

**NiTi VE Ni₃Al FONKSİYONEL DERECELENDİRİLMİŞ
MALZEMESİNİN REAKSİYON SENTEZLEMESİ
YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİNİN ARAŞTIRILMASI**

Musa KILIÇ

**Doktora Tezi
Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Nuri ORHAN
Ocak-2014**

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NİTi VE Nİ3Al FONKSİYONEL DERECELENDİRİLMİŞ
MALZEMESİNİN REAKSİYON SENTEZLEMESİ YÖNTEMİYLE
ÜRETİLMESİNİN ARAŞTIRILMASI**

Musa KILIÇ

Doktora Tezi
Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı

Bu tez, .../.../... tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği ile başarılı olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nuri ORHAN

Üye: Prof. Dr. Hüseyin TURHAN

Üye: Doç. Dr. Mehmet KAYA

Üye: Yrd. Doç. Dr. Soner BUYTOZ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Gül TOSUN

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

OĞLUM AHMET MİRZA'YA ...

ÖNSÖZ

“NiTi VE Ni3Al Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemesinin Reaksiyon Sentezlenmesi Yöntemiyle Üretilmesinin Araştırılması” adlı doktora tezimin hazırlanmasında derin bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nuri ORHAN’ a sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Çalışma boyunca sürekli manevi desteklerini benden esirgemeyen Bölüm Başkanımız Sayın Mehmet H. KORKUT’a, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. Hüseyin TURHAN’a, Doç.Dr. Bülent KURT’a, Doç.Dr. Mehmet KAYA’ya, Yrd. Doç. Dr. Soner BUYTOZ’ a, Yrd. Doç. Dr. İlyas SOMUNKIRAN’a, Yrd. Doç. Dr. İhsan KIRIK’a, Yrd. Doç. Dr. Ömer GÜLER’e çok teşekkür eder ve şükranlarımı sunarım. Atölye çalışmalarında gerekli yardımlarını esirgemeyen ve büyük yardımlarını gördüğüm Yüksek Lisans öğrencileri Melih ÖZEN, Necmettin YİĞİTTÜRK, Mustafa BEKEN, Burhan YILMAZ’a ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü hocaları, Arş. Gör. ve personeline, Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına ayrı ayrı teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca, tezimin hazırlık ve yazım aşamasında manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme ve tüm dostlarıma sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmasını, **TEKF.13.02** numaralı proje kapsamında maddi olarak destekleyen FÜBAP ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, tez çalışması esnasında devamlı olarak destek gördüğüm eşime, oğluma, aileme ve tüm emeği geçenlere en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Musa KILIÇ

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	VI
ABSTRACT	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
ÇİZELGELER (TABLOLAR) LİSTESİ	XVI
SİMGELER LİSTESİ	XVIII
KISALTMALAR LİSTESİ	XIX
1. GİRİŞ	1
2. LİTARETÜR	3
3. TEMEL BİLGİLER	10
3.1. Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemelerin Genel Özellikler	10
3.1.1. Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemelerin Yapısı	13
3.1.2 Fonksiyonel Dereceli Malzemelerin Sınıflandırılması	14
3.1.3. Fonksiyonel Dereceli Malzemelerin Mekanik Özellikleri.....	15
3.1.3.1. Elastite modülü	15
3.1.3.2. Isıl iletkenlik ve ısıl genleşme	15
3.1.3.3. Mikrosertlik	15
3.1.4. Fonksiyonel Dereceli Malzemelerin Diğer Mühendislik Malzemelerine Göre Üstünlükleri	16
3.1.5. Fonksiyonel Dereceli Malzemelerde Karşılaşılan Sorunlar.....	16
3.1.6. Son Yıllarda FDM'lerdeki Araştırma Çalışmaları	17
3.1.7. Gelecekteki Araştırma Yönü	18
3.2 Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemelerin Üretim Yöntemleri.....	18
3.2.1. Kuru Metot	19
3.2.1.1. Toz Metalurjisi	19
3.2.1.2. Plazma Spreyleme	21
3.2.1.2.1. Plazma tabancası enerji seviyesi.....	24
3.2.1.2.2 Taşıyıcı gaz akış debisi	24
3.2.1.2.3 Tane Boyut Dağılımı.....	25
3.2.1.2.4 Tane Enjeksiyon Yönü	25
3.2.1.3. KKİYSS Metodu(Kendi Kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlenmesi) ..	26

3.2.1.3.1. Gözeneklilik	32
3.2.1.3.2. Sınırlı işlem kontrolü	33
3.2.1.3.3. Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (KKİYSS).....	33
3.2.1.3.4. Yanma sentezi üretim teknolojileri.....	34
3.2.1.3.5 Yanma sentezi sırasında yapının oluşumunu etkileyen kimyasal ve fiziksel süreçler.....	36
3.2.1.3.6 Reaksiyon Sentezinin Avantaj ve Dezavantajları.....	36
3.2.1.4. KBB (Kimyasal Buhar Biriktirme) Fırını İle Karbon/Karbon Kompozitlerinin FDM İle Kaplanması	37
3.2.1.5. Pervane Kuru Karıştırma.....	38
3.2.1.5.1 Kontrollü Ayrım	39
3.2.1.5.2 Kontrollü Karıştırma	39
3.2.2. Yaş Metod	39
3.2.2.1. Endüksiyonla Yığma (EY).....	39
3.2.2.2. Slip Döküm.....	41
3.2.2.3. Milimetrik Dalga Hüzmesi Metodu.....	41
3.2.2.4. Santrifüj Yöntemi	42
3.2.2.5. Katı Serbest Biçimli (KSB) İmalat Yöntemi.....	44
3.2.2.6. İnce Partiküllerin Kademeli Dağıtımı, Radyal Karıştırma-Toz Yöntemi	45
3.3 Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemelerin Kullanım Yerleri.....	47
3.3.1. Uzay Taşıtları	47
3.3.2. Endüstriyel Malzemeler	47
3.3.3. Titanyum Saatler.....	48
3.3.4. Optoelektronik.....	48
3.3.5. Enerji Malzemeleri	49
3.3.6. Biyomalzemeler.....	49
3.3.7. Güç İletimi ve Dağıtım Sistemi.....	50
3.3.8. Beyzbol Ayakkabısı (Cleats).....	51
3.3.9. Tıraş Makinesi Bıçağı	51
3.3.10. Türbinler ve Dizel Motorlar	52
3.3.11. Termoelektrik Soğutma Sistemleri	52
3.3.12. Savunma	52

3.3.13. Diğer Alanlar	53
3.4. İntermetalik Bileşikler	55
3.4.1. İntermetalik Bileşiklerin Genel Özellikleri	55
3.4.2 Alüminyum Esaslı İntermetalik Bileşikler.....	62
3.4.2.1 Nikel Alüminidler	65
3.4.2.1.1. Ni_3Al	66
3.4.2.1.1.1 Ni_3Al 'un Kristal Yapı.....	67
3.4.2.1.1.2 Akma Mukavemetinin Sıcaklığa Anormal Bağımlılığı	68
3.4.2.1.1.3 Katı Eriyik Sertleşmesi	70
3.4.2.1.1.4. Mekanik Özellikler	71
3.4.2.1.1.5. Taneler Arası Kırılma.....	73
3.4.2.1.1.6. Yapısal Uygulamalar	73
3.4.2.1.1.7. Ni_3Al 'un Başarılı Ticarileşmesi İçin İzlenecek Yol.....	75
3.4.2.1.2. $NiAl$ İntermetalik Bileşiği.....	76
3.4.2.1.2.1. $NiAl$ Kafes parametresi.....	77
3.4.2.1.2.2. Ergime sıcaklığı	78
3.4.2.1.2.3. Young modülü	78
3.4.2.1.2.4. Kayma Davranışı	78
3.4.2.1.2.5. Termal İletkenlik.....	79
3.4.2.1.2.6. Alaşımlandırmanın Etkisi ve Sünekliğin Artışı	79
3.4.2.1.2.7. Potansiyel ve Geleceği	80
3.4.2.3. Demir Alüminadlar	81
3.4.2.4. Titanyum Alüminadlar.....	83
3.4.2. Nikel Titanyum Alaşımları	85
3.4.3.1. $NiTi$ Alaşımlarının faz diagramı.....	88
3.4.3.2. Şekil Hatırlamalı Niti Alaşımların Kullanım Alanları.....	91
3.4.3.2.1.Şekil Hatırlamalı Niti alaşımların Endüstride Kullanımı.....	91
3.4.3.2.2.Şekil Hatırlamalı Alaşımların Tıpta Kullanımı	91
3.4.4. İntermetaliklerin için elektronik, manyetik, pil uygulamaları.....	93
3.4.4.1. Elektronik ve sensörler.....	93
3.4.4.2. Mıknatıslar.....	93
3.4.4.3. Piller	93

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	95
4.1. Çalışmanın Amacı	95
4.2. Üretim Öncesi İşlemler	95
4.2.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler	95
4.2.2. Numunelerinin Hazırlanması	96
4.2.3. Deney Çalışmalarında Kullanılan Ateşleme Ünitesi	96
4.2.4. Deney Çalışmalarda Kullanılan Ateşleme Ünitesi Lazer Isı Detektörü	97
4.2.5. Üretim Parametreleri.....	98
4.3. Üretim İşleminin Uygulanması	99
4.4. Üretim Sonrası Yapılan Muayeneler	99
4.4.1. Metalografik İncelemeler	99
4.4.2. Mikrosertlik Analizi.....	100
5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ	101
5.1. Numunelerin Makroskopik ve Mikroskopik İncelenmesi ve Değerlendirilmesi ...	101
5.1.1. Presleme Basıncı ve Ön Isıtma Sıcaklığının Etkisi	102
5.1.2. Sinterleme Sıcaklığının Etkisi.....	114
5.1.3. Sinterleme Basıncının Etkisi	118
5.2. Numunelerin SEM ve EDX Analiz Sonuçları	122
5.2.1. 100 MPa Presleme Basıncı Kullanılarak Üretilen Numunelerin SEM ve EDX Analiz Sonuçları.....	122
5.2.2. 150 MPa Presleme Basıncı Kullanılarak Üretilen Numunelerin SEM ve EDX Analiz Sonuçları.....	138
5.2.3. 200 MPa Presleme Basıncı Kullanılarak Üretilen Numunelerin SEM ve EDX Analiz Sonuçları.....	153
5.3. Numunelerin XRD Sonuçlarının İncelenmesi ve Değerlendirilmesi	169
5.4. Numunelerin Mikrosertlik Sonuçlarının İncelenmesi ve Değerlendirilmesi	171
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	174
6.1. Genel Sonuçlar	174
6.2. Öneriler	175
KAYNAKLAR	176
EKLER	182
ÖZGEÇMİŞ	183

ÖZET

Doktora Tezi

NiTi VE Ni₃Al FONKSİYONEL DERECELENDİRİLMİŞ MALZEMESİNİN REAKSİYON SENTEZLENMESİ YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİNİN ARAŞTIRILMASI

Musa KILIÇ

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metal Eğitimi Anabilim Dalı

2014, Sayfa: 184 + XIX

Bu çalışmada, NiTi (atomik olarak %50Ni,%50Ti) ile NiAl (atomik %50 Ni) ve Ni₃Al (atomik olarak %75 Ni) fonksiyonel derecelendirilmiş SHS tekniği ile üretildi.. Toz numuneler dönen bir kap içerisinde 24 saat süreyle 16 devir/dak dönme hızında torna tezgâhında karıştırıldı. Karıştırılan toz numuneler 100 MPa, 150 MPa ve 200 MPa basınçlarda soğuk preslendikten sonra bir fırın içerisinde 200 °C, 300 °C ve 400 °C ön ısıtma sıcaklıklarına kadar ısıtıldı ve yüksek voltajlı bir tutuşturma yöntemi ile ateşlendi, oksitlenmeyi önlemek için fırına yüksek saflıkta argon gazı gönderildi. Numuneler tutuşturulunca yanma dalgası hızlı bir şekilde kendi kendine ilerledi. Bu çalışmada Ni₃Al/NiAl/NiTi fonksiyonel derecelendirilmiş malzemesi reaksiyon sentezlemesi (kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi SHS) yöntemi ile üretilmiş oldu.

Bu çalışmada, mikroyapı ve makroyapı değişiklikleri farklı işlem parametreleri ile ilgili literatür dikkate alınarak kullanılarak incelendi.

Bu üretim parametreleri mikroyapı ve sürecin kendisi üzerinde büyük bir öneme sahip olduğu görüldü.

Ayrıca, amaçlanan saf Ni₃Al,NiAl ve NiTi fazları elde edilmiş ve bunlar dışında farklı NiTiAl, TiAl₃ ve TiAl fazlarının varlığı tespit edildi.

Bu çalışmanın birinci bölümünde konuya giriş yapılmıştır. İkinci bölümde kapsamlı bir literatürler sunuldu. Üçüncü bölümünde fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler ve intermetalik bileşikler tartışıldı. Dördüncü bölümde deneysel çalışmanın yöntemine yer verildi, beşinci bölümde ise deney sonuçları verildi. Altıncı ve son bölümde çalışma sonunda elde edilen genel sonuç ve öneriler verildi.

Anahtar kelimeler: Nikel – Titanyum – Al, Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (SHS), Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzeme

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF PRODUCTION OF NiTi AND Ni₃Al FUNCTIONALLY GRADED MATERIAL BY REACTION SYNTHESIS METHOD.

Musa KILIÇ

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metal Education

2014, Page: 184 + XIX

In this study, a functional graded material consisted of NiTi (at %50Ni,%50Ti) NiAl (at %50 Ni) and Ni₃Al (at %75 Ni) by SHS technique. Ni, Ti and Al powders were mixed in a rotating container fixed the at a lathe at 16 rpm at the proportions given above for 24 hours. Mixed powder was cold compacted under 100 MPa, 150 MPa and 200 MPa then the compacts were heated to 200 °C, 300 °C and 400 °C followed by igniting with high voltage under argon atmosphere to prevent oxidation. Combustion front propagated quickly after ignition. In this way, Ni₃Al/NiAl/NiTi functional graded material was produced by SHS.

In the study, different production parameters were used considering related literature and changes in microstructure and macrostructure were investigated. It was seen that production parameters had a big importance on microstructure and process itself. It was also understood that the microstructures composed of Ni₃Al, NiAl and NiTi and there were other phases such as NiTiAl, TiAl₃ and TiAl.

In the first chapter, the study is introduced. In the second chapter, a comprehensive literature is presented. In the third chapter functional graded material and intermetallics are discussed. In the fourth chapter experimental studies, in the fifth

chapter the results of the experiments are given. The last chapter or 6th chapter includes conclusions and recommendations.

Keywords: Nickel – Titanium – Aluminum, Self Propagating High Temperature Synthesis (SHS), Reaction Synthesis (RS), Functionally Graded Material

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1: FDM'lerin karektersitikleri (Koizumi,1997)	10
Şekil 3.2: Geleneksel kompozit ve FDM arasındaki fonksiyonel ve bileşimsel farklılıkları (URL4).....	11
Şekil 3.3: Plazma püskürtme tekniği ile fonksiyonel derecelendirilmiş ZrO ₂ /NiCoCrAlY bir ısı bariyer kaplamanın resmi (Knoppers, 2004)	14
Şekil 3.4: Fonksiyonel dereceli bir şerit (Topal, 2006)	15
Şekil 3.5: FDM'lerde karşılaşılan sorunlardan biri olan alt tabakanın oksitlenmesi (Özarslan, 2007)	17
Şekil 3.6: Toz Spreyi ile istif Sistemi ve T/M Prosesiyle Üretilmiş Metal/Seramik Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzeme Mikro Yapısı: (a) Dağıtılmış yapı , (b) Ağ yapısı , (c) Dağıtılmış alternatif yapı (Konez vd., 2005)	20
Şekil 3.7: Plazma Spreyi Isıl Bariyer Kaplama İşlem Basamakları (Konez, 2005)	22
Şekil 3.8: FDM'lerin plazma spreyleme ile üretimi (Topal, 2006)	23
Şekil 3.9: Tek püskürtücüde karışım yöntemleri (Topal, 2006)	23
Şekil 3.10: Çok-Püskürtücülü plazma spreyleme sistemi (Topal, 2006)	23
Şekil 3.11: Taşıyıcı gaz debisinin toz akışına etkileri (Konez vd., 2005)	25
Şekil 3.12: Yanma sentezi modları: (a) KKİYSS, (b) Eş zamanlı yanma (Varma vd., 1998)	27
Şekil 3.13: SHS işleminin fotoğrafı ve şematik resmi (URL-1, 2013)	27
Şekil 3.14: Entalpinin Sıcaklıkla Değişimi: H(R): Girenlerin entalpisi, H(P) Ürünlerin entalpisi(Morsi, 2001)	31
Şekil 3.15: Yanma sentezi teknolojilerinin genelleştirilmiş şematik diyagramı (Varma, 1998)	35
Şekil 3.16: KBY Fırınının Sistemik Diyagramı (Konez vd., 2005)	38
Şekil 3.17: Mitsubishi Materials Mucize Kaplı Endekslenebilir Uçlar (sol) ve yüzey yapısı (Mitsubishi Karbür izniyle) (Knoppers, 2004)	38
Şekil 3.18: EY işleyiş şeması . a) süspansiyonun karıştırılması ve sirkülasyonu, b) biriktirme hücresinin yan kesiti (Konez, 2005)	40
Şekil 3.19: Santrifüj döküm sisteminin şematik gösterimi (URL-4, 2013)	44
Şekil 3.20: Sabit hacim akışlı iki yapıllı bir piston (Kiebeck vd., 2003)	45

Şekil 3.21: Radyal toz karıştırma yöntemi işlemi şematik bir şekilde gösterilmektedir (Watanabe, 2009)	46
Şekil 3.22: Mitsubishi Materials Corp un Üretimi Kalemler ve Citizien in Duratect-Titan Saati (Konez vd., 2005)	48
Şekil 3.23: Asahi Cam Firmasının imalatı Dereceli içeriğe Sahip Cytop TM Optik Tel (Konez vd., 2005)	49
Şekil 3.24: Tavşanda FDM Uygulaması (Konez vd., 2005)	50
Şekil 3.25: Derecelendirilmiş malzeme bileşimi ile bir FGM diş implantının şematik görünümü (Sadollah ve Bahreininejad, 2011)	50
Şekil 3.26: Mizuno Üretimi Baseball Cleats (Konez vd., 2005)	51
Şekil 3.27: Matsushita Elektrik Çalışanları ,Ltd. Tıraş makinesi(Konez vd.,2005)	51
Şekil 3.28: FGM'den yapılmış yapısal duvar (URL-6, 2013)	53
Şekil 3.29: FGM kayaklar (URL-6, 2013)	53
Şekil 3.30: Gövdesi FGM'yle geliştirilmiş araç (URL-6, 2013)	54
Şekil 3.31: FGM'ler için potansiyel uygulama alanlar (URL-6, 2013)	54
Şekil 3.32: Sitokiyometrik metallerarası bileşik örneği ($\gamma=AlSb$) (Askeland D.R., 2001)	57
Şekil 3.33: Sitokiyometrik olmayan metallerarası bileşik örneği (γ) (Askeland D.R., 2001)	58
Şekil 3.34: Çeşitli alüminidlerin kristal yapıları (Metals Handbook, 1993)	64
Şekil 3.35: Ni-Al ikili faz diyagramı (Morsi, 2001)	65
Şekil 3.36: Faklı Al içeriği için sıcaklığa bağlı olarak Ni_3Al elastik modülleri (Cinca, 2013)	67
Şekil 3.37: Ni_3Al birimi hücre; yüzey merkezleri üzerinde Ni atomu (karalanmış daireler) ve köşelerinde Al atomu (açık daireler) (DEY, 2003)	67
Şekil 3.38: Ni_3Al alaşımları, iki süper alaşım ve 316 paslanmaz çeliği için test sıcaklığına karşı akma mukavemeti (Metals Handbook, 1993)	69
Şekil 3.39: Çapraz kayma pinning mekanizması (Metals Handbook, 1993)	69
Şekil 3.40: Üçlü Ni_3Al fazının 1000 °C civarındaki çözünürlük bölgelerinin yarı şematik görünüşü (Metals Handbook, 1993)	70

Şekil 3.41: Nikel alüminat (Ni-23,5Al-0,5Hf-0.1B. %at.), LRO alaşımları (Fe,Ni) ₃ (V-Ti) ve bazı yüksek sıcaklık alaşımlarının 25°C'de havadaki testinde çatlak büyüme hızları (Metals Handbook, 1993)	72
Şekil 3.42: Kalın etli IC-221 M döküm savurma tüplerinin çeşitli boyutlardaki fotoğrafı (Stoloff vd., 2000)	74
Şekil 3.43: NiAl'un birimi hücre; Al atomlar (açık daireler) gövde üzerindeki merkezde ve köşelerde Ni atomu (karalanmış daireler) (Dey, 2003)	77
Şekil 3.44: NiAl'un elastik modülü TiAl ve Çelik ile karşılaştırılması (Brammer, 2011)	78
Şekil 3.45: NiAl'ın tane sınır bileşimine mikro alaşımlandırmanın ve oda sıcaklığı kırılma moduna etkisini gösteren Auger elektron analizinin sonuçları (Metals Handbook, 1993)	80
Şekil 3.46: Al-Fe denge diyagramı (Metals Handbook, 1990)	81
Şekil 3.47: Al-Ti denge diyagramı (Metals Handbook, 1993)	84
Şekil 3.48: NiTi'nin şekil hafızası. A) Isıl şekil hafıza etkisi b) Mekanik şekil hafıza etkisi (Cinca vd., 2013)	87
Şekil 3.49: Ti-52Ni alaşımı için yaşlandırma davranışını tanımlayan TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) diyagramı (Kaya, 2008)	89
Şekil 3.50: Ni-Ti faz diyagramı (Kaya, 2008)	90
Şekil 3.51: NiTi'den yapılmış Gözlük camları ve sütyen telleri resimleri (Wu ve Schetky, 2000)	91
Şekil 3.52: Medikal Uygulamalarda Kullanılan Kateterler İçin Süperelastik Kılavuz Tel. (a) Beyine Ait Bir Uygulama; (b) Kılavuz Telin Görünümü (Akdoğan ve Nurveren, 2004)	92
Şekil 3.53: Ortodontik Düzeltme İşlevli Kavisli Tellerin Dişlerde Kullanılarak Üç Haftada Alınan Sonuçlar (Toptaş ve Akkuş, 2007)	92
Şekil 3.54: Damarlardaki tıkanma sorunlarının çözümü için ŞHA'dan yapılmış stent (Toptaş ve Akkuş, 2007)	92
Şekil 4.1: Tozların Preslenmesinde Kullanılan Çelik Kalıp	96
Şekil 4.2: Ateşleme Ünitesi	97
Şekil 4.3: Lazer ısı detektörü	97
Şekil 4.4: Parçaların presleme şekli	99

Şekil 4.5: Numunelerin arakesiti üzerinde alınan mikrosertlik ölçüm noktaları.....	100
Şekil 5.1: Yüzey profillerinde gerçekleşen değişim	101
Şekil 5.2: Ateşleme esnasında yüzeyde kaydedilen max. sıcaklık grafiği	101
Şekil 5.3: N1 nolu(Kompaktlama basıncı: 100 MPa, Ön ısıtma Sıc: 200 °C) (a) numuneye ait makro yüzey resmi (b) optik mikroskop görüntüleri.....	103
Şekil 5.4: N2 nolu(Kompaktlama basıncı: 100 MPa, Ön ısıtma Sıc: 300 °C) (a) numuneye ait makro yüzey resmi (b) optik mikroskop görüntüleri.....	104
Şekil 5.5: N3 nolu (Kompaktlama basıncı: 100 MPa, Ön ısıtma Sıc: 400 °C) (a) numuneye ait makro yüzey resmi (b) optik mikroskop görüntüleri.....	105
Şekil 5.6: a) N19 nolu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 200 °C) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri	107
Şekil 5.7: a) N20 nolu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 300 °C) numuneye ait makro yüzey resmi b) optik mikroskop görüntüleri.....	108
Şekil 5.8: a) N21 nolu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 400 °C) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri	109
Şekil 5.9: a) N10 nolu (Kompaktlama basıncı: 200 MPa, Ön ısıtma Sıc: 200 °C) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri	111
Şekil 5.10: a) N11 nolu (Kompaktlama basıncı: 200 MPa, Ön ısıtma Sıc: 300 °C) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri	112
Şekil 5.11: a) N12 nolu (Kompaktlama basıncı: 200 MPa, Ön ısıtma Sıc: 400 °C) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri	113
Şekil 5.12: a) N22 nolu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 200 °C, Sinterleme Sıcaklığı: 1000 °C) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri.....	115
Şekil 5.13: a) N23 nolu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 300 °C, Sinterleme Sıcaklığı: 1000 °C) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri.....	116
Şekil 5.14: a) N24 nolu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 400 °C, Sinterleme Sıcaklığı: 1000 °C) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri.....	117

Şekil 5.15: a) N25 nolu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 200 °C, Sinterleme Sıcaklığı: 1000 °C ve Sinterleme Basıncı: 100 N) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri.....	119
Şekil 5.16: a) N26 nolu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 300 °C, Sinterleme Sıcaklığı: 1000 °C ve Sinterleme Basıncı: 100 N) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri.....	120
Şekil 5.17: a) N27 nolu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 400 °C, Sinterleme Sıcaklığı: 1000 °C ve Sinterleme Basıncı: 100 N) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri.....	121
Şekil 5.18: N1 no'lu numuneye ait SEM ve EDS sonuçları	123
Şekil 5.19: N2 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları.....	126
Şekil 5.20: N3 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları.....	129
Şekil 5.21: N6 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları.....	131
Şekil 5.22: N9 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları.....	135
Şekil 5.23: N19 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları	138
Şekil 5.24: N20 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları.....	141
Şekil 5.25: N21 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları.....	144
Şekil 5.26: N23 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları.....	147
Şekil 5.27: N26 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları.....	150
Şekil 5.28: N10 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları.....	153
Şekil 5.29: N11 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları.....	156
Şekil 5.30: N12 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları.....	159
Şekil 5.31: N15 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları.....	162
Şekil 5.32: N18 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları.....	165
Şekil 5.33: N2 no'lu (Kompaktlama basıncı: 100 MPa, Ön ısıtma Sıc: 300 °C) numuneye ait XRD grafiği.....	169
Şekil 5.34: N23 no'lu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 300 °C) numuneye ait XRD grafiği.....	170
Şekil 5.35: N11 no'lu (Kompaktlama basıncı: 200 MPa, Ön ısıtma Sıc: 300 °C) numuneye ait XRD grafiği.....	170

Şekil 5.36: N7 no'lu (Kompaktlama basıncı: 100 MPa, Ön ısıtma Sıc: 200 °C, Sinterleme Basıncı: 100 N/mm ² , Sinterleme sıcaklığı: 1000 °C, Sint. süresi: 1 saat) numuneye ait sertlik değerleri grafiği.	172
Şekil 5.37: N25 no'lu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 200 °C, Sinterleme Basıncı: 100 N/mm ² , Sinterleme sıcaklığı: 1000 °C, Sint. süresi: 1 saat) numuneye ait sertlik değerleri grafiği	173
Şekil 5.38: N16 no'lu (Kompaktlama basıncı: 200 MPa, Ön ısıtma Sıc: 200 °C, Sinterleme Basıncı: 100 N/mm ² , Sinterleme sıcaklığı: 1000 °C, Sint. süresi: 1 saat) numuneye ait sertlik değerleri grafiği	173

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 3.1: FDM'nin imalat süreci (Kawasaki, 1995)	12
Tablo 3.2: SiC fonksiyonel derecelendirilmiş malzemesinde gözenek derecelendirilmesiyle özelliklerin değişimi (Tunca, 2009)	13
Tablo 3.3: Nikel Alüminatların Oluşum Entalpileri ve Isı Kapasiteleri (Morsi, 2001)	29
Tablo 3.4: Ni-Al bileşiklerinin adiyabatik sıcaklıkları (Morsi, 2001)	30
Tablo 3.5: KKİYSS (kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi) tahminleri (Morsi, 2001)	32
Tablo 3.6: Dağılmış parçacıkların derecelendirme dağılımı üzerinde işlem parametrelerinin etkisi (URL-4, 2013)	43
Tablo 3.7: Ultra yüksek sıcaklık malzemelerin sınıflandırılması (Cinca vd., 2013)	56
Tablo 3.8: Pearson sembolleri(Cinca vd., 2013)	56
Tablo 3.9: Nikel, Demir ve Titanyum Aluminidlerin Özellikleri (Anton vd., 1989) ...	58
Tablo 3.10: Seçilmiş intermetalik bileşiklerin genel karakteristikleri (Cinca, 2013) ...	60
Tablo 3.11: İntermetalik Bileşiklerin Uygulama Alanları (Özdemir, 2004)	61
Tablo 3.12: Nikel, demir ve titanyum alüminidlerinin çeşitli özellikleri (Metals Handbook, 1993)	62
Tablo 3.13: Nikel, demir ve titanyum alüminidlerinin kullanım sıcaklıkları ve özellikleri (Metals Handbook, 1993)	63
Tablo 3.14: Ni ₃ Al Uygulamaları (Stoloff vd., 2000)	75
Tablo 3.15: NiAl intermetaliklerin alüminyum yüzdeleri ve oluşum ısısı (Cinca vd., 2013)	77
Tablo 3.16: Al-Ni sisteminin özel ana noktaları (Cinca vd., 2013)	77
Tablo 3.17: FeAl intermetaliklerin özelliklerine alaşım elementinin Etkileri (Cinca vd., 2013)	82
Tablo 3.18: FeAl intermetaliklerin oluşum ısıları ve alüminyum ağırlık yüzdeleri (Cinca vd., 2013)	82
Tablo 3.19: 2020'de jet motorlarında kullanılması muhtemel malzeme karışımı (Metals Handbook, 1993)	84
Tablo 3.20: Titanyum alüminatlar, titanyum esaslı konvansiyonel alaşımlar ve nikel esaslı süper alaşımların özellikleri (Metals Handbook, 1993)	85
Tablo 3.21: NiTi alaşımlarının genel özelliklerinde sayısal değerler (Kaya, 2008) ...	86

Tablo 3.22: Paslanmaz çelik ve titanyumun bazı fiziksel özellikleri (Kaya, 2008)	87
Tablo 3.23: NiTi sistemin ana özel noktaları (Cinca vd., 2013)	90
Tablo 4.1: Deney çalışmasında kullanılan tozların özellikleri.....	95
Tablo 4.2: FDM'lerin üretiminde kullanılan işlem parametreleri	98
Tablo 5.1: Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri(Yörük, 2010).....	172

SİMGELER LİSTESİ

T_{ig}	: Yanma sıcaklığı
T_m	: Ergime sıcaklığı
C_p	: Özgöl ısı kapasitesi
T_R	: Reaksiyon sıcaklığı
T_{ad}	: Adyabatik sıcaklık
H_m	: Ergime entalpisi
$H(R)$	: Girenlerin entalpisi,
$H(P)$	: Ürünlerin entalpisi
hmk	: Hacim merkezli kübik yapı
ymk	: Yüzey merkezli kübik yapı
B2	: CsCl tipi düzenli yapı, Ni-Ti alaşımlarında ana fazın yapısı
B19	: Ortorombik martensit yapı
$L1_2$	: Yüzey merkezli kübik yapının türevi
EDX	: Enerji dispersive X-ışın spektroskopisi (energy dispersive X-ray spectroscopy)
SEM	: Elektron taramalı mikroskop (scanning electron microscope)
fcc	: Yüzey merkezli kübik yapı
hcp	: Hekzagonal yapı
P	: Basınç
T	: Mutlak sıcaklık
T_0	: Martensit-austenit denge sıcaklığı
U	: Molar enerji (iç enerji)
XRD	: X-ışın difraksiyonu (x-ray diffraction)
V	: Hacim
θ	: Difraksiyon açısı
G	: Serbest enerji
H	: Molar entalpi
S	: Molar entropi
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔS	: Entropi değişimi
hkl	: Kristal yapıda düzlemleri belirleyen indis sistemi (Miller indisleri)

KISALTMALAR LİSTESİ

T/M	: Toz metalurjisi (powder metalurgy)
SHS	: Kendi üreyen yüksek sıcaklık sentezi (self-propagating high-temperature synthesis)
FGM	: Fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme (functionally graded materials)
SPS	: Kıvılcım (spark) plazma sinterleme
A_s	: Martenzit $\rightarrow$ östenit dönüşümünde östenit başlama sıcaklığı.
A_f	: Martenzit $\rightarrow$ östenit dönüşümünde östenit yapının tamamlandığı sıcaklık.
M_s	: Östenit $\rightarrow$ martenzit dönüşümünde martenzit başlama sıcaklığı.
M_f	: Östenit $\rightarrow$ martenzit dönüşümünde martenzit yapının tamamlandığı sıcaklık.
HIP	: Sıcak izostatik presleme
Ni	: Nikel
ŞHA	: Şekil hatırlamalı alaşımlar
ŞHE	: Şekil hatırlama etkisi
Ti	: Titanyum
TM	: Toz metalurjisi
Al	: Alüminyum
B	: Bor
HYS	: Hacim yanma sentezlenmesi
KKİYSS	: Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlenmesi
EYY	: Elktrotermal yanma yöntemi
EY	: Endüksiyonla yığma
KSB	: Katı Serbest Biçimi
HIP	: Yüksek gaz basıncı
FDK	: Fonksiyonel derecelendirilmiş kompozit
SPS	: Spark plazma sentezleme
MMK	: Metal matris kompozit
FDY	: Fonksiyonel derecelendirilmiş yapılar
KBB	: Kimyasal buhar biriktirme (Chemical vapor deposition)

1. GİRİŞ

Malzeme teknolojisindeki hızlı gelişmeler ve malzemelerin uygulanabilirlikleri son dönemlerde oldukça cazip hale gelmiştir. Özellikle uzay, havacılık, savunma ve otomotiv endüstrisindeki gelişmeler ve bu sektörlerdeki artan rekabet ile yüksek performansa sahip ürünlerin geliştirilmesi yoğun bir ilgi alanı olmuş ve bu malzemelere olan ihtiyacı ortaya çıkarmıştır. Bu ihtiyaca karşılık vermek üzere, mekanik özellikleri metalik malzemelere göre daha üstün olan fonksiyonel malzemeler imal edilmeye başlanmıştır.

Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemeler (FDM) malzeme yapı ve bileşiminden dolayı özelliklerinin malzeme içerisinde kademeli olarak değiştiği malzemelerdir. FDM'ler özellikle mukavemet, tokluk, elektrik iletkenliği, ısı direnç, şekil hatırlama gibi özellikleri farklı olan malzemeleri bir arada bulunduran malzemelerdir. Bu malzemelerin birkaç farklı üretim yöntemi mevcuttur. Bu yöntemler içerisinde yeni ve ümit vadeden en uygun yöntemlerden biri reaksiyon sentezlenmesi yöntemidir.

Reaksiyonla sentezleme (yanma sentezlemesi), ham ürünlerin, ateşlenir ateşlenmez ekzotermik bir reaksiyonla, bir anda istenen ürüne dönüştüğü işlemin adıdır. İşlem iki alt ateşleme yöntemine ayrılabilir. İlki, hacim yanma sentezi (HYS) ve ikincisi kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (KKİYSS)'dir. Bu sentezlemede, karıştırılan tozlardan üretilen bir briket (kompakt), bir ucundan bir tungsten bobin yardımı ile ateşlenir ve bu uçta başlayan reaksiyon bir dalga şeklinde ilerleyerek, tozların bir kısmını yakar ve nihai ürünü meydana getirir. Ateşleme sonucu oluşan reaksiyon bir kere başlayınca, kendi ürettiği ısıyı (reaksiyon ekzotermiktir) kullanarak önündeki kısmın sıcaklığını ateşleme sıcaklığına yükseltir ve bu şekilde reaksiyon dalgası başka bir dış ısı kaynağı olmadan kendi kendine devam eder. Böylece, yanma sentezlenmesi yöntemi yüksek erime noktalarına sahip intermetalik bileşiklerin oluşumu için alternatif bir teknik süreç olarak araştırmalarda kullanılmaya başlanmıştır.

İntermetalik bileşikler en genel tanımıyla, birbirinden farklı kristal yapılara sahip metallardan oluşan, metalurjik özellikler açısından metaller ile seramikler arasında yer alan, metalik karakterli bileşiklerdir. Ancak intermetalliği oluşturan metallerle benzer metalik bağ özelliği göstermezler. İntermetalikleri oluşturan farklı atomlar arasındaki bağ mukavemeti, aynı atomları arasındaki bağ mukavemetinden daha büyüktür ve bu nedenle intermetalikler, farklı atomlarla tercihli olarak çevrilmiş düzenli atom dağılımı ile özel kristal yapıları oluştururlar.

Bu bileşiklerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ile birlikte pekçok uygulama için kullanılabileceği görülmüştür. Ayrıca intermetalikler iyi dayanım ve çevresel kararlılık özelliklerine sahip olmalarına rağmen, düşük süneklik ve tokluk gibi olumsuz özelliklere sahip olmaları ve büyük endüstriyel yapı elamanlarının imalat güçlüğü nedeniyle kullanımları sınırlı kalmıştır (Morris Muñoz-Morris, 2005; Ergin, 2007).

Bu çalışmanın amacı, farklı intermetaliklerden KKİYSS ile FDM malzeme üretilebilirliğinin araştırılmasıdır. Bu çalışmada farklı özelliklere sahip üç önemli intermetalik bileşik, NiAl, Ni₃Al ve NiTi şekil hatırlamalı intermetalik bileşikler, reaksiyon sentezlemesi yöntemi ile birleştirilmiştir. Bu üç malzemenin en belirgin özellikleri, NiTi alaşımının düşük, Ni₃Al'un ise yüksek sıcaklıklarda şekil hatırlama özelliği göstermeleri, NiAl'nin ise yüksek sıcaklığa mukavim özelliklere sahip olmasıdır. Elde edilen numunelerin makroyapı ve mikroyapı incelemeleri yapılmış ve üretim parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Fonksiyonel derecelendirilmiş kompozitlerin derecelendirilmiş yapısının yararlığı hakkında 1972'den önce Bever ve Duwez ile Shen ve Bever birbirlerinden bağımsız şekilde teorik olarak bahsetmişlerdir. Ancak o zamanlar FDM üretim metotları yetersiz olduğundan onların çalışması da sınırlı bir şekilde kalmıştır. Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin imalat işlemi Japonyada FDM alanında yapılan bir ulusal program çerçevesinde 15 yıl boyunca sistematik olarak gerçekleştirilmiştir. Japonya'da yapılmış olan bu ulusal program çerçevesinde FDM'ler uzay mekikleri için termal (ısı) bariyer malzemelerin hazırlanması için bir araç olarak Sendai bölgesindeki malzemeci bilim adamları tarafından 1984 yılında ortaya atılmıştır. 1987 yılında ise, 'Termal Gerilmenin Gevşemesi için Fonksiyonel Dereceli Malzemelerin Geliştirilmesi için Temel Teknoloji üzerine Araştırma' ulusal bir proje başlığıyla başlatılmıştır. 1992 yılında ise projenin bitiminde, SiC-C FDM burun konileri için 300 mm kare kabuk ve 50 mm çaplı yarıküre kapların numuneleri hazırlanmıştır. 1993 yılında ise, Japonya'daki ikinci ulusal proje 'Fonksiyonel Derecelendirilmiş Yapı ile Enerji Dönüşüm Malzemelerin üzerine Araştırma' adı altında fonksiyonel malzemeler gibi FDM'lerin araştırma ve geliştirmesi için başlatılmış. Bu program kapsamında enerji dönüşüm verimliliğinin iyileştirilmesi için fonksiyonel derecelendirmenin yapı teknolojisinde uygulanmasını amaçlamışlardır (Kieback, 2003, Koizumi, 1997).

Zhang vd.(1995) disk şeklinde üretmiş oldukları TiC- Ni₃Al fonksiyonel derecelendirilmiş malzemesinin termal gerilmesini, bir eksenel simetrik sonlu elemanlar yöntemi kullanarak hesaplamışlardır. Yapmış oldukları test sonucunda Termal genleşme katsayısı için sayısal sonuçların iyi uyum göstermiş olduklarını belirlemişlerdir. Fakat, Young modülünün test değerlerinin hesaplanan değerlerden daha büyük olduğunu tespit etmişlerdir.

Kirihara vd., 1997'de yapmış oldukları bir çalışmada; Ti₅Si₃ ve Ti arasında oluşturulan ötektik bir reaksiyon sayesinde bağlayıcı kullanılarak Ti-Ti₅Si₃ Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemesini başarılı bir şekilde imal etmişler. Çalışmalarında kullandıkları Ti₅Si₃ yüksek sıcaklığından ve oksidasyona karşı direncinden faydalanmışlardır.

1613 °K sıcaklıkta plakalar birbirine bağlanmış ve plakalar arasında bileşimsel ve mikroyapısal derecelendirilmiş bir bölge elde etmişler. İmalat sonrası yaptıkları analizlerde imal edilmiş olan FDM’de gözle görülebilir çatlamaya ve mikro kusura rastlanmadığını ifade etmişlerdir.

Zhang vd., 1997’deki çalışmalarında devirli termal şok testlerini kullanarak TiC/Ni₃Al FDM numunelerin, etkili ısı iletkenliği ölçümünü yapmış ve meydana gelen mikroyapı değişimlerini belirlemeyi amaçlamışlardır. Ayrıca numune geometrisinin etkileri ve devirsel termal şok davranışı üzerinde TiC kenar yüzeyinin durumu, kararlı - ısıtma koşulları altında termal gerginlik ile birlikte inceleyerek, çatlak ilerlemesi ve ısı iletkenliğinin etkili değişimi arasındaki ilişkiyi de araştırmışlardır. İncelemeler sonucunda aynı yoğunlaştırılmış yapı ile TiC/Ni₃Al FDM numuneler arasında, daha büyük çap kalınlığındaki bir oranda termal şok testleri daha iyi sonuçlara yol açtığını belirtmişlerdir. Gözenekli TiC ve TiC zengin katmanları termal gerilme gevşemesi için faydalı olduğunu, fakat çatlak oluşumunun düşük mukavemetleri nedeniyle önlenemediğini tespit etmişlerdir. Bununla birlikte FDM’ler içindeki çatlak yayılma özellikleri ve ısı iletkenliğinin etkin değişimi arasında yakın bir ilişki olduğunu tespit ederek etkin ısı iletkenliğinin dik bozulmasını esas olarak dikey çatlakların yatay uzantısının sebep olduğu sonucuna varmışlardır.

Czubarow, 1997’de yapmış olduğu bir çalışmada seramik öncülerini toz metalurjisi (T / M) yöntemiyle Fonksiyonel Dereceli Malzemelerin (FDM) hazırlanmasında kullanmıştır. İki tür FDM’den bahsetmiştir bunlar: olası havacılık uygulamaları için Al / SiC ve diğeri ise dinamik yapışma uygulamaları için Cu / SiC hazırlamıştır. Çalışma sonucunda Polimer seramik öncülerinin FDM’lerin hazırlanmasında organik bağlayıcı maddeler yerine çok etkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca FDM’lerin T / M yöntemiyle hazırlanması için seramik öncülleri kullanmanın iki temel avantajının olduğunu ifade ederek bu avantajları; ticari olarak kullanılan bağlayıcı ayrıştırma aşamasının önlenmesi ve kompozit tabakalarının her birinin çekme kontrolünün olduğunu açıklamıştır.

Shon ve Munir, 1998, Titanyum karpit, kompozit ve fonksiyonel derecelendirilmiş TiC-XCU malzemelerini elktrotermal yanma yöntemiyle (EYY) sentezlemişlerdir. EYY ile sentezlemiş oldukları TiC’de nispi olarak küçük miktarda gözenekli yapı gözlemlediklerini ve bu sentezlemeyi radyoaktif sıcaklıkla ateşleyerek gerçekleştirdiklerini ifade etmişlerdir.

Bu sentezleme sonucunda yüksek bakır içeriğine sahip kompozitler ve FDM'lerin EYY ile sentezlenebileceğini tespit etmişlerdir.

Varma, vd., 1998, Yanma sentezinin seramikler, intermetalikler, kompozitler, ve fonksiyonel dereceli malzemelerin üretiminde, yakın net şekilli ürünler elde etmek için ilgi çekici bir teknik olduğunu dile getirmişlerdir. Bu yöntemler arasında yer alan yanma sentezi ile eş zamanlı olarak ürünün yoğunlaştırılması için yüksek gaz basıncı kullanması yöntemini örnek vererek, KKIYSS + HIP yöntemi olarak adlandırılan bu yöntemin bir kimyasal fırın kullanılarak geliştirilmiş olduğunu açıklamışlardır. Bu yöntem aracılığıyla çeşitli seramikler, sermetler ve fonksiyonel dereceli malzemeler de dahil olmak üzere, bu yöntem kullanılarak üretiminin gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Yamaguchi vd., 1999'da yapmış oldukları yüksek sıcaklık yapısal intermetalikler çalışmasında intermetaliklerin geçiş metalleri ile oluşturulan demir ve silisidler veya nikel, titanyum ile oluşturulan aluminidleri içerdiğini ifade etmişlerdir.

Xiong vd., 2000, Fonksiyonel dereceli malzemesini W-Mo-Ti-TiAl-Al tozlarından elde etmek için, toz metalürjisi üretim yöntemini kullanmışlar. Bu üretim sonucunda, Mo-Ti alaşımlarında meydana gelen katı çözelti reaksiyonunun halen yetersiz olduğunu, Ti + TiAl'un sinterlenmesi esnasında, $Ti + TiAl = AlTi_2$ kimyasal reaksiyonunun sinterlenmiş bünyesinde oluştuğunu gözlemlemişlerdir.

Zhang vd, 2000'de yapmış oldukları bir çalışmada Ti, C ve Ni tozlarının sıcak sıkıştırarak ve yanma sentezinin bir kombinasyonunu kullanarak tam yoğun TiC-Ni FDM ve kompozitler üretmişlerdir. Üretmiş oldukları bu ürünlerin Ni içeriğine bağlı olarak ; ağırlıkça % 20 Ni'de sertlik ve eğilme dayanımı yaklaşık bir maksimum değere ve ağırlıkça % 30 Ni'de ise kırılma tokluğunun maksimum bir değere ulaştığını, Young modülünün ise Ni içeriği arttıkça azaldığını belirlemişlerdir.

Zhu ve Abbaschian, 2000'deki araştırmalarında Ni, Al tozlarını kullanarak NiAl- Al_2O_3 fonksiyonel derecelendirilmiş kompozit (FDK) malzemesini reaktif sıcak sıkıştırma(RSS) yöntemini kullanarak imal etmişlerdir. Yapmış oldukları deneysel çalışmalar sonrasında farklı bileşim derecelendirilmesi ile NiAl- Al_2O_3 FDK bunlardan biri ya da her ikisi de kısmen önceden oksitlendirilmiş olan Ni ve Al tozlarını kullanarak RSS ile üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve FDK yaklaşık %35 hacime kadar artan alümina içeriği ile dört ya da beş tabakadan oluştuğunu,

işleme tekniği olarak NiAl'dan - %35 hacimdeki Al_2O_3 'e mikroyapı özelliklerinin dereceli bir geçiş içinde sonuçlandığını tespit etmişlerdir. Aynı zamanda dereceli bileşim ve mikroyapı değişikliği ile, FDK tabakaları arasındaki arayüzlerin yaygın olduğunu. FDK 'ye karşılık gelen kompozitlerin daha yüksek kırılma dayanıklılık değerlerine sahip olduğu sonucunu bulmuşlardır.

Morsi,2001, NiAl'in ergime sıcaklığı (1638 °C), Ni_3Al 'ninkinden (peritektik, 1385 °C) daha yüksek olduğunu belirterek, NiAl düşük sıcaklıkta gevrek olduğunu, yüksek sıcaklıkta zayıf dayanıma sahip olduğunu ifade etmiştir. Yine de, tane küçültme yolu ile dayanım artışı ve bir ikinci faz ile de yüksek sıcaklıkta artış elde edilebileceği teorik olarak gösterilmiş olduğunu belirtmiştir. Bu bileşiklerde ilgi odağını, bu malzemelerin Ni esaslı süper alaşımların yerine kullanılması olduğunu, yüksek sıcaklık korozyonu ve oksitlenmeye karşı gösterdikleri direnç, bu malzemeleri, reaksiyonla sentezlenmelerinin mümkün olduğu yüksek sıcaklık kaplaması uygulamaları için çekici kıldığını ifade etmiştir.

Yamada vd., 2001, Malzeme sıcaklığı curie noktasına yaklaştığında piezoelektrik özellikleri kademeli olarak kaybolduğunu ve nispeten düşük curie sıcaklığına sahip bir piezoelektrik seramik plaka üzerinde bir sıcaklık değişimi uygulamak suretiyle oluşturulan geniş bantlı ultrason transdüktörler için fonksiyonel derecelendirilmiş piezoelektrik malzeme sunmuşlardır.

Kieback vd., 2003, Alman öncelik programı kapsamında fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin üretim tekniklerini, geleneksel toz üretim ve metal ergitme tekniklerini anlatarak son yıllarda derecelendirilmiş polimerlerin üretimi alanındaki gelişmelere yer vermişlerdir. Ayrıca derecelendirme oluşumunun modellenmesinin önemi, mikroyapısında hata olmayan parçaların üretimi için derecelendirilmiş sinterleme ve kurutma işlemlerini tartışarak, işlevsel olarak derecelendirilmiş malzemelerin işlenmesi için sayısal benzeşmenin başarılı bir uygulama örneğine de yer vermişlerdir.

Yeh ve Sung, 2003, Elemental tozlardan sıkıştırılmış numuneler kullanılarak KKIYSS ile NiTi intermetalik bileşiklerin sentezini araştırmışlardır. Bu çalışmalarında yanma ürünlerinin nihai bileşim ve morfolojisine reaktant tozlarının parçacık boyutu, ilk örnek yoğunluğu ve önısıtma sıcaklığı etkisini incelemişlerdir. İki yanma aşaması tespit ettiklerini birinci yanma aşamasında alev ön tarafının yayılmasına karşılık geldiğini, ikinci aşamanın uzun süreli toplu yanma olduğunu gözlemlediklerini belirtmişlerdir.

Ayrıca, ilk yanma aşamasında alev ön yayılmasının yüksek yoğunluklu son ürünlerin oluşumu ile sonuçlandığını, örnek önemli bir erime eşlik ettiğini belirtmişlerdir. Sonuç olarak, gözenekli son ürünleri elde etmişlerdir. Buna ek olarak, yanma sıcaklığının ya numune yoğunluğuyla ya da ön ısıtma sıcaklığının artmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir.

Watari vd., 2004'te yapmış oldukları farklı bir çalışmada Titanyum / hidroksiapatit (Ti / HAP) ve silindirik şeklin uzunlamasına yönünde kademeli olarak değiştirilmiş konsantrasyon ile diğer FDM implantlarını her bir bölge içinde değişik bioreaktif veya biyouyumluluk ve mekanik özelliklerinin her ikisini de optimize etmek için toz metalurjisi ile imal etmişlerdir. Elektrikli fırın ısıtma, yüksek frekanslı indüksiyon ısıtma ve spark plazma sinterleme (SPS) yöntemlerini sinterleme için kullanmışlardır. SPS ile kararlı Ti / HAP FDM üretilebileceğini belirtmişlerdir.

Lei vd, 2004, kendi kendine yayılan yüksek sıcaklık sentezi lazer yöntemi ile FDM imal etmişlerdir. Numunelerin imalatı için ısıyı daha çok serbest bırakan ve tepki verebilen nikel ve alüminyum tozlarını seçmişlerdir. Bunun yanında ateşleme zamanı ve reaksiyon süresi kısaltıklarını ifade ederek, elde edilen sonuçlarla ilgili olarak; KKİYSS ile Ni-Al sistemli fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler başarıyla üretilebileceğini vurgulamışlar. Geleneksel sinterleme ile karşılaştırıldığında, lazer sinterleme yönteminin daha iyi özelliklere sahip numunelerin elde edilmesini sağlayacağını ifade etmişlerdir. Lazer sinterlenmiş FDM'ler içindeki nikel ve alüminyumun dağılımı düzgün olduğunu belirtmişlerdir. Üretilen FDM numuneleri içinde 5 veya 6 tabakalı numunelerin mükemmel olduğunu, 3 veya 4 tabakalı numunelerin entegre olamadığını tespit etmişlerdir.

Wośko vd., 2005, FDM'leri kullanarak dedektörlerden daha yüksek hassasiyet elde edebildiklerini, FDM'nin kullanımının önemli uygulama alanı olarak fotovoltaiik (güneşpili) olduğunu, FDM'den yapılan ince tabaka fotovoltaiik hücrelerin(güneş pillerinin) silikon homojen elementler için belirtilen % 20 kuantum verimliliğinin teorik sınırını aşabildiğini ifade etmişlerdir.

Burkes vd., 2006, fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme (FDM) NiTi-TiCx kompozit üretiminin bir yanma sentezi reaksiyonun (YS) yayılan(ilerleyen) modu (KKİYSS) kullanımı ile mümkün olduğunu ifade etmişlerdir.

Bhattacharyya vd, 2007’de yapmış oldukları bir çalışmada iki, üç ve beş katmanlı Ni/Al₂O₃ FDM sistemi için termal püskürtme tekniği ve Al / SiC için toz metalurji yolunu izleyerek düz kiriş örnekleri halinde üretmişlerdir. Bunun yanı sıra mikroyapısal çalışmalarla, gözenekliliğin içeriğini ve mikrosertliğini belirlemişlerdir. Arayüzler arasında sertlik değişimi arayüzeylerdeki düzlem içi gerilmeler de analitik olarak elde edilen geçişler ile uyumlu olduğu sonucuna varmışlar.

Tosun vd., 2008, KKİYSS yöntemiyle üretmiş oldukları NiTi alaşımlarının gözenek oranını incelemiş bu inceleme sonucunda, soğuk presleme basıncının artmasıyla birlikte üretilen numunenin gözenek oranının azaldığını ve yoğunluğunun arttığının görüldüğünü belirtmişlerdir. Isıtma hızının artmasıyla birlikte gözenek oranının önce arttığını daha sonra azaldığını gözlemlemişlerdir.

Watanabe vd., 2009’da yapmış oldukları bir çalışmada Cu/SiC ve Al/TiO₂ FDM’lerin radyal toz karıştırma yöntemiyle üretilebilirliğini incelemişlerdir. Deneyler sonucunda Radyal toz karıştırma yöntemiyle üretilebileceğini ve elde etmiş oldukları numuneler üzerinde yapmış oldukları analizler sonucunda nano-partikül dağıtılmış FDM’lerin mekanik özelliklerinin, geleneksel FDM’lere göre daha üstün olduğunu tespit etmişlerdir.

Kumar vd., 2011, Mevcut otomotiv gövdesini değiştirmek için intermetalik nikel alüminadlar (Ni₃Al) ile bu malzemenin uygunluğunu belirlemek üzerine araştırmalar yapmışlardır. Ni₃Al alaşımının sıcak tavlama ile sertlik değerinin artışının ve aynı zamanda yüksek mukavemetinden dolayı bu alaşımın otomotiv gövdeleri için iyi bir aday malzeme olacağını ifade etmişlerdir.

Amado vd., 2012, Dolgu maddesi olarak toz ile Lazer kaplama teknolojisi kullanarak FDM metodolojisi yardımıyla bir metal matriks kompozit (MMK) üzerine mümkün olan en yüksek konsantrasyonda seramik tabakaları ile katlar elde etmeye çalışmışlardır. Ön ısıtma olmadan yüksek konsantrasyonlarda seramik kaplamalar üretmenin mümkün olduğunu ifade etmişlerdir.

Rubio vd., 2012, Ni-Cu FDS (Fonksiyonel dereceli yapılar) kıvılcım plazma sinterleme tekniği kullanarak üretmişler. Üretmiş oldukları Ni / Cu FDY numunesinin deney rezonans frekanslarını piezoseramikler kullanarak tespit etmişlerdir.

Çapek vd., 2013’te NiTi numuneleri element tozlardan kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlenmesinin termal patlama modu metoduyla hazırlamışlardır.

Yapmış oldukları bu çalışma sonucunda numunelerin tümünde sinterleme süresinden bağımsız bir şekilde nikel'in azaldığını, B2 NiTi matrisi ve Ti₂Ni parçacıklarından oluştuğunu tespit etmişlerdir. Bununla birlikte sinterlemenin süresinin; mikroyapı, sertlik ve dönüşüm davranışlarını etkilediğini, sinterleme süresi ve basınç davranışları arasında bir ilişkinin bulunmadığını ifade etmişlerdir.

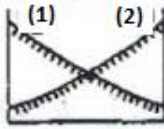
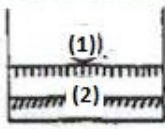
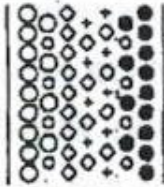
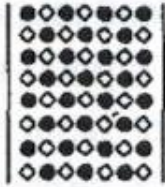
Sobczak ve Drenchev, 2013, fonksiyonel dereceli malzemeler üretimi için temel üretim tekniklerini sistemleştirilmesine yönelik açıklamalara yer vermişler bunun yanında asıl önemi ise metal esaslı fonksiyonel dereceli malzemelerden dereceli yapı elde etme ilkelerine ayırmışlardır.

Shariat vd., 2013, ısıtma esnasında çekme yüklemesi ve şekil kurtarma altında fonksiyonel dereceli NiTi plakaların deformasyon davranışını açıklayan analitik bir model sunmuşlardır. Bu plakaların dereceli özelliği kalınlığı boyunca mikroyapı derecelendirmesi veya bir bileşimin derecelendirmesi şeklinde ikisinden biri ile elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Farklı deformasyon aşamalarında tek eksenli yük altında bu plakalarda nominal gerilme-şekil değişimleri elde etmişler. Bu martenzitik dönüşümün tipik NiTi şekil hafızalı alaşımlar aksine, nominal gerilim derecelendirmesi üzerinde kısmen meydana geldiğini gözlemlediklerini ifade etmişlerdir.

3. TEMEL BİLGİLER

3.1. Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemelerin Genel Özellikler

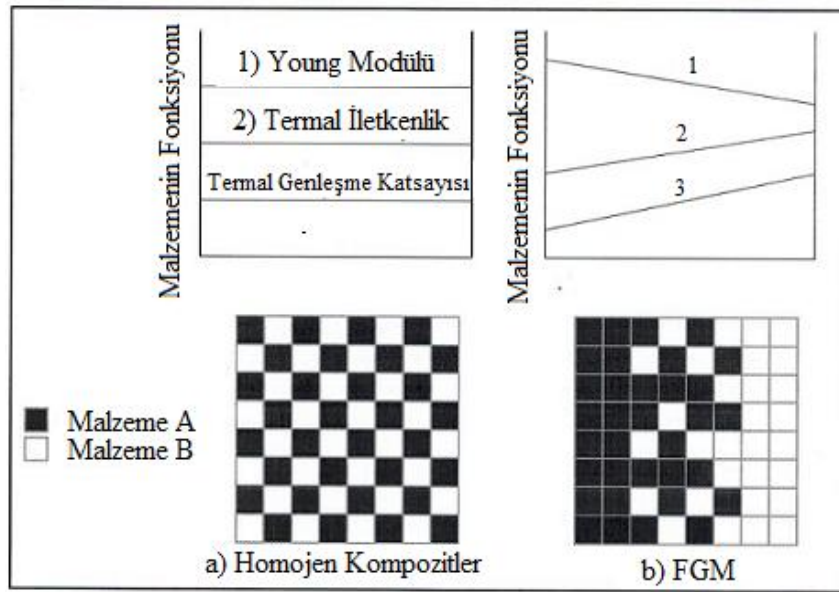
Doğada çoğu zaman bir halden diğer bir hale direkt geçişler sorun çıkarmaktadır. Bunun yerine, durumlar arası geçişler kademeli yapılarak olumsuzluklar azaltılmaya çalışılmaktadır. Benzer olarak, teknolojinin gelişmesiyle birlikte yeni tür bazı ihtiyaçların karşılanabilmesi için malzemelerde de homojen olmayan kademeli veya devamlı değişen bir yapıya ihtiyaç duyulmuştur. FDM'lerde buna benzer olarak birbirleriyle birleştirilmiş, fiziksel ve kimyasal olarak birbirlerinden farklı özellikler taşıyan iki madde arasında farklı ısı genleşme katsayılarından dolayı oluşan ısıl gerilmeleri derecelendirilmiş yapılarıyla azaltır, iki madde arasındaki fiziksel ve kimyasal özelliklerdeki ani değişimlerden dolayı meydana gelebilecek diğer olumsuzlukları da minimuma indirirler (Özarlan, 2007). FDM'ler bu nedenle mikroskobik bir homojen olmayan karakter ile kompozit malzemelerdir. Mikroyapılarındaki sürekli değişimler geleneksel kompozit malzemelerden FDM'leri ayırmaktadır. FDM'ler ve geleneksel kompozit malzemeler arasındaki özellikler ve mikroyapı farkları Şekil 3.1 'de verilmiştir

Fonksiyon / Özellik	(1) Mekanik Dayanım (2) Termal İletkenlik		
Yapı / Doku	Element Bileşenleri Seramikler (○) Metal (●) Fiber (◇+) Mikrogözenek (○)		
Malzemeler	Örnek	FGM	FGM-Dış

Şekil 3.1: FDM'lerin karektersitikleri (Koizumi,1997)

Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemenin mikro yapısı, makro ölçekte, her ekseninde değişken olarak karakterize edilir. Isı bariyer yapılarında, fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme seramik ve metalin karışımından oluşturulur. Plâgın ısı etkilerine maruz kalan yüzeyinde seramik bazlı malzeme yoğun olarak bulunurken, diğer yüze doğru seramik yoğunluğu azalır ve metal yoğunluğu artar. Bu bileşim yapının en kesiti boyunca sürekli ve düzgün olarak geçiş yapar (Aksoylar, 2010).

Geleneksel ve FDM kompozitler arasındaki fonksiyonel ve bileşimsel farklılıkları şekil 3.2'de gösterilmektedir. Şekil 3.2a'da gösterilen parçacık olarak dağılık kompozitler makroskopik olarak homojen ve mikroskobik olarak homojen olmayan gibi değerlendirilir ve dolayısıyla kompozitin özellikleri makroskopik bir ölçekte homojen olduğu varsayılır. Bu malzemenin özelliği örnekleri içinde önemli ölçüde değişmez. Şekil 3.2b'de kompozitin içinde takviyenin düzgün olmayan dağılımlarına neden olmaktadır, malzeme içinde birden fazla fonksiyonlar yaratır. Yani, bileşimi ve/veya mikroyapısı bir yüzeyinden diğerine kademeli olarak değişir (URL-4, 2013).



Şekil 3.2: Geleneksel kompozit ve FDM arasındaki fonksiyonel ve bileşimsel farklılıkları (URL-4).

En yaygın olarak bildirilen imalat yöntemleri şunlardır: toz metalürjisi (T / M) infiltrasyon, döküm, plazma püskürtme, lazer kaplama, buhar çöktürme ve yanma sentezlenmesidir. Örneğin T / M, plazma püskürtme, lazer kaplama ve buhar biriktirme yöntemleri gibi bu süreçlerin bazıları yoğun enerji ve pahalı ekipmanlar gerektirir. T / M süreçlerinde gözlenen başka bir sorun sıcak presleme veya sıcak izostatik presleme aşamasında oluşan katmanlı yapının bozulmasını içerir. Yanma sentezi, FDM'ler üretmek için hızlı, ucuz ve güvenilir bir yöntem sunmaktadır.

Gereken enerji ekonomik bir işlem yapmadan herhangi bir pahalı cihaz gerektirmeden bileşenleri arasında ekzotermik reaksiyon tarafından sağlanmaktadır (Rasheedat vd.,2012).

Bununla birlikte üretim süreçleri genel olarak üç süreç içinde sınıflandırılabilir: malzemelerin kombinasyonları uygulaması örnekleri ile Tablo 3.1'de özetlenmiş olan katı, gaz ve sıvı işlemlerdir. Gazlı süreçleri plakalar gaz akış hızları ve/veya sıcaklık kontrol ederken doğrudan doğruya ince filmleri hazırlamak için olanak sağlar (Kawasaki, 1995).

Tablo 3.1: FDM'nin imalat süreci (Kawasaki,1995).

Faz	İşlem	Malzeme Kombinasyonu
Gaz	KBB (Kimyasal Buhar Biriktirme)	SiC/C, SiC/TiC, TiC/CC, kompozit, C/Seramikler
	İyon Kaplama	TiN/Ti, TiC/Ti, ZrO ₂ /Cu, C/Cr
	Plazma Püskürtme	YSZ/NiCrAlY, YSZ/NiCr,
	İyon karıştırma	elmas/WC, YSZ/C
Sıvı	Elektro Biriktirme	Ni/C
	Plazma Püskürtme	YSZ/NiCrAlY, YSZ/Ni - Cr,
	Ötektik Reaksiyon	Si/ZrSi ₂
Katı	KKİYSS	TiB ₂ /Cu, TiB ₂ /Ni, TiC/Ni, MoSi ₂ -SiC/TiAl, ZrO ₂ /Ni, PZT/Ni, PZT/Nb
	Toz Metalurjisi	YSZ/SS304, YSZ/Mo, YSZ/Nb, SiC/AlN/Mo
	Difüzyon	Si ₃ N ₄ /Ni, W/Cu, Ni/Al

FDM imalatı üzerine ilk makale 1987 yılında rapor edilmiştir. FDM ile ilgili bildirilerin yayınlanması (1990 ve 1992 yılında San Francisco'da Sendai düzenlenen) FDM üzerine iki Uluslararası Sempozyum sonrası yoğun olarak artmıştır. Aynı zamanda dünyanın dört bir yanından araştırmacılar tarafından ayrı ayrı gerçekleştirilen benzer fonksiyonları ile kompozitler üzerine küçük araştırma projeleri olmuştur. Yapısal ve Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemelerin Çalıştayı 1993 yılında Almanya'da düzenlenmiş ve Fonksiyonel Derecelendirilmiş Yapısal Malzemelerin Çalıştayı Mart 1994 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde gerçekleştirilmiştir. Şu anda, FDM üzerine uluslararası sempozyumlar dünya çapında düzenli olarak yapılmaktadır. Bu eşsiz kompozit malzeme dönemi "FDM" artık dünya içinde yaygın olarak kabul edilmektedir (Kawasaki, 1995).

FDM'ler genel olarak aşınma dirençli yapılarda, aşındırıcı parçalarda, roket başlıklarının korunmasında, ısı değiştirici tüplerde, termoelektrik jeneratörlerde, ısı-motoru bileşenlerinde, füzyon reaktörü için plazma yüzeylerinde ve elektriksel olarak yalıtkan metal-seramik bağlantılarında kullanılırlar (Ceylan, 2006).

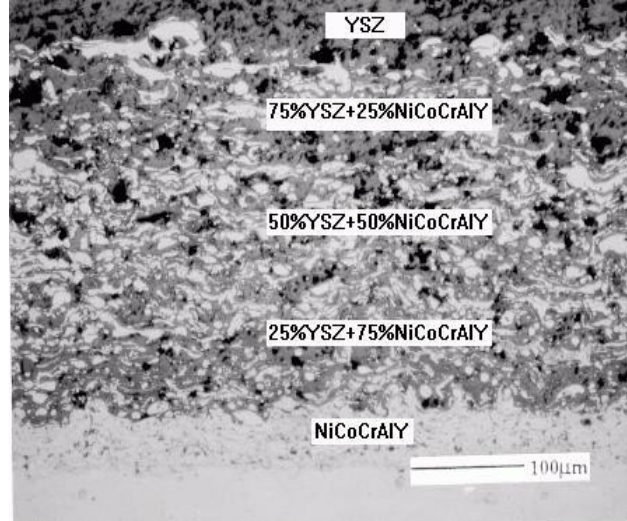
Özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları, uzay araçları, mikro elektronik ve endüstriyel uygulamalar FDM kullanımının yaygınlaşmaya başladığı alanlardır (Kösedag, 2007).

3.1.1. Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemelerin Yapısı

Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerdeki dereceli yapı ihtiyaca ve seçilen üretim tekniğine bağlı olarak devamlı ya da tabakalı derecelendirilmiş olmaktadır. Bu iki çeşitten biri olan tabakalı derecelendirilmiş kaplamalar, yarı kompozit ve sürekli olmayan termomekanik özelliklere sahip birbirinden farklı malzemeler içermektedir. Plaklarda, çok çeşitli fiziksel ve kimyasal özellik derecelendirilmesi elde edebilmek için, gözenek, gözenek büyüklüğü, hacimsel, parçacık yüzdesi, kimyasal bileşim ve parçacık büyüklüğü derecelendirmeleri gibi çeşitli derecelendirilmelerin fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerde var olması büyük rol oynamaktadır. Örnek olarak Tablo 3.2’de oda sıcaklığında bulunan homojen SiC fonksiyonel derecelendirilmiş malzemesinde, gözenek derecelendirilmesiyle diğer özelliklerin nasıl derecelendirilebildiği gösterilmiştir.

Tablo 3.2: SiC fonksiyonel derecelendirilmiş malzemesinde gözenek derecelendirilmesiyle özelliklerin değişimi (Tunca, 2009).

Gözeneklilik, %	0	10	20	30	40	50
Özkütle, gr/cm ³	3,21	2,89	2,57	2,25	1,93	1,61
Young modülü, Gpa	455	345	262	199	151	114
Poisson oranı, l	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Dayanım, Mpa	428	282	186	123	81	53
Isıl genleşme katsayısı, 10 ⁻⁶ /K	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59
Isıl iletkenlik, W/mK	118	99	80	62	46	32
Özgül ısı, J/gK	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68



Şekil 3.3: Plazma püskürtme tekniği ile fonksiyonel derecelendirilmiş $ZrO_2/NiCoCrAlY$ bir ısı bariyer kaplamanın resmi (Knoppers, 2004).

Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler metal seramik kompozitlerin bir sentezidir. Teknik olarak kompozit profili, termomekanik özelliklerin istenildiği gibi ortaya çıktığı yarı homojen bir yapı şeklinde oluşturulabilir. Bu yolla önceden belirlenmiş bir kompozit profilini verebilmesi için hacimsel bölümlerin malzeme özellikleri, kalınlık yönünde sürekli değişir. Fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme kaplamaları iki ana yapıya sahiptir. Bunlardan biri, seramiğin kısmi hacmi üst yüzeyde % 100'den, alt yüzeyde % 0'a kadar değiştiğinden, kaplama ile kaplanan arasındaki bağlanma, malzeme uyumluluğu sebebiyle daha iyi olmaktadır. Diğeri ise, malzeme özellikleri dağılımlarının düzgün olması sebebiyle fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme kaplı ara katmanda, gerilme kontrasyonları çok tabakalı homojen kaplamalara göre daha düşük olacaktır (Tunca,2009).

3.1.2. Fonksiyonel Dereceli Malzemelerin Sınıflandırılması

Fonksiyonel dereceli malzemelerde yapı ve bileşim malzemelerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla değiştirilir. Homojen olmayan yapıda mekanik ve yapısal özellikler aşamalı olarak değişir. Uygulama alanlarına göre FDM'lerin basit bir sınıflandırılması yapılabilir. Örneğin biyomalzemeler, ısı bariyer kaplamalar ve aşınma dirençli malzemeler gibi. FDM'ler ayrıca monolitik ve kompozit olarakta sınıflandırılabilir. Monolitik FDM'lere örnek karbürler (TiC , SiC), borürler (TiB_2 , ZrB_2 , NbB_2), silisidler ($MoSi_2$, $TiSi_2$) ve bazı intermetalikler (TiN , $TiAl$, $NiAl$, $CoAl$) olarak verilebilir.

Kompozit FDM'ler seramik-seramik (PNN, PZT, Al_2O_3 / ZrO_2), seramik-metal (TiC/Ni , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$), metal-metal (W/Cu , W/Mo), polimer-seramik (epoksi reçine/ karbon fiber) olarak örneklenebilir (Ceylan, 2006).

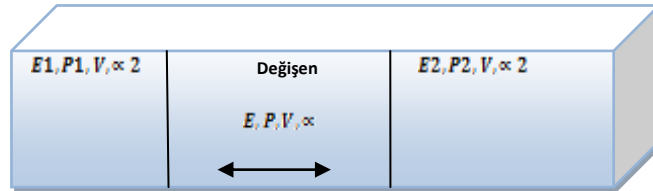
3.1.3. FDM'lerin Mekanik Özellikleri

FDM'ler gibi yapay malzemeler gerçek durumda homojen değildirler ve pek çok durumda, lineer olmayan, dereceli 3 boyutlu faz dağılımları ve buna bağlı özellikler gösterirler. Dereceli ara yüzey tipi, malzeme özelliklerini değiştirir ve fonksiyonları geniş olarak etkiler.

FDM'ler yapıdaki dereceleri, faz dağılımları, gözeneklilik, doku ve ilgili özellikleri nedeniyle: Sertlik, Yoğunluk, Direnç, Isıl iletkenlik vb. ile geleneksel izotropik malzemelerden ayrılırlar. Pek çok durumda Young modülü önemli değişken faktördür.

3.1.3.1. Elastite modülü

Pek çok durumda elastite modülü fonksiyonu, üstel katsayılara göre değişen fonksiyonlar halinde tercih edilmektedir. Basamaklı veya mesafeli derecelendirmelere nazaran üstel değişimler daha yumuşak bir geçiş sağlarlar.



Şekil 3.4: Fonksiyonel dereceli bir şerit (Topal, 2006).

3.1.3.2. Isıl iletkenlik ve ısıl genleşme

Üretilen TiC-Ni FDM örneklerde, ısıl iletkenlik ve ısıl genleşme katsayıları sıcaklıkla düzgün olarak artmaktadır ve bu katsayıların büyük ölçüde Ni yüzdesine bağlı olduğu görülmektedir.

3.1.3.3. Mikrosertlik

Toz metalurjisiyle üretilen FDM'lerde yapılan analizler sonucu, FDM malzemelerin mikro sertlikleri FDM olmayan kısmın malzemesinden daha yüksektir.

Ayrıca öğütme ve sinterleme işlemleri vakum ortamlarında gerçekleşirse, yüzey gözenekliliği ve bu gözenekliliğin azalttığı sertliklerin etkileri düzeltilebilir (Topal, 2006).

3.1.4. FDM'lerin Diğer Mühendislik Malzemelerine Göre Üstünlükleri

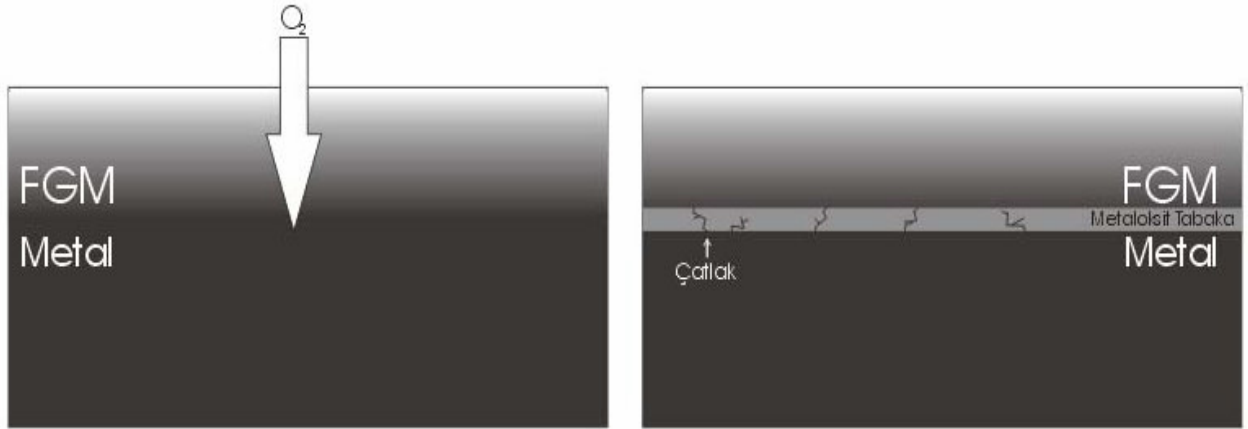
FDM'ler diğer mühendislik malzemelerine göre çok yeni bir malzeme sınıfıdır. Tek fazlı malzemeler ve kompozitler ile karşılaştırıldığında FDM'lerin birçok avantajları vardır. Tek bileşenli malzemelerde tek fazdan dolayı özelliklerin herhangi bir şekilde değişimi mevcut değildir. Bu tip malzemeler eğer istenilen özellikleri bu monolitik halleri ile sağlıyorsa kullanım alanı bulabilirler.

Kompozitlerde ise heterojen yapıdan dolayı oluşan kalıntı gerilmeler gibi özellikler dezavantajlar oluştururlar. FDM'lerin bir diğer avantajı malzemelerin kullanım ömrünü uzatmaktadır. Ayrıca FDM'ler ile ağırlık modülü oldukça düşük malzemeler üretilmektedir. Örneğin uzay mekiklerinde 10 cm kalınlığında bir seramik malzeme kullanılarak 1300 °C'de kullanılan bir malzeme, yerine kullanılan FDM ile bu kalınlık 1 cm'ye indirilmiştir bu durum FDM'lerin etkinliğini gösteren kayda değer bir örnektir. FDM'ler birçok ısı uygulama alanına sahiptirler. Tek fazlı tabakalar çok kuvvetli bir şekilde bağlanmışlardır. İki fazın birleşmesinden kaynaklanan ısı genleşme katsayısı uyumsuzlukları FDM'lerin üretimi ile ortadan kaldırılmıştır. FDM'ler kullanılarak motorların ve jeneratörlerin ağırlık ve boyutları azaltılabilmektedir. Bunun yanında FDM'lerin bir dezavantajı üretim maliyetinin diğer malzemelere göre daha yüksek olmasıdır. Bu malzemelerin üretim maliyetleri düştükçe kullanılabilirlikleri artmaktadır (Ceylan, 2006).

3.1.5. FDM'lerde Karşılaşılan Sorunlar

FDM kaplamaların homojen seramik kaplamalara oranla daha dayanıklı olmasına rağmen yüksek sıcaklığa maruz kalan ortamdaki (örneğin türbinlerin iç kısımları) oksijen, kaplamayı geçip alt tabakaya yaklaştıkça (türbinlerde ısıya dayanıklılığı bakımından alüminyum üzerine FDM kaplama yapılır) alüminyum ile reaksiyona girmektedir. Sonuç olarak Al_2O_3 yani alüminyum oksit denen çok sert ve gevrek bir tabaka oluşmaktadır. Bu tabaka özellikle alt tabaka (homojen metal) ile FDM arasında oluşur. Bu tabaka FDM avantajlarını kötü etkilemektedir. Çünkü alt tabaka ile kaplama arasındaki devamlılık ortadan kalkmıştır.

Bunun sonucunda Şekil 3.5'te gösterildiği gibi oluşan tabakada çatlaklar oluşur ve kaplamanın dökülmesi kaçınılmaz olur. Ayrıca birçok üretim tekniğinde oluşturulan kaplamaların kolonlar (columnunlar) şeklinde olmasından dolayı kaplamanın izotropikliği bozulur ve kaplama ortotropik olur. Çoğu durumda istenmeyen bu durum uyumsuzluklara yol açmaktadır. Fakat tank zırhlarında da olduğu gibi ortotropik FDM' lerin kullanıldığı alanlar da mevcuttur.



Şekil 3.5: FDM' lerde karşılaşılan sorunlardan biri olan alt tabakanın oksitlenmesi (Özarslan, 2007).

FDM' lerde karşılaşılan diğer bir sorun ise üretim tekniklerinden kaynaklanan parça büyüklüğünün kısıtlanmasıdır. Yapılan çalışmalarda üretilen FDM parçaları 200 cm²'den küçük parçalardır. Seçilen üretim tekniğine ve derecelendirme boyut sayısına göre maksimum FDM parça boyutları değişiklikler göstermektedir (Özarslan, 2007).

3.1.6. Son Yıllarda FDM'lerdeki Araştırma Çalışmaları

Çalışmaların birçoğu fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin davranışları üzerinde yapılmıştır, literatürü bu konuda çok zengindir, çünkü bu yeni malzemenin uygulaması geniş alana sahiptir. Yerel enine yük altındaki FDM'nin performansı Woodward ve Kashtalyan tarafından incelenmiş ve özellik tahminindeki çalışma Lu ve diğerleri tarafından yapılmıştır. FDM'nin performansı hakkında kapsamlı bir inceleme Birman ve Byrd tarafından 2007 yılında yayımlanmıştır. FDM'nin kırılma davranışları üzerine genel bir bakış Shanmugavel ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Literatürdeki mevcut fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler ile ilgili diğer yorumlar şunlardır: Tilbrook ve ark., Cherradi ve ark tarafından araştırma ve geliştirme çalışmasını incelemiş ayrıca fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler içindeki çatlak ilerlemesi üzerine yorum çalışması yapılmıştır.

Bir dizi araştırma analiz alanlarında ayrıca yapılmıştır ve fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme üzerinde modelleme çalışması; Bu çalışmanın birkaçı içinde bulunabilir. FDM'nin üretim süreçlerinin performansını artırmak için araştırmalar açısından hala yapılması gereken daha vardır.

3.1.7. Gelecekteki Araştırma Yönü

Fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme 21. yüzyılda üretim dünyasında devrim yaratacak mükemmel gelişmiş bir malzemedir. Bu amacı gerçekleştirmek için bir dizi engeller vardır. Maliyet, imalat yöntemi ve toz işlemede harcanan maliyetin önemli bir kısmı ile önemli bir sorundur. Genel olarak FDM üretim sürecinin iyileştirilmesi için daha güçlü geri besleme kontrolünün (yani tam otomasyon) geliştirilmesi yoluyla işlem kontrolü geliştirmek için daha fazla çalışma ayrıca yapılmalıdır. Bu işlem, üretim sürecinin güvenilirliğini artırarak FDM'nin maliyetini düşürüp genel performansını artıracaktır (Rasheedat, 2012).

3.2 Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemelerin Üretim Yöntemleri

Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler üretmek için üretim süreçlerinin farklı çeşitleri bulunmaktadır. Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler ince ve dökme FGM: yani iki geniş gruba ayrılabilir. İnce FGM nispeten ince kesitler veya ince yüzey kaplama bulunmakta, dökme FGM ise daha fazla emek yoğun işlemler gerektiren maddelerin hacmi vardır. İnce kesit veya yüzey kaplama FGM'ler, Plazma Püskürtme, Kendinden yayılan Yüksek sıcaklık Sentezi (SHS), Fiziksel veya Kimyasal buhar biriktirme(PVD / CVD) vs. ile üretilmektedir. Dökme FGM santrifüj Döküm yöntemi, katı serbest biçim teknolojisi, toz metalürjisi tekniği vb. kullanılarak üretilirler (Rasheedat vd., 2012).

Bu üretim metotları kuru ve yaş metot olmak üzere iki ana grupta toplamak mümkündür. Bu iki ana gruba giren metotlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

A) Kuru Metot

- a. Toz Metalürjisi
- b. Plazma Spreyiyle Kaplama
- c. KKİYSS (Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi)
- d. KBB Fırın ile Kaplama
- e. Pervane Kuru Karıştırma

B) Yaş Metot

- a.** Endüksiyonla Yanma
- b.** Slip Döküm
- c.** Santrifüj Döküm

3.2.1 Kuru Metod

3.2.1.1. Toz Metalurjisi

Toz metalurjisi(T/M) veya seramik teknolojisi için her zamanki yol olan toz işleme, şekillendirme çalışmaları ve sinterleme veya basınç destekli birleştirme yoluyla mühendislik ve malzeme parçalarının toz üretimiyle işlenmesini kapsar. Birkaç yüz mikrometre ile nanometre arasında değişen parçacık boyutuna sahip olan birçok metallerin, alaşımların, bileşiklerin ve seramik malzemelerinin tozları endüstri kaynaklarından temin edilebilir ya da toz metalurjisi veya seramik alanında on yıl içinde gelişmiş olan yöntemler yoluyla üretilir.

Sinterlenmiş malzeme parçası oluşturmak için kullanılan çok küçük birbirinden ayrı dağılan toz parçacıklarını içeren yapı ve mikroyapılarındaki değişimle hemen hemen kusursuz derecelendirilmiş bir malzeme örneği geliştirmek için yapı taşları olan parçacıklar kullanılır. Malzemenin çökmesi sırasında verimli bir süreç planlanması yönündeki pratik konular önce şekillendirme işlemi için ortalama parçacık boyutu veya bileşim değiştirme ile toz karışımların kullanılması önerilir.

Toz parçacıkları uygulanan yöntemle bağlı olarak düzgün veya kademeli bir değişimle yeşil cisim elde edilebilir. Yeşil parçaların sağlamlaştırılması işlemi sinterleme veya sıcak presleme gerektiğinde difüzyon işlemlerini kullanmak yeterli gelmektedir, faklı bileşime sahip bu parçacıklar arasında oluşan reaksiyon veya sinterleme davranışlarının üzerinde parçacık boyutunun etkilerini, parçanın kontrol boyutu ve son mikroyapısıyla açıklanır.

Toz metalurjisi tekniği ile fonksiyonel dereceli malzeme üretmek için üç temel aşama kullanılır: fonksiyonel gereklilik tarafından belirlenir gibi önceden tasarlanmış bir uzaysal dağılıma göre tozun karıştırılması ve tartılması, önceden karıştırılmış-tozların sıkıştırılması ve istiflenmesi ve son olarak sinterlenmesidir. T/M tekniği kademeli bir yapı meydana getirir. Devamlı yapı isteniyorsa, ardından santrifüj yöntemi kullanılır.

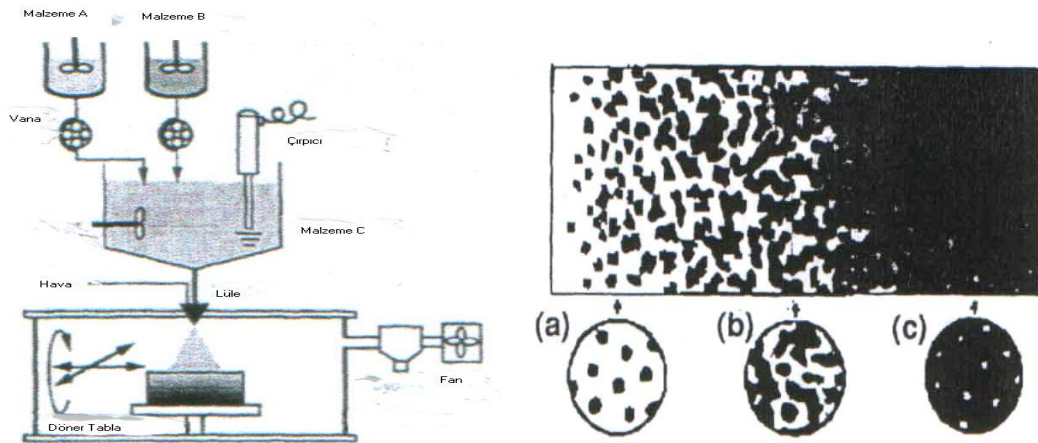
Toz metalurjisiyle FDM üretimi,

- Düşük maliyetler,
- Daha fazla ham madde bulunabilirliği,
- Daha basit işlem teçhizatları,
- Daha az enerji tüketimi,
- Daha kısa işlem süreleri gibi avantajlar sunmaktadır.

Küresel anlayışa göre T/M malzemelerindeki daha yüksek avantajlar öyle sıralanabilir:

- Daha yüksek bir düzen ve özellikteki bileşim,
- Çökelti ve karbürler gibi ikincil fazlarda daha iyi ve daha düzenli bir dağılım.

Toz Metalurjisi metodunda istenilen mikro yapıda, fiziksel ve mekanik özelliklerde malzeme üretimine imkân veren bu yöntemle eşsiz özelliklerde ve neredeyse sınırsız sayıda geleneksel malzemelerden daha farklı alaşım ve kompozit malzeme üretmek mümkündür. T/M yöntemiyle bazı işlem basamaklar uygulanmaksızın istenen ölçülerde ve doğrudan yerine takılarak kullanılmaya uygun parçaların üretimi mümkün olduğundan diğer üretim tekniklerinden daha kısa bir imalat çevrim süresine sahiptir. Şekil 3.6 toz spreyi ile istif sistemini şematik olarak ve bu metotla üretilmiş metal/seramik FDM malzemeyi göstermektedir (Konez vd., 2005).



Şekil 3.6: Toz Spreyi ile istif Sistemi ve T/M Prosesiyle Üretilmiş Metal/Seramik Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzeme Mikro Yapısı: (a) Dağıtılmış yapı , (b) Ağ yapısı , (c) Dağıtılmış alternatif yapı (Konez vd., 2005).

Bileşim ile karakteristik mikroyapı geçişi gösteren T/M süreci ile üretilmiş metal/seramik fonksiyonel derecelendirilmiş malzemesi Şekil 3.6'da gösterildiği gibidir. Mikroyapısı seramik fazın kısmındaki bir artış ile, metalden seramiğe matrisin kademeli olarak değiştirilmesi ile karakterize edilir.

Metelce zengin tarafında, seramik parçacıkları metal matris içinde dağılmış durumdadır.

Ruiz-Navas a göre, T/M ile bir X-Y FDM inin üretiminde şu adımlar izlenmiştir:

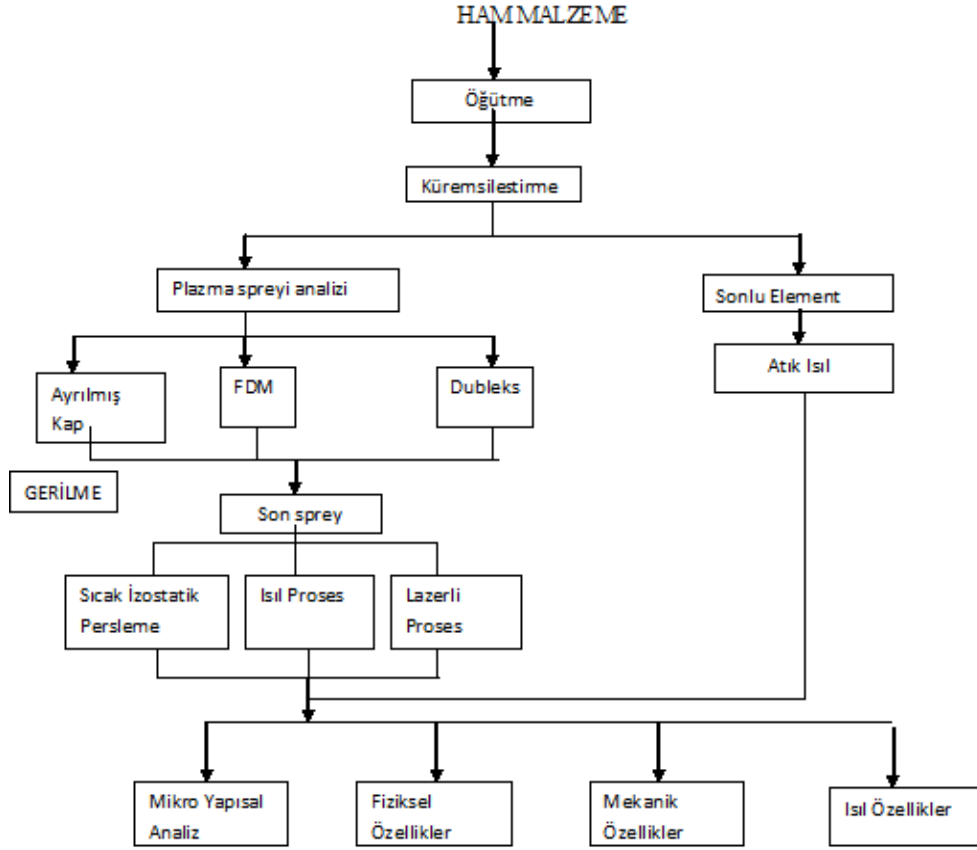
- 1- Matrix malzemesi olarak, X tozu, ve donatı malzemesi olarak Y tozu sağlanmıştır.
- 2- Paslanmaz çelikten bir kapta yükün 1/3 ü yüksek enerjili bilyeler, 1/3 ü malzeme ve 1/3 ü hava olmak üzere, 40 saat boyunca 180 rpm hızla öğütme işlemine tabi tutulmuştur.
- 3- Farklı yüzdelere (örn. hacmi % 2,5-5-8) elde edilmesi için pek çok öğütme yapılmıştır. Tozların morfolojisi, donatı dağılımı ve mikro-sertlik özelliklerinde karma yapılar elde edilmiştir.
- 4- Örnekler daha sonra klasik T/M tekniklerinden geçirilmiştir: tek eksenli presleme ve sinterleme işlemlerinden geçirilmiştir. Pres ve sinter öncesi, öğütmenin yüksek enerji içermesi sebebiyle, pres sırasında tozu deforme edebilmek için öncelikle bir tavlama uygulanmıştır. Tavlama 1 saat süreyle, 450 °C de 5 K/dk ısıtma ile Argon atmosferi altında uygulanmıştır.
- 5- Pres sırasında çinko stearat, yağlayıcı olarak kullanılmıştır.
- 6- Tekil tabakaların önceden ayrı ayrı preslenmesi yerine, farklı yüzdelere Y içeren tozlar tek bir seferde 600 MPa basınçla basılmıştır.
- 7- Preslemeden sonra, tozlar 30 dakika boyunca 1250 °C de argon altında sinterlenerek numuneler elde edilmiştir (Kawasaki, 1995; Konez vd., 2005; Kieback vd., 2003; Rasheedat vd., 2012).

3.2.1.2. Plazma Spreyleme

Isıl püskürtme yöntemi fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamalar için çoğunlukla uygun, FDM'ler üretmek için güvenilir ve esnek olduğunu kanıtlamıştır. Temel olarak, sıvı yakıt veya bir gazın yanması veya herhangi bir elektrik ark ile ısıtılması, yüksek sıcaklıkta gaz akışı, genellikle toz formunda, hammadde malzemesini ısıl olarak püskürtmedir.

Bu şekilde, partiküller, alev erime sırasında, şiddetli bir şekilde alt tabakaya doğru hızlandırılır, çok hızlı bir şekilde çarptıkları yerde düzleştirme ve katılma (soğutma) olur. Isıl püskürtme yöntemi cazip bir yaklaşımdır, daha az refraktif alt tabakalarda bile gerçekten refraktif kaplamalar çökmesine izin verir. Dahası püskürtme parametrelerinin dikkatli bir şekilde kontrolü ve çökeliş sistemin mikroyapısı ve koşulları nihai bileşimi tasarlamaya olanak sağlar.

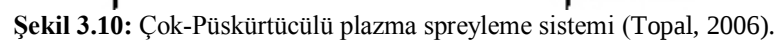
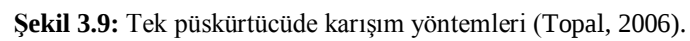
Bu imkanları nedeniyle bu yöntem FDM'nin üretimi için özellikle uygundur (Cannillo vd., 2006). Isıl bariyer kaplamadaki işlem basamakları ise Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7: Plazma Spreyi Isıl Bariyer Kaplama İşlem Basamakları (Konez, 2005).

Plazma spreyinde, ardışık damlaların birikimiyle bir depozit yüzey oluşturulur. Temel FDM üretimi; farklı türde malzemelerin (yoğunluk ve ergime noktalar açısından büyük farklılıklar olan metal ve seramik vd.) arzulanan porsiyonlarda homojen olarak, kalınlık eksenine dik düzlemlerde karıştırılmasıdır.

- Tek Püskürtücü sistemler: uygulama kolaylığı ve basitliliği nedeniyle tercih edilir. Şekil 3.9'da gösterilmiştir
- Çok-püskürtücü sistemler: her bileşen için birbirinden bağımsız besleme sistemleri içerir. Şekil 3.10'da gösterilmiştir (Topal, 2006).



Birçok avantajının yanında plazma spreyiyle kaplamanın en önemli dezavantajı, kaplamanın homojen olmayışı, oksitlenme, boşluk veya büyük gözenekler gibi hatalar oluşmasıdır. Bu dezavantajına rağmen artan kullanım ömrü ve bileşenlerinden kaynaklanan malzeme emniyeti ile türbin motorlarında ve dizel motorlarında FDM ile ısı bariyer kaplama geniş uygulama alanlarına sahiptir. Ayrıca bağ mukavemeti, ısı devri, elektrik modülü, oksidasyon direnci gibi kaplama özellikleriyle de endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir (Öztürk, 2009).

Plazma sprey kaplamanın kalitesi ve mukavemeti şu faktörlerle kontrol edilebilir;

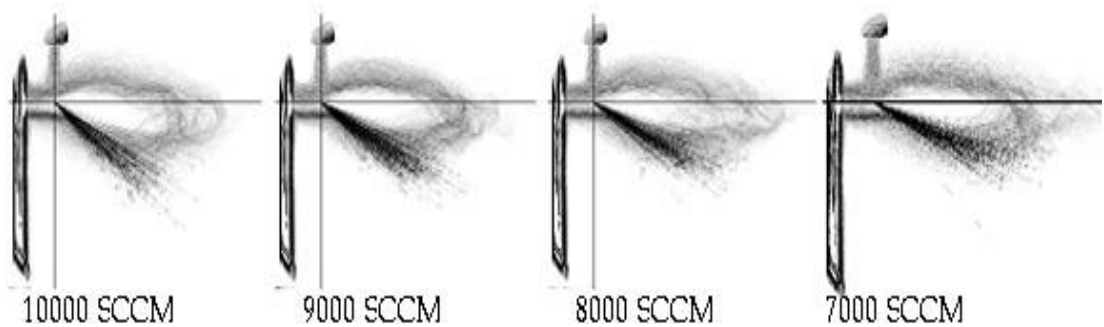
- Şekli ve sıkıştırmadaki uzaysal partikül dağılım
- Plazma tabancası enerji seviyesi
- Taşıyıcı gazın akış debisi
- Tane boyutu dağılımı
- Enjeksiyon yönü

3.2.1.2.1. Plazma tabancası enerji seviyesi

Plazma tabancası enerji seviyesi operatöre aynı zamanda partiküllerin buharlaşmaması için, plazmanın sıcaklığının ayarlaması olanağını da verir. Eş zamanlı olarak, partiküllerin yoğunluğunun erimeye maruz kalmasından da emin olunmasını sağlar.

3.2.1.2.2 Taşıyıcı gaz akış debisi

Taşıyıcı gaz akış debisi, partiküllerin, erimeleri için plazmanın içine enjekte edildikleri hızdır. Akış debisi, partikülleri besleme bölgesinden plazmaya itmeye yeterli olmalıdır. Eğer taşıyıcı gaz akış debisi çok düşükse, gaz, besleme tüpünde tozun üzerinden akıp geçecektir ve çok az toz taşıyacak veya hiç toz taşımayacaktır.



Şekil 3.11: Taşıyıcı gaz debisinin toz akışına etkileri (Konez vd., 2005).

Taşıyıcı gaz akış debisinin etkisi yukarıdaki şekilde de açıkça görülmektedir. Her durumda değiştirilen tek parametre, taşıyıcı gaz akış debisidir. Tabanca güç seviyesi ve taşıyıcı gaz debi seviyesi birbirleriyle etkileşim içerisinde. Genel olarak, tabanca gücünü artırmak, tanelerin her birinin momentum değişimi sebebiyle, enjeksiyon hızının (ve dolayısıyla taşıyıcı gaz debisinin) artırılmasını gerektirir.

3.2.1.2.3 Tane Boyut Dağılımı

Tane boyutu, plazma spreyleme işlemi için önem taşımaktadır. Çok büyük bir tane boyut dağılımı seçmenin sakıncalarından birisi, daha küçük tanelerin yetersiz momentum sebebiyle plazma akışına girememeleridir. Bu partiküller plazmadan geri sıçarlar ve kaybedilirler veya yüzeye erimemiş bir halde gömülürler. Eğer tozun tamamı tek bir boyutta olsaydı, plazma akışının içine enjekte edilen tanelerin tamamı eriyerek, yüzeye çarpmadan önce, bir süper ısı ve momentuma ulaşırlardı. Oysa gerçekte, taşınan tane boyut dağılımı, 10 ile 90 mikron (ya da fazlası) sınırlarında bir aralığın içindedir. Bunun sonucunda, daha küçük taneler süper ısıya daha büyük bir bölümünü oluşturur ve buharlaşırlar; oysa büyük taneler tamamen erimez, bu nedenle biriken yüzeyin mikroyapısında düzenli olmayan bir şekilde sonuç verirler.

Yukarı da bahsedilen problemler, çökelmiş yüzey sadece bir bileşen içeriyorsa çok fazla ciddiye alınmayabilirler. Ancak, birden fazla bileşenden oluşan bir çökelti durumunda, özellikle FDM'lerde, küçük tanelerden verilen kayıp ve düzenli olmayan bir mikroyapı nedeniyle, nihai ürünün performansını büyük ölçüde etkileyecektir.

3.2.1.2.4 Tane Enjeksiyon Yönü

Plazma işlem parametrelerini optimize ederken, üzerinde değişiklik yapılması göz önünde bulundurulacak bir diğer değişken de, enjeksiyon bölgesinin konumu ve/veya plazma içine enjekte edilen partikül akının yönüdür. Bu teknikler tek-püskürtücülü sistemlerde daha çok kullanılır (Konez, 2005).

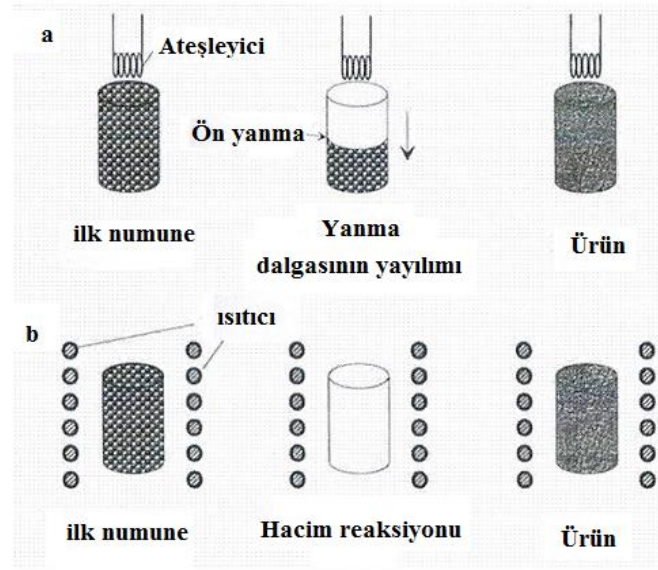
3.2.1.3. KKIYSS METODU(Kendi Kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlenmesi)

Yanma sentezi(YS), FDM'ler üretmek için hızlı, ucuz ve güvenilir bir yöntem sunmaktadır. Gereken enerji ekonomik bir işlem yapmadan herhangi bir pahalı cihaz gerektirmeden bileşenleri arasında ekzotermik reaksiyon tarafından sağlanmaktadır (Çirakoglu vd., 2002). 1960'lı yıllarda, karbürler, borürler ve silisidler dahil olmak üzere pekçok seramik sistemlerin kendi kendine yayılan yanma sentezi, katı hal yanma çalışmalarının bir sonucu olarak eski Sovyetler Birliği'nde yoğun olarak araştırılmıştır. Son yıllarda, bu yöntem malzemelerin sentezlenmesi, özellikle Amerika Birleşik Devletleri, gelişmiş refrakter malzemelerin sentezi için aktif olarak birçok ülkede araştırılmıştır.

Böylece, yanma sentezlenmesi yöntemleri yüksek erime noktalarına sahip intermetalik bileşiklerin oluşumu için alternatif teknik bir süreç olarak araştırılmıştır (Marchi, 1997). Reaksiyonla sentezleme (yanma sentezlemesi), ham ürünlerin, ateşlenir ateşlenmez ekzotermik bir reaksiyonla, bir anda istenen ürünlere dönüştüğü işlemin adıdır. Yanma sentezi (YS) iki mod ile oluşabilir: Bu modların şematik bir diyagramı Şekil 3.12'de gösterilmiştir. İlkine, kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (KKIYSS) denir.

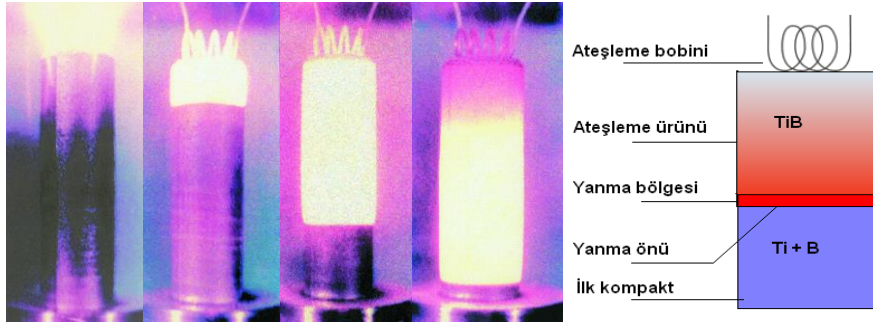
Bu sentezlemede, karıştırılan tozlardan üretilen bir briket (kompakt), bir ucundan bir tungsten bobin yardımı ile ateşlenir ve bu uçta başlayan reaksiyon bir dalga şeklinde ilerleyerek, tozların bir kısmını yakar ve nihai ürünü meydana getirir. Ateşleme sonucu oluşan reaksiyon bir kere başlayınca, kendi ürettiği ısıyı (reaksiyon egzotermiktir) kullanarak önündeki kısmın sıcaklığını ateşleme sıcaklığına yükseltir ve bu şekilde reaksiyon dalgası başka bir dış ısı kaynağı olmadan kendi kendine devam eder. İkinci ateşleme yöntemi ısı patlama veya eş zamanlı yanmadır.

Bu yöntemde, briketlenmiş (soğuk preslenmiş) tozun bütünü ateşleme sıcaklığına kadar ısıtılır (mesela bir fırın içerisinde). Bu sıcaklıkta toz briket aniden ürüne dönüşür. Her iki ateşleme yöntemi de geçmişte, nikel alüminatların üretiminde kullanılmış olan yöntemlerdir (Varma vd., 1998; Morsi, 2001).



Şekil 3.12: Yanma sentezi modları: (a) KKİYSS, (b) Eş zamanlı yanma (Varma vd., 1998).

Yanma sentezlenmesinin prensibi, Şekil 3.13'te gösterilmiştir, aşağıdaki gibi tarif edilebilir: sıkıştırılmış tozlardan yapılmış bir silindirik numune üstüne yerleştirilmiş olan bir tungsten tel, numunenin üst tabakasının ısıtmasını sağlayan, bir DC akıma tabi tutulur. En kısa sürede bu katmanın sıcaklığı belirli bir sıcaklığa ulaştığında, tutuşma sıcaklığı (T_{ig}) olarak adlandırılan, reaksiyon meydana gelir (URL-5, URL-1, 2013).



Şekil 3.13: SHS işleminin fotoğrafı ve şematik resmi (URL-1, 2013).

Yanma sentezi ile sentezlenen ürünlerin sayısı 1970 ve 1980'li yıllarda hızlı bir şekilde artmış, ve şu anda 400 farklı bileşiği aşmaktadır. Özellikle, karbürler (TiC , ZrC , SiC , B_4C , vb), borürler (TiB_2 , ZrB_2 , MoB_2 , vb), silisidler (Ti_5Si_3 , $TiSi_2$, $MoSi_2$, vb), nitritler (TiN , ZrN , Si_3N_4 , BN , AlN), ve intermetalik ($NiAl$, Ni_3Al , $NiTi$, $TiAl$, $CoAl$, vb.) bu malzemeleri içerir (Varma vd., 1998).

Reaktanların yapısına (yani katı, sıvı, gaz halindeki element veya bileşik) ve ekzotermik reaksiyon ısısına (adyabatik sıcaklık, T_{ad}) bağlı olarak yanma sentezi farklı şekillerde tanımlanmaktadır. Bunlar;

- Hacim yanma (ısı patlama, HYS);
- Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (KKIYSS),
- Düşük sıcaklık yanma sentezi (DSYS);
- Solüsyon yanma sentezi (SYS);
- Jel-yanma (J-Y);
- Sol-jel yanma (S-J Y);
- Emülsiyon yanma (EY) vb. olarak isimlendirilmektedir (Yörük, 2010).

Reaksiyonla sentezleme yöntemindeki önemli parametrelerden biri, adyabatik sıcaklık (T_{ad})' tır. Tozu nihai ürüne dönüştüren reaksiyon egzotermik bir reaksiyon olup, reaksiyon o kadar hızlı gerçekleşir ki, koşulları adyabatik olarak kabul edilebilir. Bu nedenle, bütün oluşum ısısının briketin sıcaklığını, sıfır kayıpla, adyabatik sıcaklığa yükselttiği farz edilir. Bu sıcaklık basit termodinamik denklemlerle hesaplanabilir ve o reaksiyon için çıkılan maksimum ya da en yüksek sıcaklığı gösterir. Ni_aAl_b gibi bir nikel alüminatın reaksiyon sentezi için adyabatik sıcaklık, aşağıdaki denklemlerle bulunabilir:



(mesela, $a=b=1$ için $Ni_aAl_b = NiAl$ olur)

Isı dengesi için:

$T_{ad} < T_m$ için (T_m = ergime sıcaklığıdır)

$$\Delta H_{f298} (Ni_aAl_b) + \int_{298}^{T_{ad}} Cp (a.Ni + b.Al) dT = \int_{T_R}^{T_{ad}} Cp (Ni_aAl_b) dT \quad (2)$$

$T_{ad} \geq T_m$ için

$$\Delta H_{f298} (Ni_aAl_b) + \int_{298}^{T_{ad}} Cp (a.Ni + b.Al) dT = \int_{T_R}^{T_{ad}} Cp (Ni_aAl_b) dT + v H_m + x \int_{T_m}^{T_{ad}} Cp (Ni_aAl_b, ergiyik) dT \quad (3)$$

$T_{ad} = T_m$ olması durumunda, $v= 0-1$ ve $x=0$ olur. $T_{ad} > T_m$ olması durumunda ise, $v=x= 1$ olur. $Cp(Ni_aAl_b, a Ni + b Al) = Ni_aAl_b$ ' nin özgül ısı kapasitesi, $a Ni + b Al$ ise elementer reaksiyon öncesi toz karışımının özgül ısı kapasitesidir ($Jmol^{-1}K^{-1}$).

T_R =reaksiyon sıcaklığı, T_{ad} =adyabatik sıcaklık, T_m =NiAl'un ergime sıcaklığı, v = adyabatik sıcaklıkta ergiyen NiAl'in hacim oranı ve H_m =Ni_aAl_b'nin ergime entalpisidir (ergime gizli ısı).

Deneysel bir çalışmada, reaksiyon esnasında ölçülen maksimum sıcaklığın, teorik olarak belirlenen adyabatik sıcaklığa eşit ya da bu değerden daha küçük olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon esnasında ulaşılan maksimum deneysel sıcaklığa “Yanma Sıcaklığı (T_c)” adı verilir. Isı kayıpları tamamlanmamış reaksiyonlar, azalmış reaksiyon hızları, toz boyutlarının büyük olması ya da briketten radyal yönde kaybolan ısıdan kaynaklanabilir. T_{ad} , reaksiyon mekanizmasını anlama ve sınıflandırma açısından yararlıdır.

Bu değer, incelenen reaksiyon esnasında, reaksiyona giren tozlar ile ürünlerin umulan fiziksel durumunu gösterebilir. Eğer T_{ad} , hem tozların hem de ürünlerin kaynama sıcaklık değerlerinden daha küçükse, reaksiyona “gazsız” adı verilir. Bu durumda buhar basınçları ihmal edilecek durumda düşüktür. T_{ad} toz ve ürünlerin ergime sıcaklık değerlerinden daha küçükse, bu durumda reaksiyon katı halde meydana gelir. Bu koşullar altında tozların üretilebileceği rapor edilmiştir. Eğer T_{ad} toz ve ürünlerin birinin ergime sıcaklığından daha yüksek ise, sıvı-katı reaksiyonu meydana gelir. Kısaca, reaksiyon, gazsız, katı-katı, katı-sıvı veya gazlı olabilir. Bunlarının hepsinin oluşacak mikroyapı ve ürün özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Bazı durumlarda NiAl bileşiğinde olduğu gibi, T_{ad} , meydana gelen metallerarası bileşiğin ergime sıcaklığını aşabilir. Bu da başlıca üretim tekniklerinin kullanılmasını sağlayabilir. Yine adyabatik sıcaklığın, reaksiyonun kendi kendine ilerleyen tipte olup olmayacağını tahminde kullanılabileceği de bildirilmiştir. Nikel alüminatlar için adyabatik sıcaklıklar termodinamik özelliklerle birlikte Tablo 3.3 ve 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.3: Nikel Alüminatların Oluşum Entalpileri ve Isı Kapasiteleri (Morsi, 2001).

Bileşik	ΔH_f^{298}	ΔH_m (kJ mol ⁻¹)	Özgül ısı kapasitesi (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Al ₃ Ni	-150.624	38*	$= 43.144 + 138.406 \times 10^{-3}T + 14.611 \times 10^{-5}T^2 - 67.314 \times 10^{-6}T^2$
Al ₃ Ni ₂	-282.42	56*	$= 106.067 + 34.303 \times 10^{-3}T - 0.001 \times 10^{-5}T^2 + 0.003 \times 10^{-6}T^2$
NiAl	-118.407	63	$= 41.925 + 13.6 \times 10^{-3}T - 0.033 \times 10^{-5}T^2 + 0.1 \times 10^{-6}T^2$
Ni ₃ Al	-153.134	50*	$= 88.491 + 32.218 \times 10^{-3}T + 0.001 \times 10^{-5}T^2 - 0.001 \times 10^{-6}T^2$

*Düzenli alaşımlara ait termodinamik bağıntılardan hesaplanmıştır

Tablo 3.4:. Ni-Al bileşiklerinin adiyabatik sıcaklıkları (Morsi, 2001).

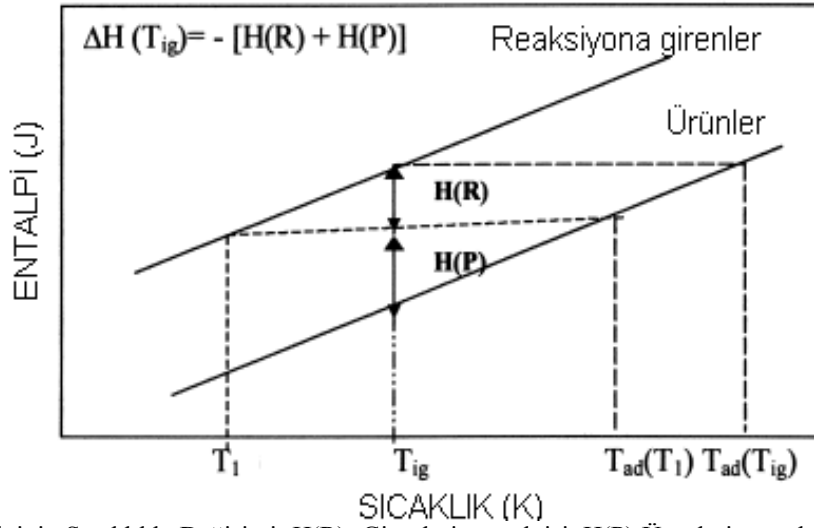
Bileşik	298 K'de oluşum ısısı K (Kj mol ⁻¹)	T _m (K)	^a T _{start} = 298 K için T _{ad}
Ni ₃ Al	- 153.1	1668	1586.5
NiAl	- 118.4	1911	1911
Ni ₂ Al ₃	- 56.5	1406	1406
NiAl ₃	- 150.7	1127	1127

^aT_{start} = Ateşleme öncesi yeşil elementer pelet(biriket)'in ön tavlama sıcaklığı

KKİYSS yönteminde, reaksiyon ateşleme sonrası oda sıcaklığında bile kendi kendini devam ettirerek parçanın diğer ucuna ulaşır. Başlangıçta, soğuk preslenmiş briketin bir ucuna harici bir ısı kaynağı uygulanır.

Böylece briketin sıcaklığı ateşleme sıcaklığına (T_{ig})yükseltir. Reaksiyon başladıktan sonra, artık harici ısı kaynağının bir işlevi kalmaz, dolayısıyla devre dışı bırakılabilir. Reaksiyon sonucu oluşan ısı, reaksiyon tabakasının önündeki tabakayı ısıtarak, sıcaklığını ateşleme sıcaklığına yükseltir ve bu tabakada da reaksiyonu başlatır. Böylece artarda meydana gelen reaksiyonlar bir dalga şeklinde ilerleyerek, briketin sonuna ulaşır ve istenen ürün meydana gelmiş olur. Eğer reaksiyon kendi kendine ilerleyen bir reaksiyon ise, reaksiyona “kararlı” (sabit hızda dalga ilerlemesi) denilir. Ne var ki; eğer kinetik ve ısı parametreleri olması gerektiği gibi değilse, dalga, salınımlı (yüksek ve alçak ilerleme hızlarına sahip periyotlar halinde) veya döner (briket etrafında spiral) davranış göstererek kararsız hale gelebilir ve sönebilir. Bir reaksiyonun kendi kendine devam edip etmemesi bir dizi faktöre bağlıdır.

Reaksiyon ısının bir kısmı öndeki komşu tabakayı ısıtmada kullanıldığı için, ürünün ısını artıracak ısı miktarı azalır ve bu yüzden KKİYSS'deki T_{ad} değerinin ısı patlama reaksiyonlarındakinden daha az olduğu bilinir. Şekil 3.14'te bir KKİYSS ve ısı patlama reaksiyonlarında oluşan enerji aktarımını göstermektedir.



Şekil 3.14: Entalpinin Sıcaklıkla Değişimi: $H(R)$: Girenlerin entalpisi, $H(P)$ Ürünlerin entalpisi (Morsi, 2001).

Eğer bir reaksiyon oda sıcaklığında kendi kendini sürdürmüyorsa, briketin, ateşlemenin başlayabilmesi için oda sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklığa kadar (mesela T_1 sıcaklığına kadar) ısıtılması gerekir. Eğer numune ön tavlama tabakasına tabi tutulursa, bu durumda malzemede ateşlemeyi başlatmak için çıkılması gereken sıcaklık (yani T_1 sıcaklığı) önemli ölçüde azalmaktadır. Ön tavlama sıcaklığından ayrı olarak, sıcaklık ateşleme sıcaklığına daha ulaşmadan önce (T_{ig}) bir reaksiyon, eğer ısı malzemede ateşlemenin başlayacağı tabakaya komşu olan tabakadan hızla uzağa iletiliyorsa, reaksiyon kendi kendine ilerleyen bir reaksiyon olamayabilir. Bu durum, ısı iletim katsayısı yüksek olan tozlar kullanıldığında ve briketin yaş yoğunluğu yüksek olduğunda ortaya çıkabilir.

Yine toz boyutu büyükse, reaksiyon kinetiği ve hatta reaksiyon miktarı bile azalma eğilimine girer. Öyle ki, adyabatik sıcaklık azalır.

Deneysel bir gözlem, adyabatik sıcaklık $T_{ad} > 1800$ K olmadıkça reaksiyonun kendi kendine ilerlemediğini göstermiştir.

Munir ve arkadaşları C_p ' nin sıcaklığa hassasiyetinin az olması nedeniyle, $\Delta H_{r,298}/C_{p,298}$ oranı ile T_{ad} arasında yaklaşık bir bağıntı olduğunu gösterdiler. Son zamanlarda eğer:

$$(T_{ad} - T_{ig}) \geq C_p(\text{reaksiyona girenler})$$

$$(T_{ig} - T_{start}) < C_p(\text{ürünler}) \quad (4)$$

olursa kendi kendine ilerleyen bir reaksiyon meydana geleceği öne sürülmüştür.

T_{tg} ve T_{start} sırasıyla, ateşleme ve ön tavlama sıcaklıklarıdır. C_p (ürünler) T_{ad} ve T_{tg} arasındaki ortalama özgül ısı, C_p (reaksiyona girenler) ise T_{start} ile T_{tg} arasındaki ortalama özgül ısıdır. 4 nolu denklem dört farklı Ni-Al metallerarası bileşiğine uygulandığında, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.5: KKİYSS (kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi) tahminleri (Morsi, 2001).

Bileşik	T_{ad}	T_{start}	T_{tg}	$(T_{ad}-T_{tg})/(T_{tg}-T_{start})$	$C_p(\text{Girenler})/C_p(\text{Ürünler})$
Al_3Ni	1127	298	900	0,38	0,24
Al_3Ni_2	1406	298	900	0,84	0,20
$AlNi$	1912	298	900	1,68	0,48
$AlNi_3$	1586,5	298	900	1,14	0,23

Tablo 3.5’ teki sonuçlar, 4 nolu denkleme göre, bileşiklerin hepsinin ön ısıtma gerekmeden oda sıcaklığında KİYSS(: kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi- SHS) işlemini gerçekleştirdiğini göstermektedir. Naiborodenko v.d. ise Ni_3Al ve Al_3Ni in nabızlı (ritmik atan) rejimde (yani kararsız rejimde) yanmaya maruz kalabileceğini ve parçacık boyutu büyüdüğünde ($63 \mu m$) ise yanmanın tamamen meydana gelmediğini bildirmişlerdir. Bu daha büyük elemanter başlangıç parçacık boyutunun sonucudur. Aslında, Ni_3Al son zamanlarda oda sıcaklığında, Naiborodenko’nunkinden daha küçük parçacık boyutu kullanılmaksızın KİYSS yöntemi ile üretilmiştir.

Elementel parçacık boyutunun numunelerin yanma davranışı ve nihai ürün üzerinde önemli bir etkisi vardır. Dolayısıyla dikkate alınması gerekir.

Yine vurgulanması gerekir ki, 4 nolu denklem KİYSS inde önemli birçok parametreyi içerse de, yoğunluk ve ısıl iletkenliği içermemektedir. Bunun da özellikle, reaksiyonu başlatmanın çok zor olabildiği Ni/Al folyo malzemelerdeki gibi, çok yoğun briketler için, KİYSS reaksiyonlarının başlaması zor olabilir.

3.2.1.3.1. Gözeneklilik

Reaksiyon sentezi ile üretilen malzemelerin mikroyapısı çoğunlukla önemli miktarda gözenek içerir. Bu gözeneklerin sebepleri şunlardır:

- Briket zaten gözeneklidir ve sentezleme sonrasında, malzemede büzülme yoksa malzeme içinde kalır.
- Kirkendall gözenekliliği makroskopik genleşmeye sebep olur. Bunlar Ni-Al sisteminde olduğu gibi, reaksiyon başlamadan önce, katı hal difüzyonu meydana

- geldiği zaman nikel ve alüminyum arasındaki dengelenmemiş difüzyonla nedeniyle oluşur.
- c. Reaksiyon esnasında oluşan gazların oluşması ve kaynama noktası düşük empüritelerin gaz haline dönüşerek malzeme içinde hapsolmesi. Yüksek sıcaklıkta bu fazların genişlemesi gözeneklere yol açar ve hatta bazı durumlarda şiddetli reaksiyonlarda, briketi patlatabilir.
 - d. Eğer ürün NiAl da olduğu gibi, yanma sıcaklığında erirse, katılaşma büzülmesinin indüklediği gözeneklilik oluşabilir. Ergimenin devam etmemesi, bu tip gözenekliliğe yol açar.
 - e. Ürünler ve reaksiyona giren tozlar arasındaki hacim değişiminden kaynaklanan iç gözenekler. NiAl ve Ni₃Al'un oluşumundaki dâhili hacim değişikliklerinin sırasıyla, %12,6 ve % 5,2 olduğu bildirilmiştir. Büzülme yoksa bu hacim değişikliği artık gözeneklilik şeklinde ortaya çıkar ve bu nedenle basınç yardımıyla yoğunlaştırma işlemine gerek duyulur. Reaksiyon ilerlerken ulaşılan yüksek sıcaklık esnasında ekstrüzyon, dövme ya da basınçlı döküm gibi işlemlerin uygulanması, bu kusurları yok edip, yanma sentezlemesi işleminin faydalarını artırabilir.

3.2.1.3.2. Sınırlı İşlem Kontrolü

Geleneksel ısıtma işlemi ile karşılaştırıldığında, reaksiyon kinetiği hızlı ve maksimum sıcaklıkta kalma süresi çok kısa (dakika ve saniyeler) olduğu için, bazı işlem parametrelerindeki değişim sınırlıdır, yani, mesela, yanma sıcaklığında işlem süresi ile oynamak pek mümkün değildir (Morsi, 2001).

3.2.1.3.3. Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (KKİYS)

Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (KKİYS), tüm dünyada birçok ileri teknoloji malzemelerinin sentezlenmesinde ve aynı zamanda çeşitli endüstriyel uygulamalarda da kullanılan bir tekniktir. KKİYS, Rusya'da Merzhanov ve arkadaşları tarafından 1975 yılında yaptıkları çalışmalarla tanınmıştır.

Ancak tarihi, bilinenden çok daha eskidir. Malzemelerin sentezlenmeleri için yanma işlemi ilk olarak 1825 yıllarına dayanmaktadır.

Berzelius 1825 yılında, Zr metal tozlarının, oksitlere karşı yanarak şekillendiğini bildirmiş ve işlemin termodinamikleri 1898'de Goldschmidt tarafından açıklanmıştır. Goldschmidt doğrudan KKİYSS reaksiyonlarının alt grubu olan, aluminotermik yöntemini bulan kişi olarak söylenebilir.

20.yy'da ise sistem Alexander 1941, Krapf 1964 gibi isimlerle gelişme göstermiştir. Bu keşiflere rağmen, Merzhanov'un yaptığı araştırmalara kadar yöneme bilimsel anlamda bir ilgi duyulmamıştır.

KKİYSS, inorganik bileşikleri ve çeşitli özel uygulama malzemelerini elde etmek için ve aynı zamanda yüksek verimliliğe sahip teknolojik metotları düzenlemek için maddenin kimyasal enerji reaksiyonlarından maksimum faydalanma prensibine dayanan bir tekniktir.

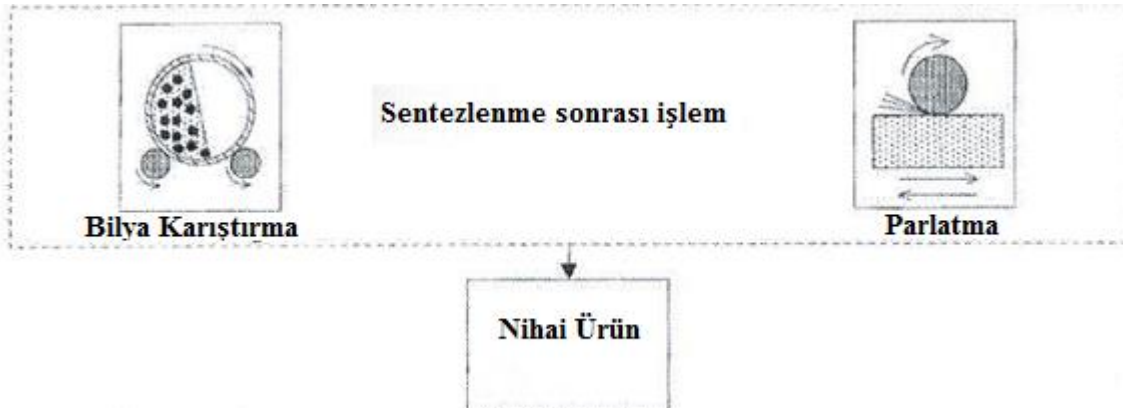
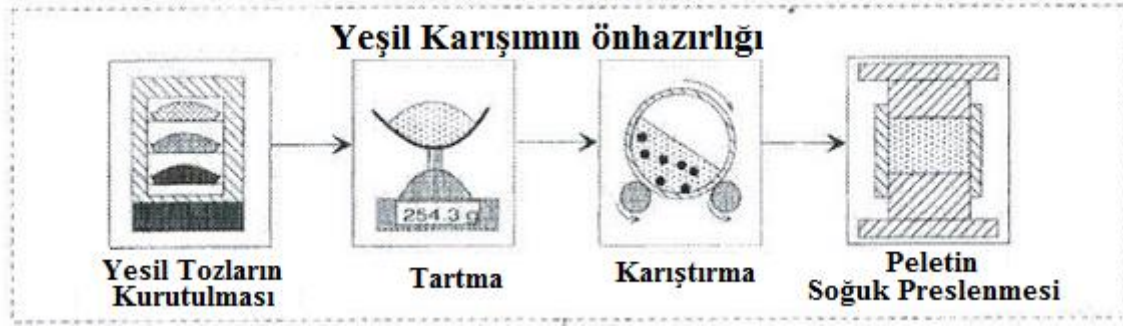
KKİYSS sistemi üç ana başlık altında açıklanabilir; tutuşma, ön yanma ve ürünün soğumasıdır. KKİYSS, kendi kendini devam ettiren yüksek ekzotermik reaksiyonların özelliğine bağlıdır. Tipik yanma sentezi reaksiyonlarında, harmanlanmış reaktan tozlar, ham yoğunluğa sahip tabletler şeklinde preslenir; daha sonra lokal olarak bir noktadan tabletler tutuşturulur. Tutuşturma işlemi; lazer ışını, ısıtıcı rezistans bobini ve kıvılcım gibi ekipmanlarla gerçekleştirilir. Ekzotermik reaksiyon, tutuşma sıcaklığında başlar ve maksimum veya yanma sıcaklığında (Tig) net olarak gözlenen, ısı açığa çıkması olayıdır.

Elde edilen maksimum sıcaklık, seyrelticilerin eklenmesiyle kontrol edilebilir. Yanma sentezi ürünleri genellikle aşırı derecede porozitelidir. Sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme gibi teknikler ürünlerin yoğunlaştırılmasında kullanılmaktadır. Prosesin bu avantajları, malzemelerin mekanik, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesini mümkün kılmaktadır. KKİYSS'nin en önemli özelliği ekzotermik reaksiyonlar boyunca açığa çıkan ısı oluşumuyla elde edilen yüksek yanma sıcaklığı için çok kısa zaman gerektirmesidir. (Yörük, 2010).

3.2.1.3.4. Yanma sentezi üretim teknolojileri

Genel olarak, yanma sentezi ile ileri malzemelerin büyük ölçekli üretimi için yöntemler üç ana adımdan oluşur:

- (1) Yeşil (Ham) karışımın hazırlanması;
- (2) yüksek sıcaklık sentezi ve
- (3) sentez işlemi sonrası. Bu adımların şematik bir diyagramı Şekil 3.15'te sunulmuştur.



Şekil 3.15: Yanma sentezi teknolojilerinin geliştirilmiş şematik diyagramı (Varma, 1998).

İlk adım genelde toz metalurjisi kullanılan prosedürlere benzer olarak burada reaktant tozlar kurutulur (örn., vakum altında 80-100 °C'de), uygun miktarlarda tartılır ve karıştırılır (ör., bilya karıştırma). Bazı uygulamalar için, özellikle düşük gözenekli veya gözeneksiz malzeme üretimi için, yeşil(ham) karışımın soğuk preslenmesi gereklidir.

3.2.1.3.5 Yanma sentezi sırasında yapının oluşumunu etkileyen kimyasal ve fiziksel süreçler

Varma ve ark. tarafından yanma sentezi sırasında yapının oluşumunu etkileyen kimyasal ve fiziksel süreçler belirlenmiştir:

- 1 - Reaksiyona girmemiş bölge için reaksiyondan ısı transferi;
- 2 - Katı reaktanlarının faz geçişi;
- 3 - Ötektik erime ve kontakt erimenin oluşumu;
- 4 - Reaktanlarının erimesi;
- 5 - Erimiş bir fazın yayılması;
- 6 - Erimiş parçacıkların birleşmesi;
- 7 - Uçucu yabancı maddelerin ve reaktantların gazlaştırılması;
- 8 - İlk ürün oluşumu ile kimyasal reaksiyon;
- 9 - Ara ürünlerin erimesi;
- 10 - Soğutmaya bağlı erime kristalleşmesi;
- 11 - Kristal büyüme;
- 12 - Soğutma sırasında katı ürünlerde faz geçişi;
- 13 - kristal yapının düzeni (Varma,1998; URL-5, 2013).

3.2.1.3.6 Reaksiyon Sentezinin Avantaj ve Dezavantajları

Yanma teknikleri erime ve döküm, ya da reaktif olmayan toz metalurjisi gibi bu tür geleneksel reaktif olmayan süreçler üzerinde çeşitli **avantajları vardır:**

(i) kolaylığı ve hızı;

- Ürünlerinin yüksek saflığı;
- Malzemenin eşzamanlı oluşumu ve yoğunlaşmasının olasılığı.

(ii) İşlemin kendisi için düşük enerji gereksinimi, reaksiyon ile yayılan önemli ölçüde enerji olduğu, bazı sistemlerde oda sıcaklığında bir torç alevi ile ateşlenebilmesi;

(iii) Geleneksel toz metalurjisi veya külçe işlemler ile karşılaştırıldığında sonuçta elde edilen malzeme yüksek saflıkta: yanma önünde aşırı sıcaklıklarda, uçucu kirleticileri kaldırır ve pota duvar gibi bu tür potansiyel kirlenme kaynakları ile uzun süreli temas önlenmiş olur;

(iv) karmaşık ve kararlı fazların üretimi: termodinamik açıdan kararsız fazlar veya iki fazlı bir malzeme bu tür element tozlardan bir TiC takviye NiAl olarak, yerinde üretilir; ve

(v) oldukça basit araç gereksinimlerine ihtiyaç duyulur.

Bu avantajlar ile ürün üretilmiştir, Örneğin:

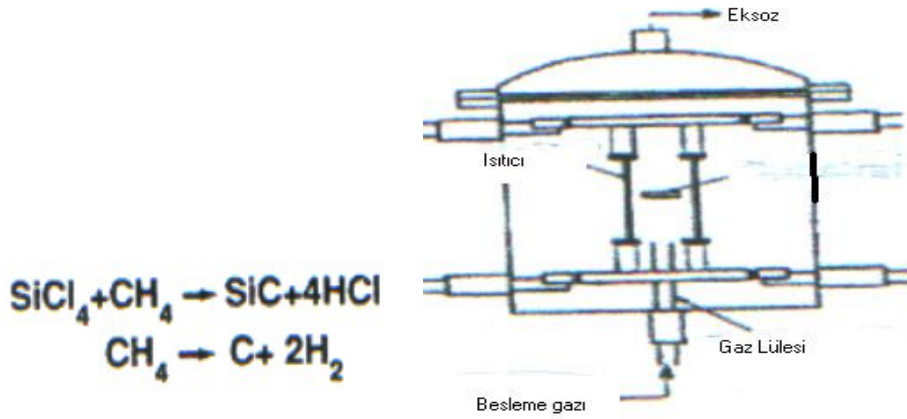
- Aşındırıcılar, araç kesme, parlatma tozları (örneğin TiC);
- dirençli ısıtma elemanları (ör. MoSi₂);
- Yüksek sıcaklık yağlayıcıları (örneğin Mo'nin Kalkojenürler);
- Nötron zayıflatıcılar (örn. refrakter metal hibridlerinden);
- Şekil hafızalı alaşımlar (ör. NiTi);
- Yüksek sıcaklık yapısal alaşımlar (örneğin Ni-Al alaşımları);
- Çelik eritme katkı maddeleri (örneğin nitrülenmiş demir alaşımları);
- Korozyif ortamın elektrolizi için elektrotlar (örneğin TiN).

Yoğun faz sentezi için iç yanma **genel dezavantajları şunlardır:**

- (i) faz homojenliği çok fazlı sistemleri elde etmekte zor olabilir;
- (ii) termal geçişler, 10⁵ K/cm mertebesinde, büyük artık gerilmeler geliştireceğinden ürün malzemesinde çatlaklara neden olabilir;
- (iii) yanma reaksiyonları kontrol etmek zordur;
- (iv) tozlardan yakın net şekil işleme, hacim değişiklikleri erime nedeniyle zor olabilir (Marchi, 1997; URL-5, 2013).

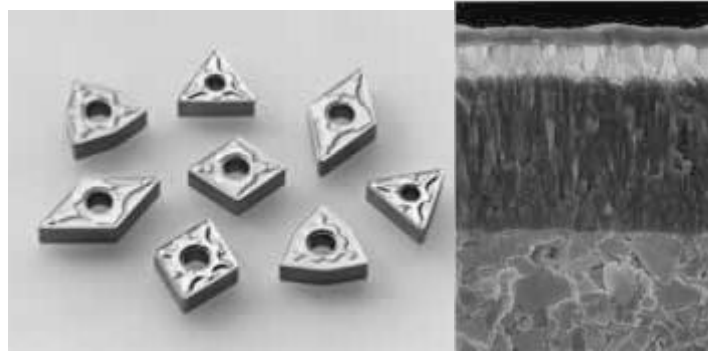
3.2.1.4. KBB(Kimyasal Buhar Biriktirme) Fırını İle Karbon/Karbon Kompozitlerinin FDM İle Kaplanması

Karbon/Karbon (K/K) kompozitler gaz türbinleri motorlarında ve uzay taşıtlarında yüksek sıcaklık yapı uygulamalarında kullanım alanına sahiptir. K/K kompozitlerin bileşenleri hafiftir ancak oksidasyonlar yüzünden bu kompozitler yüksek sıcaklıklara fazla dayanamamaktadırlar. Bu yüzden K/K kompozitlerin yüksek sıcaklık uygulamalarında oksidasyona karşı korunmaları için kaplanmaları gerekmektedir. Ancak geleneksel seramik kaplama bu amaca uygun değildir. En uygun şekilde KBB (kimyasal buhar biriktirme / Chemical vapor deposition) fırın yardımıyla K/K kompozitleri kaplama bu uygulama alanında kullanılabilir. K/K kompozitler SiC/C FDM malzemesi ile KBB fırınında besleme gaz oranlarının kontrolü ile kaplanabilir. Bu kaplamalar yüksek sıcaklık süpersonik gaz akış testlerinde çok iyi bir performans göstermektedir. Şekil 3.16'da KBB fırınında K/K kompozitlerinin kaplanması şematik olarak gösterilmektedir (Konez vd., 2005).



Şekil 3.16: KBB Fırınının Sistematik Diyagramı (Konez vd., 2005).

Mitsubishi Metatirals kendi mucize kaplı mekanik takılabilir uçlar geliştirmiştir (Şekil 3.17’de gösterilen), üçlü bir yapısı ile KBB kaplama tabakalar ve yüzey üzerinde yeni geliştirilmiş bir dereceli yapıya sahip alttabaka bir karbürden yapılmıştır (Knoppers, 2004).



Şekil 3.17: Mitsubishi Materials Mucize Kaplı Endekslenebilir Uçlar (sol) ve yüzey yapısı (Mitsubishi Karbür izniyle) (Knoppers, 2004).

3.2.1.5. Pervane Kuru Karıştırma

FDM’leri üretmede bir yöntem de IDB (Impeller Dry Blending) yöntemidir. Çeşitli düzenli-derecelenmiş FDM’lerin fabrikasyonu için kontrollü IDB prosesi Sydney Üniversitesi tarafından geliştirilmiştir. IDB yöntemi aşağıdaki özellikleriyle anılmaktadır:

Düşük maliyet;

Oldukça yüksek hızlarda işlem hacmi (yüzlerce gr/dak.);

Eni boyunca milimetreden santimetreye dek çeşitli derecelenmeler;

Düzenli ve sürekli olmayan (tabakalanma) dereceler de elde edilebilmektedir.

3.2.1.5.1 Kontrollü Ayırım

Döküm FDM'lerin imalat işlemleri üzerine birçok laboratuvar raporu yayımlanmıştır. Bu yaklaşımların çoğunluğu, bir çeşit kontrollü ayırım içermektedir. Kontrollü ayırım, metal ve seramik taneli karışımı, yoğunluk esasına dayanan dereceli bir profile ayırmaktır. Segregasyon derece kontrolü zayıf ve yavaş bir işlemdir, çünkü ayırım oranları kullanılan spesifik ham maddelerin tanecik boyutu ve morfolojisine oldukça bağlıdır. Bugüne değin döküm FDM'ler hakkında yayımlanan makalelerin çoğu ayırım yaklaşımını içermiştir, örneğin sedimentasyon oluşturma, savurma (santrifüj) döküm gibi.

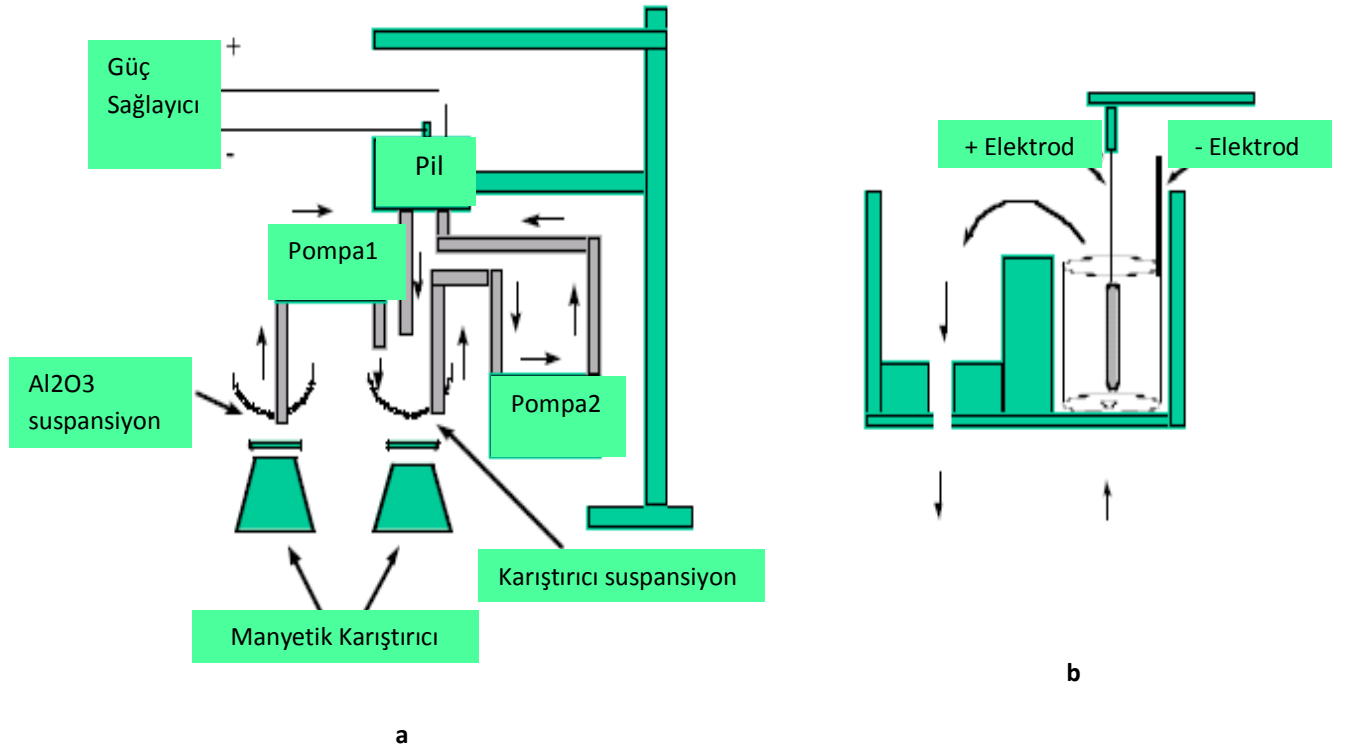
3.2.1.5.2 Kontrollü Karıştırma

Kontrollü karıştırmada 2 FDM bileşeni, bileşen 1'in %100 bulunuşundan %1'e ve böylece %100 2. bileşene doğru sürekli olarak değişmesi için karıştırılır. Bu yaklaşım oldukça iyi kontrol edilen, toz yoğunluğu ve yerçekimsel yerleşme ayarları gibi sisteme bağlı etkenlerden bağımsız olan düzgün fonksiyonel dereceler elde etmenin biricik avantajını sunar. Ayrıca, segregasyona oranla, kontrollü karıştırma oldukça yüksek işlem hızları sağlar. Günümüzde, kontrollü karıştırma en çok FDM ince filmleri elde etmede kullanılmaktadır.

3.2.2. YAŞ METOD

3.2.2.1. Endüksiyonla Yığma (EY)

FDM'ler, EY ve basınçsız sinterleme ile de üretilmektedir . 1970 li yıllarda Sodyum-sülfür hücrelerinde elektrolit olarak kullanılmak üzere beta-alumina seramiklerine şekil vermek amacıyla EY sıklıkla kullanılmıştır. Geleneksel seramik işleme yöntemleriyle şekil vermesi zor olan seramiklerin üretiminde EY, basit, hızlı ve güvenilir bir teknik olduğunu kanıtlamıştır. Bu yöntemde, birikme sırasında süspansiyonun bileşimi dinamik olarak değiştirilerek malzemenin derecelendirilmesi elde edilebilir. Endüksiyonla Yığma yöntemi bütün bu üretim tekniklerinden en düşük maliyete sahip olan ve kompleks geometriyle sürekli malzeme üretebilen bir prosestir.



Şekil 3.18: EY işleyiş şeması . a) süspansiyonun karıştırılması ve sirkülasyonu, b) biriktirme hücresinin yan kesiti (Konez, 2005).

Şekil incelenirse, EY sisteminin, silindirik elektrotlardan oluşan bir biriktirme hücresi, 2 numaralı pompa tarafından sağlanan süspansiyon sirkülasyon sistemi, her 2 süspansiyonun manyetik olarak karıştırıldığı bir karışım hücresi, karışım hücresine 2. süspansiyonu sürekli aktaran bir besleme sisteminden oluştuğu görülebilir.

Birikim sırasında, karıştırılmış süspansiyon, şekilde görülen oklar yönünde ilerler. Birikme hücresinden geçerken, çelik tel elektrot (anot) üzerinde bir malzeme katman birikir.

- Başlangıç olarak, ticari yönden sağlanabilir metal tozlar alınır.
- Çeşitli yüzdelerde aseton, n-butilamin, polivinilasetat içeren sıvı süspansiyonlar hazırlanır.
- 2 adet paslanmaz çelik elektrot içeren, politetrafloroetilen (PTFE) malzemesinden yapılmış bir biriktirme hücresi kullanılır. Elektrotların yüzeyleri kurşun kaplamalıdır, bu da depozitin elektrottan ayrılmasını sağlamak içindir.
- Elektrotların yüzey alanı ve birbirlerine olan mesafeleri bellidir.
- İşlem sırasında sabit gerilim uygulanır.
- Birikim, manyetik olarak sürekli karıştırılan süspansiyondan başlar.

- Birikme hücresinin içine negatif yüklü elektrot sabitlenmiştir.
- 10 dakika birikme yapıldıktan sonra, ilk süspansiyonunun yerini aynı miktarda saf diğer süspansiyonu almıştır. 10 dakika da bu kalan süspansiyon kullanılır.
- İşlem bittikten sonra ürün kurutulur ve elektrottan ayrılır.
- Ürün 450 °C de 1 saat süreyle ısıtılır ve içindeki organik bağlayıcı yanarak atılmış olur.
- 1450 °C de 1 saat boyunca sinterlenir.

Bu yöntemle seramik/seramik, ZrO_2/Al_2O_3 ve seramik/metal, WC-CO kompozitleri oluşturulabilir.

3.2.2.2. Slip Döküm

FDM'ye uygulanabilen çok iyi bir döküm tekniğidir. Çok iyi bir yöntem olmasına rağmen alçı taşı kalıp kullanımında dezavantajlara sahip olduğundan kullanılan kalıp büyük bir önem taşımaktadır. Bu dezavantajlar şu şekilde sınıflandırabiliriz;

- $CaSO_4$, FDM malzemesine karışmaktadır.
- Sürekli üretimde döküm oranının azalmasıyla kalınlık kontrolü zorlaşmaktadır.
- Dökümdeki kurutma zamanı düşük verime neden olmaktadır.

Son zamanlarda gözenekli reçine kalıplar kullanılarak bu üç dezavantaj ortadan kaldırılmıştır.

3.2.2.3. Milimetrik Dalga Hüzmesi Metodu

Milimetrik-dalga hüzmesi ile üretim işleminin amacı, kaplama maddelerinin hacimsel ve kontrollü ısıtılması için şiddetli milimetrik-dalga radyasyonunda kullanılan fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamaların imalatında yeni bir yöntem geliştirmek ve yüzeyleri, şiddetli milimetrik-dalga hüzmesi metoduyla üretilen malzemelerin fiziksel temellerini araştırmaktır.

Son yıllarda FDM'in elde edilebilmesi için; ısıtıcı sprey işlemi, toz metalürjisi, kimyasal ve fiziksel buhar ayrıştırması, özyayılım yüksek sıcaklık sentezi, termal difüzyon işlemi gibi imal yöntemleri denenmiş ve araştırılmıştır. Bütün bu yöntemlerde ortak olarak karşılaşılan en büyük sıkıntı ise kaplayıcılardaki artık ve ısıtıcı gerilimlerin minimize edilmesinde ortaya çıkar.

Şiddetli milimetrik dalga hüzmesi metodunun en önemli avantajı; milimetrik-dalga radyasyonunun kaplamanın iç kısmında iç emiliminin kontrol edilebilmesidir.

Yüzeyden itibaren ısıtmaya dayalı çoğu ısıtma işleminin tersine, milimetrik-dalga hüzmesi metodu FDM yığınınındaki enerji ve sıcaklık dağılımının kontrol edilebilme imkânını sağlar. Mikrodalga enerjisi emiliminin bileşime dayalı seçilebilirliği, kaplama kalınlığı boyunca amaca daha uygun bir mikro yapı oluşturan ve yüksek ısıtma gerilimleri önleyen işlevsel ısıtma dağılımlarını sağlar.

Bu özelliğiyle, milimetrik-dalga hüzmesi işlemi gelişimi enerji dağılım özelliğiyle diğer üretim yöntemleri için engel teşkil eden ısıtma yayılma düzensizliği sorununu çözer. Bunun sonucunda, özellikle mikrodalgalar için geçirgen olarak kabul edilen ve oksit, geçiş elementleri ile nitrit bazlı ateşe dayanıklı (refraktif) malzemeler verimli olarak milimetrik-dalga radyasyonu ile ısıtılabilirler.

3.2.2.4. Santrifüj Yöntemi

Umut verici FDM imalat yöntemlerinden biri santrifüj yöntemidir. Fukui ve arkadaşları santrifüj yöntemi ile FDM oluşturabilmişlerdir. Santrifüj yöntemi düşük maliyetli, hem küçük ve hem de büyük FDM bileşenlerinin seri üretim için de geçerlidir.

Bu yöntemde, bir merkezkaç kuvveti, istenen derecelendirmenin oluşumunu harekete geçiren seramik veya intermetalik bileşiklerin parçacıkları ile karıştırılır, homojen erimiş bir kompozite uygulanır.

Santrifüj döküm teknikleri homojen olmayan malzeme elde etmek için Al/Al_3Ni , $Al / (Al_3Ti + Al_3Ni)$ ve Al/Al_2Cu ve intermetalik bileşikler Al/Al_3Ti , Al/Al_3Zr , Al/Al_3Ni , $Al/(Al_3Ti+Al_3Ni)$ ve Al/SiC , Al/AlB_2 , seramik partiküller içeren alüminyum alaşımlar ergiyikler önceden test edilmiştir.

Santrifüj yöntemi dökme fonksiyonel dereceli malzeme oluşturmak için kalıbın dönmesi aracılığıyla kullanılır ve santrifüjlü döküm yerçekimin kuvvetine benzerdir. Dereceli malzeme kalıbın dönmesi ve malzeme içindeki yoğunluk farkı ile üretilmektedir.

Partikül içeren bulamaç merkezkaç kuvvetine tabi tutulduğunda, iki farklı bölge oluşur, biri zenginleştirilmiş ve diğeri seyreltilmiş parçacıklarla derecelendirilmiş bir aratabaka bölgesiyle oluşur.

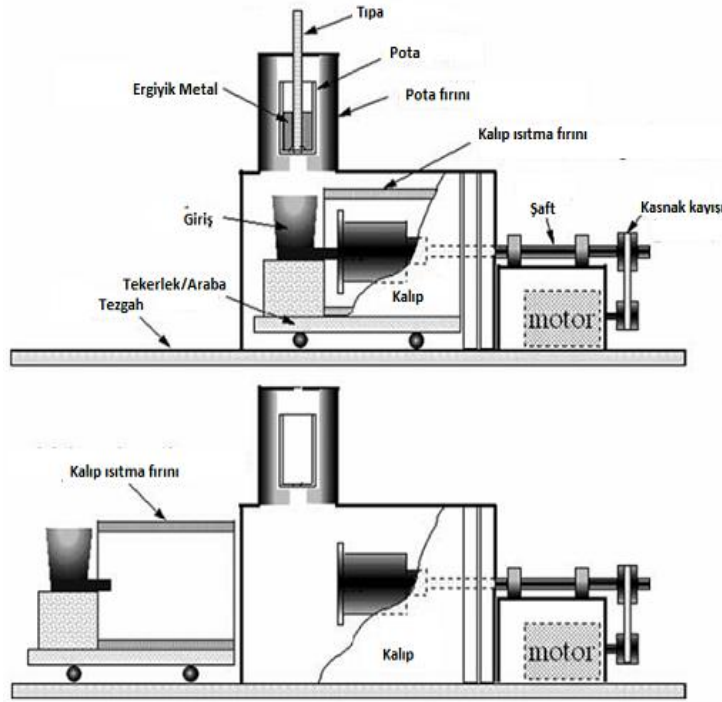
Partikül segregasyonun boyutu ve zenginleştirilmiş nispi bölgeler ve döküm içindeki parçacık bölgeleri, erime sıcaklığı, metal vizkositesi, soğutma hızı, parçacık boyutu ve merkezkaç ivme büyüklüğü özellikle partikül ve sıvının yoğunluklarıyla belirlenir.

Sürekli derecelendirme santrifüj yöntemi kullanılarak elde edilebilir ama sadece silindir şeklinde numuneler oluşturulabilir. Santrifüj yönteminin diğer bir problemi imal edilebilir derecelendirmenin türü için bir sınırlama olmasıdır çünkü derecelendirilmiş doğal bir süreç (santrifüj kuvveti ve yoğunluk farkı) vasıtasıyla şekillenir. Bu sorunları çözmek için, araştırmacılar katı serbest biçim olarak bilinen alternatif üretim yöntemi kullanmaktadır.

Santrifüj dökümün en önemli avantajları genellikle mükemmel mekanik özellikleri vermesi, iyi mikroyapı kontrolü ile iyi kalıp birleşimi sağlamasıdır. Şekil 3.19'da düzeneğin şematik bir temsili gösterilmektedir. FDM imalat sırasında dağılmış parçacıkların derecelendirme dağılımını önemli ölçüde etkileyen çeşitli işlem parametrelerinden dolayı, bu parçacıkların dağılımını kontrol etmek zor olur. Bileşim derecelendirmesi Watanabe ve arkadaşları tarafından bilgisayar simülasyonu ile incelenmiştir. Bir merkezkaç kuvveti altında bileşimin derecelendirmesinin oluşum süreci akışkan sıvı içinde süspansiyon halinde, herbir küresel parçacığın hareketi göz önünde bulundurularak simüle edilmiştir. Yayılmış parçacıklarının derecelendirme dağılımı üzerinde işlem parametrelerinin etkisini bilgisayar simülasyonu ile Tablo 3.6'da Watanabe ve ark tarafından gösterilmiştir (Rajan,2008;Rasheedat,2012; Konez vd. 2005; URL-4, 2013).

Tablo 3.6: Dağılmış parçacıkların derecelendirme dağılımı üzerinde işlem parametrelerinin etkisi (URL-4, 2013).

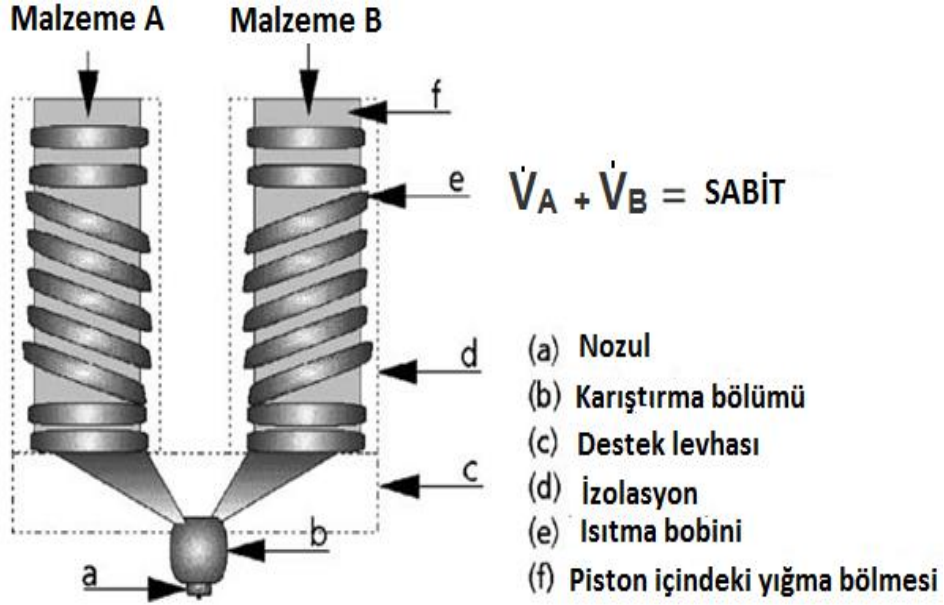
İşlem Parametreleri	Derecelendirme dağılımı	
	Yumuşak	Dik
G numarası	Küçük	Büyük
Parçacığın hacmi fraksiyonu(kesiri)	Büyük	Küçük
Partikül büyüklüğü	Küçük	Büyük
Erime ve partikül arasındaki yoğunluk farkı	Küçük	Büyük
Erime viskozitesi	Büyük	Küçük
Uygulama süresi	Kısa	Uzun
Halka kalınlığı	Kalın	İnce



Şekil 3.19: Santrifüj döküm sisteminin şematik gösterimi (URL-4, 2013).

3.2.2.5. Katı Serbest Biçimli (KSB) İmalat Yöntemi

Katı serbest biçimli üretim süreci olarak aşağıda belirtilen ilave birçok avantajı sunmaktadır: üretiminin yüksek hızı, daha az yoğunlukta enerji, maksimum malzeme kullanımı, karmaşık şekiller üretme yeteneği ve tasarım özgürlüğü CAD (ör. AutoCAD) parçaları gibi veri doğrudan üretilmektedir. KSB imalat yöntemi beş temel adımdan oluşur: AutoCAD gibi yazılımdan CAD'e veri üretimi, katı kenarı vb, Standart Nirengi Dil (STL) dosyasına CAD verisinin dönüşümü, iki boyutlu kesit profilleri içine STL'nin dilimlenmesi, tabaka ile bileşen tabakasının oluşturulması, ve son olarak kaldırma ve bitirmedir. KSB teknolojiler çeşitli tipleri bulunmaktadır; Lazer bazlı süreçler çoğunlukla fonksiyonel dereceli malzemelerin imalatında kullanılmaktadır. FDM için lazer tabanlı KSB süreçleri içerir: Lazer kaplama tabanlı yöntem, Seçici Lazer Sinterleme (SLS), 3-D Baskı (3-DP) ve Selektif Lazer Eritme(SLE) süreçleridir. Alman öncelik programının bir projesinde $32\text{mm}^3 / \text{s}$ (Şek.20) bir hacim akış oranına sahip çok küçük bir karıştırma hacmine sahip statik bir karıştırma bölmesi ile birleştirilmiş olan sabit hacim akışlı iki yapıyı bir piston proje için geliştirilmiştir (Kiebeck,2003; Rasheedat,2012).



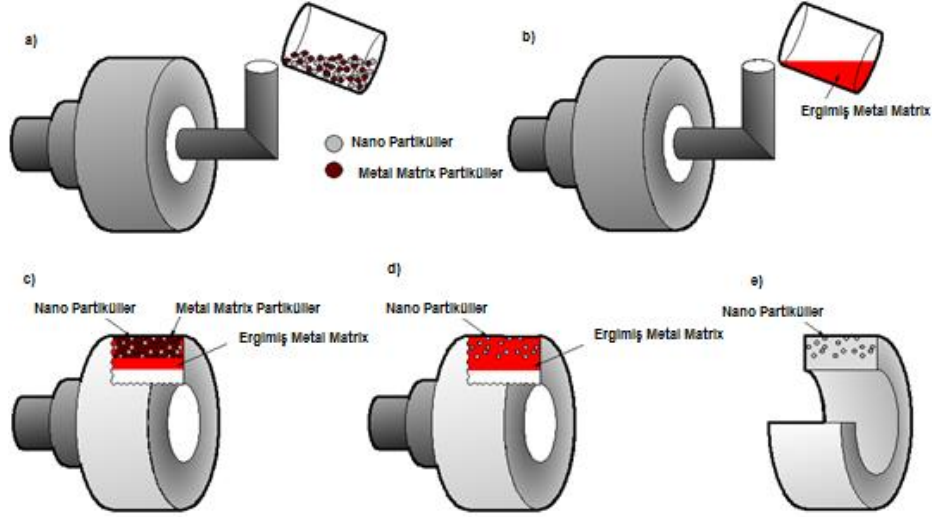
Şekil 3.20: Sabit hacim akışlı iki yapılı bir piston (Kiebeck vd.,2003).

3.2.2.6. İnce Partiküllerin Kademeli Dağıtımı, Radyal Karıştırma-Toz Yöntemi

Yukarıdakiyle birlikte göz önünde bulundurularak, dağıtılmış bir nano-parçacık FDM imal eden yeni bir işleme tekniği olarak radyal karışık toz yöntemini öneriyoruz. radyal toz karıştırma yönteminin deneysel prosedür Şekil 3.21'de özetlenmiştir. İlk adım olarak, fonksiyonel nano-parçacıklar ve metal matris parçacıklarının bir toz karışım bir dönme kalıbı içine yerleştirilir(Şekil 3.21a). Daha sonra, bir metal külçe matris eritilir ve sonra da erimiş metal matris ile toz karışımı birlikte dönen bir kalıp içine dökülür(Şekil 3.21b).

Sonuç olarak, erimiş metal matris radyal kuvveti tarafından uygulanan basınç nedeniyle parçacıklar arasındaki boşluk içine nüfuz eder (Şekil 3.21c) .

Aynı zamanda, metal matris tozu pota içine dökülen erimiş matris ile gelen ısı sonucunda eritilir (Şekil 3.21d). Son olarak, bu yüzey üzerinde dağıtılmış nano-parçacıklar ile fonksiyonel bir FDM halka elde edilebilir (Şekil 2.21e). Bu imalat yöntemi kullanarak, Cu / SiC ve Al/TiO₂ FDM'ler üretilmiş ve bu sonuçlar aşağıdaki iki bölümde gözden geçirilmiştir (Watanabe, 2009).



Şekil 3.21: Radyal toz karıştırma yöntemi işlemi şematik bir şekilde gösterilmektedir (Watanabe,2009).

3.3. Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemelerin Kullanım Yerleri

FGM'nin tasarımı mukavemet, tokluk, sertlik, optik özellikler, elektriksel özellikler, termal özellikler vb dahil birçok malzeme özelliklerinin manipülasyonuna izin verir. Endüstriyel uygulamaların birçoğunda örneğin uçak motorları bilgisayar devre kartları, tıbbi implantlar, zırh ve optik cihazlar gibi, FGM kavramının kullanımından yararlanabilir. Bunun bir sonucu olarak, imalatının çok yönlü yöntemleri ve oluşturulmasının ucuz olması nedeniyle artan bir ilgi vardır (Çırakoğlu vd., 2002).

Malzeme özelliklerindeki kademeli değişim, farklı uygulamalar ve çalışma ortamlarında ayarlanabilmekte ve bu yüzden de fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler çoğu uygulamada tercih sebebi haline gelmiştir. Isıl direnç ve ısı iletkenlik gibi iki birbirine zıt özelliği aynı malzeme içinde bulunduracak şekilde geliştirilen fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler, bu özelliklerinin yanında sağlamlık ve hafiflik özellikleriyle de ilk olarak uzay taşıtlarında kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle motorların dış yüzeylerinde ve roket yapımında yapısal malzeme olarak kullanılmaktadırlar (Tunca, 2009).

3.3.1. Uzay Taşıtları

FDM ilk bu alan için tasarlanmıştır. FDM yapısal malzeme ve enerji dönüştürücü malzeme olarak roket yapılarında ve motorun dış duvarında uygulanmaktadır. Uzay istasyonu Kibo da test cihaz için FDM bir fişek olarak ve geri kullanılabilir bir roket motoru olarak kullanılmıştır. Tüm bu çalışmalar sistemlerin geri kazanılması üzerinde yoğunlaşmıştır, çünkü çoğu ulus geri kullanımlı roketler ve uzay mekiği üzerinde çalışmalarını sürdürmektedir. Ancak bu çalışmalar daha model üzerinde sürdürülmektedir. İleri Uzay teknolojisinde uygulanacak içten yanmalı motorların üretimi ve geliştirilmesiyle ilgili olarak yanma odası elektroform tekniği potansiyelini ispat etmiştir.

3.3.2. Endüstriyel Malzemeler

Mukavemet ve ısı iletkenlerinin artması nedeniyle kesici ve şekillendirici kalemler için FDM uygulanması başlatıldı . Bu çalışmalarda kendi kendini yağlama fonksiyonu ve yüksek ısı iletkenlerinin kalemler için geliştirilmesi yanında, kesici yağ kullanmadan kuru kesim yapabilme kabiliyeti geliştirildi. Mitsubishi Material Corp, UE6020 koduyla katlı KBB malzemesini üretti.

Bu malzeme FDM'in yapısını benimseyen dereceli yüzey yapısına sahiptir. Sumitomo Elektrik Endüstriyel Ltd. FDM tekniğini karbit kalemlerinde kullanmaktadır. Diğer çeşitli uygulamalarda mümkündür. Örneğin, dereceli kompozit karbit/çelik bağlantılı malzeme plastik üretimle (delme, dökme, kaplama..) kalemlerde uygulanabilir.

3.3.3. Titanyum Saatler

Hafif ve alerjik özellik göstermediği için titanyum kol saatlerinde kullanılır. Dezavantaj ise, düşük sertlik ve düşük darbe direncidir. Böylece H₂O içeren atmosferik gaz ve düşük basınç altındaki ısı transferindeki yüzey kalitesinin geliştirilmesi için yeni bir metot geliştirilmiştir. Bu teknikle yüzey tabakasının korunarak sertleştirilmesi başarılmıştır. Citizen Aspec adı altında titanyumdan oluşturulmuş sert yüzeyli yeni bir marka saat satmaya başlamıştır (Konez vd., 2005).



Şekil 3.22: Mitsubishi Materials Corp un Üretimi Kalemler ve Citizien in Duratect-Titan Saati (Konez vd., 2005).

3.3.4. Optoelektronik

FDM in plastik optik fiberlerdeki uygulaması , iletimin hızını ayarlayarak ev halkının görsel iletişimini mümkün hale getirmektedir. Asahi Cam Firması, haziran 2000'den beri izotop içerikli dereceli optik telleri Lucina TM'i kullanmaktadır. Günümüzde, Lucina TM 10 Gbps'i aşan yüksek hızda bilgi iletim boyutu kullanmaktadır. Bu boyut 200000 telefon bağlantısına ve birkaç yüz metre iletim uzaklığına eşittir. Gelecekte, hastanelerde ve okullarda bu iletim sistemi başarıya ulaşacaktır.



Şekil 3.23: Asahi Cam Firmasının imalatı Dereceli içeriğe Sahip Cytop TM Optik Tel (Konez vd., 2005).

3.3.5. Enerji Malzemeleri

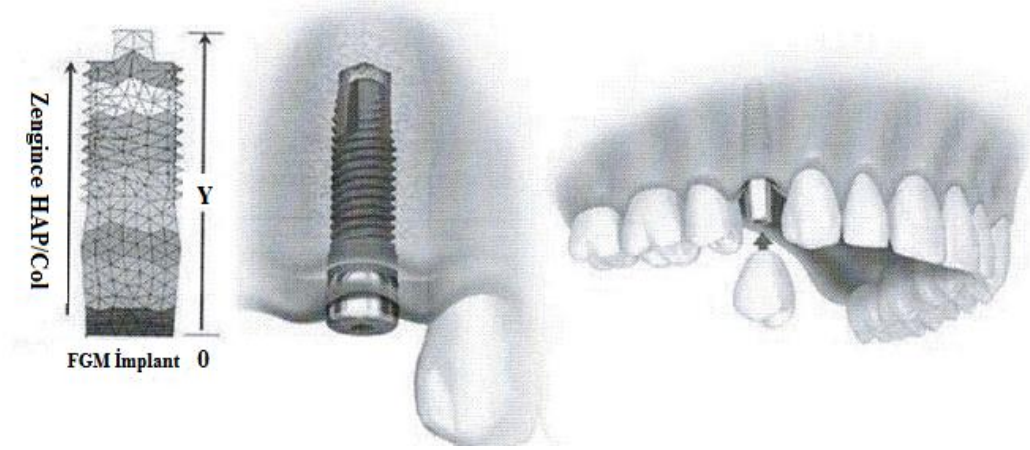
Çevre sorunlarını listelersek en büyük problemler; CO₂ gazlarının birikmesi, ozon tabakasının delinmesi ve çöplerin yığılmasıdır. Bu atıkların kullanılması için Termoelektrik Güç Üreticileri kullanılmaktadır. Bu Güç Üreticilerindeki yüksek ve düşük sıcaklık bölgeleri için FDM uygulamalar başlamıştır.

3.3.6. Biyomalzemeler

Vücudumuz 206 kemik tarafından desteklenmektedir ve kemiklerin bazıları beyni ve iç organlar korumaktadır. Böyle bir hayati görevi gerektiğinde üstlenebilen bir malzemeye ihtiyaç vardır. Büyük araştırmalar sonucu kemik ve eklem yerine geçen yeni bir malzeme olarak FDM bulunmuştur. Mükemmel sertlik ve korozyon direnci için yeterli olmasa da biyolojik bütünlük ve zararsızlık için, suni kemik, eklem ve diş olarak FDM uygulanabilir. Kanseri önlemek için de FDM üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir. Şekil 3.24'te, deney tavşanında uygulanan FDM malzemesi görülmektedir. FDM'lerin belli bir yönde değişebilir özelliğinden dolayı diş implant çalışmalarında da geniş yer almıştır. Şekil 3.25'te derecelendirilmiş malzeme bileşimi ile bir FGM diş implantının şematik görünümüne yer verilmiştir (Konez vd., 2005; Sadollah ve Bahreininejad, 2011).



Şekil 3.24: Tavşanda FDM Uygulaması (Konez, 2005).



Şekil 3.25: Derecelendirilmiş malzeme bileşimi ile bir FGM diş implantının şematik görünümü (Sadollah ve Bahreininejad, 2011).

3.3.7. Güç İletimi ve Dağıtım Sistemi

Bu sistemde, FDM teknolojisi devir frenleyici, bağlantı kesici ve yıldırım durdurucu içeren kompleks bir anahtar olan gaz yalıtım anahtar için kullanılır. Güç ve Endüstriyel Sistem Araştırma ve Geliştirme Merkezi, Tohiba Corp, kristal yapıya sahip dereceli bir elementten yıldırım durdurucu üretmiştir. Bu elementte dışarıdan içeriye ısı gerilme kontrolünü anlamak ve enerji emme kabiliyetinde önemli gelişmeler elde etmek mümkün olmuştur.

3.3.8. Beyzbol Ayakkabısı (Cleats)

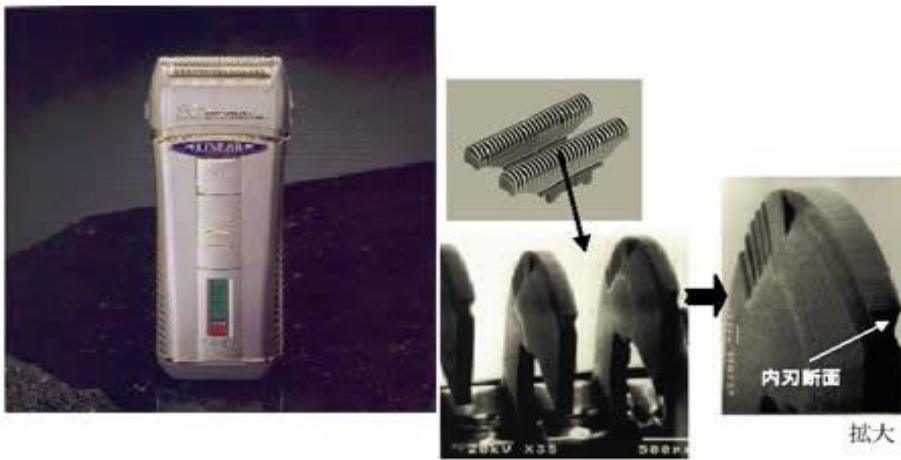
FDM kullanılmadan önce, ayakkabılar kil ve kumdan dolayı aşınıyor ve kopuyordu. Bu sorununu çözebilmek için FDM uygulanmaya başlanmıştır. FDM tekniği aynen çelik kalemlerde kullanıldığı gibi beyzbol ayakkabısı için de kullanılmaktadır. Bu ayakkabılar, özel şekilli karbit alaşımlarının yapışmasından ve karbon çeliklerinden yapılır. Mizuno Ltd. bu ayakkabılar satmaktadır.



Şekil 3.26: Mizuno Üretimi Baseball Cleats (Konez vd., 2005).

3.3.9. Tıraş Makinesi Bıçağı

Matsushita Elektrik Çalışanları , dereceli sertlikte tıraş makinesi bıçağını başarılı şekilde ticarileştirmiştir. Alt tabaka yüksek mukavemet ve tokluk için paslanmaz malzemeden, üst tabaka yüksek sertlik için intermetalik malzemeden imal edilmiştir. Böylece düzgün ama keskin ve derin tıraş sonucu ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.27: Matsushita Elektrik Çalışanları ,Ltd. Tıraş makinesi(Konez vd.,2005).

3.3.10. Türbinler ve Dizel Motorlar

Son 30 yıldır, ısı bariyer kaplamaları gaz türbinleri ve diğer enerji üreten elemanlarda, şu amaçlarla kullanılmaktadır:

Motorun çalışma sıcaklığını yükseltmek ve böylece enerji verimini iyileştirmek;

Motorun sıcak bölümlerinde bulunan metalik elemanların soğutma gereksinimlerini azaltmak, malzeme ömrünü uzatmak.

Isı bariyer kaplamalar, rutin olarak yanma odalarında, art yakıcılarda, ve bazı durumlarda türbin nozulları ve hava araçlarının bıçaklarında, ve güç üreten gaz türbinlerinde kullanılmaktadır. Son zamanlarda, yakıt tüketimini azaltmak amacıyla düşük ısı atan dizel motor elemanlarında ısı bariyer kaplamalara olan ilgi artmıştır. Enerji üreten gaz türbinleri ve dizel motorların, yükseltilmiş sıcaklıklarda daha yüksek verimlerle çalıştıkları anlaşılmıştır.

Örnek olarak, Dizel motorlar için, silindir kafasındaki 1mm kalınlığındaki ve piston başlıklarındaki 2 mm'lik kaplamaların, su soğutucusundaki ısı kayıplarını % 9 oranında azalttığı, yakıt içine giden ısı kayıplarını %3 artırdığı , toplam olarak % 6 azaltma yaptığı bildirilmiştir (Konez, 2005).

3.3.11. Termoelektrik Soğutma Sistemleri

Her termoelektrik malzeme, belli bir sıcaklık aralığında yüksek performans gösterir. Yüksek performans sıcaklık aralıkları, farklı tepe sıcaklıkları olan malzemeler birleştirilerek genişletilebilir. Bu, termoelektrik malzemeler için FDM kavramıdır. FDM'in sadece termoelektrik ısıtma üretiminde değil, aynı zamanda termoelektrik soğutmada da üstün olduğu FGM 2002 Pekin'de bildirilmiştir (Topal, 2006).

3.3.12. Savunma

Fonksiyonel dereceli malzemelerin en önemli özelliklerinden biri çatlak ilerlemesini engelleme kabiliyetidir. Bu özellik kurşun geçirmez yelek ve zırh plakaları için kullanılan delmeye dayanıklı bir malzeme gibi savunma uygulamasında da yararlı kılmaktadır (Rasheedat vd., 2012).

3.3.13. Diğer Alanlar

Isı ve ses yalıtımı da dahil olmak üzere iki veya daha fazla fonksiyonun birleştirildiği yapısal duvarlar.



Şekil 3.28: FDM'den yapılmış yapısal duvar (URL-6, 2013).

Esnekliğinin dereceli kombinasyonları eklenen , elastiklik,veya sertliği ile kayaklar ve tenis racketleri, golf kulüpleri gibi gelişmiş spor malzemeleri.



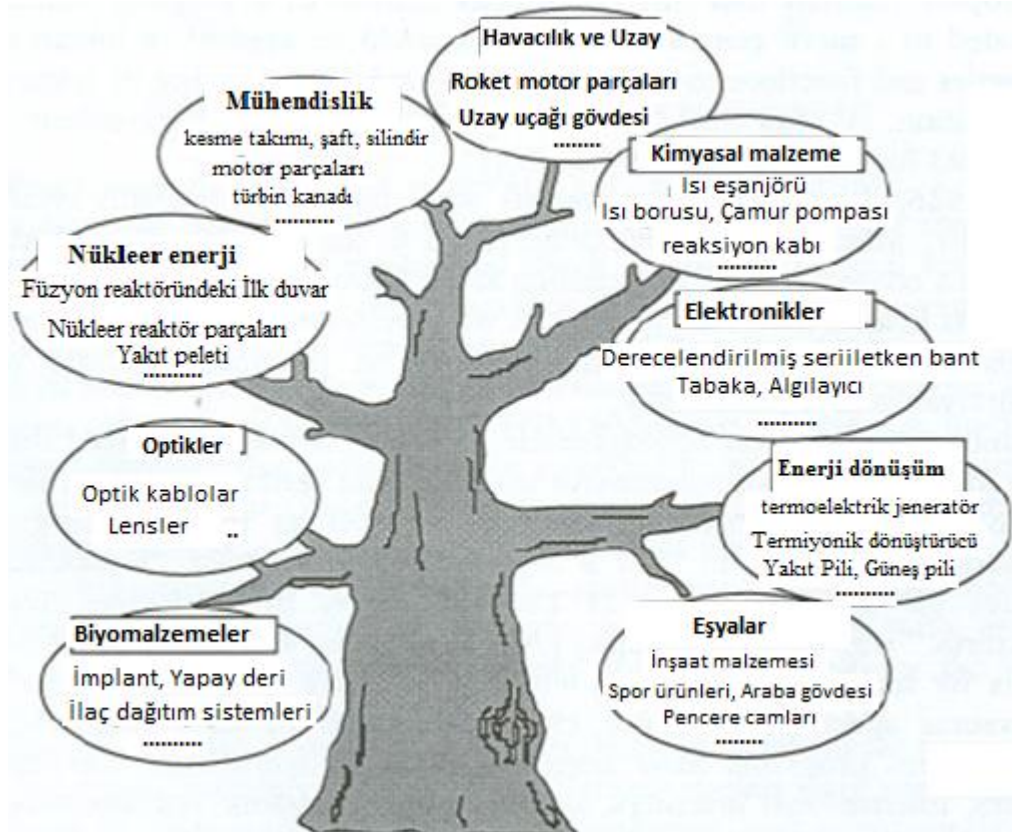
Şekil 3.29: FDM kayaklar (URL-6, 2013).

Otomobiller için geliştirilmiş gövde kaplamaları dioksit / mika gibi bu tür partiküller ile derecelendirilmiş kaplamalar dahil.



Şekil 3.30: Gövdesi FDM'yle geliştirilmiş araç (URL-6, 2013).

FDM'lerin kullanıldığı alanlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.



Şekil 3.31: FDM'ler için potansiyel uygulama alanlar (URL-6, 2013).

3.4. İntermetalik Bileşikler

3.4.1. İntermetalik Bileşiklerin Genel Özellikleri

İntermetalik bileşikler en genel tanımıyla, birbirinden farklı kristal yapılara sahip metallerden oluşan, metalurjik özellikler açısından metaller ile seramikler arasında yer alan, metalik karakterli bileşiklerdir. Ancak intermetalliği oluşturan metallerle benzer metalik bağ özelliği göstermezler.

İntermetalikleri oluşturan farklı atomlar arasındaki bağ mukavemeti, aynı atomları arasındaki bağ mukavemetinden daha büyüktür ve bu nedenle intermetalikler, farklı atomlarla tercihli olarak çevrilmiş düzenli atom dağılımı ile özel kristal yapıları oluştururlar. Örneğin Ni_3Al , $FeAl$, $TiAl$, $MoSi_2$, vs. Burada nikel (Ni), demir (Fe), titanyum (Ti) metal rolü oynayan, Molibden (Mo), alüminyum (Al) ve silisyum (Si) metal / yarı metal'in rolündedir. Bu gibi durumlarda metal-metal ya da yarı metal-metal bağlanmada kısmen metalik ve kısmen kovalent (veya iyonik) yapı üstlenir (Morris, Muñoz-Morris, 2005; Ergin, 2007). Özellikleri ile ilgili olarak, intermetalikler metal ve seramik arasında bir yerdedir. Metallere göre (çevresel saldırı, demirin paslanması gibi) güçlü ve oksidasyona karşı daha dayanıklıdır, ama genellikle seramiklerde olduğu kadar değildir. Buna rağmen, çoğu intermetalikler düşük süneklik gösterir ve seramikler gibi kırılmaz, bu uyumluluk ve işleme açısından bazı önemli avantajlara sahip olmuştur. İntermetalik bileşikler MÖ 2500'den çok öncelerine kadar insanlar tarafından bilinmekteydi, bir bakır-arsenik (Cu_3As) bileşik bulunduğu zaman Mısır ve Anadolu'da metalik araçları güçlendirmek için bir kaplama olarak kullanılmıştır. İntemetallik antik kullanımının diğer örnekleri dış dolguları için gümüş-kalay karışımları (cıva bileşikleri), süs eşyaları ve para için sarı pirinç (bakır-çinko, $CuZn$) sayılabilir (URL-2, 2013).

1916 yılında Kumakov ve arkadaşları tarafından Au-Cu sistemi üzerine bir çalışma yürütülmüş 1950'li yıllarda, intermetalik alanında bilimsel olarak araştırılmalarında önemli bir artış olmuş, ancak ortaya çıktığı gibi hızlı olmamıştır, bunun en önemli sebepleri arasında butür bileşiklerin en önemli dezavantajı olan süneklik eksiklikleri nedeniyle bu sonraki on yıl içinde bu malzemelere olan ilgiyi azaltmıştır. Daha sonra, intermetalik bileşikler hakkında en önemli çalışma 1980 yılında Aoki ve Izumi tarafından yapılmıştır. İntermetalik bileşiklerin genel karekteristikleri hakkında bilgi Tablo 3.7'de yer almaktadır.

1964 yılında Schubert gibi 1985 yılında Frevel intermetalik fazları en iyi bir şekilde tanılamaya çalışmışlardır. Bununla birlikte, Strukturbericht gösterimi yaygınlaştıktan sonra, en yaygın olarak kullanılan sembollerin tanımı Pearson (Tablo 3.8) sistemi olmuştur; bu sistem iki harf ve bir sayının bir dizininden oluşur. İlk (küçük) harfi yapının kristal sistemine karşılık gelen ile ilgili; ikinci (büyük harf) harfi kafes türünü temsil etmiştir (Cinca vd., 2013).

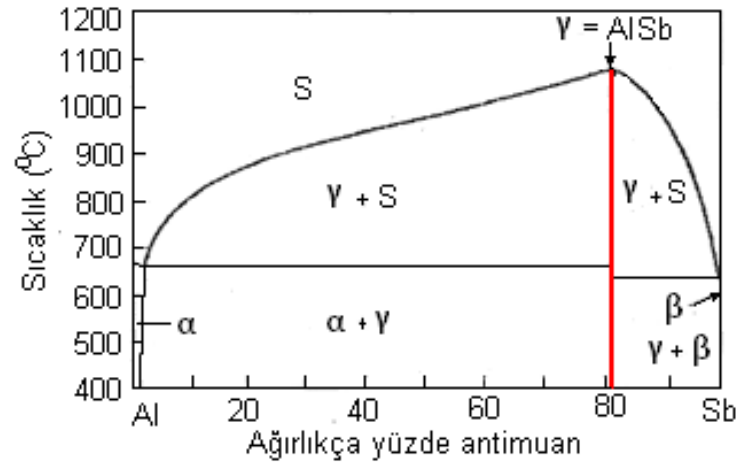
Tablo 3.7: Ultra yüksek sıcaklık malzemelerin sınıflandırılması (Cinca vd., 2013).

Metalik intermetalik bileşikler: TiAl, NiAl, MoSi ₂ , Nb ₃ Al, vd.
Refrakter metal ve alaşımları: W, Ta, Mo, Nb, vd.
Seramik kompozitler: Al ₂ O ₃ , SIALON, Al ₂ O ₃ /YAG katılaşma yönlü ötektik ergimiş büyük kompozit), vd.
Oksit olmayan: SiC, Si ₃ N ₄ , vd.
Metal matiks kompozitler (MMK): SiC/Ti, SiC/TiAl, W/Süperalaşım, vd.
Seramik matriks kompozitler (SMK): SiC/SiC, SiC/LAS, C/SiC, vd.
Karbon/karbon kompozitler (C/C): C/C
Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler (FDM): TiB/Ni, Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ /Ni, vd.

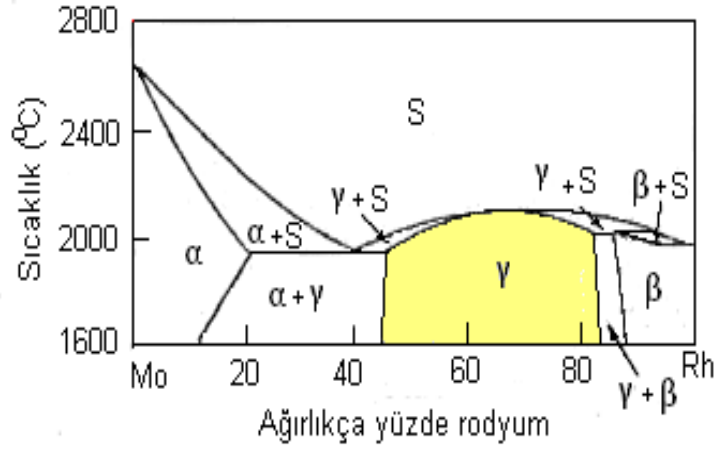
Tablo 3.8: Pearson sembolleri (Cinca vd., 2013).

System symbol	Lattice symbol
a (triclinic, anorthic)	P (Basit)
m (monoclinic)	I (Hacim merkezli)
o (orthorhombic)	F (tam-yüzey merkezli)
t (tetragonal)	C (kenar yüzey merkezli)
h (hexagonal and trigonal and rhombohedral)	R (rhombohedral)
c (cubic)	

İntermetalik bileşikler ikiye ayrılır: sitokiyometrik (sabit bileşimli), sitokiyometrik olmayan(değişken bileşimli) metallerarası bileşikler. Sitokiyometrik olanların sabit bir bileşimleri vardır. Sitokiyometrik intermetalik bileşikler faz diyagramlarında düşey bir çizgi şeklinde görülürler. Sitokiyometrik olmayan intermetalik bileşiklerde bileşim bir aralıkta yer alır ve bunlara bazen ara katı çözeltiler adı verilir. Mesela molibden rodyum sisteminde γ fazı intermetalik bir bileşiktir. Çünkü molibdenin rodyuma atom oranı sabit değildir. γ fazı 1600 °C de ağırlıkça %45 ila % 83 rodyum içerebilmektedir (Askeland D.R., 2001).



Şekil 3.32: Sitokiyometrik metallerearası bileşik örneği ($\gamma = \text{AlSb}$) (Askeland D.R., 2001).



Şekil 3.33: Sitokiyometrik olmayan metallerearası bileşik örneği (γ) (Askeland D.R., 2001).

Genel olarak, bu bileşikler, birkaç farklı stokiometrik oranda düzenli yapıda iki elementten oluşur. Yapılar genel olarak s, p ve d seviyesindeki elektronlarca kontrol edilen bağlarından dolayı metalik karakter göstermektedir. Bu bileşikler genellikle A ve B gibi iki elementten oluşan A_3B , A_2B , A_5B_3 , A_7B_6 ve AB bileşimine sahip 5 farklı stokiometrik kombinasyonda sınıflandırılır. Her bir stokiometrik gruptaki metallerearası bileşikler farklı kristal yapıda oluşurlar. Genel olarak yüksek sıcaklık metallerearası bileşiklerin kristal yapıları Tablo 3.9’da gösterilmiştir (Anton vd., 1989; Askeland D.R., 2001).

Tablo 3.9: Nikel, Demir ve Titanyum Aluminidlerin Özellikleri (Anton vd., 1989).

Stokiometri	Kristal Yapı	Grup İsmi	Örnek	Ergime Noktası ⁰ C	Yoğunluk (gr/cm ³)
A ₃ B	L1 ₂	Geometrik sıkı paket	Ni ₃ Al	1397	7.41
			Pt ₃ Al	1556	17.47
	DO ₁₉		Ti ₃ Sn	1670	5.29
	DO ₂₂		Ni ₃ Al	1547	11.8
			Al ₃ Nb	1607	4.52
			Al ₃ Ta	1550	6.9
	A15		Nb ₃ Al	1960	7.29
			Mo ₃ Si	2025	8.97
			V ₃ Si	1925	6.47
			Cr ₃ Si	1770	6.46
	A12	α-Mn	Re ₃ Nb	2700	17.6
A ₂ B	C1	Silisidler	CoSi ₂	1326	4.98
	C11 _b		MoSi ₂	2030	6.31
	C 14	Laves Fazları	Cr ₂ Hf	1870	10.24
			Cr ₂ Nb	1720	7.68
	C15	Topolojik Sıkı paket	W ₂ Hf	2512	-
			Co ₂ Nb	1520	9.0
			Co ₂ Zr	1560	8.23
			Fe ₂ Zr	1645	7.69
			Mo ₂ Hf	2170	11.4
	C36	Sigma fazları	Nb ₂ Al	1871	6.87
	D8 _b		Mo ₅ Si ₃	2180	8.2
D8 _m			Ti ₅ Si ₃	2130	4.38
D8 ₈					
A ₅ B ₃	D8 ₅	Mü fazları	Nb ₆ Fe ₇	1620	-
			W ₆ Co ₇	1689	-
AB	B2		NiAl	1640	5.88
			CoHf	1640	12.5

Kuvvetli metallerarası bileşiklerin gevrekliklerinden dolayı yapısal uygulamalar için şekillendirilmeleri oldukça zordur. Üretilseler bile; düşük kırılma tokluğu, yüksek çentik hassasiyeti, aşırı yorulmadan kaynaklanan çatlak büyümesi ve düşük süneklik özellikleri bu malzemelerin kullanım alanlarını oldukça sınırlandırmaktadır.

Ayrıca metallerarası bileşikler küçük kompozisyon değişikliklerine ve hidrojen içeren ortamlara karşı aşırı hassastırlar. 1970’li yıllarda fiziksel metalurji prensipleri kullanılarak alaşım dizaynı ile metallerarası bileşiklerin üretilebilirliklerinde ve mekanik özelliklerinde gelişmeler sağlanmıştır. Bunun için yapı kontrolü, mikroalaşımlama ve makroalaşımlama yapılmaktadır. Co_3V ’un sünekliği Fe ile makroalaşımlama yapılarak iyileştirilmiştir. Fe ilavesi, ortalama elektron konsantrasyonunu azaltarak bileşiğin yapısını hegzagonal yapıdan kübik yapıya dönüştürmüştür. Kübik L12 yapılı $(\text{Fe,Co,Ni})_3\text{V}$ alaşımın oda sıcaklığındaki süneklik değerinde %40’dan fazla iyileşme sağlanmıştır.

Aynı şekilde Al_3Ti bileşiğine Cr ve Mn, Ni_3Al bileşiğine de Mn, Fe ve Cr ile makroalaşımlama yapılarak süneklik özellikleri iyileştirilmiştir. Çok kristalli Ni_3Al bileşiğine ilave edilen bor’un tane sınırlarına segregasyonu ile tanelerarası kırılma önlenerek kırılma tarzı değişmekte ve süneklik değeri hızla artmaktadır.

Mikroyapı kontrolü ile de metallerarası bileşiklerin sünekliği iyileştirilmektedir. NiAl bileşiğinin tane boyutu inceltirilerek 400 °C den yüksek sıcaklıklarda süneklik değeri artırılmıştır. Ni_3Al bileşiğinin sünekliğinin artırılmasında diğer bir yaklaşım ise yönlü katılaşmadır. Bunlar kuvvetli metallerarası bileşiklerde yüksek süneklik değerlerine ulaşmada örnek uygulamalar olarak verilmektedir (Metals Handbook, 1993).

Son dört yıldır intermetalik bileşikler üzerine yapılan araştırmalarda özellikle düşük sıcaklıkta süneklik ve yüksek sıcaklıkta dayanım gerektiren, büyük ölçüde mekanik özellikleri üzerine odaklanmıştır. İntermetaliklerin birçoğu yapısal uygulamalarda yada imallatta ergitilerek kullanılır maalesef oda sıcaklığında kırılğan ya da yarı-kırılğandırılar. Son yıllarda dış çevre kaynaklı bir etki sonucunda birkaç alüminat ve silikatlarda tespit edilen gevrekleşme mikroyapı kontrolü veya kaplama alaşımlamasıyla aşılabilinmiştir.

Bu tür bileşenlere örnek olarak , FeAl Fe_3Al , Ni_3Al ve Ni_3Si verilebilir. İntermetalik malzemeler içerisinde, yüksek sıcaklık uygulamaları için ilgi çekici olan, örneğin; titanyum aluminatlar, MoSi_2 ve çeşitli Laves fazı, genellikle yetersiz sürünme direnci gösterirler. Bazı durumlarda bu tür direnç alaşımlama veya birleştirme ile geliştirilmiştir.

İntermetaliklerin birçoğu için diğer temel sorunlar uygun korozyon veya oksidasyon direnci sağlanması ve maliyet-etkin bir şekilde bunları işleme yeteneğidir (Stoloff vd., 2000).

Demir, nikel ve titanyum esaslı intermetaliklerin sürünme ve yorulma dayanımı hakkında bilgi olmamasına rağmen, iyi mekanik dayanım / kütle oranı ve yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direnci sağlarlar. İntermetalik bileşiklerin, kötü sünekliklerinden gelen, göreceli düşük deformasyon direnci nedeniyle süper alaşımlar ile rekabet edemez. Ana alüminitler ve diğer intermetaliklerin genel özellikleri Tablo 3.10'da sunulmaktadır (Cinca,2013).

Tablo 3.10: Seçilmiş intermetalik bileşiklerin genel karakteristikleri (Cinca, 2013).

İntermetalik	Kristal yapı	Kritik sıcaklık(°C)	Ergime noktası(°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Young's modülü (GPa)
Ni ₃ Al	L1 ₂ (fcc)	1,390	1,390	7.50	179
NiAl	B2 (bcc)	1,640	1,640	5.86	294
Fe ₃ Al	D0 ₃ (bcc)	540	1,540	6.72	141
	B2 (bcc)	760	1,540	-	-
FeAl	B2 (bcc)	1,250	1,250	5.56	261
Ti ₃ Al	D0 ₁₉ (hcp)	1,100	1,600	4.2	145
TiAl	L1 ₀ (tetragonal)	1,460	1,460	3.91	176
TiAl ₃	D0 ₂₂ (tetragonal)	1,350	1,350	3.4	-
NiTi	Martenzit	Dönüşüm sıc.	1,300	6.45	28 - 41
	Östenit	-200 °C'den 110 °C'ye	1,300	6.45	83

Ni₃Al intermetalik bileşiği uzun zamandan beri bilinmesine rağmen bu malzemenin dikkat çekmesi intermetaliklerin tabiatındaki gevrekliğin Bor takviyesi ile giderilmesinden sonra olmuştur. Bu malzemenin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmalar yüksek mukavemet-rijitlik ve bu özelliklerin yüksek sıcaklıklarda da muhafaza edilmesi sonucunu ortaya koymuştur (Solmaz ve Keleştemur, 2004).

Termoelastik martenzitik dönüşüm sergileyen intermetalik bileşikler şekil hatırlama etkilerinden dolayı çok dikkat çekmektedir. Bu alaşımlar arasında NiTi alaşımları pratik uygulamaların yaygınlığında ticarileştirilmiştir. Bu malzemeler jet motorlarındaki gürültüyü azaltma özellikleri ve cerrahi uygulamalarda stentler için kullanılır (Potapov vd., 1997; URL-2).

Yüzyıllardır yapılan araştırma ve geliştirmeler sonucunda ana metallerden çarpıcı özelliklere sahip farklı olan çeşitli modern intermetalik bileşiklerin keşfine yol açmıştır. Nikel-demir (Ni_3Fe) ve kobalt-samaryum (Co_5Sm) mevcut en güçlü mıknatıslardan bazılarıdır ve sofistike müzik aletleri ve mikrofon yapımında kullanılır. Zirkonyum-alüminyum (Zr_3Al) intermetalikler radyasyon hasarına karşı yüksek direnç gösterir ve nükleer reaktörlerde yoğun olarak kullanılmaktadır.

İntermetalik bileşiklerin diğeri bir çok önemli uygulaması, gaz ve jet türbin motorlarında bunların kullanımınıdır. Motorların arka bölümlerinde dönen bileşenler yüksek yükleme gerilmeler ile birlikte 1500 °C aşan sıcaklıklarla karşılaşabilirler. şu anda, bu zorlu uygulamalar için kapsamlı kullanılan malzemeler nikel bazlı süper alaşımlardır. Dikkat çekici, süperalaşımların en önemli bileşenlerinden biri nikel ve alüminyum arasında oluşmuş olan bir intermetalik Ni_3Al 'dur. Artan sıcaklık ile daha zayıf hale gelen yaygın metallerin aksine, bu intermetalik gücünü aslında artan sıcaklık ile birlikte artırır. Bu anormal davranışları 700 °C'ye kadar görülmüş oda sıcaklığında karşılaştırıldığında mukavemeti iki katına çıkmıştır. Bileşim içinde daha fazla değışiklikler içeren ve parametrelerin işlenmesi sonucu, gelişmiş bir nikel-esaslı süperalaşım bugün yaklaşık 800 °C'de yoğun mukavemet göstermektedir. Sıcaklıklar daha yükseğre çıktıkça dayanımı daha sonra düşer, ancak malzeme henüz aşırı koşullarda dayanıklı olmak için yeterli dayanımını korur. Ni_3Al olağüstü davranışı yüksek sıcaklık uygulamaları için benzer intermetalikler ve Ni_3Al üzerine aktif olarak dünya çapında araştırmalara yol açması malzemeci bilim adamları arasında büyük bir coşku yaratmıştır. Araştırmacılar, o zamandan beri, benzer şekilde davranan nikel-silikon (Ni_3Si), titanyum-alüminit (TiAl), demir-alüminit (FeAl) ve kobalt-titanyum (Co_3Ti) gibi bileşikleri bulmuştur (URL-2, 2013).

İntermetalik bileşiklerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ile pek çok uygulamalar için kullanılabileceğı görülmüştür. İntermetalik bileşiklerin uygulama alanları Tablo 3.11'de genel olarak verilmiştir (Özdemir,2004).

Tablo 3.11: İntermetalik Bileşiklerin Uygulama Alanları (Özdemir, 2004).

Otomotiv, Uzay, Magnetik
Enerji depolama, Piller, Hidrojen depolama
Isıtıcı elemanlar, Fırın donanımı
Takımlar ve kalıplar
Korozif ortamlar, Kimya endüstrisi için borular
Kladlama, Kaplamalar, Elektronik devreler

Havacılık yapısal uygulamalar için kullanılan intermetalik bileşikler oksidasyon dayanıklılığı, sertlik ve sağlamlılık gibi temel özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür. İntermetalikler iyi dayanımı ve çevresel kararlılık gösterirken, düşük süneklik ve tokluk gibi bu tür yönleri ve vasat derecede sünme mukavemeti, yanı sıra büyük endüstriyel yapı malzemelerinin imalat güçlüğü gibi olumsuzlukları ise büyük ölçüde intermetaliklerin tanıtımını engellemiştir (Morris ve Muñoz-Morris, 2005).

3.4.2 Alüminyum Esaslı İntermetalik Bileşikler

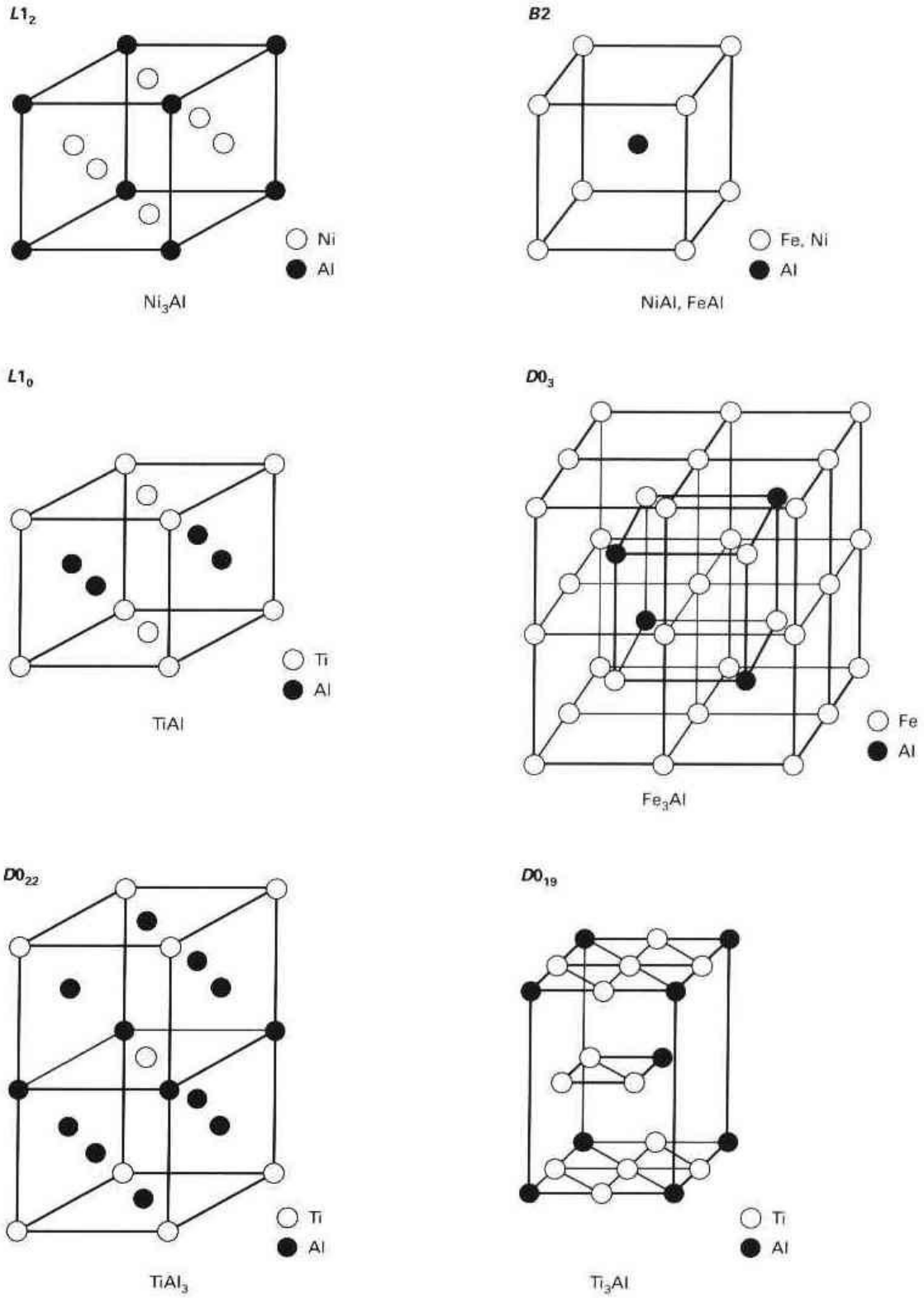
Geçiş metalleri ile oluşturulan intermetalikler demir ve silisidler veya nikel, titanyum ile oluşturulan aluminidler içerir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için oldukça elverişli olan Ti-, Fe-, ve Ni- alüminitleri üzerinde son yıllarda yapılan araştırmalarda, alaşımlama ve üretim işlemleri kontrol altında tutularak kristal yapıları, mikro yapısal oluşumları, tane yapıları ve kompozisyonları geliştirilerek gevreklik problemleri giderilmeye çalışılmıştır. Yeterli Al içeren bileşiklerde oksitleyici ortamlarda, yüzeyde kompakt ve koruyucu alümina (Al_2O_3) oluşmaktadır. Bu malzemeler düşük yoğunluklu, oldukça yüksek ergime noktasına sahip, yüksek mukavemet ve iyi korozyon direncine sahip malzemelerdir. alüminit yapılarda atomların dağılımı Şekil 3.34'te görülmektedir. nikel, demir ve titanyum alüminidlerinin çeşitli özellikleri Tablo 3.12'te verilmiştir. Tablo 3.13'te ise nikel, demir ve titanyum alüminidlerinin kullanım sıcaklıkları verilmiştir (Metals Handbook, 1990; Yamaguch vd., 2000).

Tablo 3.12: .Nikel, demir ve titanyum alüminidlerinin çeşitli özellikleri (Metals Handbook, 1993).

İntermetalik	Kristal Yapı	Kritik Düzenlenme Sıcaklığı °C	Ergime Sıcaklığı °C	Yoğunluğu g/cm ³	Young Modülü (GPa)
Ni ₃ Al	L1 ₂ (YMK)	1390	1390	7.5	179
NiAl	B2 (HMK)	1640	1640	5.86	294
Fe ₃ Al	D0 ₃ (HMK)	540	1540	6.72	141
Fe ₃ Al	B2 (HMK)	760	1540	-	-
FeAl	B2 (HMK)	1250	1250	5.56	261
Ti ₃ Al	D0 ₁₉ (HSP)	1100	1600	4.2	145
TiAl	L1 ₀ (Tetragonal)	1460	1460	3.91	176
TiAl ₃	D0 ₂₂ (Tetragonal)	1350	1350	3.4	-

Tablo 3.13: Nikel, demir ve titanyum alüminidlerinin kullanım sıcaklıkları ve özellikleri (Metals Handbook, 1993).

İntermetalik	Özelliği	Maksimum Kullanım Sıcaklığı (°C)	
		Gerilme Sınırı	Korozyon Sınırı
Ni ₃ Al	Oksidasyon, karbürizasyon, nitrasyon direnci; yüksek sıcaklıkta mukavemet	1000	1150
NiAl	Yüksek ergime noktası, Yüksek termal iletkenlik, Oksidasyon, karbürizasyon, nitrasyon direnci	1200	1400
Fe ₃ Al	Oksidasyon ve sülfürlenmeye mukavemet	600	1100
FeAl	Oksitlenmeye, sülfürlenmeye, erimiş tuzlara ve karbürizasyon mukavemet	800	1200
Ti ₃ Al	Düşük yoğunluk	760	650
TiAl	Düşük yoğunluk, aşınmaya direnç	1000	900

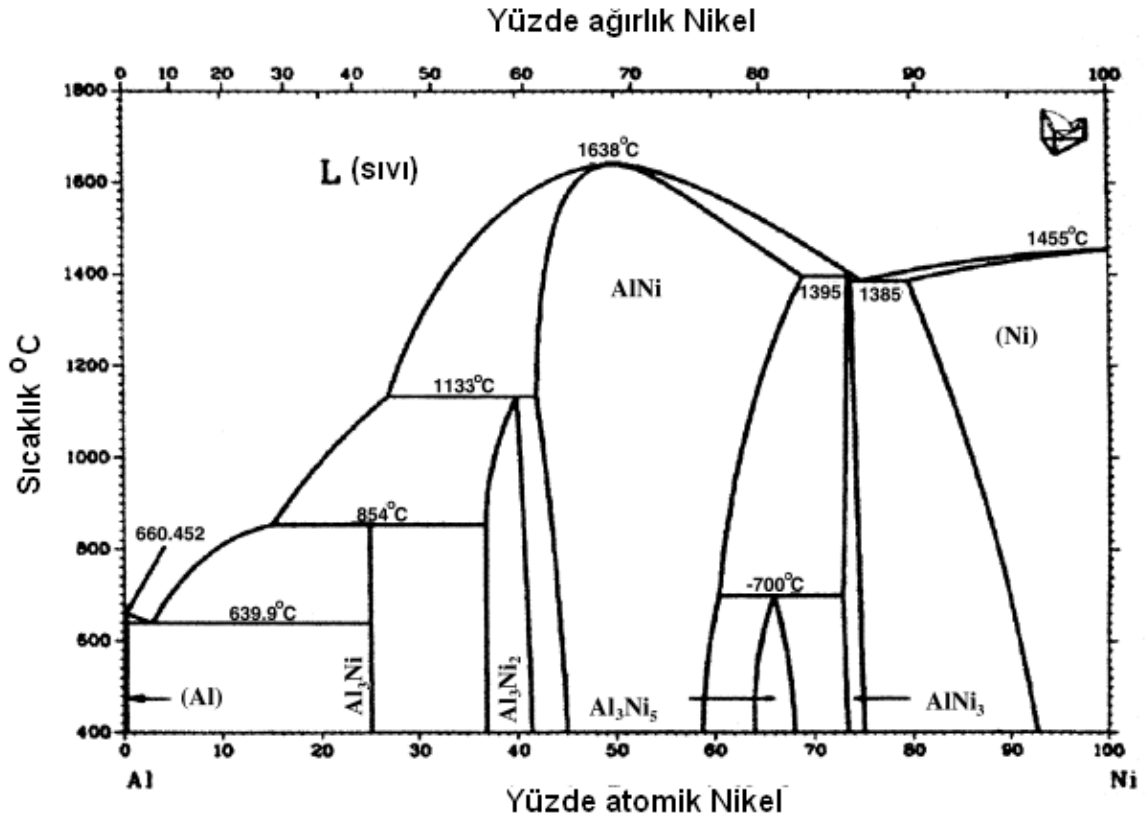


Şekil 3.34: Çeşitli alüminidlerin kristal yapıları (Metals Handbook, 1993).

3.4.2.1 Nikel Alüminidler

Ni-Al faz diyagramı 5 tane metallerarası faz içerir (Al_3Ni , Al_3Ni_2 , Al_3Ni_5 , NiAl ve Ni_3Al); Şekil 3.35'te gösterilmiştir. Bu bileşiklerden NiAl ve Ni_3Al şimdiye kadar yüksek sıcaklık yapı malzemeleri ve kaplama uygulamaları için oldukça büyük bir bilimsel ilgi odağı olmuştur. Bu doğal bir durumdur. Çünkü her iki bileşik de faz diyagramında ergime sıcaklığı en yüksek olan bileşiklerdir. Yoğunlukları nispeten düşük, dayanımları iyi ve yüksek sıcaklıktaki korozyon ve oksitlenme dirençleri de yüksektir.

Küçük miktarda bor ilavesi ile Ni_3Al % 50 den fazla süneklik gösterebilir. Ni_3Al 'un akma dayanımının da sıcaklık ile arttığı bildirilmiştir. NiAl 'un ergime sıcaklığı (1638°C), Ni_3Al 'unkiden (peritektik, 1385°C) daha yüksektir. Ne var ki, NiAl düşük sıcaklıkta gevrek olup, yüksek sıcaklıkta zayıf dayanıma sahiptir. Yine de, tane küçültme yolu ile dayanım artışı ve bir ikinci faz ile de yüksek sıcaklıkta artış elde edilebileceği teorik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.35: Ni-Al ikili faz diyagramı (Morsi, 2001).

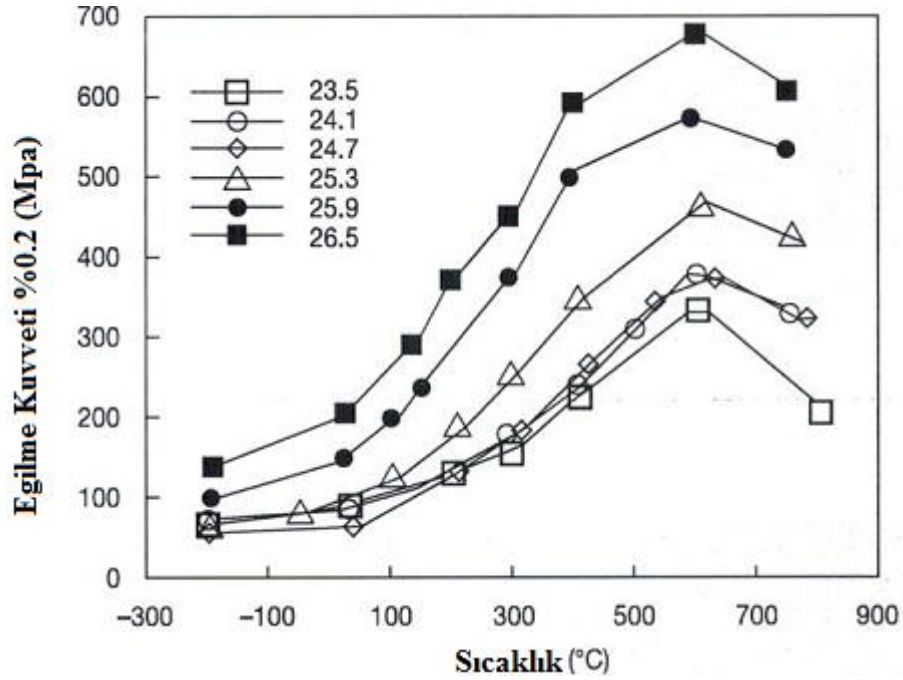
Bu fazlar arasında yer alan Ni_3Al intermetalik bileşiği yüzey merkezli kübik yapının (YMK) bir türevi olan L1_2 kristal yapıya, NiAl ise hacim merkezli kübik yapının (HMK) bir türevi olan B2 yapısına sahiptir. Şekil 3.34'te Ni_3Al ve NiAl İntermetalik bileşiklerinin kristal yapıları görülmektedir (Metals Handbook, 1993, Morsi, 2001).

3.4.2.1.1. Ni_3Al

Bu aluminidleri önemli kılan yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direnci ve mükemmel mukavemet özelliğidir. Ni_3Al , nikel-esaslı süperalaşımlarda ikincil faz olarak bulunur ve en önemli mukavemetlendirici bileşendir. Ni_3Al tek kristali, kullanım sıcaklığında sünektir, fakat çok kristalli malzemeler çok küçük plastisiteleriyle gevrek tane-sınır kırılmasıyla hasara uğrarlar. Bu etki, tane sınırlarında empürite segregasyonunun olmadığı yüksek saflıktaki malzemelerde gözlenmekte, ayrıca ortam şartları da etkili olmaktadır (Özdemir, 2004).

1980-1990 arasındaki on yıl içerisinde yapılmış olan temel çalışmalar kırılğan intermetalik stokiometrisinin uygun bir dönüştürmeyle düzeltilebileceği umudu üzerine olmuş, mikro alaşımlama ile sünek bir malzeme(tane sınırı gücünü artırmak için Bor'un ilave edilmesi) veya mikroalaşımlama ile (stokiometrik bileşimi engellemek için; Ni ara sıcaklık kırılğanlığını önlemek için Cr ilavesi) önlenmeye çalışılmıştır (Morris ve Muñoz-Morris, 2005).

Bunlarla birlikte Ni_3Al 'a ilave edilen elementler yapıya su tür avantajlar kazandırır. Ni_3Al 'a ilave edilen boron tane sınırı adhesyonunu arttırarak tanelerarası kırılmayı engeller, tane içi kırılmaya neden olarak çekme uzamasını yaklaşık %50 arttırır ve son olarak boron ile mikroalaşımlama tane sırtı bağ mukavemetini ve ortam (çevre) sıcaklığında sünekliliği arttırır . Ni_3Al 'a ilave edilen krom yüksek sıcaklıklarda oksit ortamındaki dinamik gevrekleşmeyi arttırır, Zirkonyum ve Hafniyum ise katı çökelti sertleştirilmesiyle yüksek sıcaklıkta mukavemeti arttırır. Alaşım elemanlarının küçük ilavelerine bağlı olarak 600-800 ° C arasında maksimum bir sıcaklıklara ulaşıldığında Ni_3Al elastik modülünde bir artış gösterdiği görülmüştür. Şekil 3.36'te gösterilmiştir (Cinca, 2013; Demirel, 2007).

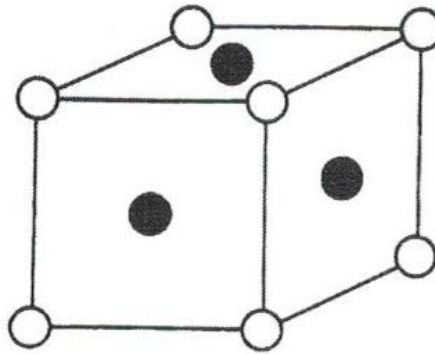


Şekil 3.36: Farklı Al içeriği için sıcaklığa bağlı olarak Ni₃Al elastik modülleri (Cinca, 2013).

Ni₃Al bazlı alaşımların özelliklerin bazıları şunları içerir: 1100 °C'ye kadar sıcaklıklardaki atmosferde karbürleme ve oksidasyon karşı direnç; 650 °C'den 1100 °C'e arasındaki sıcaklıklarda yüksek akma mukavemeti; birçok süper alaşımlara göre üstün yorulma dayanımı ve yüksek sürünme dayanımıdır (Liu vd., 1997).

3.4.2.1.1.1 Ni₃Al'un Kristal Yapı

Ni₃Al bölgesinin kristal yapısı kübik düzen ve uzay grubu Pm3m'dir. Bu yapı için Strukturbericht tanımlaması L1₂'dir. Şekil 3.37'de gösterilen Ni₃Al'un birim hücrelerinde olan kafesteki küp yüzeylerinde Ni atomları bulunmakta ve küpün köşeleri Al atomlarıyla işgal edilmiş düzenli kübik yapı olarak görüntülenebilir (Dey, 2003).



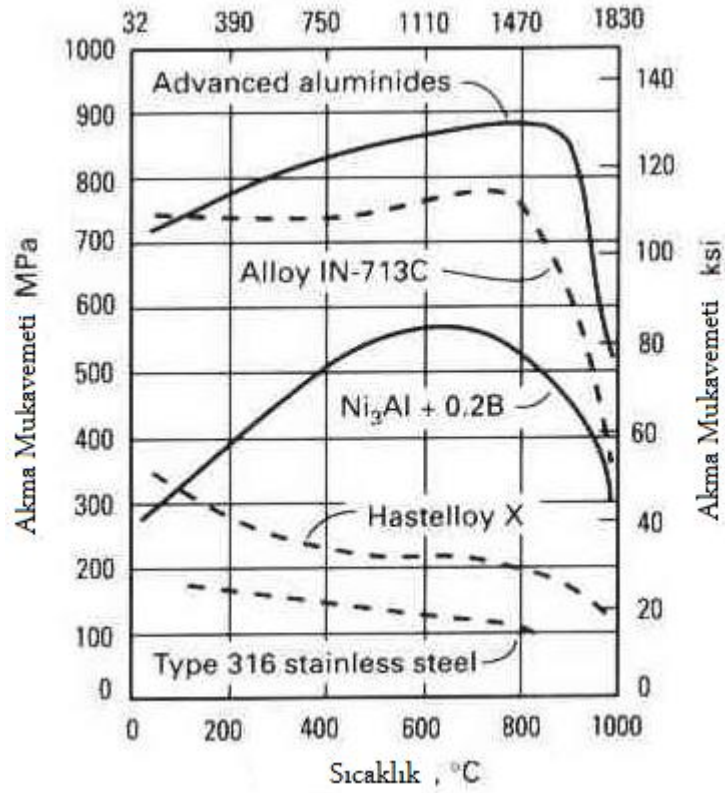
Şekil 3.37 Ni₃Al birimi hücre; yüzey merkezleri üzerinde Ni atomu (karalanmış daireler) ve köşelerinde Al atomu (açık daireler) (DEY, 2003).

Son zamanlarda, Ni_3Al 'daki nokta hatalarının oluşum enerjisi ve oluşum hacimleri Gao ve meslektaşları tarafından hesaplanmıştır. Yapıya karşı oluşum enerjisinin sona ermesi boşluğunkinden daha azdı ve bir Al atomu yerinde Ni atomunun oluşum enerjisi bir Ni atomu yerindeki Al atomunun oluşum enerjisinden daha azdır. Yapıya karşı söylenen bu sonuç boşluk hatasıdır ve bir hiper sitokiyometrik alaşımla karşılaştırılan hipositokiyometrik alaşımlarla oluşturulması uygun olabilir. Metallerarası bileşiklerin difüzyonunda her bir atom hareketi için korunan düzenli yapının bir sınırlaması vardır. Çünkü boşluk hareketiyle, toplam serbest enerjideki artışı verdiği sonuçlar düzenli bir yapıdaki atom düzeninin düzensizliğine neden olmaktadır (Demirel, 2007).

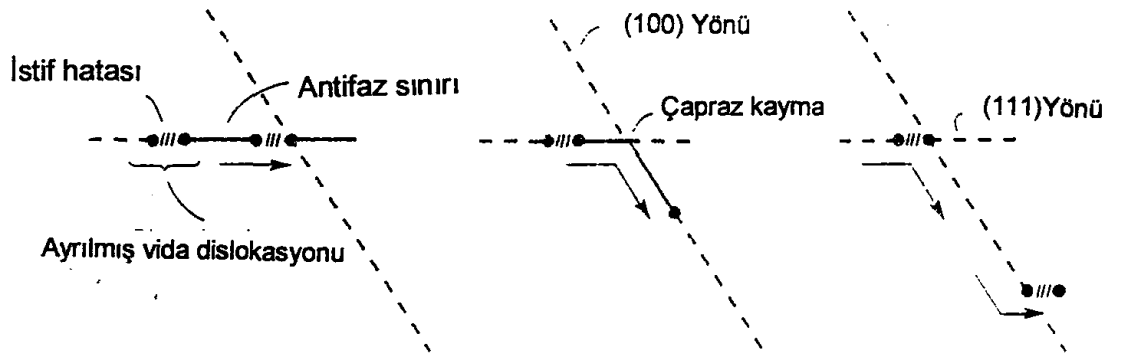
3.4.2.1.1.2 Akma Mukavemetinin Sıcaklığa Anormal Bağımlılığı

Ni_3Al , birkaç intermetalik içerisinde mühendislik akma mukavemeti (%0,2) sıcaklığın artışıyla artış sergileyen tek intermetalik alaşımdır. Bu, akma mukavemetinin test sıcaklığının bir fonksiyonu olarak şekil 3.38'de gösterilmiştir. Düşük uzamalarda daha düşük olan anormal akma etkisi ağırlıklı hızlı işlem sertleşmesi nedeniyle oluşur. İşlem sertleşmesi vida dislokasyonu dilimlerinin, birinci derecede $\{111\}$ kayma düzlemlerinden $\{100\}$ düzlemlerine çapraz kaymasına neden olur. Bunlar sivrilirler ve çok daha az hareketlidirler, (şekil 3.39).

Çapraz kayma için itici güç, elastik anizotropiden çıkan vida dislokasyonu çiftleri arasında harcanan tork ve düzenli latis içinde deformasyon için gerekli olan süperdislokasyon çiftlerinin arasında şekillenen antifaz sınırlarının enerjisinin anizotropisini içerir. Diğer durumda, çapraz kayma pinning prosesi termal olarak aktive edilir, bu da akma mukavemetinin sıcaklıkla pozitif değişimini sağlar, (Şekil 3.38). Yüksek sıcaklıklarda akma mukavemetinin düşüşü, $\{100\}$ düzlemleri üzerinde dislokasyon hareketinin artışı nedeniyle olur, bu çapraz kayma prosesi ile şekillenen pinning merkezlerinin etkililiğini düşürür. Anormal akma davranışı Ni_3Al 'u yüksek sıcaklıklarda birçok ticari katı eriyik alaşımlarından (316 paslanmaz çeliği ve Hastelloy alaşımı X) daha mukavemetli yapar, (Şekil 3.38) (Metals Handbook, 1993).



Şekil 3.38: Ni₃Al alaşımları, iki süper alaşım ve 316 paslanmaz çeliği için test sıcaklığına karşı akma mukavemeti (Metals Handbook, 1993).



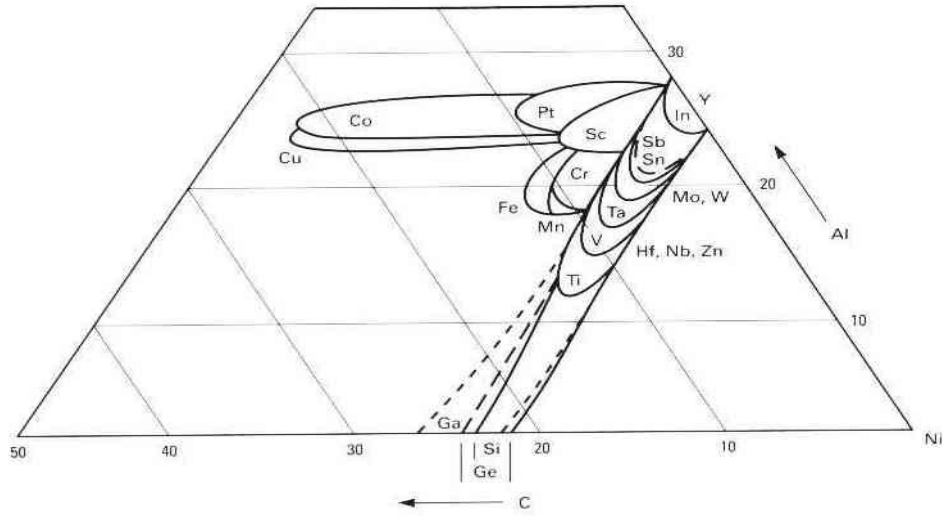
Şekil 3.39: Çapraz kayma pinning mekanizması (Metals Handbook, 1993).

3.4.2.1.1.3 Katı Eriyik Sertleşmesi

Borlu Ni_3Al yapısal kullanım açısından sünek ve mukavemetli malzemeler için temel bir dizayn olarak sunulur. Alüminat katı eriyik etkisi ile sertleşmeye müsaittir, çünkü uzun dizilimli tabaka avantajını kaybetmeden alaşım ilavelerini çözebilir.

Ni_3Al içinde büyük oranda çözünen elementler üç gruba ayrılabilir, (şekil 3.40). Si, Ge, Ti, V ve Hf içeren birinci grup elementler Al yerine yerleşirler. Cu, Co ve Pt içeren ikinci grup elementler Ni yerine yerleşirler. Fe, Mn ve Cr gibi elementleri içeren üçüncü grup elementler her iki yere de yerleşebilirler.

Guard ve Westbrook ilk önce yer değiştirme davranışında elektronik yapının (periyodik tabloda elementlerin yeri) atom çapı faktöründen daha önemli rol oynadığını söylemişlerdir. Ni_3Al içinde katı eriyiğin miktarı, yine de, atomik boyut uyumu ve Ni_3Al ve Ni_3X arasındaki oluşum sıcaklığındaki fark ile kontrol edilir.



Şekil 3.40: Üçlü Ni_3Al fazının 1000 °C civarındaki çözünürlük bölgelerinin yarı şematik görünüşü (Metals Handbook, 1993).

Ni_3Al 'ın oda sıcaklığında katı eriyik sertleşmesi, alaşım elementlerinin yer değiştirme davranışına atomik boyut uyumuna ve alaşımların non-stokiyometrisinin derecesine bağlıdır. Ni_3Al 'un mekanik özelliklerinin bir incelemesinde, Al yerlerine geçecek elementler veya daha az derecede, Ni veya nikel ve alüminyumun yerine geçecek elementler ile daha etkili sertleşme sağlanabileceği tespit edilmiştir.

Sonuçta, mukavemetlenme en çok stokiometrik alaşımlar ve alüminyumca zengin alaşımlar için telaffuz edilmiştir; nikelce zengin alaşımlar için daha az telaffuz edilir. Katı eriyik sertleşmesi yüksek sıcaklıklarda oldukça komplekstir. Sertleşme etkisi büyük oranda kristal oryantasyonuna ve test sıcaklığına bağlıdır. Dislokasyonlar ve simetrik hasarlar arasındaki elastik etkileşim üzerine kurulmuş katı eriyik modelleriyle açıklanamaz.

Örneğin, hafniyumun 850 °C 'de oda sıcaklığından daha etkili sertleşme sağlandığı bulunmuştur. Bu gözlemler alışılmamış sertleşmenin çözeltinin yüksek sıcaklıklarda çapraz kayma pinning prosesini nasıl etkilediği ile alakalı olduğunu gösterir. Hf ve Zr yüksek sıcaklıklarda Ni_3Al 'ın mukavemetlendirilmesinde en etkili elementlerdir. Katı eriyik sertleşmesi günümüzde birçok çalışmanın konusudur (Metals Handbook, 1993).

3.4.2.1.1.4. Mekanik Özellikler

Ni_3Al 'ın süneklik ve mukavemeti üzerinde yapılan çalışmalar yapısal uygulamalar için sünek nikel alüminat alaşımların gelişmesini sağlamıştır. Alaşımlar yüksek sıcaklıklarda mukavemeti artırmak için %5'e kadar Hf, Zr, Ta ve Mo içerir. Orta sıcaklıklarda (400-900°C) sünekliği artırmak için %10 'a kadar Cr içerir. 500 ppm den düşük seviyelerde bor, tane sınırlarını mukavemetlendirmek ve yüksek sıcaklıklarda sünekliği artırmak için eklenir.

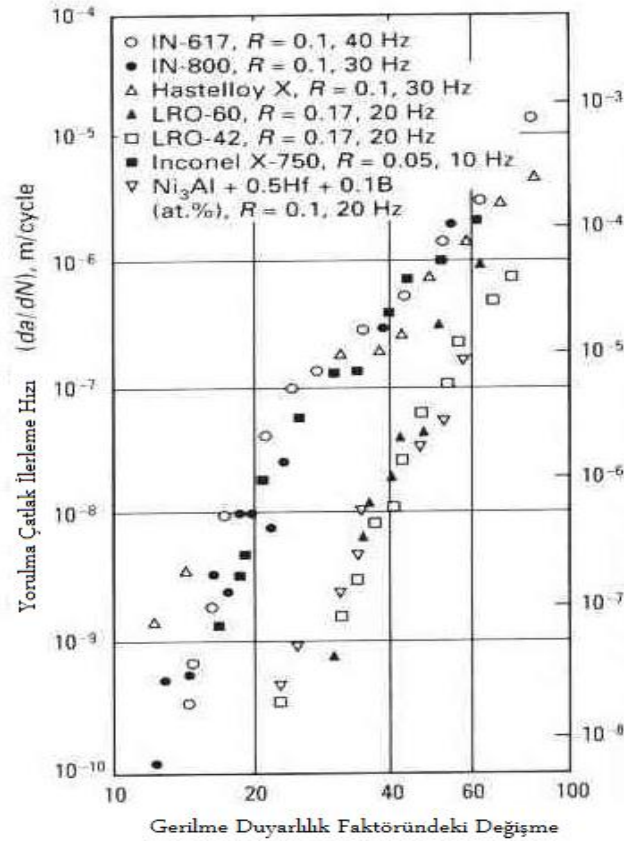
Ni_3Al alaşımları genellikle havada 700°C 'ye kadar %25-40 ve 1000°C 'ye kadar %15-30 sünekliğe sahiptir. Krom içeren Ni_3Al alaşımları genellikle %5-15 düzensiz (γ) fazı içerir, miktarı Al konsantrasyonuna bağlıdır.

Ni_3Al alaşımlarının sürünme özellikleri gerilme, sıcaklık ve bileşimin fonksiyonu olarak karakterize edilmiştir. Hf ve Zr Ni_3Al 'ın sürünme direncini artırmada en etkili katkılardır. Ni_3Al alaşımlarının sürünme özellikleri nikel esaslı süper alaşımlar gibi tane boyutuna karşı hassastır.

Fakat, Ni_3Al alaşımları kaba taneli malzemelerden (örneğin döküm malzemeler) daha iyi sürünme direncine sahiptirler. Sürünme direncinin önemli olduğu uygulamalarda 700°C 'den yüksek sıcaklıklarda kaba taneli malzeme daha çok arzu edilir.

Genelde, Ni_3Al 'ın sürünme direnci nikel esaslı süper alaşımların birçoğu ile karşılaştırılabilir, fakat jet motoru türbin palesi olarak kullanılan bazı gelişmiş tek kristal nikel esaslı süper alaşımlar kadar iyi değildir.

Ni_3Al alaşımlarının yorulma ve yorulma çatlak büyümesi nikel esaslı süper alaşımlardan oda sıcaklığında çatlak büyümesi açısından (şekil 3.41) minimum süneklik oranındaki testlerde daha iyidir. Ni_3Al ve diğer düzenli intermetalik alaşımların iyi yorulma direnci, ince düzlemsel kayma ve süperlatis dislokasyon yapısına bağlanır. Oksitleyici ortamlardaki dinamik gevreklik Ni_3Al 'ın yorulma direncini 500°C üzerinde büyük oranda düşürür. Fakat, bu problem Ni_3Al 'a makul miktarda (örneğin, at.%8) krom ilavesiyle giderilebilir. Tek kristal ve yönlendirilmiş Ni_3Al alaşımlarında yorulma/sürünme etkileşimi 800°C 'ye kadar olan sıcaklıklarda karakterize edilmiştir. Sınırlı sonuçlar Hf ve B ile alaşımlandırılmış Ni_3Al tek kristalinin performansının 760°C 'de Udimet 115'den daha üstün olduğunu belirlenmiştir (Metals Handbook, 1993).



Şekil 3.41: Nikel alüminat ($\text{Ni-23,5Al-0,5Hf-0,1B}$, %at.), LRO alaşımları $[(\text{Fe,Ni})_3(\text{V-Ti})]$ ve bazı yüksek sıcaklık alaşımlarının 25°C 'de havadaki testinde çatlak büyüme hızları (Metals Handbook, 1993).

3.4.2.1.1.5. Taneler Arası Kırılma

Ni_3Al 'un oda sıcaklığında kırılabilirliği genellikle tanelerarası kırılma olarak görülmektedir ve bu tane sınırı bağının mukavemetinin yetersiz olduğunu göstermektedir. Çatlak ilerlemesi hareketi için dikkatlice yapılan gözlemler Ni_3Al 'daki tane sınırı yapısının hem ince sınırdaki hem de küçük açılı eğim sınırında görülen çatlak ilerlemesine direnç gösterdiği sonucu çıkarılabilmektedir.

Boron ilavesiyle tanelerarası kırılma tane içi kırılma şekline dönüşür. Tane sınırındaki bağ artar. Auger elektron spektroskopisi analizleri taneler arası kırılmanın görüldüğü tane sınırlarında hiçbir zararlı elementin ayrılmadığını açıklamaktadır ve kolay çatlak ilerlemesi katkı malzemelerinin segregasyonu ile oluşmamakta, fakat atomik düzenin devamı olmaktadır.

Boron ilavesiyle matriksin plastik şekil değiştirebilmesi dikkate alınması gereken bir konudur, çünkü hem matriks hemde tane sınırı özelliklerinin dengeli olması kırılma davranışı için gereklidir. Schulson ve meslektaşlarına göre, tane sınırındaki boron segregasyonu deformasyon sırasında tane sınırlarına karşı kayma dislokasyonlarının yer almasına olanak sağlamaktadır, boron ilavesiyle tane sınırı mukavemetlendirmesi için yapılan alaşımlamanın etkisinin azaldığı sonucu çıkarılmaktadır.

Boron etkili mekanizma, yüksek mukavemete sahip malzemelerin genelde kırılmada yüksek hassasiyete sahip olmalarından intermetalik bileşiklerin tek bir fenomeni (olgusu) olarak görülmektedir. İki mekanizma boron etkisi için önerilmektedir. Biri tane sınırına karşı kayma transmitansının kolaylığını esas almaktadır ve diğeri de tane sınırı bağını esas almaktadır. Deneyi veya hesaplaması baskın olan mekanizmayı belirlemek zordur ve iyi kontrol edilebilir numunelerin kullanıldığı basit deneylerle hem matrikste hem de tane sınırı bölgesinde hem tane sınırı bağı hem de dislokasyon hareketi için güvenilir veriler gereklidir (Demirel,2007).

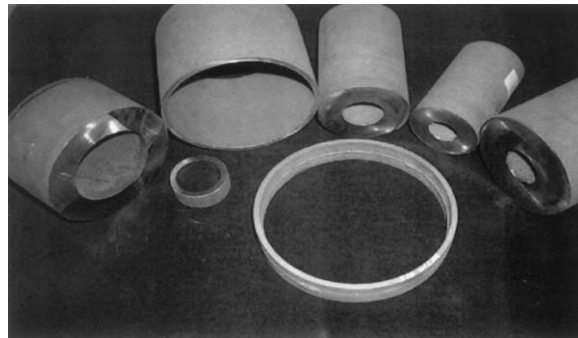
3.4.2.1.1.6. Yapısal Uygulamalar

Ni_3Al esaslı alaşımların özellikleri süper alaşımlara yaklaşırsa da Ni_3Al alaşımları maalesef uçak motoru uygulamalarında süper alaşımlarla yer değiştirememiştir. Ni_3Al esaslı alaşımlar kompozit gelişmeleri için çekici bir matris sağlar. Eşsiz veya alışılmadık özelliklerinin avantajı ile monolitik alüminat alaşımlar uygulamalarda yakın zamanda kullanılabilir.

Potansiyel uygulamaları şunları içerir:

- Gaz, su ve buhar türbinleri (alaşımların mükemmel kavitezyon, erozyon ve oksidasyon direnci)
- Uçak bağlantıları (düşük yoğunluk ve istenilen mukavemete kolay ulaşım)
- Otomotiv turboşarj erleri (yüksek yorulma direnci ve düşük yoğunluk)
- Piston ve valfler (sürünme direnci ve yüksek sıcaklık oksidasyon işlemi ile bir termal bariyerin gelişiminin mümkün olması)
- Korozyif ortamlarda kullanılan genleşme bağlantıları için körükler, (iyi sulu korozyon direnci)
- Takımlar (yüksek sıcaklık mukavemeti ve ön oksidasyon ile geliştirilen aşınma direnci) Permanent kalıplar (yüksek sıcaklık oksidasyonu ile termal bariyer kaplamanın oluşabilmesi) (Metals Handbook, 1993).

Mevcut ve potansiyel uygulamaların bir özeti Tablo 3.14'te görölmektedir. Diğer uygulamalar çelik üretmek için ısıtım işlem için demirbaşlar radyant brölör tüpler ve fırın merdanelerinin aralığı, dövme kalıpları ve kimya endüstrileri için korozyona dayanıklı demirbaşlar. Kalın etli tüpün çeşitli boyutlardaki bir fotoğrafı, IC - 221M Ni₃Al alaşımı savurma döküm borular (Ni - 8 ağırlıkça % Al - 7,7 Cr-Mo 1.43 - 1.7 Zr - 0.008B) şekil 3.42'de görölmektedir. Bu alaşım için diğer uygulamalar radyant brölör tüpler dahil, çukur-karbürleme fırınlar için merkezi ileti ve sürekli döküm için yan dayamalar olarak sıralanabilir (Stoloff vd., 2000).



Şekil 3.42: Kalın etli IC-221 M döküm savurma tüplerinin çeşitli boyutlardaki fotoğrafı (Stoloff vd., 2000).

Tablo 3.14: Ni₃Al Uygulamaları (Stoloff vd., 2000).

Çelikler	Isıl işlem	Kimyasal	Dövme	Kimyasal
Fırın ruloları	Karbürleme fırınları için armatürler	Daha yüksek sıcaklıklar için Reaksiyon kaplar	Dövme kalıpları	Etilen kırıcılar için Yüksek kükürtlü yakıtın yanması için hava brolöleri
Döküm ruloları	ısıtıl işlemi fırınları için bağlantı elemanları	Tüp askıları	Kaynak kalıbı olarak kalıp onarım	
Radyant brülör tüpler	Fırın susturucuları	Fosfat cevheri veya kireçleştirme için peletler		
	Radyant brülör tüpler	Bulamaç için pompa çarkları		

3.4.2.1.1.7 Ni₃Al'un Başarılı Ticarileşmesi İçin İzlenecek Yol

Nikel alüminyum oranını kontrol edip bor ilave ederek, oda sıcaklığında sünek olan Ni₃Al alaşımları geliştirmek mümkün olmuştur. Endüstri uygulamaları için faydalı bileşimler veren kimyasal diğer bazı değişikliklerle (ticari çalışmalar), ara sıcaklık sünekliği ve yüksek sıcaklık oksitlenmesi davranışları iyileştirilmiştir.

1990'ların başına kadar bileşim kontrolü ile sünek alaşımların üretilip ticarileştirilmesi zor olmuştur. Bu tarihte ORNL firması Exo-melt denilen ticari hale getirilmiş bir yöntemle, intermetalik bileşikler endüstriyel ölçekte üretecek bir yöntem geliştirdi. Exo-melt işlemi alüminyum ile nikel arasında meydana gelen egzotermik ısıyı kontrol edecek özel düzenlenmiş bir fırın olarak geliştirilmiştir ve enerji ideal bileşim oranı sağlandığında malzemelere daha hızlı bir şekilde aktarılmıştır. Bu işlem ergitme ve bekletme sürelerini azaltmakta, silisyum kalkması ve fırın refraktörleri ile meydana gelen diğer reaksiyonları en aza indirmektedir.

Ni₃Al ve diğer intermetalik bileşikler ve özellikle de demir ve titanyum alüminatlar endüstriyel uygulamalarda ümit vermiştir. İntermetalik bileşiklerin metalurjik ve mekanik özellikleri süneklik, tokluk, dayanım, sürünme ve oksitlenme direnci artırılarak iyileştirilebilir. Kaynak araştırmaları; çatlama hassasiyeti, kaynak özellikleri, işlem geliştirilmesi ile ısıtıl ve ortam yaşlanması üzerine yapılmaktadır. Metal işleme davranışları sıcak süneklik testlerine yönlenmiştir.

Bu çalışmaların sonuçları geleneksel onaylanmış yapılar için uygun özelliklere sahip olan intermetalik bileşiklerin döküm, kaynak ve kaplanması gibi özel endüstriyel uygulamalar ve üretim teknikleri için alaşım bileşimini ayarlama ve tahminde kullanılmıştır (Askeland D.R., 2001).

3.4.2.1.2. NiAl İntermetalik Bileşiği

NiAl, en geniş intermetalik gruplardan biri olup, kübik B2 yapısı ile en iyi bilinen intermetalik bileşiktir. % 50 Al içeriğine sahip NiAl bileşiklerinin ergime sıcaklığı 1640 °C'dir. Stokiometrik bileşimde 5.9 g/cm³ yoğunluğu ile Ni esaslı geleneksel alaşımlarla karşılaştırıldığında oldukça düşük bir değere sahiptir ve bu değer azalan Al ile artar. Stokiometrik bileşimdeki polikristal NiAl'un oda sıcaklığındaki young modülü 235 GPa civarındadır. Sürünme direnci düşük sıcaklıklarda nispeten yüksek olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda doğrusal olarak hızla düşmektedir. Tam doymuş nikelce zengin (% 60'dan fazla Ni içeren) NiAl'da martenzitik dönüşüm olabilir, ancak Ni₅Al₃ ve/veya Ni₃Al ayrışma ve çökelmesinden düşük sıcaklıklarda hızlı su vermeyle yüksek sıcaklıklarda tavlama ile kaçınılabilir. Martenzitik dönüşüm sıcaklığı, % 60 nikel için -240 °C'den % 70 nikel için 1000 °C'ye kadar nikelin doymuşluğunun artması ile doğrusal olarak artar.

Nikelce zengin NiAl martenzitik dönüşümü, yüzeysel uygulama gerilimlerine neden olabilir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için düşünülen birçok alüminid'den farklı olarak B2 yapısı ile NiAl, oksidasyon süresince kolayca oluşan koruyucu Al₂O₃ ile mükemmel oksidasyon direnci ve yüksek elastik modülü sergilemektedir (Ergin, 2007; Cinca vd., 2013).

1950 ve 1960'larda NiAl alaşımları korozif ortamlarda sıcak bileşenler için kaplama malzemesi olarak kullanılmışlardır. NiAl'ın oksidasyon direnci yitriyum ve hafniyum ve zirkonyum gibi diğer refrakter elementlerle alaşımlandırılarak büyük ölçüde geliştirilebilir. NiAl intermetaliklerin alüminyum yüzdeleri ve oluşum ısısı Tablo 3.15'te sunulurken Tablo 3.16'da Ni – Al sisteminin özel ana noktaları sunulmuştur (Metals Handbook, 1993; Cinca, 2013).

Tablo 3.15: NiAl intermetaliklerin alüminyum yüzdeleri ve oluşum ısısı (Cinca, 2013).

İntermetalik	Al yüzde ağırlığı(% ağı)	Oluşumun ısısı, ΔH_{298} (kcal/mol)
Ni ₃ Al	13.28	-66.6 +/- 1.2
NiAl	31.49	-28.3 +/- 1.2
Ni ₂ Al ₃	40.81	-67.5 +/- 4.0
NiAl ₃	57.96	-36.0 +/- 2.0

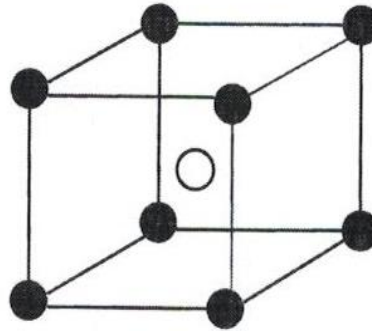
Tablo 3.16: Al-Ni sisteminin özel ana noktaları(Cinca,2013).

Reaksiyon	Bileşim, %Ni	Sıcaklık, °C	Reaksiyon tipi
$L \leftrightarrow Al_3Ni + (Al)$	2.7 - 25.0 - 0.01	639.9	Ötektik
$L + Al_3Ni_2 \leftrightarrow Al_3Ni$	15.0 - 36.8 - 25.00	854.0	Peritektik
$L + AlNi \leftrightarrow Al_3Ni_2$	26.9 - 42.0 - 40.00	1,133.0	Peritektik
$AlNi + AlNi_3 \leftrightarrow Al_3Ni_5$	60.5 - 73.0 - 66.00	700.0	Peritektoid
$L + AlNi \leftrightarrow AlNi_3$	74.5 - 69.2 - 73.75	1,395.0	Peritektik
$L \leftrightarrow (Ni) + AlNi_3$	75.0 - 79.8 - 74.00	1,385.0	Ötektik

3.4.2.1.2.1. NiAl Kafes parametresi

NiAl bölgesinin kristal yapısı basit kübik CSCL yapıdır. Boşluk(uzay) grubu Pm3m'dir.Bu yapı için Strukturbericht tanımlaması B2'dir. Birinci tabaka Al atomları işgal edilmiş ve ikinci tabakda Ni atomlarıyla işgal edilen yerde kübik hücrelerin iki arasına işlemesi açısından tanımlanabilir. Bu birim hücre Şekil 3.43'te gösterilmiştir.

İki birim hücre arası nüfuz etme simetrisi nedeniyle basit kübik (B2) için bir (A2) kübik merkezli kısımdan düşürülür. Ayrıca bu kafesteki sıralama titanyum gibi alaşım elementlerinin ilave imkanı mevcuttur. Bu tür eklemeler ile NiAl'un yapısı B2'den DO3'e dönüştürebilir.



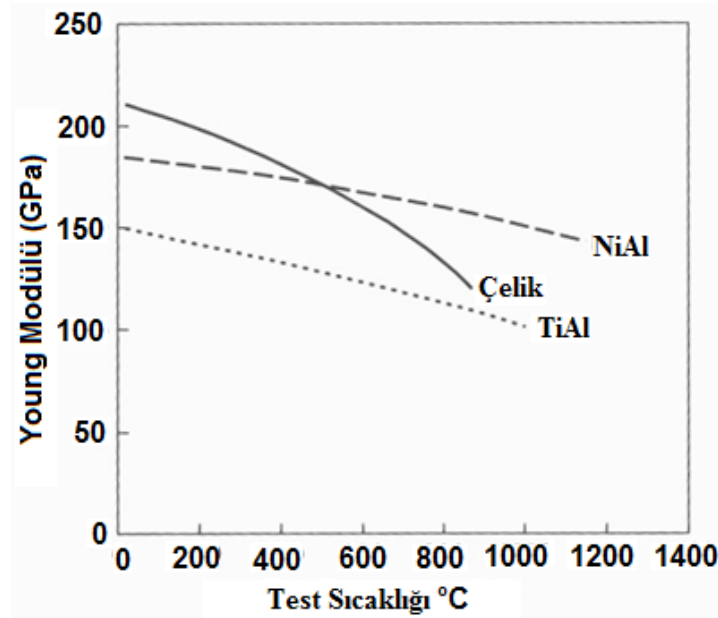
Şekil 3.43: NiAl'un birimi hücre; Al atomlar (açık daireler) gövde üzerindeki merkezde ve köşelerde Ni atomu (karalanmış daireler) (Dey, 2003).

3.4.2.1.2.2. Ergime sıcaklığı

Stokiyometrik β -NiAl Şekil 3.35'te(denge diyagramı) gösterildiği gibi 1638 °C'e arasında bir ergime sıcaklığına sahiptir. Bu tür bir yüksek ergime sıcaklığı atomlararası bağların güçlü olduğunu gösterir ve yüksek sıcaklık uygulamaları için bu gereklidir. Mevcut Ni bazlı süper alaşımlar 1000 °C üzerinde yumuşar ve 1250 °C'de fazlar erimeye başlar herhangi bir ultra-yüksek sıcaklık uygulamalarının kullanımı için bir üst sınır oluşturur.

3.4.2.1.2.3. Young modülü

NiAl, geniş bir sıcaklık aralığı içinde yüksek bir Young modülü sergilediği Şekil 3.44'te gösterilmiştir. Bu intermetalik yük altındaki parçaların minimum esneme ve bozulmasını yolaçan yüksek sıcaklıklarda bile sertliğini koruduğunu göstermektedir.



Şekil 3.44: NiAl'un elastik modülü TiAl ve Çelik ile karşılaştırılması (Brammer, 2011).

3.4.2.1.2.4. Kayma Davranışı

Yüksek kaymaya(sürünmeye)dayanıklı malzemeler türbin motorunun devir veriminin kontrolü, contası ve bıçak ucu arasındaki sıkı bir boşluk ve kanat ucunun aerodinamik şeklini korumak için arzu edilir. Ni bazlı süper alaşımlar için tipik sürünme gereksinimi 300 saat için 1000 °C gibi yüksek sıcaklıklarda 200 MPa kadar olduğu vurgulanmaktadır. Mevcut tek kristali Ni bazlı süper alaşımın sürünme davranışı ile NiAl'a % 1 Hf'nin eklenmesiyle büyük ölçüde sürünme davranışını eşit olarak artırır.

3.4.2.1.2.5. Termal İletkenlik

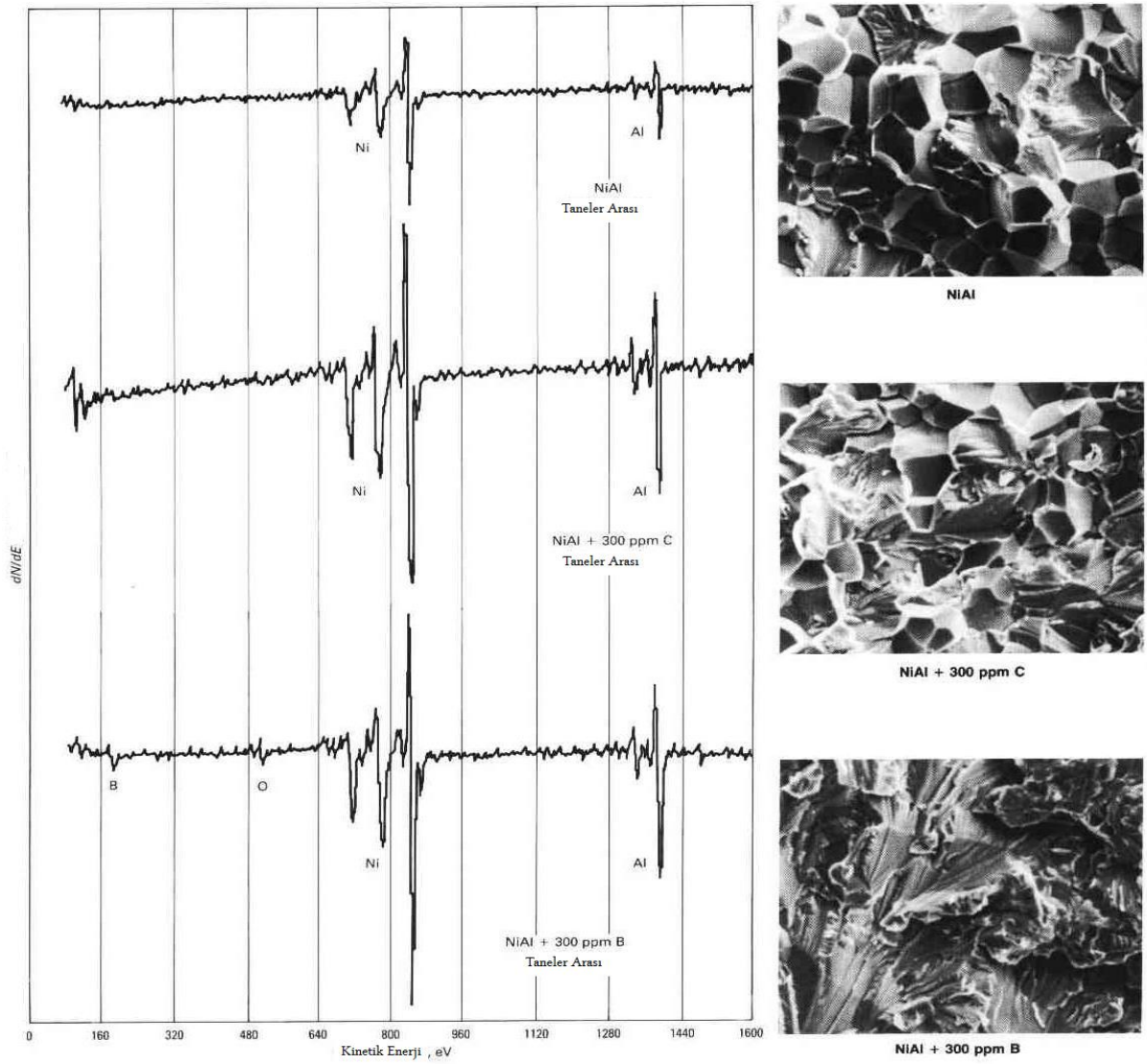
NiAl bölgesinin termal iletkenliği $76 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Bu Ni bazlı süper alaşımlar göre 4-8 kat daha büyüktür. Nispeten yüksek iletkenlik daha az soğutma gerekeceği veya daha düşük metal sıcaklığı içinde sonuçlanacak olan parçadaki ısı dağılımına yardımcı olacaktır (Brammer,2011).

3.4.2.1.2.6. Alaşımlandırmanın Etkisi ve Sünekliğin Artışı

NiAl'ın stokiometri üzerindeki ve dışındaki alaşımlarının temelde taneler arası kırılma gösterdiğinden sünekliği mikro alaşımlandırma ile tane sınırı bileşimini kontrol ederek artırmak mümkündür. Auger analizleri NiAl'da (%50Al) tane sınırlarının temiz ve ayrılmış impüritelerden arınmış olduğunu göstermektedir (şekil 3.45). NiAl'a ilave edilen bor tane sınırlarında segregasyona kuvvetle meyillidir ve taneler arası kırılmayı ortadan kaldırır (şekil 3.45) fakat, çekme sünekliğinde herhangi bir artış olmaz. Çünkü bor NiAl'da bir katı eriyik sertleştiricisidir. Borun tersine karbon ve berilyum NiAl'da taneler arası kırılmayı gidermede etkili değildir. Berilyum NiAl'ın oda sıcaklığı çekme sünekliğini bir miktar artırır. Bu mikro alaşımlandırılmış alaşımlarda tane sınırlarındaki nikel ve alüminyum içeriklerinin esas seviyelerinden çok farklı olmadıkları ve kuvvetli bor-nikel kosegregasyonuna ait bir delil bulunamamıştır.

Makro alaşımlandırma ile NiAl'ın oda sıcaklığı sünekliğini artırmak için de çalışmalar yapılmıştır. Alaşım ilaveleri esas malzemede deformasyon davranışını değiştirebilir. Cr, Mn ve V ilavesinin NiAl'de $\langle 111 \rangle$ kayma vektörlerini geliştirdiği söylenmiş fakat süneklikte bir artış gözlenmemiştir.

Diğer taraftan kobalt ilavesiyle alaşımlandırılmış NiAl'da sınırlı bir çekme sünekliği artışı elde edilmiştir. Kobalt martenzitik dönüşümü mümkün kılarak toplam deformasyon modlarını artırır. Nikelce zengin NiAl'a kafi miktarda Fe ilavesi de (B2 yapılı Ni-30Al-20Fe, %at. gibi) yaklaşık % 2 plastik uzamayla sonuçlanır. İnce taneli yapılı aynı alaşım hızlı katılaştırma tekniği ile üretildiğinde % 5 uzama gösterir. İki fazlı bir yapıya (NiAl + Ni₃Al) sahip olan Ni-20Al-30Fe sıcak ekstrüzyonla üretildiğinde %22 çekme sünekliği, hızlı katılaştırma ile üretildiğinde daha düşük (%10-17) süneklik sergiler (Metals Handbook, 1993).



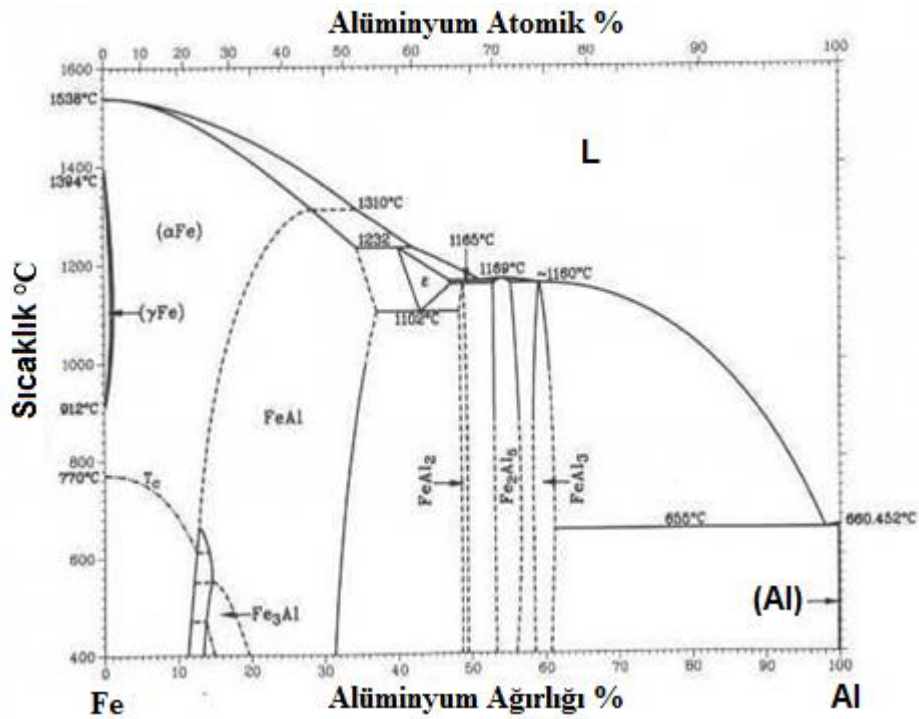
Şekil 3.45: NiAl'ın tane sınır bileşimine mikro alaşımlandırmanın ve oda sıcaklığı kırılma moduna etkisini gösteren Auger elektron analizinin sonuçları (Metals Handbook, 1993).

3.4.2.1.2.7. Potansiyel ve Geleceği

Büyük çalışmalar yapılmasına rağmen NiAl henüz yapısal uygulamalarda mühendislik malzemesi olarak kullanılmak için yeterince geliştirilememiştir. İleriki çalışmalar düşük sıcaklıklardaki sünekliği ve yüksek sıcaklıklardaki mukavemeti artırmaya yönelik olacaktır. Günümüzde NiAl'ın en büyük geliştirme çabaları birkaç laboratuvar da yapılmaktadır. NiAl ve alaşımları intermetalik kompozitler için matris malzemeleri olarak da çok çekicidirler ve bu alanda büyük işler yapılmaktadır (Metals Handbook, 1993).

3.4.2.3. Demir Alüminidler

Demir alüminatlar at.%25-50 Al bileşiminde hmk düzenli kristal yapısındadır. Fe_3Al alüminat 540°C 'ye kadar düzenli D0_3 yapısında ve $540\text{-}760^\circ\text{C}$ arasında B2 yapısında bulunur, 760°C 'nin üzerinde düzensiz yapıya sahiptir. $\text{D0}_3 \rightarrow \text{B2}$ dönüşüm sıcaklığı %25'in üzerindeki Al konsantrasyonlarında Al artışıyla düşer ve B2 düzenlenme sıcaklığı yükselir. Sadece B2 yapısı %36'nın üzerindeki seviyelerde kararlrdır ve tek faz bölgesi yaklaşık %50 alüminyuma kadar uzanır (FeAl). Şekil 3.46'da Al-Fe denge diyagramı görülmektedir.



Şekil 3.46: Al-Fe denge diyagramı (Metals Handbook, 1990).

Fe_3Al ve FeAl esaslı demir alüminatlar eşsiz özellikler taşırlar ve yapısal kullanım için yeni malzemeler olarak gelişme potansiyeline sahiptirler. Bu potansiyel alüminatların yüksek sıcaklıklarda oksitleyici ve sülfitleyici ortamlarda koruyucu alüminyum oksit tabakası oluşturabilmesine dayanır.

Mükemmel korozyon direncine ilaveten alüminatlar düşük malzeme fiyatı, düşük yoğunluk ve stratejik elementlerin korunmasını sağlar. Fakat, alüminatların en büyük dezavantajları düşük sıcaklıklarda düşük süneklik ve kırılma tokluğu ile 600°C 'nin üzerindeki düşük mukavemetidir.

Son yıllarda tane yapısını kontrol ederek, alaşım ilaveleri ve malzeme işleme ile mekanik özellikleri anlamak ve geliştirmek için çok ciddi çalışmalar yapılmıştır (Metals Handbook, 1993).

Bununla birlikte, ortam gevrekleşmesi ile mücadele için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar, oksit ya da bakır kaplamalarının uygulaması ve FeAl için B ve Fe₃Al için Cr gibi bu tür alaşım elementlerinin kullanımı tane boyutu ve biçiminin kontrolünü içerir. Tablo 3.17’de FeAl intermetalik özellikleri hakkında bazı alaşım elementleri etkisini gösterilmektedir (Stoloff vd., 2000; Cinca vd., 2013).

Tablo 3.17: FeAl intermetaliklerin özelliklerine alaşım elementinin Etkileri (Cinca vd., 2013).

Element	Alaşımın etkisi
Cr	taneler arası kırılma için artış eğilimi ile süneklik ve mukavemeti azaltır
B	B Küçük bir ekleme (<30 ppm) tane sınırları güçlendirir ve sünekliği artırır. Bu seviye üzerinde, B süneklik için zararlıdır
Y	Tane boyutunu azaltır
Zr	süneklik artırır ve yabancı maddelerin etkisini azaltır
Ce	yüksek sıcaklıklarda tane büyümesini kontrol eder ve tane boyutu azaltır

FeAl intermetaliklerin alüminyum yüzdeleri ve oluşum ısıları Tablo 3.18’de görülebilir. Demir bazlı intermetalik alaşımların genel olarak özellikleri: diğer demir veya nikel bazlı alaşımlara göre sülfürleşme için daha iyi direnç; yüksek elektriksel direnç, korozyon direnci; düşük malzeme maliyeti; ve 500 °C üzerinde kötü deformasyon ve yüksek sıcaklık dayanımıdır.

Tablo 3.18: FeAl intermetaliklerin oluşum ısıları ve alüminyum ağırlık yüzdeleri (Cinca vd., 2013).

İntermetalik	Al’un yüzde ağırlığı(% ağı.)	Isının oluşumu, ΔH_{298} (kcal/mol)
Fe ₃ Al	13.87	-16.0
FeAl	32.57	-12.0
FeAl ₂	49.1	-18.9
Fe ₂ Al ₅	54.70	-34.3

Bu alaşımların olası endüstriyel uygulamalar şunlardır: ısıtım tepsiler, daldırma tipi ısıtıcılar, gözenekli filtreler, otomotiv piston vanası ve otomotiv egzoz sistemleri, savurma döküm boruları, eşanjör için radyant borular ve katalitik dönüşüm kaplar (Cinca vd., 2013).

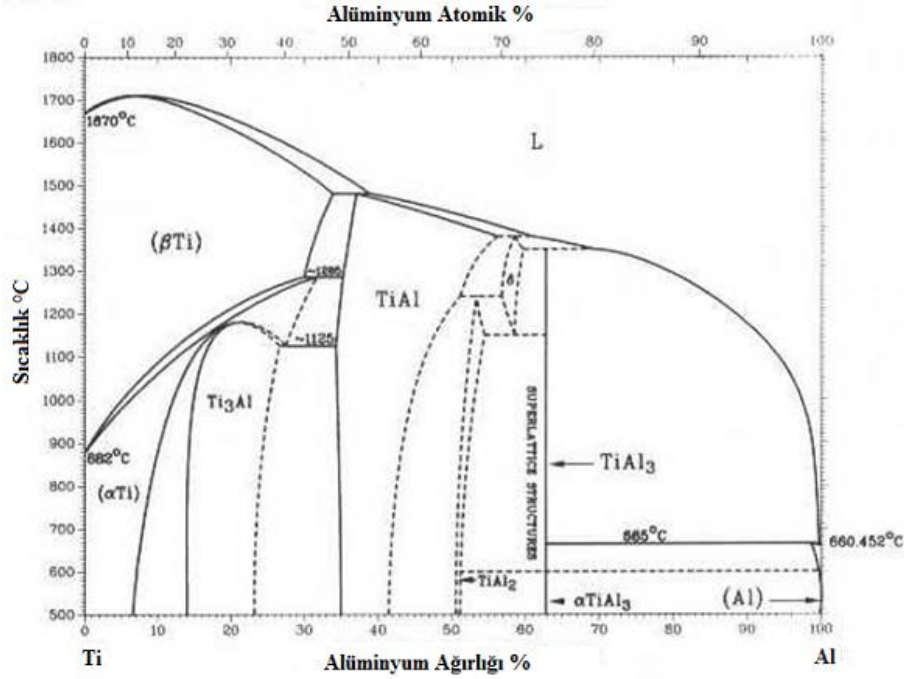
FeAl kükürt(sülfür) tutma ve aşınma, karbürizasyon, katalizör kok'a karşı iyi bir direnç ile karakterizedir. Sonuç olarak, FeAl yüksek kükürtlü kömür yakmak için hava saptırıcısı ve etilen gazı çatlaklarında, sıcak haddelenmiş çelik şerit için transfer ruloları gibi uygulamalarda da görülmüştür. Fe₃Al şu anki en önemli uygulaması sıcak gaz filtreleri içindir. Bu filtreler özel bir işlem kullanılarak sinterleme tozları ile üretilmektedir. FeAl bazlı alaşımların diğer bir uygulaması ise mikroişitıcılar için levha şeklinde kullanılmasıdır (Stoloff vd., 2000).

3.4.2.4. Titanyum Alüminidler

TiAl, tetragonal L1₀ kristal yapısına sahiptir. Kafes parametreleri c ve a oranı (c/a) 1.015'tir. 3.76 gr/cm³ olan yoğunluk değeri ile Ti esaslı alaşımlardan ve Ti₃Al bileşiğinden daha düşük yoğunluğa sahiptir. Oda sıcaklığındaki stokiometrik TiAl için Poisson oranı 0.23, kayma modülü 70 GPa, young modülü 174 GPa olarak bulunmuştur. Ti₃Al ile karşılaştırıldığında elastik sabiti daha büyük, Poisson oranı daha küçüktür.

TiAl geniş bileşim dağılımına sahip olup ergime noktasına kadar kararlıdır. Mukavemet ve süneklik özellikleri Ti₃Al alaşımları ile benzer özellik taşımaktadır. 700 °C'ye kadar pratik olarak deformasyon kabiliyeti olmayışı ile gevrektiler ve sadece yüksek sıcaklıklarda plastik deformasyon gözlemlenir (Ergin, 2007).

Düşük yoğunluklarından dolayı Ti₃Al ve TiAl esaslı titanyum alüminatlar geliştirilmiş uçak motorlarındaki uygulamalar ve yapısal parçalar için çekici adaylardır. Ti – Al denge diyagramı şekil 3.47'da görülmektedir (Metals Handbook, 1993).



Şekil 3.47: Al-Ti denge diyagramı (Metals Handbook, 1993).

Gelişmiş bir jet motorunda gelecekte kullanılacak olan motor malzemesinin olağan karışımı tablo 3.19'da verilmiştir (Metals Handbook, 1993).

Tablo 3.19:2020'de jet motorlarında kullanılması muhtemel malzeme karışımı (Metals Handbook, 1993).

Malzeme	Motor kullanımı %
Metal matrisli kompozitler	30
Seramikler (alüminatlar) ve seramik kompozitler	30
Süper alaşımlar	13
Reçine (polimer) kompozitler	10
Titanyum alaşımları	10
çelik	7
Alüminyum	0
Magnezyum	0

Kırılma direncinin olmamasına rağmen (düşük süneklik, kırılma tokluğu ve yorulma çatlak büyüme hızı), Ti_3Al ($\alpha-2$) ve $TiAl$ (γ) titanyum alüminatlar yüksek performans için büyük potansiyele sahiptirler. Bu alüminatların özellikleri konvansiyonel titanyum alaşımları ile Tablo 3.20'de karşılaştırılmıştır. Bunlar konvansiyonel titanyum alaşımlarından daha yavaş difüzyon hızlarına sahip olduğundan titanyum alüminatlar mukavemetin muhafazası, sürünme ve gerilme kopması ve yorulma direnci gibi artan yüksek sıcaklık özellikleri gösterirler (Metals Handbook, 1993).

Tablo 3.20: Titanyum alüminatlar, titanyum esaslı konvansiyonel alaşımlar ve nikel esaslı süper alaşımların özellikleri (Metals Handbook, 1993).

Özellik	Konvansiyonel alaşımları	Ti Ti ₃ Al	TiAl	Ni esaslı süper alaşımlar
Yoğunluk, g/cm ³	4,5	4.1-4.7	3,7-3.9	8.3
Modül, GPa	96-100	100-145	160-176	206
Akma mukavemeti, MPa	380-1150	700-990	400-650	
Çekme mukavemeti, MPa	480-1200	800-1140	450-800	
Sürünme limiti, °C	600	760	1000	1090
Oksidasyon limiti, °C	600	650	900	1090
Oda sıcaklığı sünekliği, %	20	2-10	1-4	3-5
Yüksek sıcaklıktaki sünekliği %	Yüksek	10-20	10-60	10-20
Yapı	Sph/hmk	D0 ₁₉	L1 ₀	Ymk/L;

Türbin uygulamalar için en çok umut vaat eden intermetaliklerden biri TiAl'dur. Bununla birlikte, çok sayıda potansiyel uçak uygulamalarında tespit edilmiştir. Gelişmiş oksidasyon ve sürünme direncine sahip bu alaşım öyle ki yüksek hızlı feribot için bir deniz türbin alaşımı olarak önerilmiştir.

Diğer uygulamaları ise turboşarj rotorları ve otomobil motorlarındaki vanalar, hava ve kara tabanlı-türbin kanatları ve vanaları gibi önemli bileşenlerin olduğu yerlerde bu malzemeler kullanılmaktadır (Stoloff, 2000; Morris ve Muñoz-Morris, 2005).

3.4.3. Nikel Titanyum Alaşımları

NiTi intermetalikleri yüksek biyouyumluluk, üstün sönümlleme kapasitesi, iyi korozyon direnci, benzersiz şekli hafıza etkisi ve süperelastikliği ile mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle bu intermetaliklere büyük ilgiye yol açmıştır. Bu malzemeler iç ve dış biyomedikal uygulamaları, ortodontik ark teller, kateterler, ortopedik implant, ve kardiyovasküler cerrahi, vb yanı sıra, kaplinler, aktüatörler, akıllı malzemeler için pratik olarak kullanılmıştır.

Buna ek olarak, gözenekli NiTi alaşımlı kemik implantasyonu uygulamalarında umut verici potansiyel gösterir çünkü gözenekli yapısı vücut sıvılarının taşıma ile yeni kemik dokusunun içeri büyümesine izin verir, böylece implant ve vücut arasında uyumlu bir bağ sağlanır. Çünkü gözenekli malzeme hem canlı dokuların büyümesine imkân sağlar hem de hafiftir. Ayrıca metalik gözenekli yapılar çarpma ile gerçekleşen darbeleri de kolayca emer. Bu özelliklerinden dolayı da farklı alanlarda kullanılabilir.

NiTi alaşımlarının ŞHE yüksek sıcaklık fazı ostenit ile düşük sıcaklık fazı martenzit arasındaki faz dönüşümü ile gerçekleşir ve bu etki ile kuvvet oluşturulmaktadır (Kaya, 2008; Yeh ve Sung, 2003).

Şekil belleğin termal ve mekanik gib heriki doğası bir katı hal faz değişimine (martenzit / ostenit) dayanmaktadır. Bu fazların her biri sıcaklıklar başladığında oluşum tamamlanır, değişkenleri Ms, Mf, As ve Af ile temsil edilmektedir. Isıl şekil belleği etkisi olarak, Mf altına kadar soğutma ile martensit elde ettikten sonra, Af üzerinde ısıtılır, böylece ilk şekli elde edilebilir ve deforme olur, Şekil 3.48’de gösterilmiştir.

Diğer taraftan, Ms, Mf, As ve Af değişkenleri parçaya uygulanan yük miktarı ile doğrusal artar, martenzit gerilimine bağlı yapı görünene kadar yük artar, sıcaklık değişikliği olmaksızın ve süperelastiklik Af üzerinde bir sıcaklıkta başlayarak oluşur. Yük kaldırılarak, ostenit kurtarılabilir (Cinca vd., 2013).

Martenzit ve ostenit NiTi alaşımının önemli bazı özellikleri aşağıda verilmiştir. NiTi alaşımının düşük elastik modülü (diğer implant materyallere göre kemiğinkine daha yakındır) özel uygulamalarda yarar sağlayabilir. NiTi alaşımı onun martenzitik dönüşümü ile ilgili olan yegâne yüksek dayanıklılık ve haddeme özelliğine sahiptir.

Aynı zamanda yüksek korozyon direncine sahiptir. NiTi magnetik özelliği olmayan (non-magnetic) bir alaşımdır. Elektriksel direnci ve akustik yalıtımı sıcaklığın değişmesi ile değişir. Tablo 3.21’de NiTi alaşımın diğer bazı özellikleri ve Tablo 3.22’de paslanmaz çelik ve titanyumun bazı özellikleri karşılaştırma amacıyla verilmiştir (Kaya, 2008).

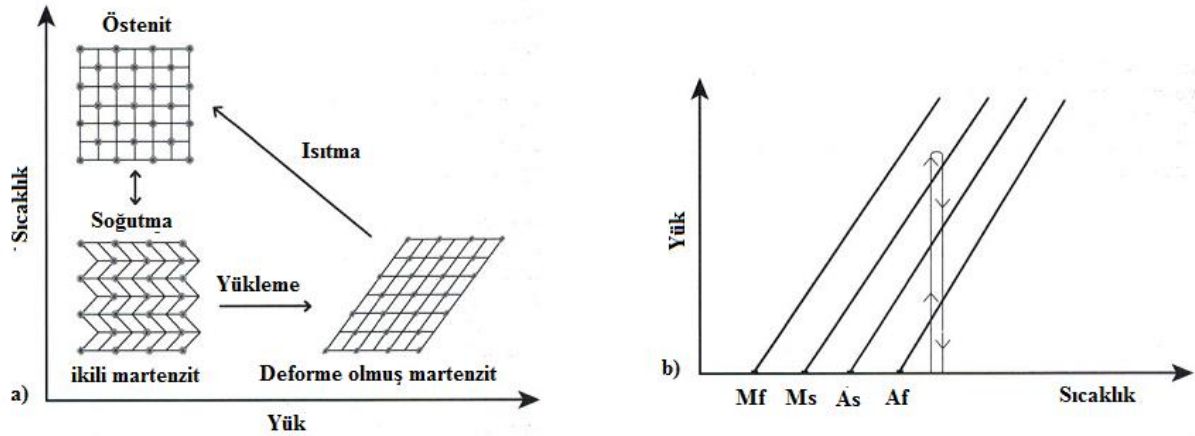
Tablo 3.21: NiTi alaşımlarının genel özelliklerinde sayısal değerler (Kaya, 2008).

NiTi			Martensit	Austenit
Erime sıcaklığı	1310 °C	Özdirenç	70 $\mu\Omega$ cm	100 $\mu\Omega$ cm
Yoğunluk	6,45 g/cm ³	Termal iletkenlik	8,5 W/(cm °C)	18 W/(cm °C)
Korozyon direnci	Ti alaşımına benzer (çeliğe göre mükemmel)	Elastik modülü	21-69 GPa	70-110 GPa
Dönüşüm sıcaklığı	-200 ile 110 °C arası	Akma dayanımı	50-300 MPa	100-800 MPa
Şekil hatırlama gerilmesi	8,5 %	Kopma uzaması (%)	60 (%)	1-20 (%)
Mağnetik özelliği	Yok	Maksimum çekme dayanımı	103-1100 MPa	800-1500 MPa
Biyouyumluluk	Var			

Tablo 3.22: Paslanmaz çelik ve titanyumun bazı fiziksel özellikleri (Kaya, 2008).

Fiziksel Özellik	Paslanmaz çelik	Titanyum
Elastik modülü	190-200 GPa	105-110 GPa
Akma dayanımı	190-1213 MPa	390 MPa
Maksimum çekme dayanımı Ultimate tensile strength (Mpa)	483-1850 MPa	540-740 MPa
Kopma uzaması Elongation at failure (%)	12-40 (%)	16 (%)

İntermetalik NiTi'nin başarısı (genellikle Nitinol adı verilen, Nikel Titanyum Naval Ordnance Laboratory kendi keşfi nedeniyle) ısıl şekil belleği etkisinin, ve mekanik bir şekil belleği etkisi ya da süperelastiklik olarak iyi bilinen özelliklerinden gelir ; bu Buechler tarafından 1962 yılında keşfedildiğinden bu yana, bir biyomalzeme olarak yaygın olarak incelenmiştir (Cinca vd., 2013).



Şekil 3.48: NiTi'nin şekil hafızası. A) Isıl şekil hafıza etkisi b) Mekanik şekil hafıza etkisi (Cinca vd., 2013).

Bununla birlikte, bu sistemle ilgili KKIYS çalışmaları olası endüstriyel uygulamalar için şekil hafızalı alaşım NiTi üretimi ile özel olarak uğraşmıştır. Ni ve Ti arasındaki reaksiyonun nispeten düşük ısıveren özelliğine bağlı olarak, ateşleme işleminden önce numunenin ön ısıtması kendi kendine sürekli yanma elde etmek için gereklidir. Ön ısıtma numuneleri ile SHS modunda yanma sentezi kullanılarak, hacimce yaklaşık % 60 arasında bir gözenekliliğe sahip oldukça gözenekli NiTi alaşımları Li ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir. Ön ısıtma sıcaklığı ürünlerin mikroyapısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gösterilmiş ve gözenek yapısının anizotropisi SHS işlemi sırasında sıvı fazının oluşumuna atfedilmiştir. Yi ve Moore tarafından yapılan termal patlama modunda yanma sentezinin, yanma sıcaklığıyla döküm ürünleri elde edilmiş,

böylece NiTi alaşımının erime noktasının daha yüksek olduğu bulunmuştur (URL-5, 2013; Yeh ve Sung, 2003).

Olası endüstriyel uygulamaları şunlardır:

turboşarj rotoru, Dizel motorlar için piston kafası, jet motorunun kompresör rotoru, yüksek basınç türbini statorünün türbin kanatları ve pervane destek halkalarıdır.

Özel NiTi uygulamaları aşağıdaki gibi olabilir:

Aktüatörler gibi, sıcaklık kontrolörleri, evde güvenlik tertibatı aletleri, demiryolu tekerleği, ya da demiryolu tekerlekleri üzerindeki lastik teması, küçük kesikler üzerinden yabancı nesneler çıkarmak için cımbız, tendon sabitleme için çapa ve kardiyovasküler uygulamalar için stentler, sıkıma ve ayarlamaya gerek duyulmayan ortodontik teller, su sıcaklığı ve yangın söndürme kontrol etmek için koruyucu vanalar / aktüatörler, gözlük çerçeveleri, ev aletleri ve fritözler, balenli sütyenler dahil olmak üzere giyim, binalar için aktüatörler ve motor tabanları şeklinde titreşim kontrolü, bağlantı elemanları, contalar, konektörler ve kelepçeler cep telefonu antenleri vd. (Cinca, 2013; URL-3, 2013).

3.4.3.1. NiTi Alaşımlarının faz diagramı

NiTi alaşımlarının faz diyagramını bilmek, bu alaşımların ısı davranışı ve şekil hatırlama karakteristiklerini kontrol etmek için önemlidir.

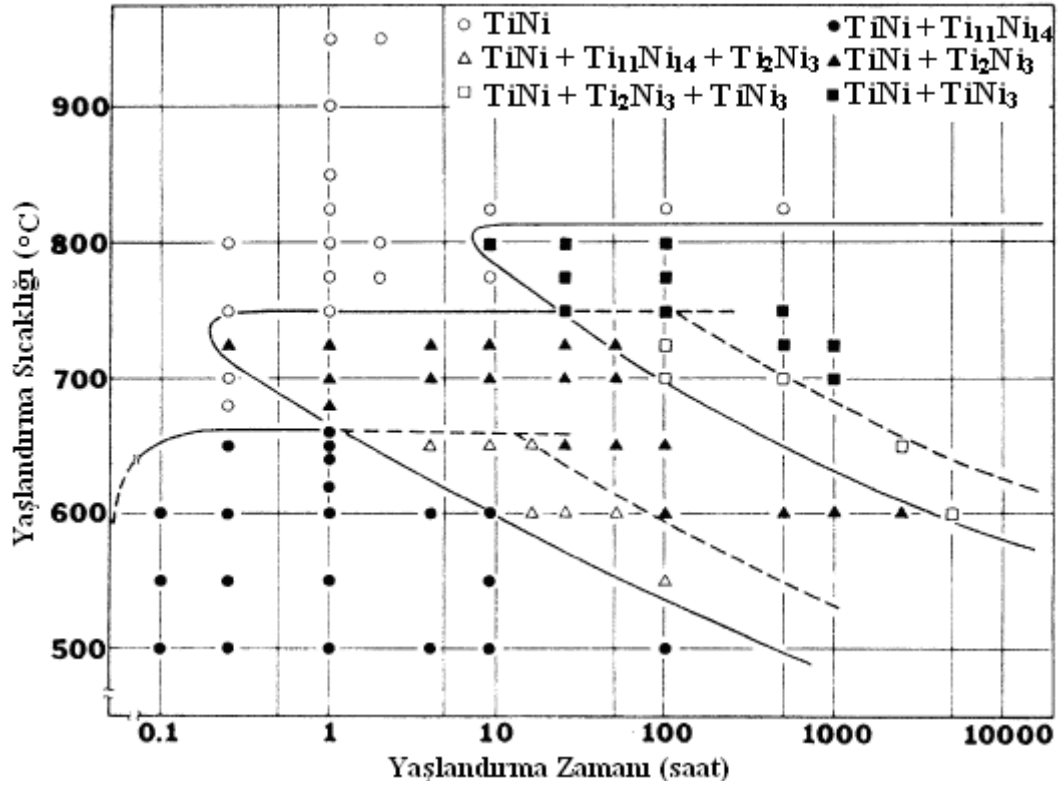
Nishida ve arkadaşları tarafından yapılan elektron mikroskopu ve EDX (enerji dispersive X ışın spektroskopisi) çalışmaları ile üç faz (Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 ve $TiNi_3$) bulundu. Her bileşimin yaşlandırmasını sıcaklığa ve zamana bağlı olarak EDX ile belirlemişlerdir. Düşük yaşlandırma sıcaklığı ve kısa yaşlandırma sürelerinde Ti_3Ni_4 görüldüğünü, daha yüksek yaşlandırma sıcaklığı ve daha uzun yaşlandırma zamanında ise $TiNi_3$ fazı bulunduğunu ifade etmişlerdir. İki sıcaklık ve zaman arasında yapılan yaşlandırma sonucu ise Ti_2Ni_3 fazını belirlemişlerdir. Ayrıca, önceden var olan Ti_3Ni_4 fazının uzun süre yaşlandırmayla matris içerisinde absorbe edildiği ve Ti_2Ni_3 fazının miktarının ve boyutunun arttığı belirtildi.

Aynı şekilde, önceden var olan Ti_2Ni_3 fazının uzun süre yaşlandırmayla matris içerisinde absorbe edildiği ve $TiNi_3$ fazının sayısının ve miktarının arttığı görüldü. Hem Ti_3Ni_4 hem de Ti_2Ni_3 fazlarının ara fazlar olduğu, yaşlandırma sıcaklığı ve süresinin artması ile $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$ sırası ile difüzyonlu dönüşümlerin olduğu $TiNi_3$

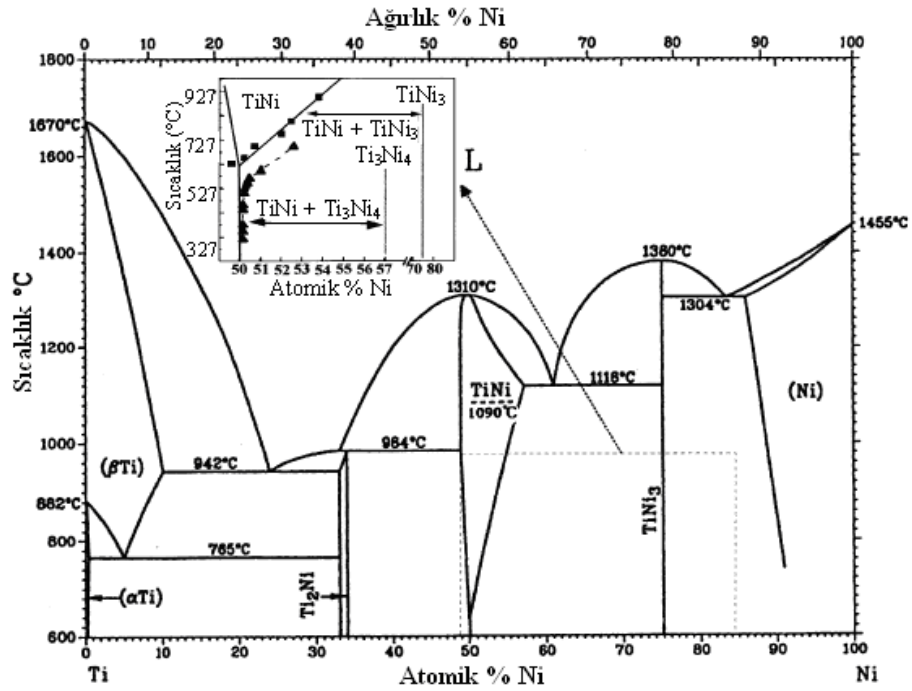
denge fazı olduğu belirtildi. Bu dönüşümler Şekil 3.49'da verilen TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) diyagramı ile özetlenmiştir. Diyagram aynı zamanda her çökelti için üst sıcaklığı gösterir. Söz gelimi, Ti_3Ni_4 fazı için üst sıcaklık sınırı $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dır.

Yukarıdaki EDX ve TTT çalışmalarını dikkate alan Otsuka ve Ren (2005), en güvenilir faz diyagramı olarak Şekil 3.50'de gösterilen Ni-Ti faz diyagramını vermişlerdir. Bu diyagramda, $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ötektoid bir dönüşüm görülmektedir. $1090\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ise B2'den bcc'ye düzenli-düzensiz (order-disorder) dönüşüm gerçekleşmektedir.

Benzer bir faz diyagramı Bram ve arkadaşları (2002) ile Massalski ve arkadaşları (1990) tarafından da verilmiştir. Bir alaşımda, ana fazın makroskobik ve mikroskobik yapısı alaşımın kompozisyonuna, sıcaklığa, basınca ve termal geçmişine bağlıdır. NiTi, Ni-Ti sistemdeki kararlı intermetalik fazlardan biridir, martenzitik tipi bir dönüşümü nedeniyle sıcaklığa bağlı olarak, iki farklı kristal yapısına sahip olduğu için ilginçtir. Bu dönüşüm, şekil belleği olan bir etkiye yol açar. Düşük sıcaklıkta 'martensit' daha karmaşık bir monoklinik B-19'-tipi yapıya sahipken, yüksek sıcaklıkta 'östenitik' faz, bir B2 (CSCL) bir yapıya sahiptir. Ni-Ti ikili faz diyagramındaki 3 stoikiometrik Ni-Ti fazlar dengede oluşabilirler, oluşumunun negatif bir entalpi sergileyen her biri: Ti_2Ni için -83.7 kJ/mol , NiTi için -66.6 kJ/mol ve $TiNi_3$ için -140 kJ/mol 'dür (Kaya, 2008; Yeh ve Sung, 2005; Cinca, 2013; URL-3, 2013).



Şekil 3.49: Ti-52Ni alaşıımı için yaşlandırma davranışını tanımlayan TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) diyagramı (Kaya, 2008).



Şekil 3.50: Ni-Ti faz diyagramı (Kaya, 2008).

Aşağıdaki Tablo 3.23'te NiTi sisteminin ana özel noktalarına yer verilmiştir (Cinca, 2013).

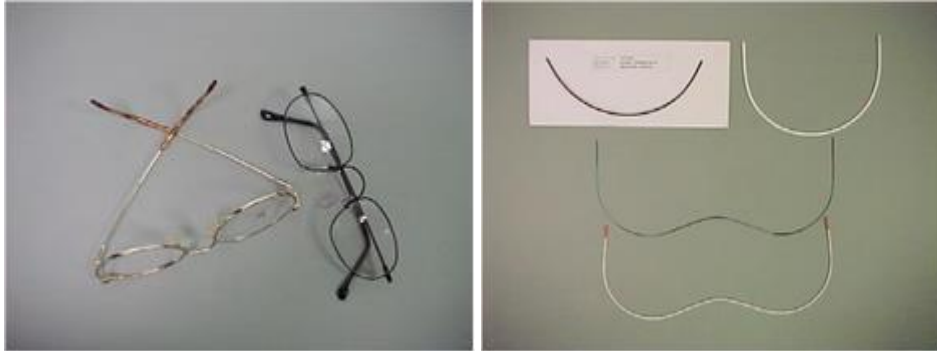
Tablo 3.23: NiTi sistemin ana özel noktaları (Cinca, 2013).

Reaksiyon	Bileşim, % Ni	Sıcaklık, °C	Reaksiyon tipi
$L \leftrightarrow (\beta Ti) + Ti_2Ni$	24 -10- 33,3	942	Ötektik
$L + TiNi \leftrightarrow Ti_2Ni$	32 -49,5- 33,3	984	Peritektik
$L \leftrightarrow TiNi + TiNi_3$	61 -57- 75	1,118	Ötektik
$L \leftrightarrow TiNi_3 + (Ni)$	83.5- 75- 86,3	1,304	Ötektik
$(\beta Ti) \leftrightarrow (\alpha Ti) + Ti_2Ni$	4.5- 0,2 -33,3	765	Ötektoid
$TiNi \leftrightarrow Ti_2Ni + TiNi_3$	49.5 -33,3- 75	630	Ötektoid
$L \leftrightarrow TiNi$	50	1,310	Eşit
$L \leftrightarrow TiNi_3$	75	1,380	Eşit
$L \leftrightarrow Ni$	100	1,455	Ergiyik
$L \leftrightarrow \beta Ti$	0	1,670	Ergiyik
$L \leftrightarrow (Ni) + AlNi_3$	0	880	Allotropik

3.4.3.2. Şekil Hatırlamalı Niti Alaşımların Kullanım Alanları

3.4.3.2.1. Şekil Hatırlamalı Nitialaşımın Endüstride Kullanımı

Süperelastik ve şekil hatırlamalı etkili malzemeler günümüzde pratik ve ileri düzey birçok uygulamada tercih edilmektedirler. Bu malzemeler, makine-teçhizat ve yapı malzemeleri, medikal aygıtlar ve araçlar gibi endüstriyel ve tıbbi uygulamaların yanı sıra; elektronik aygıtlar, uzay araçları gibi ileri düzey uygulamalarda, süperelastik gözlük çerçeveleri ve sütyen telleri şekil 3.51, telefon antenleri gibi günlük hayatı kolaylaştıran birçok üründe kullanılmaktadırlar. Son yıllarda robotik alanında yapılan uygulamalar da yaygınlaşmaktadır (URL-7, 2008; Wu ve Schetky, 2000).

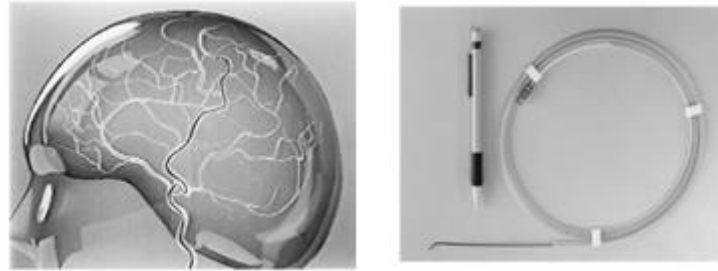


Şekil 3.51: NiTi'den yapılmış Gözlük camları ve sütyen telleri resimleri (Wu ve Schetky, 2000).

3.4.3.2.2 Şekil Hatırlamalı Alaşımların Tıpta Kullanımı

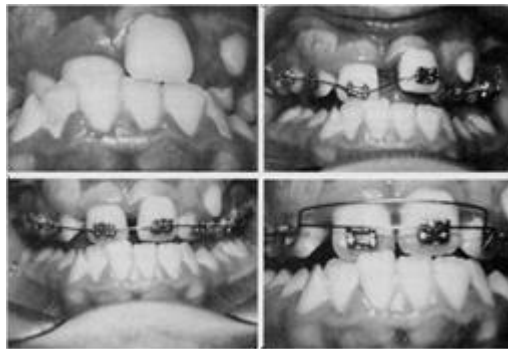
Bu alaşımların, cerrahi performansı ve mümkünliğini artıran fonksiyonel özellikleri sayesinde medikal uygulamalarda da oldukça kullanışlı olmuşlardır. Biyolojik uyumlulukları bu alaşımların biomedikal uygulamalarda kullanılabilirliği açısından önemli bir noktayı oluşturmaktadır. Mesela ortopedik implantlar, kalp ve damar hastalıkları cihazları ve ayrıca ortodontik cihazlar ve endodontik cihazlar gibi örnek uygulamalar gösterilebilir (Güney, 2009).

Şekil 3.52'de görüleceği üzere canlının vücudundaki damarlara yerleştirilen, NiTi kılavuz tellerden ibaret kontrol edilebilir kateterler yapılmıştır. Ayrıca dişlere geniş bir hareket imkânı sağlayan ve yıllardır kullanılan ortodontik düzeltme işlevli kavisli teller şeklinde NiTi ürünler vardır (Akdoğan ve Nurveren, 2004).



Şekil 3.52: Medikal Uygulamalarda Kullanılan Kateterler İçin Süperelastik Kılavuz Tel. (a) Beyine Ait Bir Uygulama; (b) Kılavuz Telin Görünümü (Akdoğan ve Nurveren, 2004).

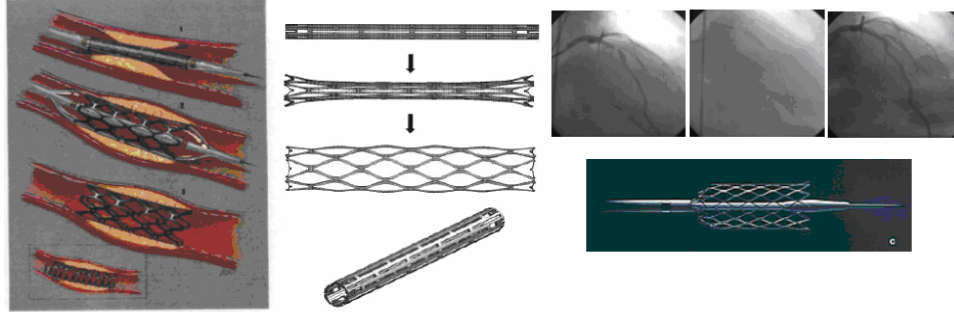
Şekil 3.53'de gösterildiği gibi dişlere geniş bir hareket imkânı sağlayan ve yıllardır kullanılan ortodontik düzeltme işlevli kavisli teller şeklinde NiTi ürünler vardır.



Şekil 3.53: Ortodontik Düzeltme İşlevli Kavisli Tellerin Dişlerde Kullanılarak Üç Haftada Alınan Sonuçlar (Toptaş ve Akkuş, 2007).

Şekil 3.54'te gösterilmiş olan NiTi alaşımlı telden yapılmış stent damar içine sokulmadan önce düz bir tel haline getirilir. Damar içine yerleştirildikten sonra stent, vücut

ısısı ile harekete geçerek damarın tıkanan yerinde orijinal sekline dönerek damardaki tıkanıklığın açılması sağlanmaktadır (Toptaş ve Akkuş, 2007).



Şekil 3.54: Damarlardaki tıkanma sorunlarının çözümü için ŞHA'dan yapılmış stent (Toptaş ve Akkuş, 2007).

3.4.4. İntermetaliklerin için elektronik, manyetik, pil uygulamaları

3.4.4.1. Elektronik ve sensörler

Elektronik sektöründe silisidler arasında yaygın kullanımı Kumar tarafından gözden geçirilmiştir. Bu bileşikler, kızılötesi dedektör ve sensörler gibi ve epitaksiyal filmlerin büyütülmesi için, Entegre devreler için oh değerli kontaklar, süperiletkenler gibi kullanılır. Diğer intermetalikler elektronik uygulamalar için halen çalışılmaktadır.

Örneğin, NiAl ve Ni₃Al yüzeylerde önceki alümina tabaka ile iletken elementler uygulanması için, yaklaşık 900 °C ve 1200 °C arasındaki sıcaklıklarda hava içinde oksidasyon ile bir yalıtım alümina tabakası oluşturmak için kullanılmaktadır. Bu devre elemanları Japonya ve ABD'de satılan alümina yüzeylere kıyasla yüksek termal iletkenlikte ve mekanik özellikleri iyileştirilmiştir. Şekil hafızalı alaşımlar TiNi bunun en iyi örneğidir. Böyle mikrovanelar gibi küçük cihazlarda mümkün kullanım için yaygın olarak incelenmiştir. Bu cihazlar mikroeletromekanik sistemlerde (MEMS) kullanılmak için bir potansiyele sahiptir.

3.4.4.2. Mıknatıslar

Çeşitli intermetalik bileşikler, FeCo içeren ve nadir toprak bileşikleri, kalıcı mıknatıslar olarak kullanılmıştır. En ilginç bileşimlerin biri olan Nd₂Fe₁₄B, ticari kalıcı mıknatıslarda yüksek enerji ürün vardır. Kırılma gerilmesinin gelişmeleri ve bu mıknatısların tokluğu bir yapı elemanı gibi kullanım ve kolay kullanımı, yüksek işlenebilirliği olanak sağlayacaktır.

Bununla birlikte, sert mıknatısların mekanik özellikleri üzerine son yıllarda çok az çalışma yapılmıştır. Geliştirilmiş kalıcı mıknatısların kullanılması ısı pompası

kompresörlerinde ve fan motorlarında önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlayabilir. Oak Ridge Ulusal Laboratuvarındaki araştırmacılar $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 'nin mekanik özellikleri ile ilgili bir inceleme başlatmıştır.

3.4.4.3. Piller

NiMh piller, cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi birçok taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılan şarj edilebilir piller için % 30 daha fazla piyasa oluşturmaktadır. NiMh pilleri avantajları Li-ion pillere göre daha düşük maliyetli ve kadmiyum ve kurşun göre daha az toksisite, Pb asitli ve Ni-Cd piller daha kapasiteli yüksek depolama içerir. Bununla birlikte, NiMh piller Pb-asit ve Ni-Cd piller daha yüksek başlangıç maliyetleri ve Li-ion pillere göre daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Yeni intermetalik alaşımlar: (Zr, Ti) (Ni, Cr, V, Mn)₂ elektrikli arabalarda olası kullanımı için hidrojen depolama malzemesi gibi geliştirilmiştir. Yeni bileşiklere bağlı olarak pil kapasitesi LaNi_5 'den % 50 daha yüksektir (Stoloff vd., 2000).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Çalışmanın Amacı

Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemeler (FDM), malzeme yapı ve bileşiminden dolayı özellikleri malzeme içerisinde kademeli olarak değiştiği malzemelerdir. FDM'ler özellikle mukavemet, tokluk, elektrik iletkenliği, ısıl direnç, şekil hatırlama gibi özellikleri farklı olan malzemeleri bir arada bulunduran malzemelerdir. Bu malzemelerin birkaç farklı üretim yöntemi mevcuttur. Bu yöntemler içerisinde yeni ve ümit vadeden en uygun yöntemlerden biri reaksiyon sentezlenmesi yöntemidir.

Bu çalışmada uzay, havacılık, savunma ve otomotiv endüstrisinde yaygın kullanım alanına sahip üç önemli intermetalik bileşiği, NiAl, Ni₃Al ve NiTi alaşımlarından farklı özelliklere sahip fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme elde etmek için farklı işlem parametreleri kullanılarak üretim yöntemlerinden biri olan Kendi kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlemesi (KİYSS) yöntemi ile imal edilmiştir.

Çalışmanın amacı, bu yöntemle gözenekli derecelendirilmiş malzeme üretiminde, kompaktlama basıncı, ön tavlama ve sinterleme süre ve sıcaklığının etkilerini gözenek, mikroyapı ve arakesit karakteristikleri açısından incelemektir.

4.2. Üretim Öncesi İşlemler

4.2.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada FDM 'lerin üretiminde kullanılan Nikel, Titanyum ve Alüminyum tozları Elista Kimya Ltd. Şirketi aracılığıyla (% 99,5 saflıkta Ni, % 99,5 saflıkta Al ve %99,5 Ti) yurt dışından alındı. Tozların ortalama büyüklüğü -325 mesh halinde ticari olarak temin edilmiştir. Bu malzemelere ait kimyasal bileşimler, Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1: Deney çalışmasında kullanılan tozların özellikleri

Malzeme	Ağırlıkça saflık derecesi (%)	Toz Boyutu (mesh)	Erim Sıc. (°C)	Özgül Ağırlık (gr/cm ³)	Atom Kütlesi (gr/mol)	Kaynama Sıc. (°C)
Nikel	99,5	-325	1453	8.908	58.71	2832
Alüminyum	99,5	-325	660.4	2.7	26.9	10.81
Titanyum	99.5	-325	1680	4,507	47,9	3260

4.2.2. Numunelerinin Hazırlanması

Üretim işleminden önce, ticari olarak temin edilen tozlar atomik oranda Ni - Al, Ni₃ - Al ve Ni - Ti tozları farklı kaplar içerisinde, homojen bir karışım sağlamak için özel olarak tasarlanan dönen bir kap içerisinde 16 devir/dakika ile 24 saat süreyle karıştırıldı. Karıştırılan tozlar 12 mm çapında silindir şeklinde önceden hazırlanan Şekil 4.1’de resmi verilen çelik bir toz kompaktlama kalıbı içerisinde 100, 150 ve 200 MPa basınçlar altında ayrı ayrı soğuk preslendi.



Şekil 4.1: Tozların Preslenmesinde Kullanılan Çelik Kalıp

4.2.3. Deney Çalışmalarında Kullanılan Ateşleme Ünitesi

Preslenen parçaların ön ısıtmalarını ve ateşleme işlemini gerçekleştirmek maksadıyla tasarlayıp imal ettiğimiz 40x40x30 mm boyutlarında bir manuel kontrollü bir ateşleme ünitesi kullanılmıştır (Şekil 4.2). Bu ateşleme ünitesi düzeneği beş ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; ön ısıtma odacığı, ateşleme merkezi ve haznesi, Sabitleme pistonu, sıcaklık ayar düğmesi ve argon gazı giriş ve çıkış bölümlerinden oluşmaktadır.



Şekil 4.2. Ateşleme Ünitesi

4.2.4. Deney Çalışmalarında Kullanılan Ateşleme Ünitesi Lazer Isı Detektörü

Numunelerin ateşleme işlemi esnasında malzemelerin ara yüzeyinde oluşan sıcaklığın tespiti amacıyla, 250-1800 °C arasında sıcaklık ölçümü yapabilen IMPAC marka lazer sıcaklık ölçer kullanılmıştır. Sıcaklık ölçümü, numunelerin birleşme ara yüzeyine odaklandırılan cihaz 70 cm uzağa sabitlendikten sonra, 0.5sn aralıklarda yapılan ölçümler kaydedilerek yapılmıştır. Kullanılan sıcaklık ölçer Şekil 4.3’ te görülmektedir.



Şekil 4.3: Lazer ısı detektörü

4.2.5. Üretim Parametreleri

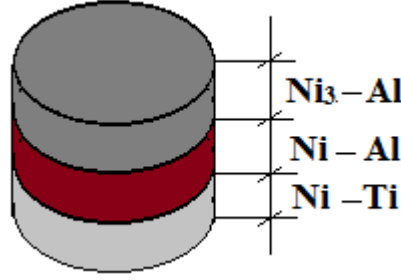
Deneylerde; fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin üretiminde daha önce yapılan çalışmalar ve KİYSS yönteminin niteliği dikkate alınarak mikroyapı ve mekanik davranışlar üzerinde önemli etkiye sahip olan toz basıncı, ön ısıtma ve sinterleme sıcaklığı gibi işlem parametreleri incelenmiştir. Kullanılan işlem parametreleri Tablo. 4.2’ de verilmiştir.

Tablo 4.2: FDM’lerin üretiminde kullanılan işlem parametreleri.

Numune No	Presleme Basıncı (MPa)	Ön ısıtma (°C/dak)	Sinterleme Sıcaklığı (°C/dak)	Sinterleme Süresi (dak)	Sinterlemede Uygulanan Basınç (N)
N1	100	200	-	-	-
N2	100	300	-	-	-
N3	100	400	-	-	-
N4	100	200	1000	60	-
N5	100	300	1000	60	-
N6	100	400	1000	60	-
N7	100	200	1000	60	100
N8	100	300	1000	60	100
N9	100	400	1000	60	100
N10	200	200	-	-	-
N11	200	300	-	-	-
N12	200	400	-	-	-
N13	200	200	1000	60	-
N14	200	300	1000	60	-
N15	200	400	1000	60	-
N16	200	200	1000	60	100
N17	200	300	1000	60	100
N18	200	400	1000	60	100
N19	150	200	-	-	-
N20	150	300	-	-	-
N21	150	400	-	-	-
N22	150	200	1000	60	-
N23	150	300	1000	60	-
N24	150	400	1000	60	-
N25	150	200	1000	60	100
N26	150	300	1000	60	100
N27	150	400	1000	60	100

4.3. Üretim İşleminin Uygulanması

Preslenmek için karıştırılan tozlar Şekil 4.4'te gösterilen düzende, kalıp içerisine yerleştirilmiş ve hidrolik bir preste, üç farklı basınç altında preslendikten sonra çıkarılmıştır.



Şekil 4.4. Parçaların presleme şekli

Preslenmiş numuneler, ateşleme ünitesinde Tablo 4.2 de verilen ön tavlama sıcaklıklarında tavlandıktan sonra, ateşlenmişlerdir. Ateşleme ile elde edilen bir grup numune, yüksüz ve yüklü olarak 60 dakika süreyle argon altında sinterlenmiştir.

4.4. Üretim Sonrası Yapılan Muayeneler

4.4.1. Metalografik İncelemeler

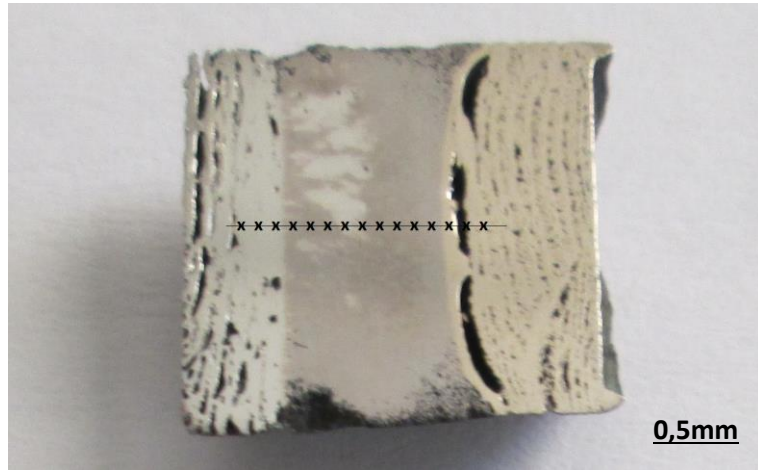
KKİYSS yöntemi ile üretilen numunelerin yüzey karakteristiklerini belirlemek için, Sony 200 marka dijital kamera fotoğraf makinası kullanılarak makro yüzey fotoğrafları çekilmiştir. Üretim sonrası, numunelerin birleşme bölgesinde ve ara yüzeyinde meydana gelen yapısal değişimi belirlemek amacıyla; numuneler birleşme hattına dik doğrultuda kesilerek, yüzeyleri 80-1200 mesh'lik zımpara ile zımparalanmıştır. Zımparalamadan sonra 3 µm' lik elmas pasta ile parlatılmıştır. Numunelerin dağlaması % 30 HNO₃ + % 20 HF+ % 50 Saf sudan oluşan çözelti kullanılarak kimyasal olarak sırasıyla Ni₃Al (180 sn) NiAl (3-5 sn) ve NiTi (13 sn) farklı sürelerde dağlanmıştır. Dağlanan numunelerin optik yüzey fotoğrafları Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Metalografi Laboratuvarındaki Nikon Marka optik mikroskop ile çekilmiştir. Numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemelerinde, Fırat Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı' nda bulunan LEO marka EVO 40 VP model cihaz kullanılmıştır. Ayrıca, birleşme bölgesinde oluşan fazların kimyasal içerikleri Fırat Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı' nda elektron mikroskobunun bünyesinde bulunan BRUKER 125 eV marka EDS analiz test cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Üretilen numunelerin birleşme

bölgelerinde oluşan fazları tespit etmek amacıyla X-Ray analizi İnönü Üniversitesi, Merkezi Araştırma X-Ray analiz laboratuvarında mevcut bulunan Rigako Rad-B D-Max 2000 XRD cihazı kullanıldı.

X-ışını olarak kullanılan Cu- α ışının dalga boyu 1,54046 Å ve tarama hızı 3°/dak'dır.

4.4.2. Mikrosertlik Analizi

Numunelerin birleşme bölgesinde meydana gelen sertlik değişimini belirlemek için mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Mikrosertlikler Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Metalografi Laboratuvarı'nda bulunan EMCO-TEST marka mikrosertlik cihazında 20 gr yük altında Şekil 4.5' deki düzende 0.5 mm aralıklarla Vickers (HV) cinsinden ölçülmüştür. Daha sonra bu değerler, bilgisayar ortamına aktarılarak mikrosertlik grafikleri çizilmiştir.

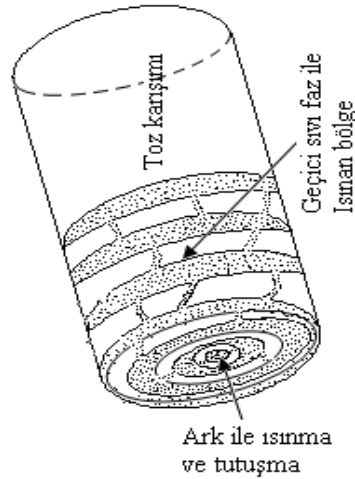


Şekil 4.5: Numunelerin arakesiti üzerinde alınan mikrosertlik ölçüm noktaları

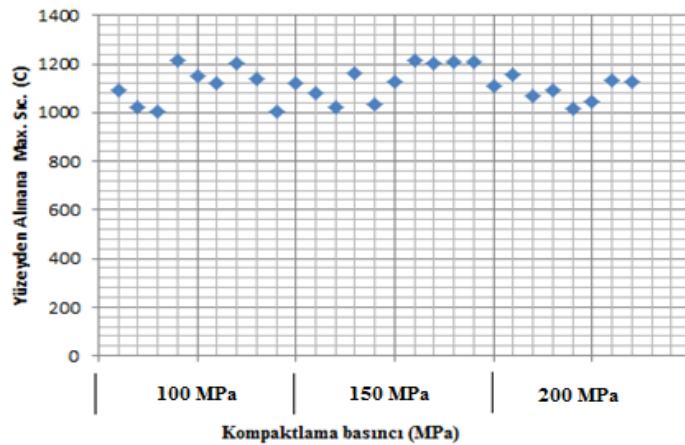
5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

5.1. Numunelerin Makroskopik ve Mikroskopik İncelenmesi ve Değerlendirilmesi

100, 150 ve 200 MPa presleme basıncı, 200, 300 ve 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklıkları, 1000 °C sinterleme sıcaklığı ve 100 N'luk sinterleme basıncı parametreleri kullanılarak üretilen NiTi-NiAl-Ni₃Al üçlü yapısının makro ve mikroyapı analizleri neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır. Üretilen bu fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerde, yanma ilerlemesi yönüne dik doğrultuda yanma kanalları ve gözenekler meydana gelmiştir. Michalski ve diğ., kendi kendine yayılan bir yüksek sıcaklık sentezi ile üretilen malzemelerin önemli bir dezavantajı, yüksek gözeneklilik olduğunu ifade etmiştir(Özdemir, 2010). Oluşan yanma kanalları, özellikle ara kesitte genişlemekte ve derinleşmektedir (5.1). Yanma esnasında ulaşılan maksimum sıcaklık değerleri 1000 ila 1250 °C arasında olduğu yapılan sıcaklık ölçümleri sonucunda tespit edilmiştir (Şekil 5.2).



Şekil 5.1: Yüzey profillerinde gerçekleşen değişim (Kaya,2008).



Şekil 5.2: Ateşleme esnasında yüzeyde kaydedilen max. sıcaklık grafiği

5.1.1. Presleme Basıncı ve Ön Isıtma Sıcaklığının Etkisi

100, 150 ve 200 MPa presleme basınçları kullanılarak tek kalıpta tabakalar halinde preslenen NiTi, NiAl ve Ni₃Al tozlarının 200, 300 ve 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenmesiyle elde edilen numunelerin makro ve optik mikroyapı fotoğrafları Şekil 5.3-5.11'de görülmektedir.

100 MPa presleme basıncı ve 200, 300 ve 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklıklarında üretilen numunelerin makro fotoğraflarından sentezleme işleminin başarıyla gerçekleştiği ve numune bütünlüğünün korunduğu görülmektedir (Şekil 5.3-5).

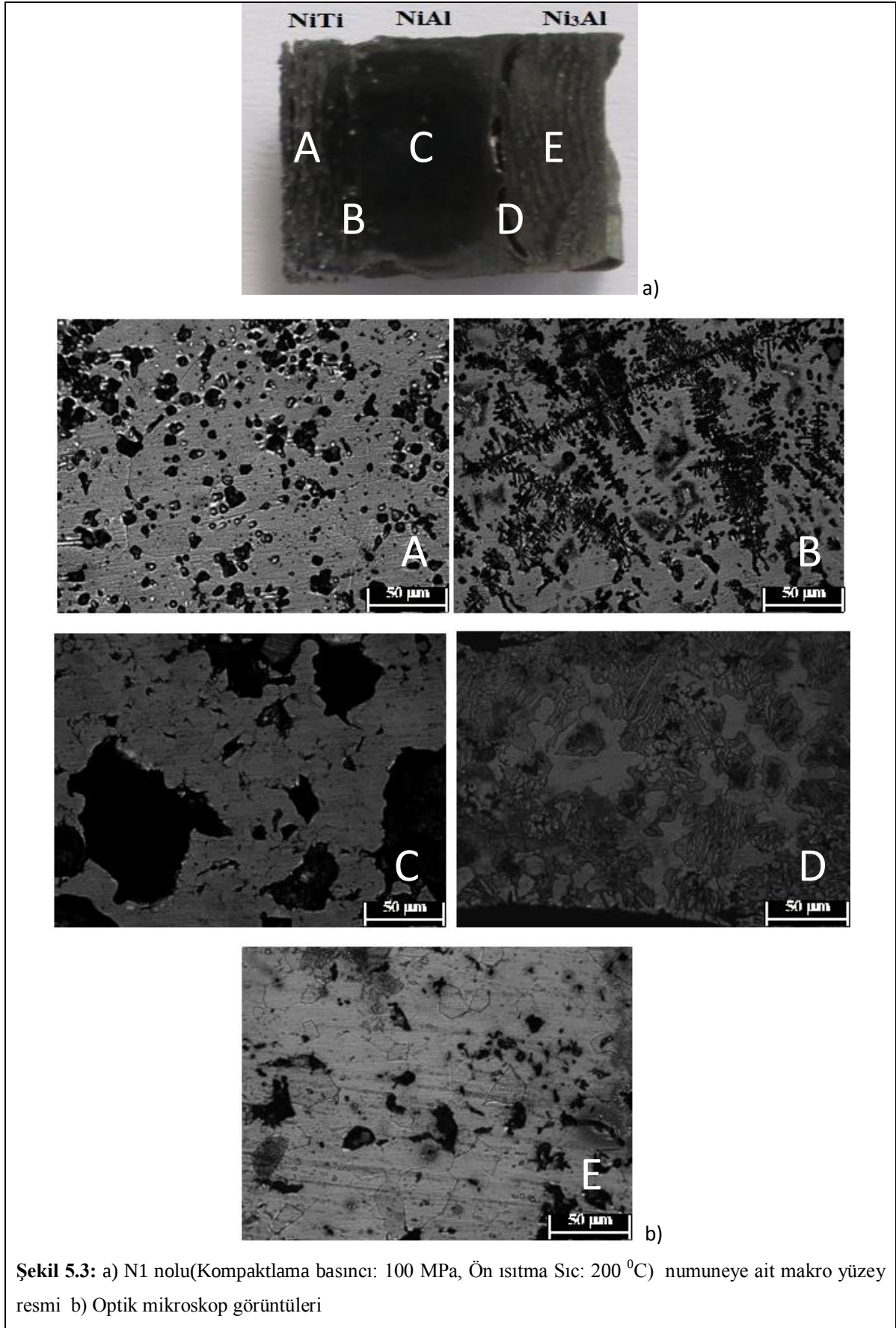
Ancak 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı ile birlikte özellikle ara kesitlerde çok geniş yanma oluklarının meydana geldiği görülmektedir. Bu durum ön ısıtma sıcaklığı ve ergimeden kaynaklanmıştır.

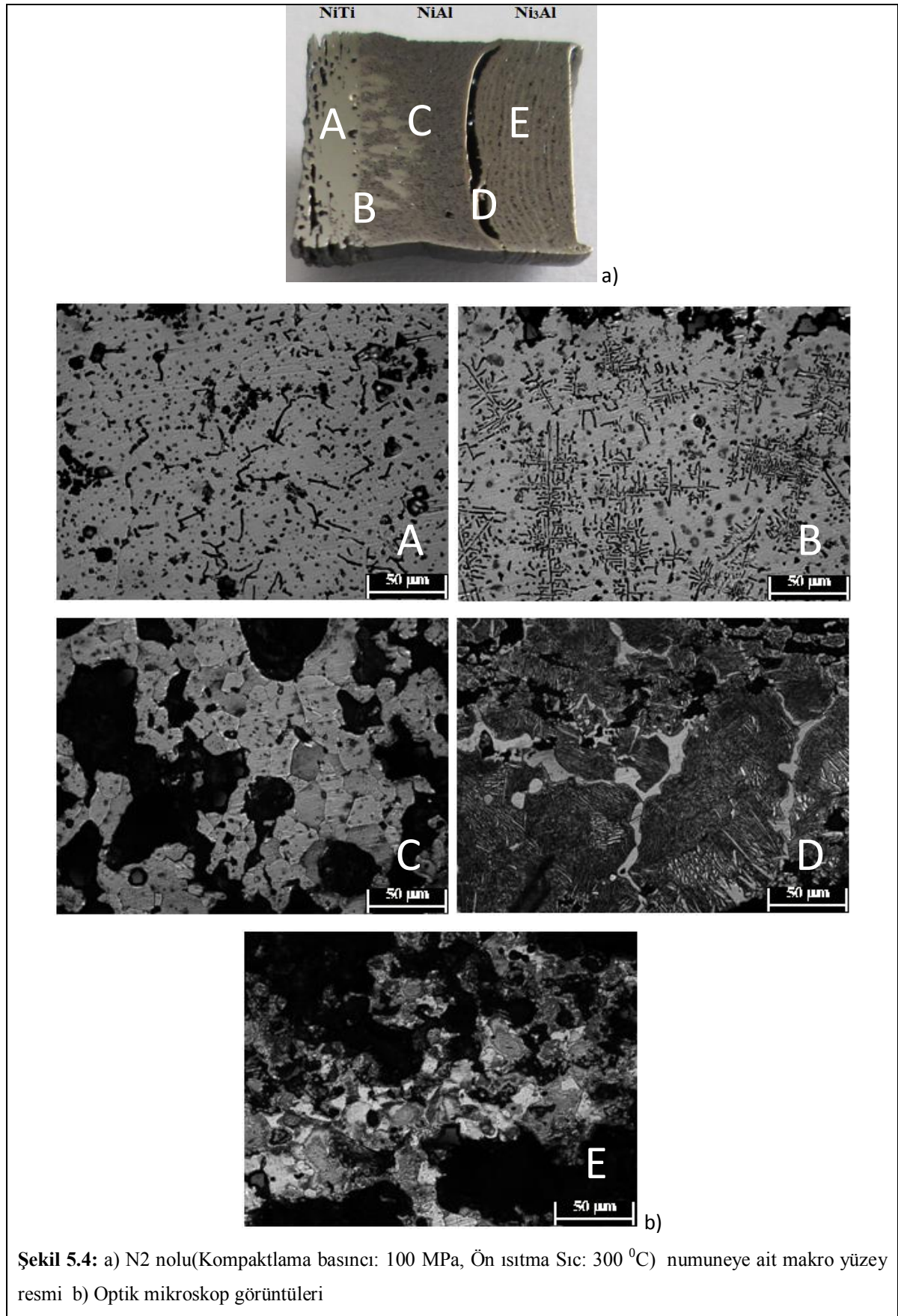
Geçişlerdeki ergime sıcaklığının farkı ve tutuşma için daha uzun süreler gerekmesi nedeniyle arakesitlerde kanallar daha geniş bir şekilde meydana gelmiştir.

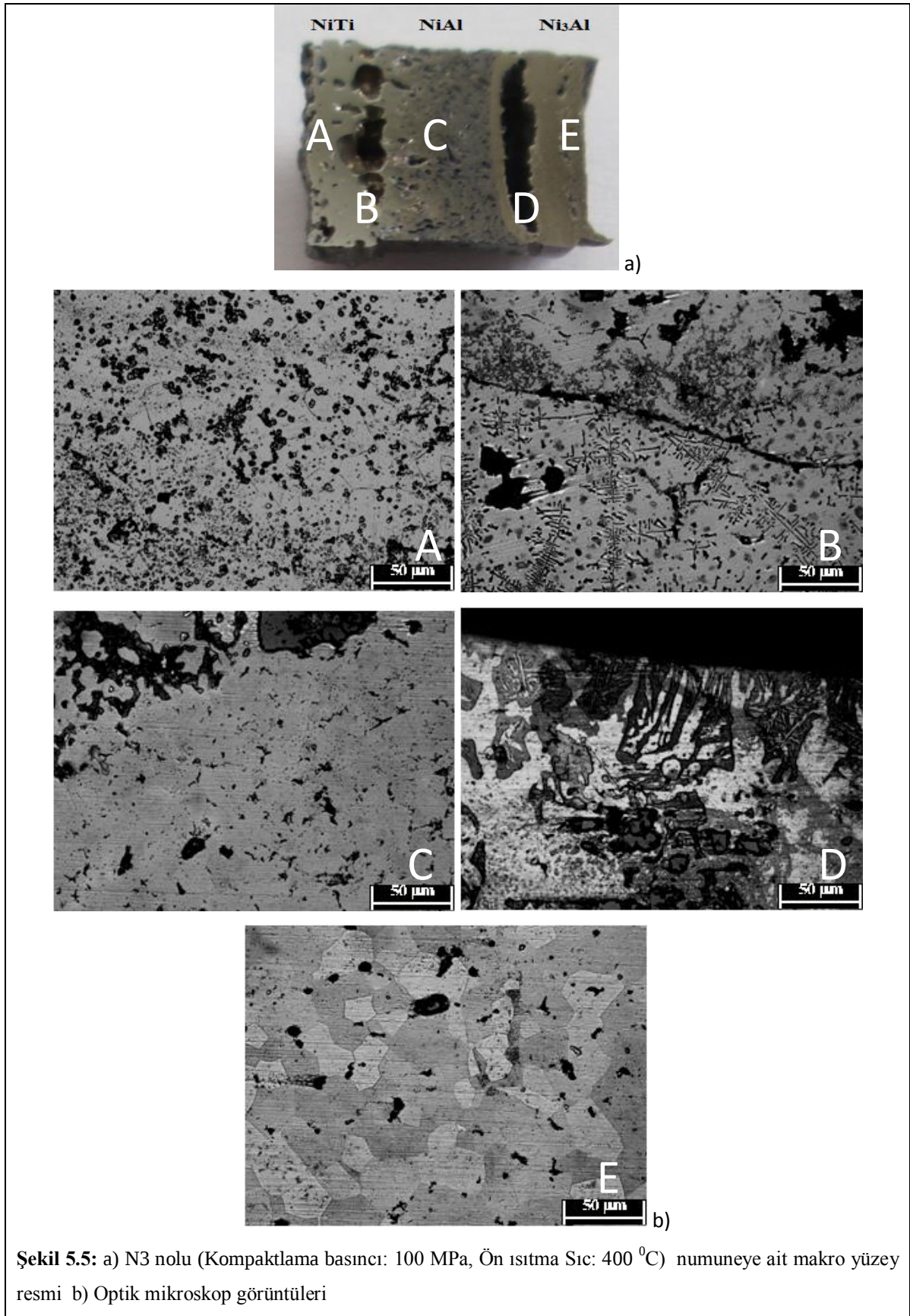
Sentezlenen numunenin ana malzemeler ve ara yüzeylerinden alınan optik mikroyapı fotoğraflarından ara kesitler dışında ideal gözenekli yapının oluştuğu ve bu durumun artan ön ısıtma sıcaklığı ile birlikte arttığı ve 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklığında azaldığı görülmüştür. Yine aynı zamanda, optik mikroyapı fotoğraflarından NiTi-NiAl ara kesitinde dentritik oluşum gözlemlenmiştir.

Ayrıca optik mikroyapı fotoğraflarından da görüldüğü gibi özellikle NiAl ve Ni₃Al bölgelerinde daha belirgin bir şekilde oluştuğu NiTi tarafında ise siyah partiküller nedeniyle bu netliğin oluşmadığı görülmektedir.

NiTi bölgesindeki optik mikroyapı fotoğraflarında görülen siyah partiküllerin eds sonuçlarından Ti₂Ni fazından oluştuğu tespit edilmiştir.



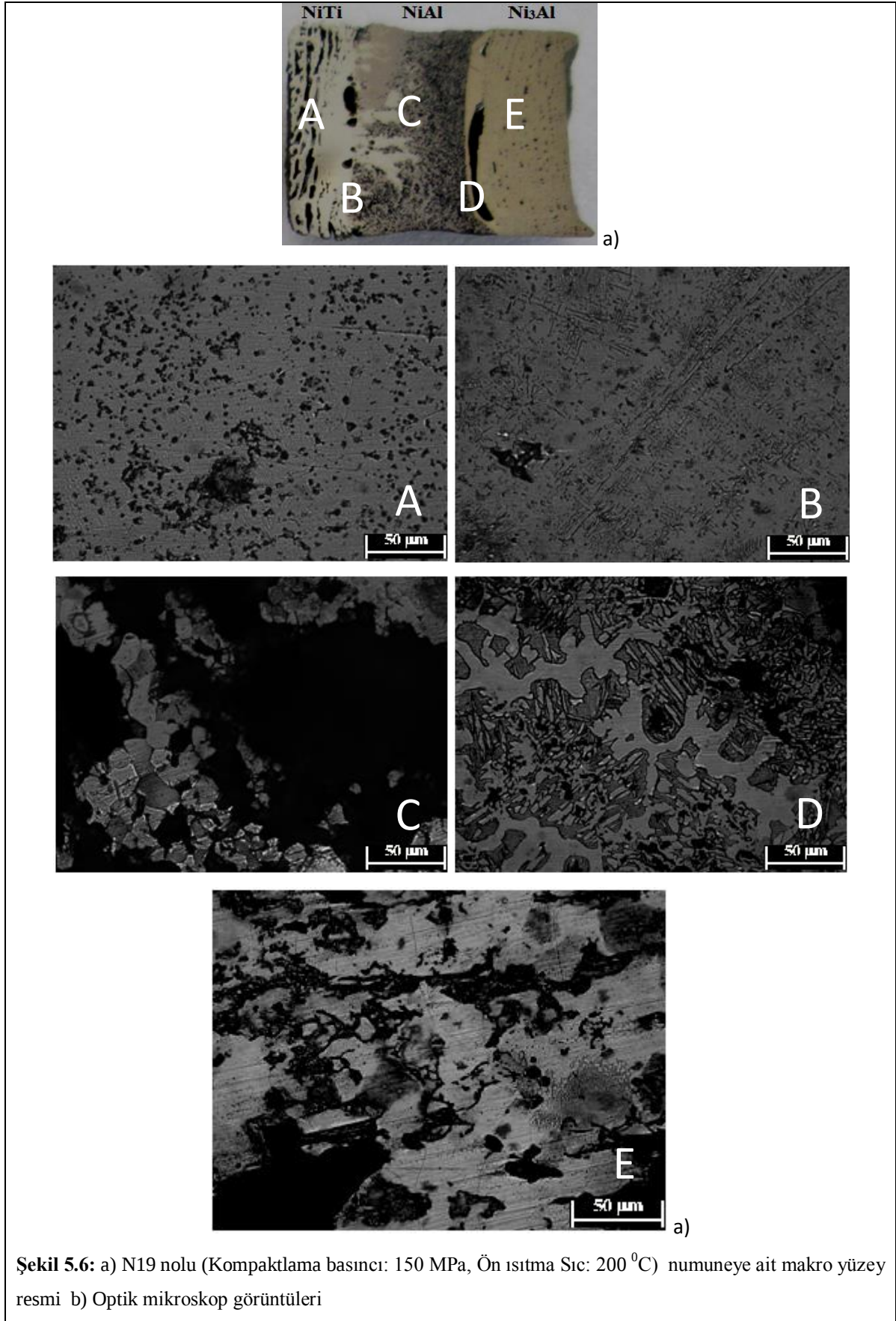


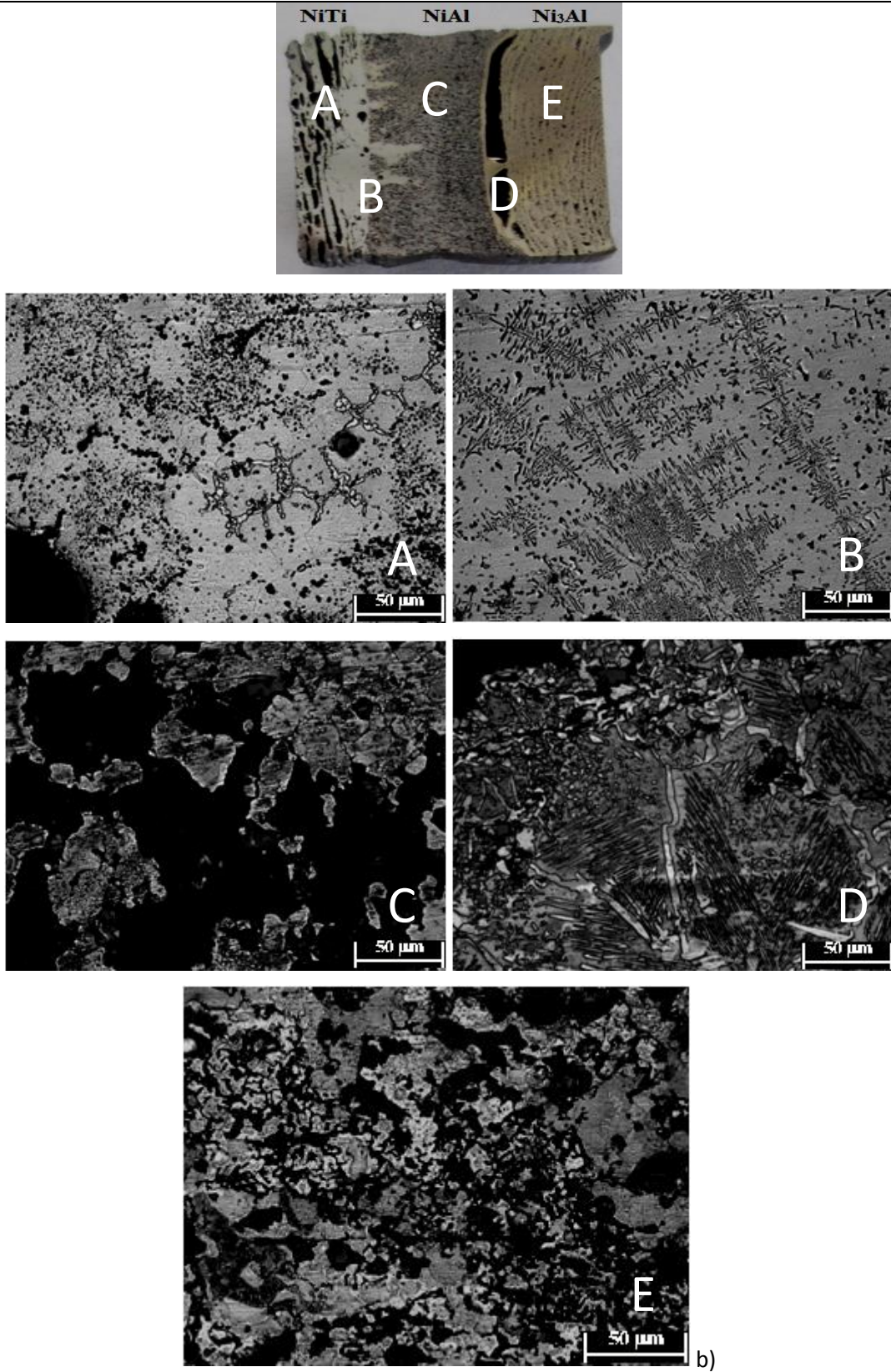


150 MPa presleme basıncı ve 200, 300 ve 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklıklarında üretilen numunelerin makro fotoğraflarından sentezleme işleminin başarıyla gerçekleştiği ve 200 ve 300 °C'lik ön ısıtma sıcaklıklarında numune bütünlüğünün korunduğu, 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklığında bu bütünlüğün bozulduğu görülmektedir (Şekil 5.6-8).

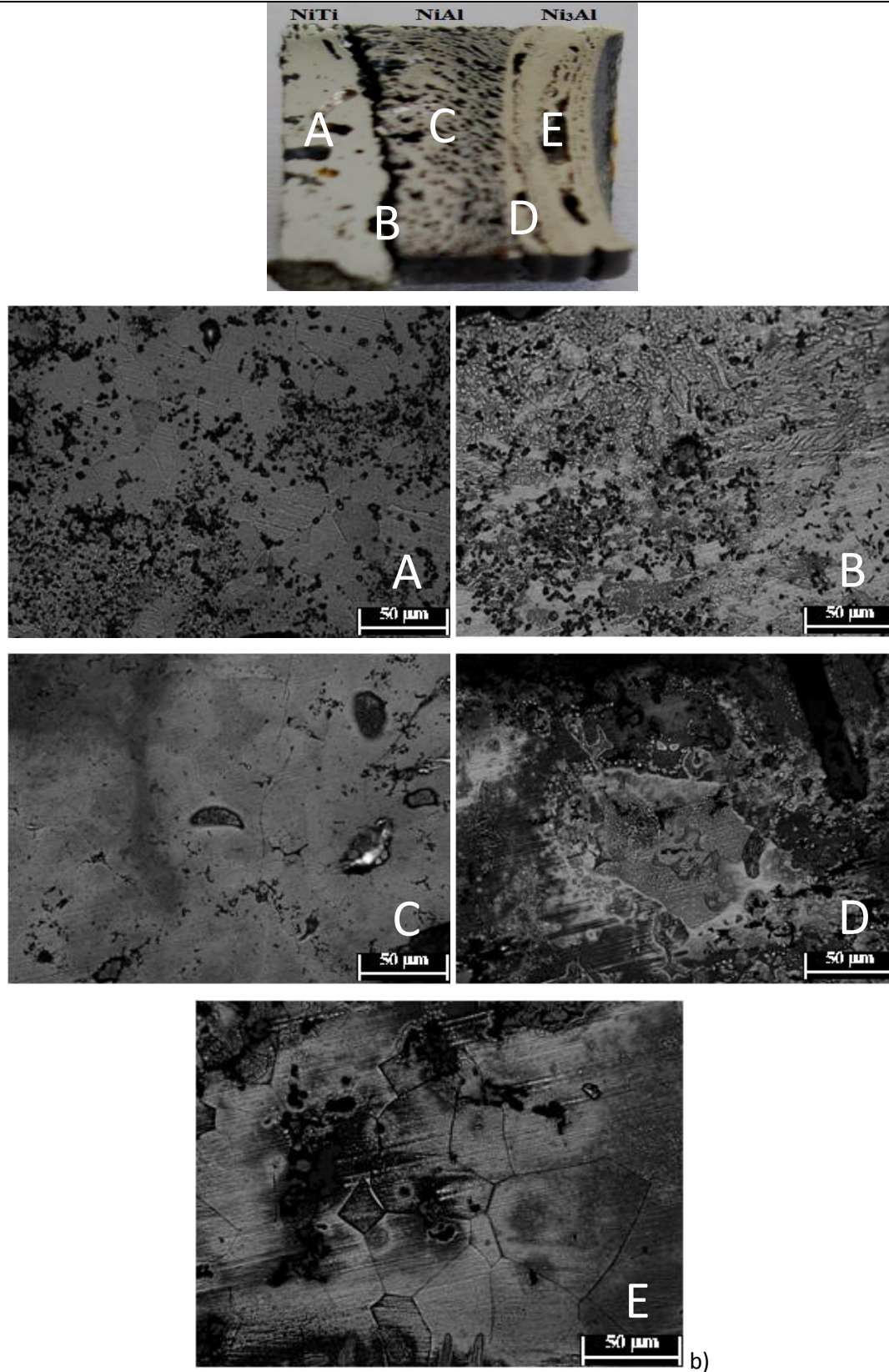
Sentezlenen numunenin ana malzemeler ve ara yüzeylerinden alınan optik mikroyapı fotoğraflarından ara kesitler dışında 200 ve 300 °C'lik ön ısıtma sıcaklıklarında ideal gözenek formunun elde edildiği fakat 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklığında bu durumun kaybolduğu görülmüştür. Yine aynı zamanda, optik mikroyapı fotoğraflarından NiTi-NiAl ara kesitinde dentritik oluşum gözlemlenmiştir. Ayrıca NiTi, NiAl ve Ni₃Al mikroyapı fotoğraflarında taneler belirgin olarak görülmektedir.

Yanma reaksiyonu sonucu harici (dış) ve dahili (iç) olmak üzere iki tip porozite oluştuğu farz edilmektedir. Dış poroziteler ön şekillendirme sırasında tozlar arasında kalan boşluklardan, reaksiyon oluşumu ile birlikte yüksek sıcaklığa ulaşıldığında empüritelerin buharlaşması veya gaz çıkışı kaynaklı olabilir. İç porozite oluşu ise reaksiyona girenler ile ürünler arasındaki hacim farkından kaynaklanabilir. Çünkü başlagıç girdilerin (reaktan) yoğunluğundan ürünlerin yoğunluğu daha yüksektir ve ürün hacmi başlangıçtan daha küçüktür (Yörük, 2010). Gözenek oluşumunda; ham gözeneklilik, ön ısıtma sıcaklığı, reaksiyon sırasında gaz oluşumu, termal göç, reaksiyona giren maddelerin hacim küçülmesi ve Ni-Ti arasındaki difüzyon farkı etkilidir. 1173 K sıcaklıktaki Ni atomlarının Ti atomları içerisindeki difüzyon hızı, Ti atomlarının Ni atomları içerisindeki difüzyon hızına göre 4000 kat fazladır. Gazın bir kısmı çıkarken, dış basınç arttığından dolayı bir kısmı da içeride hapsedilir. Ayrıca alaşım oluşurken büzölmeler de olur. Büzölmeler esnasında da içeri gaz sızıp hapsolabilir. Böylece kapalı gözenekler, küçük odacıklar oluşur. Büzölmeler tam olarak kapanmadığı zaman odacıklar dar geçitlerle birbirlerine veya kanallara açılır. Böylece küçük açık gözenekler oluşur. Gözeneklerin şekilleri değişik biçimlerde oluşabilmektedir (Kaya, 2008).





Şekil 5.7: a) N20 nolu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 300 °C) numuneye ait makro yüzey resmi b) optik mikroskop görüntüleri



Şekil 5.8: a) N21 nolu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 400 °C) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri

200 MPa presleme basıncı ve 200, 300 ve 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklıklarında üretilen numunelerin makro fotoğraflarından sentezleme işleminin başarıyla gerçekleştiği ve sadece 200 °C'lik ön ısıtma sıcaklığında numune bütünlüğünün korunduğu ve ideal bir oluşumun gerçekleştiği görülmüştür.

Artan ön ısıtma sıcaklığı ile birlikte 300 ve 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklıklarındaki numunelerin özellikle NiTi ve NiTi-Ni₃Al bölgelerinde şekil bütünlüğünün kaybolduğu özellikle 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklıklarında bunun arttığı görülmektedir.

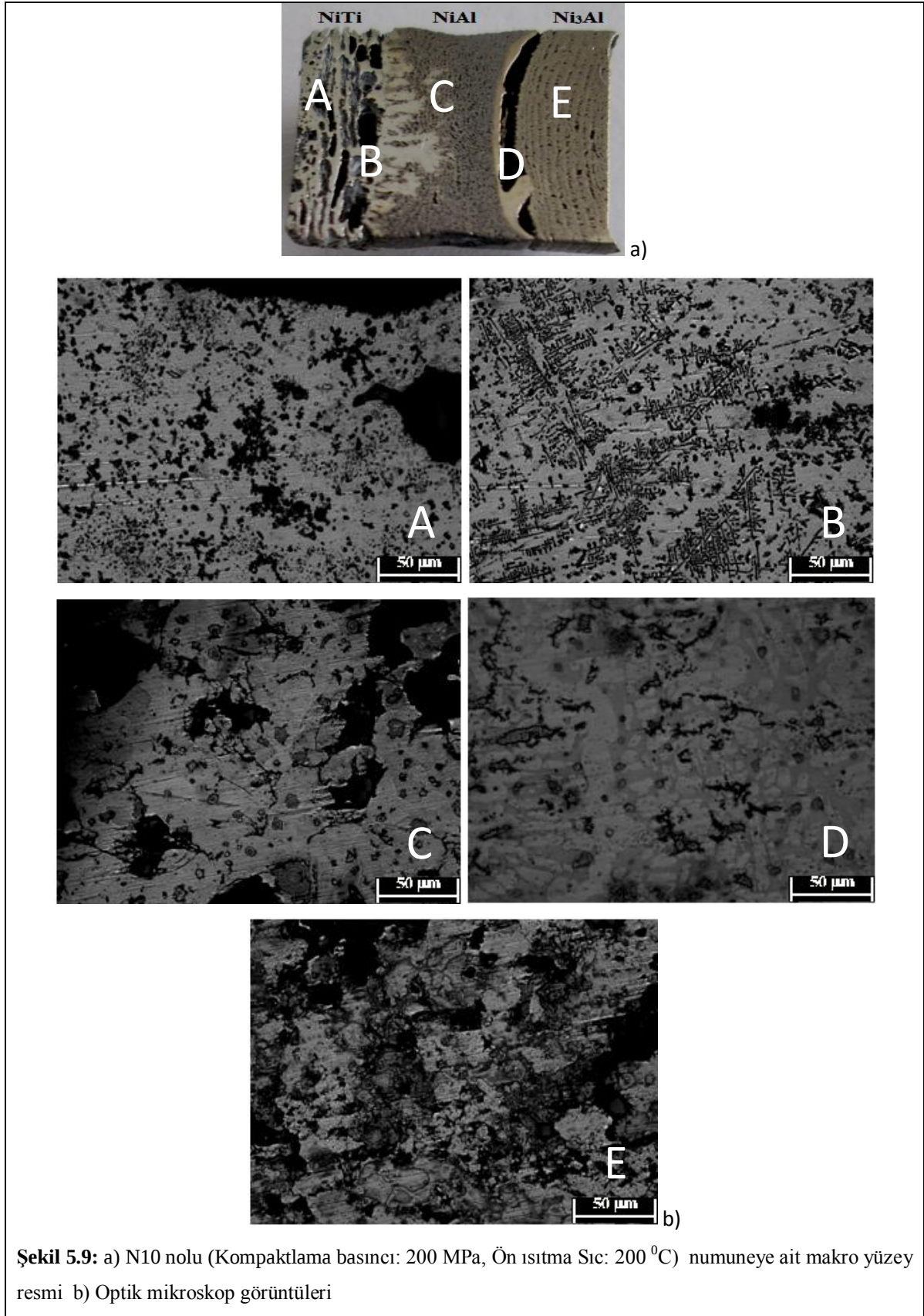
400 °C'lik ön ısıtma sıcaklığındaki bu şekil bozukluğunun artan ön ısıtmayla artmış olduğu şekilde de görülmektedir (Şekil 5.9-11). Ancak yine de, 200 °C'lik ön ısıtma sıcaklığında ara bölgelerde geniş yanma olukları gözlemlenmiştir.

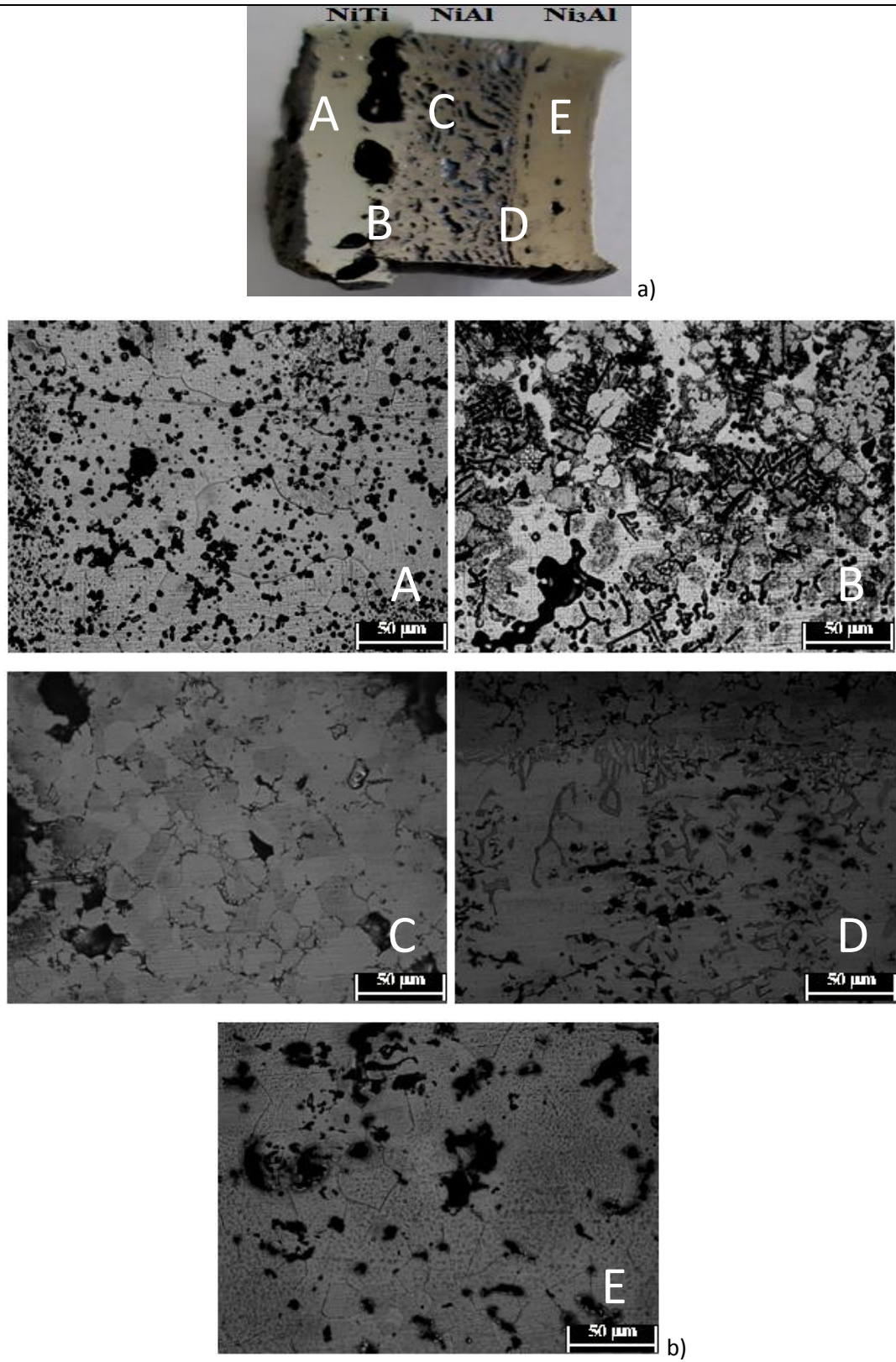
Sentezlenen numunenin ana malzemeler ve ara yüzeylerinden alınan optik mikroyapı fotoğraflarından ara kesitler dışında sadece 200 °C'lik ön ısıtma sıcaklığında ideal gözenek oluşumu elde edilmiştir.

Yine diğer numunelerde de olduğu gibi NiTi-NiAl ara kesitinde dentritik oluşum gözlemlenmiştir.

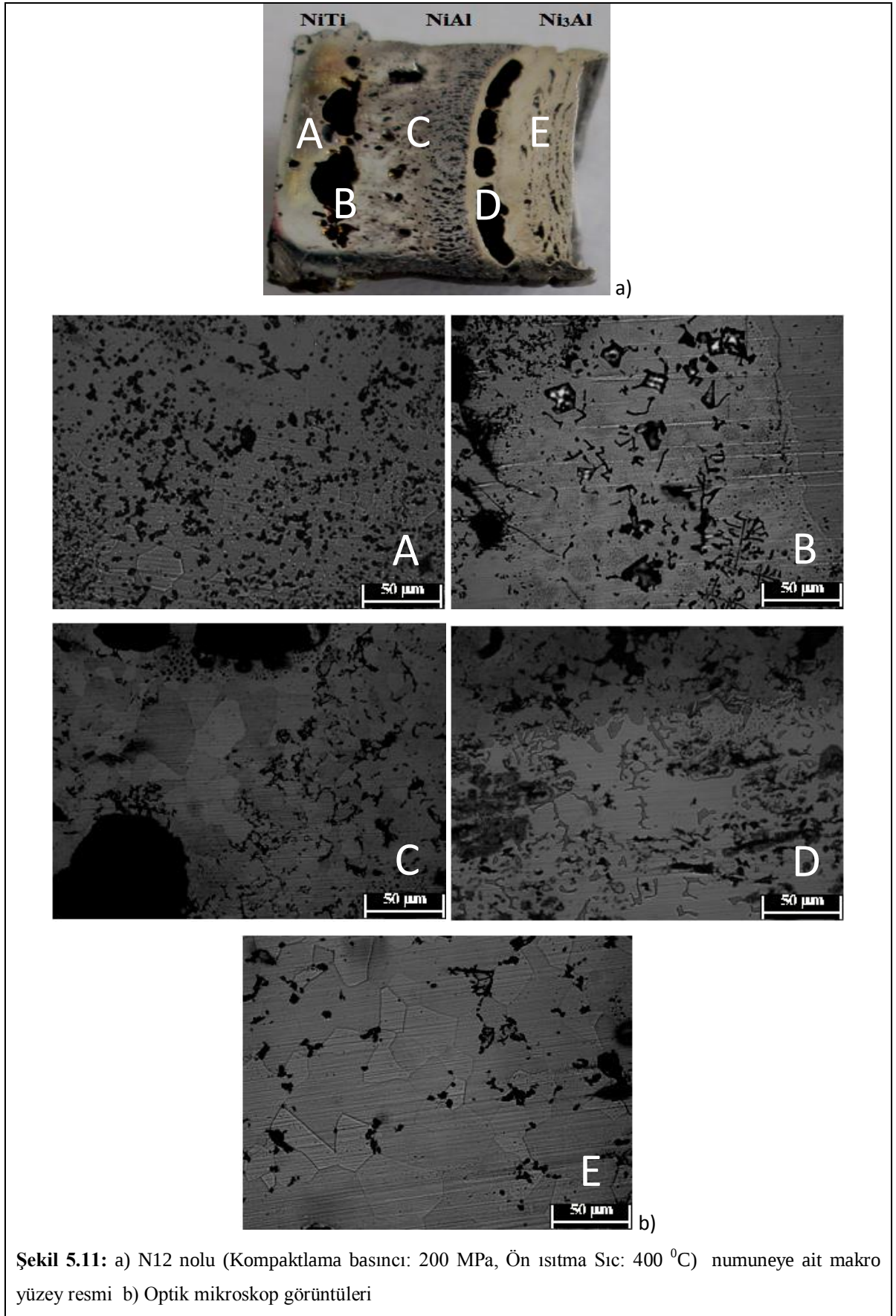
Ham kompaktlardaki orjinal gözenekler dolayısıyla niai ürünlerde elde edilen gözeneklerin ana kökenidir (Wisutmethangoon vd., 2012).

Michalski ve diğ., kendi kendine yayılan yüksek sıcaklık sentezi ile üretilen malzemelerin önemli bir dezavantajının, yüksek gözeneklilik olduğunu ifade etmiştir (Özdemir vd., 2010).





Şekil 5.10: a) N11 nolu (Kompaktlama basıncı: 200 MPa, Ön ısıtma Sıc: 300 °C) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri



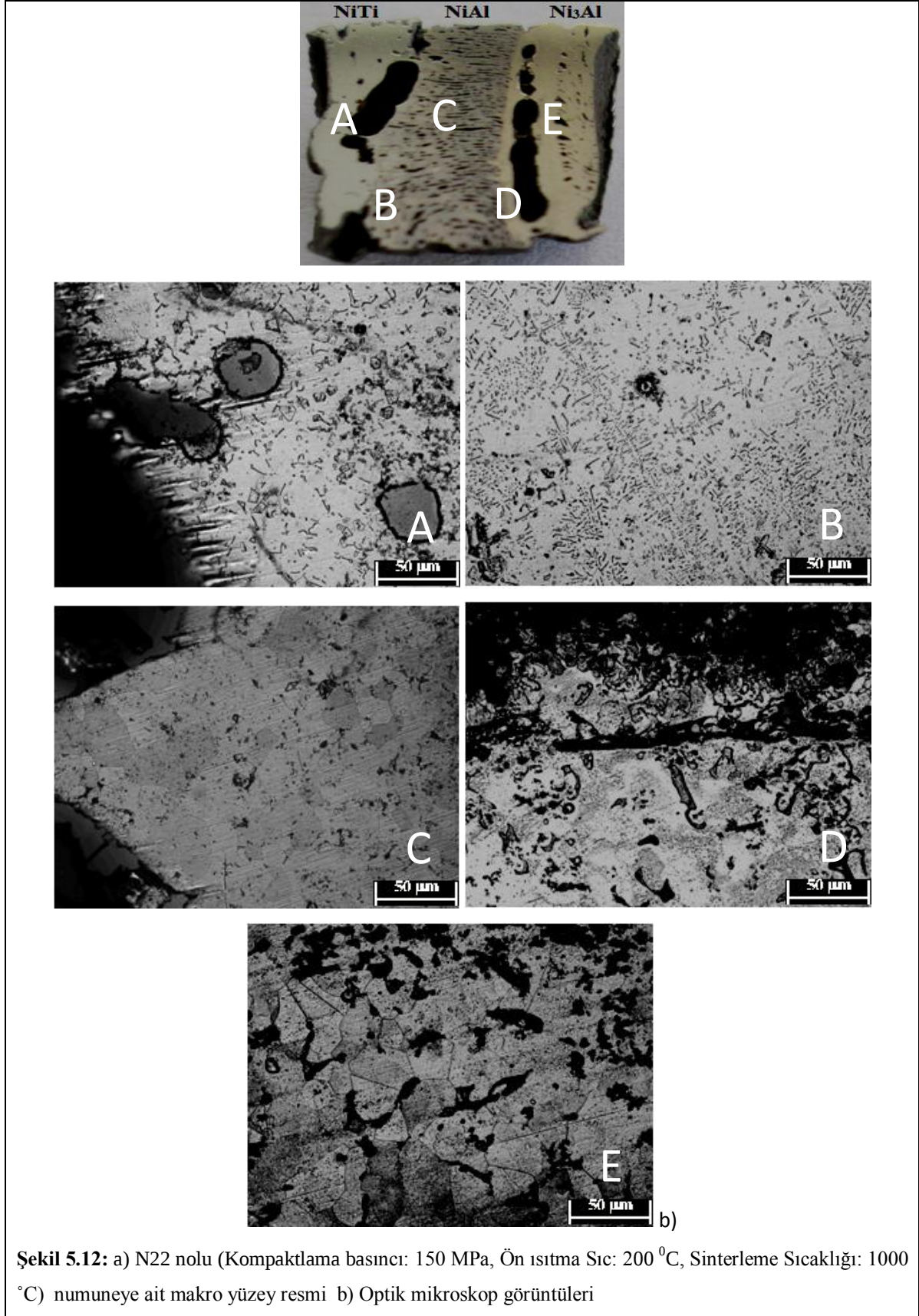
Sentezlenen numunelerin makro fotoğraflarından her üç presleme basıncında da sentezleme işleminin başarı ile gerçekleştiği ve 100 ve 150 MPa presleme basınçlarında NiTi ve Ni₃Al kısımlarında NiAl kısmına nazaran daha fazla gözenekliliğin meydana geldiği, ancak 200 MPa presleme basıncında NiAl kısmında gözenek oluşumunun arttığı görülmektedir.

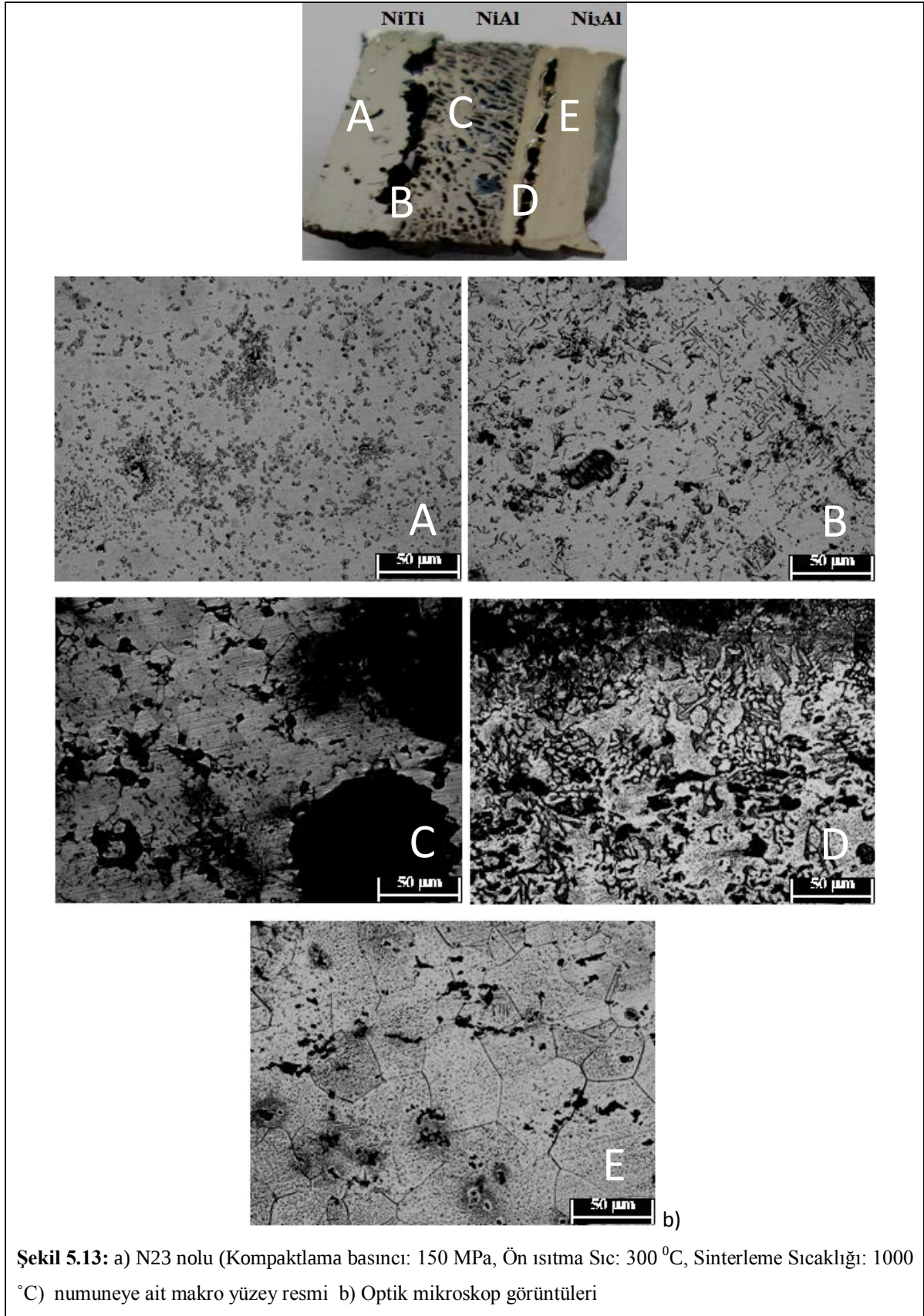
Ayrıca, 100 ve 150 MPa presleme basınçlarında NiAl-Ni₃Al ara kesitinde presleme yönüne dik konumda geniş bir yanma holünün meydana geldiği, bu durumun 200 MPa basınçla üretilen numunede oluşmadığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda 200 MPa presleme basıncı kullanılarak üretilen numunenin özellikle NiTi kısmında numune bütünlüğünün bozulduğu da gözlemlenmiştir.

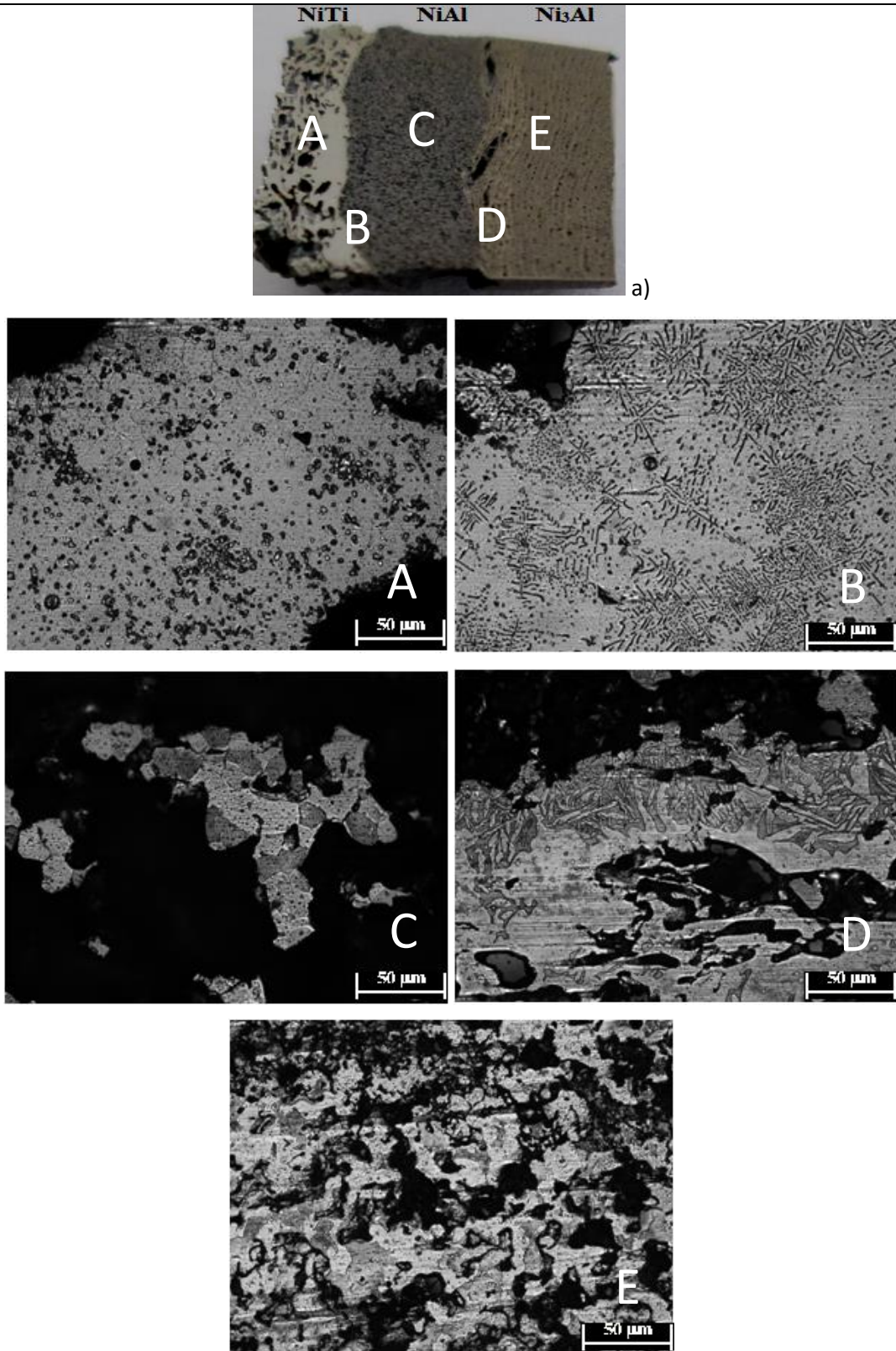
5.1.2. Sinterleme Sıcaklığının Etkisi:

150 MPa presleme basıncı kullanılarak tek kalıpta tabakalar halinde preslenen NiTi, NiAl ve Ni₃Al tozlarının 200, 300 ve 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenmesi ve sonrasında 1000 °C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunelerin makro ve optik mikroyapı fotoğrafları Şekil 5.12- 5.14'de görülmektedir.

Sonuçlardan 200 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı kullanılarak sentezlenen numunede ara kesitlerde yanma oluklarının sinterlemeyle birlikte daha fazla genişlediği NiTi ve Ni₃Al kısımlarında gözeneklik oranının azaldığı ve buna karşın NiAl kısmında arttığı görülmektedir. 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı kullanılarak üretilen numunede gözeneklerin daha homojen bir dağılım sergilediği gözlemlenmiştir. Kaya, 2008'de yapmış olduğu bir çalışmada SHS yöntemi ile numune üretilirken reaksiyon esnasında oluşan sıvı miktarı ön ısıtma sıcaklığına göre değiştiğini ve ön ısıtma sıcaklığı düşük seçildiği zaman ya sıvı oluşumu gerçekleşmeyeceğini ya da oluşan sıvının miktarının çok düşük olacağını ifade etmiştir. Aynı zamanda düşük ön ısıtma sıcaklığında (200 °C) ergime gerçekleşmediğinden yoğunluğu daha düşük ve daha fazla gözeneğe sahip malzemelerin elde edilebileceğini, ön ısıtma sıcaklığının belli bir değerde (300 °C gibi) olduğu zaman reaksiyon sırasında oluşan sıvı miktarının ve ergimenin artacağını belirtmiştir.







Şekil 5.14: a) N24 nolu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 400 °C, Sinterleme Sıcaklığı: 1000 °C) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri

5.1.3. Sinterleme Basıncının Etkisi:

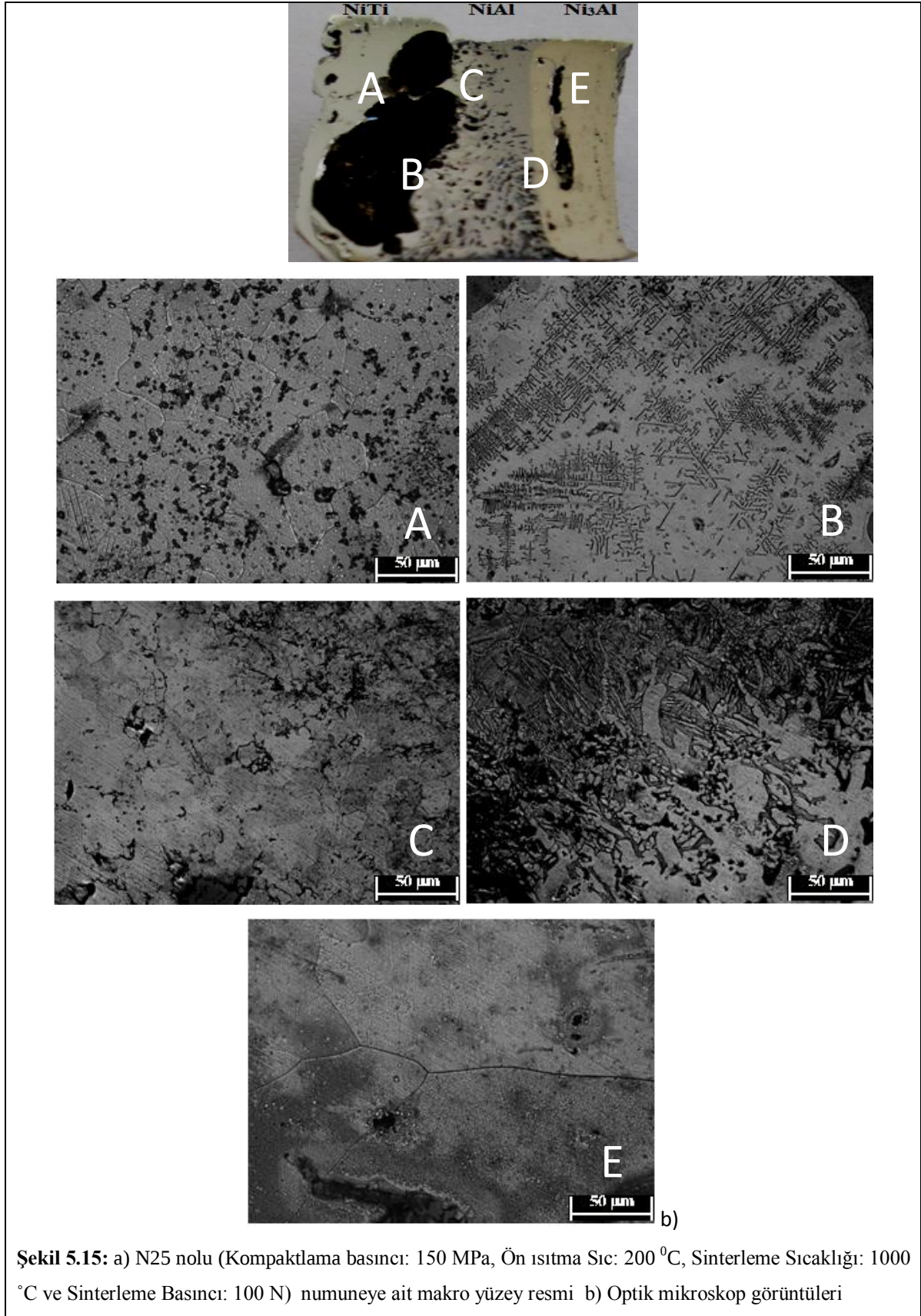
150 MPa presleme basıncı kullanılarak preslenen NiTi, NiAl ve Ni₃Al tozlarının 200, 300 ve 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenmesi ve sonrasında 100 N'luk basınç altında ve 1000 °C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunelerin makro ve optik mikroyapı fotoğrafları Şekil 5.15- 5.17'de görülmektedir.

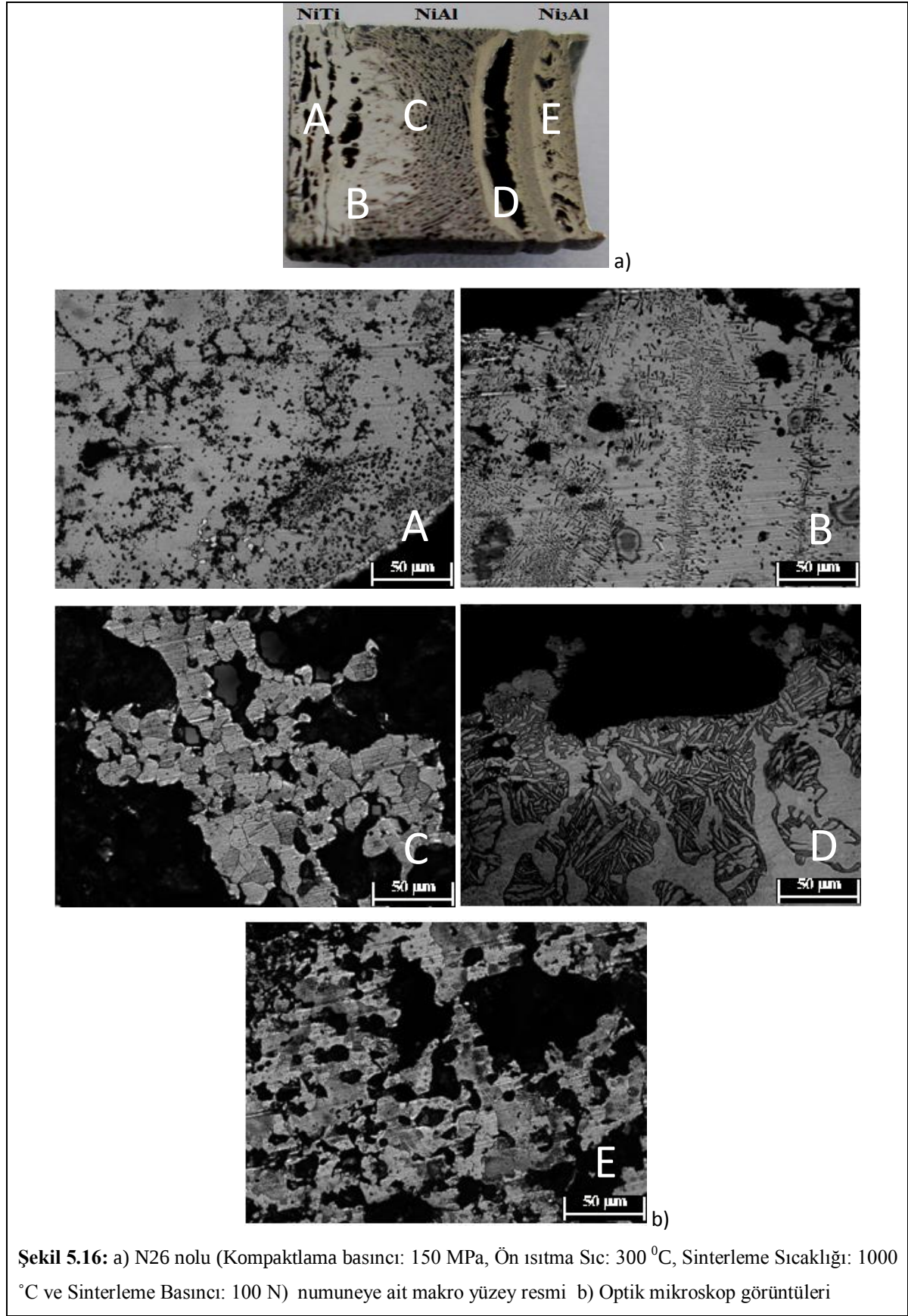
Sonuçlardan, 200 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı kullanılarak sentezlenen numunenin NiTi kısmı şekil bütünlüğünü kaybetmiştir.

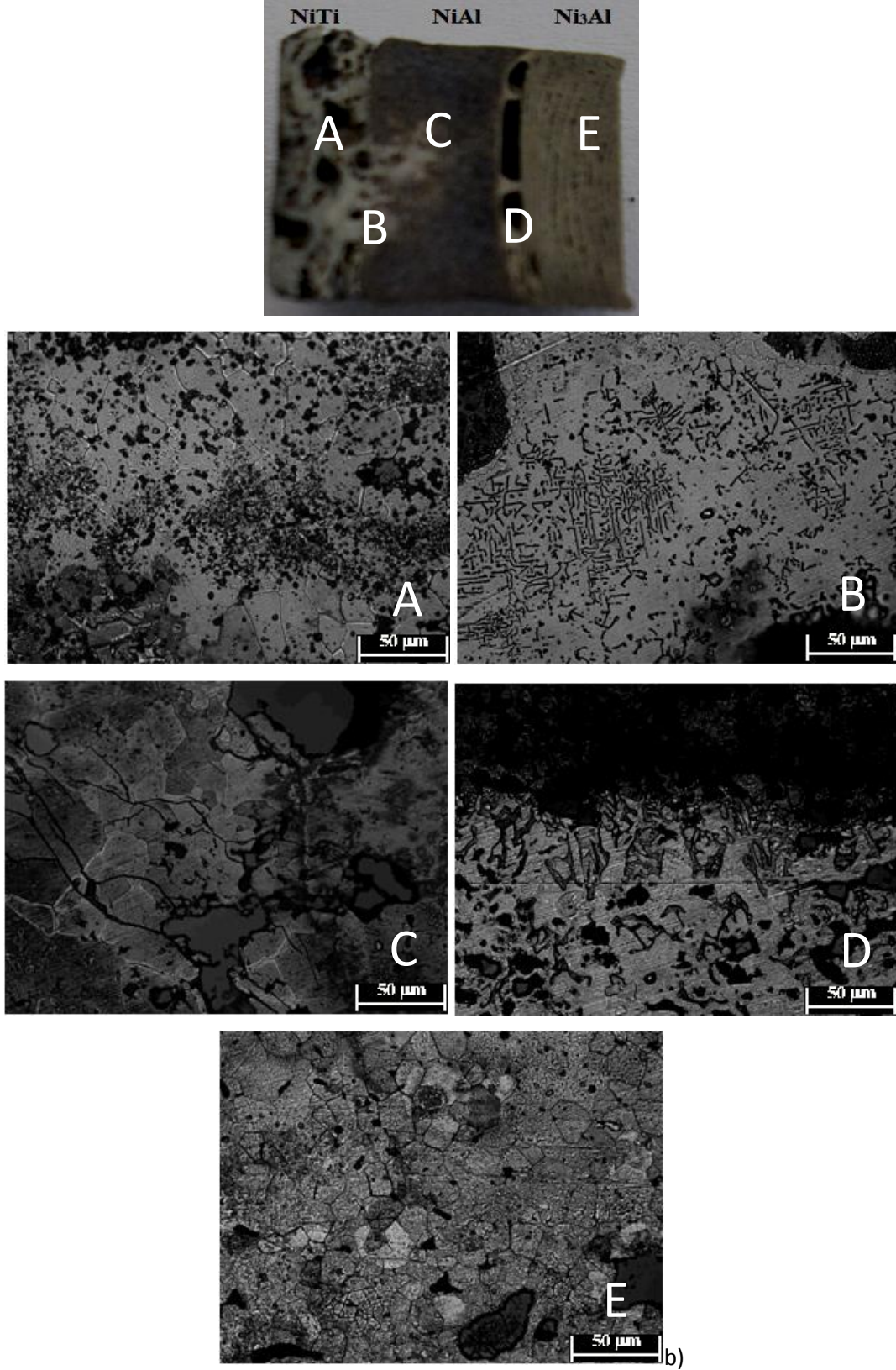
300 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı kullanılarak sentezlenen numunede özellikle NiAl kısmında gözenek oluşumunun uygulanan basınçla birlikte yönlendiği gözlemlenmiştir (Şekil 5.16). Sinterleme esnasında uygulanan presleme basıncıyla birlikte Ni₃Al kısmında gözenekliliğin azaldığı özellikle Şekil 5.15'deki optik mikroyapı fotoğrafında görülmektedir.

Düşük ısıtma hızı durumunda, titanyum ile nikel'in reaksiyonu büyük olasılıkla difüzyonla kontrol edilir. Daha fazla difüzyon karşısında bir engel olarak intermetaliklerin hareketi ara tabakalar oluşturur. Reaksiyonları engelleyen, reaksiyona girmemiş başlangıç metallerin varlığı ve kötü tozların ara bağlantısı nedeniyle gözenekliliğin artmasına neden olur (Novák vd., 2013).

Čapek vd., 2013'te yapmış oldukları çalışmada numunelerin tümünde sinterleme süresinden bağımsız bir şekilde nikel'in azaldığını, B2 NiTi matrisi ve Ti₂Ni parçacıklarından oluştuğunu tespit ettiklerini ifade ederek. Sinterlemenin süresinin; mikroyapı, sertlik ve dönüşüm davranışlarını etkilediğini, sinterleme süresi ve basınç davranışları arasında bir ilişkinin bulunmadığını ifade etmişlerdir.







Şekil 5.17: a) N27 nolu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 400 °C, Sinterleme Sıcaklığı: 1000 °C ve Sinterleme Basıncı: 100 N) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri

5.2. Numunelerin SEM ve EDX Analiz Sonuçları

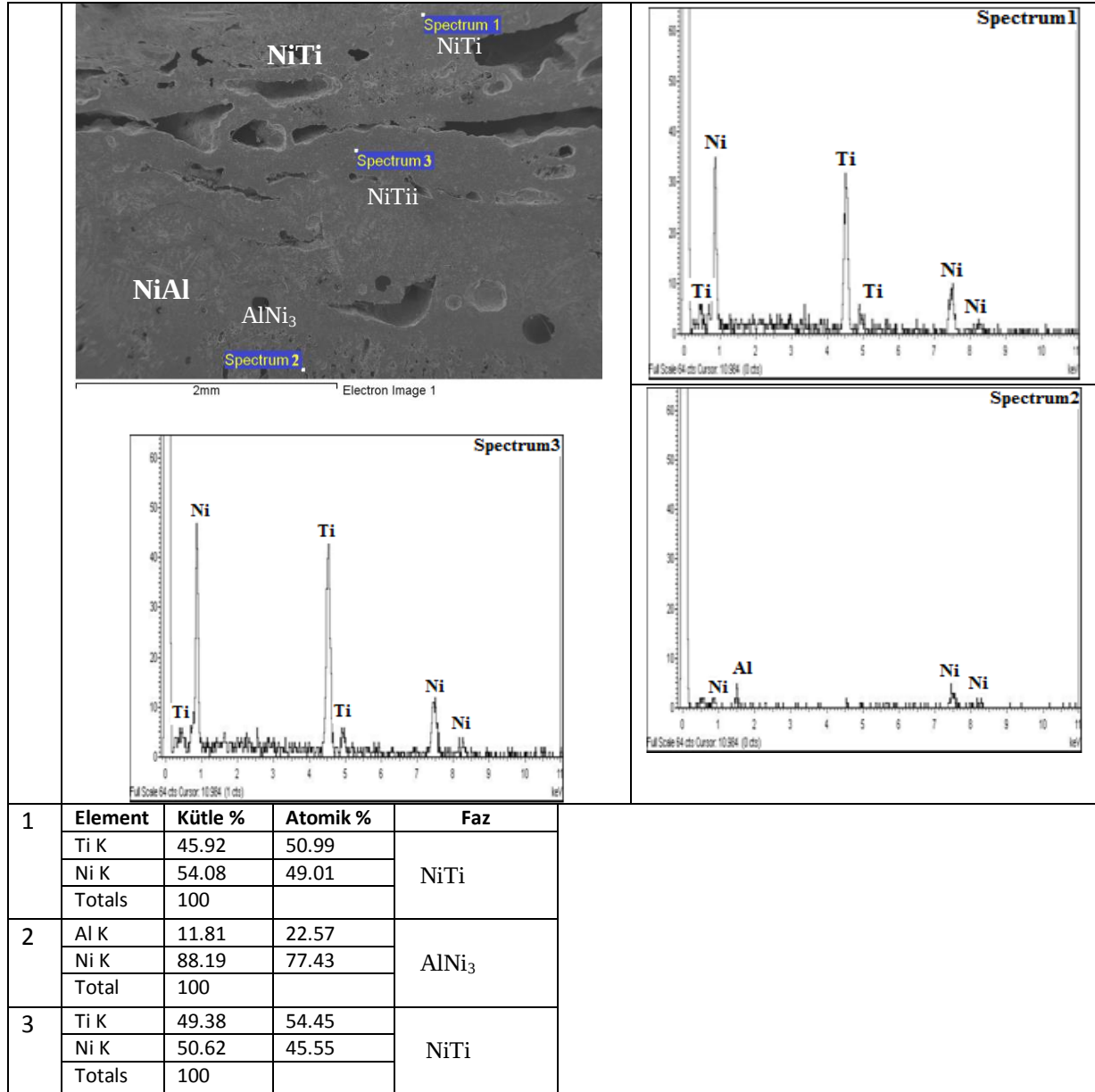
Üretilen numunelerin SEM ve EDX analiz sonuçları uygulanan üç farklı (100, 150 ve 200 Mpa) presleme basıncı baz alınarak değerlendirilecektir.

5.2.1. 100 MPa Presleme Basıncı Kullanılarak Üretilen Numunelerin SEM ve EDX Analiz Sonuçları

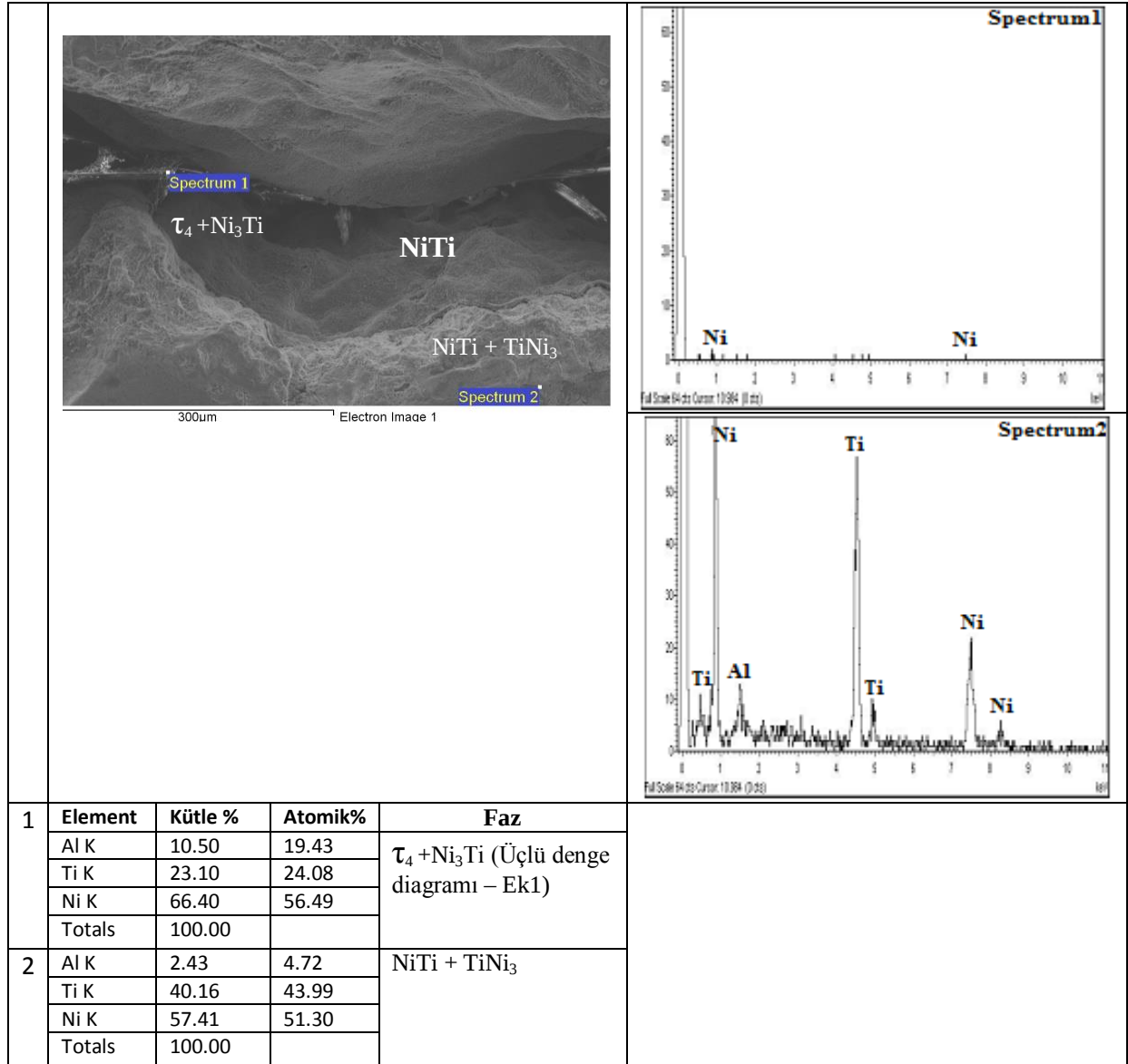
Üç farklı toz karışımının tabakalar halinde 100 MPa basınç altında preslenmesi, sentezlenmesi ve sinterlenmesi neticesinde elde edilen numunler, NiTi tarafı, NiTi-NiAl ara bölgesi, NiAl kısmı, NiAl-Ni₃Al ara bölgesi ve Ni₃Al kısmı olmak üzere beş bölgede incelenmiştir.

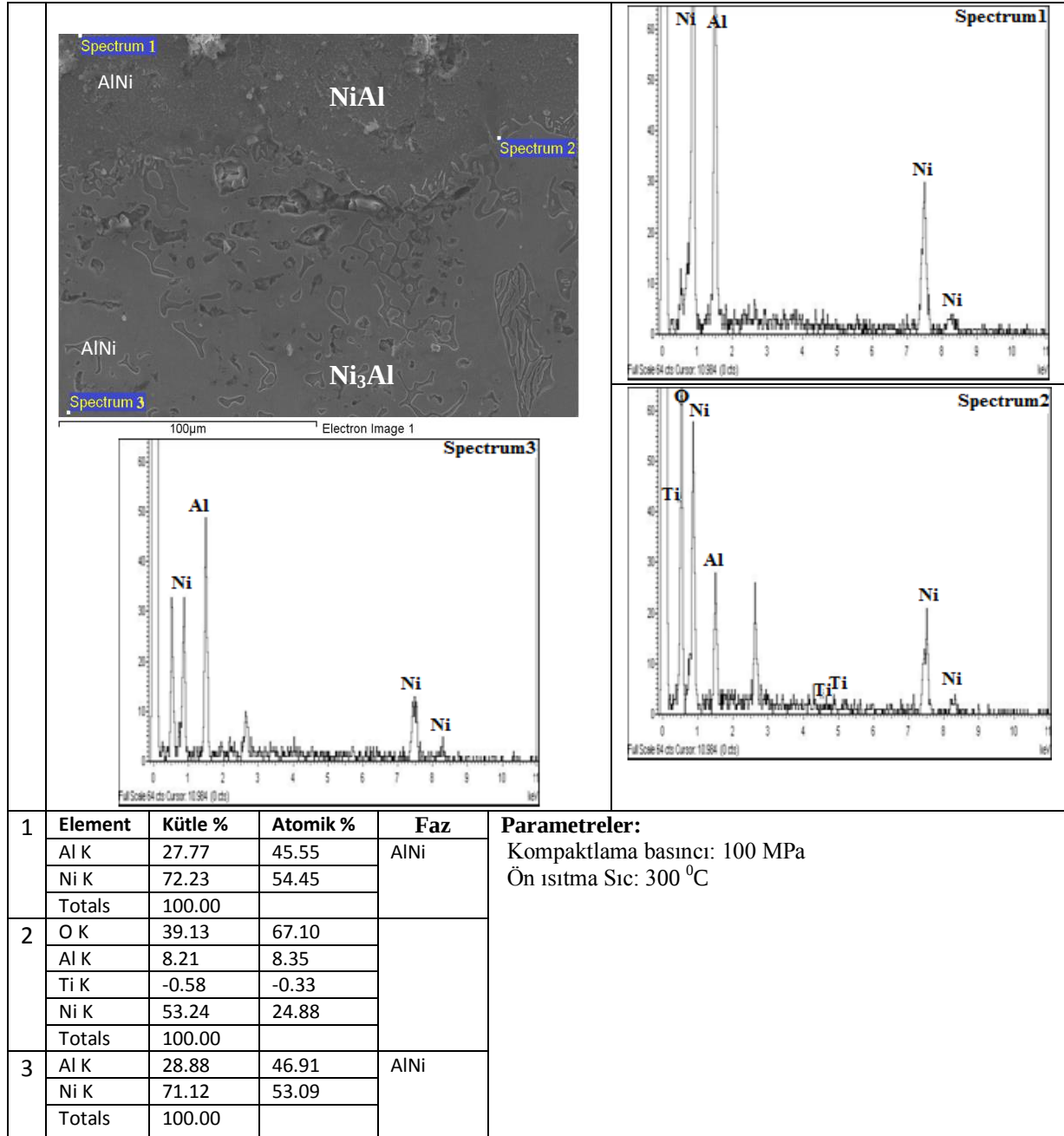
Bu amaçla, 100 MPa presleme basıncı ve üç farklı ön ısıtma sıcaklığı (200, 300 ve 400 °C) kullanılarak sentezlenen numunelerin SEM ve EDX analiz sonuçları Şekil 5.18-20'de görülmektedir. Yeh vd., 2004, SHS ile NiTi intermetaliklerin oluşumu ile ilişkili yanma özellikleri ilk numune yoğunluğuna ve ön ısıtma sıcaklığı (Tp) olarak herikisine bağlı olduğunu göstermektedir. Dong vd., 2009'da yapmış oldukları bir çalışmada 1000 °C'de sinterlenmiş olan ağırlığının % 30'u ve 14'ü Al içeriği sahip gözenekli Ni-Al'un SEM görüntülerinde genel olarak NiAl alaşımların gözenek boyutu Ni₃Al'a göre daha büyük olduğunu, aluminit intermetaliklerin gözenek yapısı üzerinde Al içeriğinin büyük bir etkisi olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca, yapmış oldukları su içinde arşiment metoduyla yapılan ölçümde ise NiAl'un toplam gözeneginin (~50%) Ni₃Al'a (~30%) göre daha yüksek olduğunu ifade etmişlerdir. Morsi, 2001 Ni-Al faz diyagramı 5 tane metallerarası faz içerdiğini (Al₃Ni, Al₃Ni₂, Al₃Ni₅, NiAl ve Ni₃Al) ifade etmiştir. Belirtilen bu fazların elde etmiş olduğumuz SEM ve EDS sonuçlarıyla benzer olduğu görülmüştür.

Reaksiyon esnasında katı hal difüzyonunun bir sonucu olarak, birinci ekzoterm oluşmadan önce Ti(Ni) ve Ni(Ti) katı çözeltisi içerisinde Ti₂Ni görülür. Bununla beraber sıcaklık arttıkça ön ateşleme katı hal difüzyonunun hızı önem kazanır ve bu durum Ti₂Ni, Ni₃Ti ve NiTi intermetaliklerin oluşumu ile sonuçlanır. Katı hal difüzyonunu hem ham madde yoğunluğu hem de ısıtma hızı ile etkiler. Sıcaklık 942 °C'ye ulaştığı zaman Ti₂Ni-βTi(Ni) ötekliği eriyerek ana ateşleme başlar. Bu durumda Ti açısından zengin sıvı, katı rekatantları ıslatır. Bu sıvı ileride NiTi oluşumuna sebep olur (Tosun, 2007).



100 MPa basınç altında preslenerek 200 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı kullanılarak sentezlenen N1 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.18'de görülmektedir. NiTi ve NiTi-NiAl ara bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 49 Ni, % 51 Ti değerleri elde edilirken ara bölgede % 46 Ni, % 54 Ti değerleri elde edilmiştir. Elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde NiTi tarafında NiTi, ara bölgede ise NiTi intermetalik fazının meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni Al tarafından alınan EDS sonucunda % 40 Al, % 60 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın AlNi fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Yine Ni₃Al'a yakın ara bölge kısmından alınan EDS sonuçlarından % 27 Al ve % 73 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla AlNi₃ intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda, Ni₃Al kısmından alınan EDS sonuçlarından yoğun oksijen içerikleri elde edilmiş olup bu durum numunede oksitlenmelerin olduğuna işaret etmektedir. Yörük, 2010 Sentez sırasında oksitlenme olduğu ve uygulanan akım şiddeti veya tutma süresinin yeterli gelmemesinden dolayı tek fazlı yapının elde edilemediği düşünülmektedir.

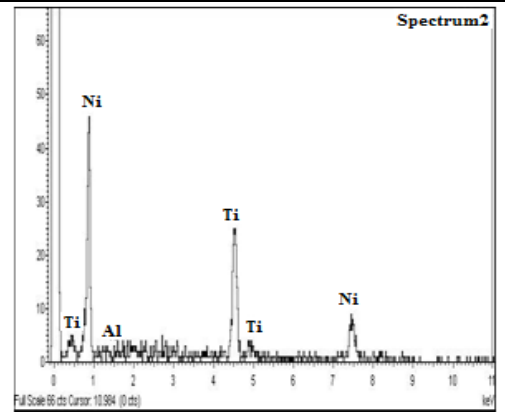
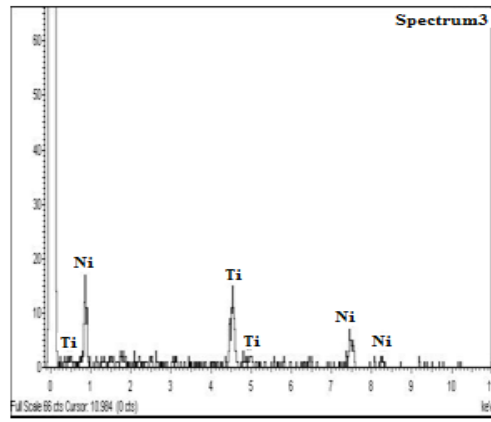
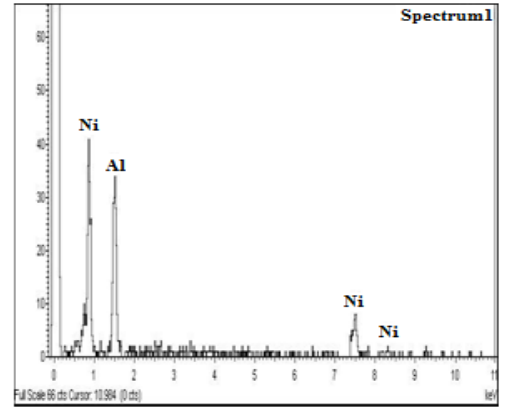
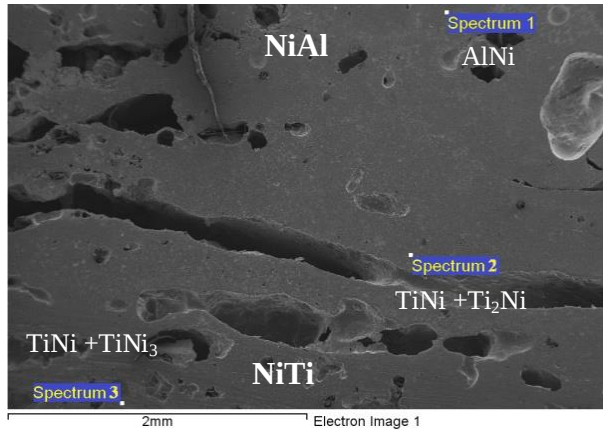




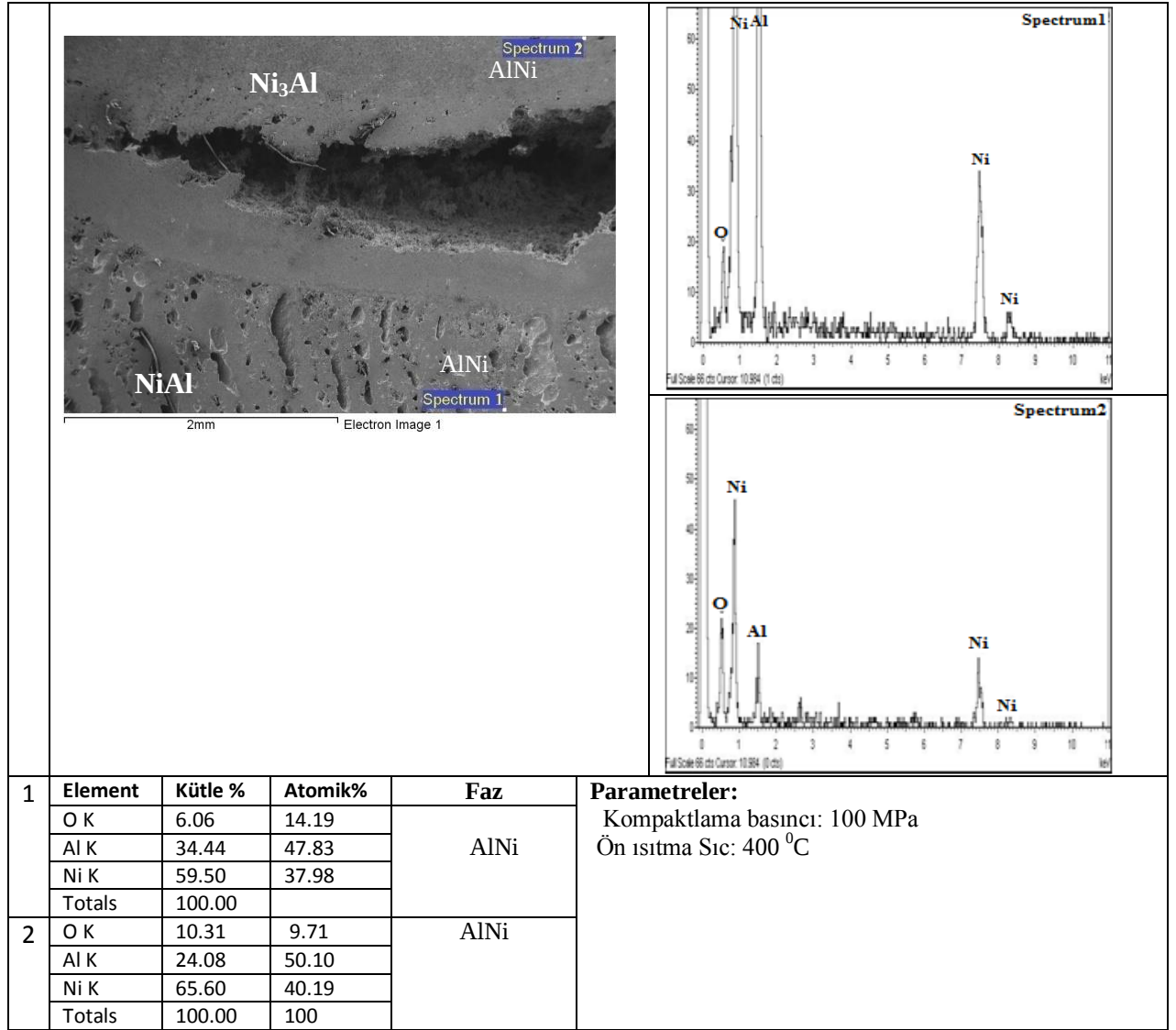
Şekil 5.19: N2 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları

100 MPa basınç altında preslenerek 300 °C'lık ön ısıtma sıcaklığı kullanılarak sentezlenen N2 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.19'da görülmektedir. NiTi ve NiTi-NiAl ara bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 51 Ni, % 44 Ti değerleri ile birlikte az miktarda Al elde edilirken ara bölgede % 66 Ni, % 23 Ti ve % 11 Al değerleri elde edilmiştir. Elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde NiTi tarafında NiTi + TiNi₃, ara bölgede ise τ_4 + Ni₃Ti (Üçlü denge diagramı) intermetalik fazının meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni Al tarafından alınan EDS sonucunda % 46 Al, % 54 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın AlNi fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. NiAl-Ni₃Al ara bölgesi kısmında gözenekler içerisinde alınan EDS sonuçlarında yoğun miktarda oksijene rastlanmıştır.

Bu durum gözenek içlerinde bir miktar oksitlenmenin meydana geldiğini göstermektedir. Yine Ni₃Al kısmından alınan EDS sonuçlarından % 47 Al ve % 53 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla NiAl intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır.



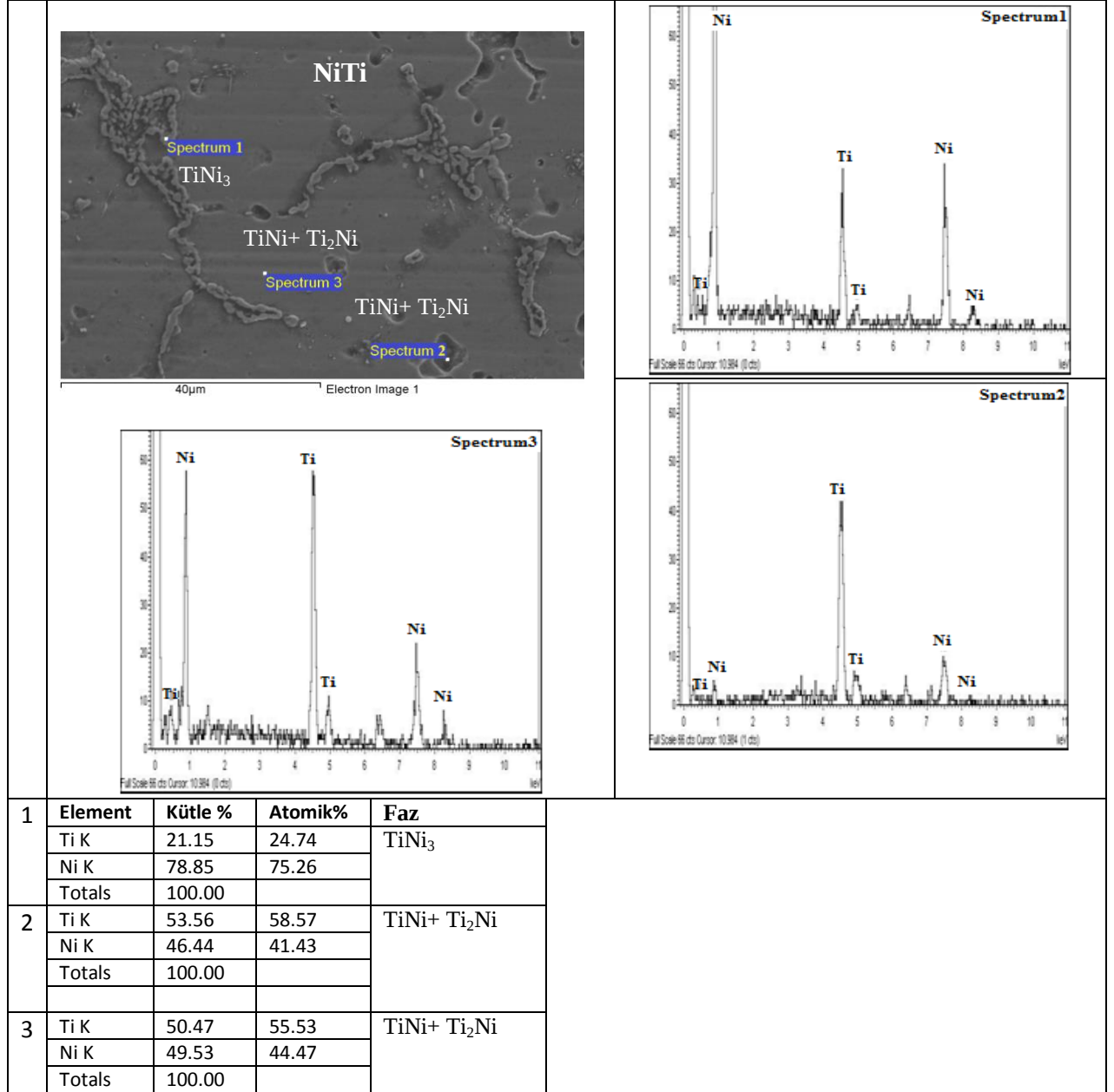
	Element	Kütle %	Atomik%	Faz
1	Al K	33.61	52.41	AlNi
	Ni K	66.39	47.59	
	Totals	100.00		
2	Al K	0.91	1.75	TiNi + Ti ₂ Ni
	Ti K	50.24	54.79	
	Ni K	48.85	43.46	
	Totals	100.00		
3	Ti K	41.22	46.22	TiNi + TiNi ₃
	Ni K	58.78	53.78	
	Totals	100.00	100	

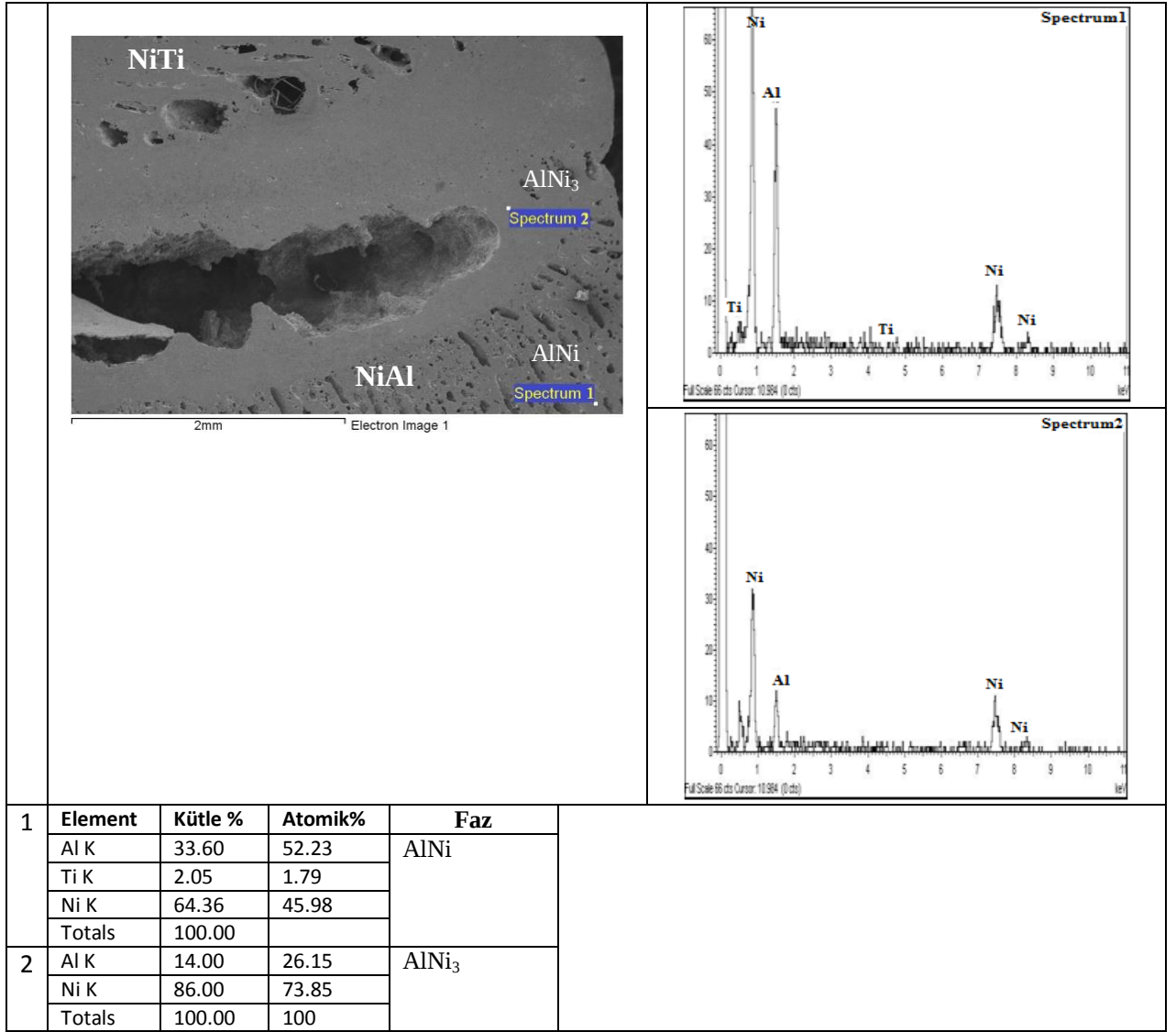


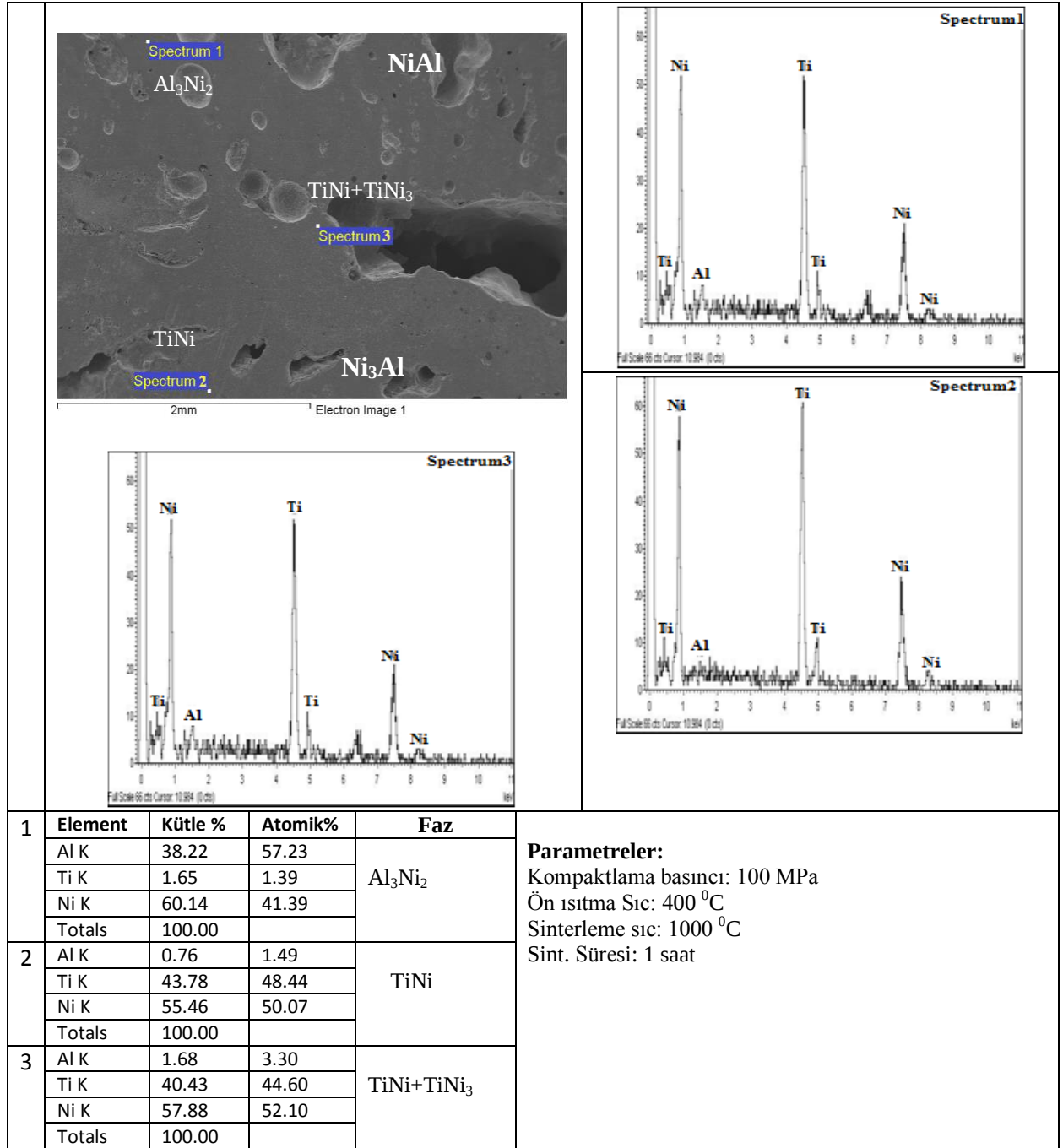
Şekil 5.20: N3 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları

100 MPa basınç altında preslenerek 400 °C'lık ön ısıtma sıcaklığı kullanılarak sentezlenen N3 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.20'de görülmektedir. NiTi ve NiTi-NiAl ara bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 54 Ni, % 46 Ti değerleri elde edilirken ara bölgede % 44 Ni, % 55 Ti ve az miktarda Al değerleri elde edilmiştir. Elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde NiTi tarafında $TiNi_3+NiTi$, ara bölgede ise Ti_2Ni intermetalik fazının meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni-Al tarafından alınan EDS sonucunda % 48 Al, % 38 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın AlNi fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. NiAl-Ni₃Al ara bölgesi ve Ni₃Al kısmında gözenekler içerisinde alınan EDS sonuçlarında yoğun miktarda oksijene rastlanmıştır. Bu durum gözenek içlerinde bir miktar oksitlenmenin

meydana geldiğini göstermektedir. Yine Ni_3Al kısmından alınan EDS sonuçlarından % 50 Al ve % 40 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla AlNi intermetalik fazına yakın bir değere işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır.



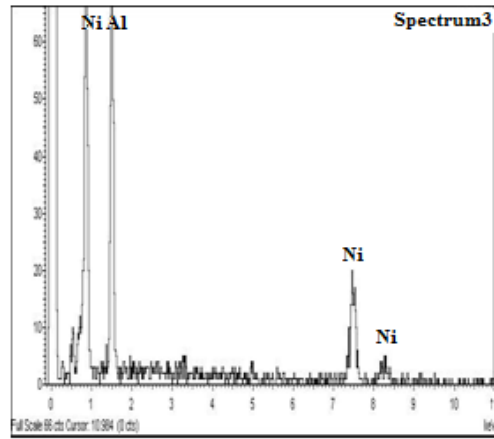
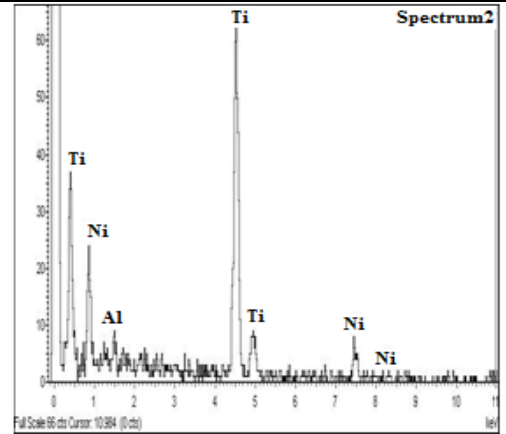
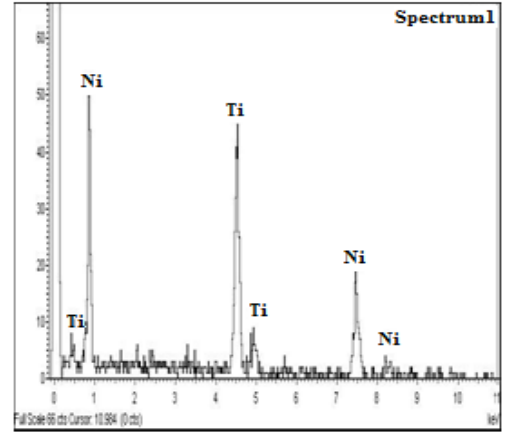
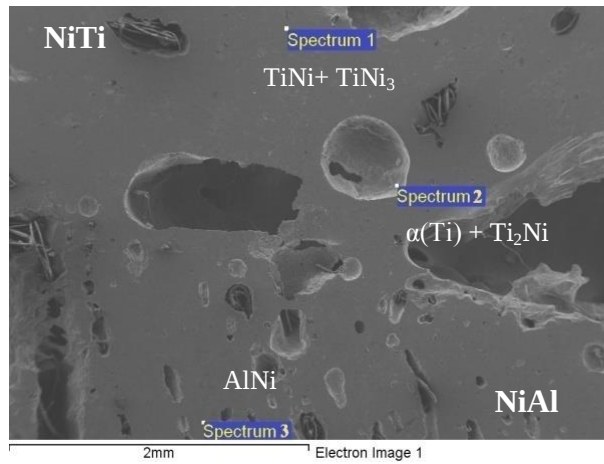




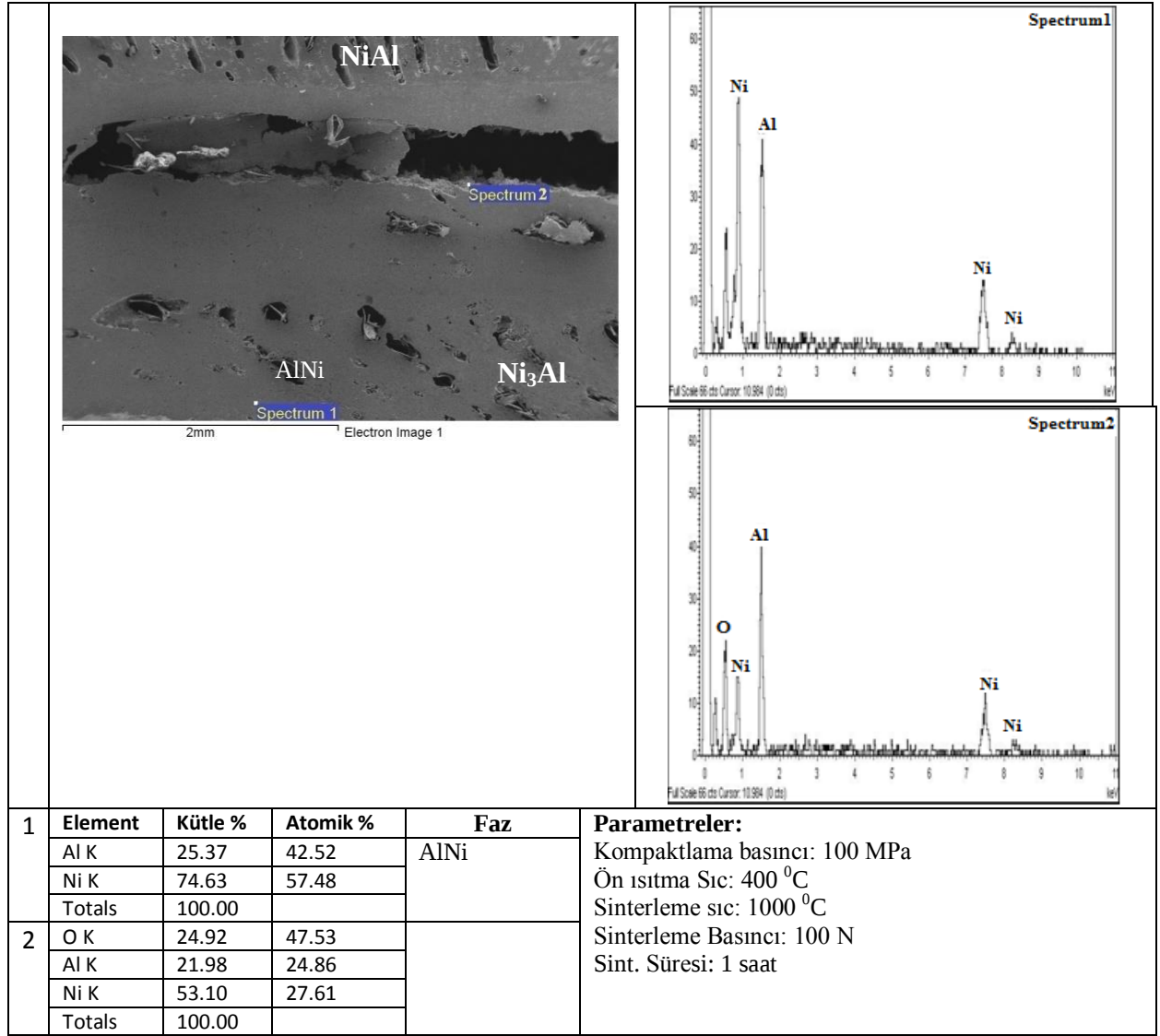
Şekil 5.21: N6 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları

100 MPa basınç altında preslenerek 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı, 1 saat süreyle 1000 °C 'de sinterlemeye tabi tutularak sentezlenmiş olan N6 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.21'de görülmektedir. NiTi bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 50 Ni, % 49 Ti ve az miktarda Al değerleri elde edilmiştir. Elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde NiTi tarafında NiTi intermetalik fazının meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ayrıca NiTi içinde bulunan farklı yapılardan alınmış olan EDS sonuçlarında ise 1. Nokta $TiNi_3$ fazı bulunurken yapı içerisinde bulunan partiküllerden alınmış olan 2. Nokta'da ise $TiNi+Ti_2Ni$ fazı elde edilmiştir. NiAl-NiTi ara bölge tarafından alınan EDS sonucunda % 46 Al, % 52 Ni ve az miktarda Ti değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın AlNi fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni-Al bölgesinden alınan EDS sonucunda % 26 Al, % 74 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın $AlNi_3$ fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır.

B2 (NiTi) ve B19 '(NiTi) gibi bu tür gözenekli NiTi SMA'nın en baskın fazlarıdır. Buna ek olarak, SHS işlemi diğer $NiTi_2$ ve Ni_4Ti_3 gibi ikincil fazların oluşumu ile sonuçlanır. NiTi matris tane sınırları yakınında veya üzerlerinde $NiTi_2$ faz görünimleri sık sık oluşur (Wisutmethangoon, 2012).



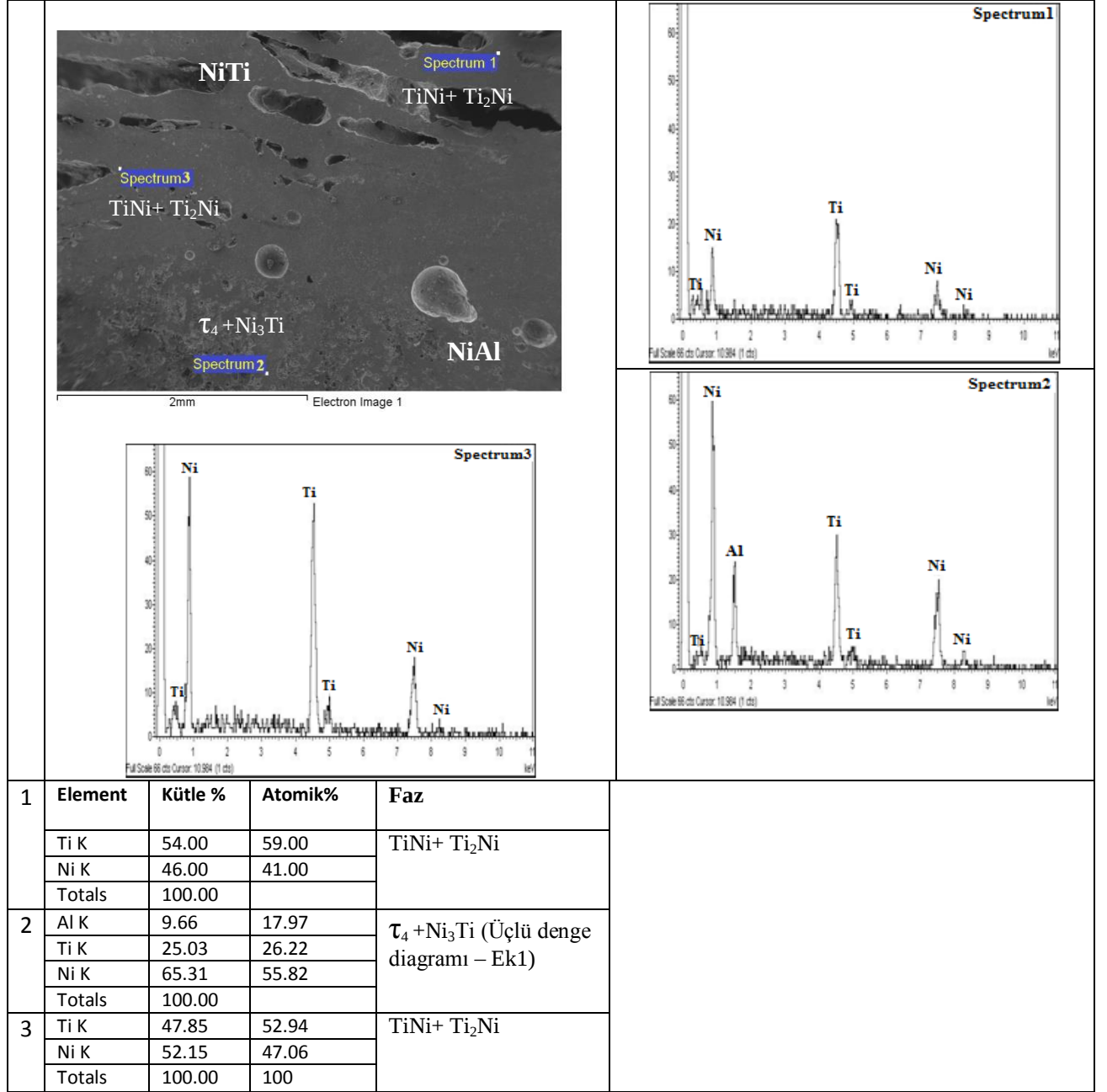
1	Element	Kütle %	Atomik%	Faz
	Ti K	38.38	43.30	TiNi+ TiNi ₃
	Ni K	61.62	56.70	
	Totals	100.00		
2	Al K	2.75	5.03	$\alpha(\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$
	Ti K	70.48	72.50	
	Ni K	26.77	22.47	
	Totals	100.00		
3	Al K	33.09	51.83	AlNi
	Ni K	66.91	48.17	
	Totals	100.00		

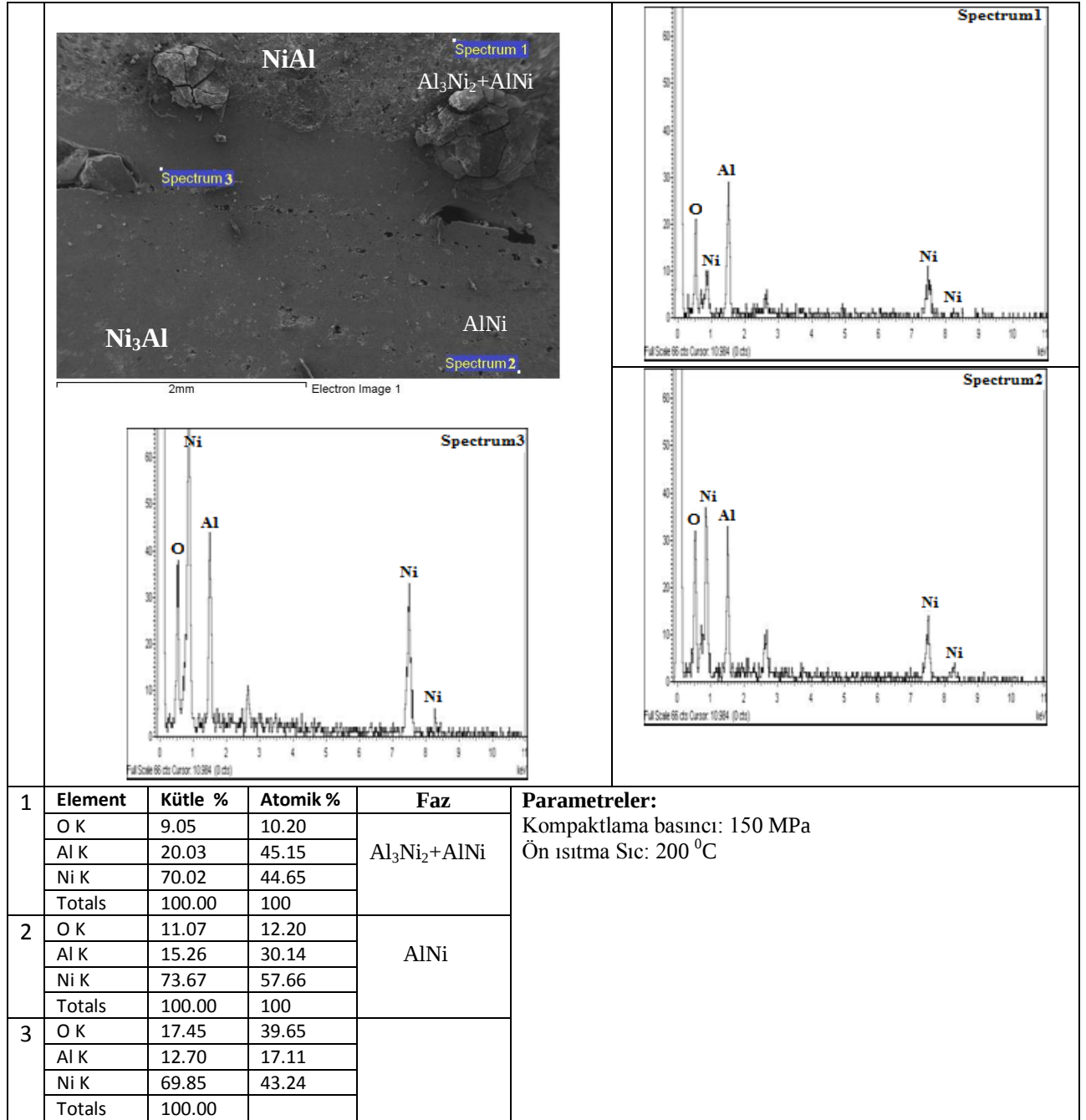


Şekil 5.22: N9 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları

100 MPa basınç altında preslenerek 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı, 100 N basınç altında, 1 saat süreyle 1000 °C 'de sinterlenerek sentezlenen N9 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.22'de görülmektedir. NiTi ve NiTi-NiAl ara bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 57 Ni, % 43 Ti değerleri elde edilirken ara bölgede % 23 Ni, % 73 Ti değerleriyle birlikte çok az miktarda Al elde edilmiştir. Elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde NiTi tarafında TiNi+ TiNi₃ ara bölgede ise $\alpha(\text{Ti})$ + Ti₂Ni intermetalik fazının meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni Al tarafından alınan EDS sonucunda % 52 Al, % 48 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın NiAl fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Yine NiAl yakın ara bölge kısmında gözenekler içerisinde alınan EDS sonuçlarında yoğun miktarda oksijene rastlanmıştır. Bu durum gözenek içlerinde bir miktar oksitlenmenin meydana geldiğini göstermektedir. Yine Ni₃Al kısmından alınan EDS sonuçlarından % 57 Al ve % 43 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla AlNi intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır.

5.2.2. 150 MPa Presleme Basıncı Kullanılarak Üretilen Numunelerin SEM ve EDX Analiz Sonuçları

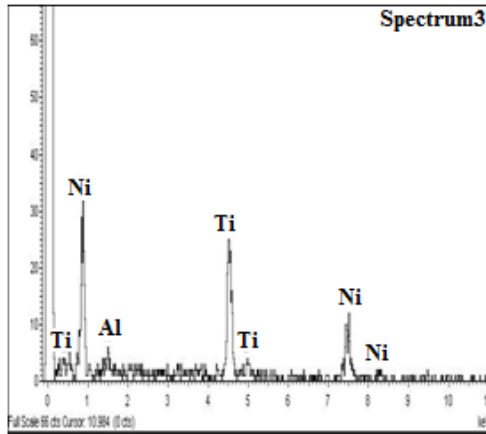
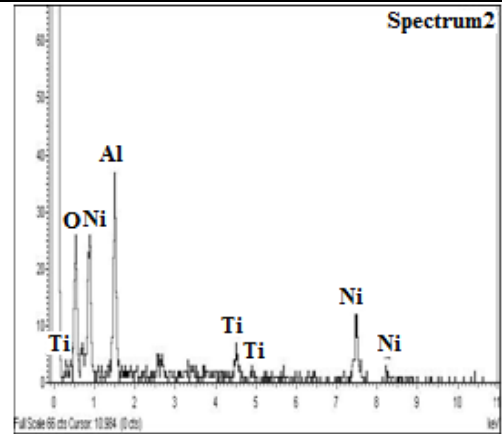
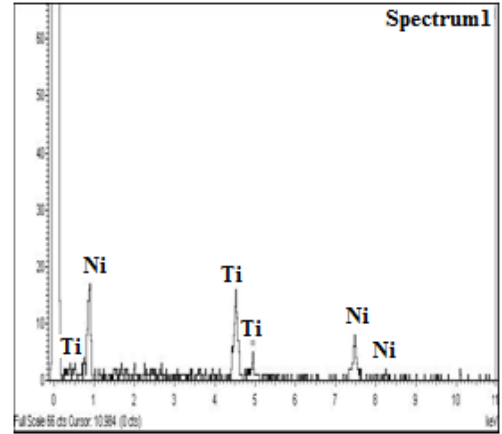
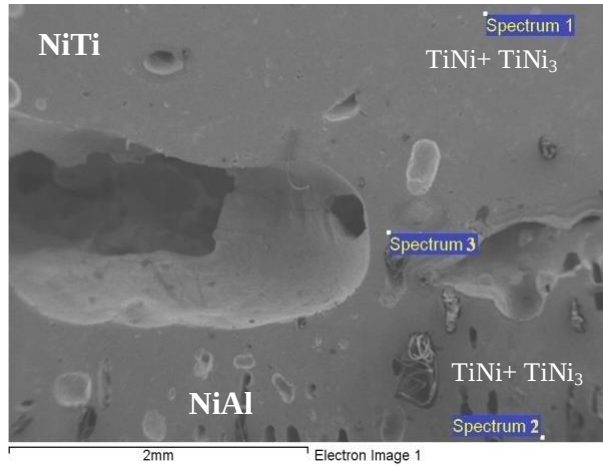




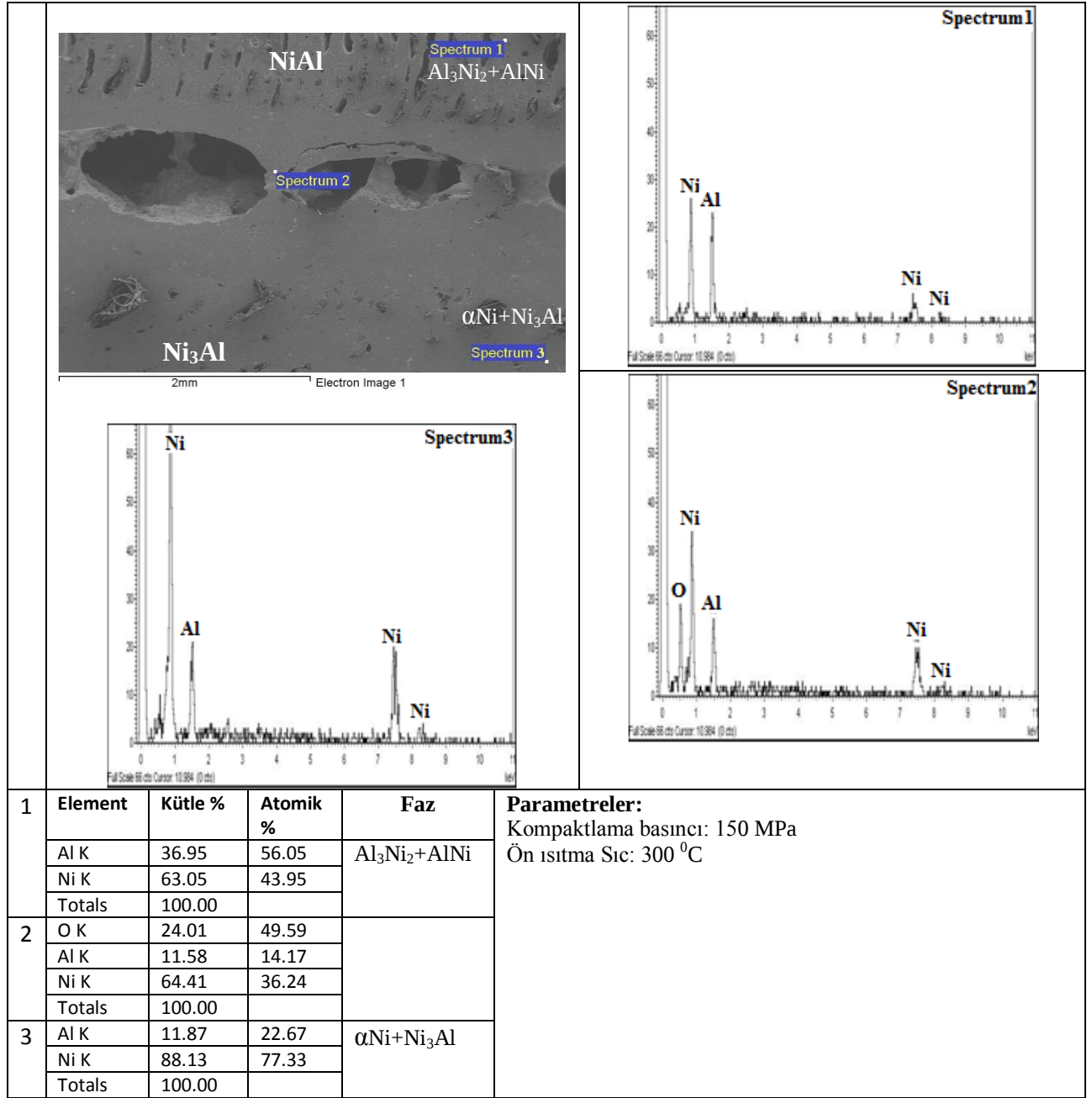
Şekil 5.23: N19 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları

150 MPa basınç altında preslenerek 200 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı kullanılarak sentezlenen N19 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.23'te görülmektedir. NiTi ve NiTi-NiAl ara bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 41 Ni, % 59 Ti değerleri elde edilirken ara bölgede % 47 Ni, % 53 Ti değerleriyle birlikte az miktarda Al elde edilmiştir. Elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde NiTi tarafında TiNi+ Ti₂Ni ara bölgede ise TiNi+ Ti₂Ni intermetalik fazının meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni Al tarafından alınan EDS sonucunda % 45 Al, % 45 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın Al₃Ni₂+AlNi fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni₃Al kısmından alınan EDS sonuçlarından % 30 Al ve % 58 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla AlNi intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır. Yine Ni₃Al, NiAl ve Ni₃Al - NiAl bölgelerinde gözenekler içerisinde alınan EDS sonuçlarında yoğun miktarda oksijene rastlanmıştır. Bu durum gözenek içlerinde bir miktar oksitlenmenin meydana geldiğini göstermektedir.

NiTi ve Ti₂Ni fazından oluşan mikroyapı sadece (300 °C min⁻¹) hızla ısıtılarak elde edilebilir. NiTi faz elde etmek için yeterli reaktif sinterleme sıcaklığı 900 °C 'dir. SHS başlangıç sıcaklığının daha fazla artışı 1100 °C'de gözeneklilik ve Ti₂Ni faz miktarını azaltır(Novák vd., 2013).

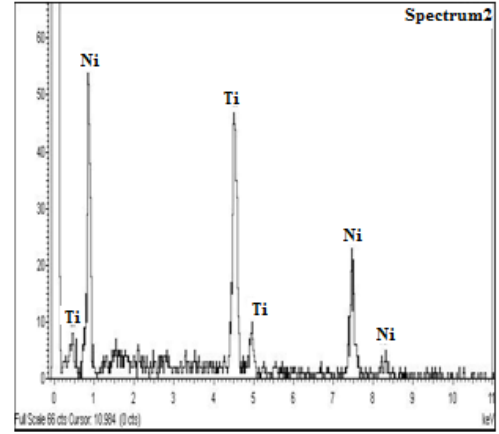
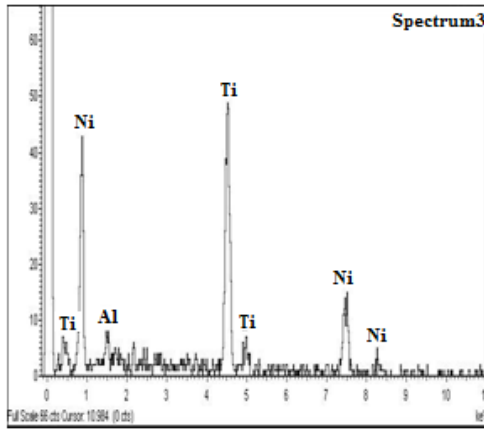
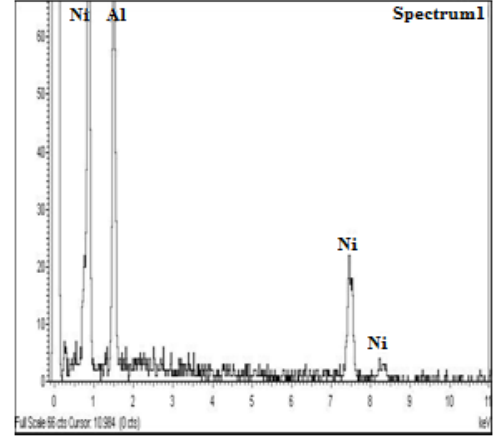
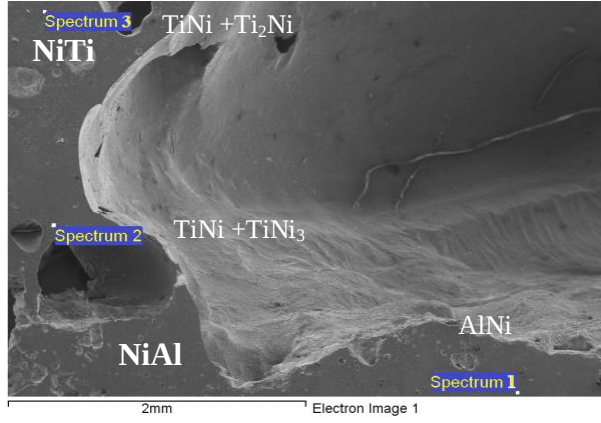


1	Element	Kütle %	Atomik %	
	Ti K	41.52	46.53	TiNi+ TiNi ₃
	Ni K	58.48	53.47	
	Totals	100.00		
2	O K	29.54	54.25	
	Al K	16.51	17.98	
	Ti K	6.85	4.20	
	Ni K	47.10	23.57	
	Totals	100.00		
3	Al K	2.16	4.24	TiNi+ TiNi ₃
	Ti K	37.72	41.63	
	Ni K	60.12	54.14	
	Totals	100.00		

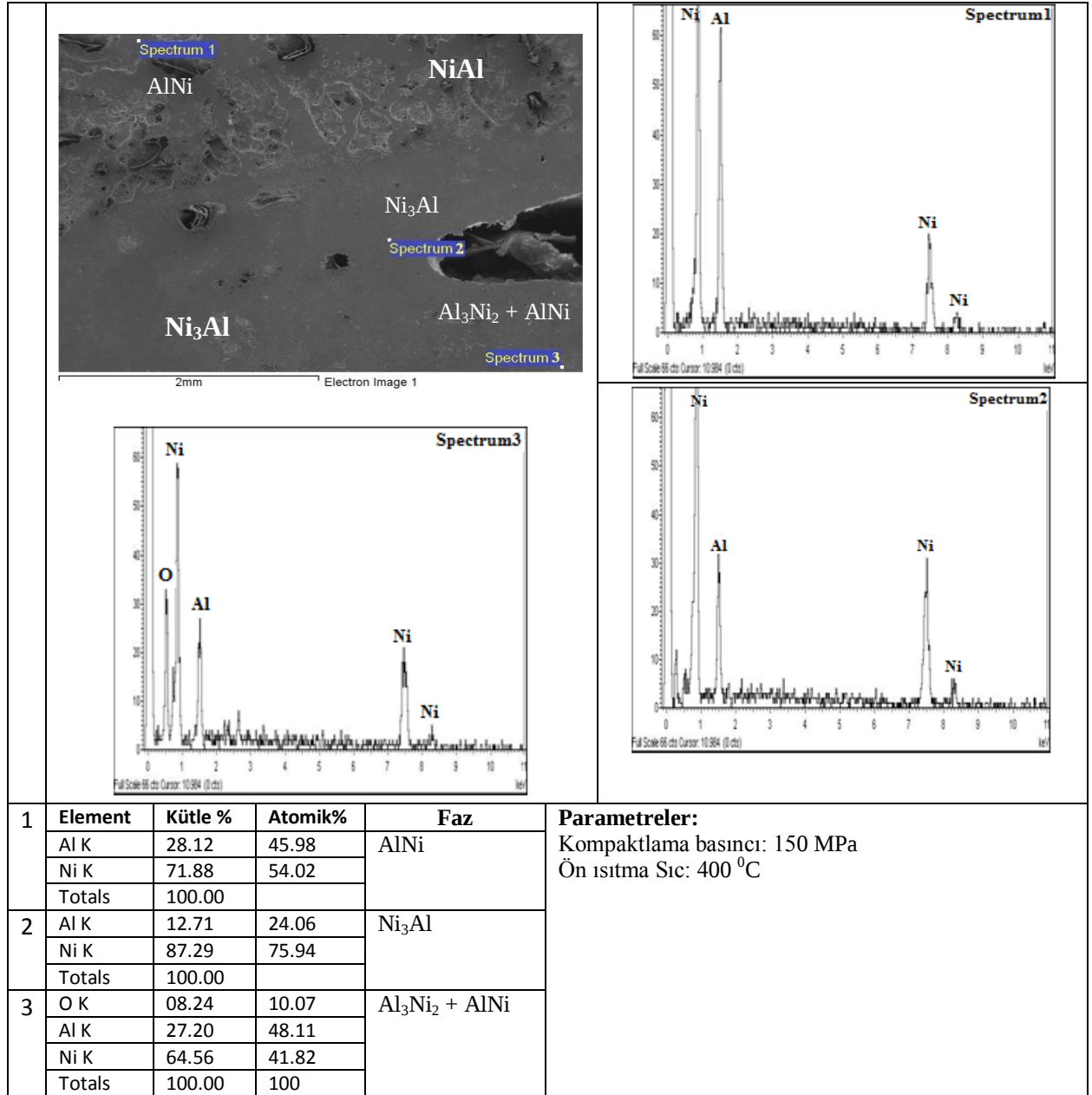


Şekil 5.24: N20 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları

150 MPa basınç altında preslenerek 300 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı kullanılarak sentezlenen N20 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.24'te görülmektedir. NiTi ve NiTi-NiAl ara bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 53 Ni, % 47 Ti değerleri elde edilirken ara bölgede % 54 Ni, % 42 Ti değerleriyle birlikte az miktarda Al elde edilmiştir. Elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde NiTi tarafında TiNi+ TiNi₃ ara bölgede ise TiNi+ TiNi₃ intermetalik fazının meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni Al tarafından alınan EDS sonucunda % 56 Al, % 44 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın Al₃Ni₂+AlNi fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Yine NiAl yakın ara bölge kısmında gözenekler içerisinden alınan EDS sonuçlarında yoğun miktarda oksijene rastlanmıştır. Bu durum gözenek içlerinde bir miktar oksitlenmenin meydana geldiğini göstermektedir. Ni₃Al kısmından alınan EDS sonuçlarından % 23 Al ve % 77 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla αNi+Ni₃Al intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır.



1	Element	Kütle %	Atomik%	Faz
	Al K	32.05	50.65	AlNi
	Ni K	67.95	49.35	
	Totals	100.00		
2	Ti K	41.60	46.61	TiNi + TiNi ₃
	Ni K	58.40	53.39	
	Totals	100.00		
3	Al K	2.32	4.47	TiNi + Ti ₂ Ni
	Ti K	45.84	49.69	
	Ni K	51.84	45.85	
	Totals	100.00		

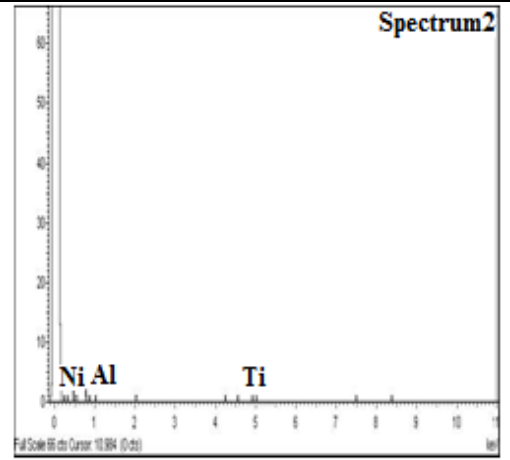
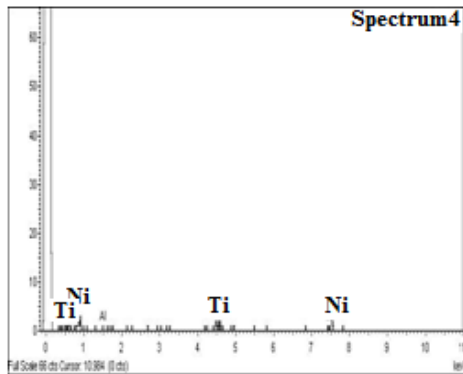
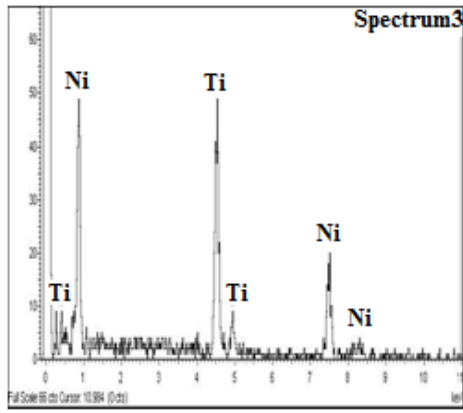
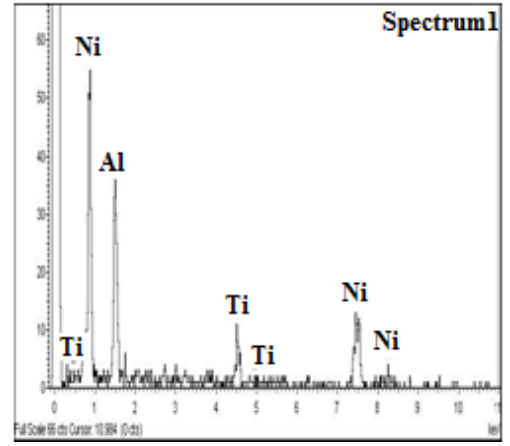
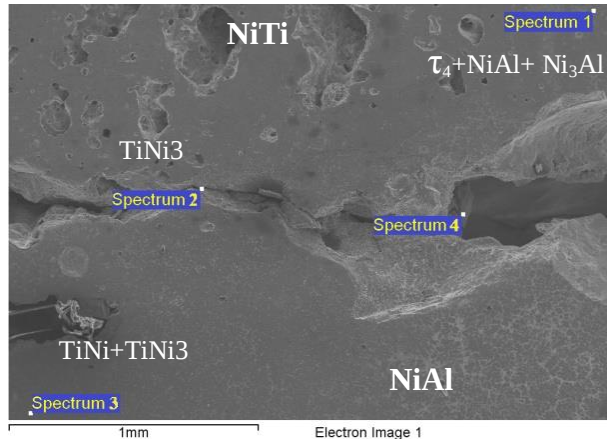


Şekil 5.25: N21 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları

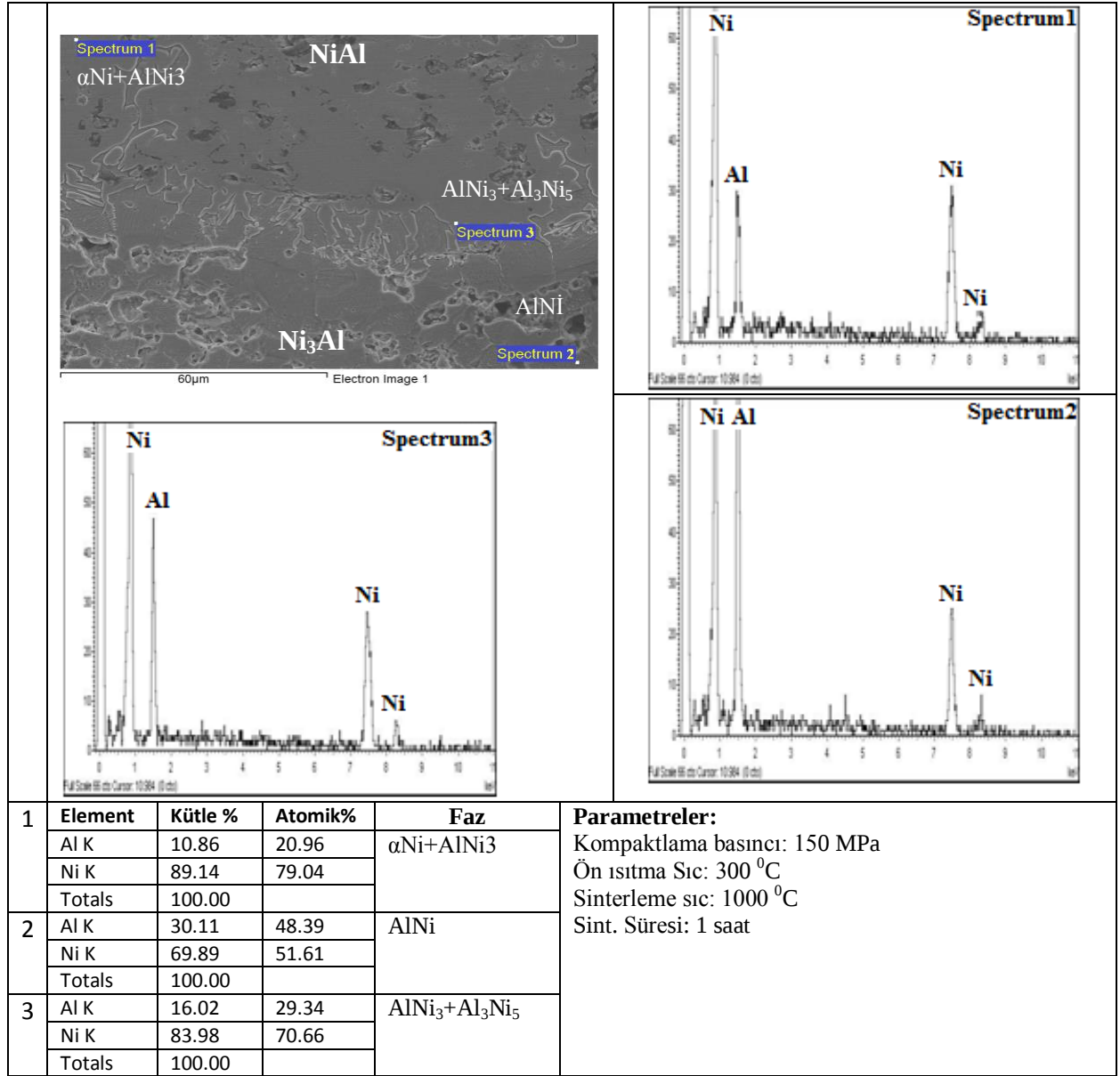
150 MPa basınç altında preslenerek 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı kullanılarak sentezlenen N21 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.25'te görülmektedir. NiTi ve NiTi-NiAl ara bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 46 Ni, % 49 Ti değerleriyle birlikte az miktarda Al elde edilirken ara bölgede % 46 Ni, % 49 Ti değerleri elde edilmiştir. Elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde NiTi tarafında TiNi+ Ti₂Ni ara bölgede ise TiNi+ TiNi₃ intermetalik fazının meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni Al tarafından alınan EDS sonucunda % 51 Al, % 49 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın AlNi fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni₃Al kısmından alınan EDS sonuçlarından % 48 Al ve % 42 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla Al₃Ni+AlNi intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır. Yine Ni₃Al'a yakın ara bölge kısmında alınan EDS sonuçlarında % 24 Al ve % 76 Ni değerleri elde edilmiş bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla Ni₃Al intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte Ni₃Al bölge kısmında alınan EDS sonuçlarında gözenekler içerisinde yoğun miktarda oksijene rastlanmıştır. Bu durum gözenek içlerinde bir miktar oksitlenmenin meydana geldiğini göstermektedir.

Düşük ön ısıtma sıcaklığında (200 °C) NiTi ana fazı ve NiTi₂ ikincil fazı görüldü. Ön ısıtma sıcaklığı 250 °C'ye çıkarıldığı zaman NiTi fazı ana yapıyı oluştururken ikincil faz olarak Ni₃Ti₂ fazı görüldü. Ön ısıtma sıcaklığı 300 °C'ye artırıldığı zaman NiTi fazı ile birlikte NiTi₂ fazı görüldü ve Ni₃Ti₂ fazı görülmedi. Sonuç olarak gözenekli ürün içerisinde bir miktar istenmeyen faz elde edilmesi kaçınılmazdır (Tosun, 2007).

Biswas vd., yapmış oldukları bir çalışmada yaklaşık 35 °C / dk kadar ısıtma oranlarında çok fazlı ürünler tespit ettiklerini ve Al₃Ni, Al₃Ni₂, NiAl ve reaksiyona girmemiş Ni fazlarından oluştuğunu ifade etmişlerdir.

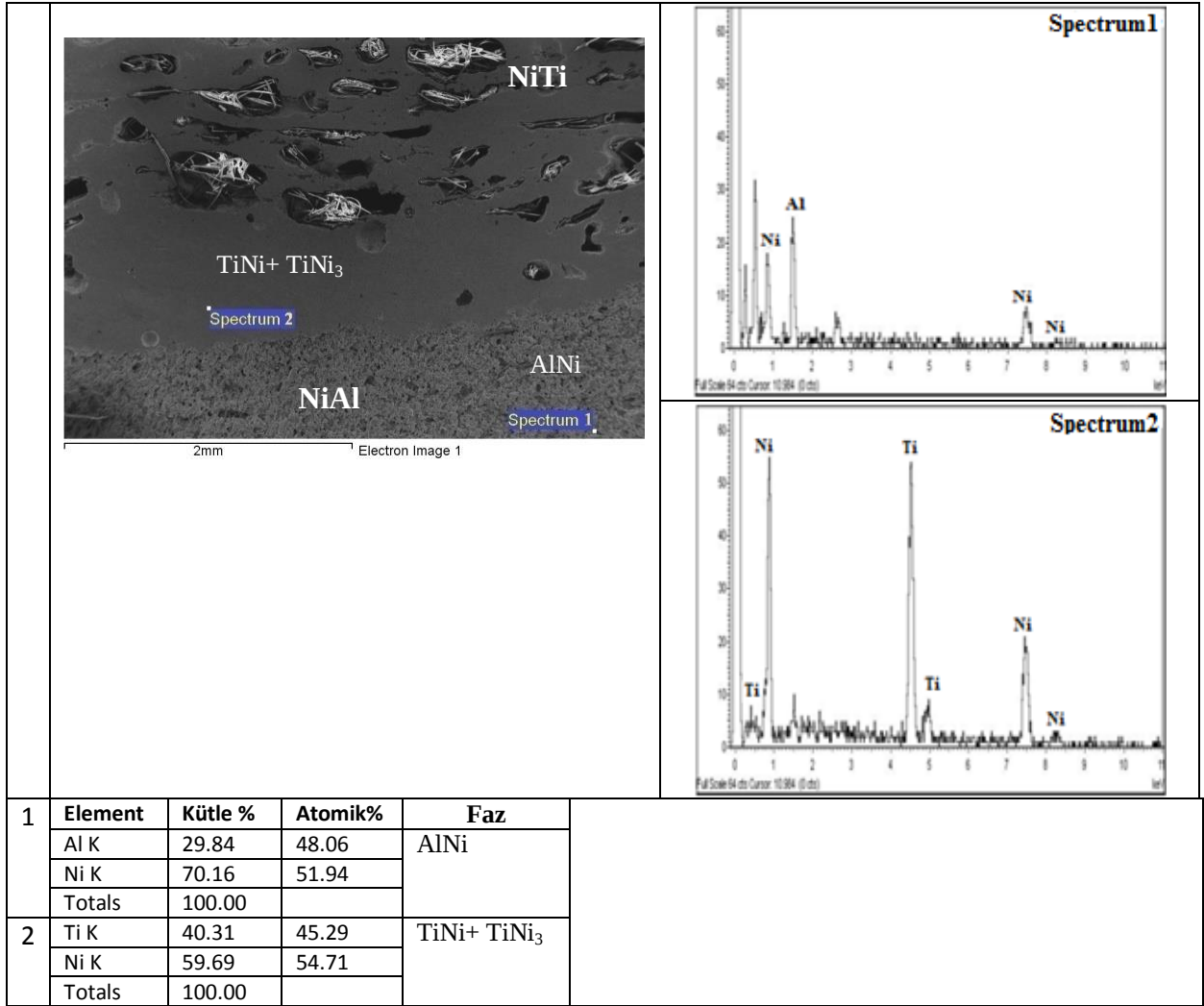


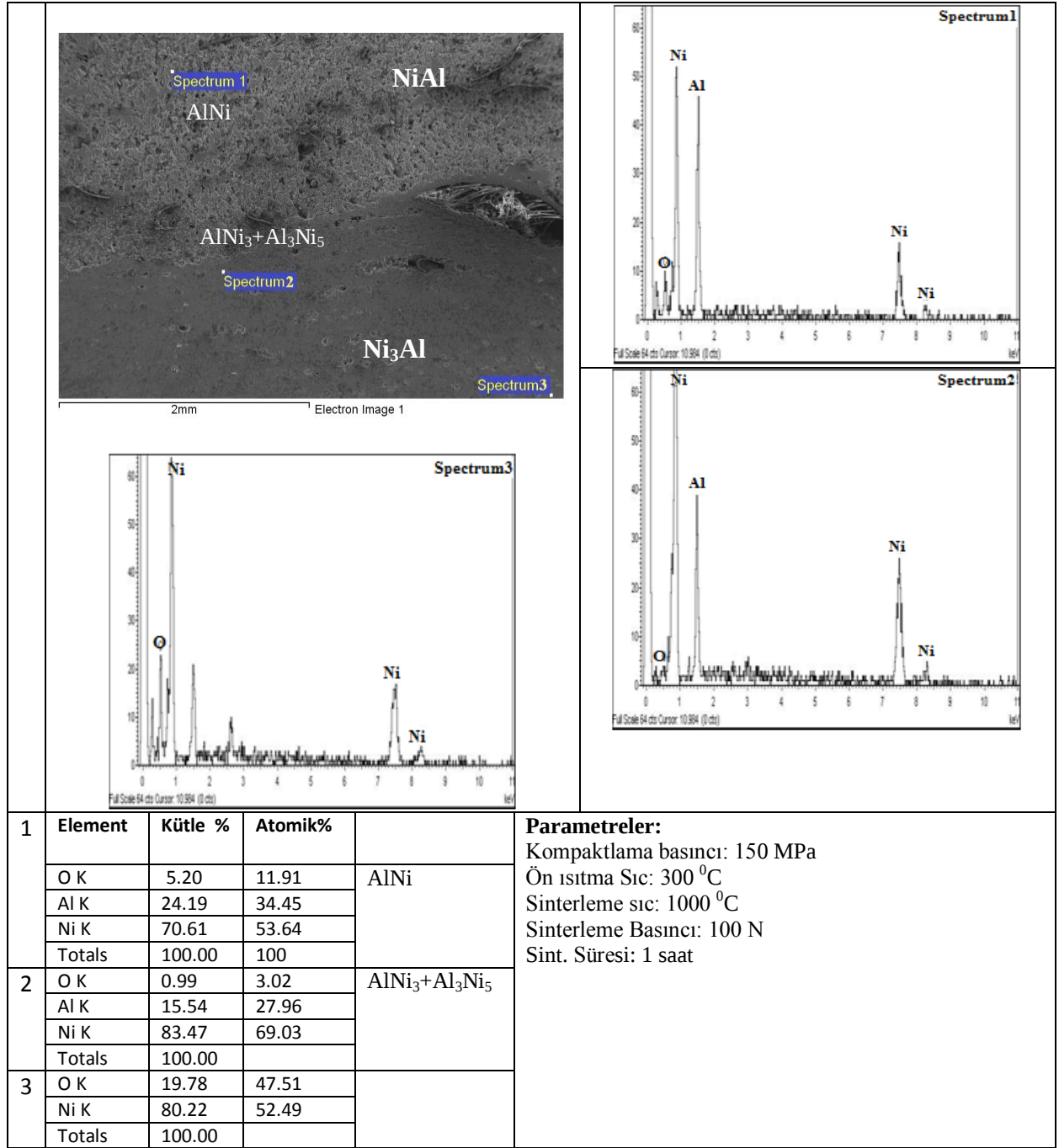
1	Element	Kütle %	Atomik%	Faz
	Al K	21.93	37.14	τ_4 + NiAl (Üçlü denge diagramı – Ek1)
	Ti K	11.90	11.35	
	Ni K	66.17	51.51	
	Totals	100.00		
2	Al K	0.02	0.04	TiNi3
	Ti K	21.64	25.28	
	Ni K	78.34	74.67	
	Totals	100.00		
3	Ti K	42.07	47.10	TiNi+TiNi3
	Ni K	57.93	52.90	
	Totals	100.00		
4	Al K	3.68	7.00	NiTi (Üçlü denge diagramı – Ek1)
	Ti K	44.23	47.42	
	Ni K	52.09	45.58	
	Totals	100.00		



Şekil 5.26: N23 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları

150 MPa basınç altında preslenerek 300 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı, 1 saat süresince 1000 °C'de sinterlenerek sentezlenen N23 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.26'da görülmektedir. NiTi ve NiTi-NiAl ara bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 52 Ni, % 11 Ti ve % 37 Al değerleri elde edilirken ara bölgede % 75 Ni, % 25 Ti ve % 53 Ni, % 47 Ti değerleriyle birlikte az miktarda Al elde edilmiştir. NiTi kısmında elde edilen değerler Ni-Ti-Al üçlü denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde τ_4 +NiAl intermetalik fazının meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. NiTi-NiAl ara bölgesinde elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde ara bölgede ise $TiNi_3$ ve $TiNi + TiNi_3$ intermetalik fazının meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni Al tarafından alınan EDS sonucunda % 21 Al, % 79 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın $\alpha Ni + Ni_3Al$ fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. $Ni_3Al - NiAl$ ara bölge kısmından alınan EDS sonuçlarından % 71 Al ve % 29 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla $AlNi + Al_3Ni_5$ intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni_3Al kısmından alınan EDS sonuçlarından % 48 Al ve % 52 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla $AlNi$ intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır.

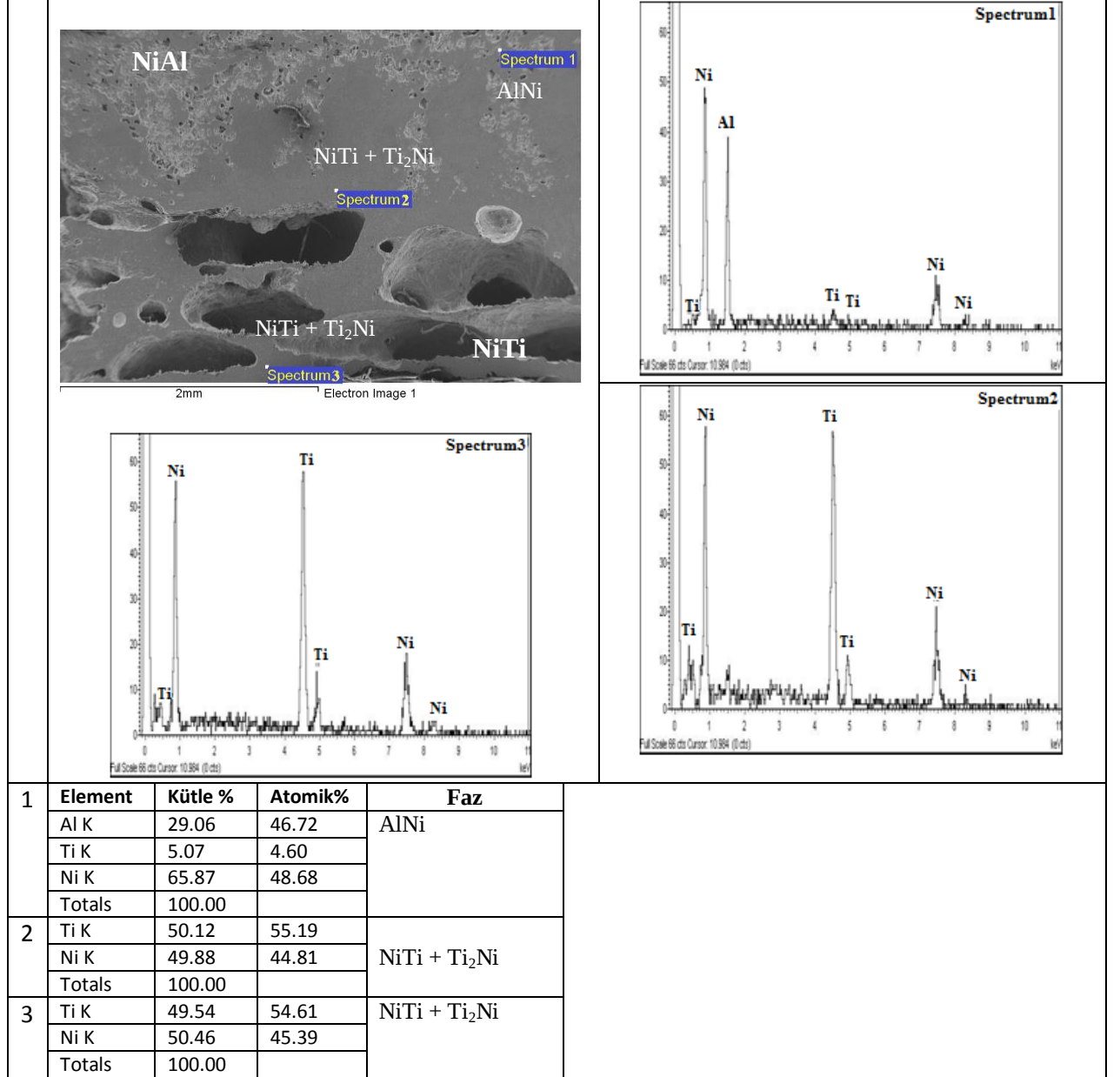


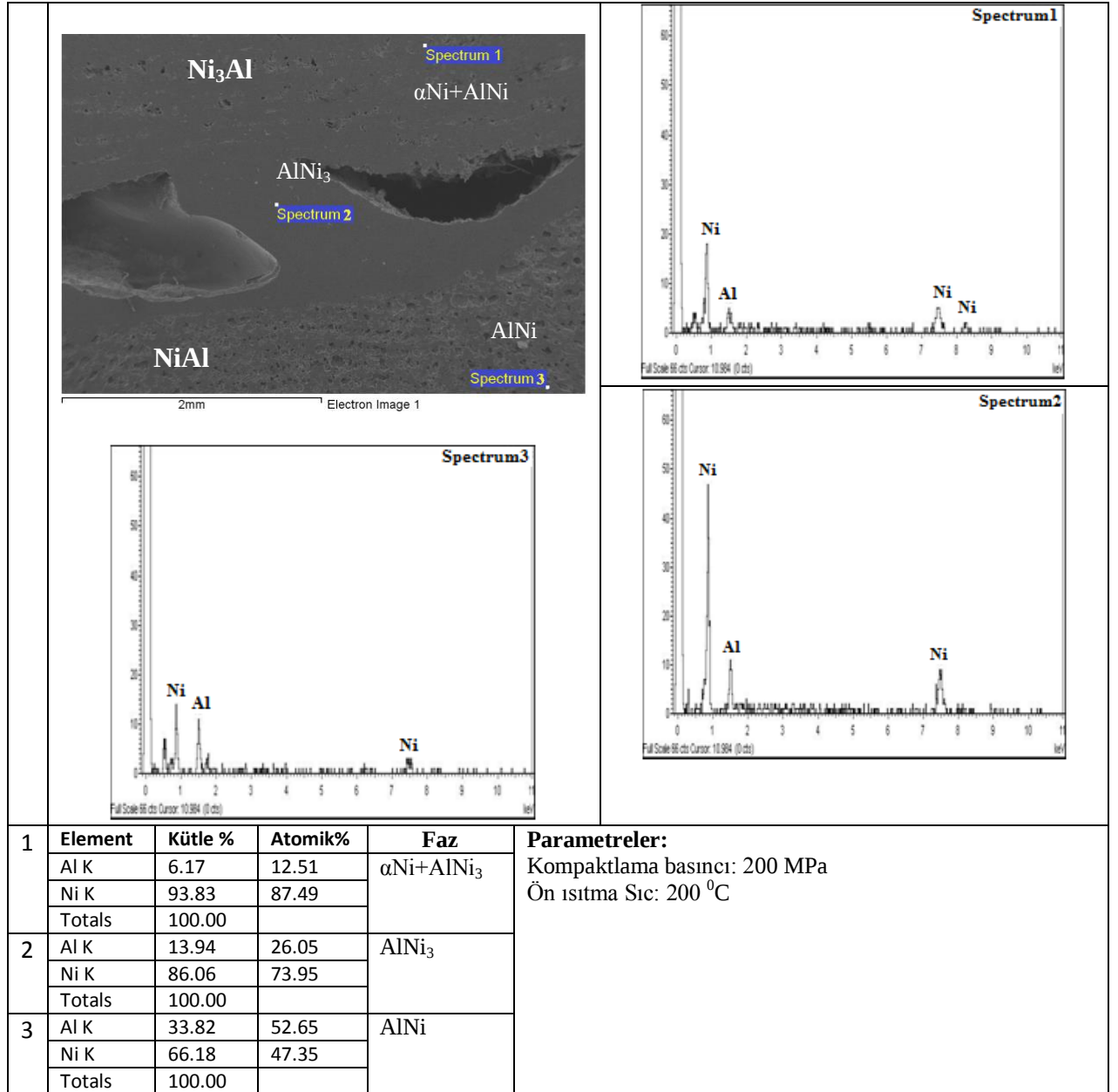


Şekil 5.27: N26 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları

150 MPa basınç altında preslenerek 300 °C'lık ön ısıtma sıcaklığı, 100 N basınç altında, 1 saat süresince 1000 °C'de argon atmosferinde sinterlenerek sentezlenen N26 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.27'de görülmektedir. NiTi ve NiTi-NiAl ara bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 55 Ni, % 45 Ti değerleri elde edilmiştir. Elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde NiTi tarafında $TiNi + TiNi_3$ intermetalik fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. NiAl tarafından alınan EDS sonucunda % 48 Al, % 52 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın NiAl fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni_3Al yakın ara bölge kısmından alınan EDS sonuçlarından % 28 Al ve % 69 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla $AlNi_3 + Al_3Ni_5$ intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır. NiAl, Ni_3Al ve NiAl - Ni_3Al bölgelerinde gözenekler içerisinde alınan EDS sonuçlarında yoğun miktarda oksijene rastlanmıştır. Bu durum sentezleme esnasında gözenek içlerinde bir miktar oksitlenmenin meydana geldiğini göstermektedir.

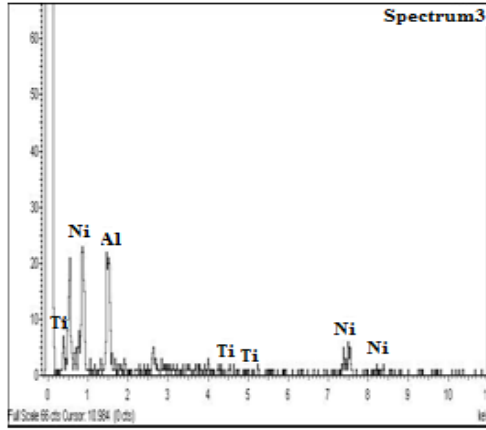
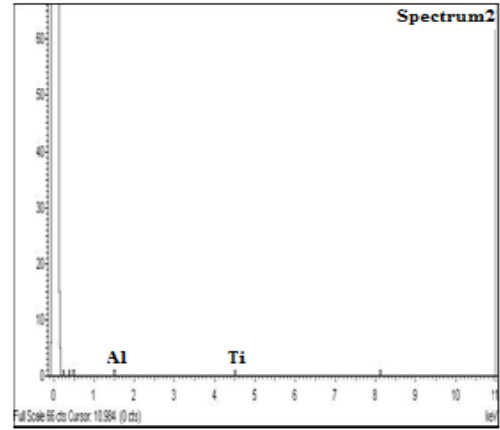
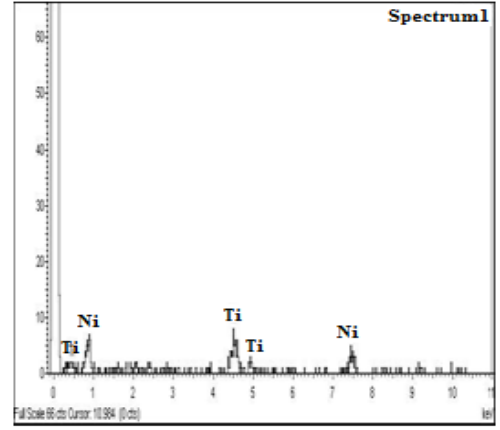
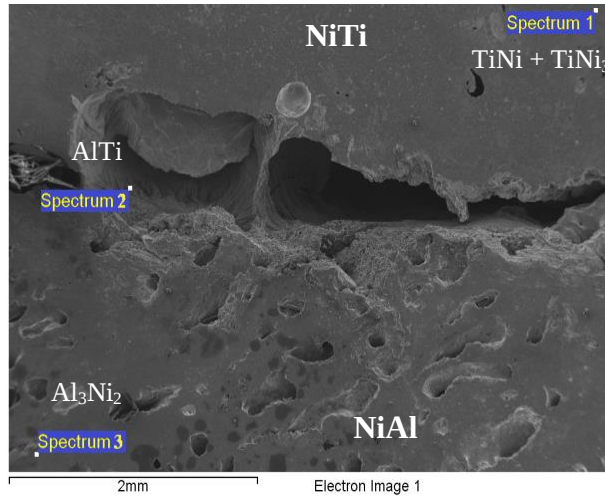
5.2.3. 200 MPa Presleme Basıncı Kullanılarak Üretilen Numunelerin SEM ve EDX Analiz Sonuçları



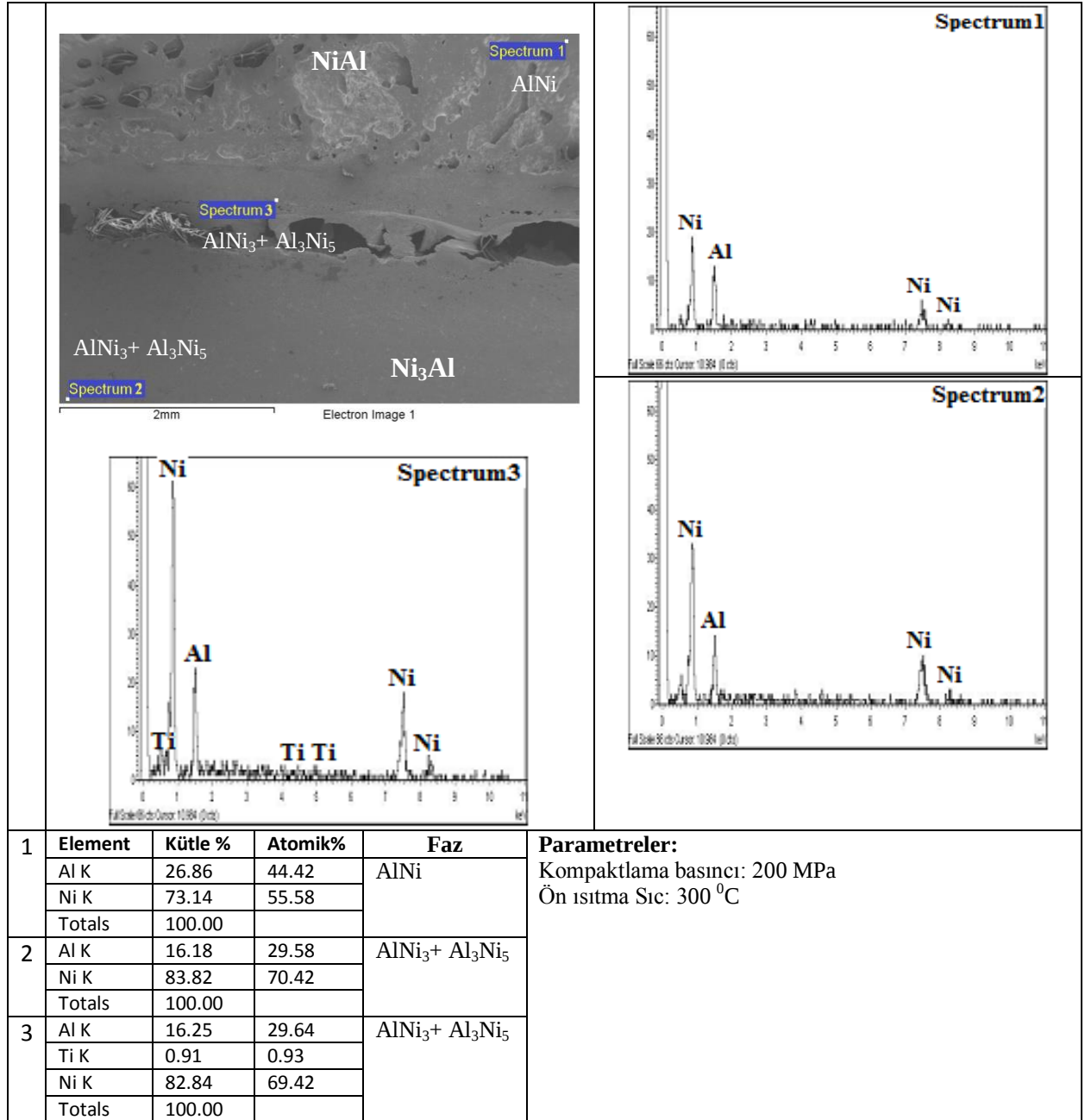


Şekil 5.28: N10 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları

200 MPa basınç altında preslenerek 200 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı kullanılarak sentezlenen N10 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.28'de görülmektedir. NiTi ve NiTi-NiAl ara bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 45 Ni, % 55 Ti değerleri elde edilirken NiTi-NiAl ara bölgesinde ise % 45 Ni, % 55 Ti elde edilmiştir. Elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde NiTi tarafında ve arabölgede NiTi + Ti₂Ni intermetalik fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. NiAl tarafından alınan EDS sonucunda % 53 Al, % 47 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın AlNi fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. NiAl ve Ni₃Al ara bölge kısmından alınan EDS sonuçlarından % 26 Al ve % 74 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla Ni₃Al intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni₃Al kısmından alınan EDS sonuçlarından % 13 Al ve % 87 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla αNi+AlNi₃ intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır.

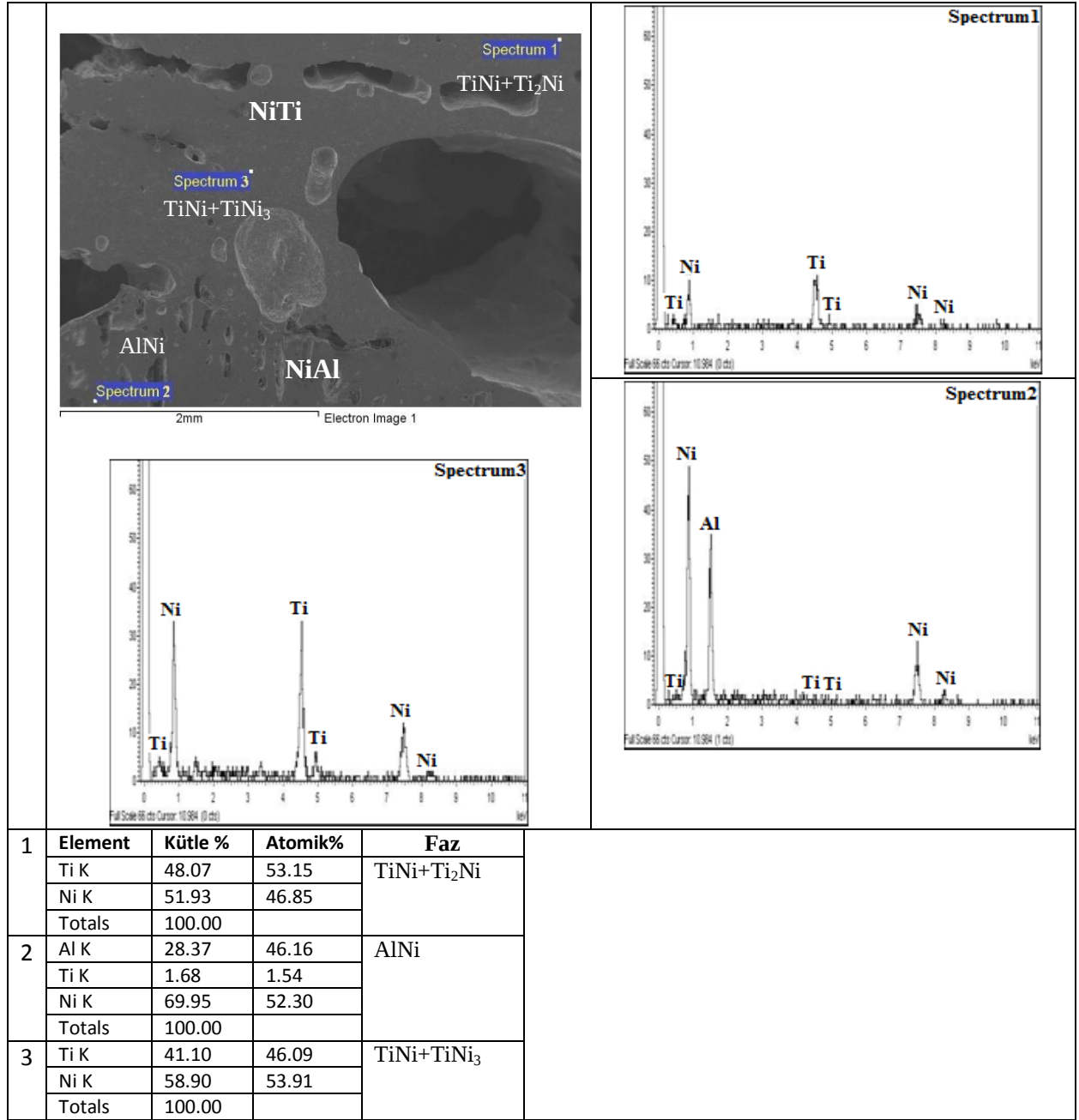


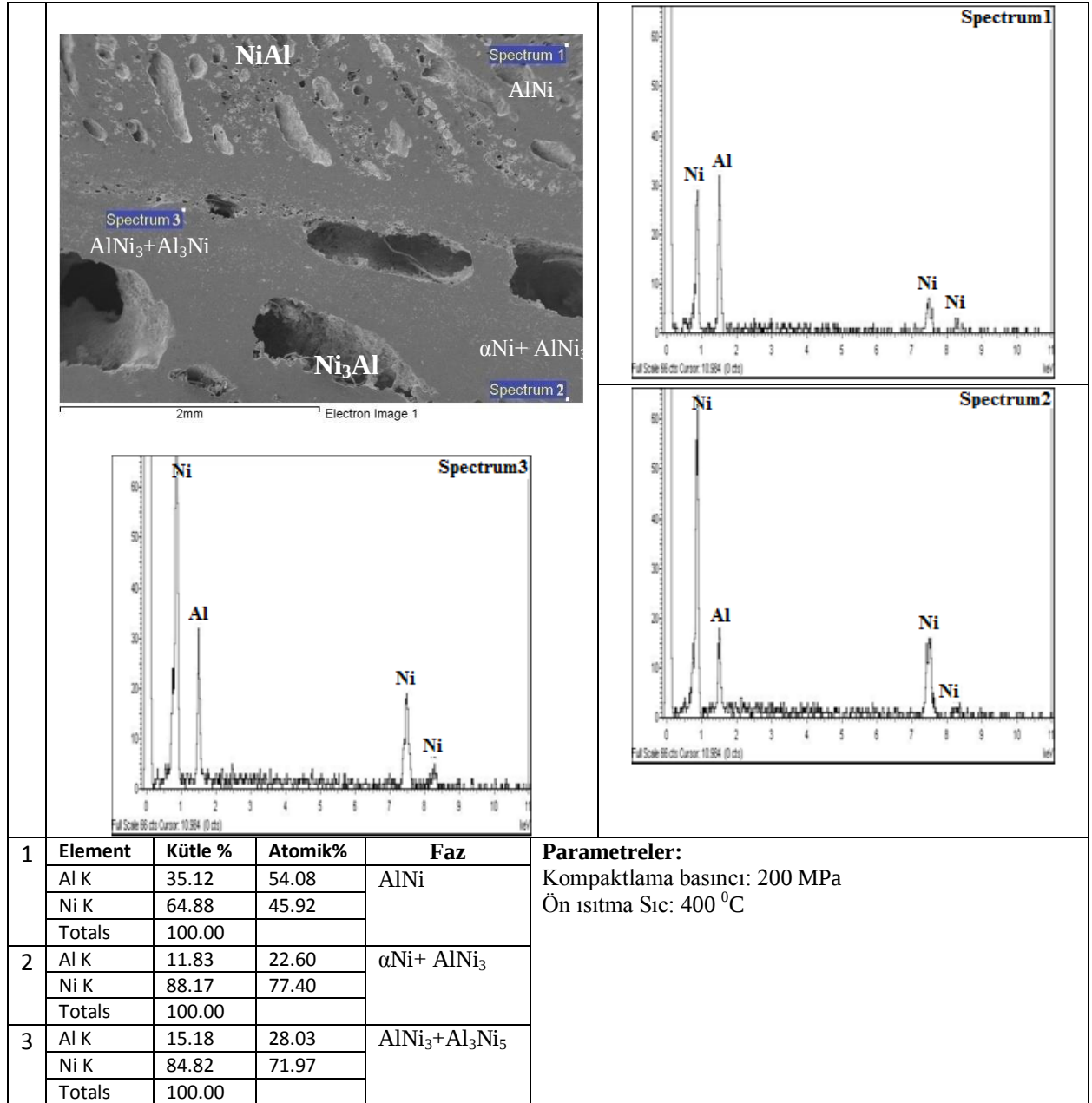
1	Element	Kütle%	Atomik%	Faz
	Ti K	26.70	30.86	TiNi + TiNi ₃
	Ni K	73.30	69.14	
	Totals	100.00		
2	Al K	30.84	44.18	AlTi
	Ti K	69.16	55.82	
	Totals	100.00		
3	Al K	38.88	57.81	Al ₃ Ni ₂
	Ti K	2.73	2.29	
	Ni K	58.39	39.90	
	Totals	100.00		



Şekil 5.29: N11 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları

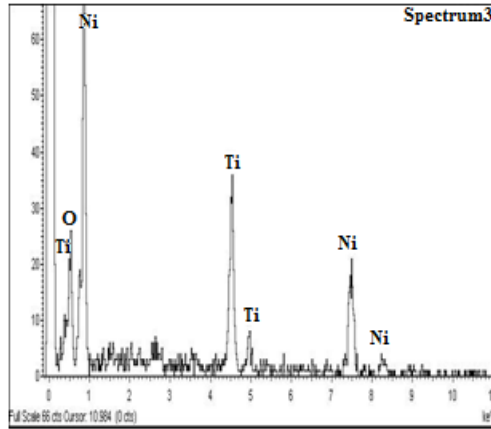
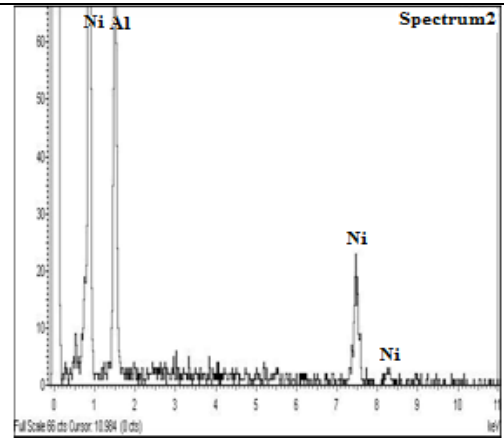
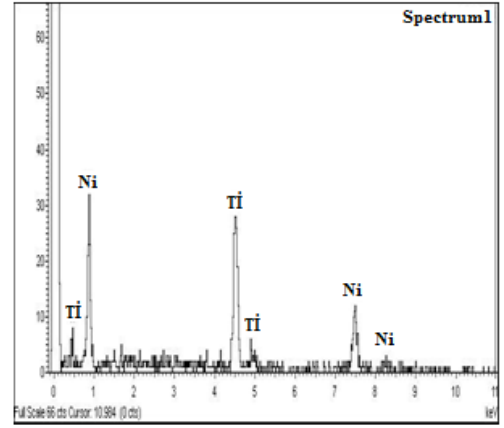
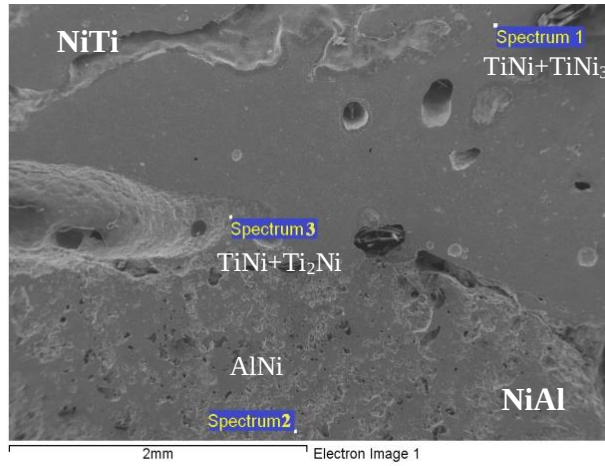
200 MPa basınç altında preslenerek 300 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı kullanılarak sentezlenen N11 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.29'da görülmektedir. NiTi ve NiTi-NiAl ara bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 69 Ni, % 31 Ti değerleri elde edilirken NiTi-NiAl ara bölgesinde ise % 44 Al, % 56 Ti elde edilmiştir. Elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde NiTi tarafında NiTi+TiNi₃, NiTi-NiAl arabölgesinde ise AlTi intermetalik fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. NiAl tarafından alınan EDS sonucunda % 44 Al, % 56 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın AlNi fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni₃Al ve NiAl arabölge kısmından alınan EDS sonuçlarından % 30 Al ve % 70 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla AlNi₃+Al₃Ni₅ intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni₃Al arabölge kısmından alınan EDS sonuçlarından % 30 Al ve % 70 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla AlNi₃+Al₃Ni₅ intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır.



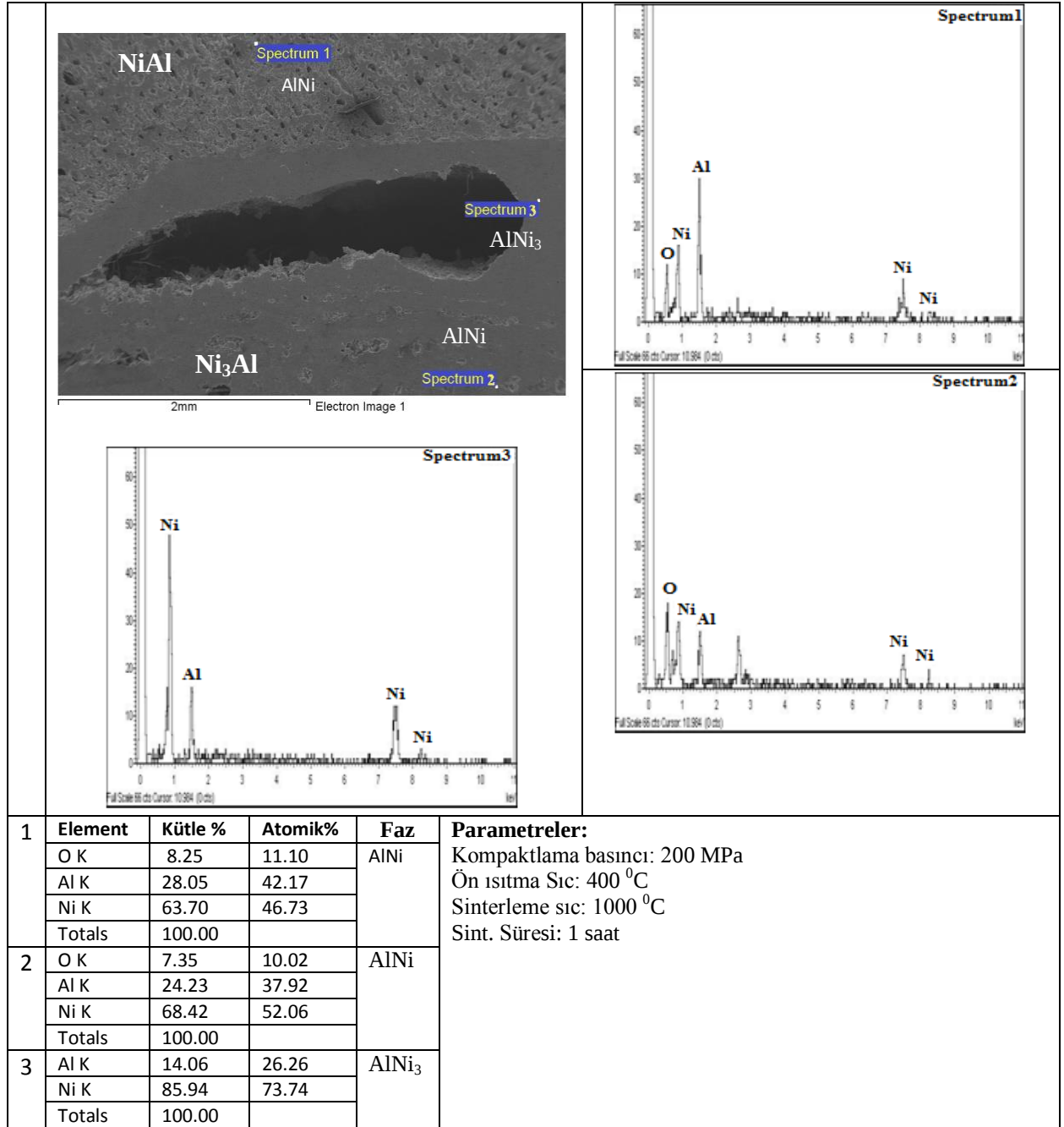


Şekil 5.30: N12 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları

200 MPa basınç altında preslenerek 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı kullanılarak sentezlenen N12 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.30'da görülmektedir. NiTi ve NiTi-NiAl ara bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 47 Ni, % 53 Ti değerleri elde edilirken NiTi-NiAl ara bölgesinde ise % 54 Ni, % 46 Ti elde edilmiştir. Elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde $TiNi+Ti_2Ni$, arabölgede ise $TiNi+TiNi_3$ intermetalik fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. NiAl tarafından alınan EDS sonucunda % 54 Al, % 46 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın AlNi fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni_3Al ve NiAl arabölge kısmından alınan EDS sonuçlarından % 28 Al ve % 72 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla $AlNi_3 + Al_3Ni_5$ intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni_3Al kısmından alınan EDS sonuçlarından % 23 Al ve % 77 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla $\alpha Ni+AlNi_3$ intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır.

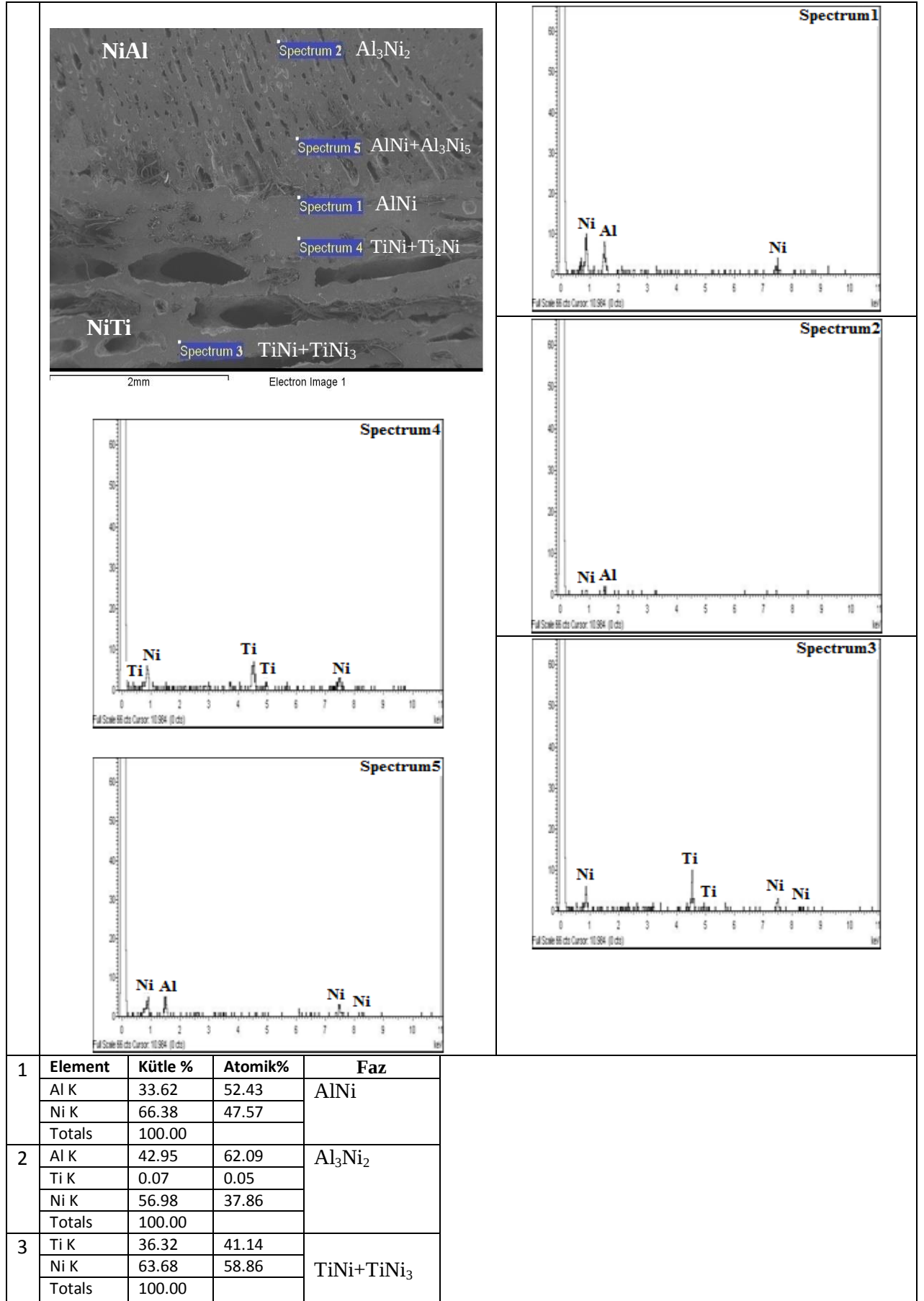


1	Element	Kütle%	Atomik%	Faz
	Ti K	41.49	46.50	TiNi+TiNi ₃
	Ni K	58.51	53.50	
	Totals	100.00		
2	Al K	33.70	52.52	AlNi
	Ni K	66.30	47.48	
	Totals	100.00		
3	O K	10.60	17.63	TiNi+Ti ₂ Ni
	Ti K	28.32	37.25	
	Ni K	61.08	45.12	
	Totals	100.00	100	

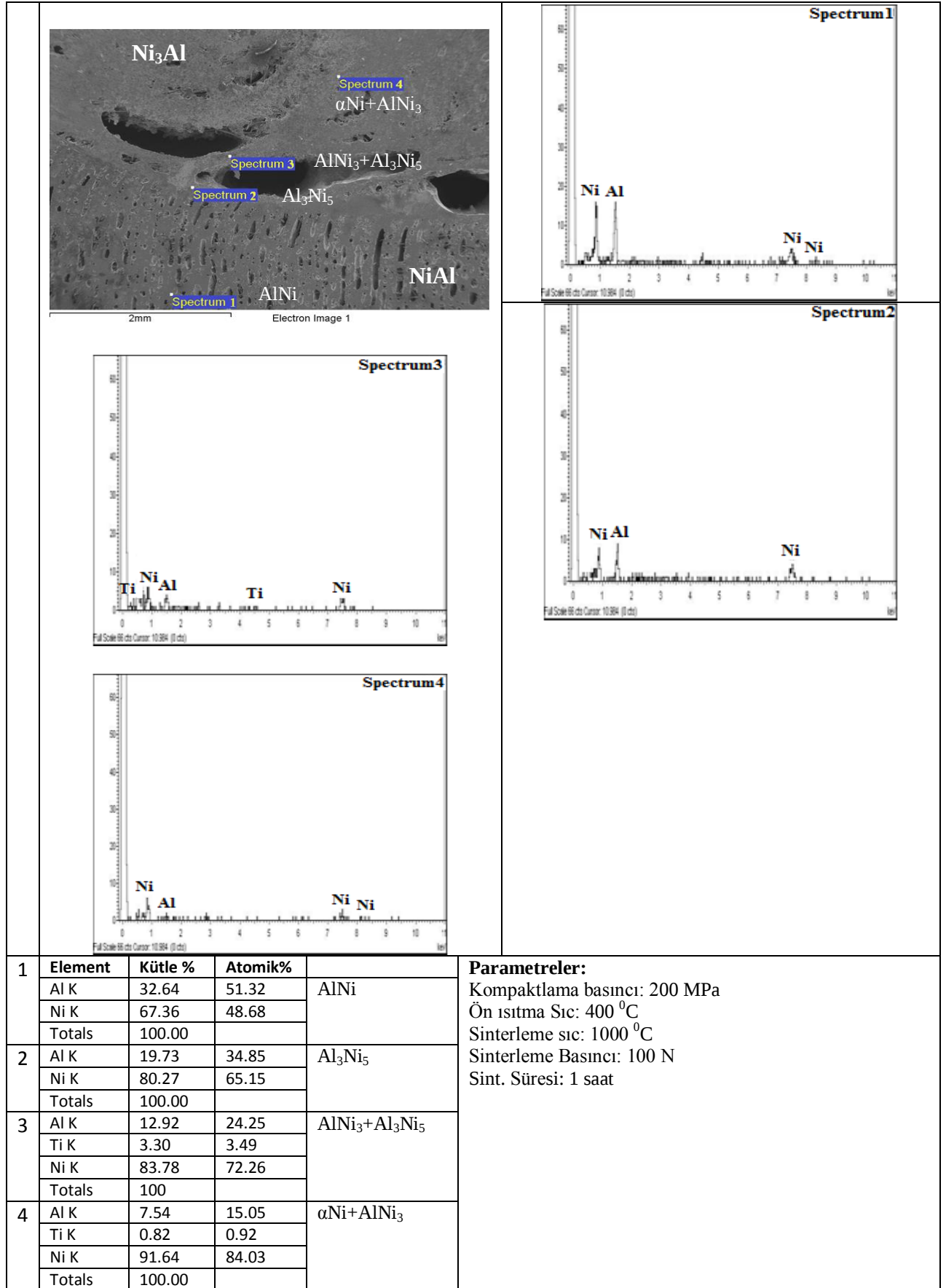


Şekil 5.31: N15 no'lu numuneye ait SEM resmi ve EDS sonuçları

200 MPa basınç altında preslenerek 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı, 1 saat süresince 1000 °C'de argon atmosferinde sinterlenerek sentezlenen N15 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.31'de görülmektedir. NiTi ve NiTi-NiAl ara bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 54 Ni, % 46 Ti değerleri elde edilirken NiTi-NiAl ara bölgesinde ise % 46 Ni, % 38 Ti elde edilmiştir. Elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde $TiNi+TiNi_3$, arabölgede ise $TiNi+Ti_2Ni$ intermetalik fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. NiAl tarafından alınan EDS sonucunda % 53 Al, % 47 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın AlNi fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni_3Al ve NiAl arabölge kısmından alınan EDS sonuçlarından % 26 Al ve % 74 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla $AlNi_3$ intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni_3Al kısmından alınan EDS sonuçlarından % 38 Al ve % 52 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla AlNi intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır. NiAl ve Ni_3Al bölgelerinde gözenekler içerisinde alınan EDS sonuçlarında yoğun miktarda oksijene rastlanmıştır. Bu durum sentezleme esnasında gözenek içlerinde bir miktar oksitlenmenin meydana geldiğini göstermektedir. Čapek vd., 2013 yılında yapmış oldukları bir çalışmalarında NiTi matris içindeki nikel içeriği biraz artan sinterleme süresi ile artmış olduğunu ve Ti_2Ni faz oluşumunun uzun sinterleme sürelerinde oluşabileceğini ifade etmişlerdir.



4	Al K	1.29	2.51	TiNi+Ti ₂ Ni	
	Ti K	45.27	49.66		
	Ni K	53.44	47.83		
	Totals	100.00			
5	Al K	21.33	37.11	AlNi+Al ₃ Ni ₅	
	Ni K	78.67	62.89		
	Totals	100.00			

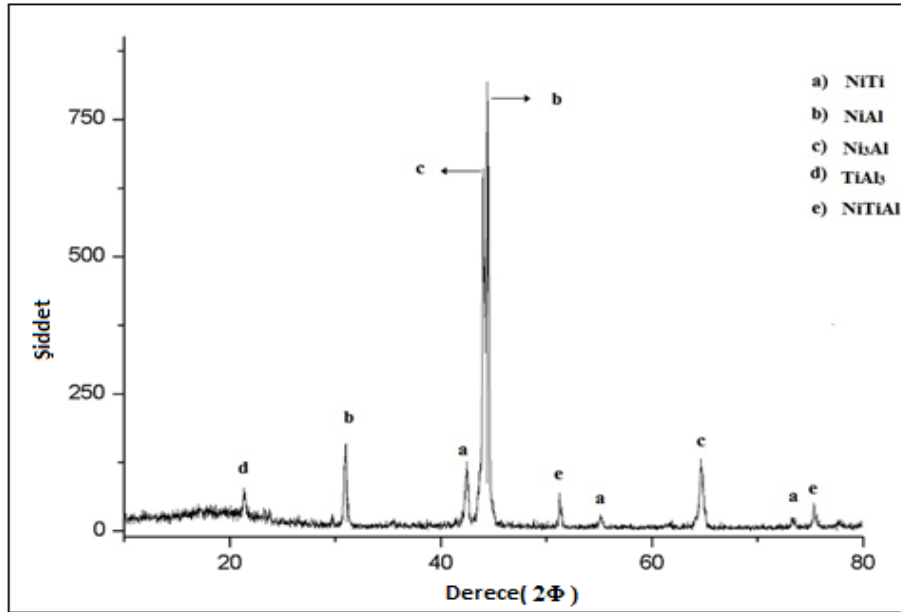


Şekil 5.32: N18 no'lu numune için SEM resmi ve EDS sonuçları

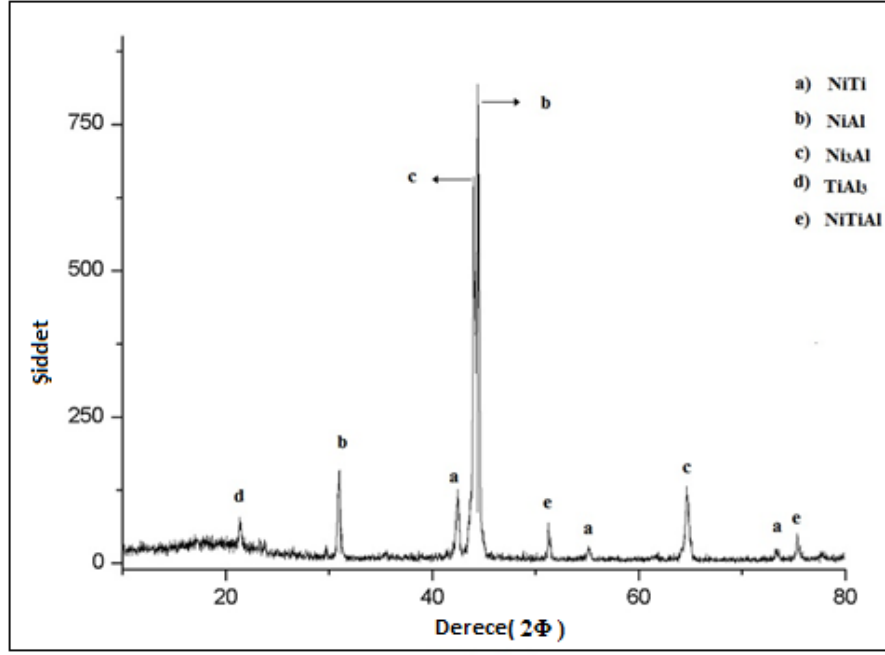
200 MPa basınç altında preslenerek 400 °C'lık ön ısıtma sıcaklığı, 100 N basınç altında, 1 saat süresince 1000 °C'de argon atmosferinde sinterlenerek sentezlenen N18 nolu numuneden alınan SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 5.32'de görülmektedir. NiTi ve NiTi-NiAl ara bölgesinden alınan EDS analizleri sonucunda NiTi kısmında % 59 Ni, % 41 Ti değerleri elde edilirken NiTi-NiAl ara bölgesinde ise % 48 Ni, % 50 Ti ve çok az miktarda Al elde edilmiştir. Elde edilen değerler Ni-Ti ikili denge diyagramı yardımıyla değerlendirildiğinde NiTi kısmında TiNi+TiNi₃, arabölgede ise TiNi+Ti₂Ni intermetalik fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. NiAl tarafından alınan EDS sonucunda % 62 Al, % 38 Ni değeri elde edilmiştir. Ni-Al ikili denge diyagramı yardımıyla bu fazın Al₃Ni₂ fazından meydana geldiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni₃Al ve NiAl arabölge kısmından alınan EDS sonuçlarından % 35 Al ve % 65 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla Al₃Ni₅ intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır. Ni₃Al kısmından alınan EDS sonuçlarından % 15 Al ve % 84 Ni değerleri elde edilmiş ve bu yapının Al-Ni ikili denge diyagramı yardımıyla (αNi)+AlNi₃ intermetalik fazına işaret ettiği sonucu ortaya çıkmıştır.

5.3. Numunelerin XRD Sonuçlarının İncelenmesi ve Değerlendirilmesi

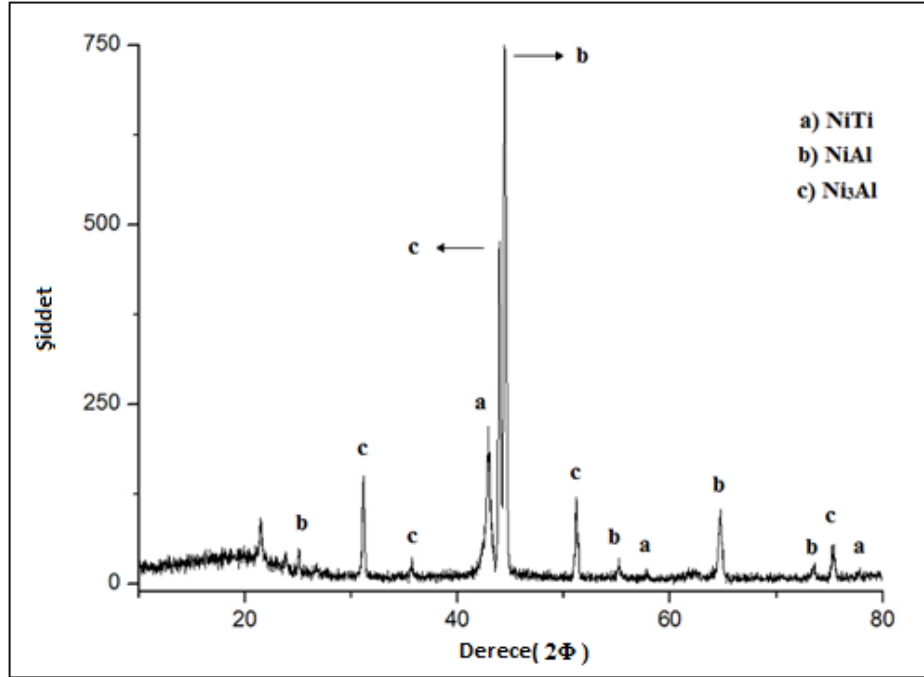
Üç farklı presleme basıncı kullanılarak preslenen ve 300 °C'lik ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunelerden alınan XRD sonuçları Şekil 5.33-35'te görülmektedir. 100 MPa presleme basıncı kullanılarak üretilen numunede sırasıyla NiTi, NiAl, Ni₃Al, TiAl₃ ve NiTiAl fazları, 150 MPa presleme basıncı kullanılarak üretilen numunede sırasıyla NiTi, NiAl, Ni₃Al, TiAl₃, NiTiAl ve TiAl fazları ve 200 MPa presleme basıncı kullanılarak üretilen numunede ise sırasıyla NiTi, NiAl ve Ni₃Al fazları elde edilmiştir. Elde edilen verilerden ideal faz yapısının 200 MPa presleme basıncında elde edildiği sonucunu ortaya koymuştur. Yeh vd. 2004'te yapmış oldukları bir çalışmada XRD analizi sonucunda NiTi, NiTi₂, Ni₃Ti ve Ni₄Ti₃ dahil olmak üzere çok sayıda fazların yanı sıra gözenekli nihai ürün ve reaksiyona girmemiş Ni'in büyük bir miktarda oluşmuş olduğu gözlediklerini ifade etmişlerdir. Bununla birlikte, reaksiyona girmemiş Ni miktarının büyük ölçüde azalmış olduğunu ve baskın olan bileşik NiTi miktarının önemli ölçüde yoğun ürünlerde artmış olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca baskın faz NiTi, diğer iki sabit fazın ise NiTi₂ ve Ni₃Ti, aynı zamanda 3-7 µm Ni tozu kullanılan ürünlerde bulunmuş olduğunu ifade etmişlerdir. Yapmış olduğumuz XRD sonuçlarıyla karşılaştırıldığında NiTi fazının oluştuğu diğer belirtilmiş olan fazlarında EDS analizlerimiz sonucunda tespit edildiği ifade edilmişti. Dong vd., 2009, Sıcaklık 540 °C itibaren yükseldikçe , Al noktası zayıflarken, NiAl ve Ni₃Al, Ni₂Al₃'ün oluşumu ile ilgili noktalar görüntülemişlerdir.



Şekil 5.33: N2 no'lu (Kompaktlama basıncı: 100 MPa, Ön ısıtma Sıc: 300 °C) numuneye ait XRD grafiği



Şekil 5.34: N23 no'lu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 300 °C) numuneye ait XRD grafiği



Şekil 5.35: N11 no'lu (Kompaktlama basıncı: 200 MPa, Ön ısıtma Sıc: 300 °C) numuneye ait XRD grafiği

5.4. Numunelerin Mikrosertlik Sonuçlarının İncelenmesi ve Değerlendirilmesi

Üç farklı presleme basıncı kullanılarak preslenen ve 200 °C'lik ön ısıtma sıcaklığında sentezlendikten sonra 100 N presleme basıncı altında 1000 °C'de sinterlenen numunelerden alınan mikrosertlik analiz sonuçları Şekil 5.36-38'de görülmektedir. Elde edilen verilerden en yüksek sertlik değerleri ortalama 550 HV ile NiTi-NiAl ara bölgede elde edilmiştir. Bu değerlerin ardından ortalama 450 HV değeri ile NiTi tarafı takip etmiştir. NiAl, Ni₃Al ve NiAl-Ni₃Al ara bölgelerden alınan sertlik değerleri ise genellikle 150-220 HV değerleri arasında gerçekleşmiştir. Yine bu bölgelerde artan presleme basıncıyla birlikte bir miktar sertlik artışının meydana geldiği de görülmektedir. Elde etmiş olduğumuz değerler ile aşağıda belirtilmiş olan literatür değerleriyle yaklaşık aynı değerlerde olduğu görülmüştür. **Özdemir vd.** 2010'da yapmış oldukları NiAl basınç destekli yanma sentezi çalışmasında test numunelerinin sertliği 10 N'luk bir yük ile Vickers sertliği tekniği kullanılarak, 367 +/-17 HV_{1.0} olarak ölçülmüştür. **WON vd.** yapmış olduğu bir çalışmada ise, NiAl ön ısıtma olmadan mikrosertlik değeri 375 civarındayken, 200°C ön ısıtma sonrası 440 HV'ye yükselmiştir. Ni₃Al ön ısıtma olmadan 180 HV değerinde bir mikrosertliğe sahipken, ön ısıtma ve basınç ile 270 HV değerine sahip olduğu görülmüştür. Ürünlerin artan mikro sertlik değerlerinin nedeni nispi yoğunluğu nedeniyle olduğu kabul edilmiştir.

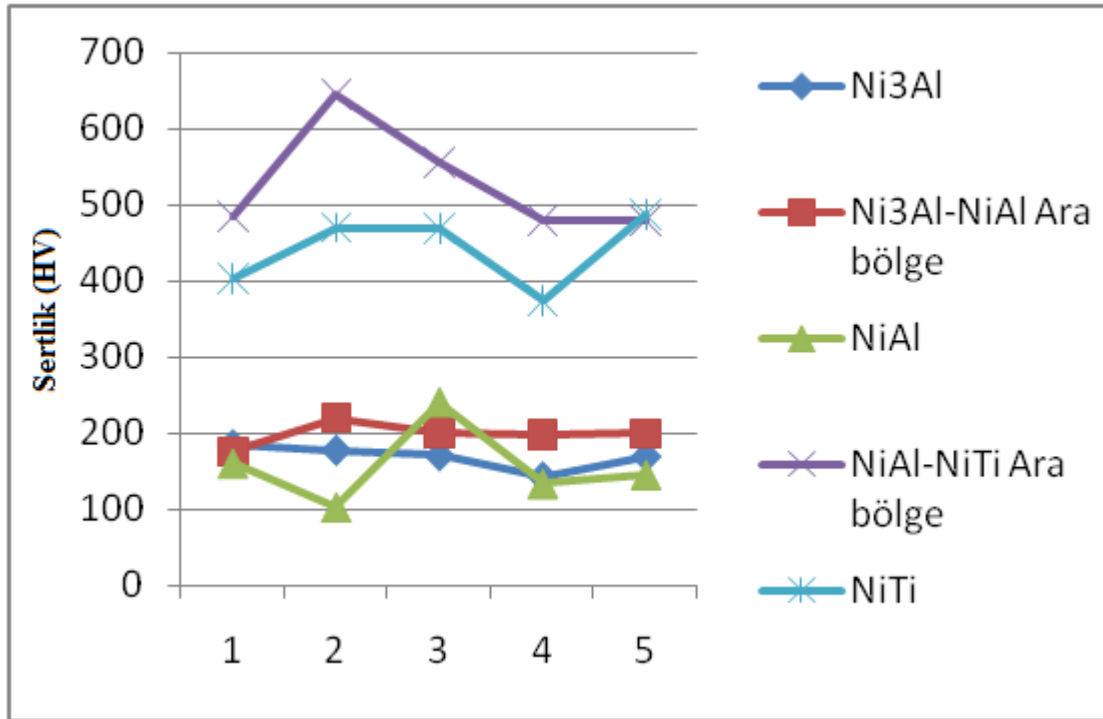
Ergin vd. 2011 yılında yapmış oldukları bir çalışmada ise NiAl kaplama tabakasının sertliğini 279,7 ± 33,9 HV olarak belirlemişlerdir.

Baumann 2004 yılında yapmış olduğu bir çalışmada NiTi vickers sertliği değeri yaklaşık olarak 300 - 350 iken, 530 sertlik değerine sahip paslanmaz çeliğin çok altında olduğunu ifade etmiştir.

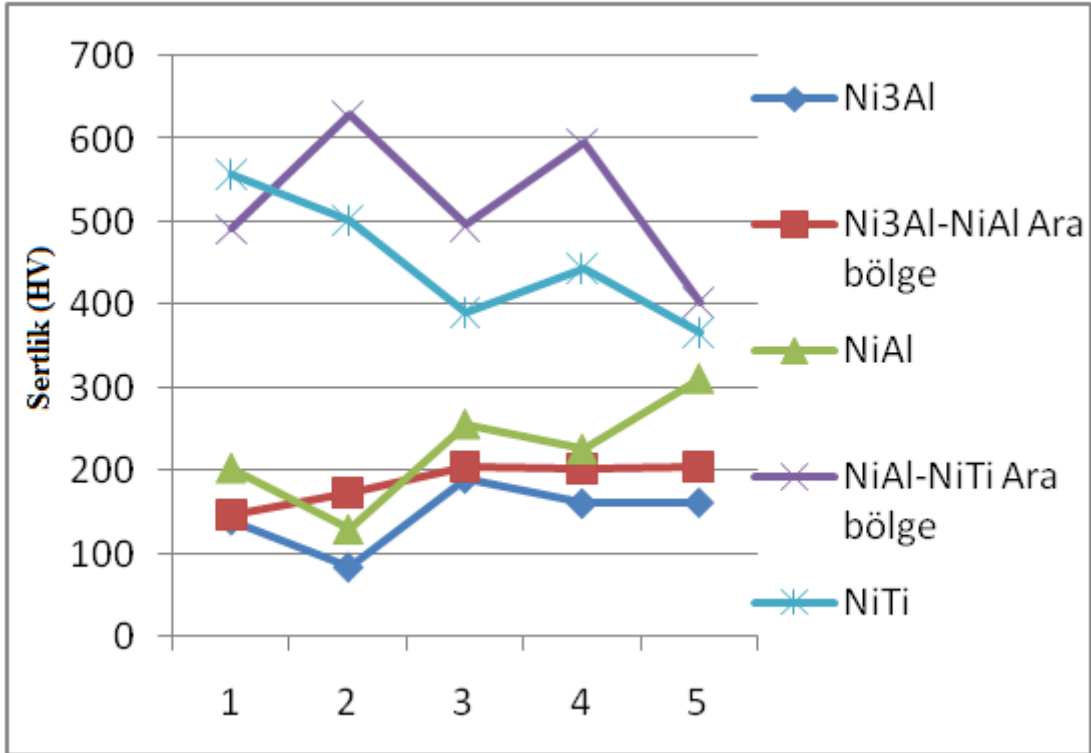
Čapek vd. çalışmasında ise Sertlik 10 dakika sinterleme süresine kadar 362.4'e kadar artmış olduğunu sinterleme süresinin artmasıyla 20 dakika'dan sonra, sertlik önemli ölçüde azalarak 283.4'e kadar düşmüş olduğunu ifade etmişlerdir. Yörük'ün 2010'da farklı sentezleme yöntemlerini kullanarak yapmış olduğu bir kaplama yönteminin sertlik deneyi sonucunda elde etmiş olduğu değerler Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri(Yörük, 2010)

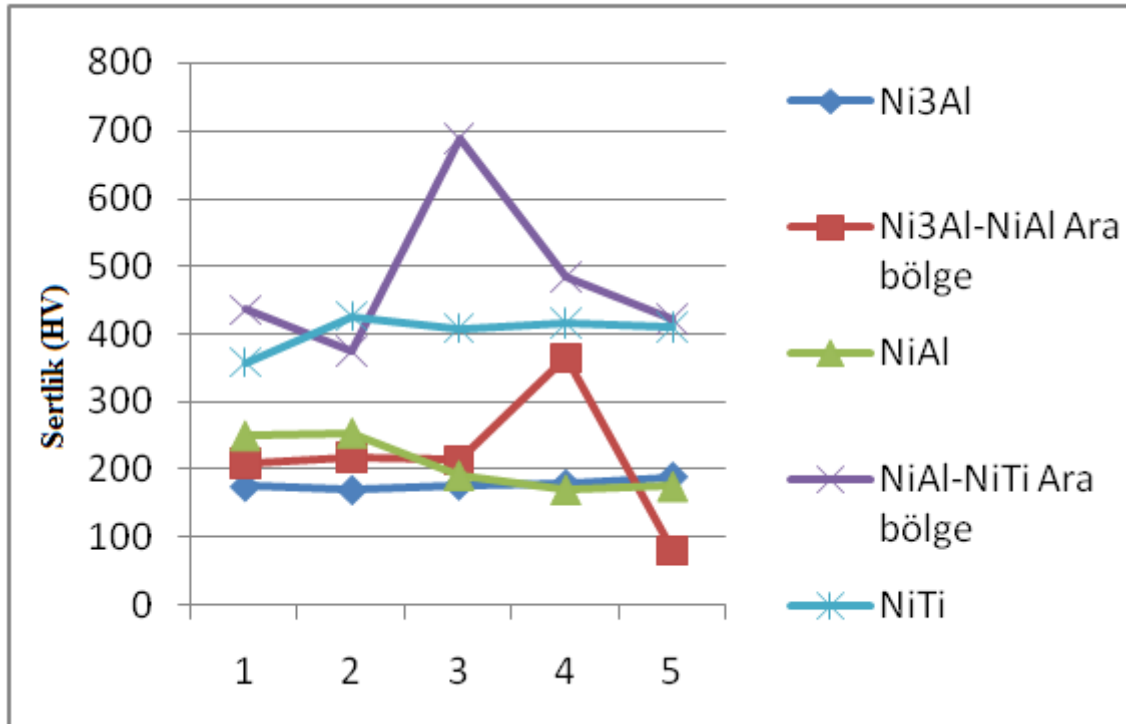
Metot	Malzemeler	Sertlik/Deney
Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi	NiAl	$382,0 \pm 65,9$ HV
	Ni ₃ Al	$377,7 \pm 20,6$ HV
Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi	NiAl	$279,7 \pm 33,9$ HV
	Ni ₃ Al	$321,0 \pm 18,0$ HV
	NiTi	$501,3 \pm 81,7$ HV



Şekil 5.36: N7 no'lu (Kompaktlama basıncı: 100 MPa, Ön ısıtma Sıc: 200 °C, Sinterleme Basıncı: 100 N, Sinterleme sıcaklığı: 1000 °C, Sint. süresi: 1 saat) numuneye ait sertlik değerleri grafiği.



Şekil 5.37: N25 no'lu (Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıc: 200 °C, Sinterleme Basıncı: 100 N, Sinterleme sıcaklığı: 1000 °C, Sint. süresi: 1 saat) numuneye ait sertlik değerleri grafiği.



Şekil 5.38: N16 no'lu (Kompaktlama basıncı: 200 MPa, Ön ısıtma Sıc: 200 °C, Sinterleme Basıncı: 100 N, Sinterleme sıcaklığı: 1000 °C, Sint. süresi: 1 saat) numuneye ait sertlik değerleri grafiği

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar:

100, 150 ve 200 Mpa presleme basıncı, 200, 300 ve 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklıkları, 1000 °C sinterleme sıcaklığı ve 100 N'luk sinterleme basıncı parametreleri kullanılarak üretilen NiTi-NiAl-Ni₃Al üçlü yapısının makroyapı, SEM, EDS analizi, XRD analizi ve mikrosertlik analizleri neticesinde aşağıdaki genel sonuçlara ulaşılmıştır.

Sonuçlardan, üç farklı toz karışımının tek kalıpta preslenerek sentezlenmesiyle tek parça fonksiyonel bir malzemenin başarıyla gerçekleştirilebileceği görülmüştür.

Sentezlenen numunelerin makro fotoğraflarından her üç presleme basıncında da sentezleme işleminin başarı ile gerçekleştiği ve 100 ve 150 Mpa presleme basınçlarında NiTi ve Ni₃Al kısımlarında NiAl kısmına nazaran daha fazla gözenekliliğin meydana geldiği, ancak 200 Mpa presleme basıncında NiAl kısmında gözenek oluşumunun arttığı görülmektedir.

Ayrıca, 100 ve 150 Mpa presleme basınçlarında NiAl-Ni₃Al ara kesitinde presleme yönüne dik konumda geniş bir yanma holünün meydana geldiği, bu durumun 200 Mpa basınçla üretilen numunede oluşmadığı gözlemlenmiştir.

200 Mpa basınçta üretilmiş olan numunede yanma holünün oluşmaması, kompaktlama basıncının yüksek olması nedeniyle toz partikülleri arasındaki boşlukların çok fazla olmaması ve yanma reaksiyonun kesilmeden ilerlemesiyle bağlantılı olduğu düşünülmektedir.

Aynı zamanda 200 Mpa presleme basıncı kullanılarak üretilen numunenin özellikle NiTi kısmında numune bütünlüğünün bozulduğu da gözlemlenmiştir.

Optik mikroyapı fotoğraflarından NiTi-NiAl ara kesitinde dentritik oluşum, NiAl-Ni₃Al ara kesitinde ise özellikle tane sınırlarında ötektik katılaşma gözlemlenmiştir.

Yine artan ön ısıtma sıcaklığı ile birlikte ara bölgelerde geniş yanma holleri ve diğer kısımlarda ise daha homojen bir gözenek dağılımı meydana gelmiştir.

Üretilen numunelere uygulanan sinterleme basıncıyla birlikte gözenek oluşumunun yönlendiği ve özellikle NiTi tarafının şekil bütünlüğünü kaybettiği sonucuna ulaşılmıştır.

Numunelere uygulanan EDS analiz sonuçlarından tüm parametrelerde NiTi, NiAl ve Ni₃Al faz oluşumların meydana geldiği ancak ara bölgelerde karşım fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir.

Aynı zamanda gözenekler içerisinde alınan EDS analizlerinde yoğun miktarda oksijenin çıkması bir miktar oksit oluşumunun da meydana geldiğini göstermiştir.

XRD analiz sonuçlarından, 100 Mpa presleme basıncı kullanılarak üretilen numunede sırasıyla NiTi, NiAl, Ni₃Al, TiAl₃ ve NiTiAl fazları, 150 Mpa presleme basıncı kullanılarak üretilen numunede sırasıyla NiTi, NiAl, Ni₃Al, TiAl₃, NiTiAl ve TiAl fazları ve 200 Mpa presleme basıncı kullanılarak üretilen numunede ise sırasıyla NiTi, NiAl ve Ni₃Al fazları elde edilmiştir.

Elde edilen verilerden en yüksek sertlik değerleri ortalama 550 HV ile NiTi-NiAl ara bölgede elde edilmiştir. Bununla birlikte bu değerleri ortalama 450 HV ile NiTi tarafı takip etmiştir. NiAl, Ni₃Al ve NiAl-Ni₃Al ara bölgelerden alınan sertlik değerleri ise genellikle 150-220 HV değerleri arasında gerçekleşmiştir.

6.2. Öneriler:

Üretilen bu fonksiyonel ürünün korozyon özellikleri üzerinde çalışılabilir. Gözenekler içerisinde oluşan oksitlenmelerin en aza indirilebilmesi için tozların koruyucu gaz atmosferinde preslenmeli ve sentezleme işlemi daha düşük vakumlama şartlarında gerçekleştirilmelidir.

KAYNAKLAR

Anton D. L., Shah D. M., Duhl D. N., Giamei A. F., 1989, Selecting high temperature structural intermetallic compound, The Engineering Approach, Jom, Pp 12-17.

Metals Handbook ASM, Metals Parks., 1990, Toughening mechanisms in intermetallics, Ohio 10th Ed., Vol 2, 913-939, STOLOFF N.S., Metallurgical Trans. A vol 24A, pp561-566.

Kawasaki, A., and Watanabe, R., 1995, Concept and P/M fabrication of functionally gradient materials, ceramics, 23 ,73-83, Elsevier Science Limited and Tecna S.r.l.

Zhang, M. L., Liu, J., Yuan, Z., R., Hirai,T., 1995, Properties of TiC-Ni3Al composites and structural optimization of TiC-Ni3Al functionally gradient materials, Materials Science and Engineering 203 / 272-277.

Zhang, M. and T. Hirai,T. and A. Kumakawa, A. and R. Z. Yuan, Z.R., 1997, Cyclic thermal shock resistance of TiC/Ni3Al FGMs, Composites Part B 28B -21 27-7/ Elsevier Science Limited.

Jee, K. K, Potapov, L.P., Song,Y.S., And Shin,C.M., 1997, Shape memory effect in NiAl and NiMn - based alloys, Scripta Materialia, Vol. 36, No. 2, Pp. 207-212., Elsevier Science Ltd.

Kirihara,S., Tomota,Y., Tsujimoto,T., 1997, Application of an intermetallic compound Ti5Si3 to functionally graded materials, Materials Science and Engineering A239–240 / 600–604.

Koizumi.M., 1997, FGM activities in Japan, Composites Part B 28B/1-4 Elsevier Science Limited.

Liu,T.C., Stringer, J., Mundy, J.N., L. L. Horton, L.L., and Angelini, P., 1997, Ordered intermetallic alloys: an assessment, Intermetallics 5, 579-596, Published by Elsevier Science Limited.

Marchi, S.W.C., 1997, Processing of Aluminum – Nickel Intermetallics by Reactive Infiltration, Doctor of Philosophy, In Metallurgy At the Massachusetts Institute of Technology, Cambridge.

Czubarow, P., Seyferth, D., 1997, Application of poly(Methylsilane) and nicalon polycarbosilane precursors as binders for metal/ceramic powders in preparation of functionally graded materials, Journal of Materials Science 2121 – 2130.

Shon, J-İ., Munir, A.Z., 1998, Synthesis of TiC, TiC–Cu composites, and TiC–Cu functionally graded materials by electrothermal combustion, Journal of the American Ceramic Society., 81, [12], 3243–48.

Varma, A., Rogachev, S.A., Mukasyan, S.A., and Hwang, S., 1998, Combustion synthesis of advanced materials: Principles and applications, advances in chemical engineering, Vol. 24.

Yamaguchi, M., Inui, H., and Ito, K., 1999, High-temperature structural intermetallics, Elsevier Acta Mater. 48/ 307-322.

- Xiong, H., Zhang, L., Chen, L., Yuan, R., and Hirai, T.,** 2000, Design and fabrication of W-Mo-Ti-TiAl-Al system functionally graded material, *Metallurgical And Materials Transactions*, Volume 31a, September - 2369.
- Zhang, H-X., Han, C-J., Du, Y-S., Wood, V.J.,** 2000, Microstructure and mechanical properties of TiC-Ni functionally graded materials by simultaneous combustion synthesis and compaction, *Journal Of Materials Science* 1925 – 1930.
- Stoloff, S.N., C.T. Liu, T.C., Deevi, C.S.,** 2000, Emerging applications of intermetallics, *Elsvier Intermetallics* 1313-1320 .
- Zhu, X.H., Abbaschian, R.,** 2000, Microstructures and properties of in-situ NiAl–Al₂O₃ functionally gradient composites, *Elsvier Composites: Part B* 31/ 383–390.
- Wu, H.M., and Schetky, MCD.L.,** 2000, Industrial applications for shape memory alloys, *Proceedings Of The International Conference On Shape Memory And Superelastic Technologies*, Pacific Grove, California, P.171-182.
- Morsi, K.,** 2001, Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials, *Elsvier Materials Science and Engineering A299* / 1–15.
- K. Yam- D. Yamazaki and K. Nakamura.,** 2000, A functionally graded piezoelectric material created by an internal temperature gradient, *IEEE*.
- Askeland D.R.,** 2001, *The science and engineering of Materials*, Nelson Thomas Ltd. UK.
- Çirakoğlu, M., Bhaduri, S., Bhaduri, B. S.,** 2002, Combustion synthesis processing of functionally graded materials in the Ti–B binary system, *Elsvier Journal of Alloys and Compounds*, 347 / 259–265.
- Kieback, B., Neubrand, A., Riedel, H.,** 2003, Processing techniques for functionally graded materials, *Elsevier Materials Science and Engineering*, A362 / 81–105.
- Dey, K.G.,** 2003, Physical metallurgy of nickel aluminides, *Materials Science Division, Sadhana* Vol. 28, Parts 1 & 2, February/April, pp. 247–262. Printed in India.
- Solmaz, M.Y. ve Keleştemur, M.H.,** 2004, An Investigation on the wear behavior of Ni₃Al+B intermetallic compound at elevated temperature, 10. *Denizli Malzeme Sempozyum Ve Sergisi*.
- Özdemir, O.,** 2004, Ni-Al intermetallics materials, Access: http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_5763.pdf.
- Akdoğan, A., Nurveren, K.,** 2004, Şekil Hafızalı Alaşımlar. *Mühendis ve Makina*, 521, 35–45.
- Yeh, L.C., Sung, Y.W.,** 2004, Synthesis of NiTi intermetallics by self-propagating combustion, *Elsevier Journal of Alloys and Compounds* 376 /79–88.
- Watari, F., Yokoyama, A., Omori, M., Hirai, T., Kondo, H., Uo, M., Kawasaki, T.,** 2004, Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application, *Science direct Composites Science and Technology* 64 /893–908.

- Knoppers, E.G., Gunnink, W.J., Hout, D.V.J., Vliet, V.P.W.,** 2004, The reality of functionally graded material products, Tno Science And Industry, The Netherlands, Pp 38-43.
- Lei, C., Jiandong, H., Zuoxing, G., Qihong, L and Zhijiang, W.,** 2004, Ni-Al functionally graded materials by laser self-propagating high-temperature synthesis, materials transactions, Vol. 45, pp. 2791 to 2793, 2004, The Japan Institute of Metals.
- Morris, G.D., and Muñoz-Morris, MA.,** 2005, Intermetallics: past, present and future, Rev. Meted, Madrid Vol Extr., 498-501.
- Raghavan, V.,**2005, Al-Ni-Ti (Aluminum-Nickel-Titanium) , Journal of Phase Equilibria and Diffusion , August 2005, Volume 26, Issue 3, pp 268-272.
- Konez, A., Alagöz, H., Topal, S., Gülgeç, M.,** 2005, Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin üretim teknikleri ve kullanım alanları”, Mühendis ve Makina, 547: 39-52.
- Wośko, M., Paszkiewicz, B., Piasecki, T., Szyszka, A., Paszkiewicz, R., Tlaczala, M.,** 2005, Application and modeling of functionally graded materials for optoelectronic devices, International Students and Young Scientists Workshop Photonics and Microsystems” IEE.
- Burkes, E.D., and Moore, J.J.,** 2006, Combustion Synthesis of a Functionally Graded NiTi-TiCx Composite, J. Eng. Mater. Technol. 128(3), 445-450, Feb 27.
- Ceylan, A.,** 2006, Şerit Döküm Yöntemi Kullanılarak Fonksiyonel Aşamalı Sialon Seramiklerinin Üretimi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Topal, S.,** 2006, Radyal Sıcaklık Dağılımı Etkisinde Bulunan, Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemeden Yapılmış İçi Dolu Bir Silindirde Isıl Gerilme Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Ergin, N.,** 2007, Fe-Al İntermetalik Malzemenin Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi İle Üretimi Ve Özelliklerinin İyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Demirel, M.,** 2007, Matrisli Kompozitlerde Ni3Al Metallerarası Bileşik Takviyesinin Aşınma Davranışına Etkilerinin Araştırılması, Fırat Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ
- Cannillo, A., Lusvarghi, L., Siligardi, C., Sola, A.,** 2007, Characterization of glass–alumina functionally graded coatings obtained by plasma spraying, Science direct Journal of the European Ceramic Society, 27, 1935–1943 .
- Toptaş, E., Akkuş, N.,** 2007, Şekil hafızalı alaşımlar ve endüstriyel uygulamaları, Marmara Üniversitesi T.E.F Mekanik Eğitimi Bölümü, İstanbul.
- Kösedag, A.,** 2007, Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeden yapılmış dönen, içi boş bir diskin gerilme ve deplasman dağılımının belirlenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ,Yüksek Lisans Tezi, Ankara

- Tosun, G.**, 2007, Ni - Ti Alaşımı bir implant üretimi ve in vivo koşullarında biyouyumluluğunun incelenmesi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ
- Özarslan, O.**, 2007, Fonksiyonel derecelendirilmiş bir plağın analizi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- Bhattacharyya, M., Kumar, N.A., Kapuria, S.**, 2008, Synthesis and characterization of Al/SiC and Ni/Al₂O₃ functionally graded materials, Elsevier Materials Science and Engineering, A 487 / 524–535.
- Kaya, M., Orhan, N., Somunkıran, İ., Kurt, B.**, 2008, Toz metalurjisiyle üretilen gözenekli NiTi şekil hatırlamalı alaşımların gözenek karakteristikleri ve faz yoğunlukları üzerinde soğuk presleme basıncının etkisi, 5th International Powder Metallurgy Conference, Ankara
- Tosun, G., Özler, L., Kaya, M., Orhan, N.**, 2008, SHS yöntemi ile üretilen NiTi alaşımlarının gözenek oranının incelenmesi, 5th International Powder Metallurgy Conference, 1353-1367, Ankara
- Kaya, M.**, 2008, Toz metalurjisi ile üretilen NiTi şekil hatırlamalı alaşımların metalurjik ve mekanik karakteristiklerinin incelenmesi, F.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Elazığ
- Rajan, D.P.T., Pillai, M.R., Pai, C.B.**, 2008, Functionally graded Al–Al₃Ni in situ intermetallic composites: Fabrication and microstructural characterization, Elsevier Journal of Alloys and Compounds, 453 /L4–L7.
- Watanabe, Y., Inaguma, Y., Sato, H., and Miura-Fujiwara, E.**, 2009, A novel fabrication method for functionally graded materials under centrifugal force: The centrifugal mixed-powder method, materials, 2, 2510-2525.
- Dong, H.X., Jiang, Y., He, Y.H., Song, M., Zou, J., Xu, N.P., Huang, B.Y., Liu, C.T., Liaw, P.K.**, 2009, Formation of porous Ni–Al intermetallics through pressureless reaction synthesis, ScienceDirect, Journal of Alloys and Compounds 484 (2009) 907–913.
- Tunca, B.Ö.**, 2009, Fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme ve sandviç plakların patlama yükü altındaki titreşim analizi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Öztürk, A.**, 2009, Fonksiyonel derecelendirilmiş bir silindirde malzeme özelliklerinin ısı gerilme dağılımına etkisinin parametrik incelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Yörük, G.**, 2010, Yanma sentezi yöntemi kullanılarak intermetalik malzeme esaslı kaplama üretimi ve yüzey özelliklerinin incelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- Aksoylar, C.**, 2010, Anlık basınç yükü etkisindeki kompozit plakların, doğrusal olmayan dinamik davranışının, sonlu elemanlarla çözümü, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Özdemir, O., Zeytin, S., Bindal, C.**, 2010, A study on NiAl produced by pressure-assisted combustion synthesis, ScienceDirect, Vacuum 84 (2010) 430–437

- Sadollah, A., Bahreininejad, A.,** 2011, Optimum gradient material for a functionally graded dental implant using metaheuristic algorithms, Science Direct Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 1384 – 1395.
- Brammer, M.T.,** 2011, Improving the phase stability and oxidation resistance of B-NiAl, Iowa State University Materials Science And Engineering master Of Science Ames, Iowa.
- Kumar, G.K., Sivarao, T., Anand, S.J.,** 2011, A Novel Intermetallic Nickel Aluminide (Ni₃Al) as an Alternative Automotive Body Material, International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS Vol: 11. No:1.
- Mahamood, M.R., Member, A.T.E., IAENG, Shukla, M., and Pityana, S.,** 2012, Functionally graded material: An overview, Proceedings of the World Congress on Engineering 2012 Vol III, London, U.K., July 4 – 6.
- Wisutmethangoon S., Denmud N., Sikong L.,** 2012, Effect of preheating temperature and chamber pressure on the properties of porous NiTi alloy prepared by SHS technique, World Academy of Science, Engineering and Technology 68.
- Rubio, M.W., Paulino, H.G., Silva, N.C.E.,** 2012, Analysis, manufacture and characterization of Ni/Cu functionally graded structures, Science direct Materials and Design 41 / 255–265
- Amado, M.J., Montero, J., Tobar, J.M., Yáñez, A.,** 2012, Ni-based metal matrix composite functionally graded coatings, science direct Physics Procedia 39 / 362 – 367.
- Shariat, S.B., Liu, Y., Meng, Q., Rio, G.,** 2013, Analytical modelling of functionally graded NiTi shape memory alloy plates under tensile loading and recovery of deformation upon heating, Science direct Acta Materialia, 61,3411–3421.
- Cinca, N., Lima, C.R.C., Guilemany, M.J.,** 2013, An overview of intermetallics research and application: Status Of Thermal Spray Coatings, J. Mater. Res. Technol., 2(1):75-86.
- Sobczak, J.J., Drenchev, L.,** 2013, Metallic Functionally Graded Materials: A Specific Class of Advanced Composites, Science direct J. Mater. Sci. Technol., 29(4), 297- 316
- Novák, P., Mejzlíková, L., Michalcová, A., Capek, j., Beran, P., Vojtěch, D.,** 2013, Effect of SHS conditions on microstructure of NiTi shape memory alloy, ScienceDirect, Intermetallics 42 (2013) 85 - 91.
- Watanabe, Y., and Sato, H.,** 2013, Review Fabrication of Functionally Graded Materials under a Centrifugal Force, http://cdn.intechopen.com/pdfs/16976/InTechReview_fabrication_of_functionally_graded_material_s_under_a_centrifugal_force.pdf, 10/Eylül/2013.
- URL-1,** www.ism.ac.ru/handbook/shsf.htm, 10/Eylül/2013.
- URL-2,** <http://www.thenakedscientists.com/HTML/articles/article/in-search-of-advanced-intermetallics>, 17/Ekim/ 2013.
- URL-3,** <https://www.classle.net/book/properties-niti-alloy>, 17/Ekim/ 2013.

URL-4, <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/6729/2/Tese.pdf>, 17/Ekim/ 2013.

URL-5,

<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID11/ID11UserGuide/ID11Reports/CurfsThesis>, 21/Ekim/2013

URL-6, www.mece.panam.edu/~afuentes/Bone_FGM.ppt, Ekim 2013.

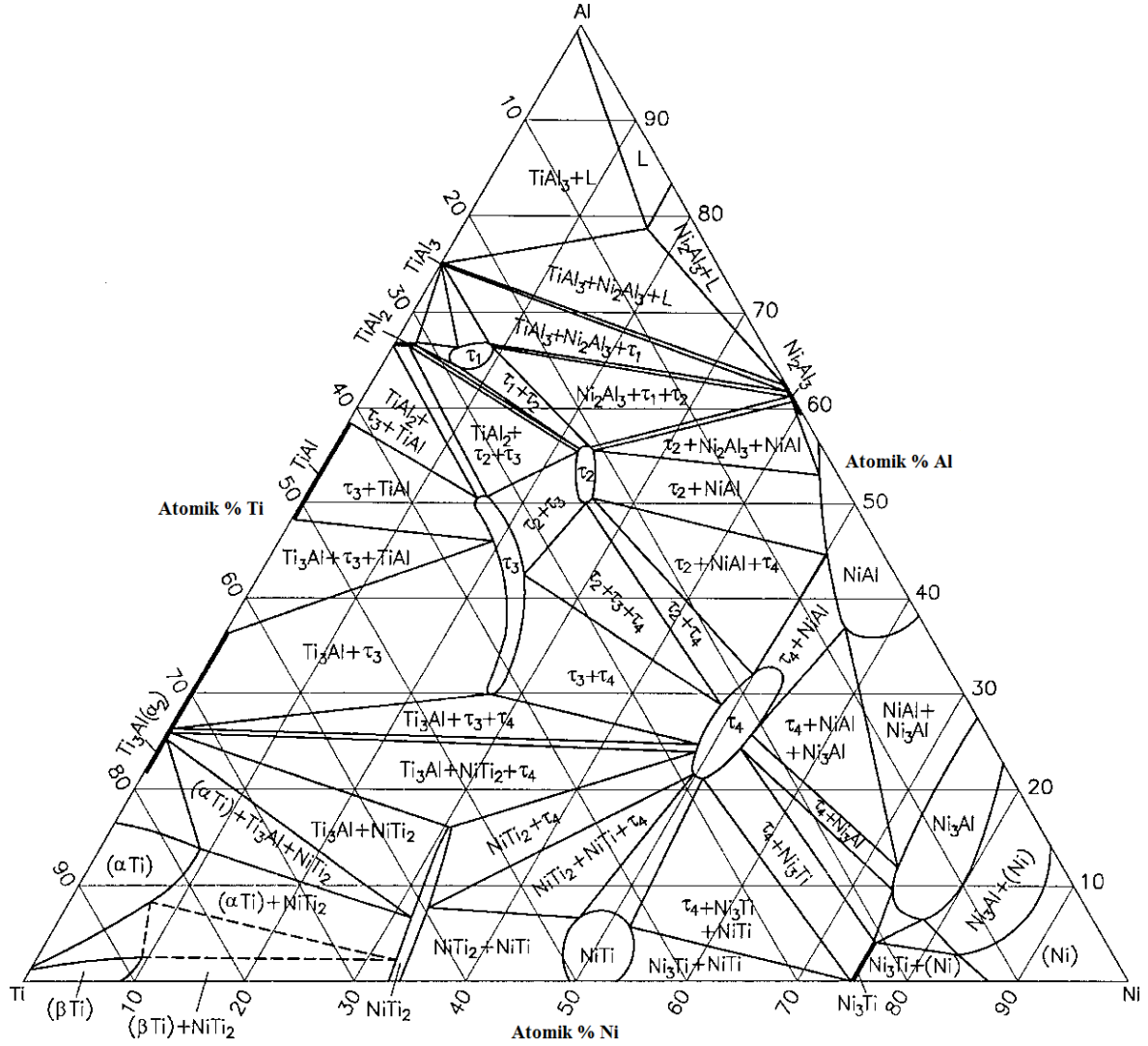
URL-7, www.wikipedia.com, 21/Ekim/2013

Čapek, J., Kučera, V., Fousová, M., Vojtěch, D., 2013, Preparation Of The NiTi Shape Memory Alloy By The Te-Shs Method – Influence Of The Sintering Time, <http://www.metal2013.com/files/proceedings/12/reports/1478.pdf>, 16. Kasım.2013.

URL – 8 <http://dspace.library.iitb.ac.in/xmlui/bitstream/handle/10054/1597/5556.pdf>., Ocak, 2014
Biswas , A., Roy, S.K., Gurumurthy, K.R., Prabhu, N., Banerjee, S., A study of self-propagating high-temperature synthesis of NiAl in thermal explosion mode,.

EKLER

Bölüm 5.2’de Şekil 5.17, 5.21 ve 5.24’te SEM ve EDS analizlerinde kullanılmış olan Al-Ni-Ti diagramı (Raghavan, 2005).



ÖZGEÇMİŞ

02.03.1975 Diyarbakır doğumlu ve Diyarbakır –Eğil ilçesi Gündoğoran Mah. nüfusuna kayıtlıyım. İlk, orta ve lise öğrenimini Diyarbakır’da tamamladım. 2001 yılında Fırat Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü’ne kayıt yaptırdım ve 2005 yılında bu bölümden mezun oldum. Eylül 2005’de mezun olduğum bölümde Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladım. 2009 yılında yüksek lisans öğrenimini tamamladıktan sonra 2009 yılı bahar döneminde Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı’nda doktora öğrenimine başladım ve halen devam etmektedir.

Y.Lisans eğitimine başladıktan Elazığ’da farklı kurumlarda proje tecrübem nedeniyle çalıştım. Aynı zamanda proje tecrübesi dolayısıyla Kalkınma Bakanlığı ve Kalkınma Ajanslarında projeler değerlendirmek amacıyla Bağımsız değerlendirici olarak görev yaptım. Kendisi evli ve bir çocuk babasıyım.

Musa KILIÇ