the biocompatibility of dental biomaterials evaluated?, *Medicina Oral, Patología Oral y Cirugía Bucal (Internet)*, C Vol. 12 (3), pp: 258-266.
- [139] Wataha, J.C. (2001). Principles of biocompatibility for dental practitioners, *The Journal of prosthetic dentistry*, C Vol. 86 (2), pp: 203-209.
- [140] John, K.R.S. (2007). Biocompatibility of dental materials, *Dental Clinics of North America*, C Vol. 51 (3), pp: 747-760.
- [141] Anusavice, K.J. and Phillips, R. (2003). Science of dental materials, *St Louis: WB Saunders*, C Vol. 482.
- [142] Standardization, I.O.f., (1997). *Dentistry-Preclinical Evaluations of Biocompatibility of Medical Devices Used in Dentistry: Test Methods for Dental Materials*, International Organization for Standardization,
- [143] Messer, R.L., Lockwood, P.E., Wataha, J.C., Lewis, J.B., Norris, S., and Bouillaguet, S. (2003). In vitro cytotoxicity of traditional versus contemporary dental ceramics, *The Journal of prosthetic dentistry*, C Vol. 90 (5), pp: 452-458.
- [144] Hanks, C.T., Wataha, J.C., and Sun, Z. (1996). In vitro models of biocompatibility: a review, *Dental Materials*, C Vol. 12 (3), pp: 186-193.
- [145] Schmalz, G. (1996). Modern concepts in biocompatibility testing of restorative materials, *Trans Acad Dent Mater*, C Vol. 9 170-179.

- [146] Hensten-Pettersen, A. (1988). Comparison of the methods available for assessing cytotoxicity, *International endodontic journal*, C Vol. 21 (2), pp: 89-99.
- [147] Schmalz, G. (1998). Concepts in biocompatibility testing of dental restorative materials, *Clinical oral investigations*, C Vol. 1 (4), pp: 154-162.
- [148] Stanford, J. (1980). Recommended standard practices for cytotoxicity testing, *FDI World Dental Federation in conjunction with International Standards Organization. Dent J*, C Vol. 30 141-73.
- [149] Yaka, E., Egrilmez, M.Y., Keskinoglu, P., Cavdar, Z., Genc, S., Genc, K., Iyilikci, L., and Yener, G.G. (2009). Biological markers in cerebrospinal fluid (CSF) and evaluation of in vitro effect of CSF on PC12 cell line viability in Alzheimer's disease, *Cell Biochemistry and Function: Cellular biochemistry and its modulation by active agents or disease*, C Vol. 27 (6), pp: 395-401.
- [150] Browne, R. (1988). The in vitro assessment of the cytotoxicity of dental materials—does it have a role?, *International endodontic journal*, C Vol. 21 (2), pp: 50-58.
- [151] Cenni, E., Ciapetti, G., Granchi, D., Arciola, C., Savarino, L., Stea, S., Montanaro, L., and Pizzoferrato, A. (1999). Established cell lines and primary cultures in testing medical devices in vitro, *Toxicology in vitro*, C Vol. 13 (4-5), pp: 801-810.
- [152] Saw, T.Y., Cao, T., Yap, A.U.J., and Ng, M.M.L. (2005). Tooth slice organ culture and established cell line culture models for cytotoxicity assessment of dental materials, *Toxicology in vitro*, C Vol. 19 (1), pp: 145-154.
- [153] Bourdeau, P., (1990). *Short-term toxicity tests for non-genotoxic effects*, Wiley,
- [154] Yolun, A., (2016). *Toz metalurjisi ile üretilen TiNb alaşımının biyoyumluluk özelliğinin incelenmesi*, Adyaman Üniversitesi. Ph.D. thesis,
- [155] Er, Y. (2008). The production of nickel-chromium-molibdenum alloy with open pore structure as a implant, and the investigation of its biocompatibility in-vivo, *Fırat Üniversitesi*, Pd.D. thesis,
- [156] Alabaster, V. and Group, I.V.T. (2002). The fall and rise of in vivo pharmacology, *Trends in pharmacological sciences*, C Vol. 23 (1), pp: 13-18.
- [157] Gür, A.K. and Taşkın, M. (2004). Metalik biyomalzemeler ve biyoyum, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, C Vol. 4.
- [158] Levine, J. and Edgerton, M. (1993). Biocompatibility: Its future in prosthodontics research, *J Prost Dent*, C Vol. 69 406-410.
- [159] Van N, R. (1987). Review titanium: the implant materials of today, *J Materials Sci*, C Vol. 22 3.
- [160] Browne, M. and Gregson, P. (1994). Surface modification of titanium alloy implants, *Biomaterials*, C Vol. 15 (11), pp: 894-898.
- [161] Duerig, T.W., Melton, K., and Stöckel, D., (2013). *Engineering aspects of shape memory alloys*, Butterworth-heinemann,
- [162] Sutherland, D.S., Forshaw, P., Allen, G., Brown, I., and Williams, K.R. (1993). Surface analysis of titanium implants, *Biomaterials*, C Vol. 14 (12), pp: 893-899.
- [163] Lausmaa, J., Kasemo, B., and Mattsson, H. (1990). Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials, *Applied Surface Science*, C Vol. 44 (2), pp: 133-146.
- [164] Fardi, A., Kodonas, K., Lillis, T., and Veis, A. (2017). Top-Cited Articles in Implant Dentistry, *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, C Vol. 32 (3), pp.
- [165] Collings, E. (1984). The physical metallurgy of titanium alloys, *Metals Park Ohio*, C Vol. 3.
- [166] Bang Lee, H., Khang, G., and Ho Lee, J., *Polymeric biomaterials: The biomedical engineering handbook*. Ed. Joseph D. Bronzino, 2000, Boca Raton: CRC Press LLC.
- [167] Pasinli, A. (2004). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, C Vol. 4 (4), pp: 25-34.
- [168] Rusu, M., Mindrila, P.C., and Mocanu, C.E. (2003). powder coatings-based organic films, *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, C Vol. 2 (3), pp.
- [169] Taylor, A., Kagle, B., and Beiter, E. (1961). Geometrical Representation and X-Ray Fluorescence Analysis of Ternary Alloys, *Analytical Chemistry*, C Vol. 33 (12), pp: 1699-1706.
- [170] Kök, M., Al-Jaf, A.O.A., Çirak, Z.D., Qader, I.N., and Özen, E. (2020). Effects of heat treatment temperatures on phase transformation, thermodynamical parameters, crystal microstructure, and electrical resistivity of NiTiV shape memory alloy, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, C Vol. 139 (6), pp: 3405-3413.
- [171] Johari, G., McAnanama, J., and Sartor, G. (1996). Effect of hydrostatic pressure on the thermoelastic transformation of Ni-Ti alloy and the entropy of transformation, *Philosophical Magazine B*, C Vol. 74 (3), pp: 243-257.
- [172] Kök, M. and Aydoğdu, Y. (2013). Effect of composition on the thermal behavior of NiMnGa alloys, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, C Vol. 113 (2), pp: 859-863.

- [173] Malkoc, T. and Dagdelen, F. (2019). Production of CoAl and CoAlCr FSMAs and determination of their thermal, microstructure, and magnetic properties, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, C Vol. 135 (6), pp: 3165-3170.
- [174] Ercan, E. and Dagdelen, F. (2019). oxidation behavior of CuAlTa shape memory alloy at high temperatures, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, C Vol. 54 (2), pp: 411-415.
- [175] Kök, M., Zardawi, H.S.A., Qader, I.N., and Kanca, M.S. (2019). The effects of cobalt elements addition on Ti₂Ni phases, thermodynamics parameters, crystal structure and transformation temperature of NiTi shape memory alloys, *The European Physical Journal Plus*, C Vol. 134 (5), pp: 197.
- [176] Şen, A. and Halkman, A.K. (2006). Çiğ sütte *Pseudomonas aeruginosa* sayılması için yöntem modifikasyonları üzerine çalışmalar", *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi*, C Vol. 4 (2), pp: 2-13.
- [177] Karaderi, C.C., (2016). *Pseudomonas aeruginosa*, *escherichia coli* ve *enterococcus faecalis*' de farklı ortam koşullarında protaz, prolin ve biofilm üretimi ile kayma hareketlerinin incelenmesi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ph.D. thesis,
- [178] Rattanukul, S. and Oguma, K. (2018). Inactivation kinetics and efficiencies of UV-LEDs against *Pseudomonas aeruginosa*, *Legionella pneumophila*, and surrogate microorganisms, *Water Research*, C Vol. 130 31-37.
- [179] Medeiros, M.A.R. and de Araújo, C.J. (2021). Thermal, microstructural and elastic modulus behavior of Ti₅₀Ni_{50-x}Nb_x (x= 0–25% at) shape memory alloys obtained by plasma arc melting, *Journal of Alloys and Compounds*, C Vol. 866 158970.
- [180] Dagdelen, F., Balci, E., Qader, I., Aydogdu, Y., and Saydam, S. (2021). Effects of Substituting Nb with Ta on Microstructure and Thermal Properties of Novel Biocompatible TiNiNbTa Shape Memory Alloys, *Physics of Metals and Metallography*, C Vol. 122 (14), pp: 1572-1580.
- [181] Kim, J., Liu, Y., and Miyazaki, S. (2004). Ageing-induced two-stage R-phase transformation in Ti–50.9 at.% Ni, *Acta Materialia*, C Vol. 52 (2), pp: 487-499.
- [182] Wang, L., Wang, C., Zhang, L.-C., Chen, L., Lu, W., and Zhang, D. (2016). Phase transformation and deformation behavior of NiTi-Nb eutectic joined NiTi wires, *Scientific reports*, C Vol. 6 (1), pp: 1-11.
- [183] Zheng, H., Mentz, J., Bram, M., Buchkremer, H., and Stöver, D. (2008). Powder metallurgical production of TiNiNb and TiNiCu shape memory alloys by combination of pre-alloyed and elemental powders, *Journal of Alloys and Compounds*, C Vol. 463 (1-2), pp: 250-256.
- [184] Gauthier, J.-Y., Lexcellent, C., Hubert, A., Abadie, J., and Chaillet, N. (2007). Modeling rearrangement process of martensite platelets in a magnetic shape memory alloy Ni₂MnGa single crystal under magnetic field and (or) stress action, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, C Vol. 18 (3), pp: 289-299. doi: <https://doi.org/10.1177/1045389X06066094>.
- [185] Evirgen, A., Karaman, I., Santamarta, R., Pons, J., Hayrettin, C., and Noebe, R. (2016). Relationship between crystallographic compatibility and thermal hysteresis in Ni-rich NiTiHf and NiTiZr high temperature shape memory alloys, *Acta Materialia*, C Vol. 121 374-383.
- [186] Delville, R., Kasinathan, S., Zhang, Z., Humbeeck, J.V., James, R.D., and Schryvers, D. (2010). Transmission electron microscopy study of phase compatibility in low hysteresis shape memory alloys, *Philosophical Magazine*, C Vol. 90 (1-4), pp: 177-195.
- [187] Zhao, D., Liu, J., Chen, X., Sun, W., Li, Y., Zhang, M., Shao, Y., Zhang, H., and Yan, A. (2017). Giant caloric effect of low-hysteresis metamagnetic shape memory alloys with exceptional cyclic functionality, *Acta Materialia*, C Vol. 133 217-223.
- [188] Wang, M., Jiang, M., Liao, G., Guo, S., and Zhao, X. (2012). Martensitic transformation involved mechanical behaviors and wide hysteresis of NiTiNb shape memory alloys, *Progress in natural science: materials international*, C Vol. 22 (2), pp: 130-138.
- [189] Lin, H., Wu, S.-K., Chou, T., and Kao, H. (1991). The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy, *Acta Metallurgica et Materialia*, C Vol. 39 (9), pp: 2069-2080.
- [190] Sun, G., Wang, X., Wang, Y., Woo, W., Wang, H., Liu, X., Chen, B., Fu, Y.Q., Sheng, L., and Ren, Y. (2013). In-situ high-energy synchrotron X-ray diffraction study of micromechanical behavior of multiple phases in Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ shape memory alloy, *Materials Science and Engineering: A*, C Vol. 560 458-465.
- [191] Cronemberger, M.E.R., Menezes, V.H.F., Silva, R.d., Santos, Í.G., Sordi, V.L., Kuri, S.E., and Rovere, C.A.D. (2020). Effect of Nb Content in the Microstructural and Thermal Characteristics of NiTiNb Shape Memory Alloys, *Materials Research*, C Vol. 22.

- [192] Gong, C., Wang, Y., and Yang, D. (2006). Phase transformation and second phases in ternary Ni–Ti–Ta shape memory alloys, *Materials Chemistry and Physics*, C Vol. 96 (2-3), pp: 183-187.
- [193] Gnanam, S. and Rajendran, V. (2018). Facile sol-gel preparation of Cd-doped cerium oxide (CeO₂) nanoparticles and their photocatalytic activities, *Journal of Alloys and Compounds*, C Vol. 735 1854-1862.
- [194] Baumann, M.A. (2004). Nickel–titanium: options and challenges, *Dental Clinics*, C Vol. 48 (1), pp: 55-67.
- [195] Guven, Ş. (2014). Biyouyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, C Vol. 2 (3), pp: 303-311.
- [196] Liu, R., Zhao, Y., Sibille, C., Ren, B. (2016). evaluating reuse of sludge from water treatment for wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, C Vol. 302, pp:120-127.
- [197] Stansbury, E.E. and Buchanan, R.A., (2000). *Fundamentals of electrochemical corrosion*, ASM international,
- [198] Park, J.B. and Kim, Y.K. (2013). Metallic biomaterials, *Biomedical Engineering*, C Vol. 37 (37.2), pp: 37.3.
- [199] Özgür, E., Mars, A.E., Peksel, B., Louwerse, A., Yücel, M., Gündüz, U., Claassen, P.A., and Eroğlu, İ. (2010). Biohydrogen production from beet molasses by sequential dark and photofermentation, *International Journal of Hydrogen Energy*, C Vol. 35 (2), pp: 511-517.
- [200] Nowack, J., Tarmann, I., Hoelzl, F., Smith, S., Giroud, S., and Ruf, T. (2019). Always a price to pay: hibernation at low temperatures comes with a trade-off between energy savings and telomere damage, *Biology letters*, C Vol. 15 (10), pp: 20190466.
- [201] Rahmani, K., Sadooghi, A., and Hashemi, S. (2020). The effect of Al₂O₃ content on tribology and corrosion properties of Mg-Al₂O₃ nanocomposites produced by single and double-action press, *Materials Chemistry and Physics*, C Vol. 250 123058.
- [202] Baboian, R., (2005). *Corrosion tests and standards: application and interpretation*, ASTM international,
- [203] Najib, A., Abdullah, M.Z., Saad, A., Samsudin, Z., and Ani, F.C. (2017). Numerical simulation of self-alignment of chip resistor components for different silver content during reflow soldering, *Microelectronics Reliability*, C Vol. 79 69-78.
- [204] Bayat, N., Sanjabi, S., and Barber, Z. (2011). Improvement of corrosion resistance of NiTi sputtered thin films by anodization, *Applied Surface Science*, C Vol. 257 (20), pp: 8493-8499.
- [205] Hwang, D.Y., Cho, J.Y., Lee, D.H., Yoo, B.Y., and Shin, D.H. (2008). Plasma electrolytic oxidation of AZ91 Mg alloy in the sodium stannate electrolyte, *Materials transactions*, C Vol. 0806020436-0806020436.
- [206] Perez, N., *Electrochemical corrosion*, in *Electrochemistry and Corrosion Science* 2016, Springer. p. 1-23.
- [207] Vasilescu, E., Drob, P., Raducanu, D., Cinca, I., Mareci, D., Moreno, J.C., Popa, M., Vasilescu, C., and Rosca, J.M. (2009). Effect of thermo-mechanical processing on the corrosion resistance of Ti6Al4V alloys in biofluids, *Corrosion Science*, C Vol. 51 (12), pp: 2885-2896.
- [208] ISO, S. 8044: 2000, *Corrosion of metals and alloys-Basic terms and definitions*, C Vol.
- [209] Vinoth, J., Murugan, S., and Stalin, C. (2014). Optimization of alkaline protease production and its fibrinolytic activity from the bacterium *Pseudomonas fluorescens* isolated from fish waste discharged soil, *African Journal of Biotechnology*, C Vol. 13 (30), pp: 3052-3060.
- [210] Kahraman, H. and Karaderi, C.C. (2021). Pyocyanine Production, Twitching Motility and Hydrophobicity of Different Wastes on *Pseudomonas aeruginosa*, *Polish Journal of Environmental Studies*, C Vol. 30 (2), pp.
- [211] Kaygili, O., Bulut, N., Tatar, C., Tankut, A., and Turan, İ. (2017). Sol-gel synthesis and characterization of TiO₂ powder, *International Journal of Innovative Engineering Applications*, C Vol. 1 (2), pp: 38-40.
- [212] Kamaraj, P., Vennila, R., Arthanareeswari, M., and Devikala, S. (2014). Biological activities of tin oxide nanoparticles synthesized using plant extract, *World J Pharm Pharm Sci*, C Vol. 3 (9), pp: 382-388.
- [213] Amininezhad, S.M., Rezvani, A., Amouheidari, M., Amininejad, S.M., and Rakhshani, S. (2015). The antibacterial activity of SnO₂ nanoparticles against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, Vol. 1, pp: 9.
- [214] Chang, Y.-Y., Huang, H.-L., Chen, H.-J., Lai, C.-H., and Wen, C.-Y. (2014). Antibacterial properties and cytocompatibility of tantalum oxide coatings, *Surface and Coatings Technology*, C Vol. 259 193-198.

- [215] Ghoranneviss, M. and Shahidi, S. (2013). Effect of various metallic salts on antibacterial activity and physical properties of cotton fabrics, *Journal of Industrial Textiles*, C Vol. 42 (3), pp: 193-203.
- [216] Kubacka, A., Diez, M.S., Rojo, D., Bargiela, R., Ciordia, S., Zapico, I., Albar, J.P., Barbas, C., Martins dos Santos, V.A., and Fernández-García, M. (2014). Understanding the antimicrobial mechanism of TiO₂-based nanocomposite films in a pathogenic bacterium, *Scientific reports*, C Vol. 4 (1), pp: 1-9.
- [217] Lu, Y., Hao, L., Hirakawa, Y., and Sato, H. (2012). Antibacterial activity of TiO₂/Ti composite photocatalyst films treated by ultrasonic cleaning, *Adv. Mater. Phys. Chem*, C Vol. 2 (04), pp: 9-12.
- [218] Xing, Y., Li, X., Zhang, L., Xu, Q., Che, Z., Li, W., Bai, Y., and Li, K. (2012). Effect of TiO₂ nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film, *Progress in Organic Coatings*, C Vol. 73 (2-3), pp: 219-224.
- [219] Kim, Y.S., Park, E.S., Chin, S., Bae, G.-N., and Jurng, J. (2012). Antibacterial performance of TiO₂ ultrafine nanopowder synthesized by a chemical vapor condensation method: Effect of synthesis temperature and precursor vapor concentration, *Powder Technology*, C Vol. 215 195-199.
- [220] Harun, A.M., Noor, N.F.M., Shaari, R., Ying, L.X., Yusoff, M.E., and Alam, M.K. (2021). The toxicology properties of modified hydrothermal nanotitania extraction, *Archives of Medical Science*, C Vol. 1-4.
- [221] Marrez, D.A. and Mohamad, H.S. (2020). Biological activity and applications of pyocyanin produced by *Pseudomonas aeruginosa*, Vol.
- [222] Raji El Feghali, P. and Nawas, T. (2018). Pyocyanin: a powerful inhibitor of bacterial growth and biofilm formation, *Madridge J Case Rep Stud*, C Vol. 2 (2), pp: 101-107.
- [223] Calfee, M.W., Coleman, J.P., and Pesci, E.C. (2001). Interference with *Pseudomonas* quinolone signal synthesis inhibits virulence factor expression by *Pseudomonas aeruginosa*, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, C Vol. 98 (20), pp: 11633-11637.
- [224] Siriken, B. and Veli, Ö. (2017). *Pseudomonas aeruginosa*: Özellikleri ve Quorum Sensing Mekanizması, *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi*, C Vol. (18), pp: 42-52.
- [225] Britigan, B.E., Railsback, M.A., and Cox, C.D. (1999). The *Pseudomonas aeruginosa* secretory product pyocyanin inactivates α 1 protease inhibitor: implications for the pathogenesis of cystic fibrosis lung disease, *Infection and immunity*, C Vol. 67 (3), pp: 1207-1212.