



**NİTi BAZLI ŞEKİL HATIRLAMALI
ALAŞIMLARIN ÜRETİLMESİ VE FARKLI
YAPAY VÜCUT SIVILARINDA
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Gonca ATEŞ

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Mediha KÖK

MAYIS-2017

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NİTi BAZLI ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARIN
ÜRETİLMESİ VE FARKLI YAPAY VÜCUT SIVILARINDA
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Gonca ATEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ-2017

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİTİ BAZLI ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARIN ÜRETİLMESİ VE
FARKLI YAPAY VÜCUT SIVILARINDA DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ

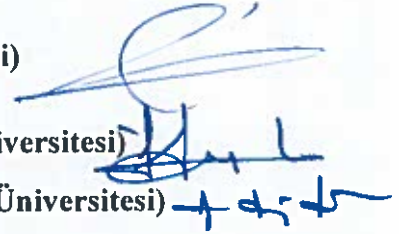
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gonca ATEŞ
(151114103)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 03.05.2017

Tezin Savunulduğu Tarih : 18.05.2017

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mediha KÖK (Fırat Üniversitesi)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU (Gazi Üniversitesi)
Yrd. Doç. Dr. Fethi DAĞDELEN (Fırat Üniversitesi)



MAYIS-2017

ÖNSÖZ

Bilimsel çalışmalarım ve tez çalışmam sırasında göstermiş olduğu yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile daima yol gösteren, her konuda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç.Dr. Mediha KÖK' e en içten duygularıyla teşekkür ederim. Ayrıca, Yüksek Lisans Eğitimim sırasında, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen bana başarabilme güveni veren değerli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Fethi DAĞDELEN' e teşekkür ederim.

Tezin deneysel aşamalarından, oksidasyon ölçümlerindeki, yardımlarından dolayı Sayın hocam Prof.Dr. Yıldırım AYDOĞDU' ya ve x-ışınları analiz ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Doç.Dr. Zehra Deniz YAKINCI' ya teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca verdiğim kararlarda daima yanımda olan, benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, emekleri hiçbir zaman unutulmayacak olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yanımda olup desteklerinden dolayı arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi FÜBAP tarafından FF.16.32 nolu proje olarak desteklenmiştir.

Gonca ATEŞ

ELAZIĞ-2017

ÖZET

NiTi Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşımların Üretilmesi ve Farklı Yapay Vücut Sıvılarında Davranışlarının İncelenmesi

Biyomedikal uygulamalarda, vücut sıcaklığında şekil hatırlama etkisi gösteren NiTi ve NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar tercih edilir. Bu çalışmada, farklı kimyasal oran ve elektron konsantrasyonuna sahip vücut sıcaklığında dönüşüm veren NiTi ve NiTi bazlı alaşımların üretilmesi, çeşitli fiziksel özelliklerinin incelenmesi ve biyouyumluluğuna bakılması hedeflenmiştir. $Ni_{45}Ti_{55}$, $Ni_{45}Ti_{50}Cr_{2.5}Cu_{2.5}$, $Ni_{48}Ti_{51}X$ ($X=Mn, Sn, Co$), $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$, $Ni_{45.5}Ti_{49.5}Cu_5$, $Ni_{50.5}Ti_{49}Co_{0.5}$ alaşımları ark ergitme yöntemiyle üretilmiştir. Bu alaşımların üretiminden sonra dönüşüm sıcaklıkları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir. Vücut sıcaklığının ($37\text{ }^{\circ}C$) altında dönüşüm verenlerin $Ni_{45}Ti_{50}Cr_{2.5}Cu_{2.5}$, $Ni_{48}Ti_{51}X$ ($X=Mn, Co$) alaşımları olduğu, vücut sıcaklığının üstünde dönüşüm verenlerin $Ni_{45}Ti_{55}$, $Ni_{48}Ti_{51}Sn$ alaşımları olduğu bulunmuştur. Daha sonra, alaşımların mikroyapısı ve Kristal yapısı SEM-EDX (Taramalı elektron mikroskobu) ile XRD (x-ışınları kırınımı) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Oda sıcaklığı austenit olan $Ni_{45}Ti_{50}Cr_{2.5}Cu_{2.5}$, $Ni_{48}Ti_{51}X$ ($X=Mn, Co$), $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$, $Ni_{45.5}Ti_{49.5}Cu_5$, $Ni_{50.5}Ti_{49}Co_{0.5}$ alaşımlarda B2 (NiTi) fazı ile Ti_2Ni fazı görülmüştür. Oda sıcaklığında martensit olan alaşımlarda $B19'(NiTi)$ ve Ti_2Ni fazı görülmüştür. Her iki alaşım grubunda ortak olan faz Ti_2Ni fazıdır ve bu faz genellikle Titanyumca zengin NiTi alaşımlarında görülür.

Vücut sıcaklığına yakın dönüşüm veren ideal alaşımın NiTiMn olduğu tespit edilmiştir. Bu alaşımın biyouyumluluğuna ICP-MS cihazı ile bakılmıştır. Biyouyumluluğu oksidasyon işlemi ile geliştirilmiştir. Bu çalışma için Ringer solüsyonu ve dengeli tuz solüsyonu olmak üzere iki farklı yapay vücut sıvısı kullanılmıştır. Okside olmuş ve olmamış NiTiMn alaşımları bu sıvılarda bir/iki hafta vücut sıcaklığında bekletilip, sıvılara nüfuz eden elementler belirlenmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre okside olmamış alaşımda nikel nüfuz oranı fazla iken, okside olmuş alaşımda nikel nüfuz oranı çok azalmıştır.

Anahtar kelimeler: Titanyumca Zengin, NiTi alaşımları, vücut sıcaklığı, Ti_2Ni fazı, Austenit, martensit

SUMMARY

Production of NiTi Based Shape Memory Alloys and Investigation of Their Behaviors in Different Simulated Body Solutions

In bio-medical applications, NiTi and NiTi-based alloys that show their shape memory effects at body temperature are preferred. In this study, the purpose is to produce NiTi and NiTi-based alloys which transform at body temperature with various chemical rates and electron concentrations and to examine their various physical properties. $Ni_{45}Ti_{55}$, $Ni_{45}Ti_{50}Cr_{2.5}Cu_{2.5}$, $Ni_{48}Ti_{51}X$ ($X=Mn, Sn, Co$), $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$, $Ni_{45.5}Ti_{49.5}Cu_5$, $Ni_{50.5}Ti_{49}Co_{0.5}$ alloys were produced in Arc Melter furnace in this study. After the production of these alloys, the martensitic phase transformation temperatures were determined with Differential-Scanning Calorimeter. The transformation temperature was found to be below the 37 °C (body temperature) in $Ni_{45}Ti_{50}Cr_{2.5}Cu_{2.5}$, $Ni_{48}Ti_{51}X$ ($X=Mn, Co$) alloys; and the transformation temperature of the $Ni_{45}Ti_{55}$, $Ni_{48}Ti_{51}Sn$ alloys was found to be over 37°C. Then, the micro and crystal structure analyses of the alloys were made by SEM-EDX (Scannig Electron Microscopy) and XRD (x-ray diffractogram) device, and it was determined that $Ni_{45}Ti_{50}Cr_{2.5}Cu_{2.5}$, $Ni_{48}Ti_{51}X$ ($X=Mn, Co$), $Ni_{45.5}Ti_{49.5}Cu_5$, $Ni_{50.5}Ti_{49}Co_{0.5}$ alloys, which were in austenite phase at room temperature, included B2 (NiTi) phase and Ti_2Ni precipitation phase, and the alloys that were in the martensite phase at room temperature included B19' (NiTi) phase and Ti_2Ni phase. The common phase in both alloy groups is the Ti_2Ni phase, and this type of phase is generally seen in NiTi alloys that are rich in titanium (Ti-rich).

The ideal alloys which transform at body temperature were determined as NiTiMn. Biocompatibility of this alloy was investigated by ICP-MS device. The biocompatibility of alloy was improved by oxidation procedure. In this study, Ringer and salt balanced solution was used as simulated body solution. Oxide and nonoxide alloys put into these solution for one/two week at body temperature and then, element which influenced into solutions were determined. According to experimental results, influence of nickel element was increased for nonoxide alloy, influence of nickel was decreased for oxide alloy.

Keywords: Ti-rich, NiTi alloys, body temperature, Ti_2Ni phase, austenite, Martensite

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖNSÖZ	I
ÖZET	II
SUMMARY	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLOLAR LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR LİSTESİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR	3
2.1. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Tarihçesi	3
2.2. Şekil Hatırlama Etkisi	3
2.3. Şekil hatırlama Etkisi Mekanizması	4
2.4. Süperelastiklik Mekanizması	6
3. NiTi ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR	8
3.1. NiTi Alaşımlarının Faz Diyagramı	8
3.2. NiTi Alaşımlarının Kristal Yapısı	9
3.3. NiTi Alaşımlarının Biyomedikal Uygulamaları	10
3.3.1. Ni-Ti Alaşımlarının Biyouyumluluğu	10
3.3.2. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Ortopedi Alanındaki Uygulamaları	11
3.3.3. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Ortodonti Alanındaki Uygulamaları	14
3.3.4. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Kardiyovasküler Alanındaki Kullanımı	16
3.3.5. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Cerrahi Alanındaki Uygulamaları	17
4. DENEYSEL YÖNTEMLER	19
4.1. Alaşım Üretimi	19
4.2. Dönüşüm Sıcaklıkları Analizi	19
4.3. SEM-EDX Analizi	19
4.4. X-ışınları Ölçümü	20
4.5. Oksidasyon İşlemi	20
4.6. ICP-MS Ölçümü	21
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	22
5.1. DSC Ölçüm Sonuçları	22
5.2. SEM-EDX Sonuçları	25

5. 3. X ışınları Sonuçları	29
5.3.1. Dönüşüm Sıcaklıkları Tespit Edilemeyen Alaşımların X Işınları Ölçüm Sonuçları	29
5.3.2. Dönüşüm Sıcaklıkları Tespit Edilebilen Alaşımların X Işınları Ölçüm Sonuçları.....	30
5.4. Vücut Sıcaklığına Dönüşüm Veren $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{51}\text{Mn}$ Alaşım Oksidasyon Davranışı ve Biyouyumluluğu	32
5.4.1. ICP-MS Ölçümü Sonuçları	39
6.TARTIŞMA	41
KAYNAKLAR	44



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No:

Şekil 2.1. Sağ taraf şekil hatırlama etkisi, Sol taraf süperleistiklik.	4
Şekil 2.2. Kristal boyutunda şekil hatırlama etkisi.	5
Şekil 2.3. Tek yönlü ve çift yönlü Şekil hatırlama etkisi.	5
Şekil 2.4. Süperelastiklik. As,Af,Ms,ve Mf sıcaklıklarında zor-zorlanma eğrisi.	6
Şekil 3.1. NiTi ikili alaşımın faz diyagramı.	9
Şekil 3.2. a) B2 Kübik (Austenit) b) B19' monoklinik (martensit) c) R rombohedral faz NiTi içinde oluşabilecek kristal yapılar.	9
Şekil 3.3. Spinal omurga ve şekil hatırlamalı boşluğu gösterir. Sol tarafta boşluk martensit fazdadır. Sağ tarafta ise boşluk orijinal şeklindedir. Orijinal şekline pseudoelastik etki ile döner.	12
Şekil 3.4. Şekil hatırlamalı zımba.	12
Şekil 3.5. NiTi alaşımının ortopedideki kullanımının şematik gösterimi.	13
Şekil 3.6. Şekil hatırlamalı alaşımdan yapılmış eldiven.	13
Şekil 3.7. NiTi Şekil hatırlamalı alaşımın kemiklerin birleştirilmesinde kullanılması.	14
Şekil 3.8. Şekil hatırlamalı boşluklu NiTi.	14
Şekil 3.9. Ortodontide kullanılan NiTi diş telleri.	15
Şekil 3.10. Ortodontide kullanılan NiTi diş tellerinin etkisi.	15
Şekil 3.11. Ortodontik distractors.	15
Şekil 3.12. Damarlardaki Kan Pıhtısını Tutulması için SMA'dan Yapılmış Simon Filtresi. ..	16
Şekil 3.13. Damarlardaki tıkanma sorunlarının çözümü için SMA'dan yapılmış stent.	17
Şekil 3.15. Süperelastik NiTi alaşımlı gözlük çerçevesi.	18
Şekil 5.1. NiTi ve NiTi bazlı alaşımların 20 °C/min. Isıtma-soğutma hızıyla alınan sıcaklığa bağlı ısı akısı eğrileri.	23
Şekil. 5.2. NiTi ve NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımların elektron konsantrasyonu değerine bağlı dönüşüm sıcaklıkları değerleri.	24
Şekil. 5.4. Dönüşüm sıcaklıkları tespit edilemeyen alaşımların SEM fotoğrafları ve EDX sonuçları a)Ni _{50.8} Ti _{49.2} b) Ni _{45.5} Ti _{49.5} Cu ₅ c) Ni _{50.5} Ti ₄₉ Co _{0.5} alaşımları.	27
Şekil 5.5. Dönüşüm sıcaklıkları tespit edilemeyen NiTi ve NiTi bazlı alaşımların oda sıcaklığında alınan x- ışınları difraktogramları.	29
Şekil 5.6. NiTi ve NiTi bazlı alaşımların oda sıcaklığında alınan x ışınları difraktogramları: X-ışını ölçümlerinin alındığı oda sıcaklığında; a)Austenit fazda olan alaşımlar b) martensit fazda olan alaşımlar.	30
Şekil 5.7. Ni ₄₈ Ti ₅₁ Mn şekil hatırlamalı alaşımlarının değişen oksidasyon sıcaklıklarında kütle kazanım eğrileri.	34
Şekil 5.8. Oksitlenmeye maruz kalan Ni ₄₈ Ti ₅₁ Mn şekil hatırlamalı alaşımların dönüşüm sıcaklıklarını veren Isı akısı eğrileri.	35
Şekil 5.9. Oksitlenen Ni ₄₈ Ti ₅₁ Mn şekil hatırlamalı alaşımların SEM fotoğrafları a) 600 °C oksidasyon sıcaklığı b) 700 °C oksidasyon sıcaklığı c) 800 °C oksidasyon sıcaklığı (bir saat).	36

Şekil 5.10. Oksitlenmeye maruz kalan $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{51}\text{Mn}$ şekil hatırlamalı alaşımların X ışınları difraktogramları38



TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa No:

Tablo 3.1. NiTi alaşımların bazı fiziksel ve mekaniksel özellikleri	8
Tablo 3.2. Şekil Hatırlamalı alaşımların bazı medikal uygulamaları	10
Tablo 4.1. NiTi ve NiTi Şekil hatırlamalı alaşımların atomikçe element yüzdeleri ve elektron konsantrasyonu değerleri	19
Tablo 5.1. NiTi ve NiTi bazlı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları değeri ve entalpi değişimi değerleri	22
Tablo 5.2. Oksitlenen $Ni_{48}Ti_{49}Mn$ şekil hatırlamalı alaşımların oksidasyon sabitleri değerler	34
Tablo 5.3. Oksidasyon işlemine maruz kalan $Ni_{48}Ti_{51}Mn$ alaşımlarının oksidasyon sonrası dönüşüm sıcaklığında meydana gelen değişimler.....	35
Tablo 5.4. Oksitlenen $Ni_{48}Ti_{51}Mn$ şekil hatırlamalı alaşımlarının çeşitli bölgelerden alınan EDX (kimyasal analiz) sonuçları	37
Tablo 5.5. oksitlenmiş ve oksitlenmemiş $Ni_{48}Ti_{51}Mn$ şekil hatırlamalı alaşımların Ringer ve SBS solüsyonlarında alaşım elementlerinin nüfuz oranları	40

KISALTMALAR LİSTESİ

DSC	: Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
TG/DTA	: Termal Gravimetri ve Diferansiyel Termal Analiz Cihazı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
PPM	: Milyonda bir
SBS	: Dengeli tuz solüsyonu
ICP-MS	: İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi
K _p	: Oksidasyon sabiti

1. GİRİŞ

Şekil hatırlamalı alaşımlar, deforme olmuş şeklinden orijinal şekline sıcaklık ile dönebilme yeteneğine sahip alaşımlardır. Bu davranışa şekil hatırlama etkisi adı verilmiştir. Farklı dış etkenlerden dolayı aynı şekil değişim süperelastiklik etkisi olarak tanımlanır. Süperelastiklik, alaşımda dış kuvvetin etkisiyle üzerinde meydana gelen şekil değişimine maruz kalan alaşımın, kuvvetin kalkmasıyla orijinal şekline geri dönmesi olarak tanımlanır [1].

Şekil hatırlama özelliği ilk kez A. Ölander tarafından Au-Cd alaşımlarında 1932 yılında keşfedilmiştir. Daha sonra, Chang ve Read şekil hatırlama etkisini Au- 47.5 at. %Cd alaşımında 1951 de gözlemlediler. Şekil hatırlama davranışı InTi ve CuZn alaşımlarında 1953 rapor edildi. 1960 ların başında, Metalurjist William Beuhler Naval Ordnance Laboratuvarında (nol) eş atomlu NiTi şekil hatırlamalı alaşımlar üzerine çalıştı ve Bu alaşıma NiTinol adı Beuhler tarafından verildi. Yine şekil hatırlama etkisi CuAlNi alaşımlarında Arbuzova and Khandros tarafından bulundu [2].

Son zamanlarda elliden fazla şekil hatırlamalı alaşım keşfedilmiştir. Bu alaşımlar kendi içinde kategorilere ayrılmışlardır: NiTi bazlı alaşımlar örneğin NiTiCu, NiTiFe, NiTiAl, diğer grup Cu (Bakır) bazlı alaşımları CuAl, CuSn ve CuZn alaşımları. Diğer grup Fe (demir) bazlı alaşımlardır. Bunlara örnek olarak FeMnSi ve Fe-Pt verilebilir. Ayrıca manyetik şekil hatırlamalı alaşımlarda son zamanlarda araştırılan alaşımlardır. NiMnGa ve NiMnFe vs. Bu alaşımlar içinde en çok talep gören alaşımlar NiTi alaşımlarıdır. Çünkü iyi bir şekil hatırlama etkisi ve süperelastiklik özelliği gösterirler [1]

Yaklaşık eş atomlu NiTi alaşımları, mühendislik uygulamalarında eşsiz şekil hatırlama özelliklerinden dolayı oldukça fazla talep görmektedir. Şekil hatırlamalı alaşımlar arasında NiTi Şekil hatırlamalı alaşımlar, düşük elastik anizotropi, yüksek stabilizasyon özelliği, mükemmel mekaniksel özellik ve iyi korozyon direncine sahiptirler bu nedenle ideal alaşım olarak bilinirler [3-5].

NiTi şekil hatırlamalı alaşımlar içinde, çoğunlukla eş atomlu NiTi alaşımları talep görür. Bu nedenle eş atomlu (atomikçe %50Ni-%50Ti) bölge üzerine çalışmalar

yapılmıştır. NiTi fazı, NiTi₂ intermetalik fazı ile titanyumca zengin bölgeyi, Ni₃Ti ile Nikelce zengin bölgeyi sınırlamışlardır. NiTi fazı intermetalik birleşimdir ve çözünen nikel oranı sıcaklıkla artmaktadır. Nikelce zengin bölgede, Ni₄Ti₃ ve Ni₃Ti₂ gibi bazı metastabil fazlar ısıtıl işlem sonrası meydana gelebilir ve ara bir sıcaklıkta ortaya çıkabilir. Ti-zengin bölgede NiTi₂ ve Ni-Zengin bölgede Ni₃Ti, Ni₃Ti₂, Ni₄Ti₃ çökeltileri mekaniksel ve fonksiyonel olarak NiTi alaşımlarını önemli bir şekilde etkilemişlerdir [6].

Bu çalışmada NiTi ve NiTi bazlı alaşımların üretilmesi ve farklı yapay vücut sıvılarında davranışlarının incelenmesi hedeflenmiştir. Bunun için öncelikle atomikçe oranları verilen elementlerin kütlece oranları belirlenip NiTi alaşımına Cr,Cu,Sn,Mn,Co elementleri katılarak yeni alaşımlar üretildi. Alaşımlar üretildikten sonra DSC kullanılarak Austenit-Martensit dönüşüm sıcaklıkları belirlenip SEM ile mikroyapıları incelendi ve alaşımların kristal yapıları x-ışını analizi yapılarak belirlendi. Daha sonra ise vücut sıcaklığında dönüşüm veren alaşıma TG/DTA cihazı ile oksidasyon işlemi yapıldı. Alaşımlardan vücut sıcaklığında dönüşüm veren Ni₄₈Ti₅₁Mn şekil hatırlamalı alaşımın biyouyumluluğunu belirlemek için ICP-MS cihazı kullanıldı. Bu alaşım okside olmadan ve okside olduktan sonra alaşımlar Ringer ve SBS sıvılarında vücut sıcaklığında bir ve iki hafta bekletilerek bu solüsyonlara alaşımların nüfuz etme miktarları belirlendi. Elde edilen sonuçlar literatürle desteklenerek detaylı bir şekilde incelenmiştir.

2. ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR

2.1. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Tarihçesi

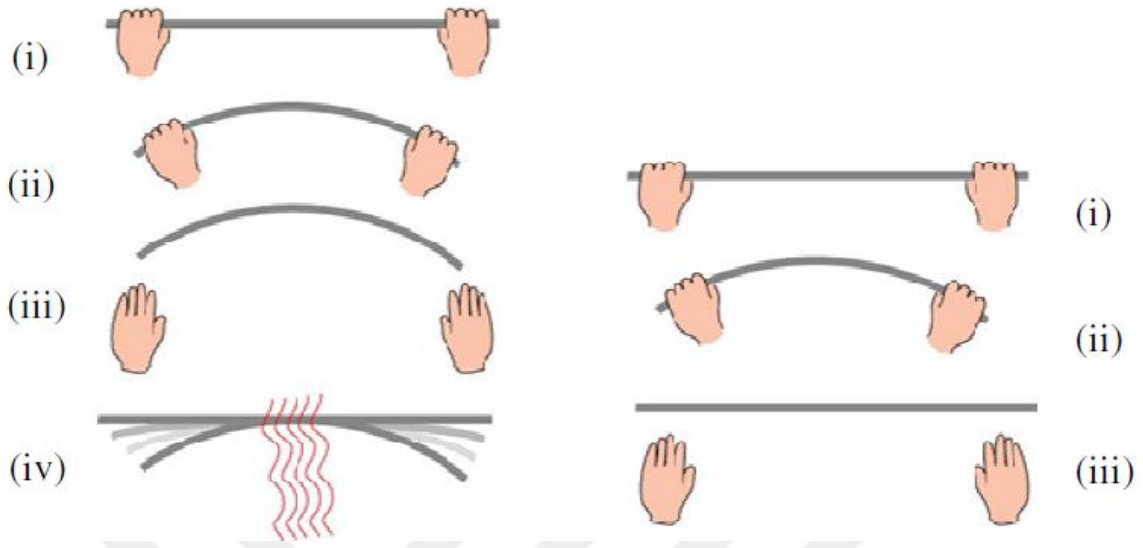
Şekil hatırlama özelliği ilk kez A. Ölander tarafından Au-Cd alaşımlarında 1932 yılında keşfedilmiştir. Daha sonra, Chang ve Read şekil hatırlama etkisini Au- 47.5 at. %Cd alaşımında 1951 de gözlemlediler. Şekil hatırlama davranışı InTi ve CuZn alaşımlarında 1953 rapor edildi. 1960 ların başında, Metalurjist William Beuhler Naval Ordnance Laboratuvarında (nol) eş atomlu NiTi şekil hatırlamalı alaşımlar üzerine çalıştı ve Bu alaşıma NiTinol adı Beuhler tarafından verildi. Yine şekil hatırlama etkisi CuAlNi alaşımlarında Arbuzova and Khandros tarafından bulundu [1,2].

Daha sonraki zamanlarda, Bu alaşımların pratik uygulamalarının az olduğu görüldü. Bu nedenle Beuhler NiTinol alaşımlarının üretimi üzerine problemlerin çözümü için odaklandı. Ve 1970'ler ve 1980'lerde NiTinol'un ticari olarak kullanımı arttı. Ve sıklıkla Biyomedikal uygulamalarda kullanıldı [2].

Son zamanlarda 50 den fazla şekil hatırlamalı alaşım keşfedilmiştir. Bu alaşımlar kendi içinde kategorilere ayrılmışlardır: NiTi bazlı alaşımlar örneğin NiTiCu, NiTiFe, NiTiAl, diğer grup Cu (Bakır) bazlı alaşımları CuAl, CuSn ve CuZn alaşımları. Diğer grup Fe (demir) bazlı alaşımlardır. Bunlara örnek olarak FeMnSi ve Fe-Pt verilebilir. Ayrıca Manyetik şekil hatırlamalı alaşımlarda son zamanlarda araştırılan alaşımlardır. NiMnGa ve NiMnFe vesaire. Bu alaşımlar içinde en çok talep gören alaşımlar NiTi alaşımlarıdır. Çünkü iyi bir şekil hatırlama etkisi ve süperelastiklik özelliği gösterirler [1].

2.2. Şekil Hatırlama Etkisi

Şekil hatırlamalı alaşımlar, deforme olmuş şeklinden orijinal şekline sıcaklık ile dönebilme yeteneğine sahip alaşımlardır. Bu davranışa şekil hatırlama etkisi adı verilmiştir. Farklı dış etkenlerden dolayı aynı şekil değişim süperelastiklik etkisi olarak tanımlanır. Süperelastiklik, alaşımda dış kuvvetin etkisiyle üzerinde meydana gelen şekil değişimine maruz kalan alaşımda, kuvvetin kalkmasıyla orijinal şekline geri dönmesi olarak tanımlanır [1]. Şekil 2.1 şekil hatırlama etkisi ve süperelastiklik etkisini göstermektedir [1].



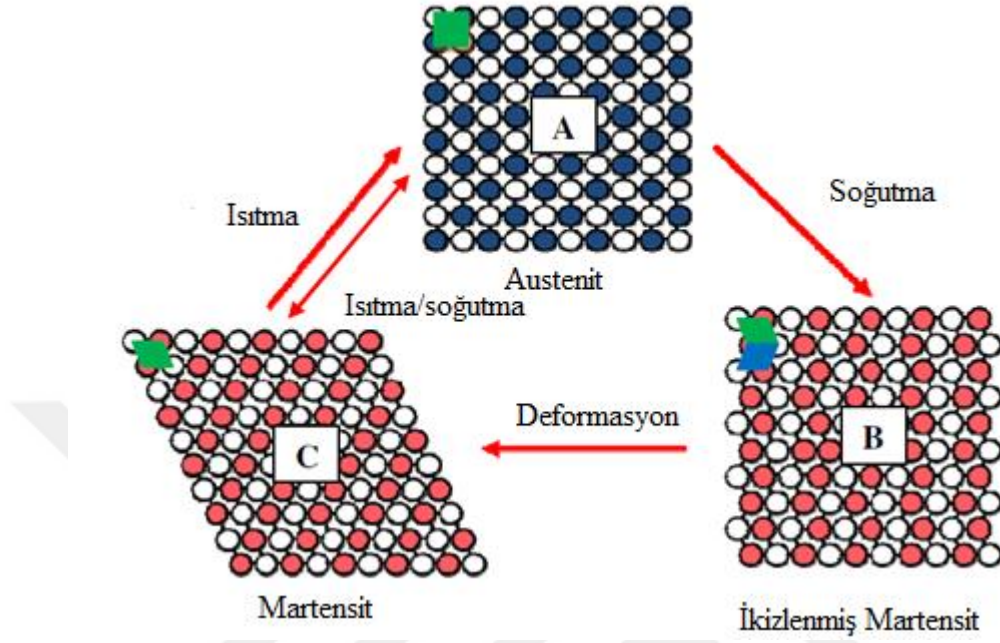
Şekil 2.1. Sağ taraf şekil hatırlama etkisi, Sol taraf süperleistiklik [1].

Şekil 2.1 e göre, şekil hatırlama etkisinde i) çubuk şeklinde alaşım ii) kuvvetle şekli değiştirilmiş alaşım iii) alaşım ısıtılana kadar alaşım şeklini değiştirmez iv) numune ısıtılınca alaşım orijinal şekline geri döner. Süperelastiklikte i) çubuk şeklinde alaşım ii) uygulanan kuvvetle şekli değiştirilmiş alaşım iii) uygulanan kuvvet kalktığında alaşım orijinal şekline geri döner [1].

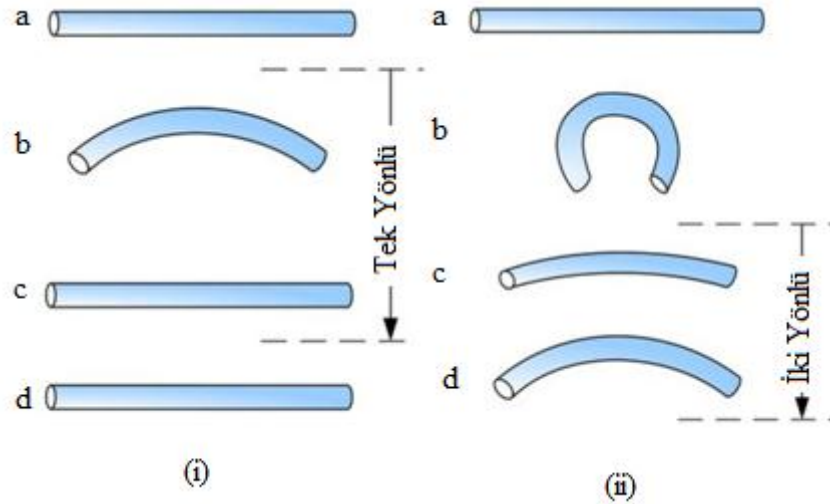
2.3. Şekil hatırlama Etkisi Mekanizması

Şekil hatırlama etkisi ve süperelastiklik, termoelastik martensit dönüşümle ilgilidir. Martensitik dönüşüm difüzyonsuz faz geçişidir örgüde atomik komşuluklar değişmez. Kristal boyutunda şekil dönüşümü Şekil 2.2 de verilmiştir [1].

Şekil 2.2 de A, kübik kristal yapıdaki austenit fazı göstermektedir. Bu şekil NiTi alaşımına örnek olabilir çünkü iki farklı atom içermektedir. C martensit fazı gösterir ve rombohedral kristal yapıdadır. A dan C ye geçiş sırasında herhangi bir atomik geçiş görülmemektedir. B şekli ikizlenmiş martensit yapıyı gösterir [3]. Şekil hatırlama etkisi şöyle açıklanır. Şekil hatırlamalı alaşım kritik bir sıcaklığın üstünde kadar soğutulduğunda B dönüşümü meydana gelir. Bu dönüşüm esnasında herhangi bir şekil değişimi meydana gelmez. Burada oluşan martensit faz ikizlenmiş martensit fazdır. İkizlenmiş martensit faz kolayca deforme edilip martensit faza dönüşür ve B durumundan C durumuna dönüşüm gerçekleşir [7-10].



Şekil 2.2. Kristal boyutunda şekil hatırlama etkisi [1].



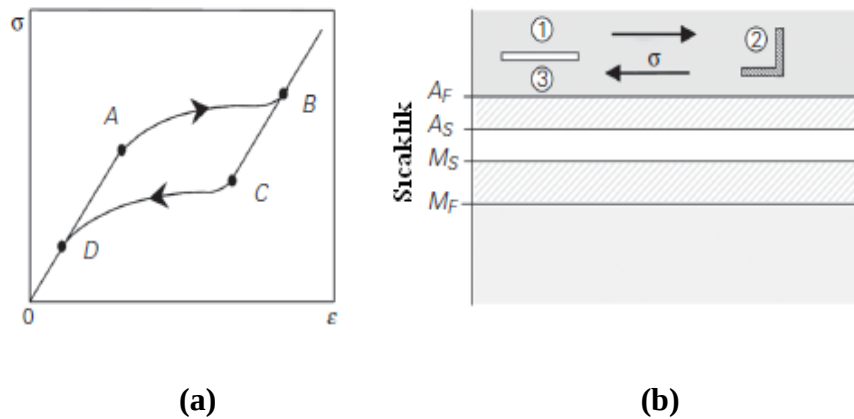
Şekil 2.3. Tek yönlü ve çift yönlü Şekil hatırlama etkisi [11].

Tek yönlü şekil hatırlama etkisinde, alaşım ısıtıldığında orijinal şekline geri döner. (Şekil 2.3. i). İki yönlü şekil hatırlama etkisinde, ısıtma soğutma anında herhangi bir dış mekaniksel etki olmadan tekrarlanabilen şekil değişimidir [7,8]. Şekil 2.3. ii) bize iki yönlü

şekil hatırlama etkisini gösterir. (a) durumu, austenit veya martensit orijinal durumu gösterir, (b) durumu, deforme edilmiş durumu gösterir, bundan sonra (c) ve (d) durumu ısıtma ve soğutma boyunca alaşımda meydana gelebilen çevirimi gösterir. Bu durumda alaşım iki şekli hatırlar, biri ısıtıldığında yüksek sıcaklık, soğutulduğunda düşük sıcaklık[11].

2.4. Süperelastiklik Mekanizması

Şekil hatırlamalı alaşımlarda lineer olmayan esnek davranış süperelastiklik (pseudo-esneklik). Bu durumda küçük bir kuvvet ile oldukça fazla bir deformasyon oluşabilir buna rağmen yük malzeme üzerinden kaldırılırsa, malzeme ısıtmaya gerek kalmaksızın orijinal şekline geri dönebilir. Süperelastiklik, şekil hatırlamalı alaşımlarda A_f sıcaklığının üstünde meydana gelir. Şekil 2.4.a, şekil hatırlamalı alaşımların süperelastikliğini göstermektedir. Mekaniksel yükleme, A noktasında kritik değere ulaşınca kadar elastik cevaba neden olur. B noktasının sonuna kadar martensit dönüşüm (Austenit-Martensit) meydana gelir. Bu noktada numunenin kristal yapısı deforme olmuş martensittir. Yüksek zor değerleri için, şekil hatırlamalı alaşım lineer bir cevap verir. Yükleme durumunda numune elastik dönüşüm gösterir ($B \rightarrow C$). C'den D'ye ters martensit dönüşüm (martensit-austenit) meydana gelir. D noktasının üstünde numune elastik boşalma gösterir. Yükleme-yüklenmeme durumu bittiği zaman şekil hatırlamalı alaşım artan zorlanmaya sahip olmaz [12-13].



Şekil 2.4. Süperelastiklik. A_s, A_f, M_s , ve M_f sıcaklıklarında zor-zorlanma eğrisi [13].

Süperelastik etkisinin gözlemlendiği diğer bir yolda Şekil 2.4.b de görülmektedir. (1)

durumunda sadece (austenit gibi) bir faz vardır. Sabit sıcaklıkta, mekaniksel yükleme deforme olmuş martensit dönüşüm olana kadar uygulanır. (2)' de, yüklenmeme durumunda ters dönüşüm yer değiştirir (deforme olmuş martensit→austenit). (3) durumunda; numune artan zorlanma göstermez [13].



3. NiTi ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR

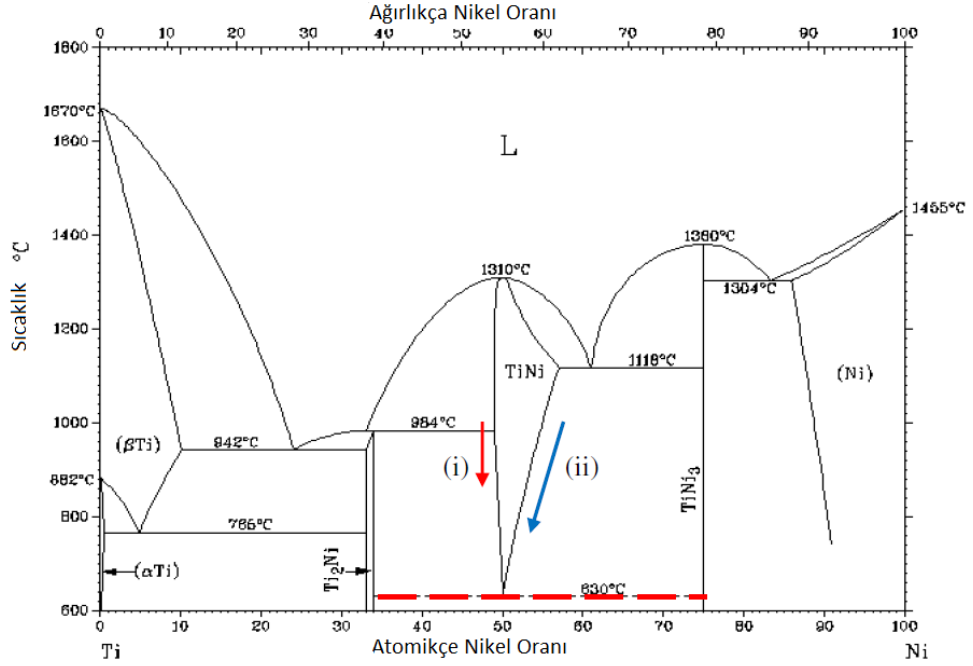
Yaklaşık eş atomlu NiTi alaşımları, mühendislik uygulamalarında eşsiz şekil hatırlama özelliklerinden dolayı oldukça fazla talep görmektedir. Şekil hatırlamalı alaşımlar arasında NiTi Şekil hatırlamalı alaşımlar, düşük elastik anizotropi, yüksek stabilizasyon özelliği, mükemmel mekaniksel özellik ve iyi korozyon direncine sahip oldukları için oldukça fazla talep görmektedir [3-5]. Aşağıdaki Tablo 3.1 de, NiTi önemli fiziksel ve mekaniksel özellikleri verilmiştir [14].

Tablo 3.1. NiTi alaşımların bazı fiziksel ve mekaniksel özellikleri [14].

	Seçilen bazı özellikler	Değerleri
Fiziksel	Erime sıcaklığı	1340 °C
	Yoğunluk	6.45 g/cm ³
	Termal İletkenlik	Austenit faz:0.18 W.cm/°C Martensit faz:0.086 W.cm/°C
	Termal Genleşme katsayısı	Austenit faz:11x10 ⁻⁶ /°C Martensit faz: 6.6x10 ⁻⁶ /°C
	Isı Kapasitesi	0.20 cal/g °C
	Elektriksel iletkenlik	0.5x10 ⁻⁶ Ωm
Mekaniksel	Young modülü	Austenit faz:83 GPa Martensit faz: 28-41 GPa
	Poisson Oranı	0.33

3.1. NiTi Alaşımlarının Faz Diyagramı

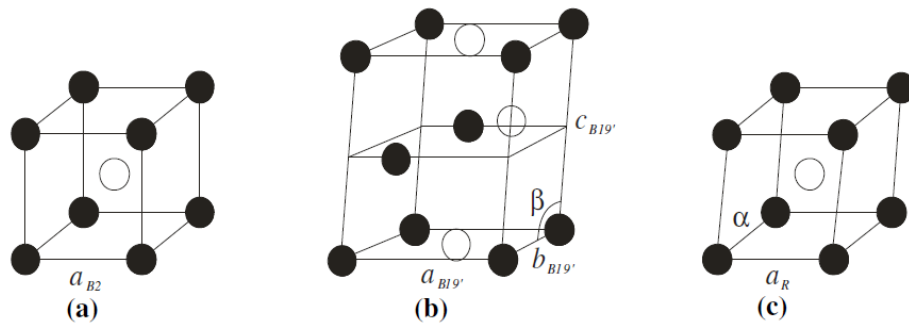
Çoğunlukla eş atomlu NiTi alaşımları talep görür. Bu nedenle eş atomlu bölge üzerine çalışmalar yapılmıştır. NiTi fazı, NiTi₂ intermetalik fazı ile Titanyumca zengin bölgeyi, Ni₃Ti ile Nikelce zengin bölgeyi sınırlamışlardır. NiTi fazı intermetalik birleşimdir ve çözünen Nikel oranı sıcaklıkla artmaktadır. Nikelce zengin bölgede, Ni₄Ti₃ ve Ni₃Ti₂ gibi bazı metastabil fazlar ısıtılma sonrası meydana gelebilir ve ara bir sıcaklıkta ortaya çıkabilir (Şekil 3.1). Ti-zengin bölgede NiTi₂ ve Ni-Zengin bölgede Ni₃Ti, Ni₃Ti₂, Ni₄Ti₃ çöktürleri Mekaniksel ve fonksiyonel olarak NiTi alaşımlarını önemli bir şekilde etkilemişlerdir [6]



Şekil 3.1. NiTi ikili alaşımın faz diyagramı [15,16].

3.2. NiTi Alaşımlarının Kristal Yapısı

NiTi alaşımları üç tane faz yapısı gösterebilir. Yüksek sıcaklık fazı austenit fazdır. Soğutma ile R faza ve martensit faza dönüşebilir. Şekil 3.2 bu iç fazı göstermektedir. Siyah ve beyaz daireler Ni ve Ti atomlarını gösterir[17,18].



Şekil 3.2. a) B2 Kübik (Austenit) b) B19' monoklinik (martensit) c) R rombohedral faz NiTi içinde oluşabilecek kristal yapılar [18].

Austenit faz B2 yapıdadır ve birim hücresinde iki atoma sahiptir. Martensit faz (B19') monoklinik kristal yapıdadır. R faz rombohedral kristal yapıya sahiptir[3]. R faz soğutma esnasında martensit fazdan önce görülebilir. Dönüşüm şu şekilde gerçekleşir : (A→R→M).

Isıtma esnasında R faz martensit fazdan önce meydana gelir. Dönüşüm şu şekilde gerçekleşir : $(M \rightarrow R \rightarrow A)$. R faz herhangi bir şart altında gözlenebilir. R faz üçüncü elementi NiTi alaşımına katkılanmasıyla veya 400-500 °C de ısıtılma işlemi yapılmasıyla oluşabilir [19].

3.3. NiTi Alaşımlarının Biyomedikal Uygulamaları

Son zamanlarda şekil hatırlamalı alaşımlardan özellikle Nikel-Titanyum alaşımları medikal özellikleri ve biyouyumluluğu dolayısıyla biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. (Tablo 3.2) Bu malzemenin en önemli özelliği özel bir sıcaklıkta ısıtıldığında deforme olmuş halden orijinal hale dönmesinden dolayı özellikle tıbbi alanda kullanılmaktadır [20].

Tablo 3.2. Şekil Hatırlamalı alaşımların bazı medikal uygulamaları [20].

Uygulama alanı	Pseudoelastik (Süperelastiklik)	Şekil hatırlama etkisi
Ortodonti	Tel, damak yayı, endodonti alanı	Tel, skolyozun düzeltilmesinde, zımba ve levha şeklinde, psikoterapi cihazlarda
Ortopedik	İntraspinal implant ,intramedullary tırnak	Omurga bel kemiğinde
Vasküler(damar)	Damardaki kirli filtresi, stent nakli	Damardaki kirli fitresi
Beyin cerrahi alanı	Yay stent mikro tel	Mini cerrahi cihazlarda

3.3.1. Ni-Ti Alaşımlarının Biyouyumluluğu

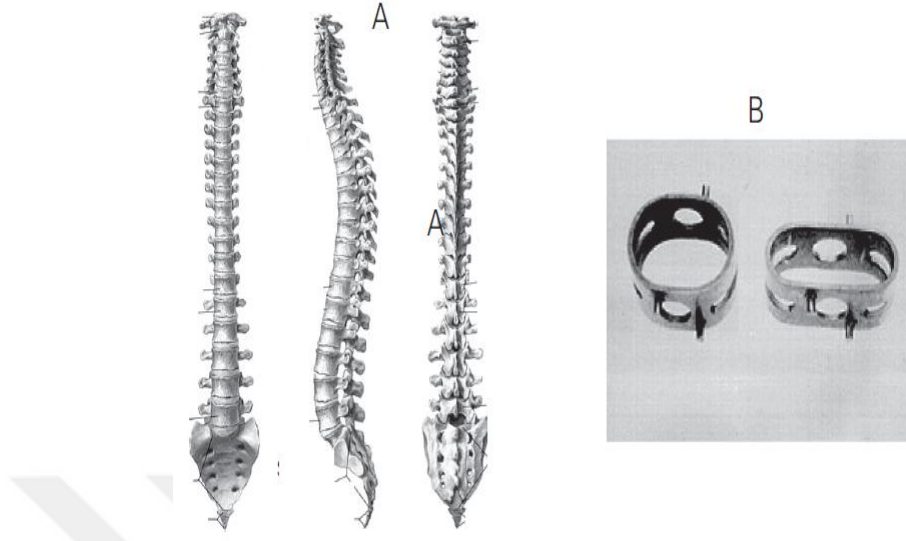
Şekil hatırlamalı alaşımlar ortopedi, cerrahi, diş hekimliği ve son zamanlarda kardiyovasküler Cihazlarda kullanılmaktadır. Şekil hatırlamalı alaşımlar vücut sıvısı ve dokusuyla ilişki kuran iç medikal cihaz olarak kullanılır. Bu malzemeler üretildikten sonra öncelikle biyofonksiyonelliğine, biyokararlılığına ve biyouyumluluğuna bakılır. Şekil hatırlamalı alaşımların biyouyumluluğu ile birçok çalışma yapılmıştır. Bu malzemelerin çalışmaları titiz bir şekilde gerçekleşir çünkü insan vücuduna implant edilir, implant edilen bu malzemeler vücut içinde yapay organ olarak kullanılır ve hayat boyunca vücut içinde yer alır [21].

Biyouyumlu malzemeler vücut içinde alerjik reaksiyon göstermezler ve kanın içine iyonlarını bırakmazlar. Genel olarak malzemelerin biyouyumluluğu malzeme yüzeyi ile vücudun iltihaplı bölgesi arasındaki alerjik reaksiyon ile alakalıdır. Bu reaksiyonlar hastanın karakterine göre yani yaşlılığına, bağışıklık sistemine göre değişebilir. NiTi alaşımının biyouyumluluğu üzerine ve uygulamalarındaki tehlikesini sınırlamak üzere bazı çalışmalar yapılmıştır. Bu alaşımın biyouyumluluğu incelemek için içindeki nikel ve titanyum elementinin incelenmesi gerekir. Nikel yaşam için gereklidir ama yüksek oranda zehirli bir elementtir. kişiler üzerinde yapılan çalışmalarda nikelin varlığı zatürree, kronik sinüzit, rihinit, akciğer kanserine ve deri iltihabına sebep oluyor [22,23].

Nikel elementinin tersine titanyum yüksek oranda biyouyumlu bir malzemedir. Mekanik özelliklerinden dolayı ortodontik ve ortopedi implantlarda kullanılır. Titanyum oksitlenme reaksiyonu numune üzerinde zararsız bir oksit tabakası (TiO₂) oluşmasına sebep olur. Bu tabaka titanyum alaşımlarının korozyon direncinin yüksek olmasına sebep olur ve Ni elementinin vücut ile temas eden dış yüzeye geçmesini tıpkı bir barikat kurarak engeller. Bu nedenle de insan vücuduna zararsızdır. Nikel –Titanyum alaşımlarının biyouyumluluğu çalışmaları 1968’den itibaren başlanmıştır. Bu alaşımın korozyon direnci paslanmaz çelikten yüksektir ve genel olarak bu alaşım titanyum özelliğinden dolayı iyi biyouyumluluk sağlar oluyor [22,23].

3.3.2. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Ortopedi Alanındaki Uygulamaları

Ortopedik alanda NiTi şekil hatırlamalı alaşımlar, skolyozun omurilik eğriliğinin düzeltilmesinde kullanılır. Bu durumda omurganın düzeltilmesi için kullanılır. Martensit fazda malzemenin yüksek deformasyonundan yararlanarak malzemenin omurga içine yerleştirilmesi sağlanır (Şekil 3.3). Af sıcaklığının üstünde numune orijinal şekline geri döner [21]. Ortopedideki ikinci uygulaması kırık ve çatlak kemiklerin iyileştirilmesidir. Birçok şekil hatırlamalı zimbalar kemiklerin iyileşmesi için kullanılır (Şekil 3.4). Burada etkili olan şekil hatırlama etkisidir. Şekilde bu zımbanın kullanımını göstermektedir [21].

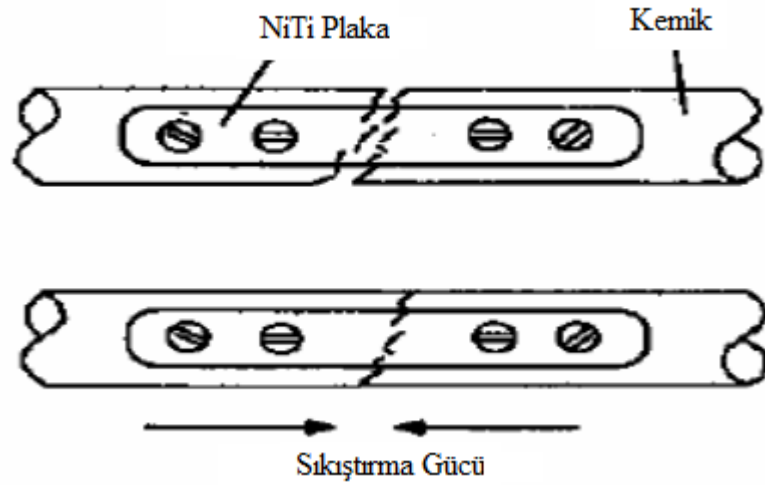


Şekil 3.3. Spinal omurga ve şekil hatırlamalı boşluğu gösterir. Sol tarafta boşluk martensit fazdadır. Sağ tarafta ise boşluk orijinal şeklindedir. Orijinal şekline pseudoelastik etki ile döner [20].



Şekil 3.4. Şekil hatırlamalı zımba [21].

Çatlak kemiklerin iyileştirilmesinde kullanılan diğer şekil hatırlama alaşım şekli plakadır. Bu plakalar çatlağın bulunduğu boşluğa yerleştirilip vida ile sabitlenir (Şekil 3.5). Şekil hatırlama etkisini vücut sıcaklığı etkiler. Böylelikle iki kırılan parçanın altına yerleştirilen plakanın eski şekline geri dönmesidir. Ayrıca çene kırılmaları uygulamalarında kullanılmaktadır [24,25].



Şekil 3.5. NiTi alaşımının ortopedideki kullanımının şematik gösterimi [24,25].



A



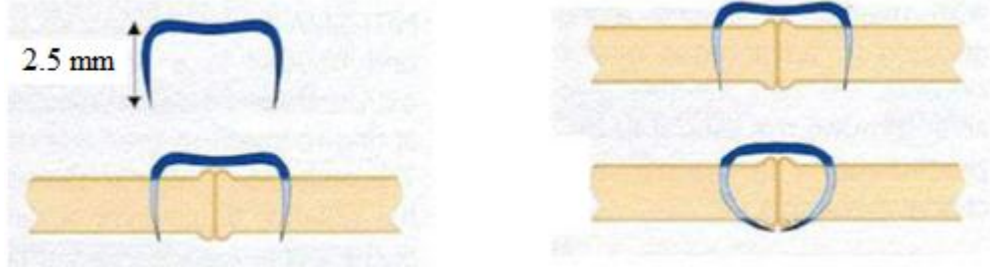
B

Şekil 3.6. Şekil hatırlamalı alaşımdan yapılmış eldiven [26].

Şekil hatırlamalı alaşımlar körelmiş kasların fizikoterapi kullanılmasıdır. Parmak şeklinde şekil hatırlamalı alaşım teller eldiven haline getirilir (Şekil 3.6). Bu teller şekil hatırlama elin orijinal hareketini kazanmasını sağlar. Burada önemli olan iki yönlü şekil hatırlama etkisidir. Eldiven ısıtıldığı zaman telin boyu kısalmış diğer taraftan eldiven soğutulduğu zaman kabın şekli eski haline geri döner bu da elin açılması sağlar [24-26].

Ayrıca intramedullary tırnak olarak, pousoelastik davranışından dolayı kullanılmaktadır (Şekil. 3.7). İki yönlü şekil hatırlama etkisi kırılan kemiğin uzatılmasında intramedullary tırnak olarak kullanılır. Bu uygulama Af dönüşüm sıcaklığı vücut

sıcaklığının altında gerçekleşir. Bu yöntemle malzeme austenit fazda açık pozisyonda, martensit fazda kapalı pozisyonda olur. Bu özellik cihazın uygun sıcaklığa soğutulmasıyla gerçekleşir [27].



Şekil 3.7. NiTi Şekil hatırlamalı alaşımın kemiklerin birleştirilmesinde kullanılması [27].

Ortopedik alanda şekil hatırlamalı alaşımın diğer uygulama alanı şekil hatırlama köpüktür. Boşluklu NiTi düşük yoğunluk, yüksek yüzey alanı, yüksek geçirgenlik, yüksek dayanıklılık, düşük sertlik ve geri şekil dönüşümü davranışı osseointegrasyon yönteminde kullanılır. Boşluklu NiTi ilk 1960 yılların sonlarında üretilmiştir ve daha sonra biyouyumluluğu ve korozyon direnci çalışmaları yapıldıktan sonra kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 3.8). Bunların boşlukları vücut sıvısından kemik içine bir iletişim sağlar ve iyileşmesini sağlar. Boşluklu NiTi kemik dokusunun canlanmasını ve diğer geleneksel malzemelerden iki kat daha fazla kullanışlıdır [27].



Şekil 3.8. Şekil hatırlamalı boşluklu NiTi [27].

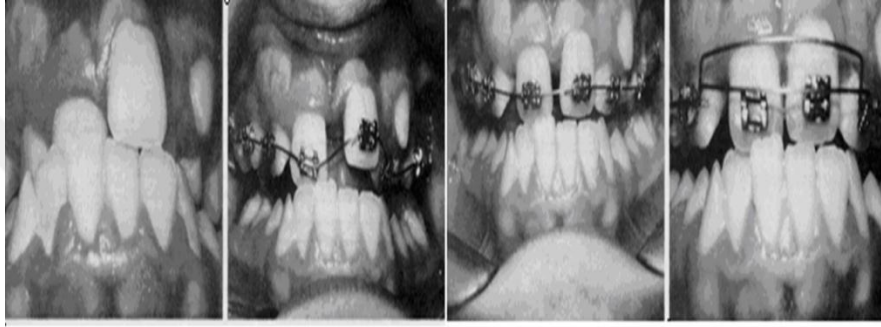
3.3.3. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Ortodonti Alanındaki Uygulamaları

NiTi alaşımının ilk biyomedikal uygulaması 1975 sonunda Love Üniversitesinde Dr. Andreason tarafından, alaşımın süperelastik özelliğinden dolayı ortodontik cihaz olarak kullanılmıştır. NiTi telleri ağız boşluğu sıcaklığında austenit fazda başarılı bir şekilde

kullanılmıştır (Şekil 3.9-3.10) [28].



Şekil 3.9. Ortodontide kullanılan NiTi diş telleri [28].



Şekil 3.10. Ortodontide kullanılan NiTi diş tellerinin etkisi [28].

Ağız boşluğunda şekil hatırlama etkisi özellikle zorlama ile geri dönüşüm martensit fazdadır. Bu şekil hatırlamalı tel hasta sıcak yemek ve içecek aldığı zaman eski şekline geri döner çünkü geri dönüşüm korunur. Bu telleri pseudoelastik davranışın ortodontik distractors kullanılır (Şekil 3.11). Ortodontik distractors çene içindeki diş fazlalığı problemini çözmede kullanılır. Bu cihaz çenenin genişlemesinde kullanılır ve bu cihazlar dişin doğru pozisyonda olmasını sağlar [28].

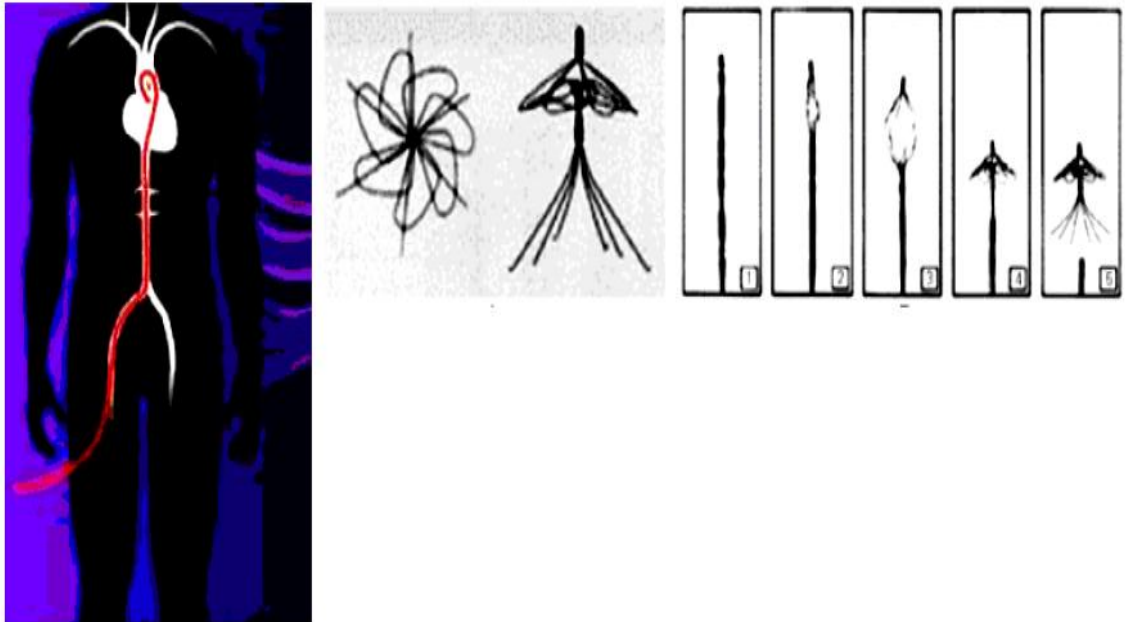


Şekil 3.11. Ortodontik distractors [28].

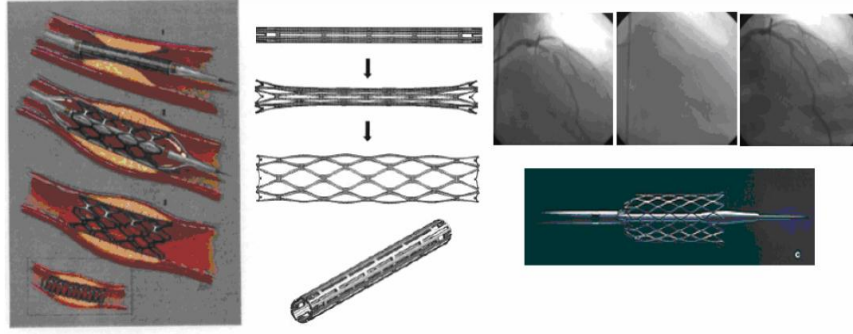
3.3.4. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Kardiyovasküler Alanındaki Kullanımı

İlk keşif edilen kardiyovasküler cihaz simon filtredir. Şekilde gösterilen filtre hastada emboli oluşumunu engeller. Vücut içindeki filtrenin yerleşimi şekil hatırlama etkisinin bir sonucudur. Şekil 3.12. filtre martensit fazda orijinal haldedir. Kateterdeki kıvrılma boyunca martensit fazda deformasyon yapılır bu cihazda kapanmaya ve kolayca kateter içine yerleşmesini sağlar. Kateter vücut içine yerleşinceye kadar tuzlu solüsyon akışı verilerek düşük sıcaklıkta tutulmaya çalışılır. Kateter uygun pozisyona yerleştirildikten sonra filtre bırakılıp tuzlu su akışı durdurulur. Vücut ısı martensit-austenit faz dönüşümün olmasına sebep olur ve ilk şekline geri dönerek pıhtılaşmayı engeller [29].

Filtrenin martensit durumdaki orijinal şekli. B-Filtrenin martensit yapıdayken deforme olduktan sonra austenit sıcaklığındaki orijinal şekline dönme aşamaları diğer uygulaması kendi kendine genişleyen stentdir. Stent metalik bir malzemedir. Stent adını diş hekimi C.T.Stent'den almıştır. Kan damarının çapını genişletmede kullanılır. Bu tür uygulamalarda silindir şekilli şekil hatırlamalı alaşımlar kullanılmıştır [29].



Şekil 3.12. Damarlardaki Kan Pıhtısını Tutulması için SMA'dan Yapılmış Simon Filtresi [29].



Şekil 3.13. Damarlardaki tıkanma sorunlarının çözümü için SMA'dan yapılmış stent [29].

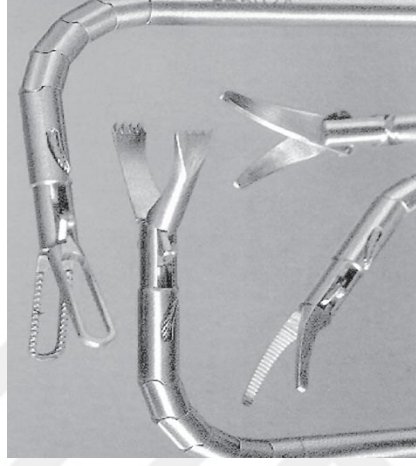
Bu cihaz kan damarına kateter aracı ile yerleştirilir ve öncelikle bu silindir şekli martensit durumunda kapatılır. Kateterin çekilmesi ile vücut sıcaklığına ulaşan stent şekil hatırlama etkisi ile büzüşmeden önceki çapına genişlemek ister ve damara genişleme yönünde bir kuvvet uygular. Damar çeperinin genişlemesi ile tıkanan damar açılır. Ayrıca Kalp kapakçıklarında kullanılan bir cihazdır. Kalp kapakçığı deliğini kapatmada kullanılır. Bu cihaz cerrahiye alternatif olarak kullanılabilir. Şekil hatırlamalı alaşım ve su geçirmez poliüreten oluşur. Bu cihaz iki parçadan oluşur. Bu cihazın birinci parçası kapalı bir şekilde katetere yerleştiriliyor ve sonra altriyal boşluğa yerleştirilip açılarak orijinal şekline geri dönüyor. Bu cihazın ikinci parçası da birinci gibi aynı şekilde yerleştirilip iki parça iyileştiriliyor [21].

3.3.5. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Cerrahi Alanındaki Uygulamaları

Son zamanlarda cerrahi uygulamalar ile birkaç çalışmaya rastlanmıştır. Bu cihazların avantajları esnek olmaları ve orijinal şekline ısıtma ile dönmeleridir. Bu uygulamalar safra kesesi tıkanıkları, trake darlığı, yemek borusu darlığı, mesane ve böbrek taşlarının kırılmasında kullanılır. Bu yapı simon filtrenin yerleştirildiği gibi vücuda yerleştirilir. Laparoskopi bu şekil hatırlamalı alaşımın uygulama alanıdır. Ayrıca kısıkaç, maşa ve makas gibi diğer malzemelerde kullanılır [21].

Radyologlar damar içine kateter yerleştirerek teşhis yaparlar buna anjiyo graf denir. Nitinol kılavuz teli: Nitinol telleri anjiyografide sıklıkla kullanılır (Şekil 3.14). Kan akışını x-ray görüntülemesi ve kardiyovasküler sistemde x-ray görüntüsünü sağlarlar. Kılavuz tellerinin çoğu paslanmaz çelikten üretilmiştir fakat nikel titanyum alaşımları mekaniksel yönlerden dolayı medikal uygulamalarda tercih edilir [21].

Şekil hatırlamalı alaşımların süperelastik özelliklerinden dolayı piyasaya sürülmüş birçok ürün vardır. Çok büyük deformasyonları izole eden NiTi gözlük çerçeveleri bunlardan biridir. Gözlük çerçevelerinde NiTi şekil hatırlamalı alaşımlar kullanılır. Çerçeve meydana gelen fiziksel deformasyon, gözlük ısıtılarak yok edilebilir (Şekil 3.15) [30].



Şekil 3.14. Cerrahi uygulama alanları [21].



Şekil 3.15. Süperelastik NiTi alaşımlı gözlük çerçevesi [30].

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1. Alaşım Üretimi

NiTi ve değişik element katkılı NiTi bazlı alaşımların atomikçe yüzde oranları ve elektron konsantrasyonu değerleri Tablo 4.1 de verilmiştir. Tablo da belirtilen alaşım gruplarının kütlece oranları tespit edilmiştir. Kütlece oranları belirlenen yüksek saflıktaki elementler toz halde karıştırılıp pelet haline getirilmiştir. Pelet halindeki karışımlar, ark eritme fırınında ergitme yöntemiyle kalıp halinde üretilmiştir. Ergitme işlemi birkaç kez tekrarlanarak birincil homojenleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Alaşımlar üretildikten sonra ikincil homojenleştirme işlemi 1050 °C de 24 saat kül fırında bekletilerek yapılmıştır. Alaşımların hepsi 24 saat fırında bekletilme işleminden sonra tuzlu buzlu suda ani soğutulmuştur.

Tablo 4.1. NiTi ve NiTi Şekil hatırlamalı alaşımların atomikçe element yüzdeleri ve elektron konsantrasyonu değerleri

Numune adı	Ni %at.	Ti %at.	Cr %at.	Cu %at.	Sn %at.	Mn %at.	Co %at.	e/a
Ni ₄₅ Ti ₅₅	45	55	-----	-----	-----	-----	-----	6.70
Ni ₄₅ Ti ₅₀ Cr _{2.5} Cu _{2.5}	45	50	2.5	2.5	-----	-----	-----	6.60
Ni _{50.8} Ti _{49.2}	50.8	49.2	-----	-----	-----	-----	-----	7.04
Ni _{45.5} Ti _{49.5} Cu _{2.5}	45.5	49.5	-----	5	-----	-----	-----	7.53
Ni ₄₈ Ti ₅₁ Sn ₁	48	51	-----	-----	1	-----	-----	6.88
Ni ₄₈ Ti ₅₁ Mn ₁	48	51	-----	-----	-----	1	-----	6.89
Ni _{50.5} Ti ₄₉ Co _{0.5}	50.5	49	-----	-----	-----	-----	0.5	7.02
Ni ₄₈ Ti ₅₁ Co ₁	48	51	-----	-----	-----	-----	1	6.87

4.2. Dönüşüm Sıcaklıkları Analizi

Üretilen alaşımların Austenit-martensit dönüşüm sıcaklıkları değeri, Perkin Elmer Sapphire Marka Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanılmasıyla belirlenmiştir. DSC ölçümleri 20 °C/dak Isıtma-Soğutma hızıyla saf azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

4. 3. SEM-EDX Analizi

NiTi ve NiTi bazlı alaşımların SEM-EDX ölçümleri yapılmadan önce, numunelere parlatma işlemi yapıldı. Parlatma işleminin düzgün bir şekilde gerçekleşmesi için alaşım numuneleri poliester reçine kullanılarak soğuk kalıbın içine yerleştirildi ve kalıplanan numuneler parlatıldı. Bu işlemten sonra, numunelere 90 saniye %14,1 HNO₃-%3,2 HF-

%82,7 saf su çözeltisinde bekletilerek, mikro yapının SEM incelemelerinde görünür hale getirilmesi sağlanmıştır.

4.4. X-ışınları Ölçümü

Alaşımın faz yapılarının belirlenmesi için x-ışınları ölçümleri oda sıcaklığında Rigaku Marka x-ışınları cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler 2°/dak tarama hızıyla 20° ile 80° aralığında gerçekleştirilmiştir.

4.5. Oksidasyon İşlemi

Oksidasyon uygulanacak numuneler 2x2x2 mm boyutlarında hazırlanmıştır. Daha sonra yüzeyinde meydana gelen pürüzlerin düzeltilmesi için numuneler zımparalanmıştır. Zımparalanan numunelerde oluşan kiri temizlemek için ise aseton kullanılmıştır. Oksitlenmeye hazır hale getirilen numunelere sabit sıcaklıkta oksijen uygulaması yapmak için Perkin Elmer Pyris marka TG/DTA cihazı kullanılmıştır. TG/DTA fırınına yerleştirilen Numuneler istenilen oksijen uygulanma sıcaklığına getirilmek için 50 °C/dak ısıtma hızıyla saf azot gazı atmosferinde ısıtıldı. Azot gazı atmosferinde alaşımanın ısıtılmasının sebebi, havadan kaynaklanan oksijene maruz kalmasını engellemektir. Bu çalışmada oksitlenme sıcaklığı olarak 600, 700 ve 800 °C seçilmiştir. Çünkü genelde NiTi bazlı alaşımlara ısıtma işlemi bu aralıkta uygulanmaktadır. TGA fırınında oksitlenme sıcaklığına getirilen alaşım, bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Sabit sıcaklık altında, alaşıma 100 ml/dak akış hızıyla oksijen gazı verilerek alaşıma oksitlenmesi sağlanmıştır.

Metallerin oksitlenmesinden kaynaklanan kütle kazanımından faydalanarak metaller ve metal alaşımlarının oksitlenme özellikleri incelenebilir: birinci kütle kazanımı, lineer, ikincisi parabolik olarak gerçekleşir [31]. Kütle kazanımına bağlı, izotermal oksidasyon sabiti (K_p) aşağıdaki denklemden faydalanarak hesaplanır:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = K_p t \quad (4.1.)$$

Liner izotermal oksidasyon sabiti hesaplamak için $n=1$ alınır, parabolik izotermal oksidasyon sabitini hesaplamak için $n=2$ alınır. $(\Delta W/A)^2$ nin zamana (t) karşı grafiğinin eğimi bize oksidasyon sabitini (K_p) verir. Eğimden (K_p) değerleri hesaplanır.

4.6. ICP-MS Ölçümü

Bu ölçümde, vücut sıcaklığında dönüşüm veren en ideal NiTi bazlı alaşım seçilmiştir. Biyouyumluluk ölçümleri iki farklı durum için gerçekleştirilmiştir. Birincisi, üretim sonrası alaşımların biyouyumluluğu; Bu aşamada alaşımlar, vücut sıvısına yakın sıvılar olarak bilinen Ringer solüsyonu ve SBS (dengeli tuz solüsyonu) solüsyonunda bir ve iki hafta 37 °C sıcaklık altında bekletilmiştir. Daha sonra alaşımlar solüsyonlarda çıkarılıp, solüsyonların içine nüfuz eden element oranları ICP-MS cihazı ile belirlenmiştir. İkinci durumda vücut sıcaklığında dönüşüm veren en ideal alaşıma oksidasyon uygulanmış, uygulanan oksidasyon sonrası Ringer solüsyonunda iki hafta vücut sıcaklığında bekletilip, ICP-MS cihazı ile Ringer solüsyonuna nüfuz eden elementler ve oranları belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. DSC Ölçüm Sonuçları

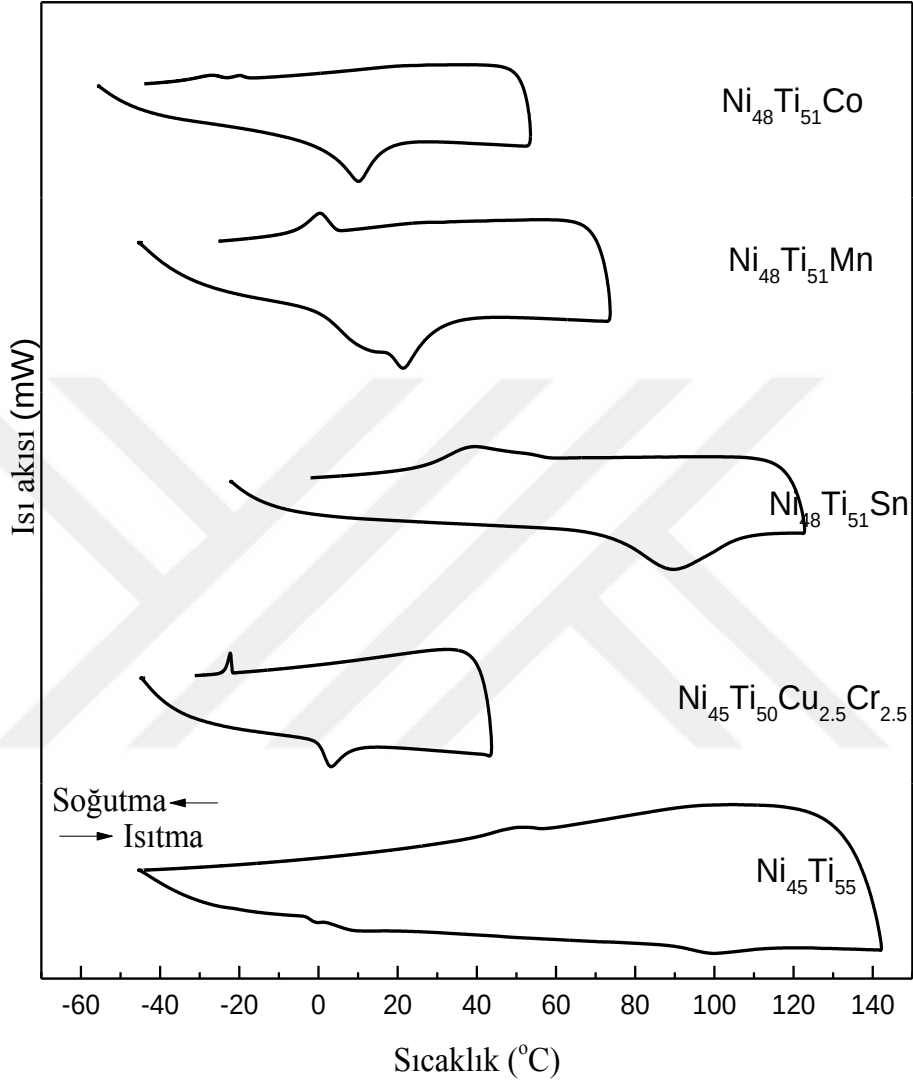
Değişik element katkılarından dolayı değişik atomik konsantrasyona sahip NiTi ve NiTi bazlı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları veren ısı akısının sıcaklıkla değişim eğrisi şekil 5.1’de görülmektedir. Kimyasal kompozisyona göre değişen, Austenit başlama (A_s), Austenit peak (A_p), Austenit bitiş (A_f), martensite Başlama (M_s), Martensit pik (M_p) ve Martensit bitiş (M_f) sıcaklıkları değerleri ile ortalama entalpi değişimi (ΔH_{ave}) değerleri Tablo 5.1’de verilmiştir. Ortalama entalpi değeri $\Delta H_{ave}=(\Delta H_{heating}+\Delta H_{cooling})/2$ formülünden hesaplanmıştır [32].

Tablo 5.1. NiTi ve NiTi bazlı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları değeri ve entalpi değişimi değerleri

Numune	R_s (°C)	A_s (°C)	A_p (°C)	A_f (°C)	M_s (°C)	M_p (°C)	M_f (°C)	ΔH_{ave} (J/g)
Ni ₄₅ Ti ₅₅	----	88.9	99.4	116.1	88.8	50.0	39.8	0.60
Ni ₄₅ Ti ₅₀ Cu _{2.5} Cr _{2.5}	----	0.3	2.9	10.4	-21.7	-22.3	-24.5	0.70
Ni _{50.8} Ti _{49.2}	----	----	----	----	----	----	----	----
Ni _{45.5} Ti _{49.5} Cu ₅	----	----	----	----	----	----	----	----
Ni ₄₈ Ti ₅₁ Sn	----	72.5	89.9	106.4	56.6	39.2	25.7	13.70
Ni ₄₈ Ti ₅₁ Mn	0.3	17.6	21.1	34.6	4.4	0.5	-5.6	3.90
Ni _{50.5} Ti ₄₉ Co _{0.5}	----	----	----	----	----	----	----	----
Ni ₄₈ Ti ₅₁ Co	-23	-2.3	10.3	17.3	-17.4	-26.6	-34.5	2.91

Kullandığımız DSC, -70 ile +500 °C aralığında çalışmaktadır, Tablo 5.1’e bakıldığında, Ni_{50.8}Ti_{49.2}, Ni_{45.5}Ti_{49.5}Cu₅ ve Ni_{50.5}Ti₄₉Co_{0.5} alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları bu aralıkta olmadığı için tespit edilememiştir.

Austenit ve martensit dönüşüm sıcaklıklarının kıyaslaması Şekil 5.2’de açık bir şekilde görülmüştür. Bu çalışmada amacımız vücut sıcaklığında dönüşüm veren NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar üretmektir. Bu amaç çevresinde 37.5 °C vücut sıcaklığının üstünde Ni₄₅Ti₅₅ alaşımı ile Ni₄₈Ti₅₁Sn₁ alaşımı bulunmaktadır. Bu alaşımların dönüşüm sıcaklıkları değeri 70 °C ile 120 °C aralığında değişmektedir. Vücut sıcaklığından aşağıda dönüşüm veren alaşımlardan Ni₄₅Ti₅₀Cu_{2.5}Cr_{2.5} alaşımdaki faz dönüşümü şöyle gerçekleşmiştir: Isıtma anında B19ⁱ martensit faz→B2 austenite faz dönüşümü, soğutma esnasında B2 austenit faz→B19ⁱ martensit faz dönüşümü meydana gelmiştir.

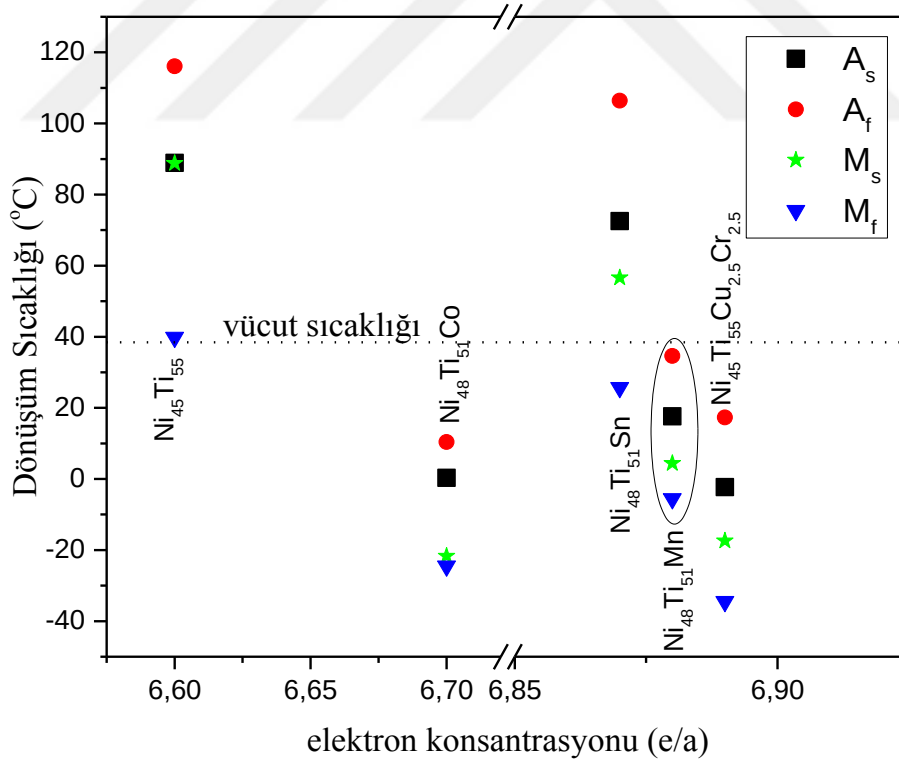


Şekil 5.1. NiTi ve NiTi bazlı alaşımların 20 °C/min. Isıtma-soğutma hızıyla alınan sıcaklığa bağlı ısı akısı eğrileri

Vücut sıcaklığında en uygun dönüşüm veren alaşım $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{51}\text{Mn}$ alaşımıdır (Şekil 5.2 elips içindeki değerler). Bu alaşımda ısıtma esnasında çift faz, soğutma esnasında tek faz vardır. Isıtma esnasında $\text{B19}'$ martensit fazdan önce R (rombohedral) faza daha sonra B2 (kübik) austenit faza geçiş vardır. Soğutma esnasında ise B2 austenit fazdan $\text{B19}'$ martensit faza geçiş vardır. Lekston ve arkadaşları, TiNiCo alaşımının sıcaklığa bağlı x-ışınları ölçümü yaptığında da Soğutma esnasında bizdeki gibi rombohedral faza rastlamıştır [33]. $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{51}\text{Co}$ alaşımında da ısıtma esnasında değil soğutma esnasında R faza rastlanmıştır.

Ni_4Ti_3 faz R3 uzay grubuna aittir ve rombohedral birim hücresi vardır. 4 tane nikel atomu ile 3 tane titanyum atomundan oluşmaktadır. Bu faz yaşlanma sıcaklığına, yaşlanma zamanına ve NiTi alaşımının kimyasal birleşime bağlıdır. Ayrıca, çökelti etrafındaki koherent stress alanının şekli, çökelti içindeki nikel konsantrasyonu, R faz ile martensit faz arasındaki farklı çekirdeklenme bariyerleri de R fazın oluşmasında etkilidir [34-39].

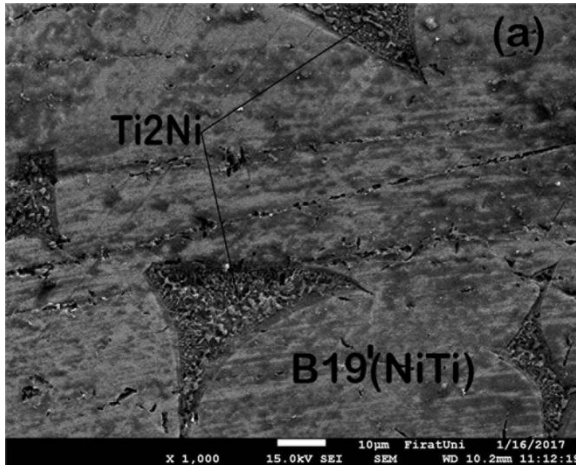
Bu çalışmada bütün NiTi bazlı alaşımlar aynı şartlarda üretilip aynı sıcaklık ve aynı zamanda homojenizasyon yapıldığı için, Rombohedral fazın oluşması NiTi alaşımına mangan veya kobalt elementi katkısının etkisidir. Şekil 5.2 dikkatlice incelendiğinde, austenit bitiş sıcaklığı ile martensit bitiş sıcaklığı arasındaki en yüksek fark, $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{51}\text{Sn}$ alaşımında görülürken en düşük fark, $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}$ alaşımında görülmektedir. $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{55}$ alaşımında austenit başlama ile martensit başlama sıcaklıkları değeri aynıdır.



Şekil. 5.2. NiTi ve NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımların elektron konsantrasyonu değerine bağlı dönüşüm sıcaklıkları değerleri

5.2. SEM-EDX Sonuçları

Alaşımların oda sıcaklığında mikro yapısı ve kimyasal bileşimleri belirlenmeden önce, hepsine polyester reçine ile soğuk kalıplama yapıldı, daha sonra parlatma işlemi yapıldıktan sonra özel hazırlanan %3,2 Hidroflorik asit, %14,1 nitrik asit, %82,7 saf su çözeltisinde 90 saniye bekletilip SEM-EDX sistemi ile faz yapıları ve kimyasal oranları belirlendi. SEM fotoğrafları incelendiğinde alaşımların hepsinde ortak olan faz Ti_2Ni fazıdır. (Şekil 5.3) Bu faz EDX analizi ile tespit edilmiştir. Ti_2Ni çökelti fazı çukur olan bölgeler olarak tespit edilmiştir. Hepsi şekil üzerinde gösterilemediğinde birkaç tanesi işaretlenmiştir. Çukur olan bölgeler dışındaki yerlerin $Ni_{45}Ti_{55}Cr_{2.5}Cu_{2.5}$, $Ni_{48}Ti_{51}Mn$, $Ni_{48}Ti_{51}Co$ alaşımları için B2(NiTi) austenit faz, $Ni_{45}Ti_{55}$, $Ni_{48}Ti_{51}Sn$ alaşımları için B19'(NiTi) martensit faz olduğu tespit edilmiştir. $Ni_{48}Ti_{51}Sn$, tanelerin çok büyük olduğu ve taneler ile birlikte Ti_2Ni çökelti fazına ait çukurların büyüdüğü gözlemlenmiştir. Tablo 5.1' de $Ni_{48}Ti_{51}Sn$ alaşımın austenit ve martensit faz dönüşümü esnasında entalpi değerinin (ΔH_{ave}) diğer alaşımlardan çok daha fazla olduğu görülmüştür. ΔH_{ave} değerinin büyük olmasının nedeni tane sınırları ve çökelti fazlarının diğer alaşımlardan büyük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

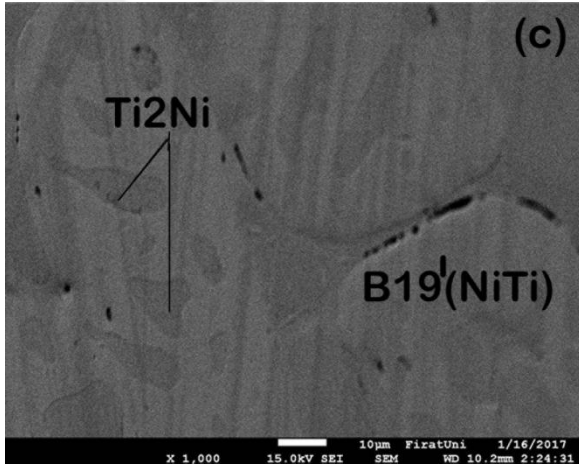


Fazlar	Element	Wt. %	At. %
NiTi	Ni	45.91	50.15
	Ti	54.09	48.85
Ti2Ni	Ni	34.26	31.70
	Ti	63.74	68.30

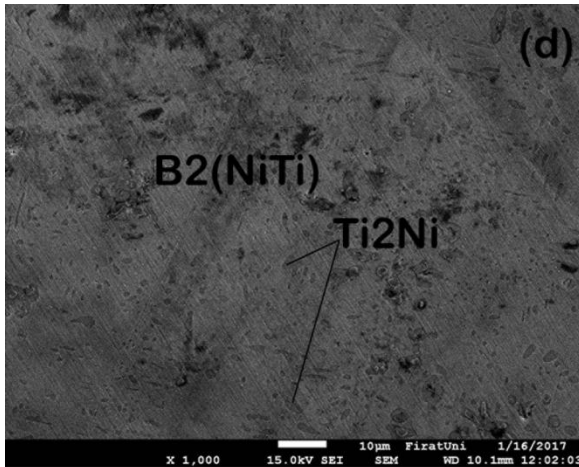
Şekil. 5.3. Dönüşüm sıcaklıkları tespit edilebilen alaşımların SEM fotoğrafları ve EDX sonuçları a) $Ni_{45}Ti_{55}$ b) $Ni_{45}Ti_{50}Cu_{2.5}Cr_{2.5}$ c) $Ni_{48}Ti_{51}Sn$ d) $Ni_{48}Ti_{51}Mn$ e) $Ni_{48}Ti_{51}Co$ alaşımları



Fazlar	Element	Wt. %	At. %
NiTi (Cr,Cu)	Ni	42.33	47.81
	Ti	42.43	39.10
	Cr	0.62	0.65
	Cu	14.62	12.45
Ti2Ni (Cr,Cu)	Ni	32.12	28.49
	Ti	58.05	64.19
	Cr	0.48	0.48
	Cu	8.34	6.84

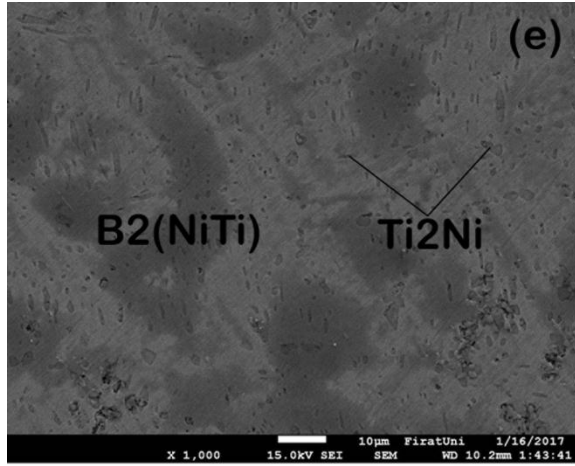


Fazlar	Element	Wt. %	At. %
NiTi (Sn)	Ni	52.65	47.74
	Ti	46.78	52.00
	Sn	0.57	0.26
Ti2Ni (Sn)	Ni	37.20	32.65
	Ti	62.47	67.21
	Sn	0.33	0.14



Fazlar	Element	Wt. %	At. %
NiTi (Mn)	Ni	53.39	48.34
	Ti	46.17	51.24
	Mn	0.43	0.42
Ti2Ni (Mn)	Ni	38.19	33.53
	Ti	61.52	66.20
	Mn	0.29	0.27

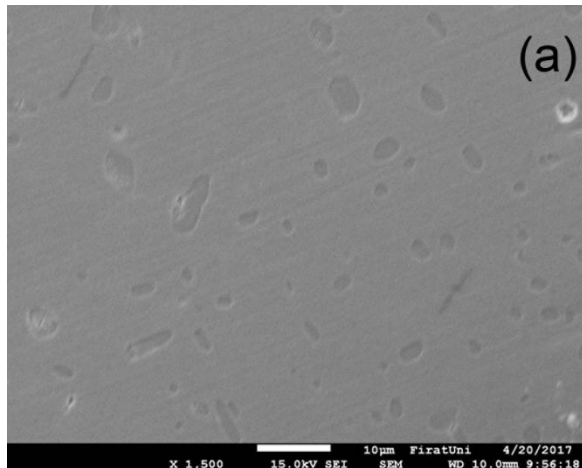
Şekil. 5.3. Devamı



Fazlar	Element	Wt. %	At. %
NiTi (Co)	Ni	54.09	49.10
	Ti	45.08	50.15
	Co	0.83	0.75
Ti2Ni (Co)	Ni	37.81	33.26
	Ti	60.69	65.43
	Co	1.49	1.31

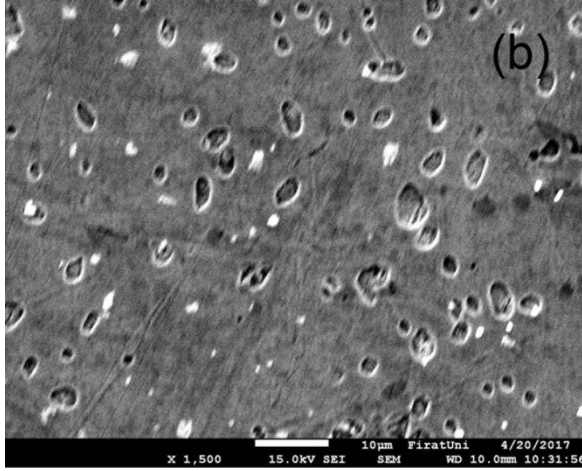
Şekil. 5.3. Devamı

Şekil 5.4’de dönüşüm sıcaklıkları tespit edilemeyen $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$, $\text{Ni}_{45.5}\text{Ti}_{49.5}\text{Cu}_5$, $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49}\text{Co}_{0.5}$ alaşımların oda sıcaklığında alınan SEM fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflara göre atomikçe nikel ve titanyum oranı yaklaşık aynı olan, $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$ ve $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49}\text{Co}_{0.5}$ alaşımlarında meydana gelen uzun ve oval çukur yapıları benzerlik göstermektedir. $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49}\text{Co}_{0.5}$ alaşımının farklı yanı, açık ve koyu renkte farklı yapıların olmasıdır. Bu dalgalı görüntü $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{51}\text{Co}$ alaşımında da görüldü. $\text{Ni}_{45.5}\text{Ti}_{49.5}\text{Cu}_5$ alaşımında yüzlek çukurların yerini derin çukurlar almıştır. Bunun sebebinin alaşım içindeki Bakır elementi olduğu düşünülmektedir.

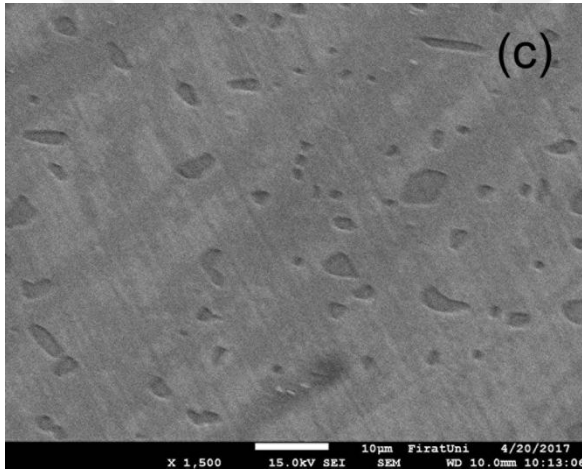


Fazlar	Element	Wt.%	At.%
NiTi	Ni	55.74	50.19
	Ti	44.74	49.81
Ti2Ni	Ni	35.94	31.40
	Ti	64.06	68.60

Şekil. 5.4. Dönüşüm sıcaklıkları tespit edilemeyen alaşımların SEM fotoğrafları ve EDX sonuçları
a) $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$ b) $\text{Ni}_{45.5}\text{Ti}_{49.5}\text{Cu}_5$ c) $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49}\text{Co}_{0.5}$ alaşımları



Fazlar	Element	Wt.%	At.%
NiTi (Cu)	Ni	57.21	53.26
	Ti	35.35	40.34
	Cu	7.44	6.40
Ti ₂ Ni (Cu)	Ni	35.32	31.31
	Ti	58.75	63.84
	Cu	5.92	4.85



Fazlar	Element	Wt.%	At.%
NiTi (Co)	Ni	56.81	51.98
	Ti	41.17	46.17
	Co	2.02	1.85
Ti ₂ Ni (Co)	Ni	35.75	31.28
	Ti	63.31	67.89
	Co	0.94	0.82

Şekil. 5.4. Devamı

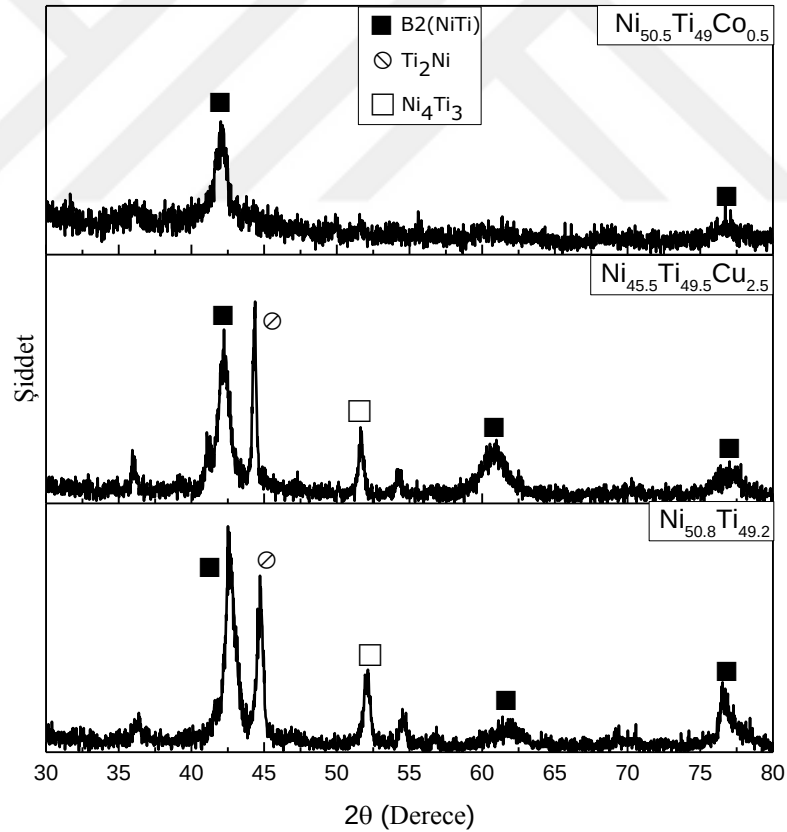
Yüzey fotoğraflarına bakılarak seçilen bazı bölgelerden ve tüm yüzey alanında EDX ölçümü alınarak, alaşım içindeki element oranları atomikçe tespit edilmiştir. Buna göre $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$ alaşımında genel EDX sonucu, atomikçe nikel oranı %50,19, titanyum oranı %49,81 dir. Bu sonuca göre alaşımın nikelce zengin olduğu ve alaşımın genel olarak NiTi (B2) austenit faz yapı sergilediği söylenebilir. Çukur bölgelerinde ise titanyum oranı ~%68, nikel oranı da ~%32 dir bu sonuca göre çukur bölgelerde Ti_2Ni fazı vardır. Benzer duruma $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49}\text{Co}_{0.5}$ alaşımında da rastlanmıştır. Yüzeyin tamamından alınan genel EDX sonuçlarına göre nikel ve titanyum oranı yaklaşık yarı yarıyadır ve kobalt elementi oranı tespit edilememiştir. Çukurlarda alınan sonuçların bazılarında %0.82 oranında Kobalt elementine rastlanırken, bazı çukurlarda yaklaşık %68 titanyuma karşılık %32 oranında nikel elementine rastlanmıştır. Bu sonuçlara göre, $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49}\text{Co}_{0.5}$ çukurlarda Ti_2Ni fazı,

genel olarak ise B2(NiTi) fazına rastlanmıştır. $\text{Ni}_{45.5}\text{Ti}_{49.5}\text{Cu}_5$ alaışımının EDX sonuçlarına göre, B2 NiTi (Cu) fazına ve Ti_2Ni (Cu) fazlarına rastlanmıştır.

5. 3. X ışınları Sonuçları

5.3.1. Dönüşüm Sıcaklıkları Tespit Edilemeyen Alaşımların X Işınları Ölçüm Sonuçları

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile -70, +500 °C sıcaklık aralığında austenit martensit dönüşüm sıcaklığına rastlanmayan $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$, $\text{Ni}_{45.5}\text{Ti}_{49.5}\text{Cu}_5$ ve $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49}\text{Co}_{0.5}$ alaşımlarının oda sıcaklığında alınan x ışınları ölçüm sonuçları Şekil 5.5 te verilmiştir

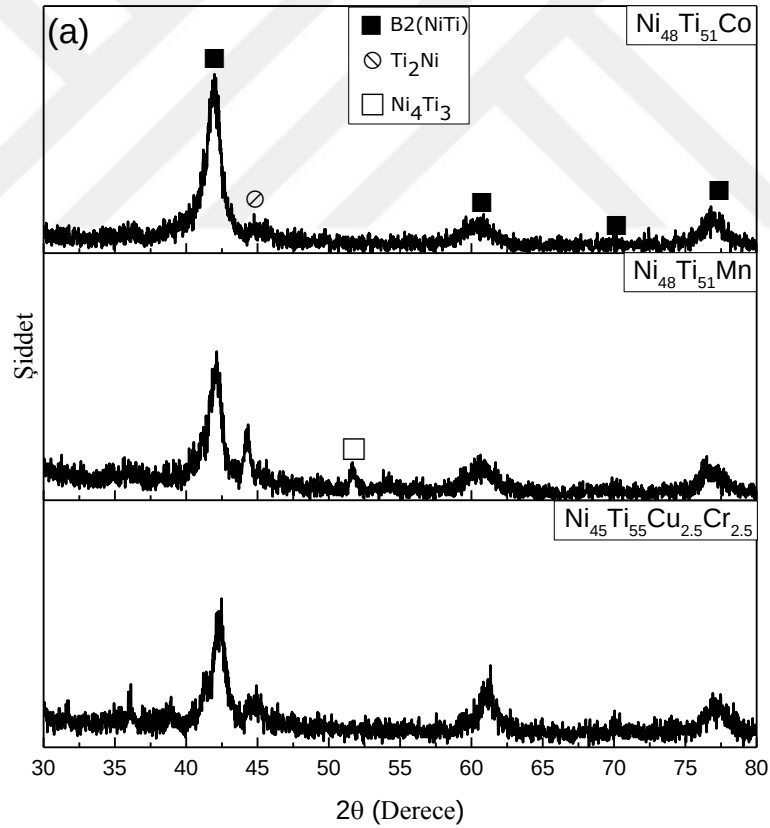


Şekil 5.5. Dönüşüm sıcaklıkları tespit edilemeyen NiTi ve NiTi bazlı alaşımların oda sıcaklığında alınan x-ışınları difraktogramları

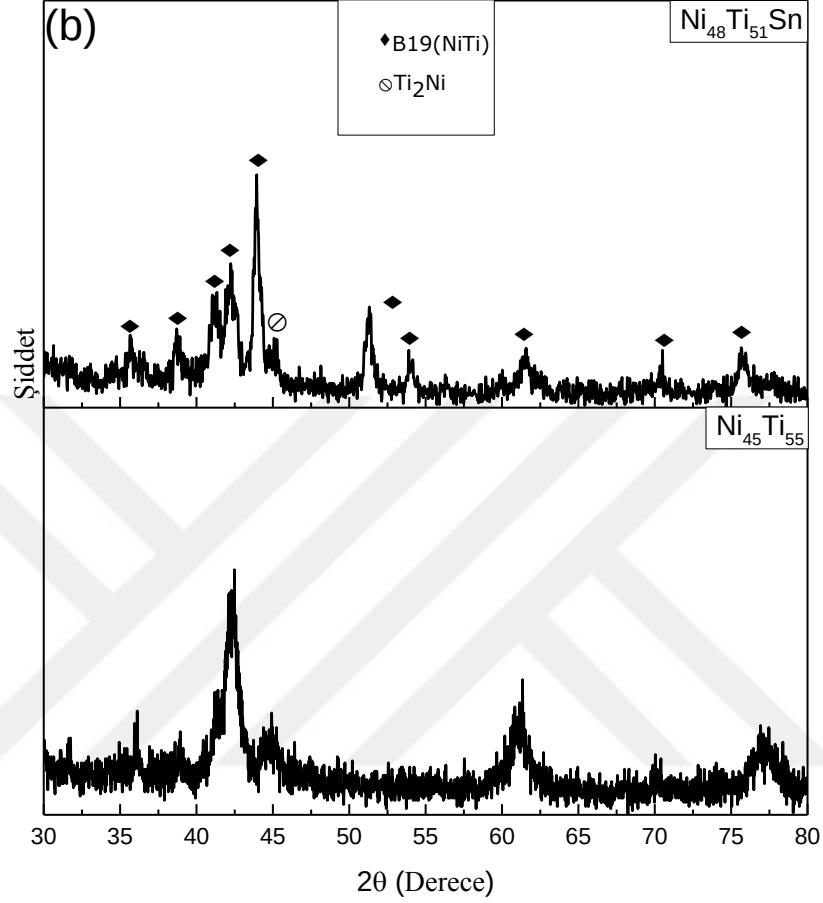
X ışını difraktogramları literatüre göre indislenmiştir[40-44].Bu göre, bu üç alaşımın oda sıcaklığında austenit fazda olduğu tespit edilmiştir. Alaşımlarda B2 (NiTi) ana fazına üç alaşımda da en keskin pik olarak görülmektedir. Ti_2Ni fazı ve Ni_4Ti_3 fazı, $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$, $Ni_{45.5}Ti_{49.5}Cu_5$ alaşımlarında görülmüştür.

5.3.2. Dönüşüm Sıcaklıkları Tespit Edilebilen Alaşımların X Işınları Ölçüm Sonuçları

Dönüşüm veren NiTi ve NiTi bazlı alaşımların, kristal yapı analizi oda sıcaklığında 20° ile 80° aralığında, $2^\circ/\text{min}$. Tarama hızıyla alınıp, kristal yapı analizleri literatürden ve SEM-EDX ölçümlerinden faydalanarak yapılmıştır.



Şekil 5.6. NiTi ve NiTi bazlı alaşımların oda sıcaklığında alınan x ışınları difraktogramları: X-ışını ölçümlerinin alındığı oda sıcaklığında; a) Austenit fazda olan alaşımlar b) martensit fazda olan alaşımlar



Şekil 5.6.Devamı

X-ışınları ölçümleri yapıldıktan sonra, iki gruba ayrıldı. Birinci grup x-ışınları ölçümünün alındığı oda sıcaklığında (DSC sonuçlarına göre) austenit fazda olan alaşımlardır (Şekil 5.6-a), bu alaşımlar; $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{55}\text{Cr}_{2.5}\text{Cu}_{2.5}$, $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{51}\text{Mn}$, $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{51}\text{Co}$ şekil hatırlamalı alaşımlarıdır. Diğer grup alaşımlar ise oda sıcaklığında martensit fazda (DSC ölçümlerine göre) alaşımlardır (Şekil 5.6-b). Bunlar; $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{55}$, $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{51}\text{Sn}$ alaşımlarıdır. Bütün alaşımların kristal yapıları, literatür ve literatürü destekleyen EDX sonuçlarından faydalanarak indislendi [40-44].

Oda sıcaklığında austenit fazda olan alaşımlarda, hem B2(NiTi) fazı hemde Ti_2Ni fazı görülmüştür. SEM fotoğrafları ile birlikte alınan EDX analizlerinde $\sim\%50\text{Ni}$ - $\sim\%50\text{Ti}$ (atomikçe) oranlarına çukur olmayan bölgelerde, çukur olan bölgelerde ise $\sim\%33\text{Ni}$ - $\sim\%64\text{Ti}$ (atomikçe) Ti_2Ni fazına rastlanmıştır. Bhagyaraj ve arkadaşları NiTi alaşımına Ti_2Ni fazının üzerine yaptığı etkiyi inceleyen bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada Ti_2Ni

fazının ana fazdaki Ni/Ti oranını değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Bu nedenle bu fazın alaşım üzerinde önemli bir etkisi olduğu sonucuna varmışlardır [45]. Titanyumca zengin alaşımlar için, dönüşüm sıcaklığı kompozisyondan daha az etkilenir. Bunun nedeni Ti_2Ni parçacıklarının çökeltileridir, bu çökeltiler matristen ayrılır ve dönüşüm sıcaklığını değiştirmez. Bazı üçüncü element katkısı (titanyum yerine) dönüşüm sıcaklığını bastırır [46].

Bu nedenle, atomikçe eşit oranlardaki nikel ve titanyum içeren, $Ni_{48}Ti_{51}Mn$ alaşımı ile $Ni_{48}Ti_{51}Co$ alaşımının austenit-martensit dönüşüm sıcaklıkları arasındaki farkın atomikçe %1 oranında katılan Co ve Mn elementlerinden kaynaklandığı net bir şekilde söylenebilir. Ayrıca $Ni_{48}Ti_{51}Mn$ alaşımının DSC eğrilerinden de gözlenen rombohedral faz x-ışınları difraktogramından ve EDX sonuçlarından da tespit edilmiştir. X-ışınında 52° civarı görünen pik rombohedral faza aittir ve EDX sonuçlarında bazı bölgelerde atomikçe ~%52Ni- ~%48Ti oranlarına sahip bölgelere rastlanmıştır. $Ni_{48}Ti_{51}Co$ alaşımının x ışınları difraktogramında rombohedral faza ait pik net bir şekilde görülmese de, EDX sonuçlarında rombohedral faza ait kimyasal oran olan atomikçe ~%52Ni- ~%48Ti değerine rastlanmıştır. El-Bagoury yaptığı çalışmada $NiTiCo$ alaşımı üretmiş ve bu alaşımın mikroyapısını incelemiştir. Yaptığı çalışmada, Ti_2Ni fazına rastlamıştır [47]. Bizim elde ettiğimiz sonuç bu sonuç ile uyum içindedir. Oda sıcaklığında martensit fazda olan $Ni_{45}Ti_{55}$ ve $Ni_{48}Ti_{51}Sn$ alaşımlarının, x-ışınları ve SEM görüntüsüne bağlı EDX ölçümlerinden, B19' ($NiTi$) fazına ve Ti_2Ni fazına rastlanmıştır. Hem austenit hem martensit fazda ortak rastlanan faz Ti_2Ni fazıdır. Bu faz titanyumca zengin alaşımlarda görülür. Her iki alaşımda da titanyum miktarı atomikçe %50 nin üzerindedir.

5.4. Vücut Sıcaklığına Dönüşüm Veren $Ni_{48}Ti_{51}Mn$ Alaşım Oksidasyon Davranışı ve Biyouyumluluğu

Vücut içinde kullanılacak implant malzemeleri, vücudun doğal bir elemanın yerini alacağı için biyolojik olarak vücutla uyumu (biyouyumlu) olmalıdır. Biyomedikal uygulamalarda en önemli konu implantların biyouyumluluğunun yüksek olması, vücut içerisinde (in vivo) mükemmel bir korozyon direncine sahip olması ve kemikle hızlı bir şekilde bütünleşerek herhangi bir katkı maddesi kullanılmaksızın, kalıcı bir bağlanma sağlanabilmesidir. Biyolojik ortamlarda kullanılan malzemelerin başarısı büyük oranda

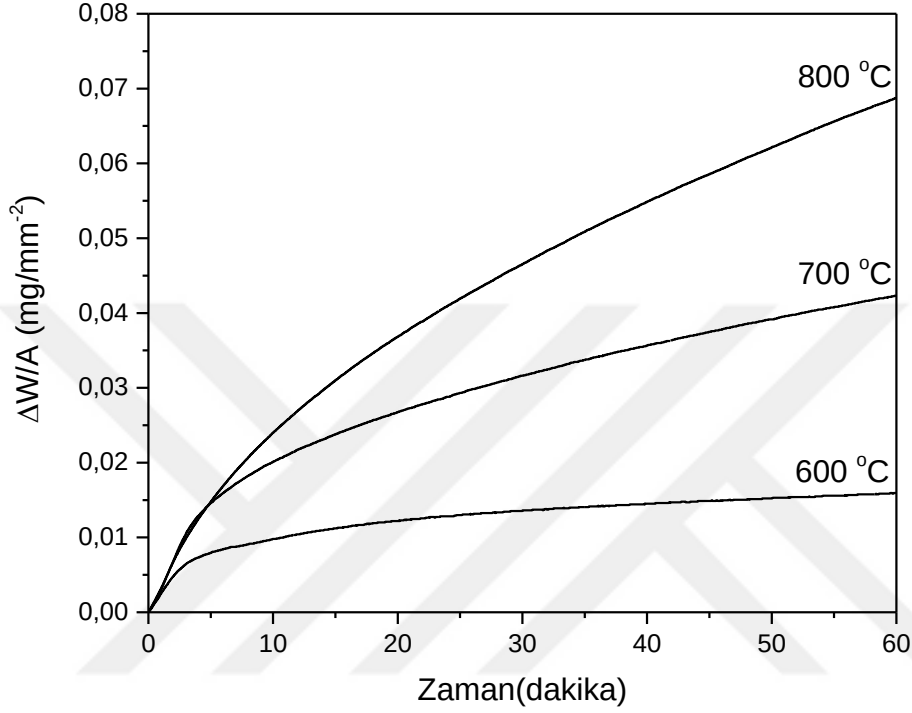
yüzey özelliklerine bağlıdır. Vücuda yerleştirilen malzeme, vücut sıvıları ve diğer organlar ile çeşitli etkileşimlere maruz kalırlar. Bu nedenle vücuda yerleştirilen malzemenin vücut ile verdiği tepki önemlidir [48,49].

NiTi şekil hatırlamalı alaşımlar, yorulmaya ve korozyona karşı direnci, süperelastiklik özelliği, basınca karşı uyguladığı kuvvet ve güzel biyouyumluluğu ile oldukça cazip alaşımlardır. Bu alaşımlar, metalik implant ve ortopedik cihaz olarak biyomalzeme uygulamaları vardır. Ancak NiTi içindeki yüksek Ni^{+3} iyonu alaşımda serbest hale gelebilir. Diğer taraftan kemik ve kalıcı implant üzerindeki bütünlük çok önemlidir [50,51].

Oksitlenmeye hazır hale getirilen NiTiMn alaşım numunelerine sabit sıcaklıkta oksijen uygulaması yapmak için Perkin Elmer Pyris marka TG/DTA cihazı kullanılmıştır. TG/DTA fırınına yerleştirilen numuneler istenilen oksijen uygulanma sıcaklığına getirilmek için 50 °C/dak. ısıtma hızıyla saf azot gazı atmosferinde ısıtıldı. Azot gazı atmosferinde alaşımın ısıtılmasının sebebi, havadan kaynaklanan oksijene maruz kalmasını engellemektir. Bu çalışmada oksitlenme sıcaklığı olarak 600, 700 ve 800 °C seçilmiştir.

Şekil 5.7. de, NiTiMn alaşımında oksitlenmeye meydana gelen kütle kazanım eğrileri görülmektedir. Oksitlenme sıcaklığı arttıkça, alaşımın oksijene bağlı kütle kazanımı artmıştır. Denklem gereği hesaplanan oksidasyon sabitleri değeri de oksidasyon sıcaklığının artmasıyla doğru orantılı olarak artmıştır. Bunun sebebi, alaşım içindeki elementlerden oksitlenmeye meyilli olan elementlerin sıcaklıkla aktif hale gelmesi ve oksijenle bağ oluşturmalarıdır. Bulduğumuz sonuçlar literatürle uyum içindedir. Xu ve arkadaşları, atomikçe %50.8 oranında titanyum içeren, NiTi alaşımının, hava atmosferinde ve argon gazı atmosferinde oksidasyon sabitlerini 600, 700, 800 °C için TG/DTA cihazıyla 20 h izotermal ortamda ölçmüşlerdir. Bulunan oksidasyon sabitleri değerleri: 600 °C için 8.3×10^{-9} - $2.78 \times 10^{-9} \text{ mg}^2/\text{mm}^{-4}\text{s}^{-1}$, 700 °C için 3.1×10^{-8} - $2.22 \times 10^{-8} \text{ mg}^2/\text{mm}^{-4}\text{s}^{-1}$, 800 °C için 1.0×10^{-6} - $0.6 \times 10^{-6} \text{ mg}^2/\text{mm}^{-4}\text{s}^{-1}$ dir. Xu ve arkadaşları tarafından bulunan değerleri, Tablo 5.2. de bizim bulduğumuz sonuçlara yakındır [52]. Aradaki farkın sebeplerinden biri, alaşımın kimyasal oranı (Bizim alaşımımızda mangan elementi mevcuttur) diğeri ise, yaptığımız oksidasyon işleminin oksijen atmosferinde gerçekleşmesidir. Firstov ve arkadaşları ile, Hansen ve arkadaşlarının yaptığı oksidasyon işlemlerinde değişik oranlarda

NiTi alaşımlarına TG/DTA cihazı ile izotermal olmayan oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Bu nedenle oksidasyon sabiti değeri hesaplanamamışlardır [53,54].



Şekil 5.7. Ni₄₈Ti₅₁Mn şekil hatırlamalı alaşımlarının değişen oksidasyon sıcaklıklarında kütle kazanım eğrileri

Tablo 5.2. Oksitlenen Ni₄₈Ti₅₁Mn şekil hatırlamalı alaşımların oksidasyon sabitleri değerleri

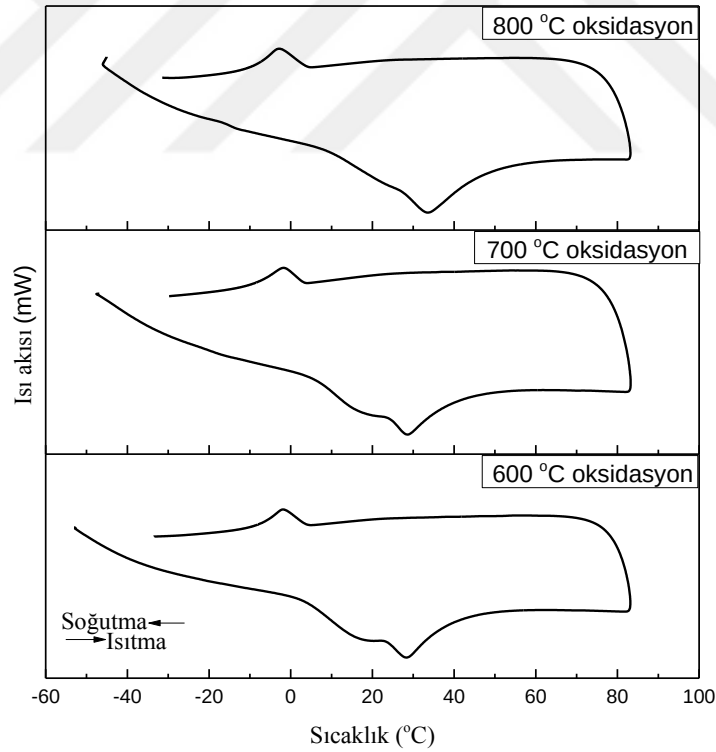
Oksidasyon Sıcaklığı (°C)	Oksidasyon Sabiti (Kp) (mg ² /mm ⁻⁴ s ⁻¹)	R ²
600	5.42x10 ⁻⁸	0.93
700	4.69x10 ⁻⁷	0.96
800	1.37x10 ⁻⁶	0.99

Oksidasyon sonrasında Ni₄₈Ti₅₁Mn alaşımının dönüşüm sıcaklığında bir değişim olup olmadığına DSC ölçümleri yapılarak karar verilmiştir. 600,700 ve 800 °C oksidasyon sonrası, alaşımın austenit başlama-bitiş, martensit başlama bitiş sıcaklıkları değerleri Şekil 5.8. ve Tablo 5.3 de görülmektedir. DSC sonuçlarına göre Bu alaşımın oksitlenme sonrası bile şekil hatırlama etkisinin devam ettiği açıkça görülmektedir. Ancak dönüşüm

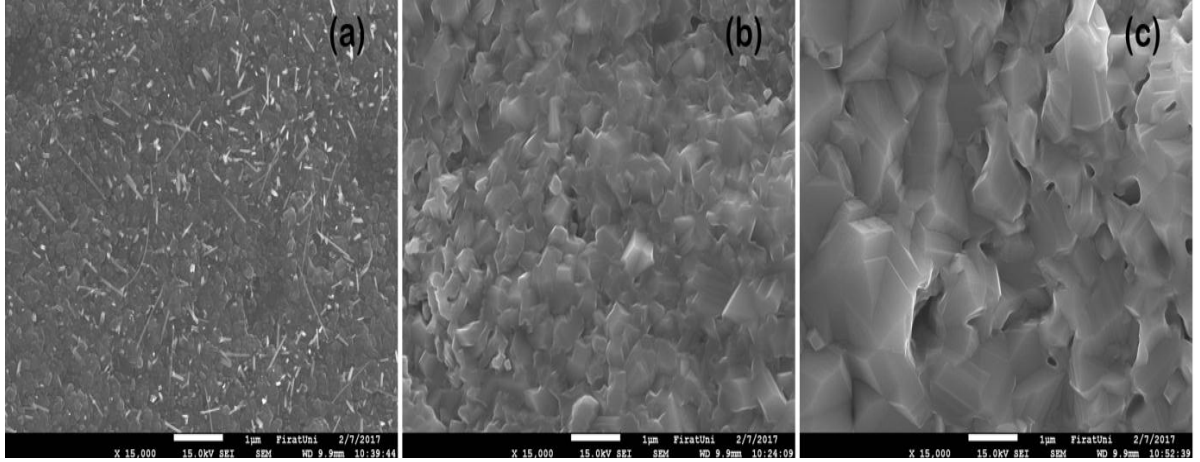
eğrilerinde ve sıcaklıklarında oksitlenme sıcaklığının artmasıyla değişim meydana gelmiştir. Kıyaslamanın daha net görülmesi için, okside olmamış alaşımın dönüşüm sıcaklıkları sonucu Tablo 5.3 e eklenmiştir. Buna göre R faz 800 °C de oksitlenmede tespit edilemeyecek kadar azalmıştır. Dönüşüm sıcaklık aralığı oksidasyon sıcaklığı ile genel olarak artmıştır. Austenit bitiş sıcaklığı vücut sıcaklığına en yakın olan alaşım, 700 °C de oksidasyon işlemi gören alaşımdır.

Tablo 5.3. Oksidasyon işlemine maruz kalan $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{51}\text{Mn}$ alaşımlarının oksidasyon sonrası dönüşüm sıcaklığında meydana gelen değişimler

Oksidasyon sıcaklığı (°C)	R_s (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)
oksitlenmemiş	0.3	17.6	34.6	4.4	-5.6
600	3.6	18.2	49.4	3.9	-8.8
700	6.9	18.1	46.4	3.3	-12.7
800	---	7.7	65.1	4.0	-11.5



Şekil 5.8. Oksitlenmeye maruz kalan $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{51}\text{Mn}$ şekil hatırlamalı alaşımların dönüşüm sıcaklıklarını veren ısı akısı eğrileri



Şekil 5.9. Oksitlenen $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{51}\text{Mn}$ şekil hatırlamalı alaşımların SEM fotoğrafları **a)** 600 °C oksidasyon sıcaklığı **b)** 700 °C oksidasyon sıcaklığı **c)** 800 °C oksidasyon sıcaklığı (bir saat)

Şekil 5.9. da 600, 700 ve 800 °C de bir saat oksijene maruz kalan $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{51}\text{Mn}$ alaşımların X15000 büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları görülmektedir. 600 °C de oksitlenen alaşımın taneleri ve taneler üzerinde nano rodlar açıkça görülmektedir. Nano rodların EDX ile kimyasal oranına bakıldığında, nikel oranı %2.52, titanyum oranı %26.38, mangan oranı %0.84 ve oksijen oranı ise %70.27 dir bu sonuçlardan, NiTiMn alaşımının yüzeyinde TiO_2 oksit fazı ile birlikte çok az oranda Ni ve Mn elementine rastlandığı söylenebilir. Alaşımın tüm yüzeyinden alınan genel EDX sonucuna göre, bütün element oranları nano roddaki değerler hemen hemen aynıdır bu sonuca göre, alaşım yüzeyinde TiO_2 oksit fazı, az miktarda nikel ve mangan elementine rastlanmıştır. 700 °C oksitlenme ile, alaşımın tane boyutlarının arttığı nano rodların ise yok olduğu görülmektedir. Genel EDX sonuçlarına göre, nikel oranı %3.98, titanyum oranı %21.11, mangan oranı 1.85, oksijen oranı %73.06 dır. Bu sonuçlar 600 °C de oksitlenen alaşım ile kıyaslandığında, nikelin arttığı titanyumun ise azaldığı görülmektedir. Yine yüzeyinde TiO_2 oksit fazı, az miktarda nikel ve mangan elementine rastlanmıştır. 800 °C de oksitlenme sonucunda da nano rodlar görülmemektedir ve tane boyutunda da ciddi bir artış görülmektedir. Bu sonuç literatürle uyum içindedir. Firstov ve arkadaşları da benzer sonuçla karşılaşmıştır [53].

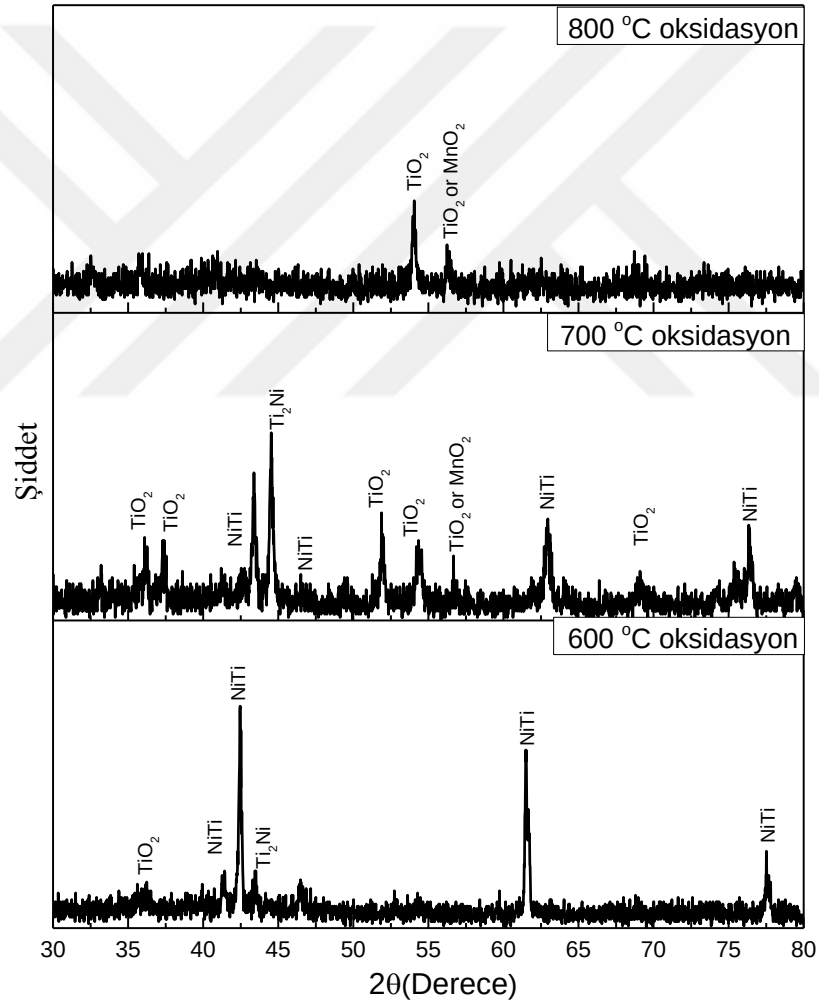
Tane boyutunda, oksitlenme sıcaklığına bağlı olarak oluşan artış, alaşımların genişlemesinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklıkla genişleme, tane boyutlarının da genişlemesine neden olur. Bu sonuç, daha önce yapılan çalışmayla uyum içindedir. Yapılan

Çalışmada NiMnGa alaşımına 500, 600, 700, 800, 900 °C de oksidasyon uygulanmış, oksidasyon sonrası tane boyutlarında ciddi bir artış meydana gelmiştir [31]. 800 °C de oksitlenen alaşımın yüzeyinde alınan genel EDX sonucuna göre; atomikçe, nikel oranı %3.23, titanyum oranı 26.8, mangan oranı %2.57 ve oksijen oranı ise %67.40 dır. Bu sonuçlar diğer oksidasyon sıcaklıkları ile uyum içindedir. Ancak, titanyum ve mangan oranında artış görülürken oksijen oranında azalış görülmektedir. Ayrıca bazı bölgelerde Titanyum oranı %90 civarındadır.

Tablo 5.4. Oksitlenen Ni₄₈Ti₅₁Mn şekil hatırlamalı alaşımlarının yüzeyinden çeşitli bölgelerden alınan EDX sonuçları (Yüzde atomikçe)

OKSİTLENME SONRASI EDX SONUÇLARI				
% Atomikçe				
600 °C	Ni	Ti	Mn	O
GENEL	3.06	26.72	0.83	69.40
İnce çubuk	2.52	26.38	0.84	70.27
Tane	4.78	29.88	0.32	61.01
İnce çubuk	3.30	24.10	0.84	71.77
Tane	2.5	23.79	1	72.72
700 °C				
GENEL	3.98	21.11	1.85	73.06
Tane	2.90	21.85	1.92	73.32
Kristal	3.80	21.35	1.81	73.04
Tane	5.51	21.24	1.13	72.12
Tane	5.82	22.22	1.09	70.87
800 °C				
GENEL	3.23	26.80	2.57	67.40
Tane	0.30	26	0.32	73.38
Çukur	5.08	35.92	5.03	53.96
Boşluk	6.35	35.41	4.37	53.87
B.Boşluk	1.89	91.81	4.30	2.01
Tane	4.05	36.77	5.48	53.71

Oksitlenme sonucu NiTiMn alaşımının yüzeyinde meydana gelen oksit fazları hakkında kesin bilgiyi x-ışınları ölçüm sonuçlarından elde edebiliriz. 600, 700 ve 800 °C de oksitlenen alaşımların oda sıcaklığında 25-80 ° aralığında alınan xrd difraktogramları Şekil 5.10 da verilmiştir. X-ışınları eğrilerinin indislemesi, JCPDS kartları ve literatüre göre indislenmiştir [55-57]. (JCPDS card no:65-4572, 65-5746, 18-0898,65-0192, 02-0567, 01-1292)



Şekil 5.10. Oksitlenmeye maruz kalan $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{51}\text{Mn}$ şekil hatırlamalı alaşımların X ışınları difraktogramları

Şekil 5.10. a bakıldığında, oksidasyon sıcaklığının artmasıyla oksit faza ait piklerin sayısının arttığı ana faza ait (NiTi, Ti₂Ni) fazlarının piklerinin şiddetinin azaldığı görülür. 800 ° C de oksitlenen alaşımın x ışınları difraktogramında oksit faza ait piklerin baskın olduğu, ana faza ait piklerin neredeyse görülmeyecek kadar şiddetinin az olduğu görüldü. Bu sonuca literatur ile uyum içindedir. Chu ve arkadaşları, NiTi alaşımına Fenton's oksidasyonu uygulamışlar ve x-ışınları ölçümleri sonucunda yüzeyinde TiO₂ fazına iç kısmında Ni ve nikel bağli metalik fazların olduğunu bildirmiştir [56-58]. Alaşım yüzeyinde titanyum oksit fazının rastlanmasının nedeni şöyle açıklanabilir; oksijenin nikel ve titanyum elementleriyle birleşim değerine bakıldığında titanyumun kolayca oksitlendiği, nikel' in ise zor oksitlendiği söylenebilir [59,60]. Ayrıca 800 ° C de oksitlenen alaşımda az miktarda da olsa MnO₂ fazına rastlanmıştır. Şekil 3.1. e bakıldığında, eşatomlu NiTi alaşımında 630 ° C ile 1310 ° C aralığında küçük dar bir bölgede TiNi fazı mevcuttur. Bu çalışmada seçilen sıcaklıklardan 600 ° C bu fazın dışında bölgede, 700 ve 800 ° C bu fazın içinde bir bölgededir. Oksidasyon işlemlerinde çıkan farklılığın sebebi seçilen bölgenin bir kısmının farklı faz bölgesi olmasıdır.

5.4.1. ICP-MS Ölçümü Sonuçları

Ni₄₈Ti₅₁Mn (atomikçe yüzde) şekil hatırlamalı alaşımı vücut sıcaklığında dönüşüm verdiği için biyouyumluluğu ICP-MS cihazıyla tespit edilmiştir. Okside olmamış alaşımlarda 100 mg lık parçalar kesilerek, 10 ml lik Ringer ve SBS (dengeli tuz solüsyonu) çözeltilerinde 37 °C de bir ve iki hafta bekletilmiştir. 100 mg lık okside olmuş alaşımlar da iki hafta 10 ml lik Ringer solüsyonunda 37°C de bekletilmiştir. Alaşımların bekletildiği solüsyonlara alaşım içindeki Ni, Mn ve Ti elementinin nüfuz etme miktarının belirlenmesi için ICP-MS ölçümü yapılmıştır. Tablo 5.4. bu ölçüm sonuçları ppm cinsinden verilmiştir.

NiTiMn alaşımlarının elementlerinin nüfuz oranını belirlemeden önce, alaşımsız saf haldeki Ringer ve SBS solüsyonun içerisindeki Ni, Ti ve Mn elementlerinin miktarı ölçülmüştür. Ölçüm sonuçlarına göre Ringer solüsyonunda her üç elementin miktarı hemen hemen aynıdır. SBS solüsyonunda ise, Ti elementi oranı nikel ve mangan elementine göre daha fazladır.

Tablo 5.5. oksitlenmiş ve oksitlenmemiş Ni₄₈Ti₅₁Mn şekil hatırlamalı alaşımların Ringer ve SBS solüsyonlarında alaşım elementlerinin nüfuz oranları

		Ti (ppm)	Mn(ppm)	Ni (ppm)
Oksitlenmemiş	Ringer	0,249	0,273	0,271
	Bir hafta	0,339	0,381	93,71
	İki hafta	0,318	0,793	239,50
	SBS	2,97	0,2	0,8
	Bir hafta	5,6	42,9	370,4
	İki hafta	7,5	77,43	483,5
Oksitlenmiş	Ringer solüsyonunda (İki hafta)			
	600 ok	152,4	191,5	2,76
	700 ok	542,2	56,9	1,98
	800 ok	213,0	4	1,8

NiTiMn alaşımları iki grup halinde incelendi. Birinci grup incelemede, oksitlenmemiş saf haldeki alaşımlar, Ringer ve SBS solüsyonlarında bir-iki hafta bekletildi. İkinci grup incelemede üç farklı sıcaklıkta TG/DTA cihazı ile okside olan NiTiMn alaşımları Ringer solüsyonunda iki hafta bekletildi. Bu bekletilme işlemlerinden sonra, Ringer solüsyon ve SBS solüsyonu içine nüfuz eden alaşım elementlerinin, nüfuz etme oranları Tablo 5.4 te açıkça görülmektedir. Tabloya göre, okside olmamış alaşımların Ringer ve SBS solüsyonlarında, nikel elementi diğer elementlerin neredeyse 200 katı kadar nüfuz etmiştir. Bu sonuç istenmeyen bir sonuçtur. Çünkü nikel elementi toksit özellik sergiler. Nikel elementinin vücut içinde tesir oranını azaltmak için oksidasyon işlemi yapılmıştır. Oksidasyon sonrası Ringer solüsyonu içine nüfuz eden element miktarlarına bakıldığında, nikel elementinin tesirinin çok azaldığı özellikle titanyum elementinin tesirinde ciddi bir artış gözlenmiştir. Ni elementinin vücut sıvısı veya kanla birleşip vücuda zararlı olamaması için, aktif durumdan pasif duruma geçirilmesi gerekir. Bunun için NiTi alaşımı içindeki aktif nikel elementleri çoğunlukla lazer oksidasyon, iyon implantasyonu ve termal işlemler ile pasifize edilirler. Bu sonuçlara göre yaptığımız oksidasyon işlemi, vücut içinde NiTiMn implant malzeme olarak kullanılabilirliğini arttırmıştır.

6.TARTIŞMA

Üretilen NiTi ne NiTi bazlı şekil hatırlamalı alaşımların termal özellikleri, kristal yapısı ve mikroyapıları karşılaştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- $Ni_{45}Ti_{55}Cr_{2.5}Cu_{2.5}$, $Ni_{48}Ti_{51}Mn$, $Ni_{48}Ti_{51}Co$ şekil hatırlamalı alaşımları $37.5\text{ }^{\circ}C$ nin (vücut sıcaklığının altında) altında dönüşüm sergilerken $Ni_{45}Ti_{55}$ ve $Ni_{48}Ti_{51}Sn$ alaşımları $37.5\text{ }^{\circ}C$ nin üstünde dönüşüm sergiler. Vücut sıcaklığında dönüşümünü tamamlayan en ideal alaşım, $Ni_{48}Ti_{51}Mn$ alaşımıdır. $Ni_{48}Ti_{51}Mn$ diğer alaşımlardan farklı olarak ısıtma esnasına, austenit faz dönüşümünden önce rombohedral faza rastlanmıştır. $Ni_{48}Ti_{51}Co$ alaşımında soğutma esnasında, martensit dönüşümünden sonra rombohedral faza rastlanmıştır.
- Rombohedral fazın oluşması, yaşlanma sıcaklığına, yaşlanma zamanına ve NiTi alaşımının kimyasal birleşime bağlıdır. Aynı oranda nikel ve titanyum içeren $Ni_{48}Ti_{51}Mn$, $Ni_{48}Ti_{51}Co$, $Ni_{48}Ti_{51}Sn$ alaşımları kendi aralarında kıyaslandığında Mangan ve kobalt içeren NiTi alaşımı rombohedral faz özelliği sergiler. Ayrıca dönüşüm sıcaklıkları kıyaslandığında atomikçe mangan, kobalt ve kalay elementleri oranı aynı olsa da, kalay içeren alaşımda dönüşüm sıcaklığı daha yüksektir.
- Kristal yapı ve mikro yapı analizleri birlikte incelenirken, oda sıcaklığında austenit fazda olan alaşımlarda B2 (NiTi) fazı ve Ti_2Ni fazları görülürken, oda sıcaklığında martensit olan alaşımlarda $B19'(NiTi)$ fazı ve Ti_2Ni fazları görülmüştür. Bu alaşımlar içinde $Ni_{48}Ti_{51}Mn$ ve $Ni_{48}Ti_{51}Co$ alaşımında Ni_4Ti_3 rombohedral faza rastlanmıştır.
- Titanyumca zengin alaşımlar için, dönüşüm sıcaklığı kompozisyondan daha az etkilendiği bilinmektedir. Bunun nedeni Ti_2Ni parçacıklarının çökeltileridir bu çökeltilerin dönüşüm sıcaklığını değiştirmemesi beklenirken, Bizim alaşımlarımızda dönüşüm sıcaklığının değişmesinin nedeni, üçüncü veya dördüncü (Mn,Co,Sn,Cr,Cu) element katkısıdır.
- $Ni_{50.5}Ti_{49}Co_{0.5}$ olan alaşımı, $Ni_{48}Ti_{51}Co$ alaşımı ile kıyaslandığında, nikel oranı artırılıp, titanyum oranı azaltıldığında dönüşüm sıcaklığının tespit edilemeyecek sıcaklıkta olduğu sonucu hem DSC ölçümü, hem de x-ışını ölçümüne bakılarak

söylenebilir. Bu da NiTi alaşımlarına alaşım içindeki elementlerin oranının dönüşüm sıcaklığında önemli etkisinin olduğunu gösterir. $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ alaşımı ile $Ni_{45}Ti_{55}$ alaşımlarının DSC ve x-ışınları sonuçları karşılaştırıldığında, oda sıcaklığında ilk alaşımın austenit, diğer alaşımın martensit fazda olduğu görülmektedir. Bu da atomikçe %50 nin üzerinde Ni ve Ti elementi katkısının, NiTi bazlı alaşımlarda dönüşüm sıcaklığını ve alaşımın faz yapısını değiştirdiğini gösterir.

Bu çalışmada, vücut sıcaklığında dönüşüm veren en ideal alaşımın NiTiMn alaşımı olduğu termal analiz sonucu belirlenmiştir. Bu nedenle biyoyumluluk deneyleri sadece bu alaşım için yapılmıştır.

Termogravimetrik analiz yöntemiyle izotermal oksidasyona maruz bırakılan NiTiMn alaşımın üzerinde meydana gelen değişimler aşağıda özetlenmiştir.

- NiTiMn alaşımların oksidasyon sıcaklığı arttıkça oksitlenme hızı artmıştır. Oksijen elementinin sıcaklık ile aktifliğini artması oksit fazlar oluşturması anlamına gelir.
- Oksidasyon sonucu alaşımın dönüşüm sıcaklıklarında ciddi bir artış gözlenmemiştir. Alaşım yine vücut sıcaklığına yakın dönüşüm sergilemiştir. 800 °C de oksitlenen alaşımda R faza ait pikin şiddeti ciddi miktarda azalmıştır.
- SEM-EDX analiz sonucunda alaşım yüzeyinde sıklıkla TiO_2 fazına rastlanmıştır. En yüksek oksidasyon sıcaklığı olan 800 °C de titanyum oksit fazı miktarında artış olduğu x-ışınları ölçüm sonuçlarından belirlenmiştir. Ayrıca SEM fotoğraflarına göre, oksidasyon sıcaklığının artmasıyla kristal boyutunda artış gözlenmiştir. 600 °C de oksitlenen alaşımda diğerlerinden farklı olarak oksit nano rodlara rastlanmıştır.
- NiTiMn alaşımda oksit TiO_2 ve aralarda Ti ile Mn_2O fazının oluşması, alaşım yüzeyinde nikel elementine bir bariyer oluşturmuştur. Bu oksidasyonun alaşımın biyoyumluluğunu artırmak için önemli olduğunu gösterir.
- Eşatomlu NiTi alaşımında 630 ° C ile 1310 ° C aralığında küçük dar bir bölgede TiNi fazı mevcuttur. Bu çalışmada seçilen sıcaklıklardan 600 ° C bu fazın dışında bölgede, 700 ve 800 ° C bu fazın içinde bir bölgededir. Oksidasyon işlemlerinde çıkan farklılığın sebebi seçilen bölgenin bir kısmının farklı faz bölgesi olması olabilir.

ICP-MS Ölçüm Sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

- NiTiMn şekil hatırlamalı alaşımın biyouyumluluğu ICP-MS cihazıyla tespit edilmiştir. Öncelikle okside olmamış NiTiMn alaşımından 100mg lık parçalar 10ml Ringer ve SBS sıvısında 37 °C de bir ve iki hafta bekletilip Ni,Ti,ve Mn elementlerinin nüfuz etme miktarları belirlendi.
- NiTiMn alaşımın Ringer ve SBS sıvısına bırakılmadan önce bu saf solüsyonlar içindeki Ni,Ti,ve Mn miktarları belirlendi. Ringer solüsyonunda hemen hemen bu miktarlar aynı olmasına karşılık SBS solüsyonunda ise Ti değeri diğerlerine göre fazla çıkmıştır.
- Oksitleme yapılmayan NiTiMn alaşımı bu iki solüsyonda bir ve iki hafta bekletildikten sonra ICP-MS sonuçlarına bakıldığında en çok nikel elementinin nüfuz ettiği görülmektedir. Bu istenmeyen bir sonuçtur çünkü nikel toksit özellik sergiler bunu önlemek için ise oksidasyon işlemi yapılmıştır.
- NiTiMn alaşımı 600-700-800 °C de oksidasyon işlemi yapıldıktan sonra Ringer sıvısında bir ve iki hafta bekletilip ICP-MS sonuçları alındığında nikel elementinin tesirinin çok azaldığı titanyum elementinin oranında ise ciddi bir artış görülmektedir.
- Yapılan tüm bu işlemler sonucunda nikel elementi aktif halden pasif hale oksidasyon işlemi yapılarak getirilmiştir. Böylece, NiTi alaşımının vücut içinde implant malzeme olarak kullanılabilirliği artırılmaya çalışılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1]. Mohd Zaki H.H., 2011, Solid state synthesis of NiTi, Master Thesis, Engineerig Science(Materials) of the University of Western Austrulia.
- [2]. Kaya I., 2014, Shape Memory Behavior of single and polycrystalline Nickel Rich Nickel Titanium alloys, PhD Thesis, Lexington, Kentucky
- [3].Otsuka, K., Ren, X., 2005, Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Progress in Materials Science*,Vol.50,511-678.
- [4].Rondelli, G., 1996, Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy, *Biomater.*, 17-20,2003-2008.
- [5].Gialanella, S.,Ischia, G., Straffelini, G., 2008, Phase composition and wear behavior of NiTi alloys, *J. Mater. Sci.*,43,1701-1710
- [6].Elahinia, H.M., Hashemi, M., Bhaduri, B.S., 2012, Manufacturing and Processing of NiTi implants.A review,*Prog. Mater. Sci.*, 57(5), 911-946
- [7].Nagasawa, A., Enami, K., Ishino, Y., Abe, Y., Nenno, S., 1974, Reversible shape memory effect, *Scripta Metall*,8,1055-1060
- [8].Saburi, T., Nenno, S., 1974, Reversible shape memory in CuZnGa, *Scripta Metall* 8,1363-1367
- [9].Dimitris, C.L., 2008, Shape memory alloys, Modeling and Engineering Applications, Springer
- [10].Liu, Y., McCormick, P. G., 1988, Transformation dependence of two-way shape memory behaviour in NiTi. *Scripta metallurgica*, 22(8), 1327-1330.
- [11]. <http://en.wikipedia.org/wiki/Shape-memory-alloy>.
- [12].Auricchio, F., Sacco, E., 1997, A one-dimensional model for superelastic shape-memory alloys with different elastic properties between austenite and martensite. *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 32(6), 1101-1114.
- [13]. K k, M., 2011, NiMnGa ferromanyetik  ekil hatırlamalı alaşımların fiziksel özellikleri üzerine alaşım oranı ve ısı işlem etkisinin incelenmesi, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- [14]. [http:// jmmedical.com/resouices/221/Nitinol-Technical-Properties.html](http://jmmedical.com/resouices/221/Nitinol-Technical-Properties.html).

- [15].Mokgalaka, M.N., Pityana, S.L., Abimbola, P., Popoola, I., Mathebula, T., 2014, NiTi Intermetallic Surface Coatings by Laser Metal Deposition for Improving Wear Properties of Ti-6Al-4V Substrates, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2014,1-8
- [16]. Frenzel, J., George, E. P., Dlouhy, A., Somsen, C., Wagner, M. X., Eggeler, G. ,2010, Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Mater.* 58(9), 3444-3458.
- [17].Masalski, T., Okamoto, H., Subramanian, P., Kacprzk, L., 1990 Phase diagrams of Binary Alloys, ASM International.
- [18]. Li, C.H., Chiang, L.J., Hsu, Y.F., Wang, W.H., 2008, Cold Rolling-Induced Multistage Transformation in Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys, *Mater. Trans.*, 9, 2136-2140.
- [19].Duerig, T.W., Melton, K.N., Stockel, D., Wayman, 1990, C.M.,Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann Ltd, Britian.
- [20].Petrini, L., Migliavacca, F., 2011, Biomedical Applications of Shape Memory Alloys, *J. Metall.*, 2011, 1-15
- [21].Machodo, L.G., Savi, M.A., 2003, Medical Application of Shape Memory Alloys, *Brazilian Journals of Medical and Biological Research*, 36, 683-691
- [22].Shabalovskaya, S.A., 1995, Biological aspects of TiNi alloys surfaces, *Journal de Physique IV*, 5, 1199-1204.
- [23].Ryhänen, J., Kallioinen, M., Tuukkanen, J., 1999, Medical Applications for Shape-Memory Alloys (SMA), Professional Engineering Publishing Ltd., UK , p. 53
- [24].Duerig, T., Pelton, A., Stockel, D., 1999, An overview of nitinol medical applications, *Mater. Sci. Eng. A*, 273–275, 149–160,
- [25].Laster, Z., MacBean, A.D., Ayliffe, P.R., Newlands, L.C., 2001, Fixation of a frontozygomatic fracture with a shape-memory staple, *British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 39- 4, 324–325
- [26].Bahraminasab, M., Sahari, B.B., 2013, NiTi shape memory alloys, promising materials in orthopedic applications, <http://dx.doi.org/10.5772/52228>
- [27].Bansiddhi, A., Sargeant, T.D., Stupp, S.I., Dunand D.C., 2008, Porous NiTi for bone implants: a review, *Acta Biomater.*, 4-4, 773–782

- [28].Idelsohn, S., Pena, J., Lacroix, D., Planell, J.A., Gil, F.J., Arcas, A., 2004, Continuous mandibular distraction osteogenesis using superelastic shape memory alloy (SMA), *J. Mater.Sci.*, 15-4, 541–546
- [29].Tarnit, D., Tarnit, D.N., 2009, Bızdoaca, N., Mîndrila, I., Vasilescu, M., Properties and medical applications of shape memory alloys, *Romanian Journal of Morphology and Embryology*, 50-1, 15–21.
- [30]. www.Turkish.Alibaba.com
- [31].Kök, M., Pirge, G., Aydoğdu, Y., 2013, Isothermal Oxidation Study on NiMnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloy at 600-1000 °C, *Appl. Surf. Sci.*, 268, 136-140
- [32].Aydoğdu, Y., Kürüm, F., Kök, M., Yakinci, Z.D., Aydoğdu, A., 2014, Thermal properties, microstructure and microhardness of Cu-Al-Co shape memory alloys system, *T. Indian I. Metals.*, 67-4, 595-600
- [33].Lekston, Z., Lagiewka, E., 2007, X-ray diffraction studies of NiTi shape memory alloys, *Archives of Mater. Sci. Eng.*, 28-11, 665-672
- [34].Jiang, S.Y., Zhang Y.Q., Zhao, Y.N., Liu, S.W., Hu, L., Zhao C.Z., 2015, Influence of Ni₄Ti₃ precipitates on phase transformation of NiTi shape memory alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 25, 4063–4071
- [35].Saedi, S., Turabi, A.S., Andani, M.T., Haberland, C., Karaca, H., Elahinia, M., 2016, The influence of heat treatment on the thermomechanical response of Ni-rich NiTi alloys manufactured by selective laser melting, *J. Alloy Compd.*, 677, 204-210
- [36].Paula, A.S., Mahesh, K.K., Dos Santos, C.M.L., Braz Fernandes, F.M., Da Costa Viana, C.S., 2008, Thermomechanical behavior of Ti-rich NiTi shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 481–482, 146–150
- [37].Holec, D., Bojda, O., Dlouh, A., 2008, Ni₄Ti₃ precipitate structures in Ni-rich NiTi shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 481–482, 462–465
- [38].Tillmann, W., Momeni, S., 2015, Tribological performance of near equiatomic and Ti-rich NiTi shape memory alloy thin films, *Acta Mater.*, 92, 189–196
- [39].Es-Souni, M., Es-Souni, M., Brandies, H.F., 2002, On the properties of two binary NiTi shape memory alloys. Effects of surface finish on the corrosion behaviour and in vitro biocompatibility, *Biomater.*, 23, 2887–2894

- [40].El-Bagoury, N., 2015, Precipitation of second phases in aged Ni rich NiTiRe shape memory alloy, *Mater. High Temp.* 32:4,390-398
- [41].Marattukalam, J.J.,Singh, A.K.,Datta, S.,Das, M., Balla, V.K.,Bontha, S., Kalpathy, S.K.,2015, Microstructure and corrosion behavior of laser processed NiTi alloy, *Mater. Sci. Eng. C*, 57, 309–313
- [42].Saedi, S., Turabi, A.S., Andani, M.T., Moghaddam, N.S., Elahinia, M., Karaca, H., Texture, aging, and superelasticity of selective laser melting fabricated Ni-rich NiTi alloys, [dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.008](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.008)
- [43].Chen, G., Cao, P., Edmonds, N., 2013, Porous NiTi alloys produced by pres and sinter from Ni/Ti and Ni/TiH₂ mixtures, *Mater. Sci. Eng. A*, 582, 117–125
- [44].Akmal, M.,Raza, A.,Khan, M.M.,Khan, M.I.,Hussain, M.A., Effect of nano-hydroxyapatite reinforcement in mechanically alloyed NiTi composites for biomedical implant, *Mater. Sci. Eng. C*, 68, 30–36
- [45].Bhagyaraj, J., Ramaiah, K.V., Saikrishna C.N., Bhaumik, S.K., Gouthama, 2013, Behavior and effect of Ti₂Ni phase during processing of NiTi shape memory alloy wire from cast ingot, *J.Alloys Compd.* 581, 344-351
- [46].Bozzolo, G., Noebe, R.D., Mosca, H.O., 2005, Site preference of ternary alloying additions to NiTi:Fe, Pt, Pd, Au, Al, Cu, Zr and Hf, *J. Alloy Compd.*, 389, 80–94
- [47].El-Bagoury, N., 2014, Microstructure and martensitic transformation and mechanical properties of cast Ni rich NiTiCo shape memory alloys, *Mater. Sci. Tech.*, 30:14, 1795-1800.
- [48].Sadrnezhaad, S.K., Katiraci, Sh, Ghasemi, A., 2014, Intermetallic phase formation during combustion Synthesis of mechanically activated Ni-Ti Alloy, *Int. J. Adv. Desg. Manuf. Tech.*, 7-4, 1-6
- [49].Yousefpour, M., Vali, I., Saebnoori, E., 2014, Surface activation of NiTi using electrochemical process for biomimetic deposition of Hydroxyapatite Coating, *Int. J. Eng.*, 27(10), 1627-1634
- [50].Vojtech, D., Fojt, J., Voderova, M., Novak, P., Joska, L., 2010, Influence of processing of shape memory NiTi alloy on its corrosion resistance, *Metal 2010*, Czech Republic (Congress paper)

- [51].Amini, A., Cheng, C., 2013, Nature of hardness evolution in nanocrystalline NiTi shape memory alloys during solid state phase transition, *Scientific Report*, 3:2476, 1-6
- [52]. Xu, C.H., Shi, S.Q., Man, H.C., Woo, C.H., Surya, C., 2006, Oxidation behavior of the TiNi shape memory alloy with a laser surface melted layer. *J. Mater. Sci.*, 41(4), 1123-1129.
- [53].Firstov, G.S., Vitchev, R.G., Kumar, H., Blanpain, B., Van Humbeeck, 2002, J. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. *Biomater.*, 23(24), 4863-4871.
- [54].Hansen, A.W., Beltrami, L.V.R., Antonini, L.M., Villarinho, D.J., Neves, J. C. K. D., Marino, C.E.B., Malfatti, C.D.F., 2015, Oxide formation on NiTi surface: influence of the heat treatment time to achieve the shape memory. *Mater. Res.*, 18(5), 1053-1061.
- [55].Ajeel, S.A., Abid Ali, K.A.R., Alher, M.A., 2013, Ni ion release TiO₂ and TiO₂/hydroxylapatite composite coating formed on NiTi shape memory alloy produced by powder metallurgy, *Int. J. Mech. Eng. Tech. (IJMET)*, 4-2, 86-99
- [56].Chu, C.L., Hu, T., Wu, S.L., Dong, Y.S., Yin, L.H., Pu, P.H., Lin, C.Y., Chung, K.W.K., Yeung Chu, P.K., 2007, Surface structure and properties of biomedical NiTi shape memory alloy after Fenton's oxidation. *Acta Biomater.*, 3(5), 795-806.
- [57].Lin, K.N., Wu, S.K., 2009, Oxidation Behavior of Ti₅₀Ni₄₀Cu₁₀ Shape-Memory Alloy in 700–1,000° C Air. *Oxid Met.*, 71(3-4), 187-200.
- [58].Kim, K.S., Jee, K.K., Kim, W.C., Jang, W.Y., Han, S.H., 2008, Effect of heat treatment temperature on oxidation behavior in Ni–Ti alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, 481, 658-661.
- [59].Zhang, L., Xie, C., Wu, J., 2007, Oxidation behavior of sputter-deposited Ti–Ni thin films at elevated temperatures. *Mater. Charac.*, 58(5), 471-478.
- [60].Kim, K.S., Jee, K.K., Kim, Y.B., Jang, W.Y., Han, S.H., 2008, Effect of oxidation on transformation and deformation behavior in Ni-Ti alloy. *The Eur. Phys. J. Special Topics*, 158(1), 67-71.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gonca Ateş

Doğum Yeri ve Tarihi :Elazığ - 25.12.1987

EĞİTİM

LİSANS

Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü(2008-2012)

YÜKSEK LİSANS

Fırat üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2015-)

Katıhal Fiziği

- Lisans Mezuniyet Not Ortalaması (3.35)

TEZDEN YAPILAN ÇALIŞMALAR

Makale:

Uluslararası

1) M. Kök, G. Ateş, The Effect of Addition of Various Elements on Properties of NiTi-Based Shape Memory Alloys for Biomedical Application, (SCI-SCI expanded) Eur. Phys. J. Plus (2017) 132: 185

Ulusal

2)M. Kök, Y. Aydoğdu, F. Dağdelen, G. Ateş, Improving of the surface properties of NiTiCu shape memory alloy by oxidation, Dicle üniversitesi fen bilimleri Enstitüsü Dergisi, (kabul edildi)

Bildiriler:

1) M. Kök, Y. Aydoğdu, A. Aydoğdu, G. Ateş, F. Dağdelen, The Oxidation Behavior of NiTi Based Shape Memory Alloys, IPCAP 2016, Erzurum

2)G.Ateş, NiTi alaşımlarının biyomedikal uygulamaları, Biyomühendislik Öğrenci Kongresi, 2016, Elazığ