T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI Ni-Ti ALAŞIMINDA ATOMLAR ARASI ETKİLEŞME POTANSİYELLERİ

Serkan USLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hülya KES

Edirne-2013

SIVI Ni-Ti ALAŞIMINDA ATOMLAR ARASI ETKİLEŞME POTANSİYELLERİ

Serkan USLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

2013

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof.Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof.Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ
İkinci Tez Danışmanı

Yrd.Doç.Dr. Hülya KES
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından FİZİK Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:	İmza
Yrd.Doç.Dr. Hülya KES	……
Yrd.Doç.Dr. Özlen ALTUN	……
Yrd.Doç.Dr. Sedat ŞENGÜL	……

Tarih: 10 / 10 / 2013

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

10 / 10 / 2013
Serkan USLU
İmza

Yüksek Lisans Tezi

Sıvı Ni-Ti Alaşımında Atomlar Arası Etkileşme Potansiyelleri

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımının etkin çiftler potansiyelleri sıvı yapısı ve kimyasal düzen parametresi (CSRO) sıvı yapı teorilerinden VMHNC kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil hafızalı alaşımların (SMA) modellenmesinde olanak tanıyan Lennard–Jones 8-4 model potansiyeli (LJ 8-4) alaşım içindeki atomların birbirleriyle etkileşmelerini tanımlamak üzere integral denklem teorisi ile birleştirilerek sıvı Ni-Ti alaşımına uygulanmıştır. Ni-Ti sitemi için geliştirilen ve parametreleri katı hal özellikleri fit edilerek belirlenen LJ 8-4 modeli yüksek sıcaklıklardaki yapısal hesaplamalarda kullanılmıştır. $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ sıvı alaşımının atomik düzeni Varyasyonel Düzenlenmiş Hypernetted Chain (VMHNC) sıvı hal teorisi ile belirlenmiştir. Ayrıca $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ sıvı alaşımı için $g_{ij}(r)$ kısmi çiftler dağılım fonksiyonları ve Z ortalama koordinasyon sayılarının sıcaklık ile ilişkisi de hesaplanmıştır. Düzen parametreleri Modifiye Analitik Gömülü Atom Metodu (MAEAM) potansiyelleri kullanılarak elde edilen değerler ve deneysel data ile karşılaştırılmıştır. Bu alaşımda incelenen sıcaklık aralığında iki farklı atomik düzen olduğu görülmüştür.

Yıl : 2013

Sayfa Sayısı : 51

Anahtar Kelimeler : Atomlar arası etkileşme potansiyelleri, $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$, sıvı metaller.

Master Thesis

Effective Interatomic Pair Potentials for liquid Ni-Ti alloy

Trakya University Institute of Natural Sciences

Physics of Department

ABSTRACT

Effective pair potentials for Ni-Ti alloy have been presented to investigate the chemical short range order (CSRO) in equiatomic $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ liquid alloy. The Lennard-Jones (LJ) potential which is able to model the important aspects of shape memory alloy (SMA) has been applied to liquid NiTi by combining with integral equation theory. The Lennard-Jones 8-4 model potential (8-4 LJ) developed for Ni-Ti system by empirical fitting to the solid state properties has been studied for structural applications at high temperatures. The atomic ordering in $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alloy has been derived using the 8-4 LJ interatomic pair potential by employing with the variational modified hypernetted chain (VMHNC) liquid state theory. The partial pair distribution functions, $g_{ij}(r)$, temperature (density) dependence of the average coordination numbers *Z* have calculated. The chemical short range order (CSRO) parameter α for $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ liquid alloy have also examined by comparison between experimental data and those obtained with our previously developed MAEAM potentials. It has been found that two different interatomic potentials predict opposite ordering in $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ liquid alloy.

Year : 2013

Number of Pages : 51

Keywords : Effective Interatomic Pair Potentials, $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$, liquid metals.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı gerçekleştirebilmem için bana imkan sağlayıp, tez danışmanlığımı üstlenen hocalarım Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ' a ve Yrd. Doç. Dr. Hülya KES' e teşekkür ederim.

Bu tez Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri altında TUBAP-2012/64 nolu projeyle desteklenmiş olup, desteklerinden dolayı TUBAP' a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....**i**

SUMMARY.....**ii**

TEŞEKKÜR.....**iii**

İÇİNDEKİLER.....**iv**

ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....**v**

TABLOLARIN LİSTESİ.....**vii**

1 GİRİŞ.....**1**

2 TİTANYUM, NİKEL ve Ni-Ti ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ.....**5**

2.1. Titanyum ve Nikel Elementleri.....5

2.2. Titanyum ve Nikel Elementlerinin Fiziksel Özellikleri.....10

2.3. Nikel-Titanyum Şekil Hafızalı Alaşımlar.....12

3 ATOMLAR ARASI ETKİLEŞME POTANSİYELLERİ ve SIVI YAPI TEORİLERİ.....**20**

3.1. Lennard - Jones Potansiyeli.....20

3.2. Sıvı Yapı Teorileri.....22

3.2.1. Entegro Diferansiyel Denklem Yaklaşımları.....22

3.2.2. İki Bileşenli Sıvı Metal Alaşımlarında İntegral Denklem Yaklaşımları.....25

3.2.3. Varyasyonel Yeniden Düzenlenmiş Hypernetted–Chain Denklemi (VMHNC).....26

3.2.4. Kimyasal Kısa Menzilli Düzen (CSRO).....27

4 SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....**28**

4.1. Atomlar Arası Potansiyeller.....28

4.2. Statik Yapısal Özellikler.....29

KAYNAKLAR.....**44**

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Titanyumun kristal yapısı……..……10

Şekil 2.2. Nikelin kristal yapısı…….……11

Şekil 2.3. TiNi Faz Diyagramı……..13

Şekil 2.4. TiNi faz diyagramında Ti_3Ni_4 intermetalik yapı……..…..14

Şekil 2.5. Martenzitik dönüşüm öncesi kristal yapı……..……15

Şekil 2.6. Martenzitik dönüşüm sonrası monoklinik kristal yapı…….…15

Şekil 4.1. Sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımının LJ 8-4 kısmi etkin çiftler potansiyeli……....29

Şekil 4.2a. 1600K' de sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları…….….31

Şekil 4.2b. 1800K' de sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları……..32

Şekil 4.2c. 2000K' de sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları…….….33

Şekil 4.2d. 2600K' de sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları……..34

Şekil 4.3. Sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için toplam dağılım fonksiyonları……..…35

Şekil 4.4a. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan $S_{NN}(q)$ yapı faktörleri arasında karşılaştırma…...38

Şekil 4.4b. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan $S_{NC}(q)$ yapı faktörleri arasında karşılaştırma…...39

Şekil 4.4c. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan $S_{CC}(q)/C_1C_2$ yapı faktörleri arasında karşılaştırma……..40

Şekil 4.5: LJ ve MAEAM [13] ile elde edilen Z değerlerinin karşılaştırması……..41

Şekil 4.6. LJ ve MAEAM [13] ile elde edilen α değerlerinin karşılaştırması……...42

Şekil 4.7. LJ ve Gazzillo [5] ile elde edilen α değerlerinin karşılaştırması……...…43

TABLOLARIN LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Nikel ve bakır esaslı şekil hafızalı alaşımların karşılaştırılması……..……16

Tablo 4.1. Ni ve Ti için LJ-(8-4) potansiyel parametreleri……...…28

Tablo 4.2. Bu çalışmada sıvı Ni ve Ti için kullanılan giriş parametreleri……30

Tablo 4.3. Çiftler dağılım fonksiyonlarının yoğunluğa bağlılığı; en yakın komşu uzaklığı r_{max} ve katkısızlık parametresi Δ……...……..36

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Malzeme biliminde uygun bir ısıl prosedür ile gerçek şekline veya boyutuna geri dönebilme yeteneğine sahip metalik malzemeler, şekil hafızalı alaşımlar olarak isimlendirilirler. Şekil hafızalı alaşımlar ısıl değişimlere duyarlı fonksiyonel malzemelerdir. Temel karakteristikleri, kritik dönüşüm sıcaklığının üzerinde ve altında iki farklı şekil veya kristal yapısına sahip olmalarıdır. Nispeten düşük sıcaklıklarda deforme edilebilen bu malzemeler, daha yüksek sıcaklıklarda deformasyon öncesi şekillerine dönebilmektedirler. Bu malzemeler sadece ısıtma halinde ‘‘tek yönlü şekil hafızaya sahip malzemeler’’ olarak tanımlanırken, yeniden soğutma halinde ise ‘‘iki yönlü şekil hafızalı malzemeler’’ olarak tanımlanmaktadırlar [1].

Uygulamada şekil hafıza etkisi gösteren çok sayıda alaşımın olduğu bilinmekle birlikte bunlar arasında en çok ilgi görenler Nikel-Titanyum alaşımları ve bakır esaslı alaşımlardır. Bu nedenle de, Ni-Ti ikili alaşım sistemleri son zamanlarda popüler çalışma konularından birisi olmuştur. Şekil-Hafıza-Alaşımlarından (Shape-Memory-Alloy: SMA) en ünlülerinden birisi, Nitonol olarak isimlendirilen Ni-Ti alaşımıdır. Nikel ve Titanyumdan (%49/51 Ni) oluşan, deformasyon sonrası sıcaklığa bağlı olarak şekil hafıza özelliği gösteren alaşıma Nitinol denir. Bu alaşım, ABD’ de deniz savaş araçları laboratuarında (Naval Ordance Laboratuary) adlandırılmıştır. Alaşım oranı ağırlıkça %49/51 Ni oranlarında 1310 °C’ de sıvı hale ulaşmaktadır [2]. Bu alaşımlar endüstriyel ve tıp uygulama alanlarında önemli bir yere sahiptir.

Ni-Ti şekil bellekli alaşımı endüstride; birbirlerine bağlantıları zor olan parçaların birleştirilmesinde, süperelastik özelliği kullanılarak birçok endüstriyel gerecin daha etkin kullanımının sağlanmasında, ince film olarak kaplama alanında, mikro tutucu olarak çok küçük malzemelerin kolaylıkla tutularak taşınmasında ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. Süpersonik uçakların dış yüzeyinde hava basıncı ile oluşan büzülmelerin engellenmesi için Ni-Ti şekil bellekli alaşım gömülü, grafit-epoksi kompozit kullanılması için yapılan çalışmalar devam etmektedir.

Şekil hafıza özelliği biyomalzeme uygulamalarında oldukça önem kazanmıştır. İnsan bedenine biyolojik uyumu yüksek olan NiTi şekil bellekli alaşımlar, diş hekimliğinde

ortodontik diş telleri ve endodontik döner kök kanalı aletleri, kardiyolojik uygulamalarda kalp damar tıkanıklığını açan stentler ve ortopedide implantlar gibi birçok alanda diğer sistemlere tercih edilir hale gelmiştir.

Ni-Ti alaşımı, şekil hafıza etkisi (SME) ve süper elastikiyet (SE) özellikleriyle endüstride güçlü potansiyel uygulamalara sahip şekil hafıza alaşımlarından birisidir. Mikroyapısal seviyede, bu özellikler parent (B2, CsCl yapı) ve martenzit ($B19^{'}$, monoclinic) arasında tersinir faz geçişleri yüzündendir. Bu faz geçişleri sırasında Ni-Ti' nin mikroskobik davranışı araştırmacılar tarafından atomistik simülasyonlar ile incelenmiştir. Diğer yandan, deneysel araştırmalar yaklaşık % 20 ila % 70 Ni geniş kompozisyon aralığında Ni-Ti alaşımının metalik camsı alaşım olarak amorf yapıyı tercih ettiğini göstermişlerdir. Amorf Ni-Ti alaşımının yerel atomik düzeni deneysel olarak elde edilmiş ve atomlarla ilgili simulasyonların teorik çerçevesi ve integral denklem teorileriyle çalışılmıştır.

Ni-Ti alaşımının atomik modelleme çalışmalarında, önemli bir nokta her faz için elde edilen atomlar arası potansiyeldir. Ni-Ti alaşımının farklı yapısal fazları bulunmuş ve onun kararlılığı tartışılmıştır. Katı hal fazlarında Ni-Ti alaşımları için atomlarla modellemeye ait birçok çalışma vardır. Ancak, sıvı yapısı ile ilgili çalışma çok az sayıdadır.

Yakın zamanda, Zeng ve arkadaşları [3], Zhou ve Wadley [4] tarafından önerilen EAM potansiyeli ile moleküler dinamik (MD) simülasyonlarından basınç altında NiTi erime eğrisini incelemişlerdir. Gazzillo ve arkadaşları [5] erime civarındaki x=0.3, 0.4, 0.5 ve 0.7 olan Ni_x-Ti_{1-x} alaşımı için sert küre katkısı olmayan (NAHS) sistemi ile iki bileşenli model için Ornstein-Zernike (OZ) integral denklemlerinin sayısal çözümlerini göstermişlerdir. Onların yaklaşımı, Ni-Ti camsıların deneysel verileriyle karşılaştırıldığında tatmin edici ölçüde sonuçları sağlamaktadır. Bununla birlikte, Ni-Ti sisteminin üç fazı arasındaki geçişi, örneğin martensit, östenit ve amorf veya sıvı faza, tanımlayacak bir model potansiyel tanımlanmalıdır. Bu nedenle; daha önceki bir çalışmada Dalgıç ve arkadaşları amorf Ni-Ti alaşımının yapısını modellemek için VMHNC sıvı teorisine dayalı bir yaklaşımın uygulanabilirliği konusunda araştırma başlatmıştır. VMHNC integral denklem teorisi [6,7,8] ile birlikte kullanarak statik sıvı yapısını elde etmek için eş atomlu Ni-Ti alaşımının katı hal özelliklerine dayanan Modifiye Analitik Gömülü Atom Metodu (MAEAM) [9,10,11,12] potansiyel fonksiyonlarını ilk olarak geliştirmişlerdir [13]. İnşa edilen MAEAM potansiyel fonksiyonlarının NiTi amorf-sıvı fazının önemli özelliklerini açıklayabildiğini göstermişlerdir. Bu çalışmada da VMHNC sıvı hal teorisini test etmek ve boyut etkilerinin daha önemli olması beklenen sistemin kimyasal kısa menzilli düzen (CSRO) etkilerinin varlığını daha önceki analizlere genişletmek için motive etmiştir.

Bu çalışmada sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımında CSRO etkisini araştırmak için Lennard-Jones 8-4 (LJ 8-4) potansiyeli olarak isimlendirilen potansiyel model potansiyel olarak kullanmıştır. İkili alaşımlar için şekil hafıza etkisini başarıyla modelleyebilen LJ tipi potansiyeller literatürde önerilmiştir. Bunlar arasında, martensitik geçişler için LJ tipi model potansiyel Suzuki ve Shimono [14] tarafından elde edilmiştir. Ding ve çalışma arkadaşları potansiyelleri MD simülasyonlarına uyarlamışlardır. Saitoh ve arkadaşları [15] NiTi amorf yapısı için LJ 8-4 potansiyelini yeniden parameterize etmişlerdir. Saitoh ve arkadaşları tarafından parametrize edilen LJ potansiyeli sıvı hal hesaplamalarında integral denklem yaklaşımla ilk olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada Ni-Ti alaşımı için katı hal özelliklerine fit edilerek onların amorf veya sıvı yapılarına etkin bir şekilde uygulanabilen LJ tipi model potansiyelin uygun olduğunu göstermek amaçlanmaktadır.

Bu tezde, Ni-Ti alaşımının statik yapısal özelliklerini belirleyebilmek için Lennard-Jones potansiyeli kullanılarak etkin çiftler potansiyelleri tanımlanmıştır. Sıvı Ni-Ti alaşımı için elde edilen etkin çiftler potansiyelleri yapısal hesaplamalarda giriş değerleri olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, bu alaşımın statik yapısal özellikleri varyasyonal bir yöntem olan Varyasyonel Düzenlenmiş Hypernetted Chain (VMHNC) sıvı hal teorisi kullanılarak hesaplanmaktadır.

Tezin 2. bölümünde bu çalışmada materyal olarak kullanılan ve ergime noktası civarındaki statik yapı özellikleri incelenen Titanyum, Nikel ve Ni-Ti ikili alaşımının fiziksel özelliklerine yer verilmiştir.

Tezin 3. bölümü, tezde kullanılan metotlara ayrılmıştır. İlk olarak sıvı Ni-Ti ikili alaşımının yapısal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan Lennard-Jones potansiyeli yer almıştır. Yine bu bölümde, çalışmada sıvı yapı hesaplarında kullanılan sıvı yapı teorilerinden Varyasyonel Düzenlenmiş Hypernetted Chain (VMHNC) integral denklem yaklaşımı ve boyut etkilerinin belirlenmesinde oldukça önemli olan sistemin kimyasal kısa menzilli düzen (CSRO) parametreleri yer almaktadır.

Son bölüm ise sonuçlar kısmına ayrılmıştır. İlk olarak NiTi alaşımı için bu çalışmada kullanılan potansiyel ile türetilen atomlar arası etkileşme potansiyelleri verilmektedir. Ardından teorik olarak elde edilen atomlar arası potansiyelleri kullanılarak $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için VMHNC sıvı yapı teorisi ile hesaplanan statik yapı sonuçları ve bunların literatürde var olan sonuçlar ile karşılaştırmaları sunulmuştur. Ayrıca $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımının kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının davranışları ve toplam çiftler dağılım fonksiyonu hesaplanmıştır. Z ortalama koordinasyon sayılarının ve α CSRO parametresinin sıcaklıkla değişimi de incelenmiştir.

Bu çalışma teknolojide ve tıp alanında önemli yeri olan Ni-Ti alaşımının atomik doğasının anlaşılmasına katkıda bulunacaktır.

BÖLÜM 2

TİTANYUM, NİKEL ve Ni-Ti ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ

2.1. Titanyum ve Nikel Elementleri

Titanyum:

Titanyum, sembolü Ti olan 22 atom numaralı kimyasal elementtir. Hafif, güçlü, parlak, korozyona karşı dirençli grimsi bir geçiş metalidir. Titanyum demir, alüminyum, vanadyum, molibden gibi elementler ile alaşım yapabilir. Bu güçlü, hafif alaşımlar havacılık (jet motorları, füzeler ve uzay araçları) askeri, endüstriyel işlemler (kimyasallar ve petrokimyasallar, arıtma santralleri, kâğıt hamuru ve kâğıt) otomotiv, yiyecek, tıp (protezler, implantlar, dental endodontik malzemeler, dental implantlar), spor eşyaları, mücevher, cep telefonu ve diğer uygulamalarda kullanılır. Titanyum 1791'de William Gregor tarafından İngiltere'de keşfedildi ve Martin Heinrich Klaproth tarafından Yunan mitolojisindeki Titan'a atfen bu şekilde isimlendirildi.

Titanyum katı yer kabuğunda % 0,6 oranında bulunur. Bolluk bakımından dokuzuncu elementtir. Metal düşük yoğunluğu, sert yapısı ve korozyona direnci nedeniyle değerlidir. Titanyumun ilk iki özelliği uçak sanayiinde, üçüncü özelliği kimya endüstrisinde boru, pompa parçaları ve tepkime kapları yapımında önemli bir yer tutmasını sağlamıştır. Titanyum dişçilikte ve tıpta kırılan kemikleri tutturmada da kullanılır. Bu metal çok dayanıklı olduğundan ve kemiklerle çok iyi uyum sağladığından protez maddesi olarak geniş çapta kullanılmaktadır. Titanyum bileşikleri ticari öneme sahiptir [16].

Element birkaç mineral depozitde bulunur. Bunlardan öncelikli olanlar yer kabuğunda ve litosferde genişce dağılmış olan rutil ve ilmenittir. Titanyum neredeyse tüm canlı varlıklarda, kayalarda, sularda ve toprakta bulunur. Metal başlıca mineral cevherlerinden Kroll işlemi ve Hunter işlemi yöntemleri ile çıkarılır. En yaygın bileşiği olan titanyum dioksit beyaz pigment imalatında kullanılır. Diğer bileşiklerinden titanyum tetraklorid ($TiCl_4$) sis perdelerinde havaya yazı yazımında kullanılır, katalizör olarak kullanılır ve titanyum triklorid polipropilen imalatında katalizör olarak kullanılır.

Metal formun en yararlı özellikleri korozyona karşı dirençli olması ve bütün metaller içinde en yüksek dayanıklılık-ağırlık oranına sahip olmasıdır. Alaşımsız haliyle %45 daha hafif olmasına rağmen bazı çelikler kadar dayanıklıdır. Elementin iki allotropik türü ve ^{46}Ti' den ^{50}Ti' ye beş tane doğal izotopu bulunur. Bunlardan ^{48}Ti doğal olarak en bol bulunan izotoptur (73.8%). Titanyumun kimyasal ve fiziksel özellikleri zirkonyumunkiler ile benzerlik gösterir.

Metalik bir ak element olan titanyum sahip olduğu yüksek dayanıklılık-ağırlık oranı ile bilinir. Düşük yoğunluklu hafif ve güçlü bir metaldir. Saf haliyle tamamen esnektir (özellikle oksijensiz ortamda). Parlak, metalik beyaz renklidir. Göreli olarak yüksek erime noktası (1649°C' nin üstünde) ile dayanıklı metallerden olması açısından kullanışlıdır.

Titanyum (ısı işlemi uygulanmış bazı cins çelikler kadar olmasa da) oldukça sert, antimanyetik ve zayıf bir ısı iletkenidir. Çelikte olduğu gibi titanyum yapılarında yaşam süresini garanti eden bir yorulma sınırı vardır.

Metal dimorfik allotroptur. Kristal yapısı 882°C' de cisim merkezli kübik beta formdan hegzagonal alfa forma değişir. Alfa formunun özgül ısısı titanyum geçiş sıcaklığına ulaşıncaya kadar çarpıcı bir şekilde yükselir sonra tekrar düşer ve sabit kalır, beta form için ise sıcaklıktan bağımsızdır.

Zirkonyum ve hafniyuma benzer şekilde, ekstra bir omega fazı vardır, bu faz yüksek basınçlarda termodinamiksel olarak kararlıdır ancak normal basınçta yarı kararlı olabilir.

Titanyumun en ünlü kimyasal özelliği korozyona karşı gösterdiği müthiş direncidir. Neredeyse platin kadar dirençli olan element asitler, klor gazı ve yaygın tuz çözeltilerinin maruziyetine karşı koyabilecek yeterliliktedir. Saf titanyum su içerisinde çözünmez ancak yoğun asit içinde çözünebilir.

Bu metal havada yükseltilmiş sıcaklıklarda pasif ve (korozyon direncini artıran) koruyucu bir tabaka oluşturur, ancak oda sıcaklığında kararmaya karşı dirençlidir. İlk oluşumda bu tabaka sadece 1–2 nm kalınlığındadır, ancak kalınlık zamanla yavaşça artmaya devam eder (dört yıl içinde 25 nm'lik bir kalınlığa ulaşır).

Titanyum havada 610°C ve daha yüksek sıcaklıklarda titanyum dioksit oluşturarak yanar. Titanyum ayrıca saf azot içinde yanan birkaç elementten biridir (800°C sıcaklığında yanarak titanyum nitrit oluşturur). Titanyum klor gazı, klorid solüsyonları ve organik asitlerin çoğu ile birlikte, seyreltik sülfürik ve hidroklorik aside karşı dirençlidir. Element paramanyetiktir (mıknatısla zayıf etkileşim gösterir) ve elektriksel ve ısıl iletkenliği düşüktür.

Deneyler doğal titanyum döteron ile bombardıman edildiğinde radyoaktif hale geldiğini göstermşştir. Bu durumda titanyum pozitronlar ve şiddetli gama ışınları yayımlar.

Kızarmış bir metal olduğunda oksijenle ve sıcaklığı 550 C' ye ulaştığında klor ile bileşik oluşturur.

Titanyum doğada her zaman diğer elementler ile bağlı bir şekilde bulunur. Titanyum volkanik kayalarda, tortul tabakalarda bulunur ve bunlardan çıkarılır. United States Geological Survey tarafından analiz edilen 801 çeşit volkanik kayadan 784 tanesinde titanyum tespit edilmiştir. Topraklarda bulunma oranı yaklaşık olarak % 0.5 ile 1.5 arasındadır.

Titanyum öncelikli olarak anataz, brukit, ilmenit, perovskit, rutil, titanit minerallerinde ve birçok demir cevherinde geniş ölçüde yayılmıştır. Bu minerallerden, titanyumu yüksek konsantrasyonda bulmak zor olsa da sadece rutil ve ilmenit ekonomik öneme sahiptir. Titanyum içeren önemli ilmenit birikimleri batı Avustralya, Kanada, Çin, Yeni Zelanda, Norveç, Hindistan ve Ukrayna'da bulunur. Büyük miktarlarda rutil Kuzey Amerika ve Güney Amerika'da çıkarılır ve buralardan çıkarılan maden toplam yıllık üretime metalden 90000 ton ve titanyum dioksitten 4.3 milyon ton katkıda bulunur. Titanyumun bilinen toplam rezervi yaklaşık olarak 600 milyon tondur.

Titanyum meteorlarda da bulunur. Ayrıca güneş ve M tipi yıldızlarda (3200°C) yüzey sıcaklığı ile en soğuk yıldız tipidir. Apollo 17 görevi kapsamında aydan dünyaya getirilen kayaçlarda %12.1 oranında TiO_2 tespit edilmiştir. Titanyum ayrıca kömür küllerinde, bitkilerde ve hatta insan vücudunda da bulunur [17].

Nikel:

Nikel, atom numarası 28 olan ve simgesi Ni olan kimyasal bir elementtir. Nikel gümüş-beyaz bir metaldir. Oldukça sert olup, periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer alır. Genelde pentlandit içinde demir ve kükürt ile, milerit içinde kükürt ile, nikelinin içinde arsenik ile birlikte bulunur.

Nikel, yer kabuğundaki bolluğu bakımından 24. dür. Başlıca cevherleri sülfürler, oksitler, silikatlar ve arsenitlerdir. Kanada' da oldukça bol rezervlere sahiptir. ABD de elde edilen 150 milyon kilogramdan fazla nikelin %80 kadarı alaşım yapımında, %15 kadarı kaplamacılıkta ve kalan kısım diğer amaçlar için kullanılır [16].

Nikelin havaya karşı gösterdiği oksitlenme direnci sayesinde; bozuk para üretiminde, kimyasal araç ve gereçlerin üretiminde ve Alman gümüşü gibi birçok alaşımın üretiminde kullanılır.

Nikel doğada genelde kobalt ile birlikte bulunur. Alaşımlar (özellikle süper alaşımlar) ve paslanmaz çelik üretiminde önemlidir. Ayrıca nikel doğal bir özelliği sayesinde manyetik bir alan içinde bir miktar boyut değiştirme kabiliyetine sahiptir. Nikelde bu değişim negatif yönde olmaktadır.

Nikelin oksitlenmiş hali genelde +2 değerliklidir. Ancak 0, +1, +3, +4 değerlikleri de gözlemlenmiştir. Bununla birlikte +6 değerlikli nikelin varlığı da mümkün olabilir.

Nikel temel olarak iki tür maden yataklarından elde edilir. Birincisi, temel minerallerin limonit (Fe, Ni)O(OH) ve garnierit (Ni, $Mg)_3Si_2O_5(OH)$ olan lateritik yataklardır. İkincisi ise, ana minerali pentlandit $(Ni, Fe)_9S_8$ olan magmatik sülfit yataklarıdır.

Kanada'nın Sudbury bölgesi bugün Dünya nikel üretiminin %30'unu yapmaktadır. Sadbury cevher yatağının, ilk jeolojik zamanlarda Dünya'ya vurmuş olan büyük bir meteorun sonucu olduğu tahmin edilmektedir. Günümüzde toplam nikel rezervinin %40'ı ise Rusya'nın Norilsk bölgesinde yer almaktadır. Bu bölgedeki yataklar, Rus madencilik firması MMC Norilsk Nickel tarafından işletilerek Dünya pazarına sunulmaktadır. Diğer büyük nikel yatakları ise Fransa (New Caledonia), Avustralya, Küba ve Endonezya'dadır. Tropikal bölgelerdeki yatakların çoğu, ultramafik kayaçların yoğun yağışlarla yıkanmasıyla ortaya çıkan lateritik yataklardır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar sonucu, Türkiye'nin batısında bulunan nikel yatağının Avrupa'daki tesisler için uygun özellikte olduğu tespit edilmiştir.

Jeofiziksel kanıtlar göz önünde tutulduğunda, nikelin çoğunluğunun, Dünya'nın çekirdeğinde yoğunlaştığı tahmin edilmektedir.

Nikel paslanmaz çelik, mıknatıs, bozuk para ve özel alaşımlar gibi birçok endüstriyel ve son kullanıcı ürünlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca cama yeşil renk vermek amacıyla da kullanılmaktadır. Nikel her şeyden önce bir alaşım metalidir. Bu nedenle alaşım olarak birçok kullanım alanı mevcuttur. Bu alaşımlar bakır, krom, alüminyum, kurşun, kobalt, gümüş ve altın ile yapılan alaşımlardır.

Nikel ayrıca bozuk paraların üretiminde ve dekoratif gümüş yerine kullanılmaktadır. ABD'de kullanılan beş sentlik bozuk para %75 bakır içerir. 1922-81 arasında üretilen Kanada senti ise %99,9 nikel içermekteydi ve manyetik özelliğe sahipti.

Nikel(III) oksit ise birçok nikel-kadmiyum, nikel-demir ve nikel-metal hidrit şarj edilebilir pilde katot olarak kullanılmaktadır.

Nikel meraline ve çözünebilir bileşiklerine maruz kalma miktarı, 40 saat/hafta'lık süre içinde 0,05 mg/$cm^{3'}$ü geçmemelidir. Nikel sülfit buharının ve tozunun, diğer nikel bileşikleri gibi kanserojen olduğu düşünülmektedir. $[Ni(CO)_4]$ gazı çok zehirli bir gazdır. Bunun temel

sebebi hem metalin oluşturduğu zehirlilik hem de karbonun oluşturduğu CO gazının zehirlilik etkisidir.

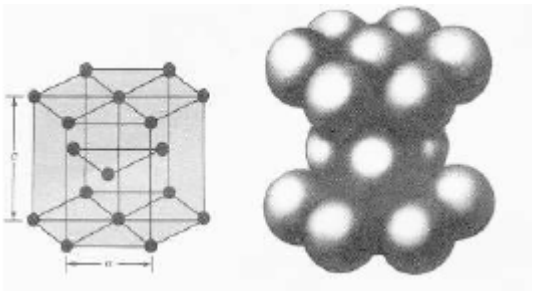
Hassas bireyler dermatit olarak bilinen ve derilerinin nikel ile temas etmesi sonucu ortaya çıkan bir alerji gösterebilirler. Özellikle kulaklara takılan mücevherlerde kullanılan nikel bu tür alerjilerin en önemli sebeplerinden biridir. Nikel alerjisi sonucu kulakta kaşınma, derinin kızarması gibi belirtiler görülebilir. Bu problem yüzünden, bugün birçok küpe nikelsiz olarak üretilmektedir. İnsan derisine temas edecek olan ürünlerdeki nikel miktarı Avrupa Birliği tarafından düzenlemeye tabi tutulmuştur. 2002'de araştırmacıların çalışmaları sonucu, bozuk para olan 1 ve 2 Avro' nun yaydığı nikel miktarının, bu düzenlemedeki değerleri aştığı görülmüştür. Bunun temel sebebinin galvanik reaksiyonlar olduğu düşünülmektedir.

Mevcut kullanımla, nikel kaynaklarının 90 yıl içinde tükeneceği tahmin edilmektedir [18].

2.2. Titanyum ve Nikel Elementlerinin Fiziksel Özellikleri

Titanyum:

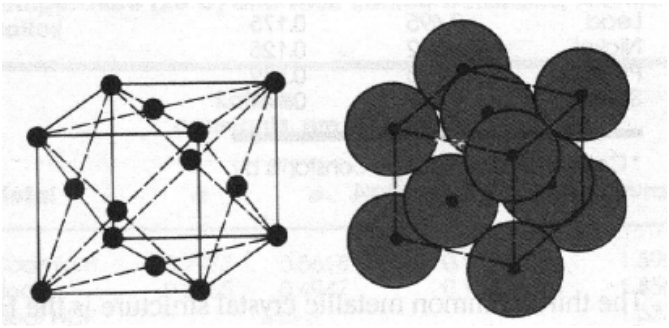
Simgesi :	Ti
Element serisi:	Geçiş metalleri
Renk:	Gümüş gri metalik beyaz
Atom numarası:	22
Atom ağırlığı :	47.867 g/mol
Elektron dizilimi:	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^2$
Yoğunluk:	4.506 g/cm^3
Erime noktası:	1941 K
Kaynama noktası:	3560 K
Ergime ısısı:	14.15 kJ/(mol)
Kristal yapısı:	Hegzagonal
Elektronegatifliği:	1.54 puling ölçeği
Atom yarıçapı:	140 pm
Kovalent yarıçapı:	136 pm
Elektrik direnci:	0.420 μΩ.m (20 ^{0}C'de)
Isıl iletkenlik:	21.9 W/(m.K)



Şekil 2.1. Titanyumun kristal yapısı [19].

Nikel:

Simgesi:	Ni
Element serisi:	zayıf metaller
Renk:	Parlak hafif altın rengi ile karışık metalik ve gümüş
Atom numarası:	28
Atom ağırlığı :	58.6934 g/mol
Elektron dizilimi:	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^8$
Yoğunluk:	8.908 g/cm^3
Sıvı haldeki yoğunluğu:	7.81 g/cm^3
Kaynama noktası:	3186 K
Ergime noktası:	1728 K
Buharlaşma ısısı:	377.5 kJ/mol
Isı kapasitesi:	26.07 J/(mol.K)
Kristal yapısı:	yüzey merkezli kübik
Elektronegatifliği:	1.91 pauling ölçeği
Atom yarıçapı:	135 pm
Kovalent yarıçapı:	121 pm
Elektrik direnci:	69.3 nΩ.m (20 ^{0}C'de)
Isıl iletkenlik:	90.9 W/(m.K)



Şekil 2.2. Nikelin kristal yapısı [19].

2.3. Nikel-Titanyum Şekil Hafızalı Alaşımlar

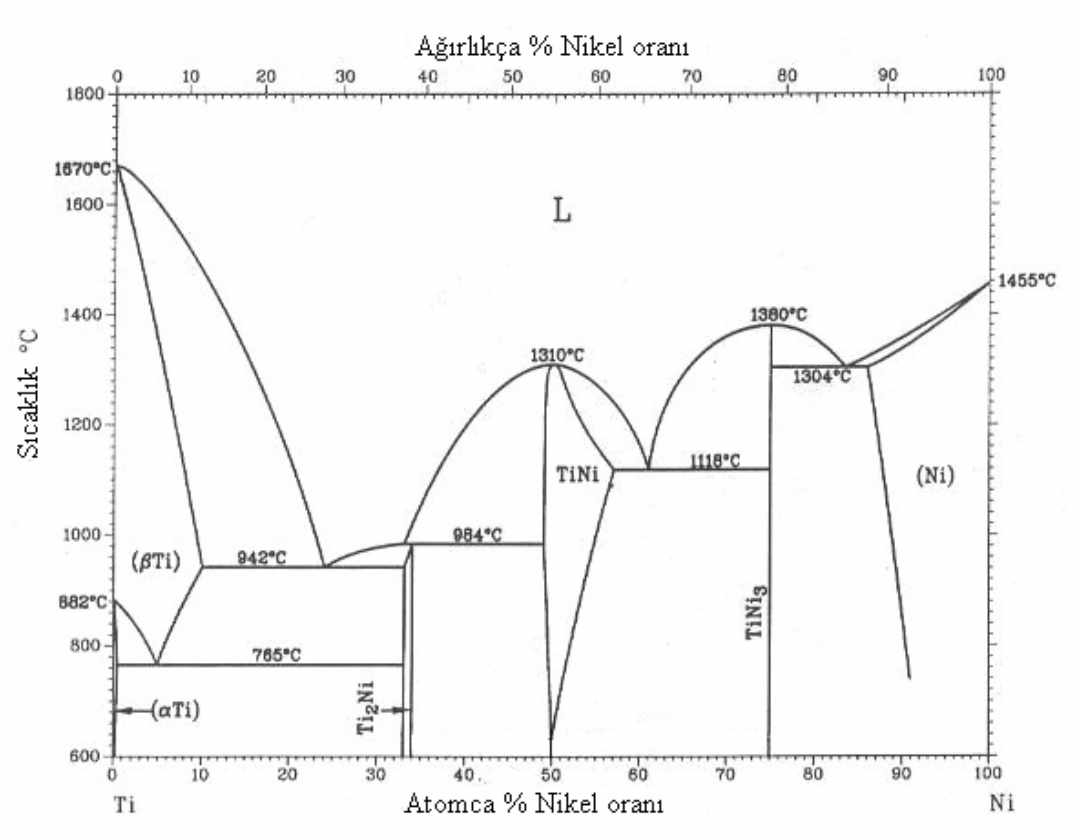
Nikel-Titanyum (Ni-Ti) alaşımında şekil hafıza etkisinin keşfi 1962'de W. J. Buehler ve arkadaşları tarafından ABD Deniz Savaş Araçları Laboratuarında olmuştur. Yüksek mekanik hafıza özelliği gösteren ve ticari ismiyle Nitinol (Ni-Ti Naval Ordnance Laboratory) olarak adlandırılan bu alaşımın faz diyagramı, genel fiziksel, mekanik özellikleri, kristal yapısı ve kullanım alanları bu bölümde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.3a. Nikel-Titanyum Faz Diyagramı

Şekil 2.3'deki Titanyum-Nikel faz diyagramı incelendiğinde, eşit oranda Titanyum ve Nikel atomlarından meydana gelen atomca % 50 Nikel bölgesinde intermetalik NiTi oluşumu görülür. Saf titanyum ergime derecesi 1670°C, saf nikel ergime derecesi 1455°C'dir. Eşatomik NiTi alaşımının ergime derecesi ise 1310°C'dir. NiTi intermetalik yapı 630°C'den itibaren NiTi ara fazı oluşturur. Faz diyagramında nikelce zengin bölge olarak görülen, atomca %50.5 - %55 nikel oranına sahip, azalan çözünürlüğün bulunduğu bölgede uygulanan yaşlandırma ısıl işlemi, matris içerisinde dağılmış $TiNi_3$ ve Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşmasına neden olmaktadır.

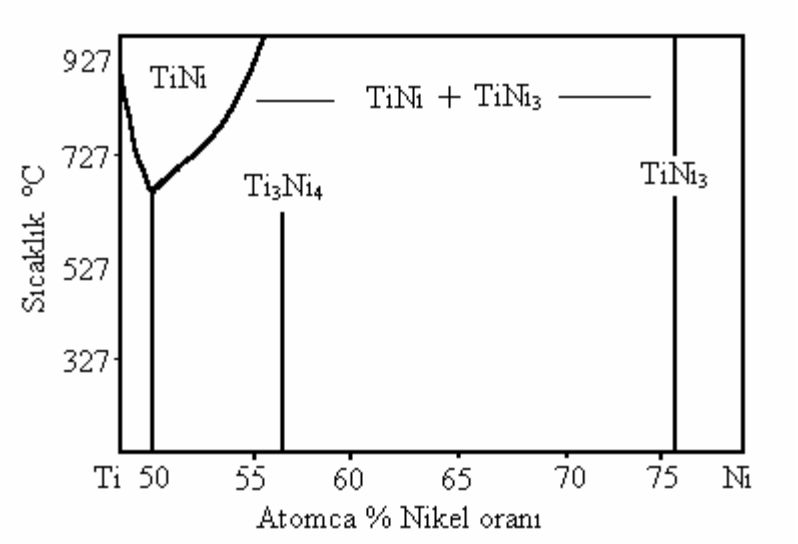
Alaşım, 800°C ile 900°C arasında çözeltiye alındıktan sonra, 550°C altında yapılan yaşlandırma işlemi sonrasında elde edilen matris içerisinde yoğun olarak dağılmış ince noktalar halinde görülen Ti_3Ni_4 çökeltileri görülür. Bu çökeltiler alaşımın çift yönlü şekil bellek özelliği göstermesinde büyük rol oynar.

Faz diyagramında, Nikel-Titanyum ara fazının titanyumca zengin bölgesi olarak görülen atomca %49.5-%50 nikel oranına sahip bölgede çözünürlük yaklaşık aynı oranda dikey olarak takip ettiğinden dolayı matris içerisinde Ti_2Ni çökeltilerinin oluşumu oldukça düşüktür [20].



Şekil 2.3. TiNi Faz Diyagramı.

NiTi faz diyagramında atomca % 50-%75 nikel oranının bulunduğu bölge üzerinde yapılan en son deneysel çalışmalar ısıl işlemler sürecinde yapıda matris ile uyumlu ince Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluştuğunu göstermiştir. Bu nedenle deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen bulgular doğrultusunda faz diyagramının bu bölgesi Ti_3Ni_4 intermetalik yapıyı da gösterecek şekilde yeniden düzenlenmiştir.



Şekil 2.4. TiNi faz diyagramında Ti_3Ni_4 intermetalik yapı [21].

2.3b. Nikel-Titanyum Şekil Hafızalı Alaşımının Kristal Yapısı

Nikel-titanyum şekil hafızalı alaşımının martenzitik faz dönüşümü sonucunda kristal yapısı östenit fazda iken kübik kafes yapısında, martenzit fazda iken monoklinik kafes yapısındadır. Östenit fazda iken kafes parametresi a_o = 2.99 dir. Martenzit fazdaki kafes parametreleri ise a = 2.88°A, b = 4.12°A, c = 4.62°A ve β = 96.8 dir.

Martenzitik faz dönüşümünde kübik kafes yapısından monoklinik kafes yapısına geçiş sırasında aşağıdaki şartların oluşması halinde R-faz olarak belirtilen rombohedral kafes yapısına sahip geçiş fazı görülür.

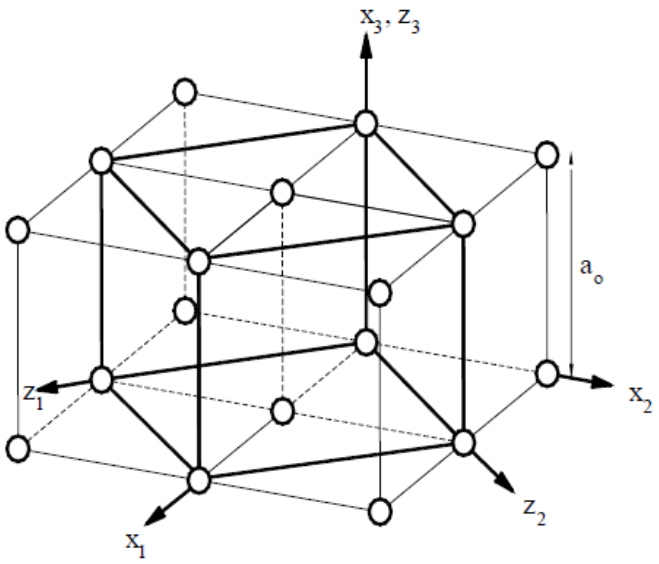
-Alaşım soğuk şekil verme sonrasında 400°C - 500°C arasında tavlama işleminden geçirilirse,

-Alaşımdaki nikel oranının atomca %50.5 ve daha fazla olduğu bölgede 900°C - 1050°C arasında çözeltiye alma işlemini takiben 400°C - 500°C arasında yaşlandırma ısıl işlemi yapılırsa,

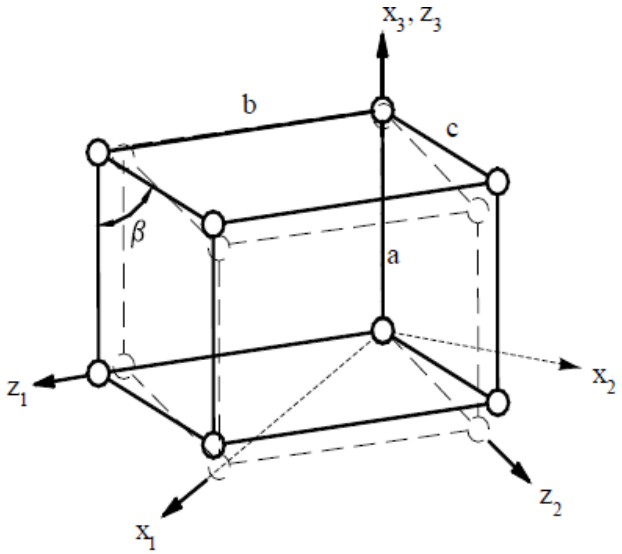
-Döküm esnasında alaşıma martezitik dönüşüm sıcaklığını azaltacak üçüncü elementler eklenirse.

R-fazın nikel-titanyum şekil bellekli alaşımlarda oluşumu, alaşımın sıcaklık histerisisinin 1°C - 3°C gibi dar bir aralıkta çevrimini sağlamaktadır. Bu özellik çok küçük sıcaklık değişikliklerinde ve kısa sürede alaşımın şekil değiştirmesine neden olduğundan endüstriyel kullanım kolaylığı sağlamaktadır.

Şekil 2.5’ de NiTi şekil hafızalı alaşımın östenit birim hücresi ve bu hücrelerin oluşturduğu tetragonal hücre (z_1, z_2, z_3) görülmektedir. Burada östenit birim hücresi x_1, x_2, x_3 eksenlerine göre tanımlanmıştır. Martenzitik dönüşüm esnasında bu tetragonal yapı belirli bir birim şekil değiştirme ile (Bain strain) monoklinik yapıya dönüşür. 12 farklı şekilde monoklinik birim hücre oluşur. Bunlar NiTi şekil hafızalı alaşımın martenzit varyantlarıdır.



Şekil 2.5. Martenzitik dönüşüm öncesi kristal yapı.



Şekil 2.6. Martenzitik dönüşüm sonrası monoklinik kristal yapı.

2.3c. NiTi Şekil Hafızalı Alaşımların Genel Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Tablo 2.1'de nikel-titanyum ve bakır esaslı şekil hafızalı alaşımlar fiziksel ve mekanik özelliklerine göre karşılaştırılmıştır [20].

Tablo 2.1. Nikel ve bakır esaslı şekil hafızalı alaşımların karşılaştırılması.

Alaşım/Özellik	NiTi	CuZnAl	CuAlNi
Dönüşüm Sıcaklık Aralığı (°C)	-50 ile +100 arası	-200 ile +100 arası	-150 ile +200 arası
Histerisis	30	15	20
Maksimum TYD (%)	8	4	6
Maksimum ÇYD (%)	4	0.8	1
Yorulma dayanımı (N/mm²)	800-1000	400-700	700-800
Yorulma sınırında uygulanabilir gerilme (N/mm²)	150	75	100
Yorulma ömrü	>100000	10000	5000
Yoğunluğu (g/cm³)	6.45	7.9	7.15
Elektrik direnci (μ.Ω.cm)	80-100	7-12	10-14
Elastisite modülü (Gpa)	50	70-100	80-100
Korozyon direnci	Çok yüksek	Düşük	Yüksek

NiTi alaşımının tek yönlü ve çift yönlü şekil hafıza kabiliyeti, yorulma ömrünün ve korozyon direncinin bakır esaslı alaşımlara göre daha yüksek olması alaşımın kullanım alanını yaygınlaştırmaktadır. Elektrik direncinin 80 - 100 μ.Ω.cm. olması sayesinde, alaşım üzerinden elektrik akımı geçirilerek şekil değişimi için gerekli sıcaklık derecesine hızla ulaşılabilmektedir. NiTi şekil hafızalı alaşımların şekil hafıza özelliği ve süperelastik özelliğinin sağladığı avantajlar birçok alanda geleneksel kullanımı bulunan 300 serisi paslanmaz çeliklerin yerini almasını sağlamıştır. En etkili kullanım alanlarından biri olarak özellikle ortodontik alanda diş telleri olarak kullanılan paslanmaz çeliklerin yerini artık tamamen nikel-titanyum şekil hafızalı alaşım kullanılarak geliştirilen diş telleri almıştır.

Nikel-titanyum alaşımın geri dönüşümlü uzaması 300 serisi paslanmaz çelikten yaklaşık 10 kat daha fazladır. Alaşımın yoğunluğu, paslanmaz çeliğin yoğunluğundan daha düşüktür.

2.3d. Nikel-Titanyum Şekil Hafızalı Alaşımların Kullanım Alanları

Şekil hafızalı alaşımların kullanım alanları genel olarak endüstriyel ve tıp uygulama alanları olarak iki grupta incelenebilir. 2005 yılı başlangıcı itibariyle nikel-titanyum şekil hafızalı alaşımlarla ilgili olarak başta endüstri ve tıp alanı olmak üzere çeşitli alanlarda 15.000 üzerinde patent alınmıştır.

NiTi Şekil Hafızalı Alaşımların Endüstriyel Alandaki Uygulamaları

Şekil hafızalı alaşımlardan NiTi alaşımının ilk kullanılma yerlerinden biri 1969'da F-14 Jet uçaklarında hidrolik boru bağlama bileziği olarak olmuştur. Hidrolik borular bağlantı yapmak için standart kaynak tekniklerinin kullanılması zor olan uçağın alüminyum gövdesine çok yakın bölgelerdedir. Şekil belleği verilmiş bilezik sıvı nitrojen içerisinde martenzit fazda bulunurken çıkartılıp hidrolik boru üzerine takıldığında ortam sıcaklığına ulaşmasıyla birlikte hidrolik boru üzerine sıkı bir şekilde oturur. Bağlama bileziği, sıvı nitrojen içerisindeki çok düşük sıcaklığa artık normal koşullarda ulaşamayacağından, her zaman boru üzerinde sıkı bir şekilde takılı olarak kalır. Endüstride benzer uygulamalar birbirlerine bağlantıları zor olan parçaların birleştirilmesinde kullanılmıştır.

Ortam sıcaklığına göre otomatik olarak açılıp kapanan sera pencereleri ve fan kapakları ise alaşımın bir başka uygulama alanıdır. Uzay anten sistemlerinde ise düşük sıcaklıkta paket olarak belli bir bölgeye ulaştırılan antenin ısınması ile birlikte normal anten şekline dönüştüğü uygulamalar ilk uygulamalar arasındadır.

NiTi alaşımların yay olarak kullanıldığı endüstriyel uygulamalardan biri de çıkış sıcaklığı ayarlanabilir akışkan sıvı valfidir. Sistemin çalışma prensibi içerisinde bulunan yayların soğuk ve sıcak su girişlerini kayan bir parça vasıtasıyla açıp kapatarak istenilen sıcaklıkta sıvı çıkışını sağlamaktır. Sistemdeki suyun sıcaklığı arttığında şekil hafızalı yay termoelastik faz dönüşümü ile ostenit sıcaklığına doğru çıkarken uzayarak kayan parçayı ileri doğru hareket ettirerek sıcak su girişini azaltmaktadır. Sistemdeki suyun sıcaklığı düştüğünde ise biraz önceki durumun tam tersi olarak şekil hafızalı yay kısalarak diğer yayın baskısıyla kayan parça soğuk su girişini azaltmaktadır. Sonuçta uygun yay oranları seçilerek istenilen sıcaklıkta sıvı çıkışı sağlanabilmektedir.

Son yıllarda süpersonik uçakların dış yüzeyinde hava basıncı ile oluşan büzülmelerin engellenmesi için NiTi şekil hafızalı alaşım gömülü, grafit-epoksi kompozit kullanılması araştırmaları devam eden çalışmalar arasındadır.

Japon yüksek hız trenlerinde otomatik yağ seviyesi ayarlama parçası olarak Nikel-Titanyum şekil hafızalı alaşım yay kullanılarak dizayn edilen parça kullanılmıştır. Bu parça sayesinde tren yüksek hızlara çıktığında dişli kutusunda ana şaftın bulunduğu bölmedeki yağ oranı azalarak yağ devir-daiminden kaynaklanan sıcaklık artışı engellenir. Tren yüksek hızlarda seyrettiğinde yağ sıcaklığı artacak, yavaş yavaş nikel-titanyum yayın hareketiyle ara bölme kapanacaktır Azalan yağ seviyesi şaftın hızlı ısınmasını engellemektedir.

NiTi ince film kaplama çalışmaları ise, şekil bellek teknolojisine yeni bir boyut kazandırmıştır. Alaşımların şerit, tel veya yay halinde geleneksel kullanılmasının yanında mikro boyutlarda ince film olarak kaplanması ve üç boyutlu hareket elde edilmesi mikroelektro-mekanik sistemler (MEMS) içerisinde farklı tasarımlara olanak sağlamıştır.

Küçük ölçekli elektro-mekanik düzeneklerin ve sistemlerin incelendiği disiplinler arası bir bilim olan mikro-elektro-mekanik sistemlerin uygulamalarında ince film şekil hafızalı alaşımların özellikle mikro hareketlendiriciler arasında kullanılma oranı artarak devam etmektedir.

Nikel-titanyum şekil hafızalı alaşımların ince film olarak kaplama alanında kullanılması alaşımın üç boyutlu olarak şekil değiştirmesini sağlayarak kaplama teknolojisine yeni bir boyut kazandırmıştır. Bu alanda yapılan çalışmalardan bir tanesi magnetron sıçratma tekniği kullanılarak taban malzeme üzerine nikel-titanyum kaplama çalışmasıdır. Kaplama sonrası malzeme 25ºC de düz bir şekilde iken 150ºC sıcaklığa çıkarıldığında kendiliğinden kapanmaktadır. Kaplamanın sıcaklığı tekrar 25ºC sıcaklığa düştüğünde ise malzeme geri dönüşümlü olarak eski şekline geri dönmektedir.

Telli tarafından magnetron sıçratma tekniği kullanılarak yapılan çalışmada ise kaplamanın sıvı azot içerisinde ve oda sıcaklığında hareketi tespit edilmiştir. Endüstriyel alanda şekil hafızalı alaşımların süperelastik özelliği kullanılarak birçok endüstriyel gerecin daha etkin kullanımı sağlanmıştır. Cep telefonu anteni, gözlük çerçevesi gibi plastik deformasyonu sorun yaratan parçalarda kullanılan şekil hafızalı alaşımlar bu sorunun çözümü ile beraber hafiflik ve korozyon dayanımı da sağlamıştır.

Nikel-titanyum şekil hafızalı alaşım kullanılarak geliştirilen mikro tutucu ise çok küçük malzemelerin kolaylıkla tutularak taşınmasına olanak sağlamaktadır.

NiTi Şekil Hafızalı Alaşımların Tıp alanındaki Uygulamaları

İnsan bedenine biyolojik uyumu yüksek olan NiTi şekil hafızalı alaşımlar, diş hekimliğinde ortodontik diş telleri ve endodontik döner kök kanalı aletleri, kardiyolojik uygulamalarda kalp damar tıkanıklığını açan stentler ve ortopedide implantlar gibi birçok alanda diğer sistemlere tercih edilir hale gelmiştir. Ortodontik diş telleri çarpık dişleri dış kuvvet uygulayarak düşey mesafede uygun aralığa yerleştirmekte kullanılmaktadır. Ağızda dişlerin üzerine tutturulan bu tellerin performansı, dişlerin hareket etmesi ile uygulanan kuvvetin azalmaması ile ölçülebilir. Geleneksel olarak kullanılan paslanmaz çelik teller, elastik bölgede şekil değişimi neticesinde kuvvet uygulama özelliğini kaybetmekte olup tekrar değiştirilmeleri gerekir. Paslanmaz çeliğe oranla daha yüksek kuvvet uygulama özelliği sayesinde nikel-titanyum diş tellerinin değiştirilme sıklığı son derece düşüktür.

2.3e. Nikel-Titanyum İntermetalik Bileşiği (Nitinol 60)

Nitinol 60 (60NiTi), %60 nikel ve %40 titanyum içeren bir intermetalik nikel-titanyum alaşımıdır ve petrol-yağlayıcı, haddeleme, dişli ve rulman gibi sürgü bağlantı uygulamaları için umut verici bir malzemedir. NiTi alaşımları şekil hafıza davranışı için kullanılmasıyla bilinirler. Uygun bir şekilde işlendiğinde bile Nitinol 60 hem de mükemmel bir boyutsal stabilite ve kullanışlı yapısal özellikler sergilerler.

Yüksek sıcaklık işlemlerinde, yüksek basınçlı toz metalurjisi teknikleriyle ve başka anlamda, Nitinol 60 geniş fiziksel özelliklerin kombinasyonunu sunması onu rulman malzemeleri için benzersiz kılar. Nitinol 60 serttir, iletkendir, yüksek korozyon direncine sahiptir, çelikten daha az yoğundur, son ısıl işlemde kolayca işlenme önceliği vardır, magnetik değildir. Başka hiçbir rulman malzemesi; metalik veya seramik, bu niteliliklerin hepsini göstermez. Daha da fazlası, Nitinol 60 diğer havacılık rulman malzemeleriyle karşılaştırıldığı zaman petrol-yağlayıcı koşulları altında kayda değer bir biçimde tribolojik performans gösterirler.

Sonuç olarak, ikili Ni-Ti alaşımları medikal ve dental endüstrisinde geniş olarak kullanılırlar. Uygulamalarda biyo uyumlulukları, benzersiz süper-elastiklikleri ya da şekil hafızası etkileri (Shape Memory Effect) sebebiyle kolayca kullanılırlar.

BÖLÜM 3

ATOMLAR ARASI ETKİLEŞME POTANSİYELLERİ ve SIVI YAPI TEORİLERİ

3.1. Lennard - Jones Potansiyeli

6-12 veya 12-6 potansiyeli olarak da bilinen Lennard-Jones potansiyeli nötr atomlar veya moleküller arasındaki çiftler etkileşimlerini tanımlayan matematiksel, aynı zamanda da basit bir modeldir. Bu potansiyel 1924 yılında John Lennard-Jones tarafından önerilmiştir. LJ potansiyelinin ifadesi;

$$V(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{3.1}$$

şeklinde olup, ε potansiyel derinliğini, σ parçacıklar arası potansiyelin sıfır olduğu r mesafesini göstermektedir. Burada r parçacıklar arasındaki uzaklıktır. Fiziksel olarak Pauli itmesi sebebiyle atomları çevreleyen elektronik bulutların üst üste gelmeye başlamasıyla, sistemin enerji artma gösterir. Burada bulunan 12 üssü hesaplama kolaylığı nedeniyle seçilmiştir.

LJ potansiyeli oldukça iyi bir yaklaşımdır. Sadeliği nedeniyle genellikle gazların özelliklerini belirlemek için kullanılabilmektedir. Aynı zamanda dağılım modeline ve moleküler modellerde de etkileşimleri de tanımlamaktadır.

Genellikle Lennard-Jones potansiyel fonksiyonu

$$V(r) = \varepsilon\left[\left(\frac{r_{\min}}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_{\min}}{r}\right)^{6}\right] \tag{3.2}$$

biçiminde yazılır. Burada $r_{\min} = 6\sqrt{2}\sigma$ potansiyelin minimum olduğu r değerini göstermektedir. Basitliği nedeniyle bu formülasyon simülasyon hesaplamalarında

$$V(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^{6}} \tag{3.3}$$

şekilinde kullanılır. Bu formüldeki $A = 4\varepsilon\sigma^{12}$, $B = 4\varepsilon\sigma^{6}$ şeklinde tanımlıdır. Moleküler dinamik simülasyon hesaplamalarında potansiyel belirli bir r değerinde ($r = r_c$) kesilir. Bu durumda LJ potansiyeli $r_C = 2.5\sigma$ değeri için,

$$V(r_C) = V(2.5\sigma) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{2.5\sigma}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{2.5\sigma}\right)^{6}\right] = -0.0163\varepsilon = -\frac{1}{61.3}\varepsilon \tag{3.4}$$

şeklinde yazılır.

$r_C = 2.5\sigma$ için potansiyel sıfırdır. Potansiyeldeki devamlılığı sağlamak amacıyla da r' nin $r_C = 2.5\sigma$'den büyük değerleri için potansiyel sıfır kabul edilir. Böylece hesaplamalarda kullanılan potansiyel

$$V_{comp}(r) = \begin{cases} V_{LJ}(r) - V_{LJ}(r_c) & için \quad r \le r_c \\ 0 & için \quad r \rangle r_c \end{cases} \tag{3.5}$$

olarak tanımlanabilir.

Lennard Jones potansiyelinin r = r_c = 2.5σ' den daha küçük r lerde kesilmesi, gaz-sıvı kritik noktası için önemlidir. Potansiyel enerjiye değişik yöntemlerle kuyruk ekleme vb. gibi düzeltmeler ile bu problem kolayca ortadan kaldırılabilir.

Model potansiyeller içinde, LJ potansiyelinin yukarıda bahsedilen 12-6 formu oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, klasik formun fit işlemindeki yetersizliği ve yapısal fonksiyonların belirlenmesindeki hatalar nedeniyle ikili NiTi alaşımının potansiyeli için atomlar arasındaki çiftler etkileşmesi

$$V_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij}\left\{\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{8} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{4}\right\} \tag{3.6}$$

ile verilen 8-4 formu ile belirlenmiştir. Parametrelerin anlamları klasik formla aynı olmakla birlikte, değerleri Fcc-Ni, HCP-Ti ve B2-NiTi için bağlanma enerjisi ve örgü sabitleri fit alınarak belirlenmiştir [22].

3.2. Sıvı Yapı Teorileri

Sıvı hal fiziğinde en temel problem, klasik istatistik mekaniği kullanarak çiftler dağılım fonksiyonu g(r)' yi veya onun Fourier dönüşümü olan statik yapı faktörü S(q)' yu belirleyebilmektir. Çiftler arası kuvvetler ve hacim cinsinden tanımlanabilen sistemler için g(r)' nin belirlenmesi, termodinamik fonksiyonların hesaplanmasında oldukça önemlidir.

Bunun için kullanılan iki yaklaşım vardır. Birinci yaklaşımda Monte-Carlo (MC) ve Moleküler Dinamik (MD) gibi yöntemlerle bilgisayarda benzetişim yapılmaktadır. Diğeri yöntem ise yarı analitik bir yöntem olup, iki şekilde ele alınabilir. Bunlardan birisi çiftler potansiyeli $\phi(r)$' ı çiftler korelasyon fonksiyonu g(r)' ye bağlayan Born-Green-Yvon-Krikwood hiyerarşisinden [23] elde edilen entegro-diferansiyel eşitliklerin kullanıldığı yöntemdir. Bu yöntemin sıklıkla kullanılan örnekleri Percus-Yevick (PY), Hypernetted Chain (HNC) [24] denklemleri ve Ortalama-Küresel Yaklaştırmasıdır (MSA) [25,26,27]. İkinci yöntem ise termodinamik tedirgeme teorisidir [28]. Bu teorinin temeli katı küre ya da tek bileşenli plazma gibi çözümü bilinen bir referans sistemine dayanır. Kullanılmakta olan bütün yöntemler bazı yaklaşımları içermektedir.

3.2.1. Entegro Diferansiyel Denklem Yaklaşımları

Çiftler dağılım fonksiyonu g(r) ve çiftler potansiyeli $\phi(r)$ fonksiyonları arasındaki bağıntı bir entegro diferansiyel denklem yaklaşımı ile verilebilir. h(r) toplam korelasyon fonksiyonu, g(r) çiftler korelasyon fonksiyonundan, onun büyük r değerindeki asimtotik değeri olan 1' in çıkarılarak,

$$h(r) = g(r) - 1 \tag{3.7}$$

şeklinde tanımlanır**.** Direkt korelasyon fonksiyonu c(r) ve toplam korelasyon fonksiyonu h(r) arasındaki ilişki,

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(\vec{r}') d\vec{r}' \tag{3.8}$$

Şeklindedir ve bu denklem, Ornstein-Zernike (OZ) denklemi olarak bilinir. Burada ρ sistemin iyonik yoğunluğudur. Denklem 3.8' in Fourier dönüşümü alındığında,

$$S(q)-1=\rho c(q)S(q) \tag{3.9}$$

basit cebirsel bir ifadeye dönüşür. Bu denklemlerden açıkça görülmektedir ki; eğer g(r) ve c(r) den biri belirlenebilir ise, diğeri kolayca hesaplanabilir. c(r), büyük r değerlerinde atomlar arası çiftler etkileşme potansiyelleri ile daha yakın ilişkilidir. Bu,

$$f(r)=\exp(-\beta\phi(r))-1 \tag{3.10}$$

Mayer fonksiyonu cinsinden,

$$c(r)=f(r)(1+\rho\int f(|\vec{r}-\vec{r}'|)f(\vec{r}'d\vec{r}') \tag{3.11}$$

serisini [23] elde etmek için c(q) ve h(r) genel tanımlarını kullanmakla görülebilir. Büyük argümanlarda, c(r)' deki ilk terimin önemi vardır ve büyük r değerlerinde,

$$c(r)\approx-\beta\phi(r) \tag{3.12}$$

dir. g(r) ve c(r) fonksiyonları Ornstein - Zernike (O-Z) denklemiyle (3.8) birbirine bağlıdır. h(r) toplam korelasyon fonksiyonu ve c(r) direkt korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümleri,

$$h(q)=\int h(r)\exp(-i\,\vec{q}.\vec{r})d\,\vec{r} \tag{3.13}$$

ve

$$c(q)=\int c(r)\exp(-i\,\vec{q}.\vec{r})d\,\vec{r} \tag{3.14}$$

olmak üzere, Ornstein-Zernike denkleminin her iki tarafının Fourier dönüşümü alınarak,

$$h(q)=c(q)+\rho c(q)h(q) \tag{3.15}$$

bağıntısı elde edilir. Bu denklem de tekrar,

$$[1+\rho h(q)]\;[1-\rho c(q)]=1 \tag{3.16}$$

şeklinde yazılabilir.

$$S(q)=1+\rho\int[g(r)-1]\exp(-i\,\vec{q}.\vec{r})d\,\vec{r} \tag{3.17}$$

bağıntısıyla tanımlanan statik yapı faktörü denklemleri birleştirildiğinde,

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho c(q)} \tag{3.18}$$

olarak yazılabilir. Bu denklem, statik yapı faktörü ile direkt korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümü arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

O-Z denklemi kullanılarak sıvı sistemlerde korelasyon fonksiyonları ile kurulan bağıntıdan bir sonraki adım, potansiyeli içeren bir bağıntı elde etmektir. Sıvıların yapısını açıklamak amacıyla pek çok yaklaşık integral denklemleri önerilmiştir. Bunların en sık kullanılanları Born-Green (BG), Percus-Yevick (PY) ve Hypernetted-Chain (HNC), Yeniden düzenlenmiş Hypernetted-Chain (MHNC) denklemleri ve MHNC'nin değişik versiyonları olan Varyasyonel Yeniden Düzenlenmiş Hypernetted-Chain (VMHNC) denklemi, MHNC-İtici denklemleridir:

$$PY : c(r) = g(r)\left[1 - \exp(\beta\phi(r))\right] \tag{3.19}$$

$$HNC : c(r) = g(r) - 1 - \ln\left[g(r)\exp(\beta\phi(r))\right] \tag{3.20}$$

Bu denklemler $\phi(r)$ çiftler potansiyeli için nümerik olarak çözülmüştür [29,30]. Bu tezde kullanılan Varyasyonel Yeniden Düzenlenmiş Hypernetted-Chain denklemi (VMHNC) için kapalılık koşulu,

$$c(r) = h(r) - \ln\left[g(r)e^{\beta\phi(r)+B(r)}\right] \tag{3.21}$$

bağıntısı ile verilir. Burada β, sıcaklık kere Boltzman sabitinin tersidir ve $\beta = (k_B T)^{-1}$ olarak yazılabilir. $\phi(r)$ çiftler etkileşme potansiyeli olup, $B(r)$' ye ise köprü fonksiyonu denir. Köprü fonksiyonu için bazı yaklaşımlar yapılmalıdır. Köprü fonksiyonunun evrensel varsayımını takip ederek [23] katı küreler için Percus-Yevick (PY)' nin yaklaşımında elde edilmiş olanı, $B_{PY}(r,\eta)$ seçilmiştir. Bu fonksiyonlar yalnızca sıklık paketleme kesrine bağlıdır. Bu parametreyi belirleme işlemi, birbirlerine çok yakın olmasına karşın, bizi farklı yaklaşımlara götürür [31,32].

Verilen termodinamik durumun bir fonksiyonu ve köprü fonksiyonunun bir fonksiyoneli olan indirgenmiş Helmoltz serbestlik enerjisinin konfigrasyonel kısmı için yeniden düzenlenmiş-Hypernetted edilmiş zincir (MHNC) ifadesi,

$$f^{MHNC} \equiv F'_{MHNC} / Nk_B T$$

şeklinde ele alınarak işe başlanabilir. Yukarda ki $B_{PY}(r,\eta)$' yı seçersek, MHNC serbestlik enerjisi β, ρ ve η' nın bir fonksiyonu olur. η' yı termodinamik durumun bir fonksiyonu olarak, yani $\eta = \eta(\beta,\rho)$, seçildiğinde tek bileşenli sistemler için VMHNC koşulu,

$$\frac{\partial f^{VMHNC}(\beta,\rho,\eta)}{\partial \eta} = 0 \qquad (3.22)$$

olur.

3.2.2 İki Bileşenli Sıvı Metal Alaşımlarında İntegral Denklem Yaklaşımları

Sıvı halin tek atomlu sistemlerden ikili alaşımlara genişletilmesinin formülasyonunda çiftler dağılım fonksiyonu $g_{ij}(r)$' den etkin çiftler potansiyeli $\phi_{ij}(r)$ (i, j =1, 2)' ye geçilebilen üç tane formülasyon vardır.

Homojen, izotropik ikili sistemler için Ornstein-Zernike bağıntısı, $g_{ij}(r)$ kısmi çiftler dağılım fonksiyonu, $h_{ij}(r)$ toplam korelasyon fonksiyonu $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$, $c_{ij}(r)$ direkt ikili integral denklemlerinden oluşan bir set denklem bulunmaktadır. Kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarını, kısmi yapı faktörlerine $S_{ij}(q)$ bağlayan ifade,

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 (\rho_i \rho_j)^{1/2}} \int \left[S_{ij}(q) - \delta_{ij}\right] e^{-i\vec{q}.\vec{r}}\, dq \qquad (3.23)$$

şeklinde tanımlanır ve burada ρ_i alaşım içindeki i' inci bileşenin iyonik sayı yoğunluğudur. $c_{ij}(r)$ korelasyon fonksiyonu ve ρ_i kısmi çiftler sayı yoğunluğunu göstermek üzere,

$$h_{ij}(r) = c_{ij}(r) + \sum_{l=1}^{2} \rho_l h_{il}(r) * c_{lj}(r) \qquad (3.24)$$

şeklinde yazılabilir. Burada * konvülasyon integralini gösterir. Bu denklem daha önce de tanımlanan Ornstein-Zernike (O-Z) denklemi olarak bilinir ve

$$\beta\phi_{ij}^{MHNC}(r) = -\ln g_{ij}(r) + h_{ij}(r) - c_{ij}(r) + B_{ij}(r) \qquad (3.25)$$

kapalılık bağıntısı ile desteklenir. Burada da $B_{ij}(r)$ bazı yaklaşımların yapılması zorunlu olan köprü fonksiyonunu gösterir. MHNC integral denklem teorisinde $B_{ij}(r)$ bazı referans sistemler için alınan köprü fonksiyonları ile değişebilmektedir. Bunlardan Katı Küre (HS) referans sistemi en çok tercih edilenidir. Genellikle MHNC yaklaşımında sistemin konfigürasyon serbestlik enerjisini minimize etme koşulu Lado kriteridir [33].

3.2.3. Varyasyonel Yeniden Düzenlenmiş Hypernetted–Chain Denklemi (VMHNC)

Sıvı metal ve alaşımlarının yapılarının açıklanması VMHNC integral denklem yaklaşımı kullanılarak başarıyla yapılmaktadır [7,8]. Biz bu çalışmada, $B_{ij}(r)$ için referans sistemi olarak katı küre sistemlerinin PY yaklaşım çözümleri ile tanımlanan köprü fonksiyonunu kabul eden Rosenfeld ve Ashcroft [34] yöntemini izledik. Bu yöntem Gonzalez vd. [7,8] tarafından sıvı alaşımlarına başarıyla uygulanmıştır. Rosenfeld tarafından ortaya atılan VMHNC yaklaşımını m bileşenli sistem için Helmholtz konfigurasyon serbestlik enerjisi $f^{VMHNC}(\beta,\rho,x_l,\eta_n)$' ni

$$\frac{\partial f^{VMHNC}(\beta,\rho,x_l,\eta_n)}{\partial \overline{\eta}_k} = 0 \qquad (3.26)$$

varyasyonel şartıyla minimize etmek için $\overline{\eta} = \eta(\beta,\rho,x_l,\eta_n)$ sistemin gerçek paketleme kesri olarak seçilmiştir.

İki bileşenli sıvı alaşımlarında kısmi yapı faktörlerini tanımlamak için T sıcaklığında, V toplam hacminde, N_1 tane birinci cins atom ve N_2 tane ikinci cins atomdan oluşan basit iki bileşenli sistemi ele alalım. Bu alaşım için toplam iyon sayısı $N = N_1 + N_2$ ve toplam iyon sayı

yoğunluğu ρ = N / V dir. Alaşımın bileşenlerinin atomik yoğunlukları C_1 = C ve C_2 = 1 - C ve kısmi sayı yoğunlukları $\rho_i = N_i / V = C_i \rho$ olarak yazılabilir.

3.2.4. Kimyasal Kısa Menzilli Düzen (CSRO)

Bu çalışmada genelleştirilmiş Warren kimyasal kısa menzilli düzen (Chemical Short Range Order, CSRO) parametresi α_w hesaplanmıştır [5]. İlk kabuktaki i. tip atomların toplam sayısı (i tür atomun toplam koordinasyon sayısı);

$$Z_i = \sum_k Z_{ik} \tag{3.27}$$

ifadesi ile verilir. α_w parametresi ise

$$\alpha_w = 1 - Z_{12}/(x_2 Z) = 1 - Z_{21}/(x_1 Z) \tag{3.28}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Son ifade de Z_{ij} kısmi koordinasyon sayısı birinci kabuktaki i tür atomlara komşu j tür atomlarının sayısıdır; x alaşım kompozisyonu; Z ise

$$Z = x_1 Z_2 + x_2 Z_1 \tag{3.29}$$

olarak verilir. α_w parametresi, CSRO' nun kullanışlı fakat kaba bir ölçüsüdür. Rastgele dağılım için α_w sıfıra giderken, tercihli hetero koordinasyonlu en yakın komşuluklu sistemlerde negatif, homo koordinasyonlu sistemlerde pozitif değerler alır.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

$Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için incelemelerimizi üç bölümde verilebiliriz. İlk olarak, bu alaşımın yapısal hesaplamalarında giriş verisi olarak kullanılan etkin çiftler potansiyeli belirlenmiştir. İkinci olarak, dört farklı sıcaklıkta $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımının kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının davranışları incelenmiş ve özellikle toplam çiftler dağılım fonksiyonu hesaplanmıştır. Son olarak, $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ sıvı alaşımlarının Z ortalama koordinasyon sayılarının ve α CSRO parametresinin sıcaklıkla değişimine bakılarak, sıcaklığa olan bağımlılığı belirlenmiştir. Bu incelemede elde edilen sonuçlar literatürde var olan deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

4.1. Atomlar Arası Potansiyeller

Bu çalışmada sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımının statik yapısal özelliklerini araştırmak için Lennard-Jones 8-4 potansiyeli model potansiyel olarak kullanmıştır.

Sıvı Ti ve Ni için LJ 8-4 model potansiyel hesaplanmasında kullanılan giriş potansiyel parametre seti Tablo 4.1' de verilmektedir.

Tablo 4.1. Ni ve Ti için LJ-(8-4) potansiyel parametreleri*

	Ni-Ni	Ni-Ti	Ti-Ti
ε(eV)	0.491367	0.4827	0.38332
σ(A)	3.185727	2.9195	2.752

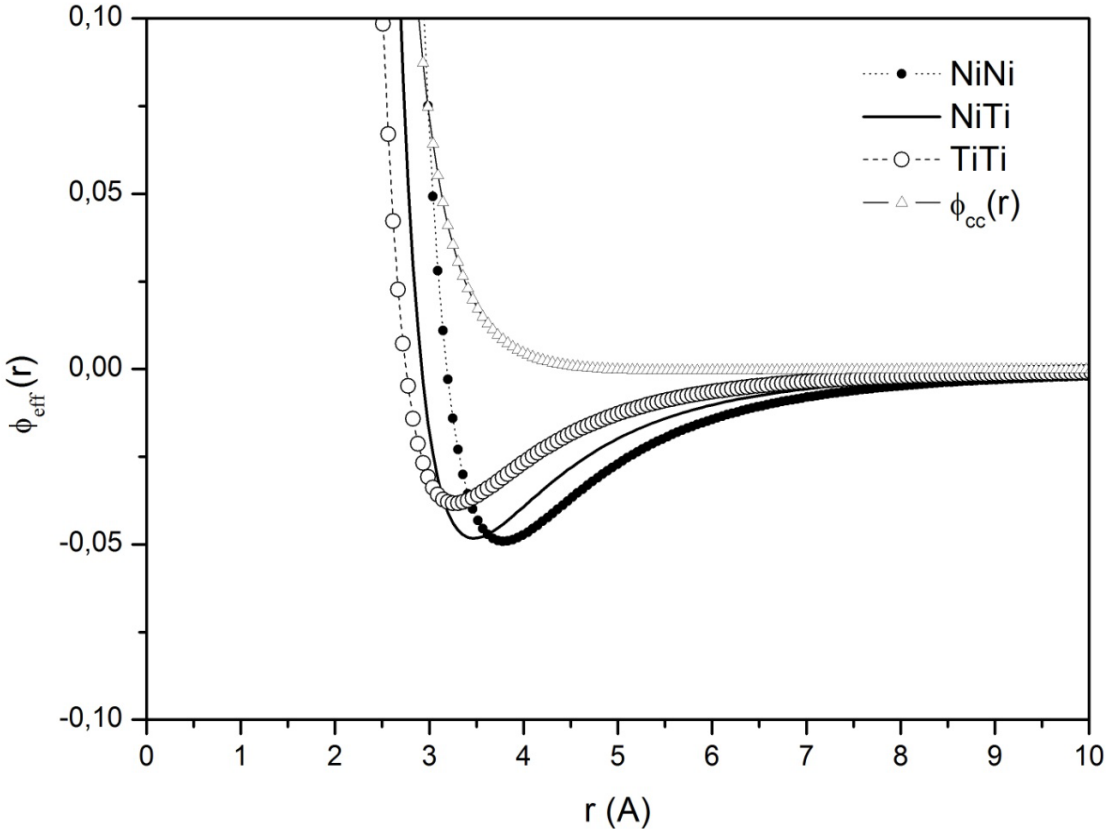
*Değerler kaynak [22] den alınmıştır.

Yapısal hesaplamaların giriş verisi olarak kullanılan etkin çiftler potansiyeli, LJ 8-4 model potansiyeli kullanılarak sıvı NiTi alaşımı için hesaplanmış olup, Şekil 4.1'de verilmektedir.

Şekil 4.1' de görülen $\Phi_{CC}(r)$ düzen potansiyel terimi olup, değişik yazarlar tarafından farklı şekillerde tanımlanmaktadır. Burada Bhatia-Thornton [35] tarafından verilen

$$\Phi_{CC}(r) = \Phi_{11}(r) - 2\Phi_{12}(r) + \Phi_{22}(r) \qquad (4.1)$$

şeklindeki tanım kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımının LJ 8-4 kısmi etkin çiftler potansiyeli.

4.2. Statik Yapısal Özellikler

Çalışmanın bu kısmında ise iki bileşenli NiTi sisteminin statik yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ için LJ 8-4 etkin çiftler potansiyelleri ve VMHNC integral denklem teorisi kullanarak ergime noktası civarındaki statik yapısal özellikleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar Ornstein-Zernike denkleminin ve kapalılık şartının nümerik çözümü Zerah algoritması [36] kullanılarak yapılmıştır. Sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için yapısal hesaplamalarda kullanılan sıcaklıklar ve bu sıcaklıklara karşılık gelen iyonik sayı yoğunlukları Ida ve Guthrie [37]' nin vermiş olduğu formülasyon kullanılarak hesaplanmıştır.

Bu bağıntılardan $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ için T = 1600 K, 1800 K, 2000 K ve 2600 K için hesaplanan iyonik sayı yoğunlukları ρ = 0.0678, 0.0666, 0,0648 ve 0.0603 atom/A^3 'dir.

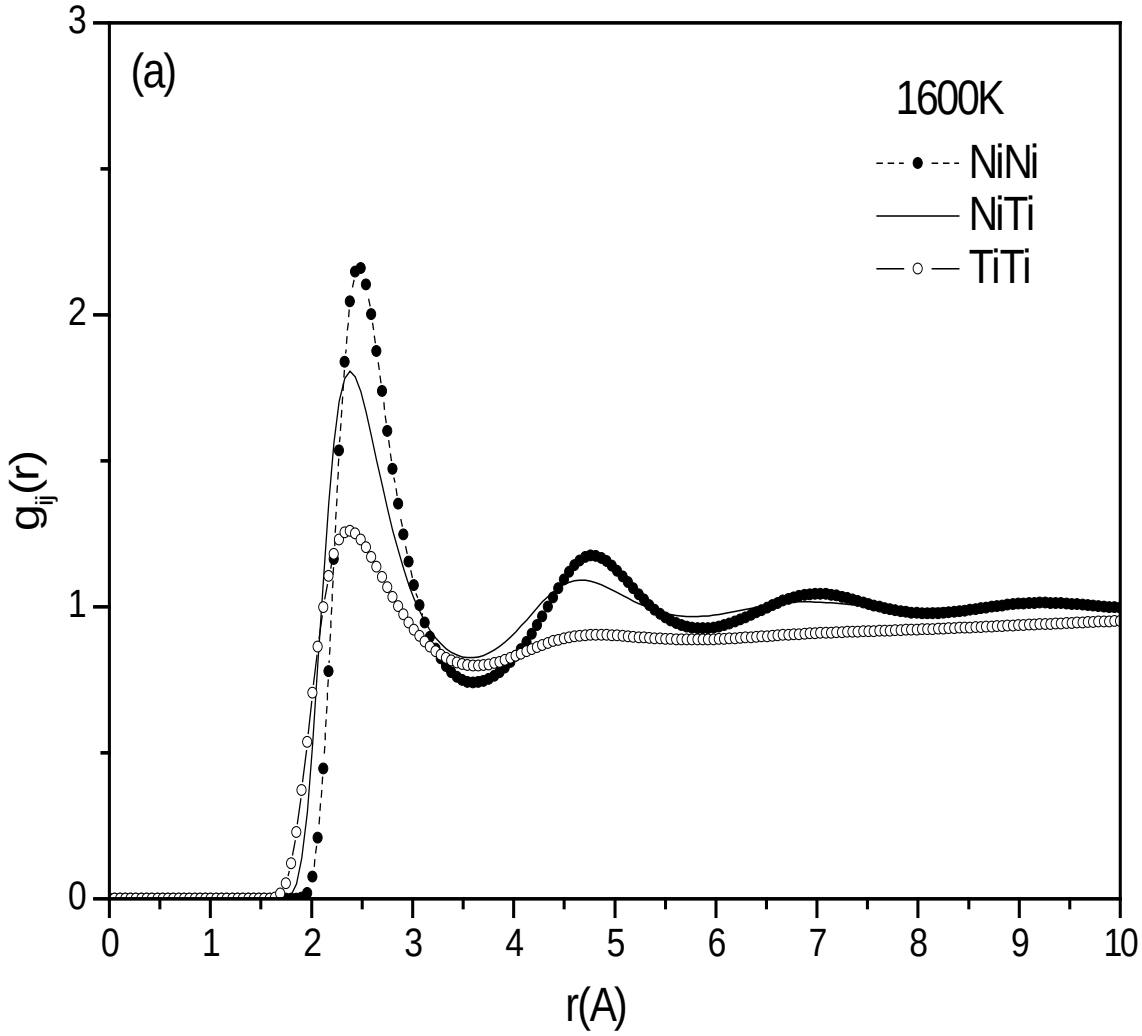
Statik yapısal özelliklerden g(r) çiftler dağılım fonksiyonu sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ için LJ 8-4 model potansiyel parametreleri kullanılarak VMHNC metoduyla hesaplanmıştır. Yapılan hesaplar sonucunda sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ için elde edilen çiftler dağılım fonksiyonları Şekil 4.2' de, ayrıca toplam dağılım fonksiyonları ise literatürde varolan deneysel [38] ve teorik [13] sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3' de verilmektedir.

Sıvı Ti ve Ni için ergime noktaları civarındaki giriş verisi olarak kullanılan termodinamik durumlar, bu durumlardaki sıcaklıklar ve bu sıcaklıklara karşılık gelen iyonik sayı yoğunlukları Waseda' dan [39] alınmış olup, Tablo 4.2' de sunulmuştur.

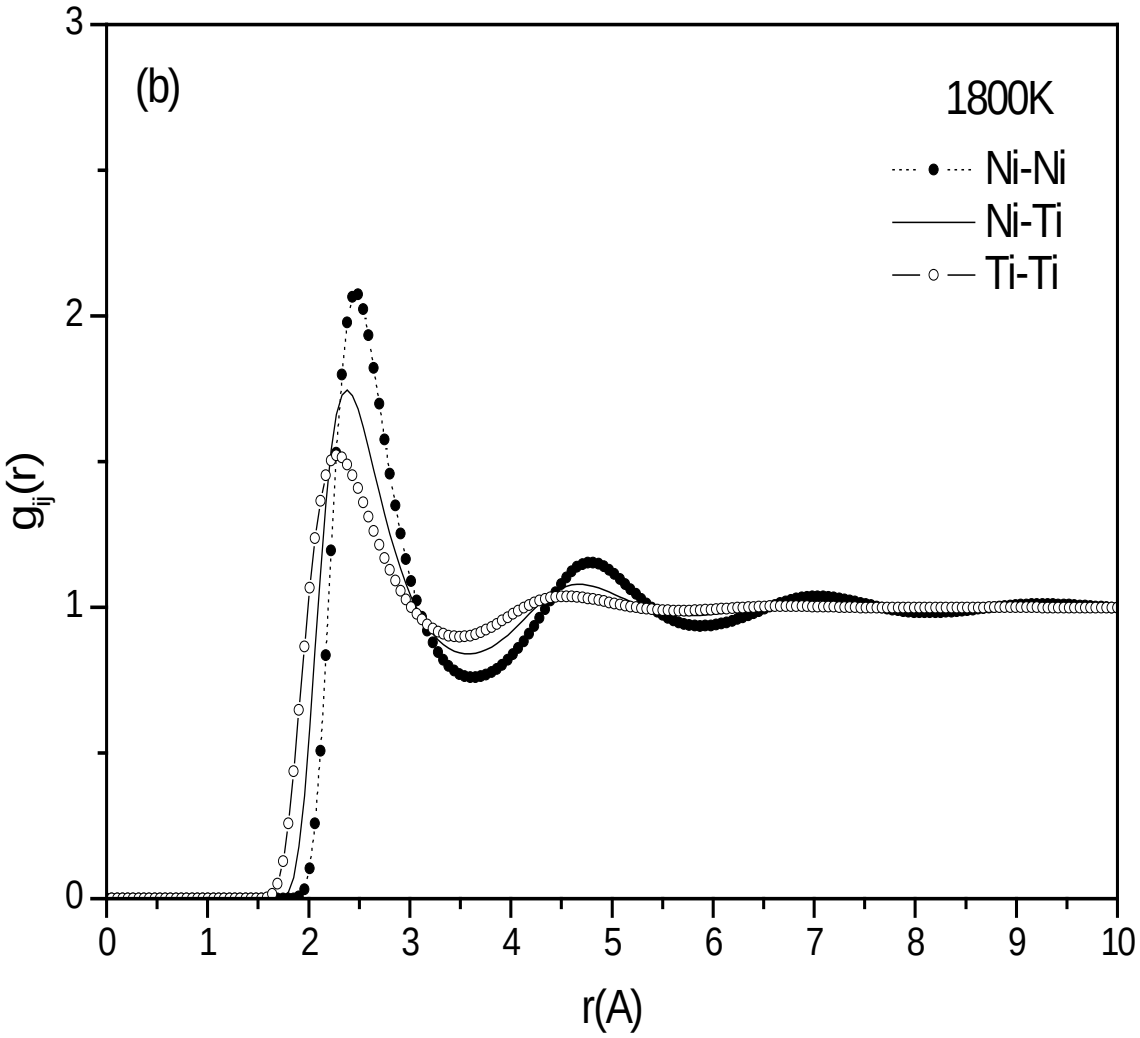
Tablo 4.2. Bu çalışmada sıvı Ni ve Ti için kullanılan giriş parametreleri

Metal	T(K)	ρ(at./A^3)
Ni	1773	0.0792
Ti	1973	0.0520

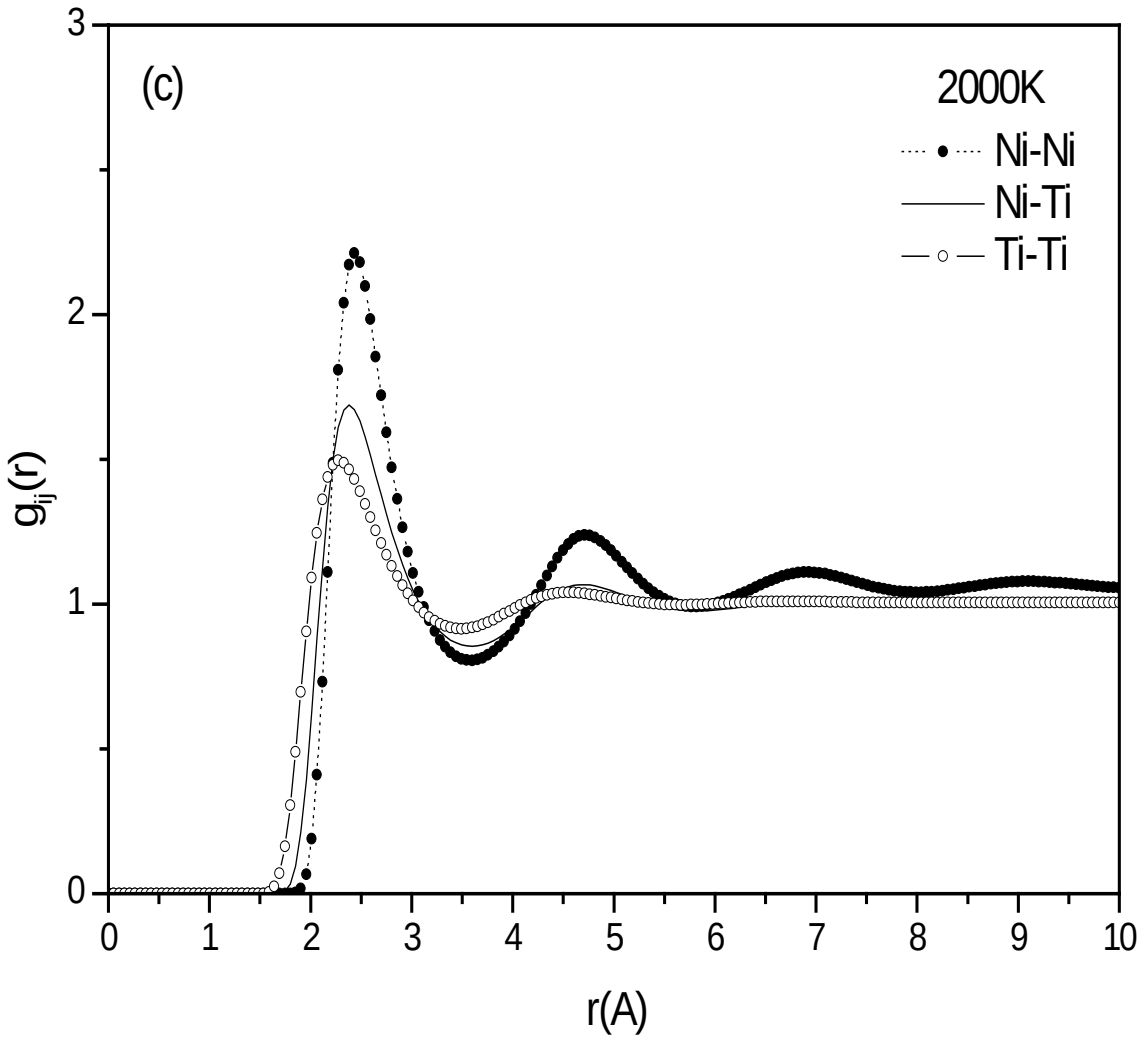
Şekil 4.2' de dört farklı sıcaklıkta $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için VMHNC integral denklem teorisi kullanarak hesaplanan $g_{Ni\text{-}Ni}(r)$, $g_{Ni\text{-}Ti}(r)$ ve $g_{Ti\text{-}Ti}(r)$ kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının sonuçları görülmektedir. Bu sonuçlara göre, $g_{Ni\text{-}Ti}(r)$ kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının birinci maksimum değerleri sıcaklık artarken azalan bir değişim sergilemektedir. Fakat $g_{Ni\text{-}Ni}(r)$ ve $g_{Ti\text{-}Ti}(r)$ kısmi çiftler dağılım fonksiyonları için bu durum aynı değildir. $g_{Ni\text{-}Ni}(r)$ için 1800 K ve 2000 K arasında birinci maksimum yüksekliği artma gösterirken, $g_{Ti\text{-}Ti}(r)$ için bu artış 1600 K ile 1800 K aralığında görülmektedir. $g_{Ni\text{-}Ti}(r)$ kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının birinci maksimumuna karşı gelen r' ler incelenen dört farklı sıcaklıkta da aynı değere karşı gelmektedir. Oysa $g_{Ni\text{-}Ni}(r)$ kısmi çiftler dağılım fonksiyonu 2000 K' de, $g_{Ti\text{-}Ti}(r)$ kısmi çiftler dağılım fonksiyonu ise 1600 K' de diğer sıcaklıklarda aynı olan değerlerinden daha küçük r' lere kaymaktadır.



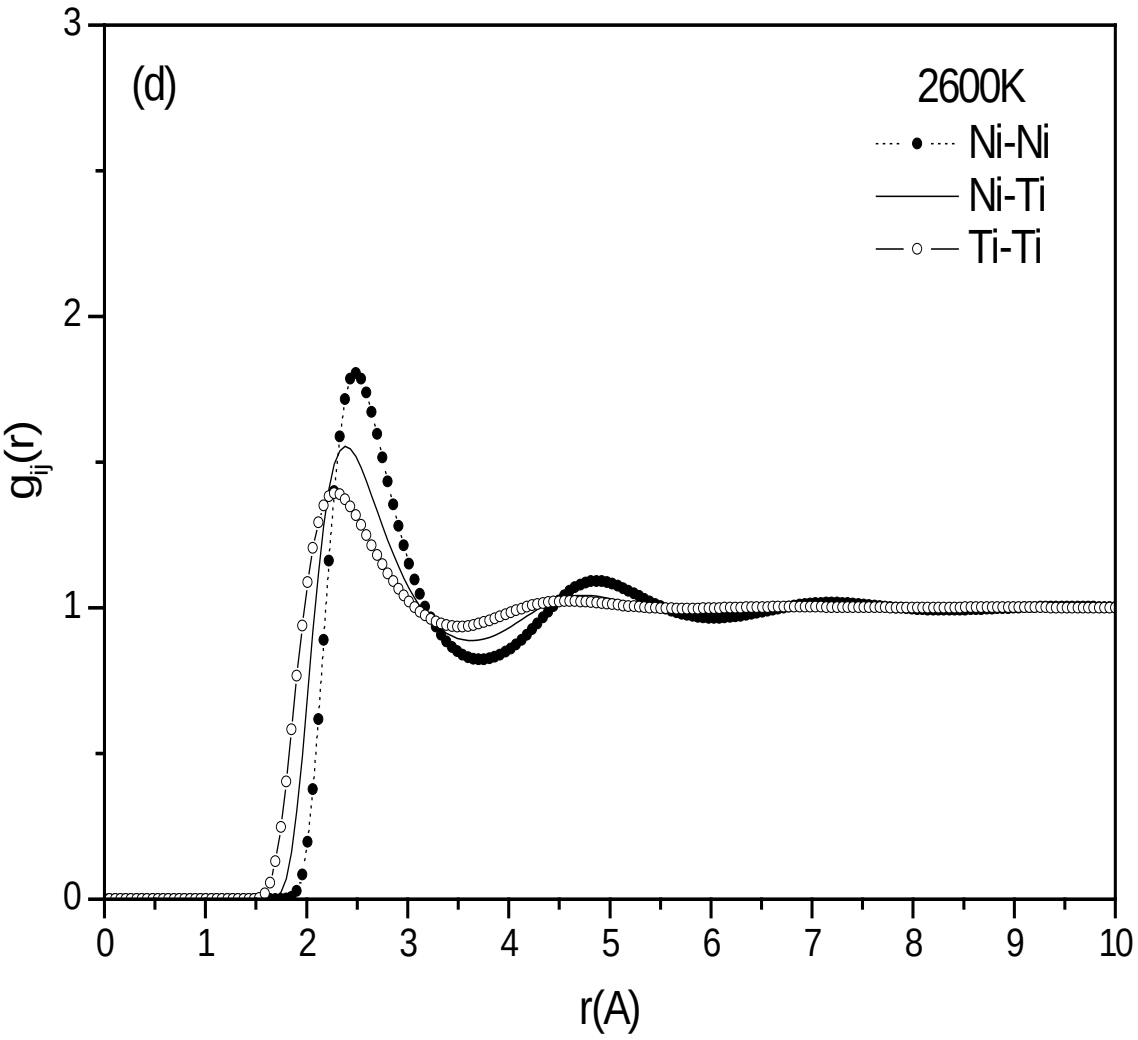
Şekil 4.2a. 1600K' de sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



Şekil 4.2b. 1800K' de sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.

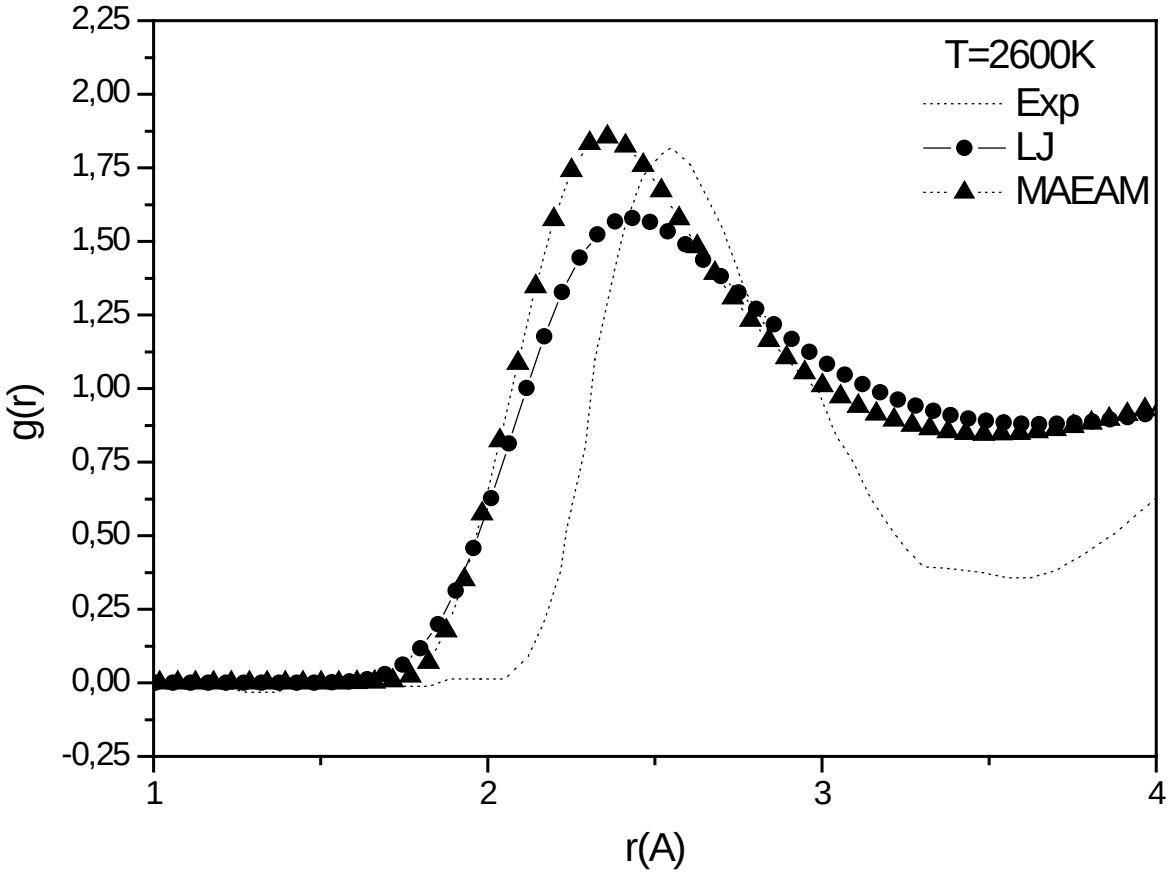


Şekil 4.2c. 2000K' de sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.



Şekil 4.2d. 2600K' de sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonları.

Bu sistemin statik yapısal özellikleri ile ilgili daha fazla bilgi sahibi olabilmek için toplam dağılım fonksiyonları da hesaplanmıştır. Şekil 4.3' de sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için 2600 K sıcaklığında hesaplanan toplam dağılım fonksiyonları sonuçları yer almaktadır. Bu çalışmada hesaplanan toplam dağılım fonksiyonunun sonucu, Enzo ve ark. [38] tarafından belirlenen deneysel sonuç ve Dalgıç ve ark. [13] tarafından hesaplanan MAEAM sonucu ile karşılaştırmalı olarak aşağıdaki şekilde sunulmuştur.



Şekil 4.3. Sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için toplam dağılım fonksiyonları.

Tablo 4.3' de $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için VMHNC integral denklem teorisi kullanarak hesaplanan $g_{Ni\text{-}Ni}(r)$, $g_{Ni\text{-}Ti}(r)$ ve $g_{Ti\text{-}Ti}(r)$ kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının yoğunluğa bağlılığı görülmektedir.

Tablo 4.3. Çiftler dağılım fonksiyonlarının yoğunluğa bağlılığı; en yakın komşu uzaklığı r_{max} ve katkısızlık parametresi Δ.

T(K)	$g_{Ni\text{-}Ni}(r_{max})$	r_{max}	$g_{Ni\text{-}Ti}(r_{max})$	r_{max}	$g_{Ti\text{-}Ti}(r_{max})$	r_{max}	Δ
1600	2.160	2.486	1.807	2.381	1.260	2.381	-
1800	2.074	2.486	1.746	2.381	1.521	2.275	-
2000	2.213	2.433	1.688	2.381	1.496	2.278	-
2600	1.806	2.486	1.555	2.381	1.394	2.278	-0,001 (-0.048)*

*Parantez içindeki değer Gazzillo ve arkadaşlarından [5] alınmıştır.

Burada verilen Δ parametresi sistemi oluşturan parçacıkların katı küre koşulunu desteklemek üzere

$$\Delta = \frac{R_{12}}{\frac{1}{2}(R_1 + R_2)} - 1 \qquad (4.2)$$

şeklinde verilmekte olup katkısızlık parametresidir [5]. Bu ifadedeki R_{12} , R_1 ve R_2 ilgili atom türü için VMHNC ile bulunan en yakın komşu uzaklığıdır. Tabloda $\Delta < 0$ değer almıştır. Bu, parçacıkların karşılıklı olarak birbirleri ile iç içe geçmiş olduklarının göstergesidir.

Bu çalışmada $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için LJ 8-4 potansiyeli ve VMHNC integral denklem teorisi kullanılarak $S_{ij}(q)$ kısmi statik yapı faktörleri de hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan da $S_{NN}(q)$, $S_{NC}(q)$ ve $S_{CC}(q)$ yapı faktörleri belirlenmiştir.

$S_{ij}(q)$ kısmi statik yapı faktörlerinin, $S_{NN}(q)$, $S_{NC}(q)$ ve $S_{CC}(q)$ yapı faktörleri ile ilişkisi aşağıdaki denklem 4.2' de tanımlandığı gibidir [35]:

$$S_{NN}(q) = C_1 S_{11}(q) + C_2 S_{22}(q) + 2(C_1 C_2)^{1/2} S_{12}(q)$$

$$S_{NC}(q) = C_1 C_2 \left[S_{11}(q) + \left[\left(C_2 / C_1 \right)^{1/2} - \left(C_1 / C_2 \right)^{1/2} \right] S_{12}(q) - S_{22}(q) \right] \qquad (4.3)$$

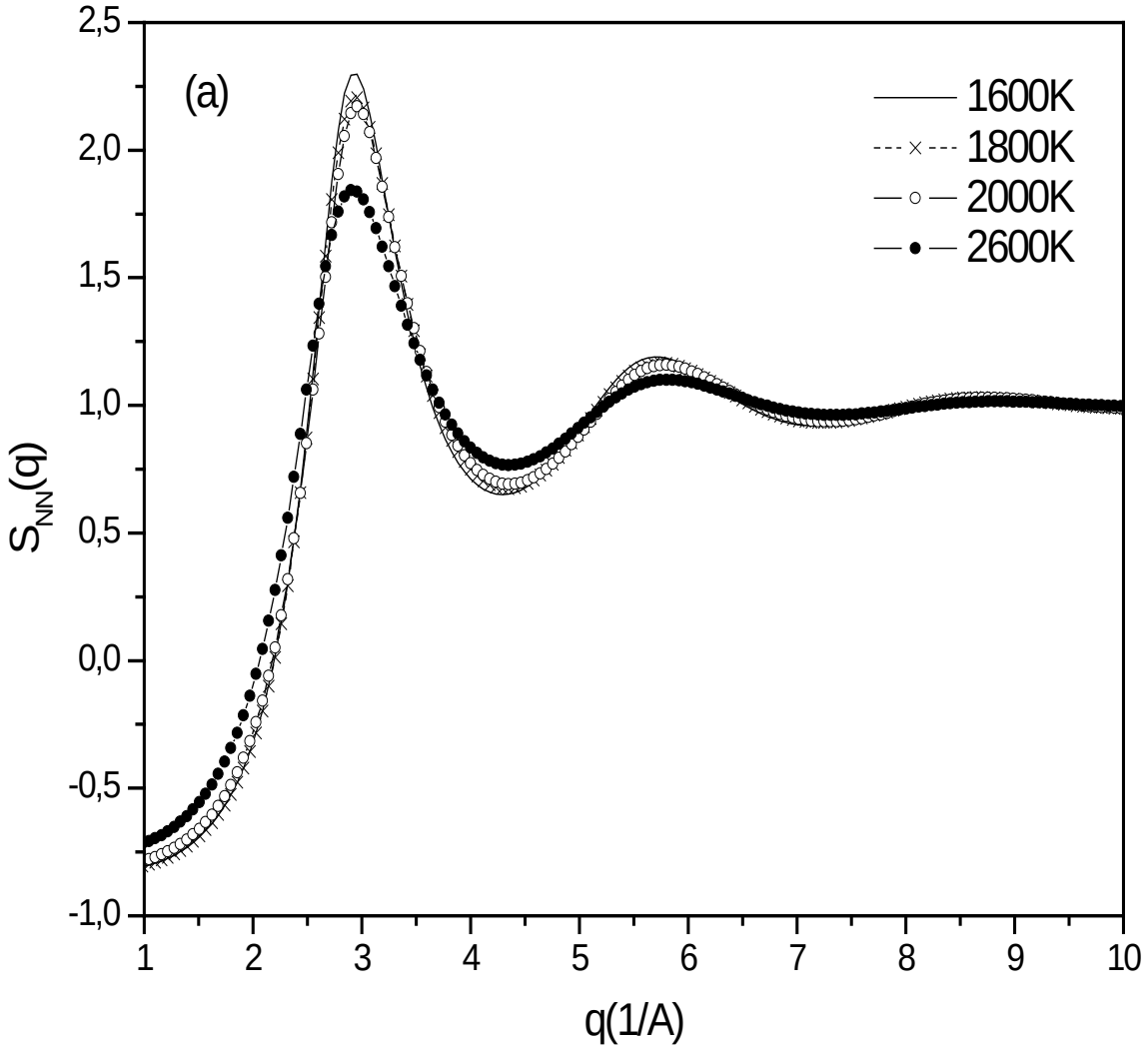
$$S_{CC}(q) = C_1 C_2 \left[C_2 S_{11}(q) - 2(C_1 C_2)^{1/2} S_{12}(q) + C_2 S_{22}(q) \right]$$

Bu denklemlerde C_1 ve C_2 alaşımın bileşenlerinin atomik yoğunluklarıdır.

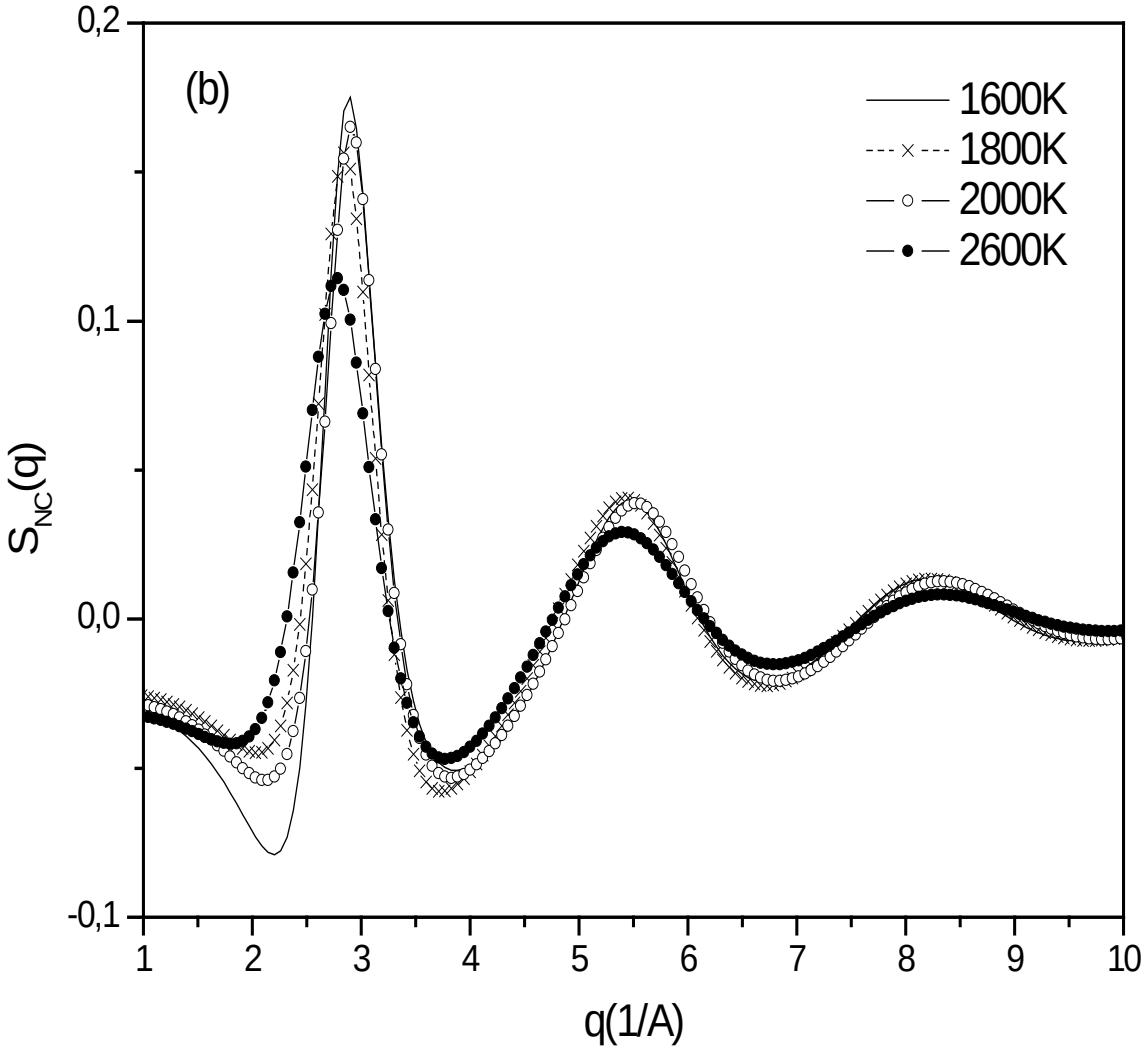
Faklı sıcaklık değerleri için $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımının VMHNC integral denklem teorisi kullanarak hesaplanan yapı faktörlerinden Şekil 4.4a' da $S_{NN}(q)$, Şekil 4.4b' de $S_{NC}(q)$ ve Şekil 4.4c' de $S_{CC}(q)/C_1C_2$ verilmektedir. Bu yapı faktörlerinin dört farklı sıcaklıkta hesaplanan sonuçlarına göre, 2600 K sıcaklığında birinci maksimumlarının diğer sıcaklıklardan daha düşük olduğu açıkça görülür.

Şekil 4.4a' da $S_{NN}(q)$ yapı faktörünün 1800 K ve 2000 K' de oldukça yakın sonuçlar verdiği, birinci maksimumlarının da sıcaklık arttıkça azaldığı görülmektedir.

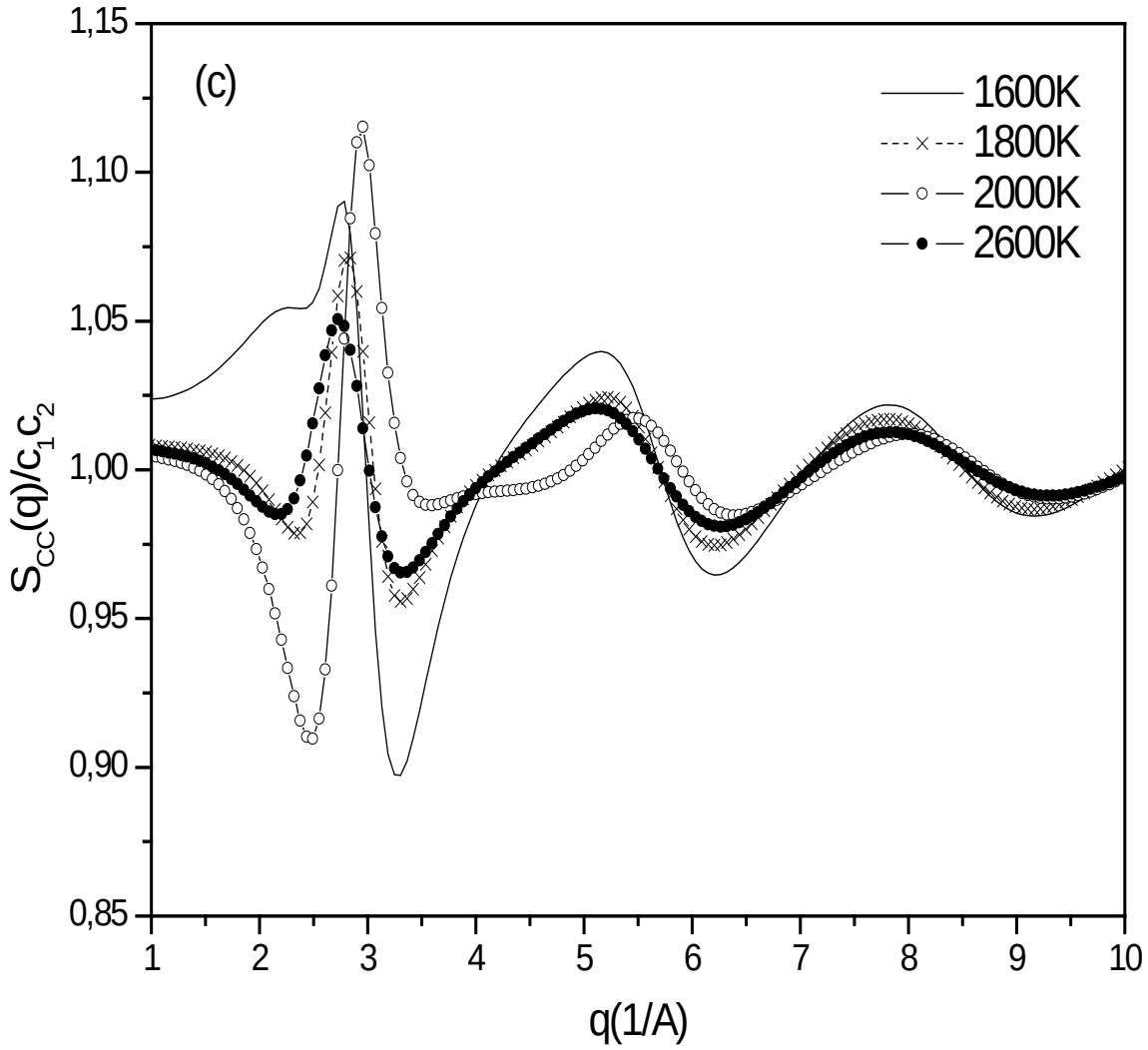
Şekil 4.4b' de $S_{NC}(q)$ yapı faktöründe de $S_{NN}(q)$ yapı faktöründe olduğu gibi birinci maksimum 1600 K sıcaklığı için incelen dört sıcaklık arasında en yüksek değerdedir. Burada 2000 K sıcaklıktaki birinci maksimum değeri 1800 K' dekinden daha yüksek olup, 2600 K sıcaklıkta birinci maksimum yine en düşük değerdedir. $S_{NN}(q)$ yapı faktörünün ikinci maksimumlarının sırası, birinci maksimumunkiyle aynı iken, $S_{NC}(q)$ yapı faktöründe bu sıra 1800 K için en yüksek değerde olup farklılık göstermektedir.



Şekil 4.4a. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan $S_{NN}(q)$ yapı faktörleri arasında karşılaştırma.



Şekil 4.4b. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan $S_{NC}(q)$ yapı faktörleri arasında karşılaştırma.



Şekil 4.4c. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan $S_{CC}(q)/C_1C_2$ yapı faktörleri arasında karşılaştırma.

Şekil 4.4c' de ise $S_{CC}(q)/C_1C_2$ yapı faktöründe diğer yapı faktörlerinden oldukça farklı sonuçlar görülmektedir. 2000 K' e birinci maksimum değeri en yüksek iken, birinci maksimumun yeri de diğerlerinden daha sağa kaymıştır. Diğer sıcaklıklarda yine birinci maksimum yükseklikleri sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Burada 1600 K' de birinci maksimumdan önce görülen bir küçük pik vardır ve ikinci maksimumda bu sıcaklıktaki yapı faktörü yine en üstte yer almaktadır. İkinci maksimumda 1800 K ve 2600 K sonuçları oldukça benzerdir.

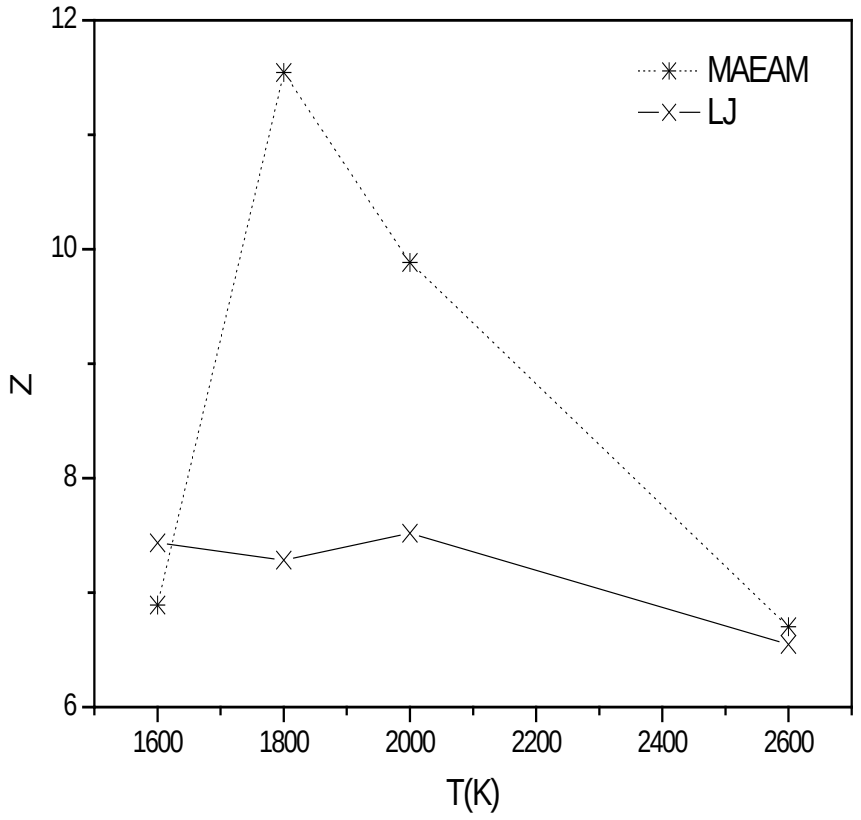
Bu çalışmanın bir sonraki aşamasında VMHNC sıvı hal teorisini test etmek ve boyut etkilerinin daha önemli olması beklenen sistemin kimyasal kısa menzilli düzen (CSRO) etkilerini görebilmek amaçlanmıştır. Bu nedenle de $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ sıvı alaşımının Z ortalama

koordinasyon sayılarının ve α CSRO parametresinin sıcaklıkla değişimine bakılarak, sıcaklığa olan bağlılığı incelenmiştir.

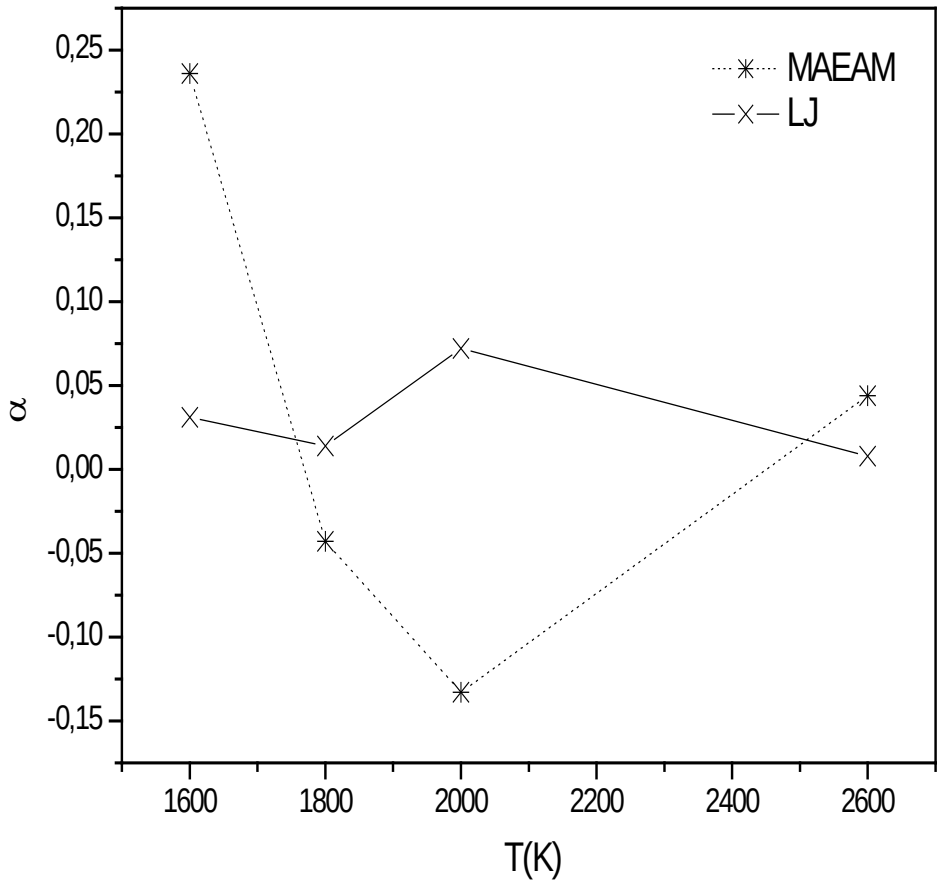
Şekil 4.5' te LJ ve MAEAM ile elde edilen Z değerlerinin, şekil 4.6' te ise LJ ve MAEAM ile elde edilen α değerlerinin karşılaştırması verilmektedir.

Z değerlerinin karşılaştırmasının verildiği şekil 4.5' te 1800K ve 2000K sıcaklıklarında LJ ve MAEAM sonuçları birbirlerinden farklı bir değişim sergilemektedir.

α değerlerinin karşılaştırmasının yer aldığı şekil 4.6' te ise bu farklılık 1600K ve 2000K sıcaklıkları için daha belirgindir. Her iki karşılaştırmada da 2000K' de farklılık göze çarpmakla birlikte, açıkça görülmektedir ki, LJ ve MAEAM model potansiyelleri ile elde edilen Z değerleri ve α değerleri 2600K sıcaklık değerinde birbirleriyle uyumlu sonuçlar vermektedir.



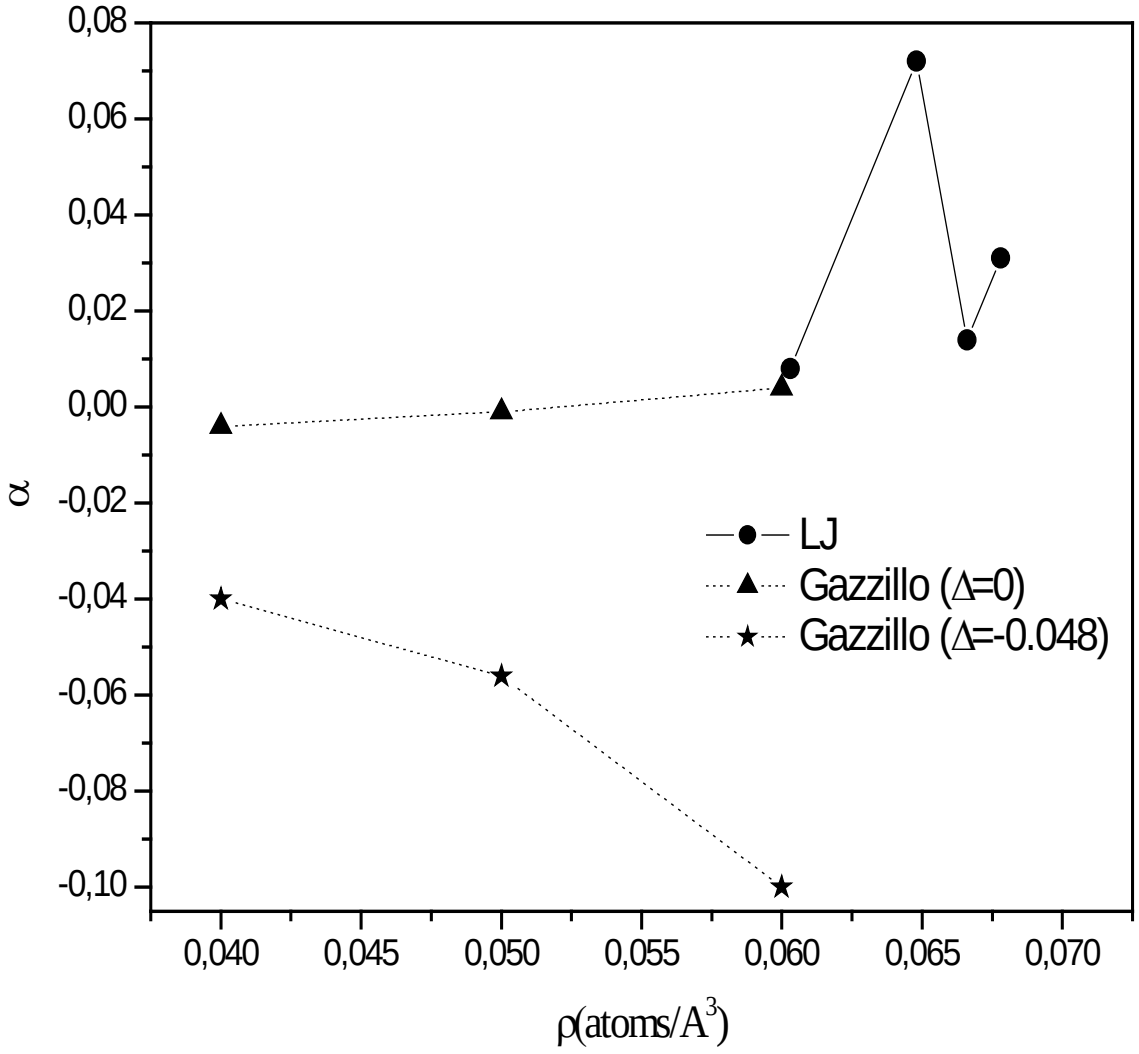
Şekil 4.5. LJ ve MAEAM [13] ile elde edilen Z değerlerinin karşılaştırması [40].



Şekil 4.6. LJ ve MAEAM [13] ile elde edilen α değerlerinin karşılaştırması [40].

$Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ sıvı alaşımı için α CSRO parametresinin yoğunlukla değişimi de bu çalışmada incelenmiştir. Şekil 4.7' de LJ 8-4 model potansiyeli kullanılarak elde edilen α değerlerinin yoğunlukla değişimi literatürde yer alan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Bu karşılaştırmada kullanılan sonuçlar Gazzillo ve arkadaşlarının [5] çalışmasından alınmıştır. Karşılaştırma için kullanılan bu sonuçlar daha düşük yoğunluklar için olmakla birlikte, 2600K için bu çalışmada hesaplanan sonuçlar ile uyumlu olduğu şekil 4.7' den açıkça görülmektedir.



Şekil 4.7. LJ ve Gazzillo [5] ile elde edilen α değerlerinin karşılaştırması [40].

Sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımının kimyasal kısa menzilli düzeni yapılan çalışmalarda LJ 8-4 tipindeki potansiyelinin Gazzillo ve arkadaşlarının integral denklem sonuçlarıyla uyumlu olduğu ve 2600K' de kısa menzilli düzen oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca LJ 8-4 potansiyeli $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ sisteminin sıvı ve amorf yapılarını üretmekte başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.

Sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alaşımı için hesaplanan statik yapısal özelliklerden LJ 8-4 potansiyeli ve VMHNC sonuçlarının ortaya koyduğu karakteristik özellikler, sıvı sistemlerin göstermesi beklenen yapısal özellikleri göstermektedir. Buna dayanarak, statik yapısal hesaplamalarda kullanılan yöntemlerin sıvı $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ sisteminin statik yapısal özelliklerini açıklamada başarılı olduğu sonucunu söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

[1] A. Akdoğan, K. Nurveren, ***Akıllı Malzemeler ve Uygulamaları***, Machinery MakinaTek, 57, 35, (2002).

[2] A. K. Gür, ***Şekil Hafıza Özelliğine Sahip Ni-Ti Alaşımının Biyouyumluluğu***, Fırat Üniv. Fen Bilimleri Enst. Yüksek Lisans Semineri, (2003).

[3] Z. Y. Zeng, C. E. Hu, L. C. Cai, X. R. Chen, F. Q. Jing, Molecular dynamics study of the melting curve of NiTi alloy under pressure, ***J. Appl. Phys.,109, 43503, (2011).***

[4] X. W. Zhou, R. A. Johnson, H. N. G. Wadley, ***Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFeÕNiFe multilayers***, Phys. Rev. B69,144113, (2004).

[5] D. Gazzillo, G. Pastore, S. Enzo, ***Chemical short-range order in amorphous Ni-Ti alloys: an integral equation approach with a non-additive hard-sphere model***, J. Phys. Condens. Mater, 1, 3469, (1989).

[6] M. W. Finnis, J.E. Sinclair, ***A simple empirical N-body potential for transition metals***, Phil. Mag. A 50, 45, (1984).

[7] L. E. Gonzalez, D. J. Gonzalez, M.Silbert, ***Variational modified hypernetted-chain approximation for multicomponent liquids: Formalism and application to simple-liquid binary mixtures***", Phys. Rev. A45, 3803, (1992).

[8] L. E. Gonzalez, D. J. Gonzalez, S.Dalgıç, M. Silbert, ***On the static dielectric function of liquid metals***, Z.Phys. B103, 13, (1997).

[9] G. Tezgor, S. S. Dalgic, U. Domekeli, ***Structural Properties of liquid K-Te Alloys***, J. Optoelectron. Adv. Mater. **7**, 1983, (2005).

[10] S. S. Dalgic, U. Domekeli, ***Static structure of liquid K–Sb alloys using the MAEAM Potentials***, J. Optoelectron. Adv. Matter 9: 1705, (2007).

[11] S. S. Dalgic, S. Sengul, ***Structure and Atomic Transport properties in liquid AsTe Alloys using AMEAM based potentials***, J. Optoelectron. Adv. Mater. 9, 1699, (2007).

[12] S.S. Dalgic., U. Domekeli, ***Static and dynamic structure of liquid GaSb using the modified embedded atom method (MAEAM) potentials***, J. Optoelectron. Adv. Matter.9, 3285, (2007).

[13] H. Kes, S. Senturk Dalgic, U. Domekeli and S. Uslu, ***Liquid Structure calculations of NiTi alloy using the Modified Embedded Atom Method (MAEAM) Potentials***, ANC6 Conference, Braşov-Romanya, (2013).

[14] T. Suzuki, M. Shimono, ***A simple model for martensitic transformation***, J. Phys. IV France, 112, 129, (2003).

[15] T. Sato, K. Saitoh, N. Shinke, Molecular dynamics study on microscopic mechanism for phase transformation of Ni–Ti alloy***, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 14, 39, (2006).***

[16] T. Uyar, S. Aksoy,***(Genel Kimya 2***, Palme Yayıncılık), (2008).

[17] http://www.webelements.com/titanium

[18] http://www.webelements.com/nickel

[19] C. Kittel, ***Introduction to Solid State Physic***, Wiley, New York, (1971).

[20] S. Dilibal, ***Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşım Üretimi Ve Şekil Bellek Eğitimi***, FBE Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı-Doktora Tezi,15-31, (2005).

[21] K. Otsuka, X. Ren, ***Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys***, Progress in Materials Science 50, 511, (2005).

[22] C. Begau, ***Characterization of crystal defects during molecular dynamics simulations of mechanical deformation***, Ph.Dr. Thessis, Ruhr-Universitat–Bochum, (2012).

[23] J. P. Hansen, I. R. McDonald, ***Theory of Simple Liquids***, Wiley, New York, (1971).

[24] J. M. J. Van Leeuwen, J. Groeneveld, J. de Boer, ***New method for the calculation of the pair correlation function,*** Physica 25, 792, (1959).

[25] L. Lebowitz, J. K. Percus, Mean Spherical Model for Lattice Gases with Extended Hard Cores and Continuum Fluids, ***Phys. Rev. 144, 251, (1966).***

[26] M. Wertheim, ***Exact solution of Percus-Yevick integral equation for hard spheres***, Phys. Lett. 8, 321, (1963).

[27] E Waisman, ***The radial distribution function for a fluid of hard spheres at high densities- Mean spherical integral equation approach***, Mol. Phys., 25, 45, (1993).

[28] J. Hafner, ***From Hamiltoniens tom Phase Diagrams***, Springer Verlag, London, (1987).

[29] M. J. Gillan, ***A new method of solving the liquid structure integral equations***, Mol. Phys. 38, 1781, (1979).

[30] S. Labik, A. Malijevsky ve P. Vonka, A rapidly convergent method of solving the OZ equation***, Mol. Phys. 56, 709, (1985).***

[31] J. K. Percus ve G. J. Yevick, ***Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates***, Phys. Rev. 110, 1, (1958).

[32] E. Thiele, ***Equation of State for Hard*** Spheres, J. Chem. Phys. 39, 474, (1963).

[33] F. Lado, S. M. Foiles ve N. W. Ashcroft, ***Solutions of the reference-hypernetted-chain equation with minimized free energy***, Phys. Rev.A.28, 2374, (1983).

[34] Y. Rosenfeld ve N. W. Ashcroft, ***Theory of Simple Classical Fluids: Universality in the Short-Range Structure***, Phys. Rev. A20, 1208, (1979).

[35] A. B. Bhatia, D. E. Thornton, ***Structural Aspects of the Electrical Resistivity of Binary Alloys***, *Phys. Rev. B2, 3004, (1970*).

[36] G. J. Zerah, ***An efficient newton's method for the numerical solution of fluid integral equations***, Comput. Phys. 61: 280, (1985).

[37] I. Takamichi , R. I. L. Guthrie, ***The physical properties of liquid metals***, Clarendon Press, (1988).

[38] S. Enzo, L. Schiffini, L. Battezzati, G. Cocco, ***RDF and exafs structural study of mechanıcally alloyed $Ni_{50}Ti_{50}$,*** J. Less Common Met., 140, 129, (1988).

[39] Y. Waseda, ***The Structure of Non – Crystalline Materials***, McGraw – Hill , New York, (1981).

[40] S. Senturk Dalgic, H. Kes, S. Uslu, ***Effective Interatomic Pair Potentials for Liquid $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ alloy***, Uluslararası TFD30 Kongresi, İstanbul-Türkiye, (2013).

ÖZGEÇMİŞ

Ankara Şereflikoçhisar'da doğdum. İlk okulu İbrahim Baltacı ilköğretim okulunda, liseyi Dr Sabiha Uzun sağlık meslek lisesinde okudum. Üniversiteyi Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat fakültesinde bitirdim. Şu anda Edirne devlet hastanesi acil serviste acil tıp teknisyeni olarak görev yapmaktayım.