



**NiMn ESASLI ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLARIN TERMAL VE
ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Omar Kareem Younus ABBOOSH

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EKİM 2020

Omar Kareem Younus ABBOOSH tarafından hazırlanan “NiMn ESASLI ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLARIN TERMAL VE ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Adem KURT

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Mediha KÖK

Fizik Ana Bilim Dalı, Fırat Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Şinasi Barış EMRE

Fizik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 12/10/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Cevriye GENCER
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Omar Kareem Younus ABBOOSH

12/10/2020

NiMn ESASLI ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLARIN TERMAL VE ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

(Doktora Tezi)

Omar Kareem Younus ABBOOSH

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2020

ÖZET

Bu çalışmada, ark ergitme yöntemi kullanılarak $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımları ingot şeklinde üretildi. Alaşımlar 20 saat $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yüksek saflıktaki argon atmosferi altında ısıl işleme tabi tutuldu. Alaşımların fiziksel ve antimikrobiyal özellikleri incelendi. Alaşımların fiziksel ve antimikrobiyal özelliklerini incelemek için alaşımlar mikro metal kesme cihazı kullanılarak küçük parçalar halinde kesildi. X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile bütün alaşımlar için martensit faz ve ikinci faz pikleri belirlendi. EDX analiz sonuçları ile alaşımlardaki elementlerin atomikçe ve ağırlıkça yüzde oranları tespit edildi. Bor oranının artışı ile alaşımlardaki gözenekli bölgelerin görüntülerinde azalışlar SEM fotoğraflarıyla tespit edildi. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazı kullanılarak yüksek sıcaklık bölgesinde alaşımların yapısında meydana gelen faz geçişleri araştırıldı. $20\text{ }^\circ\text{C}$ ile $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında iki faz geçişi gözlemlendi ve termal olarak kararlı olduğu belirlendi. Alaşımların içerisindeki elementlere bağlı olarak değişim gösteren martensit (M_s ve M_f) ve austenit (A_s ve A_f) dönüşüm sıcaklıkları, entalpi değişimleri ve aktivasyon enerjilerini belirlemek için Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) kullanıldı. DSC analizlerinden alaşımdaki bor oranının artıp antimon oranının azalması ile $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımlarının dönüşüm sıcaklıklarında artış gözlemlendi. Bu sonuç DTA ölçümleri ile desteklenmiştir. Antimikrobiyal testler sonucu bu tez çalışmasında kullanılan alaşımda antimon (Sb) değeri yüksek olan B0 alaşımının en yüksek antimikrobiyal etkiyi gösterdiği görülmüştür. B0 alaşımının antimikrobiyal özellik bakımından diğer değerlikli alaşım numunelerine göre daha biyoyumlu olduğu yorumu yapılabilmektedir.

Bilim Kodu : 20212
Anahtar Kelimeler : Şekil hafızalı alaşımlar, termal özellikler, medikal fizik, antimikrobiyal
Sayfa Adedi : 124
Danışman : Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

THE INVESTIGATION OF THERMAL AND ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF
NiMn BASED SHAPE MEMORY ALLOYS

(Ph. D. Thesis)

Omar Kareem Younus ABBOOSH

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2020

ABSTRACT

In this study, $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{Co}_5\text{Sb}_{10-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ and 8) alloys were produced as ingot using the arc melting method. Alloys were heat-treated under a high purity argon atmosphere at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 20 hours. Physical and antimicrobial properties of alloys were examined. Alloys were cut into small pieces by a micro metal cutting device to examine the physical and antimicrobial properties of the alloys. Martensite phase and second phase peaks were determined for all samples by X-ray diffraction (XRD) analysis. Atomic and weight percent ratios of elements in alloys were determined by EDX analysis results. SEM photographs detected decreases in the porous regions in the samples with the increase of boron ratio. Phase transitions occurring in the structure of the alloys in the high-temperature region were investigated using the Differential Thermal Analysis (DTA) device. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used to determine the martensite (M_s , M_f) and austenite (A_s , A_f) conversion temperatures, enthalpy changes and activation energy varying depending on the components within the samples. Based on DSC graphs, with increased Boron ratio in alloys, the transformation temperatures of $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{Co}_5\text{Sb}_{10-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$, and 8) alloys increased as clearly. The results of DSC measurements agree with DTA results. As a result of antimicrobial tests, it was observed that the B0 sample with high antimony (Sb) value in the alloy used in this thesis study shows the highest antimicrobial effect. It can be interpreted that B0 sample is more biocompatible than other alloys in terms of antimicrobial properties.

Science Code : 20212

Key Words : Shape memory alloys, thermal properties, medical physics, antimicrobial properties.

Page Number : 124

Supervisor : Prof. Dr. Yıldıırım AYDOĞDU

TEŞEKKÜR

Bu tez hazırlanması süresince sürekli desteklerini ve rehberliklerini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım saygı değer hocalarım Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU ve Prof. Dr. Ayşe AYDOĞDU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarda bana her zaman tereddütsüz yardımcı olan Doktora öğrencisi sevgili arkadaşım Gökhan KILIÇ'a çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, bana destek veren ve emeklerini asla ödeyemeyeceğim ailem ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 05/2019-07 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen TÜBİTAK 113F234 nolu proje kapsamında satın alınan sarf malzemeleri kullanılmıştır.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. MARTENSİT FAZ DÖNÜŞÜMLERİ	9
2.1. Şekil Hafıza Mekanizması.....	11
2.2. Zamana ve Sıcaklığa Bağlılık	13
2.3. Atermal ve İzotermal Martensit Dönüşümler.....	14
2.4. Elektron Konsantrasyonu	14
3. MARTENSİTİK DÖNÜŞÜMÜN TERMODİNAMİĞİ	17
3.1. Soğutma Hızının Dönüşüm Sıcaklıklarına Etkisi.....	19
3.2. Şekil Hafızalı Alaşımlarda Direncin Sıcaklıkla Değişimi	20
3.3. Şekil Hafızalı Alaşımlar	21
3.3.1. Tek yönlü şekil hafızalı alaşımlar	21
3.3.2. Çift yönlü şekil hafızalı alaşımlar	22
4. BİYOUYUMLULUK VE ANTİMİKROBİYAL.....	25
4.1. Biyomateryallerin Sınıflandırılması.....	26
4.2. Biyomedikal Yeni ŞHA'lar İçin Tasarım Konuları ve Uygulamaları	27
4.2.1. Biyolojik değerlendirmeler	28

	Sayfa
4.2.2. 3d geçiş metallerinin biyolojik etkisi	28
4.2.3. 5d geçiş metallerinin biyolojik etkisi	30
4.3. Biyouyumluluk Testleri.....	31
4.3.1. Antibakteriyal testler	31
4.3.2. Hücre kültürü testleri	32
4.3.3. Sitotoksisite analizleri	34
5. MATERİYAL VE METOT	39
5.1. Alaşım Oranlarının Belirlenmesi	39
5.2. Alaşımların retilmesi	39
5.3. Isıl İşlemler.....	42
5.4. Alaşımların Kristal Yapılarının Belirlenmesi	43
5.4.1. X-ışınları analizi.....	43
5.5. Yüzey Morfolojisi/Mikroyapının İncelenmesi.....	44
5.5.1. SEM (Scanning Electron Microscopy) analizi.....	44
5.5.2. EDX analizi	44
5.6. Termal Analiz Metotları.....	45
5.6.1. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) lmleri.....	45
5.6.2. TG/DTA lmleri.....	46
5.7. Termodinamik Hesaplanması.....	46
5.7.1. Austenit ve martensit dönüşümlerin hacimsel serbest enerji değişimi	46
5.7.2. Alaşımların aktivasyon enerjisi	47
5.8. Alaşımların Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi	48
6. BULGULAR	49
6.1. EDX Analizi	49
6.2. X-ışını Analizleri.....	51
6.2.1. B0 alaşımının X-ışını analizi.....	52

Sayfa

6.2.2. B2 alaşımının X-ışını analizi.....	53
6.2.3. B4 alaşımının X-ışını analizi.....	54
6.2.4. B6 alaşımının X-ışını analizi.....	54
6.2.5. B8 alaşımının X-ışını analizi	55
6.2.6. Ni ₄₅ Mn ₄₀ Co ₅ Sb _{10-x} B _x (x = 0, 2, 4, 6 ve 8) alaşımların X-ışınları difraktogramları	56
6.3. Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) Ölçümleri	57
6.4. DSC Ölçümleri.....	62
6.4.1. B0 alaşımının DSC ölçümleri	63
6.4.2. B2 alaşımının DSC ölçümleri	67
6.4.3. B4 alaşımının DSC ölçümleri	71
6.4.4. B6 alaşımının DSC ölçümleri	74
6.4.5. B8 alaşımının DSC ölçümleri	78
6.4.6. Ni ₄₅ Mn ₄₀ Co ₅ Sb _{10-x} B _x (x= 0, 2, 4, 6 ve 8) alaşımlarının 20 °C/dk dönüşüm sıcaklıkları	81
6.5. Termodinamik Hesaplanmalar	83
6.5.1. Alaşımının termodinamik parametreleri	83
6.5.2. Alaşımların aktivasyon enerjileri	84
6.6. Alaşımlarının SEM Analizleri.....	88
6.6.1. B0 alaşımının yüzey mikrografları.....	88
6.6.2. B2 alaşımının yüzey mikrografları	89
6.6.3. B4 alaşımının yüzey mikrografları	90
6.6.4. B6 alaşımının yüzey mikrografları	91
6.6.5. B8 alaşımının yüzey mikrografları	92
6.7. Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi	93
6.7.1. Toz metallerin antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi.....	94
6.7.2. Alaşımların antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi	95

	Sayfa
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	101
7.1. Sonuçlar.....	101
7.1.1. EDX ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi.....	101
7.1.2. XRD ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi	102
7.1.3. Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi.....	103
7.1.4. DSC ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi	103
7.1.5. Alaşımın antimikrobiyal aktiviteleri	104
7.2. Öneriler	105
KAYNAKLAR	107
EKLER.....	117
Ek-1. B0 aşımına ait edx analiz sonuçları.....	118
Ek-2. B2 aşımına ait edx analiz sonuçları.....	119
Ek-3. B4 aşımına ait edx analiz sonuçları.....	120
Ek-4. B6 aşımına ait edx analiz sonuçları.....	121
Ek-5. B8 aşımına ait edx analiz sonuçları.....	122
ÖZGEÇMİŞ	123

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. İmplantasyon amacıyla kullanılan 4 grup sentetik materyalin uygulanış, avantaj ve dezavantajları	27
Çizelge 4.2. Sitotoksisite değerlendirmesinde kullanılan bazı boyalar ve kriterler.....	34
Çizelge 5.1. Alaşımın döküm öncesi hazırlanan atomikçe ve ağırlıkça elementlerinin oranları.....	39
Çizelge 6.1. Alaşımlara ait EDX analiz sonuçları ile elde edilen element oranları.....	50
Çizelge 6.2. Alaşımların DTA/TG eğrilerindeki dönüşüm başlama ve bitiş sıcaklıkları ve fazları.....	62
Çizelge 6.3. B0 alaşım için elde edilen dönüşüm sıcaklıkları	67
Çizelge 6.4. B2 alaşımı için elde edilen dönüşüm sıcaklıkları	71
Çizelge 6.5. B4 alaşımı için elde edilen dönüşüm sıcaklıkları	74
Çizelge 6.6. B6 alaşımı için elde edilen dönüşüm sıcaklıkları	78
Çizelge 6.7. B8 alaşımı için elde edilen dönüşüm sıcaklıkları	81
Çizelge 6.8. Alaşımlarda 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen dönüşüm sıcaklıkları.....	81
Çizelge 6.9. Elde edilen alaşımın termodinamik parametreleri.....	83
Çizelge 6.10. Alaşımlarının 20 °C/dak ısıtma hızıyla alınan DSC ölçümlerinden faydalanarak alaşımının termodinamik parametreleri.....	84
Çizelge 6.11. Alaşımlarınaustenit fazında Kissinger ve Ozawa metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	87
Çizelge 6.12. Alaşımların martensitfazında Kissinger ve Ozawa metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	87
Çizelge 6.13. Metal numunelerinin mikroorganizmalar üzerinde antimikrobiyal etkisi	94
Çizelge 6.14. Deney sonunda besiyeri üzerinde sayılan koloni sayıları.....	96
Çizelge 6.15. Plaka kuyucuklarındaki canlılığın var/yok testi	98

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Martensit dönüşümün difüzyonsuz tabiatına bağlı düzlem ve doğrultularda ki değişimi	10
Şekil 2.2. Şekil hafızalı alaşımların dönüşüm mekanizmaları	11
Şekil 2.3. Austenit ve martensit yapıların birim hücre görünümü	12
Şekil 2.4. Şekil hafızalı alaşımın DSC eğrisi	12
Şekil 2.5. Isıtma-soğutma ve deformasyon ile austenit ve martensit dönüşümün mikroyapı mekanizması	13
Şekil 2.6. Hafıza Mekanizmasının mikro ve makro yapı görünümleri	13
Şekil 2.7. Austenit ve martensit yapı arasındaki izotermal dönüşüm	15
Şekil 3.1. Austenit ve martensit fazın kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklık ile ilişkisi	17
Şekil 3.2. Şekil hafızalı alaşımların elektriksel direncinin sıcaklık ile değişimi	20
Şekil 3.3. Tek yönlü dönüşüm	22
Şekil 3.4. İki yönlü dönüşüm	23
Şekil 3.5. Süper elastiklik. A_s , A_f , M_s ve M_f sıcaklıklarında zor-zorlanma eğrisi	24
Şekil 4.1. Biyouyumluluk ve ilgili faktörler	26
Şekil 4.2. MTT deneyi sırasında gerçekleşen reaksiyon	35
Şekil 6.1. B0 alaşımının elde edilen X-ışını difraktogramı	52
Şekil 6.2. B2 alaşımının elde edilen X-ışını difraktogramı	53
Şekil 6.3. B4 alaşımının elde edilen X-ışını difraktogramı	54
Şekil 6.4. B6 alaşımının elde edilen X-ışını difraktogramı	55
Şekil 6.5. B8 alaşımının elde edilen X-ışını difraktogramı	56
Şekil 6.6. $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x= 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımlarının X-ışınları difraktogramları	57
Şekil 6.7. B0 alaşımına ait TG/DTA eğrisi	59
Şekil 6.8. B2 alaşımına ait TG/DTA eğrisi	60

Şekil	Sayfa
Şekil 6.9. B4 alaşımına ait TG/DTA eğrisi.....	60
Şekil 6.10. B6 alaşımına ait TG/DTA eğrisi.....	61
Şekil 6.11. B8 alaşımına ait TG/DTA eğrisi.....	61
Şekil 6.12. B0 alaşımı için 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi.....	64
Şekil 6.13. B0 alaşımı için 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi.....	64
Şekil 6.14. B0 alaşımı için 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi.....	65
Şekil 6.15. B0 alaşımı için 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi.....	65
Şekil 6.16. B0 alaşımı için 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi.....	66
Şekil 6.17. B0 alaşımı için (5, 10, 15, 20, 25 °C/dk) ısıtma ve soğutma hızlarında elde edilen DSC eğrisi	66
Şekil 6.18. B2 alaşımı için 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.....	68
Şekil 6.19. B2 alaşımı için 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.....	68
Şekil 6.20. B2 alaşımı için 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.....	69
Şekil 6.21. B2 alaşımı için 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.....	69
Şekil 6.22. B2 B2 alaşımı için 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.....	70
Şekil 6.23. B2 alaşımının 5, 10, 15, 20, 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızlarında elde edilen DSC eğrileri.....	70
Şekil 6.24. B4 alaşımı için 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.....	71
Şekil 6.25. B4 alaşımı için 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.....	72
Şekil 6.26. B4 alaşımı için 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.....	72

Şekil	Sayfa
Şekil 6.27. B4 alaşımı için 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.....	73
Şekil 6.28. B4 alaşımı için 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.....	73
Şekil 6.29. B4 alaşımının 5, 10, 15, 20, 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızlarında elde edilen DSC eğrileri.....	74
Şekil 6.30. B6 alaşımı için 5°C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi.....	75
Şekil 6.31. B6 alaşımı için 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi.....	76
Şekil 6.32. B6 alaşımı için 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi.....	76
Şekil 6.33. B6 alaşımı için 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi.....	77
Şekil 6.34. B6 alaşımı için 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi.....	77
Şekil 6.35. B6 alaşımı için 5, 10, 15, 20, 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi.	78
Şekil 6.36. B8 alaşımı için 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi.....	79
Şekil 6.37. B8 alaşımı için 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi.....	80
Şekil 6.38. B8 alaşımı için 20 ve 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrileri.....	80
Şekil 6.39. Ni ₄₅ Mn ₄₀ Co ₅ Sb _{10-x} B _x (x = 0, 2, 4, 6 ve 8) alaşımlarının austenit ve martensit fazlarında pik sıcaklığı (A _p ve M _p) 'nin bor oranı ile değişimi ...	82
Şekil 6.40. Ni ₄₅ Mn ₄₀ Co ₅ Sb _{10-x} B _x (x= 0, 2, 4, 6 ve 8) alaşımlarının 20 °C/dk ısıtma hızında alınan DSC grafikleri	82
Şekil 6.41. Alaşımların austenit fazında Kissinger metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerji değerleri.....	85
Şekil 6.42. Alaşımların austenit fazında Ozawa metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerji değerleri.....	86
Şekil 6.43. Alaşımların martensit fazında Kissinger metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerji değerleri.....	86

Şekil	Sayfa
Şekil 6.44. Alaşımın martensit fazında Ozawa metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerji değerleri.....	87
Şekil 6.45. Sayılan mikroorganizma koloni sayılarının istatistiksel verileri	97



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Döküm için hazırlanan metal tozları.....	40
Resim 5.2. Hidrolik pelet makinesi.....	41
Resim 5.3. Ark ergitme sistemi ve numune haznesi.....	41
Resim 5.4. Elde edilen ingot şeklindeki alaşımları.....	41
Resim 5.5. Homojenleştirme işlemlerinde kullanılan spektroskopik argon atmosferine (%99,999 saflıkta) alınmış tüp fırın ve quartz tüp içerisine yerleştirilmiş ingot halindeki alaşımlar	42
Resim 5.6. Mikro metal kesme cihazı.....	43
Resim 5.7. Rigaku RadB-DMAX XRD cihazı	44
Resim 5.8. LEO-EVO 40 taramalı elektron mikroskobu ve Bruker-125 eV Energy Dispersive X-Ray Spectroskopy ünitesi.....	45
Resim 5.9. Perkin Elmer Pyris 6 DSC ve simultane SEIKO EXSTAR SII TG/DTA 6300.....	46
Resim 6.1. B0 alaşımının SEM görüntüsü, (a) 250 büyütme (b) 500 büyütme (c) 1000 büyütme	89
Resim 6.2. B2 alaşımının SEM görüntüsü, (a) 250 büyütme (b) 500 büyütme (c) 1000 büyütme	90
Resim 6.3. B4 alaşımının SEM görüntüsü, (a) 250 büyütme (b) 500 büyütme (c) 1000 büyütme	91
Resim 6.4. B6 alaşımının SEM görüntüsü, (a) 250 büyütme (b) 500 büyütme (c) 1000 büyütme.....	92
Resim 6.5. B8 alaşımının SEM görüntüsü, (a) 250 büyütme (b) 500 büyütme (c) 1000 büyütme	93
Resim 6.6. 24 kuyucuklu plakalar içerisinde bulunan mikroorganizmalara bırakılmış alaşımlar	94
Resim 6.7. 24 kuyucuklu plakalar içerisindeki alaşımların mikroorganizma kültürleri ile görüntüsü; a. E.coli, b. S. aureus, c. S. epidermidis, d. C. albicans, e. C.krusei.	95
Resim 6.8. 24 kuyucuklu plakaya resazürin boyası eklenmiş görüntüsü	97

Resim**Sayfa**

Resim 6.9. 1. <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 29213, 2. <i>Escherichia coli</i> ATCC 25922, 3. <i>Staphylococcus epidermidis</i> ATCC 14990, 4. <i>Candida albicans</i> ATCC 90028, 5. <i>Candida krusei</i> ATCC 6258 mikroorganizmaları, B0, B2, B4, B6 ve B8 aşırımları, N.K. (negatif kontrol), P.K. (pozitif kontrol) canlılık var/yok testi plaka görüntüleri.....	98
--	----



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

A_f	Austenit bitiş sıcaklığı
A_p	Maksimum austenit sıcaklığı
A_s	Austenit başlama sıcaklığı
bcc	Cisim merkezli kübik
e/a	Elektron konsantrasyonu
fcc	Yüzey merkezli kübik
fet	Yüzey merkezli kübik yapı
M_f	Martensit başlama sıcaklığı
M_n	Mangan
M_p	Maksimum martensit sıcaklığı
M_s	Martensit başlama sıcaklığı
T_m	Martensit dönüşümün olduğu maksimum sıcaklık
α	Isıtma ve soğutma hızı
$\Delta H_{A \rightarrow M}$	Austenit-martensit entalpi değişimi
$\Delta H_{M \rightarrow A}$	Martensit-austenit entalpi değişimi
$\Delta S_{A \rightarrow M}$	Austenit-martensit entropi değişimi
$\Delta S_{M \rightarrow A}$	Martensit-austenit entropi değişimi
$\Delta S_{M \rightarrow A}$	Martensit-austenit entropi değişimi

Kısaltmalar

Açıklamalar

DSC	Diferansiyel tarama kalorimetresi
DTA	Diferansiyel termal analiz
EDS	Enerji dağılım spektrumu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışını toz kırınımı

1. GİRİŞ

Son zamanlarda teknolojik özellikleri yüksek yeni malzemelerin elde edilmesiyle, malzeme biliminde çok büyük gelişmeler olmuştur. Bu gelişmeler malzemelerin yapısının daha kapsamlı anlaşılması ve incelenmesiyle ortaya çıkmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalar malzemelerin kullanılabilirliğini ve fonksiyonelliğini arttırmaya yöneliktir. Bu tür teknolojik malzemeler içerisinde de ilk sıralarda gelen malzeme türü şekil hatırlamalı alaşımlardır. Şekil hafızalı alaşımlar (ŞHA) akıllı malzemeler olup, son zamanlarda ilgi çekici termal, mekanik veya manyetik özelliklerinden dolayı birçok alanda (biyomedikal, otomotiv ve havacılık) kullanılma potansiyeline sahiptir. Şekil hafızalı alaşımları ilgi çekici hale getiren iki önemli özelliği şekil hafıza ve süperelastisite özelliğidir (McKelvey ve Ritchie, 2001). Diğer alaşım sistemlerinde bulunmayan bu özellikler termoelastik faz dönüşümü sayesinde gerçekleşmektedir. Bu malzemelerde gerçekleşen faz dönüşümü sayesinde sıcaklık ve/veya kuvvet değişimi ile tersinir katı faz dönüşümleri sonucu yaklaşık % 5 - 10'a kadar şekil değişimi elde etmek mümkün olmaktadır (Otsuka ve Wayman, 1998).

Alaşımlarda şekil hatırlama davranışı, 1932'de Ölander tarafından Altın-Kadmiyumda 'rubber like effect' çalışmasında daha sonra da 1938'de Greninger ve Mooradian'ın Pirinç (Bakır – Çinko) alaşım çalışmasında gözlemlenmiştir.

Şekil hatırlamalı alaşımların makroskobik davranışları incelendiğinde iki önemli özelliğe sahiptir. Birincisi diğer alaşımlardan farklı olarak esneklik davranış gösteren alaşım özelliği yani pseudo-esnekliği (süperelastiklik). Bu durumda dış kuvvet ile bir deformasyon oluşabilir ancak uygulanan yük malzeme üzerinden kaldırılırsa, malzeme ısıtmaya ihtiyaç kalmaksızın orijinal şekline geri dönebilir. Diğer durum ise şekil hatırlama etkisidir. Şekil hatırlama etkisi ikiye ayrılır. Bunlardan ilki tek yönlü şekil hatırlama etkisidir ve bu etkide, alaşım kuvvet uygulama ve kuvveti kaldırma dönüşünden sonra artan gerilme gösterir. Sıcaklığın artışı ile bu gerilme eski haline dönebilir. Malzemenin sadece ısıtma ile şeklini hatırlayabilmesi olarak da tanımlanabilir. Bazı malzemeler ısıtmayı takiben tekrar soğutulduklarında da değişim gösteriyorsa bu iki yönlü şekil hatırlama etkisidir (Baksan, 2006).

Şekil hatırlamalı alaşımları sıcaklığın değişimine bağlı olarak iki farklı fazda bulunurlar. Bu fazlar austenit ve martensit fazlarıdır. Yüksek sıcaklıktaki faz austenit fazı, düşük sıcaklıkta faz martensit fazıdır (Kök, 2011). Şekil hafıza özelliğinin temelini oluşturan martensit faz dönüşümü, yüksek simetri fazından düşük simetri fazına difüzyonsuz olarak atomların ortak hareketidir (Thamburaja ve Nikabdullah, 2009).

Biyomalzemeler, medikal cihazlar ve biyouyumluluk uygulamalarında sıkça kullanılan malzemelerdir ve şekil hafızalı alaşımların biyouyumluluk gösterdiği keşfedildikten sonra biyouyumlu şekil hafızalı alaşımlara olan ilgi artmıştır. Çünkü bu malzemeler austenit ve martensit faz arasında faz dönüşümü (sıcaklık) ile oluşturma özelliği gösterirler. Bu malzemelerde oluşan deforme belli bir sıcaklık değerinde ısıtıldığında malzeme orjinal haline dönebilme özelliği nedeniyle tıbbi alanda ve mühendislikte kullanılmaktadır (Omori, Sutou, Oikawa, Kainuma ve Ishida, 2006).

Şekil hafızalı alaşımlar uzun yıllardır sağlık, havacılık, otomotiv ve günlük hayatta pek çok uygulamada sıkça kullanılmıştır. Nikelle beraber Ti kullanılarak elde edilen nitinolün Naval Ordnance Laboratuvarında keşfinden itibaren yıllardır üzerinde oldukça çalışma yapılmıştır. NiMn alaşımlarına farklı elementlerin katılmasıyla NiMn şekil hafızalı alaşımlar katkısız NiMn alaşımlara göre farklı özellikler sergilerler. Bu özelliklerden en dikkat çekenlerinden birisi de biyouyumluluk göstermeleridir.

Zel'davich ve arkadaşlarının çalışmasında TiNi alaşımlarına izotermal yaşlandırma yapılmıştır. $Ti_{49}Ni_{51}$ ve $Ti_{48}Ni_{52}$ alaşımlarının yaşlandırmadan sonra martensit dönüşümleri TEM ile incelenmiştir. Bu alaşımların içerisinde nikel oranı yüksek olmasından dolayı TiNi alaşımında Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluştuğu tespit edilmiştir (Zel'davich ve diğerleri, 1997).

2006 yılında Yahia ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada polikristal şekil hafızalı alaşımlar yerine tek kristal şekil hafızalı alaşımların kullanılması durumunda, tek kristal alaşımların gösterebileceği farklı özellikler tartışılmıştır. Bu makalede biyomedikal uygulamalar için biyouyumluluk ve korozyon direnci dahil olmak üzere farklı "ŞHA" tek kristallerinin kullanımının avantajları, gelişmeleri ve sınırları açıklanmıştır. Ayrıca klasik termal ŞHA'ların düşük tepki süresinin yanı sıra manyetik ŞHA tek kristalleri üzerindeki araştırmalar ile ilgili yeni çalışmalara da yapılmıştır (Yahia, Manceur ve Chaffraix, 2006).

Stepan ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada ince film nitinol ve tek kristal Ni-Mn-Ga alaşımlarının deri altına yerleştirilmiş implant cihazlarında kullanılmak üzere iki yeni şekil hafızalı alaşım olduklarını ve biyouyumluluklarının yeterince araştırılmadığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada her iki alaşımda BSS çözeltisine daldırılmışlardır. Daldırmadan 12 saat sonra Ni-Mn-Ga alaşımında çukurlar gözlemlenirken, NiTi alaşımında herhangi bir korozyon gözlemlenmediğini belirtmişlerdir. Alaşımların geçiş sıcaklıkları DSC cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Alaşımların biyouyumlulukları alaşımları BSS çözeltisine daldırma testleri ile araştırılmıştır (Stepan ve diğerleri, 2007).

Kaya ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmada toz metalürji yöntemini kullanmışlardır. TM yöntemi ile Ti-Ni şekil bellekli alaşımlar üretmişlerdir. Yapılan çalışmalarda %99,9 saflık oranına sahip olan tozları kullanılarak 51Ni - 49Ti atomik oranında alaşım üretilmiştir. Numuneler hazırlandıktan sonra numunelerin mikroyapısı optik mikroskobu ile incelenmiş, numunelerin yüzeyi mikro yapıdaki fazların incelenmesi için parlatıldıktan sonra %10 HF, %5 HNO₃ ve su karışımından oluşan dağlayıcı ile dağlanmış. Numunelerin sertliğini ölçmek için 200 g yük altında mikrosertlik ölçümleri alınmıştır. Numunelerin gözenek oranları 100, 200 ve 300 °C derecesinde sentezlenen %57,9, %55,3 ve %54,3 olarak belirlenmiştir. Numunelere yapılan mikro sertlik ölçümleri yukarıdaki numunelerin gözenek sırasına göre; 313,4, 308,7 ve 315,5 HV olarak belirlenmiştir. Yani numunelerde bulunan gözenek oranı ile sertliğin çok az (ihmal edilebilir mertebesinde) değiştiği tespit edilmiştir (Kaya, Orhan ve Kurt, 2009).

2010 yılında Bor ve Aydoğmuş yaptıkları çalışmalarında TiNi alaşımı üretimi ve karakterizasyonun belirlenmesi yönünde deneyler yapmışlardır. Bu alaşımlar Ti-Ni alaşımı (%50,6Ti - %49,4Ni) toz metalürjisi yöntemiyle üretilmiştir. Numuneler 400 °C 1 saat süreyle yaşlandırma işlemine tabii tutulmuştur. Sinterleme işlemlerinden sonra numunelerin termal analizi yapılmıştır. Hem ısı işlemler hem de yaşlandırmadan sonra martensit ve austenit sıcaklıklarının yükseldiği belirtilmiştir (Aydoğmuş ve Bor, 2009).

Kanetaka ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, Ni serbest- Ti esaslı şekil hafızalı alaşımların biyouyumluluğu incelenmiş ve ticari saf titanyum (commercial pure titanium) (cpTi) ile karıştırılmıştır. Titanyum esaslı olarak farklı elementlerden oluşan üç farklı şekil hafızalı alaşım (Ti₇₃Nb₂₄Al₃), (Ti₉₀Cr₇Sn₃) ve saf Ti karşılaştırılmıştır. Bu alaşımların hücre uyumluluğu incelenmiştir. Numunelerin yüzey morfolojisi SEM ile ölçülmüştür.

X-ışınları ile alaşımların içyapısı incelenmiştir. Hücre proliferasyonuna göre ($Ti_{90}Cr_7Sn_3$) alaşımının biyouyumluluğu çok düşük, ($Ti_{73}Nb_{24}Al_3$) ve saf titanyumun biyouyumlulukları çok yüksek olduğu bulunmuştur (Kanetaka ve diğerleri, 2010).

Gunderov ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları çalışmada elde ettikleri $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$ ve $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alaşımlarına high pressure torsion (HPT) yöntemi ile yaşlandırma işlemleri uygulanmıştır. Yaşlandırma işleminden dolayı numunenin mikroyapı ve mekanik özelliklerinde değişiklik olmuş ve bu değişimler incelenmiştir. Daha sonra elde edilen $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alaşımına farklı sıcaklıklarda ısıl işlemler uygulanmıştır. Isıl işlem kaynaklı tane boyutunun 30 - 50 nm aralığında olduğu gözlemlenmiştir. $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$ alaşımına 400 °C'de 1 saat boyunca uygulanan ısıl işleminden sonra tane boyutu yaklaşık 150 nm olduğu gözlemlenmiştir (Gunderov ve diğerleri, 2010).

$Ni_{50,5}Mn_{29,5}Ga_{20}$ (at.%) (atomik yüzdeli) olacak şekilde elde edilen alaşım ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşım özelliği göstermektedir. Bu numunenin üzerine ısıl işlem yapıldıktan sonra fiziksel özellikleri incelenmiştir. Numune argon atmosferinde 2 saat boyunca 800 °C, 900 °C ve 1000 °C'de tabi tutulmuş sonra tuzlu-buzlu suda ani soğutma işlemi uygulanmıştır. Isıl işleme tabi tutulan alaşımların NM martensit ve γ faz birlikte görülmüş ama ısıl işleme tabi tutulmayan alaşımlarda sadece γ fazı görülmüştür. Ayrıca tavlama sıcaklığı arttığında martensit geçiş sıcaklığı da artış göstermiştir (Kök ve Aydogdu, 2012).

Bu çalışma da ise, şekil hafızalı alaşımların biyomedikal uygulamalarında NiTi alaşımların kullanılma olanakları ve gereklilikleri tartışılmıştır. NiTi alaşımının yaygın üretim yöntemlerinden döküm ve toz metalürjisi yöntemleri değerlendirilmiştir. Ayrıca, NiTi alaşımlarını yukarıdaki yöntemlere ek olarak lazer ve elektron ışınım teknikleri gibi yeni üretim teknikleri de incelenmiştir. Son olarak, bu alaşımların şekil hafıza özelliklerine ulaşmak için kullanılan ısıl işlem süreçlerinin zorluklarına değinilmiştir (Elahinia, Hashemi, Tabesh ve Bhaduri, 2012).

Çelik 2015 yılında hazırladığı tez çalışmasında tornalanmış Grad 5 titanyum disklerin SLM (Selective Laser Melting) yöntem ile Grade 23 titanyumla kaplanması sonrası insan diş eti fibroblast hücrelerinin (HGF-1) proliferasyonu değerlendirilmiştir. Bu çalışmada 48 numune üretilmiştir. Bu numuneler 4 gruba ayrılmış her grupta 12 numune verilmiştir.

İlk gruptaki numunelere her hangi bir yüzey işlemi uygulanmamış kontrol grubu olarak adlandırılmıştır. İkinci grup numunelerin SLA (acid etching) prosedürü uygulanmıştır. Üçüncü grup numunelerin yüzeylerine SLM yöntemi kullanılarak Grad 23 titanyum ile kaplama yapılmıştır. Dördüncü grubun numunelerine aynı işlem yapılmış ama ek olarak SLA prosedürü de numunelerin üzerine uygulanmıştır. Sonra numunelerin yüzeylerinin topografileri SEM ve optik profilometre ile değerlendirilmiştir. Aynı numunelerin yüzeylerine uygulanan MTT (3-(4,5-dimetiltiyazol-2-il)-difenil tetrazolyum bromür) deneyi ile farklı saatlerin sonunda yüzeylerdeki canlılık hesaplanmıştır (Çelik, 2015).

Bu çalışmada Ni esaslı olarak $Ni_{50,3}Ti_{34,7}Hf_{15}$ oranında şekil hafızalı alaşım hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin şekil hafıza özellikleri TEM, DSC ve çekme testi ile incelenmiştir. Bu numunelerde B2 austenit yapıdan B19 martensit yapıya geçtiği gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda numuneler yaşlandırıldıktan sonra dönüşüm sıcaklığının altına düştüğü ve atomların arasındaki mesafenin yaklaşık 20 nm olduğu tespit edilmiştir. Alaşımın 300 MGP basıncın üstünde bile boyutsal kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir. Numuneleri 10 saat boyunca 450 °C'de yaşlandırma işleminden sonra maksimum %3,3'lük bir geri dönüşüm kazanıldığı belirtilmiştir (Evirgen, Karaman, Santamarta, Pons ve Noebe, 2015).

Wang ve arkadaşları, Ni elementinin potansiyel tehlikelerini etkin bir şekilde önlemek için, FAIP (filtered arcing ion plate) yöntemi kullanarak (NiTi) alaşımları TiN (Titanyum Nitride) ile kaplanmıştır. Numuneler kaplandıktan sonra X- ray, SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Kaplama çok başarılı sonuçlar vermiştir. Bu kaplamadan sonra numunelerin mikro sertlikleri ve korozyon direnci ve hücre büyümesi incelenmiştir. Sonuçta NiTi altlık ile TiN kaplama aralarında iyi uyumluluk gözlemlendiği belirtilmiştir (Wang ve diğerleri, 2017).

Bu çalışmada Nikel-titanyum (NiTi) Şekil Hafızalı Alaşımlar (ŞHA), atomik olarak %50,8 nikel içerecek şekilde hazırlanmış ve alaşımlara ısıl işlem ve mekanik testleri uygulanmıştır. Yapılan DSC analizleri ve çekme testlerin sonuçları karşılaştırılmıştır (Dilibal, 2017).

C.W. Gong ve arkadaşları 2017 yılında NiTiTa şekil hafızalı alaşımın faz dönüşümü ve mikro yapısı araştırmışlardır. Deneysel sonuçlarına göre alaşım tek kademeli B2↔B19 dönüşüm gösterir ve Ta atomları bu alaşımlardaki Ni ve Ti atomlarının yerine alması

gerektiği belirtilmiştir. $Ni_{49}Ti_{46}Ta_5$ alaşımında % 4'lük deformasyon β -Ta fazında plastik gerilme oluşmuştur. Üçlü Ni-Ti-Ta alaşımını NiTi ikili alaşımlarına göre geniş bir transformasyon histerezisi sergilemiştir (Zheng ve diğerleri, 2011).

Dağdelen ve Aydoğdu $Ni_{30}Ti_{50}X_{20}$ (at.% X = Nb, Ta) şekil hafızalı alaşımları ark ergitme yöntemi kullanarak üretmişlerdir. Numunelerin faz geçişleri DSC kullanılarak, mikroyapısı ise optik mikroskobu, SEM, EDX ve XRD kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca Kissinger metodu kullanılarak austenit faz için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Sertlik ölçümü ile de numunelerin mekanik özellikleri incelenmiştir (Dagdelen ve Aydogdu, 2019).

2018 yılında Mercieca ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmada tükürük ile temas eden parsiyel protezlerde baz malzeme olarak kullanılan nikel-krom (Ni-Cr) ve kobalt-krom (Co-Cr) alaşımlarının bozunma direnci karşılaştırılmıştır. Co-Cr alaşımının korozyon direncinin, Ni-Cr alaşımından daha üstün olduğu görülmüştür. Ayrıca yapay tükürük ile temasta Ni-Cr alaşımında mikroyapısal topografik değişikliklerin olduğu belirtilmiştir (Mercieca, Caligari Conti, Buhagiar ve Camilleri, 2018)

Bu çalışmada, d-metal $Ni_{35-x}Mn_{35+x}Co_{15}Ti_{15}$ (x = 0, 1, 2, 3) alaşımlarının martensitik ve manyetik özellikleri incelendi. X ışınları analizinde, X= 0 numunesinin oda sıcaklığında alınan X – Işını difraktogramında küçük bir B2 austenit fazı fraksiyonu ile 5M modüle ve L_{10} modüle edilmemiş fakat numunenin martensit yapısında olduğunu gözlenmiştir. Numunede Mn oranı artıkça, martensit yapıdan austenit yapıya geçiş tespit edildi ve B2 pikinin austenit fazında daha belirgin hala geldiği gözlendi. DSC analizinde numunede farklı termal histerizisli büyük endotermik / ekzotermik pikler gözlenmiştir. Martensit dönüşüm sıcaklığının Mn oranı artıkça azaldığı tespit edilmiştir. Termal mıknatıslanma (M-T) eğrilerinde, numune martensit fazından austenit fazına dönüşümünde zayıf mıknatıslıktan ferromanyetik özelliğe ani değişim gözlendi. M (H) ölçümüne dayanarak, hazırlanan numuneler oda sıcaklığında ferromanyetik davranış sergiledi. $Ni_{34}Mn_{36}Co_{15}Ti_{15}$ numunesine farklı sıcaklıklarda izotermal mıknatıslanma (M-H) ölçümü yapıldı. Numunenin manyetik entropi değişikliği oda sıcaklığında (290K) $11,3 J K^{-1} kg^{-1}$ bulundu (ul Hassan ve diğerleri, 2018).

TiNi bazlı şekil hafızalı alaşımlar (SMA'lar) stentlerde, ortopedik endo-protezlerde ve ortodontik implantlarda kullanılmaktadır. Tıbbi implantlardaki bakteriyel enfeksiyon yaygın

bir şekilde görülmektedir, bu nedenle antibakteriyel TiNi bazlı SMA'ların geliştirilmesi çok önemlidir. Bu çalışmada, yeni bir antibakteriyel TiNiCuAg Şekil Hafızalı Alaşım Filmi (SMAF), TiNiCu alaşımına gümüş elementi ilave edilerek başarılı bir şekilde geliştirildi. Elde edilen numunelerin kristal yapıları, faz dönüşüm sıcaklıkları, antibakteriyel özellikleri ve hücre sitotoksitesi araştırıldı. Numunenin faz dönüşüm sıcaklığı kademeli bir şekilde azaldı ve gümüşün element oranı arttıkça numunede gümüş tanelerinin çökelmeye başladığı görüldü. TiNiCu numunesinde tek aşamalı dönüşüm (B2→B19') gözlemlendi, gümüş elementi ilave edilince iki aşamalı dönüşüm (B2↔R↔B19') meydana geldi. TiNiCu filmine gümüş elementi miktarı arttıkça şekil hafıza etkisi çok net bir şekilde ortaya çıktı. Bu filmlerin biyouyumlulukları iyi sonuçlar vermiştir. Sonuç olarak, mükemmel antibakteriyel ve iyi biyouyumluluk sergilediği görüldü ve bundan dolayı tıbbi implant için potansiyel uygulamalara sahip olduğunu düşünülmüştür (Jhou, Wang, Li, Chiang ve Hsueh, 2018).

Süper elastik özelliği sergileyen malzemelerin biyomedikal özellikleri ve yorulma performansından dolayı bu malzemelerin kullanım alanları çok geniştir. Bu uygulamalar arasında kardiyovasküler stent, kılavuz tel, kistik kanalda kullanılan taş çıkarıcılar, yapay kalp kapağı ve ortodontik tel vb. bulunmaktadır. Bununla birlikte, NiTi alaşımları, alerjik reaksiyon, zehirlenme ve kansere neden olan ciddi problemleri tetikleyecek olan Ni atomlarını fizyolojik ortamda serbest bırakabilir. Bu çalışmada, NiTi alaşımlarının yüzeylerine Al₂O₃ filmleri yerleştirmek için Atomik Tabaka Biriktirme (ALD) yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan alaşımın içerdiği elementler ile ALD-Al₂O₃ filminin uyumlu olduğu görülmektedir (Lin, Chang, Han, Yang ve Chen, 2019).

Kemik implantları, kardiyovasküler stentler ve yara kapatma cihazları için magnezyum ve alaşımlarının kullanımı son zamanlarda büyük ilgi görmüştür, ancak hızlı bozunmaları büyük bir endişe kaynağı olmaya devam etmektedir. Mg bazlı alaşımlar, vücutta iyileşme sürelerinin tamamlanmasından önce vücutta bozunur. Sertlik, korozyon direnci ve biyouyumluluk yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla çeşitli biyouyumlu kaplamalar kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan biyouyumlu malzemeler arasında kalsiyum fosfat (CaP), hidroksiapatit (HA), okta kalsiyum fosfat (Octa-Ca-P), metaller (Zr, N, Hf, Nd, Zn, Cr, O, Ti), metal oksitler (Al₂O₃) ve ZrO₂, Cr₂O₃, SiO₂, TiO₂, Ta₂O₅, MgO florürler ve biyopolimerler bulunur. Ek olarak, sitotoksitesi olan Mg bazlı alaşımlar için ilgili problemler ve olası çözümler tartışılmıştır (Ali ve diğerleri, 2020).

Bu çalışmada, mikrodalga sinterleme süresi ve sıcaklığının Ti-30Ta numunesinin mikroyapı karakterizasyonu, termal ve mekanik davranışları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Numunelerin sinterleme işleminden önce yoğunluğu % 65-72 aralığında olup, sinterleme süreleri/sıcaklıkları arttıkça, numunenin yoğunluğu azalmıştır. Numunenin gözenek boyut ortalaması sinterleme esnasında 6-17 μm aralığındadır. Numuneye 30 dakika boyunca 900 $^{\circ}\text{C}$ 'de sinterleme uygulandıktan sonra gözenek boyutu 6,8 μm bulundu, en küçük gözenek boyutu Ta₂ numunesinde gözlemlendi. Yüzey morfoloji açısından numunede iki farklı bölge bulundu, bunlar açık bölge (Ti birikmiş bölgesi) ve koyu bölgelerdir (Ni birikmiş bölgesi). XRD analizinde (β ve α) fazı bulunmuştur. Numunelerin DSC ölçümünde (M_s) ve (M_f) 98,86 ile 80,5 arasında, austenite geçiş (A_s) ve (A_f) ise sırasıyla -22,35 ile 92 bulunmuştur. Sinterleme sıcaklığı arttıkça doğrusal olarak kendi şeklini geri kazandığını gözlemlendi, buna göre 30 dakika boyunca 1000 derecede sinterlenen numune en iyi sonuçları vermiştir (Ibrahim, Saud, Hamzah ve Nazim, 2020).

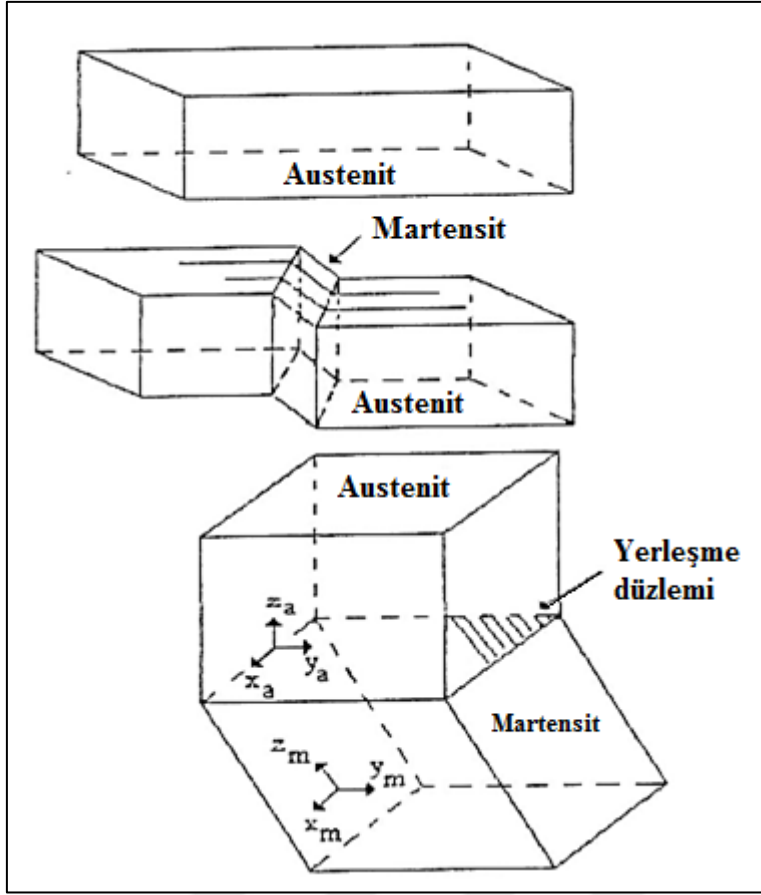
Bu çalışmada NiMn şekil hafızalı alaşımlar ark ergitme metodu kullanılarak üretilecek ve üretilen bu alaşımların bazı fiziksel özellikleri (termal, mikro yapı gibi) belirlenerek şekil hafıza özelliği sergileyip sergilemedikleri araştırılacaktır. Elde edilen bu şekil hafızalı alaşımların antimikrobiyal özellikleri incelenecektir.

2. MARTENSİT FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Martensit faz dönüşümleri ilk defa 1864'te Sorby tarafından, daha sonra 1878 yılında demir bazlı alaşımlarda Martens tarafından gözlenmiştir. 1895 yılında Osmond tarafından Martens'in gözlemlerine benzer çalışmalar yapılmıştır. Yüksek sıcaklık fazı austenit olarak adlandırılmış ve bu dönüşüm olayına da martensit geçiş adı verilmiştir (Clapp, 1995). Martensit dönüşüm, bir kristal yapıdan yeni bir kristal yapıya dönüşüm olarak tanımlanabilir. Martensit faz dönüşümü gösteren malzemeler, metal ve alaşımlarda ana fazda sıcaklık ile zor etkisinin ayrı ayrı veya birlikte uygulanması ile (austenit faz) ana fazı meydana getirir. Sınırlı bir şekil değişikliğinde dönüşüm meydana gelir. Ana faz durumunda, numunenin yüzeyi düzelterip parlatıldıktan sonra sıcaklığı düşürülürse yüzey üzerinde meydana gelen martensit fazlı bazı bölgeler kabartılar şeklinde gözlenir ve bu kabartılar optik mikroskopta görülür. Martensit dönüşümünde ana fazda olan atomların komşulukları aynı kalacak şekilde dönüşüm sonrasında da korunur yani dönüşüm difüzyonsuzdur. Martensit dönüşümde bozulmamış olarak kalan ve ana faz ile ürün fazı ayıran düzleme yerleşme düzlemi (habit plane) denir. Austenit faz ile martensit faz arasında sınırlı bir dönme bağıntısı vardır. Dönüşümde kristal örgü kusurları da oluşur.

Martensit fazı, alaşımın cinsine bağlı olarak ince plaka, iğne, kama ve benzeri şekillerde oluşabilir. Martensit plakalar, kristalografik ikizlenme ve dislokasyonlardan kaynaklanan kristal kusurları içerebilir.

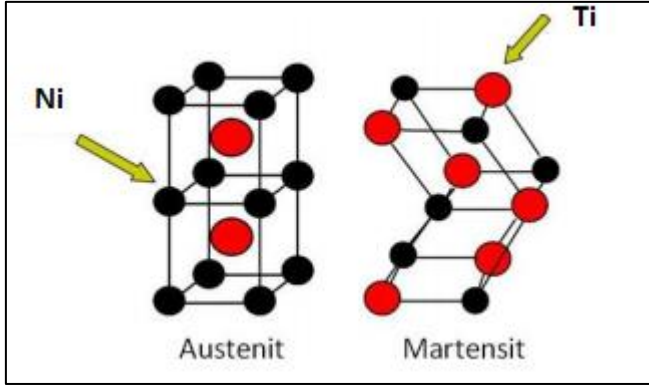
Martensit dönüşümler termoelastik olan ve olmayan şeklinde ikiye ayrılır. Şekil hatırlamalı alaşımlar termoelastik martensit dönüşüm özelliği gösterirler (Aydoğdu, 1995). Şekil hatırlamalı alaşım için büyüme kinetikleri için dar histerisis gereklidir. Termoelastik martensit faz dönüşümü alaşımlarda görülen şekil hatırlama olayının gerçekleşmesini sağlar (Aydoğdu, 1995). Alaşımlarda ikizlenmenin başlangıcını şekil hatırlama olayından dolayı, yani alaşım termoelastik dönüşümünden tersine çevrilebilmesini ve yeniden kazanılan deformasyon modunun görüntüsünü verir (Tadaki, Otsuka ve Shimizu, 1988). Termoelastik martensit dönüşüm; farklı sıcaklık fazlarını ayıran ara yüzeyin enerjisi, elastik gerilim enerjisi ve numunedeki çevrim histerisisi gibi olaylarla ilgilidir (Ortin ve Planes, 1991).



Şekil 2.1. Martensit dönüşümünün difüzyonsuz tabiatına bağlı düzlem ve doğrultulardaki değişimi (Aydoğdu, 1995)

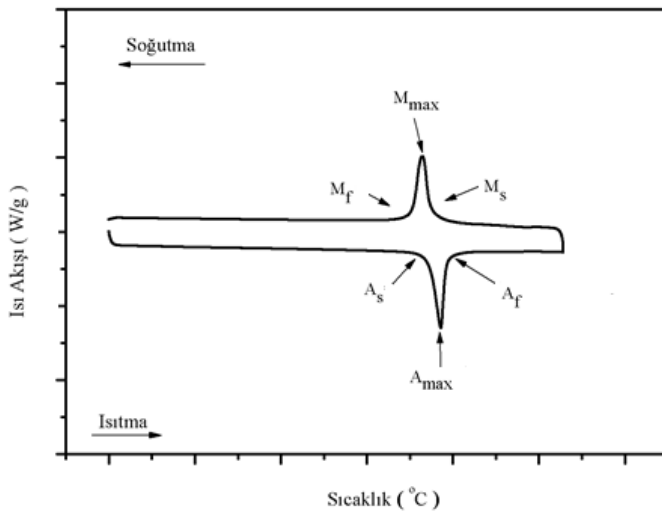
Martensit dönüşüm, difüzyonsuz tabiatının yanı sıra bir kristal yapıdan yeni bir kristal yapıya dönüşümle karakterize edilir. Martensit dönüşümler (difüzyonsuz) çoğu metaller, alaşımlar ve bileşikler için Schetky 1980 yılında gözlemlemiştir. Günümüzde martensit dönüşüm terimi yaygın olarak kullanılır ve katılardaki bir katı-katı faz dönüşümünü ifade eder. Martensit dönüşümlerin sahip olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir (Aydoğdu, 1995):

- Mikroskop altında iğne benzeri keskinlik gözlenir.
- Bazen bozulmuş kübik, ortorombik ve hatta mono klinik kristaller olarak görünmesine rağmen, genelde yapı; biçimi bozulmuş bcc, hcp veya fcc'dir.
- Martensit yapılar genelde su verilmiş formda olanları metastabildir (yarı kararlıdır) ve bu özellikle karbon çelikleri gibi ara yer alaşımlarında belirgindir. Gerçekten martensit yapılar materyalin gelişimine ve sıcaklığa bağlı olarak saniyelerden birkaç yıla kadar dizilerek daha kararlı yapılara ayrışır. Genelde martensit materyaller sert değildir. Çeliklerde martensitin kalıntısı gerilmeyi ortaya çıkar. Çünkü arayer C veya N atomları

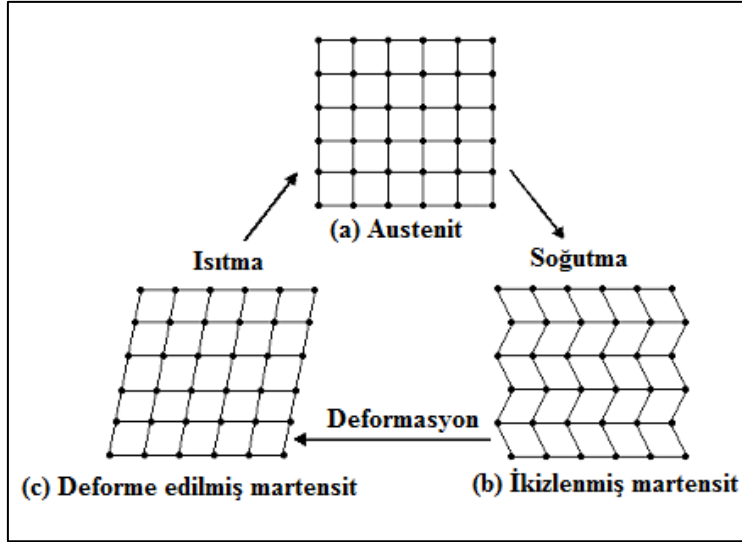


Şekil 2.3. Austenit ve martensit yapıların birim hücre görünümü (Gong, Wang ve Yang, 2006)

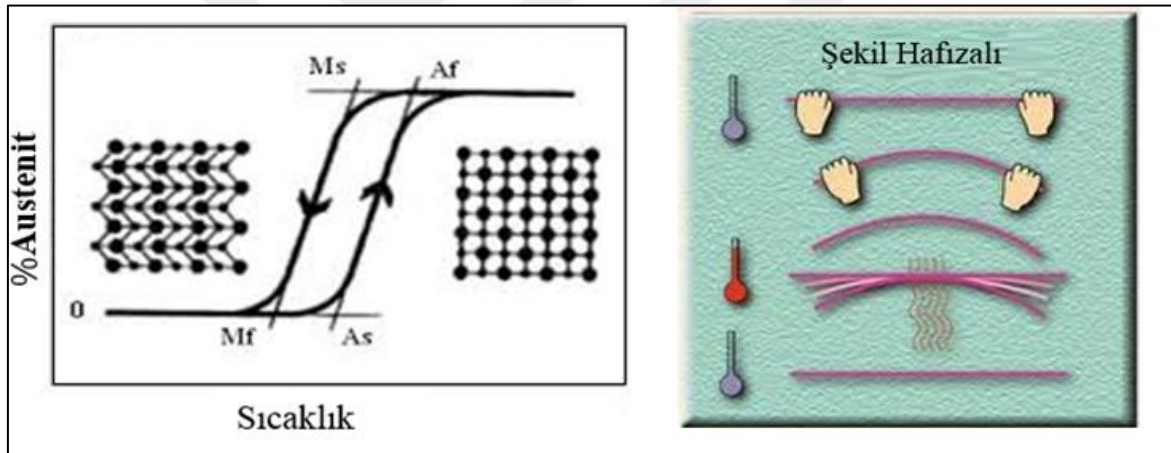
Numunelerde şekil hatırlama özelliği (ısıtılması ve soğutulması) ile dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ölçüm yöntemi kullanılır. Bir $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Ta}_5$ alaşımı için ısıl işlem yapıldıktan sonra DSC eğrileri gösterilmektedir. DSC eğrisine göre bir endotermik pik ısıtma sırasında oluşmuştur. Bu pik, ortorombik martensitten kübik austenite ters martensit dönüşüm ile ilgilidir. Şekildeki DSC eğrisine göre numuneyi ısıtırken austenit dönüşümü A_s sıcaklığı ($76\text{ }^\circ\text{C}$) başlar ve A_f sıcaklığında ($99\text{ }^\circ\text{C}$) tamamlanır. Soğutma sırasında austenitten martensite ilk martensit dönüşüm gerçekleşir. Bu durum, bir ekzotermik pik ile DSC eğrisi üzerinde gösterilmektedir. Dönüşüm martensit başlama sıcaklığı M_s ($44\text{ }^\circ\text{C}$) ile başlar ve martensit bitiş sıcaklığı M_f ($31\text{ }^\circ\text{C}$) ile tamamlanır (Gong ve diğerleri, 2006).



Şekil 2.4. Şekil hafızalı alaşımın DSC eğrisi



Şekil 2.5. Isıtma-soğutma ve deformasyon ile austenit ve martensit dönüşümün mikroyapı mekanizması. (Kaya, Çakmak, Saygılı ve Atlı, 2016)



Şekil 2.6. Hafıza Mekanizmasının mikro ve makro yapı görünüşleri (Kaya ve diğerleri, 2016)

2.2. Zamana ve Sıcaklığa Bağlılık

Austenit fazdan martensit faza geçiş için soğuma, atomların ısı hareketleri ile yer değiştirmelerine imkan sağlayamayacak kadar hızla gerçekleşmelidir. Bu ani soğuma hızı malzemenin sahip olduğu tane büyüklüğüne ve kimyasal bileşimine bağlıdır. Atomların hareketi, mekanik ikizlenmedeki atom hareketine benzerdir. Her atomun hareket mesafesi atomlar arası mesafeden azdır. Martensitin büyümesi gayet kolaydır. Kısacası martensit dönüşüm, genel olarak sadece sıcaklığa ve bileşime bağlı ve zamandan da bağımsızdır (Aygahoğlu, 2009).

Martensit dönüşüm sırasında, yer alan biçimsel değişiklik austenit fazda önemli ölçüde elastik deformasyona sebep olur. Bu deformasyon için gerekli olan enerji miktarı iki fazın serbest enerjileri arasındaki farktan kaynaklanır. Bu durumda dönüşüm, serbest enerji miktarındaki değişimin (veya itici gücün) büyük olması ile yani aşırı soğuma sağlanması ile gerçekleşir (Aydoğdu, 1995).

2.3. Atermal ve İzotermal Martensit Dönüşümler

Martensit dönüşümler atermal ve izotermal olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Martensit dönüşümlerin atermal ve izotermal olması alaşımın kimyasal bileşiminden bağımsızdır. Bu sebeple atermal ve izotermal dönüşümlerin her ikisi de aynı alaşım içinde gözlenebilir. Bu fazların dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm sonrası ürün faz yapıları birbirinden farklıdır (Nishiyama, 1978).

Atermal dönüşümlerde austenit yapıdaki alaşımın sıcaklık değeri M_s değerinin altındaki sıcaklıklara düşürüldüğünde yapı tamamen martensit faza dönüşür. Yani reaksiyon oluşumu sadece sıcaklığın değişimine bağlıdır. Dönüşüm çok hızlı ve patlama reaksiyonu şeklinde gerçekleştiğinden dolayı şekil hafıza olayı gözlenemez (Kazuhiro Otsuka ve Ren, 1999; Ryhänen, 1999).

İzotermal dönüşümlerde austenit fazdaki alaşımın sıcaklığı, M_s sıcaklık değerine düşürüldüğünde austenit yapı içerisinde martensit yapı oluşmaya başlar ve M_f sıcaklığında dönüşüm tamamlanır. İzotermal dönüşümlerde çekirdeklenme zamana bağlıdır. İzotermal dönüşüm, belirli bir sıcaklık aralığında ikizlenme deformasyon türü ile gerçekleştiğinden dolayı bu dönüşüme sahip alaşımlarda şekil hafıza olayı gözlenir (Kazuhiro Otsuka ve Ren, 1999; Ryhänen, 1999).

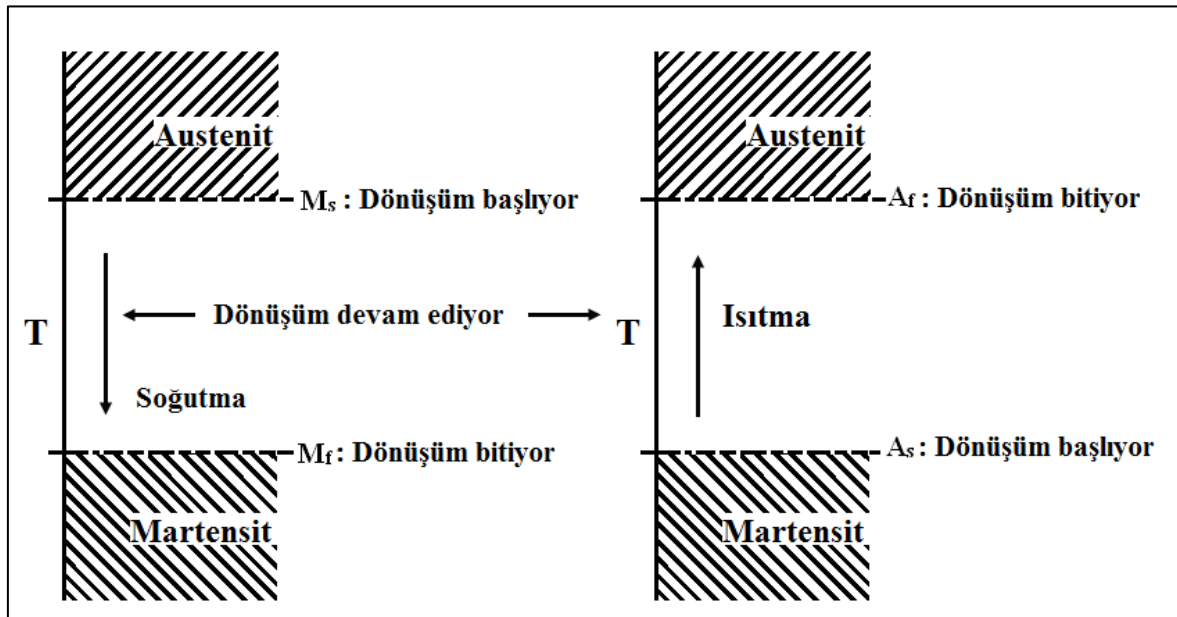
2.4. Elektron Konsantrasyonu

Şekil hafıza özelliği gösteren alaşımlar termoelastik martensit dönüşüm sergilerler. Genellikle düzenli yapıdaki austenit fazdan martensit faza dönüşüm gerçekleşir. Faz konsantrasyonları 1,40 ve 1,50 arasında bir elektron konsantrasyonunda merkezlendiğinden bu alaşımların martensit dönüşüm öncesindeki β -fazları elektron fazı

olarak adlandırılır (Ortin ve Planes, 1991). e/a oranı, elektron konsantrasyonudur. Yani atom başına ortalama serbest (valans elektronu) sayısıdır. “Eş. 2.1” ile hesaplanır.

$$e/a = \sum (\text{valans})_i \times (\text{atomik oran})_i \quad (2.1)$$

Burada i ; alaşımı oluşturan elementlerin toplamını gösterir. e/a oranı, alaşımların faz durumlarında önemlidir. Elektron konsantrasyonuna göre yapılar; $e/a \leq 1,38$ ise fcc (α) yapısı, $e/a \sim 1,5$ ise bcc (β) yapısı, $e/a \sim 1,6$ ise kompleks (γ) yapısı, $e/a > 1,65$ olduğunda ise hcp (ϵ) yapısı gözlenir (Ortin ve Planes, 1991).



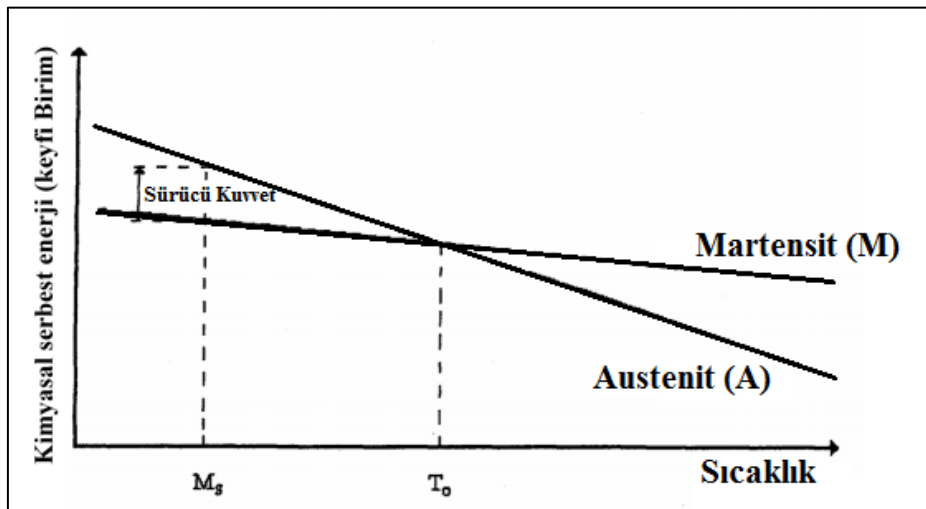
Şekil 2.7. Austenit ve martensit yapı arasındaki izotermal dönüşüm (Aydoğdu, 1995)



3. MARTENSİTİK DÖNÜŞÜMÜN TERMODİNAMİĞİ

Denge sıcaklığı olarak tanımlanan bir T_0 sıcaklığında her iki fazın serbest enerjileri eşit ve farkları sıfırdır. T_0 sıcaklığının altındaki fark sıfırdan büyüktür ve ürün fazın enerjisi daha küçüktür. Dolayısıyla ürün faz daha kararlıdır. T_0 sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda fark sıfırdan küçüktür ve ana fazın enerjisi daha küçüktür. Yani ana faz daha kararlıdır (Sarı, 2004).

Ana faz bir T_0 sıcaklığında dengede iken kristal bu sıcaklıktan hızla soğutulursa kritik bir M_s sıcaklığından sonra ana faz içerisinde ürün faz oluşmaya başlar. Dönüşümün başladığı bu sıcaklığa martensit başlama sıcaklığı (M_s) denir. ($T_0 - M_s$) sıcaklık farkı, fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjiyi, bu enerji de dönüşüm için gerekli olan sürücü kuvveti doğurur (Şekil 3.1). Sürücü kuvvet sistemin sıcaklığına ve uygulanan zora bağlıdır (Ortin ve Planes, 1991). M_s sıcaklığında başlayan martensit dönüşüm M_f sıcaklığına kadar devam eder ve durur. Bu M_f sıcaklığına martensit bitiş sıcaklığı denir. Martensit haldeki yapı ısıtılınca tekrar austenit yapıya dönüşür. Bu sebeple martensit dönüşüm tersinir bir olaydır. Ters dönüşüm de martensit dönüşümde olduğu gibi belirli bir sıcaklıkta başlayıp belirli bir aralıkta devam ettikten sonra tamamlanır. Bu sıcaklıklar da austenit başlama (A_s) ve austenit bitiş (A_f) sıcaklıkları olarak adlandırılır (Aydoğdu, 1995).



Şekil 3.1. Austenit ve martensit fazın kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklık ile ilişkisi (Aydoğdu, 1995)

Faz dönüşümü sıcaklık, basınç, dış zor ve yapı kusurları gibi faktörlerden etkilenir. Bir fazdan diğer faza dönüşüm olması için sistemin son faza göre kararsız olması gerekir. Sabit sıcaklık ve basınçta sistemin kararlılığı,

$$G = H - TS \quad (3.1)$$

Şeklinde tanımlanan Gibbs serbest enerjisinin en küçük değeri ile belirlenir. Eş. 3.1’de; G Gibbs serbest enerjisi, H entalpi, T mutlak sıcaklık ve S sistemin entropisidir. Entalpi, sistemin ısı miktarının ölçüsüdür ve

$$H = E + PV \quad (3.2)$$

ile verilir. E sistemin iç enerjisi, P basınç, V hacimdir.

Faz dönüşümünde, kristal yapının değişimi hacimsel değişikliğe de neden olur. Bu durumda termodinamiğin birinci yasasına göre sabit bir P basıncına karşı hacmi V_1 ’den V_2 ’ye değiştirilecek olursa enerji E_1 ’den E_2 ’ye değişmiş olur, bu durumda da ΔE enerji değişimi,

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta Q - P(V_2 - V_1) \quad (3.3)$$

olur. Bu değişim esnasında sistemin ΔQ ısı enerjisi değişimi,

$$\Delta Q = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \quad (3.4)$$

bulunur. “Eş. 3.2” , “Eş. 3.4” e uygulanırsa,

$$\Delta Q = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (3.5)$$

bulunur.

Buradan sabit basınç altında hacim değişimine uğrayan kapalı bir sistemin ısı enerjisindeki değişiminin, ΔQ ’nun sistemin iki termodinamik durumu arasındaki entalpi farkına eşit olduğu sonucuna varılır (Gökhan, 2002).

Böylece, sabit basınçta entropi değişimi,

$$\Delta S = \Delta Q/T = \Delta H/T \quad (3.6)$$

şeklinde verilir (Serway ve Beichner, 2002). Prado ve arkadaşları entalpi değişimini,

$$\Delta S_{M \rightarrow A} = \Delta H_{M \rightarrow A} / T_0 \quad (3.7)$$

Formülü ile hesaplamışlardır. Burada M→A martensitten austenite faz geçişini, T_0 isedenge sıcaklığını temsil eder. T_0 denge sıcaklığının, dönüşüm sıcaklıklarına bağlı olarak hesaplanması için iki farklı yaklaşım geliştirilmiştir

Salzbrenner ve Cohen tarafından kabul edilen T_0 denge sıcaklığı,

$$T_0 = 0,5(M_s + A_s) \quad (3.8)$$

Şeklinde dir. Burada M_s martensit başlama sıcaklığı, A_s ise austenit başlama sıcaklığıdır (Salzbrenner ve Cohen, 1979).

Tong ve Wayman'a göre T_0 denge sıcaklığı,

$$T_0 = 0,5(M_s + A_f) \quad (3.9)$$

Şeklinde dir. Burada A_f austenit bitiş sıcaklığıdır (Llopis, Piqueras ve Bru, 1978).

3.1. Soğutma Hızının Dönüşüm Sıcaklıklarına Etkisi

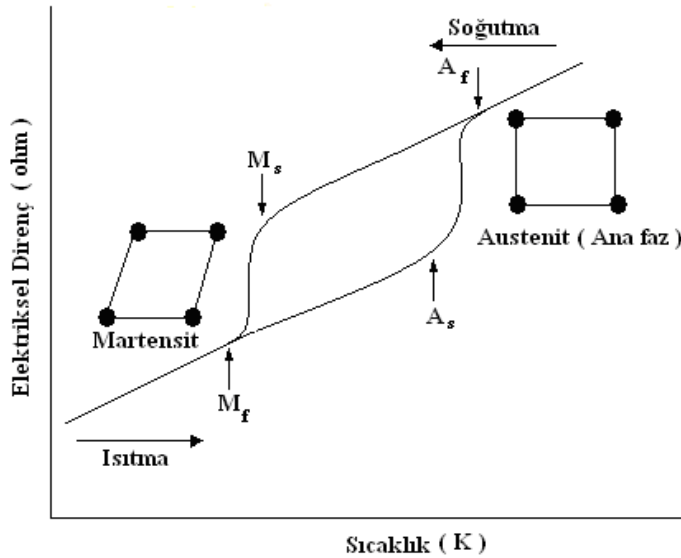
Yüksek sıcaklıktan yavaş soğutma ile elde edilen bir alaşımda düzen maksimum seviyede artar. Kusur konsantrasyonu ise minimum olur. Hızlı soğutma işleminde ise, işlem sırasında yeniden düzenlenme engellenir. Soğutma sıcaklığı bölgesinde atomların yeniden düzenlenmesi, yüksek boşluk konsantrasyonu ve hareketliliği ile olur (Romero, Somoza, Jurado, Planes, ve Mañosa, 1997). Alaşımları kademeli soğutmada atomların komşuluk düzeni gelişmiştir. Bu sebeple yüksek martensit dönüşüm sıcaklığı elde edilir.

Hızlı soğutulan alaşımların β fazında atomik düzensizlik meydana gelir. Kademeli olarak soğutulan alaşımların martensit plakaları, hızlı soğutulmuş alaşımlara göre daha düzenlidir

(Zárubová, Gemperle ve Novák, 1997). Kademeli soğutulan şekil hafızalı alaşımlar hızlı soğutulan alaşımlara göre daha yüksek şekil kazanma oranına sahiptir (Lu, Lai ve Lim, 1997).

3.2. Şekil Hafızalı Alaşımlarda Direncin Sıcaklıkla Değişimi

Şekil hafızalı alaşımların elektriksel direnç gibi özellikleri alaşımın kristal yapısına bağlıdır. Yani alaşımın içyapısı değiştikçe malzemenin ısı ve elektriksel iletkenliği değişir. Bu sebeple elektriksel direnç ölçümleri dönüşüm davranışlarının anlaşılması için kullanılan bir tekniktir (Gori, Carnevale, Doro Altan, Nicosia ve Pennestrì, 2006; Novák, Šittner, Dayananda, Braz-Fernandes ve Mahesh, 2008; Wu, Lin ve Lin, 2006). Bu ölçüm yöntemi de alaşımın ısıtılıp soğutulması sırasında elektriksel direncin ölçümüne dayanır. Şekil hafızalı alaşımlarda meydana gelen, Austenit→Martensit veya Martensit→Austenit dönüşüm sıcaklıklarında faz dönüşümüyle malzemenin elektriksel direnci değişir (Şekil 3.2) ve ölçümlerde elektriksel direnç bu dönüşüm sıcaklıklarında pikler gösterir. Ölçülen faz değişiklikleri ile elektriksel dirençteki değişimler her zaman tutarlı değildir. Alaşım dönüşüm sıcaklıkları arasında tekrarlı olarak ısıtılıp soğutulursa elektriksel direnç eğrilerinde büyük değişimler gözlenmektedir (Aygahoğlu, 2009).



Şekil 3.2. Şekil hafızalı alaşımların elektriksel direncinin sıcaklık ile değişimi (Kök, 2011)

3.3. Şekil Hafızalı Alaşımalar

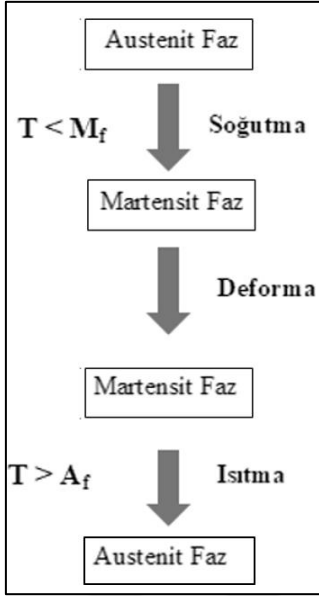
3.3.1. Tek yönlü şekil hafızalı alaşımlar

Tek yönlü şekil hafızalı alaşımlarda dönüşüm, alaşım martensit bitiş sıcaklığının altında deforme edilirse, uygulanan zor kaldırıldığında numune asıl şekline geri dönemez. Isıtma ile numuneye uygulanan zorluk kademeli olarak geri döner. Ancak bu tür alaşımlar deforme edildiğinde soğutulursa deformasyon öncesi şekline dönemez. Tek yönlü şekil hatırlama olayı aşağıdaki basamaklardan oluşur (Aydoğdu, 1995).

- $T < M_f$ 'de numuneyi deforme etmek.
- Numunenin yüksek sıcaklık şeklini kazanması için $T > A_f$ 'ye kadar ısıtmak.
- Tekrar $T < M_f$ 'ye kadar soğutmak.

Bu olay birçok alaşım sisteminde gözlenmiştir. Bu şekil hatırlama türünde numuneye uygulanan zorlama martensit dönüşümün biçim zorlanmasına bağlıdır. Bu limit, martensit tek kristalinde deformasyon etkisi kristalin terslenmesiyle ortaya çıkar. Pratikte bu seviye sadece β -faz tek kristalinde ulaşılır (Aydoğdu, 1995).

Tek yönlü şekil hafıza olayında austenit haldeki numunenin sıcaklığı düşürülerek martensit hale döndürüldüğünde şeklini değiştirmez. Numuneye martensit fazında bir deformasyon uygulanırsa şekli bozulur. Numune ısıtıldığında tekrar asıl haline dönerek austenit fazdaki orijinal şeklini geri kazanır. Bu durum Şekil 3.3' da gösterilmiştir.

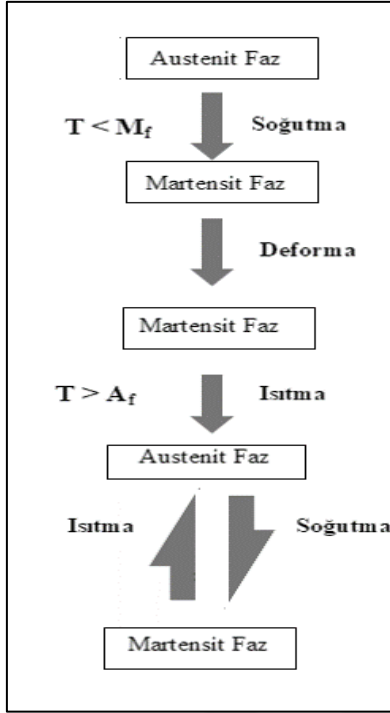


Şekil 3.3. Tek yönlü dönüşüm

Şekil hafızalı alaşımlarda gözlenen martensit dönüşümleri uygulanan zor ve sıcaklığa bağlı olarak çift yönlülük gösterirler. Bu alaşımlar iki yönlü davranış gösterince diğer alaşımlardan farklı davranış sergilerler (Delaey, Krishnan, Tas ve Warlimont, 1974).

3.3.2. Çift yönlü şekil hafızalı alaşımlar

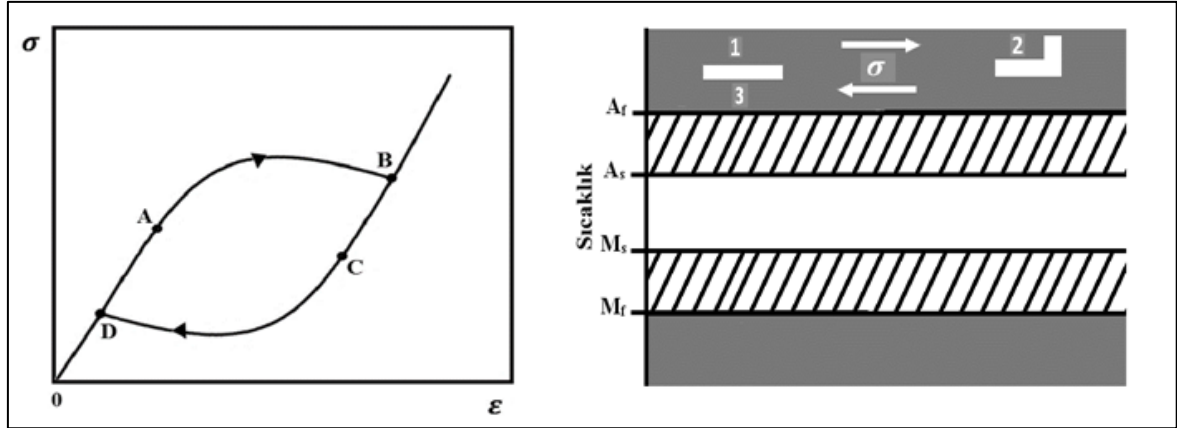
Çift yönlü şekil hafızalı alaşımlarda eğer uygulanan sıcaklık martensit fazın sıcaklığından küçük ise $T < M_f$ numuneye zor uygulandıktan sonra, uygulanan zor kaldırılır ve numune deforme edilmiş şeklini korur. Deforme edilmiş numuneye uygulanan sıcaklık austenit fazın sıcaklığından büyük ise $T > A_f$ 'ye yükseltince plastik deformasyon ortadan kalkar numune deforme edilmemiş haline geri döner. Bu numune orijinal şeklini aldıktan sonra numune tekrar $T < M_f$ sıcaklığına soğutulduğunda deforme edilmiş şeklini alır (Zengin, 2002).



Şekil 3.4. İki yönlü dönüşüm

Bu olayda, numunede küçük bir kuvvet ile oldukça büyük bir deformasyon meydana getirilebilir. Fakat numunenin üzerindeki kuvvet kaldırılırsa, malzeme orijinal şekline geri dönebilir (Baksan, 2006).

Şekil hatırlamalı alaşımlarda süper elastik olay A_f austenit sıcaklığının üstünde meydana gelir. A noktasında belli bir değere kadar elastik şekilde davranır. B noktasının sonuna kadar martensit dönüşümü gerçekleşir, numunenin faz yapısında (austenit - martensit) meydana gelir. B noktasında numunenin kristal yapısında deforme olmuş bu yapı martensittir. Yük numunenin üzerinden kaldırıldığı durumda numune elastik dönüşüm gösterir (B→C). C'den D'ye ters martensit dönüşüm (martensit - austenit) meydana gelir. Yüklenmeme durumunda numune elastik dönüşüm gösterir. D noktasının üstünde numune elastik boşalma gösterir. Yükleme-yüklenmeme durumu bittiği zaman şekil hatırlamalı alaşım artan zorlanmaya sahip olmaz (Machado ve Savi, 2003).



Şekil 3.5. Süper elastiklik. A_s , A_f , M_s ve M_f sıcaklıklarında zor-zorlanma eğrisi (Kök, 2011)

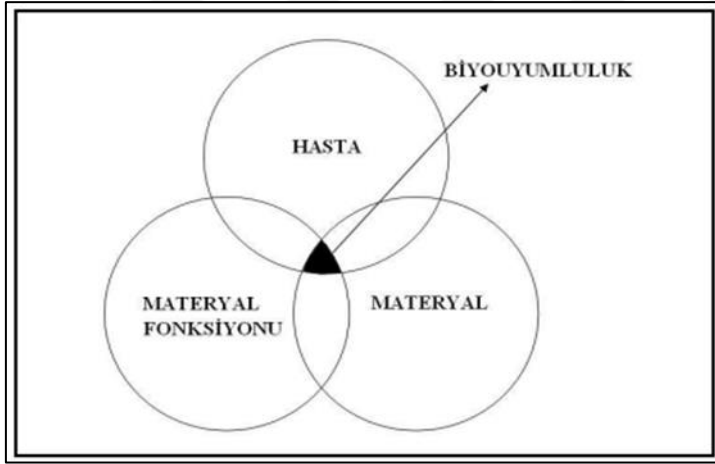
4. BİYOYUMLULUK VE ANTİMİKROBİYAL

Biyoyumluluk, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal, biyolojik uyumu ve vücudun mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur. Biyoyumluluk, malzemenin vücuda uygun cevap verebilme özelliğidir. Biyomalzeme ise; biyoyumluluğa sahip malzeme olarak tanımlanmaktadır. Biyoyumluluk, bir biyomalzemenin dayanımının yanında en önemli özelliğidir. Biyoyumlu bir malzeme, etrafını çevreleyen dokular üzerinde iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb. olumsuz etki yapmayan malzemedir. Vücudun bu malzemelere karşı verdiği tepkiler son derece farklıdır. Metalik biyomalzemeler, dokulara göre pH değeri 1 ila 9 arasında değişen vücut akışkanları ile sürekli olarak veya zaman zaman temas halinde olan malzemelerdir. Biyomalzemelerden, iyi mekanik özellikler, biyoyumluluk (vücut ile uyuşabilirlik), korozyona dayanım, üstün sürtünme ve aşınma dayanımı göstermesi arzu edilmektedir. Ayrıca, alerjik reaksiyonlara neden olmamaları, zehirli ürünler salgılamamaları, kolay şekillendirilebilir olmaları ve sterilizasyon işlemlerinde özelliklerini bozmamaları da büyük önem arz etmektedir. Biyo malzemelerin, üstün mekanik özelliklere ve biyoyumluluğa sahip olmaları gerektiğinden, kullanım yerlerine göre uygun özellikleri taşıması açısından seçimleri büyük önem taşımaktadır (Güven, 2010).

İnsan vücudundaki çeşitli iyonlar, metalik malzemeler için koroziv bir ortamdır. İnsan vücudu protein içeren oksijenli tuzlu çözeltiler içerdiğinden, bu malzemelerden uzun süreli korozyon dayanımı göstermesi arzu edilir. Biyomalzemelerin, biyoyumluluk göstermeleri gerektiğinden, implantların ve protezlerin imalatında kullanılacak malzemeler bu bakımdan önem arz etmektedir. Uygun seçilmeyen bir metalik malzeme vücutta korozyon sonucu çözünmekte ve doku içerisine girerek zarar vermektedir. Son yıllarda, biyomalzeme/doku etkileşimleri üzerine önemli çalışmalar yapılmıştır. Vücudun doğal dokularının yeniden yapılanmasını sağlayacak ve vücut sıvıları ile uyumlu biyomalzemeler geliştirilmektedir (Güven ve Çetin, 2007).

Biyolojik uyumluluk, vücudun biyomalzemeyi kabul edebilirliğidir. Bu yüzden hem biyomalzeme, hem biyomalzemenin takıldığı vücut ortamı incelenmelidir. Seramikler, metaller, polimerler ve kompozit biyomalzemeler biyomalzeme olarak kullanılabilen ve insan sağlığına uyum sağlamaktadırlar. Biyomalzemelerin istenilen mekanik özelliklerinin yanı sıra, bu malzemelerin biyoyumluluğu vücut uzuvları ve organlarının

tedavisinde ve değiştirilmesinde oldukça önemlidir. Yeni biyomalzemeler piyasaya çıkmadan önce vücut içerisinde istenilmeyen bir etkiye neden olup olmadıkları detaylı biyolojik testlere tabi tutulmaktadır. İlk olarak vücut dışında daha sonra da vücut içerisindeki testleri yapılmakta bunu takiben klinik denemelerle malzemenin biyolojik güvenilirliği ve performansı tespit edilmektedir. Biyomalzeme çevresinden alınan doku örneklerinin morfolojik incelemesi, biyomalzemenin biyolojik uyumluluğu hakkında fikir verebilir. Ortopedi ve travmatolojide kullanılan biyomalzemeler birçok testten geçtikten ve biyoyumluluğu onaylandıktan sonra kullanım alanına girmektedirler. Tüm bu testlere rağmen biyomalzemelerin alerjik, immün, nonimmün, mutajenik, kanserojenik ve inflamatuvar etkileri olabilir. Bu yüzden, kullanılacak biyomalzemenin test sonuçları çok önemlidir (Gür ve Taşkın, 2004).



Şekil 4.1. Biyoyumluluk ve ilgili faktörler (Wataha, 2001)

4.1. Biyomateryallerin Sınıflandırılması

- Polimerler
- Metaller
- Seramikler
- Doğal Maddeler

Doku veya kan ile temas eden herhangi bir malzeme, bazı tepkimelere sebep olacağından sağlık açısından potansiyel bir risk oluşturabileceğinden, sistemin avantaj ve dezavantajları uygulanmadan önce çok iyi hesaplanmalıdır.

Metallerin stabilitesi yüksektir ve sterilizasyonu kolaydır, ancak biyolojik ortamda paslanabilmektedirler. Seramiklerin, doğal maddelerin ve kompozitlerin biyouyumluluğu çok yüksektir, fakat işlenmeleri ve şekillendirilmeleri zordur. Kollajen gibi doğal materyaller, deri, kalp kapakçığı, arteriyel duvar gibi uygulamalarda deneysel olarak sınırlı da olsa güvenle kullanılmaktadır. Malzemelerin biyouyumlu olarak kullanılmaları durumunda sahip oldukları avantaj ve dezavantajlar Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1. İmplantasyon amacıyla kullanılan 4 grup sentetik materyalin uygulanış, avantaj ve dezavantajları (Zümrüt, 2009).

Materyaller	Avantajları	Dezavantajları	Örnekler
POLİMERLER <ul style="list-style-type: none"> • Silastic kauçuğu • Teflon • Dacron • Naylon 	Esnetirler, fabrikasyonları kolaydır, düşük dansitelidirler.	Mekanik güçleri düşüktür ve zamanla parçalanırlar	Cerrahi iplikler, arterven damarları, tendonlar, burun, kulak elmacık kemiği
METALLER <ul style="list-style-type: none"> • Titanyum Alaşımları 	Gerilme dirençleri yüksektir kullanımda dayanıklıdırlar	Biyouyumlulukları düşüktür, dansiteleri yüksektir ve canlı ortamda korozyona uğramaktadırlar	Ortopedik birleştiriciler (tabaka, çivi vb.), diş implantları
SERAMİKLER <ul style="list-style-type: none"> • Alüminyum Oksitler • Kalsiyum Aluminatlar • Titanyum Oksitler • Karbonlar 	İnerttirler, biyouyumlulukları iyidir, korozyona ve fazla sıkıştırmaya dayanıklıdırlar	Mekanik güvenleri düşük tür, esneme özellikleri olmadığından ve yüksek dansiteli olduklarından fabrikasyon zorlukları vardır.	Kalça protezleri, dişler, derialtı sistemleri
KOMPOZİTLER <ul style="list-style-type: none"> • Seramik kaplı metal • Karbon kaplı metal 	Biyouyumlulukları iyidir, inerttirler, korozyona dayanıklı ve gerilme dirençleri yüksektir	Materyal fabrikasyonu zordur	Kalp kapakçıkları, diz kapağı implantları

4.2. Biyomedikal Yeni ŞHA'lar İçin Tasarım Konuları ve Uygulamaları

Yeni alaşımların özelliklerini geliştirmek için, elde bulunan alaşımların nerede eksik olduğunu ve biyomedikal rolleri tespit edilir. Alaşımları sağlıklı bir şekilde kullanmak için alaşımların biyo özellikleri geliştirilir. Bu özelliklerin en önemlisi biyolojik uyumluluktur ardından fiziksel özellikleri gelir. Ayrıca, alaşımların şekil hafıza özelliği sergileyip sergilemedikleri, biyomedikal uygulamalarında oldukça önemlidir.

4.2.1. Biyolojik değerlendirmeler

Biyolojik ortamdaki etkileşimler son derece karmaşıktır ve bu nedenle biyoyumluluk gibi özelliklerin tespit edilmesi zordur. Bir malzemenin ya da alaşımın biyoyumluluğuna bağlı olarak özelliği, vücudun içinde kullanıldığında değişebilir. Alaşımları veya elementleri sağlıklı bir şekilde kullanmak için, elementin veya alaşımın biyolojik sürece olumlu veya olumsuz etkileri bilinmelidir. Alaşımın veya elementin kanserojen (kansere neden olan), mutajenik (mutasyona neden olan), genotoksik (DNA'ya zarar veren) veya sitotoksik (hücreye toksik şekilde etki edip hücreyi öldüren) olup olmadığı; alerjik bir tepki verip vermediği; malzemelerin veya alaşımaların buldukları biyolojik ortamın aşındırıcılığına dayanıp dayanamayacağı araştırılmalıdır. Bu soruların en doğru şekilde cevaplanabilmesi için elde edilen alaşımın içeriğindeki elementlerin biyoyumluluğunun belirlenmesi yapılan çalışmalara önemli katkılar sağlayacaktır.

4.2.2. 3d geçiş metallerinin biyolojik etkisi

Bu metallerin çoğu insan implantasyonu için onaylanmış ve biyomedikal alaşımalarında kullanılabilir elementlerdir. Manganez (Mn) elementi 3d geçiş metalleri grubunda yer alan bir elementtir. Farklı deneylerin sonuçlarına dayanarak, manganez elementinin biyoyumluluk açısından olumlu sonuçlar gösterdiği bilinmektedir. Biyolojik açıdan bazı olumsuz etkiler sergilediği düşünülmesine rağmen kanserojen olarak sınıflandırılmamıştır. Öte yandan çok açık bir şekilde sitotoksiktir ve korozyona oldukça yatkındır (Kazantzis, 1981). Buna ek olarak, Mn elementinin genotoksikite etkisi için kanıt yoktur (Lima ve diğerleri, 2011). Başka bir 3d geçiş metali olan Co, literatüre göre genotoksikite ve mutajenite etkisi ile kanserojen ve yüksek sitotoksik olarak kabul edilmektedir (Beyersmann ve Hartwig, 2008; Hallab ve diğerleri, 2002; Wataha, Hanks ve Sun, 1994; Akiko Yamamoto, Kohyama ve Hanawa, 2002). Bu özelliklerine rağmen implant materyallerinde ve biyomedikal malzemelerinde kullanılmaktadır.

Nikel elementi (Ni)

Nikel elementinin (Ni) biyoyumluluk açısından son derece zayıf olduğu bilinmektedir. Nikel elementi tek başına *in vivo* veya *in vitro* deneylerinde hemen hemen olumsuz etkiler göstermektedir. Biyolojik sıvılar yoluyla korozyona yatkınlığı, yüksek nispi sitotoksikiteyi

ve partiküler formda hemolitik davranışı içerir (Geurtsen, 2002; Yamamoto, Honma ve Sumita, 1998). Buna ek olarak, genotoksitesisi, karsinojenitesisi ve potansiyel mutajenitesisi ile yüksek miktarda bulunmaktadır. Nikel elementi sitotoksitesisi ve korozyon özelliğine sahip olduğu için biyomedikal uygulamalarında tek başına çok yaygın kullanılan bir element değildir (Assad, Lemieux, Rivard ve Yahia, 1999; Beyersmann ve Hartwig, 2008; Hartwig, 1998; Rae, 1978). Biyouyumluluk açısından göstermiş olduğu bu olumsuzluklara rağmen TiO_2 tabakasının oluşturulmasıyla veya başka elementler ile oluşturduğu alaşımlar sayesinde biyo malzemelerde kullanılabilir. Bununla birlikte, daha çok mutajenite, genotoksitesite ve karsinojenitesite raporları söz konusudur. Sitotoksitesite konsantrasyona bağlı bir fenomen iken, kanserojenlik stokastiktir ve tek bir kanserli hücre bile sonuçta ölümcül bir tümöre yol açabilir. Bu göz önüne alındığında, herhangi bir yeni alaşımın kanserojenlik sergileyen elementler içermemesi gerektiği ve ideal olarak ayrıca kanserojen olmayan ve mutajenik olmaması gerektiği açıktır çünkü bunlar kanserojenliğe yol açabilir. Korozyona karşı yüksek direnç ve düşük seviyede sitotoksitesite de arzu edilir (Yamamoto ve diğerleri, 2002).

Bor elementi (B)

Bor (B), toprakta, suda, kayalarda ve havada bileşikler halinde bulunan bir elementtir. Bor atom numarası 5, ağırlığı 10,81 g , yoğunluğu $2,84g/cm^3$, erime noktası $2300\text{ }^\circ C$ olan bir elementtir. Yarı iletken özelliğine sahip, periyodik tabloda üçüncü grubun başında bulunan bir elementtir. Bor elementi insan ve hayvanlar için vazgeçilmez bir unsur olmakla birlikte, vücuda fazla miktarda alındığında yan etkilere sebep olmaktadır (Kabu, Uyarlar, Zarczynska, Milewska ve Sobiech, 2015). Tabiatta yaklaşık 250 çeşit bor minerali vardır. Bor doğada serbest olarak bulunmaz, diğer elementlerin oksitleriyle birlikte B_2O_3 halinde bulunur. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok değişik bor-oksijen bileşiği bulunmaktadır. Metal-bor oksijen bileşiklerine genel olarak borat denilir. Bor mineralleri genellikle Mg, Na, Ca gibi metallerle bileşik halinde bulunurlar. Metalurji sanayisinde borun erime sıcaklığını düşürme, çeliği sertleştirme ve fırın tuğlalarının aşınmasını azaltma özelliklerinden faydalanılmaktadır. Bor, kaplama sanayinde kullanılan elektrolitlerin üretilmesinde ve lehimleme işlemlerinde de kullanılmaktadır (Yakıncı ve Kök, 2016).

Bor elementinin sitotoksisi ve toksisitesi özellikleri ilk olarak 1800-1900 yıllarında fark edildi. 2000 yılından sonra, sağlık alanında çalışmaların yapıldığı bildirilmektedir. Bor elementinden elde edilen ürünler özellikle antibakteriyel ve nanoteknolojik uygulamalarda kullanılırlar. Aynı zamanda bitkiler için gerekli olan mikro besin maddesinden biridir. Bor bileşikleri, biyo uyumluluk özelliğinden dolayı antibiyotik, sterilizasyon işlemleri ve antibakteriyel kremlerde kullanılmaktadır. Hücre zarında bulunan cis-hidroksil gruplarına bağlanarak insan ve hayvanlar üzerinde biyolojik etkiler gösterir (Bolaños, Lukaszewski, Bonilla ve Blevins, 2004; Kabu et al., 2015). Bor elementinin birçok bakteri ve mantarlara karşı antibakteriyel etkileri olmasına rağmen, bazı mikroorganizmalar da gösterdiği etkisinin belirsizliği devam etmektedir. B elementinin miktarı vücutta yüksek dozda bulunduğu protein sentezine ve mikroorganizma bozulmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Aynı zaman da “serin-proteaz”, “p-laktamaz” ve “amino-asil trna sentetaz” etkilediği ifade edildi.

Bor, bitki ve insanlar için esansiyel bir mikro elementtir. Bitkiler tarafından topraktan alınmakta ve gıda zinciri ile insanlara geçip geniş alanlara yayılmaktadır. Sebze ve meyve türleri dahil bitkiler elementi toprak ve sudan alırlar ve o yolla da hayvan ve insanlara geçer. Bor ve bor bileşikleri kayalar, denizler ve yeraltı-üstü suları bor içermektedirler.

Yukarıda belirtilen kullanım alanları dışında bor; tıpta, antibakteriyel ve dezenfektan olarak, diş macunlarında, parfümlerde, şampuan ve lens solüsyonlarında da kullanılmaktadır.

4.2.3. 5d geçiş metallerinin biyolojik etkisi

Bu metal grubu çoğunlukla biyoyumlu olmamakla beraber bu grupta bulunan bazı elementler biyoyumluluk gösterirler. Antimon (Sb) elementi 5d geçiş metalleri grubundan biridir. Atom numarası 51, atom ağırlığı 121,76 olan katı bir yarı metaldir. Antimon oda sıcaklığında kuru veya nemli havadan etkilenmez fakat uzun süre nemli ortamda kaldığında parlaklığını yitirir. Korozyona karşı yüksek dirence sahiptir. Sıcak derişik sülfat asidinden etkilenir ve soğuk seyreltik asitlerden etkilenmez (Biesiekierski, Wang, Gepreel ve Wen, 2012). Antimon alaşımları ve bileşikleri birçok sektörde kullanılır. Bunlar, biyomedikal uygulamaları, tıp ve endüstriyel alanlarıdır. Antimon elementi antibakteriyel özelliğe sahiptir ve tıp uygulamalarında eskiden beri kusma önleyici ve balgam sökücü

olarak kullanılmıştır. Antimon sindirim sisteminden zayıf emildiğinden sindirim sisteminde mukozada iritasyon yapmaktadır. Bu nedenle genellikle damar yolu ile hastaya verilmektedir. Günümüzde leişmanyazisi tedavisinde beşli antimon bileşikleri kullanılmaktadır. Antimon potasyum tartırat yada dimerkaptosüksinat olara kasa enjeksiyon şeklinde paraziter bir enfeksiyon olan schistosomiasisin tedavisinde de kullanılmıştır. Üçlü antimon hücrelerde süksinik oksidaz ve pürivat oksidaz gibi enzimleri inhibe etmektedir. Antimon bileşikleri deride ter bezlerinin deriye açılan kanallarından deriye ulaşarak iritasyon yapmaktadır. Bu durum sıklıkla aşırı terleme ve antimon ile uzun süreli deri teması ile ortaya çıkmaktadır. Deri üzerinde iritasyon alanlarında antimon lekeleri gelişmekte ve deride alerjik reaksiyon ve egzamaya sebep olmaktadır (Biesiekierski ve diğerleri, 2012).

4.3. Biyouyumluluk Testleri

4.3.1. Antibakteriyal testler

Aktivite mikroorganizmalar çevre dengesi için önemli canlılar olmakla birlikte canlı sistemleri olumsuz etkileyen patojen türleri de bulunmaktadır. Bu etkileri ölümcül hastalıklara neden olabilmektedir. Fırsatçı patojen türleri normal şartlar altında canlılar üzerinde hastalık yapıcı etkisi bulunmasa da, canlı sistem üzerinde sayıca artışı olduğunda ya da canlının bağışıklık sisteminde zayıflık olduğu durumlarda patojenik etki gösterebilmektedirler (Demirci, Ustaoglu, Yilmazer, Sahin ve Bac, 2014). Spesifik antibakteriyal kullanımı ile patojen mikroorganizmaların neden olduğu enfeksiyonlar azaltılmakta, onlarla savaşılması ve yok edilmesi sağlanmaktadır. Geliştirilen biyoimplant malzemeler bakteriler tarafından enfekte edilebilir. Bu durum biyoimplant malzemenin bozulması ya da vücut tarafından kabul edilmemesine yol açabilir. Enfeksiyona engel olmak için günümüzde yaygın olarak antibiyotikler kullanılmaktadır fakat uzun süre kullanılan antibiyotikler karşısında bakterilerin direnç kazandığı ve bu yöntemin kesin olmadığı gerçeği ortadadır (Yılmaz, 2010). Bu amaçla yeni antibiyotikler ve etkin antibakteriyal biyomalzemeler üretimi yapılması ihtiyaçtır.

Biyoteknoloji, biyomühendislik ve malzeme bilimi gibi alanlardaki son çalışmaların merkez odağı malzemelerin antibakteriyel özellik taşımasına yönelik olmuştur. Bu talep

doğrultusunda canlı vücudunda ya da dışında canlının temas halinde olacağı materyaller için aranan en önemli özelliklerden birisi de antibakteriyel aktiviteye sahip olmasıdır.

4.3.2. Hücre kültürü testleri

Hücre kültürleri, canlı dokuların vücut dışında yaşatılmasını, sürekli üretimini ve gelişimini ifade etmektedir. Canlı yapılardan elde edilen dokular, vücut ısısında kültüre edilmekte ve vücudun özgün fizyolojik durumunu taklit eden besleyici sıvılarda beslenerek çoğaltılmaktadırlar. Besleyici sıvılar hayvan embriyo ekstraktlarını, plazma-serum aminoasit ve minerallerini, şeker ve tuzları, vitamin ve antibiyotikleri içermektedir (Ergün, 1998).

Hücrelerin canlı ortamı dışında ama o ortamdaymış gibi yaşayabilmesi için, doğal yaşam şartlarının sağlanması gerekir. Bu şartlar her canlı tipi için değişkenlik gösterebilir. Kültürde ayrıca hücrelerin besinlerini karşılayacak bir ortam olmalıdır. Bunun dışında oksijen ve gerekli ise karbondioksit de sağlanabilmelidir. Hücre kültür ortamı besinlerin yanı sıra hücrenin büyümesi için gerekli büyüme faktörlerini de içermelidir (Durkaya, 2013). Bu nedenle uygun hücre kültürü ortamına bırakılacak olan alışımlar üzerinde canlı hücrelere ait dokular kültüre edilecektir. Farklı dokulardan üretimi sağlanabilen hücre kültürleri genel olarak:

- Primer hücre kültürleri
- Devamlı hücre kültürleri
- Diploid hücre kültürleri

Şeklinde sınıflandırılabilirler.

Hücrelerin canlı ortamı dışında ama o ortamdaymış gibi yaşayabilmesi için, normal yaşam şartlarının sağlanması gerekir. Bu şartlar her canlı tipi için değişkenlik gösterebilir. Örneğin, böcek hücreleri 28 °C' de yaşarken, memeli hücreleri 37 °C'de yaşamaktadır. Kültürde ayrıca hücrelerin besinlerini karşılayacak bir ortam olmalıdır. Bunun dışında *oksijen ve gerekli ise karbondioksit* (memelide %5 karbondioksit gerekli) de sağlanabilmelidir. Hücre kültür ortamı besinlerin yanı sıra hücrenin büyümesi için gerekli büyüme faktörlerini de içermelidir. O halde kültür ortamında;

- Besinler (amino asitler, glikoz, vitaminler, tuzlar)
- Fetal Bovine Serum
- Oksijen-karbondioksit olmalıdır
- Ortam sıcaklığı ve pH'ı çalışılan hücrelerin ihtiyacına uygun olmalıdır.

Bunların yanında,

- Penisilin, streptomisin antibiyotikleri
- Fenol kırmızısı olabilmektedir.

Hücre kültürünün avantajları ve dezavantajları

Hücre kültürünün avantajları aşağıdaki gibidir,

- Canlı hücrelerin fizikokimyasal şartları ve fizyolojik çevre şartları araştırmacılar tarafından kolayca kontrol edilebilir ve daha güvenilir yapabilir.
- Canlıların bir bütün olarak incelenmesi zor olduğundan ve yeni ilaç vs denenmesi için direk canlıları kullanılmadığından, hücre kültür yöntemi ile hücrelerinin bütün organizma hakkında fikir verir.
- Deneyler direk insan ve hayvan üzerine kullanılmadığı için etik kurul iznini almaya gerek yoktur. Böylece hücre kültürü ile çalışma daha hızlıdır.
- Hücre kültürü ile çalışma yapmak daha ekonomik olarak avantaj sağlar.
- Devam eden hücre kültüründe, aynı tip olan hücreler bir sonra ki aşamalarda da birbirlerinin aynısı olduklarından homojenlik sağlarlar. Böylece deneysel araştırmalarda önemli risk oluşturabilen parametre değişikliğine sebep olmazlar.

Hücre kültürünün dezavantajları ise,

- Kontaminasyona hassasiyet.
- Donanımlı personel gerekliliği.
- Ürün anlamında fazla hücreye sayısına ihtiyaç olabilir.

4.3.3. Sitotoksisite analizleri

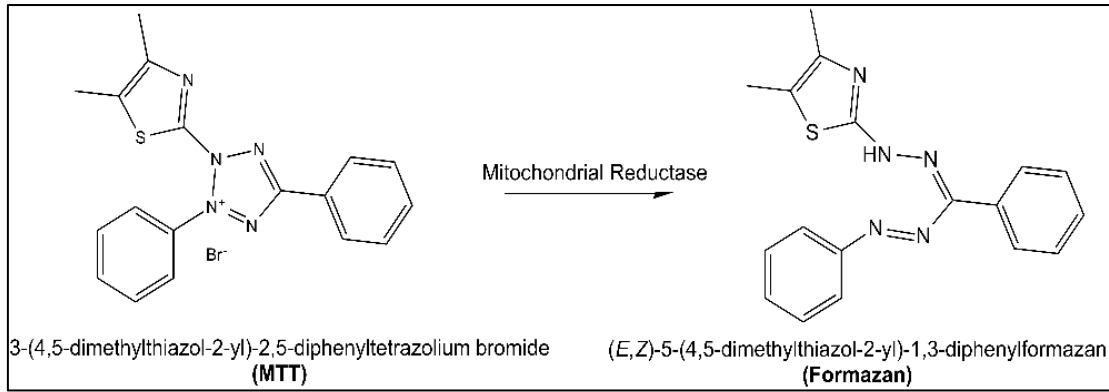
Doku iskelesinin toksik etkisinin olup olmadığı sitotoksisite analizleri gerçekleştirilerek değerlendirilmektedir. Bu amaçla yapılan çoğu sitotoksisite testi organik boyaların optik aktivitesini ölçen kalorimetrik testlerdir. Örneğin; 3-[4,5-dimethylthylthiazol-2-yl]-diphenyltetrazolium bromür (MTT), 2,3-bis [2-metoksil-4-nitro-5-sülfofenil]-2Htetrazolium-5-karboksanilid (XTT) ve 4-[3-(4-iyodofenil)-2-(4-nitrofenil)-2H-5-tetrazolio]-1,3-benzen disülfofat (WST) gibi tetrazolyum testleri formazan tuzlarının enzimatik oluşumu temeline dayanır. Hücrel dehidrojenaz tetrazolyum tuzlarının formazan tuzlarına çevrilmesini katalizler ve oluşan renk değişimi spektrofotometrik olarak ölçülür (Dusinska, Rundén-Pran, Carreira ve Saunders, 2012). Biyomedikal malzemeler için sıklıkla kullanılan in vitro sitotoksisite testleri kalitatif (numunedeki bileşenlerin niteliklerinin belirlenmesi için yapılan analizdir) ve kantitatif (numunedeki bileşenlerin miktarlarını belirlenmesi için yapılan analiz) analizler olarak gerçekleştirilebilmektedir. ISO10993-5 kapsamında 3 adet kalitatif analiz (L929 Elüsyon testi, Direkt temas testi ve indirekt temas testi) 3 adet kantitatif analiz (Neutral Red Uptake (NRU) test, V79 koloni oluşumu testi ve MTT ve ilgili testler) bulunmaktadır (Wolf, Coleman ve Lewerenz, 2013).

Çizelge 4.2. Sitotoksisite değerlendirmesinde kullanılan bazı boyalar ve kriterler (Putnam, Bombick ve Doolittle, 2002)

<i>Değerlendirme</i>	<i>Ölçüm kriteri</i>	<i>Toksosite tipi değerlendirmesi</i>
<i>Nötral red</i>	Aktif endositoz; canlı lizozom hücrelerinde emilen boya ölçülür.	Hücre sayısı ve canlılığı değerlendirilir.
<i>Metil tetrazolyum (MTT)</i>	Mitokondrial dehidrojenaz aktivitesi ile canlı hücre aktivitesi ölçülür	Hücre sayısı ve canlılığı değerlendirilir.
<i>XTT</i>	Mitokondrial dehidrojenaz aracılığıyla canlı hücre aktivitesi ölçülür.	Hücre sayısı ve canlılığı değerlendirilir.
<i>Resazurin</i>	Canlı hücrelerin metabolik aktivitesi ölçülür.	Hücre sayısı ve canlılığı değerlendirilir.
<i>Kenasid mavisi</i>	Boya emilimi ölçülerek total hücrel protein miktarı belirlenir.	Hücrelerin emdiği boya miktarındaki değişime göre toplam hücre sayısı değerlendirilir.
<i>Asit fosfataz</i>	Hücre-zar asit fosfataz aktivitesiyle hücre kütlesi ölçülür.	Direkt hücre hasarı değerlendirilir.
<i>Sulforhodamine B</i>	Proteine bağlanan boya miktarı ölçülür.	Hücrel protein ölçülerek total hücre sayısı değerlendirilir.
<i>Laktat Dehidrojenaz Testi (LDH)</i>	Hücre membran bütünlüğü ölçülür.	Hücre plazma zarı hasarı değerlendirilir

Metil tetrazolyum (MTT) yöntemi

Test maddelerinin sitotoksitesinin belirlenmesinde MTT testi uygulanmıştır. Genellikle hücre canlılığını ölçmek için kullanılan bir tarama yöntemi olan MTT deneyi, yaklaşık 30 yıl önce ilk kez Mosmann tarafından tanımlanmıştır (Mosmann, 1983). Direk ve hızlı bir şekilde başlıca mitokondrilerde bulunan dehidrogenazların (süksinat dehidrogenaz) aktivitesini ölçer. Sarı renkli suda çözünebilen tetrazolium tuzunun (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT)) mor renkli çözünmeyen formazon tuzuna dönüşümüne dayalı, hızlı ve hassas kalorimetrik bir testtir. Tetrazoliumun formazona dönüşüm ürünleri NADP ve NADPH'nin indirgenmesi ile oluşur. NADH dehidrogenazlar primer olarak solunum siklusunun enerji üretim reaksiyonunda (glikoliz, TCA siklusu ve oksidatif fosforilasyon) görev alırlar. NADPH dehidrogenaz ise primer olarak biyosentezdeki indirgeyici reaksiyonda görev alır. MTT yönteminde canlı hücrelerin mitokondrial dehidrogenazı tetrazolium halkasını böler ve MTT sitotoksite yöntemi hücrenin, tetrazolium tuzunu formazon ürününe çevirebilme yeteneğini ölçer. Hücrenin canlılığı (metabolik aktivitesi) kaybolduğu zaman mitokondrial fonksiyon azalır ve sonuç olarak tetrazolium tuzunun formazon ürününe çevirebilme yeteneği azalır. Formazon miktarı birçok hücre hattında hücre sayısı ile orantılı olarak oluşur. Bu nedenle MTT testi hücre canlılığının ve çoğalmasının ölçülmesinde kullanılır (Huang, Tai, Hu ve Chang, 2001; Issa, Watts, Brunton, Waters ve Duxbury, 2004; Lönnroth ve Dahl, 2003; Sjögren, Sletten ve Dahl, 2000).



Şekil 4.2. MTT deneyi sırasında gerçekleşen reaksiyon (Sjögren ve diğerleri, 2000)

Bu yöntemde MTT formazana indirgenir, bu esnada oluşan renk kalorimetrik olarak ölçülecektir. Oluşan formazan miktarı canlı hücre sayısını verecektir.

Laktat dehidrogenaz testi (LDH) yöntemi

Kullanılan yüzeylerin MKH canlılığı üzerindeki etkilerinin belirlenmesinde ikinci bir analiz olarak LDH testi uygundur. Laktat Dehidrogenaz Testi (LDH testi) bir protein deneyidir (Fotakis ve Timbrell, 2006). Kültür hücrelerinde LDH enzimi iki yolla ölçülebilir; birinci yolda hücreler tarafından kullanılan medyumdeki laktat dehidrogenaz ölçümü yapılabilir, ikinci bir yol ise kültür hücrelerinin liziz edilerek hücre içerisindeki laktat dehidrogenaz enziminin ölçülmesidir. Güvenilirliği, hızı ve basit olması bu testin özellikleridir. Hücre içi LDH kaybı ilerleyen aşamalarda hücre membranında meydana gelen hasara bağlı olarak hücre ölümünün bir belirteçidir. Laktat dehidrogenaz, laktik asiti NAD varlığından pruvik asite dönüştüren enzimdir. Laktik asit hücre bütünlüğünün bozulması ile ortaya çıkar. Yani kültüre edilmiş hücrelerin ölümü ile hücre membran bütünlüğü bozulur ve sitoplazma içeriği dışarı çıkar.

Hücre canlılığı ölçmek için kullanılan kalorimetrik bir sitotoksosite değerlendirme testi olan LDH yöntemi, hücrelerden salınan sitoplazmik bir enzim (LDH) aktivitesinin ölçülmesi esasına dayanır. Güvenilir olması, hızlı ve basit değerlendirme yapılması, bu test yönteminin özelliklerindedir (Fotakis ve Timbrell, 2006). Membran hasara uğradığı zaman hücrelerden LDH salınır. Nekrotik hücrelerde membranın zarar görmesi nedeniyle hücreden LDH kaçıışı olur. Bu nedenle LDH salınım testleri, hücre lizisini başlatan hücresel membran bütünlük kaybını ölçmek için yıllardan beri kullanılmaktadır.

In vitro sitotoksosite testlerinin avantajları ve dezavantajları

In vitro sitotoksosite testlerinin avantajları aşağıdaki gibi,

- Hücre metabolizmasında spesifik bir fonksiyonun değerlendirilmesi,
- Kısa zamanda ve ekonomik olarak çok sayıda numune değerlendirilebilmesi,
- Kantitatif ve karşılaştırılabilir sonuçlara ulaşılabilmesi,
- Test yöntemlerinin standardize edilebilmesi,
- Hassasiyetlerinden dolayı, toksik materyalin hayvan deneylerine geçmeden emilim edilmesine imkân tanınmaları,
- Hayvan ve kullanım testlerine göre daha geniş kullanım alanına sahip olmalarıdır.

In Vitro Sitotoksisite Testlerin Dezavantajları ise,

- Her test için bir tür hücre kullanılması,
- Kültür hücrelerinin konak hücrelerinden farklı olması,
- In vitro ortamın organizmada bulunan immün sistem, inflamatuvar sistem ve dolaşım sistemi gibi karmaşık koordinasyon mekanizmalarına sahip olamaması dolayısı ile in vitro test sonuçlarının in vivo şartlarla uyumluluğunu tartışmalı hale getirmektedir.





5. MATERYAL VE METOT

5.1. Alaşım Oranlarının Belirlenmesi

Bu çalışmada, periyodik element tablosunda geçiş metalleri ve yarı metaller grubunda bulunan farklı elementler kullanılarak öncelikle Ni esaslı dördü ve beşli alaşımlar (Ni-X-Y-Z alaşımı, X,Y,Z: Mn, Al, Sn, Sb, In, Co, Ni, gibi) elde ettik. Bu alaşımlara bor katılarak dönüşüm sıcaklıkları kontrol edildi. Bu alaşımlar elde edilirken farklı atomikçe yüzdeye sahip Ni-X-Y-Z alaşımlarının (X, Y, Z: Mn, Sn, Sb, Co, In, B,) atomikçe ve ağırlıkça yüzdeleri, şekil hafıza özelliği sergileyebilmesi için e/a değeri elektron konsantrasyonları Eşitlik 1.1. ile hesaplandı. Alaşımları yüzde olarak atomikçe (%at) ve ağırlıkça (%wt) Ni, Mn, Co, Sb ve B içerikleri Çizelge 5.1' de verilmiştir.

$$e/a = \frac{\%at + \%at + \%at + \%at}{100} \quad (5.1)$$

Çizelge 5.1. Alaşımın döküm öncesi hazırlanan atomikçe ve ağırlıkça elementlerinin oranları

Kod	Alaşımlar	Atomik yüzde					Ağırlık yüzde					e/a
		Ni	Mn	Co	Sb	B	Ni	Mn	Co	Sb	B	
B0	Ni ₄₅ Mn ₄₀ Co ₅ Sb ₁₀ B ₀	45	40	5	10	0	41,58	34,60	4,64	19,17	0	8,25
B2	Ni ₄₅ Mn ₄₀ Co ₅ Sb ₈ B ₂	45	40	5	8	2	43,04	35,85	4,81	15,89	0,35	8,21
B4	Ni ₄₅ Mn ₄₀ Co ₅ Sb ₆ B ₄	45	40	5	6	4	44,71	37,20	4,99	12,36	0,73	8,17
B6	Ni ₄₅ Mn ₄₀ Co ₅ Sb ₄ B ₆	45	40	5	4	6	46,46	38,62	5,18	8,56	1,14	8,13
B8	Ni ₄₅ Mn ₄₀ Co ₅ Sb ₂ B ₈	45	40	5	2	8	48,34	40,42	5,39	4,45	1,58	8,09

5.2. Alaşımların Üretilmesi

Alaşımların üretimi için kullanılacak elementler dökümü yapılacak alaşım içerisinde bulunma yüzdelerine göre hazırlandı ve karıştırıldı. Alaşımların hazırlanmasında %99,9 (bazı toz metallerde bu oran %99,5-%99,9 olabilir) saflıkta elementler kullanıldı. Karıştırma işlemi gerekli homojenleştirmeyi sağlamak amacıyla birkaç defa tekrar edildi. Oranı belirlenen alaşımlardan ilk etapta 25 gram ağırlıklı ingot şeklinde alaşım üretilmesi hedeflendi.

Ark ergitme sisteminde vakum altında ergitme işlemlerini yapmak için toz numunelerin vakumlama ve ergitme esnasında dağılmasını önlemek için belirli oranlarda karıştırılmış

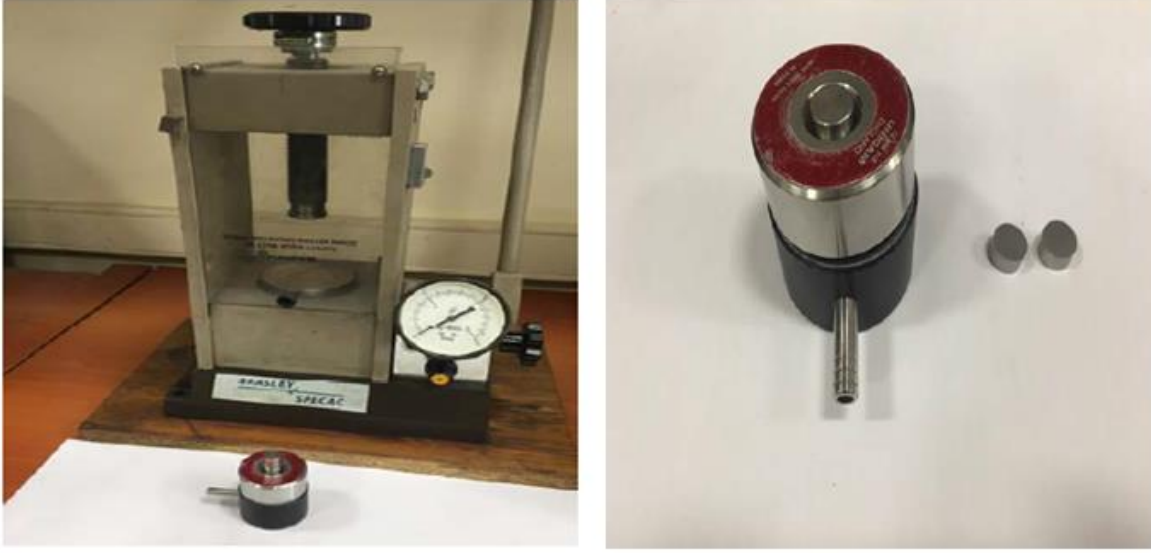
metal tozları, press makinesi kullanılarak yaklaşık 6-10 ton basınç altında peletler halinde hazırlandı.

Pelet haline getirilmiş örneklerimiz ark fırınında çubuk şeklindeki numune haznesine yerleştirildi. Sistem önce 10^{-4} milibar vakum altına alınıp daha sonra yüksek saflıktaki spektroskopik argon gazı (%99,999) ile dolduruldu. Tekrar vakuma alınıp, yeniden argon atmosferi oluşturuldu. Bu işlem birkaç kez tekrarlanarak ark fırınının vakum kısmında yabancı safsızlıkların giderilerek eritme ortamının tamamen yüksek saflıktaki argon gazı (yaklaşık 0,5 bar) ile dolması sağlandı. Kısaca sistem argon gazı uygulanarak temizlendikten sonra argon atmosferi ile plazma ortamında ergitme işlemi sağlandı.

Toz halinde karıştırılmış olmasına rağmen homojenliğin tamamen sağlanması için ark fırınında ergitme işlemi birkaç kez tekrarlandı. Bu tekrarlama işleminde argon ortamını bozmadan çubuk halindeki alaşımın bakır blok üzerine gelen yüzeyi birkaç kez ters çevirip alaşım yeniden ergitildi.



Resim 5.1. Döküm için hazırlanan metal tozları



Resim 5.2. Hidrolik pelet makinesi



Resim 5.3. Ark ergitme sistemi ve numune haznesi



Resim 5.4. Elde edilen ingot şeklindeki alaşımları

5.3. Isıl İşlemler

Alaşımarda şekil hafıza özeliği, alaşımın oranlarına ve termal işlemlerine bağlıdır. Bu nedenle ergitme işlemi tamamlandıktan sonra ısıl işleme tabi tutulur. Çubuk şekline getirilmiş alaşımlar homojenleştirme işlemi için spektroskopik argon atmosferinde belirlenen sıcaklıklarda ve sürelerde tabi tutuldu. Bunun için tüp fırın içerisine her iki ucu da kapatılabilen ve bu uçların birinden yüksek saflıkta argon verilen Quartz boru kullanıldı. 800 °C' de 20 saat ısıl işleme tabi tutulan alaşımlara tuzlu-buzlu suda ani soğutma işlemi uygulandı.



Resim 5.5. Homojenleştirme işlemlerinde kullanılan spektroskopik argon atmosferine (%99,999 saflıkta) alınmış tüp fırın ve quartz tüp içerisine yerleştirilmiş ingot halindeki alaşımlar

Isıl işlemin amacı homojen bir şekilde karıştırılan metal tozlarının ergitme işleminden sonra ingot oluşumu sırasında meydana gelen homojen yapıda ki kaybın giderilmesi ve elementlerin alaşım oluştururken bulunması gereken yerlere yerleşmesini sağlamaktır. Çubuk şeklinde üretilen alaşımlar termal özellikler (DSC, TG/DTA), mekanik özellikler, X-ışınları difraksiyonu, SEM, Optik Mikroskop ölçümleri ve biyoyumluluk analizleri için kesme işlemine tabi tutuldu.



Resim 5.6. Mikro metal kesme cihazı

5.4. Alaşımın Kristal Yapılarının Belirlenmesi

5.4.1. X-ışınları analizi

Malzemelerin amorf ya da kristal yapıda olup olmadığını belirlemede ve kristal yapıda olanların kristal yapı parametrelerini tespit etmede X-ışını kırınımı yöntemi kullanılır. Bu yöntemin temeli Bragg yasasına ($2d\sin\theta = n\lambda$) dayanır. Temelde gönderilen X-ışını numune üzerinden yansır ve bir detektör yardımıyla algılanan ışın yazılıma aktarılarak yansıma şiddetine karşılık 2θ değerinde grafiğe geçirilir. X-ışınları difraksiyon yöntemleri ile herhangi bir kristaldeki birim hücrenin boyutlarını belirlemek ve kristal yapıdaki atomların düzenini saptamak mümkündür (Altın, 2009).

Çalışmamızda alaşımlara 800 °C' de 20 saat ısıtma işlemi uygulandıktan sonra X-ışınları analizleri Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak alınmıştır. Ölçümler $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ arasında $2^\circ/\text{dk}$ sabit tarama hızı ile yapıldı. X-ışınları difraktometresi ile alaşımların örgü parametreleri ve faz değişimi belirlendi.



Resim 5.7. Rigaku RadB-DMAX XRD cihazı

5.5. Yüzey Morfolojisi/Mikroyapının İncelenmesi

5.5.1. SEM (Scanning Electron Microscopy) analizi

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), malzemelerin şekil, boyut ve parçacıkların dizilimi (morfoloji), malzemenin yüzey özelliğini ve yapısını belirleme (topoloji), kompozisyonel farklılık, kristal yönelimi ve kusurların görüntüsünü belirleme hakkında bilgi edinilir.

5.5.2. EDX analizi

Elde edilen alaşımların alaşım oranları Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDX) ile belirlendi. Bor elementinin atomik yarıçapı çok küçük olduğundan bor içeren alaşımların alaşımlarda bor elementi tespit edilemedi.

Mikroyapısal analizler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı. SEM analizleri ile birlikte kompozisyonel analizler EDX sistemi kullanılarak hem nokta ve bölgesel hem de elementel haritalama analizleri ile birlikte yapıldı.



Resim 5.8. LEO-EVO 40 taramalı elektron mikroskobu ve Bruker-125 eV Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy ünitesi

5.6. Termal Analiz Metotları

5.6.1. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) ölçümleri

Diferansiyel taramalı kalorimetre, numune ve referans arasındaki ısı akışı farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen bir termal ölçüm yöntemi olarak tanımlanabilir. DSC, numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen ya da uzaklaşan ısı farkı, sıcaklığa veya zamana bağlı olarak bulunur.

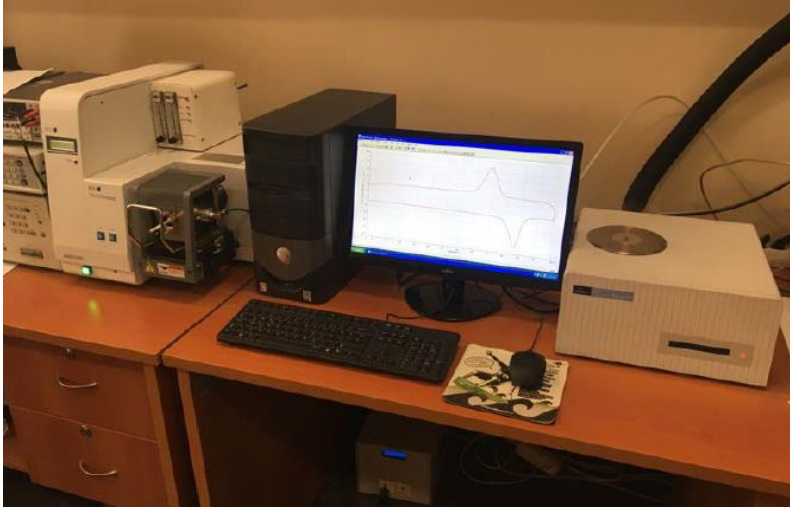
DSC ölçüm yöntemi şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları olan austenit başlangıç (A_s), austenit bitiş (A_f) ve martensit başlangıç (M_s) ile martensit bitiş (M_f) sıcaklıklarının tespit edilmesinde en yaygın ve güvenilir ölçüm yöntemidir. Bu yöntem malzeme herhangi bir basınç veya gerilim altında değilken dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesini sağlar.

Bu çalışmada alaşımları ısıtma işlemi uyguladıktan sonra 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk ve 25 °C/dk ısıtma hızıyla, 100 ml/dk azot gazı akışı altında DSC ölçümleri alındı.

5.6.2. TG/DTA ölçümleri

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazı, DSC de gözlemlediğimiz martensit dönüşüm sıcaklığının yanında daha yüksek sıcaklıklarda alaşımda meydana gelen değişimler hakkında bilgi verir. Ayrıca numunelerin DTA'sına bakarak numuneye uygulamamız gereken ısıl işlem sıcaklıkları hakkında bilgi sahibi olunabilir. Termogravimetri (TG) ile kütle kaybı ya da kazancı (oksitlenme) tespit edebilir.

Bu çalışmada ısıl işlem gören numuneler 20 °C – 1000 °C aralığında 10 °C/dk ısıtma hızıyla, 100 ml/dk azot gazı akışı altında Perkin Elmer Pyris TG/DTA cihazı ile ölçümler alındı.



Resim 5.9. Perkin Elmer Pyris 6 DSC ve simultane SEIKO EXSTAR SII TG/DTA 6300

5.7. Termodinamik Hesaplanması

5.7.1. Austenit ve martensit dönüşümlerin hacimsel serbest enerji değişimi

Denge dönüşüm sıcaklığı T_0 olduğu zaman, austenit fazdan martensit faza serbest enerji değişimi

$$\Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S = 0 \quad (5.2)$$

Olarak ifade edilir. Burada sırasıyla, ΔG serbest enerji, ΔH entalpi, ΔS entropi değişimidir.

$$\Delta S_{M \rightarrow A} = \Delta H_{M \rightarrow A} / T_0 \quad (5.3)$$

$$\Delta S_{A \rightarrow M} = \Delta H_{A \rightarrow M} / T_0 \quad (5.4)$$

Burada $T_0 = (A_f + M_s) / 2$ 'ye eşittir (Kato ve diğerleri, 2011; Salzbrenner ve Cohen, 1979)

Martensit dönüşüm pik sıcaklığında (M_p) Gibbs serbest enerjisi değişimi

$$\Delta G = \Delta H - M_p \Delta S < 0 \quad (5.5)$$

şeklindedir. Denklem 6.3 ve Denklem 6.5' in birleşiminden

$$\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_0} \quad (5.6)$$

Gibbs serbest enerjisi hesaplanır. Burada ΔT soğutma esnasında ($T_0 - M_p$) değerine sahiptir. ΔH ise soğutma anındaki entalpi değeridir

5.7.2. Alaşımın aktivasyon enerjisi

Dönüşüm aktivasyon enerjisi hesabı için, değişik ısıtma hızlarıyla alınan DSC eğrilerinden faydalanarak Kissinger ve Ozawa metodu kullanıldı. Kissinger eğrisi için kullanılan denklem;

$$\frac{d \ln(\beta / T_p^2)}{d \ln(1/T_p)} = - \frac{E_a}{R} \quad (5.7)$$

Ozawa eğrisi için kullanılan denklem ise;

$$\Delta E_a \cong -2,19R \frac{d \log \alpha}{d (1/T_p)} \quad (5.8)$$

Burada R genel gaz sabiti ($R=8,314$ J/mol), E_a kristalizasyon aktivasyon enerjisi, α ısıtma hızı oranı, DSC eğrisinde dönüşüm esnasındaki maksimum pike karşılık gelen sıcaklık T_p dir (Kissinger, 1957; Ozawa, 1970).

Laboratuvarımızda üretilen alaşımların aktivasyon enerjilerinin hesaplanması amacıyla her alaşım için ayrı ayrı (5, 10, 15, 20 ve 25) °C/dk ısıtma hızları azot gazı atmosferinde altında DSC ölçümleri alındı.

5.8. Alaşımların Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi

Çalışmada test bakteri suşları olarak Staphylococcus aureus ATCC 29213, Staphylococcus epidermidis ATCC 14990, Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853 ve fungus (maya) suşları olarak Candida albicans ATCC 90028 ve Candida krusei ATCC 6258 kullanılmıştır. Bakterilerin gecelik taze kültürleri MHA (Mueller Hinton Agar), maya suşlarının SDA (Saboroud Dextrose Agar) da hazırlanmıştır. İnkübasyondan sonra deneyde kullanılacak mikroorganizma süspansiyonları McFarland 0,5 standartına göre hazırlanarak mililitredeki mikroorganizma sayısı 1×10^8 cfu/mL olacak şekilde ayarlanmıştır.

Deneyde kullanılan metalların toz ve alaşım halindeki kodları; B0 ($\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{Co}_5\text{Sb}_{10}\text{B}_0$), B2($\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{Co}_5\text{Sb}_8\text{B}_2$), B4($\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{Co}_5\text{Sb}_6\text{B}_4$), B6($\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{Co}_5\text{Sb}_4\text{B}_6$), B8($\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{Co}_5\text{Sb}_2\text{B}_8$) $10 \times 10 \times 1$ mm boyutlarda hazırlanmış ve 24 kuyucuklu plaka kuyucuklarına alınmıştır. Alaşımların üzerine 2 mL mikroorganizma süspansiyonu eklenmiştir. Plakalar 24 saat boyunca, 37 °C'de inkübe edilmiştir. İnkübasyon süresinin sonunda plaka örneklerine absorbe olmayan mikroorganizmaları ortamdaki uzaklaştırmak için 3 kez % 0,9 NaCl solüsyonu ile hafifçe yıkama yapılmıştır. Yıkama işleminden sonra numunelerin üzerine 2 mL NaCl solüsyonu ilave edilmiştir. Daha sonra farklı bir plakada dilüsyon, her kuyucuktan 500 µL örnek alınarak 4500 µL %0,9 NaCl solüsyonu içeren kuyucuklarda 10^{-5} 'e kadar seri dilüsyon şeklinde yapılmıştır. Son dilüsyon kuyucuğundan 10 µL örnek alınarak, önceden hazırlanmış olan MHA ve SDA plakalarına yayma ekim uygulanarak 37 °C sıcaklıkta 24 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon süresi sonunda besiyeri üzerinde oluşan koloniler sayılarak canlı mikroorganizma tayini yapılmıştır.

6. BULGULAR

6.1. EDX Analizi

Elde edilen alaşımların ısıtma işlemi tamamlandıktan sonra mikro metal kesme cihazı kullanılarak SEM-EDX ölçümü için parçalar kesildi. Kesilen küçük parçalar poliestere reçineye gömüldü, gömülen parçanın bir yüzü parlaticı cihazı kullanılarak parlatıldı. Parlatılan yüzü 75ml HCl, 75 ml ethanol, 15 g CuSO₄ ve 10 ml saf su dağlama çözeltisi kullanılarak dağlandı. Dağlama yapıldıktan sonra, optik mikrografi ve SEM fotoğrafları alındı. SEM fotoğrafları alaşım yüzeyinin tamamından ve değişik bölgelerinden alındı. Alaşımların ağırlıkça ve atomik yüzde oranını bulmak için üç veya dört farklı bölge seçilerek EDX spektrumları alındı ve elde edilen bu dört bölgenin sonuçlarının ortalaması alındı. SEM-EDX sisteminde alınan ölçümlerde sodyum elementinden daha düşük atom numarasına sahip hafif elementleri ölçüm gücü kapsamadığından dolayı bor elementin oranı tespit edilememiştir. Bu nedenle normalize edilmiş değerlerde sapmalar gözlenmektedir. Bor katkısız alaşımının EDX analizi sonuçlarından belirlenen alaşım oranlarına yakın değerlere sahip alaşımın elde edildiği görülmüştür. Bor katkılı alaşımların oranı belirlenirken EDX spektrum sonuçlarına, ağırlıkça yüzde kadar kayıp bor element miktarı kadar diğer elementlerin miktarına ilave edilerek alaşım oranı teorik olarak hesaplanmıştır.

EDX spektrum sonuçlarına dayanarak her alaşım için elektron konsantrasyonu (e/a) hesaplandı. (e/a) konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen sonuçlar (Çizelge 6.1) verildi. alaşımların EDX spektrum sonuçları ile dökümden önce belirlenen oranlar kıyaslandığında yüzde ağırlıkça ve yüzde atomikçe değerlerinin farklı çıktığı görülmektedir. Numuneleri eritme esnasında toz halinde bulunan elementlerin oksitlenmesini önlemek için sürekli argon gazı atmosferinde tutulmasına rağmen oksitlenme meydana gelmiştir. Oksitlenmeden kaynaklı bir miktar cüruf oluşmuş ve bu durum döküm öncesinde ki oranlar ile döküm sonrasında ki oranların uyuşmamasına sebep olmuştur. Çizelge 5.1'de verilen oran değerleri ile Çizelge 6.1'deki değerler karşılaştırıldığında bu değişimler açıkça görülmektedir.

Çizelge 6.1. Alaşımlara ait EDX analiz sonuçları ile elde edilen element oranları

Alaşım	Bölge	Ni	Mn	Co	Sb	B	Ni	Mn	Co	Sb	B
		(% ağırlık)					(% atomik)				
B0	1.	41,6	33,4	6,6	18,2	0	44,8	38,4	7,1	9,4	0
	2.	41,3	34,2	6,7	17,7	0	44,3	39,3	7,1	9,1	0
	3.	41,1	34,5	6,9	17,3	0	44,0	39,5	7,4	8,9	0
	Ort.	41,3	34,1	6,7	17,7	0	44,4	39,1	7,2	9,2	0
B2	1.	41,8	35,6	7,9	14,5	-	44,1	40,1	8,3	7,4	-
	2.	42,0	37,3	6,6	14,0	-	44,1	41,9	6,9	7,1	-
	3.	43,8	29,8	21,1	5,2	-	44,1	32,0	21,2	2,5	-
	4.	42,5	35,8	7,7	13,8	-	44,7	40,2	8,1	7,0	-
	Ort.	42,5	34,6	10,8	11,9	-	44,3	38,5	11,1	6	-
B4	1.	43,9	37,3	8,4	10,2	-	45,2	41,1	8,6	5,1	-
	2.	42,9	37,1	4,3	15,6	-	45,4	41,9	4,6	7,9	-
	3.	44,3	35,5	10,4	9,7	-	45,5	39,0	10,6	4,8	-
	4.	40,7	38,6	4,5	16,1	-	43,2	43,7	4,7	8,2	-
	Ort.	42,9	37,2	6,9	12,9	-	44,8	39,2	7,1	6,5	-
B6	1.	45,4	38,3	8,9	7,0	-	45,9	41,5	9,	3,5	-
	2.	44,4	40,0	5,2	10,2	-	45,6	43,9	54	5,1	-
	3.	46,9	36,3	11,3	5,4	-	47,1	38,9	11,3	2,6	-
	4.	47,4	34,9	13,2	4,3	-	47,4	37,3	13,2	2,1	-
	Ort.	46,0	37,4	9,6	6,8	-	46,5	40,4	9,7	3,3	-
B8	1.	47,2	40,1	9,1	3,5	-	46,8	42,5	8,9	1,2	-
	2.	49,6	34,6	14,0	1,6	-	48,9	36,4	13,7	0,8	-
	3.	45,1	44,8	4,1	5,8	-	45,1	47,9	4,1	2,8	-
	4.	48,1	37,0	12,2	2,6	-	47,6	39,1	11,9	1,2	-
	Ort.	47,5	39,2	9,8	3,4	-	47,1	41,5	9,7	1,3	-

6.2. X-Işını Analizleri

$Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) elde edilen alaşımlara X-ışını analizleri Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile CuK_{α} ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak, ölçümler $2\theta = 2^{\circ} - 80^{\circ}$ arasında $2^{\circ}/dk$ sabit tarama hızında oda sıcaklığında alınmıştır. Elde edilen alaşımların XRD ölçüm sonuçlarına göre tetragonal kristal yapının örgü parametreleri a , b , c şu şekilde hesaplanır. Bu denkleme dayanarak birim hücrenin hacmi denklemi olarak hesaplanır.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6.1)$$

$$V = a^2c \quad (6.2)$$

Elde edilen alaşımlar ortorombik kristal yapısının örgü parametrelerini, örgü parametreleri a , b , c şu şekilde hesaplanır.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6.3)$$

denklemleri kullanılarak bulunur ve birim hücre hacmi,

$$V = a \cdot b \cdot c \quad (6.4)$$

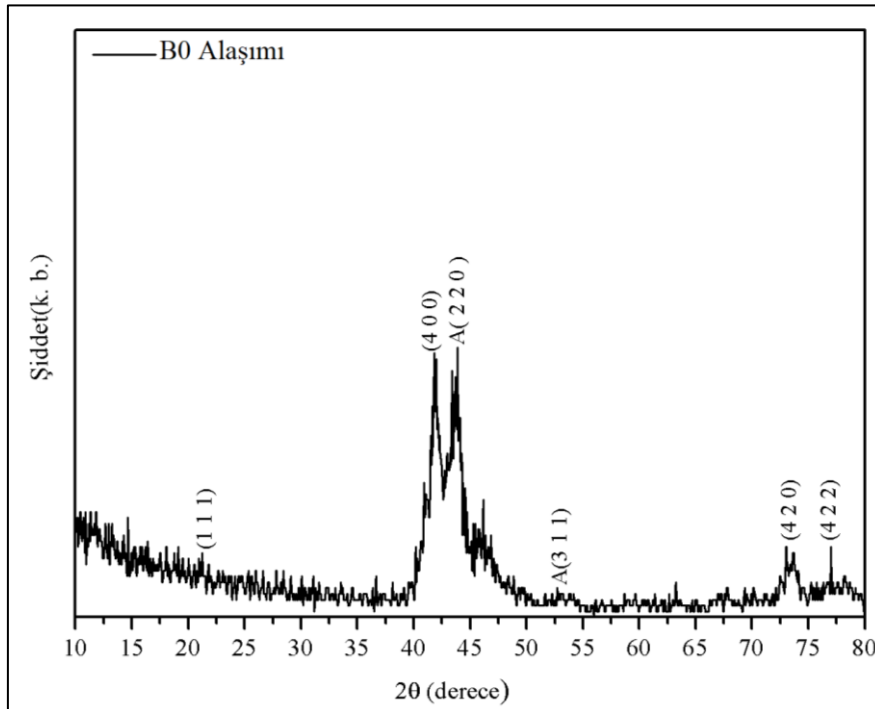
eşitliği ile bulunur.

Elde edilen alaşımların element oranlarına göre martensit yapısı hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu alaşımlar şekil hafıza özelliği gösterdiğinden dolayı meydana gelen dönüşüm de alaşımdaki martensit yapısı nonmodulated ve modulated yapıya ayrılır. Nonmodulated martensit yapısında, bor katkısız alaşım da austenit fazında (kübik) yapıda bulunur, son derece düzenli $L2_1$ cisim merkezli kübik yapıdır. Bor katkılı alaşımlarda oda sıcaklığın da austenit faz ile birlikte bazı martensit fazında (ortorombik) yapı da gözlenmiştir. Bor katkısız alaşımlarda $L2_1$ yapısı gözlenir, alaşımlar da bor element oranı artıp antimon oranı azaldıkça alaşımların dönüşüm sıcaklıkları yükselir ve alaşımların XRD pikleri açıkça değişir (Hallab ve diğerleri, 2002). Bu alaşımlarda modulated

yapısında monoklinik 6M, 10M ve 14M gibi yapılar alaşımlarda bazı bölgelerde gözlenmiştir. alaşımlar 4O yapıda martensit durumunda ortorombik yapısında olduğunu bulunmuştur, $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımlar oda sıcaklığında austenit fazında olan alaşımlar martensit fazına dönüşmüşlerdir. Alaşımların hem martensit fazında hem de austenit fazında alaşım yapısında parametrelerin artan B içeriği ile azaldığı görülür. Bu azalmanın nedeni, B atomunun Sb'ye göre daha küçük yarıçapa sahip olmasıdır (Han ve diğerleri 2008).

6.2.1. B0 alaşımının X-ışını analizi

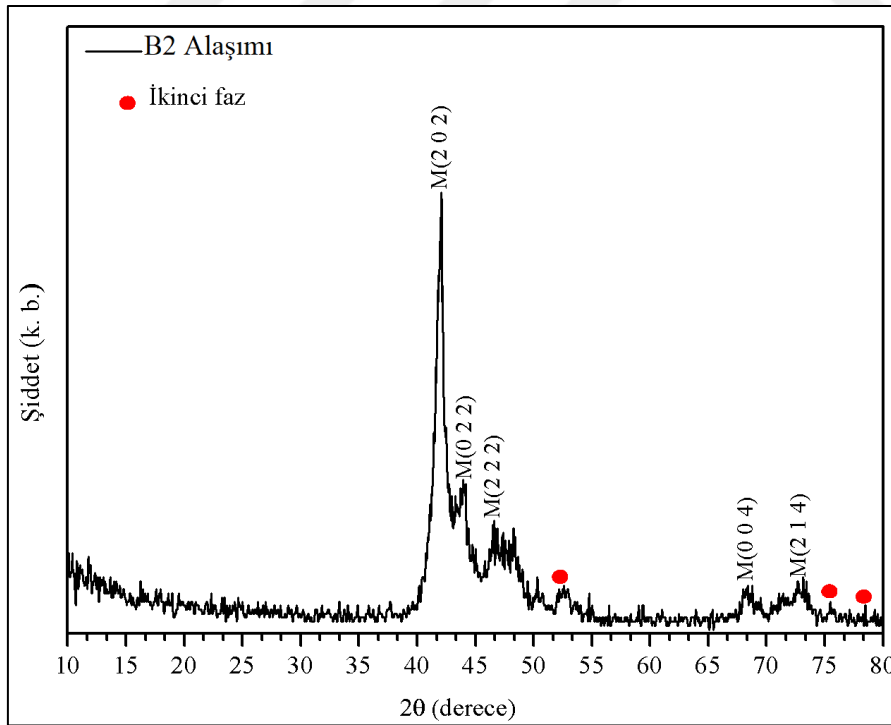
Elde edilen alaşımları ısı işleme tabi tutulduktan sonra, alaşım X- ışınları ölçümü $2^\circ/\text{dk}$. Tarama hızı ile $(10 - 80)^\circ$ arasında yapıldı. B0 alaşımının oda sıcaklığında alınan X - Işını difraktogramı da Şekil 6,1'de verilmiştir. Elde edilen pikler literatürler de tarandığında şekildeki X-ışını difraktogramında görülen yansımaları verir. Bunlar sırasıyla $(2\ 2\ 0)$, $(4\ 0\ 0)$, $(3\ 1\ 1)$, $(4\ 2\ 2)$ ve $(1\ 1\ 1)$ düzlemleridir. Şekildeki yansımalarda en şiddetli yansıma 45° civarı (220) düzleminde olduğu bulundu ve bu yansıma değerinde austenit fazındadır. Bu düzlemin kübik bir kristal yapıya sahip olduğu belirtilmiştir (Sahoo, Nayak, Suresh ve Nigam, 2012). 42° civarında yansıma düzlemi $(4\ 0\ 0)$ martensit yapıda olduğunu belirlenmiştir (Luo ve diğerleri, 2010).



Şekil 6.1. B0 alaşımının elde edilen X-ışını difraktogramı

6.2.2. B2 alaşımının X-ışını analizi

B2 alaşımına ait oda sıcaklığında elde edilen X-ışını difraktogramı Şekil 6.2’de verilmiştir. Oda sıcaklığında alaşım (martensit durumunda) gözlenmiştir. Alaşımın difraktogramında martensit durumunda yansıma veren düzlemler (202), (022), (222), (004) ve (214) sırasıyla bulunmuştur. Bu arada alaşım da martensit fazın yanında ikinci fazda da bazı yansımalar oluşmuştur. Alaşım martensit fazında 4O yapıya sahip olduğu bulunmuştur. alaşımının nin düzlemlerinin kristal yapısının ortorombik yapıda olduğunu gözlenmiştir. Luo ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada alaşımların kristal yapısının ortorombik yapıda olduğunu ve ortorombik dört katlı (4O) yapıya göre indislendiğini belirtmişlerdir (Luo ve diğerleri, 2010). Alaşımın X-ışını difraktogramına bakıldığında 42,5° civarında en büyük Őiddet olan (202) piki martensit durumunda bulunmuştur ve pikin kristal yapısı ortorombik yapıdadır. Bu pikten sonra yanında 46° civarı aynı martensit yapısında (022) piki, 47,5° civarı (222) piki, 68° civarı (004) piki ve 73° civarı (214) piki gözlenmektedir. Bu difraktogramda 53°, 76° ve 78° civarında ikinci fazda bulunmuştur (Akkera, Choudhary ve Kaur, 2015).

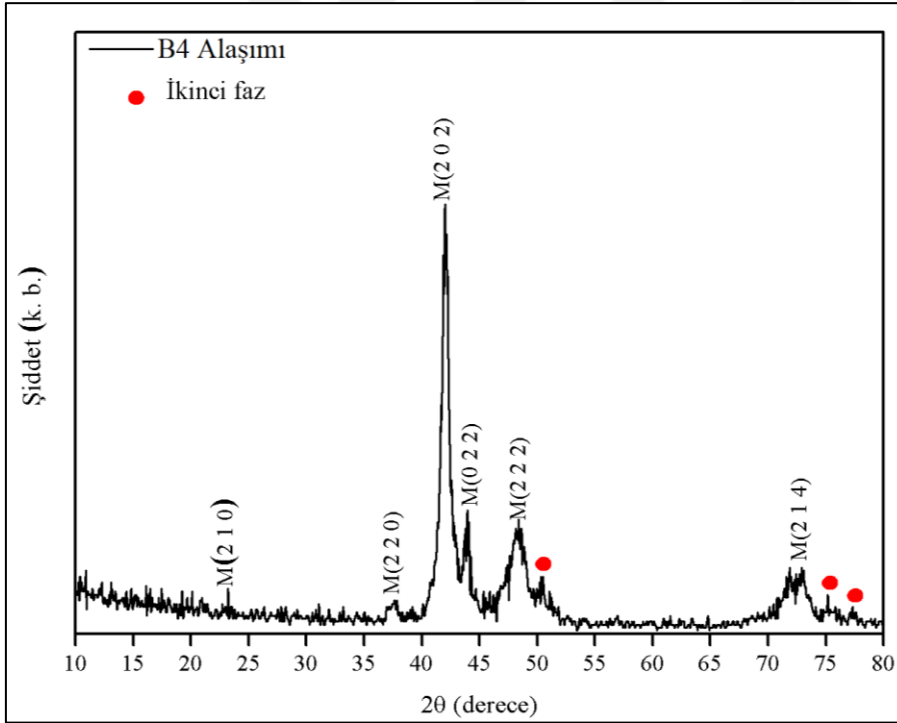


Şekil 6.2. B2 alaşımının elde edilen X-ışını difraktogramı

6.2.3. B4 alaşımının X-ışını analizi

B4 alaşımının oda sıcaklığında X-ışınları ölçümü 2°/dk. tarama hızında alındı. alaşıma ait olan X-ışını difraktogramı Şekil 6.3’de verilmiştir. Martensit durumunda alınan X-ışını difraktogramına bakıldığında dört katlı 4O yapı sergilediği görölmektedir. Elde edilen alaşımın kristal yapısının dört katlı 4O ortorombik yapıya sahip olduğunu gözlenmiştir. alaşıma ait X-ışını difraktogramında martensit durumunda ki yansımalara ek olarak ikinci fazda da bazı yansımalara sahip olduğu belirlenmiştir (Du ve diğerleri, 2007).

Bu alaşımın düzlemindeki yansımalarında martensit durumunda en şiddetli yansıma (202) düzlemi $2\theta = 42,5^\circ$ tespit edilmiştir. Bu yansıma da ortorombik yapıya sahiptir. Bir sonraki pikten 44° civarında (022) pikidir. Alaşımda piklerin yanında ikinci faza ait yapılarda meydana gelmiştir.

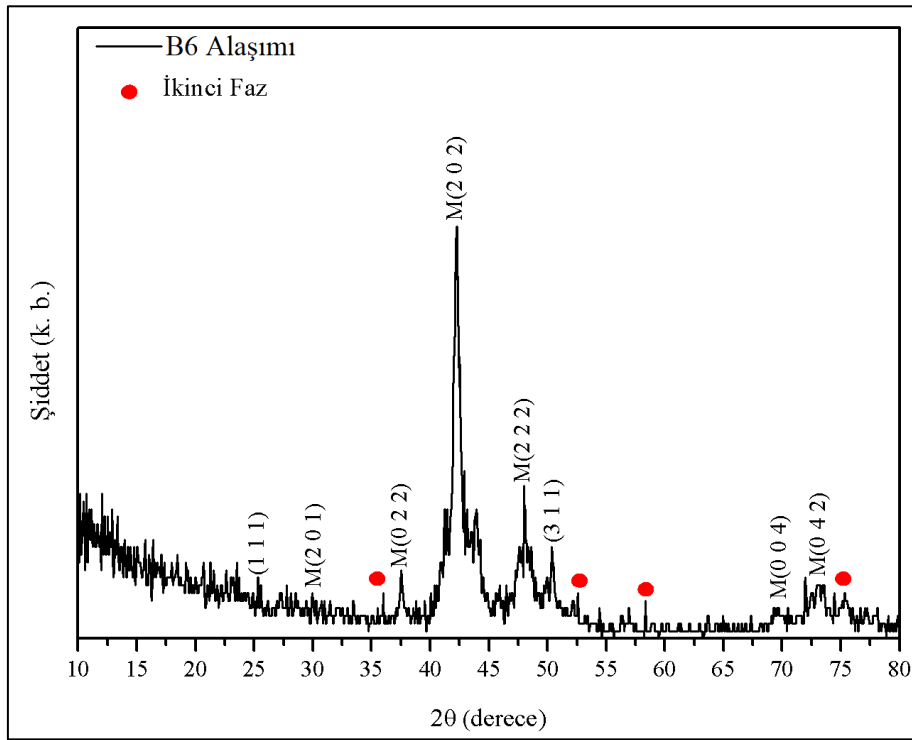


Şekil 6.3. B4 alaşımının elde edilen X-ışını difraktogramı

6.2.4. B6 alaşımının X-ışını analizi

B6 alaşımının $2\theta=10^\circ - 80^\circ$ arasında 2°/dk sabit tarama hızında oda sıcaklığında X-ışınları alınmıştır. Bu alaşımın X-ışını difraktogramı Şekil 6.4’ de verilmiştir. Alaşım 4O yapıda martensit fazında olduğu bulunmuştur ve kristal yapısı ortorombik yapı olarak tespit

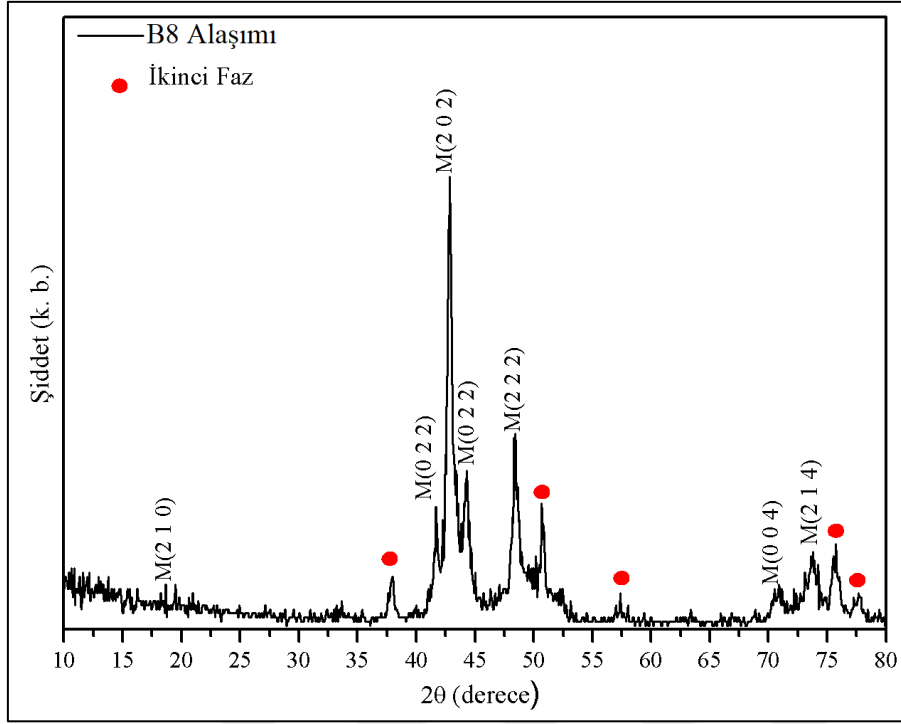
edilmiştir. Yansıma veren düzlemler sırasıyla (202), (222), (022), (311) ve (042) şeklinde gözlenmektedir. X-ışını difraktogramı bakıldığında en şiddetli yansıma veren düzlem (202) düzlemidir ve $42,5^\circ$ civarında yansıma vermiştir. Bor elementin oranının artması pikin keskinliğinin artmasına sebep olmuştur. X-ışını difraktogramında (222) piki $48,5^\circ$ civarında ve (022) piki $37,5^\circ$ civarında bulunmuştur (Han ve diğerleri, 2008). Alaşımın düzlemindeki piklere ilave olarak ikinci fazda yapılar gözlenmiştir.



Şekil 6.4. B6 alaşımının elde edilen X-ışını difraktogramı

6.2.5. B8 alaşımının X-ışını analizi

B8 alaşımının oda sıcaklığında X-ışınları ölçümü alındı. alaşıma ait X-ışını difraktogramı Şekil 6.5’de verilmektedir. Bu alaşımda yansıma veren düzlemler içinde en şiddetli (202) piki martensit durumunda gözlenmiştir. Literatüre göre ana pikin kristal yapısı ortorombik yapıdadır. $48,5^\circ$ civarında gözlenen (222) piki, 44° civarında (022) gözlenen ve 42° civarında (022) meydana gelen pikler gözlenmiştir (Zhang ve diğerleri, 2008). Buna ek olarak alaşımın X-ışını difraktogramları incelendiğinde yansıma veren düzlemlere ek olarak ikinci fazların da olduğu belirtilmiştir.

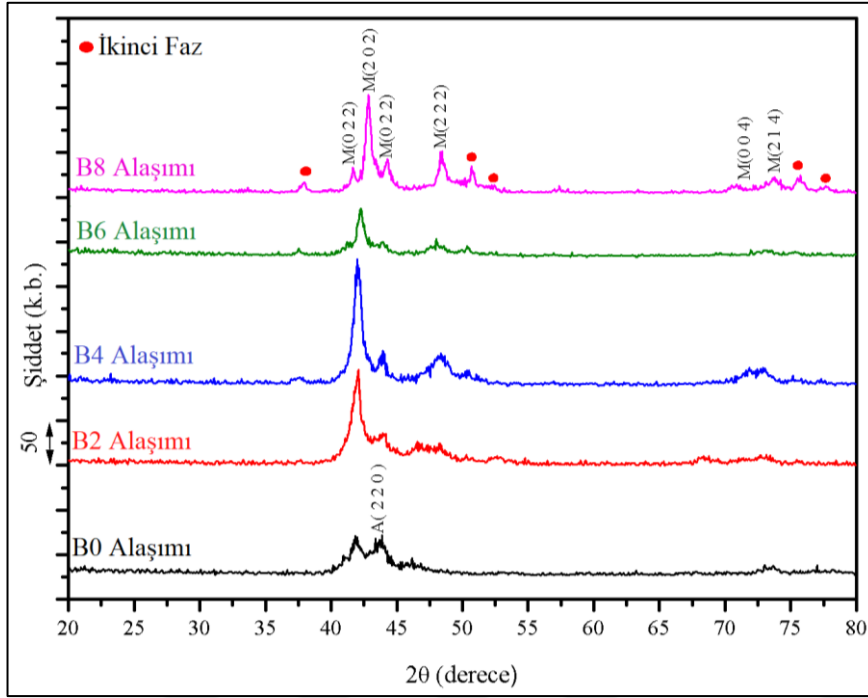


Şekil 6.5. B8 alaşımının elde edilen X-ışını difraktogramı

6.2.6. $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımların X-ışınları difraktogramları

$Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımlarının X-ışınları ölçümü $2^\circ/\text{dk}$. tarama hızı ile $(0 - 80)^\circ$ aralığında alındı. Alaşımların X-ışını difraktogramları üstüste binmiş hali Şekil 6.6' da verildi. Alaşımlara ait difraktogramlar incelendiğinde bor element katkılı alaşımlar da martensit yapı sergilediği tespit edildi ve bunun literatürle uyum içinde olduğu görüldü (Feng ve diğerleri, 2011; Han ve diğerleri, 2008). Şekil 6.6' ya bakıldığında alaşımların içerdiği bor oranına göre piklerin şiddetleri değişim göstermektedir. Şekil 6.6' da görüldüğü gibi alaşımlarda hepsinde ana pik gözlenmektedir. Bu pikler (202), (022) ve (222) düzlemleridir. Burada da (40) martensit fazı ve ikinci faz birlikte görülmektedir. Bütün alaşımlar da en şiddetli pik yaklaşık $2\theta = 42,5^\circ$ civarında (202) düzleminde görülmüştür. Bu pikin kristal yapısı martensit durumunda ortorombik yapıya sahiptir (Luo ve diğerleri, 2010). Alaşımların X-ışınları difraktogramlarını kıyasladığımız zaman, alaşımlarda bor konsantrasyonunun artmasıyla birlikte (202) düzlemine ait pikin daha belirgin hale geldiğini gözlenmiştir. Ayrıca alaşımlara ait X-ışını difraktogramların da martensit durumunda yansıma veren (222) düzlemine ait bir pik bor katkılı bütün alaşımlara da gözlenmiştir. Bor katkısız alaşımın oda sıcaklığında X-ışınları difraktogramı incelendiğinde de austenit yapı sergilediği tespit edilmiştir. Alaşımlar da en şiddetli yansıma

45° civarı (220) düzleminde bulunmaktadır ve alaşım ($L2_1$) yapıda austenit fazında görülmektedir. Kristal yapısı austenit durumunda kübik yapıya sahiptir (Luo ve diğerleri, 2010; Sahoo ve diğerleri, 2012).



Şekil 6.6. $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımlarının X-ışınları difraktogramları

6.3. Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) Ölçümleri

Diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile ölçümleri alınan alaşımların yüksek sıcaklığa çıkıldığında göstermiş oldukları davranışlar incelendi. Alaşımlar $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile argon gaz atmosferi altında ($20 - 1000$) $^{\circ}\text{C}$ aralığında ölçümleri yapıldı ve DTA eğrileri elde edildi. Diferansiyel termal analiz ölçümlerinde her bir alaşımda sıcaklık etkisi ile meydana gelebilecek yapısal değişimler incelendi. DTA/TG eğrilerine göre her alaşım için iki ayrı endotermik pik ortaya çıktı. Alaşımlar oda sıcaklığında iken martensit fazındadır. DTA ölçümleri sayesinde alaşımların martensitten austenite geçiş sıcaklıkları belirlenip buradan elde edilen sonuçlar ile DSC ölçümlerinin daha hassas yapılması sağlandı. Alaşımların DTA/TG eğrilerine göre alaşımlar da kütle çok az olduğu için iki faz dönüşümü belirlendi. İlk faz geçişi martensit yapıdan austenit yapısına dönüşüm şeklinde gözlemlendi. İkinci faz da yüksek sıcaklıkta β fazında erime öncesi sıcaklıkta gözlemlendi.

Elde edilen alaşımlardan B0 alaşımının DTA eğrisine göre alaşım 160,26 °C ile 180,42 °C aralığında kübik yapıdan, (L2₁) austenit yapısına geçiş sergilemektedir (Luo ve diğerleri, 2010; Sahoo ve diğerleri, 2012). 946,46 °C ile 970,20 °C aralığında austenit yapısında β2 austenit yapıya geçiş göstermektedir. İkinci fazın pik sıcaklığı 960,68 °C bulundu. 1000 °C sıcaklığından sonra alaşım erimektedir. Şekil 6.7' de TG/DTA eğrisinde gösterilmektedir.

B2 alaşımının DTA ölçümü alındığında, alaşımın 186,98 °C ile 204,82 °C sıcaklık aralığında ilk dönüşüm olan martensitten austenite dönüşüm gerçekleşmiştir. Bu dönüşüm sırasında alaşım XRD sonuçlarına bakılarak değerlendirildiğinde martensit fazı olan (4O) ortorombik yapısından L2₁ austenit yapısına dönüşüm gösterdiği gözlemlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında alaşım L2₁ austenit yapıdan β fazına geçiş göstermektedir. Bu sıcaklıktan sonra alaşım ısıtılır ise alaşım erime bölgesine geçecektir. Martensit fazdan austenit faza geçiş ve β fazı şekil 6.8' de gösterilmektedir.

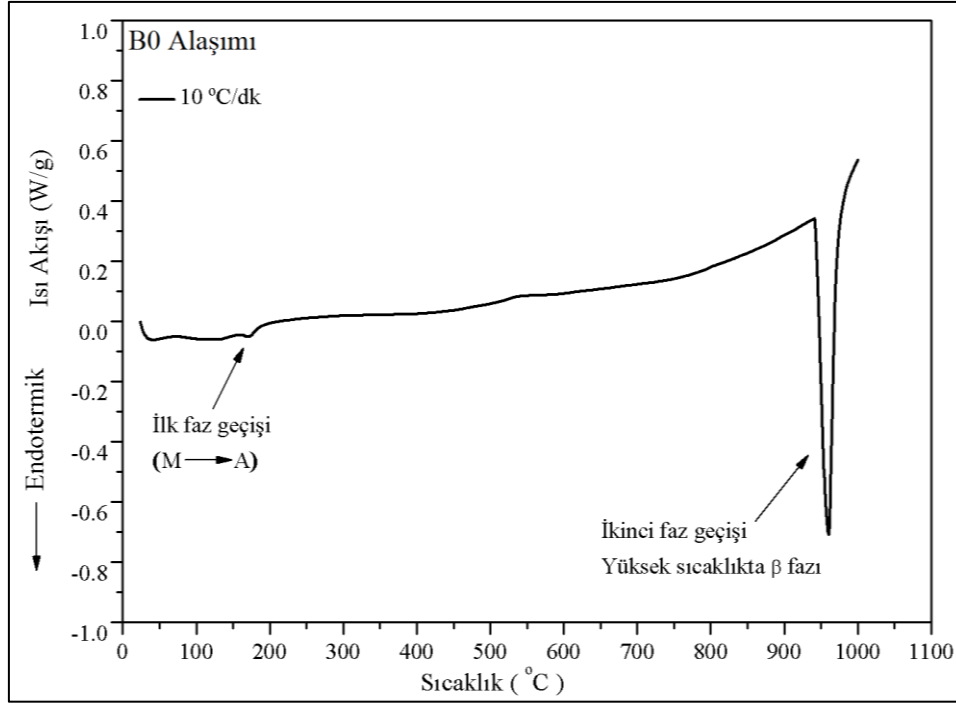
Şekil 6.9' da B4 alaşımına ait olan DTA/TG eğrisi verilmiştir. Alaşımının ilk faz geçişi 248,10 °C ile 277,74 °C sıcaklığında gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığında alaşım martensit fazında ortorombik yapıdan austenit yapıya geçiş göstermektedir. Alaşım daha da ısıtıldığında, alaşım ikinci faz dönüşümü olan β fazını göstermektedir. Bu geçişte 899,04 °C ile 916,80 °C aralığında 4O austenit fazından β fazına geçiş şeklindedir.

Şekil 6.10'da B6 alaşımına ait olan TG/DTA eğrisi verilmiştir. Bu DTA grafiği değerlendirildiğinde B6 alaşımına ait 331,72 °C ile 390,24 °C sıcaklık aralığında, alaşım martensit fazından austenit fazına geçişi görülmektedir. Austenit faz geçişi ise 370 °C civarında meydana gelmektedir. Alaşımı daha yüksek sıcaklığa çıkarıldığında 920 °C civarında β fazına geçişi görülmektedir.

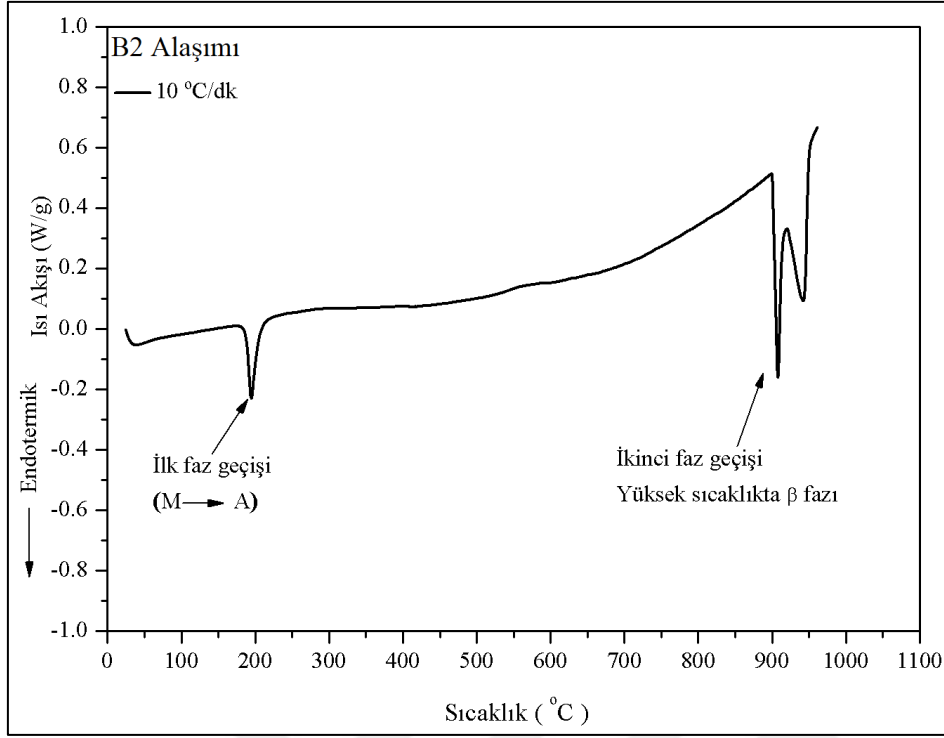
Şekil 6.11'de B8 alaşımına ait olan TG/DTA eğrisi verilmiştir. 513,94 ile 540,38 °C aralığında B8 alaşımı 4O ortorombik martensit yapıdan L2₁ austenit yapıya geçiş göstermektedir. 898,99 °C ile 920,6 °C aralığında L2₁ austenit yapıdan β2 austenit yapıya geçiş göstermektedir. 1000 °C dereceden sonra ise B8 alaşımı erimektedir.

Alaşımların 10 °C/dk ısıtma hızından elde edilen DTA/TG eğrilerinden faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Alaşımların DTA/TG eğrilerine göre alaşımlar da kütle kaybı çok küçük bir miktar olduğu için iki faz dönüşümü belirlendi. Alaşımlara ait olan faz

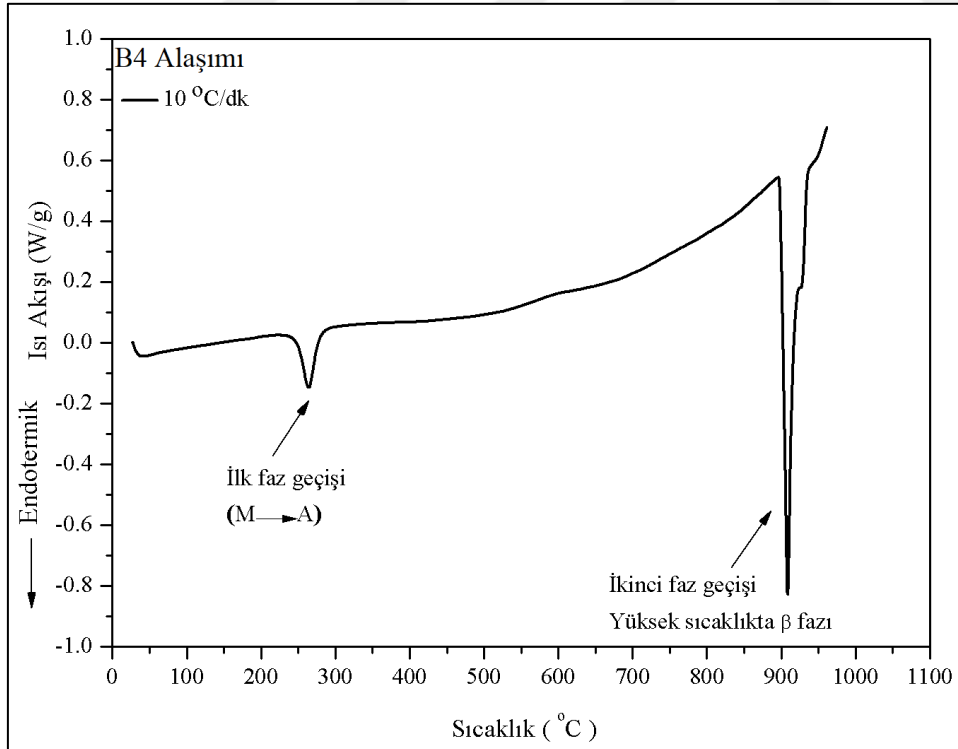
dönüşümlerinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları Çizelge 6.2' de verilmiştir. Sonuç olarak elde edilen alaşımlarda bor oranı artıp antimon oranı azaldıkça $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımlara ait dönüşüm sıcaklıklarında artış gözlenmiştir. Alaşımların DTA/TG eğrilerinde belirlenen dönüşüm başlama-bitiş sıcaklıkları ve karşılık gelen fazları Çizelge 6.2' de verilmiştir.



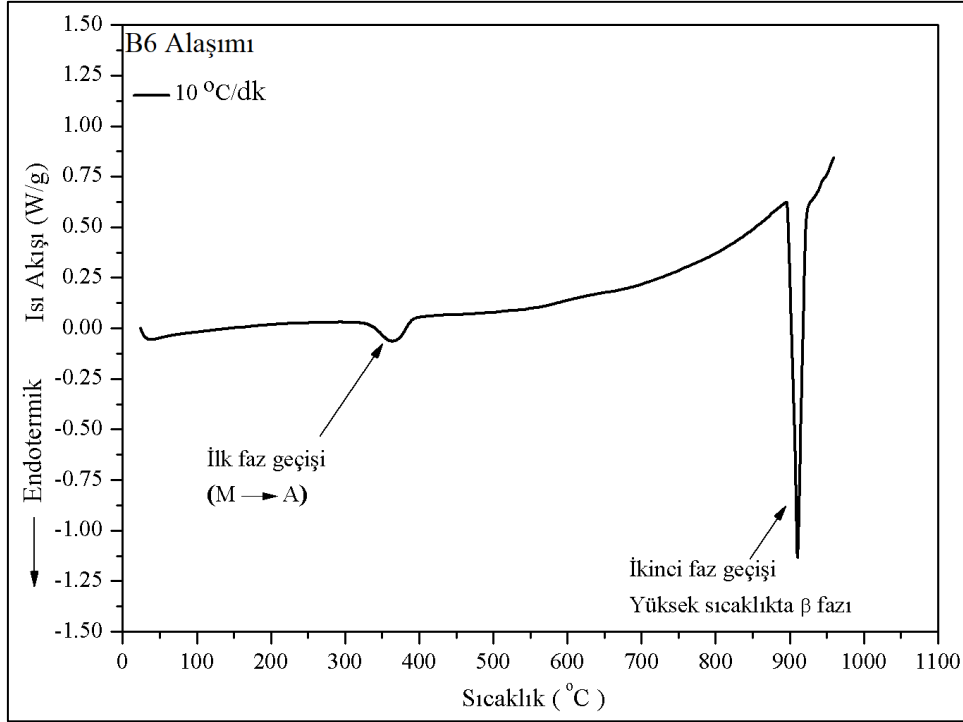
Şekil 6.7. B0 alaşımına ait TG/DTA eğrisi



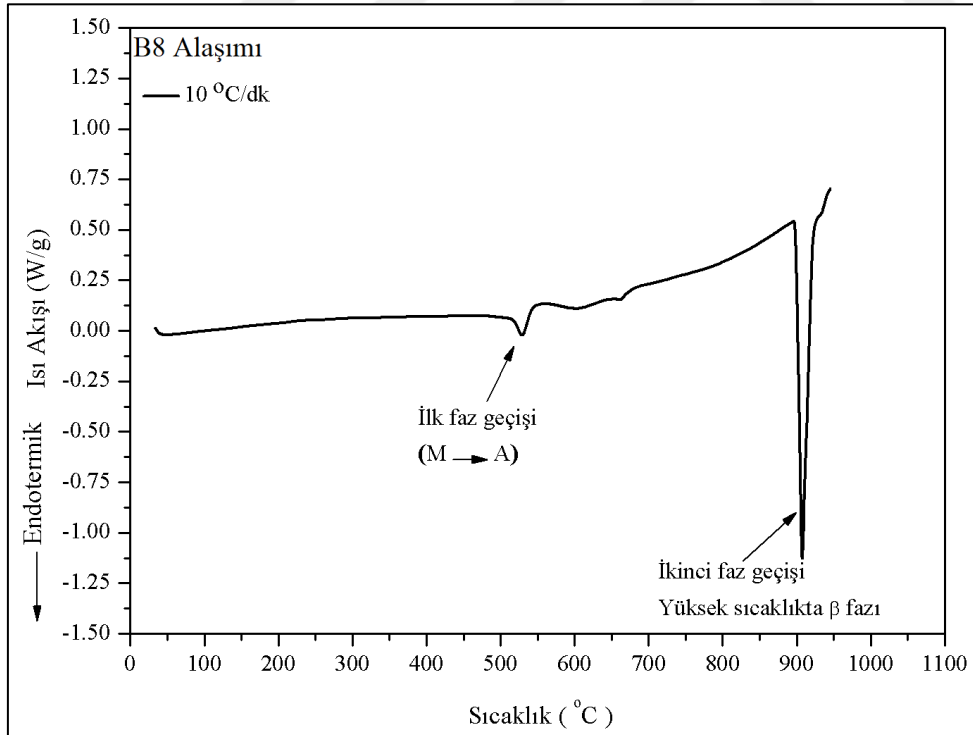
Şekil 6.8. B2 alaşımına ait TG/DTA eğrisi



Şekil 6.9. B4 alaşımına ait TG/DTA eğrisi



Şekil 6.10. B6 alaşımına ait TG/DTA eğrisi



Şekil 6.11. B8 alaşımına ait TG/DTA eğrisi

Çizelge 6.2. Alaşımların DTA/TG eğrilerindeki dönüşüm başlama ve bitiş sıcaklıkları ve fazları

Alaşımlar	Martensitten austenite geçiş(°C)	İkinci dönüşümün sıcaklığı (°C)
B0	160,26 – 180,42	942,46 – 970,20
B2	186,98 – 204,82	900,63 – 914,67
B4	248,1 – 277,74	899,04 – 916,80
B6	331,72 – 390,24	900,58 – 921,02
B8	513,94 – 540,38	898,99 – 920,66

6.4. DSC Ölçümleri

Ark ergitme yöntemi kullanılarak ürettiğimiz alaşımların martensit (M_s , M_f) ve austenit (A_s , A_f) dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için Diferansiyel Termal Kalorimetre (DSC) cihazı kullanıldı ve ölçümler farklı ısıtma hızlarında azot gazı atmosferinde alındı. Dönüşüm sıcaklıklarından martensit dönüşüm sıcaklığı (T_m) denklemi ile hesaplanır (Cong ve diğerleri, 2008).

$$T_m = \frac{M_s + M_f + A_s + A_f}{4} \quad (6.5)$$

Bu çalışmada numunenin dönüşüm sıcaklıkları incelendi. Ayrıca alaşımlardaki elementlerin % ağırlık oranlarının da dönüşüm sıcaklıkları üzerinde meydana getirdiği değişimler araştırıldı.

Çalışmamızda alaşımlara bor katkısı yapıldı ve bor katkısının alaşımın dönüşüm sıcaklıklarına olan etkisi araştırıldı. İngot halinde elde edilen alaşımları homojenleştirmek için 850 °C de ısıtma işlemi tabii tutuldu. Alaşıma ısıtma işlemi uygulandığında numunenin tane boyutu artar ve ısıtma işlemi ile alaşımı oluşturan elementlerin homojen bir yapı oluşturmasını sağlanmış olur. Aynı zaman da ısıtma işlemi dönüşüm sıcaklıklarını ve faz kompozisyonlarını değiştirir (Kuo, Wang, ve Hsu, 2006; Mallik ve Sampath, 2008). Dönüşüm sıcaklıkları DSC cihazı ile belirlendi. DSC ölçümleri yapılırken numune ısıtılıp soğutuldu ve bu şekilde austenit ve martensit dönüşüm sıcaklıkları belirlendi. Numune ısıtılırken endotermik reaksiyon meydana gelir ve alaşımın martensit yapıdan austenit yapıya dönüşümü gerçekleşir. Numune soğutulurken ekzotermik reaksiyon meydana gelir ve alaşım austenit yapıdan martensit yapıya geçer (Haberkorn, Lovey, Condó, ve Guimpel, 2010).

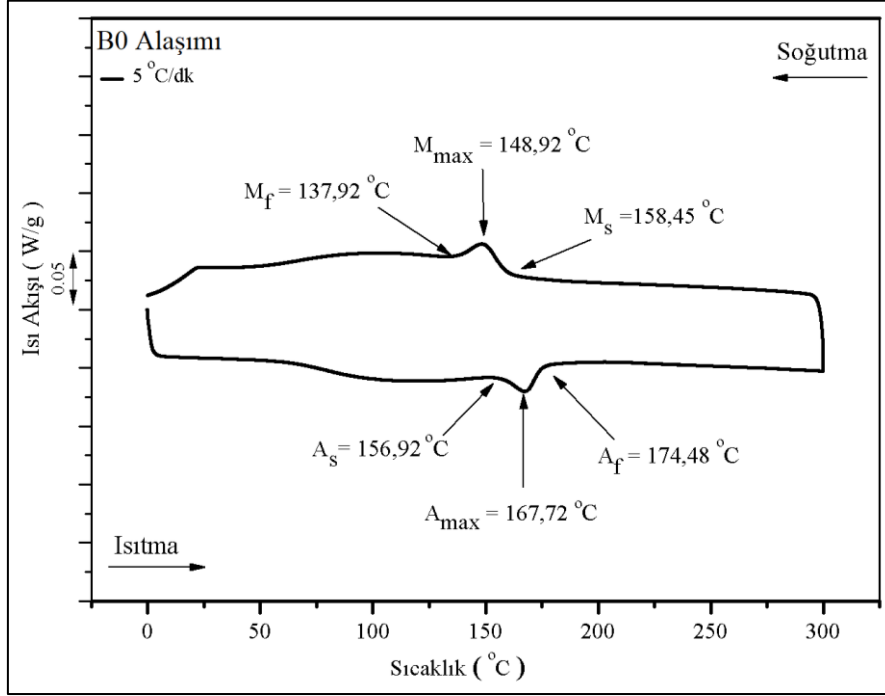
Alaşımların farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15, 20 ve 25) °C/dk DSC ölçümü alındı ve ölçümler sonucu elde edilen grafiklerden alaşımların dönüşüm sıcaklıkları ve entalpi değerleri belirlendi. Elde edilen değerlerden faydalanarak alaşımların termodinamik parametrelerini belirlendi ve dönüşüm aktivasyon enerjileri iki farklı yöntem kullanılarak hesaplandı.

6.4.1. B0 alaşımlarının DSC ölçümleri

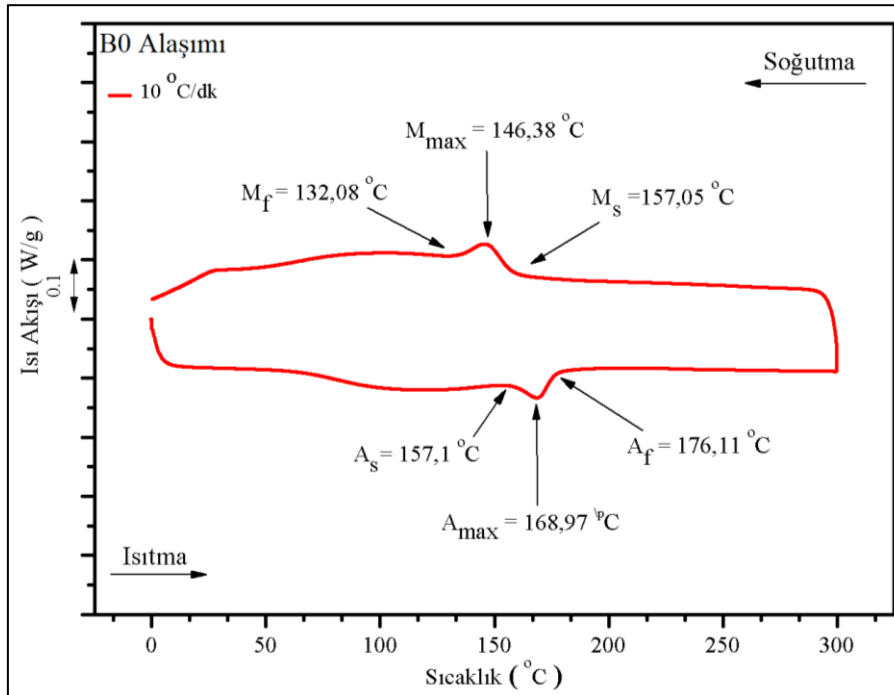
Alaşımların farklı ısıtma hızlarında ölçümleri DSC yöntemi kullanılarak yapıldı. Isıtma hızının değişmesiyle beraber dönüşüm sıcaklıklarının değiştiği görüldü. Martensit fazından austenit fazına geçişte ısıtma hızının artışıyla beraber dönüşüm sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlemlendi. Böyle bir kaymanın gerçekleşmesinin sebebi malzemenin faz geçişini gerçekleştirebilmesi için gerekli enerjiye, yüksek ısıtma hızı uygulandığında daha geç erişebilmesi ve bundan dolayı geçişin daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesidir. Farklı ısıtma hızları (5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dk) ile yapılan DSC ölçümleri incelendiğinde ısıtma hızının artışıyla beraber martensitten austenite geçiş sıcaklıklarının artan ısıtma hızı ile beraber arttığı, austenitten martensite geçiş sıcaklıklarının ise artan soğutma hızı ile beraber azaldığı görülmektedir Bor katkısız (B0) alaşım için 5 °C/dk ısıtma hızında elde edilen austenit faz başlama ve bitiş sıcaklıkları 156,92 °C ve 174,48 °C' dir. alaşımların martensit faz başlama ve bitiş sıcaklıkları ise sırasıyla 158,45 °C ile 137,92 °C olarak bulundu. DSC ölçümünden elde edilen eğri Şekil 6.12' de verildi.

Aynı alaşımları ısıtma hızı 10 °C/dk olacak şekilde ısıtırken meydana gelen austenit fazındaki dönüşüm başlama ve bitiş sıcaklıkları ise sırasıyla 157,1 °C ile 176,11 °C, aynı alaşımların martensit fazında başlama ve bitiş sıcaklıkları 157,0 ve 132,08 °C'dir. Alaşımlardaki dönüşüm eğrisi Şekil 6.13' de verildi. Isıtma hızı artırılıp 15 °C/dk, 20 °C/dk ve 25 °C/dk için ölçüm yapıldığında austenit ve martensit dönüşüm sıcaklıklarının da değiştiği görülmektedir. Farklı ısıtma hızında alınan ölçümlerin grafikleri de verilmiştir ve dönüşüm sıcaklıkları sırasıyla (158,03 : 177,79 °C, 158,94 : 179,6 °C ve 160,1 : 181,59 °C) ve martensit fazında (155,23 : 128,93 °C, 153,85 : 125,55 °C ve 152,37 : 122,8 °C) olarak ölçülmüştür. Isıtma hızının değişmesiyle dönüşüm sıcaklıklarında ki değişim açıkça görülmektedir.

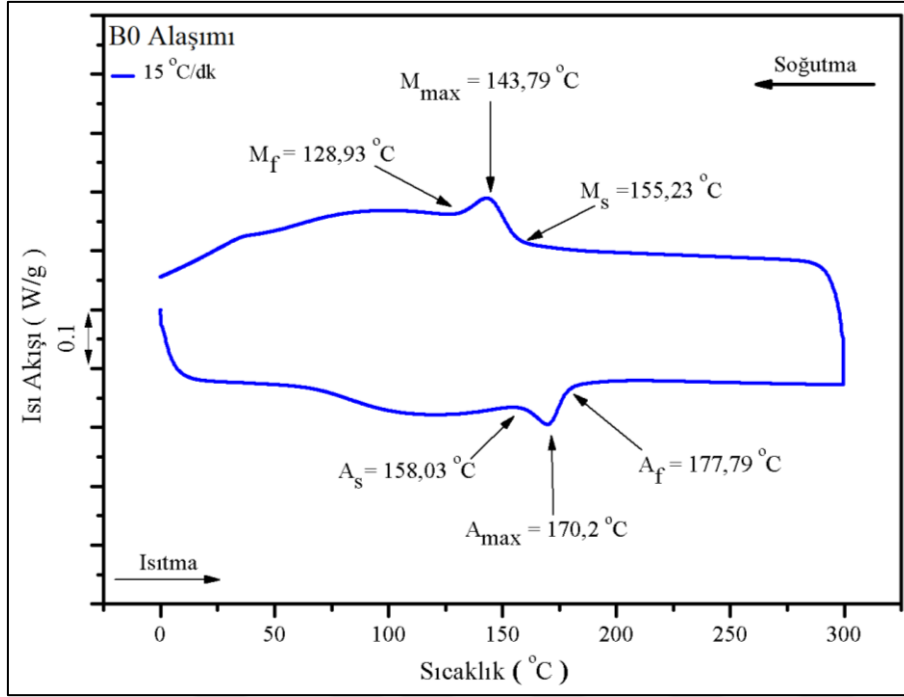
Bu grafiklere dayanarak martensit-austenit fazdaki dönüşümlerinden ΔH_{ort} . (J/g) entalpi değerleri de benzer şekilde hesaplandı. T_m değerini yukarıda geçen denkleme (154,56, 155,58, 154,99, 154,48 ve 154,21 °C) göre hesaplandı. alaşımın dönüşüm sıcaklığı ısıtma hızını bağlı olarak değişen dönüşüm sıcaklıkları ve entalpi değerlerini Çizelge 6.3' verildi.



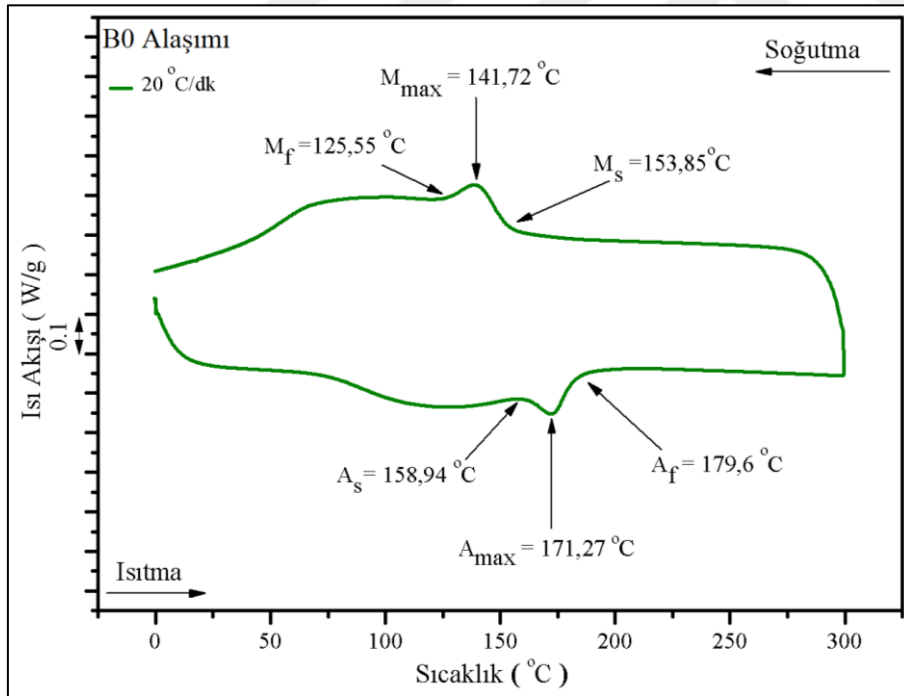
Şekil 6.12. B0 alaşımı için 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi



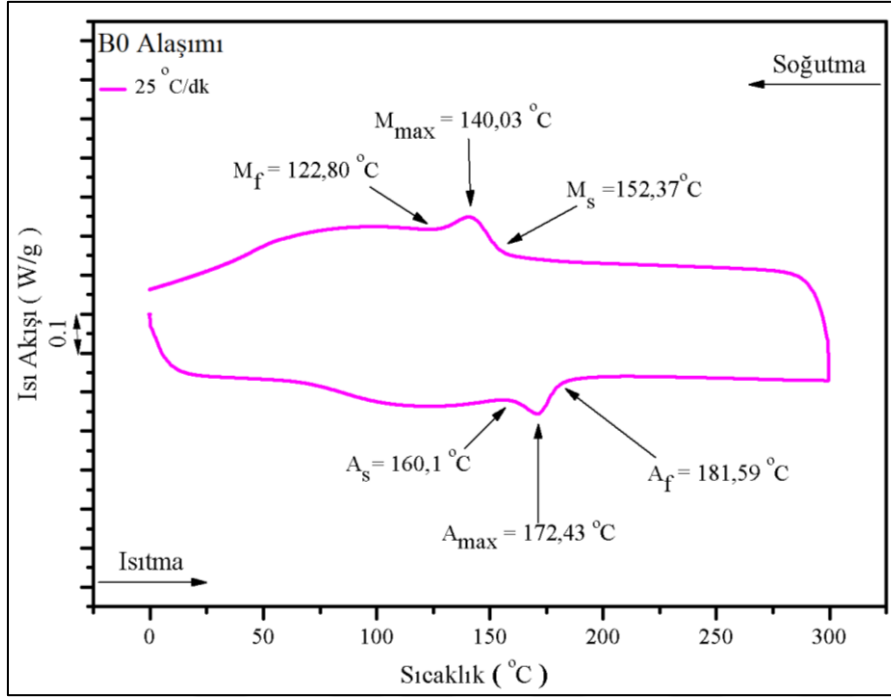
Şekil 6.13. B0 alaşımı için 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi



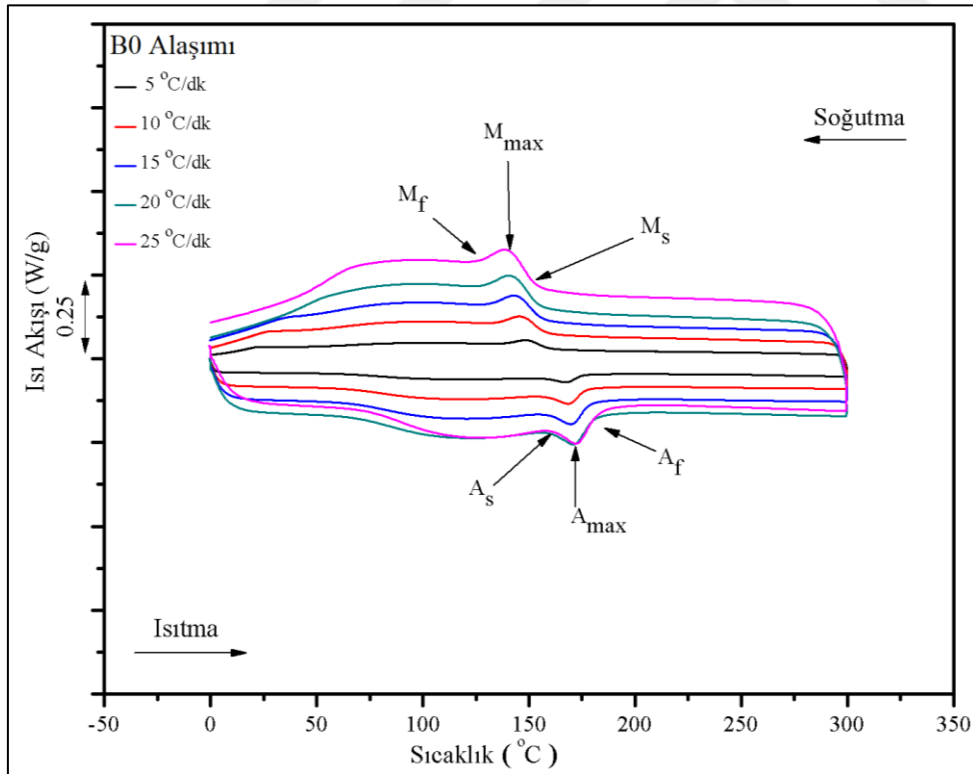
Şekil 6.14. B0 alaşımı için 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi



Şekil 6.15. B0 alaşımı için 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi



Şekil 6.16. B0 alaşımı için 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi



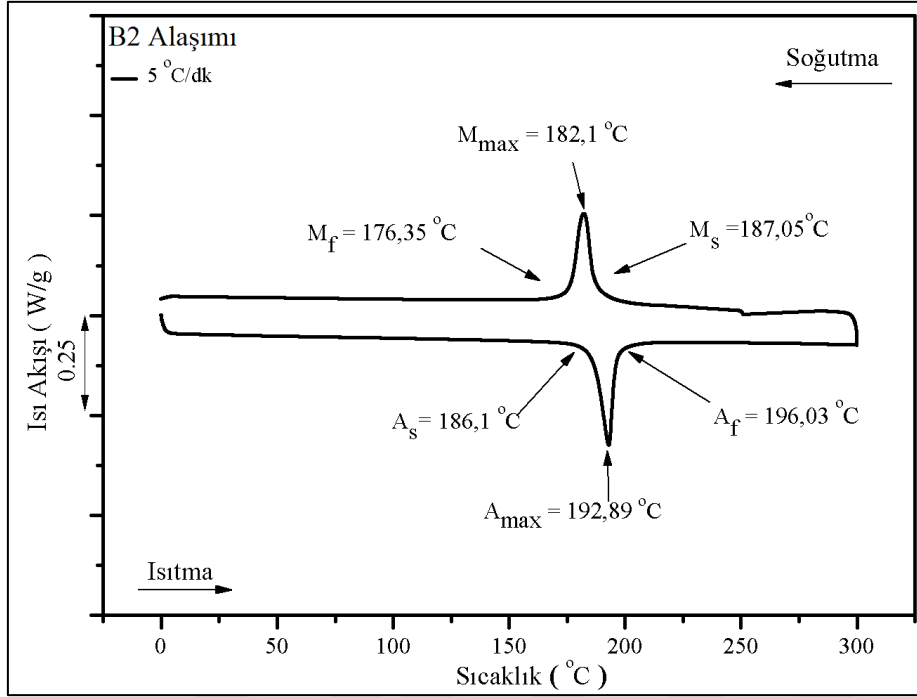
Şekil 6.17. B0 alaşımı için (5, 10, 15, 20, 25 °C/dk) ısıtma ve soğutma hızlarında elde edilen DSC eğrisi

Çizelge 6.3. B0 alaşım için elde edilen dönüşüm sıcaklıkları

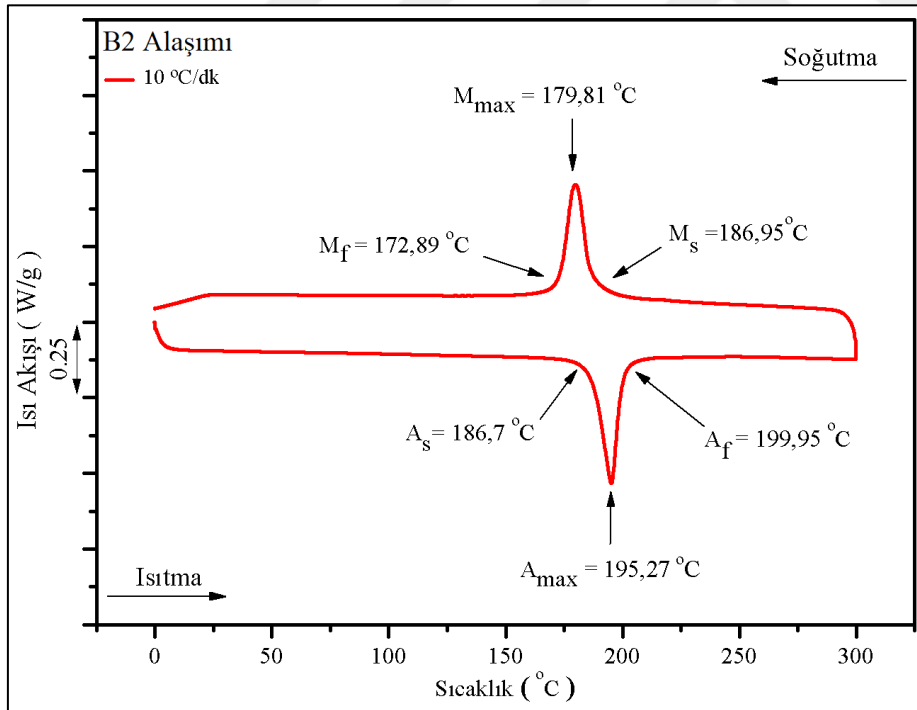
Isıtma hızı °C/dk	A _s (°C)	A _f (°C)	A _{max} (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	M _{max} (°C)	ΔH _{M→A} (J/g)	ΔH _{A→M} (J/g)	T _m (°C)
5	156,92	174,48	167,72	158,45	137,92	148,92	2,63	-3,51	154,56
10	157,1	176,11	168,97	157,05	132,08	146,38	2,71	-4,26	155,58
15	158,03	177,79	170,2	155,23	128,93	143,79	2,58	-3,72	154,99
20	158,94	179,6	171,27	153,85	125,55	141,72	2,45	-3,75	154,48
25	160,1	181,59	172,43	152,37	122,80	140,03	2,35	-3,69	154,21

6.4.2. B2 alaşımının DSC ölçümleri

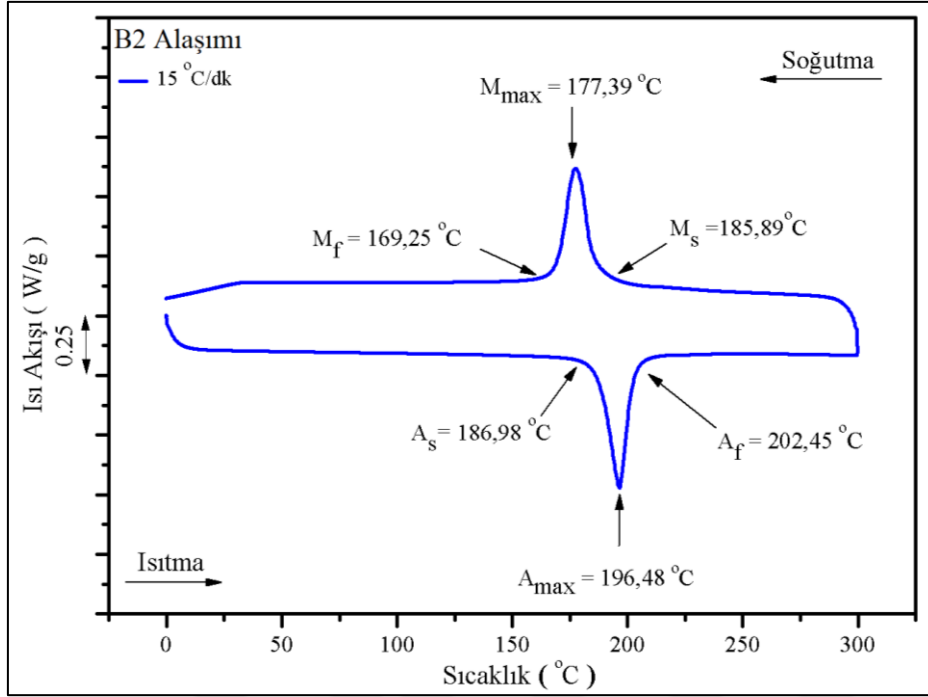
B2 alaşımının DSC ölçümleri farklı ısıtma ve soğutma hızlarında yapıldı. 100 ml/dk yüksek saf azot gaz akışı altında ölçümler alındı. Bu ölçümlere göre alaşım da meydana gelen faz dönüşümü B0 alaşımına göre daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşti. 5 °C/dk ısıtma hızı elde edilen austenit fazdaki başlama ve bitiş sıcaklığı sırasıyla 186,1 ve 196,03 °C, aynı ısıtma hızıyla soğuturken alaşımında gerçekleşen martensit fazındaki dönüşüm sıcaklığı başlama sıcaklığı 187,05 °C ve bitiş sıcaklığı 176,35 °C dir ve Şekil 6,18' de gösterilmiştir. Elde edilen Şekil 6.19' de göre 10 °C/dk ısıtma hızında austenit fazında başlama ve bitiş dönüşüm sıcaklığı 186,7 ve 199,95 °C aynı soğutma hızında martensit fazındaki dönüşüm sıcaklıkları başlama ve bitiş 186,95 °C ve 172,89 °C olarak belirlendi. Bu alaşımı farklı ısıtma hızıyla ısıtırken veya soğuturken meydana gelen austenit veya martensit fazındaki dönüşüm sıcaklıkları ve entalpi değerlerini Çizelge 6.4' de verildi. Bu sonuçları Çizelge 6.4' de kıyaslarken bor katkılı alaşımın dönüşüm sıcaklıkları daha yüksektir. Alaşımın karşılaştırıldığında bor katkılı alaşımın austenit ve martensit fazında dönüşüm sıcaklıkları alaşımındaki elementlerin kompozisyonu göre değişmektedir. Elde edilen DSC ölçümlerinin grafikleri değerlendirildiğinde alaşımında bor (B) elementi artmasıyla austenit fazındaki başlama ve bitiş sıcaklarının arttığı görülmüştür.



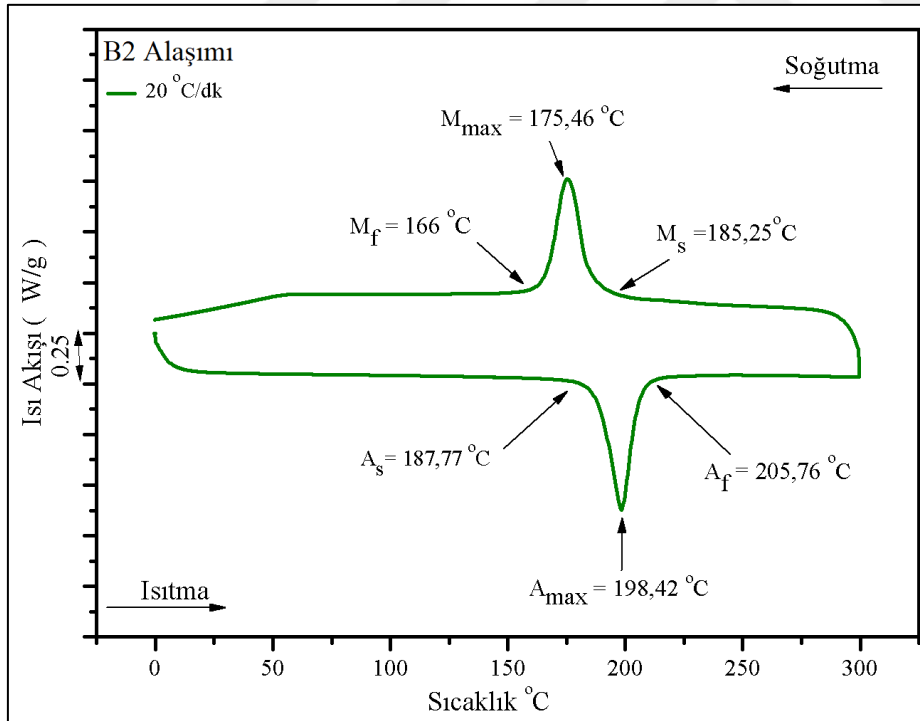
Şekil 6.18. B2 aşımı için 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi



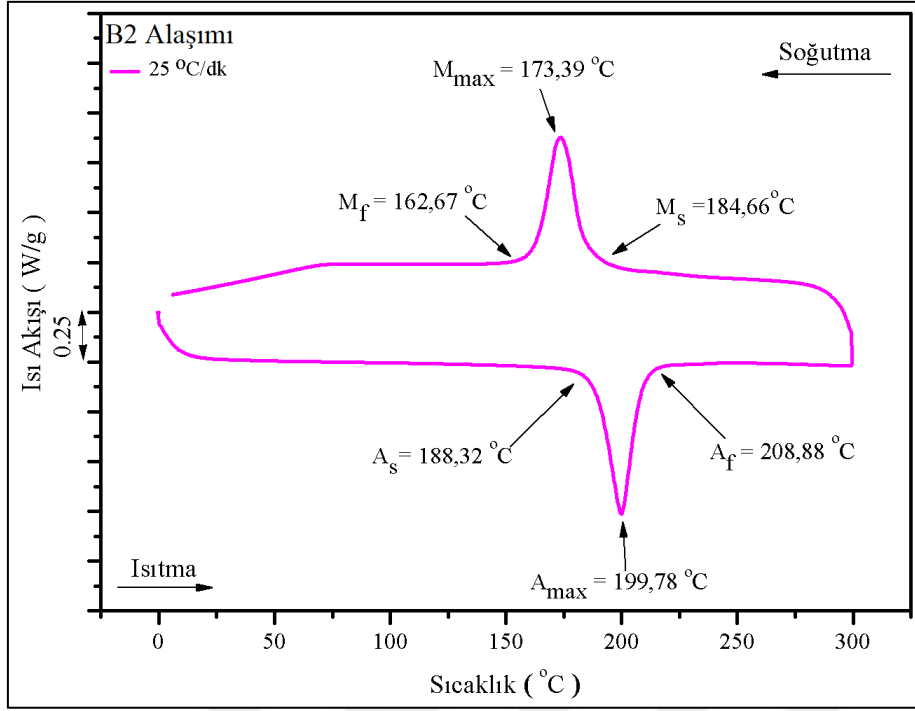
Şekil 6.19. B2 aşımı için 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi



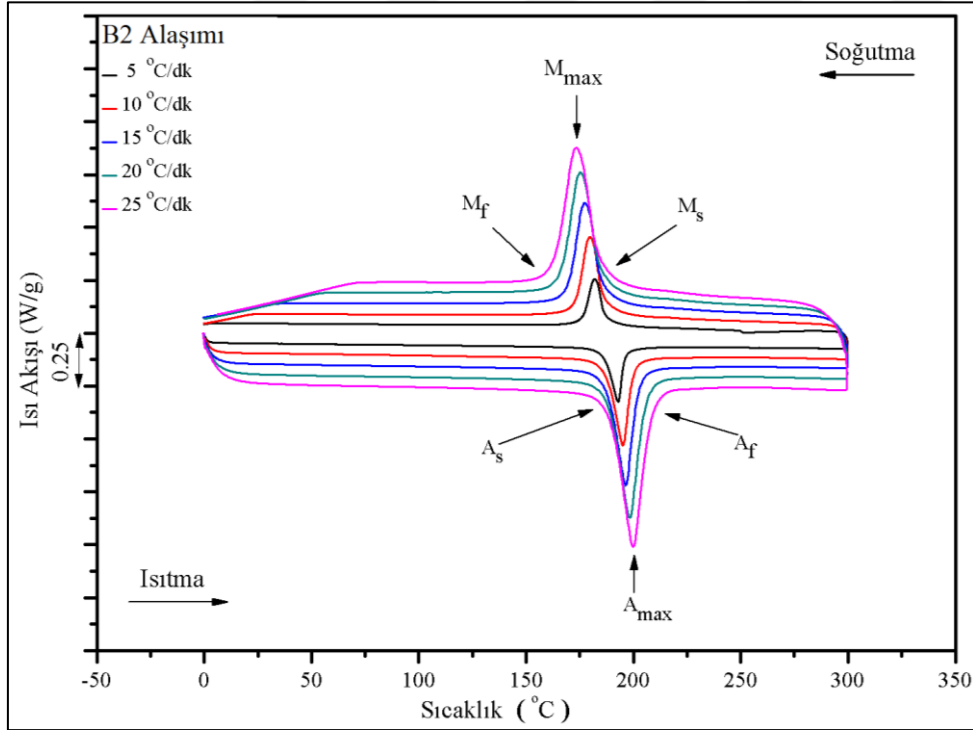
Şekil 6.20. B2 alaşımı için 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi



Şekil 6.21. B2 alaşımı için 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi



Şekil 6.22. B2 aşımını için 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi



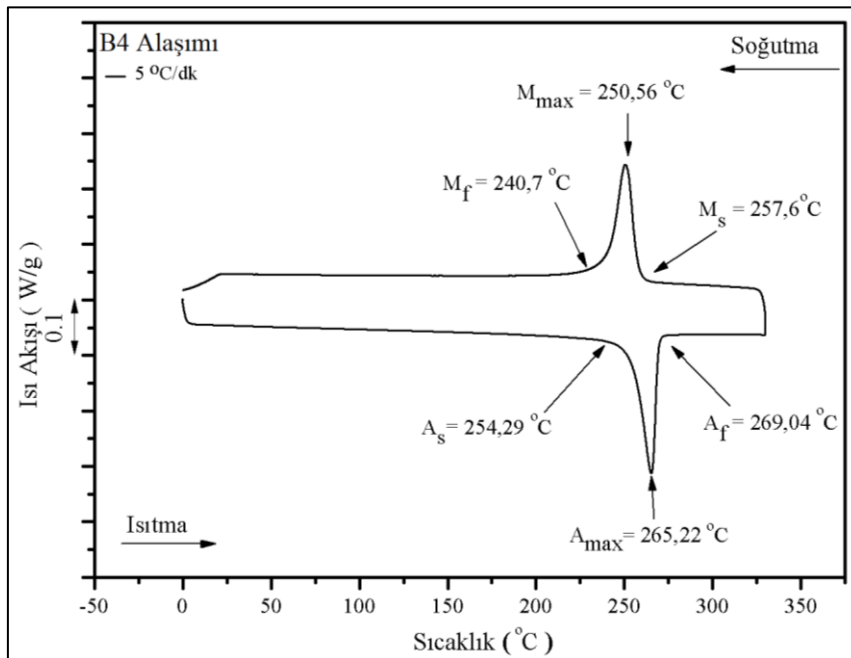
Şekil 6.23. B2 aşımınının 5, 10, 15, 20, 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızlarında elde edilen DSC eğrileri

Çizelge 6.4. B2 alaşımı için elde edilen dönüşüm sıcaklıkları

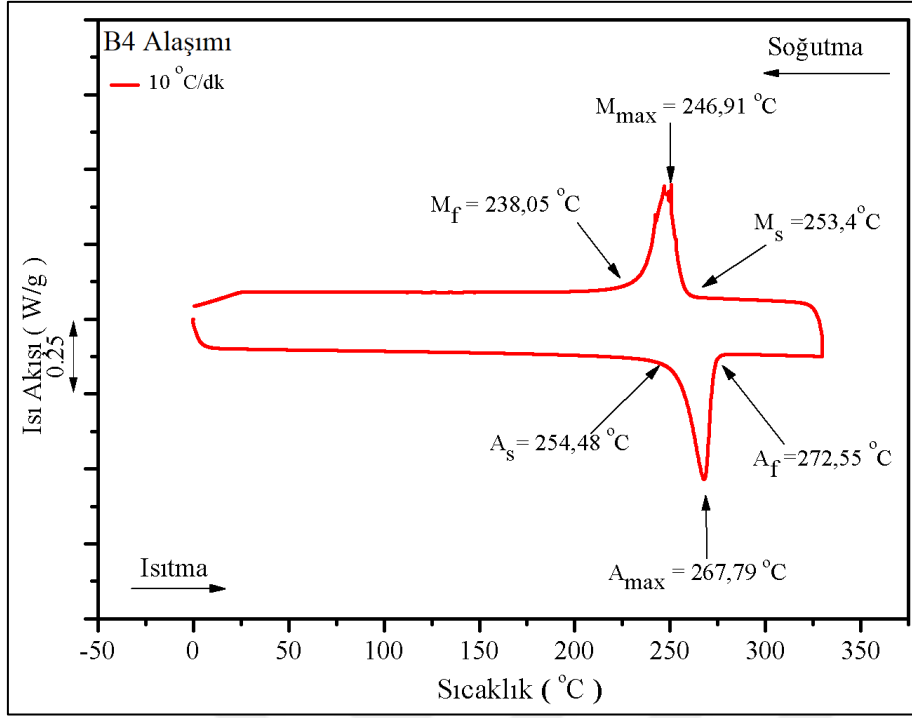
Isıtma hızı °C/dk	A _s (°C)	A _f (°C)	A _{max} (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	M _{max} (°C)	ΔH _{M→A} (J/g)	ΔH _{A→M} (J/g)	T _m (°C)
5	186,1	196,03	192,89	187,05	176,35	182,1	23,11	-23,77	189,13
10	186,7	199,95	195,27	186,95	172,89	179,81	23,62	-24,95	186,62
15	186,98	202,45	196,48	185,89	169,25	177,39	24,18	-25,62	186,14
20	187,77	205,76	198,42	185,25	166	175,46	24,98	-25,52	186,19
25	188,32	208,88	199,78	184,66	162,67	173,39	24,47	-25,32	186,13

6.4.3. B4 alaşımının DSC ölçümleri

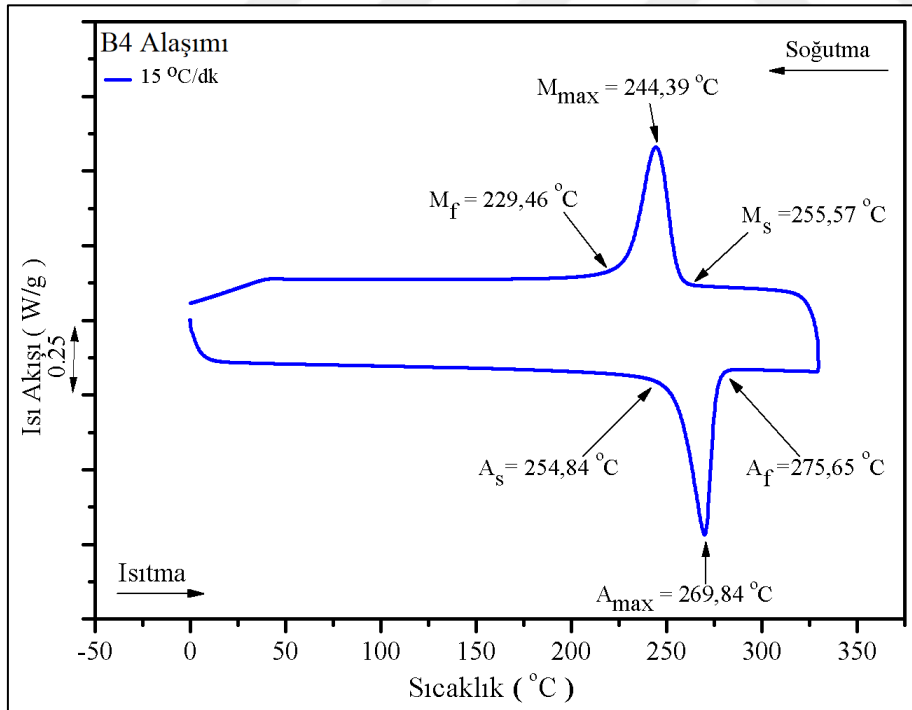
Farklı ısıtma hızında DSC cihazı ile B4 alaşımının termal ölçümü alındı ve ölçümler ısıtırken ve soğuturken 100 ml/dk saf argon gaz akışı altında yapıldı. 5 °C/dk ısıtma hızında ısıtırken ve soğuturken, austenit ve martensit dönüşüm sıcaklıkları sırasıyla austenit başlama A_s sıcaklığı 254,29 °C ve bitiş A_f sıcaklığı 269,04 °C olarak bulundu. Alaşımı soğuturken meydana gelen faz dönüşümünün başlama ve bitiş sıcaklığı ise sırasıyla 257,6 °C ve 240,7 °C dir. Bu alaşımda da diğer ölçümlerde olduğu gibi ısıtma hızının artışıyla beraber dönüşüm sıcaklığının daha yüksek sıcaklığa kaydığı gözlemlendi. Elde edilen grafiklere göre martensit - austenit dönüşüm sıcaklıklarında benzer şekilde (A_s, A_f, M_s ve M_f) değerlerinde artış gözlemlendi, bu değerlerdeki artış hem B element oranının artışı hem de ısıtma hızındaki artış ile beraber gerçekleştiği gözlemlendi. B4 alaşımının farklı ısıtma hızlarında ortaya çıkan dönüşüm sıcaklık değerleri Çizelge 6.5' de verildi.



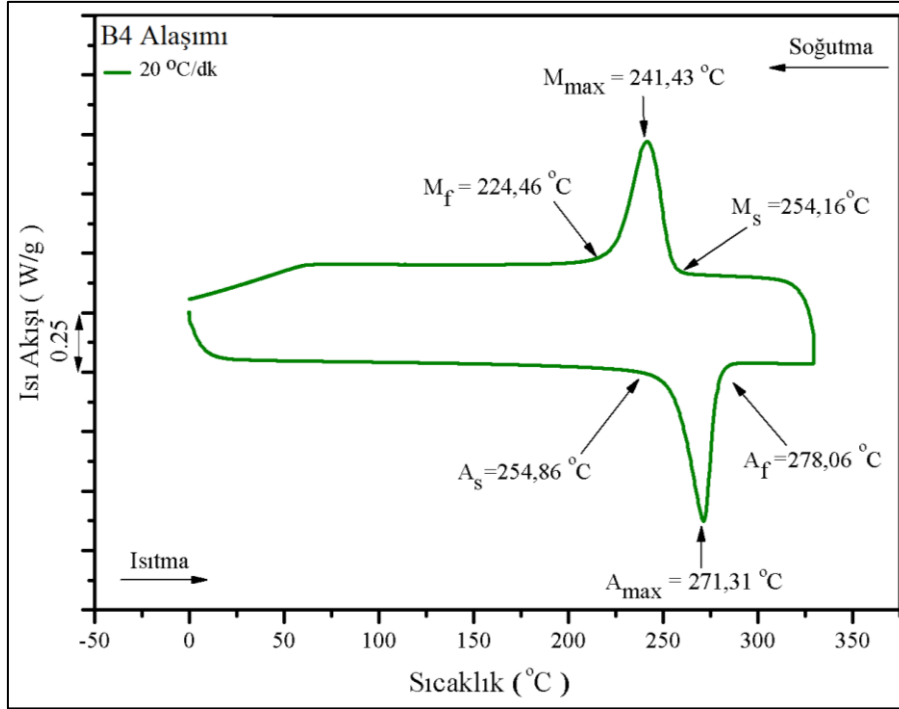
Şekil 6.24. B4 alaşımı için 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi



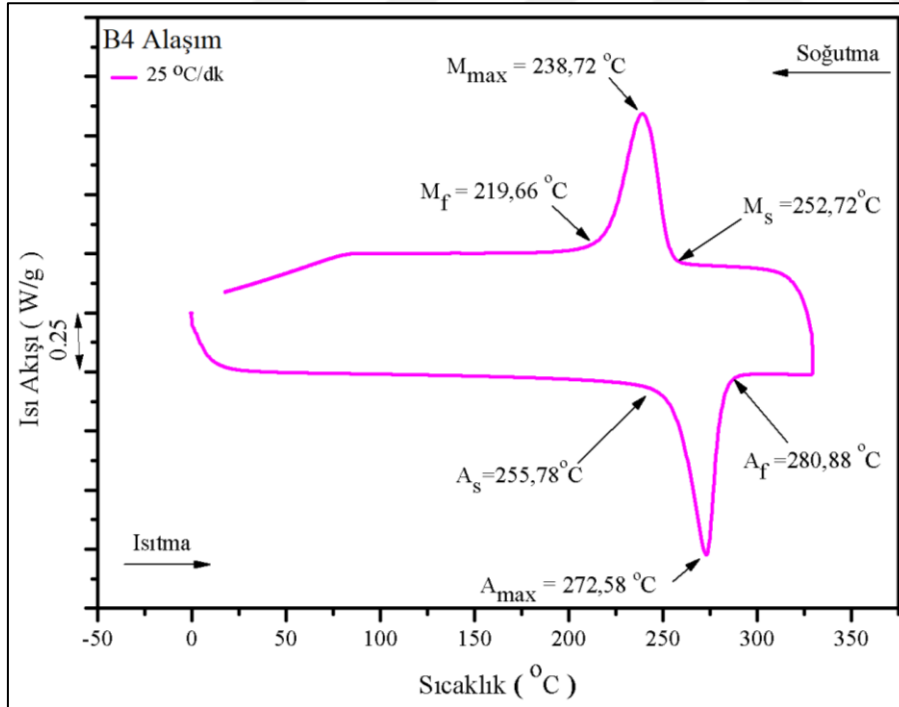
Şekil 6.25. B4 alaşımı için 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi



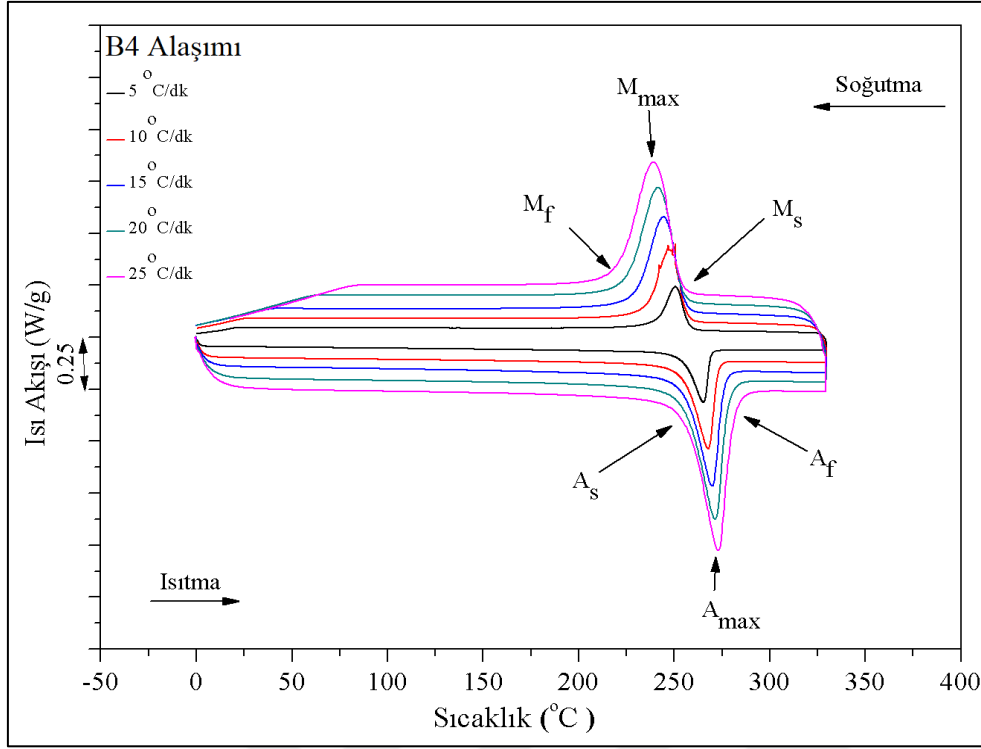
Şekil 6.26. B4 alaşımı için 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi



Şekil 6.27. B4 alaşımı için 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi



Şekil 6.28. B4 alaşımı için 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi



Şekil 6.29. B4 alaşımının 5, 10, 15, 20, 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızlarında elde edilen DSC eğrileri

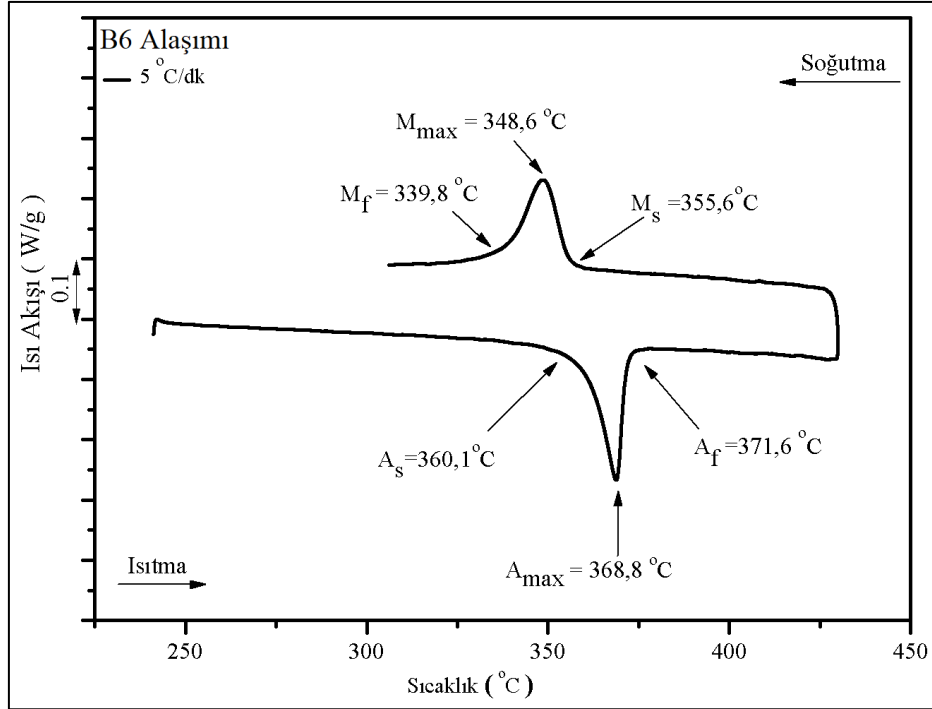
Çizelge 6.5. B4 alaşımı için elde edilen dönüşüm sıcaklıkları

Isıtma hızı °C/dk	A _s (°C)	A _f (°C)	A _{max} (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	M _{max} (°C)	ΔH _{M→A} (J/g)	ΔH _{A→M} (J/g)	T _m (°C)
5	254,29	269,04	265,22	257,6	240,7	250,56	34,91	-35,13	255,4
10	254,48	272,55	267,79	253,4	238,05	246,91	33,51	-33,23	254,62
15	254,84	275,65	269,84	255,57	229,46	244,39	33,94	-34,95	253,8
20	254,86	278,06	271,31	254,16	224,46	241,43	33,73	-34,29	252,88
25	255,78	280,88	272,58	252,72	219,66	238,72	32,80	-34,69	252,24

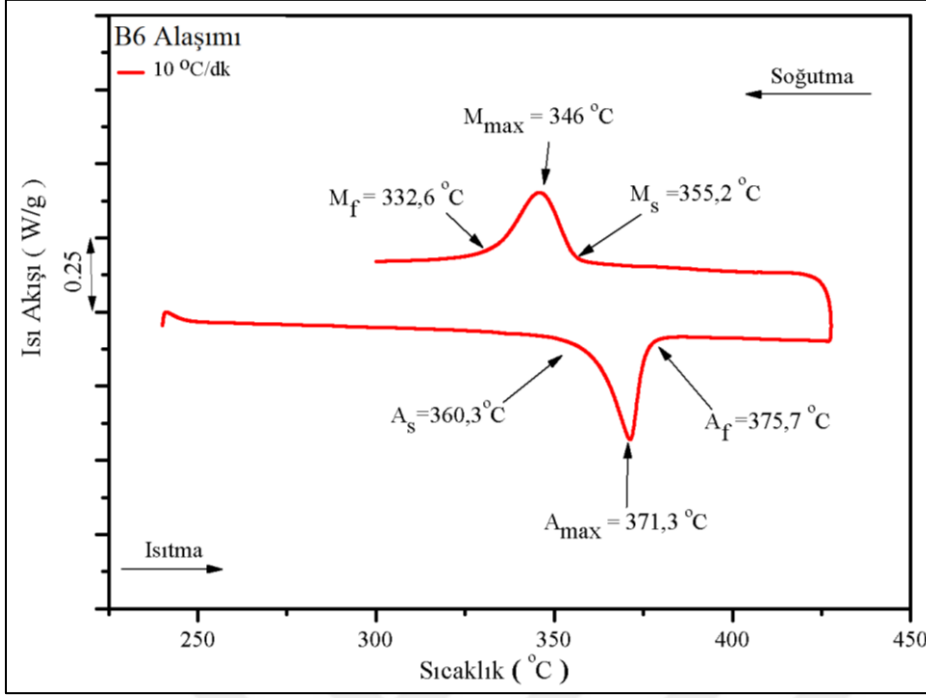
6.4.4. B6 alaşımının DSC ölçümleri

Alaşımın DSC ölçümleri farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dk) yüksek saflıkta azot gazı altında alındı. Elde edilen DSC eğrilerinden faydalanarak Şekil 6.30' da, 5 °C/dk ısıtma hızını aittir. Bu grafikte alaşımın austenit faz dönüşümünün başlama sıcaklığı 360,1 °C ve bitiş sıcaklığı da 371,6 °C, aynı soğutma hızında martensit fazındaki dönüşümünün başlama ve bitiş sıcaklığı sırasıyla 355,6 °C ve 339,8 °C 'dir. Bu ısıtma hızında alaşımdaki gerçekleşen austenit dönüşüm sıcaklıkları diğer ısıtma hızları ile karşılaştırıldığında en düşük değere sahip iken martensit fazında dönüşüm sıcaklığı en yüksek değere sahiptir. 10 °C/dk ısıtma hızında yapılan ölçümün austenit fazındaki

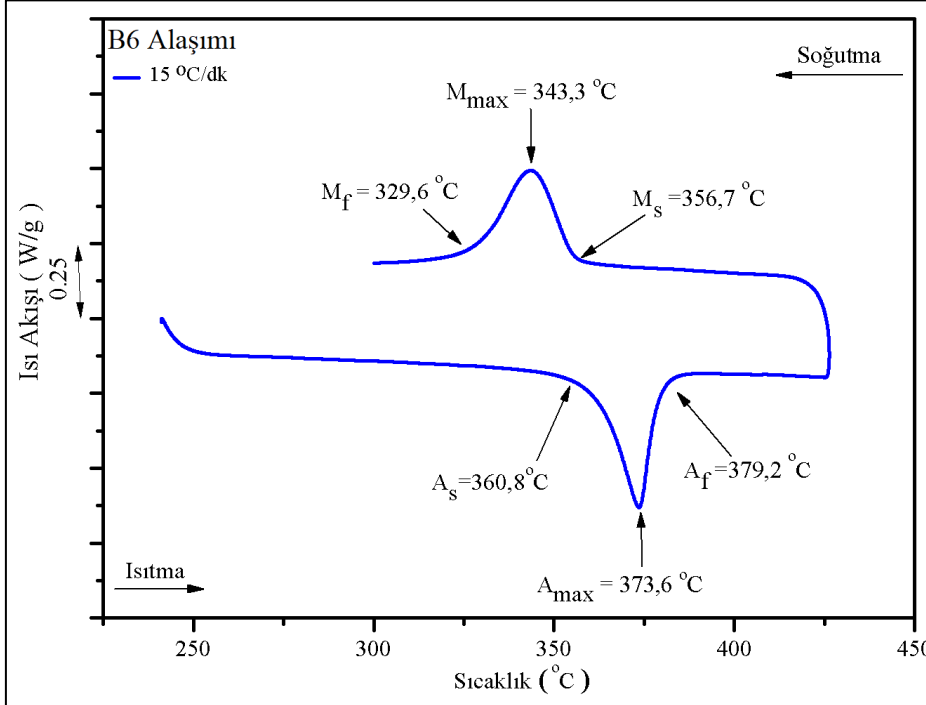
başlama ve bitiş sıcaklığı 360,3 °C ve 375,7 °C dir. Isıtma hızının artışıyla alaşımın ΔH entropi değerlerinde artış gözlemlendi. Dönüşüm sıcaklıkları ve entalpi de meydana gelen değişikliklerden elde edilen grafikler Şeki 6.31' de verilmiştir. Austenit ve martensit fazlarındaki başlama ve bitiş sıcaklıkları değerleri ve entalpi değerleri Çizelge 6.6' de verildi.



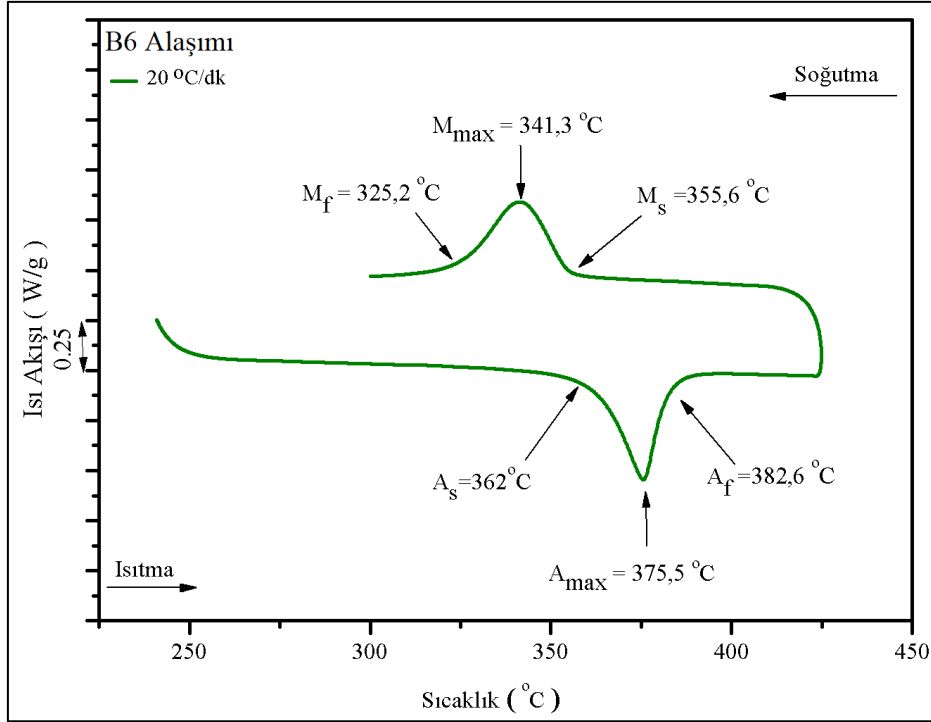
Şekil 6.30. B6 alaşımı için 5°C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi



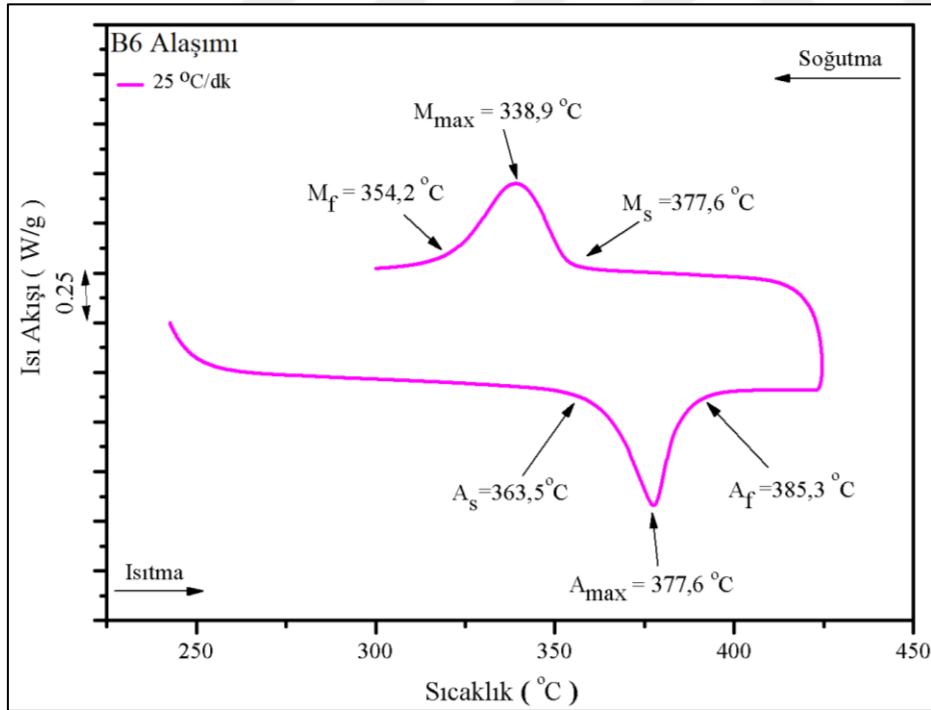
Şekil 6.31. B6 alaşımı için 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi



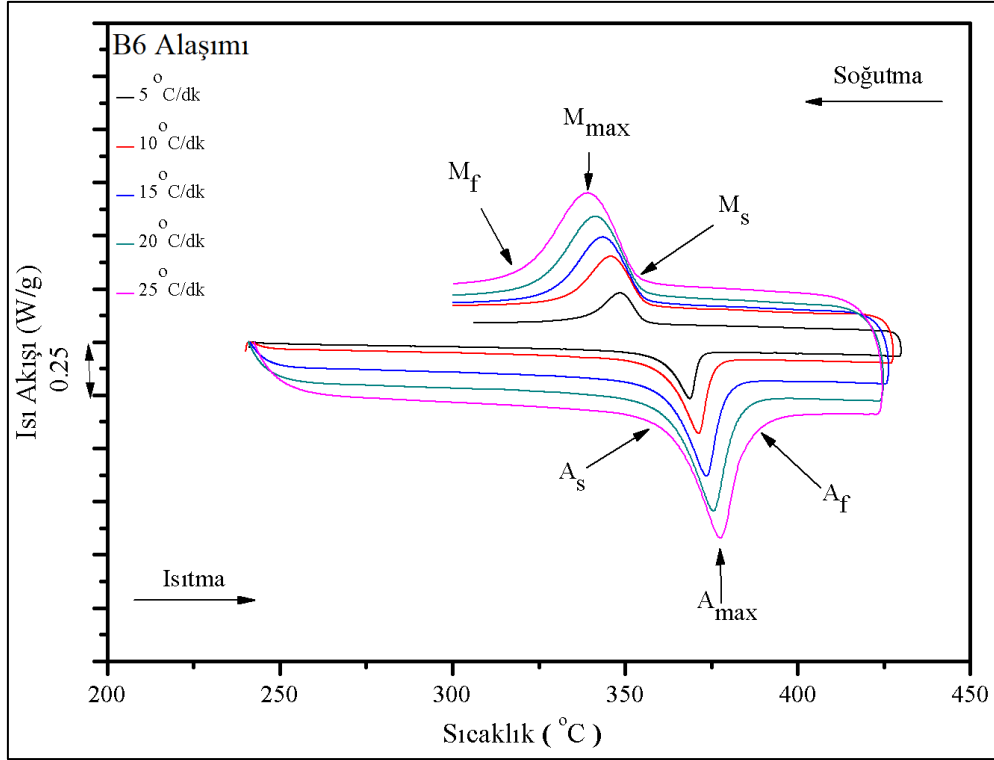
Şekil 6.32. B6 alaşımı için 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi



Şekil 6.33. B6 alaşımı için 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi



Şekil 6.34. B6 alaşımı için 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi



Şekil 6.35. B6 alaşımı için 5, 10, 15, 20, 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi.

Çizelge 6.6. B6 alaşımı için elde edilen dönüşüm sıcaklıkları

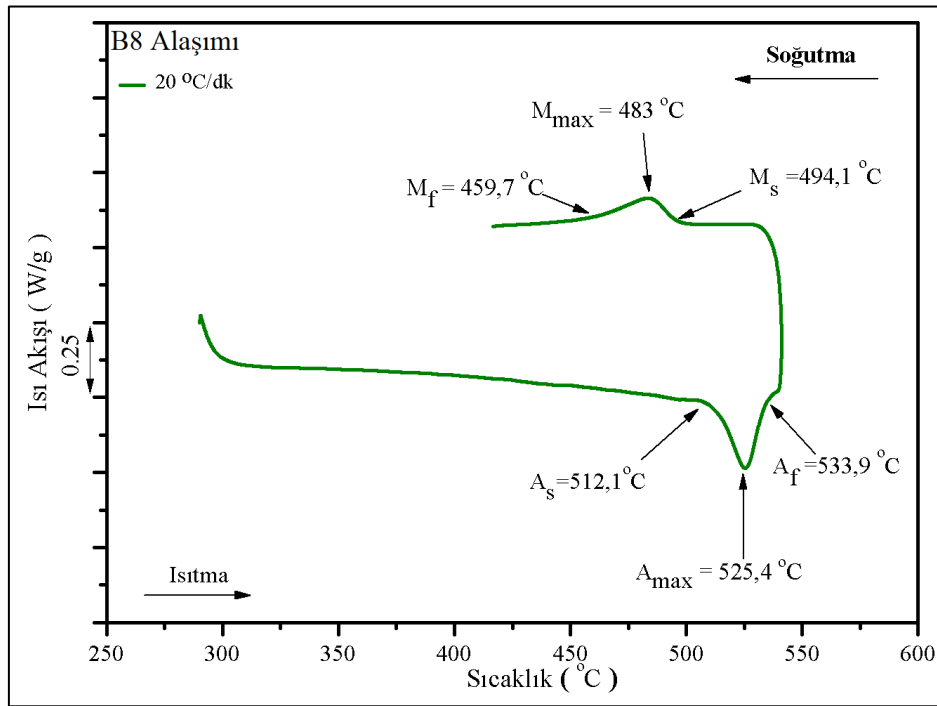
Isıtma hızı °C/dk	A _s (°C)	A _f (°C)	A _{max} (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	M _{max} (°C)	ΔH _{M→A} (J/g)	ΔH _{A→M} (J/g)	T _m (°C)
5	360,1	371,6	368,8	355,6	339,8	348,6	23,3	-24,5	356,7
10	360,3	375,7	371,3	355,2	332,6	346	24,5	-26	355,9
15	360,8	379,2	373,6	356,7	329,6	343,3	25,2	29,1	356,5
20	362	382,6	375,5	355,6	325,2	341,3	25	-25,4	356,3
25	363,5	385,3	377,6	354,2	338,9	320,5	26	26,9	360,4

6.4.5. B8 alaşımının DSC ölçümleri

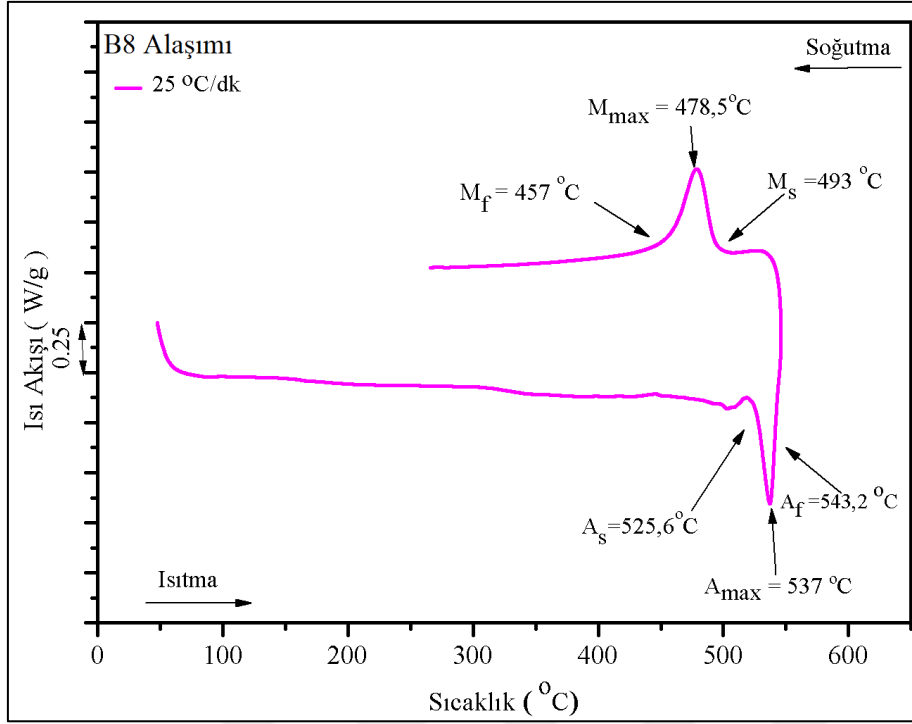
Elde edilen bor katkılı alaşımlarına farklı ısıtma ve soğutma uygulanarak DSC ölçümleri alındı. Bu ölçümlere dayanarak elde edilen grafiklerden, fazların dönüşüm sıcaklıkları, entalpi değerlerini hesaplandı ve bu değerler de Çizelge 6.7' de verilmiştir.

B8 alaşımında dönüşüm sıcaklıkları çok yüksek olduğu için DSC eğrilerinde 5°C/ dk ve 10°C/ dk'lık ısıtma hızında dönüşüm eğrileri çok net gözlenmedi. 15 °C/ dk'lık ısıtma hızında austenit ve martensit fazi başlama ve bitiş sıcaklıkları ölçüldü. Austenit fazında ısıtma hızının artmasıyla dönüşüm sıcaklıkları yükselmektedir. Martensit fazında ısıtma

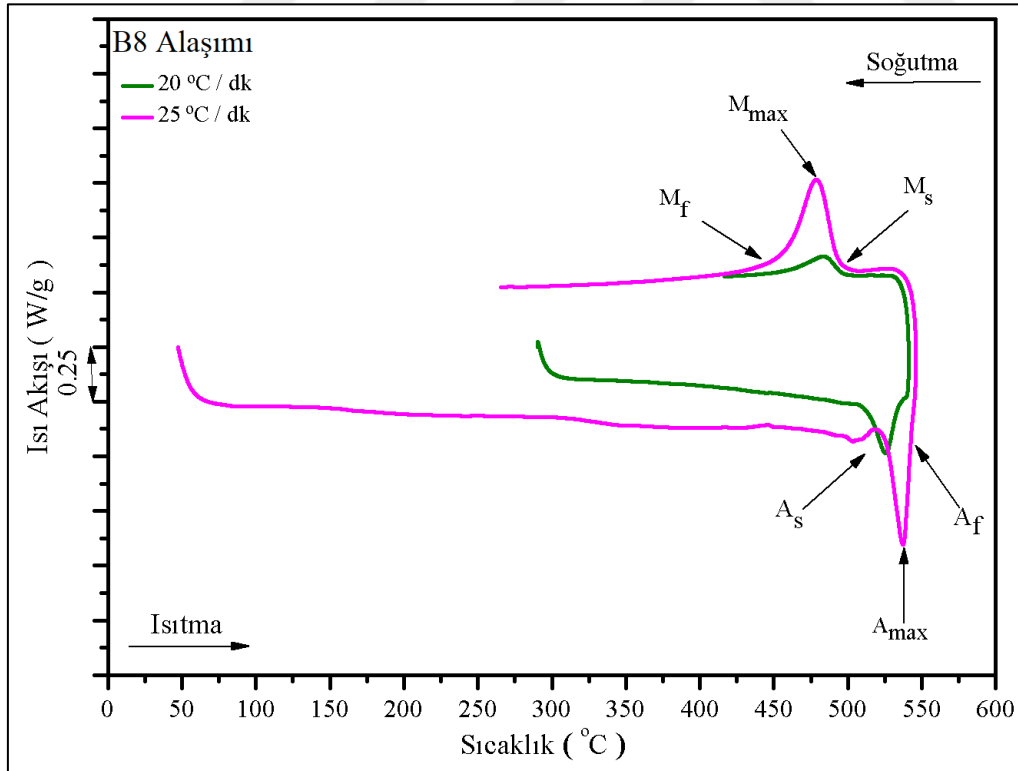
hızının artmasıyla dönüşüm sıcaklıkları azalmaktadır. Yapılan DSC ölçümlerine göre 15 °C/dk ısıtma hızında austenit fazındaki dönüşüm sıcaklıklarının başlama ve bitiş değerleri 512,8 °C ve 531,8 °C dir. 20 °C/ dk ve 25 °C/dk ısıtma hızı ile ölçüm yapıldığında elde edilen dönüşüm sıcaklıkları sırasıyla austenit fazında ki başlama ve bitiş sıcaklıkları sırasıyla 512,1 ve 533,9 °C ile 525,6 ve 543,2 °C olarak belirlenmiştir. Aynı ısıtma hızlarında martensit fazındaki dönüşüm sıcaklıklarının başlama ve bitiş sıcaklıkları sırasıyla 494,1 ve 459,7 °C ile 493 ve 457 °C olarak belirlenmiştir. Alaşımların $\Delta H_{A \rightarrow M}$ değerleri de 20 °C/dk ve 25 °C/ dk ısıtma hızları için sırasıyla. 12,6 ve 21,5 mJ/mg olarak bulunmuştur.



Şekil 6.36. B8 alaşımı için 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi



Şekil 6.37. B8 alaşımı için 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında elde edilen DSC eğrisi



Şekil 6.38. B8 alaşımı için 20 ve 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrileri

Çizelge 6.7. B8 alaşımı için elde edilen dönüşüm sıcaklıkları

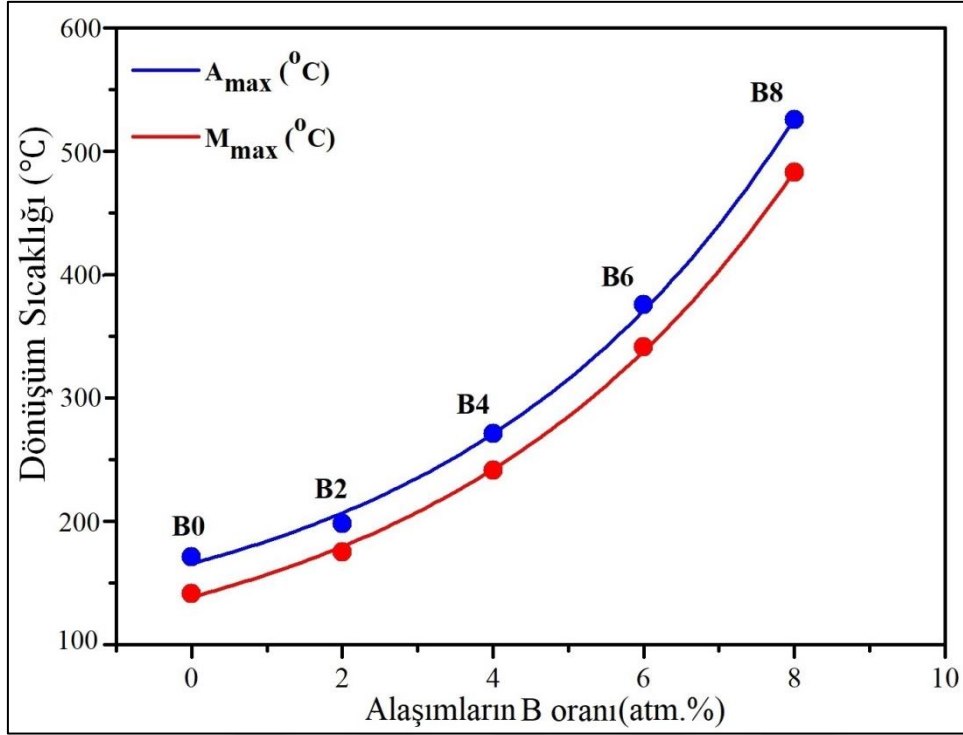
Isıtma hızı °C/dk	A _s (°C)	A _f (°C)	A _{max} (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	M _{max} (°C)	ΔH _{M→A} (J/g)	ΔH _{A→M} (J/g)	T _m (°C)
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	512,1	533,9	525,4	494,1	459,7	483	12,6	-7,33	499,8
25	525,6	543,2	537	493	457	478,5	21,5	-30,1	504,7

6.4.6. Ni₄₅Mn₄₀Co₅Sb_{10-x}B_x (x= 0, 2, 4, 6 ve 8) alaşımlarının 20 °C/dk dönüşüm sıcaklıkları

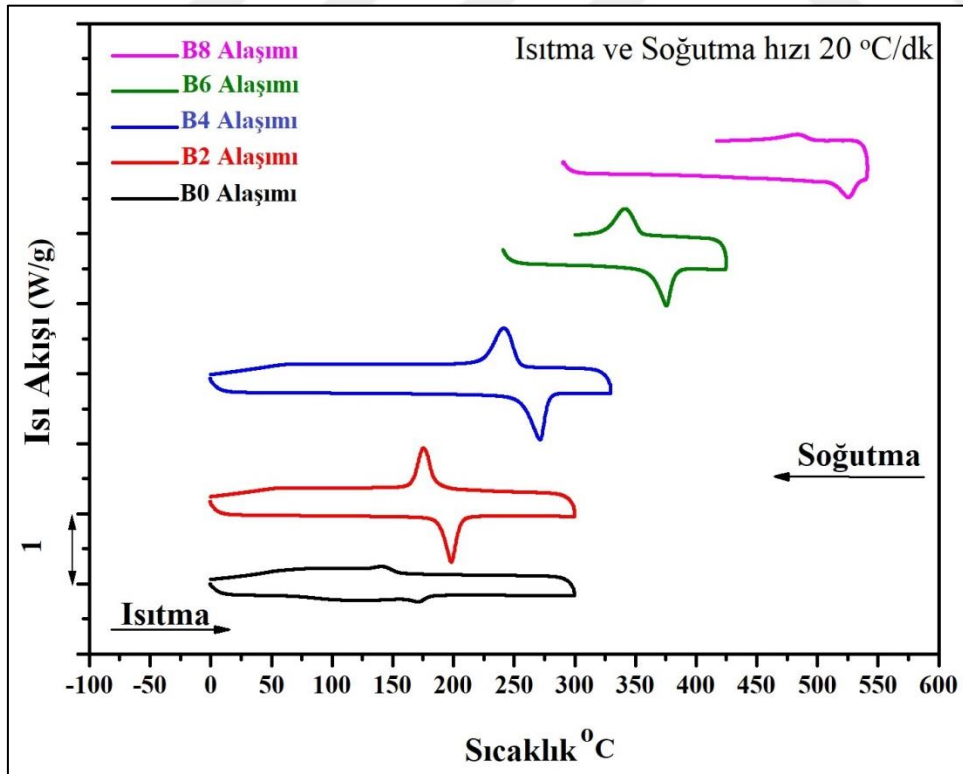
DSC ölçümler ile alaşımları farklı ısıtma ve soğutma elde alınan ölçümlerden meydana gelen dönüşümün sıcaklığı belirlendi. Bu ölçümlerden 20 °C/dk tarama hızında elde edilen sonuçlar Çizelge 6.8' de verilmiştir. Bulunan değerlere göre dönüşüm sıcaklıklarının da değiştiğini görülmektedir. Şekil 6.40' a göre bor oranı artıp antimon oranı azaldıkça Ni₄₅Mn₄₀Co₅Sb_{10-x}B_x (x = 0, 2, 4, 6 ve 8) alaşımlarının dönüşüm sıcaklıklarında artış gözlenmiştir.

Çizelge 6.8. Alaşımlarda 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen dönüşüm sıcaklıkları

Alaşımlar	A _s (°C)	A _f (°C)	A _{max} (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	M _{max} (°C)	ΔH _{M→A} (J/g)	ΔH _{A→M} (J/g)
B0	158,94	179,6	171,27	153,85	125,55	141,72	2,45	-3,75
B2	187,77	205,7	198,42	185,25	166,00	175,46	24,98	-25,52
B4	254,86	278,0	271,31	254,16	224,46	241,43	33,73	-34,29
B6	362,00	382,6	375,50	355,60	325,20	341,30	25,00	-25,40
B8	512,10	533,9	525,40	494,10	459,7	483,00	12,60	-7,33



Şekil 6.39. $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımlarının austenit ve martensit fazlarında pik sıcaklığı (A_{max} ve M_{max}) 'nin bor oranı ile değişimi



Şekil 6.40. $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımlarının 20 °C/dk ısıtma hızında alınan DSC grafikleri

6.5. Termodinamik Hesaplanmalar

6.5.1. Alaşımın termodinamik parametreleri

Elde edilen alaşımların farklı ısıtma hızıyla alınan DSC ölçümlerinden elde edilen grafiklerden faydalanarak, entalpi değişimleri, austenit ve martensit dönüşüm sıcaklıklarından faydalanarak T_0 denge sıcaklığı değerleri belirlendi. Denklem 5.4 kullanılarak alaşımlar için entropi değişimleri hesaplandı ve Denklem 5.6. kullanılarak hesaplanan Gibbs serbest enerjisi değerleri ile birlikte Çizelge 6.9' da verildi. Isıtma ve soğutma durumlarındaki entalpi değişimlerinin birbirine eşit olmadığı görüldü. Bu küçük farklılığın sebebinin, ısıtma ve soğutma esnasında dönüşüm boyunca meydana gelen akustik emisyonlardan kaynaklandığı bilinmektedir (Da Silva, 1999).

Çizelge 6.9. Elde edilen alaşımların termodinamik parametreleri

Alaşımlar	Rate (°C /min)	T_0 (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (W/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (W/g °C)	$\Delta G_{M \rightarrow A}$ (W/g)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (W/g)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (W/g °C)	$\Delta G_{A \rightarrow M}$ (W/g)
B0	5	253.7	2.63	0.0103	0.8928	-3.51	-0.0138	-1.4529
	10	254.63	2.71	0.0106	0.9148	-4.26	-0.0167	-1.8117
	15	255.4	2.58	0.0101	0.8623	-3.72	-0.0145	-1.6266
	20	256.52	2.45	0.0095	0.8158	-3.75	-0.0146	-1.6808
	25	257.77	2.35	0.0091	0.7786	-3.69	-0.0143	-1.6854
B2	5	289.55	23.11	0.0798	7.7150	-23.77	-0.0820	-8.8211
	10	293.42	23.62	0.0804	7.9012	-24.95	-0.0850	-9.6607
	15	295.39	24.18	0.0818	8.0968	-25.62	-0.0867	-10.234
	20	298.38	24.98	0.0837	8.3688	-25.52	-0.0855	-10.513
	25	301.21	24.47	0.0812	8.2400	-25.32	-0.0840	-10.744
B4	5	397.84	34.91	0.0877	11.638	-35.13	-0.0883	-13.006
	10	399.25	33.51	0.0839	11.036	-33.23	-0.0832	-12.679
	15	403.43	33.941	0.0841	11.239	-34.94	-0.0866	-13.777
	20	405.14	33.73	0.0832	11.143	-34.29	-0.0846	-13.859
	25	407.24	32.8	0.0805	10.846	-34.69	-0.0851	-14.355
B6	5	549.4	23.3	0.0424	7.6592	-24.5	-0.0445	-8.9544
	10	553.3	24.5	0.0442	8.0589	-26	-0.0469	-9.7411
	15	557.55	25.2	0.0451	8.3141	-29.1	-0.0521	-11.182
	20	560.4	25	0.0446	8.2485	-25.4	-0.0453	-9.9306
	25	562.4	26	0.0462	8.5433	-26.9	-0.0478	-11.57
B8	5	-	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-	-	-
	20	780.95	12.6	0.0161	4.1230	-7.33	-0.0093	-2.7965
	25	789.7	21.5	0.0272	6.8798	-30.1	-0.0381	-11.861

Alaşımları 20 °C/dk ısıtma hızıyla alınan DSC ölçümlerinden ısıtma ve soğutma anında elde edilen entalpi değişimi, austenit ve martensit dönüşüm sıcaklıklarından faydalanarak

hesaplanan entropi değişimi değerleri, ısıtma ve soğutma anındaki Gibbs serbest enerji değerleri izelge 6.10' da verilmiştir.

Alaşımların entalpi değişim değerleri büyükten kğe sıralanırsa, $\Delta H_{B4} > \Delta H_{B6} > \Delta H_{B2} > \Delta H_{B0} > \Delta H_{B8}$ olduğu görülür. Entropi değeri en düşük olan B0 alaşımında grlmştr. Isıtma ve soğutma anındaki $\Delta G_{M \rightarrow A}$ ve $\Delta G_{A \rightarrow M}$ değeri en yüksek olan B4 alaşımında olduğu tespit edildi

Çizelge 6.10. Alaşımlarının 20 °C/dak ısıtma hızıyla alınan DSC ölçümlerinden faydanarak alaşımının termodinamik parametreleri

Alaşımlar	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (W/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (W/g °C)	$\Delta G_{M \rightarrow A}$ (W/g)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (W/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (W/g °C)	$\Delta G_{A \rightarrow M}$ (W/g)
B0	2,45	0,009	0,815	-3,75	-0,014	-1,680
B2	24,98	24,98	8,368	-25,52	-0,085	-10,513
B4	33,73	0,083	11,143	-34,29	-0,084	-13,859
B6	25,00	0,044	8,248	-25,40	-0,045	-9,930
B8	12,60	0,016	4,123	-7,33	-0,038	-2,796

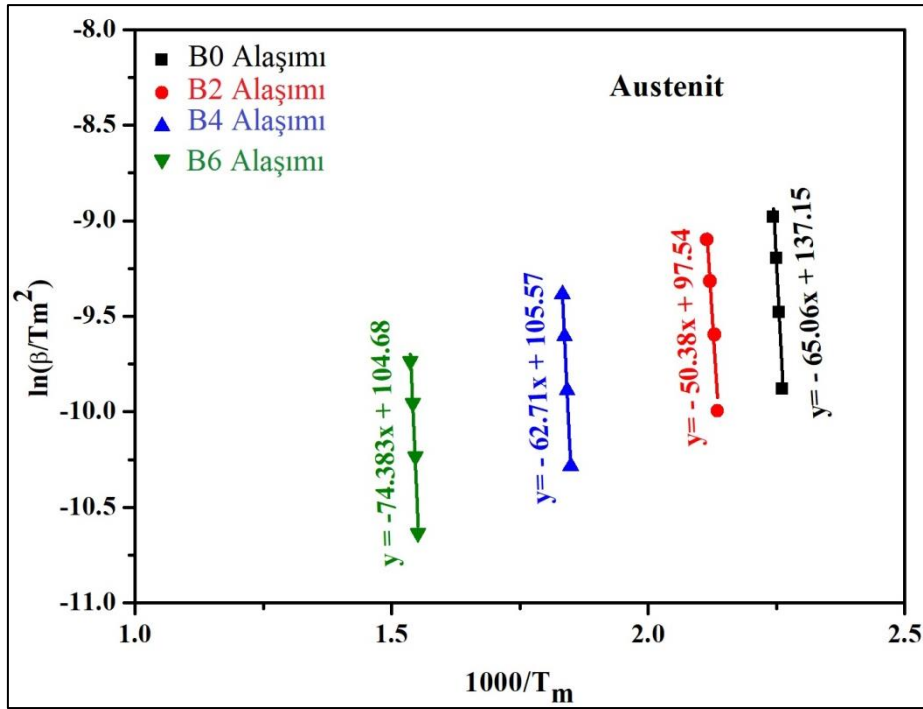
6.5.2. Alaşımların aktivasyon enerjileri

Laboratuvarımızda elde edilen alaşımların aktivasyon enerjilerini hesaplamak için, alaşımları farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dk) DSC lmleri alındı. Ölçümler sonucu alaşımlar da meydana gelen faz dönüşümleri austenit→martensit ve martensit→austenit dönüşüm sıcaklıkları bulundu. Bu dönüşüm sıcaklıklarında bulunan T_m değerlerini kullanarak, Kissinger ve Ozawa metotları kullanılarak alaşımların aktivasyon enerji eğrileri çizildi. Çizilen grafiklerden elde edilen eğrilerin eğiminden alaşımların aktivasyon enerjileri hesaplandı. Her iki dönüşüm fazı için ayrı ayrı hesaplanan aktivasyon enerji değerleri çizelgelere verildi, bu değerler karşılaştırıldığında her iki yöntemle de elde edilen sonuçlar yaklaşık olarak eşit çıkmaktadır.

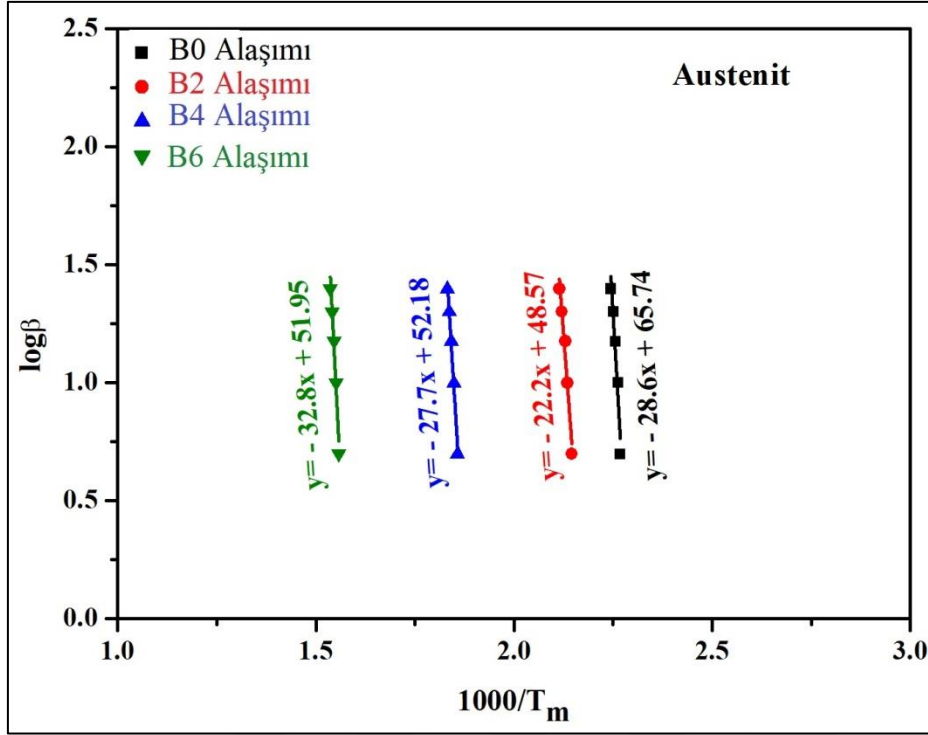
Çizelge 6.11'de ki bulunan aktivasyon enerji değerleri değerlendirildiğinde austenit fazında her iki yöntem ile bulunan değerlere göre B6 alaşımının en yüksek aktivasyon enerji değerine sahip olduğunu görüldü, aynı fazda B8 alaşımının en düşük değere sahip olduğunu tespit edildi. martensit fazında bulunan T_m değerleri kullanılarak aktivasyon enerji değerleri incelendiğinde, her iki yöntem için de B2 alaşımı en yüksek değere sahip

olduğu görüldü buna ek olarak en düşük değere sahip alaşım ise B6 alaşımı olarak bulundu.

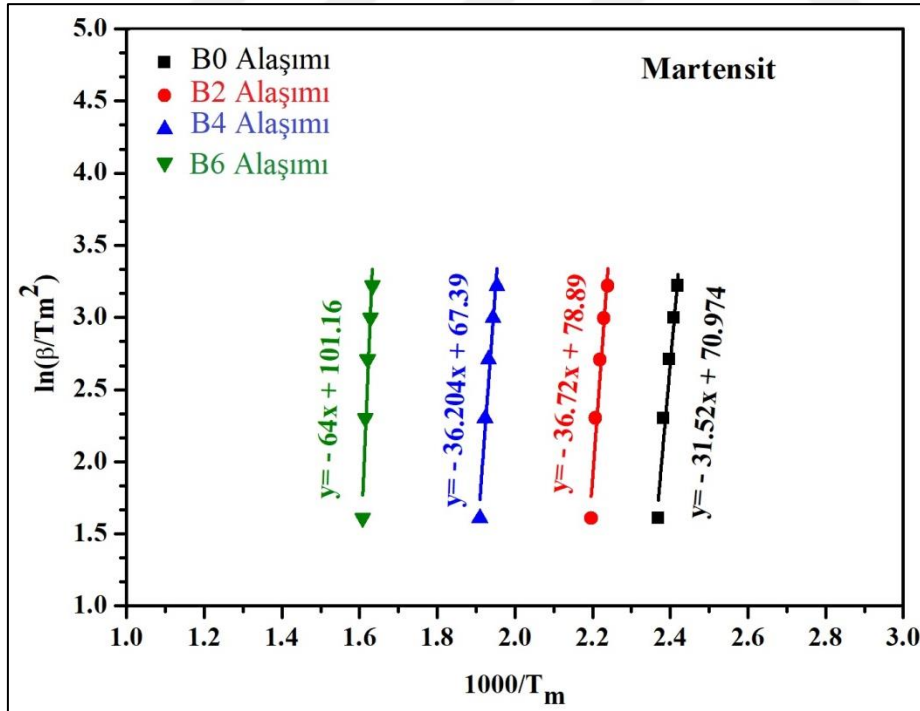
Alaşımın Kissinger ve Ozawa metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerji değerleri de her iki austenit fazında da $E_{a(B6)} > E_{a(B0)} > E_{a(B4)} > E_{a(B2)}$ şeklinde değişim gösterdiği görüldü. Her iki yöntem ile martensit fazı için hesaplanan aktivasyon enerji değerleri de $E_{a(B6)} > E_{a(B2)} > E_{a(B4)} > E_{a(B0)}$ şeklinde değişim göstermektedir.



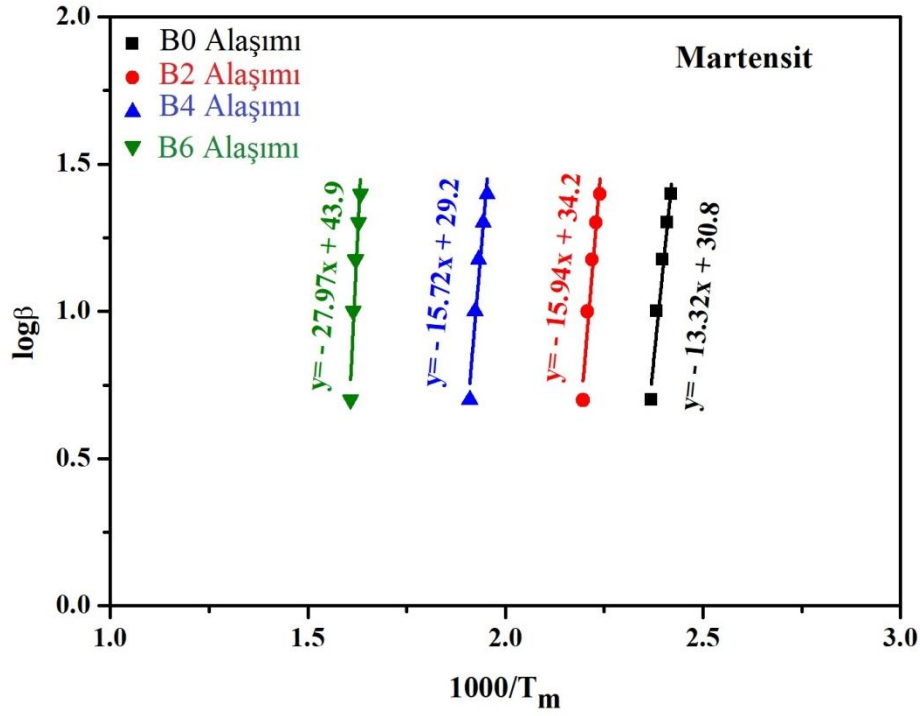
Şekil 6.41. Alaşımın austenit fazında Kissinger metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerji değerleri



Şekil 6.42. Alaşımların austenit fazında Ozawa metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerji değerleri



Şekil 6.43. Alaşımların martensit fazında Kissinger metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerji değerleri



Şekil 6.44. Alaşımların martensit fazında Ozawa metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerji değerleri

Çizelge 6.11. Alaşımların austenit fazında Kissinger ve Ozawa metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjileri

Alaşım	Ea (kJ/ mol) Kissinger metodu	Ea (kJ/ mol) Ozawa metodu
B0	540,94	520,77
B2	415,72	404,32
B4	521,40	504,38
B6	618,45	597,24

Çizelge 6.12. Alaşımların martensit fazında Kissinger ve Ozawa metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjileri

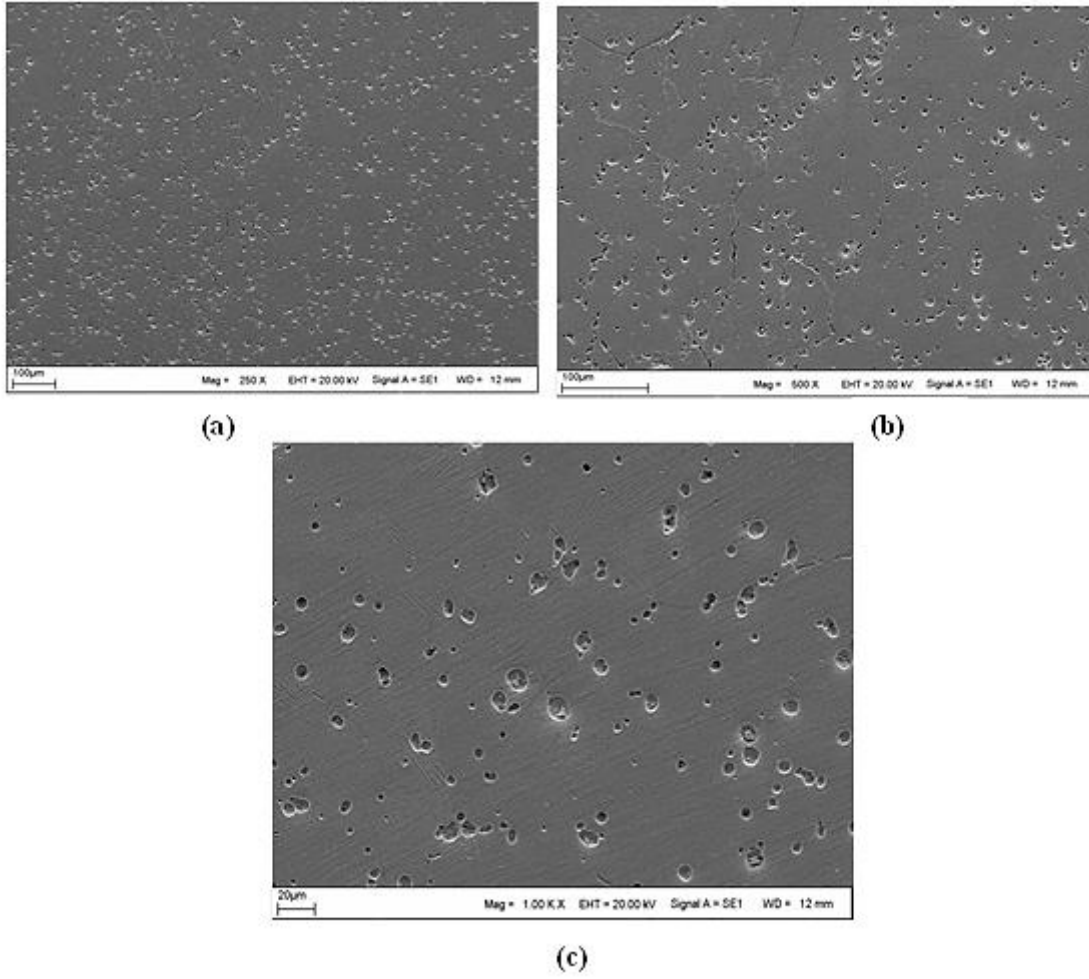
Alaşım	Ea (kJ/ mol) Kissinger metodu	Ea (kJ/ mol) Ozawa metodu
B0	262,07	242,54
B2	305,30	290,24
B4	300,98	286,24
B6	532,12	509,29

6.6. Alaşımlarının SEM Analizleri

Elde edilen $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımları, parlatılıp kimyasal dağlama çözeltisi (75ml HCl, 75 ml etanol, 15 g CuSo4 ve 10 ml saf su) kullanılarak dağlandı. alaşımlara dağlama yapıldıktan sonra yüzeylerinden SEM fotoğrafları alındı. Bu fotoğraflar her bir alaşım için aynı bölgeden farklı büyötmelerde çekildi. Bu fotoğraflar kullanılarak alaşımların yüzey morfolojisi incelendi.

6.6.1. B0 alaşımının yüzey mikrografları

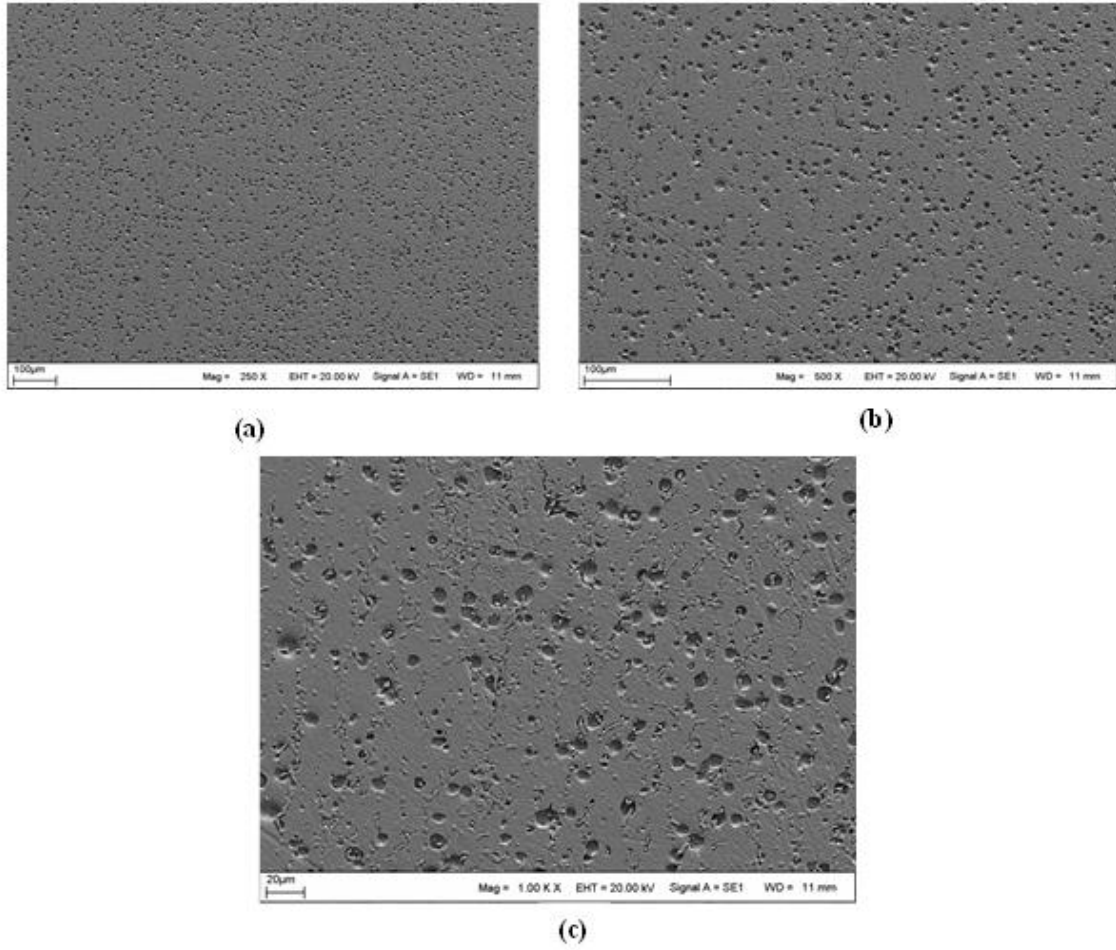
B0 alaşıma aynı bölgeden farklı büyötmelerde oda sıcaklığında SEM ile çekilen fotoğraflar Resim 6.1' de verilmiştir. Farklı büyötmelerde aynı bölgeye ait olan görüntülerde alaşımın yapısı oda sıcaklığında martensit fazındadır. Alaşımın DSC analizlerinde de göröldüğü gibi oda sıcaklığında martensit faz gözlenmiştir. X-ışını difraktogramında da bu faza ait pikler görölmektedir. Alaşım yapısında meydana gelen gözenekler dökümden kaynaklanmaktadır. Gözenekli bölgelerin içeriğindeki Ni ve Mn element oranlarının yüksek olduğu görölmüştür. SEM görüntüleri ile EDX ölçümlerinden bulunan değerlerin uyum içerişinde olduğu görölmüştür.



Resim 6.1. B0 alaşımının SEM görüntüsü, (a) 250 büyütme (b) 500 büyütme (c) 1000 büyütme

6.6.2. B2 alaşımının yüzey mikrografları

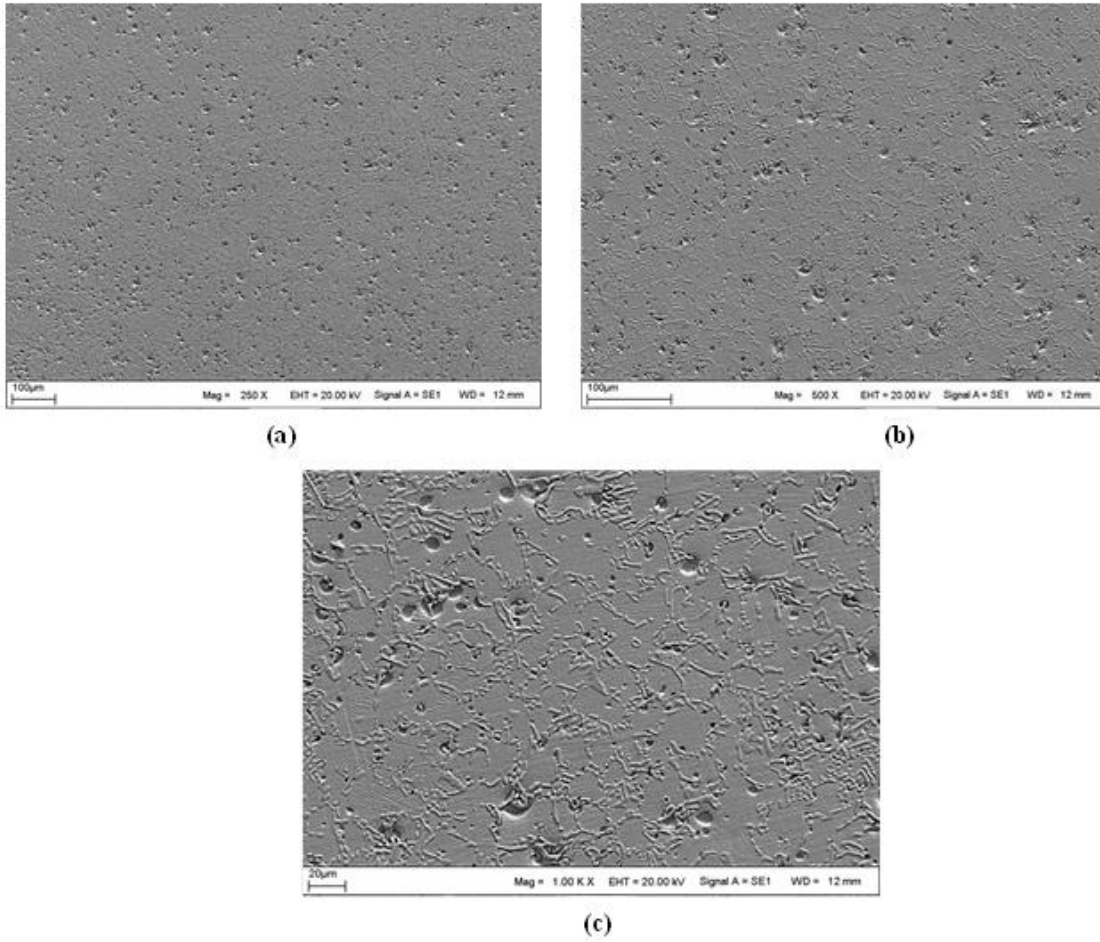
Elde edilen alaşımlar farklı büyütmelerde SEM cihazı ile görüntüleri çekildi. B2 alaşımına ait olan görüntüler Resim 6.2' de verilmiştir. Resim 6.2' de verilen görüntüler incelendiğin de alaşımın martensit yapıda olduğunu gözlenmiştir. Numunenin tamamen martensit fazında olmadığı aynı zamanda başka fazlarında olduğu kanısına varılmıştır. Martensit fazı dışında ki bu faz X-ışını sonuçlarına dayanarak ikinci faz olarak tanılanmıştır. Alaşımının içeriğindeki bor konsantrasyonunun artışıyla görüntülerde alaşımın yüzeyinde bor elementinin daha belirgin hale geldiği görölmüştür. Aynı zamanda alaşıma ait SEM fotoğraflarında gözenekli bölgelerde Ni ve Mn element oranının genel olarak arttığı görölmektedir. Element oranları alaşımdan alınan EDX analizleri ile desteklenmektedir.



Resim 6.2. B2 alaşımının SEM görüntüsü, (a) 250 büyütme (b) 500 büyütme (c) 1000 büyütme

6.6.3. B4 alaşımının yüzey mikrografları

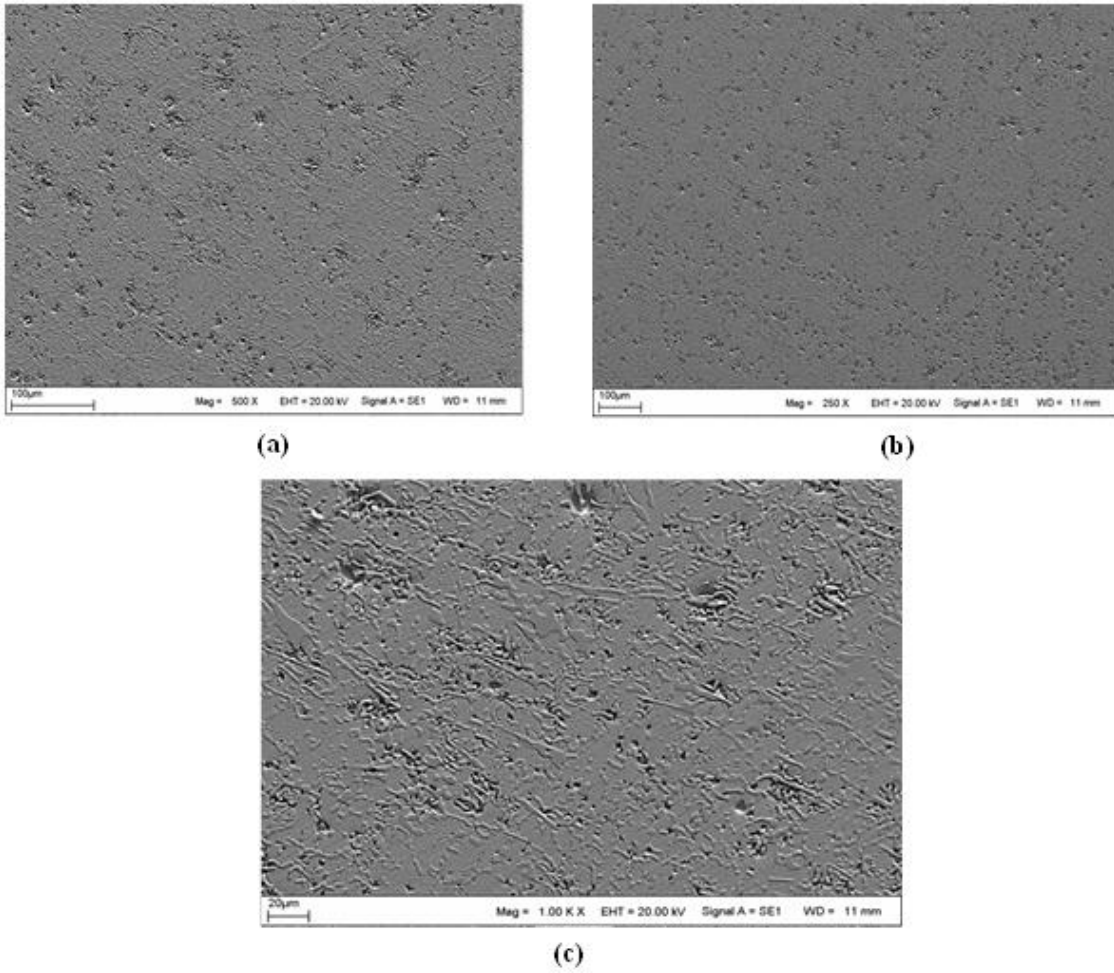
Alaşımdan SEM ile aynı bölgeye ait farklı büyütmelerde oda sıcaklığında görüntüler çekildi. Alaşımdan çekilen SEM görüntüleri Resim 6.3' te verilmiştir. Alaşımının görüntüleri incelendiğinde farklı iki faza ait iki çeşit bölge bulunmaktadır. Alaşım oda sıcaklığın da martensit fazında olduğu görülmektedir. Diğer faz ise ikinci faz olarak tanımlanmıştır. X-ışını difraktogramında da bu iki faza ait pikler görülmektedir. Martensit fazında olduğunu DSC ölçümlerinde de belirlenmiştir. B4 alaşımının oda sıcaklığında SEM görüntülerinde martensit fazı gözlenmiştir. Alaşımdaki gözenekli bölgelerin sayısı bor oranı artışı ile azaldığı görülmüştür.



Resim 6.3. B4 alaşımının SEM görüntüsü, (a) 250 büyütme (b) 500 büyütme (c) 1000 büyütme

6.6.4. B6 alaşımının yüzey mikrografları

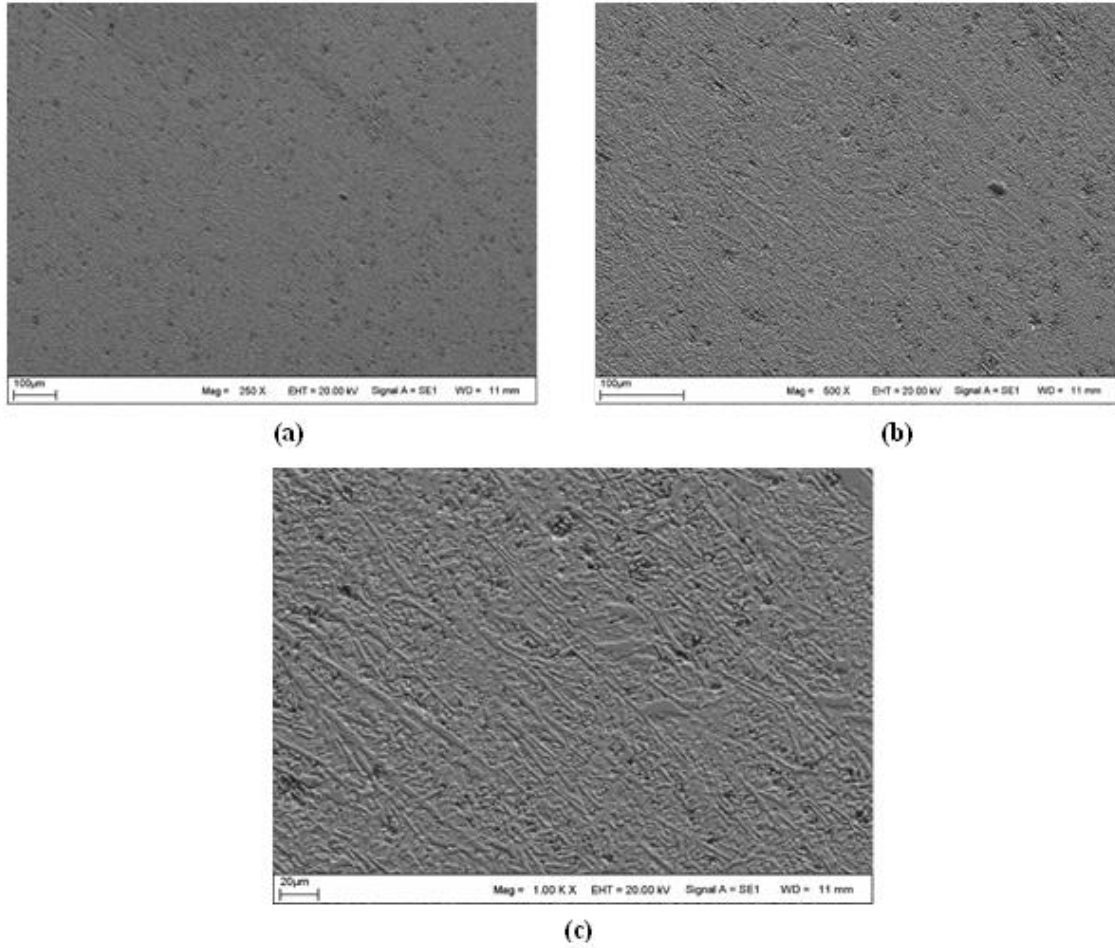
B6 alaşımının aynı bölgelerden farklı büyütmelerde SEM ile görüntüler çekildi ve bu görüntüler Resim 6.4' te verilmiştir. SEM görüntülerinde alaşımda iki faz bulunmaktadır. Bu fazlar X-ışını difraktogramında fazlara ait pikler yardımıyla belirlenmiştir. Alaşımının oda sıcaklığında martensit fazında olduğunu tespit edilmiştir. SEM görüntülerin de bulunan fazlar DSC ölçümlerinde de görülmektedir. SEM fotoğraflarına bakıldığında bor artışı ile alaşımdaki gözenekli bölgelerin sayısının azaldığı gözlenmiştir. Bor oranının artışı ile bor elementi alaşımın gözeneklerini doldurmaktadır.



Resim 6.4. B6 alaşımının SEM görüntüsü, (a) 250 büyütme (b) 500 büyütme (c) 1000 büyütme

6.6.5. B8 alaşımının yüzey mikrografları

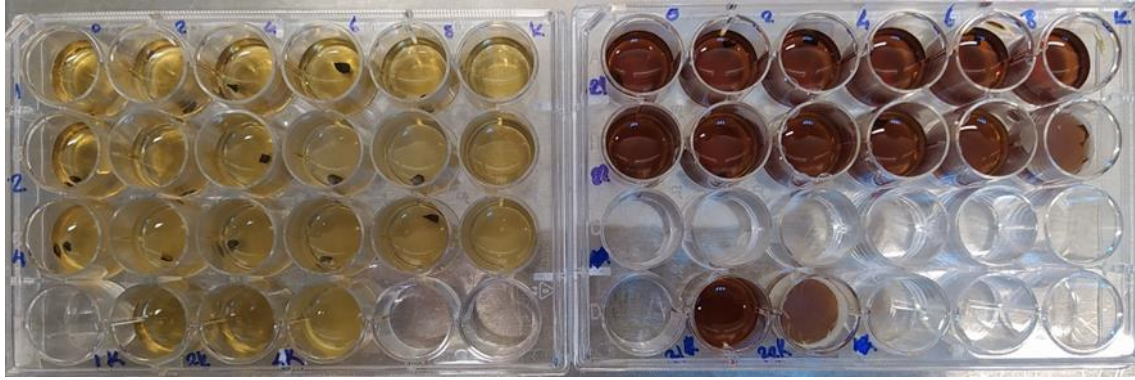
Farklı büyütmelerde oda sıcaklığında SEM ile B8 alaşımının görüntüleri alındı. Alaşıma ait olan görüntüler Resim 6.5' te verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde bor element oranı artış ile bor gözenekli bölgelerin boşluğuna yerleşmiştir. Alaşım da martensit fazın yanın da ikinci faz da bulunmuştur. X-ışını difraktogramında da fazlara ait pikler görölmektedir. SEM görüntülerindeki martensit fazı DSC ölçüm sonuçları ile uyum içerisindedir.



Resim 6.5. B8 alaşımının SEM görüntüsü, (a) 250 büyütme (b) 500 büyütme (c) 1000 büyütme

6.7. Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi

Çalışma için kullanılan test bakteri suşları Gram- pozitif *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 14990, Gram-negatif *Escherichia coli* ATCC 25922 ve maya (mantar) suşları *Candida albicans* ATCC 90028 ve *Candida krusei* ATCC 6258 olarak seçilmiştir. Test edilecek mikroorganizmaların gecelik taze kültürleri uygun besiyerlerine bakteriler için MHA (Mueller Hinton Agar), mayalar için SDA (Saboroud Dextrose Agar) inoküle edilerek inkübe edilmiştir. İnkübasyondan sonra Mc Farland 0,5 standartına göre hazırlanarak mililitredeki bakteri sayısı 1×10^8 ve maya sayısı 1×10^6 olacak şekilde ayarlanmıştır. Boyutları 10x10x1mm olan 24 kuyucuklu plakalar konulmuştur (Resim 6.6).



Resim 6.6. 24 kuyucuklu plakalar içerisinde bulunan mikroorganizmalara bırakılmış alaşımlar

6.7.1. Toz metallerin antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi

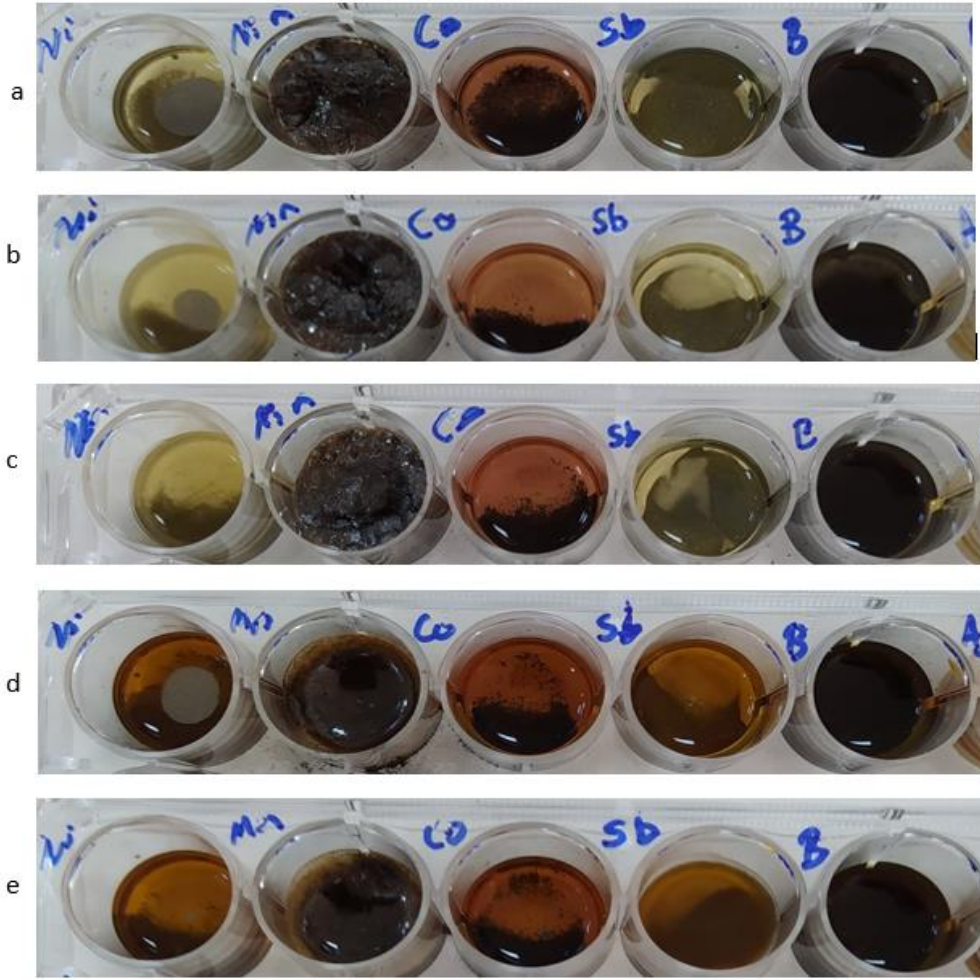
Toz metal numunelerin (Ni, Mn, Co, Sb ve B) her biri 100 mg kadar tartılarak 24 kuyucuklu plakalar içerisindeki kuyucuklara aktarılmıştır. Metal numunelerinin üzerine ardından 500 µL mikroorganizma süspansiyonu eklenmiştir. Plakalar, 24 saat boyunca, 37 °C'de inkübe edilmiştir. Negatif kontrol grubu olarak sadece mikroorganizma eklenmiş kuyucuklar, pozitif kontrol grubu olarak standart antibiyotik grupları (bakteriler için 2.5 mg/mL amoksisilin ve mayalar için 2 mg/ mL ketokonazol) kullanılmıştır. İnkübasyon süresinin sonunda kuyucuklarda oluşan bulanıklık durumuna göre mikroorganizmaların gelişip-gelişmemesi durumu yorumlanmıştır. Kuyucuklarda bulanıklık oluşumu mikroorganizma gelişiminin var olduğuna, bulanıklık olmaması ise mikroorganizma gelişiminin olmadığını, yani metallerin antimikrobiyal aktivitesi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.13. Metal numunelerinin mikroorganizmalar üzerinde antimikrobiyal etkisi

Mikroorganizmalar	Ni	Mn	Co	Sb	B	Pozitif Kontrol	Negatif Kontrol
<i>Staphylococcus aureus</i>	+	-	+	+	+	-	+
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	+	-	+	+	+	-	+
<i>Escherichia coli</i>	+	-	+	+	+	-	+
<i>Candida albicans</i>	+	-	+	+	+	-	+
<i>Candida krusei</i>	+	-	+	+	+	-	+

*Antimikrobiyal etki var: +

*Antimikrobiyal etki yok: -



Resim 6.7. 24 kuyucuklu plakalar içerisindeki alaşımların mikroorganizma kültürleri ile görüntüsü; a. *E.coli*, b. *S. aureus*, c. *S. epidermidis*, d. *C. albicans*, e. *C.krusei*.

Doğada bulunan birçok elementin antimikrobiyal etkili olduğu ve çeşitli tıbbi kullanımları olduğu bilinmektedir. Deney kapsamında kullanılan metal numunelerde mangan (Mn) haricindekiler test mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal etki göstermiştir. Bu sonuç literatür ile uyum göstermektedir. Nikel, kobalt, bor ve antimon elementlerinin tek başlarına toz formda bakteri, mantar ve mayalar üzerindeki toksik etkisi çok uzun yıllardan beri bilinmektedir.

6.7.2. Alaşımların antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi

Deneyde kullanılan alaşım peletler ve kodları; B0 ($Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10}B_0$), B2 ($Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_8B_2$), B4 ($Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_6B_4$), B6 ($Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_4B_6$), B8 ($Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_2B_8$). Negatif kontrol grubu olarak sadece mikroorganizma eklenmiş kuyucuklar, pozitif kontrol grubu olarak standart antibiyotik grupları (bakteriler için 2.5

mg/mL amoksisilin ve mayalar için 2 mg/mL ketokonazol) kullanılmıştır. Alaşımların üzerine ardından 1 mL mikroorganizma süspansiyonu eklendi. Plakalar, 24 saat boyunca, 37 °C’de inkübe edilmiştir. İnkübasyon süresinin sonunda alaşımlara tutunmayan mikroorganizmaları uzaklaştırmak için 3 kez 0,9% NaCl solüsyonu ile hafifçe yıkanmıştır. Yıkamadan sonra alaşımların üzerine yine 1 mL NaCl solüsyonu eklenmiştir. Daha sonra her kuyucuktan 500 µL örnek alınarak 4500 µL % 0,9 NaCl solüsyonu içeren kuyucuklarda 10⁻⁵’e kadar seri dilüsyon yapılmıştır. Son dilüsyon kuyucuğundan 10 µL örnek alınarak, önceden hazırlanmış olan MHA (bakteriler için), SDA (mayalar için) besiyerlerine yayma ekim yapılmış ve 37 °C sıcaklıkta 24 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon süresi sonunda besiyeri üzerinde oluşan koloniler sayılarak sonuçlar yorumlanmıştır (Çizelge 6.14; Şekil 6.45).

Koloni sayımında 30-300 aralığı baz alınmaktadır. 30’dan az üremenin olmadığı, 300’dan fazla koloni sayısı ise fazla üremenin olduğunu göstermektedir. Örnek alınan plakanın kuyucuklarının son hacmi 500 µL olarak kalmıştır. Plakalarda mikroorganizma canlılığının var olup - olmadığını test etmek için kuyucukların her birine 50 µL resazürin boyası eklenmiştir ve 4 saat daha inkübe edilmiştir Resim 6.8’ de 4 saat sonunda kuyucuklardaki renk değişimlerine göre (mavi - pembe arası değişen tonlar) sonuçlar yorumlanmıştır. Deneyler 3 tekrarlı şekilde yapılmış ve sonuçların ortalaması alınmıştır (Çizelge 6.15; Resim 6.9) (Li, Qiu, Zhou, Li ve Zheng, 2016; Zheng ve diğerleri, 2011).

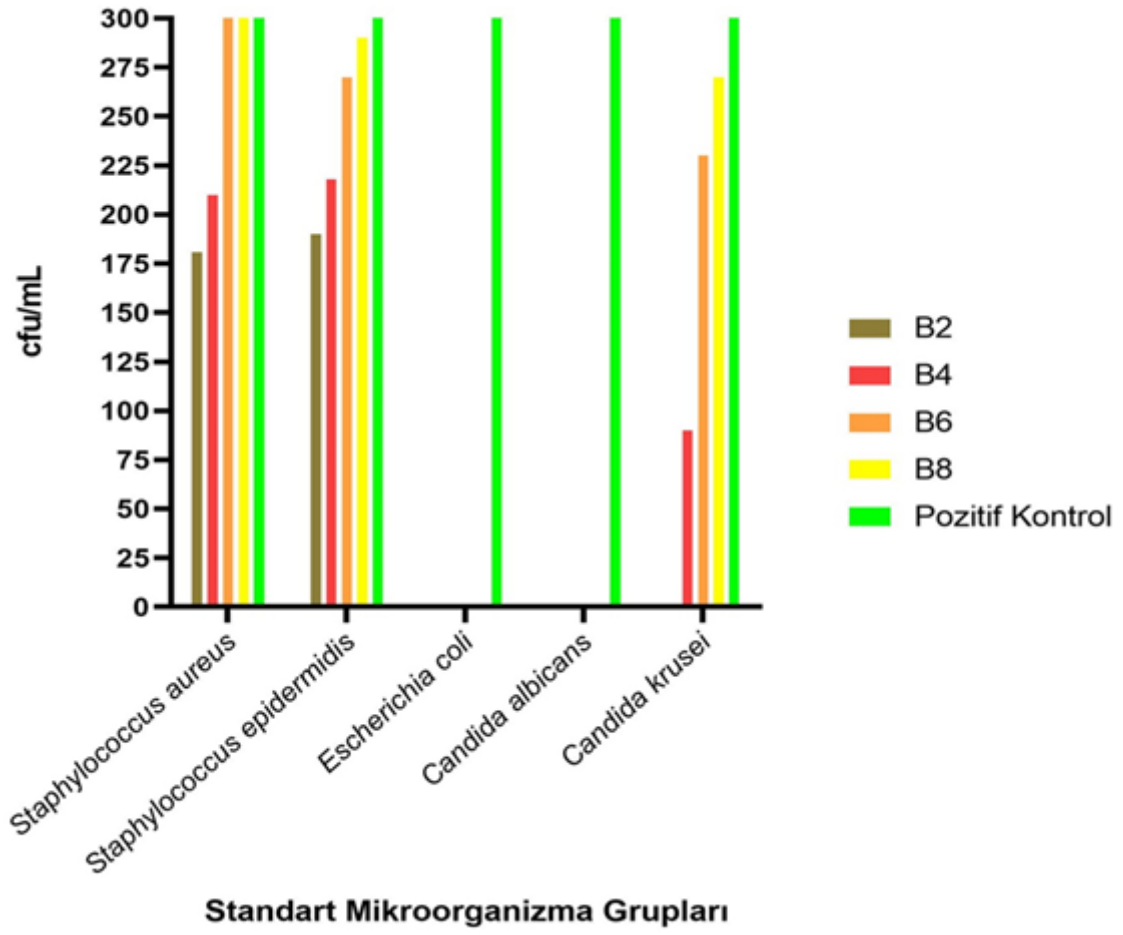
Çizelge 6.14. Deney sonunda besiyeri üzerinde sayılan koloni sayıları

Mikroorganizmalar	B0	B2	B4	B6	B8	Pozitif Kontrol	Negatif Kontrol
<i>Staphylococcus aureus</i>	<30	170	210	>300	>300	>300	x
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	<30	190	240	270	290	>300	x
<i>Escherichia coli</i>	<30	<30	<30	<30	<30	>300	x
<i>Candida albicans</i>	<30	<30	<30	<30	<30	>300	x
<i>Candida krusei</i>	<30	<30	90	230	270	>300	x

*X: Hiç koloni sayılmamıştır.

*<30: 30’dan az koloni sayısı

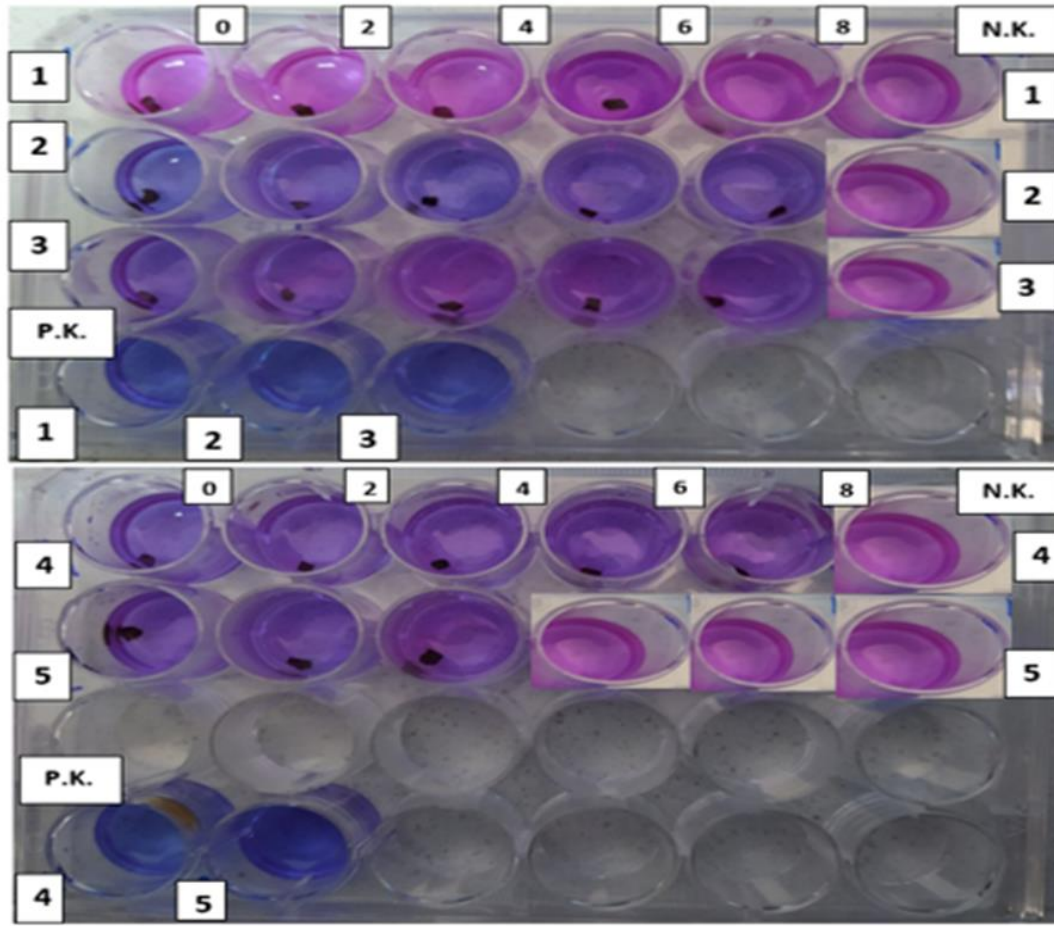
*>300: 300’dan fazla koloni sayısı



Şekil 6.45. Sayılan mikroorganizma koloni sayılarının istatistiksel verileri



Resim 6.8. 24 kuyucuklu plakaya resazürin boyası eklenmiş görüntüsü



Resim 6.9. 1. *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, 2. *Escherichia coli* ATCC 25922, 3. *Staphylococcus epidermidis* ATCC 14990, 4. *Candida albicans* ATCC 90028, 5. *Candida krusei* ATCC 6258 mikroorganizmaları, B0, B2, B4, B6 ve B8 alaşımları, N.K. (negatif kontrol), P.K. (pozitif kontrol) canlılık var/yok testi plakaları görüntüleri.

Çizelge 6.15. Plaka kuyucuklarındaki canlılığın var/yok testi

Mikroorganizmalar	B0	B2	B4	B6	B8	Pozitif Kontrol	Negatif Kontrol
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	+	+	+	+	+	-
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	-	+	+	+	+	+	-
<i>Escherichia coli</i>	-	-	-	-	-	+	-
<i>Candida albicans</i>	-	-	-	-	-	+	-
<i>Candida krusei</i>	-	-	+	+	+	+	-

*+:Canlılık var.

*-:Canlılık yok.

Doğada bulunan birçok elementin antimikrobiyal etkili olduğu ve çeşitli tıbbi kullanımları olduğu bilinmektedir. Bu elementlerden bazıları nikel, kobalt, bakır, gümüş, çinko, titanyum ve kurşundur. Tez kapsamında kullanılan nikel ve kobalt elementlerinin bakteri, mantar ve mayalar üzerindeki toksik etkisi çok uzun yıllardan beri bilinmektedir.

(Mittapally, Taranum ve Parveen, 2018). Alaşım kompleksleri içerisinde kullanılan diğer elementlerden biri olan bor alaşım kompleksi içerisinde deoksidasyon ajanıdır. Nikel bazlı alaşımların sertliğini arttırır, erimiş alaşımın yüzey gerilimini azaltır, dökülebilirliğini arttırır ve ilave edilen alaşımların sünekliğini azaltır (Slokar, Pranjić ve Carek, 2017). Bu araştırma, esnasında kullanılan alaşımlarda Antimon değeri giderek azaltılırken, bor değeri artırılmıştır. Yapılan literatür çalışmalarında alaşım kompleksinde kullanılan kobaltın, bordan daha fazla antimikrobiyal etki gösterdiği gözlemlenmiştir. Alaşımlardaki kobalt miktarının fazla olduğu borun ise az olduğu alaşımlarda daha fazla antimikrobiyal etkisi olurken, kobaltın az olup borun ise daha çok olduğu alaşımlarda daha az antimikrobiyal etki olduğu görülmüştür. Yapılan her iki test sonucunda B0 alaşım grubunun seçilen tüm standart mikroorganizma türlerine karşı etkili olduğu ve mikroorganizmaların gelişimini tamamen engelledikleri görülmüştür. Bunun nedeni kobaltın en yüksek değeri B0 alaşımlarında olmasıdır. B2, B4, B6 ve B8 alaşım gruplarının da *Escherichia coli* ve *Candida albicans* türlerinin gelişimine karşı tamamen etkili olduğu görülmüştür. Alaşım gruplarının tamamen etkili olduğu yorumu koloni sayımı sonuçlarında 30'dan az ya da hiç koloni sayılmadıktan sonra yapılabilmektedir. Bunun nedeni, *Gram*-pozitif ve *Gram*-negatif bakteriler arasında fiziksel/kimyasal degradasyon farkının olmasından kaynaklanmaktadır. *Gram*-pozitif bakterilerde kalın peptidoglikan tabakası (yaklaşık 20 - 80 nm) olan kalın bir hücre duvarı bulunmaktadır bu yüzden tamamen degradasyonu için daha fazla fiziksel/kimyasal aktivite gerektirmektedir. Daha ince peptidoglikan tabakası (yaklaşık 5 - 10 nm) olan *Gram*-negatif bakterileri fiziksel/kimyasal stres altında degradasyona nispeten daha yatkındır (Mai-Prochnow, Clauson, Hong ve Murphy, 2016; Pandit ve diğerleri., 2019).

Ayrıca Antimon ökaryotik hücreler üzerinde de toksik etkili olduğu yorumu yapılabilir. B2, B4, B6 ve B8 alaşım numuneleri ise *Staphylococcus aureus* ve *Staphylococcus epidermidis* bakteri grupları üzerinde tamamen olmasa da çeşitli etkiler göstermiştir. B4, B6 ve B8 alaşım numunelerinde *Candida krusei* üzerinde farklı antifungal etkileri olduğu gözlemlenmiştir. Bu veriler ışığında, B0 grubu alaşım numunelerinin standart mikroorganizma kültürleri üzerinde diğer numunelere göre daha fazla antimikrobiyal etkinliği olduğu ve bunun kobalt elementi sayesinde olduğu düşünülmüştür.



7. SONUÇ VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, elde edilen numunelerin alaşım oranları bulunup Eş. 5.1' de kullanılarak e/a oranları hesaplandı. Tablo 6.1' de atomikçe ve ağırlıkça alaşımda kullanılan elementlerin oranları verildi. Ark ergitme metodu kullanarak saf argon altında ingot şeklinde $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımlar elde edildi. Elde edilen alaşımları homojenleştirmek için yüksek saflıkta argon atmosferi altında yüksek sıcaklık uygulandı. alaşımları homojenleştirmek için $800\text{ }^{\circ}C$ sıcaklığında 20 saat ısıl işlem uygulandı. Alaşımların ısıl işlemleri bittikten sonra tuzlu ve buzlu su ile ani soğutuldu. Elde edilen $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımların fiziksel ve biyoyumluluklarını araştırmak için deneylerde kullanılacak olan parça kesilme işlemine tabi tutuldu. Kesme esnasında ısıl işlemde etkilenmemeleri için mikro metal kesme cihazı ve sıvısı kullanıldı. Bu çalışmada 5'inci bölümde belirtilen deneysel yöntemler uygulandı, 6'ıncı bölümde geniş bir şekilde elde edilen sonuçlar tartışıldı. Yapılan deneysel çalışmalarda alaşımın hem şekil hafıza özelliğini belirlemek hem yapısal özelliklerini araştırmak amacıyla Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC), Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA), X-Işınları Difraksiyonu, SEM-EDX kullanıldı. Elde edilen alaşımların antimikrobiyal özellikleri de araştırıldı. ölçüm teknikleri deneysel veriler aşağıdaki gibi özetlendi,

7.1.1. EDX ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi

$Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımlarının bileşim oranını belirlemek için EDX ölçümleri her bir alaşım için farklı bölgelerden alındı. Bu farklı bölgelerden elde edilen değerlerin ortalaması alınarak atomikçe yüzde olacak şekilde alaşımların oranları hesaplandı. Çizelge 5.1'de alaşımların döküm aşamasında kullanılan ağırlıkça bileşimleri yazıldı. EDX analizlerinde elde edilen ağırlıkça bileşim oranları ise Çizelge 6.1'de verildi. Bu alaşımların EDX ölçümünde bor elementinin oranı tespit edilememiştir. SEM-EDX sisteminde alınan ölçümlerde sodyum elementinden daha düşük atom numarasına sahip hafif elementleri ölçüm gücü kapsamadığından dolayı bor elementin oranı tespit edilememiştir. Elde edilen EDX değerleri incelendiğinde, EDX analiz sonuçları ile belirlenen alaşım oranlarına yakın değerlere sahip alaşımların elde edildiği görüldü.

7.1.2. XRD ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi

$Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) elde edilen alaşımlara X-ışın analizleri Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile $CuK\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak, ölçümler $2\theta = (2 - 80)^\circ$ arasında $2^\circ/dk$ sabit tarama hızında oda sıcaklığında alınmıştır.

B0 alaşıma ait X-ışını difraktogramından da (Şekil 6.1) görüldüğü gibi yapıda yansıma veren düzlemler sırasıyla (220), (400), (311), (422) ve (111) düzlemleridir. Bu düzlemlerin kübik bir kristal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Bor katkısız alaşımda en şiddetli yansıma 45° civarı (220) düzleminde bulundu ve alaşıma ($L2_1$) yapıda austenit fazında görülmektedir. (Sahoo ve değirleri. 2012, Luo ve değirleri. 2010).

$Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 2, 4, 6, 8$) ait X-ışını difraktogramları (6.2, 6.3, 6.4 ve 6.5) incelendiğinde bor element katkılı alaşımlar da martensit yapı sergilediği tespit edildi ve literatür ile uyumlu olduğu görüldü (Han, 2008 ve Feng, 2011). XRD şekillerine bakıldığında alaşımların içerdii bor oranına göre piklerin şiddetleri değişim göstermektedir. Alaşımların X-ışını difraktogramlarında ortaya çıkan pikler indislendiğinde iki faza ait pikler bulunmuştur. Bu fazların birincisi martensit faz, diğer faz da ikinci faz olarak adlandırıldı.

XRD grafiğinde görüldüğü gibi alaşımların tamamında ana pik gözlenmektedir, bu pikler (202), (022) ve (222) düzlemleridir. Burada da (40) martensit fazı ve ikinci faz ile birlikte görülmektedir. Bütün alaşımlar da en şiddetli pikin yaklaşık $2\theta = 42,5^\circ$ civarında (202) düzleminde olduğu görüldü, Bu pikin kristal yapısı, martensit durumunda ortorombik yapıya sahiptir (Luo ve değirleri. 2010). Alaşımların X-ışınları difraktogramlarını kıyasladığımızda, alaşımlarda bor konsantrasyonunun artmasıyla birlikte (202) düzlemine ait pikin daha belirgin hale geldiğini gözlenmiştir. Ayrıca alaşımlara ait X-ışını difraktogramların da martensit durumunda yansıma veren (222) düzlemine ait bir pik alaşımlar da (202) ile birlikte gözlenmiştir.

7.1.3. Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi

Elde edilen alaşımların TG/DTA eğrileri şekiller (6.7, 6.8, 6.9, 6.10 ve 6.11)'de verilmiştir. alaşımların DTA/TG eğrilerine göre martensitten austenite dönüşüm fazları belirlendi. İlk faz geçişi martensit yapıdan austenit yapısına dönüşüm fazı, ikincisi ise yüksek sıcaklıkta β fazı olan erime öncesi sıcaklık geçişi olarak gözlemlendi. Bor katkısız (B0) alaşımında ilk faz 160,26 °C ile 180,42 °C aralığında kübik yapısından (L2₁) austenit yapısına geçişi sergilemektedir. Bor katkılı Ni₄₅Mn₄₀Co₅Sb_{10-x}B_x (x = 2, 4, 6, 8) alaşımlarda ilk faz geçişi 180 °C - 540 °C aralığında, 4O ortorombik martensit yapıdan L2₁ austenit yapıya geçiştir. İkinci fazın geçişi yaklaşık 900 °C civarında gözlemlendi ve bu faz geçişi erime öncesi bir faz geçişidir. Sonuç olarak elde edilen alaşımlarda bor oranı artıp antimon oranı azaldıkça Ni₄₅Mn₄₀Co_{10-x}SbB_x (x= 0, 2, 4, 6, 8) alaşımlarına ait dönüşüm sıcaklıklarında artış gözlenmiştir.

7.1.4. DSC ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi

Martensit dönüşüm karakteristiği

Ni₄₅Mn₄₀Co₅Sb_{10-x}B_x (x = 0, 2, 4, 6 ve 8) alaşımların farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dk) DSC ölçümü alındı. alaşımlar da dönüşüm sıcaklığı ısıtma hızını bağlı olarak değişen dönüşüm sıcaklıkları ve entalpi değerleri Çizelgeler (6.3, 6.4, 6.5, 6.6, ve 6.7)'da verildi. DSC ölçümünde ısıtma hızına bağlı olarak alaşımlarda faz geçiş sıcaklıkları değişim göstermektedir. (5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dk) hızlarında ısıtılan ve soğutulan alaşımların ısıtma hızındaki artışla austenit başlama, bitiş ve maksimum sıcaklıkları da artmakta, martensit başlama, bitiş ve maksimum sıcaklıkları ise tam tersi yönde azalmaktadır. Buna göre, 5 °C/ dk ısıtma hızında (A_s) ve (A_f) en düşük değere sahiptir, soğutma da (M_s) ve (M_f) en yüksek değere sahiptir. Bunun nedeni ise alaşımların martensit fazındaki dönüşüm sıcaklığı daha düşük sıcaklıklar da gerçekleşmektedir. Elde ettiğimiz alaşımlar da bor katkısız alaşım oda sıcaklığı civarında austenit fazdadır. Bor katkılı alaşımlarda bor oranı artıp Sb oranı azaldığında alaşımların dönüşüm sıcaklığında açıkça artış gözlenmiştir. Bor katkısız B0 alaşımında 5 °C /dk ısıtma hızında elde edilen austenit faz başlama ve bitiş sıcaklıkları 156,92 ve 174,48 °C, aynı ısıtma hızında %6 bor katkılı B6 alaşımında austenit faz başlama ve bitiş sıcaklıkları 360,1 ve 371,6 °C bulunmuştur, yani % 43 artış tespit edilmiştir. Aynı şekilde (M_s) ve (M_f) bor oranına bağlı olarak bor miktarı

arttıkça dönüşüm sıcaklığında artış görülmektedir. 25 °C /dk ısıtma hızında %8 bor katkılı alaşımın austenit fazındaki dönüşüm A_s ve A_f sıcaklıkları en yüksek düşük bor katkılı alaşımlara göre gözlemlendi, martensit fazında aynısını tespit edildi. Farklı ısıtma ve soğutma hızlarında ölçümleri alınan bor katkısız ve %2, %4 ve %6 bor katkılı alaşımların DSC ölçümleri yapıldı. Ölçüm sonuçları Çizelge 6.8' de verildi. Çizelgedeki değerlere dayanarak şekil (6.40) çizildi. Bu grafiğe göre bor oranı artıp Antimon oranı azaldıkça $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşımlarının dönüşüm sıcaklıklarında artış gözlemlendi.

Aktivasyon enerjisi

Alaşımların farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dk) DSC ölçümleri alındı. DSC ölçümlerinden elde edilen eğrilerin martensit - austenit ve austenit - martensit faz dönüşüm sıcaklıklarının tepe noktaları her bir ısıtma hızı için belirlendi. Belirlenen bu tepe noktaları ile çizilen grafiklerin eğimleri bulundu ve bu eğimler kullanılarak Kissinger ve Ozawa yöntemleri kullanılarak alaşımların aktivasyon enerjileri hesaplandı.

Alaşımların aktivasyon enerji değerleri incelendiğinde austenit fazında her iki yöntem ile bulunan değerler için de B6 alaşımının en yüksek aktivasyon enerji değerine sahip olduğunu görüldü. Yine austenit fazında en düşük aktivasyon enerjisi değerine sahip alaşım ise B2 alaşımı oldu. Martensit fazı için aktivasyon enerjisi değerleri incelendiğinde, her iki yöntem ile bulunan değerlerden B6 alaşımının en yüksek aktivasyon enerjisi değerine sahip olduğu görüldü. En düşük aktivasyon enerjisi değerleri ise B2 alaşımı için hesaplanmıştır.

7.1.5. Alaşımların antimikrobiyal aktiviteleri

Araştırmacılar, antimikrobiyal cevabın metal tipine, ayrıca değerlik ve konsantrasyona bağlı olduğunu gözlemlədiler. K, Cd, Ag, Hg, Sb, Be, In ve Co maddelerinde çok yüksek etki gözlenirken, Sn, Zr, Nb ve Mo maddelerinde de daha düşük etkiler görülmüştür. Yapılan literatür çalışmalarında alaşım formların, metallerin tuz formlarından sürekli olarak daha az etkili olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni, çeşitli metal kombinasyonlarının neden olduğu antagonistik veya koruyucu etkilere bağlı olabilir. Ancak araştırmacılar, iki metal iyonunun bazı kombinasyonlarının sinerjistik (artmış)

etkilere neden olduğunu da buldular. Bu bilgiler ışığında, tez çalışmasında kullanılan alaşım formüllerinde antimon (Sb) değeri yüksek olan B0 alaşımının en yüksek antimikrobiyal etkiyi gösterdiği görülmüştür.

7.2. Öneriler

Bu tezde çalışmasında, elde edilen $Ni_{45}Mn_{40}Co_5Sb_{10-x}B_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) şekil hafızalı alaşımları üzerinde yapılan deneyler elde edilen sonuçlar ışığında aşağıda önerilen çalışmalarında yapılabileceği sonucuna varılmıştır:

- Isıl işlem sıcaklıkları ve ısıl işlem şartları değiştirilerek alaşımların fiziksel özellikleri üzerine değişim daha detaylı bir şekilde araştırılabilir.
- NiMn esaslı alaşımının manyetik özellikleri incelenebilir.
- Bu alaşımlar üzerine zor uygulamanın dönüşüme etkisi ve mekanik özelliğini incelenebilir.
- NiMn esaslı şekil hafızalı alaşımların Biyouyumluluk testleri (Hücre Kültür, Sitotoksite analizleri ve Hemouyumluluk testi) incelenebilir.



KAYNAKLAR

- Akkera, H. S., Choudhary, N., and Kaur, D. (2015). Martensitic phase transformations and magnetocaloric effect in Al co-sputtered Ni–Mn–Sb alloy thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 198, 113-119.
- Ali, M., Elsherif, M., Salih, A. E., Ul-Hamid, A., Hussein, M., Park, S., Butt, H. (2020). Surface modification and cytotoxicity of Mg-based bio-alloys: An overview of recent advances. *Journal of Alloys and Compounds*, 825, 154140.
- Altın, S. (2009). *Süperiletken BSCCO Whiskerlerin Büyüme Mekanizması ve Farklı Katkılamalara Bağlı Olarak Elektriksel ve Manyetik Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 60.
- Assad, M., Lemieux, N., Rivard, C., and Yahia, L. H. (1999). Comparative in vitro biocompatibility of nickel-titanium, pure nickel, pure titanium, and stainless steel: genotoxicity and atomic absorption evaluation. *Bio-Medical Materials and Engineering*, 9 (1), 1-12.
- Aydoğdu, A. (1995). *Şekil Hatırlamalı Cu-Al-Ni Alaşımlarındaki Martensit Dönüşümler Üzerinde Termal Yaşlandırma Etkileri*, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 4.
- Aydoğmuş, T., and Bor, Ş. (2009). Processing of porous TiNi alloys using magnesium as space holder. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1-2), 705-710.
- Aygahoğlu, A. (2009). Şekil bellekli alaşımalar. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*(001), 179-192.
- Baksan, B. (2006). Bakir esaslı şekil bellekli alaşımaların üretimi ve çekme deneyi ile karakterizasyonu. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(1), 28-36.
- Beyersmann, D., and Hartwig, A. (2008). Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms. *Arch Toxicol*, 82(8), 493-512.
- Biesiekierski, A., Wang, J., Gepreel, M. A., and Wen, C. (2012). A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. *Acta Biomater*, 8(5), 1661-1669.
- Bolaños, L., Lukaszewski, K., Bonilla, I., and Blevins, D. (2004). Why boron? *Plant Physiology and Biochemistry*, 42(11), 907-912.
- Çelik, Ö. (2015). *Titanyum Alaşım Yüzeyleri Selektif Lazer Ergitme İşlemi ile Kaplanması Sonrası Hgf-1 Proliferasyonunun Değerlendirilmesi*, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 64-70.
- Clapp, P. (1995). How would we recognize a martensitic transformation if it bumped into us on a dark ve austy night? *Le Journal de Physique IV*, 5(C8), C8-11-C18-19.

- Cong, D., Wang, S., Wang, Y., Ren, Y., Zuo, L., and Esling, C. (2008). Martensitic and magnetic transformation in Ni–Mn–Ga–Co ferromagnetic shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 473(1-2), 213-218.
- Da Silva, E. (1999). Calorimetric observations on an NiTi alloy exhibiting two-way memory effect. *Materials Letters*, 38(5), 341-343.
- Dagdelen, F., and Aydogdu, Y. (2019). Transformation behavior in NiTi–20Ta and NiTi–20Nb SMAs. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136(2), 637-642.
- Delaey, L., Krishnan, R., Tas, H., and Warlimont, H. (1974). Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations. *Journal of Materials Science*, 9(9), 1521-1535.
- Demirci, S., Ustaoglu, Z., Yilmazer, G. A., Sahin, F., and Bac, N. (2014). Antimicrobial properties of zeolite-X and zeolite-A ion-exchanged with silver, copper, and zinc against a broad range of microorganisms. *Applied Biochemical Biotechnology*, 172(3), 1652-1662.
- Dilibal, S. (2017). Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşımların Süperelastik Davranışına Isıl İşlemin Etkisi. *Politeknik Dergisi*, 20(3), 623-627.
- Du, J., Zheng, Q., Ren, W., Feng, W., Liu, X., and Zhang, Z. (2007). Magnetocaloric effect and magnetic-field-induced shape recovery effect at room temperature in ferromagnetic Heusler alloy Ni–Mn–Sb. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(18), 5523.
- Durkaya, P. (2013). *Tekrarlanan döküm işleminin temel metal alaşımında biyouyumluluk üzerindeki etkisinin in vitro değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 23-26.
- Dusinska, M., Rundén-Pran, E., Carreira, S., and Saunders, M. (2012). In vitro and in vivo toxicity test methods. *New York: Elsevier*, 63-84.
- Elahinia, M. H., Hashemi, M., Tabesh, M., and Bhaduri, S. B. (2012). Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. *Progress in materials science*, 57(5), 911-946.
- Ergün, G. (1998). *Farklı yöntemlerle polimerize edilen bazı akrilik rezinlerin biyolojik uyumlarının in vitro incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 16-20.
- Evirgen, A., Karaman, I., Santamarta, R., Pons, J., and Noebe, R. (2015). Microstructural characterization and shape memory characteristics of the Ni₅₀.₃Ti₃₄.₇Hf₁₅ shape memory alloy. *Acta Materialia*, 83, 48-60.
- Feng, W. J., Zuo, L., Li, Y. B., Wang, Y. D., Gao, M., and Fang, G. L. (2011). Abnormal e/a-dependence of TM and large inverse magnetocaloric effect in Ni_{49-x}Cu_xMn₃₉Sb₁₂ alloys. *Materials Science and Engineering: B*, 176(8), 621-625.

- Fotakis, G., and Timbrell, J. A. (2006). In vitro cytotoxicity assays: comparison of LDH, neutral red, MTT and protein assay in hepatoma cell lines following exposure to cadmium chloride. *Toxicology letters*, 160(2), 171-177.
- Geurtsen, W. (2002). Biocompatibility of dental casting alloys. *Critical Reviews in Oral Biology ve Medicine*, 13(1), 71-84.
- Gökhan, T. (2002). *Şekil Hatırlamalı CuAlNi ve CuZnAl Alaşımları Üzerinde Isıl İşlem Etkilerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 24-27.
- 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*, 96(2-3), 183-187.
- Gori, F., Carnevale, D., Doro Altan, A., Nicosia, S., and Pennestrì, E. (2006). A New Hysteretic Behavior in the Electrical Resistivity of Flexinol Shape Memory Alloys Versus Temperature. *International Journal of Thermophysics*, 27(3), 866-879.
- Gunderov, D., Kuranova, N., Lukyanov, A., Makarov, V., Prokofiev, E., and Pushin, A. (2010). Structure and properties of aging and nonaging alloys Ti_{49.4}Ni_{50.6} and Ti_{50.2}Ni_{49.8} subjected to high pressure torsion. *Reviews on Advanced Materials Science*, 25(58), e66.
- Gür, A. K., and Taşkın, M. (2004). Metalik biyomalzemeler ve biyoyuyum. *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, 2(2), 106-113.
- Güven, S. (2010, 11-12 Kasım). *Ortopedik malzemelerin biyoyuyumlulukları ve mekanik özelliklerine göre seçimi*. 2. Ulusal Tasarım İmalat ve Analiz Kongresinde sunuldu, Balıkesir.
- Güven, Ş. Y., ve Çetin, H. (2007, 14-16 Kasım). *Metalik Biyomalzemeler ve İmplantlar*. S.D.Ü. 15. Yıl Mühendislik Mimarlık Sempozyumunda sunuldu, Isparta.
- Haberkorn, N., Lovey, F., Condó, A., and Guimpel, J. (2010). Development and characterization of shape memory Cu–Zn–Al thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 170(1-3), 5-8.
- Hallab, N. J., Vermes, C., Messina, C., Roebuck, K. A., Glant, T. T., and Jacobs, J. J. (2002). Concentration-and composition-dependent effects of metal ions on human MG-63 osteoblasts. *Journal of biomedical materials research*, 60(3), 420-433.
- Han, Z., Wang, D., Zhang, C., Xuan, H., Zhang, J., Gu, B., and Du, Y. (2008). The phase transitions, magnetocaloric effect, and magnetoresistance in Co doped Ni–Mn–Sb ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of Applied Physics*, 104(5), 053906.
- Hartwig, A. (1998). Carcinogenicity of metal compounds: possible role of DNA repair inhibition. *Toxicology letters*, 102, 235-239.

- Huang, F.-M., Tai, K.-W., Hu, C.-C., and Chang, Y.-C. (2001). Cytotoxic effects of denture base materials on a permanent human oral epithelial cell line and on primary human oral fibroblasts in vitro. *International journal of prosthodontics*, 14(5), 439-443.
- Ibrahim, M. K., Saud, S. N., Hamzah, E., and Nazim, E. (2020). Shape memory characteristics of microwave sintered porous Ti-30 at.% Ta alloy for biomedical applications. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 234(10), 1979-1989.
- Issa, Y., Watts, D., Brunton, P., Waters, C., and Duxbury, A. (2004). Resin composite monomers alter MTT and LDH activity of human gingival fibroblasts in vitro. *Dental Materials*, 20(1), 12-20.
- Jhou, W.-T., Wang, C., Ii, S., Chiang, H.-S., and Hsueh, C.-H. (2018). TiNiCuAg shape memory alloy films for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 738, 336-344.
- Kabu, M., Uyarlar, C., Zarczynska, K., Milewska, W., and Sobiech, P. (2015). The role of boron in animal health. *Journal of Elementology*, 20(2), 535-541.
- Kanetaka, H., Hosoda, H., Shimizu, Y., Kudo, T.-a., Zhang, Y., Kano, M., Miyazaki, S. (2010). In vitro biocompatibility of Ni-free Ti-based shape memory alloys for biomedical applications. *Materials transactions*, 51, 1944-1950.
- Kato, H., Yasuda, Y., and Sasaki, K. (2011). Thermodynamic assessment of the stabilization effect in deformed shape memory alloy martensite. *Acta Materialia*, 59(10), 3955-3964.
- Kaya, M. (2008). *Toz metalurjisi ile üretilen NiTi şekil hatırlamalı alaşımların metalurjik ve mekanik karakteristiklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 127.
- Kaya, M., Orhan, N., and Kurt, B. (2009). Effect of solution treatment under load on microstructure and fabrication of porous NiTi shape memory alloy by self-propagating high temperature synthesis. *Powder metallurgy*, 52(1), 36-41.
- Kazantzis, G. (1981). Role of cobalt, iron, lead, manganese, mercury, platinum, selenium, and titanium in carcinogenesis. *Environmental Health Perspectives*, 40, 143-161.
- Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11), 1702-1706.
- Kök, M. (2011). *Ni-Mn-Ga ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımının fiziksel özellikleri üzerine alaşım oranı ve ısı işlem etkisinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 7-21.
- Kök, M., and Aydogdu, Y. (2012). Effect of heat treatment on the physical properties of Ni-Mn-Ga alloy. *Thermochimica Acta*, 548, 51-55.

- Kuo, H., Wang, W., and Hsu, Y. (2006). Microstructural characterization of precipitates in Cu–10 wt.% Al–0.8 wt.% Be shape-memory alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 430(1-2), 292-300.
- Li, H., Qiu, K., Zhou, F., Li, L., and Zheng, Y. (2016). Design and development of novel antibacterial Ti-Ni-Cu shape memory alloys for biomedical application. *Scientific Reports*, 6, 37475.
- Lima, P., Vasconcellos, M., Montenegro, R., Bahia, M., Costa, E., Antunes, L., and Burbano, R. (2011). Genotoxic effects of aluminum, iron and manganese in human cells and experimental systems: a review of the literature. *Human & experimental Toxicology*, 30(10), 1435-1444.
- Lin, H.-C., Chang, Y.L., Han, Y.-Y., Yang, K.-C., and Chen, M.-C. (2019). Atomic Layer Deposited Al₂O₃ Films on NiTi Shape Memory Alloys for Biomedical Applications. *Procedia Manufacturing*, 37, 431-437.
- Llopis, J., Piqueras, J., and Bru, L. (1978). On the equilibrium transition temperature of thermoelastic martensitic transformations. *Journal of Materials Science*, 13(6), 1364-1366.
- Lönroth, E.-C., and Dahl, J. E. (2003). Cytotoxicity of liquids and powders of chemically different dental materials evaluated using dimethylthiazol diphenyltetrazolium and neutral red tests. *Acta Odontologica Scandinavica*, 61(1), 52-56.
- Lu, L., Lai, M., and Lim, A. (1997). Mechanical fatigue of copper-based shape memory alloy after different heat treatment. *International Journal of Fatigue*, 4(19), 354.
- Luo, H., Meng, F., Jiang, Q., Liu, H., Liu, E., Wu, G., and Wang, Y. (2010). Effect of boron on the martensitic transformation and magnetic properties of Ni₅₀Mn₃₆Sb₁₃ 5– xBx alloys. *Scripta Materialia*, 63(6), 569-572.
- Machado, L., and Savi, M. (2003). Medical applications of shape memory alloys. *Brazilian Journal Of Medical And Biological Research*, 36(6), 683-691.
- Mai-Prochnow, A., Clauson, M., Hong, J., and Murphy, A. B. (2016). Gram positive and Gram negative bacteria differ in their sensitivity to cold plasma. *Scientific reports*, 6, 38610.
- Mallik, U., and Sampath, V. (2008). Effect of composition and ageing on damping characteristics of Cu–Al–Mn shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 478(1-2), 48-55.
- McKelvey, A., and Ritchie, R. (2001). Fatigue-crack growth behavior in the superelastic and shape-memory alloy Nitinol. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(3), 731-743.
- Mehmet, K., Çakmak, Ö. Saygili, T. Y., and Atlı, K. C. (2016). Şekil Hafızalı Alaşimlarda Martensitik Faz Dönüşümü Ve Şekil Hafıza Mekanizması. *Selçuk-Teknik Dergisi*, 15(3), 157-172.

- Mercieca, S., Caligari Conti, M., Buhagiar, J., and Camilleri, J. (2018). Assessment of corrosion resistance of cast cobalt-and nickel-chromium dental alloys in acidic environments. *Journal of applied biomaterials ve functional materials*, 16(1), 47-54.
- Mittapally, S., Taranum, R., and Parveen, S. (2018). Metal ions as antibacterial agents. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, 8(6), 411-419.
- Mosmann, T. (1983). Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. *Journal of immunological methods*, 65(1-2), 55-63.
- Nishiyama, Z. (1978). *Crystallography of martensite. Martensitic Transformation*. New York, United State America. Academic Press New York, 123-134.
- Novák, V., Šittner, P., Dayananda, G., Braz-Fernandes, F., and Mahesh, K. (2008). Electric resistance variation of NiTi shape memory alloy wires in thermomechanical tests: Experiments and simulation. *Materials Science and Engineering: A*, 481, 127-133.
- Nurveren, K. (2008). *NiTi alaşımında şekil hafıza etkisinin iyileştirilmesi*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 28.
- Omori, T., Sutou, Y., Oikawa, K., Kainuma, R., and Ishida, K. (2006). Shape memory and magnetic properties of Co–Al ferromagnetic shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 438, 1045-1049.
- Ortin, J., and Planes, A. (1991). Thermodynamics and hysteresis behaviour of thermoelastic martensitic transformations. *Le Journal de Physique IV*, 1(C4), C4-13-C14-23.
- Otsuka, K., and Ren, X. (1999). Recent developments in the research of shape memory alloys. *Intermetallics*, 7(5), 511-528.
- Otsuka, K., and Wayman, C. (1998). *Shape Memory Materials* (Birinci Baskı). New York, Cambridge University Press, 213.
- Ozawa, T. (1970). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of thermal analysis*, 2(3), 301-324.
- Pandit, S., Gaska, K., Mokkapati, V. R. S. S., Forsberg, S., Svensson, M., Kádár, R., and Mijakovic, I. (2019). Antibacterial effect of boron nitride flakes with controlled orientation in polymer composites. *RSC Advances*, 9(57), 33454-33459.
- Putnam, K., Bombick, D., and Doolittle, D. (2002). Evaluation of eight in vitro assays for assessing the cytotoxicity of cigarette smoke condensate. *Toxicology in vitro*, 16(5), 599-607.
- Rae, T. (1978). The haemolytic action of particulate metals (Cd, Cr, Co, Fe, Mo, Ni, Ta, Ti, Zn, Co-Cr alloy). *The Journal of pathology*, 125(2), 81.

- Romero, R., Somoza, A., Jurado, M., Planes, A., and Mañosa, L. (1997). Quenched-in defects and martensitic transformation in Cu- Al- Be shape memory alloys. *Acta Materialia*, 45(5), 2101-2107.
- Ryhänen, J. (1999). *Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy*, Doctoral Thesis, Oulu University, Oulu, 155.
- Sahoo, R., Nayak, A. K., Suresh, K., and Nigam, A. (2012). Structural, magnetic, magnetocaloric and magnetotransport properties in Ge doped Ni-Mn-Sb Heusler alloys. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 324(7), 1267-1271.
- Salzbrenner, R., and Cohen, M. (1979). On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metallurgica*, 27(5), 739-748.
- Sarı, U. (2004). *Şekil hatırlamalı Cu-% 11.92 Al-% 3.78 Ni alaşımında martensitik dönüşümler üzerinde termal ve mekanik etkiler*, Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 10-15.
- Serway, A., and Beichner, R. (2002). *Fen ve Mühendislik için Fizik 1* (Çeviri editörü Kemal Çolakoğlu) Ankara: Palme Yayıncılık, 615-689.
- Sjögren, G., Sletten, G., and Dahl, J. E. (2000). Cytotoxicity of dental alloys, metals, and ceramics assessed by millipore filter, agar overlay, and MTT tests. *The Journal of prosthetic dentistry*, 84(2), 229-236.
- Slokar, L., Pranjić, J., and Carek, A. (2017). Metallic materials for use in dentistry. *The holistic approach to environment*, 7(1), 39-58.
- Stepan, L., Levi, D., Gans, E., Mohanchandra, K., Ujihara, M., and Carman, G. (2007). Biocorrosion investigation of two shape memory nickel based alloys: Ni-Mn-Ga and thin film NiTi. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 82(3), 768-776.
- Tadaki, T., Otsuka, K., and Shimizu, K. (1988). Shape memory alloys. *Annual Review of Materials Science*, 18(1), 25-45.
- Thamburaja, P., ve Nikabdullah, N. (2009). A macroscopic constitutive model for shape-memory alloys: Theory and finite-element simulations. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 198(9-12), 1074-1086.
- ul Hassan, N., Shah, I. A., Jelani, M., Naeem, M., Riaz, S., Naseem, S., Ullah, Z. (2018). Effect of Ni-Mn ratio on structural, martensitic and magnetic properties of Ni-Mn-Co-Ti ferromagnetic shape memory alloys. *Materials Research Express*, 5(8), 086102.
- Wang, E., Tian, Y., Wang, Z., Jiao, F., Guo, C., and Jiang, F. (2017). A study of shape memory alloy NiTi fiber/plate reinforced (SMAFR/SMAPR) Ti-Al laminated composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 1059-1066.

- Wataha, J. C. (2001). Principles of biocompatibility for dental practitioners. *The Journal of prosthetic dentistry*, 86(2), 203-209.
- Wataha, J. C., Hanks, C. T., and Sun, Z. (1994). Effect of cell line on in vitro metal ion cytotoxicity. *Dental Materials*, 10(3), 156-161.
- Wolf, M. F., Coleman, K. P., and Lewerenz, G. M. (2013). In vitro assessment of cell and tissue compatibility. In *Biomaterials Science* (593-608).
- Wu, S., Lin, H., and Lin, T. (2006). Electrical resistivity of Ti–Ni binary and Ti–Ni–X (X= Fe, Cu) ternary shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*: 438-440, 536-539.
- Yahia, L. H., Manceur, A., and Chaffraix, P. (2006). Bioperformance of shape memory alloy single crystals. *Bio-Medical Materials and Engineering*, 16(2), 101-118.
- Yakıncı, Z. D., and Kök, M. (2016). Borun sağlık alanında kullanımı. *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi*, 4(1), 36-44.
- Yamamoto, A., Honma, R., and Sumita, M. (1998). Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials*, 39(2), 331-340.
- Yamamoto, A., Kohyama, Y., and Hanawa, T. (2002). Mutagenicity evaluation of forty-one metal salts by the umu test. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials*, 59(1), 176-183.
- Yang, C., and Nakae, H. (2000). Foaming characteristics control during production of aluminum alloy foam. *Journal of Alloys and Compounds*, 313(1-2), 188-191.
- Yılmaz, G. (2010). *Fusion peptides for controlling antimicrobial activity on biomedical implants*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, İstanbul, 3-7.
- Zárubová, N., Gemperle, A., and Novák, V. (1997). Initial stages of γ_2 precipitation in an aged Cu-Al-Ni shape memory alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 222(2), 166-174.
- Zengin, R. (2002). *Bakır bazlı alaşımların basınç ve radyasyon etkisi altında şekil hatırlama davranışlarının incelenmesi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 16-20
- Zheng, Y., Zhang, B., Wang, B., Wang, Y., Li, L., Yang, Q., and Cui, L. (2011). Introduction of antibacterial function into biomedical TiNi shape memory alloy by the addition of element Ag. *Acta biomaterialia*, 7(6), 2758-2767.

Zümrüt, Z. (2009). *Tam Faktöriyel Deney Tasarımı Tekniği İle Hidroksiapatit Kaplı Titanyum İmplant Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Parametrelerin Etkisi*, Yüksek lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 3-20.







EKLER

Ek-1. B0 alaşımına ait edx analiz sonuçları

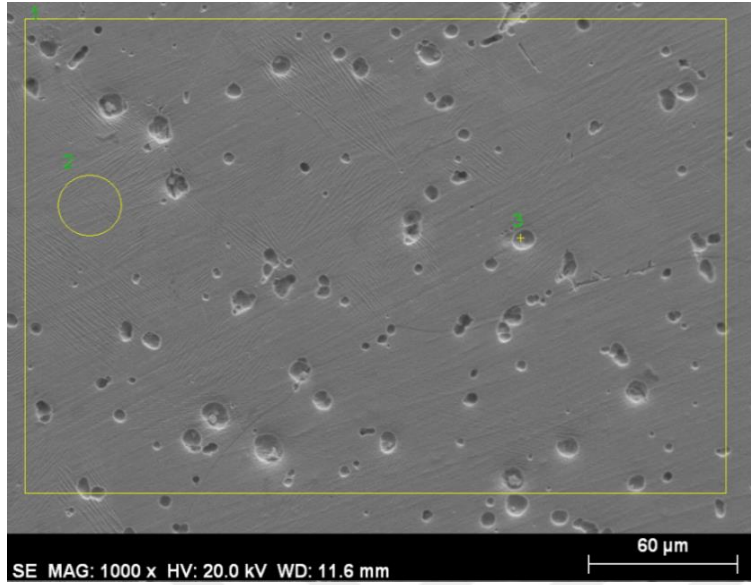
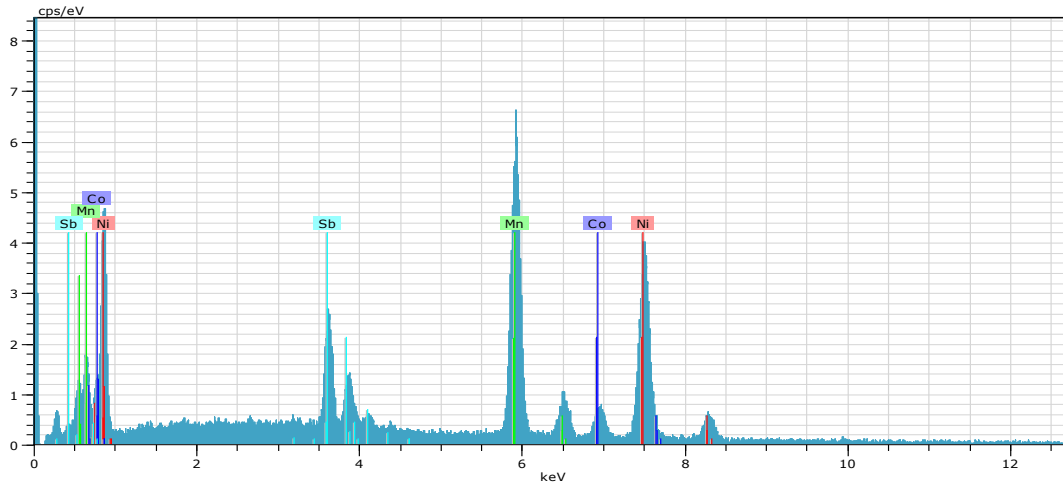


Image size:1024 x 768
Mag:1000x
HV:20.0kV



HV:20.0kVPuls th.:6.26 kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Mn	25	K-series	31.76	35.59	40.09	0.9
Co	27	K-series	7.11	7.96	8.36	0.3
Ni	28	K-series	37.34	41.85	44.13	1.1
Sb	51	L-series	13.01	14.59	7.41	0.4
Total:			89.22	100.00	100.00	

Ek-2. B2 alaşımına ait edx analiz sonuçları

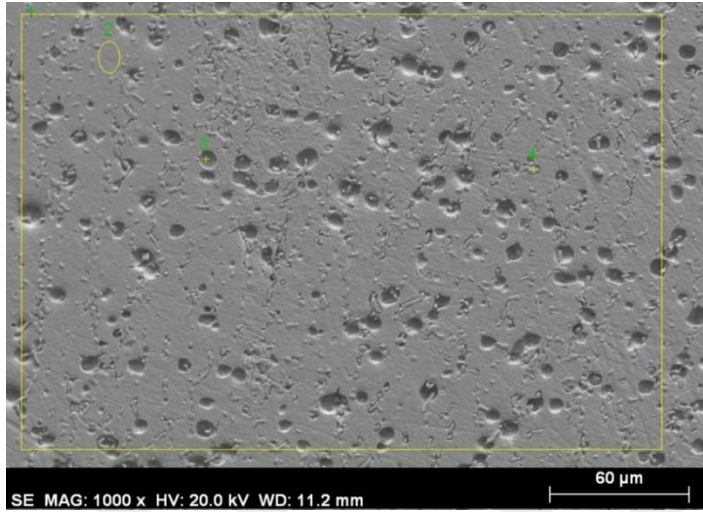
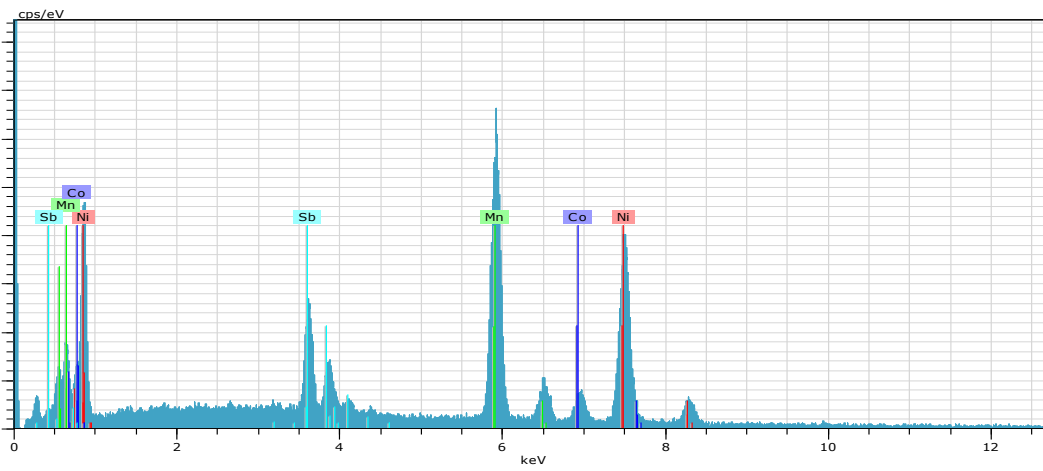


Image size:1024 x 768

Mag:1000x

HV:20.0kV



HV:20.0kVPuls th.:6.26kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Mn	25	K-series	31.76	35.59	40.09	0.9
Co	27	K-series	7.11	7.96	8.36	0.3
Ni	28	K-series	37.34	41.85	44.13	1.1
Sb	51	L-series	13.01	14.59	7.41	0.4

Total: 89.22 100.00 100.00

Ek-3. B4 alaşımına ait edx analiz sonuçları

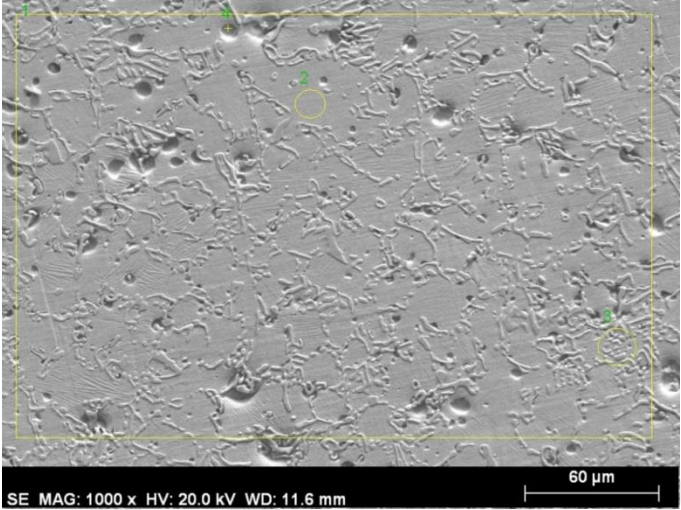
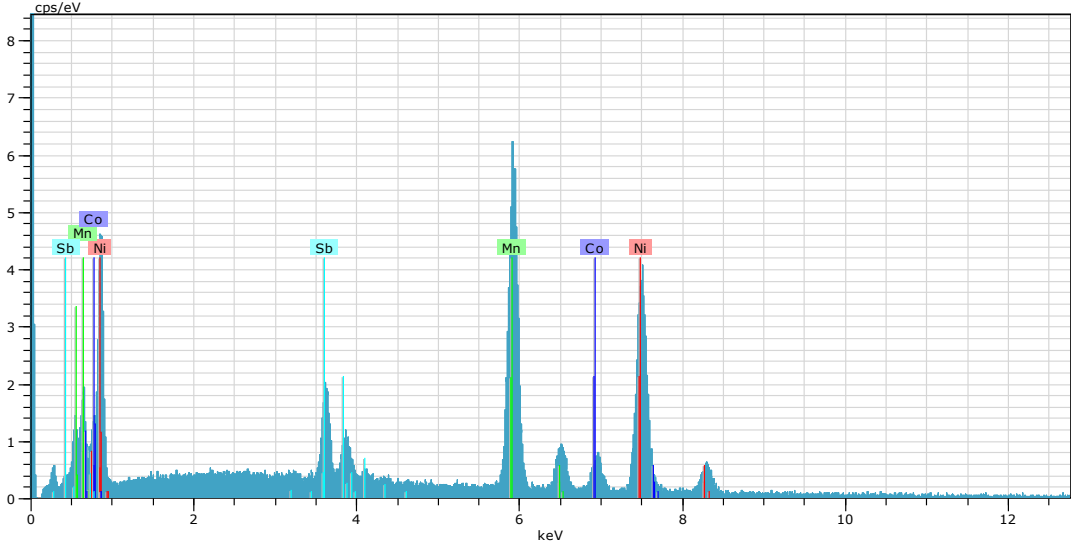


Image size:1024 x 768
Mag:1000x
HV:20.0kV



HV:20.0kVPuls th.:5.93kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Mn	25	K-series	34.17	37.37	41.08	1.0
Co	27	K-series	7.69	8.41	8.62	0.3
Ni	28	K-series	40.16	43.92	45.19	1.2
Sb	51	L-series	9.41	10.29	5.10	0.3
Total:			91.43	100.00	100.00	

Ek-4. B6 alaşımına ait edx analiz sonuçları

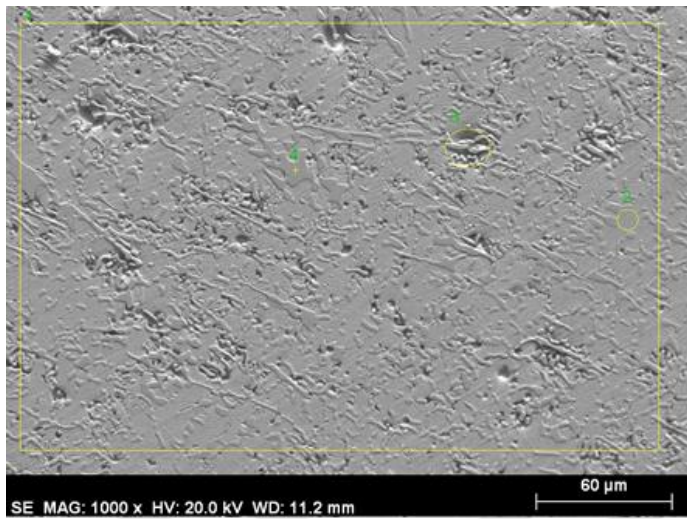
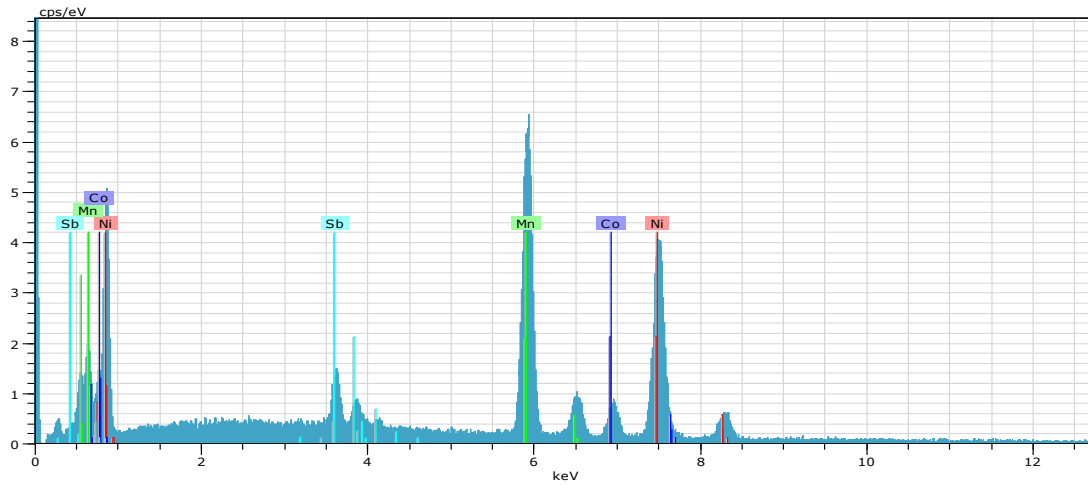


Image size:1024 x 768
Mag:1000x
HV:20.0kV



HV:20.0kV Puls th.:6.01kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Mn	25	K-series	35.11	38.37	41.49	1.0
Co	27	K-series	8.17	8.93	9.00	0.3
Ni	28	K-series	41.55	45.41	45.95	1.2
Sb	51	L-series	6.67	7.28	3.55	0.2
Total:			91.50	100.00	100.00	

Ek-5. B8 alaşımına ait edx analiz sonuçları

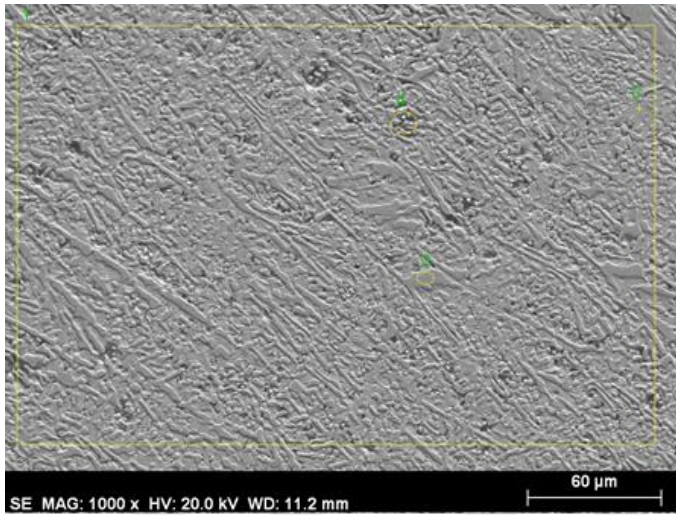
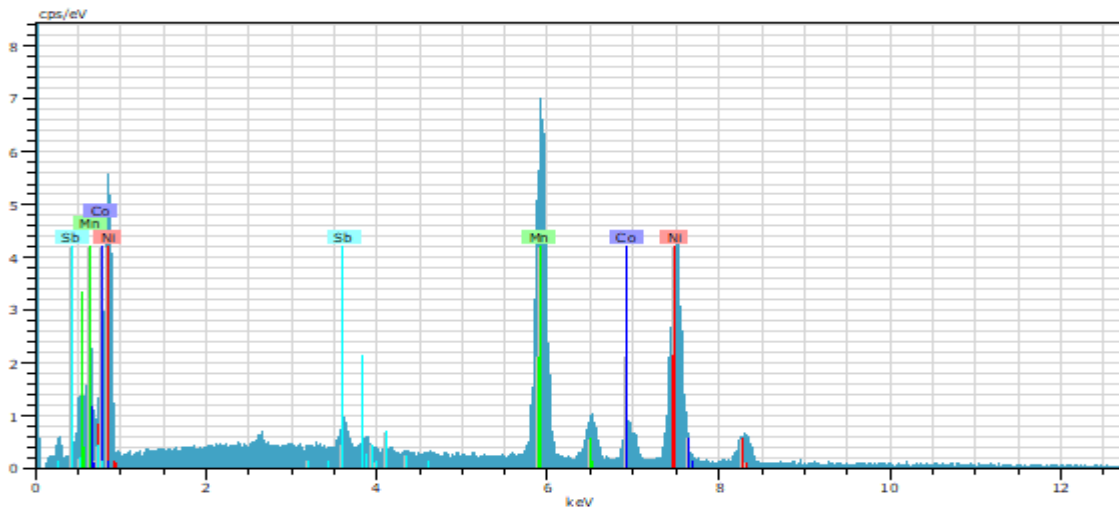


Image size:1024 x 768
Mag:1000x
HV:20.0kV



HV:20.0kV Puls th.:6.07 kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Mn	25	K-series	34.70	40.09	42.48	1.0
Co	27	K-series	7.88	9.10	8.99	0.3
Ni	28	K-series	40.86	47.21	46.82	1.2
Sb	51	L-series	3.11	3.59	1.72	0.1
Total:			86.55	100.00	100.00	

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ABBOOSH, Omar Kareem
 Uyuğu : Iraklı
 Doğumtarhiveyeri : 01.03.1991, Irak
 Medenihali : Bekâr
 Telefon : 0(539)5000840
 e-mail : omarkarim9195@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü	Devam ediyor
Yükseklisans	Tikrit Üniversitesi/ Fizik	2016
Lisans	Mosul Üniversitesi / Fizik	2013
Lise	Alwahda al arabiya Lisesi	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-2016	Tikrit Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2013-2014	Al wahda Al arabiya Lisesi	Fizik Öğmeni

Yabancı Dil

Türkçe, Arapça, İngilizce

Yayınlar

Aydogdu, Y., Turabi, A. S., Boddeti, B., Saghayan, S. E., Aydogdu, A., Kilic, G., and Karaca, H. E. (2019). Shape memory behavior of $Ni_{45} Mn_{40} Co_5 Sb_{10-x} B_x$ magnetic shape memory alloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-11,

Ayşe Aydoğdu, Zehra Deniz Yakıncı, Gökhan Kılıç, Omar Abboosh, Yıldırım Aydogdu, (2018, 19-21 June). *The Investigation of Thermal Properties of Boron Doped NiMnCoSn Shape Memory Alloys*. Paper presented International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials, Elazığ.

Ayşe Aydoğdu, Zehra Deniz Yakıncı, Gökhan Kılıç, Omar ABBOOSH, Yıldırım Aydoğdu, (2018, 19-21 June). *The Investigation of Thermal Properties of Boron Doped NiMnCoSn Shape Memory Alloys*. Paper presented International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials, Elazığ.

Hobiler

Yüzme, Gitar.





GAZİ GELECEKTİR..