T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

BİYOMEDİKAL İMPLANT UYGULAMALARI İÇİN AKILLI MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ

Emre Atakan MERİÇ

DANIŞMAN
Prof. Dr. İlven MUTLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Programı

Mart, 2025

TEZ KABUL VE ONAYI

Emre Atakan MERİÇ tarafından, **Prof. Dr. İlven MUTLU** danışmanlığında hazırlanan **" BİYOMEDİKAL İMPLANT UYGULAMALARI İÇİN AKILLI MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ "** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **07/03/2025** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

	İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE		☒ Kabul ☐ Ret

Aileme ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

BİYOMEDİKAL İMPLANT UYGULAMALARI İÇİN AKILLI MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 35626

TEŞEKKÜR

Hayatım boyunca akademik kariyer hedeflerime olan çabalarımda beni sürekli motive eden, maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen ve her zaman sabırla yanımda olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Mart 2025 **Emre ATAKAN MERİÇ**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
TABLO LİSTESİ ..... **xii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xiv**
ABSTRACT ..... **xvi**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **2**
2.1. BİYOMALZEMELER 2
2.2. AKILLI MALZEMELER 9
2.3. ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLAR ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
2.4. HESAPLAMALI MALZEME BİLİMİ ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
2.5 LİTERATÜR TARAMASI 22
3. YÖNTEM **26**
3.1. TOZ METALURJİSİ İLE NUMUNE ÜRETİMİ ... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
3.2. HESAPLAMALI MALZEME BİLİMİ 36
3.3. KARAKTERİZASYON 39
4. BULGULAR **43**
4.1. MİKROYAPI 43
4.2. MEKANİK ÖZELLİKLER 53
4.3. İYON SALIM SONUÇLARI 62
4.4. ELEKTROKİMYASAL KOROZYON SONUÇLARI 65
4.5. ŞEKİL BELLEK SONUÇLARI 68
4.6. HESAPLAMALI MALZEME BİLİMİ SONUÇLARI 74
5. TARTIŞMA **107**

6. SONUÇ VE ÖNERİLER 115
KAYNAKLAR 117
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 120
ETİK KURUL İZİN YAZISI 121
KURUM İZNİ YAZILARI 122
ÖZGEÇMİŞ 123

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Biyomalzemeleri genel özellikleri…….…….3
Şekil 2.1. Biyomalzemeleri genel özellikleri…… …… ……3
Şekil 2.2. Doğal biyomalzemeleri genel özellikleri…… ..… …4
Şekil 2.3. İmplant ve çevre doku arasındaki etkileşim…… . …….5
Şekil 2.4. Biyomalzemelerin kullanım alanları…… ……..6
Şekil 2.5. İltihaplanma ve biyolojik tamirin zamana bağlı gelişimi…….……..7
Şekil 2.6. Elementlerin vücuttaki davranışlarına göre gruplandırılması……8
Şekil 2.7. Akıllı malzemelerin özelliklerine göre sınıflandırılması……..…..……9
Şekil 2.8. Akıllı malzemelerin uyarı türüne göre sınıflandırılması……..……10
Şekil 2.9. Geleneksel şekil bellek mekanizması…….…..……11
Şekil 2.10. Şekil bellek alaşımlarda sıcaklık-yük grafiği…….……12
Şekil 2.11. Malzemelerde deformasyon mekanizmaları…….……..13
Şekil 2.12. Şekil bellekli malzemelerde dönüşüm prosesi…….…..……14
Şekil 2.13. Hesaplamalı malzeme biliminde zaman-ölçek skalası……..……..…17
Şekil 2.14. Moleküler dinamik model…….……..……21
Şekil 2.15. İlk prensipler modeli…….……..……22
Şekil 2.16. Yoğunluk fonksiyonel teorisi……..…...……..……..23
Şekil 3.1: a) Mekanik alaşımlama cihazı, b) pres, c) sinterleme fırını……....……26
Şekil 3.2: Sinterlenmiş numunelerin fotoğrafları……..……..…….27
Şekil 1.3: Bilyeli değirmen……..…….31
Şekil 1.4: Pres cihazı……..…….……..32
Şekil 1.5: Sinterleme fırını……..……..……33
Şekil 3.6: Şekil bellek eğitimi……..…….……34
Şekil 3.7: Geometrik olarak şekil bellek (% toparlanma) ölçümü…….…..35
Şekil 1.8: Kafes oluşturma ve atom ekleme adımları…….…….....……..36
Şekil 1.9: Hesaplama ve analiz adımları……..…….…….37
Şekil 1.10: Faz diyagramı oluşturma……..……38

Şekil 3.11: a) Sertlik cihazı, b) basma cihazı, c) aşınma cihazı……39
Şekil 1.12: Ultrasonik test cihazı……..……40
Şekil 3.13: Girdap akımları cihazı……..……..……..……40
Şekil 3.14: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı……..…….41
Şekil 1.15 Elektrokimyasal korozyon testi çalışma prensibi ve korozyon hücresi…..……42
Şekil 4.1: Ni-Ti alaşımı temel hammaddelerinin SEM fotoğrafları a) Ni, b) Ti……..43
Şekil 4.2: Fe alaşımı hammaddelerinin SEM fotoğrafları a) Fe, b) Mn, c) Co……..…….44
Şekil 4.3: Alaşım elementlerinin SEM fotoğrafları a) Cu, b) Al, c) Si, d) Sn…..…….45
Şekil 4.4: TiNi tozununun mekanik alaşımlama sonrası SEM fotoğrafları…….…….46
Şekil 4.5: NiTi Alaşımların SEM fotoğrafları……..47
Şekil 4.6: Fe-Mn-Si Alaşımların SEM fotoğrafları ……..…….……48
Şekil 4.7: Fe-Ni-Co Alaşımların SEM fotoğrafları …….……49
Şekil 4.8: Ni-Ti alaşımının optik mikroskop fotoğrafı……...……..50
Şekil 4.9: Fe-Mn-Si alaşımının optik mikroskop fotoğrafı……..51
Şekil 4.10: Fe-Ni-Co alaşımının optik mikroskop fotoğrafı…….52
Şekil 4.11: Alaşımların XRD grafikleri a) Ti-Ni, b) Fe-Mn-Si, c) Fe-Ni-Co……..……53
Şekil 4.12: Ti-Ni alaşımlarının fiziksel özellikleri……...…...……..54
Şekil 4.13: Ti-Ni alaşımlarının mekanik özellikleri…….……55
Şekil 4.14: Fe-Mn-Si alaşımlarının fiziksel özellikleri……...…….56
Şekil 4.15: Fe-Mn-Si alaşımlarının mekanik özellikleri…….....57
Şekil 4.16: Fe-Ni-Co alaşımlarının fiziksel özellikleri……..…….….58
Şekil 4.17: Fe-Ni-Co alaşımlarının mekanik özellikleri……..…….59
Şekil 4.18: Alaşımların Korozyon sonuçları……...…..63
Şekil 4.19: Alaşımların sitotoksisite sonuçları…….64
Şekil 4.20: Alaşımların toparlanma özelliği a) NiTi, b) FeMnSi, c) FeNiCo……..…….65
Şekil 4.21: Toparlanmanın çevrim sayısı ile değişimi a) NiTi, b) FeMnSi, c) FeNiCo…..….66
Şekil 4.22: Bileşimin DSC eğrilerine etkisi a) NiTiCo, b) FeMnSiCo, c) FeNiCoAl…….….67
Şekil 4.23: Ni-Fe ikili faz diyagramları ve kimyasal potansiyel diyagramları ……68
Şekil 4.24: Ni-Cr ikili faz diyagramları ve serbest enerji diyagramları……..…….69
Şekil 4.25: Ni-Ti ikili faz diyagramları ve serbest enerji diyagramları……..…..70
Şekil 4.26: Ni-Fe-Cr sistemi a) likidus projeksiyonu, b) 900 °C, c) 30 °C faz diyagramları...71
Şekil 4.27: Ni-Fe-Ti sistemi a) likidus projeksiyonu, b) 900 °C, c) 30 °C faz diyagramları...72
Şekil 4.28: Elementlerin Pourbaix diyagramları a) Ni, b) Fe, c) Cr, d) Ti…….……..73

Şekil 4.29: Alaşımların Pourbaix (V-pH) diyagramları a) Ni-Cr, b) Ni-Fe, c) Ni-Fe-Cr…....74
Şekil 4.30: Nikelin CASTEP hesaplamala sonuçları……..……..75
Şekil 4.31: Nikelin elastik özelliklerinin CASTEP analiz sonuçları……...…….76
Şekil 4.32: Nikelin CASTEP hesaplama grafikleri……...……...……..…..77
Şekil 4.33: Ni-5Ti sisteminin CASTEP hesaplamala sonuçları……..…....78
Şekil 4.34: Ni-5Ti sisteminin elastik özelliklerinin CASTEP analiz sonuçları……...79
Şekil 4.35: Ni-5Ti sisteminin CASTEP hesaplama grafikleri……...…….……..…80
Şekil 4.36: CASTEP yazılımı geometri optimizasyonu ve birim hücre hesaplamaları …...…81
Şekil 4.37. VESTA programı ekran görüntüleri……..…….83
Şekil 4.38. Hesaplama sonuç görselleri…….…..…..84
Şekil 4.39. TiO2 yapısı için sonuç görselleri ekran görüntüleri…….……..85

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Malzeme biliminde boyut ve zaman skalası.....16
Tablo 2.2. Çeşitli hesaplamalı yöntemler……..…….…….18
Tablo 3.1: Ni-Ti esaslı alaşımlar……..……....28
Tablo 3.2: Fe-Mn-Si esaslı alaşımlar……...……29
Tablo 3.3: Fe-Ni-Co esaslı alaşımlar……..……..30
Tablo 4.1: Ni-Ti esaslı alaşımlar……..……60
Tablo 4.2: Fe-Mn-Si esaslı alaşımlar……...61
Tablo 4.3: Fe-Ni-Co esaslı alaşımlar……...…….62

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

C **:** Celsius
º **:** Derece

Kısaltmalar **Açıklama**

Al **:** Alüminyum
B **:** Bulk modülü
CALPHAD **:** Hesaplamalı faz diyagramları
CASTEP **:** Cambridge sıralı toplam enerji paketi
DFT **:** Yoğunluk fonksiyonel teorisi
Co **:** Kobalt
Cr **:** Krom
Cu **:** Bakır
G **:** Kayma modülü
GPa **:** Giga Pascal
IACS **:** Uluslararası tavlanmış bakır standardı
Fe **:** Demir
Mn **:** Manganez
Ni **:** Nikel
Ta **:** Tantalyum
Ti **:** Titanyum
rpm **:** Dakikadaki devir sayısı
SBF **:** Yapay vücut sıvısı
Si **:** Silisyum

ÖZET

DOKTORA TEZİ

BİYOMEDİKAL İMPLANT UYGULAMALARI İÇİN AKILLI MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ

EMRE ATAKAN MERİÇ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Programı

Danışman : Prof. Dr. İlven MUTLU Bir öğe seçin.

Bu tez projesi kapsamında, akıllı malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, metalik şekil bellekli Ni-Ti (nitinol) esaslı, şekil bellekli FeMnSi esaslı ve şekil bellekli FeNiCo esaslı alaşımlar geleneksel toz metalurjisi (peresleme-sinterleme) yöntemi ile üretilmiştir. Ayrıca hesaplamalı malzeme bilimi esaslı çalışmalar çeşitli yazılımlar ve teoriler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Genel olarak şekil bellekli alaşımlar, belirli bir deformasyona uğratıldıktan sonra, uygulanan sıcaklık veya gerilmelere (kuvvet) bağlı olarak önceki şeklini hatırlayan ve ilk şekline geri dönebilen malzemelerdir. Tez kapsamında, şekil bellekli Ni-Ti (nitinol) esaslı alaşımların koroner stent uygulamaları için geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca şekil bellekli FeMnSi esaslı ve şekil bellekli FeNiCo esaslı alternatif şekil bellekli alaşımların da biyomedikal implant uygulamaları için üretilmesi amaçlanmıştır. Karakterizasyon kapsamında, toz metalurjisi yöntemi ile üretilen şekil bellekli alaşımların mikroyapısı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Şekil bellekli alaşımların sertlik, mukavemet, elastisite modülü gibi temel mekanik özellikleri belirlenmiştir. Şekil bellekli alaşımların elektrokimyasal korozyon testleri yapay vücut sıvısı içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Biyobozunur Fe esaslı alaşımların biyobozunurluk özellikleri statik daldırma testi ile yapay vücut sıvısı içerisinde incelenmiştir.

Mart 2025 , 136. sayfa.

Anahtar kelimeler: NiTi alaşımı, FeMnSi, FeNiCo, Şekil bellek, Toz metalurjisi

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

PRODUCTION OF SMART MATERIALS FOR BIOMEDICAL IMPLANT APPLICATIONS

Emre Atakan MERİÇ

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Metalurgical and Materials Engineering Programme

Supervisor : Prof. Dr. İlven MUTLU

In this thesis, production and characterization of smart materials was carried out. Inıtially, metalic shape memory Ni-Ti (nitinol) based alloys, shape memory FeMnSi based alloys and shape memory FeNiCo based alloys were produced by traditional powder metallurgy (pres-sinter) method. In additon, computational materials science based studies were carried out by using several softwares and theories. In general, shape memory alloys are materials which after application of a specific plastic deformation can remember and transform to their first shape (geometry) by ysing temperature or stress (force). In this thesis, shape memory Ni-Ti (nitinol) based alloys were produced for coronary stent applications. In addition, shape memory FeMnSi based and shape memory FeNiCo based alternative shape memory alloys were produced for biomedical implant applications. In the characterization section, microstructure and mechanical properties of the powder metallurgy shape memory alloys were investigated. Fundamental mechanical properties such as hardness, strength, elastic modulus of the shape meory alloys were determined. Electrochemical corrosion tests of the shape memory alloys were carried out

in simulated body fluid solution. Biodegradation properties of the biodegradable Fe based alloys were investigated by static immersion tests in simulated body fluid solution.

March 2025, 136 pages.

Keywords: NiTi alloy, FeMnSi, FeNiCo, Shape memory, Powder metallurgy

1. GİRİŞ

Bu tez projesi kapsamında, akıllı malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, metalik şekil bellekli Ni-Ti (nitinol) esaslı, şekil bellekli FeMnSi esaslı ve şekil bellekli FeNiCo esaslı alaşımlar geleneksel toz metalurjisi (peresleme-sinterleme) yöntemi ile üretilmiştir. Ayrıca hesaplamalı malzeme bilimi esaslı çalışmalar çeşitli yazılımlar ve teoriler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Genel olarak şekil bellekli alaşımlar, belirli bir deformasyona uğratıldıktan sonra, uygulanan sıcaklık veya gerilmelere (kuvvet) bağlı olarak önceki şeklini hatırlayan ve ilk şekline geri dönebilen malzemelerdir. Tez kapsamında, şekil bellekli Ni-Ti (nitinol) esaslı alaşımların koroner stent uygulamaları için geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca şekil bellekli FeMnSi esaslı ve şekil bellekli FeNiCo esaslı alternatif şekil bellekli alaşımların da biyomedikal implant uygulamaları için üretilmesi amaçlanmıştır. Karakterizasyon kapsamında, toz metalurjisi yöntemi ile üretilen şekil bellekli alaşımların mikroyapısı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Şekil bellekli alaşımların sertlik, mukavemet, elastisite modülü gibi temel mekanik özellikleri belirlenmiştir. Şekil bellekli alaşımların elektrokimyasal korozyon testleri yapay vücut sıvısı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Biyobozunur Fe esaslı alaşımların biyobozunurluk özellikleri statik daldırma testi ile yapay vücut sıvısı içerisinde incelenmiştir .

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

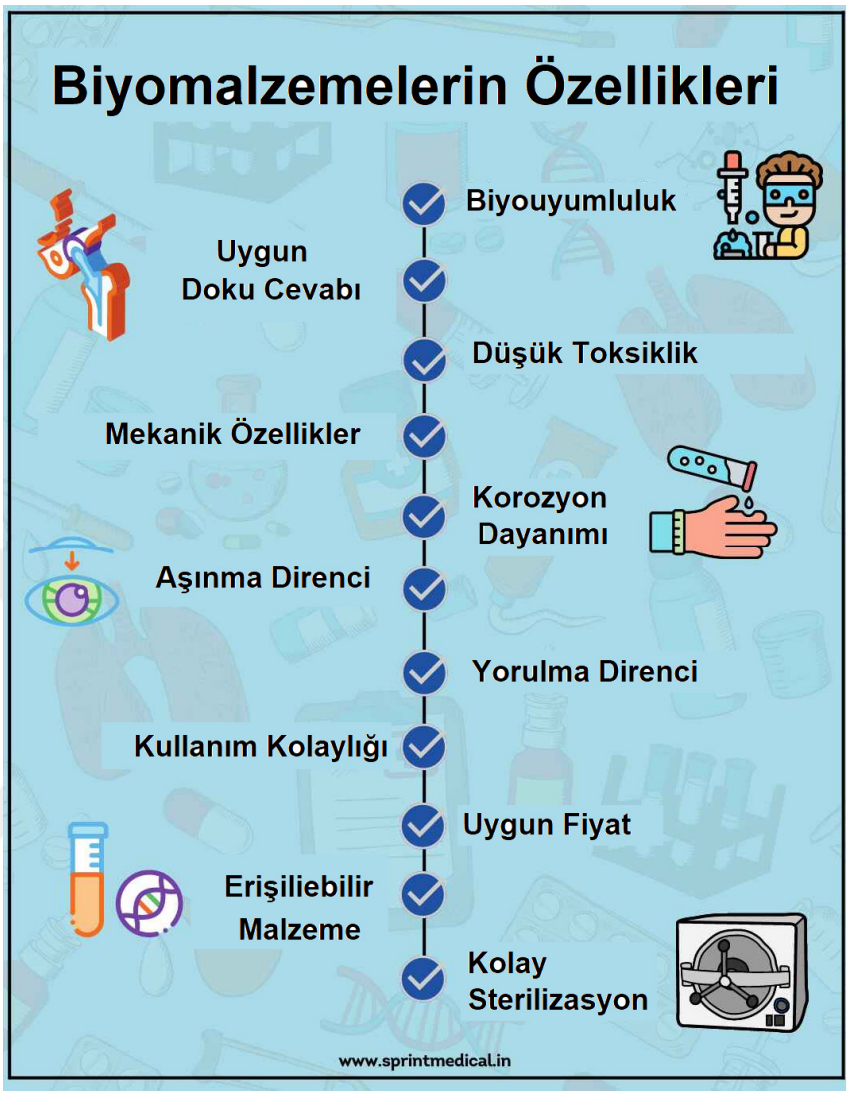
2.1 BİYOMALZEMELER

Biyomalzemeler önemli bir mühendislik malzeme grubu olup, canlı vücudu içerisinde kullanılan çeşitli alet (implant) ve ekipmanların yapımında kullanılan metal, seramik, polimer veya kompozit esaslı cansız malzemeleri kapsamaktadır [1-5].

Genel olarak biyomalzemelerden beklenen özellikler aşağıdadır:

- Biyomalzemeler biyouyumlu olmalıdır,
- Biyomalzemeler çevre canlı dokuda uygun doku cevabı oluşturabilmelidir,
- Biyomalzemeler toksik özellikte olmamalıdır (örneğin Hg, V, Al ve Ni gibi elementler toksik özelliktedir),
- Biyomalzemelerin mekanik özellikleri uygun değerde olmalıdır (ortopedik sert doku implantlarında elastisite modülü değeri gerilim gevşemesini engellemek için kemiğe yakın olmalı düşük veya yüksek olmamalıdır),
- Biyomalzemelerin elektrokimyasal korozyon direnci yeterli seviyede olmalıdır (özellikle ağız ortamı gibi asidik olabilen ortamlarda)
- Biyomalzemelerin yeterli bir aşınma direnci olmalıdır (özellikle sürtünme kuvvetlerine maruz kalan sert doku amaçlı ortopedik implantlarda).
- Biyomalzemelerin yeterli bir yorulma direnci olmalıdır (özellikle değişken mekanik yüklere maruz kalan sert doku amaçlı ortopedik implantlarda).
- Biyomalzemelerin üretimi ve kullanımı makul olmalıdır. Metalik malzemelerin ve polimer malzemelerin üretimi kolay olmakla beraber seramik esaslı malzemeler gevrek yapılarından dolayı üretimleri ve şekillendirilmeleri zordur.
- Biyomalzemelerin makul bir maliyeti olmalıdır.
- Biyomalzemeler ulaşılabilir ve temin edilebilir olmalıdır.
- Biyomalzemelerin sterilizasyon işlemi kolaylıkla ve malzemeye zarar vermeden uygulanabilmelidir. Örneğin metalik biyomalzemeler sıcak su ile sterilize edilebilirken, polimer malzemeler düşük sıcaklıklardan bile etkilenmektedir.

Aşağıdaki şekilde biyomalzemelerin genel özellikleri özet halinde görülmektedir.



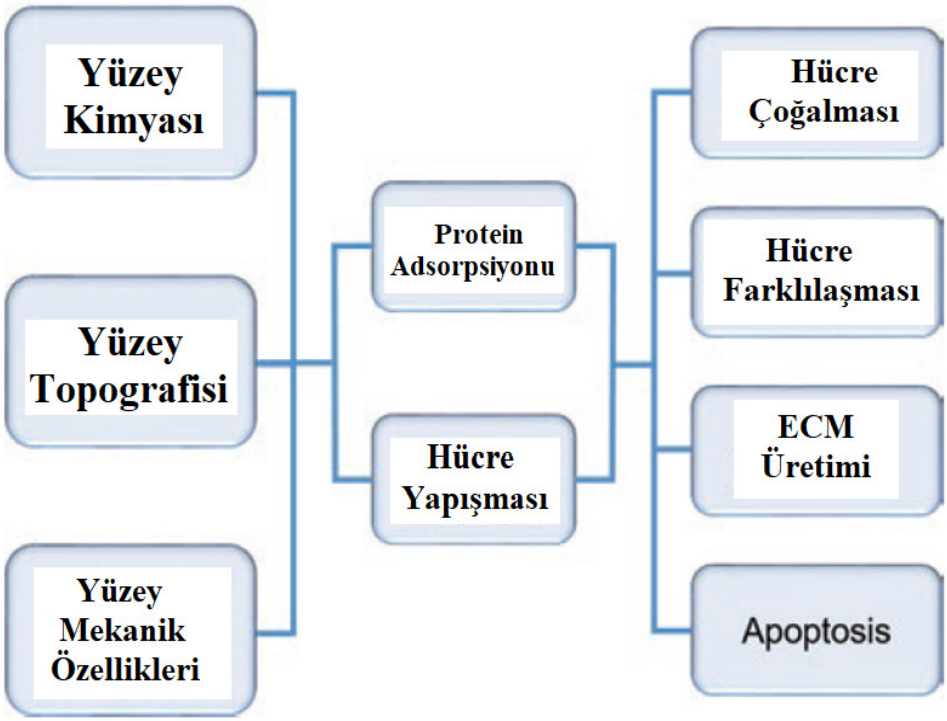
Şekil 2.1. Biyomalzemeleri genel özellikleri[1]

Aşağıdaki şekilde doğal biyomalzemelerin genel özellikleri görülmektedir. Genel olarak doğal biyomalzemeler immunojen olmamalı, termal kararlılık göstermeli, yapısal kararlılık göstermeli, antimikrobiyal olmalı, antitrombotik olmalı, biuyoadezif özellikteolmalı, gözenekli olmalı, yeterli mukavemete sahip olmalıdır.



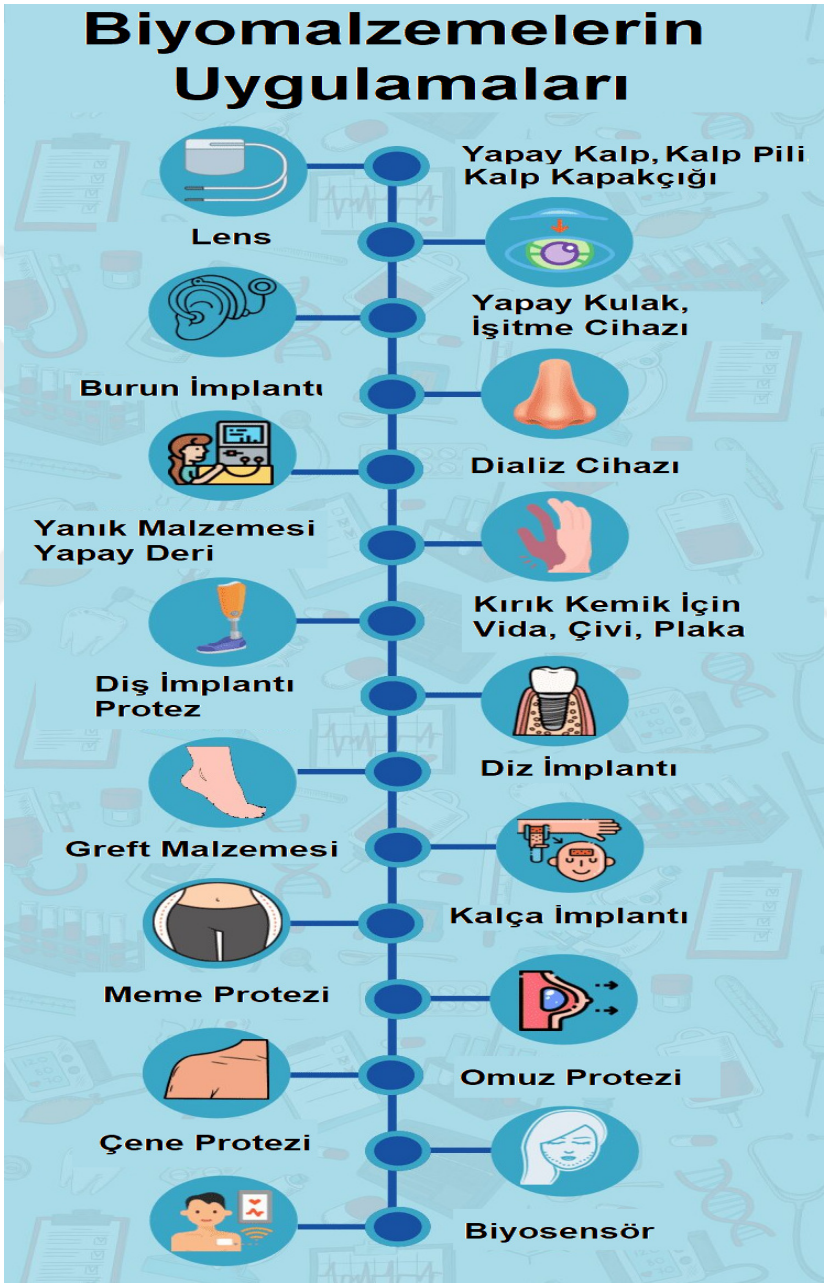
Şekil 2.2. Doğal biyomalzemeleri genel özellikleri [1]

Aşağıdaki şekilde implant malzemesi ve canlı çevre doku arasındaki etkileşim görülmektedir. Protein adsorbsiyonu ve hücre yapışması implant ve çevre doku arasındaki uyum açısından son derece kritiktir. Hücre yapışması ve protein adsorbsiyonu özelliklerini implantın yüzey kimyası, implantın yüzey topografisi, implantın yüzey mekanik özellikleri, implantın yüzeyinde hücre çoğalma özelliği, implantın hücre farklılaşma özelliği etkilemektedir.



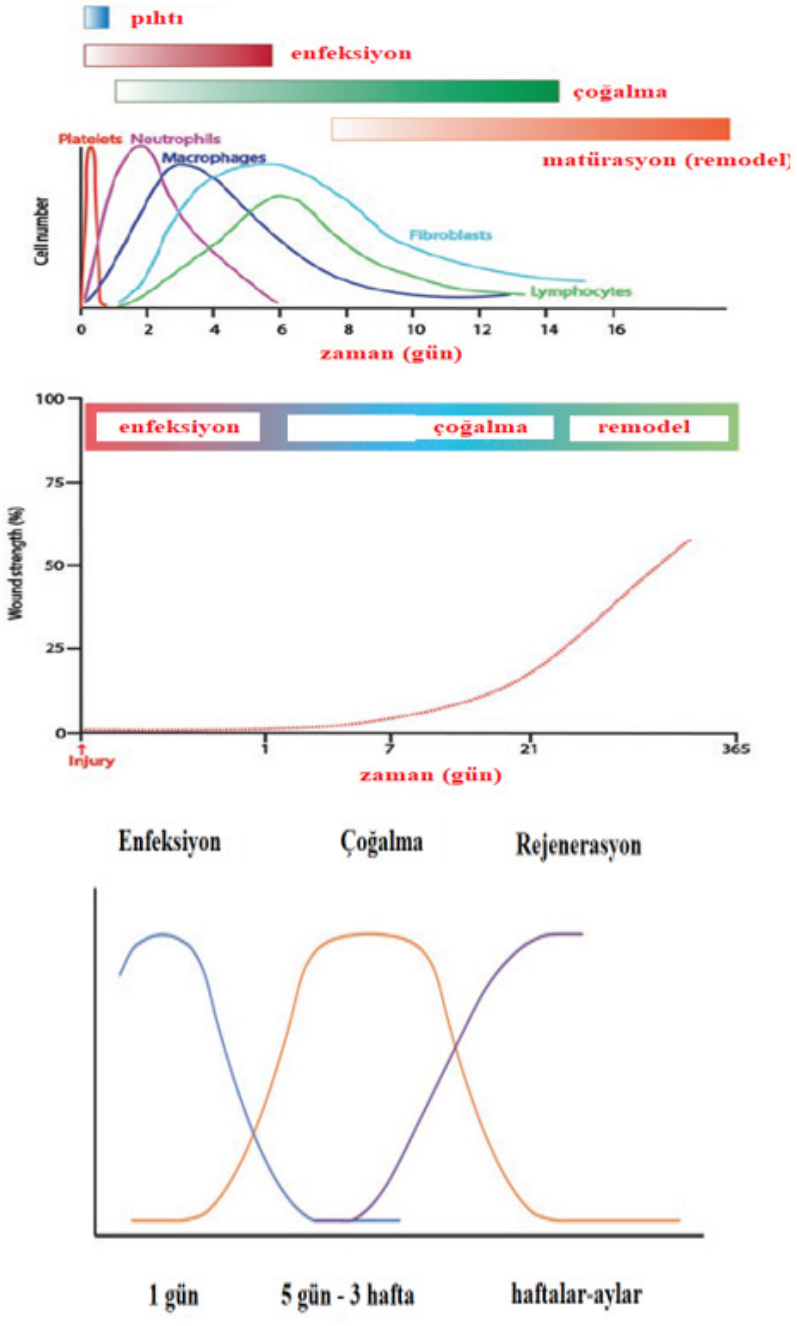
Şekil 2.3. İmplant ve çevre doku arasındaki etkileşim [2]

Aşağıdaki şekilde biyomalzemelerin başlıca kullanım alanları görülmektedir. Genel olarak biyomalzemeler kalp pili, kalp kapakçığı, lens, işitme cihazı, dializ cihazı, yapay deri, kırık kemik vidası, çivisi, plakası, diş implantı, diş protezi, toplam kalça implantı, toplam diz implantı, greft malzemesi, biyosensör, omuz implantı, kafatas implantı, çene implantı gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır.



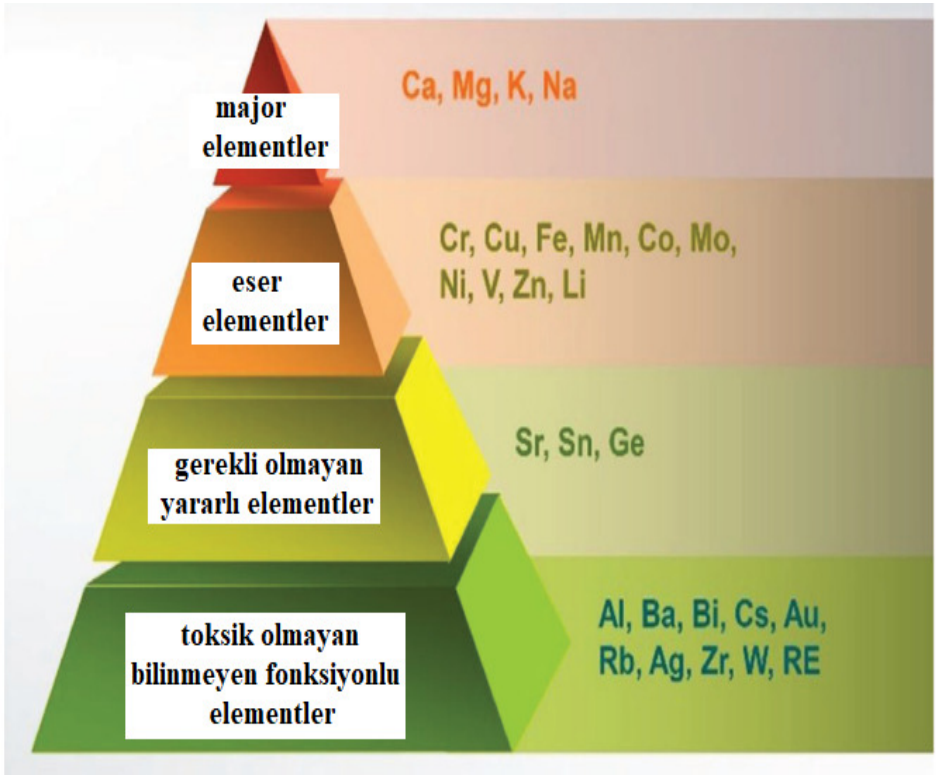
Şekil 2.4. Biyomalzemelerin kullanım alanları [1]

Aşağıdaki şekilde iltihaplanma ve biyolojik tamirin zamana bağlı gelişimi görülmektedir. Görüldüğü gibi zaman ilerledikçe pıhtı, enfeksiyon, çoğalma ve matürasyon evrelerinden geçilmektedir.



Şekil 2.5. İltihaplanma ve biyolojik tamirin zamana bağlı gelişimi [2]

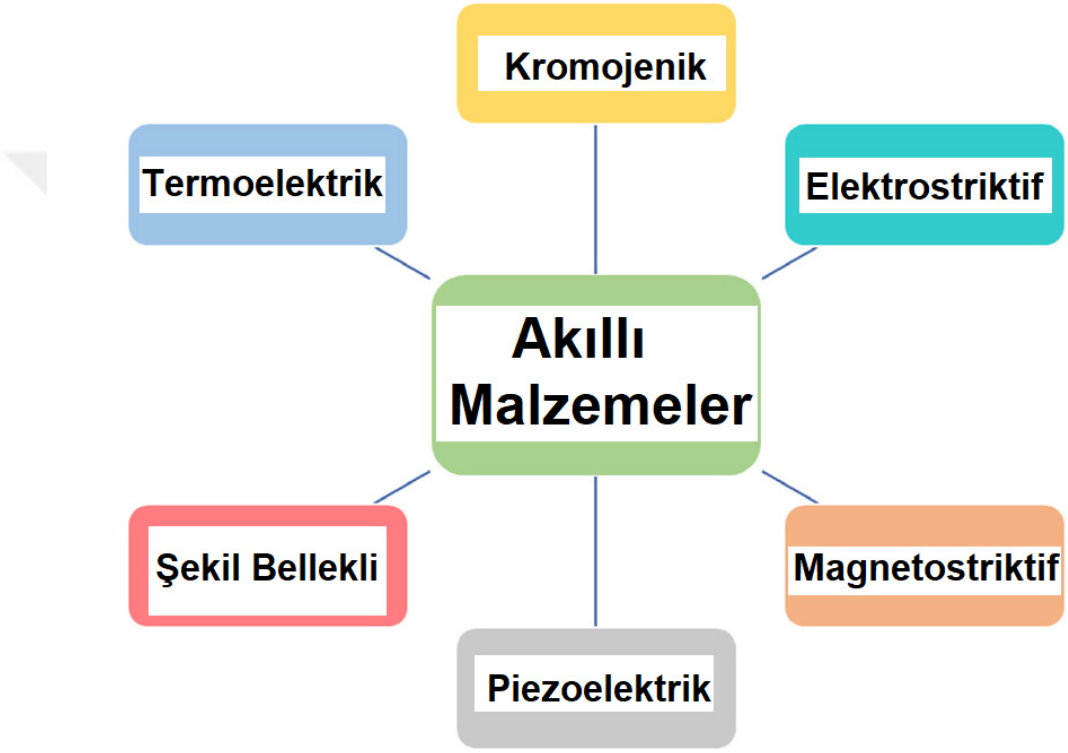
Aşağıdaki şekilde elementlerin vücuttaki davranışlarına göre grupandırılması görülmektedir. Görüldüğü gibi majör (temel) elementler, eser miktarda bulunan elementler, vücut için gerekli olmayan (mutlaka alınması gerekmeyen) fakat yararlı olan elementler ve vücuda toksik etkisi olmayan aynı zamanda vücuda etkisi bilinmeyen fonksiyonlara sahip elementler olarak dört ana grupta sınıflandırılmaktadır. Görüldüğü gibi, kalsiyum, potasyum, sodyum ve magnezyum vücut için gerekli temel metalik elementlerdir.



Şekil 2.6. Elementlerin vücuttaki davranışlarına göre gruplandırılması [3]

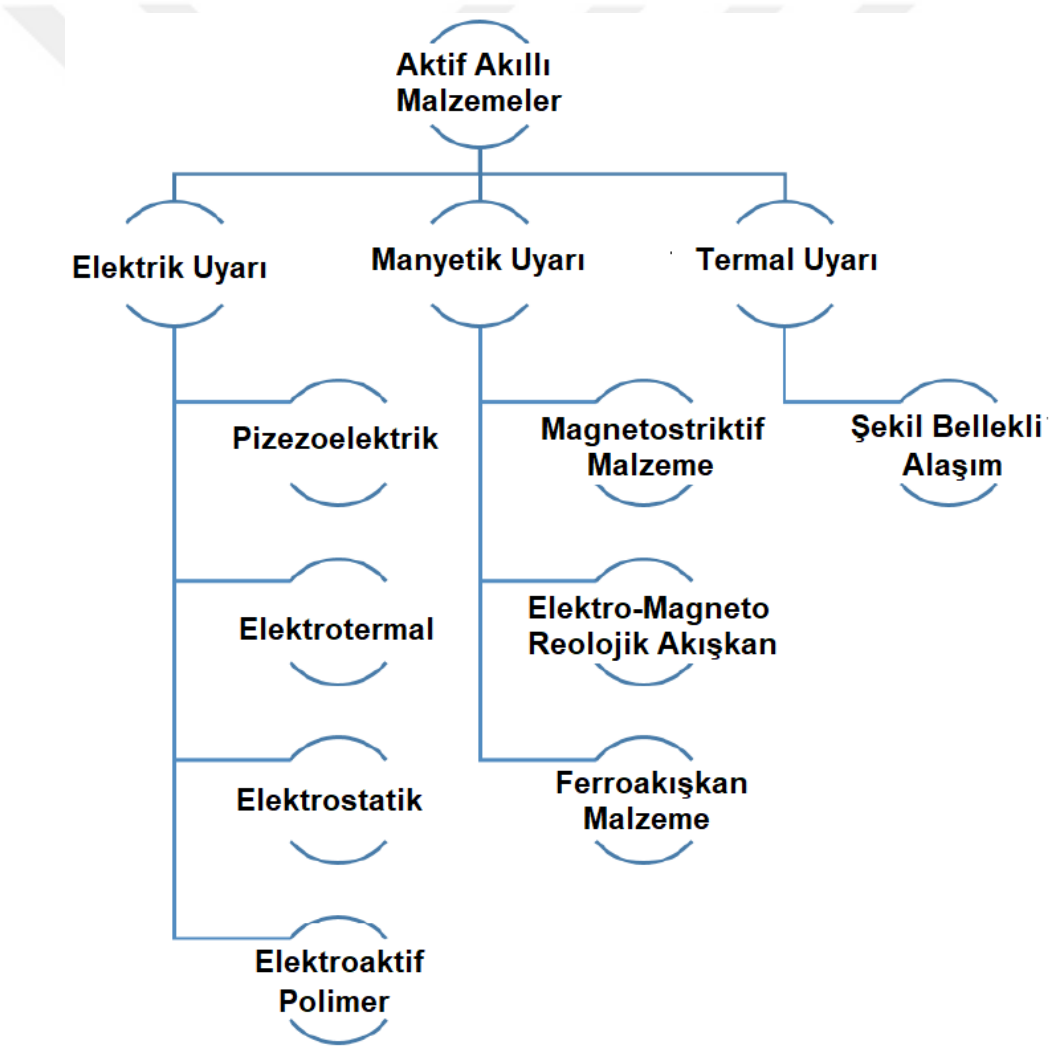
2.2 AKILLI MALZEMELER

Genel olarak tanımlamak gerekirse, akıllı malzemeler belirli bir uyarıya veya dış etkiye belirli (istenen seviyede ve özellikte) bir tepki veren metal, polimer, seramik esaslı ileri mühendislik malzeme grubudur. Akıllı malzemeler, piezoelektrik, elektrostriktif, termoelektrik, şekil bellekli, magnetostriktif, kromojenik gibi farklı özelliklere sahip çeşitleri bulunmaktadır. Aşağıdaki şekilde akıllı malzemelerin özelliklerine göre sınıflandırılması görülmektedir [6-11].



Şekil 2.7. Akıllı malzemelerin özelliklerine göre sınıflandırılması [7]

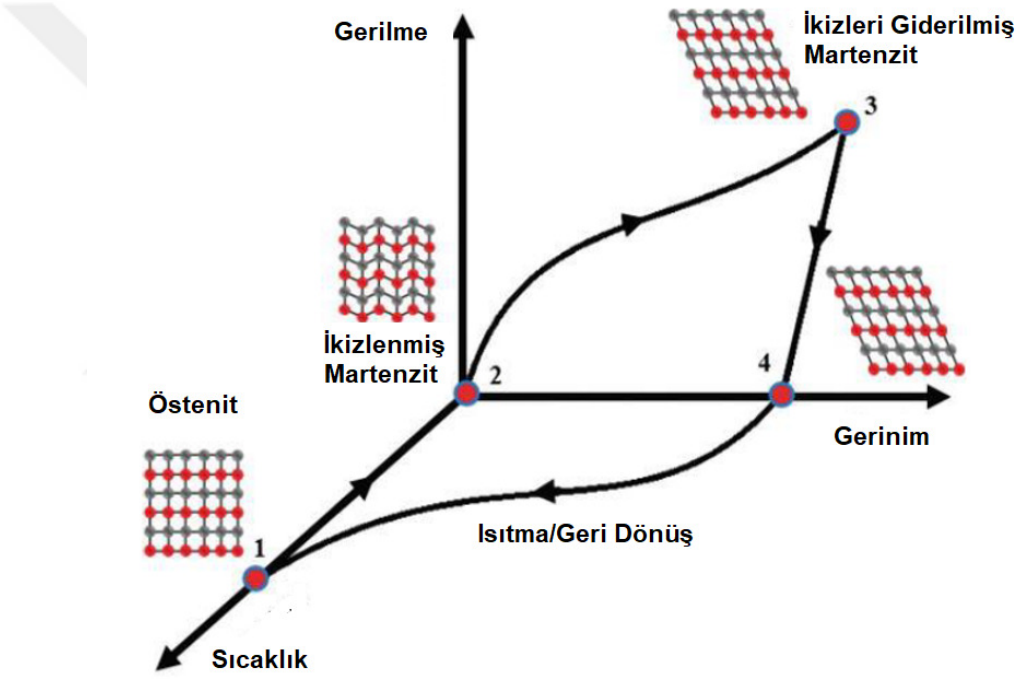
Akıllı malzemeler genel olarak uygulanan dış uyarının çeşidine göre sınıflandırılmaktadır. Şekil bellekli akıllı malzemeler termal bir dış uyarıya cevap veren (şekil değişimi gösteren) akıllı malzeme türüdür. Piezoelektrik malzemeler, elektrotermal malzemeler, elektrostatik malzemeler, elektroaktif polimerler elektriksel bir dış uyarıya cevap veren akıllı malzeme grubudur. Örneğin piezoelektrik malzemeler elektriksel uyarıya mekanik bir etki göstermektedir (yük hücresi, mikrofon). Magnetostriktif malzemeler, elektro-manyeto reolojik akışkanlar, ferroakışkan malzemeler manyetik bir dış uyarıya cevap veren akıllı malzeme grubudur. Aşağıdaki şekilde akıllı malzemelerin uyarı türüne göre sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 2.8. Akıllı malzemelerin uyarı türüne göre sınıflandırılması [8]

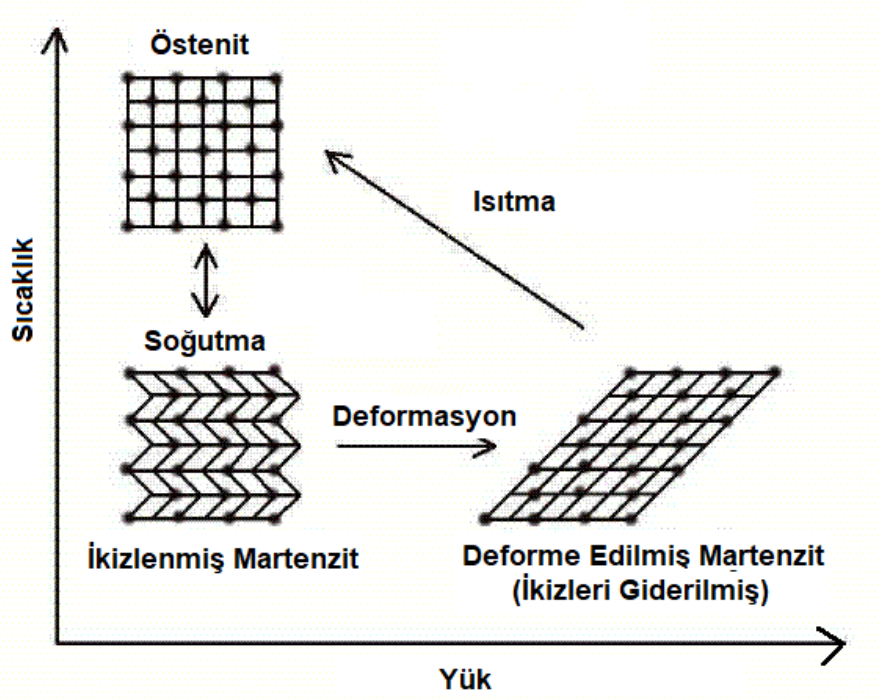
2.3 ŞEKİL BELLEKLİ MALZEMELER

Akıllı malzemeler belirli bir uyarıya veya dış etkiye belirli (istenen seviyede ve özellikte) bir tepki veren metal, polimer, seramik esaslı ileri mühendislik malzeme grubudur. Akıllı malzemeler uygulanan dış uyarının çeşidine göre sınıflandırılmaktadır. Şekil bellekli akıllı malzemeler genel olarak termal bir dış uyarıya belirli bir cevap veren (şekil değişimi gösteren) akıllı malzeme türüdür (geleneksel şekil bellek davranışı). Diğer yandan, gerilim etkisi ile şekil değişim gösteren süperelastik malzemeler de şekil bellekli malzeme sınıfında değerlendirilmektedir. Aşağıdaki şekilde sıcaklık etkisiyle uyarılan geleneksel şekil bellek mekanizması görülmektedir.



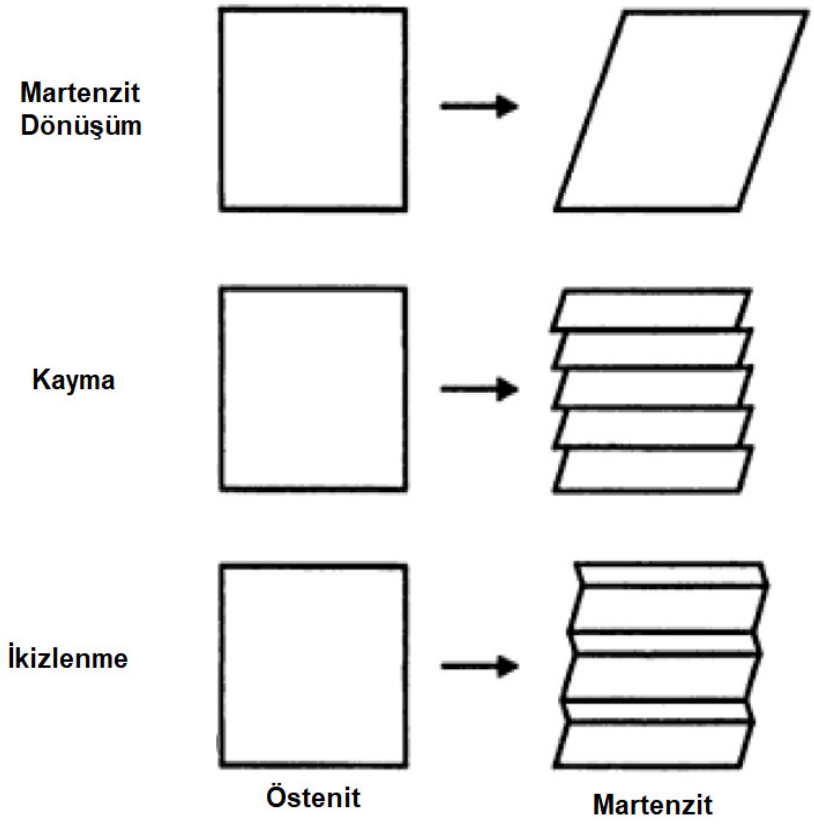
Şekil 2.9. Geleneksel şekil bellek mekanizması [9]

Aşağıdaki şekilde geleneksel şekil bellekli alaşımlarda sıcaklık-yük (gerilme) grafiği görülmektedir. Öncelikle östenit faz bölgesinde bulunan malzeme (ilk şekil), hızlıca soğutularak ikizlenmiş martenzit faz yapısı elde edilmektedir. Daha sonra ikizlenmiş martenzit faz yapısındaki düşük sıcaklıkta bulunan malzemeye plastik deformasyon uygulanmakta ve ikinci şekil elde edilmektedir. Son aşamada martenzit-östenit dönüşüm sıcaklığının (östenit başlangıç sıcaklığı) üzerine ısıtılan ikinci şekildeki şekil bellekli malzeme ilk şeklini hatırlayarak ilk şekline geri dönmektedir.



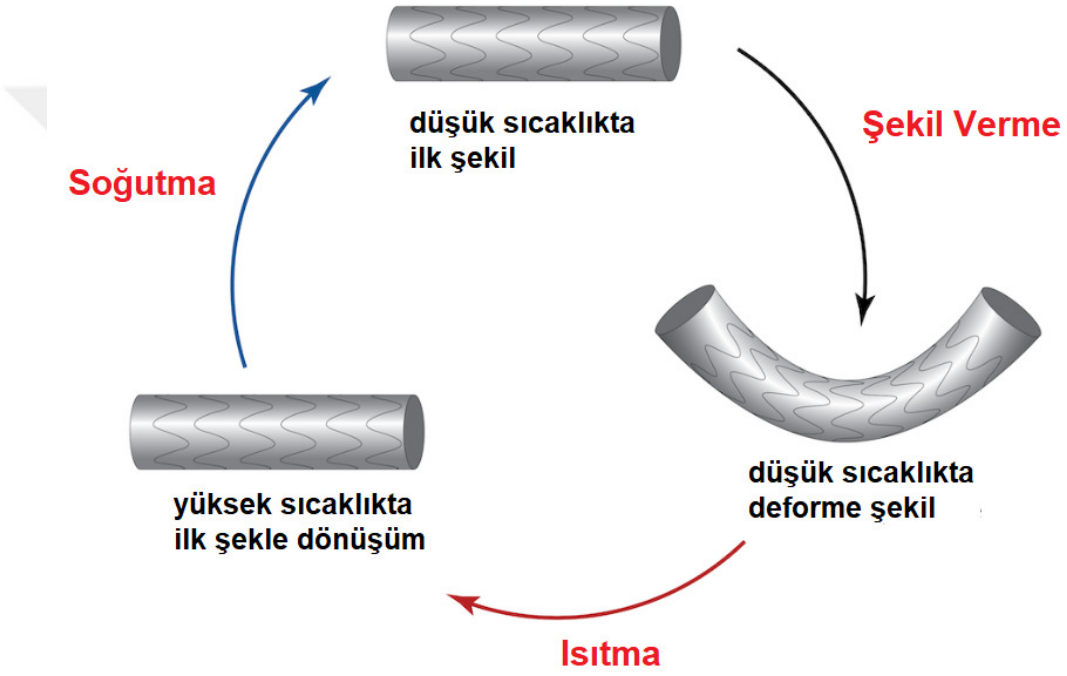
Şekil 2.10. Şekil bellek alaşımlarda sıcaklık-yük grafiği [11]

Aşağıdaki şekilde malzemelerde temel deformasyon mekanizmaları şematik olarak görülmektedir. Genel olarak martenzit dönüşümü (ani ve hızlı soğutma sonucu), kayma ve ikizlenme başlıca deformasyon mekanizmalarıdır. Şekil bellekli malzemelerde deformasyon mekanizması ikizlenme şeklinde olup martenzit dönüşüm veya kayma şeklinde deforme olan malzemeler şekil bellek özelliği gösterememektedir.



Şekil 2.11. Malzemelerde deformasyon mekanizmaları [9]

Aşağıdaki şekilde şekil bellekli malzemelerde dönüşüm prosesi temel aşamaları bir koroner stent örneği üzerinden şematik olarak görülmektedir. Görüldüğü gibi öncelikle östenit sıcaklığında (yüksek sıcaklık) ilk şeklinde (tıkalı damar noktasında damar açıldıktan sonra ulaşması istenen çapta) bulunan malzeme ani ve hızlı olarak düşk sıcaklığa soğutularak ikizlenmiş martenzit elde edilir. Daha sonra bu malzemeye plastik deformasyon uygulayarak (şekil verme), ikinci şekil elde edilir (tıkalı damarın mevcut darklmış çapı). Son aşamada malzeme östenit sıcaklığına ısıtılarak ilk şekline dönüşmesi sağlanır (stent tıkalı damar noktasında genişleyerek damarı açar).



Şekil 2.12. Şekil bellekli malzemelerde dönüşüm prosesi [10]

2.4 HESAPLAMALI MALZEME BİLİMİ

Hesaplamalı malzeme bilimi ve mühendisliği, malzemeler ile ilgili problemleri çözmek amacıyla atomik seviyeden makro (sürekli) seviyeye kadar çeşitli boyut ve zaman skalalarında malzeme simülasyon (sayısal tahmin), teori, istatistik ve modellemeye (fiziksel ve matematiksel bağıntılar) yönelik hesaplama ve analiz yöntemlerini içermektedir [12-16].

Bir madde etkilendiği zaman, dört temel etkiden birine maruz kaldığını söyleyebiliriz

- Elektromanyetik
- Zayıf nükleer
- Kuvvetli nükleer
- Yer çekimi

Malzeme bilimi genellikle elektromanyetik etkileşimler ile ilgilenmekte diğer üç etkileşimi (zayıf nükleer, kuvvetli nükleer ve yerçekimi) içeren durumlarla ilgilenmemektedir. Genel olarak malzemelerin çevreleriyle etkileşimleri çekirdeklerin, elektronların ve atomların arasındaki elektromanyetik etkileşimleri belirler.

Elektromanyetik etkileşimlerin temel etki olmasına göre, genel olarak hesaplamalı malzeme biliminde temel prensipler aşağıdaki gibidir:

- Ne hesaplanacağının belirlenmesi
- Gerçek sistemi temsil edecek bir model sistem oluşturulması
- Uygun kuralların seçimi (klasik mekanik, kuantum mekaniği, teoriler, algoritmalar)
- Sistem için istenen işlemleri yapacak uygun kod/model/program/paket seçimi
- Simülasyonun çalıştırılması, sonuçların analizi ve iyileştirilmiş koşullarda işlemin hassasiyetinin artırılması
- Veri üretilmesi ve diğer çalışmalardan elde edilmiş verilerle karşılaştırma yapılması

Aşağıdaki tabloda malzeme bilimi uygulamalarında birim, ölçek (boyut), zaman ve mekanik bilimi skalası görülmektedir. Genel olarak kuantum mekaniği en küçük ölçekte (elektron boyutunda) çalışmaktadır. Moleküler dinamik metodu atom ölçeğinde uygulanmaktadır

Tablo 2.1. Malzeme biliminde boyut ve zaman skalası [12]

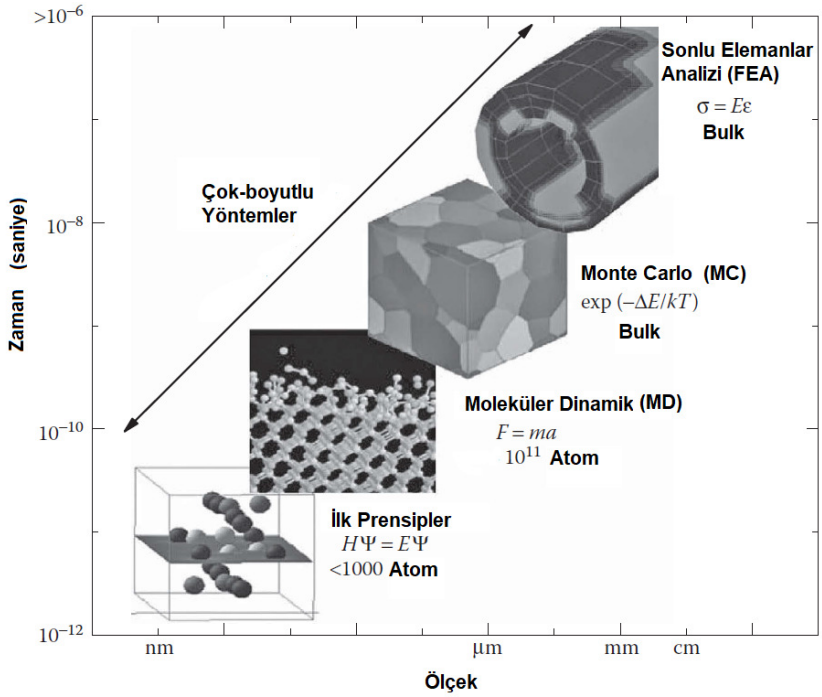
Birim	Boyut	Zaman	Mekanik
Kompleks Yapı	10^{3} m	10^{6} s	Yapısal Mekanik
Basit Yapı	10^{1} m	10^{3} s	Kırılma Mekaniği
Komponent	10^{-1} m	10^{0} s	Sürekli-ortam Mekaniği
Tane Yapısı	10^{-3} m	10^{-3} s	Kristal Plsatisitesi
Dislokasyon Mikroyapısı	10^{-5} m	10^{-6} s	Mikromekanik
Tek Dislokasyon	10^{-7} m	10^{-9} s	Dislokasyon Dinamiği
Atomik	10^{-9} m	10^{-12} s	Moleküler Dinamik
Elektron Orbitalleri	10^{-11} m	10^{-15} s	Kuantum Mekaniği

Aşağıdaki tabloda çeşitli hesaplamalı yötemler ölçek ve atom sayısına göre sınıflandırılmış olarak görülmektedir. Kuantum yasalarının geçerli olduğu en küçük (elektron seviyesi) ölçekte Schrödinger denklemi kullanılmaktadır. N az 10^{7} atom içeren malzeme ölçeğinde moleküler dinamik (MD) kullanılmaktadır. Yaklaşık 200 atom ölçeğinde yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) kullanılmaktadır. Yaklaşık 50 atomluk bir ölçekte Hartree-Fock kullanılmaktadır.

Tablo 2.2. Çeşitli hesaplamalı yöntemler [13]

Yöntem	Ölçek	Atom Sayısı (N)
Schrödinger	$O(e^{N})$	1
Hartree–Fock	$O(N^{4})$	~50
DFT	$O(N) \sim O(N^{3})$	~200
MD	$O(N)$	10^{7-11}

Aşağıdaki şekilde hesaplamalı malzeme biliminde zaman-ölçek skalası görülmektedir. Genel olarak en küçük ölçekte (elektron ölçeği) kuantum yasaları esaslı ilk prebsipler (ab initio) yöntemi kullanılmaktadır. Atom ölçeğinde Newton yasalarına dayanan moleküler dinamik (MD) metodu uygulanmaktadır. Bulk malzemelerde istatistik yöntemler kullanan Monte Carlo (MC) tekniği kullanılmaktadır. Bulk malzeme incelemelerinde ayrıca sonlu elemanlar yöntemi (FEA) da kullanılmaktadır.



Şekil 2.13. Hesaplamalı malzeme biliminde zaman-ölçek skalası [13]

Sonlu Elemanlar Yöntemi (FEA)

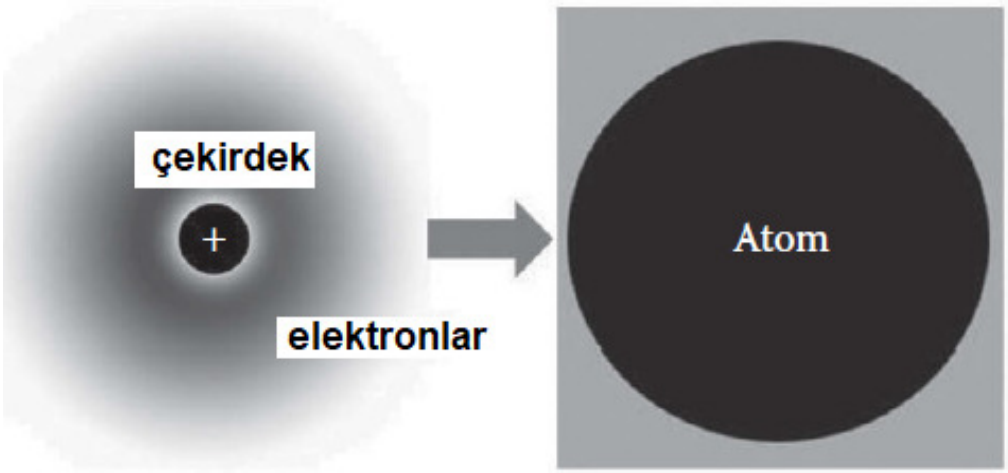
Sonlu elemanlar yöntemi (FEA) sistemi çok sayıda küçük elemana bölmeyi ve çeşitli değişkenleri (gerilme, deformasyon, sıcaklık, basınç) ölçmeyi kapsamaktadır. Çeşitli cebirsel, diferansiyel ve integral denklemler bilgisayar destekli sayısal yöntemler kullanılarak çözülmektedir. Sonlu elemanlar yöntemi (FEA) malzeme özelliklerinin tespit edilmesi ve olaylar (elastik ve plastik deformasyon, kırılma, ısı iletimi, kütle iletimi) gibi çok sayıda karmaşık mühendislik problemine çözümler sağlamaktadır.

Monte Carlo Yöntemi

Monte Carlo (MC) yöntemi numune alımı için ayrık ve rastgele örnekleme içeren bir istatiksel yöntemdir. Monte Carlo (MC) yöntemi problemleri çözmek için gerekli olasılık için Boltzmann faktörünü (exp(−U/kBT)) kullanır. Burada U durum enerjisi, kB ise Boltzmann sabiti, T ise sıcaklıktır. Monte Carlo (MC) yöntemi oldukça basit olup sadece atomların etraflarında rastgele sıçramaları ve minimum enerji seviyesini yakalamalarını içerir. Monte Carlo (MC) yöntemi genel olarak sadece istatistiksel mekaniğe dayandığı için herhangi bir dinamiğe gerek duymaz. Metropolis Monte Carlo (MC) yöntemi genel olarak termodinamik durumları simule etmekte olup sistemin enerji minimizasyonunu kullanmaktadır.Kinetik Monte Carlo (MC) yöntemi sadece difüzyon, atom akışı gibi aktive edilmiş prosesler için çalışmaktadır. Monte Carlo (MC) yöntemi mikron ölçeğinde olup malzemelerin mikroyapılarını inceleyebilir.

Moleküler Dinamik (MD) Yöntemi

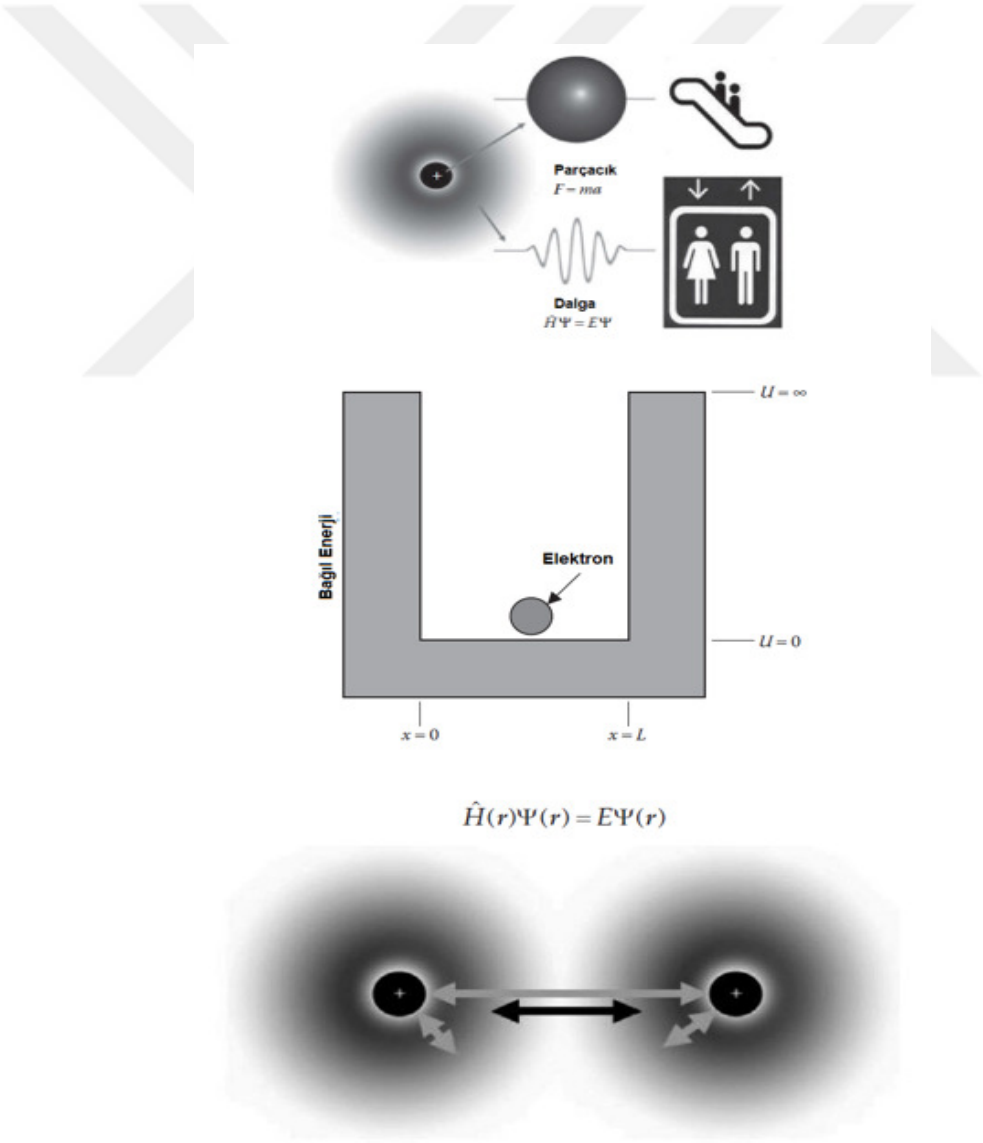
Moleküler dinamik (MD) yöntemi atomları temel parçacık olarak dikkate almakta ve çekirdek ve elektronları dikkate almamaktadır. Böylece, moleküler dinamik (MD) yönteminde sistem sadece atom-atom etkileşimleri için nispeten kolay diferansiyel denklemler içeren Newton hareket yasaları kullanılarak klasik olarak tanımlanabilir. Aşağıdaki şekilde moleküler dinamik (MD) modeli prensipleri şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.14. Moleküler dinamik model [13]

İlk Prensipler Yöntemi (ab initio)

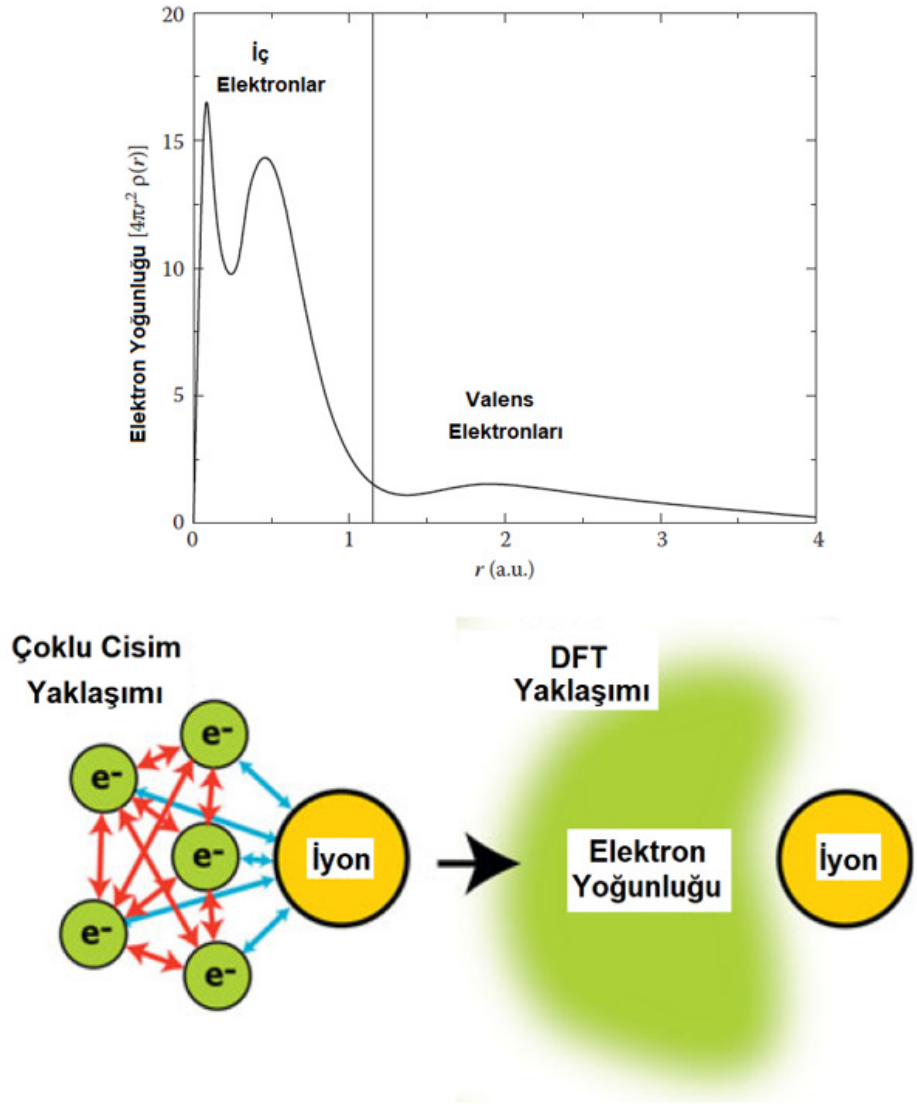
İlk prensipler yöntemi temel parçacık olarak çekirdek ve elektronları dikkate almaktadır ve olayları atom altı ölçeğinde değerlendirmektedir. Böylece, sistem sadece oldukça zor kısmi diferansiyel denklemler içeren kuantum mekaniği ile tanımlanabilmektedir. İlk prensipler yöntemi hesaplamaları simule edilecek malzemenin atom numarası dışında dış parametrelere bağlı değildir. Eskiden sadece hidrohen benzeri atomlar kuantum mekaniği yöntemleri ile incelenebilmekte iken, günümüzde yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yaklaşımı ile tüm atomlar incelenebilmektedir. Aşağıdaki şekilde genel olarak ilk prensipler modeli şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.15. İlk prensipler modeli [13]

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), hesaplamalı malzeme bilimde kullanılan kuantum mekaniği temelli bir yöntemdir. Aşağıdaki şekilde genel olarak yoğunluk fonksiyonel teorisi şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.16. Yoğunluk fonksiyonel teorisi [13, 14]

CASTEP Yazılımı

CASTEP yazılımı, katı-hal malzeme bilimi için kullanılan kuantum mekaniği temelli bir programdır. CASTEP yazılımı, ilk prensipler kuantum mekaniği hesaplamalarının kullanıldığı yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) düzlem-dalga psödopotansiyel metodunu kullanmaktadır. CASTEP yazılımı ile yarıiletken, seramik, metal, mineral ve zeolit gibi krsitallerin ve yüzeylerin özellikleri araştırılmaktadır. CASTEP yazılımının tipik uygulamaları yüzey kimyası, yapısal özellikler, bant yapısı, yoğunluk, optik özelliklerin incelenmesidir. Ayrıca, CASTEP yazılımı ile kristallerin ikinci mertebe elastik sabitlerin tensörleri ve mekanik özellikleri hesaplanabilmektedir. Ayrıca, poisson oranı, bulk modülü de hesaplanabilmektedir. Ayrıca, CASTEP yazılımı ile bulk ve yüzey difüzyon prosesi araştırabilmektedir. CASTEP yazılımı yarıiletken veya diğer malzemelerde sıfır boyutlu noktasal hataların (kafes boşluğu, arayer ve yeralan) ve bir/iki/üç boyutlu hataların (tane sınırı, dislokasyon) incelenmesinde de kullanılmaktadır [15, 16]. Ayrıca, CASTEP yazılımı ile katıların titreşim özellikleri (fonon dispersiyonu, fonon projeksiyon yoğunluğu, termodinamil özellikler) incelenebilmektedir. Böylece, yüzeydeki adsorbanlar, yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta faz kararlılığı incelenebilmektedir. Malzemelerin IR cevabı tahmin edilebilmektedir. CASTEP yazılımı bir malzeme yapısında atomların optimum düzenini geometri optimizasyonu prosesi ile hesaplamakta ve ayrıca bir sistemin dinamik özelliklerini moleküler dinamik (MD) formları ile inceleyebilmektedir.

CASTEP yazılımının kullandığı geometri optimizasyon teknikleri

- LBFGS
- BFGS
- TPSD
- DMD

CASTEP yazılımı sistem yapısını optimize etmek için kuvvetlerin kullanımı yerine atomları hızlandıran kuvvetleri kullanarak dinamik özellikleri simule etmektedir (Moleküler Dinamik (MD) metodu.

2.5 LİTERATÜR TARAMASI

Gou ve diğ. [17] şekil bellekli Ti-Ni-Cu alaşımlarında Cu ilavesinin alaşımına etkisini ve alaşımın kristal yapısını CASTEP programı ile incelemişlerdir. Düşük Cu ilavelerinde B2-$B19^1$ dönüşümünün, orta Cu ilavelerinde B2-B19-$B19^1$ dönüşümünün, yüksek Cu ilavelerinde B2-B19 dönüşümünün meydana geldiğini ifade etmişlerdir. Cu ilavesinin martensit latis parametrelerine (a, b ve c) ve monolitik kafes açısına etkisini incelemişlerdir. Yüksek Cu ilavelerinde monolitik yerine ortorombik martenzit meydana gelmiştir.

Kumar ve diğ. [18] şekil bellekli NiTi alaşımlarında martenzit faz dönüşümlerini DFT ile incelemişlerdir. Şekil bellek özelliğinin kübik östenitten düşük simetrili martenzite difüzyonsuz dönüşümle kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Kübik B2 (uzay grup Pm3m), ortorombik B19 (uzay grup Pmma), monoklinik $B19^1$ (uzay grup P2/m), hacim-merkezli ortorombik BCO (Cmcm), trigonal R (P3) yapılarını gösterebildiğini ifade etmişlerdir.

Mermer [19] Doktora çalışmasında CASTEP yazılımı ile Ti-Al alaşımlarına Hf, Zr, Nb katkısının etkilerinin incelemiştir. Öncelikle yapısal ve mekanik kararlılığa sahip bileşimler belirlenmiştir. Thermo-calc yazılımı ile faz diyagramları oluşturulmuştur. Teorik çalışmaların ardından döküm ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ti-43Al-6Hf-2Nb bileşiminin en umut verici bileşim olduğu ifade edilmiştir. Ti-Al faz diyagramında yer alan ve çalışmadaki temel alaşımları oluşturan TiAl2 ve TiAl3 geometrik ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Jabur ve diğ. [20] şekil hafızalı TiNi alaşımı mekanik alaşımlama-toz metalurjisi tekniği ile üretmişler ve karakterize etmişlerdir. Şekil hafızalı TiNi alaşımına ilave edilen Cr ve Al oranının alaşımın mekanik davranışına etkilerini araştırmışlardır. Cr ve Al katkısının sertliğe ciddi bir etkisinin olmadığını ifade etmişlerdir. Şekil hafızalı TiNi alaşımına yapılan Cr ve Al katkılarının faz dönüşüm sıcaklığını arttırdığı tespit edilmiştir. Şekil hafızalı TiNi içerisine katılan Cr ve Al ilavelerinin gözenekliliği azalttığını ifade etmişlerdir.

Eda ve diğ. [21] mekanik alaşımlama-toz metalurjisi ile şekil hafızalı nitinol (NiTi) alaşımını üretmiş ve karakterize etmişlerdir. Alaşıma mekanik özelliklerini geliştirmek için % 2-3 kobalt katmışlardır. Co katkılı Ni-Ti-Co alaşımı yüksek şekil hafıza özelliği göstermiştir.

Yaşar [22], şekil hafızalı TiNi alaşımlarının toz metalürjisi ile üretmiş ve karakterize etmiştir. Numunelere 900 °C sıcaklıkta yarım saat çözeltiye alma işlemi uygulanıp su verilmiştir. NiTi esaslı alaşımların ısıl işlem sonrası şekil hafıza davranışı gösterdiği belirtilmiştir.

Aydoğmuş [23], yüksek oranda gözenek içeren şekil hafızalı Ti-Ni alaşımını üretmiş ve karakterize etmiştir. Tez kapsamında sinterlenmiş alaşımlara 400 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmıştır. Çözeltiye almaya uygulanmamıştır. Ni oranının % 51 değerinden düşük olduğu durumlarda yaşlandırma mümkün olmadığını ifade etmişlerdir.

Wang [24] termomekanik esaslı şekil hafıza eğitim işleminin işlem sıcaklığının alaşımın 2-yönlü şekil hafıza davranışına etkisimi araştırmıştır. Çalışma şekil hafızalı NiTi ve 45Ni50Ti5Cu şekil hafızalı alaşımından mamul yaylar kullanılarak gerçekleştirmişlerdir.

Aköz [25] şekil hafızalı TiNi alaşımını mekanik alaşımlama-toz metalurjisi tekniği ile üretmiş ve şekil hafıza özelliklerini incelemiştir.

Tanış [26], şekil hafızalı TiNi tozlarına % 6 bakır ilave ederek alaşımlar üretmiştir. Ham numuneler 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiştir. Alaşımların mikroyapısında şekil hafıza özelliği açısından gerekli martenzit, östenitik, ve Ni_4Ti_3 fazlarının varlığı tespit edilmiştir. 250, 350, 450 ve 550 °C sıcaklıkta yapılan yaşlandırmanın mikroyapı ve faz dönüşüm sıcaklığına etkisini araştırılmıştır. Yaşlandırma ile mikroyapının martenzit ve Ti_2Ni içerdiği sonucuna varılmıştır.

Young [27] kalay katkısının şekil hafızalı TiNiSn alaşımlarına etkisini araştırmıştır. Şekil hafızalı TiNiSn alaşımlarının düşük sıcaklıklarda ekonomik bir şekil hafızalı alaşım grubu olacağı sonucuna varılmıştır.

Sui [28] şekil hafızalı TiNiNbCo alaşımını üretmiş ve incelemiştir. Kobalt katkısının şekil hafıza davranışı, mikroyapı, faz dönüşüm sıcaklığına etkileri araştırılmıştır. Kobalt oranının artışı ile TiNiCo alaşımının faz dönüşüm sıcaklığının azaldığı tespit edilmiştir. Şekil hafızalı alaşımın akma mukavemetinin kobalt katkısı ile arttığı ifade edilmiştir.

Young [29] şekil hafızalı 50Ni30Ti20Hf alaşımını üretmiş ve yüksek sıcaklıklarda kullanılma potansiyelini araştırmıştır. NiTi alaşımlarına göre tokluğunun kötü olduğunu ifade etmişlerdir.

Salvetr [30] Mg katkısının şekil hafızalı TiNi alaşımına etkilerini araştırmıştır. Magnezyum katkısının Ni-Ti-5Mg alaşımının kararlılığını geliştirdiği tespit etmiştir.

Keskin [31] şekil bellekli TiNiCu, TiNiNb, TiNiFe alaşımlarını üretmiş ve TiNi alaşımına bakır, niyobyum ve demir ilavesinin etkilerini incelemiştir. Alaşımlar kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile üretilmiştir. Bakır en çok %25, demir ve niyobyum en çok %10 değerine kadar çeşitli oranlarda ilave edilmiştir.

Dilibal [32] TiNi şekil hafızalı alaşımları vakum ark ergitme tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Üretilen şekil hafızalı alaşımların DSC tekniği ile faz dönüşümleri araştırılmıştır.

Yang ve diğ. [33] TiNiPt şekil bellekli alaşımlarını ilk prensipler temelli yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi ile teorik olarak incelemişlerdir. Pt oranı arttıkça latis parametresinin arttığını tespit etmişlerdir. %12 Pt ilavesinde B19' monoklinik martenzit fazını oluştuğunu %15 Pt değerinde ortorombik martenzit B19 fazının daha kararlı olduğunu tespit etmişlerdir. Östenit-martnezit faz dönüşüm sıcaklığının (Tm) ana faz (östenit) ile martenzit fazı arasındaki oluşum enerjisi farkına (ΔE) bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. ΔE değerinin artması ile faz dönüşüm sıcaklığının (Tm) arttığını tespit etmişlerdir. B2 östenit (hacim merkezli tetragonal), B19' monoklinik martenzit, B19 ortorombik martenzit birim hücre (latis) ve 2x2x3 boyutlarında süperhücre yapıları oluşturulmuş ve DFT esaslı VASP yazılımı ile fazların oluşum enerjileri hesaplanarak analiz edilmiştir. En yüksek oluşum enerjisine yüksek sıcaklık fazı olan B2 östenit fazının sahipolduğu, B19' monoklinik martenzit fazının en düşük oluşum enerjisine sahip olduğu bulunmuştur. NiTi ve NiTiPt alaşımlarının durum yoğunluğu (DOS) grafiklerinde, fermi enerji seviyesi üzerinde Ti atomlarının de seviyeleri, fermi enerji seviyesinin altında ise Ni atomlarının d seviyelerinin etkin olduğu tespit edilmiştir.

Yang ve diğ. [34] şekil bellekli $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$ ve $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ alaşımlarını ilk prensipler esaslı yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi ile teorik olarak CASTEP kodu ile incelemişlerdir. 2x2x3 boyutlarında 48 atom içeren B2 östenit (hacim merkezli tetragonal), B19' monoklinik martenzit, B19 ortorombik martenzit fazı süperhücreleri oluşturulmuş ve hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Artan Zr oranı ile B19' monoklinik martenzit fazının kararlılığının arttığını tespit etmişlerdir. Östenit ve martenzit fazları arasındaki enerji farkının Cu<10 değerlerinde

azaldığını daha sonra ise az da olsa artığını tespit etmişlerdir. Aynı şekilde östenit ve martenzit fazları arasındaki enerji farkının Zr<10 değerlerinde azaldığını daha sonra hızla artığını tespit etmişlerdir. Zr ilavesinin dönüşüm sıcaklığını arttırdığını ifade etmişlerdir.

Yang ve diğerleri [35] $Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$ şekil bellekli alaşımlarını üretimişler ve ilk prensipler esaslı yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi ile teorik olarak incelemişlerdir. % 0, 2.08, 6.25, 8.33, 10.42, 12.5 ve 18.75 oranlarında Nb ilavesi gerçekleştirilmiştir. 2x2x3 boyutlarında 48 atom içeren B2 östenit (hacim merkezli tetragonal), B19' monoklinik martenzit, B19 ortorombik martenzit fazı süperhücreleri oluşturulmuş ve hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Artan Nb oranı ile beraber B2 östenit (hacim merkezli tetragonal), B19' monoklinik martenzit, B19 ortorombik martenzit fazının oluşum enerjisinin arttığı tespit edilmiştir.

Kim ve diğ. [36] şekil bellekli Ti–(50-2X)Ni–XSn (X = 5, 8, 10, 12.5) alaşımlarını ark ergitme yöntemi ile üretmişler ve incelemişlerdir. Alaşımların soğutma sırasında B2-R-B19' faz dönüşümlerini ısıtma sırasında ise B19'-B2 faz dönüşümlerini gösterdiklerini ifade etmişlerdir. Toparlanma oranın şekil bellek eğitiminden önce % 81 şekil bellek eğitiminden sonra ise % 95 olduğunu bulmuşlardır. Fe, Mo, Co, Cr, Al elementlerinin trigonal R fazı oluşumunu sağladıkları tespit edilmiştir. B2-R faz dönüşüm sıcaklığı DSC analizi ile 314 K olarak tespit edilmiştir.

Ishida ve diğ. [37] şekil bellekli Ti-Ni-Cu incel filmleri üretmişler ve Cu katkısının şekil bellek özelliklerine etkisini incelemişlerdir.

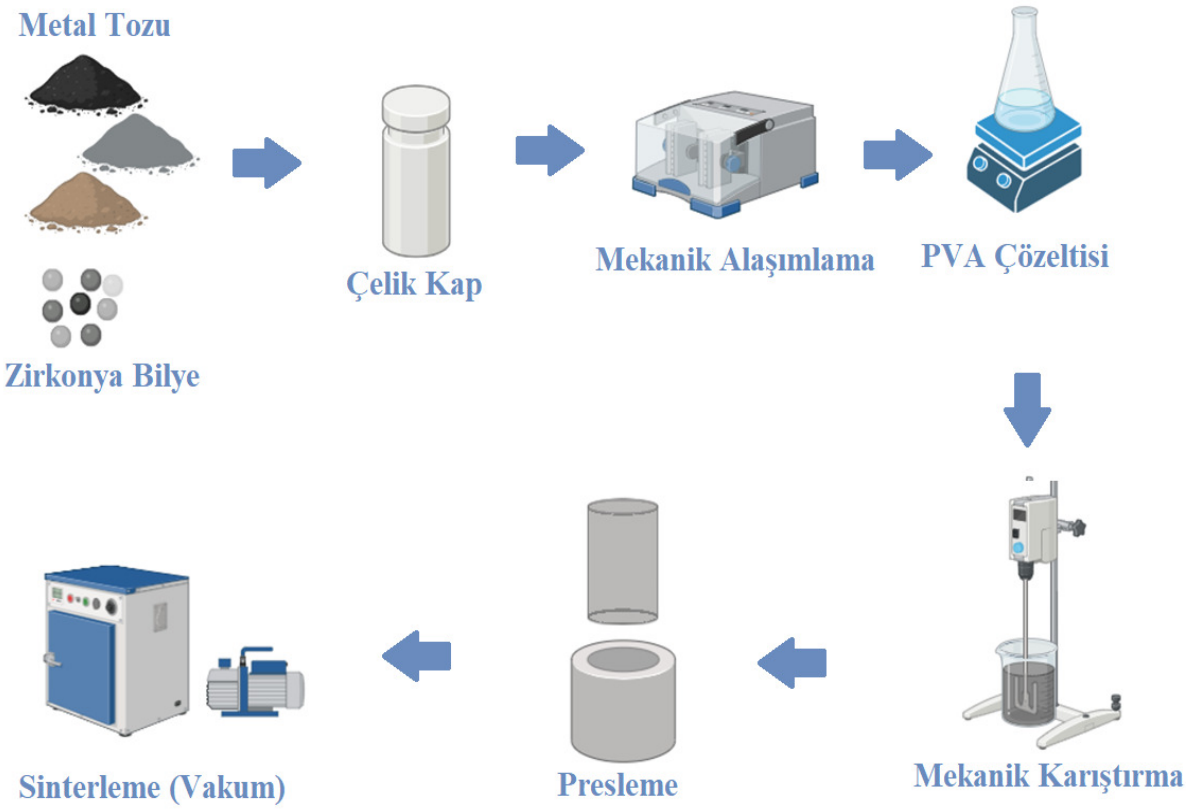
Dang ve diğ. [38] şekil bellekli Ti-Ni-Co alaşımlarını üretmişler ve % 6 Co katkısının şekil bellek özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Ti-Ni-Co alaşımlarının %6 süperelastik toparlanma gösterdiği tespit edilmiştir.

Li ve diğ. [39] FeMnSi alaşımlarının özelliklerini ilk prensipleri yöntemi ile VASP yazılımı kullanılarak incelemişlerdir. En kararlı fazı ve elastiklik özelliklerini belirlemişlerdir. FeMnSi için C_{11} 264 GPa, C_{12} 130 GPa, C_{44} 90 GPa, B 187 GPa, G 93 GPa, ρ 0.307 değerleri elde edilmiştir.

3. YÖNTEM

3.1 TOZ METALURJİSİ İLE NUMUNE ÜRETİMİ

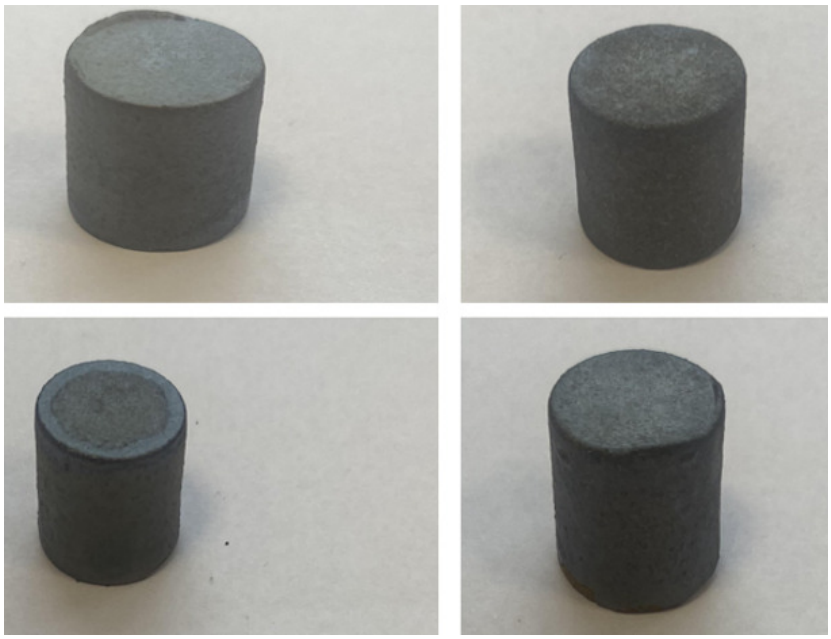
Bu tez çalışmasında şekil bellekli NiTi esalı alaşımlar, şekil bellekli FeMnSi esalı alaşımlar ve şekil bellekli FeNiCo esaslı alaşımlar mekanik alaşımlama-toz metalurjisi (presleme-sinterleme) yöntemi ile üretilmiş ve çeşitli alaşım elementlerinin etkileri incelenmiştir. Numune üretiminde başlangıç malzemesi (hammadde) olarak metal tozları kullanılmıştır. Mekanik alaşımlama kademesinde bilyeli değirmende içerisinde 6 mm zirkonya bilye içeren kavanozlar içerisinde hazırlanan şekil bellekli NiTi esaslı, şekil bellekli FeMnSi esalı ve şekil bellekli FeNiCo esaslı alaşım tozları 350 MPa basınçta sıkıştırılarak (presleme) ham numuneler elde edilmiş ve ardından ham numuneler yatay boru tipi fırın içinde 1 saat vakum atmosferinde sinterlenmiştir.



Şekil 3.1: Üretim akış şeması

Geleneksel toz metalurjisi tekniği (presleme-sinterleme) ile numune üretim temel aşamaları aşağıdaki gibidir:

- Mekanik Alaşımlama: Metal toz karışımları planlanan alaşımın kimyasal bileşimine göre belirlenen miktarlarda hassas teraziyle tartılmıştır. Mekanik alaşımlama yapabilmek için bilyeli değirmen ve öğütücü olarak 6 mm çapında zirkonya bilyeler kullanılmıştır. Metal tozu/zirkonya bilye oranı tüm karışımlarda 1/10 olacak şekilde yükleme yapılmıştır. Numuneler bilyeli değirmende 17-20 saat boyunca 400 rpm dönme hızında çalıştırılmıştır.
- Presleme: Mekanik alaşımlama işlemi sonrasında, ham numunelerde yeterli düzeyde mukavemet elde etmek için metal tozlarına yaklaşık olarak ağırlıkça % 1 polivinilalkol bağlayıcı çözeltisi eklenilip, homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Sürtünmeyi engellemek amacıyla kalıp ve üst/alt zımba duvarları Zn-stearat esaslı yağlayıcı madde ile yağlanmıştır. Metal toz karışımları tek yönlü hidrolik preste, 350 MPa basınç altında preslenip ham numuneler elde edilmiştir.
- Sinterleme: Presleme işleminden sonra elde edilen silindirik ham numuneler belirli sıcaklıklarda (alaşımın erime sıcaklığının % 75'i) sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi boru tipi yatay fırında (MTI, GLS-1500X, USA) vakum ortamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2: Sinterlenmiş numunelerin fotoğrafları

Şekil Bellekli Metal Alaşımları

Aşağıdaki tabloda tez kapsamında üretilen Ti-Ni esaslı şekil bellekli alaşımların ağırlıkça kimyasal bileşimleri görülmektedir.

Tablo 3.1: Ni-Ti esaslı alaşımlar.

Alaşım	Ti	Ni	Co	Nb	Cu	Al	Sn	Si	Cr
Ti-Ni	50	50							
Ti-Ni-2Co	49	49	2						
Ti-Ni-4Co	48	48	4						
Ti-Ni-6Co	47	47	6						
Ti-Ni-8Co	46	46	8						
Ti-Ni-10Co	45	45	10						
Ti-Ni-2Nb	49	49		2					
Ti-Ni-4Nb	48	48		4					
Ti-Ni-6Nb	47	47		6					
Ti-Ni-2Cu	49	49			2				
Ti-Ni-4Cu	48	48			4				
Ti-Ni-6Cu	47	47			6				
Ti-Ni-2Sn	49	49					2		
Ti-Ni-4Sn	48	48					4		
Ti-Ni-6Sn	47	47					6		
Ti-Ni-2Si	49	49						2	
Ti-Ni-4Si	48	48						4	
Ti-Ni-6Si	47	47						6	
Ti-Ni-2Cr	49	49							2
Ti-Ni-4Cr	48	48							4
Ti-Ni-6Cr	47	47							6
Ti-Ni-2Al	49	49				2			
Ti-Ni-4Al	48	48				4			
Ti-Ni-6Al	47	47				6			

Aşağıdaki tabloda tez kapsamında üretilen Fe-Mn-Si esaslı şekil bellekli alaşımların ağırlıkça kimyasal bileşimleri görülmektedir.

Tablo 3.2: Fe-Mn-Si esaslı alaşımlar.

Alaşım	Fe	Mn	Si	Cu	Co	Al	Ti	C
Fe-15Mn-5Si	80	15	5					
Fe-15Mn-5Si-3Co	77	15	5		3			
Fe-15Mn-5Si-5Co	75	15	5		5			
Fe-15Mn-5Si-7Co	73	15	5		7			
Fe-15Mn-5Si-10Co	70	15	5		10			
Fe-15Mn-5Si-3Cu	77	15	5		3			
Fe-15Mn-5Si-5Cu	75	15	5		5			
Fe-15Mn-5Si-7Cu	73	15	5		7			
Fe-15Mn-5Si-3Al	77	15	5			3		
Fe-15Mn-5Si-5Al	75	15	5			5		
Fe-15Mn-5Si-7Al	73	15	5			7		
Fe-15Mn-5Si-3Ti	77	15	5				3	
Fe-15Mn-5Si-5Ti	75	15	5				5	
Fe-15Mn-5Si-7Ti	73	15	5				7	
Fe-15Mn-5Si-1C	79	15	5					1
Fe-15Mn-5Si-5Al-1C	75	15	5				5	1
Fe-15Mn-5Si-5Ti-1C	75	15	5				5	1

Aşağıdaki tabloda tez kapsamında üretilen Fe-Ni-Co esaslı şekil bellekli alaşımların ağırlıkça kimyasal bileşimleri görülmektedir.

Tablo 3.3: Fe-Ni-Co esaslı alaşımlar.

Alaşım	Fe	Ni	Co	Al	Ti	Sn	Cu	Cr	C
Fe-10Ni-5Co	80	14	6						
Fe-10Ni-5Co-3Al	77	14	6	3					
Fe-10Ni-5Co-5Al	75	14	6	5					
Fe-10Ni-5Co-8Al	72	14	6	8					
Fe-10Ni-5Co-3Ti	77	14	6		3				
Fe-10Ni-5Co-5Ti	75	14	6		5				
Fe-10Ni-5Co-8Ti	72	14	6		8				
Fe-10Ni-5Co-3Sn	77	14	6			3			
Fe-10Ni-5Co-5Sn	75	14	6			5			
Fe-10Ni-5Co-8Sn	72	14	6			8			
Fe-10Ni-5Co-3Cu	77	14	6				3		
Fe-10Ni-5Co-5Cu	75	14	6				5		
Fe-10Ni-5Co-8Cu	72	14	6				8		
Fe-10Ni-5Co-3Cr	77	14	6					3	
Fe-10Ni-5Co-5Cr	75	14	6					5	
Fe-10Ni-5Co-8Cr	72	14	6					8	
Fe-10Ni-5Co-1C	79	14	6						1
Fe-10Ni-5Co-5Sn-1C	74	14	6			5			1
Fe-10Ni-5Co-5Cu-1C	74	14	6				5		1
Fe-10Ni-5Co-5Cr-1C	74	14	6					5	1

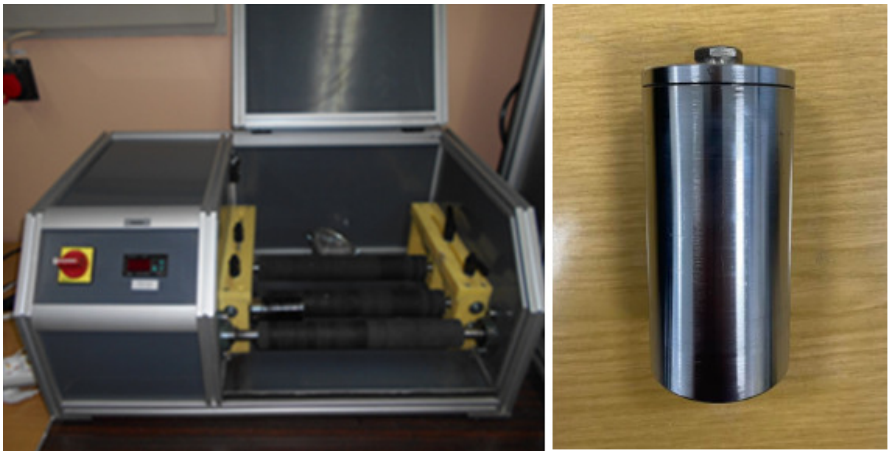
Schaeffler diyagramı aşağıda görülen $Cr_{eşdeğe}$ ve $Ni_{eşdeğer}$ değerlerini kullanarak demir alaşımlarında faz yapısının tahmin edilmesinde kullanılmaktadır. Genel olarak, implant malzemeleri MR uyumlu olmalı ve ferromanyetik olmamalıdır. Biyomedikal uygulamalarda mikroyapıda ferromanyetik olmayan östenit fazının yer alması gerekmektedir. Üretilen Fe esaslı alaşımlar östenit ve östenit-martenzit fazları içerecek ferrit içermeyecek oranlarda alaşım elementi ilave edilmiştir.

$$Cr_{eşdeğer} = Cr+2Si+1.5Mo+5V+5.5Al+1.75Nb+1.5Ti+0.75W \quad (3.1)$$

$$Ni_{eşdeğer} = Ni+Co+0.5Mn+0.3Cu+25N+30C \quad (3.2)$$

Mekanik Alaşımlama

Belirlenen miktarlarda tartılan metal tozları, uygun bir kap içerisine metal tozu/bilye oranı 1/10 olacak şekilde konulmuştur. Öğütme ortamı olarak 6 mm zirkonya bilye kullanılmıştır. Mekanik alaşımlama işlemi toplam 20 saat boyunca 400 rpm dönme hızında gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında bilye olarak 6 mm çaplı ZrO_2 (zirkonya) bilye kullanılmıştır. Genel olarak, ağır bilyeler daha fazla çarpışma enerjisini tozlara ileteceğinden, öğütme ve mekanik alaşımlamada büyük boyutlu bilyelerin kullanılması daha avantajlıdır. Küçük bilyelerin, sürtünme kuvveti meydana getirdiği için amorf faz oluşumunu artırdığı bilinmektedir. Genel olarak, yumuşak mekanik alaşımlama şartlarının (küçük bilye boyutlu, düşük enerjili ve düşük bilye-toz oranı) amorflaşma oluşumunu artırdığı sonucuna varılmıştır. Dönme hızı olarak 400 devir/dakika dönme hızının optimum olduğuna karar verilmiştir. Daha yüksek hızlarda aşırı yüksek merkezkaç kuvvetinin oluştuğu ve istenilen seviyede bilye-toz çarpışmasının meydana gelmediği görülmüştür. Düşük dönme hızlarında ise bilyelerin yeterli enerji kazanamadıkları ve yeterli düzeyde bilye-toz çarpışmasının meydana gelmediği anlaşılmıştır. Döndürme hızının çok artmasıyla bilyelerin hareket hızı da artmakta, bilyeler kavanozun iç duvarlarına çivilenmekte ve aşağıya düşmediklerinden istenilen bilye-toz çarpışmaları meydana gelmemektedir. Bu nedenle dönme hızının, maksimum yükseklikten düşerek maksimum çarpışma enerjisi meydana getirebilmesi için kritik hız değerinin altında olması gerekir. Yüksek hızlar için bir diğer sınırlama ise kavanoz sıcaklığının yüksek hızlara çıkıldıkça artmasıdır. Yüksek sıcaklıklar da tozlardaki kirlenme oranı artabilir. Ayrıca çok yüksek hızlarda olumsuz sonuçlara yol açabilecek aşırı titreşim meydana gelebilmektedir.



Şekil 3.3: Bilyeli değirmen.

Tek Eksenli Presleme

Presleme öncesinde alaşımlar (metal tozları) bağlayıcı ile karıştırılmıştır. Bağlayıcı olarak PVA (polivinilalkol) kullanılmıştır. PVA, toz numunelerinin şekillerini korumaları ve ham numunelerde sinterleme işlemi öncesi yeterli mukavemetin sağlanması amacı ile kullanılmaktadır. Alaşımlar bağlayıcı ile karıştırıldıktan sonra elde edilen homojen karışımlar, pres kaplarının içerisine uygun miktarlar da konulup 350 MPa basınç altında hidrolik preste preslenmiştir ve silindirik ham numuneler üretilmiştir. Toz karışımı ile kalıp yüzeyi arasındaki sürtünmeyi en az seviyeye indirmek için kalıp yüzeyleri yağlayıcı ile yağlanmıştır. Yağlayıcı olarak Zn-stearat/etilalkol çözeltisi kullanılmıştır. Presleme esnasında alt baskı parçası ve dişi kalıp hareketsiz, üst baskı parçası ise hareketlidir. Dişi kalıp içerisinde bulunan toz karışımını düşey yönde sıkıştırmaktadır. Sıkıştırma işleminden sonra dişi kalıp ters çevrilerek ham numune alttan uygulanan kuvvetle kalıbın dışına çıkarılmaktadır.



Şekil 3.4: Pres cihazı

Sinterleme

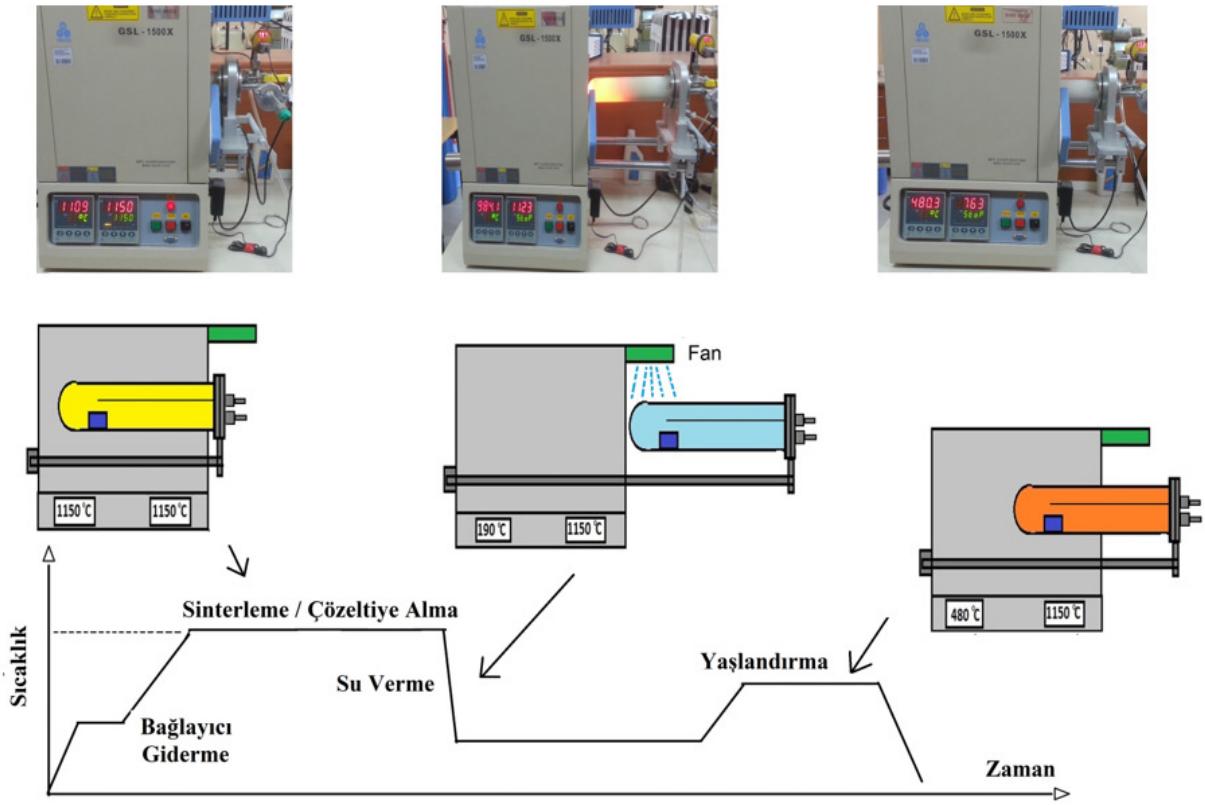
Sinterleme işlemi, ergime sıcaklığının altında ve genellikle malzemenin oksitlenebilme ihtimalinden dolayı vakum ortamında gerçekleştirilir. Sinterleme boru tipi yatay fırında (MTI) 1200-1250 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi için hazırlanan numuneler alümina kayıkçık içerisine yerleştirilmiştir. Numunelerin kayıkçığa yapışmasını önlemek için kayıkçık içine alümina tozu serpilmiştir. Sinterleme işlemi, ilk olarak 7°C/dk ısıtma hızında bağlayıcı giderme sıcaklığına kadar yapılmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilerek bağlayıcı giderme işlemi yapılmıştır. Isıtma hızı, bağlayıcının parçalanması sırasında çıkan gazdan dolayı, olası çatlamaları önlemek için mümkün olduğunca düşük tutulmuştur. Numuneler daha sonra 12 ºC/dk hızında sinterleme sıcaklığına kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 60 dakika bekletilerek sinterlemeleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5: Sinterleme fırını.

Yaşlandırma / Şekil Bellek Eğitimi

Aşağıdaki şekilde tez kapsamında üretilen şekil bellekli alaşımlara sinterleme işlemi sonrasında uygulanan yaşlandırma ısıl işlemi ve şekil bellek eğitimi ısıl işlemi düzeneği görülmektedir. İşlemler esnasında aşağıda görülen kayar flanşlı fırın kullanılmıştır. Sinterleme için belirlenen süre bittiğinde numunelerin içinde bulunduğu alümina tüp hızlı bir şekilde fırının dışına çıkarılmıştır. Soğutucu fan kullanılarak numunelerin hızla soğuması sağlanmıştır. Genel olarak sinterleme sonrası uygulanan bu hızlı soğutma işleminde soğutma hızı 1-3 ºC/s değerleri arasında elde edilmiştir. Daha sonra tüp tekrar belirli bir mesafeye kadar fırın içerisine itilerek 400-550 °C arasında yaşlandırma gerçekleştirilmiştir.



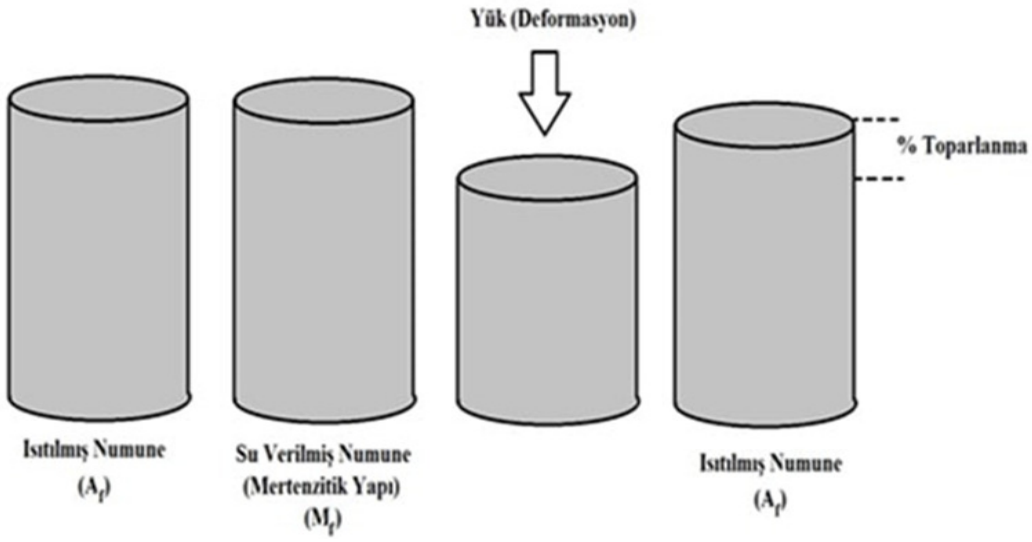
Şekil 3.6: Şekil bellek eğitimi

Alaşımların şerbest şekli bellek davranışı (toparlanma) basma yükü uygulayarak 12 mm çaplı 16 mm başlangıç yüksekliği olan silindir şekilli numunelerin yüksekliğinin belirlenmesiyle incelenmiştir.

- Öncelikle, silindir şekilli numune ısıtılmış ve ardından su verilmiştir.
- İkinci olarak, numunenin yüksekliği ölçülmüştür (h_0).
- Daha sonar, silindir şekilli numunelere basma uygulanmıştır ve yükseklik ölçülmüştür (h_1).
- Son olarak, yük kaldırılmış, numuneler ısıtılmış *(Af)* ve son boy (h_2) ölçülerek toparlanma belirlenmiştir.
-

Geri toparlanma (r) aşağıda görülen bağıntı ile hesaplanmıştır (3.3).

$$r\,(\%) = \left(1 - \frac{h_2 - h_0}{h_1 - h_0}\right) \times 100 \qquad (3.3)$$

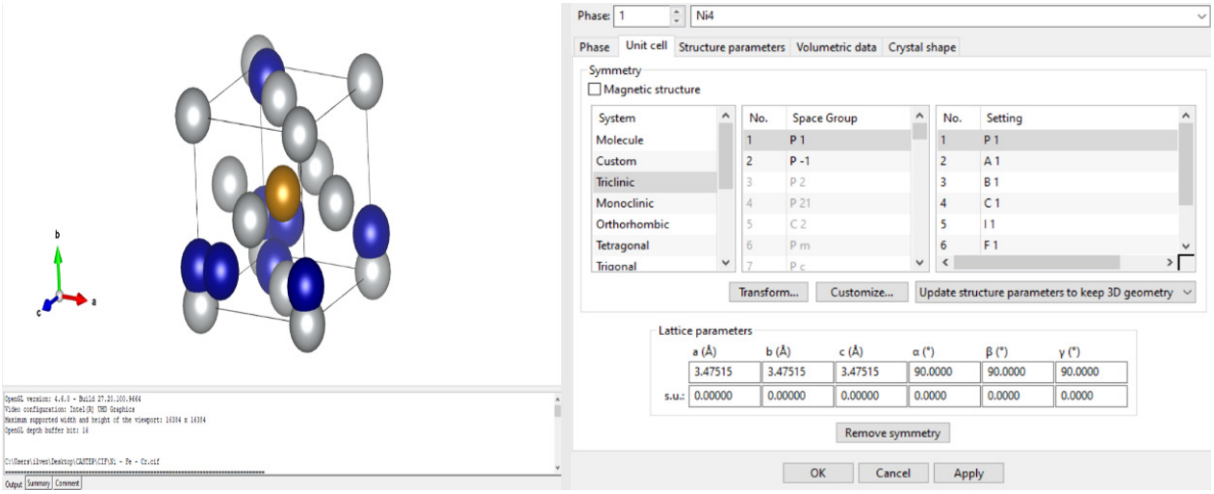


Şekil 3.7: Geometrik olarak şekil bellek (% toparlanma) ölçümü

3.2 HESAPLAMALI MALZEME BİLİMİ

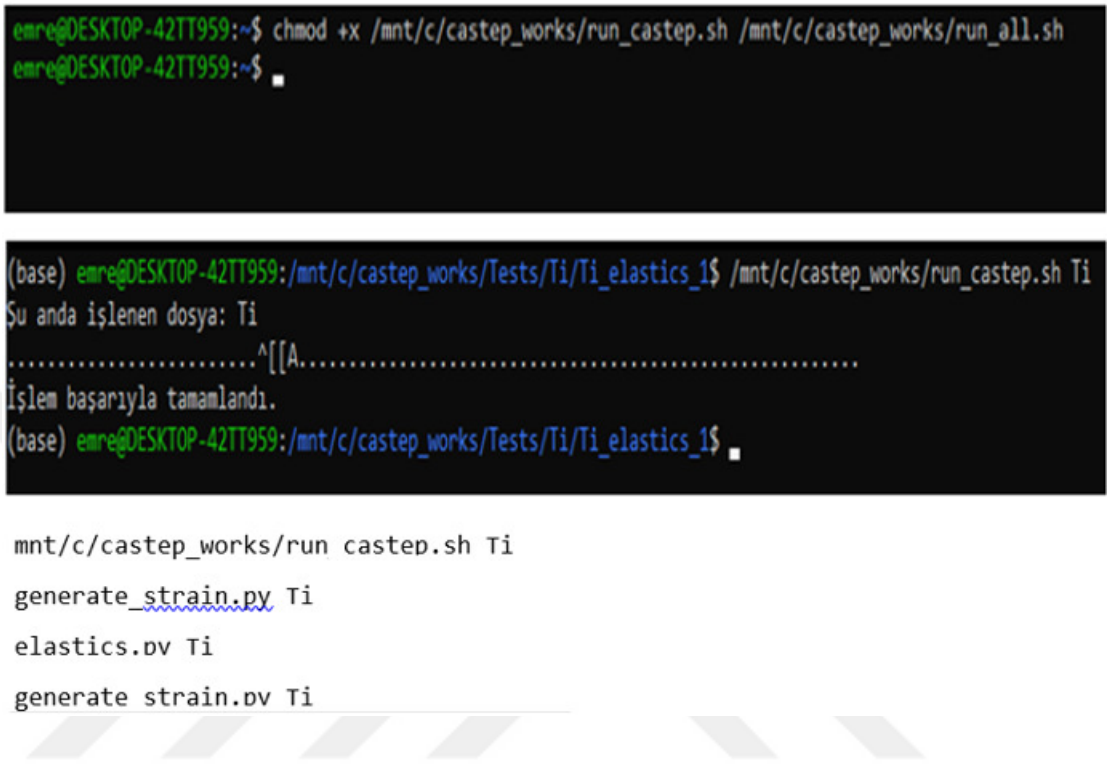
İlk Prensipler Temelli Hesaplamalı Malzeme Bilimi ile Alaşım Geliştirme

Alaşım geliştirme kademesinde Cambridge sıralı toplam enerji paketi (CASTEP) hesaplamalı malzeme bilimi yazılımı ve Python yazılımı kullanılmıştır. Ti esaslı alaşımlarda farklı kimyasal bileşimlerin elastisite modülleri ve faz dönüşüm sıcaklığı incelenmiştir. Alaşım elementlerinin yer (kafes pozisyou) tercihleri yoğunluk fonsiyonel teorisi (DFT) ve termodinamik teori ile incelenmiştir. Pseudo-potansiyellerin hesaplanması kübik yapılar için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) temelli "Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA)" kullanılarak yapılmıştır. Elektron-iyon etkileşimleri için ultrasoft pseudo-potansiyeller kullanılmıştır. Geometrik ve mekanik özellikler için optimize k noktaları ve kesilim kinetik enerjisi kullanılmıştır. Kullanılan kesilim enerjisi (cut-off) 500-600 eV değerindedir. Kullanılan k-noktaları (k-points): TiNi için 8x8x8, FeNiCo ve FeMnSi için 12x12x12 *(FeMnSi, FeNiCo) değerindedir* Elektron-iyon etkileşimleri için ultrasoft pseudo-potansiyeller kullanılmıştır. Öncelikle VESTA yazılımı ile birim kristal kafes (hmk, ymk, hsp vb) oluşturulmuştur. Ardından uygun kafes koordinatlarına alaşım atomları eklenmiştir. Aşağıdaki şekilde kafes oluşturma ve atom ekleme adımları görülmektedir.



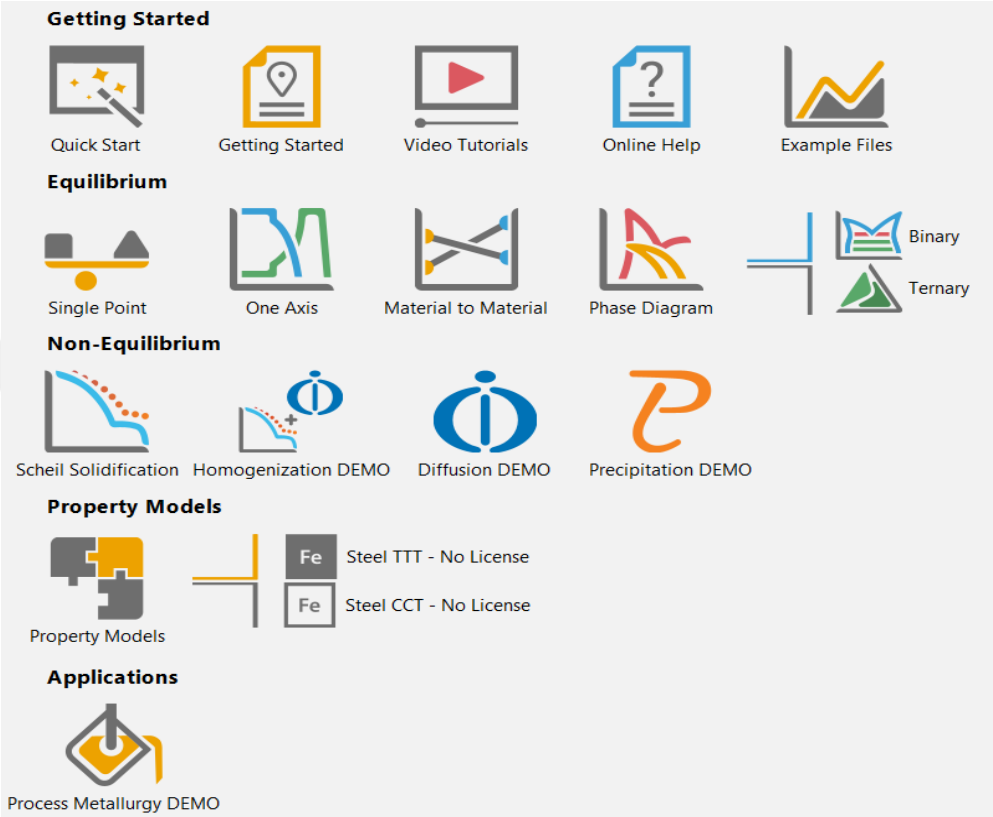
Şekil 3.8: Kafes oluşturma ve atom ekleme adımları

Kristal kafes türü, kristal kafes parametreleri, atom sayısı ve atom türleri belirlendikten sonra CASTEP hesaplamaları ve analizi gerçekleştirilmiştir. Aşağıdaki şekilde CASTEP hesaplama parametreleri, hesaplama işlemi, analiz parametreleri ve analiz işlemi görülmektedir.



Şekil 3.9: Hesaplama ve analiz adımları

CALPHAD yöntemi ile inceleme kapsamında kapsamında Thermo-Calc yazılımı kullanılarak ikili ve üçlü faz diyagramları ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.



Şekil 3.10: Faz diyagramı oluşturma

3.3 KARAKTERİZASYON

Tez kapsamında üretilen demir esaslı alaşımların mikroyapıları optic mikroskop (Olympus) ve taramalı electron mikroskobu (SEM) yardımı ile incelenmiştir.

Numunelerin ham ve sinterlenme sonrası yoğunlukları geometrik yöntem ile belirlenmiştir.

Numunelerin mekanik özellikleri (elastisite modülü) tahribatlı basma testi (Devotrans, Türkiye) ve tahribatsız ultrasonic test (General Electric, USM Go) ile incelenmiştir.

Alaşımların sertlikleri mikro Vickers sertlik yöntemiyle belirlenmiştir (Zwick Roell). Numunelerin aşınma davranışı pin-on disck yöntemiyle 20 m aşınma uzunluğu kullanılarak aşınma cihazında belirlenmiştir (Devotrans, Türkiye).

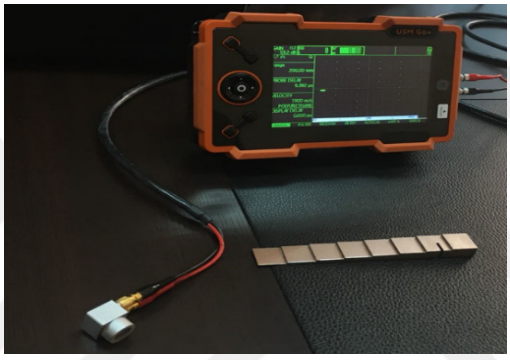


Şekil 3.11: a) Sertlik cihazı, b) basma cihazı, c) aşınma cihazı

Ultrasonik Hız Ölçümü

Tez kapsamında üretilen şekil bellekli alaşımların numunelerin elastisite modüllerini (Young's modülü) belirlemek için her bir alaşımda tahribatsız muayene esaslı ultrasonik hız ölçümü yapılmıştır (General Electric, USM Go). Sinterlenmiş şekil bellekli alaşımların elastisite modülü değerleri aşağıdaki eşitlik ile kullanılarak. Eşitlikte yer alan E elastisite modülünü, V_T ultrasonik enine hızı, V_L ultrasonik boyuna hızı, ρ yoğunluğu ifade etmektedir.

$$E = \rho V_T^{\,2} \frac{3V^2_L - 4V_T^{\,2}}{V_L^{\,2} - V_T^{\,2}} \qquad (3.1)$$



Şekil 3.12: Ultrasonik test cihazı

Girdap Akımları İletkenlik Testi

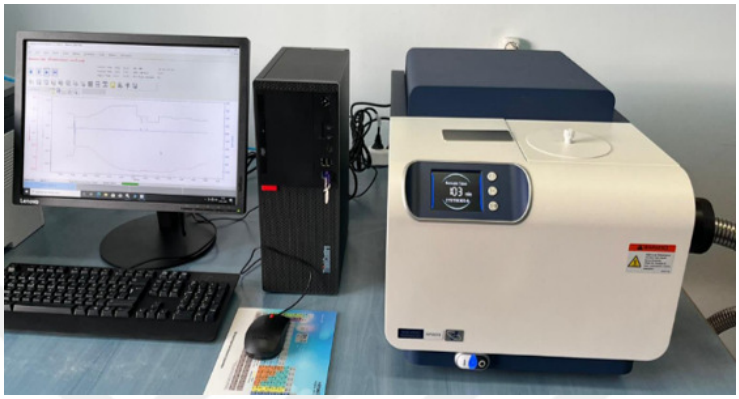
Tez kapsamında üretilen şekil bellekli alaşımların elektirksel iletkenlikleri % IACS (uluslararası tavlanmış bakır standardı) biriminden tahribatsız muayene esaslı girdap akımları cihazı kullanılarak (EtherCheck, Ether NDE) tespit edilmiştir.



Şekil 3.13: Girdap akımları cihazı

DSC Analizi

Tez kapsamında alaşımların dönüşüm sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı (DSC) ile belirlenmiştir ((Hitachi, Nexta DSC200). DSC cihazı, alaşım ısıtılırken alınan veya verilen enerji miktarını tespit eder. DSC cihazı, ısı akışı esaslı ölçüm yapar.



Şekil 3.14: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı

Sitotoksisite Testi

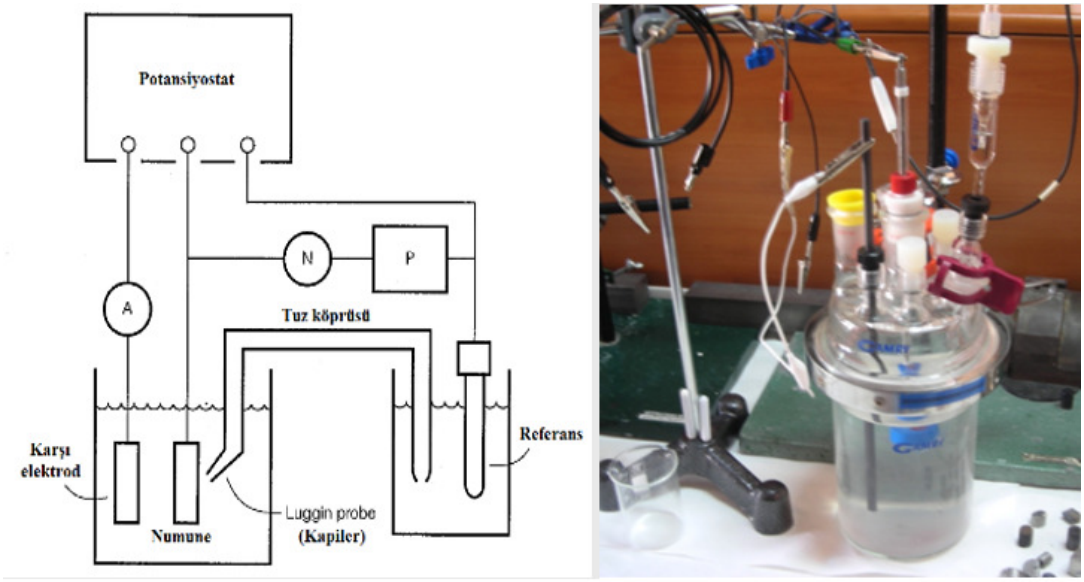
Çalışma kapsamında üretilen çinko alaşımı numunelerin biyouyumlulukları ACTV Biyoteknoloji Laboratuvar San. Tic. A.Ş. firmasının TÜRKAK tarafından akredite edilmiş laboratuvarında gerçekleştirilen in vitro sitotoksisite testleri ile incelenmiştir. Nötral kırmızısı alımı (NKA) sitotoksisite testi, supravital nötral kırmızı boyasının canlı hücrelere bağlanmasını temel alan, hücre canlılık kemosensitivite testidir. Ektraksiyon esaslı bir testtir. Test numunesi, pozitif ve negatif kontrol numuneleri referans alınmaktadır. Polar ve polar olmayan özütleme aracının ikisinin de kullanılması gerekmektedir. Özütleme aracı olarak serumlu kültür vasatı kullanılmıştır. Düşük canlılık değeri yüksek sitotoksisite potansiyelianlamına gelmektedir. Numunenin canlılığı, kontro numunesinin % 70 değerinden az ise numune sitotoksiktir.

Metal İyon Salım Testleri (Statik Daldırma)

Tez kapsamında üretilen şekil bellekli alaşımlarının biyobozunurluk davranışı yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde statik daldırma testleri ile yapılmıştır. Numuneler öncelikle tartılmış ardından taze üretilen yapay vücut sıvısı içerisine daldırılarak belirlenen süre bekletilmiştir. Çözeltiye salınan metal iyon miktarı ICP-MS (Thermo Scientific) analizi ile testip edilmiştir.

Elektrokimyasal Korozyon Testleri

Tez kapsamında üretilen şekil bellekli TiNi, FeMnSi ve FeNiCo esaslı alaşımların elektrokimyasal korozyon deneyleri yapay vücut sıvısı içinde yapılmıştır (pH 6.6). Elektrokimyasal korozyon deneyleri 1litre hacimli korozyon hücresi içinde potansiyostat (Interface 1000, Gamry) ile yapılmıştır. Referans elektrod olarak kalomel elektrot, inert elektrot olarak grafit kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak incelenen alaşım kullanılmıştır. Deneyler ve analizler yazılım yardımıyla yapılmıştır (Gamry Framework, Analyst). Sırayla, açık devre potansiyel, Tafel ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri yapılmıştır.



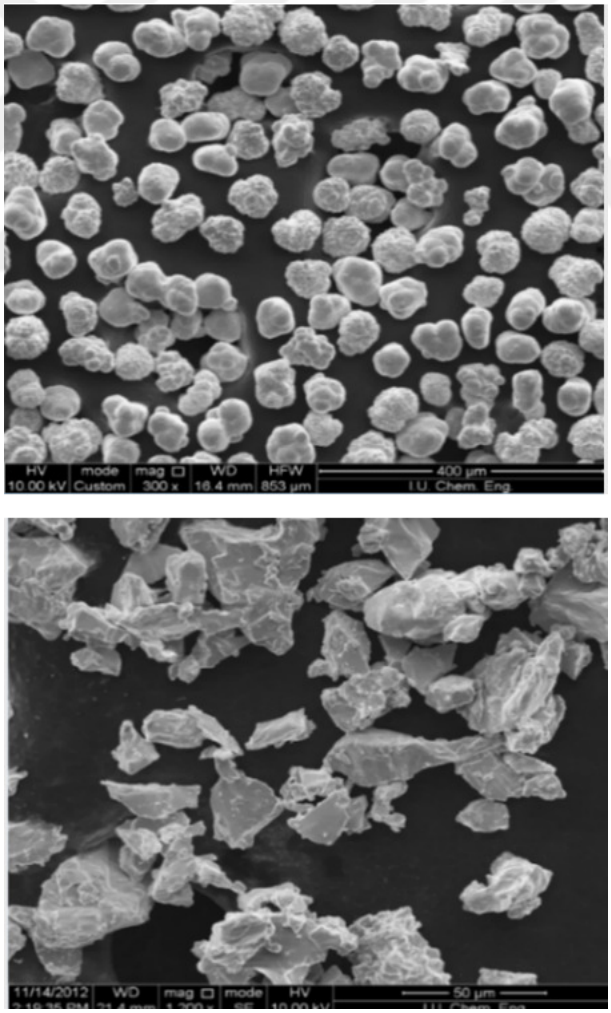
Şekil 3.15 Elektrokimyasal korozyon testi çalışma prensibi ve korozyon hücresi

4. BULGULAR

4.1 MİKROYAPI

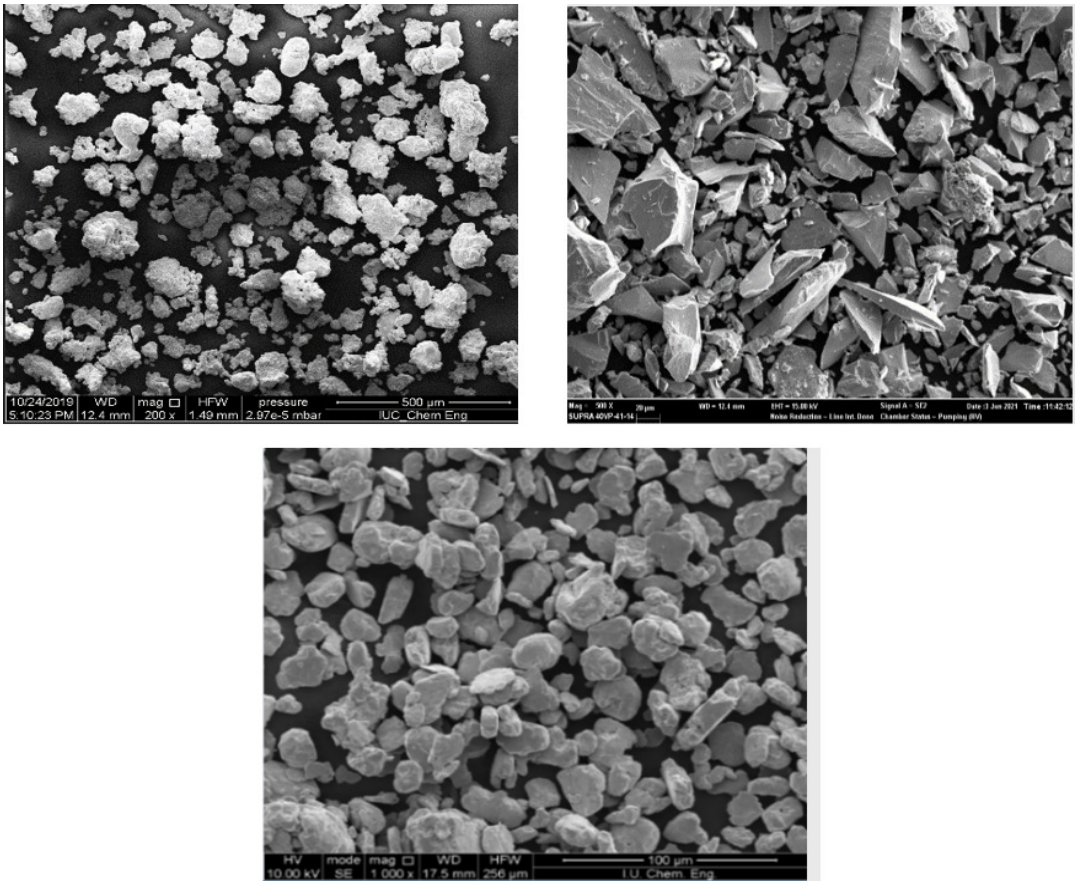
Toz Metalurjisi Numuneler

Aşağıdaki şekilde şekil bellekli NiTi esaslı numune üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanılan metal tozları görülmektedir. Genel olarak kullanılan metal tozları karmaşık şekilli olup, homojen boyut dağılımına sahip oldukları söylenebilir.



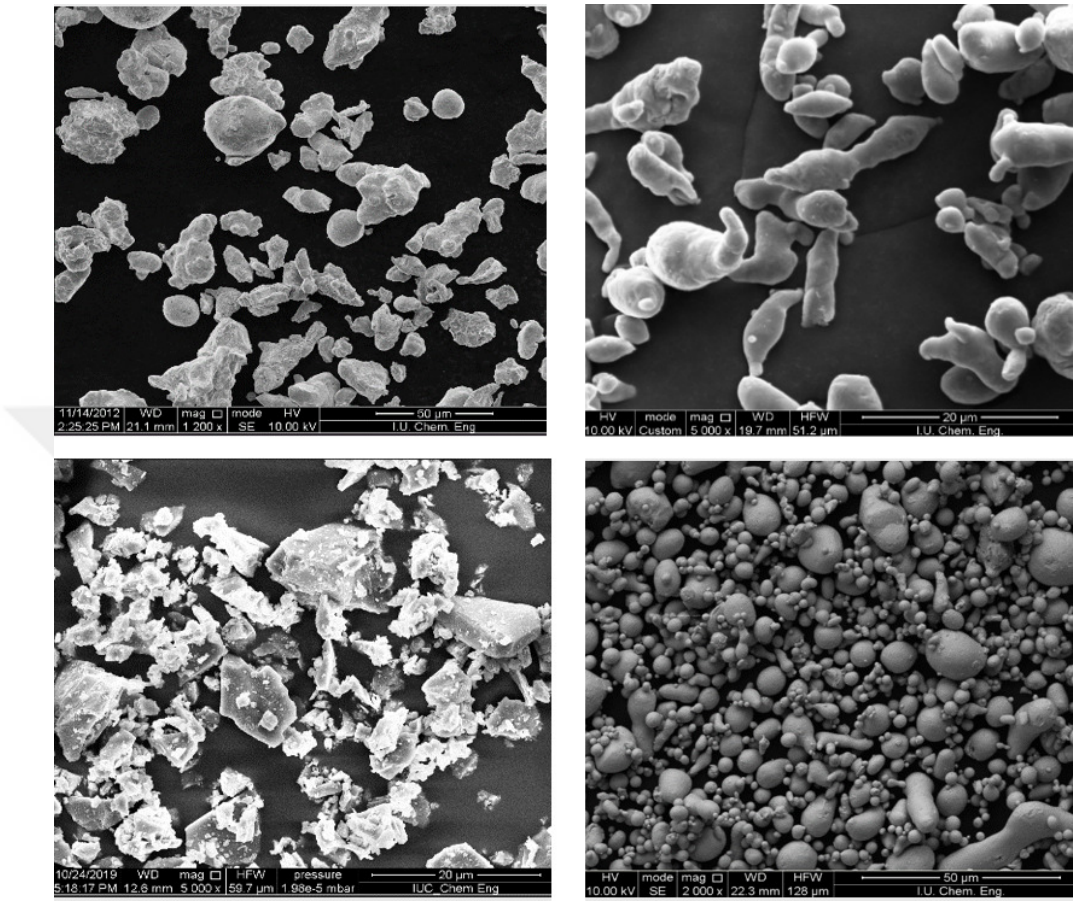
Şekil 4.1: Ni-Ti alaşımı hammaddelerinin SEM fotoğrafları a) Ni, b) Ti

Aşağıdaki şekilde şekil bellekli Fe-Mn-Si esaslı ve şekil bellekli Fe-Ni-Co esaslı alaşımlarının üretiminde kullanılan metal tozlarının (hammaddelerin) a) Fe tozu, b) Mn tozu, c) Cu tozu, d) Al tozu, e) Si tozu SEM fotoğrafları görülmektedir. Genel olarak metal tozlarının homojen boyutta oldukları ve karmaşık şekilli oldukları görülmektedir.



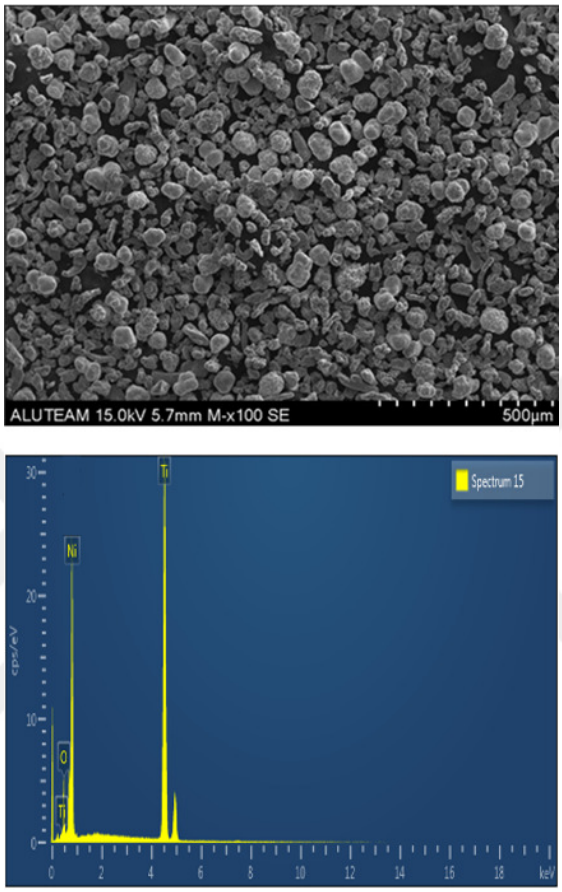
Şekil 4.2: Fe alaşımı hammaddelerinin SEM fotoğrafları a) Fe, b) Mn, c) Co

Aşağıdaki şekilde alaşım elementlerinin SEM fotoğrafları a) Cu tozu, b) Al tozu, c) Si tozu, d) Sn tozu görülmektedir.



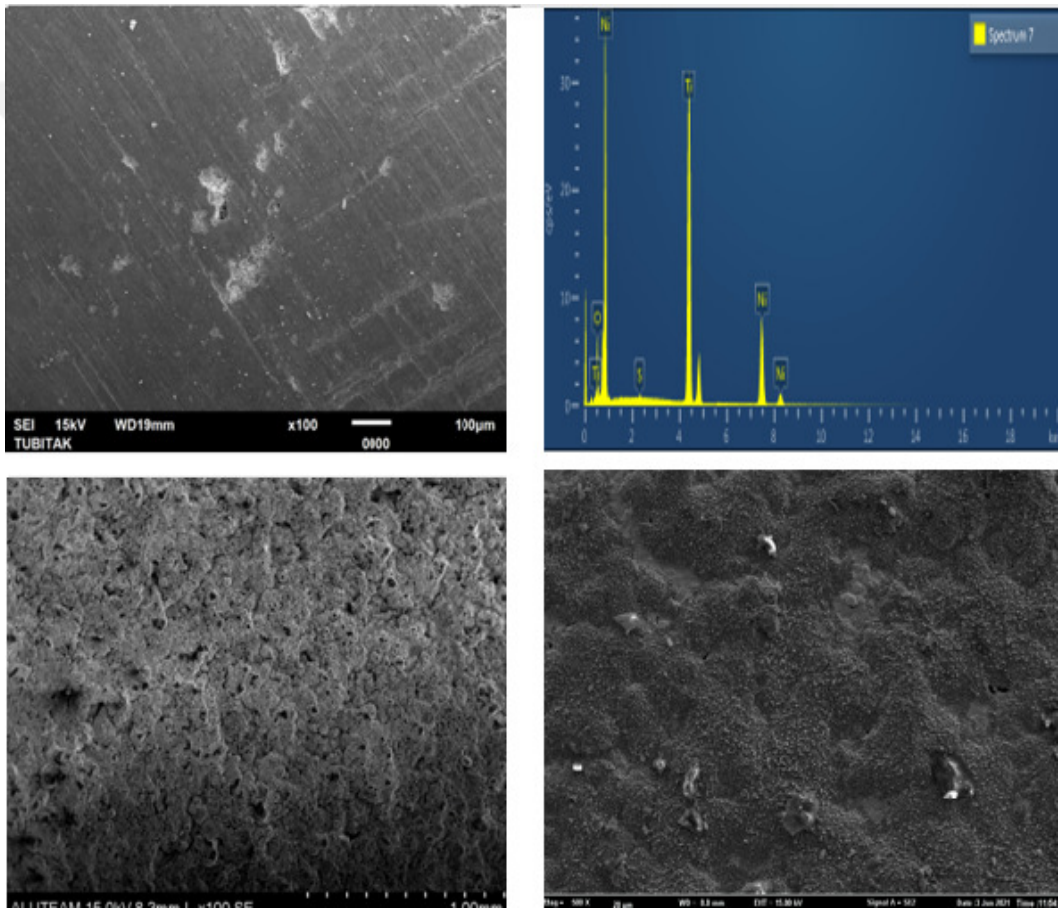
Şekil 4.3: Alaşım elementlerinin SEM fotoğrafları a) Cu, b) Al, c) Si, d) Sn

Aşağıdaki şekilde mekanik alaşımlama (bilyeli değirmen) ardından elde edilmiş olan Ni-Ti toz karışımının farklı büyütmelerde çekilmiş SEM fotoğrafları görülmektedir. Alaşımlama işleminin gerçekleştiği ve tozların homojen boyutta oldukları görülmektedir.



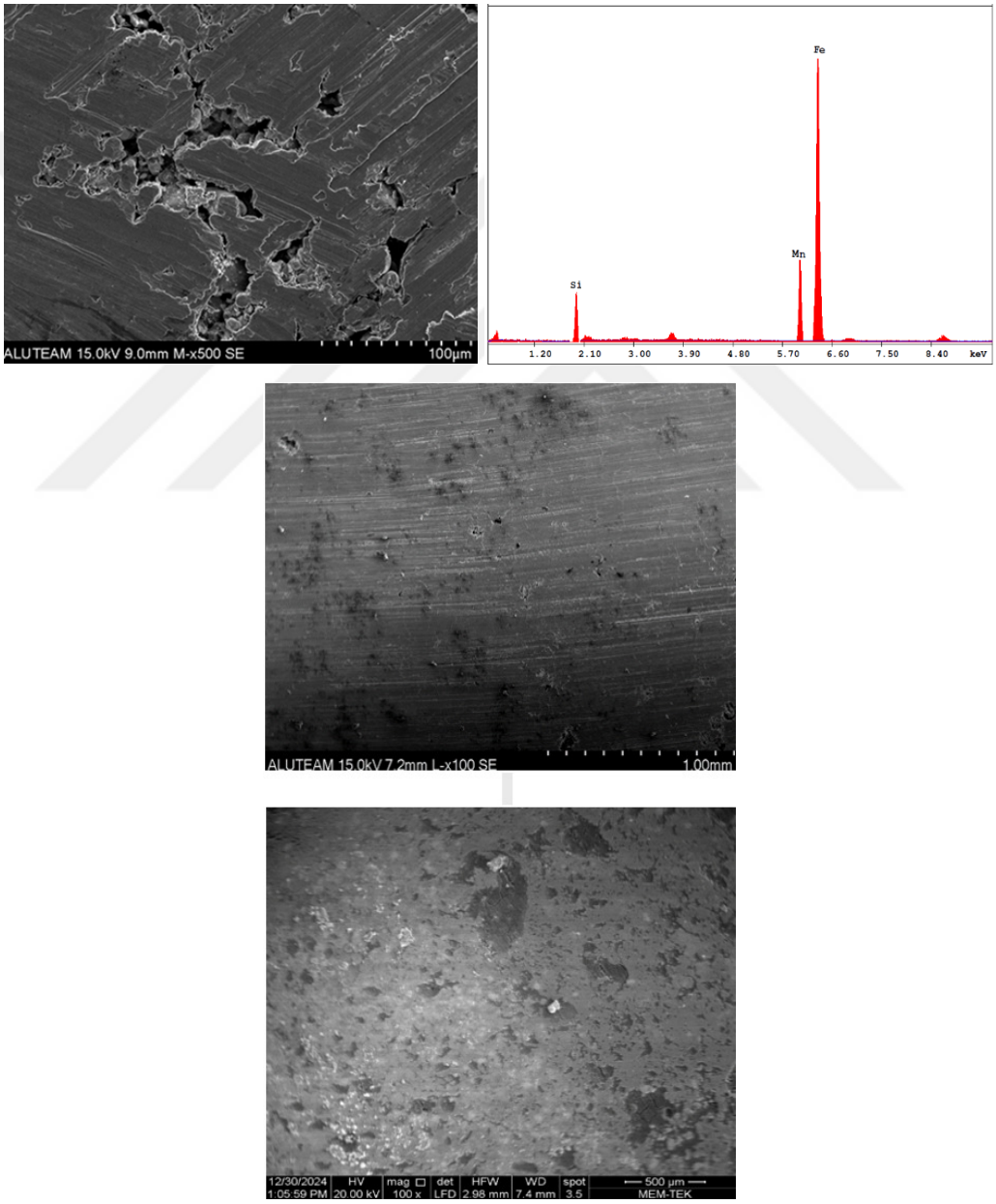
Şekil 4.4: TiNi tozununun mekanik alaşımlama sonrası SEM/EDS sonucu

Aşağıdaki şekilde sinterlenmiş NiTi alaşımlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları görülmektedir. SEM fotoğrafından görüldüğü gibi yapıda makro ve mikro çatlaklar bulunmamaktadır. Ayrıca mikroyapıda gözenek bulunmadığı da görülmektedir. SEM fotoğraflarına bakıldığı zaman yeterli bir sinterlenme meydana geldiği söylenebilir. SEM fotoğraflarına baklıdığında mikroyaı NiTi matris ve Ti_2Ni/N_4T_3 gibi intermetalikler içermektedir. Zaki ve diğ. [40] toz metalürjisi ile ürettikleri TiNi alaşımlarının SEM fotoğraflarında mikroyapının NiTi matris ve N_4T_3 intermetaliklerden oluştuğunu ifade etmişleridir.



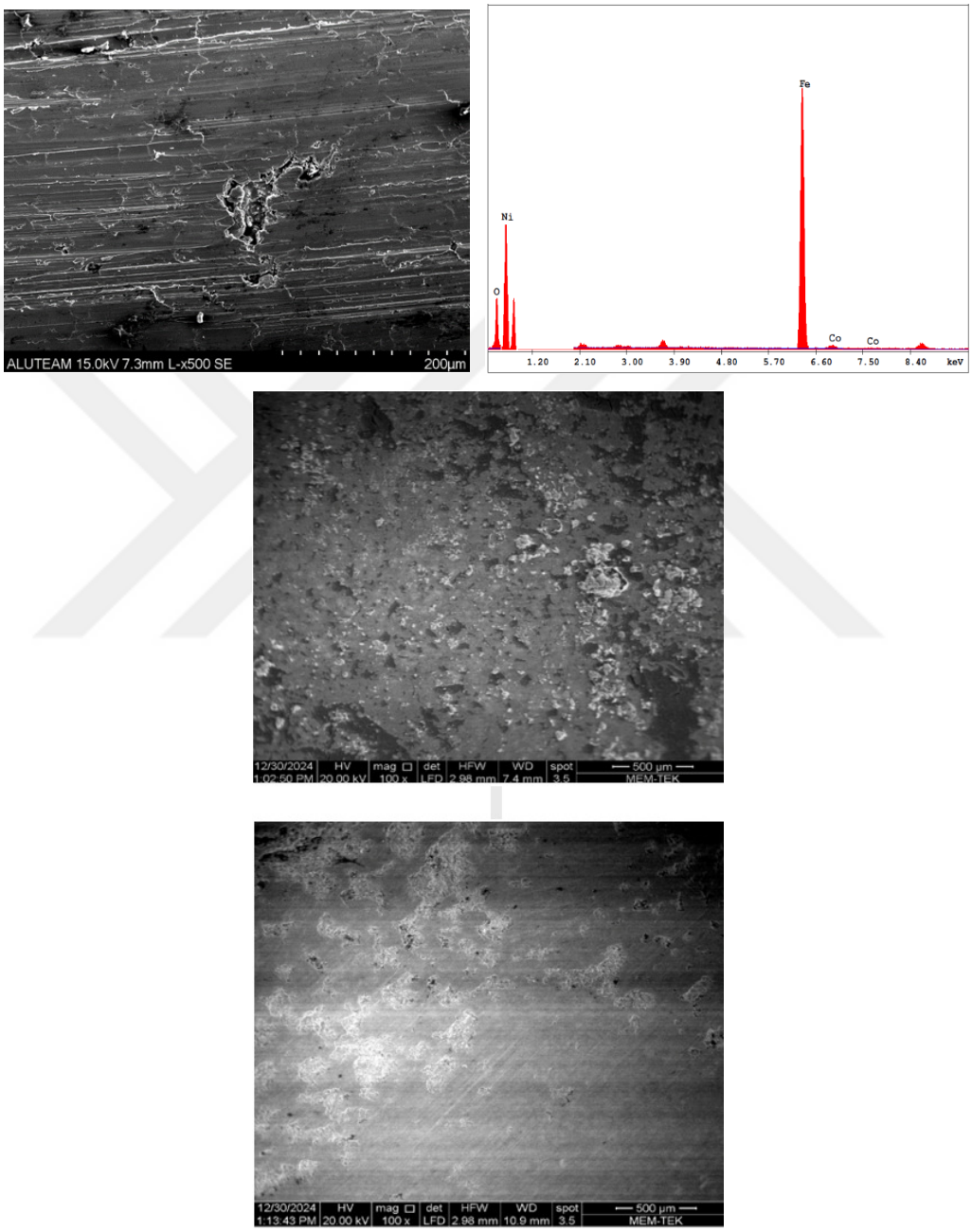
Şekil 4.5: NiTi Alaşımlarının SEM fotoğrafları

Aşağıdaki şekilde sinterlenmiş Fe-Mn-Si alaşımlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğraflarıve EDS sonucu görülmektedir. SEM fotoğrafından görüldüğü gibi yapıda makro ve mikro çatlaklar bulunmamaktadır. Ayrıca mikroyapıda gözenek bulunmadığı da görülmektedir. SEM fotoğraflarına bakıldığı zaman yeterli bir sinterlenme meydana geldiği söylenebilir. SEM fotoğraflarına baklıdığında mikroyaı martenzit matris ve bir miktar kalıntı östenit içermektedir. Roman ve diğ. [41] ürettikleri FeMnSi alaşımlarının SEM fotoğraflarında mikroyapının Fe matris ve östenit ve bir miktar ferrit fazından oluştuğunu ifade etmişleridir.



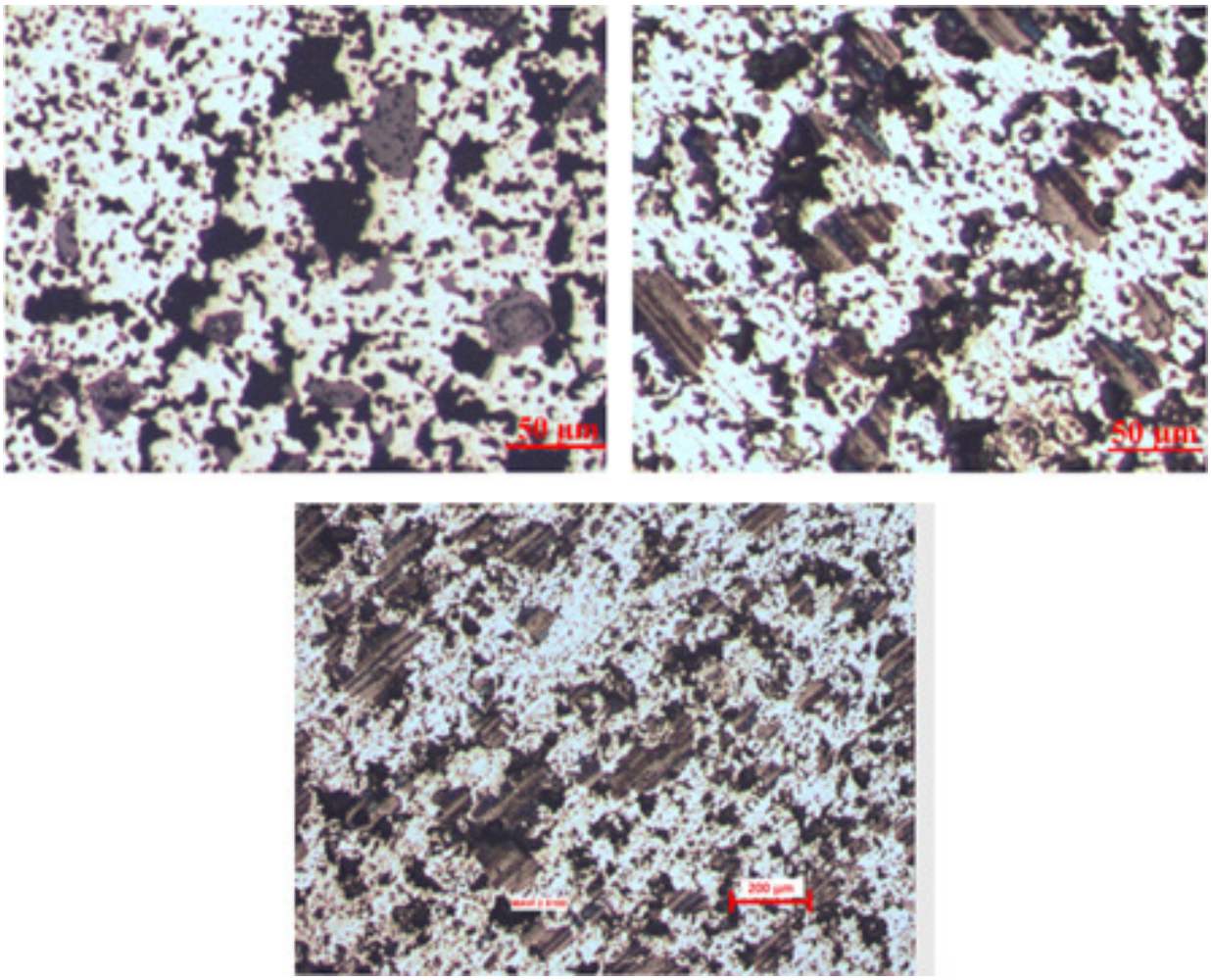
Şekil 4.6: Fe-Mn-Si Alaşımlarının SEM fotoğrafları

Aşağıdaki şekilde sinterlenmiş Fe-Ni-Co alaşımlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları ve EDS sonucu görülmektedir. SEM fotoğrafından görüldüğü gibi yapıda makro ve mikro çatlaklar bulunmamaktadır. Ayrıca mikroyapıda gözenek bulunmadığı da görülmektedir. SEM fotoğraflarına bakıldığı zaman yeterli bir sinterlenme meydana geldiği söylenebilir.



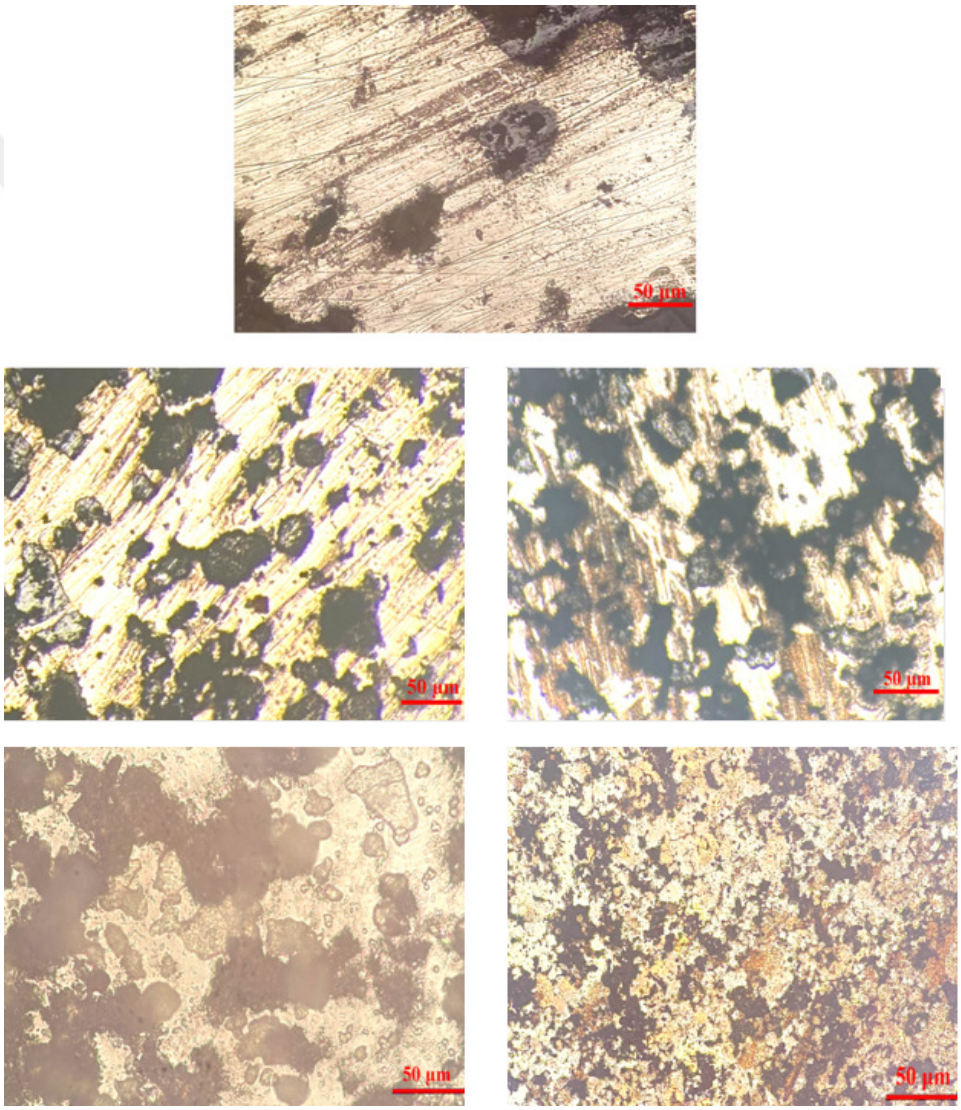
Şekil 4.7: Fe-Ni-Co Alaşımlarının SEM fotoğrafları

Aşağıdaki şekilde sinterlenmiş Ni-Ti alaşımının mikroyapısının optik mikroskop görüntüleri bulunmaktadır. Sinterlenmiş Ti-Ni alaşımının mikroyapısı alfa (α) östenit matris (B2) ve tane sınırlarında bir miktar intermetalik bileşikten oluşmaktadır. Ayrıca bir miktar kalıntı östenit bulunmaktadır. Dmitrievskiy ve diğ. [42] B2 matris ve tane sınırlarında Ti2Ni intermetalikleri olduğunu tespit etmişleridir.



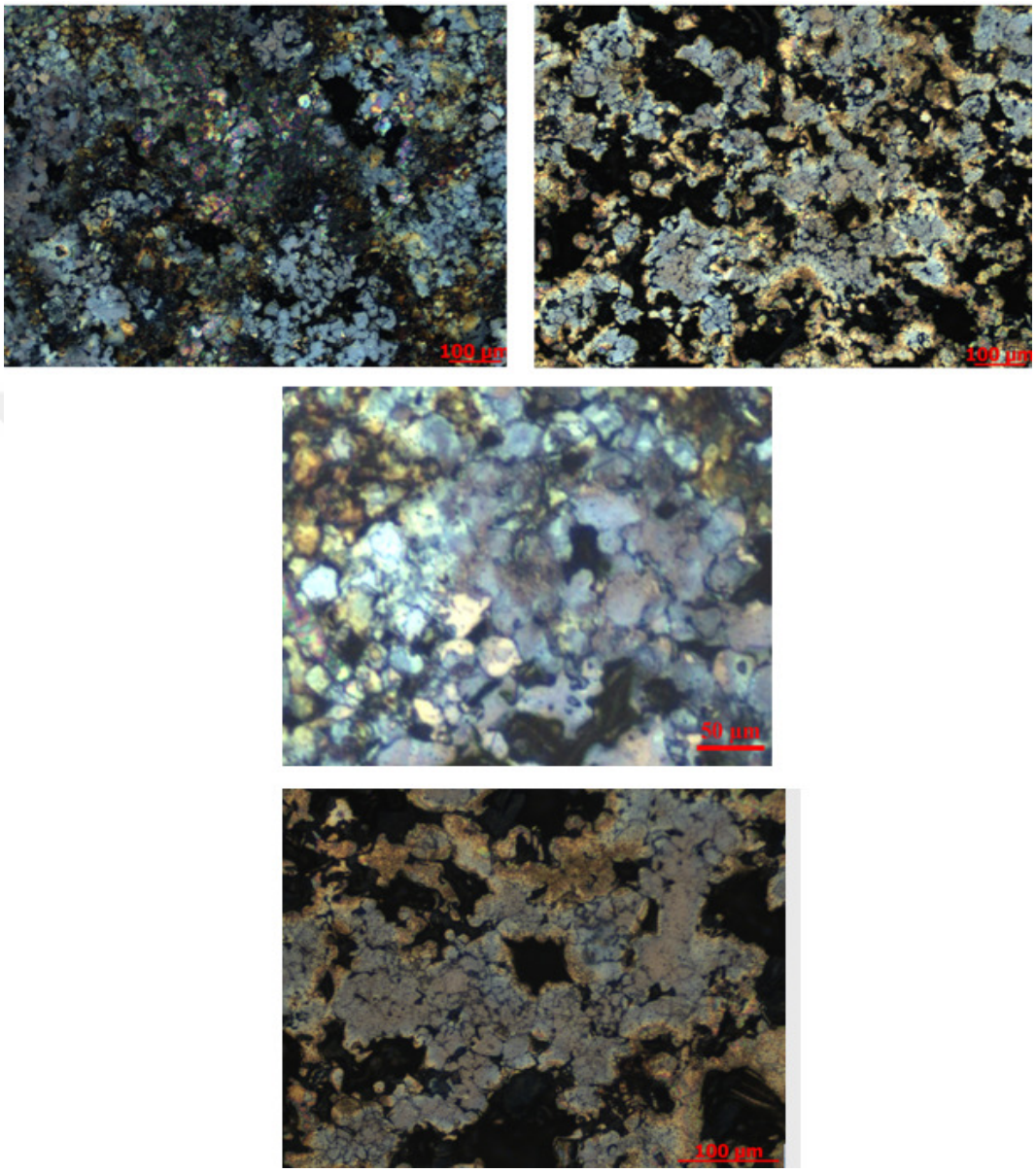
Şekil 4.8: Ni-Ti alaşımlarının optik mikroskop fotoğrafları

Aşağıdaki şekilde sinterlenmiş Fe-Mn-Si alaşımının mikroyapısının optik mikroskop görüntüleri bulunmaktadır. Sinterlenmiş Fe-Mn-Si alaşımının mikroyapısı ε (hegzagonal sıkı paket) martenzit matris ve bir miktar kalıntı γ (yüzey merkezli kübik) östenit fazdan oluşmaktadır. Ayrıca bir miktar delta ferrit (δ) bulunmaktadır. Ayrıca düşük Mn oranından dolayı bir miktar α^{I}-martenzit fazı görülebilmektedir. Genel olarak %20 ve daha fazla Mn ilavesi α-martenzit fazını kararlı hale getirmektedir. Mn ayrıca γ (yüzey merkezli kübik) östenitvfazını kararlı hale getirmektedir. Roman ve diğ. [41] ürettikleri FeMnSi alaşımlarında mikroyapının Fe matris ve östenit ve bir miktar ferrit fazından oluştuğunu ifade etmişleridir.



Şekil 4.9: Fe-Mn-Si alaşımlarının optik mikroskop fotoğrafları 50 µm

Aşağıdaki şekilde sinterlenmiş Fe-Ni-Co alaşımının mikroyapısının optik mikroskop görüntüleri bulunmaktadır.

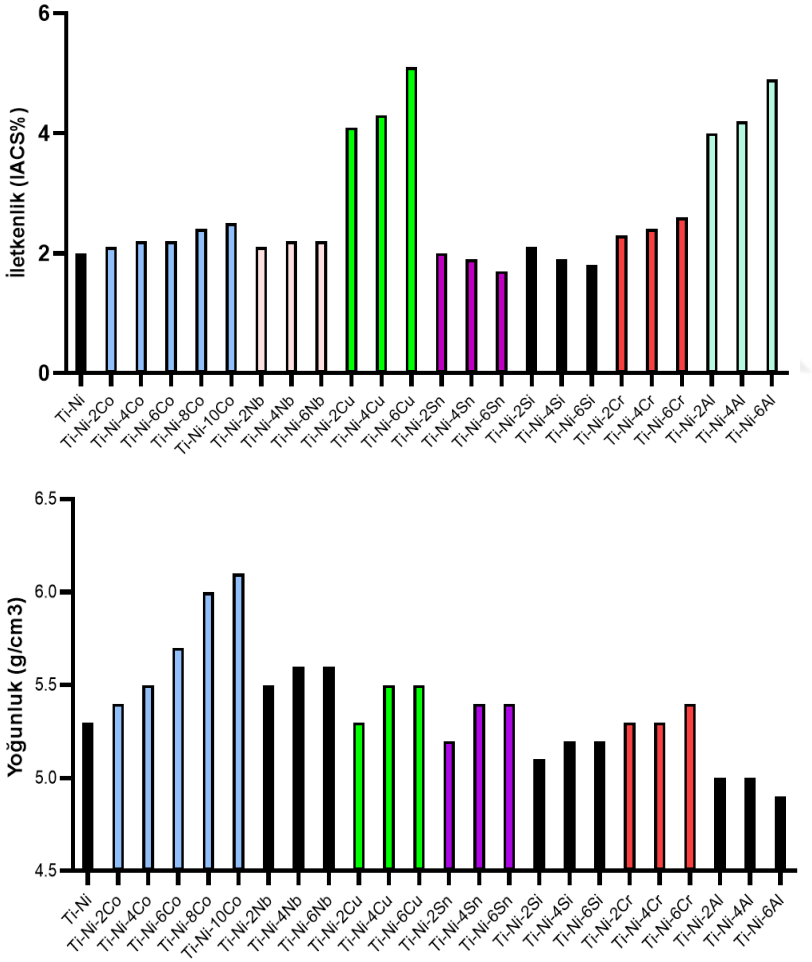


Şekil 4.10: Fe-Ni-Co alaşımlarının optik mikroskop fotoğrafları

4.2 MEKANİK ÖZELLİKLER

Ti-Ni Alaşımları

Aşağıdaki şekilde Ti-Ni alaşımlarının fiziksel özellikleri görülmektedir. Co, Cu, Nb, Cr ve Al ilavesi elektriksel iletkenliği artırmış, Sn ve Si ilavesi ise azaltmıştır. En yüksek artış Cu ilavesi ile yaşanmıştır. Co, Nb, Sn, Si, Cr ilavesi yoğunluğu artırmış Al ilavesi ise azaltmıştır. Hao ve diğ. [43] Ag katkısının NiTi alaşımlarının elektriksel iletkenliğine etkisini incelemişlerdir. İletkenliğin 0.4 IACS% değerinden 2.5 IACS% değerine yükseldiği tespit edilmiştir.



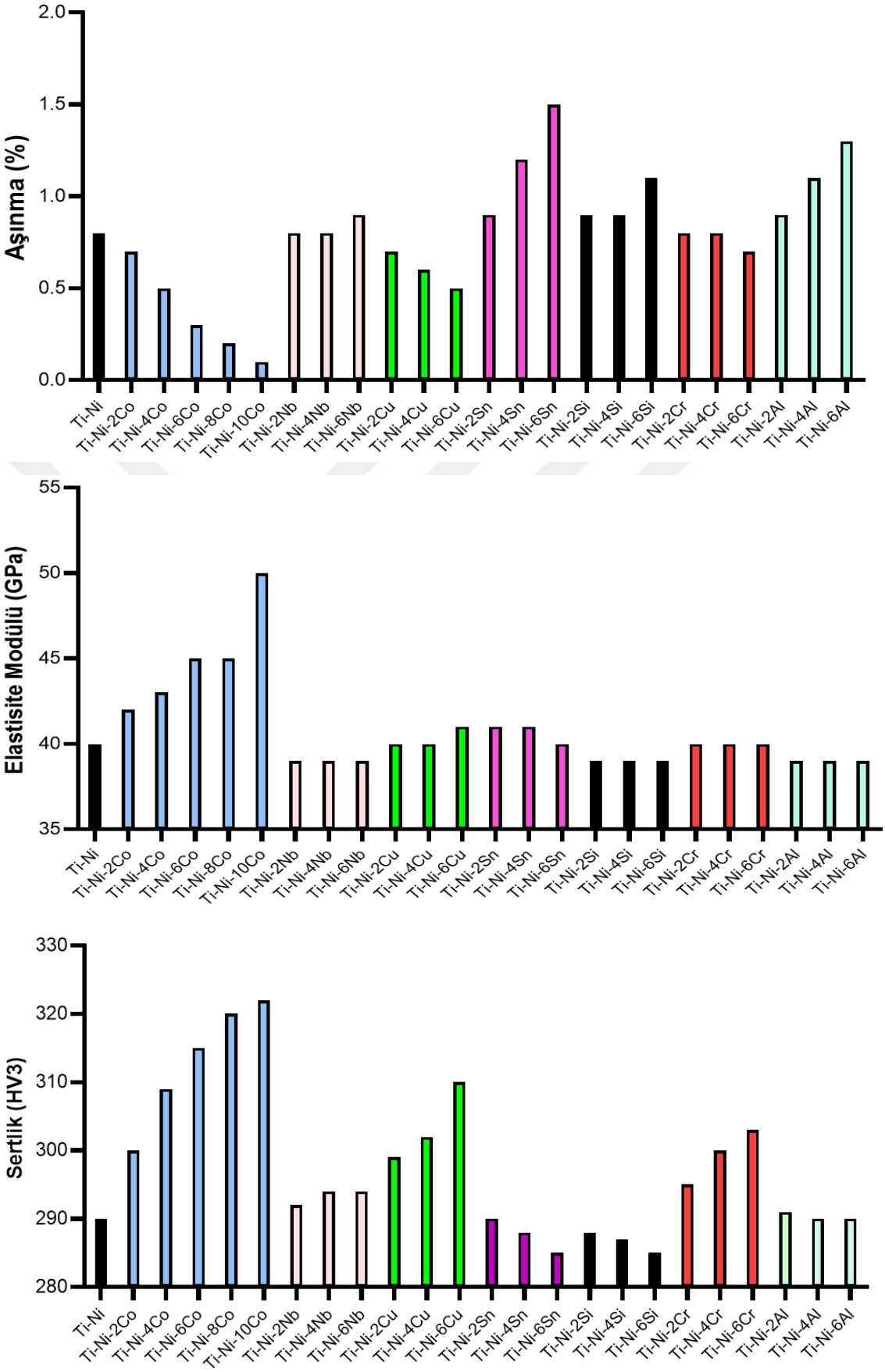
Şekil 4.11: Ti-Ni alaşımlarının fiziksel özellikleri a) iletkenlil, b) yoğunluk

Aşağıdaki şekilde Ti-Ni alaşımlarının mekanik özellikleri görülmektedir.

Co, Cu, Cr ilavesi alaşımların aşınma direncini artırmış Nb, Sn, Si ve Al ilavesi ise alaşımların aşınma direncini azaltmıştır. En yüksek aşınma direnci Co katkılı alaşımlarda elde edilmiştir. En düşük aşınma direnci ise Sn katkılı alaşımda elde edilmiştir.

Co, Cu, ilavesi alaşımların elastisite modülü değerlerini artırmış Sn ilavesi ise alaşımların elastisite modülü değerlerini azaltmıştır. Nb, Si, Cr ve Al ilavesi durumunda elastisite modülünde önemli bir değişim yaşanmamıştır. En yüksek elastisite modülü Co katkılı alaşımda elde edilmiştir.

Co, Cu, Nb, Cr ilavesi alaşımların sertlik değerlerini artırmıştır. Sn, Si ve Al ilavesi ise alaşımların sertlik değerlerini azaltmıştır. En yüksek sertlik Co katkılı alaşımda elde edilmiştir. En düşük sertlik değeri Sn ve Si katkılı alaşımlarda gözlenmiştir.



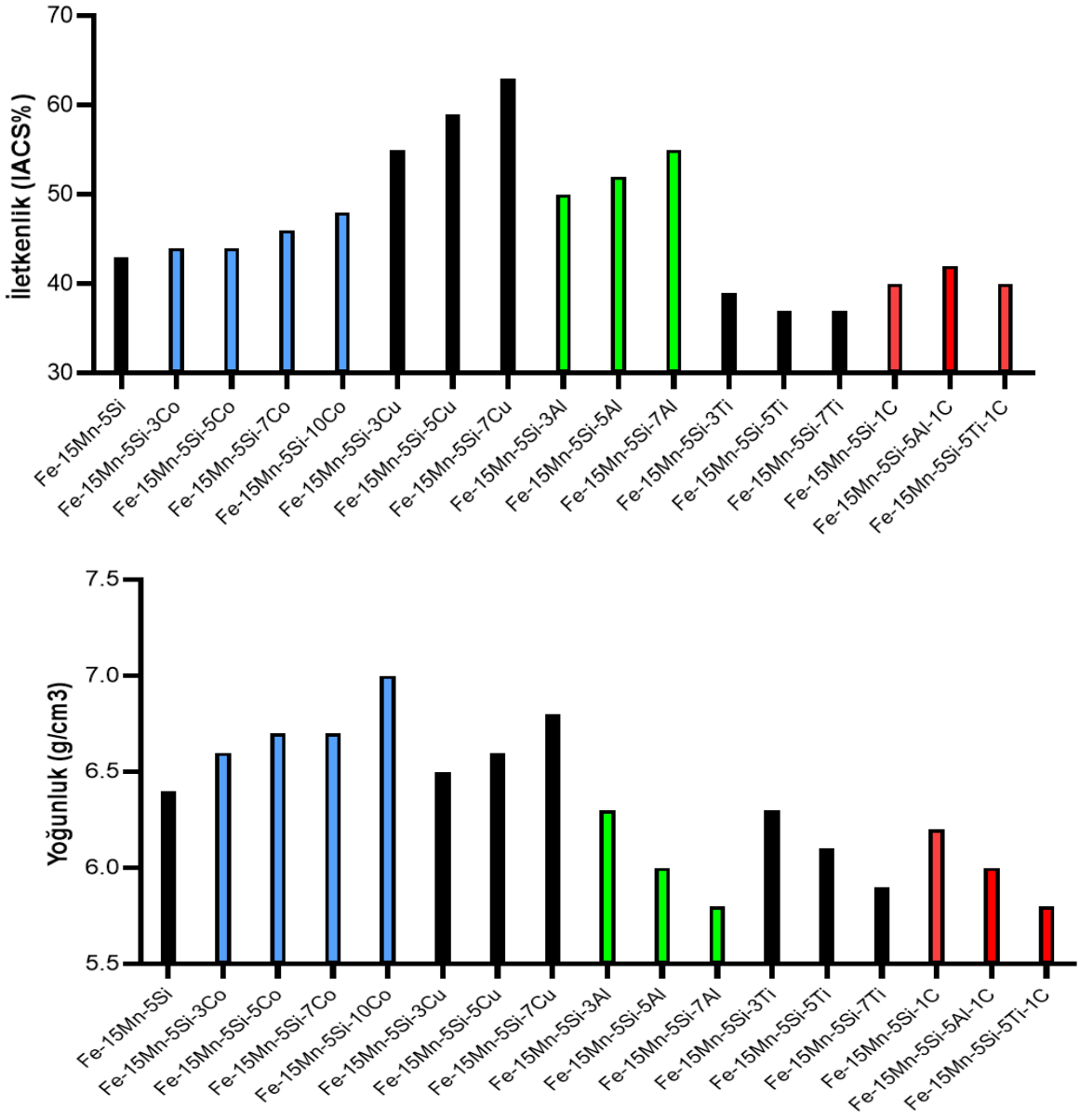
Şekil 4.12: Ti-Ni alaşımlarının mekanik özellikleri a) aşınma, b) elastiklik, c) sertlik

Fe-Mn-Si Alaşımları

Aşağıdaki şekilde Fe-Mn-Si alaşımlarının fiziksel özellikleri görülmektedir.

Co, Cu, Al ilavesi elektriksel iletkenliği artırmış, Ti ilavesi ise az da olsa azaltmıştır. En yüksek artış Cu ilavesi ile yaşanmıştır.

Co, Cu ilavesi yoğunluğu artırmış Al, Ti ilavesi ise yoğunluğu azaltmıştır



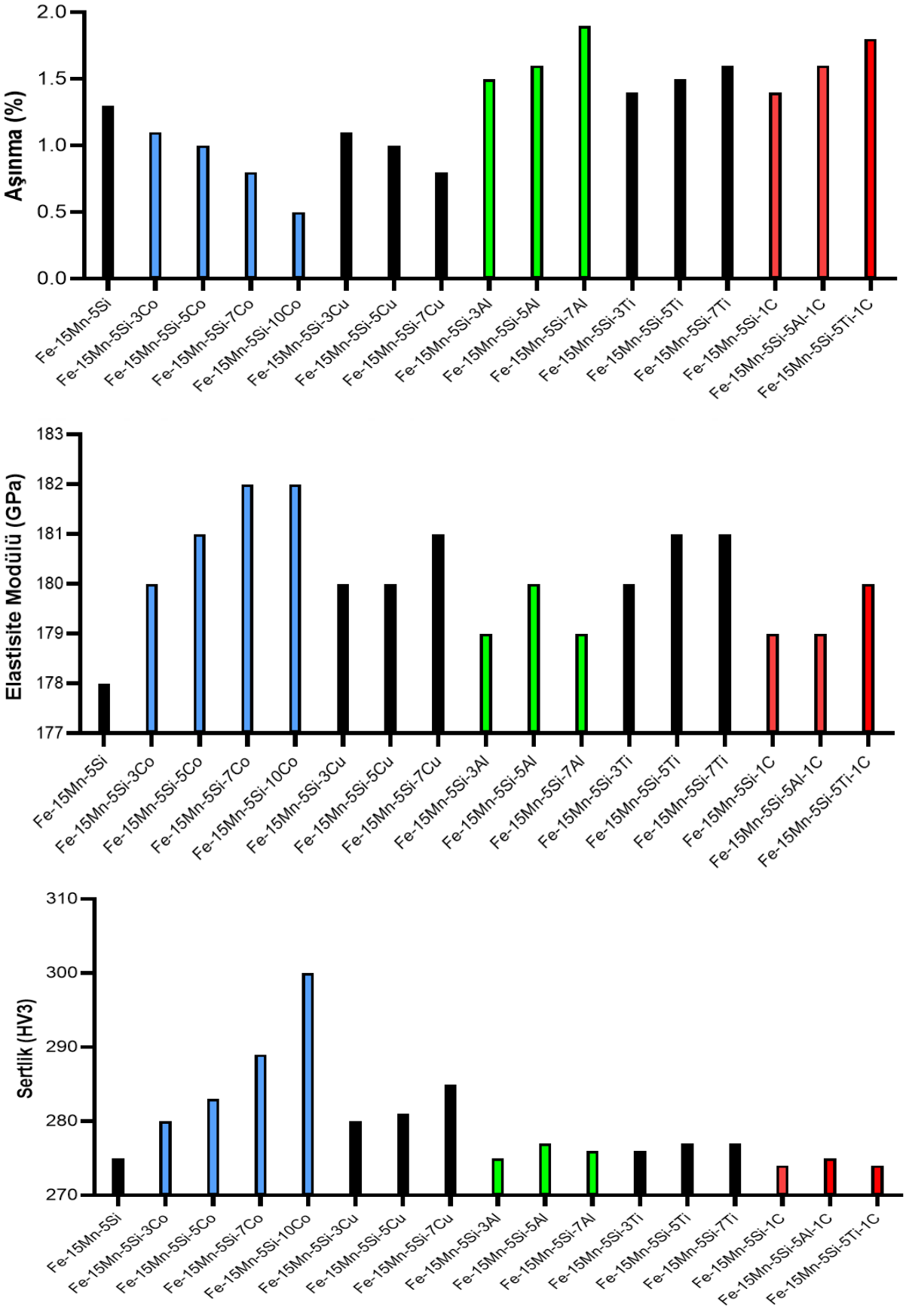
Şekil 4.13: Fe-Mn-Si alaşımlarının fiziksel özellikleri a) iletkenlil, b) yoğunluk

Aşağıdaki şekilde Fe-Mn-Si alaşımlarının mekanik özellikleri görülmektedir.

Co, Cu, ilavesi alaşımların aşınma direncini artırmıştır (aşınma oranını düşürmüştür). Ti ve Al ilavesi ise alaşımların aşınma direncini azaltmış aşınma oranını artırmıştır. En yüksek aşınma direnci Co katkılı alaşımlarda elde edilmiştir. En düşük aşınma direnci ise Al katkılı alaşımda elde edilmiştir.

Co, Cu, Ti ilavesi alaşımların elastisite modülü değerlerini artırmış Al ilavesi ise alaşımların elastisite modülü değerlerini azaltmıştır. En yüksek elastisite modülü Co katkılı alaşımda elde edilmiştir. En düşük elastisite modülü Al katkılı alaşımda elde edilmiştir.

Co ve Cu, ilavesi alaşımların sertlik değerlerini artırmıştır. Ti ve Al ilavesi ise alaşımların sertlik değerlerinde önemli bir değişime neden olmamıştır. En yüksek sertlik Co katkılı alaşımda elde edilmiştir. En düşük sertlik değeri Al katkılı alaşımlarda gözlenmiştir.



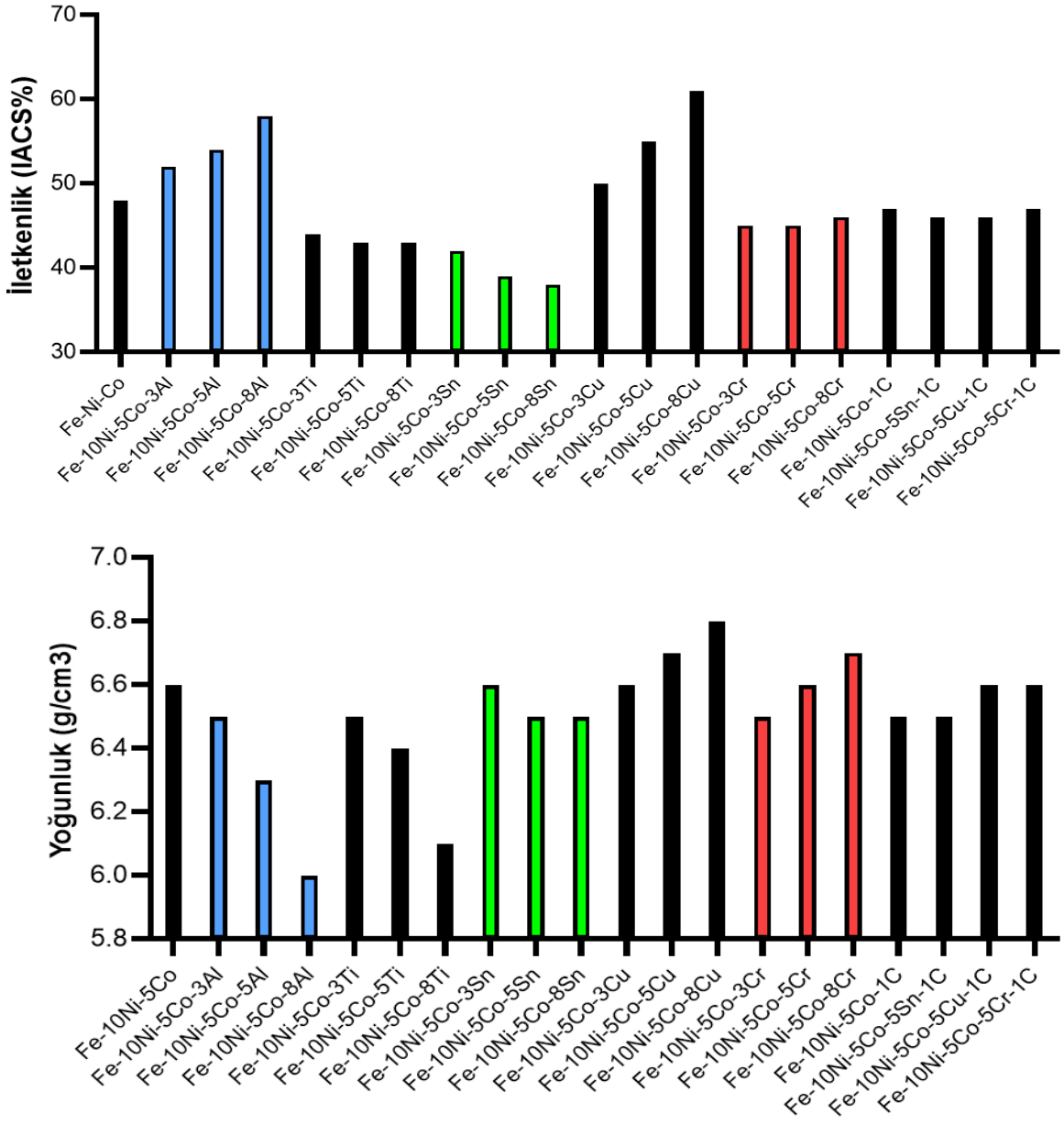
Şekil 4.14: Fe-Mn-Si alaşımlarının mekanik özellikleri a) aşınma, b) elastiklik, c) sertlik

Fe-Ni-Co Alaşımları

Aşağıdaki şekilde Fe-Ni-Co alaşımlarının fiziksel özellikleri görülmektedir.

Al, Cu, Cr ilavesi elektriksel iletkenliği artırmış, Sn ve Ti ilavesi ise azaltmıştır. Elektriksel iletkenlikte en yüksek artış Cu ilavesi ile yaşanmıştır. En yüksek iletkenlik Cu içeren alaşımda en düşük iletkenlik ise Sn içeren alaşımda görülmüştür.

Cu, Cr ilavesi yoğunluğu artırmış Al, Ti, Sn ilavesi ise yoğunluk değerlerini azaltmıştır.



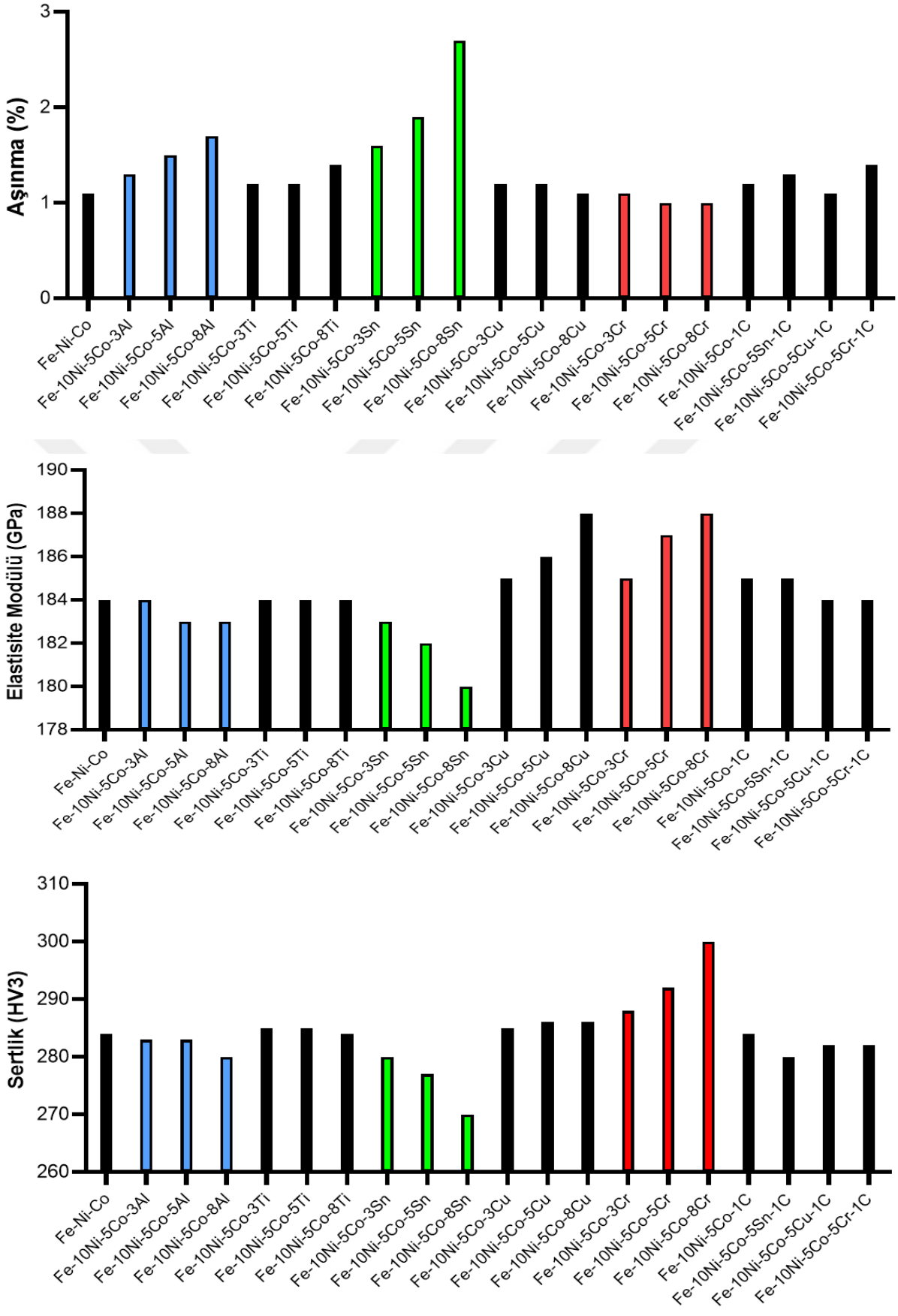
Şekil 4.15: Fe-Ni-Co alaşımlarının fiziksel özellikleri a) iletkenlil, b) yoğunluk

Aşağıdaki şekilde Fe-Ni-Co alaşımlarının mekanik özellikleri görülmektedir.

Cr, Cu, ilavesi alaşımların aşınma direncini artırmıştır (aşınma oranını düşürmüştür). Ti, Sn ve Al ilavesi ise alaşımların aşınma direncini azaltmış aşınma oranını artırmıştır. En yüksek aşınma direnci Cr katkılı alaşımlarda elde edilmiştir. En düşük aşınma direnci ise Sn katkılı alaşımda elde edilmiştir.

Cr, Cu, ilavesi alaşımların elastisite modülü değerlerini artırmış Al ve Sn ilavesi ise alaşımların elastisite modülü değerlerini azaltmıştır. Ti ilavesinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek elastisite modülü Cr ve Cu katkılı alaşımlarda elde edilmiştir. En düşük elastisite modülü Sn katkılı alaşımda elde edilmiştir.

Cr ve Cu, ilavesi alaşımların sertlik değerlerini artırmıştır. Sn, Ti ve Al ilavesi ise alaşımların sertlik değerlerini azaltmıştır. En yüksek sertlik Cr katkılı alaşımda elde edilmiştir. En düşük sertlik değeri Sn katkılı alaşımda gözlenmiştir.



Şekil 4.16: Fe-Ni-Co alaşımlarının mekanik özellikleri a) aşınma, b) elastiklik, c) sertlik

4.3 İYON SALIM SONUÇLARI

Aşağıdaki tabloda tez kapsamında üretilen şekil bellekli NiTi, FeMnSi ve FeNiCo esaslı alaşımların yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen iyon salım testlerinde (statik daldırma) çözeltiye gerçekleşen metal iyon salınımı değerleri görülmektedir.

Genel olarak salınan Ni ve Ti değerleri Ni ve Ti için günlük toksik eşik değerin çok altında olup toksik risk olmadığı söylenebilir.

Tablo 4.1: Ni-Ti esaslı alaşımlar.

Alaşım	Ni (ppb)	Ti (ppb)
Ti-Ni	8	9
Ti-Ni-2Co	8	9
Ti-Ni-4Co	9	10
Ti-Ni-6Co	9	11
Ti-Ni-8Co	10	11
Ti-Ni-10Co	10	11
Ti-Ni-2Nb	11	11
Ti-Ni-4Nb	11	12
Ti-Ni-6Nb	11	12
Ti-Ni-2Cu	10	11
Ti-Ni-4Cu	10	12
Ti-Ni-6Cu	9	13
Ti-Ni-2Sn	11	13
Ti-Ni-4Sn	13	13
Ti-Ni-6Sn	13	15
Ti-Ni-2Si	12	12
Ti-Ni-4Si	12	12
Ti-Ni-6Si	13	13
Ti-Ni-2Cr	9	11
Ti-Ni-4Cr	9	10
Ti-Ni-6Cr	8	10
Ti-Ni-2Al	11	12
Ti-Ni-4Al	12	12
Ti-Ni-6Al	12	12

Aşağıdaki tabloda üretilen şekil bellekli Fe-Mn-Si esaslı alaşımların metal iyon salım değerleri görülmektedir.

Genel olarak salınan Fe ve Mn değerleri Fe ve Mni için günlük toksik eşik değerin çok altında olup toksik risk olmadığı söylenebilir.

Tablo 4.2: Fe-Mn-Si esaslı alaşımlar.

Alaşım	Fe (ppb)	Mn (ppb)
Fe-15Mn-5Si	44	11
Fe-15Mn-5Si-3Co	44	11
Fe-15Mn-5Si-5Co	40	10
Fe-15Mn-5Si-7Co	39	10
Fe-15Mn-5Si-10Co	39	10
Fe-15Mn-5Si-3Cu	45	9
Fe-15Mn-5Si-5Cu	44	9
Fe-15Mn-5Si-7Cu	44	10
Fe-15Mn-5Si-3Al	46	11
Fe-15Mn-5Si-5Al	46	12
Fe-15Mn-5Si-7Al	46	12
Fe-15Mn-5Si-3Ti	44	11
Fe-15Mn-5Si-5Ti	45	11
Fe-15Mn-5Si-7Ti	44	11
Fe-15Mn-5Si-1C	46	13
Fe-15Mn-5Si-5Al-1C	47	13
Fe-15Mn-5Si-5Ti-1C	47	12

Aşağıdaki tabloda üretilen şekil bellekli Fe-Ni-Co esaslı alaşımların metal iyon salım değerleri görülmektedir.

Genel olarak salınan Fe ve Ni değerleri Ni ve Fe için günlük toksik eşik değerin çok altında olup toksik risk olmadığı söylenebilir.

Tablo 4.3: Fe-Ni-Co esaslı alaşımlar.

Alaşım	Fe (ppb)	Ni (ppb)
Fe-Ni-Co	38	8
Fe-10Ni-5Co-3Al	39	9
Fe-10Ni-5Co-5Al	42	9
Fe-10Ni-5Co-8Al	45	9
Fe-10Ni-5Co-3Ti	41	8
Fe-10Ni-5Co-5Ti	40	7
Fe-10Ni-5Co-8Ti	40	7
Fe-10Ni-5Co-3Sn	45	9
Fe-10Ni-5Co-5Sn	49	10
Fe-10Ni-5Co-8Sn	50	10
Fe-10Ni-5Co-3Cu	41	8
Fe-10Ni-5Co-5Cu	40	8
Fe-10Ni-5Co-8Cu	40	8
Fe-10Ni-5Co-3Cr	39	7
Fe-10Ni-5Co-5Cr	40	8
Fe-10Ni-5Co-8Cr	39	7
Fe-10Ni-5Co-1C	42	9
Fe-10Ni-5Co-5Sn-1C	44	11
Fe-10Ni-5Co-5Cu-1C	43	10
Fe-10Ni-5Co-5Cr-1C	45	10

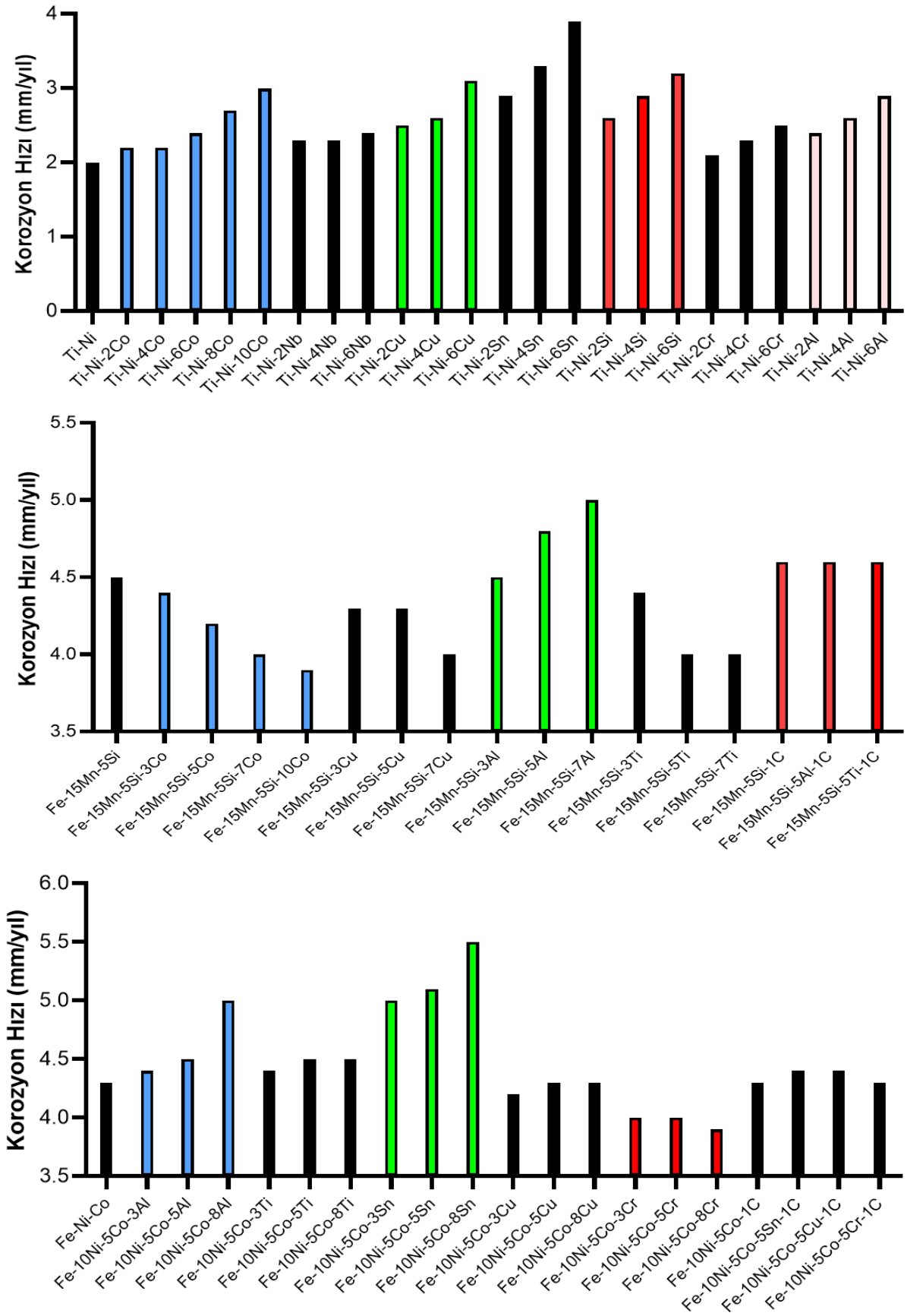
4.4 ELEKTROKİMYASAL KOROZYON SONUÇLARI

Aşağıdaki tabloda tez kapsamında üretilen şekil bellekli NiTi, FeMnSi ve FeNiCo esaslı alaşımların yapay vücut sıvısı çözeltisi ortamında gerçekleştirilen elektrokimyasal korozyon testleri ile tespit edilen korozyon hızı değerleri görülmektedir.

Co, Nb, Cu, Sn, Si, Al ve Cr ilavesi TiNi alaşımlarının elektrokimyasal korozyon direncini azaltmış korozyon hızını artırmıştır. En yüksek korozyon hızı Sn katkılı alaşımlarda en düşük korozyon hızı Cr katkılı alaşımlarda görülmüştür.

Co, Cu ve Ti ilavesi FeMnSi alaşımlarının elektrokimyasal korozyon direncini artırmış korozyon hızını azaltmıştır. Al ilavesi ise korozyon direncini azaltmış korozyon hızını artırmıştır. En yüksek korozyon hızı Al katkılı alaşımlarda en düşük korozyon hızı Co katkılı alaşımlarda görülmüştür.

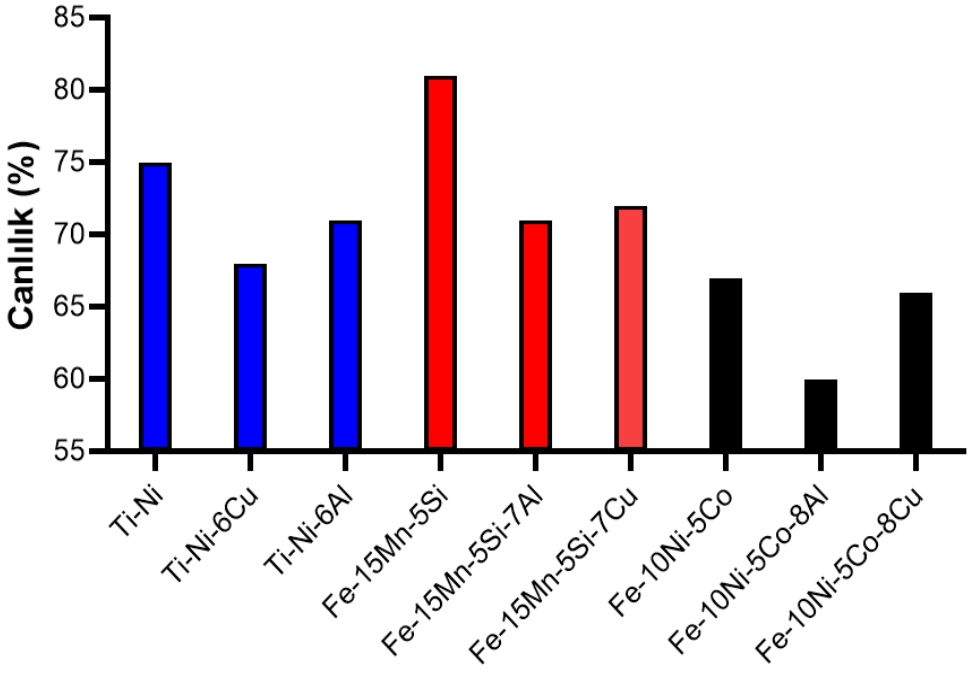
Cr ilavesi FeNiCo alaşımlarının elektrokimyasal korozyon direncini az da olsa artırmış korozyon hızını az da olsa azaltmıştır. Al, Sn ilavesi ise elektrokimyasal korozyon direncini azaltmış korozyon hızını artırmıştır. Ti ve Cu ilavesinde önemli bir değişim yaşanmamıştır. En yüksek korozyon hızı Sn katkılı alaşımlarda en düşük korozyon hızı Cr katkılı alaşımlarda görülmüştür.



Şekil 4.17: Alaşımların Korozyon sonuçları a) TiNi, b) FeMnSi, c) FeNiCo

Sitotoksisite Testi Sonuçları

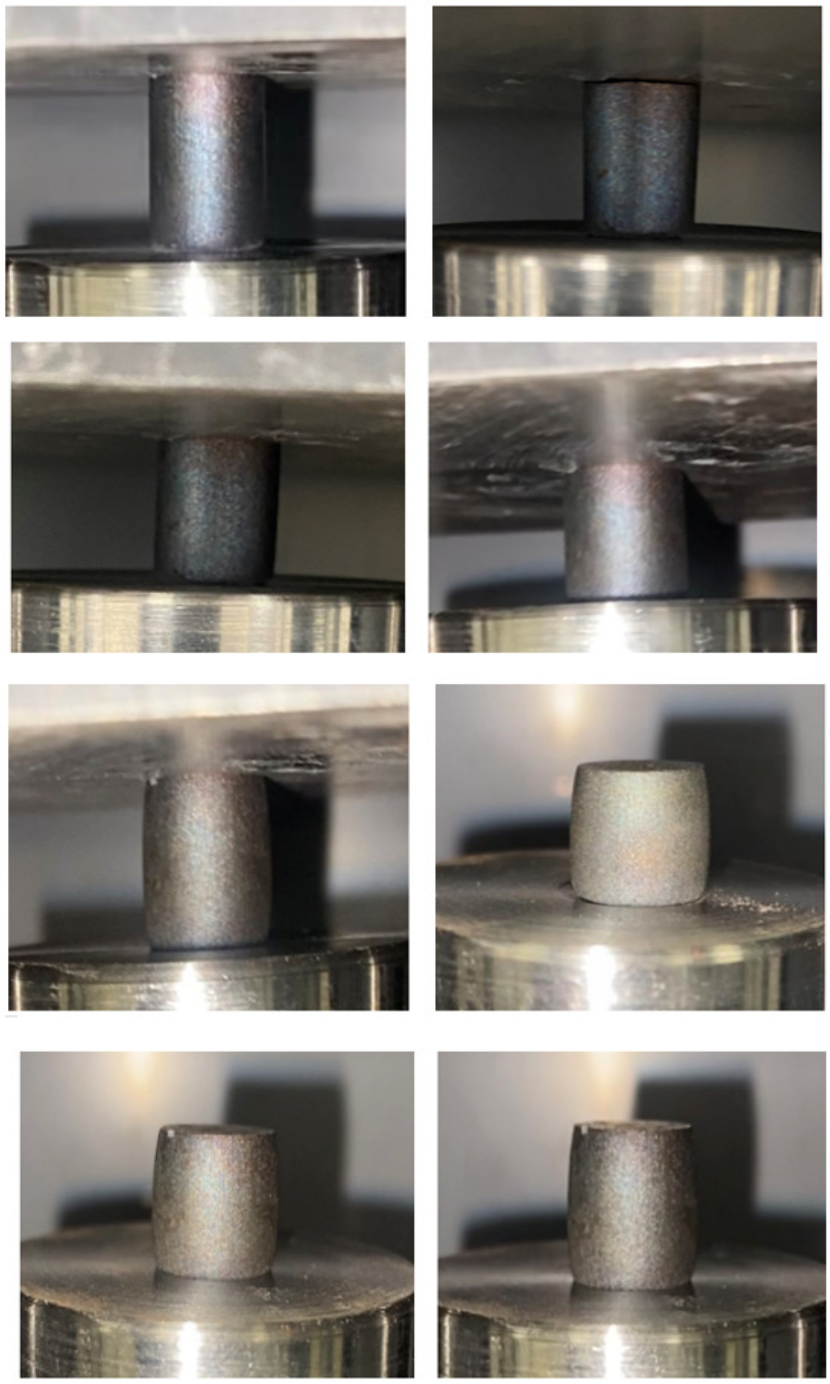
Aşağıdaki tabloda tez kapsamında üretilen şekil bellekli NiTi, FeMnSi ve FeNiCo esaslı alaşımların in vitro sitotoksisite test sonuçları (% canlılık) bulunmaktadır.



Şekil 4.18: Alaşımların sitotoksisite sonuçları

4.5 ŞEKİL BELLEK ÖZELLİKLERİ

Aşağıdaki şekilde üretilen alaşımların toparlanma özelliğini inceleme kapsamında farklı aşamalarda (östenit bölgesinden su verilmiş, basma uygulama, tekrar ısıtılmış, toparlanmış) çekilen fotoğraflar görülmektedir.



Şekil 4.19: Şekil bellekli alaşımlarda toparlanma fotoğrafları

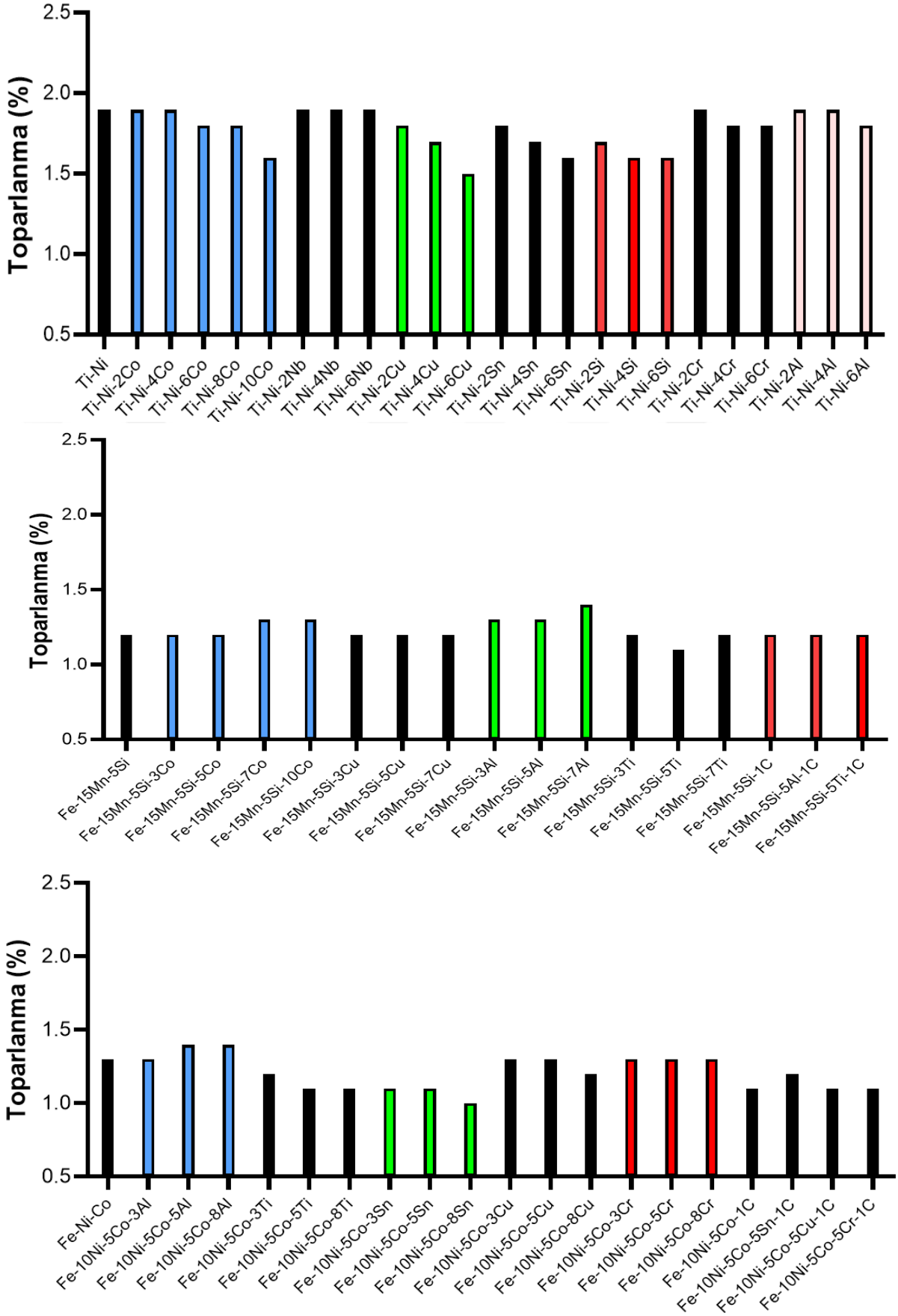
Aşağıdaki şekilde tez kapsamında üretilen TiNi esaslı, FeMnSi esaslı ve FeNiCo esaslı şekil bellekli alaşımların basma yükü uygulanması ve kaldırılması yöntemi ile belirlenen % toparlanma değerleri görülmektedir.

Genel olarak TiNi alaşımlarında Co, Si, Sn, Al, Cr Cu alaşım elementlerinin ilave edilmesi % toparlanma değerlerini azaltmıştır. Nb ilave edilmesi toparlanma değerlerini değişiklik meydana getirmemiştir. En yüksek toparlanma değeri Nb katkılı TiNi alaşımlarında meydana gelmiştir.

Genel olarak FeMnSi alaşımlarında Co ve Al, elementlerinin ilave edilmesi % toparlanma değerlerini artırmıştır. Cu ve Ti ilave edilmesi toparlanma değerlerini önemli bir değişiklik meydana getirmemiştir. En yüksek toparlanma değeri Al katkılı FeMnSi alaşımlarında meydana gelmiştir.

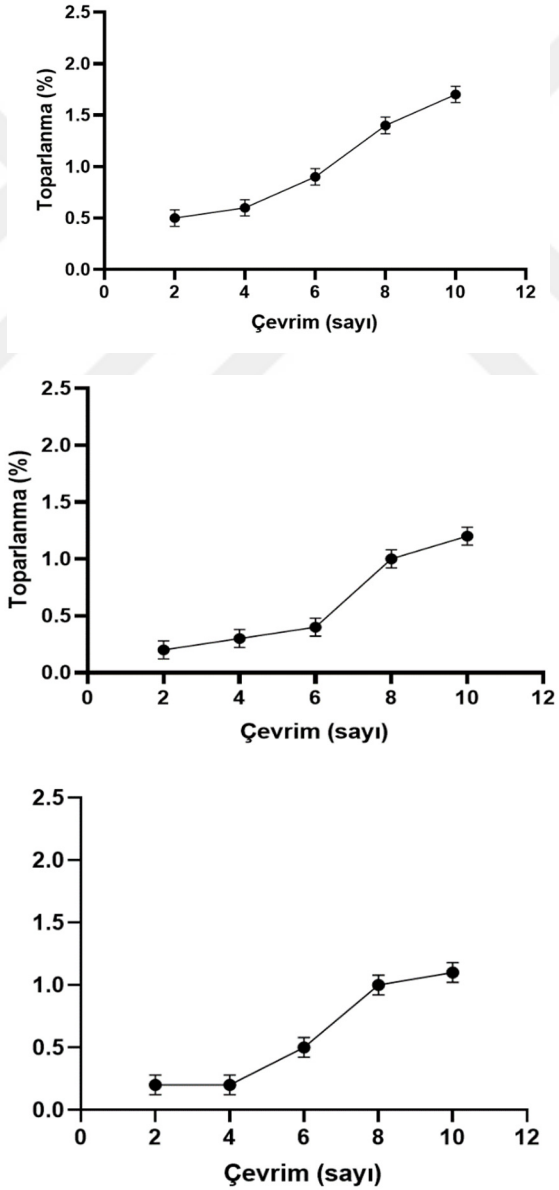
Genel olarak FeNiCo alaşımlarında Al, ilave edilmesi % toparlanma değerlerini artırmıştır. Sn, Cu ve Ti ilave edilmesi toparlanma değerlerini bir miktar azaltmıştır. Cr ilave edilmesi toparlanma değerlerinde önemli bir değişiklik meydana getirmemiştir. En yüksek toparlanma değeri Al katkılı FeNiCo alaşımlarında meydana gelmiştir.

Dang ve diğ. [38] şekil bellekli Ti-Ni-Co alaşımlarını üretmişler ve % 6 Co katkısının şekil bellek özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Ti-Ni-Co alaşımlarının %6 süperelastik toparlanma gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.20: Alaşımların toparlanma oranı a) NiTi, b) FeMnSi, c) FeNiCo

Aşağıdaki şekilde toparlanmanın çevrim sayısı ile değişimi a) NiTi alaşımı, b) FeMnSi alaşımı, c) FeNiCo alaşımı görülmektedir. ısıl işlem çevrim sayısı arttıkça toparlanma oranının arttığı görülmektedir. Toparlanmada meydana gelen artış dislokasyonların belirli bir düzene girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Aydoğmuş [23], şekil hafızalı Ti-Ni alaşımını üretmiş ve karakterize etmiştir. Alaşımlara 400 °C sıcaklıkta 1 saat yaşlandırma uygulanmıştır. Çözeltiye almaya uygulanmamıştır. Ni oranının % 51 değerinden düşük olduğu durumlarda yaşlandırma mümkün olmadığını ifade etmişlerdir. Yaşar [22], TiNi alaşımlarının toz metalürjisi ile üretmiştir. Numunelere 900 °C sıcaklıkta yarım saat çözeltiye alma uygulanıp su verilmiştir. Isıl işlem sonrası şekil hafıza davranışı gösterdiği belirtilmiştir.



Şekil 4.21: Toparlanmanın çevrim sayısı ile değişimi a) NiTi, b) FeMnSi, c) FeNiCo

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Sonuçları

Aşağıdaki şekilde alaşım elementlerinin Ti-Ni, Fe-Mn-Si ve Fe-Ni-Co alaşımlarının faz dönüşüm sıcaklıklarına olan etkileri görülmektedir. Alaşımların faz dönüşüm sıcaklıkları DSC testi ile belirlenmiştir.

Co, Cu, Si, Sn, Al ve Cr ilavesi Ti-Ni alaşımlarının östenit-martenzit faz dönüşüm sıcaklığını düşürmüştür. Nb ilavesinde TiNi alaşımının faz dönüşüm sıcaklığında önemli bir değişim gözlenmemiştir.

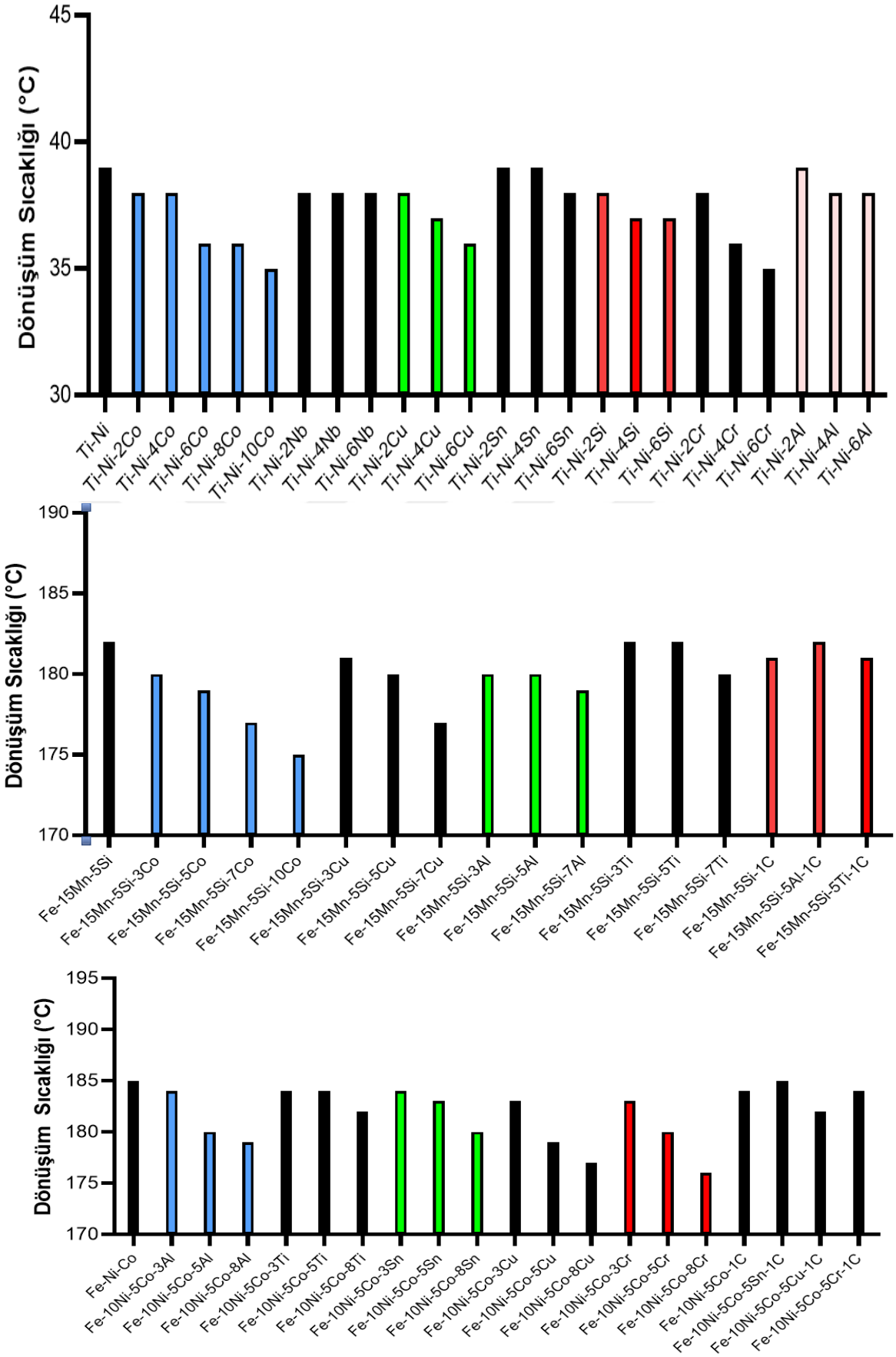
Co, Cu, Al ve Ti ilavesi Fe-Mn-Si alaşımlarının östenit-martenzit faz dönüşüm sıcaklığını düşürmüştür.

Al, Ti, Sn, Cu, Cr ilavesi Fe-Ni-Co alaşımlarının östenit-martenzit faz dönüşüm sıcaklığını düşürmüştür.

Sui [28] şekil hafızalı TiNiNbCo alaşımını üretmiş ve incelemiştir. Kobalt katkısının şekil hafıza davranışı, mikroyapı, faz dönüşüm sıcaklığına etkileri araştırılmıştır. Kobalt oranının artışı ile TiNiCo alaşımının faz dönüşüm sıcaklığının azaldığı tespit edilmiştir. Şekil hafızalı alaşımın akma mukavemetinin kobalt katkısı ile arttığı ifade edilmiştir.

Young [27] kalay katkısının şekil hafızalı TiNiSn alaşımlarına etkisini araştırmıştır. Şekil hafızalı TiNiSn alaşımlarının düşük sıcaklıklarda ekonomik bir şekil hafızalı alaşım grubu olacağı sonucuna varılmıştır.

Jabur ve diğ. [20] şekil hafızalı TiNi alaşımı mekanik alaşımlama-toz metalurjisi tekniği ile üretmişler ve karakterize etmişlerdir. Şekil hafızalı TiNi alaşımına ilave edilen Cr ve Al oranının alaşımın mekanik davranışına etkilerini araştırmışlardır. Şekil hafızalı TiNi alaşımına yapılan Cr ve Al katkılarının faz dönüşüm sıcaklığını arttırdığı tespit edilmiştir.

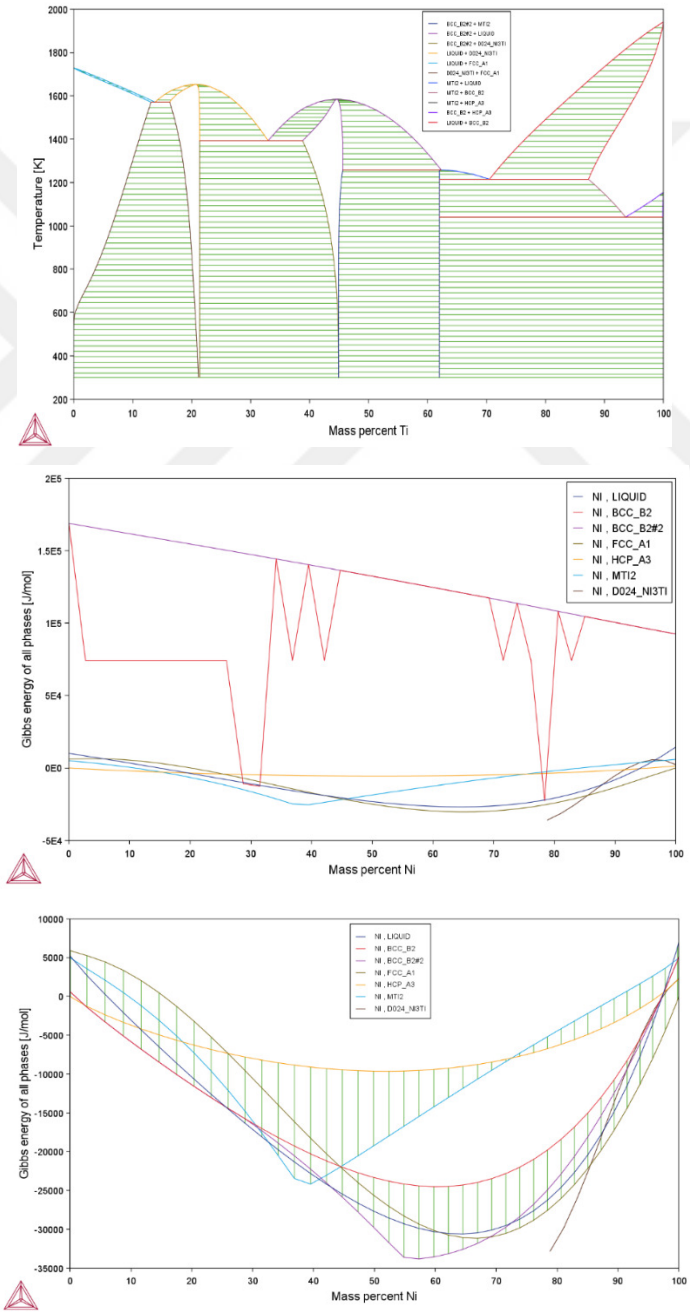


Şekil 4.22: Bileşimin faz dönüşüm sıcaklığına etkisi a) NiTi, b) FeMnSi, c) FeNiCo

4.6 HESAPLAMALI MALZEME BİLİMİ SONUÇLARI

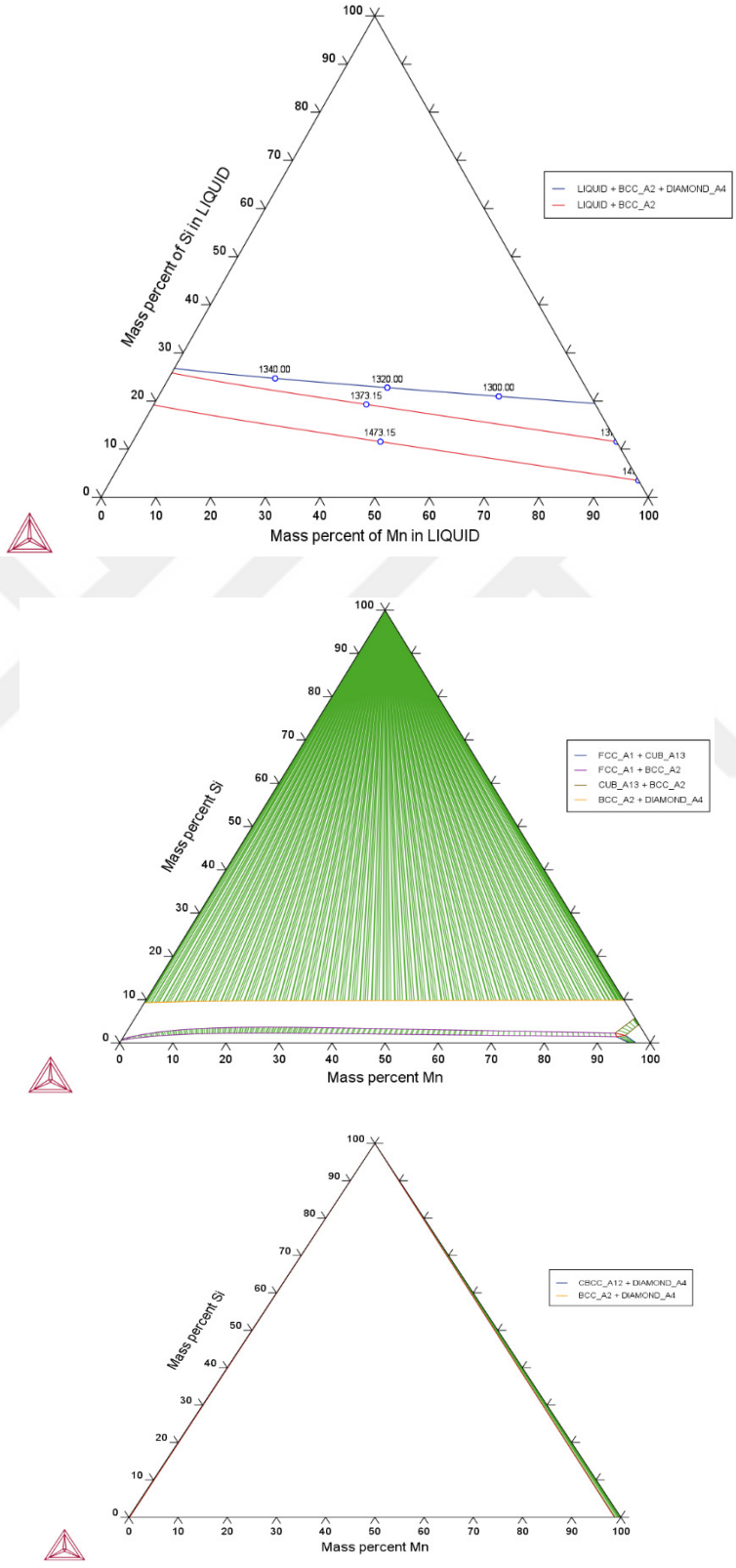
Hesaplamalı Faz Diyagramları (CALPHAD)

Tez kapsamında üretilmiş alaşımların "*Thermo-Calc*" yazılımı ile faz diyagramları, kristal kafes yapıları ve serbest enerji diagramları elde edilmiştir. Aşağıdaki şekilde, "*Thermo-Calc*" yazılımı ile elde edilmiş Ni-Ti faz diyagramı ve serbest enerji diyagramları (30 °C ve 700 °C) görülmektedir.



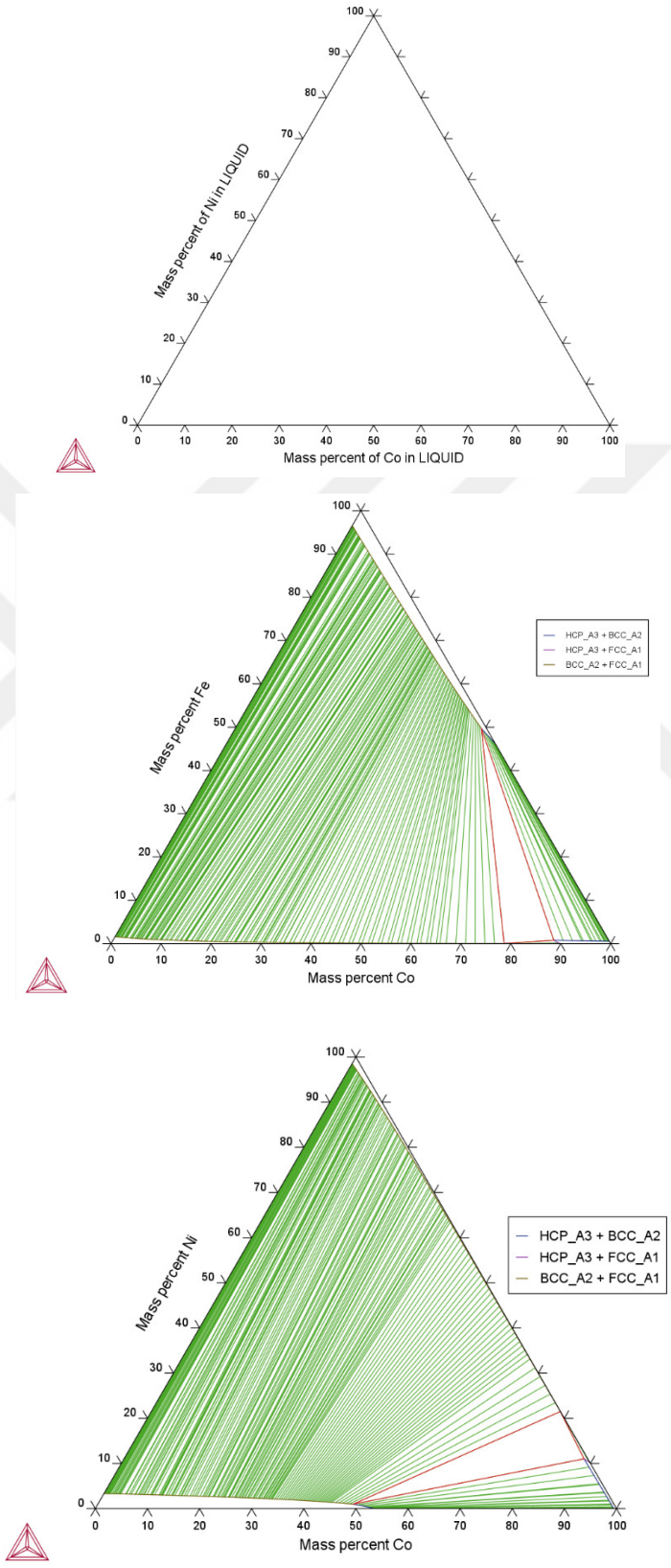
Şekil 4.23: Ni-Ti ikili faz diyagramları ve serbest enerji diyagramları

Aşağıdaki şekilde Fe-Mn-Si sistemi a) likidus projeksiyonu (30-1200 °C), b) 900 °C üçlü faz diyagramı, c) 30 °C faz diyagramı görülmektedir.



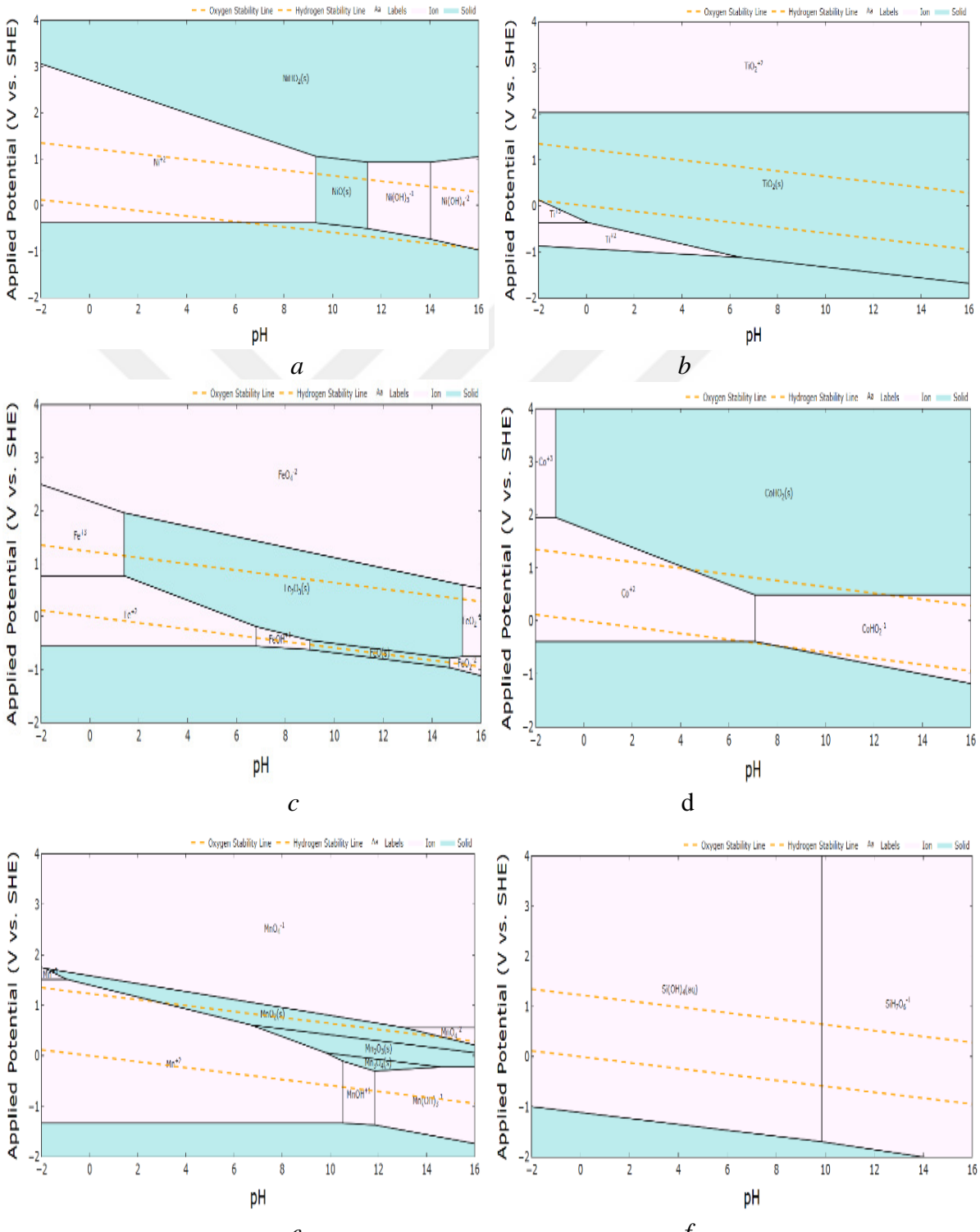
Şekil 4.24: Fe-Mn-Si sistemi a) likidus projeksiyonu, b) 900 °C, c) 30 °C faz diyagramları

Aşağıdaki şekilde Fe-Ni-Co sistemi a) likidus projeksiyonu (30-1500 °C), b) 900 °C üçlü faz diyagramı, c) 30 °C faz diyagramı görülmektedir.



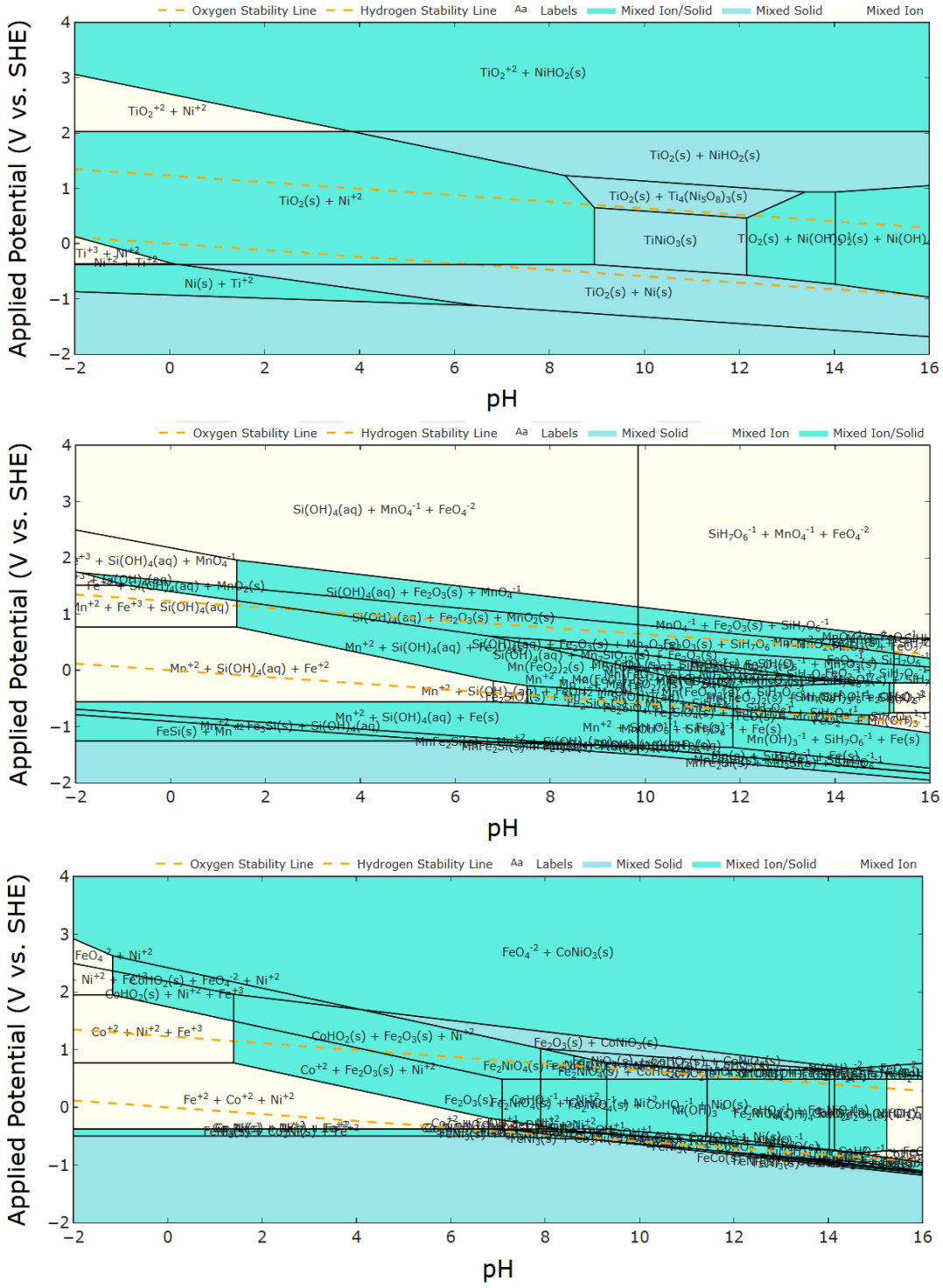
Şekil 4.25: Fe-Ni-Co sistemi a) likidus projeksiyonu, b) 900 °C, c) 30 °C faz diyagramları

Aşağıdaki şekilde, elementlerin "*Materials Projec*t" yazılımı ile elde edilmiş Pourbaix (pH-V) diyagramları görülmektedir. Sıfır (0) volt ve nötr (pH 6-7) sulu ortamda korozyon eğilimi olan metaller Fe ve Mn olup, Ni ve Co metallerinin korozyon eğilimleri çok azdır. Ti ve Si metallerinin korozyona uğraması oluşan oksit nedeniyle düşüktür.



Şekil 4.26: Elementlerin Pourbaix diyagramları a) Ni, b) Ti, c) Fe, d) Co, e) Mn, f) Si

Aşağıdaki şekilde "*Materials Projec*t" yazılımı ile elde edilmiş a a) Ni-Ti, b) Fe-Mn-Si, c) Fe-Ni-Co Pourbaix diyagramları (pH-V diyagramları) görülmektedir. Sıfır (0) volt ve nötr (pH 6-7) ortamda TiNi alaşımının sulu ortamda elektrokimyasal korozyona uğramayacağı söylenebilir. FeMnSi ve FeNiCo alaşımlarının az da olsa sıfır (0) volt ve nötr (pH 6-7) sulu ortamda elektrokimyasal korozyona uğrama olasılıkları bulunmaktadır.



Şekil 4.27: Alaşımların Pourbaix (V-pH) diyagramları a) Ni-Ti, b) Fe-Mn-Si, c) Fe-Ni-Co

Hesaplamalı Malzeme Bilimi (CASTEP)

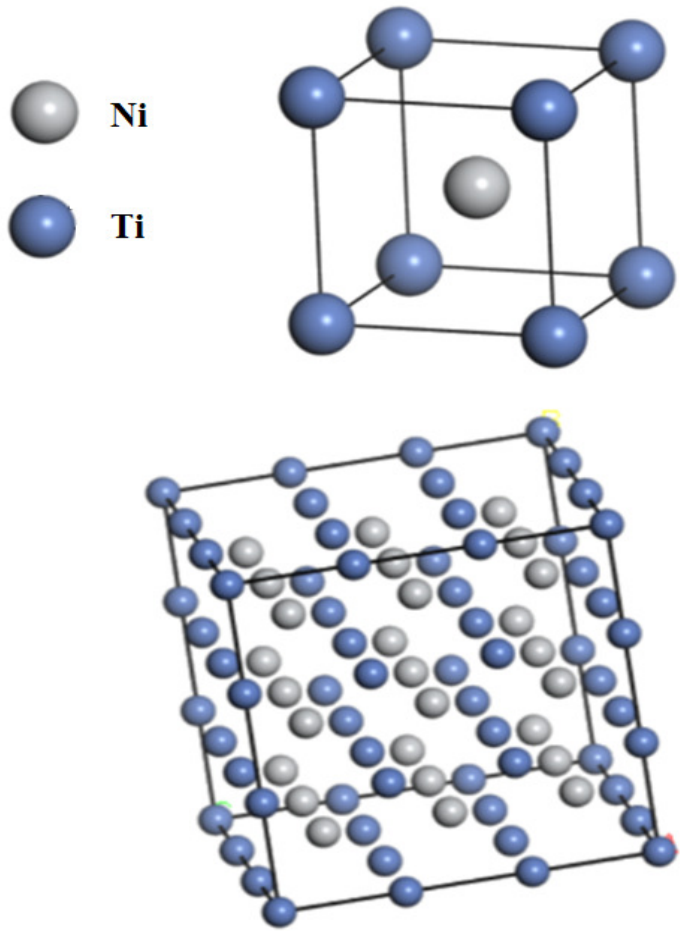
Bu metotta pseudo potansiyelleri kullanılmaktadır. Bu potansiyel sadece valans elektronlarında etkin olan bir potansiyeldir. CASTEP programında yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak; bir malzemenin fiziksel büyüklükleri hesaplanmaktadır. Enerjinin koordinata göre birinci türevi sisteme etki eden kuvveti verir. Kuvvetler sıfır olduğunda sistemin denge durumunu elde edilir. Enerjinin birinci türevinden sistem geometrisi elde edilir (geometrik optimizasyonu).

Alaşım elementlerinin yer (kafes pozisyou) tercihleri yoğunluk fonsiyonel teorisi (DFT) ve termodinamik teori ile incelenmiştir. Pseudo-potansiyellerin hesaplanması kübik yapılar için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) temelli "Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA)" kullanılarak yapılmıştır. Elektron-iyon etkileşimleri için ultrasoft pseudo-potansiyeller kullanılmıştır. Geometrik ve mekanik özellikler için optimize k noktaları ve kesilim kinetik enerjisi kullanılmıştır.

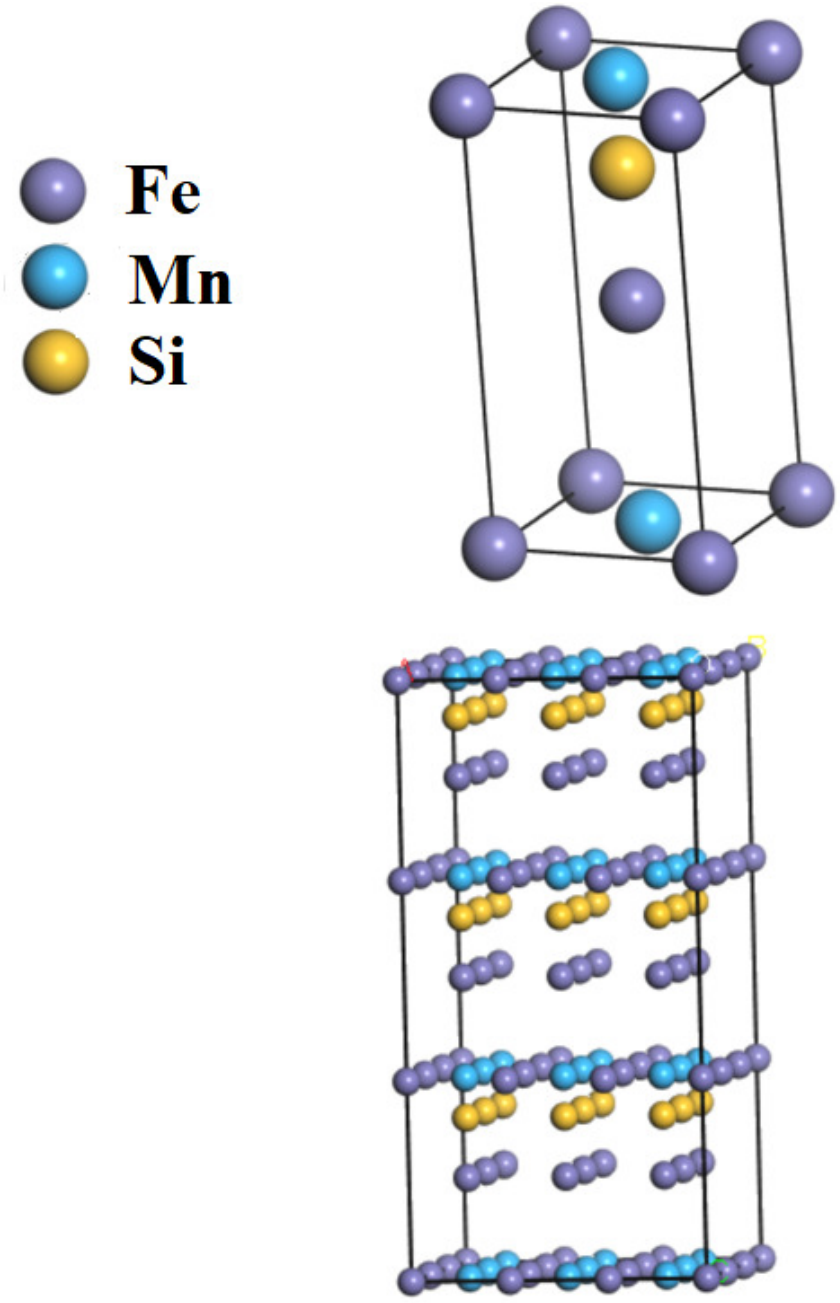
CASTEP yazılımı kullanılarak alaşımların çeşitli özellikleri teorik olarak hesaplanmıştır.

Aşağıdaki şekilde incelenen alaşımların birim kafesi ve hesaplamaların yapıldığı süperkafes yapısı görülmektedir. CASTEP yazılımı ile gerçekleştirilen ilk prensipler esaslı hesaplamalar için aşağıda görülen kafes yapıları oluşturulmuş ve ardından hesaplamalar süperkafes üzerinde gerçekleştirilmiştir.

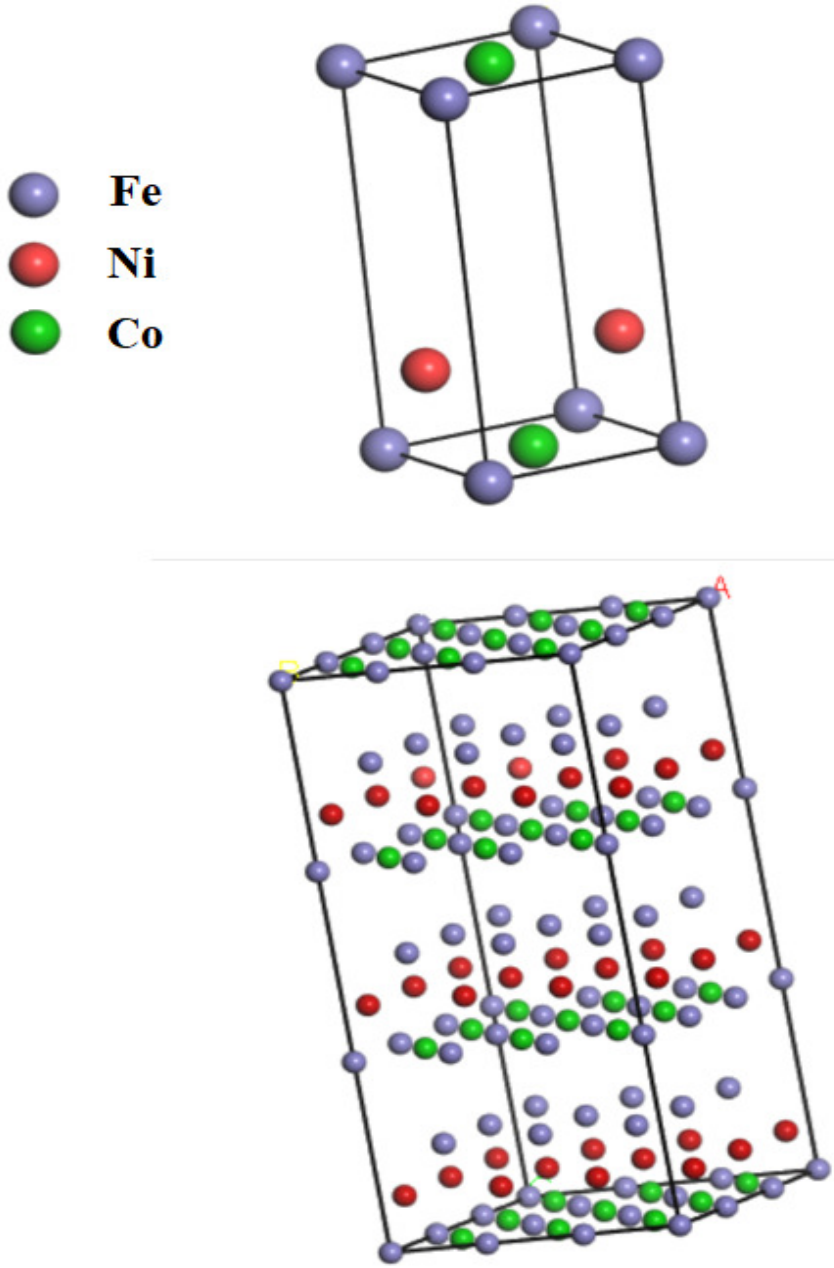
Yang ve diğ. [35] $Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$ alaşımlarını ilk prensipler esaslı yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile incelemişlerdir. % 0, 2.08, 6.25, 8.33, 10.42, 12.5 ve 18.75 oranlarında Nb ilavesi gerçekleştirilmiştir. 2x2x3 boyutlarında 48 atom içeren B2 östenit (hacim merkezli tetragonal), B19' monoklinik martenzit, B19 ortorombik martenzit fazı süperhücreleri oluşturulmuş ve hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Nb oranı ile beraber B2 östenit, B19' monoklinik martenzit, B19 ortorombik martenzit fazının oluşum enerjisinin arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.28. NiTi a) Birim kafes ve b) süperlatis



Şekil 4.29. FeMnSi a) Birim kafes ve b) süperlatis



Şekil 4.30. FeNiCo a) Birim kafes ve b) süperlatis

Kafes Özellikleri

Aşağıdaki tabloda alaşımların CASTEP kodu ile hesaplanmış kafes parametreleri ve birim kafes hacimleri değerleri görülmektedir. Görüldüğü gibi artan Ti ilavesi ile alaşımının kafes parametresi ve birim kafes hacmi bir miktar artış göstermiştir.

Gou ve diğ. [17] şekil bellekli Ti-Ni-Cu alaşımlarında Cu ilavesinin alaşımına etkisini ve alaşımın kristal yapısını CASTEP programı ile incelemişlerdir. Düşük Cu ilavelerinde B2-B19[1] dönüşümünün, orta Cu ilavelerinde B2-B19-B19[1] dönüşümünün, yüksek Cu ilavelerinde B2-B19 dönüşümünün meydana geldiğini ifade etmişlerdir. Cu ilavesinin martensit latis parametrelerine (a, b ve c) ve monolitik kafes açısına etkisini incelemişlerdir. Yüksek Cu ilavelerinde monolitik yerine ortorombik martenzit meydana gelmiştir.

Tablo 4.4: Ni-Ti esaslı alaşımlar.

Alaşım	a (A)	b (A)	c (A)	α (°)	β (°)	γ (°)	Hacim (A)
TiNi	3,014189	3,014189	3,014189	90	90	90	27,38492
TiNiCo	6,020004	6,020004	6,020004	90	90	90	218,1676
TiNiNb	6,090367	6,090367	6,090367	90	90	90	225,9074
TiNiSn	6,136519	6,136519	6,136519	90	90	90	231,0821
TiNiCu	6,044628	6,044628	6,044628	90	90	90	220,8558
TiNiCr	6,028047	6,028047	6,028047	90	90	90	219,0433
TiNiAl	6,076635	6,076635	6,076635	90	90	90	224,3827
TiNiSi	6,050338	6,050338	6,050338	90	90	90	221,4822

Tablo 4.5: Fe-Mn-Si esaslı alaşımlar.

Alaşım	a (A)	b (A)	c (A)	α (°)	β (°)	γ (°)	Hacim (A)
Fe15Mn5Si	3,44687	3,44687	3,44687	90	90	90	40,95196
Fe15Mn5Si3Co	3,447613	3,447613	3,447613	90	90	90	40,97845
Fe15Mn5Si5Co	3,447399	3,447399	3,447399	90	90	90	40,97082
Fe15Mn5Si10Co	3,44837	3,44837	3,44837	90	90	90	41,00545
Fe15Mn5Si3Cu	3,42995	3,42995	3,42995	90	90	90	40,35184
Fe15Mn5Si5Cu	3,423628	3,423628	3,423628	90	90	90	40,12913
Fe15Mn5Si7Cu	3,42104	3,42104	3,42104	90	90	90	40,03819
Fe15Mn5Si3Al	3,430212	3,430212	3,430212	90	90	90	40,36109
Fe15Mn5Si5Al	3,413066	3,413066	3,413066	90	90	90	39,75887
Fe15Mn5Si5Al1C	3,371487	3,371487	3,371487	90	90	90	38,32344
Fe15Mn5Si7Al	3,389413	3,389413	3,389413	90	90	90	38,93798
Fe15Mn5Si3Ti	3,434715	3,434715	3,434715	90	90	90	40,52025
Fe15Mn5Si5Ti	3,427189	3,427189	3,427189	90	90	90	40,25447
Fe15Mn5Si5Ti1C	3,395813	3,395813	3,395813	90	90	90	39,15897
Fe15Mn5Si7Ti	3,419628	3,419628	3,419628	90	90	90	39,98864
Fe15Mn5Si1C	3,416897	3,416897	3,416897	90	90	90	39,8929

Tablo 4.6: Fe-Ni-Co esaslı alaşımlar.

Alaşım	a (A)	b (A)	c (A)	α (°)	β (°)	γ (°)	Hacim (A)
Fe10Ni5Co	3,454297	3,454297	3,454297	90	90	90	41,21725
Fe10Ni5Co3Sn	3,48225	3,48225	3,48225	90	90	90	42,22599
Fe10Ni5Co5Sn	3,498144	3,498144	3,498144	90	90	90	42,80683
Fe10Ni5Co5Sn1C	3,480407	3,480407	3,480407	90	90	90	42,15898
Fe10Ni5Co8Sn	3,530177	3,530177	3,530177	90	90	90	43,99359
Fe10Ni5Co3Cu	3,461139	3,461139	3,461139	90	90	90	41,46266
Fe10Ni5Co5Cu	3,46692	3,46692	3,46692	90	90	90	41,67076
Fe10Ni5Co5Cu1C	3,443564	3,443564	3,443564	90	90	90	40,83424
Fe10Ni5Co8Cu	3,476874	3,476874	3,476874	90	90	90	42,03072
Fe10Ni5Co3Cr	3,461218	3,461218	3,461218	90	90	90	41,4655
Fe10Ni5Co5Cr	3,46641	3,46641	3,46641	90	90	90	41,65238
Fe10Ni5Co5Cr1C	3,440571	3,440571	3,440571	90	90	90	40,72786
Fe10Ni5Co8Cr	3,47561	3,47561	3,47561	90	90	90	41,9849
Fe10Ni5Co3Al	3,444458	3,444458	3,444458	90	90	90	40,86605
Fe10Ni5Co5Al	3,438087	3,438087	3,438087	90	90	90	40,63971
Fe10Ni5Co8Al	3,42615	3,42615	3,42615	90	90	90	40,21787
Fe10Ni5Co3Ti	3,460115	3,460115	3,460115	90	90	90	41,42587
Fe10Ni5Co8Ti	3,465197	3,465197	3,465197	90	90	90	41,60867
Fe10Ni5Co1C	3,430549	3,430549	3,430549	90	90	90	40,37299

Elastik Özellikler

Üretilen süperalaşımların mekanik kararlılıkları Born-Huan kübik yapı mekanik kararlılık şartları dikkate alınarak incelenmiştir. Üretilen süperalaşımların elastik sabitleri hesaplanmış ve aşağıdaki bağıntılar ile mekanik karalılık hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

$$C^{I} = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} \quad (4.1)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (4.2)$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (4.3)$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (4.4)$$

$$C_{44} > 0 \quad (4.5)$$

Kübik kristal kafes yapılarda C_{11}, C_{12} ve C_{44} bağımsız elastik değişkenlerdir

Aşağıdaki tabloda üretilen alaşımların CASTEP kodu ile hesaplanmış elastiklik sabitleri değerleri (C_{11}, C_{12}, C_{44}) ve anizotropi parametresi (A) görülmektedir.

Genel olarak elastiklik sabitleri değerleri (C_{11}, C_{12}, C_{44}) mekanik kararlılık kriterlerini (Eşitlik 4.3, 44, ve 4.5) sağlamakta olup alaşımların kararlı oldukları söylenebilir.

C^I değerinin negatif olması alaşımın kararsız olduğu, pozitif olması kararlı olduğu anlamına gelmekte olup, tüm C^I değerleri pozitif olduğundan mekanik kararlılık şartı sağlanmaktadır.

Anizotropi katsayısı (A), alaşımın anizotropisi hakkında bilgi vermekte olup 1.0 değeri izotropik davranışı 1.0 değerinden farklı olması anizotropiyi göstermektedir. Genel olarak alaşımların anizotropi değerleri birbirine yakın olup 2.0 değeri yakınındadır.

Li ve diğ. [39] FeMnSi alaşımlarının özelliklerini ilk prensipleri yöntemi ile VASP yazılımı kullanılarak incelemişlerdir. En kararlı fazı ve elastiklik özelliklerini belirlemişlerdir. FeMnSi için C_{11} 264 GPa, C_{12} 130 GPa, C_{44} 90 GPa, B 187 GPa, G 93 GPa, ρ 0.307 değerleri elde edilmiştir.

Tablo 4.7. Alaşımların elastik sabitleri

Alaşım	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	C^{I} (GPa)
Ti-Ni	209	142	46	33
Ti-Ni-2Co	174	164	47	5
Ti-Ni-4Co	174	164	47	5
Ti-Ni-6Co	174	164	47	5
Ti-Ni-8Co	174	164	47	5
Ti-Ni-10Co	174	164	47	5
Ti-Ni-2Nb	200	130	50	35
Ti-Ni-4Nb	200	130	50	35
Ti-Ni-6Nb	200	130	50	35
Ti-Ni-2Cu	176	149	50	13
Ti-Ni-4Cu	176	149	50	13
Ti-Ni-6Cu	176	149	50	13
Ti-Ni-2Sn	147	145	44	1
Ti-Ni-4Sn	147	145	44	1
Ti-Ni-6Sn	147	145	44	1
Ti-Ni-2Si	161	157	44	2
Ti-Ni-4Si	161	157	44	2
Ti-Ni-6Si	161	157	44	2
Ti-Ni-2Cr	198	144	53	27
Ti-Ni-4Cr	198	144	53	27
Ti-Ni-6Cr	198	144	53	27
Ti-Ni-2Al	163	144	47	9
Ti-Ni-4Al	163	144	47	9
Ti-Ni-6Al	163	144	47	9

Tablo 4.8: Fe-Mn-Si esaslı alaşımlar.

Alaşım	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	C^{I} (GPa)
Fe-15Mn-5Si	347	206	176	70
Fe-15Mn-5Si-3Co	343	207	176	68
Fe-15Mn-5Si-5Co	342	206	177	68
Fe-15Mn-5Si-7Co	342	207	185	67
Fe-15Mn-5Si-10Co	338	206	179	66
Fe-15Mn-5Si-3Cu	404	232	230	86
Fe-15Mn-5Si-5Cu	404	232	230	86
Fe-15Mn-5Si-7Cu	417	246	238	85
Fe-15Mn-5Si-3Al	270	182	123	44
Fe-15Mn-5Si-5Al	216	159	85	28
Fe-15Mn-5Si-7Al	183	142	61	20
Fe-15Mn-5Si-3Ti	322	203	167	59
Fe-15Mn-5Si-5Ti	311	195	166	78
Fe-15Mn-5Si-7Ti	325	179	178	73
Fe-15Mn-5Si-1C	293	189	152	52
Fe-15Mn-5Si-5Al-1C	188	146	66	21
Fe-15Mn-5Si-5Ti-1C	265	182	145	41

.

Tablo 4.9: Fe-Ni-Co esaslı alaşımlar.

Alaşım	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	C^{I} (GPa)
Fe-Ni-Co	595	331	243	132
Fe-10Ni-5Co-3Al	465	267	229	99
Fe-10Ni-5Co-5Al	394	225	221	84
Fe-10Ni-5Co-8Al	309	205	175	52
Fe-10Ni-5Co-3Ti	548	297	225	125
Fe-10Ni-5Co-5Ti	543	290	220	126
Fe-10Ni-5Co-8Ti	496	263	200	111
Fe-10Ni-5Co-3Sn	X	X	X	X
Fe-10Ni-5Co-5Sn	X	X	X	X
Fe-10Ni-5Co-8Sn	X	X	X	X
Fe-10Ni-5Co-3Cu	625	337	245	144
Fe-10Ni-5Co-5Cu	630	345	237	142
Fe-10Ni-5Co-8Cu	619	345	236	137
Fe-10Ni-5Co-3Cr	572	306	228	133
Fe-10Ni-5Co-5Cr	547	291	216	128
Fe-10Ni-5Co-8Cr	498	265	205	116
Fe-10Ni-5Co-1C	501	283	238	108
Fe-10Ni-5Co-5Sn-1C	X	X	X	X
Fe-10Ni-5Co-5Cu-1C	524	309	239	107
Fe-10Ni-5Co-5Cr-1C	468	268	212	100

Mekanik Özellikler

Tez kapsamında üretilen alaşımların Bulk modülü (B), Kayma modulu (G), Young's modülü (E), Poisson oranı (ρ), sertlik (H) değerleri aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır ve değerlendrilmiştir.

$$\mathrm{E} = \frac{1}{5}\left(3C_{44} + C_{11} - C_{12}\right) \tag{4.6}$$

$$\mathrm{B} = \frac{1}{3}\left(C_{11} + 2C_{12}\right) \tag{4.7}$$

$$\mathrm{G} = \frac{\mathrm{C}_{11} - \mathrm{C}_{12} + 3\mathrm{C}_{44}}{5} \tag{4.8}$$

$$\rho = \frac{3\mathrm{B} - 2\mathrm{G}}{2(3B + G)} \tag{4.9}$$

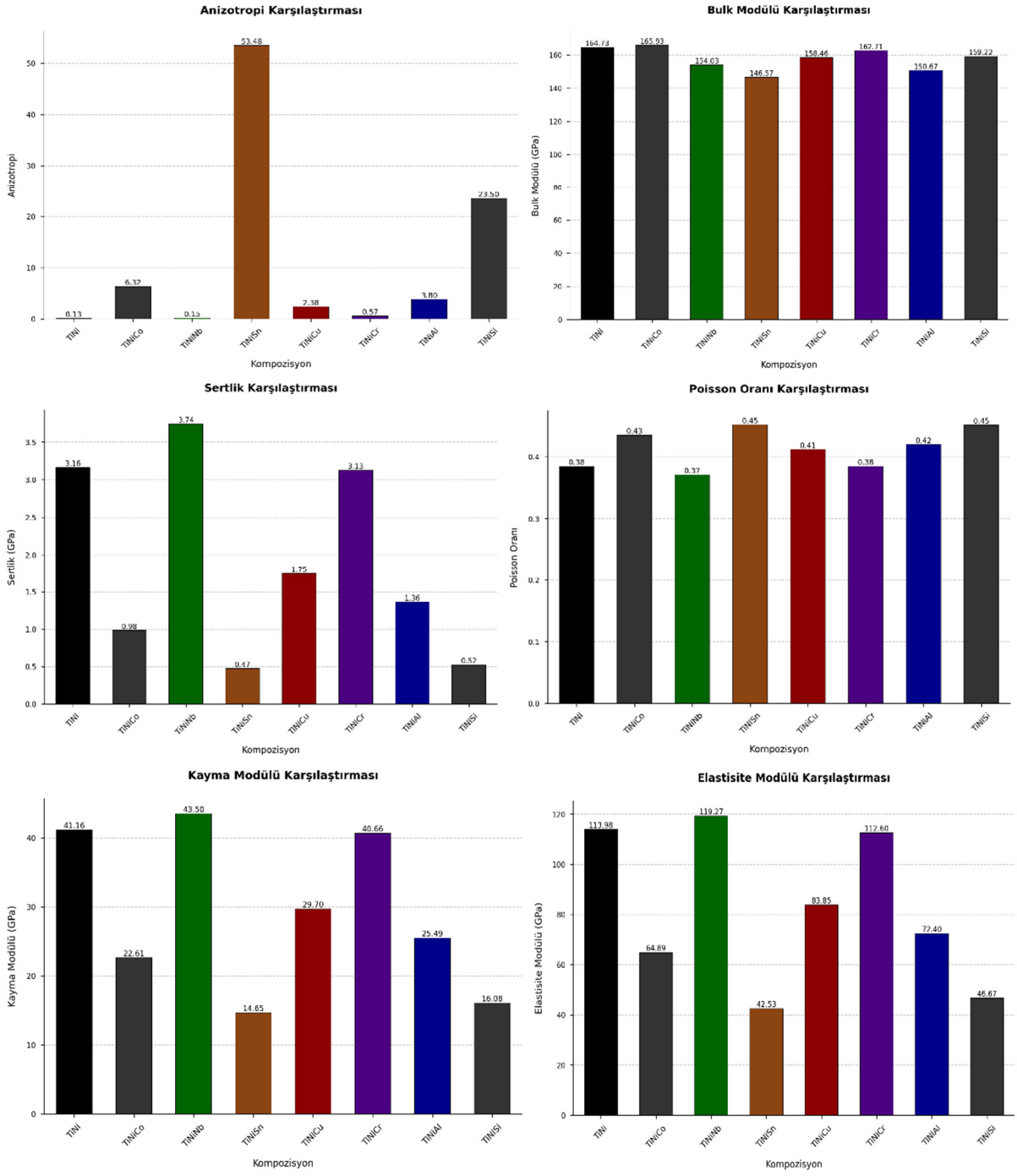
$$\left(H_V\right)_{Tian} = 0.92\left(\frac{\mathrm{G}}{\mathrm{B}}\right)^2 G^{0.708} \tag{4.10}$$

Aşağıda alaşımların CASTEP kodu ile hesaplanmış Bulk modülü (B), Kayma modülü (G), Young modülü (E), Poisson oranı (ρ), G/B oranı (Pugh oranı), sertlik değeri (H) ve kırılma tokluğu (K) değerleri görülmektedir.

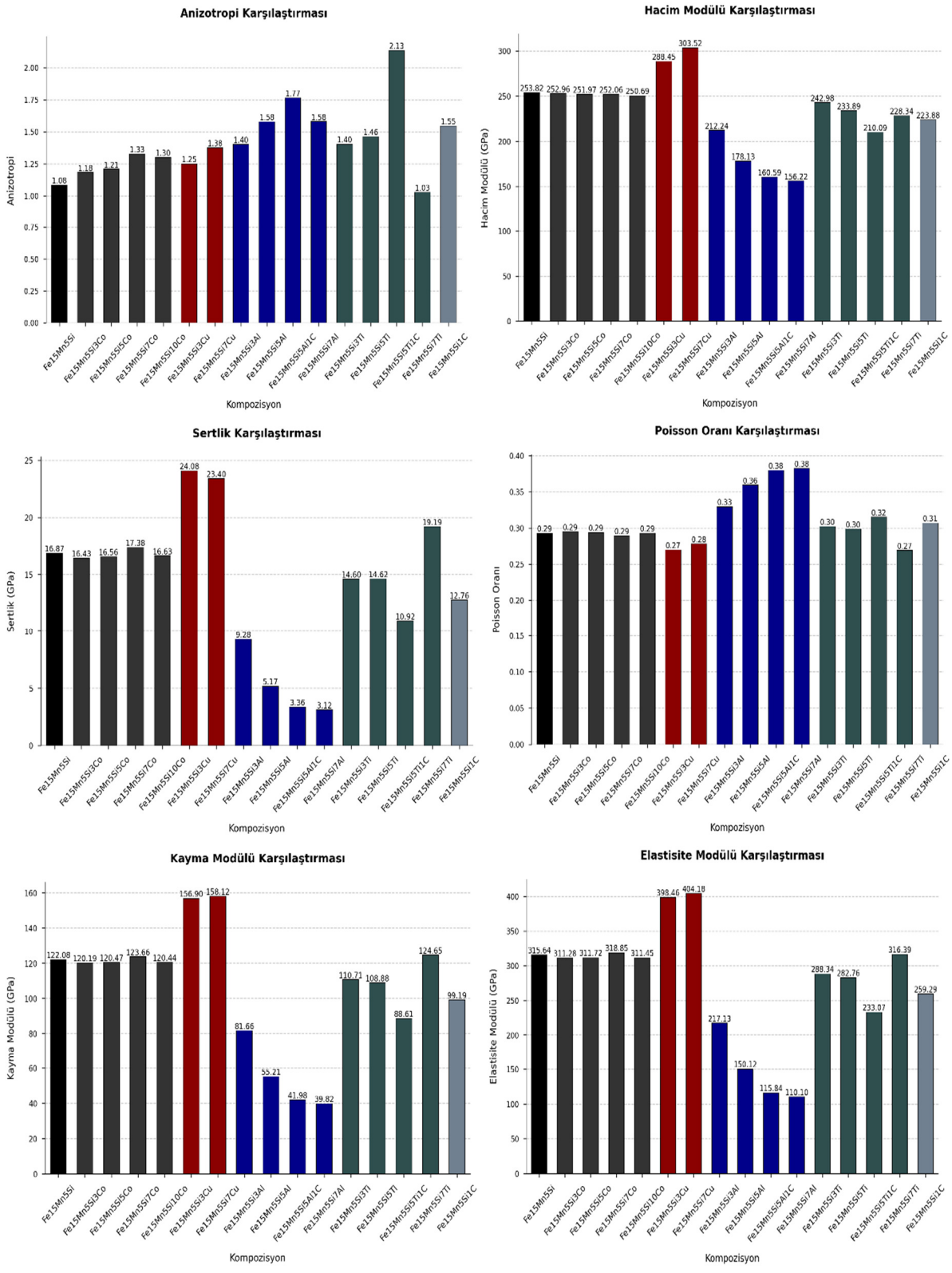
Ti ilavesi ile Bulk modülü (B), Kayma modülü (G), Young modülü (E) değerlerinde bir miktar düşüş meydana gelmiştir.

Genel olarak Poisson oranı bağ yapısı, plastik deformasyon kapasitesi ve süneklik hakkında bilgi vermekte olup 0.3 ve üzerinde sünek davranış görülmektedir. Gevrek ve kovalent malzemelerde Poisson oranı yaklaşık 0.1 değerindedir.

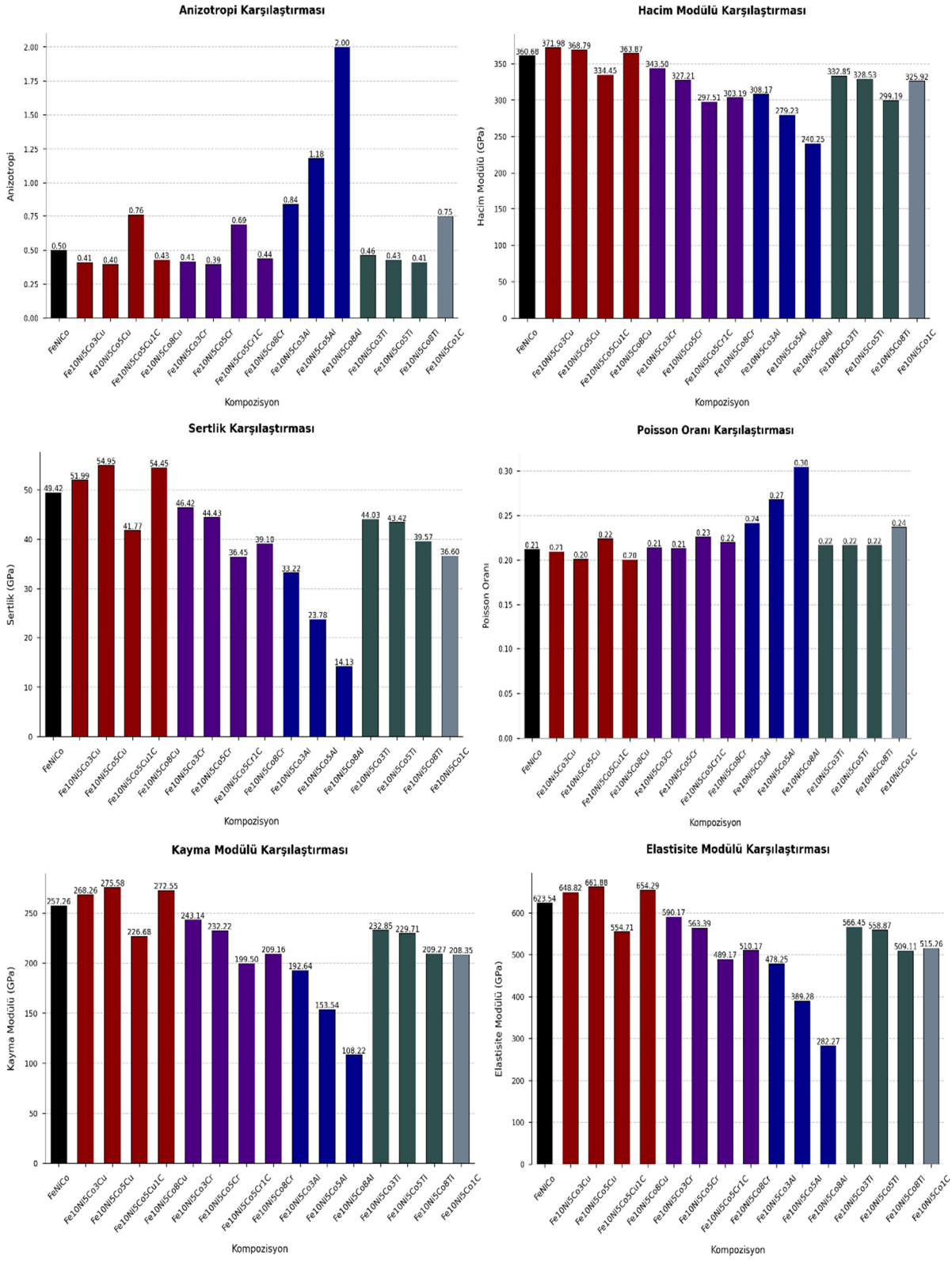
Pugh değeri sünek-gevrek davranış için bir kriter olup 0.57 değerinden düşük olması sünek karakteri işaret etmektedir.



Şekil 4.31. TiNi alaşımlarının mekanik özellikleri



Şekil 4.32. FeMnSi alaşımlarının mekanik özellikleri



Şekil 4.33. FeNiCo alaşımlarının mekanik özellikleri

Debye Sıcaklığı

Üretilen alaşımların incelenmesi kapsamında alaşımların Debye sıcaklıkları belirlenmiştir. Alaşımların Debye sıcaklıkları alaşımların östenit-martenzit faz dönüşüm sıcaklığınn ile ilişkilendirilebilir. Alaşımların Debye sıcaklığı aşağıdaki bağıntılar ile hesaplanmıştır.

$$\Theta_D = \frac{\mathrm{h}}{\mathrm{k_B}}\left[\frac{3n}{4\pi}\left(\frac{N_A\rho}{M}\right)\right]^{1/3} V_m \qquad (4.11)$$

$$V_l = \sqrt{\frac{3\mathrm{B}+4\mathrm{G}}{3\rho}} \qquad (4.12)$$

$$V_t = \sqrt{\frac{\mathrm{G}}{\rho}} \qquad (4.13)$$

$$V_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{V_t^3}+\frac{1}{V_l^3}\right)\right]^{-1/3} \qquad (4.14)$$

ħ: Planck sabiti,

k_B: Boltzman sabiti,

n: atom sayısı

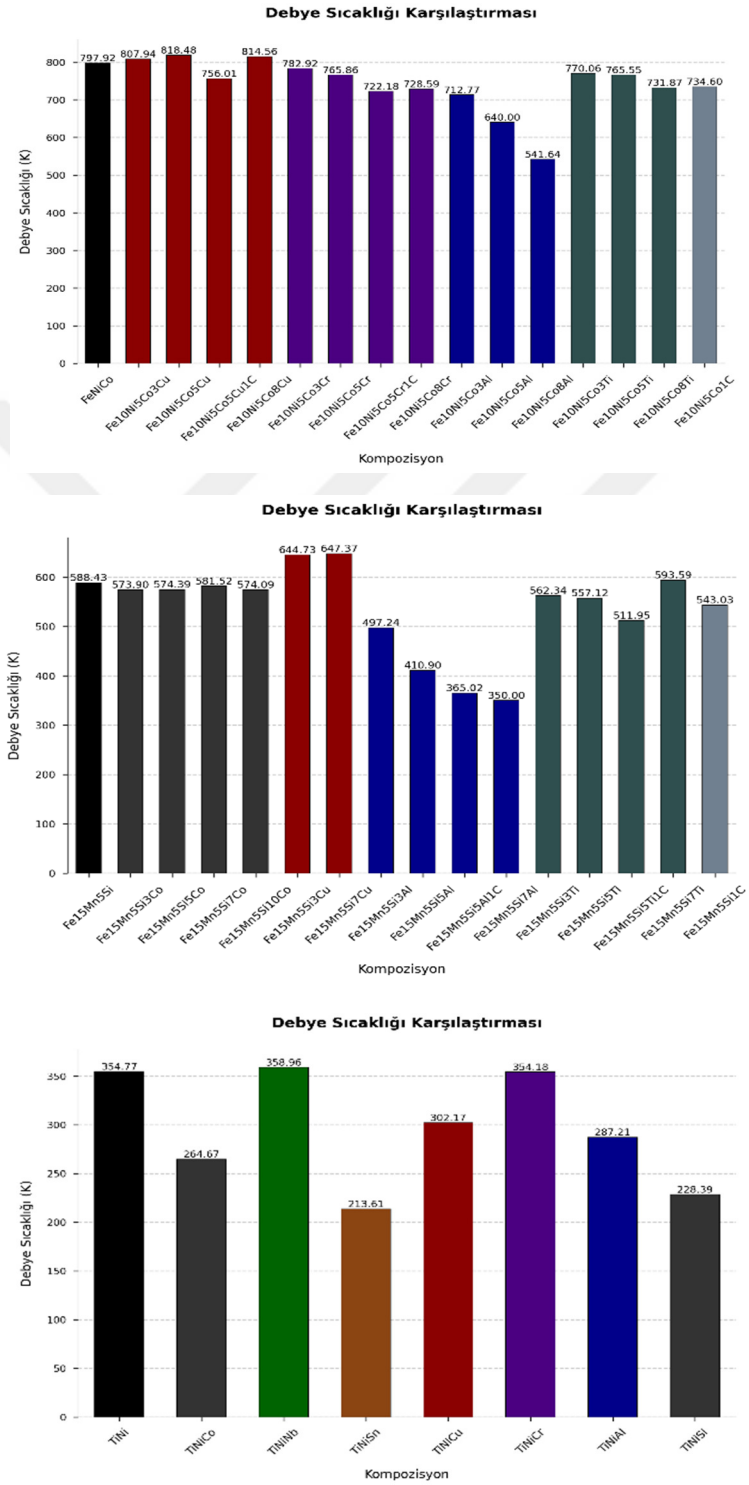
N_A Avogadro sayısı,

ρ yoğunluk,

M: kütle is the mass per formula unit and

Vm: dalga hızı

Aşağıdaki şekilde alaşımların Debye sıcaklıkları görülmektedir. Genel olarak alaşım elementi ilavesi ile Debye sıcaklığını azaldığı söylenebilir.



Şekil 4.34. Alaşımların Debye sıcaklıkları

Aşağıdaki tabloda şekil bellekli alaşımların Fermi enerji seviyesinde (E_f) enerji değerleri görülmektedir. Genel olarak Fermi enerji seviyesinde (E_f) enerji seviyesinin düşük değerde olan alaşımın nispeten daha kararlı olduğu söylenebilir.

TiNi esaslı alaşımlarda genel olarak alaşım elementleri kararlılığı azaltmakta olup kararlılığı en düşük olan alaşımlar Co ve Cu katkılı alaşımlar olup kararlılığı en yüksek alaşım Nb katkılı alaşımdır.

FeMnSi esaslı alaşımlarda kararlılığı en düşük olan alaşımlar Al ve Ti-C katkılı alaşımlar olup kararlılığı en yüksek alaşım Cu katkılı alaşımdır.

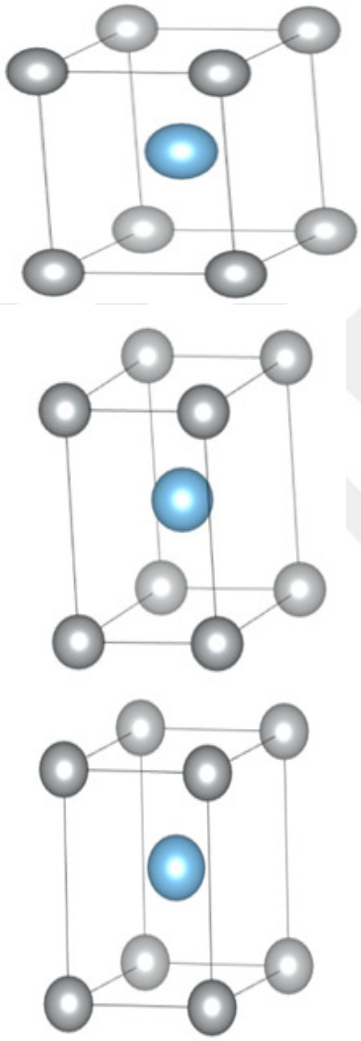
FeNiCo esaslı alaşımlarda kararlılığı en düşük olan alaşımlar Ti ve Cu katkılı alaşımlar olup kararlılığı en yüksek alaşım Sn katkılı alaşımdır.

Tablo 4.10: Alaşımların E_f seviyesinde enerji değerleri

Alaşım	E (eV)	Alaşım	E (eV)	Alaşım	E (eV)
Ti-Ni	10	**Fe-Mn-Si**	8.1	**Fe-Ni-Co**	6.6
Ti-Ni-Co	29	**Fe-Mn-Si-Co**	8.1	**Fe-Ni-Co-Al**	6.0
Ti-Ni-Nb	24	**Fe-Mn-Si-Cu**	7.5	**Fe-Ni-Co-Ti**	7.0
Ti-Ni-Cu	28	**Fe-Mn-Si-Al**	9.2	**Fe-Ni-Co-Sn**	5.0
Ti-Ni-Sn	25	**Fe-Mn-Si-Ti**	8.6	**Fe-Ni-Co-Cu**	7.0
Ti-Ni-Si	25	**Fe-Mn-Si-Ti-C**	9.3	**Fe-Ni-Co-Cr**	6.0
Ti-Ni-Cr	25				
Ti-Ni-Al	27				

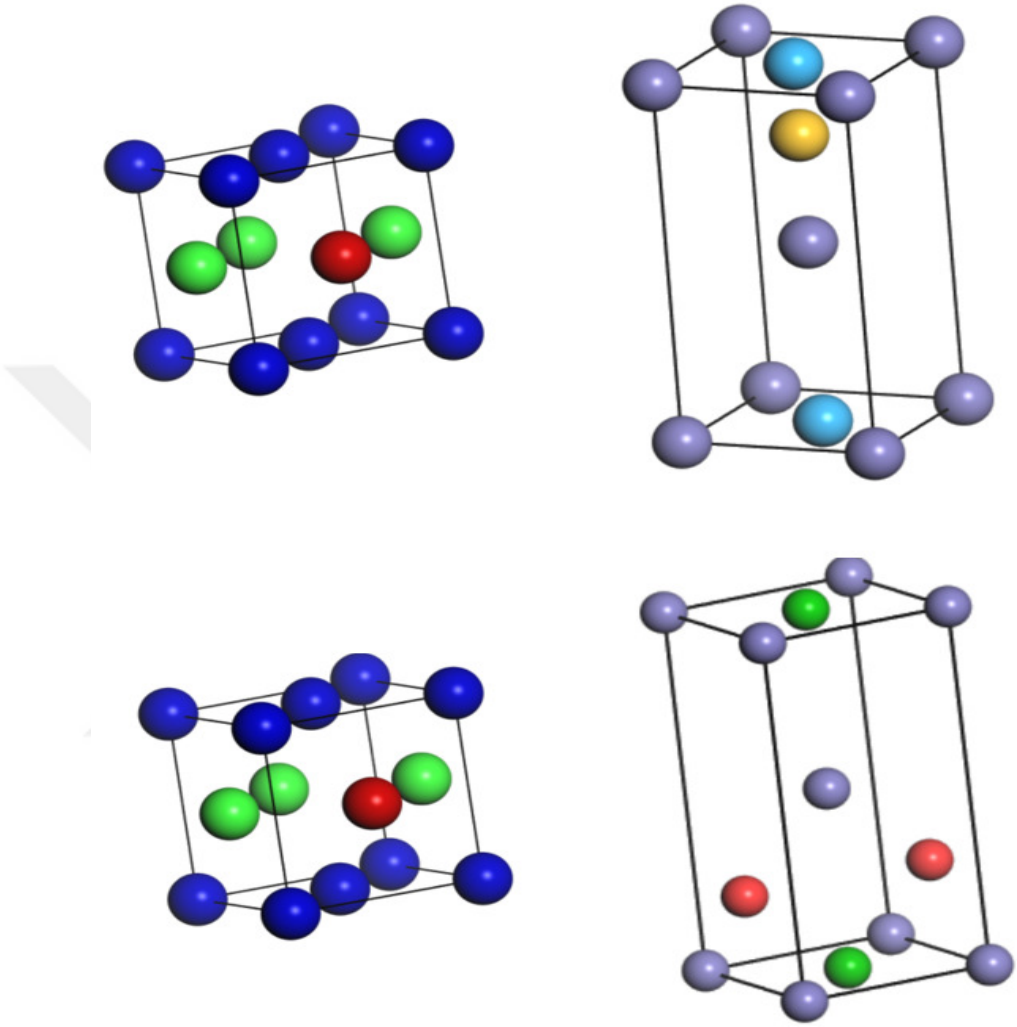
Faz Kararlılığı ve Faz Dönüşüm Sıcaklığı

Alaşımların fazlarının kararlılığının ve östenit-martenzit faz dönüşüm sıcaklığının incelenmesi kapsamında ffazların oluşum enerjileri hesaplanmıştır. Öncelikle alaşımlarda olası fazların birim hücreleri ve süperlatisleri oluşturulmuştur. Aşağıdaki şekilde TiNi sisteminde B2 (östenit), B19 (ortogonal martenzit) ve B19' (monoklinik martenzit) faz yapıları görülmektedir.



Şekil 4.35: TiNi sisteminde B2, B19 ve B19' yapıları

Aşağıdaki şekilde Fe-Mn-Si ve Fe-Ni-Co sistemlerinde yüksek sıcaklık yüzey merkezli kübik (ymk) östenit fazı ve düşük sıcaklık hacim merkezli tetragonal (hmt) martenzit fazı birim kafesleri görülmektedir.



Şekil 4.36: Alaşımların ymk ve hmt yapıları a) FeMnSi, b) FeNiCo

48 atom içeren Ti-Ni-X, Fe-Mn-Si-X ve Fe-Ni-Co-X alaşımları süper-latis için oluşum enerjisi aşağıdaki bağıntılar ile hesaplanmıştır.

$$E_{olusum} = \frac{E_{toplam} - [xE_{Ti} + yE_{Ni} + zE_X]}{48} \quad (4.15)$$

$$E_{olusum} = \frac{E_{toplam} - [xE_{Fe} + yE_{Mn} + zE_{Si} + kE_X]}{48} \quad (4.16)$$

$$E_{olusum} = \frac{E_{toplam} - [xE_{Fe} + yE_{Ni} + zE_{Co} + kE_X]}{48} \quad (4.17)$$

48 atom içeren Ti-Ni-X, Fe-Mn-Si-X ve Fe-Ni-Co-X alaşımları süper-hücre için faz kararlılık oluşum enerjileri aşağıdaki bağıntılar ile hesaplanmıştır.

$$\Delta E_{B19} = E_{B2} - E_{B19} \quad (4.18)$$

$$\Delta E_{B19'} = E_{B2} - E_{B19'} \quad (4.19)$$

$$\Delta E_{HMT'} = E_{YMK} - E_{HMT'} \quad (4.20)$$

$$\Delta E \propto T_{donusum} \quad (4.21)$$

Yang ve diğ. [33] TiNiPt şekil bellekli alaşımlarını ilk prensipler temelli yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile teorik olarak incelemişlerdir. Pt arttıkça latis parametresinin arttığını tespit etmişlerdir. %12 Pt ilavesinde B19' fazını oluştuğunu %15 Pt değerinde B19 fazının daha kararlı olduğunu tespit etmişlerdir. Faz dönüşüm sıcaklığının östenit ile martenzit arasındaki oluşum enerjisi farkına (ΔE) bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. ΔE değerinin artması ile dönüşüm sıcaklığının arttığını tespit etmişlerdir. B2, B19', B19 birim hücre ve 2x2x3 süperhücre oluşturulmuş ve analiz edilmiştir. En yüksek oluşum enerjisine B2 fazının sahip olduğu, B19' fazının en düşük oluşum enerjisine sahip olduğu bulunmuştur. NiTi ve NiTiPt alaşımlarının DOS grafiklerinde, fermi enerji seviyesi üzerinde Ti atomlarının de seviyeleri, fermi enerji seviyesinin altında ise Ni atomlarının d seviyelerinin etkin olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.11: Ti-Ni alaşımların dönüşüm sıcaklığı-oluşum enerjisi ilişkisi

Alaşım	ΔE_{B19} (meV/atom)	$\Delta E_{B19'}$ (meV/atom)	$T_{dönüsüm}$ (°C)
Ti-Ni	49	30	38
Ti-Ni-2Co	46	28	36
Ti-Ni-4Co	45	28	35
Ti-Ni-6Co	42	26	33
Ti-Ni-8Co	39	24	30
Ti-Ni-10Co	39	24	30
Ti-Ni-2Nb	52	32	40
Ti-Ni-4Nb	46	28	36
Ti-Ni-6Nb	41	25	32
Ti-Ni-2Cu	49	30	38
Ti-Ni-4Cu	44	27	34
Ti-Ni-6Cu	35	21	27
Ti-Ni-2Sn	48	29	37
Ti-Ni-4Sn	46	28	36
Ti-Ni-6Sn	46	28	36
Ti-Ni-2Si	49	30	38
Ti-Ni-4Si	45	28	35
Ti-Ni-6Si	42	26	33
Ti-Ni-2Cr	48	29	37
Ti-Ni-4Cr	42	26	33
Ti-Ni-6Cr	37	23	29
Ti-Ni-2Al	66	40	51
Ti-Ni-4Al	52	32	40
Ti-Ni-6Al	52	32	40

Tablo 4.12: Fe-Mn-Si esaslı alaşımlar.

Alaşım	ΔE (meV/atom)	ΔE (meV/atom)	$T_{dönüsüm}$ (°C)
Fe-15Mn-5Si	54	36	182
Fe-15Mn-5Si-3Co	53	35	177
Fe-15Mn-5Si-5Co	50	33	167
Fe-15Mn-5Si-7Co	52	34	174
Fe-15Mn-5Si-10Co	51	34	170
Fe-15Mn-5Si-3Cu	52	35	176
Fe-15Mn-5Si-5Cu	53	35	178
Fe-15Mn-5Si-7Cu	50	33	169
Fe-15Mn-5Si-3Al	53	35	178
Fe-15Mn-5Si-5Al	56	37	187
Fe-15Mn-5Si-7Al	54	36	182
Fe-15Mn-5Si-3Ti	53	35	169
Fe-15Mn-5Si-5Ti	50	33	183
Fe-15Mn-5Si-7Ti	55	37	185
Fe-15Mn-5Si-1C	52	35	176
Fe-15Mn-5Si-5Al-1C	57	38	192
Fe-15Mn-5Si-5Ti-1C	55	37	186

. **Tablo 4.13**: Fe-Ni-Co esaslı alaşımlar.

Alaşım	ΔE (meV/atom)	ΔE (meV/atom)	$T_{dönüsüm}$ (°C)
Fe-Ni-Co	92	55	185
Fe-10Ni-5Co-3Al	91	54	183
Fe-10Ni-5Co-5Al	88	53	177
Fe-10Ni-5Co-8Al	83	49	166
Fe-10Ni-5Co-3Ti	93	55	186
Fe-10Ni-5Co-5Ti	90	54	180
Fe-10Ni-5Co-8Ti	87	52	175
Fe-10Ni-5Co-3Sn	94	56	188
Fe-10Ni-5Co-5Sn	94	56	188
Fe-10Ni-5Co-8Sn	89	53	179
Fe-10Ni-5Co-3Cu	96	57	192
Fe-10Ni-5Co-5Cu	95	57	190
Fe-10Ni-5Co-8Cu	83	49	166
Fe-10Ni-5Co-3Cr	99	59	199
Fe-10Ni-5Co-5Cr	93	55	186
Fe-10Ni-5Co-8Cr	79	47	159
Fe-10Ni-5Co-1C	94	56	188
Fe-10Ni-5Co-5Sn-1C	95	57	191
Fe-10Ni-5Co-5Cu-1C	95	57	190
Fe-10Ni-5Co-5Cr-1C	88	53	177

5 TARTIŞMA

Bu tezi kapsamında, toz metalurjisi ile üretilmiş şekil bellekli alaşımların deneysel sonuçları ve aynı alaşımların hesaplamalı malzeme mühendisliği (ilk prensipler temelli yoğunluk fonksiyonel teorisi yaklaşımı) ile belirlenmiş teorik sonuçlarının karşılaştırılması amaçlanmıştır. Öncelikle şekil bellekli malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil bellekli Ni-Ti esaslı, Fe-Mn-Si esaslı ve Fe-Ni-Co esaslı alaşımlar toz metalurjisi yöntemi ile üretilmişti ve karakterize edilmiştirr. Her bir şekil bellekli alaşım grubuna çeşitli alaşım elementleri ilave edilerek özgün şekil bellekli alaşımlar üretilmiş ve alaşım elementlerinin etkileri incelenmiştir. Üretilmiş olan alaşımlar için ilk prensipler temelli yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yaklaşımı kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiş ve şekil bellekli alaşımların teorik fiziksel, mekanik, elektronik özellikleri tespit edilmiştir

Mikroyapı

Tez kapsamında alaşımlar mekanik alaşımlama-toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiştir. Hammadde olarak kullanılan metal tozları karmaşık şekilli olup, homojen boyut dağılımına sahip oldukları söylenebilir. Sinterlenmiş Ti-Ni, Fe-Mn-Si, Fe-Ni-Co alaşıımı numunelerin mikroyapısında gözenek bulunmadığı da görülmektedir. SEM fotoğraflarına bakıldığı zaman yeterli bir sinterlenme meydana geldiği söylenebilir.

Sinterlenmiş Ti-Ni alaşımının mikroyapısı alfa (α) matris ve tane sınırlarında bir miktar intermetalik bileşikten oluşmaktadır. Ayrıca bir miktar kalıntı östenit bulunmaktadır. Sinterlenmiş Fe-Mn-Si alaşımının mikroyapısı ε (hegzagonal sıkı paket) martenzit matris ve bir miktar kalıntı γ (yüzey merkezli kübik) östenit fazdan oluşmaktadır. Ayrıca bir miktar delta ferrit (δ) bulunmaktadır. Ayrıca düşük Mn oranından dolayı bir miktar α^{I}-martenzit fazı görülebilmektedir. Genel olarak %20 ve daha fazla Mn ilavesi α-martenzit fazını kararlı hale getirmektedir. Mn ayrıca γ (yüzey merkezli kübik) östenitvfazını kararlı hale getirmektedir.

Fiziksel ve Mekanik Özellikler

Ti-Ni alaşımlarında Co, Cu, Nb, Cr ve Al ilavesi elektriksel iletkenliği artırmış, Sn ve Si ilavesi ise azaltmıştır. En yüksek artış Cu ilavesi ile yaşanmıştır. Co, Nb, Sn, Si, Cr ilavesi yoğunluğu artırmış Al ilavesi ise azaltmıştır. Co, Cu, ilavesi alaşımların elastisite modülü değerlerini artırmış Sn ilavesi ise alaşımların elastisite modülü değerlerini azaltmıştır. Nb, Si, Cr ve Al ilavesi durumunda elastisite modülünde önemli bir değişim yaşanmamıştır. En yüksek elastisite modülü Co katkılı alaşımda elde edilmiştir. Co, Cu, Nb, Cr ilavesi alaşımların sertlik değerlerini artırmıştır. Sn, Si ve Al ilavesi ise alaşımların sertlik değerlerini azaltmıştır. En yüksek sertlik Co katkılı alaşımda elde edilmiştir. En düşük sertlik değeri Sn ve Si katkılı alaşımlarda gözlenmiştir.

FeMnSi alaşımlarında Co, Cu, Al ilavesi elektriksel iletkenliği artırmış, Ti ilavesi ise az da olsa azaltmıştır. En yüksek artış Cu ilavesi ile yaşanmıştır. Co, Cu ilavesi yoğunluğu artırmış Al, Ti ilavesi ise yoğunluğu azaltmıştır. Co, Cu, Ti ilavesi alaşımların elastisite modülü değerlerini artırmış Al ilavesi ise alaşımların elastisite modülü değerlerini azaltmıştır. En yüksek elastisite modülü Co katkılı alaşımda elde edilmiştir. En düşük elastisite modülü Al katkılı alaşımda elde edilmiştir. Co ve Cu, ilavesi alaşımların sertlik değerlerini artırmıştır. Ti ve Al ilavesi ise alaşımların sertlik değerlerinde önemli bir değişime neden olmamıştır. En yüksek sertlik Co katkılı alaşımda elde edilmiştir. En düşük sertlik değeri Al katkılı alaşımlarda gözlenmiştir.

FeNiCo alaşımlarında Al, Cu, Cr ilavesi elektriksel iletkenliği artırmış, Sn ve Ti ilavesi ise azaltmıştır. Elektriksel iletkenlikte en yüksek artış Cu ilavesi ile yaşanmıştır. En yüksek iletkenlik Cu içeren alaşımda en düşük iletkenlik ise Sn içeren alaşımda görülmüştür. Cu, Cr ilavesi yoğunluğu artırmış Al, Ti, Sn ilavesi ise yoğunluk değerlerini azaltmıştır. Cr, Cu, ilavesi alaşımların elastisite modülü değerlerini artırmış Al ve Sn ilavesi ise alaşımların elastisite modülü değerlerini azaltmıştır. Ti ilavesinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek elastisite modülü Cr ve Cu katkılı alaşımlarda elde edilmiştir. En düşük elastisite modülü Sn katkılı alaşımda elde edilmiştir. Cr ve Cu, ilavesi alaşımların sertlik değerlerini artırmıştır. Sn, Ti ve Al ilavesi ise alaşımların sertlik değerlerini azaltmıştır. En yüksek sertlik Cr katkılı alaşımda elde edilmiştir. En düşük sertlik değeri Sn katkılı alaşımda gözlenmiştir.

Elektrokimyasal Korozyon Özellikleri

Co, Nb, Cu, Sn, Si, Al ve Cr ilavesi TiNi alaşımlarının elektrokimyasal korozyon direncini azaltmış korozyon hızını artırmıştır. En yüksek korozyon hızı Sn katkılı alaşımlarda en düşük korozyon hızı Cr katkılı alaşımlarda görülmüştür.

Co, Cu ve Ti ilavesi FeMnSi alaşımlarının elektrokimyasal korozyon direncini artırmış korozyon hızını azaltmıştır. Al ilavesi ise korozyon direncini azaltmış korozyon hızını artırmıştır. En yüksek korozyon hızı Al katkılı alaşımlarda en düşük korozyon hızı Co katkılı alaşımlarda görülmüştür.

Cr ilavesi FeNiCo alaşımlarının elektrokimyasal korozyon direncini az da olsa artırmış korozyon hızını az da olsa azaltmıştır. Al, Sn ilavesi ise elektrokimyasal korozyon direncini azaltmış korozyon hızını artırmıştır. Ti ve Cu ilavesinde önemli bir değişim yaşanmamıştır. En yüksek korozyon hızı Sn katkılı alaşımlarda en düşük korozyon hızı Cr katkılı alaşımlarda görülmüştür.

Şekil Bellek Özellikleri

DSC testlerine göre Co, Cu, Si, Sn, Al ve Cr ilavesi Ti-Ni alaşımlarının östenit-martenzit faz dönüşüm sıcaklığını düşürmüştür. Nb ilavesinde TiNi alaşımının faz dönüşüm sıcaklığında önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Co, Cu, Al ve Ti ilavesi Fe-Mn-Si alaşımlarının östenit-martenzit faz dönüşüm sıcaklığını düşürmüştür.

Al, Ti, Sn, Cu, Cr ilavesi Fe-Ni-Co alaşımlarının östenit-martenzit faz dönüşüm sıcaklığını düşürmüştür.

Hesaplamalı Malzeme Bilimi İncelemesi

Alaşımların (TiNi, FeMnSi, FeNiCo) elastiklik sabitleri değerleri (C_{11}, C_{12}, C_{44}) mekanik kararlılık kriterlerini sağlamakta olup TiNi, FeMnSi, FeNiCo esaslı tüm alaşımların mekanik olarak kararlı oldukları söylenebilir. C^I değerinin negatif olması alaşımın kararsız olduğu, pozitif olması kararlı olduğu anlamına gelmekte olup, tüm C^I değerleri pozitif olduğundan TiNi, FeMnSi, FeNiCo esaslı tüm alaşımların mekanik kararlılık şartı sağlanmaktadır.

Anizotropi katsayısı (A), alaşımın anizotropisi hakkında bilgi vermekte olup 1.0 değeri izotropik davranışı 1.0 değerinden farklı olması anizotropiyi göstermektedir. Genel olarak TiNi, FeMnSi, FeNiCo esaslı tüm alaşımların anizotropi değerleri birbirine yakın olup 2.0 değeri yakınındadır.

Genel olarak Poisson oranı bağ yapısı, plastik deformasyon kapasitesi ve süneklik hakkında bilgi vermekte olup 0.3 ve üzerinde sünek davranış görülmektedir. Gevrek ve kovalent malzemelerde Poisson oranı yaklaşık 0.1 değerindedir.

Aşağıdaki tablolarda Ti-Ni esaslı, Fe-Mn-Si esaslı ve Fe-Ni-Co esaslı şekil bellekli alaşımlarının CASTEP yazılımı ile teorik hesaplanmış elastisite modülleri ile ultrasonik yöntemle deneysel belirlenmiş elastisite modülleri görülmektedir. Alaşımlarının teorik elastisite modülleri ile deneysel belirlenmiş elastisite modülleri arasında % 10-70 arasında değişen farklar oluşmuştur. FeMnSi alaşımlarında yaklaşık % 35-45, FeNiCo alaşımlarında yaklaşık % 65-75, TiNi alaşımlarında yaklaşık % 40-60 fark oluşmuştur. Genel olarak mevcut bilgisayar kapasitesinden dolayı belirli boyutta süperlatis üretilebilmesi ve hesaplamaların hassas (fine) yerine orta hassasiyet (medium) modunda gerçekleştirilmesi sonucu teorik ve deneysel veriler arasında fark oluştuğu kanaatine varılmıştır. Ayrıca deneysel alaşımlarda mikroyapıda kalıntı fazların bulunması ve tamamen homojen yapı olmaması ve kafes hatalarının bulunmasının sonuçları etkildiği söylenebilir.

.

Tablo 5.1: Ti-Ni esaslı alaşımların karşılaştırılması

Alaşım	CASTEP Elastisite Modülü (GPa)	Ultrasonik Elastisite Modülü (GPa)	Fark (%)
TiNi	113,9786959	40	64
TiNiCo	64,89019383	50	22
TiNiNb	119,2725326	39	67
TiNiSn	42,52598828	43	1
TiNiCu	83,84751572	43	48
TiNiCr	112,6027905	41	63
TiNiAl	72,39638162	39	46
TiNiSi	46,67346092	39	16

Tablo 5.2: Fe-Ni-Co esaslı alaşımların karşılaştırılması

Alaşım	CASTEP Elastisite Modülü (GPa)	Ultrasonik Elastisite Modülü (GPa)	Fark (%)
Fe10Ni5Co	623,5405574	184	70
Fe10Ni5Co3Sn	760,9621701	183	75
Fe10Ni5Co5Sn	777,228172	182	76
Fe10Ni5Co5Sn1C	714,0762796	185	74
Fe10Ni5Co8Sn	759,8040794	180	76
Fe10Ni5Co3Cu	648,8177368	185	71
Fe10Ni5Co5Cu1C	554,7079983	184	66
Fe10Ni5Co8Cu	654,2869452	188	71
Fe10Ni5Co3Cr	590,1725448	185	68
Fe10Ni5Co5Cr	563,3897167	187	66
Fe10Ni5Co5Cr1C	489,1716195	185	62
Fe10Ni5Co8Cr	510,1655412	188	63
Fe10Ni5Co3Al	478,2546629	184	61
Fe10Ni5Co5Al	389,2786026	183	52
Fe10Ni5Co8Al	282,268383	183	35
Fe10Ni5Co3Ti	558,8652792	184	67
Fe10Ni5Co8Ti	509,1107614	184	63
Fe10Ni5Co1C	515,2575719	185	64

. **Tablo 5.3**: Fe-Mn-Si esaslı alaşımların karşılaştırılması

Alaşım	CASTEP Elastisite Modülü (GPa)	Ultrasonik Elastisite Modülü (GPa)	Fark (%)
Fe15Mn5Si	315,6435866	178	43
Fe15Mn5Si3Co	318,846269	180	43
Fe15Mn5Si5Co	311,7196358	181	41
Fe15Mn5Si7Co	318,846269	182	42
Fe15Mn5Si10Co	311,4522192	182	41
Fe15Mn5Si3Cu	359,4321738	180	49
Fe15Mn5Si5Cu	376,9522385	180	52
Fe15Mn5Si7Cu	404,177373	181	55
Fe15Mn5Si3Al	217,1311946	179	17
Fe15Mn5Si5Al	150,1182645	180	19
Fe15Mn5Si5Al1C	115,8400649	179	54
Fe15Mn5Si7Al	110,098115	179	62
Fe15Mn5Si3Ti	288,3350926	180	37
Fe15Mn5Si5Ti	282,7569225	181	35
Fe15Mn5Si5Ti1C	233,0667092	180	22
Fe15Mn5Si7Ti	316,3890459	181	42
Fe15Mn5Si1C	259,2869424	179	30

Aşağıdaki şekilde Ti-Ni esaslı, Fe-Mn-Si esaslı ve Fe-Ni-Co esaslı şekil bellekli alaşımların CASTEP yazılımı ile hesaplanmış teorik östenit-martenzit faz dönüşüm sıcaklıklar ve DSC testiyle belirlenmiş deneysel östenit-martenzit faz dönüşüm sıcaklığı değerleri görülmektedir. Alaşımların teorik faz dönüşüm sıcaklıkları ile deneysel faz dönüşüm sıcaklıkları arasında % 1-30 fark oluşmuştur. Mevcut bilgisayar kapasitesinden dolayı belirli boyutta süperlatis üretilebilmesi ve hesaplamaların hassas yerine orta hassasiyet modunda gerçekleştirilmesi sonucu teorik ve deneysel veriler arasında fark oluştuğu kanaatine varılmıştır.

Tablo 5.4: Ti-Ni alaşımlarının teorik ve deneysel faz dönüşüm sıcaklığı

Alaşım	CASTEP T_{donusm} (°C)	DSC $T_{donusum}$ (°C)	Fark (%)
Ti-Ni	38	38	0
Ti-Ni-2Co	36	37	2
Ti-Ni-4Co	35	37	5
Ti-Ni-6Co	33	36	9
Ti-Ni-8Co	30	35	16
Ti-Ni-10Co	30	35	16
Ti-Ni-2Nb	40	37	7
Ti-Ni-4Nb	36	37	2
Ti-Ni-6Nb	32	37	15
Ti-Ni-2Cu	38	37	6
Ti-Ni-4Cu	34	36	5
Ti-Ni-6Cu	27	35	30
Ti-Ni-2Sn	37	38	2
Ti-Ni-4Sn	36	38	5
Ti-Ni-6Sn	36	37	2
Ti-Ni-2Si	38	37	2
Ti-Ni-4Si	35	36	2
Ti-Ni-6Si	33	36	9
Ti-Ni-2Cr	37	38	2
Ti-Ni-4Cr	33	36	9
Ti-Ni-6Cr	29	35	20
Ti-Ni-2Al	51	39	23
Ti-Ni-4Al	40	37	7
Ti-Ni-6Al	40	37	7

Tablo 5.5: Fe-Mn-Si alaşımlarının teorik ve deneysel faz dönüşüm sıcaklığı

Alaşım	CASTEP T_{donusm} (°C)	DSC $T_{donusum}$ (°C)	Fark (%)
Fe-15Mn-5Si	182	182	0
Fe-15Mn-5Si-3Co	177	180	2
Fe-15Mn-5Si-5Co	175	179	2
Fe-15Mn-5Si-7Co	167	178	7
Fe-15Mn-5Si-10Co	170	176	3
Fe-15Mn-5Si-3Cu	176	175	1
Fe-15Mn-5Si-5Cu	178	181	1
Fe-15Mn-5Si-7Cu	169	180	6
Fe-15Mn-5Si-3Al	178	177	1
Fe-15Mn-5Si-5Al	187	180	3
Fe-15Mn-5Si-7Al	182	180	1
Fe-15Mn-5Si-3Ti	169	179	4
Fe-15Mn-5Si-5Ti	183	181	1
Fe-15Mn-5Si-7Ti	185	181	2
Fe-15Mn-5Si-1C	176	179	1
Fe-15Mn-5Si-5Al-1C	192	180	6
Fe-15Mn-5Si-5Ti-1C	186	181	2

.

Tablo 5.6: Fe-Ni-Co alaşımlarının teorik ve deneysel faz dönüşüm sıcaklığı

Alaşım	CASTEP T_{donusm} (°C)	DSC $T_{donusum}$ (°C)	Fark (%)
Fe-Ni-Co	185	185	0
Fe-10Ni-5Co-3Al	183	184	1
Fe-10Ni-5Co-5Al	177	180	2
Fe-10Ni-5Co-8Al	166	179	8
Fe-10Ni-5Co-3Ti	186	184	1
Fe-10Ni-5Co-5Ti	180	184	2
Fe-10Ni-5Co-8Ti	175	183	5
Fe-10Ni-5Co-3Sn	188	184	2
Fe-10Ni-5Co-5Sn	188	183	3
Fe-10Ni-5Co-8Sn	179	181	1
Fe-10Ni-5Co-3Cu	192	184	4
Fe-10Ni-5Co-5Cu	190	180	5
Fe-10Ni-5Co-8Cu	166	176	6
Fe-10Ni-5Co-3Cr	199	184	7
Fe-10Ni-5Co-5Cr	186	181	2
Fe-10Ni-5Co-8Cr	159	177	11
Fe-10Ni-5Co-1C	188	184	2
Fe-10Ni-5Co-5Sn-1C	191	185	3
Fe-10Ni-5Co-5Cu-1C	190	182	4
Fe-10Ni-5Co-5Cr-1C	177	184	4

6 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu doktora tezi kapsamında, toz metalurjisi ile üretilmiş şekil bellekli alaşımların deneysel sonuçları ve aynı alaşımların hesaplamalı malzeme mühendisliği (ilk prensipler temelli yoğunluk fonksiyonel teorisi yaklaşımı) ile belirlenmiş teorik sonuçlarının karşılaştırılması amaçlanmıştır.

Öncelikle şekil bellekli malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil bellekli Ni-Ti esaslı, Fe-Mn-Si esaslı ve Fe-Ni-Co esaslı alaşımlar toz metalurjisi (peresleme-sinterleme) yöntemi ile üretilmişti ve karakterize edilmiştirr. Her bir şekil bellekli alaşım grubuna çeşitli alaşım elementleri ilave edilerek özgün şekil bellekli alaşımlar üretilmiş ve alaşım elementlerinin alaşımların özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Üretilmiş olan tüm alaşımlar için ilk prensipler temelli yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yaklaşımı kullanılarak teorik çalışmalar gerçekleştirilmiş ve NiTi, FeMnSi ve FeNiCo esaslı çeşitli alaşım elementi içeren şekil bellekli alaşımların teorik fiziksel, mekanik, elektronik özellikleri tespit edilmiştir.

Tez çalışmasının başlıca özgün yönleri şunlar olmuştur:

- Yenilikçi şekil bellekli alaşımların toz metalurjisi ile üretilmiştir
- Hesaplamalı malzeme bilimi ilk prensipler temelli yoğunluk fonksiyonel teorisi yaklaşımı) ile şekil bellekli alaşımların teorik incelenmesi gerçekleştirilmiştir.
- Şekil bellekli alaşımlarda teorik (DFT) ve deneysel (toz metalurjisi) bulguların karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir.

Genel Sonuçlar:

(1) Ti-Ni esaslı, Fe-Mn-Si esaslı ve Fe-Ni-Co esaslı şekil bellekli alaşımlar toz metalurjisi yöntemi ile çatlama/şişme/distorsiyon olmadan ve oksitlenme yaşanmadan istenen kompozisyonlarda başarı ile üretilmiştir.

(2) Ti-Ni esaslı, Fe-Mn-Si esaslı ve Fe-Ni-Co esaslı alaşımlar % 1-2 arasında şekil bellek özelliği (toparlanma) göstermiştir.

(3) Ti-Ni esaslı, Fe-Mn-Si esaslı ve Fe-Ni-Co esaslı şekil bellekli alaşımlarının CASTEP yazılımı ile teorik hesaplanmış elastisite modülleri ile ultrasonik yöntemle deneysel belirlenmiş elastisite modülleri arasında % 10-70 aralığında değişen farklar oluşmuştur. FeMnSi alaşımlarında yaklaşık % 35-45, FeNiCo alaşımlarında yaklaşık % 65-75, TiNi alaşımlarında yaklaşık % 40-60 fark oluşmuştur. Genel olarak mevcut bilgisayar kapasitesinden dolayı belirli boyutta süperlatis üretilebilmesi ve hesaplamaların hassas (fine) yerine orta hassasiyet (medium) modunda gerçekleştirilmesi sonucu teorik ve deneysel veriler arasında fark oluştuğu kanaatine varılmıştır. Ayrıca deneysel alaşımlarda mikroyapıda kalıntı fazların bulunması ve tamamen homojen yapı olmaması ve kafes hatalarının bulunmasının sonuçları etkildiği söylenebilir.

(4) CASTEP yazılımı ile hesaplanmış elastisite modülleri ile deneysel belirlenmiş elastisite modülleri alaşımların etkisi açısından benzer eğilim göstermiştir

(5) Ti-Ni esaslı, Fe-Mn-Si esaslı ve Fe-Ni-Co esaslı şekil bellekli alaşımlarının CASTEP yazılımı ile hesaplanmış teorik östenit-martenzit faz dönüşüm sıcaklıkları ile DSC testiyle belirlenmiş deneysel östenit-martenzit faz dönüşüm sıcaklıkları arasında % 1-30 fark oluşmuştur. Mevcut bilgisayar kapasitesinden dolayı kısıtlı boyutta süperlatis üretilebilmesi ve hesaplamaların orta hassasiyette gerçekleştirilmesi sonucu teorik ve deneysel veriler arasında fark oluşmuştur. Ayrıca mikroyapıda kalıntı fazların bulunması sonuçları etkilemektedir.

(6) CASTEP yazılımı ile teorik olarak hesaplanmış östenit-martenzit faz dönüşüm sıcaklıkları ile deneysel olarak belirlenmiş dönüşüm sıcaklıkları alaşımların etkisi açısından benzer eğilim göstermiştir

KAYNAKLAR

[1] https://sprintmedical.in/blog/application-of-biomaterial-in-healthcare [07.01.2025]

[2] Hasırcı V. Hasırcı N. 2018, *Fundamentals of Biomaterials*. Springer, New York, USA.

[3] Hermawan H, *Biodegradable Metals, From Concepts to Applications*. 2012, Springer, London, UK

[4] Ratner B, Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine, 2004, Elsevier.

[5] Park J.B, Bronzino J.D, *Biomaterials, Principles and Applications*, 2007, CRC Press, New York, USA.

[6] Ren X., Das R., Tran P., Ngo T.G., Xie Y.M., 2018, *Smart Mater. Struct*. 27, 114-173.

[7] Ielo I, Giacobello F, Sfameni S, Rando G, Galletta M, Trovato V, Rosac G, Plutino M.R. Nanostructured Surface Finishing and Coatings: Functional Properties and Applications. *Materials* 2021, *14*, 2733

[8] Hamidi Y.A.. 2017, *Multivariable feedforward control of vibrations in multi-axes flexible structures: applications to multi-axes piezoelectric actuators*, Doktoral Thesis, Universite Bourgogne, France

[9] Velipaşaoğlu M.S., *The determination of fuctional fatigue life of high temperature shape memory alloys after cold Rolling process*, 2020, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Makine Mühendisliği.

[10] https://www.comsol.com/blogs/the-elephants-of-materials-science [ziyaret: 06.01.2025]

[11] https://fab.cba.mit.edu/classes/961.04/people/will/proposal.htm [ziyaret: 06.01.2025]

[12] Lesar R. *Computational materials science, Fundamentals to applications*. 2013, MRS. Cambridge University Press.

[13] Lee J.G. *Computational materials science, An introduction. Second Edition*, 2017, CRC Press.

[14] Lusk M.T, Mattsson A.E. *High-performance computing for materials design to advance energy science*. 2011. MRS Bulletin

[15] https://www.castep.org/features/capabilities/electronic-properties [ziyaret: 06.01.2025]

[16] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C. First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 220 (5-6), 567-570 (2005).

[17] Gou L, Liu Y. Ng T.Y, Effect of Cu Content on Atomic Positions of Ti50Ni50−*x*Cu*x* Shape Memory Alloys Based on Density Functional Theory Calculations, *Metals* 2015, *5*, 2222-2235

[18] Kumar P, Waghmare U.V, First-principles phonon-based model and theory of martensitic phase transformation in NiTi shape memory alloy, *Materialia* 9 (2020) 100602

[19] Mermer E, 2023, Havacılık ve Uzay Sanayinde Kullanılmak Üzere Yeni Bir Titanyum Alaşımı Geliştirilmesi ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması, Gazi Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

[20] Jabur A.S., Al-Haidary J.T.., Al-Hasani E.S., 2013, Journal of Alloys and Compounds, 578, 136-142.

[21] Eda T. Khantachawana A., Umeda J., Kondoh K., 2019, Materials Transactions, 60, 8, 1583-1590.

[22] Yaşar F, 2006. Thermomechanical Characterization of Ti-rich TiNi Shape Memory Alloys, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ.

[23] Aydoğmuş T, 2010. *Processing andl Characterization of Porous Titanium-Nickel Shape Memory Alloys*, Doktora Tezi, ODTÜ.

[24] Wang Z.G., Zu X.T, J.Y. Dai, P. Fu, X.D. Feng. *Materials Letters* 57 (2003) 1501-1507

[25] Aköz S., 2015. *Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşımının Toz Enjeksiyon Kalıplama ile Üretimi ve Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.

[26] Tanış N.A., 2015, *Bakır ve Titanyum İlaveli Ni-Ti Şekil Bellekli Alaşımının Toz Enjeksiyon Kalıplama ile Üretilebilirliğinin İncelenmesi*, Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi

[27] Young A.W, Torgerson T. Ley N.A. Gomez K. Benafan O. Young M.L. Shap. Mem. Superelasticity 5, 2019:125-135

[28] Sui J.H., Z.Y. Gao, Y.F. Li, Z.G. Zhang, W. Cai. 2009, *Materials Sci and Engineering A* 508, 33-36

[29] Young B, Haghgouyan B, Lagoudas D.C, Karaman I. 2019, *Shape Memory and Superelasticity*.

[30] Salvetr P, Skolakovs A, Novak P. *Kovove Mater*. 2017, 55-379-383

[31] Keskin B, 2022, *Kendiliğinden ilerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS) ile Şekil Hafızalı Ni-Ti-X (X= Cu, Nb, Fe vb.) Alaşımlarının Üretimi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İTÜ

[32] Dilibal S., 2005, Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşım Üretimi ve Şekil Bellek Üretimi, Doktora Tezi, YTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

[33] Yang X, Shang J. 2021, Ab Initio Study of Martensitic Transformation in NiTiPt High Temperature Shape Memory Alloy, *Applied Scinces* 11, 6878

[34] Yang X, Ma L. Shang J. 2019, Martensitic transformation of Ti50(Ni50−*x*Cu*x*) and Ni50(Ti50−*x*Zr*x*) shape-memory alloys, *Sceintific Reports* 9, 3221

[35] Yang X. Shang J. 2021, Electronic Mechanism of Martensitic Transformation in Nb-doped NiTi Alloys: A First-Principles Investigation, *ACS Omega* 6, 22033

[36] Kim J. Im Y. Noh J. Miyazaki S. Nam T. 2011, Microstructures and martensitic transformation behavior of Ti–Ni–Sn alloys, *Scripta Materialia* 65, 608

[37] Ishida A. Sato M. Ogawa K. Yamada K. 2006, Shape memory behaviour of Ti-Ni-Cu thin films, *Mat Sci Eng A*, 438

[38] Dang P. Zhang L. Zhou Y. Liang Q. Ding X. Sun J. 2023, Cryogenic superelasticity and elastocaloric effect in a nanostructured Ti-Ni-Co alloy, *Scripta Materialia*, 236

[39] Li G. Li Z. Liu Z. 2025, Study on the phase stability, mechanical and half-metallic properties of half-Heusler alloys FeMnZ (Z = Si, Ge and Sn), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 614, 172742

[40] Zaki H.H.M, Sholihin M.H.M, Abdullah J., Sarifuddin N. Comparison Studies on Phase Formation and Transformation Behavior between Ni-Ti and Ni-TiH2 Synthesized via Solid State Sintering. International Journal of Current Science, Engineering & Technology

[41] Roman A, Cimpoes R, Pricop B, M.M, Zegan G, Cimpoes N, Ivanescu M.C. Investigations on the Degradation Behavior of Processed FeMnSi-xCu Shape Memory Alloys. Nanomaterials 2024, 14, 330.

[42] Dmitrievskiy A. Komarov V. Karelin R. Friction and Wear Resistance of Nanostructured TiNi Shape Memory Alloy. *Metals* 2024, *14*(11), 1248;

[43] Hao S, Cui L, Jiang Jiang1, Guo F, Brown D.E. Ren Y. A novel multifunctional NiTi/Ag hierarchical composite. Scientific Reports, 4: 5267