

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN NİTİ ŞEKİL HATIRLAMALI
ALAŞIMLARIN METALURJİK VE MEKANİK
KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet KAYA

Tez Yöneticisi:
Prof. Dr. Nuri ORHAN

DOKTORA TEZİ
METALURJİ EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2008

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN NİTİ ŞEKİL HATIRLAMALI
ALAŞIMLARIN METALURJİK VE MEKANİK
KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet KAYA

Doktora Tezi
Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı

Bu tez, 11/01/2008 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği ile başarılı olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nuri ORHAN

Üye: Doç. Dr. Mehmet H. KORKUT

Üye: Doç. Dr. Hüseyin TURHAN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Behçet GÜLENÇ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Ahmet HASÇALIK

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

KIZIM İPEK'e ...

TEŞEKKÜR

“Toz Metalurjisi ile Üretilen NiTi Şekil Hatırlamalı Alaşımların Metalurjik ve Mekanik Karakteristiklerinin İncelenmesi” adlı doktora tezimin hazırlanmasında ilgi ve yardımlarından dolayı sayın hocam Prof. Dr. Nuri ORHAN’a teşekkür eder saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez ile ilgili deneysel çalışmaların sürdürülmesinde maddi olanakların çoğunu sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) birimine teşekkür ederim. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ölçümlerinin yapılması için bize imkân sağlayan Gaziantep Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü üyelerine ve DSC ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Yrd. Doc. Dr. Murat ESKİL’e (Kilis 7 Aralık Üniversitesi Muallim Rıfat Eğitim Fakültesi) teşekkür ederim.

Numunelerin parlatılmasında ve ısıt-ilşem yapılmasında yardımda bulunan Dr. Bülent KURT’a, basma testlerinin ölçülmesinde yardımda bulunan Yrd. Doc. Dr. İlyas SOMUNKIRAN’a, tozların soğuk preslenmesinde imkân sağlayan Makine Mühendisliği Bölümü üyelerine, numunelerin üretilmesinde kullanılan deney düzeneğinin hazırlanması için yardımda bulunan Yrd. Doc. Dr. Nihat TOSUN ve eşi Gül TOSUN’a (Fırat Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü), Ni-Ti tozlarının karıştırılmasında yardımda bulunan Teknisyen Zülfü KARAASLAN’a, atölyede çalıştığım sürece manevi olarak desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Serkan ÖZEL’e, Arş. Gör. Furkan SARSILMAZ’a ve tozların tartılmasında yardımda bulunan Arş. Gör. Ayhan ORHAN ile Arş. Gör. Ali Kaya GÜR’e teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmam esnasında emeği geçen Metalurji Eğitimi ve Fizik Bölümü’ndeki hocalarıma teşekkür ederim.

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

Mehmet KAYA

TEŞEKKÜR

İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	III
ÇİZELGELER (TABLOLAR) LİSTESİ	IX
SİMGELER LİSTESİ	XI
KISALTMALAR LİSTESİ	XII
ÖZET	XIII
ABSTRACT	XV
1. GİRİŞ	1
2. ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARDA FAZ DÖNÜŞÜMÜ	4
2.1. Martensitik Faz Dönüşümü	5
2.2. NiTi Alaşımının Martensitik Dönüşüm Histerizesi	8
2.3. Termoelastik Martensitik Dönüşüm	9
2.4. Martensitik Çekirdeklenme Teorisi	10
2.5. Şekil Hatırlamalı Alaşımlarda Süper Örgülü Yapılar	12
3. ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI	15
3.1. Şekil Hatırlama Etkisi ve Superelastiklik	15
3.2. Tek ve Çift Yönlü Şekil Hatırlama Olayı	18
4. NiTi ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR	20
4.1. NiTi Alaşımların Faz Diyagramları	20
4.2. NiTi Alaşımların Kristal Yapısı	22
4.3. NiTi Alaşımlarda Martensitik Dönüşüm Yapıları	24
4.4. NiTi Alaşımlarının Genel Özellikleri	29
4.5. NiTi Alaşımlarının Kullanım Alanları	30
4.6. NiTi Alaşım Özelliklerine Kompozisyon ve Çökteltelerin Etkisi	31
4.7. NiTi Alaşımlarında Deformasyonun Faz Dönüşüm Sıcaklığı Üzerine Etkisi	34
4.8. NiTi Alaşımlarında Yaşlandırmanın Faz Dönüşüm Sıcaklığı Üzerine Etkisi	35
5. NiTi ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARIN TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLMESİ	37
5.1. Toz Metalurjisi İle Malzeme Üretimi	37
5.2. Toz Metalurjisinin Avantajları	38

5.3. Toz Metalurjisinin Uygulama Alanları	38
5.5. Gözenekli NiTi ŞHA'ın Toz Metalurjisi İle Üretimi Üzerine Literatür İncelemesi	39
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
6.1. Alaşım Numunelerinin Hazırlanmasında İzlenen Yöntemin Gerekçesi	45
6.1.1. Numunelerin Hazırlanması	45
6.2. Isıl İşlem Aparatı	48
6.3. Optik Mikroskop Gözlemleri	49
6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Gözlemleri ve EDX İncelemesi	49
6.5. X-Işını Difraksiyonu Ölçümleri	50
6.6. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Ölçümleri	50
6.7. Basma Testi Ölçümleri	50
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
7.1. Gözenek Oluşum Mekanizması	51
7.2. Gözenek Oluşumu Üzerine Ön Isıtma Sıcaklığının Etkisi	52
7.3. Gözenek Oluşumu Üzerine Presleme Basıncının Etkisi	56
7.4. Gözenek Oluşumu Üzerine Ateşleme Konumunun Etkisi	58
7.5. Farklı Yükler Altında Yapılan Isıl İşlemin Gözenekler Üzerindeki Etkisi	60
7.6. Metalografik Gözlemler	62
7.6.1. Ön Isıtma Sıcaklığının Mikroyapı Üzerindeki Etkisi	62
7.6.2. Presleme Basıncının Mikroyapı Üzerindeki Etkisi	68
7.6.3. Farklı Yükler Altında Isıl İşleme Tabi Tutulan Numunelerin Mikroyapıları	72
7.7. X-Işınları Difraksiyon Analizi	78
7.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi	87
7.9. Numunelerin Basma Gerilmesi	109
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	114
KAYNAKLAR	116
ÖZGEÇMİŞ	122

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1: Austenit (solda, kübik) ve martensit yapı (sağda, monoklinik) (Schiller, 2002)	6
Şekil 2.2: Austenit ve martensit için serbest enerji sıcaklık diyagramı. (G ; Serbest enerjisi, ΔG ; Sürücü kuvvet, T ; sıcaklık, γ ; austenit, α' ; martensit) (Porter ve Easterling, 1992)	6
Şekil : 2.3: (a) Yüzey kabartılarının görünümü, (b) Martensit dönüşümün düzlem ve doğrultularındaki değişim (Porter ve Easterling, 1992)	8
Şekil 2.4: Austenit-martensit dönüşümlerin mikro ve makro görünimleri (Simon, 2004)	8
Şekil 2.5: Sıcaklık değişimine bağlı olarak martensitik dönüşüm ve histerizesi ($=H$). A_s = austenit başlama, A_f = austenit bitiş, M_s = martensit başlama, M_f = martensit bitiş ve M_d = zor-etkili martensit için en yüksek sıcaklık. Gri alan = en uygun süperelastik alanı (Ryhanen, 1999; Mihalcz, 2001)	9
Şekil 2.6: (a), (b) M_s sıcaklığının altında artan soğutma ile martensitin büyümesi (Porter ve Easterling, 1992)	10
Şekil 2.7: Düzenli ve düzensiz birim hücre görünümü. Düzenli birim hücrede B atomu köşelerde A atomu da hacim merkezinde yerleşmiştir. Düzensiz yapıda ise A ve B atomlarının yerleşme ihtimali eşittir (Barrett and Massalski, 1982; Nishiyama, 1978)	13
Şekil 2.8: Fe_3Al tipi (β_1) süperörgünün kristal yapısı, A1 ve B1 atomik düzlemlerin alternatif yığılma düzlemleri (Nishiyama, 1978)	13
Şekil 2.9: $CsCl$ tipi (β_2) süperörgünün kristal yapısı, yığılma düzlemleri, (a) Birim hücre, (b) A2 ve B2 alternatif atomik yığılma düzlemi, (Nishiyama, 1978)	14
Şekil 2.10: Cu_2MnAl tipi (β_3) süper örgünün kristal yapısı ve örgü atomlarının konumları (Nishiyama, 1978)	14
Şekil: 2.11: B2 düzenli ana fazdan oluşan sıkıpaket tabakalı martensit yapıların farklı kesme türleri (Nishiyama, 1978)	14
Şekil 3.1: Martensit ve austenit fazın dönüşüm sıcaklıkları eğrisi (http://www.memry.com/nitinolfaq , 28.09.07)	15
Şekil 3.2: Şekil hatırlama etkisinin şematik gösterimi (Yang ve Nakae, 2000)	16
Şekil 3.3: (a) Süperelastik oluşumunun yük-sıcaklık faz diyagramı. $A \rightarrow M$ (M_s , M_f noktaları) ve $M \rightarrow A$ (A_s , A_f noktaları). (b) Süperelastiklik etkisinin makro görünüşü. Numuneye A_f sıcaklığı üzerinde zor uygulanması (A-B), aynı sıcaklıkta zorun kaldırılması (B-C), (Oulu University - http://herkules oulu.fi/isbn9514252217/html/x317.html)	17
Şekil 3.4: Şekil hatırlatma etkisi ve süperelastiklik etkisinin meydana geldiği gerilme ve sıcaklık alanları (Wu vd., 2002)	17

Şekil 3.5: Tek ve çift yönlü şekil hatırlama olayının şematik görünümü. Şekilde işlemler birbirine çok benzerdir. Bir veya iki-yönlü SHE için martensit fazda deney numuneleri (a), numunelere zor uygulanarak bükülmesi (b), numunelerin ısıtılması (c) ve numunelerin soğutulması (d). Bir-yönlü etkide yüksek sıcaklıkta soğutmayla numunede makroskobik şekil değişimi olmaz. Düşük sıcaklıktaki şekli oluşturmak için bir deformasyon gereklidir (http://en.wikipedia.org/wiki/Shape_memory_alloy)	19
Şekil 3.6. Tek yönlü şekil hatırlama etkisi: Numune, M_f Sıcaklığı altında yük uygulanarak deformasyona uğratılmış (A–B) ve yük kaldırılmış (B–C). Kalıntı deformasyon, numunenin A_f sıcaklığı üzerine ısıtılmasıyla ortadan kalkar (C–D) (http://www.memry.com/nitinolfaq , 28.09.07)	19
Şekil 3.7. Çift yönlü şekil hatırlama etkisi: A_f Sıcaklığı üzerindeki bir numune M_f sıcaklığı altında soğutmayla daha önce programlanmış şeklini alır (A–B). Sonradan A_f sıcaklığı üzerine tekrar ısıtmayla numune ilk haline geri döner (B–C), (http://www.memry.com/nitinolfaq , 28.09.07)	19
Şekil 4.1: Ti-52Ni alaşımı için yaşlandırma davranışını tanımlayan TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) diyagramı (Otsuka ve Ren, 2005)	21
Şekil 4.2: Ni-Ti faz diyagramı (Bram, vd., 2002; Massalski, vd., 1990; Otsuka ve Ren, 2005)	21
Şekil : 4.3: (a) B2(CsCl), (b) Fd3m uzay grubuna sahip Ti_2Ni fazı (http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/cubic.html)	23
Şekil 4.4: Ti_3Ni_4 çökeltlerinde Ti ve Ni atomlarının düzenlenmesi: (a) Ti_3Ni_4 çökeltisinin birim hücresinin altı tabakalı atom düzeni; (b) (a) içerisinde $\langle 111 \rangle_{B2}$ eksen boyunda altı tabakanın istiflenmesi (Otsuka and Ren, 2005)	24
Şekil 4. 5: Ti-Ni-bazlı alaşımlarda üç farklı faz dönüşümü (Otsuka and Ren, 2005)	25
Şekil 4.6: B19' martensitin şematik gösterimi (Otsuka and Ren, 2005)	25
Şekil 4.7: B2 den R-fazına örgü değişimi. a' , b' , c' örgü deformasyonundaki ana eksenleri temsil eder (Otsuka and Ren, 2005)	26
Şekil 4.8: Ti-(50-x)Ni-xCu alaşımında martensit dönüşüm üzerine Cu oranının etkisi (Otsuka ve Ren, 1999)	27
Şekil 4.9: Kübik ana faz (B2) ve iki tür martensit (B19' ve B19) arasında yapısal ilişki. (a) Ana hatları belirtilmiş bir FCT hücreli ana B2 hücrelerinde sıkı-paket düzlemler veya temel düzlemler ince çıkıntı çizgilerle işaretlenmiştir; (b) B19 ortorombik martensit, $[1\bar{1}0]_{B2}$ doğrultusu boyunca $(110)_{B2}$ temel düzleminin kesme/kayması ile oluşmuştur; (c) B19'	

monoklinik martensit, bir monoklinik β açısı oluşturmak için B19 yapıya temel olmayan kesme (non-basal shear) $(001)[\bar{1}\bar{1}0]_{B2}$ ile oluşmuştur (Otsuka ve Ren, 1999).....	28
Şekil 4.10: sabit sıcaklıkta farklı NiTi fazlarının zor (yük)-zorlanma (deformasyon) davranışı, A; akma dayanımının (deformasyonun) başlaması, B; maksimum dayanım ve kırılma (Ryhanen, 1999; Mihalecz, 2001; Schiller, 2002)	30
Şekil 4.11: İkili Ti-Ni alaşımı için Ni miktarının fonksiyonu olarak M_s sıcaklığı. Farklı yazarlar tarafından farklı veriler gösterilmektedir. Katı çizgi termodinamik hesaplamalar ile verilmiştir (Otsuka and Ren, 2005)	33
Şekil 4.12: Deformasyon etkisi ile dönüşüm sıcaklarının değişimi, (a) Çekme gerilmesi uygulanmadan önce, (b) Çekme gerilmesi uygulandıktan sonra, (c) İlk ısıl-çevrimden sonra (Otsuka ve Ren, 1999)	35
Şekil 4.13: Ni-zengin iki NiTi (Ti-51Ni ve Ti-52,6Ni) alaşımında R_s ve M_s sıcaklıkları üzerinde yaşlandırmanın etkisi. Verilen yaşlandırma sıcaklığında R_s yaşlandırma zamanında ve kompozisyonda hemen hemen bağımsızdır. M_s kısa yaşlandırma süresince kompozisyona ve yaşlandırmaya bağlıdır, fakat uzun yaşlandırma zamanından sonra azar azar bir sabit değere ulaşır kompozisyondan ve yaşlandırma zamanından bağımsız olur (Otsuka and Ren, 2005) ...	36
Şekil 4.14: R_s sıcaklığı üzerine yaşlandırmanın etkisi. Yaşlandırma sıcaklığı 573 K üzerindedir. Ayrıca eğri zaman ve kompozisyondan bağımsızdır. Bu eğri aynı zamanda alaşım kompozisyonunda bağımsızdır. Yaşlandırma sıcaklığı daha düşük olduğunda B2 matrisinde Ni miktarının azalması (Ni_4Ti_3 çökeltilerinden dolayı) sonucu R_s sıcaklığında artma olur. Yaşlandırma sıcaklığı arttığı zaman çökeltiler azalırken matrisin Ni oranı artar ve R_s sıcaklığı düşer (Otsuka and Ren, 2005)	36
Şekil 6.1: Gözenekli NiTi ŞHA'nın üretim aşamaları	47
Şekil 6.2: Gözenekli NiTi ŞHA'nın üretiminde kullanılan ateşleme düzeneği. Numunenin yanına yerleştirilen ısı çifti ile numunenin ön ısıtma sıcaklığı dijital termometre ile ölçülmektedir. Isıtma hızı gerilim kontrolü ile ayarlanmakta, numune ise transformatör tarafından oluşturulan ark ile tutuşturulur	48
Şekil 6.3: Isıtma odacığı ve şematik görünümü	49
Şekil 7.1: Reaksiyonun başlaması ile kanal ve alaşım oluşumunun şematik gösterimi	52
Şekil 7.2: Açık ve kapalı gözeneklerin şematik görünümü	52
Şekil 7.3: 100 MPa basınçla soğuk preslenmiş ve farklı ön ısıtma sıcaklıklarında (soldan sağa sırasıyla; 100, 200 ve 350 °C) sentezlenmiş gözenekli NiTi numuneleri ve tutuşma noktaları (TN)	53

Şekil 7.4: Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numunelerin optik görüntüleri, (a) ön ısıtma sıcaklığı 100 °C, (b) ön ısıtma sıcaklığı 200 °C, (c) ön ısıtma sıcaklığı 350°C , (d) ön ısıtma sıcaklığı 350 °C kanal bölgesi	54
Şekil 7.5: Farklı basınçlarda (soldan sağa sırasıyla 50, 100, 200 MPa) preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunelerin makro görüntüsü	57
Şekil 7.6: (a) 50 MPa basınçla preslenmiş numunenin optik görüntüsü, (b) 200 MPa basınçla preslenmiş numunenin optik görüntüsü	58
Şekil 7.7: Numunelerin farklı bölgelerde tutuşması sonucu farklı yanma kanallarının oluşması, (a) numunenin üst tepeden ateşlenmesi, (b) numunenin üst kenardan ateşlenmesi, (c) numunenin yan yüzeyden ateşlenmesi	59
Şekil 7.8: 100 MPa basınçla preslenmiş ve 350 °C ön ısıtma sıcaklığında üst kenardan tutuşturularak sentezlenmiş bir numunenin boyuna kesit SEM görüntüsü	60
Şekil 7.9: 1050 °C’de farklı yükler altında ısı-ışleme tabi tutulan numunelerin optik görüntüleri, (a) ısı-ışlem sırasında yük yok, (b) ısı-ışlem sırasında 3,2 MPa yük uygulanmakta, (c) ısı-ışlem sırasında 6,41 MPa yük uygulanmakta, (d) ısı-ışlem sırasında 9,61 MPa yük uygulanmakta, (e) ısı-ışlem sırasında 12,82 MPa yük uygulanmaktadır	62
Şekil 7.10: 100 MPa basınçla preslenmiş ve 100 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenmiş numunenin (a) optik ve (b) SEM görüntüsü ve EDX alınan bölgeler	65
Şekil 7.11: 100 MPa basınçla preslenmiş ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenmiş numunenin (a) optik ve (b)-(c) SEM görüntüsü ve EDX alınan bölgeler	66
Şekil 7.12: 100 MPa basınçla preslenmiş ve 350 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenmiş numunenin (a) optik ve (b) SEM görüntüsü ve EDX alınan bölgeler	67
Şekil 7.13: 50 MPa basınçla preslenmiş ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenmiş numunenin (a) optik ve (b), (c) SEM görüntüsü ve EDX bölgeleri	70
Şekil 7.14: 200 MPa basınçla preslenmiş ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenmiş numunenin farklı iki bölgesinde alınan SEM görüntüsü ve EDX alınan bölgeleri	71
Şekil 7.15: 1050 °C’de farklı yükler altında 1 saat ısı-ışlemlere tabi tutulan numunelerin optik görüntüleri, a) Yük uygulanmadan 1 saat ısı-ışleme tabi tutulan numune, b) Isıl işlem sırasında 3,2 MPa yük uygulanan numune, c) Isıl işlem sırasında 6,41 MPa yük uygulanan, d) Isıl işlem sırasında 9,61 MPa yük uygulanan numune, e) Isıl işlem sırasında 12,82 MPa yük uygulanan numune	74
Şekil 7.16: SHS yöntemi ile üretildikten sonra 1050 °C’de farklı yükler altında 1 saat ısı-ışleme tabi tutulan numunelerin SEM görüntüleri, a) Yüksüz, b) Isıl işlem süresince 3,2 MPa yük uygulama, c) Isıl işlem süresince 6,41 MPa yük uygulama, d) Isıl işlem süresince 9,61 MPa yük uygulama, e) Isıl işlem süresince 12,82 MPa yük uygulama	77

Şekil 7.17: 200 MPa basınçla soğuk preslenen numunenin X-ışını parça difraktogramı	79
Şekil 7.18: Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numunelerin X-ışını parça difraktogramı, (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 350 °C	80
Şekil 7.19: Farklı basınçlarda soğuk preslendikten sonra 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunelerin X-ışını parça difraktogramı, (a) 50 MPa, (b) 200 MPa	83
Şekil 7.20: 1050 °C’de farklı yükler altında 1 saat ısıtma tabi tutulan numunelerin X-ışını parça difraktogramı, (a) ısıtma sırasında yük yok, (b) 3,2 MPa yük, (c) 6,41 MPa yük, (d) 9,61 MPa yük, (e) 12,82 MPa yük	85
Şekil 7.21: 100 MPa basınçla preslenen ve 100 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC eğrisi, (a) farklı sıcaklık hızlarında ısıtma, (b) farklı sıcaklık hızlarında soğutma, (c) martensit dönüşüm eğrilerinde elde edilen Kissinger eğrisi ve aktivasyon enerjisi	89
Şekil 7.22: 100 MPa basınçla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC eğrisi, (a) farklı sıcaklık hızlarında ısıtma, (b) farklı sıcaklık hızlarında soğutma, (c) martensit dönüşüm eğrilerinden elde edilen Kissinger eğrisi ve aktivasyon enerjisi	91
Şekil 7.23: 100 MPa basınçla preslenen ve 350 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC eğrisi, (a) farklı sıcaklık hızlarında ısıtma, (b) farklı sıcaklık hızlarında soğutma, (c) martensit dönüşüm eğrilerinde elde edilen Kissinger eğrisi ve aktivasyon enerjisi	93
Şekil 7.24: 50 MPa basınçla soğuk preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC eğrisi, (a) farklı sıcaklık hızlarında ısıtma, (b) farklı sıcaklık hızlarında soğutma, (c) martensit dönüşüm eğrilerinde elde edilen Kissinger eğrisi ve aktivasyon enerjisi	96
Şekil 7.25: 50 MPa basınçla preslenen ve 100 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen farklı numunelerin farklı ısıtma ve soğutma hızında alınan DSC eğrileri, (a); 10 °C/dak ısıtma-soğutma hızında alınan DSC eğrisi, (b) 15 °C/dak ısıtma-soğutma hızında alınan DSC eğrisi, (c) 20 °C/dak ısıtma-soğutma hızında alınan DSC eğrisi, (d) 25 °C/dak ısıtma-soğutma hızında alınan DSC eğrisi	98
Şekil 7.26: 200 MPa basınçla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC eğrisi, (a) farklı sıcaklık hızlarında ısıtma, (b) farklı sıcaklık hızlarında soğutma, (c) martensit dönüşüm eğrilerinde elde edilen Kissinger eğrisi ve aktivasyon enerjisi	100
Şekil 7.27: 1050 °C’de 1 saat ısıtma tabi tutulan numunenin farklı ısıtma ve soğutma hızında DSC eğrileri, ısıtma ve soğutmada belirgin bir pik yoktur	101

Şekil 7.28: 1050 °C’de 3,2 MPa yük altında 1 saat ısıtma tabi tutulan numunenin farklı 5 °C/dak. ısıtma ve soğutma hızında DSC eğrileri. $A_s = -19.68$ C, $A_{max} = -14.54$, $A_f = -9.88$, $\Delta H = -1.4013$ J/g. Martensit oluşum piki daha düşük sıcaklıktan meydana geldiğinden dolayı görünmüyor	102
Şekil 7.29: 1050 °C’de 6,41 MPa yük altında 1 saat ısıtma tabi tutulan numunenin DSC eğrileri, (a) ısıtma, (b) soğutma	103
Şekil 7.30: 1050 °C’de 9,61 MPa yük altında 1 saat ısıtma tabi tutulan numunenin farklı ısıtma-soğutma hızında DSC eğrileri, (a) ısıtma DSC eğrileri, (b) soğutma DSC eğrileri	105
Şekil 7.31: 1050 °C’de 12,82 MPa yük altında 1 saat ısıtma tabi tutulan numunenin DSC eğrileri, (a) farklı sıcaklık hızlarında ısıtma, (b) farklı sıcaklık hızlarında soğutma, (c) martensit dönüşüm eğrilerinde elde edilen Kissinger eğrisi ve aktivasyon enerjisi	107
Şekil 7.32: 100 MPa basınçla soğuk preslendikten sonra farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numunelerin basma-gerilme eğrisi	110
Şekil 7.33: 100 MPa basınçla soğuk preslendikten sonra 350 °C’de farklı bölgelerde tutuşturularak sentezlenen numunelerin yanma kanallarına göre basma-gerilme eğrisi, (a) yanma kanalları numune boyuna dik halkalar şeklinde, (b) yanma kanalları numune boyuna yaklaşık paralel	111
Şekil 7.34: Farklı basınçlarda preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunelerin basma-gerilme eğrisi	112
Şekil 7.35: 1050 °C’de farklı yükler altında ısıtma-ısıtma tabi tutulan numunelerin basma-gerilme eğrisi, (a) yüksüz, (b) ısıtma sırasında 3,2 MPa yük uygulama, (c) 6,41 MPa yük uygulama, (d) 9,61 MPa yük uygulama, (e) 12,82 MPa yük uygulama	113

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1: NiTi alaşımlarının genel özelliklerinde sayısal değerler (Ryhanen, 1999; Mihalcz, 2001)	29
Tablo 4.2: Paslanmaz çelik ve titanyumun bazı fiziksel özellikleri (Ryhanen, 1999)	29
Tablo 4.3: NiTi ŞHA'ın yaygın uygulama alanları (Favier, vd., 2007; Fugazza, 2003; Mckelvey ve Ritchie, 2001)	31
Tablo 4.4: İkili Ni-Ti alaşımı içerisine katılan elementlerin dönüşüm sıcaklığına, sertliğine ve süneklik üzerindeki etkileri (Venkata Ramaiah, vd., 2005)	32
Tablo 6.1: Çalışmada kullanılan numunelerin özellikleri	46
Tablo 7.1: Ti-50,5 at.%Ni oranında, 100 MPa basınçla (%50,5 ham gözeneklilik) preslenen ve farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen gözenekli NiTi SMA'ın gözenek oranları	55
Tablo 7.2: Farklı ön ısıtma sıcaklığına, farklı ham gözenekliliğe ve farklı Ni-Ti oranına göre oluşan gözeneklilik, (a= Li vd., 2000-b; b= Tay vd., 2006; c = Chu vd., 2005-a)	55
Tablo 7.3: Farklı basınçlarla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen gözenekli NiTi SMA'ın gözenek oranları. Presleme basıncının artması ile genel gözenek oranı azalırken açık gözenek oranının arttığı görüldü	57
Tablo 7.4: 1050 °C'de farklı yükler altında ısıtma işlemi tabi tutulan numunelerin gözenek oranları, uygulanan yükle gözenek oranları özellikle açık gözenek oranları azalmaktadır	61
Tablo 7.5: Şekil 7.10(b)'deki fotoğrafta numaralı olan point0 ve point1 bölgelerinin EDX sonuçlarına göre alaşım elementlerinin atomik yüzdeleri	65
Tablo 7.6: Şekil 7.11(b)-(c)'deki fotoğrafta numaralı olan Point0 ve Ellipse1 bölgelerin EDX sonuçlarına göre alaşım elementlerinin atomik yüzdeleri	66
Tablo 7.7: Şekil 7.12(b)'deki fotoğrafta numaralı olan Ellipse0 ve Point1 bölgelerin EDX sonuçlarına göre alaşım elementlerinin atomik yüzdeleri	68
Tablo 7.8: Şekil 7.13(b)'deki fotoğrafta numaralı olan 0 ve 1 nolu bölgelerin EDX sonuçlarına göre alaşım elementlerinin atomik yüzdeleri	70
Tablo 7.9: Şekil 7.14 (a) ve (b)'deki SEM görüntüsünde elips biçiminde gösterilen bölgelerin EDX sonuçlarına göre alaşım elementlerinin atomik yüzdeleri	72
Tablo 7.10: Şekil 7.16'deki SEM görüntüsünde belirtilen bölgelerin EDX sonuçlarına göre alaşım elementlerinin atomik yüzdeleri	78
Tablo 7.11: Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numuneler için X-ışını parça difraksiyon sonuçları ve yapısı, Ni; kübik yüzey merkezli kafes sisteminde, Ti; hekzagonal yapıda	79

Tablo 7.12: Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numuneler için X-ışını parça difraksiyon sonuçları ve yapısı, (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 350 °C	81
Tablo 7.13: Farklı basınçlar altında soğuk preslendikten sonra 200 °C ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numuneler için X-ışını parça difraksiyon sonuçları ve yapısı, (a) 50 MPa, (b) 200 MPa	83
Tablo 7.14: 1050 °C’de farklı yükler altında 1 saat ısıtma işlemi tabi tutulan numuneler için X-ışını parça difraksiyon sonuçları ve yapısı, (a) ısıtma sırasında yük yok, (b) 3,2 MPa yük, (c) 6,41 MPa yük, (d) 9,61 MPa yük, (e) 12,82 MPa yük	86
Tablo 7.15: 100 MPa basınçla preslenen ve 100 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC ölçüm sonuçları	90
Tablo 7.16: 100 MPa basınçla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC ölçüm sonuçları	92
Tablo 7.17: 100 MPa basınçla preslenen ve 350 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC ölçüm sonuçları	94
Tablo 7.18: 50 MPa basınçla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC ölçüm sonuçları	96
Tablo 7.19: 200 MPa basınçla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC ölçüm sonuçları	100
Tablo 7.20: 1050 °C’de 9,61 MPa yük altında 1 saat ısıtma işlemi tabi tutulan numunenin DSC ölçüm sonuçları	105
Tablo 7.21: 1050 °C’de 12,82 MPa yük altında 1 saat ısıtma işlemi tabi tutulan numunenin DSC ölçüm sonuçları	108

SİMGELER LİSTESİ

bcc	: Hacim merkezli kübik yapı
bct	: Hacim merkezli tetragonal yapı
B2	: CsCl tipi düzenli yapı, Ni-Ti alaşımlarında ana fazın yapısı
B19	: Ortorombik martensit yapı
B19'	: Monoklinik martensit yapı
$d(\text{\AA})$	: Kristal yapıda düzlemler arası mesafe
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre (differential scanning calorimetre)
EDX	: Enerji dispersive X-ışın spektroskopisi (energy dispersive X-ray spectroscopy)
fcc	: Yüzey merkezli kübik yapı
hcp	: Hekzagonal yapı
P	: Basınç
R (-faz)	: Trigonal martensit faz
R	: Evrensel gaz sabiti
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
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi değişimi
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔS	: Entropi değişimi
ΔH_A	: Martensit $\rightarrow$ austenit dönüşümünde entalpi değişimi
ΔH_M	: Austenit $\rightarrow$ martensit dönüşümünde entalpi değişimi
ΔS_A	: Austenit $\rightarrow$ martensit dönüşümünde entropi değişimi
ΔS_M	: Martensit $\rightarrow$ austenit dönüşümünde entropi değişimi
hkl	: Kristal yapıda düzlemleri belirleyen indis sistemi (Miller indisleri)

KISALTMALAR LİSTESİ

A_s	: Martensit → austenit dönüşümünde austenit başlama sıcaklığı.
A_f	: Martensit → austenit dönüşümünde austenit yapının tamamlandığı sıcaklık.
A_{max}	: Martensit → austenit dönüşümünde ısı alışının tamamlandığı sıcaklık.
M_s	: Austenit → martensit dönüşümünde martensit başlama sıcaklığı.
M_f	: Austenit → martensit dönüşümünde martensit yapının tamamlandığı sıcaklık.
M_{max}	: Austenit → martensit dönüşümünde ısı verişinin tamamlandığı sıcaklık.
HIP	: Sıcak izostatik presleme
MA	: Mekanik alaşımlama
MIP	: Metal enjeksiyon kalıplama
Ni	: Nikel
PM	: Toz metalurjisi (powder metalurgy)
SHS	: Kendi üreyen yüksek sıcaklık sentezi (self-propagating high-temperature synthesis)
SMA	: Şekil hatırlamalı alaşımlar (shape memory alloys)
SPS	: Kıvılcım (spark) plazma sinterleme
ŞHA	: Şekil hatırlamalı alaşımlar
ŞHE	: Şekil hatırlama etkisi
ŞHO	: Şekil hatırlama olayı
Ti	: Titanyum
TM	: Toz metalurjisi

ÖZET

Doktora Tezi

TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN NiTi ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARIN METALURJİK VE MEKANİK KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet KAYA

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metal Eğitimi Anabilim Dalı

2008, Sayfa: 122 + XVI

Bu çalışmada, TM ve SHS yöntemi ile gözenekli NiTi şekil hatırlamalı alaşımı üretildi. Üretilen numunelerin makro-mikro yapıları, faz dönüşümleri ve basma dayanımları (mekaniksel özellikleri) incelendi.

Giriş bölümünde; martensitik faz dönüşümünün tarihçesi ve gözenekli NiTi ŞHA hakkında kısaca bilgi verildi. İkinci bölümde; ŞHA'da faz dönüşümü, üçüncü bölümde; ŞHO anlatıldı. Dördüncü bölümde; NiTi ŞHA'nın faz diyagramları, kristal yapısı, martensitik faz dönüşüm özellikleri, genel özellikleri, kullanım alanları, alaşım özelliklerine kompozisyon ve çökteltelerin etkisi ile deformasyon ve yaşlandırmanın faz dönüşüm sıcaklıkları üzerine etkisi hakkında bilgi verildi. Beşinci bölümde TM ile üretilen gözenekli NiTi ŞHA hakkında literatür incelemesi yapıldı. Altıncı ve yedinci bölümde deneysel çalışmalar ile bulgular anlatılarak tartışıldı. Sekizinci bölümde genel sonuçlar ve öneriler belirtildi.

Üretim yapılırken Ni-Ti toz oranları Ni-%at.49,5Ti olarak tercih edildi. Toz numuneler dönen bir kap içerisinde 24 saat süreyle 16 devir/dak dönme hızında torna tezgâhında karıştırıldı. Karıştırılan toz numuneler 50 MPa, 100 MPa ve 200 MPa basınçlarda soğuk preslendikten sonra bir fırın içerisinde 15 °C/dak ısıtma hızı ile 100 °C, 200 °C ve 350 °C ön ısıtma sıcaklıklarına kadar ısıtıldı ve literatürden farklı yüksek voltajlı bir tutuşturma yöntemi ile ateşlendi. Oksitlenmeyi önlemek için fırına yüksek saflıkta argon gazı gönderildi. Numuneler tutuşturulunca yanma dalgası preslenmiş numunenin diğer ekseni boyunca çok kısa bir sürede kendi kendine ilerledi ve böylece gözenekli NiTi ŞHA sentezlenmiş oldu. 100 MPa basınçla soğuk preslenen numuneler her üç farklı ön ısıtma sıcaklıklarında ateşlenerek sentezlenirken, 50 MPa ve 200 MPa basınçla soğuk preslenen numuneler sadece 200 °C ön ısıtma sıcaklığında ateşlenerek sentezlendi. 100 MPa basınçla soğuk preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında

sentezlenen numunelerin bazıları 1050 °C’de 1 saat kadar süreyle farklı yükler altında (0 MPa, 3,2 MPa, 6,41 MPa, 9,61 MPa, 12,82 MPa) ısı-ışleme tabi tutuldu.

Uygulanan tutuşturma yöntemi ile numunelerin yapısında oluşan yanma kanallarının yönelimi kontrol edilebilmekte ve böylece basma dayanımları arttırılabilmektedir. Ön ısıtma sıcaklığı, soğuk presleme basıncı ve ısı-ışlem sırasında uygulanan yük arttığı zaman numunelerin gözenek oranlarının azaldığı belirlendi.

Üretilen numunelerin optik fotoğraflarında kapalı ve açık gözeneklerin yaklaşık olarak homojen dağılım gösterdikleri, EDX ve X-ışın analizlerinde ana fazın austenit (NiTi), ikinci fazın martensit (NiTi) olduğu, bunun yanında yapıda Ni_4Ti_3 , $NiTi_2$, fazlarının varlığı saf Ni, saf Ti ve Ni_3Ti fazlarının olmadığı anlaşıldı. DSC ölçümlerinde oda sıcaklığında martensit fazın varlığı, austenit ve martensit dönüşüm sıcaklıklarının insan vücut sıcaklığında yüksek olduğu anlaşıldı.

Numunelerin 1050 °C’de farklı yükler altında ısı-ışleme tabi tutulması ile yapıdaki ana faz dışındaki fazların azaldığı, yükün 6,41 MPa olduğu zaman yapının sadece austenit fazdan ibaret olduğu, yükün artması ile yapının austenit ve martensit fazdan ibaret olduğu anlaşıldı.

Basma testlerinde, gözenek oranlarının azalması ve yanma kanallarının numune boyunca yönelmesi ile basma dayanımlarının arttığı, yük altında ısı-ışlem yapılması ile basma dayanımlarının daha da arttığı belirlendi.

Anahtar Kelimeler: NiTi alaşımı, şekil hatırlamalı alaşımlar, martensit-austenit faz dönüşümü, gözenekli alaşımlar, toz metalürjisi, SHS, ısı-ışlem, mikroyapı, mekaniksel özellikler.

ABSTRACT

PhD Thesis

THE INVESTIGATION OF THE METALLURGICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF NiTi SHAPE MEMORY ALLOYS PRODUCED WITH POWDER METALURGY

Mehmet KAYA

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metal Education

2008, Page: 122 + XVI

In this study, a porous NiTi SMA was produced with by PM and SHS and phase transformations, macro and microstructures and mechanical properties (compression strength) of the specimens were investigated.

In the first chapter, brief information about the history of martensitic phase transformation and porous NiTi SMAs is given. In the second chapter phase transformation of SMAs and shape memory phenomenon are dealt with. In the fourth chapter, phase diagrams, crystal structures, martensitic transformations, general properties, use, effect of composition and precipitates on the properties of SMAs and the effect of aging were given. In the fifth chapter, the literature research on porous NiTi SMAs produced by PM technique was presented. In the sixth chapter experimental studies, in the seventh chapter results were given and discussed. In the eighth general conclusions and recommendations were given.

In the production of SMA, an atomic percent of Ni-49.5Ti was chosen. The mixture of Ni and Ti powders in the given percent was mixed in an apparatus on a lathe with a rotation speed of 16 rpm for 24 hours. The powder mixed was green compacted in a die 10 mm in diameter and 10 mm in height by 50 MPa, 100 MPa and 200 MPa. Then, the specimens were heated with a heating speed of 15 °C/min up to 100 °C, 200 °C and 350 °C preheating temperatures in a furnace and were ignited by high voltage with a different ignition technique from the literature. To prevent the oxidation, high purity argon was flowed to furnace. Once

ignited, combustion wave could self-propagate along the axis to the other end of the compact in a very short time, and then porous NiTi SMA was synthesized. While the specimens green compacted in 100 MPa were synthesized by igniting at every three different preheating temperature, the specimens green compacted in 50 MPa and 200 MPa were synthesized by igniting only at 200 °C preheating temperature. Some of the specimens green compacted by 100 MPa and synthesized at 200 °C preheating temperature were solution treated at 1050 °C under different loads (0 MPa, 3.2 MPa, 6.41 MPa, 9.61 MPa and 12.82 MPa) for 1 h.

As a result, it was possible to control the orientation of combustion channel with the applied ignition technique. Thus, it was determined that the highest compression strength was obtained in the specimen in which the combustion channels oriented parallel to the longitudinal axis of the specimens. It was seen that the porosity ratios were reduced when the preheating temperature, the green compact and the loads applied during the solution treatment were increased.

Optical microscopy of the synthesized specimen indicated that open and closed pores distributed homogenously within the structure. From EDX and X-ray analyses, it was understood that matrix was mainly (NiTi) austenite, secondary phase was martensite (NiTi) and there were other phase such as Ni_4Ti_3 , NiTi_2 and no free Ni, Ti and Ni_3Ti phase were determined. DSC measurements indicated martensite in the room temperature and transformation temperatures of austenite and martensite were higher than the human body temperature.

It was also understood that the secondary phases decreased after the heat treatment at 1050 °C under various loads. When the load was 6.41 MPa, the structure consisted of only austenite but with removal of the load, austenite and martensite.

It was also determined that compression strength increased in case of less porosity and combustion channels aligned longitudinally. Compression strength also increased with the heat treatment under loading.

Keywords: NiTi alloy, shape memory alloys, martensite-austenite phase transformation, porous alloys, powder metallurgy, SHS, solution treatment, microstructure, mechanical properties.

1. GİRİŞ

Dışarıdan uygulanan etkilere karşı istenilen tepkilerin alınabildiği malzemelere akıllı malzeme denilmektedir. Bunlardan bazıları; şekil hatırlamalı alaşımlar (SHA), akıllı (smart) polimerler, kompozitler, piezoelektrik materyaller, termopiezoelektrik materyaller, elektrik şiddetli (electrostrictive) seramikler, pizoseramikler, magnetik şiddetli materyaller, çok kristalli ferroelektrik seramikler, elektrolojik (electrorheological) akıcılar ve bazı tersine çevrilebilir jellerdir. Bunlardan en yaygın kullanılanları SHA'dır. SHA, medikal endüstri, havacılık endüstrisi ve otomotiv endüstrisi gibi alanlarda birleştirme özelliği, yay ve akıllı malzeme olarak kullanılmaktadır.

Bir malzemenin özellikleri mikro yapısı ile ilgilidir. SHA'da mikroskobik seviyedeki martensitik faz dönüşümleri, makroskobik seviyede şekil değişmesine neden olmaktadır. Bazı alaşımlar, martensit fazda deforme edildikten sonra, üzerindeki yük kaldırılıp martensit fazdan ana faza (austenit faz) dönüşecek şekilde ısıtıldığında, tekrar eski şeklini alır. Uygun termomekanik işlemler gerçekleştirildiğinde önceden sahip olunan şekil ya da büyüklüğü kazanabilen alaşımlara SHA denir. Alaşımların bu özelliğine de şekil hatırlama etkisi (SHE) denir. Eğer numune %6-8 arasındaki zorlanmalara tabi tutulmuşsa, faz dönüşümüyle tamamen orijinal şeklini geri alır (Olson ve Owen, 1992).

Martensitik dönüşüm, austenit faz olarak adlandırılan dönüşüm öncesi kristal yapının, sıcaklık ve uygulanan basıncın ayrı ayrı veya birlikte etkisiyle martensit yapıya dönüşmesi olayıdır. Birçok metal ve alaşım sisteminde gözlenen ve birinci mertebeden yapısal bir faz dönüşümü olan bu dönüşümlerin en önemli özelliği, dönüşüm sonrasında atomların ilk komşuluklarının korunması yani dönüşümün difüzyonsuz olarak gerçekleşmesidir. Bu dönüşümler, termoelastik ve termoelastik olmayan martensitik dönüşümler olmak üzere ikiye ayrılır. Şekil hatırlamalı alaşımlar gerilim ve sıcaklık etkisi ile oluşan termoelastik martensitik dönüşüm karakterindedir (Porter ve Easterling 1992). Gerilim etkili martensitik dönüşüm, sıcaklık ve kristal yönelimine sıkıca bağlıdır (Kazanç, 2000).

Difüzyonsuz faz dönüşümlerine ait ilk gözlemler 1864'de Sorby, 1866'da Tschernoff ve 1878'de Martens tarafından demir esaslı alaşımlarda yapılmıştır. 1895 yılında Osmond, Martens'in tarifine uygun bir gözlem yapmış ve elde ettiği ürün faza Martensit, bunun yüksek sıcaklık fazına Austenit ve bu dönüşüme de Martensitik Faz Dönüşümü adını vermiştir. Daha sonra yapılan çok sayıda araştırma ile büyük bir öneme sahip olan martensitik dönüşümler, demir esaslı alaşımların yanı sıra geniş çapta soy metal bakır esaslı alaşımlarda ve metalik özellik taşımayan bazı malzemelerde de gözlenmiştir (Zengin, 2002).

ŞHE'nin keşfi 1930'lara dayanır. A. Ölander 1932'de Au-Cd alaşımlarının suni elastik davranışını keşfetti. 1938'de Greninger ve Mooradian bir Cu-Zn alaşımının sıcaklığının artması ve azalması ile martensitik fazın oluşmasını ve yok olmasını gözlemledi. 1960'larda Buehler ve arkadaşları, U.S. Naval Ordnance Laboratuvar'ında eşatomlu NiTi alaşımlarının ŞHE'ni keşfettiler. Bu alaşım Nitinol (Nikel Titanyum Naval Ordnance Laboratuvar) adında ticarileştirildi. Alaşımın dikkate değer özellikleri tesadüfen keşfedildi. Alaşım numunelerine çekiçle vurularak darbe testleri uygulanıyordu. Birkaç darbeden sonra araştırmacılar numuneleri pencere kenarına bırakıp öğle yemeğine gittiler ve geri döndükleri zaman, numunelerin kendi kendilerine düzelmiş olduğunu gördüler (Reyhanen, 1999; Schiller, 2002).

1968 yılında NiTi alaşımlarının değeri Johnson ve Alicandri tarafından implant malzemesi olarak kullanılması ile değeri daha da arttı. NiTi alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanımı, geleneksel metal alaşımlarında olmayan ısı ŞHE ve superelastiklik özelliklerinden dolayıdır. NiTi alaşımı tıbbi amaçlarla ilk defa 1970'lerde kullanıldı. NiTi alaşımı 1980'lerde dişlerin düzeltilmesi ve deneysel ortopedik uygulamalarda destek amaçlı olmak üzere ve 1990'ların ortasında tıpta stent uygulamalarında kullanıldı (Reyhanen, 1999).

NiTi alaşımı iyi enerji absorbe etme yeteneğine ve yüksek korozyon direncine de sahiptir. Ayrıca NiTi alaşımı austenit faz üzerindeki bir sıcaklıkta zor uygulanması ve kaldırılması ile defalarca şekil değiştirebilerek süperelastik özelliği de gösterir. Bu olayın temeli de martensitik dönüşüme dayanır.

NiTi alaşımın şekil hatırlama yeteneği; dönüşüm sıcaklıkları, dönüşüm histerizesi ve dönüşüm çevrim sayısı gibi temel niceliklerle tanımlanır. Bu tür alaşımlar üzerindeki deneysel ve teorik çalışmaların yoğunlaştığı konular; dayanım/ağırlık oranlarının iyileştirilmesi, dönüşüm sıcaklıklarının kararlılığı ve kontrolü, histerize genişliği, çevrim sayısının artırılması, maksimum şekil hatırlama yeteneğinin kazandırılması, düşük üretim maliyeti ve kolay üretim yöntemleri olarak sıralanabilir. Bu alaşımlarda alaşım elementlerinin saflığının yüksek olması zorunluluğu maliyeti artırır. Üretim koşullarının hazırlanmasının zorluğu da ayrı bir sorundur.

Ni-Ti alaşımı ŞHE ve biyoyumumluluğundan dolayı elektrik konnektörleri, bağlantı elemanları, cep telefonu antenleri, gözlük camı çerçeveleri, aktuatörler ve sensörler, sonda kılavuz telleri, hava ayar ventillerinde, sıcaklık kontrolünde, otomotiv sanayisinde, F-14 savaş uçaklarında hidrolik boruların birleştirilmesinde bağlantı elemanı gibi alanlarda kullanılmaktadır (Otsuka ve Ren 1999). Alaşım gözenekli olarak üretildiği zaman daha hafif olacağı dolayısıyla kullanım alanının artacağı gerçektir. Gözenekli NiTi alaşımlarının tıpta, havacılıkta ve otomotiv sanayisinde birçok kullanım alanı vardır. Çünkü gözenekli yapılarından dolayı düşük özgül ağırlığına, yüksek dayanım/ağırlık oranına ve çok iyi enerji absorbe etme yeteneğine sahiptir (Yang ve Nakae, 2000). Kemik dokusu gözenekli NiTi alaşımı içerisinde

kolay ilerleme olanağı bulur. Günümüzde çok az sayıda araştırmacı tarafından bu alaşımların toz metalürjisi (TM) ile gözenekli malzeme olarak üretilmesi yapılmaktadır ve artarak devam etmektedir. Ayrıca bazı araştırmacılar tarafından biyouyumluluğunun incelenme çalışmaları da yaygın bir biçimde artmaktadır (Li vd., 2001-a; Li vd., 2002).

Gözenekli NiTi alaşımının TM ile üretimi son birkaç yıl içerisinde gerçekleştirilmiştir. Üretim yapılırken kendi üreyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), kıvılcım plazma sinterleme (SPS), MA (mekanik alaşımlaşma) ve sıcak izostatik presleme (HIP) gibi yöntemler kullanıldı (Li vd., 2001-b; Li vd., 2002; Bram vd., 2002; Chung vd., 2004; Zhu vd., 2004; Chu vd., 2005-a; Zhao vd., 2005; Shearwood vd., 2005). Li ve arkadaşları (2000-b) tarafından Ni-50Ti atomik oranında SHS ile üretilen numunelerde ön ısıtma sıcaklığının artması ile gözenek oranının çok az arttığı belirtildi. Chu ve arkadaşları (2005-b) farklı bir tutuşturucu madde kullanarak Ni-49Ti atomik oranında SHS ile ürettikleri numunelerde ön ısıtma sıcaklığının artması ile gözenek oranının azaldığını belirttiler. Yuan ve arkadaşları (2004) Ni-49,2Ti atomik oranında HIP ile ürettikleri gözenekli NiTi alaşımının yoğun NiTi alaşımı ile benzer faz dönüşüm özelliklerine sahip olduğunu belirttiler. Gözenekli NiTi alaşımı farklı atomik oranlarda SHS ile üretilmesine rağmen Ni-49,5Ti atomik oranında üretilmesi sadece Bram ve arkadaşları (2002) tarafından HIP ve MIP (metal enjeksiyon kalıplama) yöntemleri ile gerçekleştirildi. Ayrıca alaşımın gözeneklilik özelliği incelenmedi ve ısıtma işlemi tabi tutulmadı.

Bu çalışmada; Ni-49,5Ti atomik oranlarında Ni ve Ti tozları kullanılarak TM ve SHS yöntemi ile gözenekli NiTi ŞHA'ı üretilerek alaşımın metalurjik ve mekanik karakteristikleri incelendi. Üretilen numunelere farklı ısıtma işlemleri uygulanarak ısıtma işleminin numunelerin özellikleri üzerindeki etkileri incelendi.

2. ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARDA FAZ DÖNÜŞÜMÜ

Yapısal faz dönüşümleri difüzyonlu ve difüzyonsuz olmak üzere iki guruba ayrılır. Şekil hatırlama özelliği gösteren alaşımlarda difüzyonsuz faz dönüşümleri gerçekleşir. Difüzyonsuz faz dönüşümleri en genel şekilde, yüksek sıcaklık fazında belirli bir kristal yapıda bulunan numunenin sıcaklık, basınç veya bunların farklı kombinasyonlarının etkisiyle daha düşük serbest enerjili düşük sıcaklık fazındaki farklı bir kristal yapıya dönüşmesi şeklinde bilinir. Difüzyon olmadığı için dönüşüm öncesi atomik komşuluklar dönüşümden sonra da aynı kalır. Bu nedenle difüzyonsuz dönüşümler “askeri dönüşümler” olarak adlandırılır. Difüzyonlu dönüşümler ise atomların birlikte hareketini kapsamadığından “sivil dönüşümler” olarak adlandırılır (Porter ve Easterling, 1992).

Bir sistem kararlı olmadığı zaman kararlı duruma yönelmeye başlar. Sistemin kararlılığı termodinamik davranışları ile belirlenir. Sabit sıcaklık ve basınçta kapalı bir sistem, Gibbs serbest enerjisini en alt seviyede tutarak, faz ve faz karışımında kararlı durumda olur. Sıcaklık, basınç ve kompozisyona ek olarak boşluk, arayer, dislokasyon ve arafaz yüzeyleri gibi kristal kusurlar kararlılığı büyük ölçüde etkiler (Jena ve Chaturvedi, 1992).

Sistemin sıcaklığı ve basıncı dikkate alınmadığında, denge durumu diğer termodinamik özelliklerin yardımı ile tanımlanır. İlgilenilen dönüşümlerin çoğu, sabit sıcaklık ve basınç altında meydana gelir. Bu durumda, denge durumu Gibbs serbest enerjisi ile ifade edilir. Çoklu faz sisteminde serbest enerji $\sum n_i G_i$ ifadesi ile verilir. Burada n_i i'inci fazın mol sayısı ve G_i i'inci fazın molar serbest enerjisidir. Sistemin denge durumu $\sum n_i G_i$ fonksiyonunun minimumuna karşılık gelir. Genel olarak molar minimum Gibbs serbest enerjisi (G) aşağıdaki gibi ifade edilir (Jena ve Chaturvedi, 1992; Porter ve Easterling, 1992).

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

Burada H molar entalpi, S molar entropi ve T mutlak sıcaklıktır. Entalpi; molar enerji U (iç enerji) basınç P ve molar hacim V cinsinden aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$H = U + PV \quad (2.2)$$

İç enerji, atomların potansiyel enerjileri ile kinetik enerjilerinin toplamına eşittir. Kinetik enerji; katı ve sıvılarda atomların titreşimlerinden, sıvı ve gazlarda molekül ve atomların öteleme ve dönme enerjilerinden kaynaklanırken, potansiyel enerji, sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimler ve bağlardan kaynaklanır.

Kapalı bir sistemde denge şartı $d\Delta G = 0$ olmalıdır.

$$d\Delta G = d\Delta H - Td\Delta S = 0 \Rightarrow d\Delta H = T_0 d\Delta S \quad (2.3)$$

$$d\Delta H = d\Delta U + PdV + VdP \quad (2.4)$$

Burada ΔG ; serbest enerji değişimi, ΔH ; entalpi değişimi, ΔS ; entropi değişimi, T_0 ; denge sıcaklığıdır (Şekil 2.2’de gösterilmektedir). Katılarda, basınç ve hacim değişiklikleri çok küçük olduğundan, PdV ve VdP terimleri ihmal edilebilir. Böylece $\Delta H \approx \Delta U$ olduğundan, denge durumu için,

$$d\Delta G = d\Delta U - T_0 d\Delta S = 0 \quad (2.5)$$

olur. Düşük sıcaklıklarda en kararlı fazlar katı fazlardır. Çünkü atomlar arasındaki bağ en kuvvetli halde olduğundan iç enerjileri oldukça düşüktür. Yüksek sıcaklıklarda ise $-T_0\Delta S$ teriminin değeri büyük olduğundan, gaz ve sıvı fazlar, düzensizlik dereceleri yüksek olduğu için, daha kararlı olurlar. Sabit basınç ve hacimde sisteme verilen enerji belirlenirse dönüşüm esnasında meydana gelen entropi değişimi Denklem 2.5’den yararlanarak hesaplanabilir.

$d\Delta G \neq 0$, durumu ise sistemin kararsız olduğunu belirtir. Bu tür durumlar bir anlık durumlardır. Evrende kararlı olmayan her sistem, daha düşük enerji durumuna gelerek kararlı olmak ister. Kararlı olmayan sistemlerde, yapısal ve kompozisyonsal değişiklikler meydana geldiğinde, atomlar büyük miktarlarda yeniden düzenlenebilirler. Dönüşümlerin atomik mekanizması birçok atomik süreçle bağlantılıdır ve dönüşüm boyunca gerçekleşir. Oluşan sürecin yapısı bilinmemektedir. Bununla birlikte dönüşüm oranı sıcaklığa çok sıkı bağlıdır.

2.1. Martensitik Faz Dönüşümü

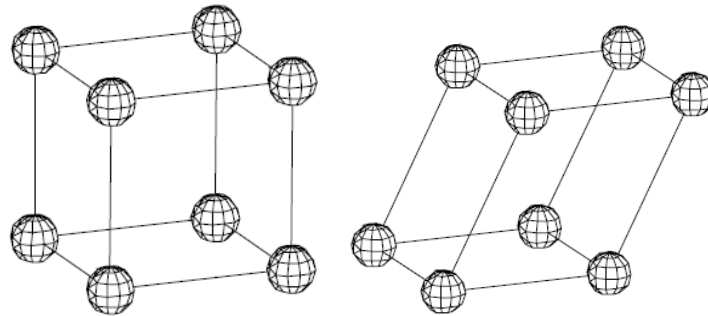
Martensitik dönüşümler atomların birlikte hareketiyle meydana geldiğinden dolayı difüzyonsuz dönüşümlerdir. Martensitik dönüşüm, yüksek sıcaklık austenit fazından ani soğutma etkisiyle bir M_s sıcaklığında başlar ve martensit bitiş sıcaklığı M_f de dönüşüm tamamlanır. Eğer sıcaklık artırılırsa oluşan martensit, austenit başlangıç sıcaklığı olan A_s sıcaklığında austenit faza dönüşmeye başlar ve austenit bitiş sıcaklığı olan A_f de dönüşüm tamamlanıp tekrar austenit fazı elde edilir. Kural olarak bütün malzemeler soğutma ve ısıtma hızı yeteri kadar yüksek tutulduğunda difüzyonsuz dönüşüme uğrayabilirler. Birçok metalik veya metalik olmayan kristaller, mineraller ve bileşiklerde martensitik dönüşüm meydana gelebilir (Kayalı, 1993; Porter ve Easterling, 1992). Martensitik dönüşümlerin genel karakteristikleri şu başlıklar altında özetlenebilir.

- Martensitik faz, ara bir katı çözüldür.
- Kristaldeki atomların dönüşüm öncesindeki komşulukları dönüşüm sonrasında da korunduğundan, dönüşümde difüzyon yoktur.
- Sıcaklığın düşmesi ile plaka şekilli hızlı hacim dönüşümü mevcuttur.
- Dönüşüm sınırlı bir şekil değişikliği ile meydana gelir. Dönüşümün soğuk deformasyon ile de desteklenmesi mümkündür.

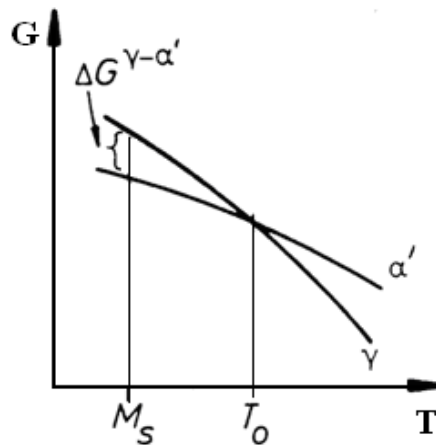
- Ürün faz, ana faz üzerinde belirli düzlemlere yerleşir ve belirli yönelimlere sahiptir. Bu düzleme habit düzlemi denir. Bir martensitik dönüşümde bozulmamış olarak kalan ve ana faz ile ürün fazı ayırtan düzlem, habit (alışkanlık, yerleşme) düzlemi olarak bilinir.
- Dönüşümde kristal örgü kusurları da oluşur.

Austenitin kristal yapısı kübiktir. Martensit ise monoklinik yapıya sahiptir (Şekil 2.1) (Schiller, 2002). Martensit-austenit dönüşümü zor etkili ve termal etkili olabilir. Austenit daha düşük zorlarda ve daha yüksek sıcaklıklarda karalı iken martensit tam tersi durumlarda kararlıdır (Fugazza, 2003). Bazı alaşımlarda farklı ısı işlemler sonucu düşük sıcaklıkta monoklinik yapıdan başka rombohedral, tetragonal ve ortorombik yapılarda oluşabilir (Sadrnezhaad, et. al, 2006).

Austenit kristal yapı Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, T_0 sıcaklığında termodinamik dengededir. Kristal yapı bu sıcaklıkta hızla soğutulursa kritik bir M_s (martensit başlama sıcaklığı) sıcaklığından sonra austenit yapı içerisinde martensit plakaları çekirdeklenmeye başlar. T_0 - M_s farkı, dönüşümü başlatmak için gerekli enerji olan sürücü kuvvetle ilgilidir. Dönüşüm için her iki fazın serbest enerji farkı dışında, yüzey enerjisi ve dönüşüm zorlanma enerjisi gibi ek bir enerjiye ihtiyaç vardır (Nishiyama, 1978; Porter ve Easterling, 1992).



Şekil 2.1: Austenit (solda, kübik) ve martensit yapı (sağda, monoklinik) (Schiller, 2002).



Şekil 2.2: Austenit ve martensit için serbest enerji sıcaklık diyagramı. (G ; Serbest enerjiji, ΔG ; Sürücü kuvvet, T ; sıcaklık, γ ; austenit, α' ; martensit) (Porter ve Easterling, 1992).

Şekil 2.2’de gösterilen T_0 denge sıcaklığı, Salzbrenner ve Cohen tarafından Denklem 2.6’deki gibi, Tong ve Wayman tarafından ise Denklem 2.7’deki gibi belirtilmiştir (Gökhan, 2002).

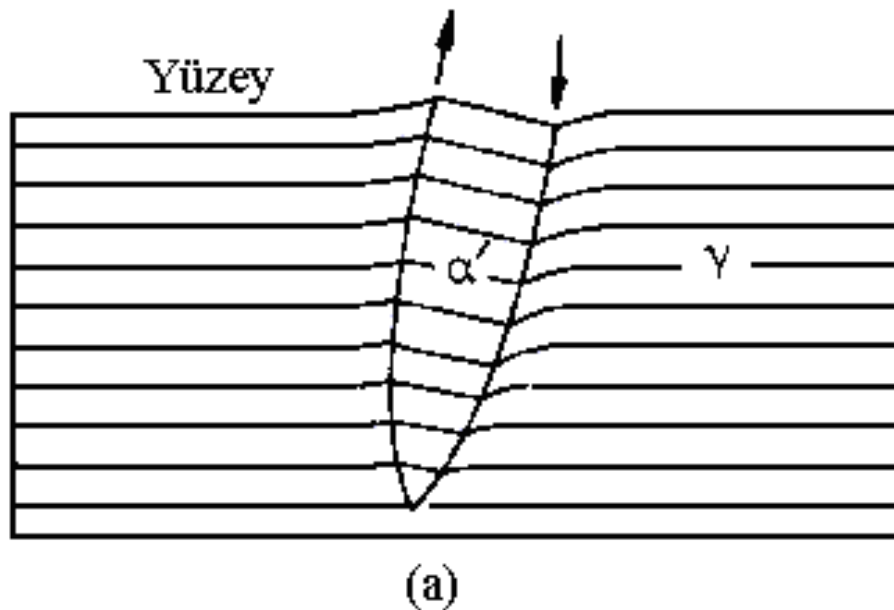
$$T_0 \cong \frac{1}{2}(M_s + A_s) \quad (2.6)$$

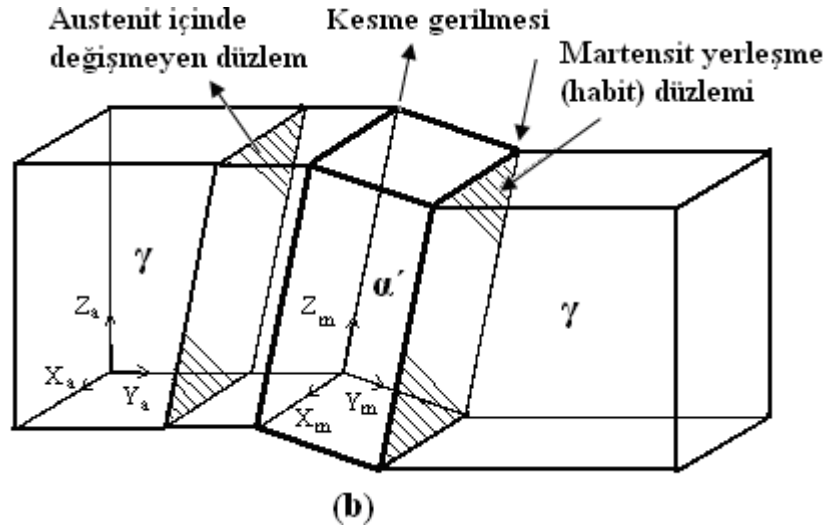
$$T_0 \cong \frac{1}{2}(M_s + A_f) \quad (2.7)$$

Denklem 6.2 ve Denklem 6.3’deki M_s ; martensit başlama sıcaklığı, A_s ; austenit başlama sıcaklığı ve A_f austenit bitiş sıcaklığıdır.

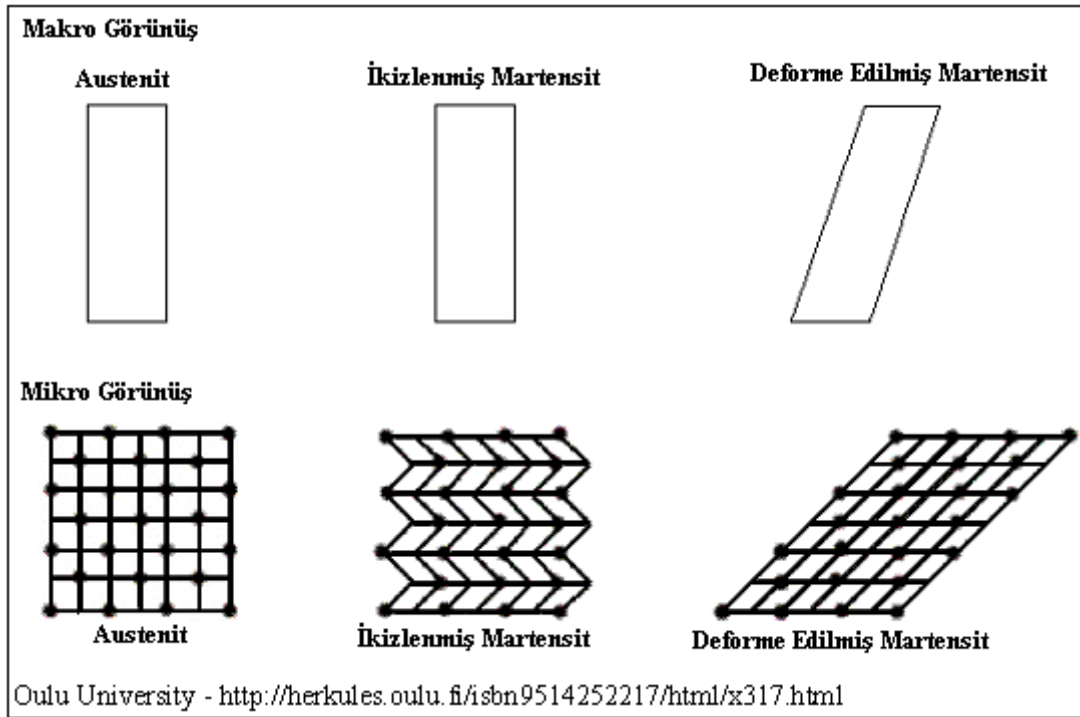
Martensit plakaları kristal yüzeyinde oluşursa, yüzey kabartıları şeklinde gözlenir. Bu yüzey kabartıları gelişigüzel oluşmamakta ve yüzeydeki kabartı eğimleri kristal yönelimine bağlı değerler almaktadır. Bu nedenle yüzey kabartıları, martensitik dönüşümün mikroskopik olarak gözlenen en önemli özelliklerinden birisidir. Martensitik faz, alaşımın cinsine bağlı olarak, ince plaka, iğne, kama ve benzeri şekillerde gözlenir. Martensit faz ikizlenmeler, yığılma kusurları, dislokasyonlar gibi örgü kusurları içermektedir (Kazanç, 2000; Nishiyama, 1978).

Şekil 2.3’de görüldüğü gibi, austenit ve martensit yapıları arasında Habit düzlemi olarak adlandırılan bir arayüzey düzlemi vardır. Dönüşüm sonucunda belirli bir dönme meydana gelmektedir. Şekilde X_a , Y_a , Z_a austenit yapının eksenlerini ve X_m , Y_m , Z_m martensit yapının eksenlerini göstermektedir. Dönüşen bölgenin arayüzeyi, düzlemi değişmez bırakacak şekilde şekil değiştirir. Oluşan kesme zorlanmaları ise dönüşüm kinetiklerini engelleyecek bir etkiye sahiptir (Jena ve Chaturvedi, 1992; Porter ve Easterling, 1992). Dönüşümün mikro ve makro görünümü Şekil 2.4’de görülmektedir.





Şekil : 2.3: (a) Yüzey kabartılarının görünümü, (b) Martensit dönüşümün düzlem ve doğrultularındaki değişim (Porter ve Easterling, 1992).

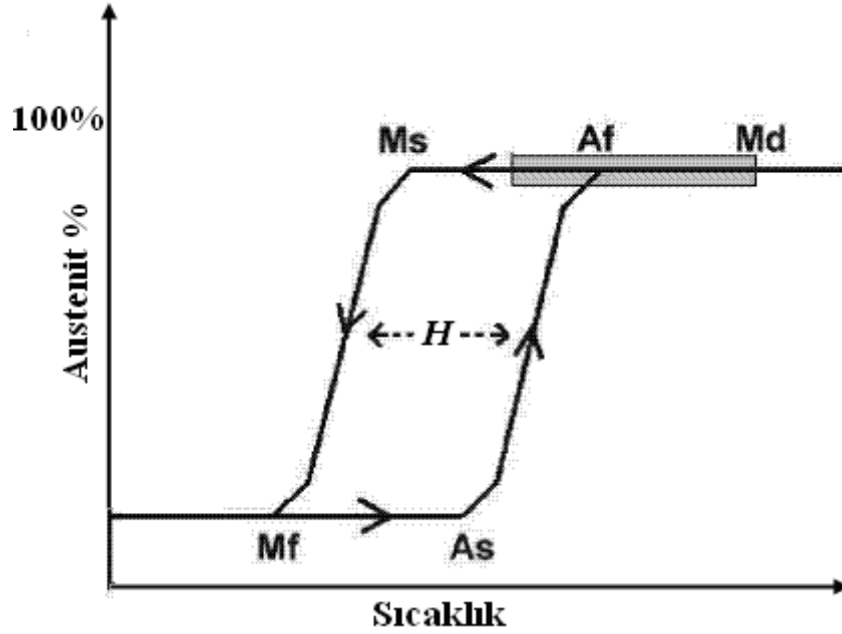


Şekil 2.4: Austenit-martensit dönüşümlerin mikro ve makro görünüşleri. (Simon, 2004).

2.2. NiTi Alaşımının Martensit Dönüşüm Histerizesi

Faz dönüşümlerinde ısıtma ve soğutma hallerinde, dönüşüm sıcaklıkları arasındaki fark histeriz diye adlandırılır. NiTi alaşımında, Şekil 2.5’de gösterildiği gibi, histeriz genellikle ısıtmada austenit dönüşümün % 50’si, soğutmayla martensit dönüşümün % 50’si gerçekleşinceye kadar olan kısımdaki sıcaklık farkı olarak temsil edilir. Bu fark 20-30 °C kadar

olabilir. Bu sıcaklık farkı dikkate alındığında, ısıtmaya bağlı olarak vücut sıcaklığı ($A_f < 37\text{ }^{\circ}\text{C}$) ile tamamen martensite dönüştürülebilmesi için tasarlanan bir alaşımın tam olarak martensite (M_f) geri dönüşmesi için yaklaşık $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar soğutulması gerektiği anlaşılır. Dolayısıyla, bu gibi tasarımlarda histerizenin dikkate alınması, tasarımın başarısı için şarttır (Schiller, 2002).



Şekil 2.5: Sıcaklık değişimine bağlı olarak martensitik dönüşüm ve histerizesi ($=H$). A_s = austenit başlama, A_f = austenit bitiş, M_s = martensit başlama, M_f = martensit bitiş ve M_d = gerilme-etkili martensit için en yüksek sıcaklık. Gri alan = en uygun süperelastik alanı (Ryhanen, 1999; Mihalcz, 2001).

2.3. Termoelastik Martensitik Dönüşüm

Martensitik dönüşüm termoelastik (örneğin Au-Cd) ve termoelastik olmayan (örneğin Fe-Ni) olmak üzere ikiye ayrılır. Termoelastik martensitik dönüşümler ise izotermal ve atermal olmak üzere iki gruba ayrılır. Şekil hatırlamalı alaşımlar izotermal martensitik dönüşüm özelliği gösterirler (Kayalı, 1993; Otsuka ve Wayman, 1998). Bunun yanında şekil hatırlama özelliğinin oluşması için ana faz düzenli olmalıdır. Ayrıca dönüşümün gerçekleşmesi için deformasyon, dislokasyon kayması ile değil ikizlenme benzeri bir mekanizma ile olmalıdır (Porter ve Easterling, 1992).

İzotermal martensit dönüşüm, sıcaklığın düşürülmesi sonucu bir kritik sıcaklığa (M_s) ulaşıldığı zaman martensit plakaların çekirdeklenmesi ile başlar. Sıcaklığın düşüşüyle birlikte martensit plakaların sayısı artmaya devam eder. Martensit bitiş sıcaklığına (M_f) ulaşıldığında dönüşüm tamamlanır. Dönüşüm tersinirdir. Eğer sıcaklık yükseltirirse plakalar kaybolmaya başlar. Austenit başlama sıcaklığında (A_s) bu defa martensit faz içerisinde austenit faz oluşmaya başlar. Austenit bitiş sıcaklığında (A_f) dönüşüm tamamlanır. A_s sıcaklığı ile M_f sıcaklığı aynı değerde değildir. Bazı alaşımlarda A_s - A_f arası yaklaşık $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ kadar geniş, bazı alaşımlarda ise

15 °C kadar dardır. İzotermal dönüşümün gerçekleşebilmesi için ortamın sıcaklığının değiştirilmesi ya da dışarıdan bir zor uygulanması gerekmektedir.

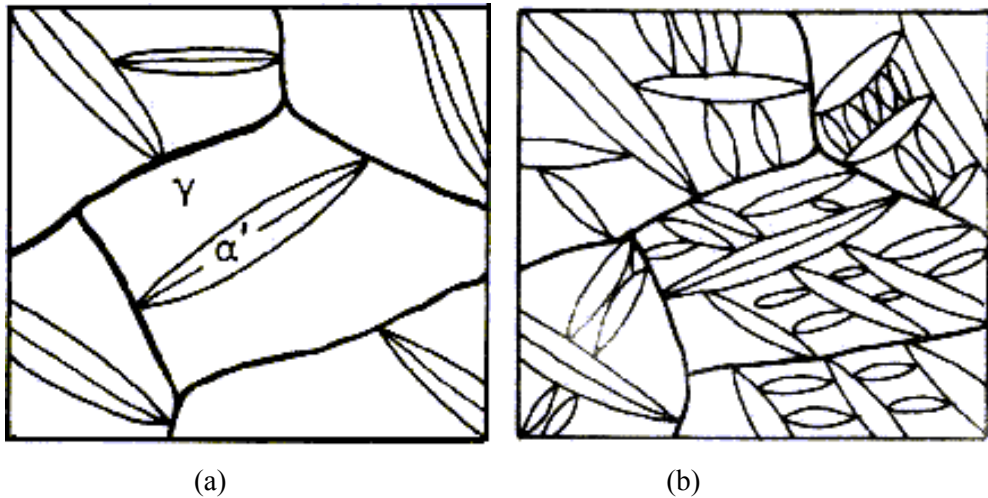
Atermal martensitik dönüşümde; austenit fazdaki numunenin sıcaklığının M_s sıcaklığına düşürülmesiyle dönüşüm martensit plaka çekirdeklerinin oluşumu ile değil de, ani bir patlama (burst) reaksiyonu ile meydana gelir. Bu dönüşüm esnasında şekil hatırlama olayı gözlenmez.

Termoelastik olmayan bir martensitik dönüşümde soğutma sırasında bir martensit plakası belli bir büyüklüğe kadar büyür, daha sonra yapılacak soğutmada ise daha fazla büyüme gerçekleşmez. Büyüme adımı soğutma sırasında artan sürücü kuvvet ile termodinamik dengede kalma eğilimindedir. Çünkü arayüzey açık bir şekilde sabitlenir. Sabitlenen arayüzey ısıtma sırasında geri hareket etmez. Bunun yerine ana faz, sabitlenen martensit plakalar arasında çekirdeklenir ve bir plakanın tamamı orijinal ana faz yönelimine geri dönemez (Eskil, 2000).

2.4. Martensitik Çekirdeklenme Teorisi

Martensitik dönüşümlerde çekirdeklenme, martensit tabakaların büyümesinde ve malzeme üzerinde önemli derecede etkiye sahiptir. Örneğin çeliklerde, martensitik çekirdeklenme çeliklerin dayanımını etkiler. Çekirdek sayısı ne kadar fazla olursa, martensitik dönüşümün tamamlanmasında sonraki martensitik hacim oranı da o kadar fazla olur. Bu çeliklerde dayanımı o oranda artırır (Porter ve Easterling, 1992).

Austenit içerisinde martensit faz çekirdeklenmeye başladıktan ve çekirdeklenme bariyeri aşıldıktan sonra martensit tabakaları büyümeye başlar. İlk önce, çok ince tabakalar oluşur ve sonra kalınlaşır. Bir martensit tabakası, diğer bir tabaka bariyerine veya bir tane sınırına çarpıncaya kadar hızlıca büyür. Şekil 2.6'de martensit tabakaların oluşumu ve büyümesi görülmektedir.



Şekil 2.6: (a), (b) M_s sıcaklığının altında artan soğutma ile martensitin büyümesi (Porter ve Easterling, 1992).

Martensit tabakarındaki büyümenin yüksek hızından dolayı (10^{-8} - 10^{-7}) bu dönüşümü deneysel olarak çalışmak son derece zordur. Fakat dönüşüm üzerine WLR (Wechsler, Lieberman ve Read tarafından geliştirilen) ve BM (Bowles ve Mackenzie tarafından geliştirilen) gibi farklı çekirdeklenme modelleri geliştirilmiştir. Bu modellerin temelinde ana kristal yapıya göre değişmeden kalan düzlemin (habit düzlemi), koherent enerjiyi azaltmak için şekil dönüşümünün sabit düzlemi olduğu kabul edilir. İncelenen modellemeler sonucu aşağıdaki sonuçlar belirtilmiştir (Nishiyama, 1978; Porter ve Easterling, 1992).

- I. Dönüşümde ilk martensitik çekirdeklenme ile ana austenit faz koherent olmalıdır.
- II. Dönüşümde, fcc $\rightarrow$ bcc (bet) dönüşümü, yani yüzey merkezli kübik yapıda olduğu düşünülen birim hücrenin bir ekseninin kısalıp diğer eksenlerinin uzaması ile oluşan Bain zorlanması (saf örgü zorlanması) gerçekleşir.
- III. Çekirdeklenmeye dislokasyonlar etki eder. Dislokasyonların etrafındaki gerilmeler çekirdeklenmeyi arttırabilir ve gerilmeler yüzünden M_s sıcaklığında bir artma meydana gelmesi beklenir. Dislokasyonların gerilme enerjisi çekirdeklenme enerji bariyerini azaltır.
- IV. Çekirdeklenmeye sıcaklık ve basınç etki eder. Sıcaklık düştükçe çekirdeklenme artar. T_0 ile 0 °K arasındaki bir sıcaklıkta çekirdeklenme hızı maksimum bir değere ulaşır. Malzeme üzerine uygulanan basınç dislokasyonların oluşmasına neden olarak çekirdeklenmeyi kolaylaştırır.
- V. Çekirdeklenmeye ana fazda mevcut olan boşluklar etki eder. Yüksek sıcaklıkta ana fazda boşlukların yoğunluğu daha yüksek olur. Boşluklar dönüşümü kolaylaştırır. Çünkü bir atom boşluğun etrafında daha hareketli olur. Böylece dönüşüm için gerekli sürücü kuvvet daha küçük olur. Bunun sonucunda da çekirdeklenmenin oluşması ve büyümesi kolaylaşır.
- VI. Yığılma ve ikizlenmeler çekirdeklenmeye dislokasyonların etkisine benzer bir etki yaparlar.
- VII. Ana fazda tane sınırlarının büyüklüğü çekirdeklenmeyi etkiler. Tane sınırlarına yakın örgü kusurları sınıra göç edebilir ve yok olabilir. Böylece çekirdeklenme yerlerinin sayısında azalma beklenir. Ayrıca martensit kristalin büyümesi tane sınırlarında durur.
- VIII. Ana fazdaki çökelti parçacıkları tanelerin sayısında azalmaya neden olduğundan dolayı martensitik dönüşüm miktarını kısıtlar. Ayrıca çökeltilerden dolayı M_s sıcaklığı azalır.
- IX. Magnetik alan altında M_s sıcaklığı yükselir ve martensitin miktarı artar.

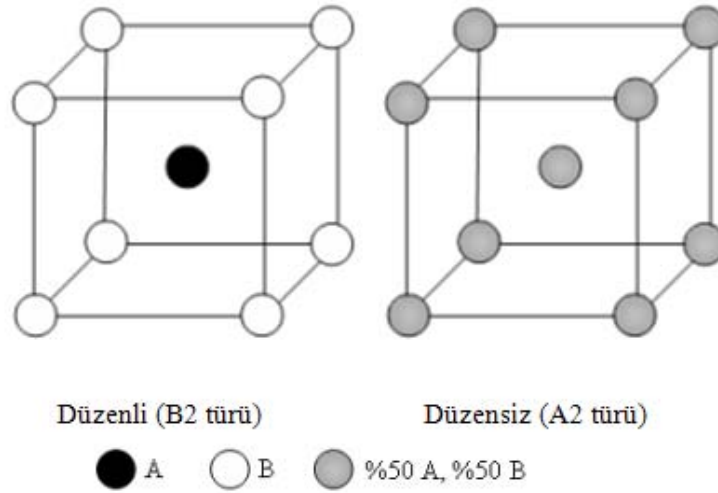
- X. Ana fazın süperörgülü bir yapıya sahip olması, M_s sıcaklığı üzerinde bir etki oluşturur. Ana fazdaki düzen martensit tarafından miras alınır. Fakat martensit için çok kararlı atomik düzenlemeler genellikle gerekli değildir. Düzendeki potansiyel enerji düşük olur. Bu nedenle ana fazdaki düzenleme M_s sıcaklığını düşürebilir.
- XI. Ana fazda yaşlandırma, ana fazın kimyasal kompozisyonu ve plastik deformasyon M_s sıcaklığını etkiler. Yüksek sıcaklıkta yaşlandırma M_s sıcaklığını yükseltir. M_s sıcaklığı üzerinde (düşük sıcaklıkta) yaşlandırma M_s sıcaklığını düşürür.

2.5. Şekil Hatırlamalı Alaşımlarda Süper Örgülü Yapılar

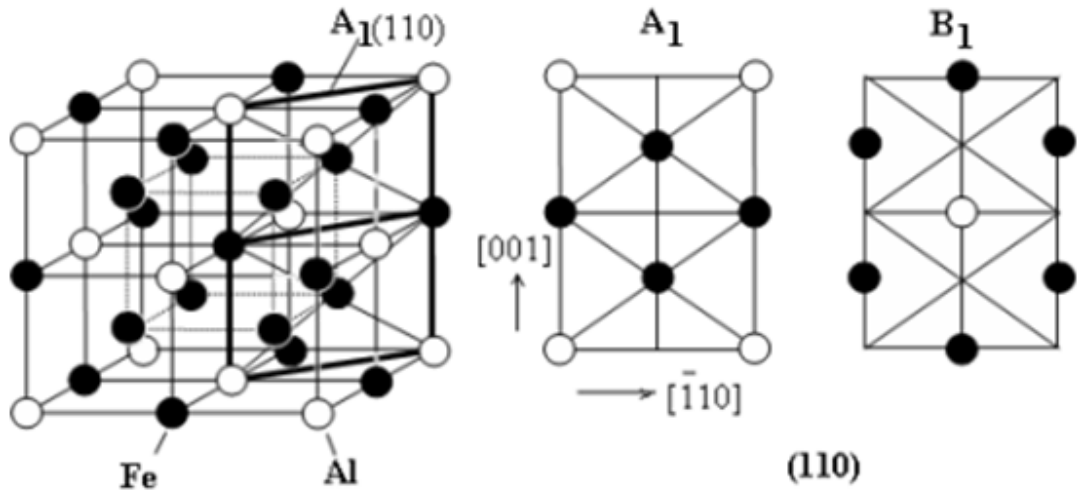
Katı çözeltilerin pek çoğu düşük sıcaklıklarda düzenli yapılar meydana getirir. Bu yapıların oluşumu sırasında atomlar örgü noktalarına rasgele değil de belirli bir düzen içinde yerleşir. AB kompozisyonlu düzensiz bir alaşımda belirli bir atomik konuma ya A atomu ya da B atomu rasgele yerleşir (Şekil 2.7). Kritik bir sıcaklıktan sonra rasgelelik hâkimdir. Kritik sıcaklığın hemen üzerindeki yeterli kompozisyona sahip bölgelerde ne tam düzenlilik ne de tam düzensizlik mevcuttur. Bununla birlikte, düzensiz yapı içerisinde birinci komşuluk, ikinci komşuluk ve hatta üçüncü komşuluk sıralamasında bir düzen olabilir. Bu durum *kısa mesafeli düzen* olarak bilinir. Süper örgüler düşük sıcaklıklarda uzun mesafeli düzene sahiptirler. Süper örgü türlerinin çoğu üç temel yapı ile tanımlanabilir. Bu yapılar yüzey merkezli kübik (fcc), hacim merkezli kübik (bcc) ve hekzagonal (hcp)'dır. Alaşımlarda uzun veya kısa mesafeli düzenliliğin olup olmadığı mekanik, ısısal, fiziksel özelliklerden ve x-ışınları, elektron veya nötron difraksiyonlarından tespit edilebilir (Nishiyama, 1978; Barrett and Massalski, 1982).

Termoelastik martensitik dönüşüm sonucu meydana gelen bütün şekil hatırlamalı alaşımların ana fazları temel olarak bcc birim hücreli süperörgülü yapılara sahiptir. Martensit fazın hangi düzende oluşacağı alaşımların kompozisyonuna ve ısı işleme bağlıdır. Hacim merkezli kübik (bcc) fazın kararlı süper örgülü yapıları; düzensiz A2, düzenli B2 (CsCl), DO₃ (Fe₃Al) ve L2₁ (Cu₂MnAl) olmak üzere dört adettir. Ana fazları, bcc yapıya bağlı olarak süper örgüye sahip olan alaşımlardan elektron/atom (e/a; alaşımda atom başına ortalama serbest elektron sayısı) oranları 1,5 civarında olanlar β faz alaşımları olarak adlandırılır. DO₃ türü süper örgüler β_1 , B2 türü süper örgüler β_2 ve L2₁ türü süper örgüler β_3 olarak da adlandırılırlar. DO₃ türü süper örgülerin en tanınmış özelliği her bir atomun maksimum sayıda benzemeyen atom tarafından çevrilmiş olmasıdır. Fe₃Al, CsCl ve Cu₂MnAl türü kristal yapılarda (110)_{bcc} düzlemlerindeki atomik diziliş sırasıyla Şekil 2.8, 2.9 ve 2.10'da görülmektedir. Soğutma veya zor altında oluşan martensitler; B2 düzenli ana fazdan oluşuyorsa 3R, 9R, 2H uzun periyotlu yapılardan birine (Şekil 2.11); DO₃ türü düzenli ana fazdan oluşuyorsa 9R uzun periyotlu yapıya, L2₁ düzenli

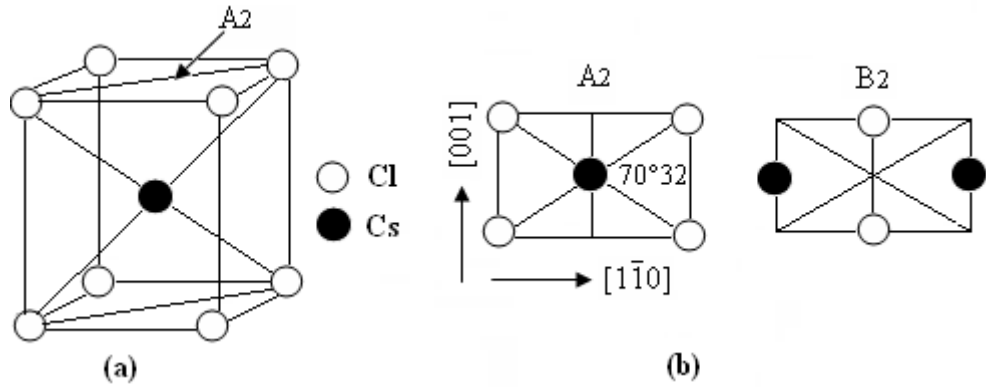
ana fazdan oluşuyorlarsa 6R, 18R, 2H düzenli uzun periyotlu martensit yapılardan birine dönüşürler. Bu dönüşüm sonucunda oluşan martensit fazları sıkı paketli yapıdadırlar. Ramsdell işaretleme sistemine göre R ve H sırasıyla rombohedral ve hekzagonal simetriyi simgelemektedir. Bu alaşımlardan β fazı genellikle sadece yüksek sıcaklıklarda kararlıdır, fakat suda soğutma etkisi ile düşük sıcaklıklarda yarı kararlı olarak kalabilirler. İki veya üç bileşenden oluşan alaşımlarda, B2 ve $L2_1$ yapıları, farklı kompozisyonlarda veya kompozisyon sabit kalmak koşuluyla farklı sıcaklıklarda görülebilir (Barrett and Massalski, 1982; Eskil, 2000; Nishiyama, 1978).



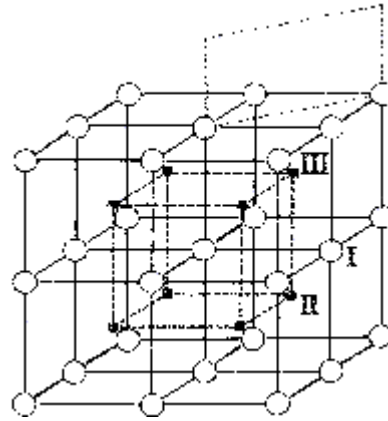
Şekil 2.7: Düzenli ve düzensiz birim hücre görünümü. Düzenli birim hücrede B atomu köşelerde A atomu da hacim merkezinde yerleşmiştir. Düzensiz yapıda ise A ve B atomlarının yerleşme ihtimali eşittir (Barrett and Massalski, 1982; Nishiyama, 1978).



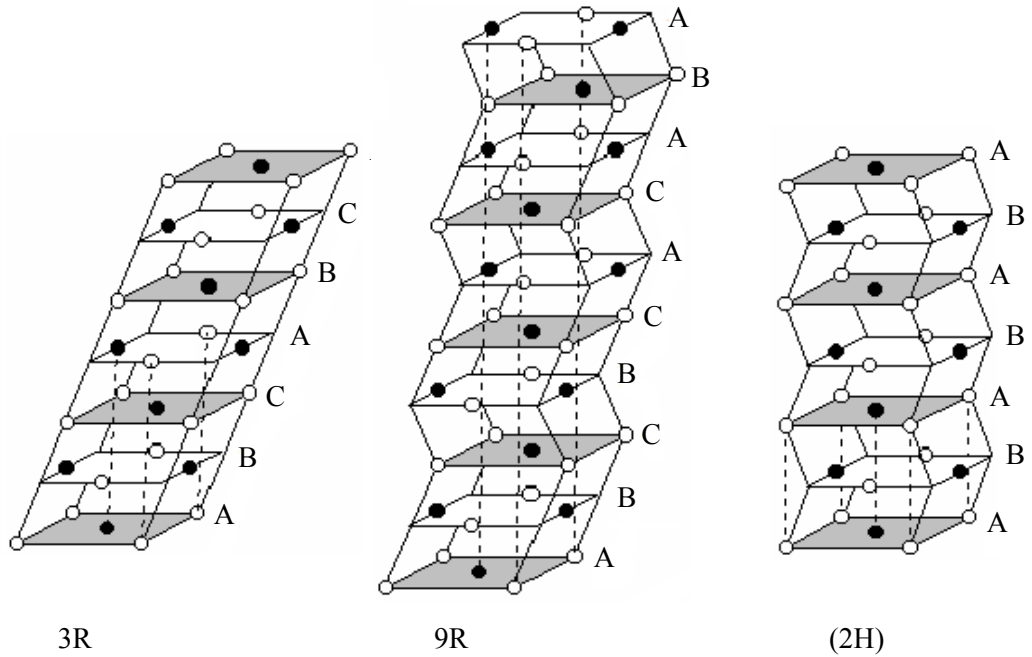
Şekil 2.8: Fe_3Al tipi (β_1) süperörgünün kristal yapısı, A1 ve B1 atomik düzlemlerin alternatif yığılma düzlemleri (Nishiyama, 1978).



Şekil 2.9: CsCl tipi (β_2) süperörgünün kristal yapısı, yığılma düzlemleri, (a) Birim hücre, (b) A2 ve B2 alternatif atomik yığılma düzlemi, (Nishiyama, 1978).



Şekil 2.10: Cu_2MnAl tipi (β_3) süper örgünün kristal yapısı ve örgü atomlarının konumları (Nishiyama, 1978).

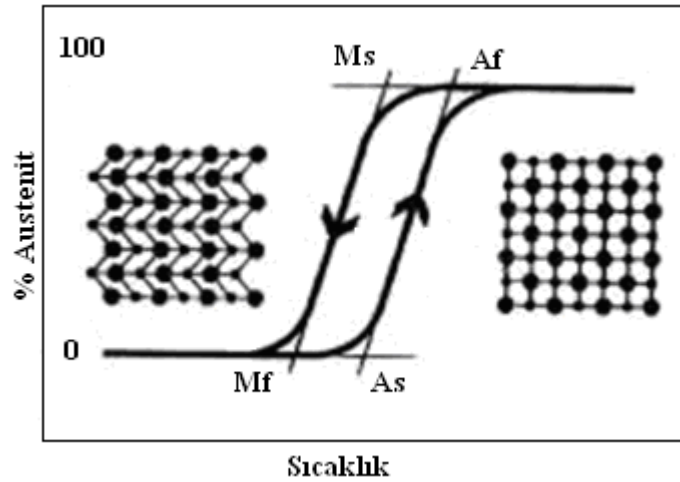


Şekil: 2.11: B2 düzenli ana fazdan oluşan sıkıpaket tabakalı martensit yapıların farklı kesme türleri (Nishiyama, 1978).

3. ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI

Martensit fazında iken yeni bir şekle kolaylıkla deforme edilebilen ve austenit dönüşüm sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında tekrar eski şeklini alabilen alaşımlara şekil hatırlamalı alaşımlar ve alaşımlardaki bu özelliğe de şekil hatırlama olayı denir. Bir başka ifadeyle; ana fazda belirli bir şekle sahip numunenin, martensit dönüşüm sıcaklığına kadar soğutulup, dış bir etki ile şeklinin değiştirilmesinden sonra, numunenin sıcaklığının ana fazın başlama sıcaklığına çıkartılmasıyla ilk şeklini alması Şekil Hatırlama Olayı olarak bilinmektedir.

Şekil hatırlama özelliğine sahip NiTi alaşımı sıcaklığa bağlı olarak martensit ve austenit olmak üzere iki farklı kristal yapıya sahiptir. Martensit yapıya sahip NiTi alaşımı A_s sıcaklığı üzerine ısıtıldığında austenit yapıya dönüşür (Şekil 3.1). Dönüşümün başladığı andaki sıcaklık austenit başlama sıcaklığı (A_s), dönüşümün tamamen tamamlandığı andaki sıcaklık ise austenit bitiş sıcaklığı (A_f) diye adlandırılır. Austenit yapıdaki NiTi soğutulduğu zaman, tekrar martensit yapıya dönüşmeye başlar. Bu dönüşümün başladığı andaki sıcaklık martensit başlama sıcaklığı (M_s), dönüşümün tamamlandığı andaki sıcaklık martensit bitiş sıcaklığı (M_f) olarak adlandırılır.

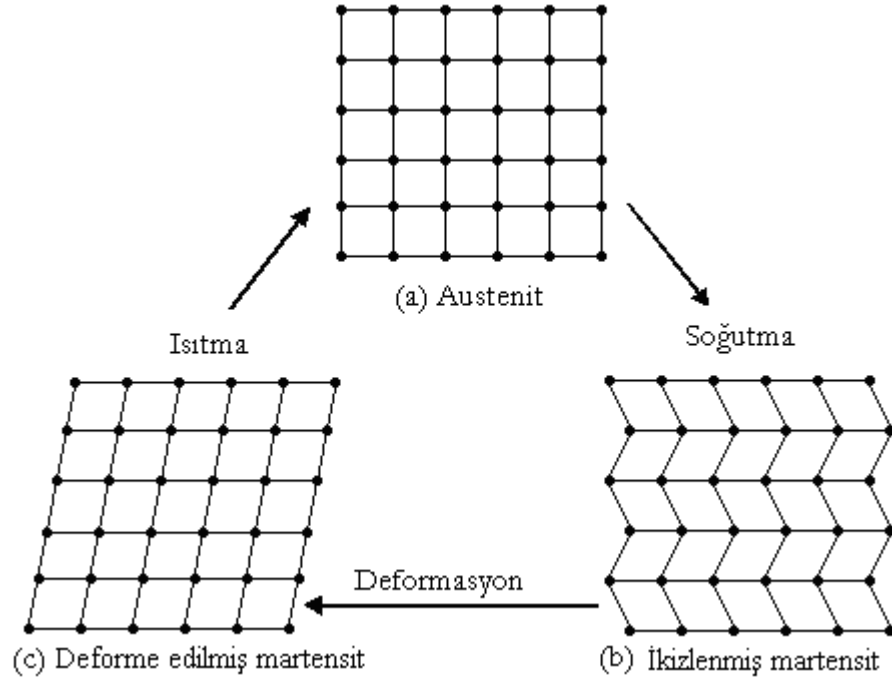


Şekil 3.1: Martensit ve austenit fazın dönüşüm sıcaklıkları eğrisi (<http://www.memry.com/nitinolfaq>, 28.09.07).

3.1. Şekil Hatırlama Etkisi ve Superelastiklik

Alaşımlardaki şekil hatırlama etkisi (ŞHE), alaşımların termoelastik martensit dönüşüm özelliği göstermelerinden kaynaklanır. Bu durumun mikro mekanizması Şekil 3.2’de gösterildiği gibidir. Düzenli austenit fazı M_s sıcaklığının aşağısına kadar soğutulduğu zaman martensit faz oluşur. Bu durumda, dönüşüme ikizlenme ve benzeri deformasyonlar eşlik

etmelerinden dolayı makro şekil değişimi olmaz. Martensit, M_f sıcaklığının aşağısında bir dış gerilmeye uğradığı zaman ikizlenme sınırları hareket eder ve kaybolur. Deforme edilmiş martensit, ısıtıldığı zaman martensitten ana austenit faza ters dönüşüm gerçekleşir ve böylece orijinal şekil tekrar elde edilir (Yang ve Nakae, 2000).

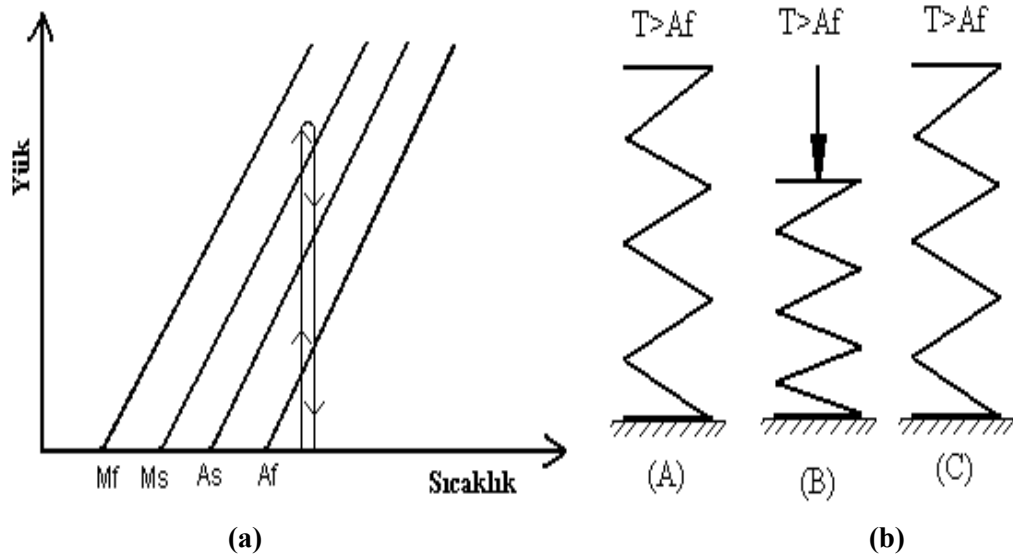


Şekil 3.2: Şekil hatırlama etkisinin şematik gösterimi (Yang ve Nakae, 2000).

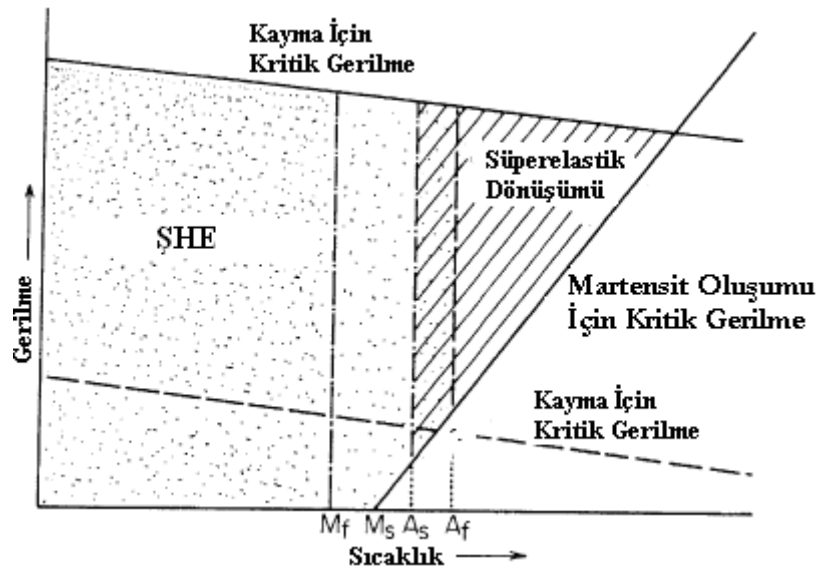
Süperelastiklik denilen olay gerilmenin neden olduğu bir martensitik dönüşümle meydana gelir. Austenit bitiş sıcaklığı üzerinde uygulanan bir gerilim, elastik deformasyonun enerjisini düşürür ve martensit dönüşümüne neden olur. ŞHE'nin aksine süperelastiklik, sıcaklıkta bir değişim olmaksızın meydana gelir. Austenit bitiş sıcaklığı üzerinde bir ŞHA üzerine yük uygulanırsa yükün artması ile birlikte austenitten martensite dönüşüm gerçekleşir. Yük martensit fazı tarafından absorbe edilir, fakat yük kaldırıldığı zaman tekrar austenit faz oluşur. Çünkü malzemenin sıcaklığı halen A_f sıcaklığı üzerindedir ve malzeme orijinal şekline geri döner. Şekil 3.3 ve 3.4 bir süperelastik etkisinin meydana geldiği gerilme ve sıcaklık alanlarını göstermektedir.

Bir numunede hem süperelastiklik hem de ŞHE sıcaklığa bağlı olarak oluşabilir. Bu durum Şekil 3.4'da gösterildiği gibi açıklanabilir. Şekilde, X-eksenine yaklaşık paralel olarak çizilen çizgiler kayma için gerekli olabilecek olası kritik gerilmeleri temsil etmektedir. Eğer kritik gerilme alt kesikli çizgideki gibi çok düşük olursa süperelastiklik tamamlanamaz. Çünkü kayma, zor-etkili dönüşüm için gerekli olan kritik gerilmenin aşağısında gerçekleşir. Şekil 3.4'da belirtildiği gibi A_f sıcaklığı ve kayma için kritik gerilmenin üzerinde bir zor uygulanırsa,

zor-etkili dönüşüm oluşur. Buna rağmen oluşan martensit, A_f sıcaklığı üzerinde zor kaldırıldığı zaman tamamen kararsız olacağından ters dönüşüm gerçekleşir. Böylece ters dönüşüm kristalografik olarak tersinir olduğu sürece süperelastiklik elde edilir. Benzer olarak A_s sıcaklığı altında deforme edilen martensit kararlıdır ve yük kaldırıldıktan sonrada martensit deforme edildiği gibi kalır. Zor, sadece ters bir dönüşümle giderilebilir. A_s ve A_f arasındaki sıcaklıkta martensit kısmen kararlıdır. Bu bölgede hem süperelastiklik hem de ŞHE bir arada var olur (Wu vd, 2002; Otsuka ve Ren, 2005).



Şekil 3.3: (a) Süperelastik oluşumunun yük-sıcaklık faz diyagramı. $A \rightarrow M$ (M_s , M_f noktaları) ve $M \rightarrow A$ (A_s , A_f noktaları). (b) Süperelastiklik etkisinin makro görünüşü. Numuneye A_f sıcaklığı üzerinde yük uygulanması (A-B), aynı sıcaklıkta yükün kaldırılması (B-C), (Oulu University - <http://herkules.oulu.fi/isbn9514252217/html/x317.html>, 08.10.2004).



Şekil 3.4: Şekil hatırlatma etkisi ve süperelastiklik etkisinin meydana geldiği gerilme ve sıcaklık alanları (Wu vd., 2002).

3.2. Tek ve Çift Yönlü Şekil Hatırlama Olayı

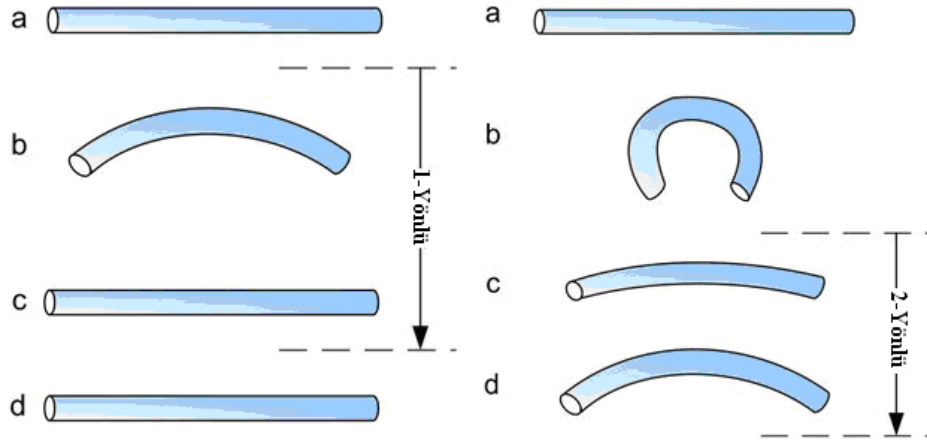
Martensit fazda ($T < M_f$ sıcaklığında) deformasyona uğratılan şekil hatırlamalı alaşımlarda şekli değişimi oluşur. Uygulanan zorun kaldırılması sonucu numune kendi orijinal şekline geri dönmez ancak ısıtma sonucu kritik bir sıcaklığın ($T > A_f$) üzerinde alaşım orijinal şekline geri döner. Eğer sıcaklık tekrar düşürüldüğünde, numune deforme edilmiş şeklini tekrar kazanamazsa, bu tür şekil hatırlama özelliğine tek yönlü şekil hatırlama olayı denir. Tek yönlü şekil hatırlama olayı NiTi, TiNb, NiAl, CuZn, CuZnSi, CuZnSn, FePt ve FeMnC gibi birçok alaşım sisteminde görülmektedir.

Bazı alaşımlarda ise sadece sıcaklığın fonksiyonu olarak ısıtma ve soğutma ile şeklini değiştirebilen çift yönlü şekil hatırlama olayı görülür. Yani; martensit fazda deformasyona uğratılan bir numune A_f sıcaklığı üzerine ısıtıldığında deformasyon kalkıyor, tekrar martensit faza soğutulduğunda deforme edilmiş şeklini alıyorsa bu tip şekil hatırlama olayı çift yönlü şekil hatırlama olayı olarak bilinir. Şekil 3.5, 3.6 ve 3.7’de tek ve çift yönlü şekil hatırlama olayları gösterilmektedir.

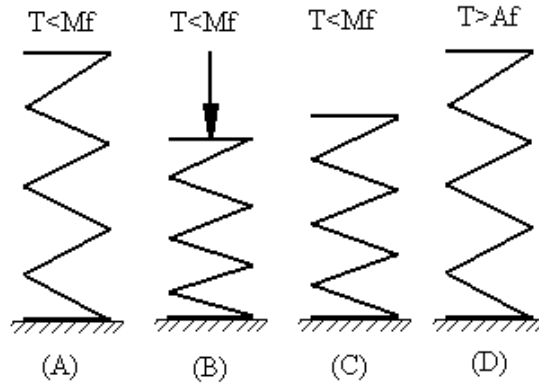
Çift-yönlü SHE iki farklı termomekanik eğitimle elde edilebilir. Birinci eğitimde, numuneler M_f sıcaklığı aşağısında soğutulur ve istenen şekilde bükülür. Sonra A_f üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılır ve austenit şeklini alması için serbest bırakılır. Bu işlem 20-30 defa tekrarlanır. Böylece numune eğitilmiş olur. Bundan sonra numune M_f sıcaklığı altına soğutmayla programlanmış şeklini alır ve A_f sıcaklığı üzerine ısıtmayla bir diğer şeklini alır.

İkinci eğitimde ise, numune, gerilim-etkili martensitin tercihli varyantlarını üretmek için tam M_s sıcaklığı üzerinde deforme edilir. Sonra A_f sıcaklığı üzerine ısıtmayla numune orijinal şeklini alır. Bu işlem 20-30 defa tekrarlanır. Eğitim aynı zamanda dönüşüm sıcaklığında, histerize genişliğinde değişmeye ve makroskopik dönüşüm zorlanmasında azalmaya neden olur. Eğitim için optimal şartları belirlemek zordur. Çünkü eğitim çevriminin sayısı yetersiz ise iki yönlü “kararsız” SHE oluşur. Aşırı eğitim, eğitimin verimini azaltan istenmeyen etkiler oluşturur (Dimitris ve Pavlin, 2004; Liu, vd., 1999; Simon, 2004; Ryhanen, 1999).

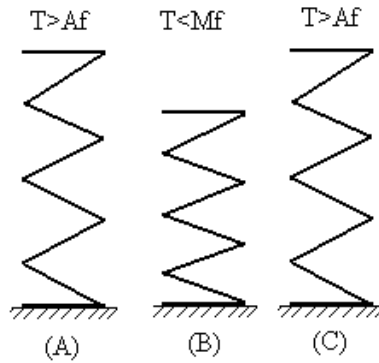
Çift yönlü SHE yüksek sıcaklıkta bir şeklin ve düşük sıcaklıktaki başka bir şeklin hatırlanması ile ilgili bir etkidir. Bu işlem ekstra bir kuvvet olmaksızın elde edilir. Normalde alaşım yüksek sıcaklıktaki şeklini hatırlar, düşük sıcaklıktaki şeklini hatırlamaz. Fakat yukarıda da belirtildiği gibi eğitilerek her iki sıcaklıktaki şekil de hatırlatılabilir.



Şekil 3.5: Tek ve çift yönlü şekil hatırlama olayının şematik görünümü. Şekilde işlemler birbirine çok benzerdir. Bir veya iki-yönlü SHE için martensit fazda deney numuneleri (a), numunelere zor uygulanarak bükülmesi (b), numunelerin ısıtılması (c) ve numunelerin soğutulması (d). Bir-yönlü etkide yüksek sıcaklıkta soğutmayla numunede makroskobik şekil değişimi olmaz. Düşük sıcaklıktaki şekli oluşturmak için bir deformasyon gereklidir (http://en.wikipedia.org/wiki/Shape_memory_alloy, 10.05.2006).



Şekil 3.6: Tek yönlü şekil hatırlama etkisi: Numune, M_f Sıcaklığı altında yük uygulanarak deformasyona uğratılmış (A–B) ve yük kaldırılmış (B–C). Kalıntı deformasyon, numunenin A_f sıcaklığı üzerine ısıtılmasıyla ortadan kalkar (C–D) (<http://www.memry.com/nitinolfaq>, 28.09.07).



Şekil 3.7: Çift yönlü şekil hatırlama etkisi: A_f Sıcaklığı üzerindeki bir numune M_f sıcaklığı altında soğutmayla daha önce programlanmış şeklini alır (A–B). Sonradan A_f sıcaklığı üzerine tekrar ısıtmayla numune ilk haline geri döner (B–C), (<http://www.memry.com/nitinolfaq>, 28.09.07).

4. NiTi ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR

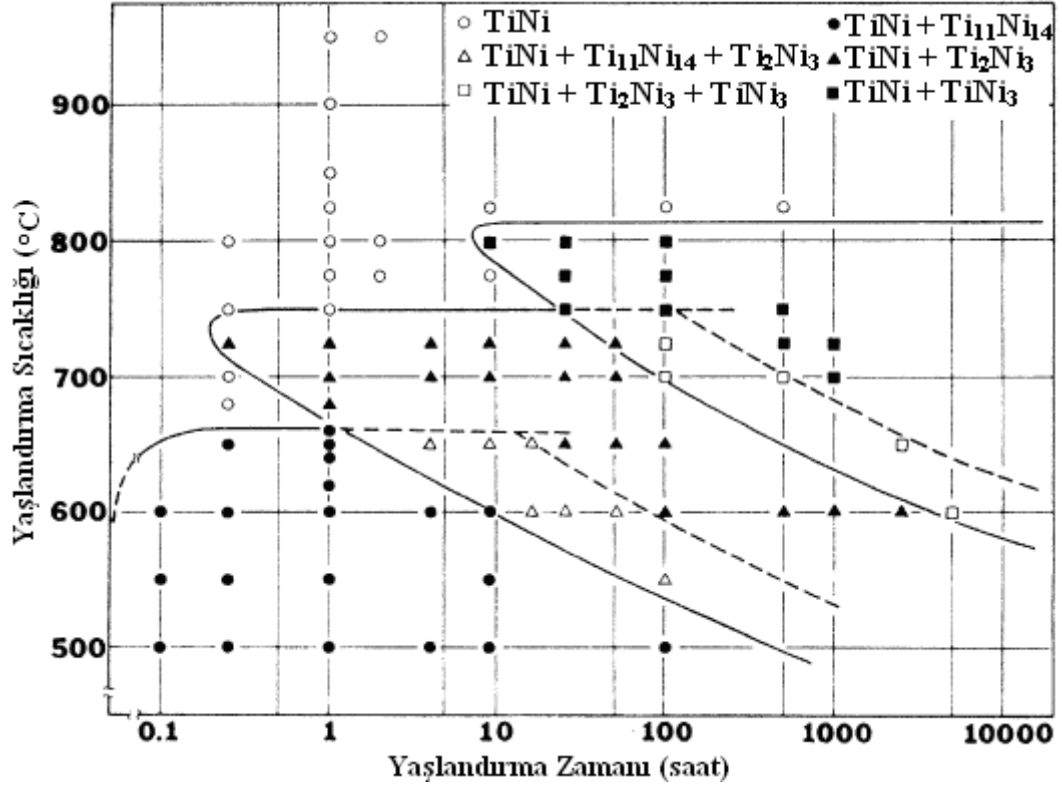
4.1. NiTi Alaşımların Faz Diyagramları

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

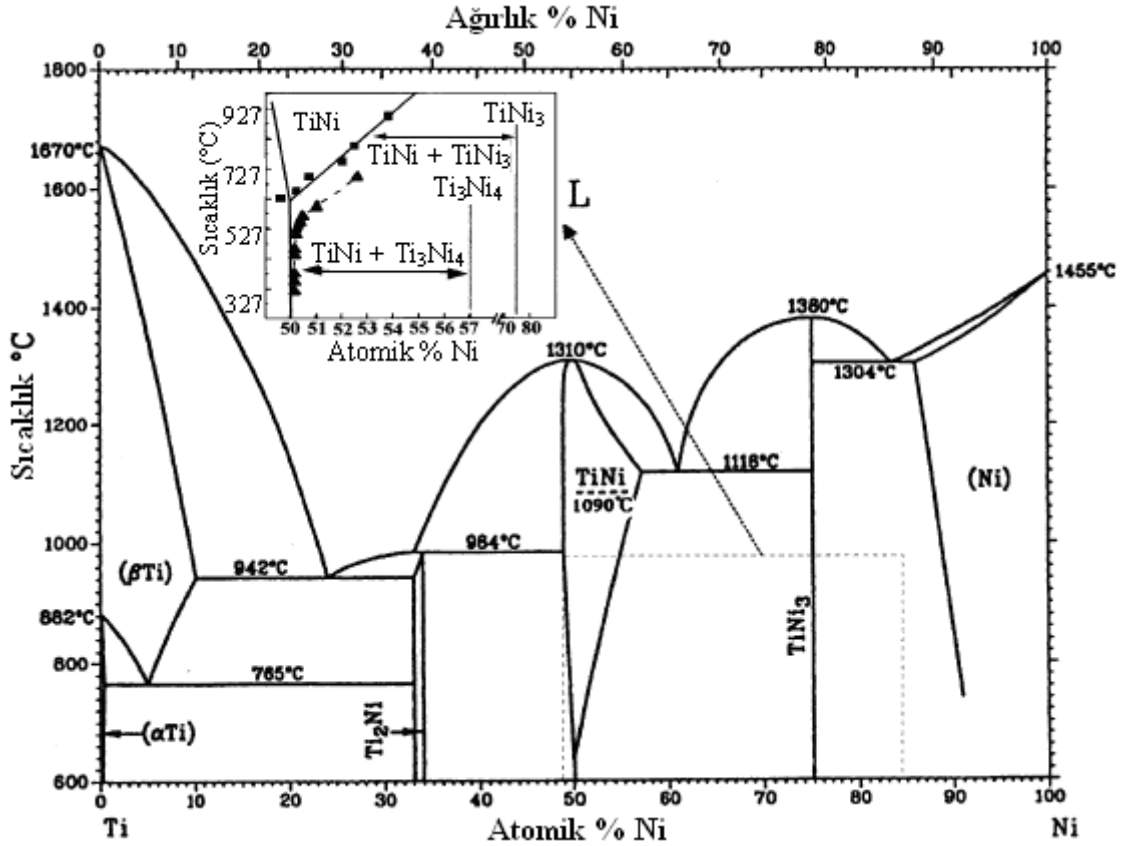
Nishida ve arkadaşları tarafından yapılan elektron mikroskopu ve EDX (enerji dispersive X-ışın spektroskopisi) çalışmaları ile üç faz (Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 ve $TiNi_3$) bulundu. Her kompozisyon yaşlandırma sıcaklığı ve zamana bağlı olarak EDX ile belirlendi. Düşük yaşlandırma sıcaklığı ve kısa yaşlandırma sürelerinde Ti_3Ni_4 görüldü, daha yüksek yaşlandırma sıcaklığı ve daha uzun yaşlandırma zamanında ise $TiNi_3$ fazı görüldü. İki sıcaklık ve zaman arasında yapılan yaşlandırma sonucu ise Ti_2Ni_3 fazı görüldü. 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 oluştuğu $TiNi_3$ denge fazı olduğu belirtildi (Otsuka ve Ren, 2005).

Bu dönüşümler Şekil 4.1’de 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 °C dir.

Yukarıdaki EDX ve TTT çalışmalarını dikkate alan Otsuka ve Ren (2005), en güvenilir faz diyagramı olarak Şekil 4.2’de gösterilen Ni-Ti faz diyagramını vermişlerdir. Bu diyagramda, 630 °C’de ötektoid bir dönüşüm görülmektedir. 1090 °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 alaşımların kompozisyonuna, sıcaklığa, basınca ve termal geçmişine bağlıdır.



Şekil 4.1: Ti-52Ni alaşımı için yaşlandırma davranışını tanımlayan TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) diyagramı (Otsuka ve Ren, 2005).



Şekil 4.2: Ni-Ti faz diyagramı (Bram, vd., 2002; Massalski, vd., 1990; Otsuka ve Ren, 2005).

NiTi alaşımında, martensit↔austenit dönüşümü matris içerisindeki Ni'in (genellikle % 48-51 atomik) bir fonksiyonu olarak gerçekleşir. Ni miktarı atomik olarak % 1 kadar değiştiğinde, dönüşüm sıcaklığı yaklaşık olarak 10 °C değişir. NiTi alaşımlarında dönüşüm sıcaklığı oksijen, karbon ve azot gibi kirliliklere karşı çok hassastır. Bu nedenle yapı içerisindeki bu tür kirlilikler sınırlandırılmalıdır. Örneğin, % 1 atomik oksijen varlığı martensit dönüşüm sıcaklığını 92,6 °K kadar düşürür ve ana fazı gevrekleştirir.

Şekil 4.2'de Ni-Ti ikili faz diyagramında ilave kararlı fazlar da (NiTi_2 , Ni_3Ti) gösterilmektedir. Bu ilave fazlar şekil hatırlama davranışı göstermez. Fakat bu fazların oluşması sonucu NiTi matrisinin bileşimi değişir. Dolayısıyla, dönüşüm sıcaklığı da değişmiş olur. Düşük sıcaklıkta Ni'in çözünürlüğü azaldığı için, matriste ince ince dağılmış yarı kararlı Ni_4Ti_3 fazı çökeltme imkânı bulur. 300 °C ile 600 °C arasında tavlandığında bu faz irileşir ve son olarak kararlı Ni_3Ti fazına dönüşümü gerçekleşir. Özellikle ince dağılmış Ni_4Ti_3 çökeltileri austenit↔martensit dönüşümü üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir (Bram, vd., 2002).

4.2. NiTi Alaşımlarının Kristal Yapısı

NiTi alaşımı oda sıcaklığında, örgü sabiti 0,3015 nm olan B2 (CsCl) türü düzenli yapıya sahiptir. B2'den bcc'ye 1090 °C'de bir düzenli-düzensiz dönüşüm meydana gelir. Bu faz, martensitik dönüşüm ve SHE'de önemli rol oynar.

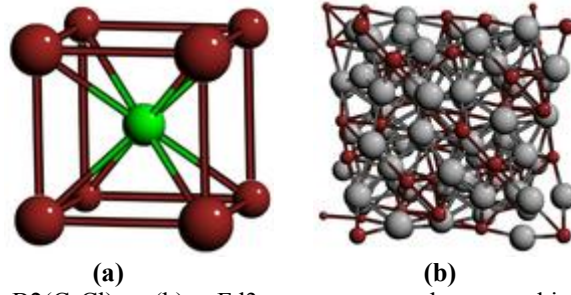
NiTi alaşımında bu güne kadar tesbit edilen fazlar NiTi, Ti_2Ni , Ti_2Ni_3 , Ti_3Ni_4 , TiNi_3 ve TiNi_2 fazlarıdır. NiTi alaşımında Ti_3Ni_4 dışındaki fazların şekil hatırlama özelliği üzerinde doğrudan bir etkisi bulunmamaktadır. Yalnız bu fazlar, matrisin bileşimini değiştirdikleri için martensit- austenit faz dönüşüm sıcaklıklarını değiştirmektedirler. Bu fazların hemen hepsi sert fazlardır ve malzemeyi gevrekletirmektedirler.

TiNi fazı, 630 °C ila oda sıcaklığı arasında atomik olarak %50 Ni, %50 Ti bileşiminde yani sitokiyometrik olarak görülen fazdır. Faz, 630 °C' nin üzerinde nonsitokiyometriktir. Ergime sıcaklığı 1310 °C' dir.

Ti_2Ni fazı kübik kafes yapısına sahiptir ve Fd3m uzay grubuna dâhildir (Şekil 4.3). Örgü sabiti 1,132 nm'dir ve birim hücresi 96 atom içerir.

NiTi alaşımında görülen oksitler çoğunlukla $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ fazıdır ve Ti_2Ni ile yaklaşık aynı yapıya sahiptir.

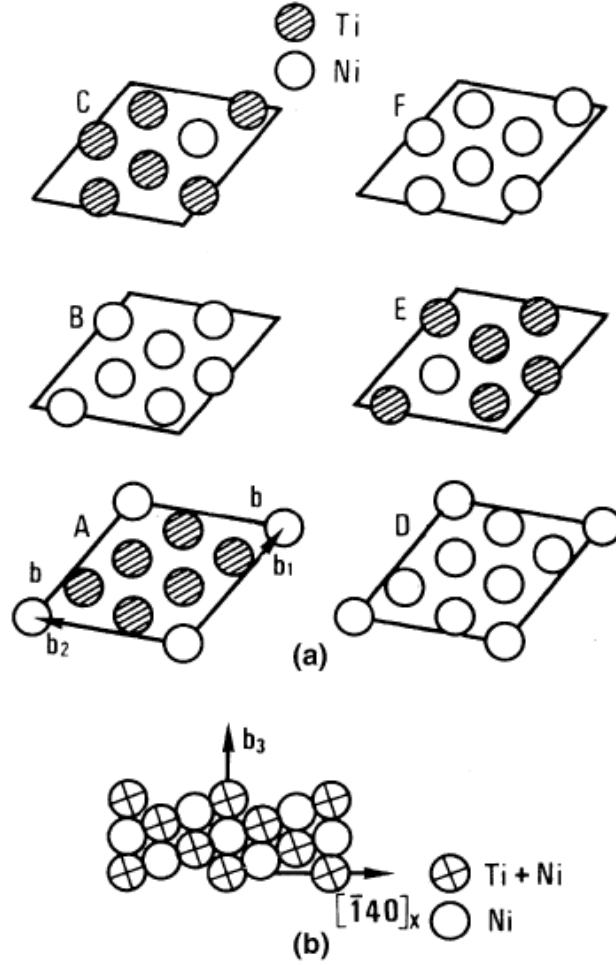
Ti_2Ni_3 çökeltisi Hara ve arkadaşları tarafından çalışıldı. Fazın iki allotropu bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık fazı 14/mmm uzay grubundan olup örgü parametreleri $a = 0,3095$ nm, $c = 1,3585$ nm (373 K'de) olan tetragonal bir kafese sahiptir. Düşük sıcaklık fazı ise Bbmm uzay grubundan olup örgü parametreleri $a = 0,4398$ nm, $b = 0,4370$ nm, $c = 1,3544$ nm (298 K'de) olan ortorombik bir kafese sahiptir.



Şekil : 4.3: (a) B2(CsCl), (b) Fd3m uzay grubuna sahip Ti_2Ni fazı (<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/cubic.html>, 17.09.2007).

$TiNi_3$ fazı Ni-Ti denge diyagramında atomik olarak % 75 Ni, % 25 Ti miktarında görülmektedir. Ergime sıcaklığı 1380 °C dir. $TiNi_3$ hegzagonal DO₂₄ tipi düzenli yapıya sahiptir. Örgü sabitleri $a = 0,51010$ nm, $c = 0,83067$ nm ve $c/a = 1,6284$ dir (Otsuka ve Ren, 2005).

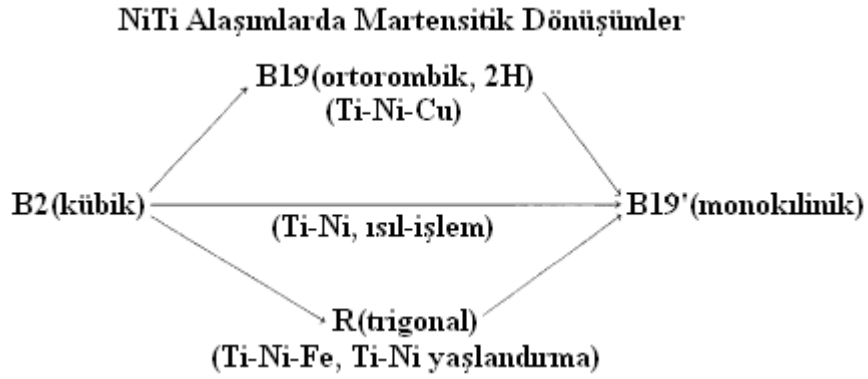
Ti_3Ni_4 fazı şekil hatırlama karakteristiklerine etkisi nedeniyle çok önemli bir fazdır. Çökeltinin kompozisyonu 1969’da Nishida ve Honma tarafından $Ti_{11}Ni_{14}$ olarak EDX ile belirlendi ve sonra daha detaylı EDX hesaplamaları ile Ti_3Ni_4 ’e dönüştürüldü. Daha sonra Nishida ve Saburi gruplarının yaptıkları çalışmalar sonucu yapının $a = 0,670$ nm ve $\alpha = 113,8^\circ$ ile rhombohedral birim hücreye sahip olduğu tespit edildi. Son olarak kristal yapı Tadaki ve Saburi grupları tarafından ayrı ayrı, R3 uzay grubu olarak belirlendi. Bu yapı, rhombohedral yapılar yerine hegzagonal yapılar ele alınarak daha kolay açıklanabilmektedir. B2 tipi matris faz içerisinde, Ti ve Ni hegzagonal tabakalarından meydana gelen (111) düzlemlerinin altı tanesi ard arda dizilerek bir periyot oluşturur. Yani, Ti_3Ni_4 fazı içerisindeki temel düzlemler altı düzlemin oluşturduğu periyodik yapılar halinde istiflenmiştir. Fazlalık Ni atomları Şekil 4.4’de görüldüğü gibi her orijinal Ti tabakaları içerisinde dağılmıştır. Böylece son periyodik yapı, Şekil 4.4’de gösterildiği gibi temel düzlemler ardışık şeklinde (ABCDEF A...) istiflenerek oluşur. Çökelti B2 matrisin $\langle 123 \rangle$ karşılıklı vektörleri boyunca 1/7 pozisyonlarında yerleşir. Şekil, aynı zamanda, fazlalık Ni atomlarının dağılması ile “1/7” yansımalarının nasıl görüldüğünü açıklar. Yani; 7 tabakanın yeni periyodu fazlalık Ni atomlarının şekildeki gibi dağılması ile oluşur (Otsuka ve Ren, 2005).



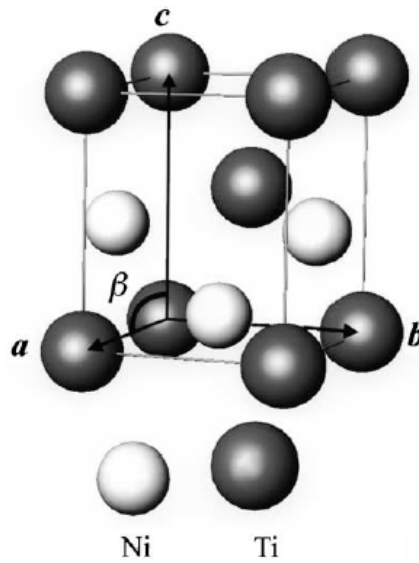
Şekil 4.4: Ti_3Ni_4 çökeltilerinde Ti ve Ni atomlarının düzenlenmesi: (a) Ti_3Ni_4 çökeltilisinin birim hücresinin altı tabakalı atom düzeni; (b) (a) içerisinde $\langle 111 \rangle B2$ eksenini boyunca altı tabakanın istiflenmesi (Otsuka and Ren, 2005).

4.3. NiTi Alaşımlarda Martensitik Dönüşüm Yapıları

NiTi esaslı alaşımlarda martensitik dönüşüm üç farklı şekilde gerçekleşir (Şekil 4.5). Birinci dönüşümde; ikili Ti-Ni alaşım sisteminin yüksek sıcaklıkta (B2 fazından) tavlanmasıyla sonra hızlı soğutulması ile B19' (monoklinik) martensitik fazı oluşur. Bu martensitin kristal yapısı 1961'de ilk olarak hegzagonal olarak belirlenmiştir. On yıl sonra, dönüşümün varlığı Otsuka, Sandrock ve Hehemann grupları tarafından birbirlerinden bağımsız şekilde B19' martensit olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.6). Bu dönüşüm, martensit soğutmayla azar azar büyüdüğü ve ısıtmayla büzüldüğü için, termoelastiktir. Marcinkowski ve arkadaşları tarafından iki ayrı monoklinik yapıda örgü parametreleri hesaplandı. Birinci yapıda; $a_1 = 0,519$ nm, $b_1 = 0,496$ nm, $c_1 = 0,425$ nm ve $\gamma_1 = 99^\circ$, ikinci yapıda ise; $a_2 = 0,519$ nm, $b_2 = 0,552$ nm, $c_2 = 0,425$ nm ve $\gamma_1 = 116^\circ$ olarak hesaplandı (Otsuka and Ren, 2005).



Şekil 4. 5: Ti-Ni-bazlı alaşımlarda üç farklı faz dönüşümü (Otsuka and Ren, 2005).



Şekil 4.6: B19' martensitin şematik gösterimi (Otsuka and Ren, 2005).

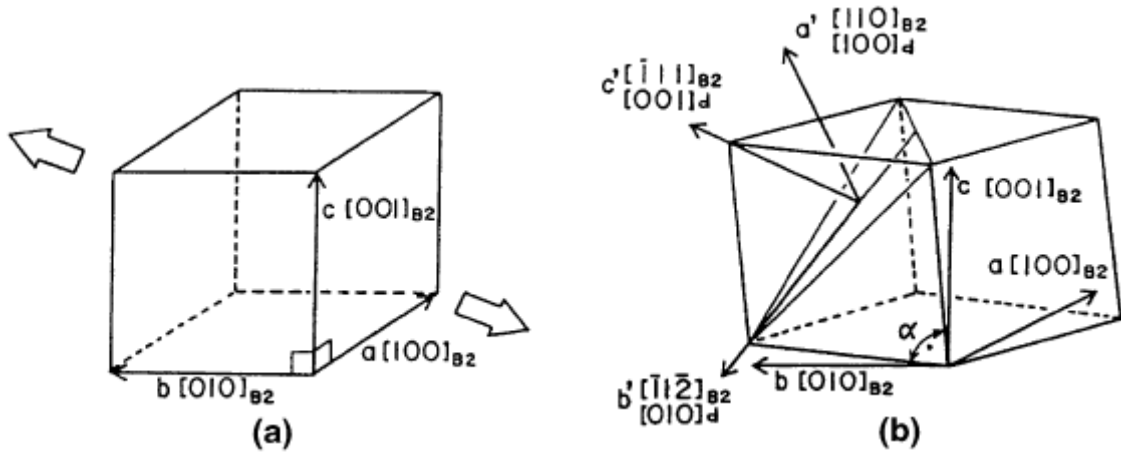
B19' martensitin yapısında atomlar Cu-Al, Cu-Zn, Cu-Sn ve Au-Cd gibi β -faz alaşımlarında görülen iki-boyutlu sıkı-paket düzlemleri gibi istiflenmez. Bu martensit üç-boyutlu bir sıkı-paketli yapıya sahiptir. Yaklaşık eşit kompozisyona sahip NiTi alaşımı daha çok bir β -faz alaşım içerisinde sınıflandırılmasına rağmen B19' yapısı diğer β -faz alaşımlarından oldukça farklıdır. NiTi alaşımının yapısı e/a (alaşımda atom başına ortalama serbest elektron sayısı) değerinin hesaplanma şekline göre değişir. Hume-Rothery kuralına göre, geçiş metallerinin e değeri sıfır olarak hesaplanır, böylece e/a sıfır olur. Eğer hem s hem de d elektronları hesaplanırsa NiTi alaşımı için e/a değeri 7 olarak bulunur. Her iki durumda da e/a 1,5 değerinden oldukça farklıdır. Bu yüzden Ti-Ni alaşımları β -faz alaşımları olarak sınıflandırılmaz. Dolayısıyla martensit, β -faz alaşımlarında gerçekleşenlerden farklı bir yapıya sahiptir (Otsuka and Ren, 2005).

İkinci dönüşümde önce R-fazı meydana gelir. R fazı son derece küçük histeriz sıcaklığına (1-2 K) sahiptir. R-fazından B19' fazına geçerken, ilk dönüşümdeki küçük sıcaklık

histerizesi aksine, ikinci dönüşümde daha geniş bir sıcaklık histerizesi vardır. Ti-Ni alaşımlarında üç farklı durumda R-fazı oluşur:

- (1) Ti-50Ni alaşımlarında Ni'in % birkaçı yerine Fe veya Al ilave edilirse,
- (2) Ni'ce zengin Ti-Ni alaşımlarında Ti_3Ni_4 çökeltisi oluşturmak için uygun sıcaklıkta (400 °C) yaşlandırma yapılırsa,
- (3) Numune içerisinde yeniden düzenlenen yüksek dislokasyon yoğunluğunun oluşması için uygun sıcaklıkta tavlama yapıldıktan sonra soğuk şekillendirme yapılırsa.

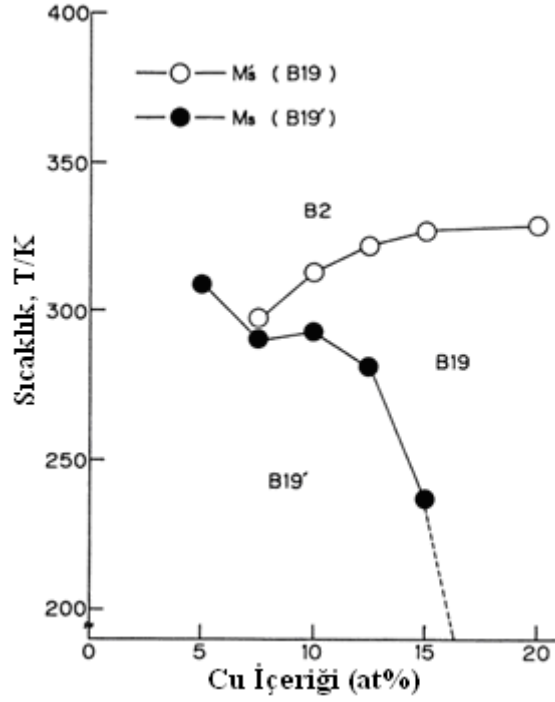
Alaşım içerisine katılan üçüncü bir element (Fe veya Al) ile çökeltilerin ve dislokasyonların zor alanı hem R-fazı hem de B19' fazını etkiler. Fakat B19' fazı daha fazla etkilendiğinden her iki fazın dönüşüm sıcaklıkları ayrı ayrı olur. R-fazı dönüşümün kafes yapısı Şekil 4.7'de verilmiştir. B2 ana fazdan R-faza dönüşüm gerçekleşirken sıcaklığın düşmesi ile α açısı 90° den daha küçük bir değer alır. α açısı $Ti_{50}Ni_{46,8}Fe_{3,2}$ alaşımı için sıcaklığın bir fonksiyonudur, fakat örgü sabiti değişmez (Otsuka and Ren, 2005).



Şekil 4.7: B2 den R-fazına örgü değişimi. a' , b' , c' örgü deformasyonundaki ana eksenleri temsil eder (Otsuka and Ren, 2005).

Üçüncü dönüşüm ikili NiTi alaşımlarında Ni yerine Cu ilave edilirse oluşur. Dönüşüm üzerinde Cu oranının etkisi Şekil 4.8'de verilmiştir. Ni yerine Cu ilave edildiğinde dönüşüm iki basamakta oluşur. Soğutmaya bağlı olarak M'_s ve M_s sırasıyla ilk dönüşüm ortonombik olurken, ikinci dönüşüm B19 → B19' dönüşümüdür. $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ (indis $x \geq 7,5$), kompozisyona sahip durumlarda yukarıdaki gibi B2 → B19 → B19' dönüşümü gerçekleşir. Buna rağmen $x > 16$ olduğu zaman B19 → B19' dönüşümün oluşup oluşmayacağı belli değildir. Ayrıca, $5 \leq x \leq 7,5$ olduğu zaman da iki aşamalı dönüşüm meydana gelir. Bu durumda ikinci dönüşüm hemen gerçekleştiği için B19 fazı çok miktarda oluşmaz. Ni-Ti SMA'larda Ni yerini %10'dan daha fazla Cu içeriği alırsa alaşım gevrekleşir. Bu yüzden, Ni-Ti-Cu üçlü alaşımlarının ters çevrilebilir martensitik dönüşüm özellikleri üzerine yapılan araştırmaların çoğunluğu

Ti₅₀Ni₄₀Cu₁₀ alaşıımı üzerine yoğunlaşmıştır. Ti_{49,5}Ni_{40,5}Cu₁₀ alaşıımı için ana fazın örgü parametresi (a_c) 0,3030 nm'dir. Aynı alaşım için B19 (ortorombik) fazının örgü parametreleri $a_o = 0,2881$ nm, $b_o = 0,4279$ nm ve $c_o = 0,4514$ nm'dir. Örgü parametreleri kompozisyona göre değişir (Otsuka and Ren, 2005).



Şekil 4.8: Ti-(50-x)Ni-xCu alaşımında martensit dönüşüm üzerine Cu oranının etkisi (Otsuka ve Ren, 1999).

Şekil 4.9'da B2 ana fazı ile B19 ve B19' martensit fazları arasındaki yapısal ilişki gösterilmiştir. Şekil 4.9. (a) ve (b) karşılaştırılırsa, B2 ana fazından B19 martensit fazının oluşması için $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ kaymasının gerekli olduğu anlaşılır. Böylece, c' doğrultusunda yumuşama (softening) B2→B19 yapı değişimine katkı sağlar. Buna rağmen B2→B19' yapı değişimi için $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ kayması yeterli değildir. Ayrıca $\{001\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ kayması gereklidir. Böylece yapıda olacak yumuşamalar B2→B19' dönüşümüne katkıda bulunur (Otsuka ve Ren, 1999).

4.4. NiTi Alaşımının Genel Özellikleri

NiTi alaşımı ŞHE ve biyoyum özelliği olan bir alaşımdır. Ortopedik biyomalzeme uygulamaları için başlıca iki önemli özellik, mekanik dayanım ve kimyasal reaktivitedir. Genellikle implant malzemelerin dizaynı için iki temel mekaniksel talep vardır. Birincisi malzeme kullanılırken oluşacak gerilmenin akma gerilmesinin altında olması, ikincisi ise çevrimli yüklerde malzeme üzerinde oluşacak gerilmenin malzemenin yorulma limitinin altında bulunmasıdır. NiTi alaşımının mekanik özellikleri alaşımın belirli sıcaklıktaki faz durumuna ve kompozisyona bağlıdır (Ryhanen, 1999). Isıl işlem gibi diğer faktörler de mekanik özellikler üzerinde rol oynar. Martensit ve austenit 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 martensitik dönüşümü ile ilgili olan yegâne yüksek dayanıklılık ve haddelme 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 4.1’de NiTi alaşımın diğer bazı özellikleri ve Tablo 4.2’de paslanmaz çelik ve titanyumun bazı özellikleri karşılaştırma amacıyla verilmiştir.

Tablo: 4.1: NiTi alaşımlarının genel özelliklerinde sayısal değerler (Ryhanen, 1999; Mihalcz, 2001).

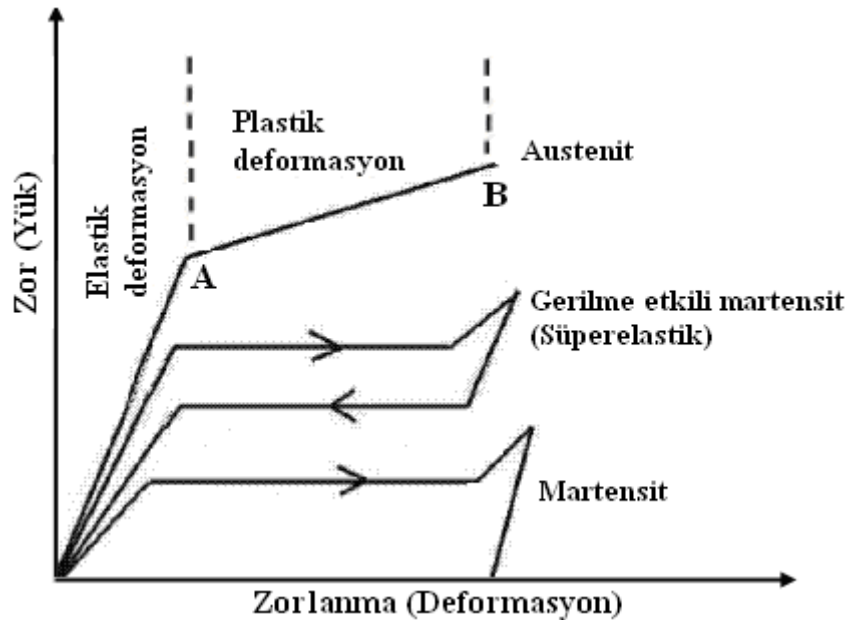
NiTi			Martensit	Austenit
Erime sıcaklığı	1310 °C	Özdirenç	70 µΩ cm	100 µΩ cm
Yoğunluk	6,45 g/cm ³	Termal iletkenlik	8,5 W/(cm °C)	18 W/(cm °C)
Korozyon direnci	Ti alaşımına benzer (çeliğe göre mükemmel)	Elastik modülü	21-69 GPa	70-110 GPa
Dönüşüm sıcaklığı	-200 ile 110 °C arası	Akma dayanımı	50-300 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
Biyoyumluluk	Var			

Tablo: 4.2: Paslanmaz çelik ve titanyumun bazı fiziksel özellikleri (Ryhanen, 1999).

	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 (%)

4.5. NiTi Alaşımının Kullanım Alanları

Uygulama açısından NiTi üç farklı biçime sahiptir: martensitik, zor-etkili martensitik (superelastik) ve austenitik. Malzeme martensit fazda iken yumuşak, şekil verilebilir ve kolayca deforme edilebilir (kurşun ve kalay alaşımı gibi). Superelastik NiTi yüksek derecede elastiktir (kauçuk gibi). Fakat austenitik NiTi yüksek dayanımlı ve serttir (titanyum gibi) (Ryhanen, 1999; Mihalcz, 2001; Simon, 2004). Martensit yapıda oluşturulan yaklaşık % 8’lik bir zor, uygulanan yükün kaldırılması ve ısıtmayla giderilebilir. Limit değerin üzerindeki zorlama kalıcı bir plastik deformasyon meydana getirir. ŞHA cihazları için çalışma sıcaklığı dönüşüm sıcaklığından çok uzak olmamalıdır. Aksi durumda ŞH karakteristikleri değişebilir (may be altered). Bir ŞH NiTi implantı A_s sıcaklığının aşağısında (genellikle $< + 5 ^\circ\text{C}$) deforme edilmelidir. Üstelik farklı implant tasarımı (keskin aç, vb.,) ile belirlenen deformasyon limiti ve NiTi malzemesinin asıl zorlanma toleransı dikkate alınmamalı (Otsuka and Wayman, 1998; Ryhanen, 1999). Şekil 4.10’da martensit ve austenit yapının zor-zorlanma eğrileri, Tablo 4.3’de ise NiTi ŞHA’nın yaygın kullanım alanları verilmiştir. Malzeme akma dayanımına ulaşmak için yeterli zor uygulanıncaya kadar elastik davranış sergiler. Bu noktada kalıcı deformasyon oluşur. Elastik bölgede, zor/zorlanma oranı elastik modülünü belirler. Zor maksimum dayanımını aştığı zaman malzeme kırılır.



Şekil 4.10: sabit sıcaklıkta farklı NiTi fazlarının zor (yük)-zorlanma (deformasyon) davranışı, A; akma dayanımının (deformasyonun) başlaması, B; maksimum dayanım ve kırılma (Ryhanen, 1999; Mihalcz, 2001; Schiller, 2002).

Tablo. 4.3: NiTi ŞHA'nın yaygın uygulama alanları (Favier, vd., 2007; Fugazza, 2003; Mckelvey ve Ritchie, 2001).

Nominal İçerik	Tipik Uygulamalar
56,0 wt% Ni-Ti	Süperelastik, düşük hava sıcaklığında yükleme ve boşaltma, örneğin; mobil telefonu anteni
55,8 wt% Ni-Ti	Süperelastik; atmosfer ve vücut sıcaklığında uygulamaların çoğunu kapsar. Örneğin; rehber teller, iğne, stentler, vb.,
55,8 wt% Ni-Ti	Anten tellerinin bükme tarzını maksimize etmek için tasarlanan küçük bir alaşım değişimi
55,75 wt% Ni-Ti	Süperelastik; sıkı kontrol edilen Af sıcaklığı
55,7 wt% Ni-Ti	Vücut sıcaklığı tepki davranışı; vücut sıcaklığında süperelastik ve atmosfer sıcaklığına yakın martensit
55,0 wt% Ni-Ti	45 °C üzerinde geri dönüşümlü termal şekil hatırlama
54,5 wt% Ni-Ti	70 °C üzerinde geri dönüşümlü termal şekil hatırlama

4.6. NiTi Alaşım Özelliklerine Kompozisyon ve Çöktirilerin Etkisi

Martensit dönüşüm sıcaklığı kompozisyon ve alaşıma güçlü bir şekilde bağlıdır. Bunun için, tam olarak bilinmemekle birlikte bilinen birkaç sebep olduğu belirtilmektedir.

1. Alaşım elementlerinin elektron konfigrasyonu: Bir alaşımdaki elementlerden birinin yerine kendine elektronik olarak benzer olan başka bir elementin kullanılabileceğini düşünmek doğaldır. Örneğin; Zr ve Hf dış kabukta Ti ile benzer elektron konfigrasyonuna sahiptir. Bu nedenle Ti içeren alaşımda Ti yerine Zr ve Hf kullanılabileceği ümit edilir. Diğer taraftan Fe ve Co periyodik tabloda Ni'e yakındır, böylece NiTi alaşımında Ni yerine Fe ve Co'nun kullanılabileceği beklenir. Deneysel çalışmalarda NiTi alaşımında Fe, Co ve Pd atomlarının Ni yerini alarak Mn, Cr ve Cu atomlarında Ti yerini alarak temsil ettiği Nakata ve arkadaşları tarafından belirtilmiştir (Otsuka ve Ren, 2005).

Kimyasal eğilim ve atomik hacim etkisi de önemli faktörlerdendir. Bir alaşım elementi Ti'a güçlü eğilimli (geniş negatif oluşum entalpisi ile temsil edilir) fakat Ni'e oldukça zayıf eğilimli ise ve Ni gibi benzer kimyasal özelliklere sahipse bu element Ni yerini alabilir. Co ve Fe bu duruma örnektir ve Ni yerini temsil eder. Atomik hacim faktörü de belirli yer tercihinde önemli bir faktördür.

İkili NiTi alaşımına % 1 Ni ilave edilmesi austenit fazın dayanımını arttırırken martensit dönüşüm sıcaklığını düşürür. Dönüşüm sıcaklığını değiştirmek için başka elementler de ilave edilebilir. Örneğin; demir ve krom sıcaklığı düşürür. Martensit fazı deforme etmek için ihtiyaç duyulan zoru ve dönüşüm histerizesini azaltmak için bakır ilave edilir. Oksijen ve karbon sisteme bulaşabilir. Onların yapı içerisindeki varlığı mekaniksel özellikleri azaltır ve martensit dönüşüm sıcaklığını düşürür (Bram, vd, 2002). Tablo 4.4'de ikili Ni-Ti alaşımı içerisine katılan elementlerin alaşım özelliklerine etkisi gösterilmektedir.

Tablo 4.4: İkili Ni-Ti alaşımları içerisinde katılan elementlerin dönüşüm sıcaklığına, sertliğine ve süneklik üzerindeki etkileri (Venkata Ramaiah, vd., 2005).

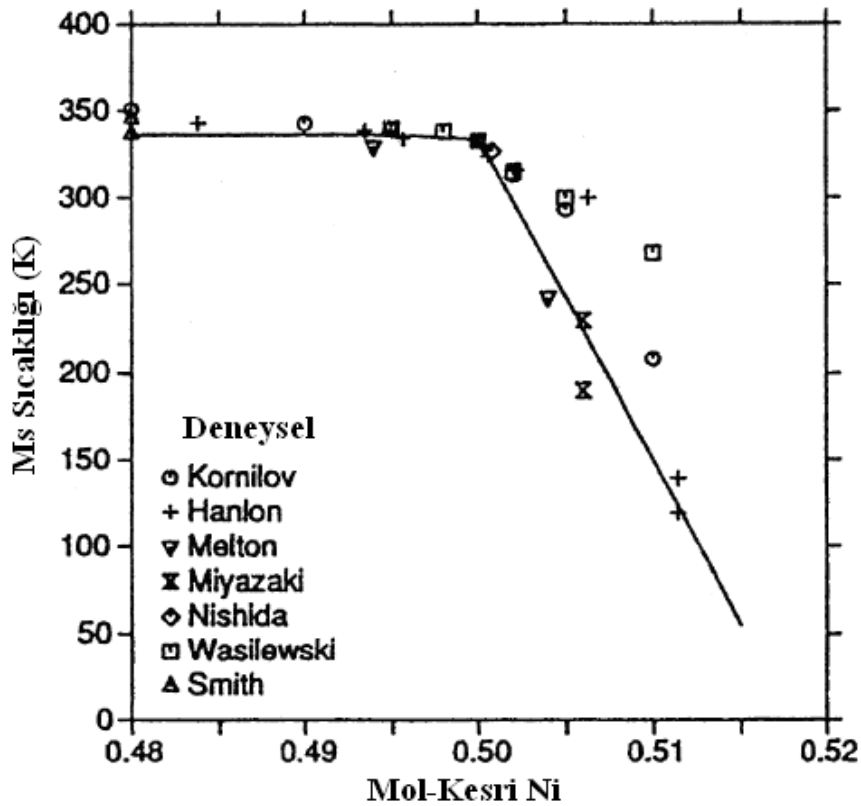
	Cu	Co	Cr	Fe	Nb	V	Pd	Pt	Hf	Zr	C	O	N	H
Dönüşüm sıcaklıkları	→	↓	↓	↓	→	↓	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓
Dayanım	↘	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Süneklik	→	↓	↓	↑	→	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓

Şekil 4.11. ikili NiTi alaşımında Ni oranı ile martensit dönüşüm sıcaklığını gösterir. Ti'ce zengin TiNi alaşımları Ti-50Ni alaşımı ile aynı davranış gösterirler. Fakat Ni'ce-zengin alaşımlarda Ni oranının artması ile dönüşüm sıcaklığı azalır. Ni oranı atomik %51,5 olduğu zaman martensit dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 0 K olur. NiTi alaşımına Pd, Pt, Au, Zr ve Hf ilave edilmesi dönüşüm sıcaklığını arttırır. Bu nedenle bu tür alaşımlar yüksek sıcaklık alaşımları olarak kullanılır. Cu ilave edilmesi durumunda da dönüşüm sıcaklığı yükselir. Fakat Cu ilave edilmesi durumunda dönüşüm sıcaklığı kompozisyon ile çok az değişmektedir. Ayrıca Ni-Ti içerisinde katılan alaşım elementleri martensit dönüşüm yapısını da değiştirir. Örneğin; Ti-Ni alaşımında B2-B19' dönüşümü gerçekleşirken, Ti-Ni-Fe alaşımında B2-R-B19' dönüşümü gerçekleşir. NiTi alaşımında Ni yerine Pd ilave edilmesi durumunda artan Pd miktarı ile martensit dönüşüm sıcaklığı azalır. Fakat daha fazla Pd yoğunlaşmasında artan Pd ile dönüşüm sıcaklığı artar. Ayrıca B2→B19' dönüşüm yerine B2→B19 dönüşümü gerçekleşir (Otsuka ve Ren, 2005).

Ni₄Ti₃ çökeltileri faz dönüşüm davranışını önemli şekilde etkiler. Ni₄Ti₃ fazı hem tane sınırında hem de tane içerisinde oluşabilir. Bu fazın yapı içerisindeki dağılımına göre faz dönüşüm davranışı değişir. Bu faz yapıda yoksa 1 aşamalı dönüşüm (B2-B19'), yapı içerisinde varsa 2 aşamalı dönüşüm (B2-R-B19') oluşur. Fakat nikelce zengin Ni-Ti alaşımlarında soğutma sırasında 3 DSC piki sıkça görülür. Bu anormal 3 aşamalı dönüşüm davranışı son yıllarda büyük ilgi çekmektedir (Michutta, vd., 2006; Otsuka ve Ren, 2005).

Nikelce zengin Ni-Ti alaşımlarında görülen üç aşamalı dönüşüm davranışı üzerine farklı yorumlar vardır. (1) çökeltiler ile B2 matrisi arasındaki gerilim dağılımından dolayı farklı dönüşümler oluşur. İlk dönüşüm (B2→R), çökelti ve matris arayüzeyinde başlar ve matris içerisinde büyür. İkinci dönüşüm, çökeltilere yakın yüksek gerilimli bölgelerde R→B19' dönüşümü ve üçüncü dönüşüm çökeltilerden uzak düşük gerilimli bölgelerde R→B19' olarak gerçekleşir. Yani dönüşüm çökelti gerilimleri ile değişmektedir (Michutta, vd., 2006). Üç aşamalı dönüşüm; (2) çökeltiler ile matris arasındaki kompozisyon değişiminden dolayı ve (3) çökeltilerin hem tane sınırlarında hem de tane içerisinde bulunmalarından dolayı da oluşabilir. Ni₄Ti₃ fazı tane sınırlarında oluşursa 2-aşamalı dönüşüm, tane sınırlarında ve tane içerisinde

serbest şekilde oluşursa 3-aşamalı dönüşüm oluşur. İlk DSC piki Ni_4Ti_3 çökeltilerini içeren tane sınır bölgesinde R-faz oluşumu ile ilgilidir, ikinci DSC piki aynı bölgede B19'-faz oluşumu ile ilgili ve üçüncü DSC piki tane içerisinde serbest olarak bulunan Ni_4Ti_3 çökeltilerinin etkisi ile oluşan B2-B19' dönüşümüdür. Yukarıdaki yorumların üçü de dikkate alınabilir. Fakat DSC eğrilerinin çoğunda 2-aşamalı dönüşüm gerçekleşir, 3-aşamalı dönüşüm nadiren gerçekleşir. Bu nedenle yukarıdaki ifadeler tam olarak 3-aşamalı dönüşümü açıklayamamaktadır. Son zamanlarda tek kristalli ve çok kristalli alaşımlar üzerinde yapılan çalışmalarda, tek kristalli olanların iki aşamalı, çok kristalli olanların ise üç aşamalı dönüşüm özelliği gösterdiği belirtilmiştir. Böylece tane sınırlarının üç aşamalı dönüşüm üzerinde etkili olduğu görülür. Buna rağmen Ni-zengin (51,5Ni) çok kristalli alaşımın DSC eğrilerinde iki aşamalı dönüşüm görülmüştür. Bu nedenle tane sınırlarının etkisi de tam olarak anlaşılamamıştır. Nikelce zengin iki farklı çok kristalli numunelerde, Ni_4Ti_3 çökeltilerinin dağılımı ile 2 ve 3-aşamalı dönüşüm olduğu görülmüştür. Çökeltilerin hem tane sınırlarında hem de tane içerisinde bulunduğu Ti-50,6Ni alaşımında 3-aşamalı dönüşüm, çökeltilerin yapı içerisinde rasgele bulunduğu fakat tane sınırlarında bulunmadığı Ti-51,5Ni alaşımında ise 2- aşamalı dönüşüm görülmüştür. Böylece tane sınırlarının ve çökeltilerin dağılımının etkili olduğu anlaşılmıştır (Otsuka ve Ren, 2005).



Şekil 4.11: İkili Ti-Ni alaşımı için Ni miktarının fonksiyonu olarak Ms sıcaklığı. Farklı yazarlar tarafından farklı veriler gösterilmektedir. Katı çizgi termodinamik hesaplamalar ile verilmiştir (Otsuka ve Ren, 2005).

4.7. NiTi Alaşımlarında Deformasyonun Faz Dönüşüm Sıcaklığı Üzerine Etkisi

Dönüşüm sıcaklığının kontrolü ŞHA uygulamaları için önemlidir. Martensit fazda uygulanan deformasyon ve yaşlandırma ile de dönüşüm sıcaklığı değiştirilebilir. Martensit fazda Ti-Ni-Nb (Melton ve arkadaşları) ve NiTi (Lin ve arkadaşları) alaşımlarına deformasyon uygulanırsa A_s/A_f sıcaklığında artma olur. Ayrıca sıcaklık histerizesi de büyük oranda artar. Deformasyonun A_s sıcaklığı üzerindeki etkisi Otsuka ve Ren (1999) tarafından aşağıdaki gibi açıklanmıştır. Martensit dönüşüme bağlı olarak elastik enerji depolanır. Bu elastik enerji soğutma sırasında dönüşümün ilerlemesine karşı koyar, fakat aynı elastik enerji ısıtma sırasında ters dönüşüme katkıda bulunur. Bu durum termoelastik denge dikkate alınarak termoelastik martensit dönüşüm için Denklem 4.1'deki gibi belirtilir.

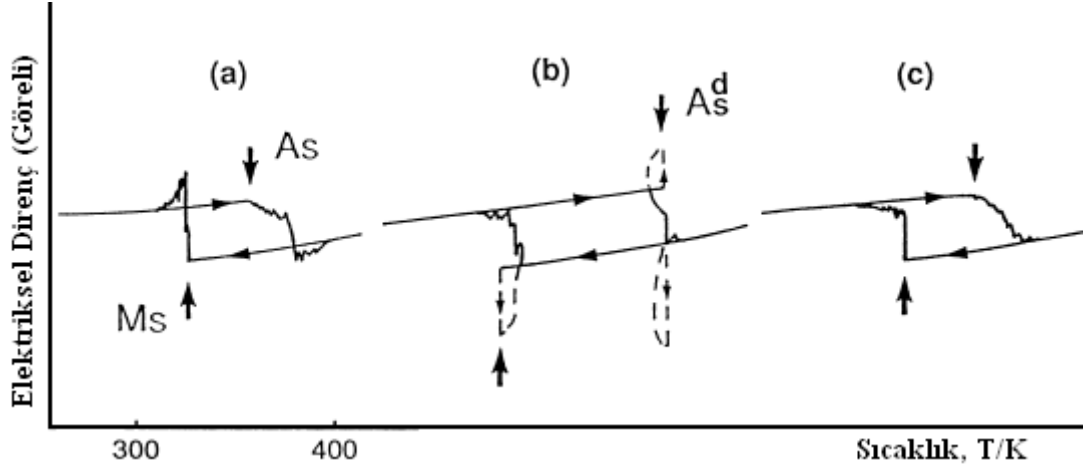
$$\Delta g_{ch} + 2\Delta g_{el} = 0 \quad (4.1)$$

$\Delta g_{ch} = g_m - g_p$, (g_m ve g_p martensit ve ana faz için sırasıyla hacim başına serbest enerji)

Δg_{el} : Martensit civarında depolanan elastik enerji

Denklem 4.1 ana ve martensit faz arasındaki kimyasal serbest enerji farkının yarısının elastik enerji olarak depolandığını belirtir. Böylece bir termoelastik dönüşümde, depo edilen elastik enerji varlığından dolayı A_s sıcaklığının malzemenin kendi gerçek değerinden daha düşük olacağı beklenir. Eğer bu elastik enerji serbest bırakılırsa A_s sıcaklığının orijinal yüksek değerine döneceği beklenir. Cu-Al-Ni alaşımında benzer deneysel sonuçlar görülmüştür. A_s sıcaklığının yükselmesi, çok-farklı martensitlerdeki gerilmelerin malzemeye uygulanan gerilim ile tek kristalizasyon işlemindeki numunenin yüzeyinden tahliye edilmesi nedeniyle. Eğer numune tekrar soğutulursa A_s sıcaklığı orijinal değerine geri döner. Çok kristalli numunelerde zorlar, tane sınırlarından dolayı numune yüzeyinden tahliye edilemez, zorlar dislokasyonların hareketiyle kayma başlangıcı ile tahliye edilir, fakat işlem benzer tarzda açıklanır. Kısaca numune martensit fazda deforma edildiği zaman A_s ve A_f sıcaklığı artar, fakat ısıtmayla tamamen ters dönüşümü yaşar ve sonraki soğutmayla A_s ve A_f orijinal değerine geri döner. Bu durum, Şekil 4.12'de elektriksel direnç-sıcaklık eğrisinde gösterilmektedir.

Liu ve arkadaşları (1998) tarafından Ti-50at.%Ni alaşımına oda sıcaklığında (martensit fazda) uygulanan deformasyon (3,2%, 6,2% ve 13,3%) sonucu ilk ısıtma sırasında A_s sıcaklığının yüksek ikinci ısıtmada ise tekrar gerçek değerine yakın olduğu belirtilmiştir. Ayrıca uygulanan deformasyon arttığı zaman hem A_s sıcaklığında hem de geri alınan deformasyon (a shape recovery of 6,14%) miktarında artma gözlenmiştir.

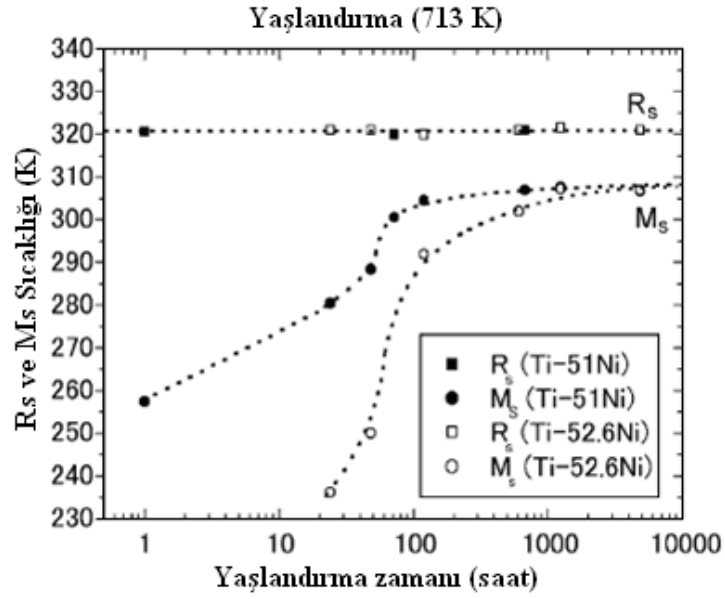


Şekil 4.12: Deformasyon etkisi ile dönüşüm sıcaklıklarının değişimi, (a) Çekme gerilmesi uygulanmadan önce, (b) Çekme gerilmesi uygulandıktan sonra, (c) İlk ısı-çevrimden sonra (Otsuka ve Ren, 1999).

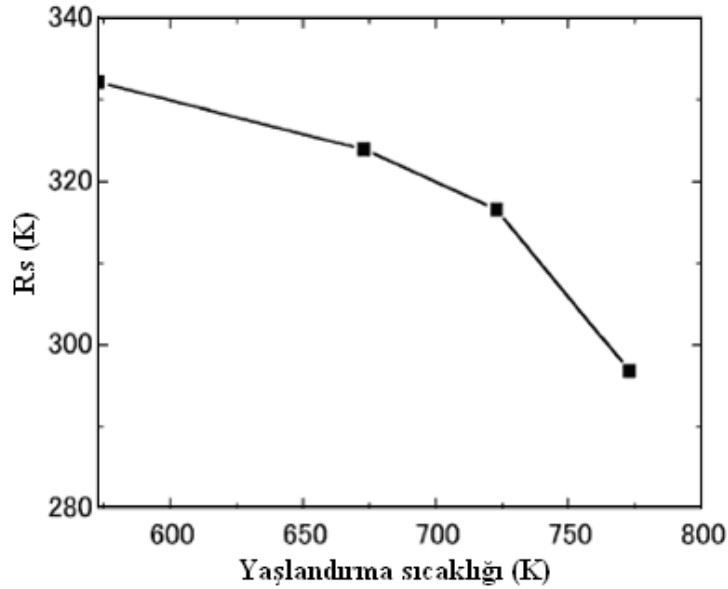
4.8. NiTi Alaşımlarında Yaşlandırmanın Faz Dönüşüm Sıcaklığı Üzerine Etkisi

Alaşım kompozisyonunun değişmesi ile dönüşüm sıcaklıklarının değiştiği daha önce belirtildi. Alaşım kompozisyonları ise yaşlandırma ile değiştirilebilir. Ni-zengin Ti-Ni alaşımlarının dönüşüm sıcaklığının yaşlandırma ile değiştiği ve eşit atomik Ti-Ni alaşımında böyle bir davranışın görülmediği Horikawa ve arkadaşları tarafından belirtildi. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu dönüşüm sıcaklıklarının yaşlandırma süresi ve yaşlandırma sıcaklığı ile nasıl değiştiği Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de gösterilmektedir.

Son yıllarda nikelce zengin alaşımlarda (tipik olarak 50,4at.%Ni) belirli yaşlandırma şartları sonucunda da soğutma sırasında farklı faz dönüşümleri görülmüştür. Yaşlandırma ile matris içerisindeki Ni_4Ti_3 çökeltiler ve gerilim dağılımı değişerek farklı faz dönüşümü oluşur. Fakat Liu ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan çalışmada (Ti-49,5at.%Ni) yaşlandırma (623-723 K) sonucu nikelce zengin çökeltiler olmamasına rağmen soğutmayla üçlü dönüşüm ve ısıtmayla ikili faz dönüşümleri gözlenmiştir. Yaşlandırma sıcaklığı düştüğü zaman ısıtmayla tek dönüşüm soğutmayla ikili dönüşüm gözlenmiştir. Bu durumun yapıda gözlenen koherent Ti_2Ni çökeltilerinden ve kompozisyon değişiminden dolayı oluştuğu düşünülmüştür. Koherent Ti_2Ni çökeltilerinin oluşturduğu yerel zorlar Ni_4Ti_3 çökeltilerinkine benzer davranışlar gösterir.



Şekil 4.13: Ni-zengin iki NiTi (Ti-51Ni ve Ti-52,6Ni) alaşımında R_s ve M_s sıcaklıkları üzerinde yaşlandırmanın etkisi. Verilen yaşlandırma sıcaklığında R_s yaşlandırma zamanında ve kompozisyonda hemen hemen bağımsızdır. M_s kısa yaşlandırma süresince kompozisyona ve yaşlandırmaya bağlıdır, fakat uzun yaşlandırma zamanından sonra azar azar bir sabit değere ulaşır kompozisyondan ve yaşlandırma zamanından bağımsız olur (Otsuka and Ren, 2005).



Şekil 4.14: R_s sıcaklığı üzerine yaşlandırmanın etkisi. Yaşlandırma sıcaklığı 573 K üzerindedir. Ayrıca eğri zaman ve kompozisyondan bağımsızdır. Bu eğri aynı zamanda alaşım kompozisyonunda bağımsızdır. Yaşlandırma sıcaklığı daha düşük olduğunda B2 matrisinde Ni miktarının azalması (Ni_4Ti_3 çökeltilerinden dolayı) sonucu R_s sıcaklığında artma olur. Yaşlandırma sıcaklığı arttığı zaman çökeltiler azalırken matrisin Ni oranı artar ve R_s sıcaklığı düşer (Otsuka and Ren, 2005).

5. NiTi ESASLI ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARIN TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLMESİ

5.1. Toz Metalurjisi İle Malzeme Üretimi

Toz metalurjisi (TM) çok küçük partikülleri ısı ve basınç ile birbirine bağlayarak parça haline getirme işlemidir (Yavuz ve Güner, 2002). Daha geniş bir ifade ile toz metalurjisi, toz şeklindeki malzemelerin preslenmesi ve takiben yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi ile parça imalatını kapsamaktadır. TM ile malzeme üretmek için ilk önce tozlar üretilir. Sonra üretilen tozlar karıştırılır, preslenir, sinterlenir ve isteğe bağlı işlemler (infiltrasyon, yağ emdirme, çapak alma, vb.) olmak üzere belirli aşamalardan geçirilir. Kullanılan tozların boyutu 1 mm'den daha küçüktür. Tozlar genel olarak metaliktir. Bunun yanında seramik ve plastik malzemeler de kullanılır. Bir tozun en önemli karakteristiği yüzey alanının hacmine göre daha büyük olmasıdır.

Presleme işlemi oda sıcaklığında ve bazen de yüksek sıcaklıklarda yapılır. Tozların soğuk şekillendirilmesi ve kalıptan çıkarılması sırasında metal tozları ile kalıp yüzeyi arasındaki sürtünmeyi azaltarak kalıp ömrünü artırmak amacıyla yağlayıcılar kullanılır. Malzemeye uygun yağlayıcılar ağırlık olarak % 0,5-2 oranlarında ilave edilerek karıştırılırlar. Bu süreçte tozların başarılı bir şekilde sıkıştırılarak şekillendirilmesi birinci basamaktır. Karışımı hazırlanan tozlar istenilen geometrideki kalıplarda preslenir. Presleme işlemi esnasında dağınık halde bulunan tozlar kalıp içerisinde parçanın şeklini alır. Bu aşamada elde edilen parçalar düşük mukavemet değerine sahiptir. Bu mukavemet değerine ham mukavemet (green strength) denir. Ham mukavemet değeri parçanın kalıptan çıkartılıp sinterleme ortamına yerleştirilmesine olanak verecek değerlerde olmalıdır. Ancak, bu değer parça üzerine uygulanacak yüksek değerlerdeki kuvvetleri taşımak için yeterli değildir. Kalıptan çıkartılan parçaların mukavemet değerlerini artırmak için parçalara sinterleme işlemi uygulanır.

Sinterleme genellikle atomik ölçekte gerçekleşen, kütle taşınımı yoluyla katı parçacıkları birbirine yoğun bir yapı oluşturacak şekilde bağlayan ısı işlemi veya süreçtir. Sinterlenecek malzeme tek çeşit saf metal veya seramik gibi bir malzemedен oluşuyorsa tek bileşenli sistem, birden çok malzemedен oluşuyorsa çok bileşenli sistem adını alır. Tek bileşenli sistemlerde sinterleme sıcaklığı malzemenin ergime sıcaklığının 0,8 katıdır. Çok bileşenli sistemlerde ise sinterleme sıcaklığı bileşimde en düşük ergime sıcaklığına sahip malzemenin ergime sıcaklığının hemen altındadır. Ergime sıcaklığının altında yapılan sinterlemeye katı faz sinterlemesi, çok bileşenli sistemlerde ise bileşenlerden en az birinin ergime sıcaklığının üzerinde yapılan sinterlemeye ise sıvı faz sinterlemesi denir. Sinterleme sonrasında parçalar isteğe bağlı olarak bazı işlemlerden geçerek (infiltrasyon, birleştirme, tekrar sıkıştırma) kullanıma hazır hale getirilirler (<http://www.turktoz.gazi.edu.tr/makale.htm> 06.07.2007; <http://www.sintek.net/tozmetal.htm>, 06.07.2007).

5.3. Toz Metalurjisinin Avantajları

TM küçük, karmaşık ve boyutsal hassasiyeti yüksek parçaların seri imalatına son derece uygundur. Malzeme kaybı çok azdır, belirli derece porozite (gözenek) ve geçirgenlik elde edilir. TM ile üretilen parçaların büyük bir kısmında elde edilen boyutsal hassasiyet ve yüzey kalitesi, talaşlı işlem gibi ekstra işlemlere olan gereksinimleri ortadan kaldırması ve malzeme kaybının çok az olması TM yönteminin ekonomik bir üretim yöntemi olduğunun göstergesidir. Bazı metallerin ergime sıcaklığının çok yüksek olması ve bu sıcaklıklara ulaşılamaması (tungsten, molibden gibi), bazı özelliklerin ancak TM ile sağlanabilmesi (kendi kendine yağlanan yataklar), süper alaşım ve sert metaller gibi önemli malzemelerin bu yöntem ile üretilmesi TM zorunlu kılan başlıca sebeplerdir. Çok sayıda üretim söz konusu olduğunda en iyi uygulanabilen bir metot olması, boyut kontrolü ve şekil karmaşıklığı TM yönteminin en bariz avantajlarıdır (<http://www.makinamuhendisi.com/idx/8/142>, 06.07.2007).

TM yönteminin genel olarak avantajları aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

1. Yüksek malzeme kullanım oranı, düşük malzeme kaybı,
2. Yüksek üretim hızları,
3. Düşük maliyet,
4. Düzgün yüzey, yakın tolerans değerlerinin elde edilmesi,
5. Karmaşık şekilli parçaların imalatı,
6. Yüksek ergime sıcaklığına sahip metallerin imalatı,
7. Yüksek yoğunluğa sahip parça üretimi,
8. Metal matriks kompozit ve metal alaşımları üretimi,
9. Üstün mikro yapısal özelliklere sahip parça üretimi,
10. Belirli derecede gözeneklilik ve geçirgenlik

5.4. Toz Metalurjisinin Uygulama Alanları

TM uygulama alanları oldukça geniştir. Tungsten lamba teli, diş dolguları, kendinden yağlamalı yataklar, otomotiv güç aktarma dişlileri, zırh delici mermiler, elektrik kontakları ve fırçaları, mıknatıslar, nükleer güç yakıt elemanları, ortapedik protezler, iş makinesi parçaları, yüksek sıcaklık filtreleri, şarz edilebilir piller ve jet motoru parçalarının üretimi TM'nin kullanım alanlarıdır. TM; metal tozları, boyalar, patlayıcılar, kaynak elektrotları, roket yakıtları, mürekkepler, sert lehim bileşikleri ve katalizörlerde kullanılmaktadır. TM kullanım alanlarından bir tanesi de savunma sanayisidir. Ateş sanatı olarak bilinen piroteknik uygulamalar savunma sanayisi için oldukça önemlidir. Piroteknik reaksiyonlar çok yüksek sıcaklık oluşturdıklarından aydınlatmaya yol açarlar. Piroteknikler havai fişek, işaret fişegi ve flaş tozu olarak kullanılırlar.

Genellikle demir parçalarının üretiminde kullanılan TM yöntemi otomotiv endüstrisinde oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Düşük yoğunlukta parçalara ihtiyaç duyulduğu otomotiv endüstrisi TM yöntemini daha hafif parça üretimine doğru yönleltmektedir (<http://www.turktoz.gazi.edu.tr/makale.htm>, 06.07.2007; <http://www.sintek.net/tozmetal.htm>, 06.07.2007).

5.5. Gözenekli NiTi ŞHA'nın Toz Metalurjisi İle Üretimi Üzerine Literatür İncelemesi

NiTi alaşımları ŞHE, süperelastikliliği, iyi korozyon direnci, mekaniksel özellikleri ve özellikle mükemmel biyouyumluluğu gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda TM ile gözenekli malzeme olarak üretilmektedir. Çünkü gözenekli malzeme hem canlı dokuların büyümesine imkân sağlar hem de hafiftir. Ayrıca gözenekli malzemeler çarpma ile gerçekleşen darbeleri de kolayca emer. Bu özelliklerinden dolayı da farklı alanlarda kullanılabilir (Chung, ...2004; Zhao vd., 2005). Üretim yapılırken kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS = self-propagating high-temperature synthesis), kıvılcım plazma sinterleme (SPS = spark plazma sintering), sıcak izostatik presleme (HIP = hot isostatic pressing) ve metal injeksiyon kalıplama (metal injection molding) gibi yöntemler kullanılmaktadır (Man, vd., 2005; Shearwood vd., 2005). Yapılan literatür incelemelerde bu yöntemler içerisinde SHS ile daha hafif NiTi ŞHA'nın üretilebildiği, yani gözenek oranı fazla olan malzemenin üretilebildiği tespit edildi. SHS ile gözenekli NiTi ŞHA'nın üretimi ilk olarak Li ve arkadaşları (2000-a) tarafından tungsten bobinin ısıtılması ile yapıldı. Daha sonraları aynı yöntemle tutuşturucu madde, mikro dalga ve lazer kullanılarak üretim gerçekleştirildi (Bertolino vd., 2003; Yeh ve Sung, 2004; Chung vd., 2004; Zanotti vd., 2007).

Li ve arkadaşları (Li vd., 2000-b; Li vd., 2001-a) eşit atomik oranda Ni (38 µm) ve Ti (21 µm) tozlarını 24 saat karıştırarak farklı ön ısıtma sıcaklığında SHS yöntemi ile gözenekli NiTi ürettir. Ön ısıtma sıcaklığının artması ile yanma sıcaklığının arttığı, 400 °C ve üzerindeki ön ısıtma sıcaklıkları için yanma sıcaklığının yaklaşık 1262 °C olduğu belirlendi. Ön ısıtma sıcaklığının 200 °C'den 400 °C'ye çıkması ile genel gözenek oranının çok az arttığı ve 640 °C'ye çıkması ile genel gözenek oranının çok az azaldığı belirlendi. Yine onlar tarafında farklı bir çalışmada (Li vd., 2001-b) farklı ön ısıtma sıcaklığı ile oluşan farklı gözenek oranına göre dönüşüm sıcaklıklarının değişip değişmediği incelendi. Dönüşüm sıcaklıklarının farklı gözenek oranı ile hemen hemen aynı olduğu ve dönüşümün gizli (latent) ısısının artan gözenek oranı ile arttığı belirlendi. Gözenek oranına göre basma gerilmesi incelendiğinde ise gözenek oranı ile ters orantılı olduğu belirtildi (Li vd., 2002).

Bram ve arkadaşları (2002) sıcak izostatik presleme (HIP) yöntemi ile gözenekli NiTi alaşımını ürettiler. Üretilen numunelerde NiTi ana fazının ve Ti_2Ni ve Ni_3Ti gibi intermetalik fazların varlığı belirlendi. Ayrıca bu yöntemle üretilen numunelerde ŞHE az görüldü.

Bertolino ve arkadaşları (Bertolino vd., 2003), farklı Ni-Ti oranlarında toz karıştırılıp preslenmiş numuneleri lazer ışınla tutuşturarak gözenekli NiTi alaşımını SHS yöntemi ile ürettiler. Ni-Ti toz karışım oranı 3:1 olduğu zaman Ni_3Ti fazı, 1:2 olduğu zaman $NiTi_2$ fazı, 1:1 olduğu zaman ise NiTi, Ni_3Ti ve $NiTi_2$ fazlarının oluştuğu belirlendi. Farklı Ni ve Ti oranları için tutuşma sıcaklığının 930 °C olduğu ve bu değerin ergime ötektik noktasına yakın olduğu belirtildi. Onlara göre, lazer ışın gücü arttırılsa da tutuşma sıcaklığı değişmez. Isıtma hızının azalması (ısıtma ramp'ın artması) ile TiO_2 oluşmasından dolayı tutuşma sıcaklığı azalır. Yanma sıcaklığı ergime sıcaklığından daha yüksektir. Oluşacak fazlar için teorik olarak adiabatik sıcaklık $NiTi_2$ için 960 °C, NiTi için 1165 °C ve Ni_3Ti için 1187 °C'dir.

Chung ve arkadaşları (Chung, vd., 2004); Ti (45,2 µm) ve Ni (33,8 µm) tozlarını Ti-51Ni atomik oranında 12 saat karıştırarak ve 50-100 MPa basınçlar uygulayarak silindirik kap içerisinde preslediler. Numuneler farklı ön ısıtma sıcaklıklarında bir tutuşturucu kullanarak SHS yöntemi ile üretildi. Bu yöntemle 350 ve 400 °C ön ısıtma sıcaklıkları için sırasıyla yaklaşık % 57,3 ve 52,8 genel gözenek, % 86 ve 72,6 açık gözenek oranına sahip numuneler ürettiler. Ön ısıtma sıcaklığının artması ile gözenek oranı azalırken tutuşma sıcaklığının arttığı belirlendi (Chu, vd., 2004; Chu, vd., 2005-a). Bu yöntemle arzu edilen $B2(NiTi)$ ve $B19'(NiTi)$ fazlarının baskın olduğu ayrıca Ti_2Ni ve Ni_4Ti_3 gibi ikinci fazlarının da varlığı tespit edildi. İkinci fazların varlığı SHS yöntemi ile üretilen numunelerde ortak özelliktir. Çünkü toz parçaları çok küçük olmadığından yeterince karışmaz, böylece numunelerde kompozisyon düzensiz olur. Ti_2Ni fazı tane sınırlarına yakın yerlerde oluşmaktadır. Numuneler SHS ile üretildikten sonra 1050 °C'de ısıtma işlemi tabi tutularak ısıtma işlemin fazların miktarları üzerine etkisi incelendi. Isıtma işleminden sonra yarı kararlı olan Ni_4Ti_3 fazı keskin bir şekilde azalırken Ti_2Ni fazı ısıtma işleminden az etkilenebilir. Yani ısıtma işlemi istenmeyen Ti_2Ni fazının giderilemediği NiTi alaşımı içerisinde çok kararlı olduğu anlaşıldı (Chu, vd., 2004). Yukarıda bahsi geçen numune 4 saat ısıtma işleminden sonra 1 saat 500 °C'de yaşlandırma yapılarak faz dönüşümleri incelendi. Faz dönüşüm sıcaklıklarının insan vücudu sıcaklığına yakın veya aşağısında olduğu görüldü. Yine aynı numunenin maksimum basma gerilmesinin 500 MPa olduğu ve bu değerin insan kemiği dayanımından daha yüksek olduğu tespit edildi (Chung, vd, 2004).

Chu ve arkadaşları (2005-b; 2005-c) tarafından yukarıda bahsedilen özellikteki tozları Ti-50,8Ni atomik oranında SHS yöntemi ile üretildi. Numuneler 1050 °C'de 2 saat ısıtma işlemi tabi tutuldu ve oda sıcaklığındaki suda soğutuldu. Sonra farklı sıcaklıklarda 1 saat yaşlandırma yapıldı. Yoğun Ni-zengin NiTi alaşımlarında genellikle bir-basamaklı faz dönüşümü $B2 \leftrightarrow B19'$

(ısıtıl işleminden sonra), B2 $\leftrightarrow$ R-fazı ve R-fazı $\leftrightarrow$ B19' fazından ibaret olan iki-basamaklı (sonraki yaşlandırmadan sonra) veya çok-basamaklı davranış (belirli yaşlandırma şartlarında) oluşur. SHS ile üretilen gözenekli nikelce zengin NiTi alaşımlarında da benzer davranış görüldü. Fakat yüksek sıcaklıkta (475-550 °C) yaşlandırma ile tekrar bir basamaklı dönüşüm gerçekleşti ve verilen yaşlandırma şartları altında (400-550 °C) çok-basamaklı davranış görülmedi. Yaşlandırma sıcaklığının artması ile dönüşüm sıcaklığı (R_s ve A_s) azaldığı görüldü.

Yuan ve arkadaşları (2004) Ti-50,8 at %Ni oranında gözenekli NiTi alaşımını sıcak izostatik presleme (HIP) ile ürettirler. Alaşımı farklı sıcaklıklarda yaşlandırma uygulayarak buzlu-suda soğuttular. Bu işlemle % 60,6 oranında açık gözenekli numune elde ettiler. Ayrıca yaşlandırma ile B2 fazında düzlemler arası mesafelerin azaldığını ve Ni₄Ti₃ intermetalik fazının arttığını tespit ettiler. Ana matris içerisinde bu koharent çökelti fazının katkısı ile bir basamaklıdan iki basamaklıya dönüşüm gerçekleşir. Çünkü çökelti fazından dolayı ekstra zor oluşur. Martensit faz dönüşümü geniş örgü varyant deformasyonlarını yenmek için büyük enerji gerektirir. Yaşlandırmadan sonra oluşan bu çökelti fazı martensitin oluşmasını zorlaştırır. R-faz dönüşümü daha az enerjiye ihtiyaç duyar ve arada oluşan R-fazı, dönüşümün toplam aktivasyon enerjisini azaltır. Yani yoğun Ni-zengin NiTi alaşımında olduğu gibi yaşlandırmayla ana fazdan R-fazına ve R-fazdan B19' fazına iki basamaklı bir dönüşümün olduğu Yuan ve arkadaşları tarafından tespit edildi. Yuan ve arkadaşları (2006), başka bir çalışmada, 50,8Ni-49,2Ti atomik oranında hem CS hem de CF-HIP yöntemleri ile gözenekli NiTi alaşımlarını ürettirler. CS ile daha fazla gözenekli NiTi oluştuğu fakat gözeneklerin düzensiz ve gözenek kenarlarında çatlakların oluştuğu belirlendi. Gözenek şekli mekaniksel özellikleri etkiler, gözenek kenarlarının pürüzsüz olması gözenek kenarlarında lokal zorları azaltır.

Zhu ve arkadaşları (2004) ticari saflıktaki Ti (-320 mesh) ve Ni (-300 mesh) tozlarını 24 saat eşit atomik oranda karıştırdılar ve 200 MPa basınçla preslediler. Preslenen numuneleri 980 °C'de argon gazı ortamında farklı sürelerde (2-8 saat) sinterleyerek gözenekli NiTi alaşımı ürettirler. Sinterleme zamanının artması ile gözenek oranının genelde azaldığını belirlediler. Maksimum % 45 gözenek elde edildi. Ni daha düşük buharlaşma enerjisine sahiptir ve Ni atomlarının difüzyon yeteneği Ti atomlarından daha yüksektir. Sinterlemenin ilk aşamasında kompakt numunede varolan gözeneklerden büyük gözenekler oluşur ve Ni atomlarının hızlı difüzyonundan dolayı Ni partikülleri içerisinde küçük gözenekler oluşur. Bu aşamada gözeneklerin dağılımı düzenli değildir. Küçük gözeneklerin iç-yüzeylerinde boşluk konsantrasyonu büyük gözeneklerinkinden daha fazladır. Bu boşluklar büyük gözeneklere hareket eder ve numunenin yoğunluğunda değişme olmaz. Büyük gözeneklerin büyümesi ve küçük gözeneklerin azalması ile gözenek hacmi artar. Gaz-katı ara yüzeylerinin azalması ile orijinal gözenekler tekrar büzülmeye başlar. Yapılan bu çalışmada 8 saate kadar olan sinterleme

süresi boyunca yeni gözeneklerin oluştuğu ve sürenin artması ile gözeneklerin büzülmeye uğradığı belirlendi. Ayrıca basma ve bükme dayanımının sinterleme zamanının artması ile arttığı belirtildi. Zhu ve arkadaşları (2005) başka bir çalışmada 980 °C’de 50, 100, 150 ve 200 MPa basınç altında 8 saat sinterleme sonucu basıncın artması ile gözenek oranının azaldığı (26-34%) basma ve bükme dayanımının arttığı belirlendi. Uygulanan zorun % 2’nin altında olması durumunda tamamen yok edilebildiği belirtildi.

Yeh ve Sung (2004), eşit atomik oranda Ni ve Ti tozlarını 10 saat karıştırarak ve tungsten bobinle ateşleyerek gözenekli NiTi alaşımını SHS yöntemi ile ürettirler. Üretimde ön ısıtma sıcaklığının (100, 150, 200, 250, 300 °C), toz boyutunun (<45 µm ve 3-7 µm Ni ile 45 µm Ti ve ham yoğunluğun (% 45-60) yapıya etkisi incelendi. Ni ve Ti arasındaki düşük yanma farkından dolayı ön ısıtma sıcaklığı uygulandı. Ateşlemeyle alevin 7x12 mm’lik numunenin diğer ucuna 0,43 saniyede ulaştığı belirtildi. Ayrıca, yanmanın ilerlemesinin ön ısıtma sıcaklığının yükselmesi ile arttığı, ön ısıtma sıcaklığının yükseldiği zaman ergimenin gerçekleştiği ve düşük ön ısıtma sıcaklığında (100-150 °C) ergimenin olmadığı belirtildi. Ön ısıtma sıcaklığının artması ile ham yoğunluğun % 45 olduğu durumda final yoğunluğun arttığı, ham yoğunluğun % 50 olduğu durumda final yoğunluğun pek değişmediği, ham yoğunluğun % 55-60 olduğu durumda ise final yoğunluğun 200 °C’ye kadar arttığı ve sonra tekrar azaldığı belirtildi. Ayrıca, Ni toz boyutunun küçülmesi ile final yoğunluğun arttığı belirtildi. X-ray çalışması ile ham yoğunluğun % 45 olduğu durumda NiTi, Ni₃Ti, NiTi₂, Ni₄Ti₃ fazlarının ve reaksiyona girmeyen Ni’in varlığı belirtildi. ham yoğunluğun % 60 olduğu durumda NiTi, Ni₃Ti ve Ni’in varlığı, toz boyutunun küçülmesi ile NiTi, Ni₃Ti ve NiTi₂ fazlarının oluştuğu belirtildi. Numunelerin ilk yoğunluğu % 50 ve üzerinde olduğu zaman sentezleme esnasında iki türlü yanma aşamasının gerçekleştiği belirtildi. İlk yanma aşaması ön alevin ilerlemesi ile ikinci yanma aşaması da malzeme yanmasının devam etmesidir. Ön ateşleme adımı da denilen durum, katı hal difüzyonu ile kontrol edilir, ham yoğunluk ve ısıtma hızı tarafından etkilenir. Düşük yoğunlukta katı hal difüzyonunu ve dolayısıyla reaksiyonun yanma sıcaklığı düşük olur. Yüksek yoğunlukta katı hal difüzyonu ve reaksiyonun yanma sıcaklığı artar. Bunun sonucunda ergimeden dolayı daha az gözenekli yapı oluşur.

Bertheville ve arkadaşları (2004), gözenekli NiTi alaşımını eşit atomik oranda Ni ve TiH₂ tozları ile 920 °C’de 14 saat sinterleme ile ürettirler. Bu işlemle %29-34 oranında gözeneklilik elde ettiler. Yapıda B2(NiTi), Ti₄Ni₂O_x, Ni₄Ti₃ ve çok az miktarda Ni₃Ti₂ fazının varlığı belirtildi. HIP esnasında uygulanan basınçla gözeneklilik oranının azaldığı (%7), B2(NiTi) fazının miktarının arttığı, fakat 1000 °C’de tavlama ve 500 °C’de yaşlandırma ile B2(NiTi) fazının miktarının tekrar azaldığı, buna karşılık Ti₄Ni₂O_x ve Ni₄Ti₃ fazlarının miktarlarının arttığı belirtildi. Sinterleme ve HIP ile üretilen numunelerin 500 °C’de

yaşlandırılması sonucu faz dönüşüm eğrileri birbirine benzerdir. Soğutmayla iki pik ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$) ısıtmayla tek pik ($B2 \rightarrow$) oluşmaktadır. Tavlama sonucu açık iki pik oluşumu görülmemektedir. Yaşlandırma sonucu ise faz dönüşüm piki görülmemiştir. Dönüşüm sıcaklığı nikelin atomik oranı % 51'i geçtiği zaman güçlü bir şekilde azalır. Bu durum EDS ile ölçülen Ni oranı (at.% 53) ile görülmüştür. 500 °C'de yaşlandırma sonucu çökelti oluştuğundan ve Ni oranı azaldığından dönüşüm sıcaklığı artmaktadır. Bertheville ve Bidaux (2005-a), tek faz NiTi ŞHA üretmek için buhar faz kireçleme azaltma (vapor phase calciothermic reduction = VPCR) yöntemini geliştirdiler. Bu işlemle çok az miktarda Ti_2Ni ve $Ti_4Ni_2O_x$ ile Ti-49Ni alaşımını ürettir. Aynı bir çalışmada (2005-b), sinterleme işleminin yüksek sıcaklıkta yapılması ile yüksek saflıkta tek faz NiTi alaşımını ürettir.

Shearwood ve arkadaşları (2005) eşit atomik oranda TiNi tozlarında spark plasma sintering (SPS) ile gözenekli TiNi alaşımı ürettir. Bu işlem yapılırken tozlar bir grafit kalıp içerisinde 30 MPa basınçla preslendi ve dakikada 50 °C artan sıcaklıkla farklı sıcaklıklarda sabit basınç altında sinterlendi (700-1000 °C). Hızlı ısıtma işleminden sonra 30 saniye boyunca elektrik kıvılcımı verildi. İstenilen sıcaklıklarda 5 dakika kadar bekletildikten sonra numuneler çıkartılıp oda sıcaklığına soğutuldu. Numunelerin düşük sıcaklıkta sinterlenmesi ile daha yüksek gözenek oranına sahip olduğu belirlendi. Yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi ile atomların yeterli katı-durum difüzyonu ile Ti_2Ni ve Ni_3Ti gibi intermetalik fazların oluştuğu belirtildi. Ayrıca sinterleme sıcaklığının artması ile faz dönüşüm sıcaklıklarının da arttığı belirtildi. Aynı yöntemle Zhao ve arkadaşları (2005) farklı sıcaklık ve basınçlarda farklı gözenekli NiTi alaşımını ürettir.

Zhao ve arkadaşları (2005), SPS yöntemi ile 50,9Ni-49,1 at.% Ti oranında gözenekli NiTi alaşımını ürettir. Sinterleme sıcaklığının ve presleme basıncının düşmesi ile gözenek oranının arttığı fakat basma dayanımının azaldığı belirtildi. Ayrıca faz dönüşüm sıcaklığının sinterleme sıcaklığı ve presleme basıncının düşmesi ile azaldığı belirtildi.

Biswas (2005) tarafında, gözenekli NiTi alaşımı eşit atomik Ni-Ti oranında ve farklı basınçlarda sinterleme ile üretildi. Sinterleme sıcaklığının artması ile tek faz ürün (NiTi) oluştuğu belirtildi. Fakat sinterleme sıcaklığı yüksek olduğu zaman ürünün erimesinden dolayı gözenek kaybı gerçekleşmektedir. Ayrıca ısıtma hızının artması ile tutuşma sıcaklığının ve yanma sıcaklığının arttığı, düşük ısıtma hızında (< 15 °C/dak) numune şeklinin bozulmadığı, yüksek ısıtma hızında (> 20 °C/dak) ergimeden dolayı gözenek ve şekil kaybının oluştuğu belirtildi. Eşik ısıtma hızı yeşil yoğunluğun artması ile azaldığı belirtildi.

Tay ve arkadaşları (2006), % 50 Ni/Ti atomik oranında 8 saat karıştırıp ve farklı basınçlarda (70, 140, 210 MPa) presledikten sonra plazma arkı ile ateşleyerek SHS yöntemi ile gözenekli NiTi alaşımını ürettir. Kompaktlama sırasında, Ni ve Ti difüzyon farkından,

sentezleme sırasında gaz çıkışından, reaksiyon sırasında yüksek sıcaklık gradiyentinden termal göçten dolayı gözenekler oluşur. Kompaktlama basıncı artınca parçacıklar arası mesafe azalır, termal iletkenlik artar. Ön ısıtma sıcaklığı arttıkça kanallar numune eksenine doğru dönmeye başlar ve boyu uzar. Kompaktlama basıncının artması ile kanallar arası mesafe uzar. Düşük kompaktlama basıncı ve ön ısıtma sıcaklığında dalga ilerlemesinin hızı düşük olur. Çünkü termal iletkenlik düşük olur. Ön ısıtma sıcaklığı arttığı zaman yüksek dalga hızı ve daha yüksek yanma sıcaklığı oluşur.

Jiang and Rong (2006) tarafında, ön ısıtma sıcaklığının artması ile faz dönüşüm sıcaklıklarının azda olsa arttığı belirlendi. Bunun nedeni alaşımdaki oksijen miktarının değişmesi olabilir. Daha yüksek ön ısıtma sıcaklığı ile Ni-Ti tozları içerisinde oksijen gibi kirlilikler yapıda uzaklaşır, böylece oksijen miktarı azalır ve dönüşüm sıcaklıkları da artar. Faz dönüşüm eğrilerinin şeklinin termal çevrim ile değişmediği ve R-faz dönüşümünü olmadığı fakat çevrim sayısının artması ile dönüşüm sıcaklıklarının azaldığı belirlendi. Faz dönüşüm sıcaklıklarının azalması, termal çevrimle oluşan dislokasyonların oluşturduğu zor alanları nedeniyle olabilir. Termal çevrim Af sıcaklığını azaltabilir fakat etki azdır. Çevrim sayısının 10' dan çok fazla olması Af sıcaklığını aralıksız düşürebilir fakat çevrim sayısının fazla olması pratik uygulamalar için çok karmaşıktır. Bu nedenle implant malzemeler için Af sıcaklığını termal çevrimle düşürmek yeterli değildir.

Zanotti ve arkadaşları (2007), farklı büyüklükte ve farklı oranlarında Ni-Ti tozları ile gözenekli NiTi alaşımını lazer ışınla tutuşturarak SHS yöntemi ile ürettirler. Tutuşmanın lazer ışınla 0,3-0,8 saniyede gerçekleştiği belirtildi. Kaba tozlar kullanılması, presleme basıncı ve yüzey pürüzlülüğü tutuşma sıcaklığını ve süresini artırır. Ni oranının fazla olması nikelin titanyuma göre daha yüksek katılık ve sertliğinden dolayı tutuşma süresi ve tutuşma sıcaklığı artar. Tutuşma sıcaklığı 870 °C ile 1070 °C arasında değerler almaktadır. Numunenin tutuşması için düşük ekzotermik reaksiyondan dolayı ön ısıtma sıcaklığı gereklidir. Ön ısıtma sıcaklığı yanmanın önünde geçici sıvı faz oluşmasına, gözenek oluşumunda ve ürünün ergimesinde etkilidir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Alaşım Numunelerinin Hazırlanmasında İzlenen Yöntemin Gerekçesi

Gözenekli NiTi ŞHA'nın üretiminde SHS yöntemi geleneksel toz metalürji yöntemleri ile karşılaştırıldığından daha fazla avantajlar sunar. Sistemi kurmak daha basittir ve fazla masraf gerektirmez. Hızlı ekzotermik reaksiyondan dolayı üretim yapılırken daha az zamana ihtiyaç vardır. SHS işleminde numune tutuşturularak yanma dalgası oluşturulur. Bu dalga numune boyunca ilerlerken uçucu kirlilikleri dışarı atar (Goh, vd., 2007; Zanotti, vd., 2007). İşlem pratik olarak tozların karıştırılması ve bir kalıba preslenmesi, presten çıkartıldıktan sonra da bir tutuşturucu ile ateşlenmesinden ibarettir (Tay, vd., 2006). Tutuşturma, ürünün ve reaksiyonun yüksek termal iletkenliğinden dolayı reaksiyon ve ürün formofolojisinde önemli bir rol oynar (Zanotti, vd., 2007). Literatürde, şimdiye kadar, tutuşturucu eleman olarak genelde tungsten bobin kullanıldığı görülmektedir. Bunun yanında kimyasal tutuşturucu ve lazer diyot ta kullanılmıştır. Farklı araştırmacılar (Li, vd., 2000-a; Chu, vd., 2004) geleneksel tutuşturma metodu (tungsten bobin) kullanıldığı zaman enerji transferi kontrol edilemediği için farklı reaksiyon sıcaklıkları gözlemişlerdir. Chu ve arkadaşları tarafından (2004) geliştirilen teknikle kimyasal bir tutuşturucu madde (titanyum ve karbondan oluşan) kullanılmış ancak sınırlı bir yarar elde edilmiştir. Zanotti ve arkadaşları (2007) tarafından lazer diyot sistemi kullanılarak daha önceki tekniklere göre daha kontrollü ve daha kısa sürede bir tutuşturma işlemi gerçekleştirilmiş fakat bu defa da sistemi kurmak güç ve masraflı olmuştur.

Literatür bilgileri dikkate alınarak bu çalışmada tutuşturucu eleman olarak yüksek voltajlı elektrik arkı kullanıldı. Bu ateşleme yöntemi yukarıdaki tekniklere göre daha kolay, daha kontrollü ve masrafsızdır. Dolayısıyla, çalışmamızda elektrik arkıyla tutuşturulan SHS yönteminin kullanılmasına karar verilmiştir.

6.1.1. Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan (% 99,8 saflıkta Ni ve % 99,5 saflıkta Ti) tozlar Alfa Aesar (Karlsruhe/Almanya) Şirketinden temin edildi. Tozların ortalama büyüklüğü -325 mesh'dir. Ti-50,5 %at Ni oranında hazırlanan tozlar, homojen bir karışım sağlamak için özel olarak tasarlanan dönen bir kap içerisinde 16 devir/dak. ile 24 saat süreyle karıştırıldı. Karıştırılan tozlar 10 mm çapında silindirik şeklinde çelik bir kalıp içerisinde 50, 100 ve 200 MPa basınçlar altında ayrı ayrı soğuk preslendi. Preslenen numuneler hazırlanan bir fırın içerisinde ve argon gazı ortamında ön ısıtma yapılarak elektrik arkı (14 kV ve 30 mA) ile ateşlendi. Numuneler bir uçtan tutuştuğu zaman ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşti ve reaksiyon kendi kendine diğer

uca doğru çok kısa bir sürede yayıldı. Bu çalışmada kullanılan numunelerin özellikleri Tablo 6.1’de gösterilmektedir.

Tablo 6.1: Çalışmada kullanılan numunelerin özellikleri.

Malzeme özellikleri	Nikel(Ni) tozu	Titanyum(Ti) tozu
Ağırlıkça saflık derecesi (%)	99,8	99,5
Toz Boyutu (mesh)	-325	-325
Erime sıcaklığı (°C)	1453	1680
Özgül Ağırlığı (gr/cm ³)	8,908	4,507
Atom kütlesi (gr/mol)	58,71	47,9
Kaynama sıcaklığı (°C)	2832	3260

Numune üretimi için tasarlanan düzenek şematik olarak Şekil 6.1’de gösterilmektedir. Paslanmaz çelikten yapılan kafesin içerisine fırın sistemi tasarlandı. Fırına argon gazının giriş çıkışını kontrol etmek için iki vana yerleştirildi. Fırın içerisindeki sıcaklığı ölçmek için 1500 °C’ye kadar duyarlı bir ısı çifti kullanıldı. Fırının ön tarafına numune giriş çıkışı ve fırın içerisindeki numunenin görünebilmesi için vanalı cam kapak yerleştirildi ve sızdırmazlık silikonla sağlandı. Fırında ön ısıtması yapılan numuneler yine fırın içerisinde bir buji yardımı ile ateşlendi. Üretilen numunelere aşağıdaki işlemler uygulandı. Isıl işlemler argon gazı atmosferinde yapıldı. Numuneler 4 gruba ayrıldı.

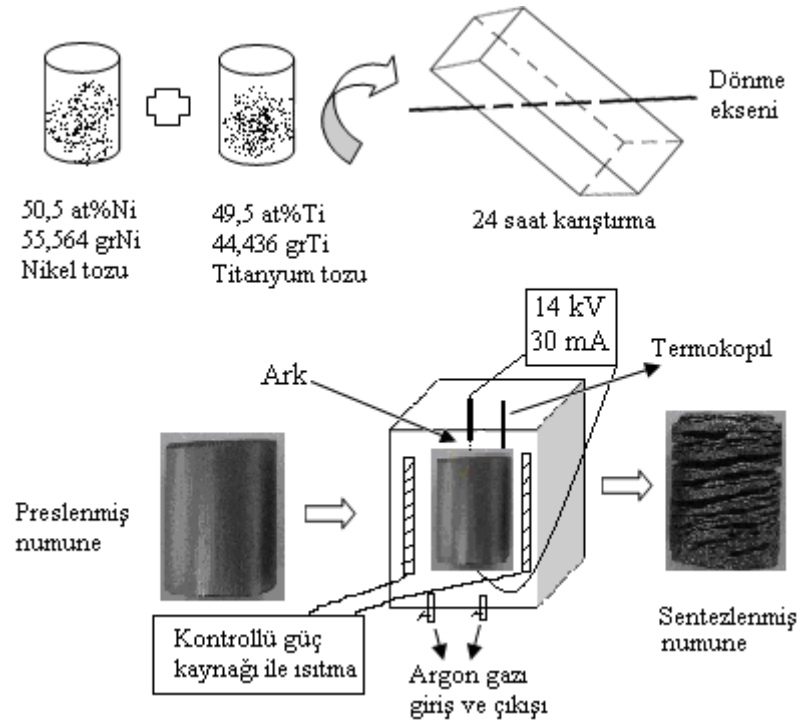
1. I. Gruptaki numuneler, sentezleme üzerinde ön ısıtma sıcaklığının etkisini gözlemlemek için 100 MPa basınçta soğuk preslendikten sonra, üç farklı ön ısıtma sıcaklığında (100-200-350 °C) sentezlendi.
2. II. Gruptaki numuneler, soğuk presleme basıncının etkisini gözlemlemek için 50, 100 ve 200 MPa’lık üç farklı basınçta soğuk preslendi ve sonra 200 °C’lik ön ısıtma sıcaklığında sentezlendi.
3. III. Gruptaki numuneler, ateşleme yerinin etkisini gözlemlemek için 100 MPa basınçla soğuk preslendikten sonra 350 °C ön ısıtma sıcaklığında farklı noktalarda tutuşturularak sentezlendi.
4. IV. Gruptaki numuneler, ısı-ışıl sırasında uygulanan yükün etkisini gözlemlemek amacıyla, 100 MPa basınçla soğuk preslenip ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlendikten sonra 1050 °C’de farklı basınçlar altında (0 MPa, 3,2 MPa, 6,41 MPa, 9,61 MPa, 12,82 MPa) 1 saat ısı işleme tabi tutuldu ve sonra suda soğutuldu.

Yukarıdaki protokole göre üretilen numunelerin mikro yapıları optik mikroskopi, SEM-EDX ve XRD, dönüşüm sıcaklıkları ve entalpileri DSC ve mekanik özellikleri basma testleri ile belirlendi.

Numunelerin genel gözenek oranları (ε); kütle ve hacim ölçüleri hesaplanıp yoğunlukları belirlenerek denklem 6.2'deki gibi, açık gözenek oranı ise suya daldırılarak ve genel gözenek oranına göre hesaplandı (Li, vd., 2000-b).

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \times 100 \quad (6.2)$$

Denklem 6.2'de ρ ve ρ_0 sırasıyla üretilen gözenekli numunenin yoğunluğu ve yoğun karışım için teorik yoğunluktur. Numunenin yoğunluğu ağırlık ve boyut ölçülerek hesaplandı. Ti-50,5at.%Ni yoğun toz karışımın teorik yoğunluğu 6,21 gr/cm³ olarak hesaplandı. Denklem 6.2 ile farklı basınçlarda preslenmiş Ni-Ti toz karışımının gözenekliliği de hesaplandı. Fakat ρ ve ρ_0 yerine sırasıyla preslenen Ni-Ti toz karışımının görünür yoğunluğu ve yoğun Ni-Ti karışımının teorik yoğunluğu alındı.



Şekil 6.1: Gözenekli NiTi ŞHA'nın üretim aşamaları.



Şekil 6.2: Gözenekli NiTi ŞHA'nın üretiminde kullanılan ateşleme düzeneği. Numunenin yanına yerleştirilen ısı çifti ile numunenin ön ısıtma sıcaklığı dijital termometre ile ölçülmektedir. Isıtma hızı gerilim kontrolü ile ayarlanmakta, numune ise transformatör tarafından oluşturulan ark ile tutuşturulur.

6.2. Isıl İşlem Aparatı

Isıl işlem uygulamaları için, Şekil 6.3'de gösterilen bir ısıtma aparatı kullanıldı. Aparat, indüksiyonla ısıtma sistemine sahip olup, ısıtma bobinleri, koruyucu bir atmosfer oluşturmak amacıyla paslanmaz çelikten imal edilen bir tüp içerisine alınmıştır.

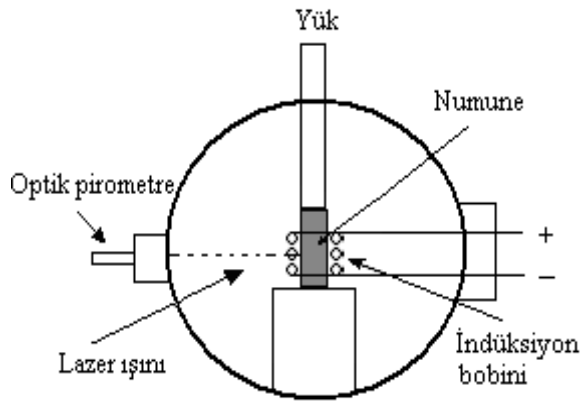
Isıtma odacığının ön tarafı, açıp kapama kolaylığı açısından tek noktadan cıvatalı olarak yapılmış ve sızdırmazlık için O-ring kullanılmıştır.

Isıtma işlemi için, tamamen deneylerde kullanılan numune ebatlarına uygun çapta indüksiyon bobini sarılmıştır. Sıcaklık ölçümü, yaklaşık 15 cm' lik bir mesafeye yerleştirilen ve yaklaşık 1200 °C' lik sıcaklığa kadar okuyabilen lazerli optik pirometreyle yapılmıştır.

Isıl işlemin koruyucu atmosfer altında yapılması amacıyla ısıtma odacığının üst bölgesinden küresel vana kullanılarak kontrol edilebilen gaz giriş ve çıkış vanaları yerleştirilmiştir. Ayrıca kaynak odasındaki gaz basıncını belirlemek amacıyla da üst kısma manometre takılmıştır.

Isıl işlem sırasında numuneler üzerine yük uygulanırken, sızdırmazlık açısından üç noktadan O-ring ile yataklanmış hareketli üst zımba ve numunenin tam ısıtma bobinlerinin ortasına gelecek şekilde sabit alt zımba tasarlandı. Yükleme işlemi, üst zımba üzerine sabit ağırlıktaki yükleri yerleştirmek için yapılmış yük ünitesiyle gerçekleştirilmiştir.

Isıtma odacığı aparatında, su soğutmalı 3,6 kW'lık maksimum güce sahip Ceia Power Cube 45 indüksiyon ısıtma sistemi kullanıldı.



Şekil 6.3: Isıtma odacığı ve şematik görünümü.

6.3. Optik Mikroskop Gözlemleri

Optik mikroskopi, numunelerin metalografik muayenesi için kullanılan birincil derecede bir yöntemdir.

Üretilen numunelerde oluşan mikro gözenekleri ve martensit tabakalarını incelemek için öncelikle numuneler sırasıyla 220, 800 ve 1200 mesh' lik zımparalar daha sonra 3 μm ' luk elmas pasta kullanılarak parlatıldı. Parlatılan numuneler, % 10 HF, % 5 HNO_3 ve H_2O karışımından oluşan bir çözelti ile dağlandı. (Chu, vd., 2005-a). Optik mikroskopi için Prior marka bir optik mikroskop kullanıldı.

6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Gözlemleri Ve EDX İncelemesi

Bu çalışmada, numunelerin mikro yapısını incelemek ve yapıda oluşan fazların elementer içeriklerini tespit edebilmek için LEO marka Evo-40VP model SEM elektron mikroskobu ile birlikte Röntec marka EDX (enerji dispersive X-ışın spektroskopisi) kullanıldı. Optik mikroskop için hazırlanan numuneler SEM incelemeleri için de kullanıldı.

6.5. X-Işını Difraksiyonu Ölçümleri

Farklı ön ısıtma sıcaklığı ve farklı kompaktlama basınçları kullanılarak üretilen numuneler ile farklı ısıtma işlemlere tabi tutulan numunelerde oluşan fazları tespit edebilmek için X-ışını kütle difraksiyon ölçümleri yapıldı.

X-ışını difraksiyon çalışmalarında 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.

6.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri

Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında ve basınçlarda üretilen numuneler ile farklı ısıtma işlemlere tabi tutulan numunelerin ters ve ileri dönüşüm sıcaklıklarının tayin edilmesi için bilgisayar kontrollü Perkin Elmer Pyris 6 DSC (made in Netherlands) termal analizörü kullanıldı. Bilgisayar kontrolü olarak Pyris Software (3.7 versiyon 1999) Perkin Elmer LLC programı ve soğutucu olarak Perkin Elmer Intracooler kullanıldı. Bunun için; 15-17 mg ağırlığında numuneler kullanıldı ve numunelere 5, 10, 15, 20, 25 °C/dak ısıtma ve soğutma programları uygulandı. Böylece, numunelerin ters ve ileri dönüşüm sıcaklıkları (M_s , M_f , A_s ve A_f) ile dönüşüm entalpileri belirlenmeye çalışıldı. Aktivasyon enerjileri ise Kissinger metodu ile hesaplandı (Eskil, 2000; Gökhan, 2002).

Kissinger eğrisi için kullanılan denklem;

$$\frac{d \ln \left[\frac{\beta}{T_p^2} \right]}{d \left[\frac{1000}{T_p} \right]} = - \frac{E_a}{R} \quad (6.1)$$

şeklindedir. Denklemlerde, β ; ısıtma veya soğutma hızı, T_p ; pik sıcaklığı (A_{max} veya M_{max}), R ; gaz sabiti, E_a ; aktivasyon enerjisidir.

6.7. Basma Testi Ölçümleri

Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında ve farklı basınçlarda SHS yöntemi ile üretilen numunelerin basma gerilmelerini incelemek için basma testi uygulandı. Basma testi 0,1 mm/dak sabit bir hızda Instron-8503 tipi bir test cihazı ile gerçekleştirildi.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Gözenek Oluşum Mekanizması

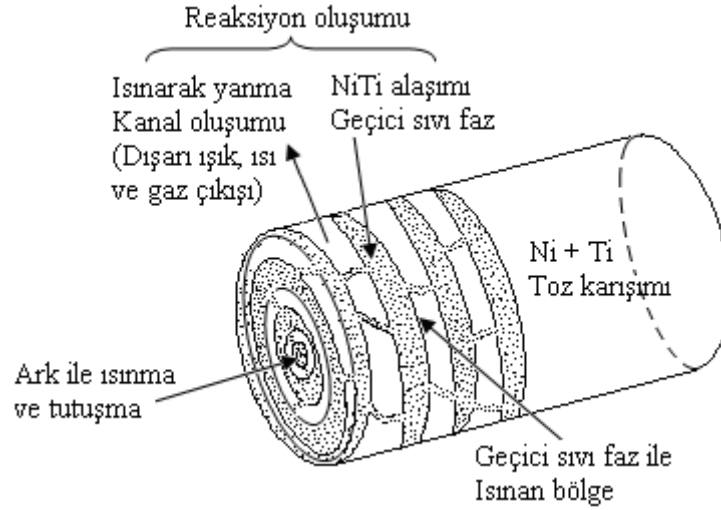
Ni-Ti tozlarından SHS yöntemi ile gözenekli NiTi alaşımının üretilmesinin ilk olarak Li ve arkadaşları (2000-a) tarafından yapıldığı daha önce belirtilmişti. Gözenek oluşum mekanizması Li ve arkadaşları tarafından aşağıdaki gibi açıklandı.

Numuneler tutuşturulduktan sonra bir ekzotermik reaksiyon gerçekleşerek Denklem 7.1’de belirtildiği gibi NiTi alaşımı oluşur. Reaksiyon esnasında ısı açığa çıkar ve numune boyunca iletilir. Böylece oluşan ateş dalgası ısınan bölge boyunca ateşleme yönüne dik doğrultuda kendi kendine havuzdaki su dalgacıkları gibi ilerler. Reaksiyon sıcaklığı 1279 °C’ye kadar çıkabilir ve geçici bir sıvı faz oluşur. Reaksiyon sırasında göz kamaştırıcı bir ışıkla yapı içerisinde hapsedilen gazların dışarı çıkması ve sıvı fazın oluşması ile de farklı gözenekler oluşur. Reaksiyon dalga şeklinde ilerlediği için yanma olukları kanallar şeklinde oluşur. 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 (Li vd., 2001-a).

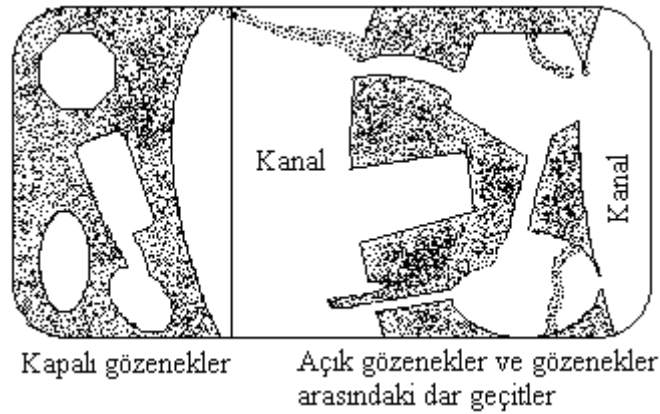


Bu çalışmada, Ni-Ti toz karışımına tutuşturucu kaynak olarak elektrik arkı uygulandığı zaman bölgenin sıcaklığı birkaç saniye içerisinde yükselerek numune tutuşmaktadır. Ni-Ti toz kompaktlarına uygulanan ön ısıtma sıcaklığı yüksek olduğu zaman tutuşma için gerekli ark süresi daha kısa olmaktadır. Ateşlemeden sonra oluşan reaksiyon yukarıda belirtildiği gibi durgun bir suya düşen taşın oluşturduğu dalgalara benzer şekilde ilerlemekte ve reaksiyona uğrayan kısımlarda büyük kanallar oluşmaktadır. Tutuşturulan bölgede bir takım kirliliklerle birlikte bir miktar Ni-Ti tozları da yanmakta ve ergime sonucu Ni-Ti tozları birleşerek başlıca NiTi alaşımını oluşturmaktadır. Böylece yanma ile büyük kanallar oluşurken yapı içerisindeki sıkışmış gazların ve kirliliklerin yanarak dışarı çıkması ile de açık gözenekler oluşur. Ayrıca Ni-Ti tozlarının birleşmesi ile alaşım oluşurken tozların yerinde alaşımla birlikte açık ve kapalı gözeneklerde oluşur. Oluşan alaşımda bir daha reaksiyon gerçekleşmez ve boşluk oluşmaz. Ancak alaşım oluşurken kendinden sonraki bölgenin sıcaklığını arttırarak benzer reaksiyonun gerçekleşmesine neden olur. Böylece bir kanal bölgesi ve ardından bir alaşım bölgesi ve tekrar bir kanal bölgesi olarak halkalar şeklinde reaksiyon devam eder. Kanal ve gözenek oluşumu şematik olarak Şekil 7.1 ve 7.2 de verilmiştir. Her ne kadar yanma kanalları halkalar şeklinde oluşsa da presleme basıncının küçük olduğu durumda yanma kanal genişlikleri azalmaktadır. Öte yandan, oksitlenmeyi önlemek için reaksiyon odasına yüksek basınçta argon gazı verildiğinden, bu gazın bir kısmı numune içerisine sızar ve oksitlenmeyi önler. Reaksiyon

esnasında numunenin sıcaklığı yükseldiğinden numune içerisindeki gaz basıncı da artar ve gaz dışarı çıkmak ister. Gazın bir kısmı çıkarken, dış basınç arttığından dolayı bir kısmı da içeride hapsedilir. Ayrıca alaşım oluşurken büzülme de olur. Büzülme esnasında da içeri gaz sızıp hapsedilir. Böylece kapalı gözenekler, küçük odacıklar oluşur. Büzülme tam olarak kapanmadığı zaman odacıklar dar geçitlerle birbirlerine veya kanallara açılır. Böylece küçük açık gözenekler oluşur. Gözeneklerin şekilleri değişik biçimlerde oluşabilmektedir.



Şekil 7.1: Reaksiyonun başlaması ile kanal ve alaşım oluşumunun şematik gösterimi.



Şekil 7.2: Açık ve kapalı gözeneklerin şematik görünümü.

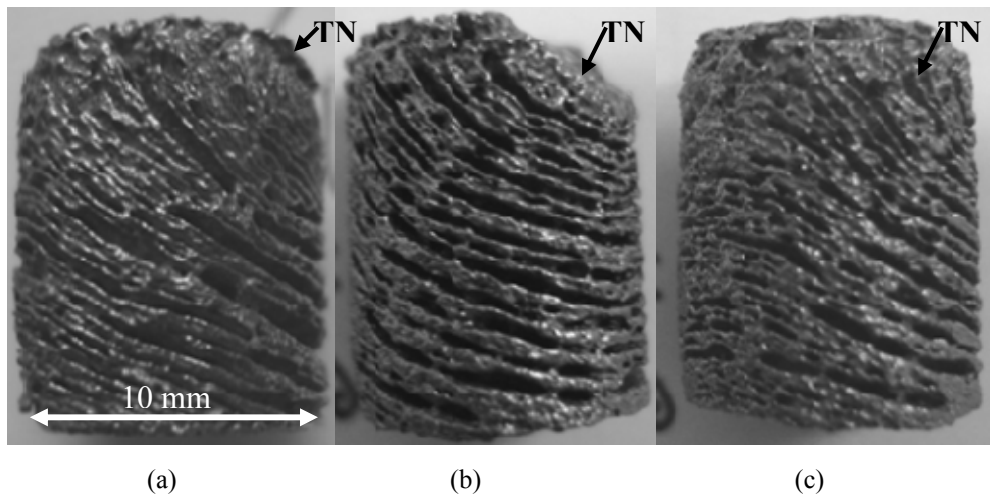
7.2. Gözenek Oluşumu Üzerine Ön Isıtma Sıcaklığının Etkisi

Ni ve Ti arasındaki düşük ekzotermik reaksiyondan dolayı yanma reaksiyonun başlaması için ön ısıtma sıcaklığı gereklidir (Zanotti vd., 2007). Ön ısıtma hızının artması ile tutuşma sıcaklığı ve yanma sıcaklığı artar. Düşük ısıtma hızı ($< 15 \text{ }^{\circ}\text{C/dak}$) sonucu gerçekleştirilen yanmada numune şekli bozulmaz ve esas itibarıyla NiTi fazı oluşur. Yüksek

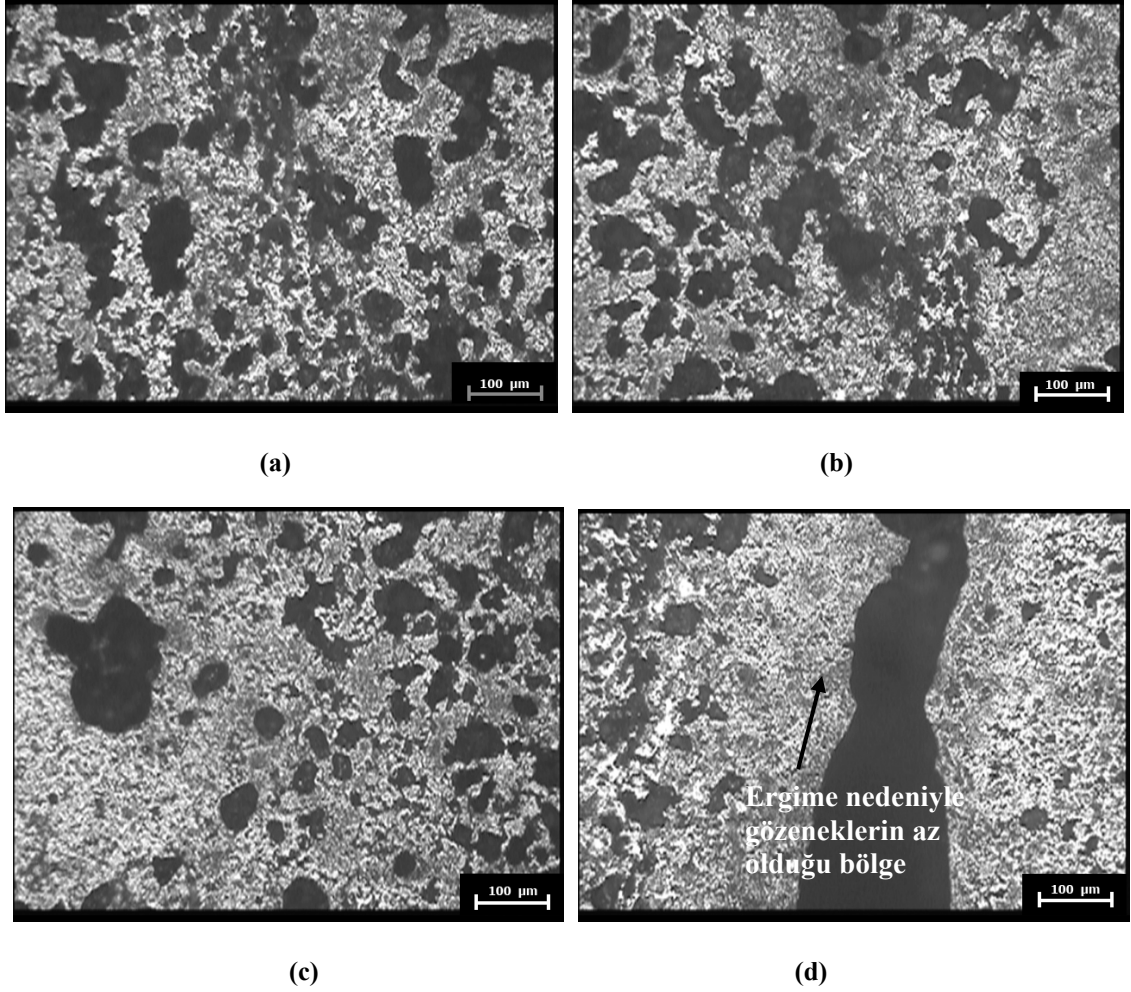
ısıtma hızı sonucu (> 20 °C/dak) gerçekleşen yanmada; ergime, gözeneklilik ve şekil kaybına neden olur (Biswas, 2005). Bu nedenle deneylerde 15 °C/dak ısıtma hızı uygulanmıştır.

Şekil 7.3’de 100 MPa (%50,5 ham gözeneklilik) basınçla soğuk preslenen ve farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numunelerin makro görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde ön ısıtma sıcaklığının artması ile yanma kanal genişliklerinin azaldığı görülmektedir. Gözenekler oluşurken geçici sıvı fazlar oluşmasına rağmen numunelerin şekli bozulmaksızın, preslendiği gibi kalmaktadır. Numunelerde (Şekil 7.3) birkaç mm uzunluğunda ve yaklaşık 100 - 600 μm genişliğinde yanma kanalları, optik görüntülerinde (Şekil 7.4) ise 1 - 100 μm ebadında gözenekler görülmektedir. Ön ısıtma sıcaklığının artması ile mikro gözenek miktarlarında çok az azalma görülmektedir. Yaklaşık %30-90 oranında gözeneklilik ve 100 - 600 μm ebadında gözeneklilik boyutuna sahip malzemelerin biyo malzeme olarak kullanılması uygundur (Chung vd., 2004-a; Goh vd., 2007). Bu çalışmada elde edilen gözenekli NiTi alaşımı da biyo malzeme olarak kullanıldığı zaman canlı dokuların malzeme içerisinde ilerlemesine imkân sağlayacaktır.

Şekil 7.4 (d)’de 350 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin yanma olukları bölgesinin optik görüntüsü verilmiştir. Yanma oluklarının kenarlarında ergimeden dolayı mikro gözeneklerin az olduğu görülmektedir. Olukların yönü ve oluklar arasındaki kolların doluluğu üretilen numunelerin mukavemetini etkileyen unsurlardır. Kollardaki gözenek miktarı ne kadar az ise numunelerin mekanik dayanımlarının o kadar yüksek olması beklenir. Ayrıca ergimeden dolayı kol kenarlarındaki gözenek miktarlarının az olmasının da numunelerin mekanik dayanımlarını daha da arttıracak beklenir. Ayrıca, 350 °C’lik ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunelerin bazılarında büzülmenin fazla olmasından dolayı deformasyona maruz kaldıkları görüldü. Fakat daha düşük ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numunelerde böyle bir durum söz konusu değildir.



Şekil 7.3: 100 MPa basınçla soğuk preslenmiş ve farklı ön ısıtma sıcaklıklarında (soldan sağa sırasıyla; 100 , 200 ve 350 °C) sentezlenmiş gözenekli NiTi numuneleri ve tutuşma noktaları (TN).



Şekil 7.4: Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numunelerin optik görüntüleri, (a) ön ısıtma sıcaklığı 100 °C, (b) ön ısıtma sıcaklığı 200 °C, (c) ön ısıtma sıcaklığı 350°C , (d) ön ısıtma sıcaklığı 350 °C kanal bölgesi.

Ön ısıtma sıcaklığının artması ile numunelerin gözenek oranları azalmaktadır (Tablo 7.1). Tablo 7.2’de ise literatürde araştırmacılar tarafında yapılan çalışmalarda gözenek oranları, karşılaştırma amacıyla verilmiştir. Karşılaştırma yapılırken, tablolarda belirtilmeyen toz büyüklüğünün (Yeh ve Sung., 2004, toz boyutu küçüldüğü ve ön ısıtma sıcaklığı arttığı zaman son yoğunluk artar), toz saflığının, toz karışımı ve oranının, ısıtma hızının, oksitlenmeye karşı kullanılan argon gazı basıncının ve tutuşturma yönteminin de gözenek oranını etkilediği düşünülmelidir. Fakat tablolarda belirtilmeyen bu değerler genelde birbirine çok yakındır. Hem bu çalışmada hem de Tablo 7.2’de verilen çalışmalarda ön ısıtma sıcaklığının artması ve ham gözenekliliğin azalması ile gözenek oranının azaldığı görülmüştür. Li ve arkadaşlarına (Li vd., 2000-b) göre ise belirli bir sıcaklık değerinden sonra gözenek oranı tekrar artmaktadır. Tay ve arkadaşlarının 200 °C ön ısıtma sıcaklığında yaptığı çalışmada numunelerin ham gözenekliliği (% 51,5) bizim çalışmadaki ham gözenekliliğe (% 50,5) yakın değerde fakat Ni-Ti atomik oranları farklıdır. Aynı sıcaklıkta bizim elde ettiğimiz gözenek oranları karşılaştırılırsa

karışımdaki Ni oranı arttığı zaman gözenek oranının azaldığı görülür. Bu durumun; karışımdaki oranca daha fazla olan nikelin titanyuma göre daha az yanma özelliğine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatürde eşit Ni-Ti atomik oranına ve % 58 ham gözenekliliğe sahip olan numuneler için farklı ön ısıtma sıcaklıklarında (200, 300, 400, 450, 640 °C) farklı nihai gözenekliliğin (sırasıyla, %60,3, 60,0 63,9, 63,3, 63,1) olduğu belirtilmektedir (Li vd., 2000-b). Chu ve arkadaşlarının (Chu vd., 2004; Chu vd., 2005-a) çalışmasında, Ti-51Ni at.% oranına ve % 45 ham yoğunluğa (% 45 ham gözeneklilik) sahip numunelerin farklı ön ısıtma sıcaklığında (354, 400 °C) sentezlenmesi sonucu, farklı gözeneklilikte (sırasıyla, %57,3 ve 52,8) NiTi numunelerin olduğu bildirilmektedir. Tay ve arkadaşlarının (Tay vd., 2006) yaptığı çalışmada, eşit Ni-Ti atomik oranında ve 70 MPa (%51,5 ve 51,6 ham gözeneklilik) soğuk preslenen numuneler için ön ısıtma sıcaklığının 200 °C ve 300 °C olması durumunda genel gözenek oranının sırasıyla %58,8 ve 52,4 olduğu belirtilmiştir.

Tablo 7.1: Ti-50,5 at.%Ni oranında, 100 MPa basınçla (%50,5 ham gözeneklilik) preslenen ve farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen gözenekli NiTi SMA'nın gözenek oranları.

Ön ısıtma sıcaklığı (°C)	Genel gözenek oranı (%)	Genel gözenek içerisinde açık gözenek oranı (%)
100	58,2	87,8
200	55,5	85,3
350	54,2	83,4

Tablo 7.2: Farklı ön ısıtma sıcaklığına, farklı ham gözenekliliğe ve farklı Ni-Ti oranına göre oluşan gözeneklilik, (a= Li vd., 2000-b; b= Tay vd., 2006; c = Chu vd., 2005-a).

Ni-Ti oranı (at.%)	Ön ısıtma sıcaklığı (°C)	Ham gözeneklilik (%)	Genel gözeneklilik (%)	Açık gözenek oranı (%)
Ti-50Ni	200	58	60,3 (a)	92,5 (a)
Ti-50Ni	200	51,5	58,8 (b)	-
Ti-50Ni	300	58	60,0 (a)	90,4 (a)
Ti-50Ni	300	51,6	52,4 (b)	-
Ti-51Ni	354	45	57,3 (c)	86,0 (c)
Ti-50Ni	400	58	63,9 (a)	85,6 (a)
Ti-51Ni	400	45	52,8 (c)	72,6 (c)
Ti-50Ni	450	58	63,3 (a)	-
Ti-50Ni	640	58	63,1 (a)	-

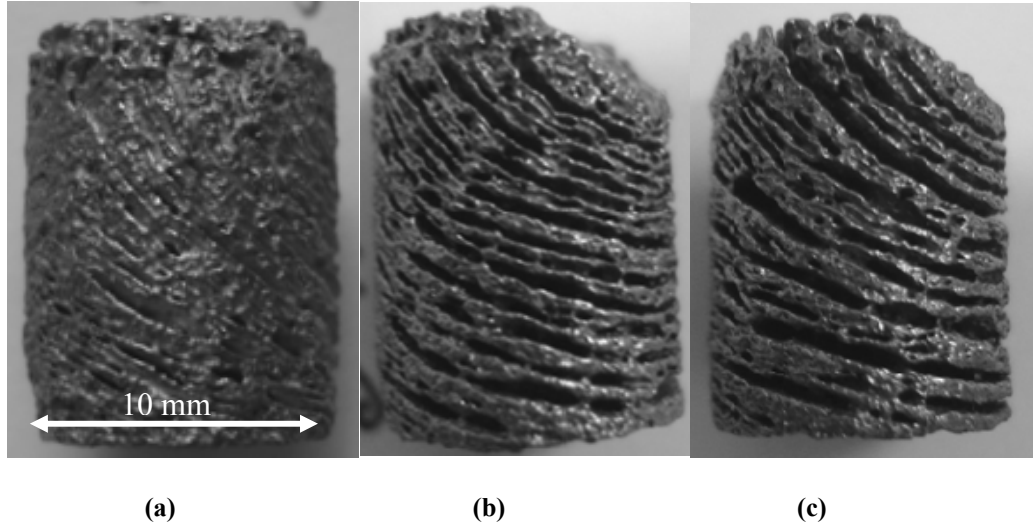
SHS yöntemi ile numune üretilirken reaksiyon esnasında oluşan sıvı miktarı ön ısıtma sıcaklığına göre değişir. Ön ısıtma sıcaklığı düşük seçildiği zaman ya sıvı oluşumu gerçekleşmez ya da oluşan sıvının miktarı çok düşüktür. Düşük ön ısıtma sıcaklığında (200 °C) ergime gerçekleşmediğinden yoğunluğu daha düşük ve daha fazla gözeneğe sahip malzemeler elde edilir. Ön ısıtma sıcaklığı belli bir değerde (300°C gibi) olduğu zaman reaksiyon sırasında oluşan sıvı miktarı ve ergime artar. Termal dalgalar (Ötektik sıvı ve/veya ateşleme önünde oluşan erimiş NiTi matris fazının akışı, numune ve ateşleme sistemini koruma amaçlı kullanılan argon gazının akışı) hızlı bir şekilde ilerlerler. Sıvı küçük gözenekleri sarar ve kapatır. Termal dalgaların artması ve ergimeden dolayı büyük yanma kanalları meydana gelir. Fakat yapının genelinde daha yüksek yoğunluk ve daha az gözenek oluşur. Ön ısıtma sıcaklığının artması ile yanma sıcaklığı ve sıvı oluşumu da artar. Numunenin iç kısmı ile dış kenarı arasındaki sıcaklık farkında ve termal göçün aşırı artmasından dolayı numune içerisinde büyük boşluklar oluşur (Li vd., 2000-b). Hem ısıtma hızı hem de ön ısıtma sıcaklığı yüksek seçildikleri zaman sıvı faz oluşum hızı, sıvı faz tüketim hızından daha büyük olur. Bunun sonucunda gözenekli yapı fazla büzülerek numuneler deforme olur (Biswas, 2005).

7.3. Gözenek Oluşumu Üzerine Presleme Basıncının Etkisi

Bu çalışmada, soğuk presleme basıncının gözenek oluşum üzerine etkisini incelemek için numuneler 50, 100, 200 MPa basınçlar ile preslendi ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında elektrik arkı ile sentezlendi. 50 MPa basınçla preslenmiş numunelerde ön ısıtma yapılmadan gözenekli NiTi ŞHA'ı sentezlenebilmesi için arkın yaklaşık 3 saniye süreyle uygulanması gerekmektedir. Fakat 100 MPa ve üzeri basınçta preslenmiş numunelerden SHS yöntemi ile gözenekli NiTi ŞHA'nı üretmek için ark ile ateşleme yapılabilmesi için ön ısıtmanın gerekli olduğu anlaşıldı. 200 °C ön ısıtma sıcaklığında reaksiyonun başlaması için verilen ark süresi 50 MPa basınçla preslenmiş numune için 1 saniye, 100 MPa basınçla preslenmiş numune için 2 saniye ve 200 MPa basınçla preslenmiş numune için yaklaşık 4 saniyedir. Yani soğuk presleme basıncı arttığı zaman reaksiyonun başlaması için uygulanan ark süresi artmaktadır. Fakat presleme basıncı büyük olan numunelerde tutuşmadan sonra yanma reaksiyonun süresi kısalarak reaksiyon sırasında açığa çıkan enerji ve kanal genişliği (Şekil 7.5) daha fazladır. Bazılarında ise çok az deforme meydana gelmektedir. Bu durum şöyle açıklanabilir; presleme basıncı arttığı zaman tanecikler birbirine daha yakın olur, ilk gözeneklilik azalır ve termal iletkenlik artar. Böylece ark süresince verilen ısı numune boyunca yayılır ve ark bölgesi fazla ısınmaz. Tutuşmanın başlaması için ark bölgesinin sıcaklığının artması gerekir. Bunun için ya ön ısıtma sıcaklığı ya da ark süresi arttırılmalıdır. Ön ısıtma sıcaklığının artması ile ergime gerçekleşerek yanma kanallarının genişliği artar. Presleme basıncı düşük olduğu zaman ilk

gözeneklilik daha fazla olur ve termal iletkenlik azalır. Böylece ark süresince verilen ısı numune boyunca daha az iletilir ve ark bölgesinin sıcaklığı artar ve kolay tutuşma gerçekleşir. Presleme basıncı düşük olduğu zaman tutuşma kolay olduğu için hem tutuşma sıcaklığı hem de yanma sıcaklığı düşük olmakta ve dolayısıyla ergime az olmaktadır. Ergime az olduğu için yanma kanallarının genişliği de azalmaktadır.

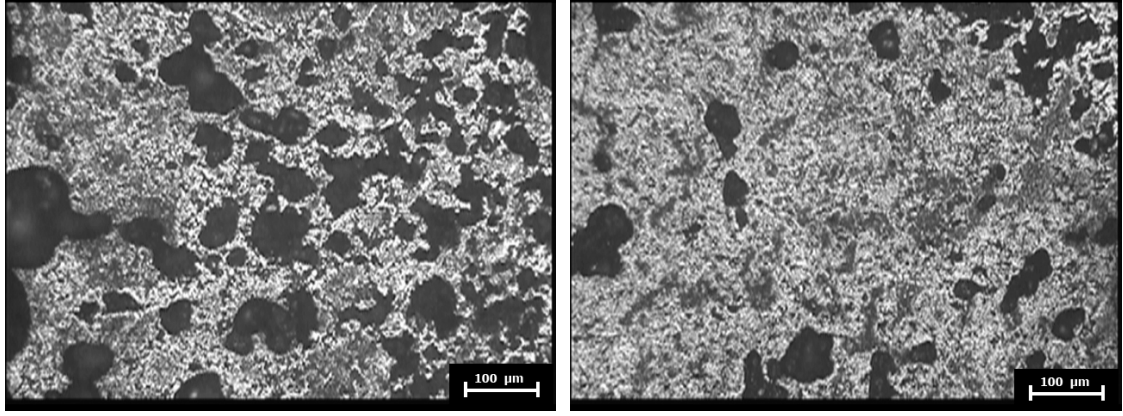
Farklı basınçlarda (50, 100, 200 MPa) preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunelerin makro görüntüleri Şekil 7.5’de verilmiştir. Görüntülerde soğuk presleme basıncının artması ile yanma kanallarının genişliğinin arttığı görülmektedir. Fakat optik görüntülerde (Şekil 7.4-b ve Şekil 7.6) soğuk presleme basıncının artması ile mikro gözeneklerin azaldığı görülmektedir. Tablo 7.3’de ise soğuk presleme basıncının artması durumunda sentezleme sonucu gözenek oranlarının azaldığı görülmektedir. Yeh ve Sung’a (2004) göre de ham yoğunluğun artması ile nihai yoğunluk artmaktadır.



Şekil 7.5: Farklı basınçlarda (soldan sağa sırasıyla 50, 100, 200 MPa) preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunelerin makro görüntüsü.

Tablo 7.3: Farklı basınçlarla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen gözenekli NiTi SMA’nın gözenek oranları. Presleme basıncının artması ile genel gözenek oranı azalırken açık gözenek oranının arttığı görüldü.

Presleme basıncı (MPa)	İlk gözeneklilik (%)	Genel gözenek oranı (%)	Genel gözenek içerisinde açık gözenek oranı (%)
50	57,6	59,1	88,3
100	50,5	55,5	85,3
200	46,2	51,6	83,7



Şekil 7.6: (a) 50 MPa basınçla preslenmiş numunenin optik görüntüsü, (b) 200 MPa basınçla preslenmiş numunenin optik görüntüsü.

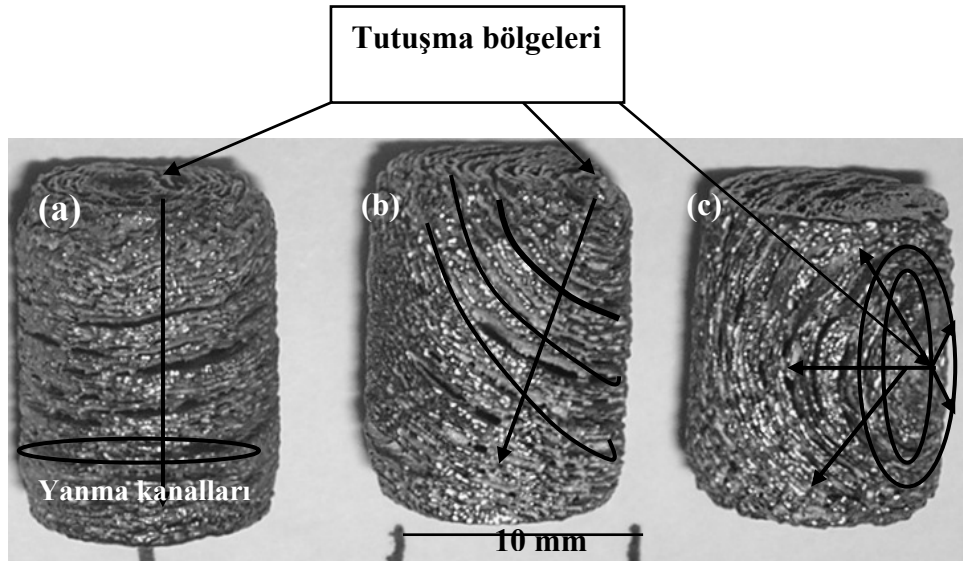
Tay ve arkadaşları (2006) tarafından Ni-50Ti oranında farklı basınçlarda (70, 140, 210 MPa) preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numuneler için farklı genel gözenek oranları (sırasıyla, 58,8, 48,1, 45,4) elde edildi. Onlar tarafından yapılan çalışmada uygulanan presleme basınçları bu çalışmada uygulanan presleme basıncına yakın olmasına rağmen, elde edilen genel gözenek oranları oldukça farklıdır. Her iki çalışmada da ön ısıtma sıcaklığı aynı olduğuna göre bu fark; ısıtma hızının, toz karışımı ve oranın veya tutuşturma yönteminden kaynaklanıyor olmalıdır. Onlar tarafından üretilen numunelerde alaşım oluşturmeyen saf Ni ve Ni₃Ti fazının olması tozların yeterince homojen karıştırılmadığını gösterir. Toz karışımı homojen olmadığı zaman sentezlenme sırasında yanma ve kanal oluşumunun farklı olması doğaldır. Çünkü nikelin yanma özelliği titanyuma göre daha düşüktür. Bu nedenle karışım içerisinde nikel veya titanyumun fazla olduğu yerlerde yanma miktarında farklılıklar olur. Dolayısıyla gözenek oranları da farklı olur. Ayrıca preslemenin kalıp pürüzlülüğünden dolayı homojen yapılamaması, bazı yerlerin daha sıkı preslenmesi yanmayı, gözenek dağılımını ve oranını etkiler.

7.4. Gözenek Oluşumu Üzerine Ateşleme Konumunun Etkisi

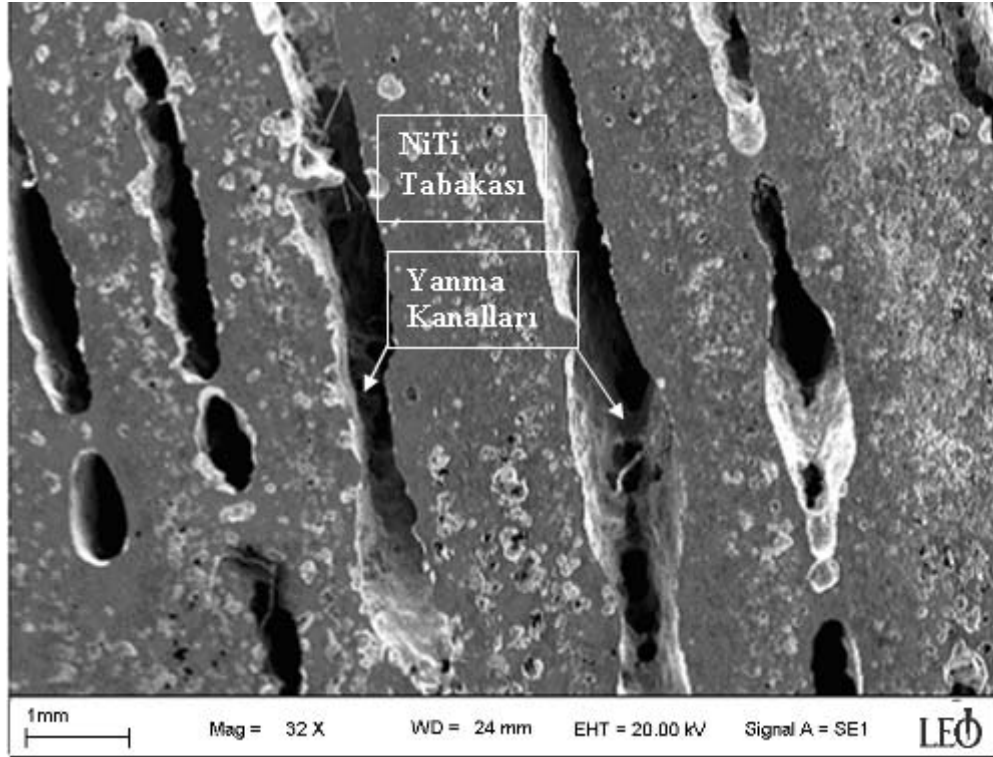
Şekil 7.7'de 100 MPa basınçta soğuk preslenip 350 °C ön ısıtma yapılmış ve farklı noktalarda ateşlenmiş numunelerin makro görüntüleri verilmiştir. Yanma olukları yanma ilerlemesine dik doğrultuda meydana geldiği için, numune üstten ateşlendiğinde yanma kanalları ark eksenine ve numune boyuna dik halkalar şeklinde oluşmaktadır, Şekil 7.7(a). Numune üst kenardan ateşlenirse yanma kanalları ark eksenine (yanma ilerlemesine) dik fakat numune eksenine 45°'lik açı yapan paralel halkalar şeklinde oluşmaktadır, Şekil 7.7(b). Numune yan yüzeyden ateşlenirse yanma kanalları ark eksenine dik doğrultuda numune eksenine dar açı yapan paralel halkalar şeklinde oluşmaktadır, Şekil 7.7(c). Şekil 7.7'deki

numunelere ait genel gözenek oranı 54,2 ve açık gözenek oranı da 83,4% dir. Yani gözenek oranı tutuşturma ya da ateşleme konumuna göre değişmemektedir.

Şekil 7.7 (b)'deki numunenin boyuna kesitinin SEM görüntüsü Şekil 7.8'de verilmiştir. Burada yanma kanallarının periyodik aralıklarla oluştuğu görülmektedir. Yani yanma kanalları oluşturarak ilerlemiştir. Numune arkla tutuşturulduğu zaman kanalların su dalgaları gibi ilerlediği daha önce belirtilmişti. Oluşan yanma kanal genişlikleri yaklaşık 0,5 mm'dir. Ayrıca kanallar bazısı geniş bazısı daha dar kapalıdır. Yani kanal boyut ve şekli homojen değildir. Bu durum ergimeden kaynaklanmaktadır. Ergiyen bölge (geçici sıvı faz) kanalın önünü tıkmakta ve sıvı faz geçici olduğundan dolayı kanal oluşumu tekrar devam etmektedir. Presleme esnasında meydana gelen sıkıştırma bölgesel farkları, ergimenin şiddetini değiştirir. Presleme basıncı arttığı zaman tutuşmanın daha geç meydana geldiği ve kanal genişliğinin daha fazla olduğu önceden belirtilmişti. Bazı yanma kanalları numunenin tüm kesiti boyunca oluşmuştur. Yanma kanallarının çoğu, numunenin dış yüzeyine açılmaktadır. Yani büyük açık gözenekler oluşturmaktadır. Kanallar arasında küçük mikro gözeneklerin varlığı da görülmektedir. Mikro gözenekler her ne kadar homojen bir dağılım gösterse de bazı bölgelerde daha yoğun bazı bölgelerde ise daha az olduğu görülmektedir. Mikro gözenekler yer yer kapalı, yer yer birbirleri arasında açık bağlantılar oluşturarak kanallara veya yüzeye çıkmaktadırlar.



Şekil 7.7: Numunelerin farklı bölgelerde tutuşması sonucu farklı yanma kanallarının oluşması, (a) numunenin üst tepeden ateşlenmesi, (b) numunenin üst kenardan ateşlenmesi, (c) numunenin yan yüzeyden ateşlenmesi.



Şekil 7.8: 100 MPa basınçla preslenmiş ve 350 °C ön ısıtma sıcaklığında üst kenardan tutuşturularak sentezlenmiş bir numunenin boyuna kesit SEM görüntüsü.

7.5. Farklı Yükler Altında Yapılan Isıl İşlemin Gözenekler Üzerindeki Etkisi

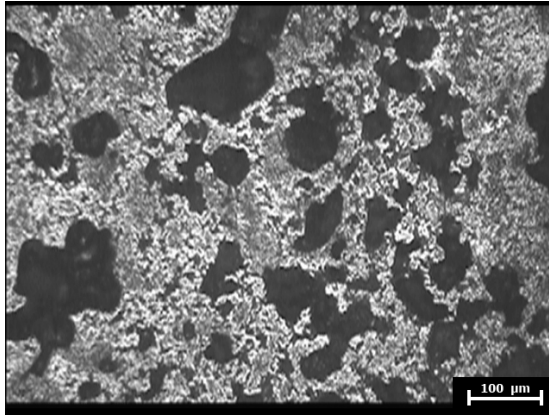
Numunelerde çökelti fazlarının giderilmesi ve basma dayanımlarının yükseltilmesi için, 1050 °C’de farklı yükler altında 1 saat argon gazı ortamında ısı-ışlem yapıldı. Isıl-ışlem yapılması sonucu numunelerde üzerlerine uygulanan yükler oranında boyca kısalma ve gözenek oranlarında azalma olmaktadır. Tablo 7.4’de ısı-ışlem sırasında uygulanan yükle gözenek oranlarındaki azalma gösterilmektedir. Isıl-ışlem sırasında yük olmadığı zaman gözenek oranında belirgin bir değişiklik olmamaktadır. Fakat uygulanan yük arttıkça gözenek oranlarında, özellikle açık gözenek oranlarında belirgin şekilde azalma olmaktadır. Yani uygulanan yükle açık gözenekler kapalı gözeneklere oranla daha fazla azalmaktadır.

Zhu ve arkadaşlarının (Zhu vd., 2004) HIP yöntemi ile 980 °C’de 200 MPa basınç altında sinterleyerek ürettikleri NiTi numunelerinde, sinterleme süresinin 8 saat olması durumunda maksimum % 45 gözenek oluştuğu, sinterleme süresinin 8 saati aştığı zaman gözenek oranının tekrar azaldığı belirtilmiştir. Yuan ve arkadaşlarının (Yuan vd., 2004) 750 °C ve 150 MPa basınç altında 6 saat süreyle sinterledikleri NiTi numunelerinde, % 39,2 genel gözenek ve % 60,6 açık gözenek oluştuğu belirtilmiştir. Yukarıdaki çalışmalarda numuneler toz halinde basınç altında ısı-ışleme tabi tutulmuştur. Bizim çalışmamızda ise numuneler sentezlendikten sonra yük altında ısıl işleme tabi tutuldu. Ayrıca, ısıl-ışlem yapılırken uygulanan yük değerleri

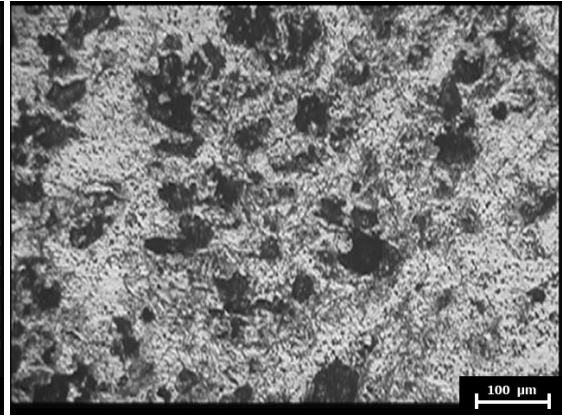
yukarıdaki çalışmalardan daha düşük, sıcaklık ise daha yüksektir. Yüksek sıcaklıkta uygulanan yükten dolayı gözenekler daha çok azalmaktadır. Şekil 7.9'da farklı yükler altında ısıl-işleme tabi tutulan numunelerin optik görüntüleri gösterilmektedir. Bu görüntülerde uygulanan yükün artması ile mikro gözeneklerin azaldığı görülmektedir.

Tablo 7.4: 1050 °C'de farklı yükler altında ısıl-işleme tabi tutulan numunelerin gözenek oranları, uygulanan yükle gözenek oranları özellikle açık gözenek oranları azalmaktadır.

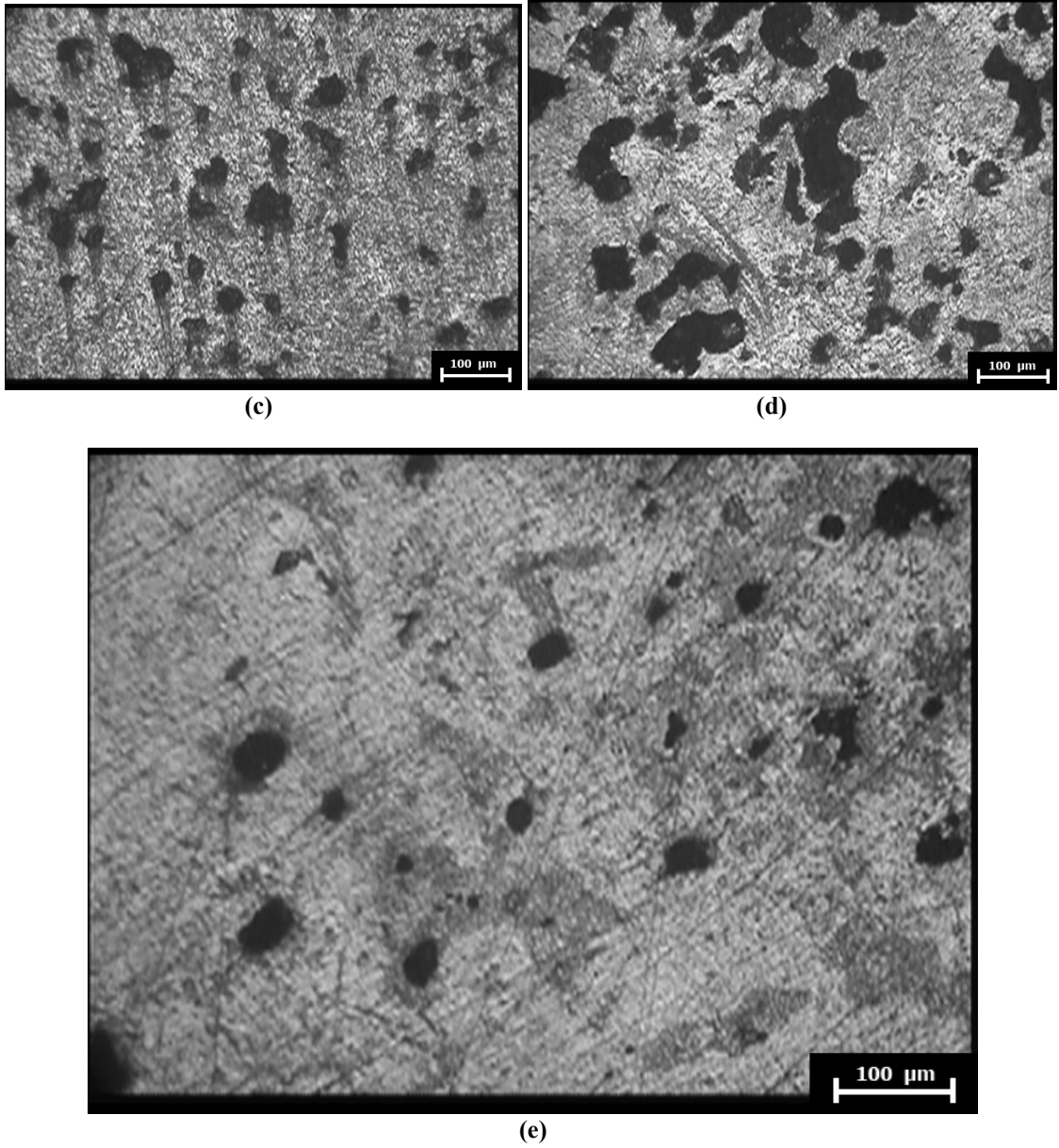
Numune	Genel gözenek oranı (%)	Genel gözenek içerisinde açık gözenek oranı (%)
Isıl-işleme tabi tutulmayan numune	55,5	85,3
Isıl-işleme tabi tutulan numune	55,4	85,5
Isıl-işlem sırasında 3,2 MPa yük uygulanan numune	47,7	65,3
Isıl-işlem sırasında 6,41 MPa yük uygulanan numune	40,6	55,7
Isıl-işlem sırasında 9,61 MPa yük uygulanan numune	35,2	42,5
Isıl-işlem sırasında 12,82 MPa yük uygulanan numune	32,4	38,8



(a)



(b)



Şekil 7.9: 1050 °C’de farklı yükler altında ısıtılma işlemi tabi tutulan numunelerin optik görüntüleri, (a) ısıtılma işlemi sırasında yük yok, (b) ısıtılma işlemi sırasında 3,2 MPa yük uygulanmakta, (c) ısıtılma işlemi sırasında 6,41 MPa yük uygulanmakta, (d) ısıtılma işlemi sırasında 9,61 MPa yük uygulanmakta, (e) ısıtılma işlemi sırasında 12,82 MPa yük uygulanmaktadır.

7.6. Metalografik Gözlemler

7.6.1. Ön Isıtma Sıcaklığının Mikroyapı Üzerindeki Etkisi

Numuneler sentezlendikten sonra numunelerin mikro yapısını incelemek için Optik Mikroskop ve Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) gözlemleri yapıldı.

Şekil 7.10-12’de farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen ve Şekil 7.13-14’de farklı basınçlarda preslendikten sonra 200 °C’de ön ısıtma yapılarak sentezlenen numunelerin optik ve SEM fotoğrafları verilmiştir. Optik mikroskop fotoğrafları ve EDX analizi yapılan bölgelerden yapıda, numuneler içerisinde benzer fazların varlığı görülmektedir. Yapının geneli NiTi fazıdır.

Yapıda, Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 (mantar veya su tanecikleri şeklinde görünenlerin Ni_3Ti_2 fazı olduğu düşünülmektedir) ve az miktarda Ti_2Ni fazları da görülmektedir. Koyu bölgelerde gözenekler ve Ti_2Ni fazı, daha açık bölgelerde ise Ni oranı fazla olan fazlar bulunmaktadır. Ayrıca yansımadan ve yüzey kirliliğinden dolayı beyaz bölgeler de görülmektedir. Saf Ni, saf Ti ve Ni_3Ti fazları EDX sonuçları ile SEM görüntülerinde görülmemektedir. Yapı içerisinde belirtilen fazların varlığı X-ışın sonuçları ile de uyumaktadır (Şekil 7.18). Biswas (2005) tarafından; Ti_2Ni , Ni_3Ti , Ni_4Ti_3 ve değişen oranlarda Ni içeren NiTi fazları belirlenmiştir. Benzer fazlar Li ve arkadaşları (2000-b) tarafından da rapor edilmiştir.

Bu çalışmada farklı ön ısıtma sıcaklıklarına göre optik fotoğrafları incelendiğinde ön ısıtma sıcaklığının artması ile tanelerin belirginleştiği görülür. SEM fotoğrafları ve EDX sonuçları (Şekil 7.10-12'deki numunelerin EDX sonuçları sırasıyla Tablo 7.5-7'dedir) incelendiğinde ise taneler daha da belirgin olmakla mikro yapıların birbirine çok benzer olduğu görülmektedir. Yani ön ısıtma sıcaklığının değişmesi ile mikro yapıda oluşan fazlar değişmemektedir. SEM fotoğrafları ve EDX bölgeleri seçilirken yapının genel olarak aynı yapıda (NiTi) olduğu görüldü. Bu nedenle farklı bölgeler seçilmeye çalışıldı. Seçilen bölgelerde ise EDX sonuçlarına göre NiTi fazından sonra Ni_3Ti_2 ve Ni_4Ti_3 fazları bulunmaktadır. Ni_4Ti_3 fazı tane sınırlarında kabarık düz şerit şeklinde ve tane içerisinde iğne görünümündedir, Ni_3Ti_2 fazı ise tane içerisinde kabarık mantar görünümü veya su tanecikleri şeklinde görülmektedir. EDX sonuçları bu fazın varlığını göstermesine rağmen, X-ışını sonuçları ile tespit edilemedi.

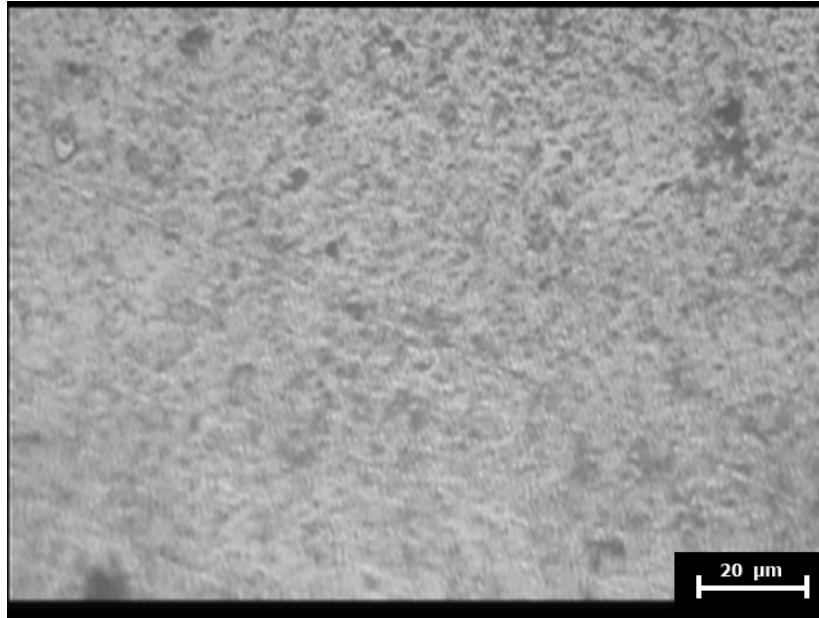
Yapı içerisinde oluşan Ti_2Ni , Ni_4Ti_3 ve Ni_3Ti fazlarının varlığı, Chu ve arkadaşlarına göre (2004), tozların yeterince küçük olmamasından ve homojen karışımın yeteri kadar sağlanamamasından kaynaklanmaktadır. Bir bölgede titanyumca zengin faz (Ti_2Ni) oluştuğu zaman yakın bölgelerde atomik denge bozulur. Yani Ti_2Ni fazının yakın bölgelerinde titanyumun atomik oranı azalır. Böylece titanyumun az olduğu bölgelerde de Ni_3Ti ve Ni_4Ti_3 fazları oluşur (Chu vd., 2004). Ti_2Ni ve Ni_3Ti fazlarının oluşumu sırasında 7.2 ve 7.3 denklemleri ile verilen enerjiler açığa çıkar (Zhu, vd., 2005):



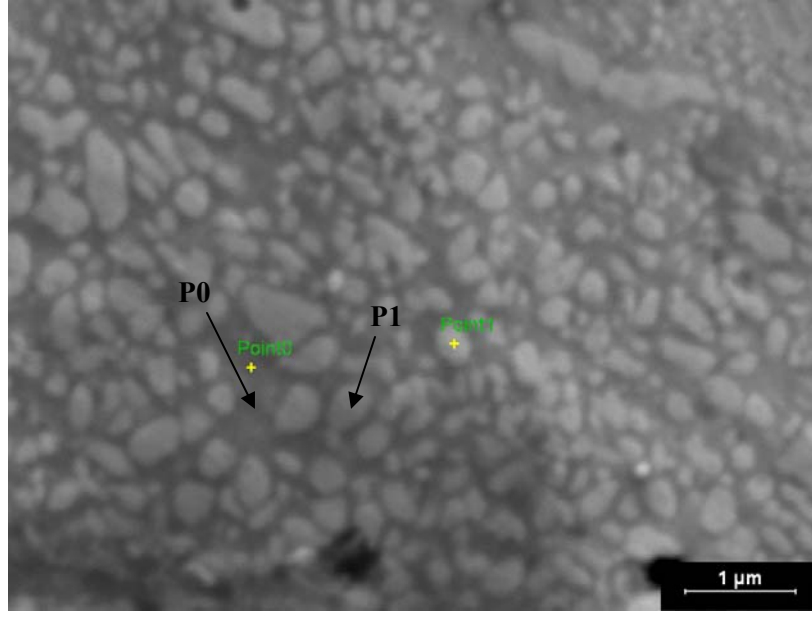
İkili Ni-Ti faz diyagramına göre NiTi, Ti_2Ni ve Ni_3Ti fazları kararlı fazlardır. Fazların oluşumu sırasında açığa çıkan enerji miktarına göre ise Ti_2Ni ve Ni_3Ti fazları NiTi fazından daha karardır (Zhu, vd., 2005).

Saf Ni vücutta toksit oluşturduğu için, Ni_3Ti ve Ti_2Ni fazları da yapıyı kırılgan yaptığı için yapı içerisinde oluşmaları istenmez (Chu, vd., 2005a-b). Yüksek dayanım ve süperelastik durumu için yapıda istenen faz NiTi fazıdır. Süperelastikliği ve biyouyumluluğu iyileştirmek için yapı içerisinde istenmeyen fazların ve reaksiyona girmemiş Ni miktarlarının yok edilmesi

gereklidir (Biswas, 2005). Bu fazların kontrolü için üretim şartları değiştirilerek çalışmalar yapılmaktadır. Küçük toz boyutu kullanılması ve ham yoğunluğun artması ile yapı içerisinde Ni oluşumu engellenebilir (Yeh ve Sung, 2004). Lazer ışınlı tutuşturularak yapılan üretimde farklı Ni-Ti toz oranlarına göre farklı fazların oluştuğu Bertolino ve arkadaşları (2003) tarafından belirtilmiştir. Ön ısıtma sıcaklığının artması ile Ti_2Ni fazının azaldığı da rapor edilmiştir (Tay vd., 2006). Ön ısıtma sıcaklığı belli bir değere kadar Ti_2Ni fazını azaltmada etkili olabilir. Fakat ön ısıtma sıcaklığı fazla arttırılırsa Ni_3Ti fazı oluşabilir. Çünkü; ön ısıtma sıcaklığı yüksek olduğu zaman tutuşma ve yanma sıcaklığının da yüksek olduğu daha önce belirtildi (Chung, vd., 2004; Yeh ve Sung, 2004). İkili Ni-Ti denge diyagramına göre yanma sıcaklığı yüksek (> 1310 °C) olduğu zaman Ni_3Ti fazı oluşabilir. Isıtma hızının artması ile (≥ 20 °C/dak) tek fazlı NiTi yapının elde edildiği fakat bu defada ergimeden dolayı gözenek oranının azaldığı belirtilmiştir (Biswas, 2005). Ni_3Ti ve Ti_2Ni fazlarının ısıtma işlemle belli bir süreden sonra etkilenmediği Zhu ve arkadaşları (2004) tarafından belirtilmiştir. Yüksek sıcaklıkta yapılan ısıtma işlemle Ni_4Ti_3 fazının miktarının açık bir şekilde azaldığı Ti_2Ni fazının miktarının ise ısıtma işlemle çok az etkilendiği Chu ve arkadaşları (2005-c) tarafından bildirilmiştir. Yine onlar tarafından, 450 °C’de yaşlandırma yapılması ile Ni_4Ti_3 fazının miktarının arttığını bildirmektedirler. Ni_4Ti_3 fazı, Ni oranını değiştirdiği için dönüşüm sıcaklıkları üzerinde önemli rol oynamaktadır.



(a)

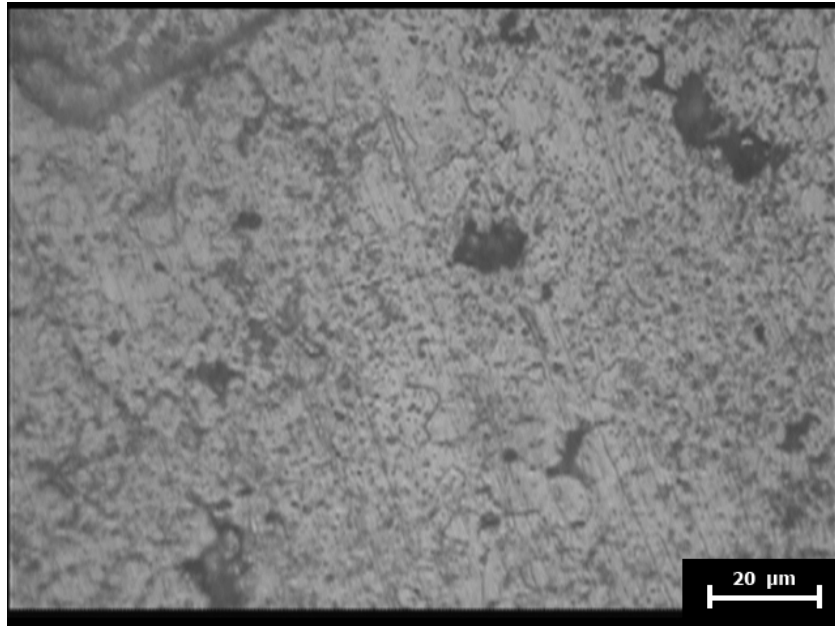


(b)

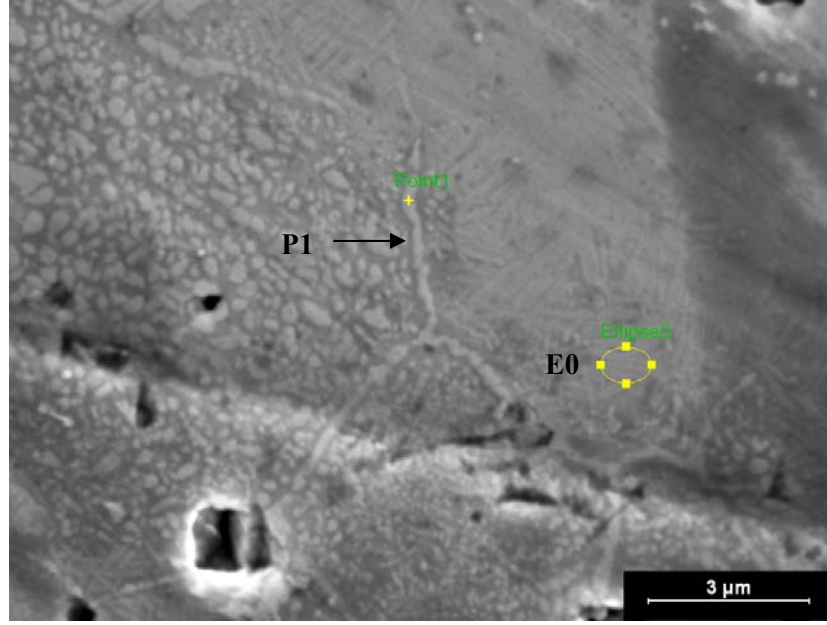
Şekil 7.10: 100 MPa basınçla preslenmiş ve 100 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenmiş numunenin (a) optik ve (b) SEM görüntüsü ve EDX alınan bölgeler.

Tablo 7.5: Şekil 7.10(b)'deki fotoğrafta numaralı olan point0 ve point1 bölgelerinin EDX sonuçlarına göre alaşım elementlerinin atomik yüzdeleri.

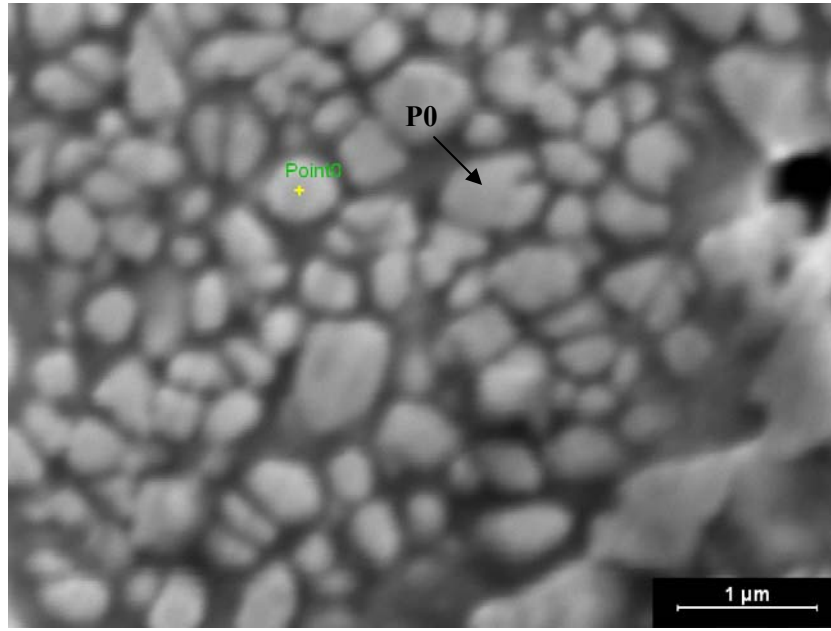
Bölge	Point0-P0		Point1-P1	
%	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle
Ti	48,76	43,71	40,34	35,55
Ni	51,24	56,29	59,66	64,45
Toplam (%)	95,8		98,9	
Muhtemel Fazlar	NiTi		N ₃ Ti ₂	



(a)



(b)

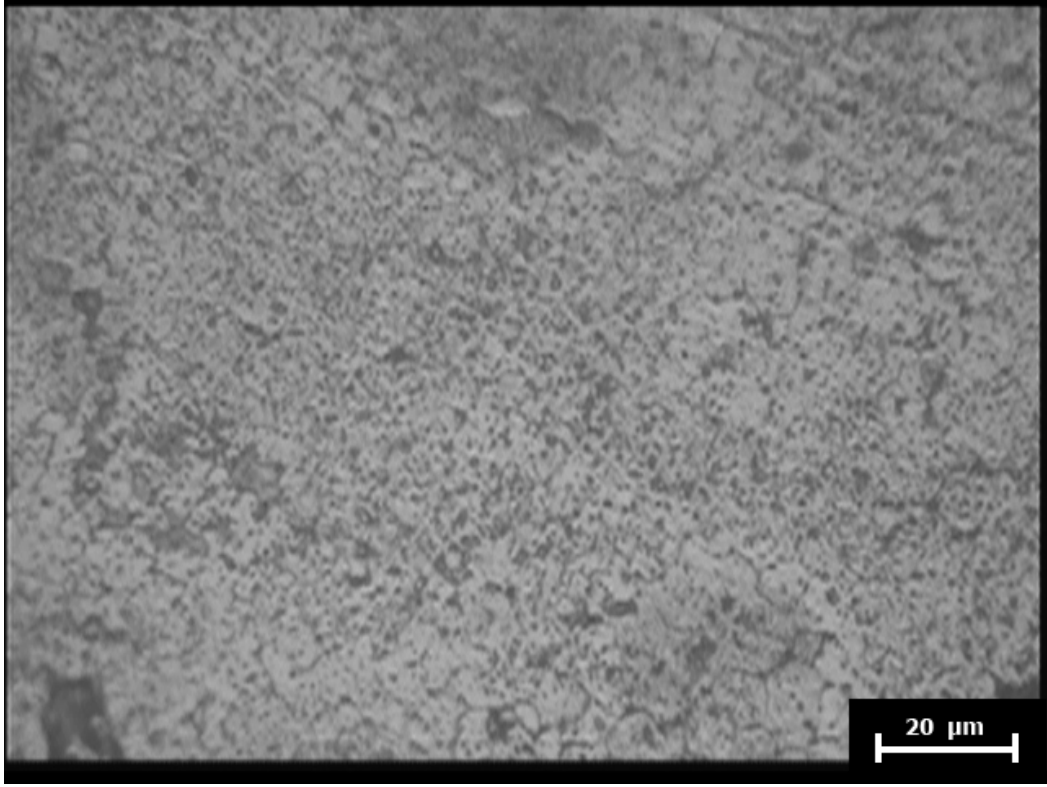


(c)

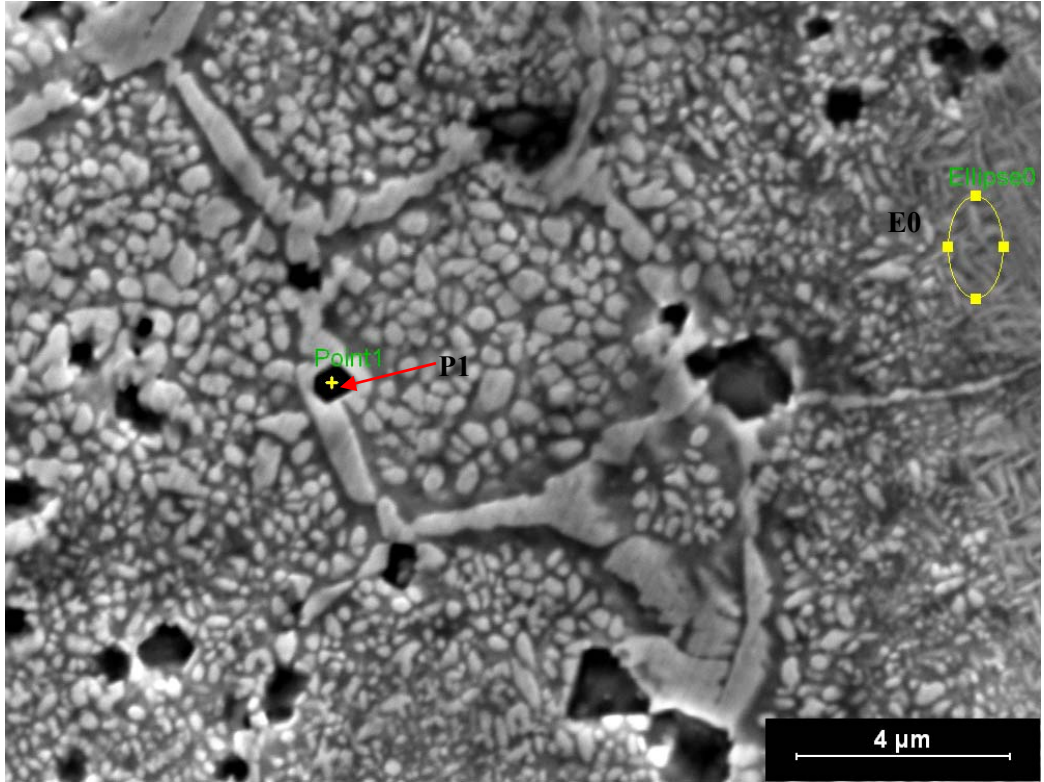
Şekil 7.11: 100 MPa basınçla preslenmiş ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenmiş numunenin (a) optik ve (b)-(c) SEM görüntüsü ve EDX alınan bölgeler.

Tablo 7.6: Şekil 7.11(b)-(c)'deki fotoğrafta numaralı olan Point0 ve Ellipse1 bölgelerin EDX sonuçlarına göre alaşım elementlerinin atomik yüzdeleri.

Bölge	Ellipse0-E0(b)		Point1-P1(b)		Point0-P0(c)	
%	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle
Ti	44,13	39,19	42,36	37,48	41,46	36,62
Ni	55,87	60,81	57,64	62,52	58,54	63,38
Toplam (%)	98,1		98,2		95,8	
Muhtemel Fazlar	Ni açısından zengin B19' (NiTi) ve Ni ₄ Ti ₃		Ni ₄ Ti ₃ veya Ni ₃ Ti ₂		Ni ₃ Ti ₂	



(a)



(b)

Şekil 7.12: 100 MPa basınçla preslenmiş ve 350 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenmiş numunenin (a) optik ve (b) SEM görüntüsü ve EDX alınan bölgeler.

Tablo 7.7: Şekil 7.12(b)'deki fotoğrafta numaralı olan Ellipse0 ve Point1 bölgelerin EDX sonuçlarına göre alaşım elementlerinin atomik yüzdeleri.

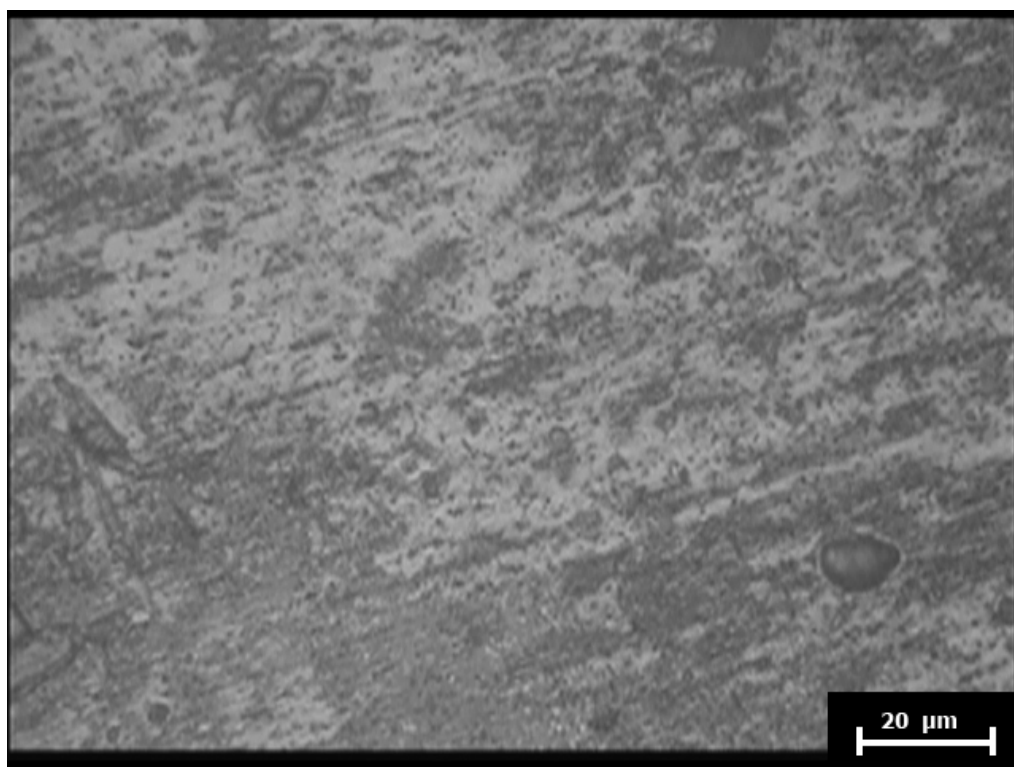
Bölge	Ellipse0-E0		Point1-P1	
%	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle
Ti	43,97	39,03	53,76	48,68
Ni	56,03	60,97	46,24	51,32
Toplam (%)	95,2		103,1	
Muhtemel Fazlar	Ni açısından zengin B19'(NiTi) ve Ni ₄ Ti ₃		Ti açısından zengin NiTi veya Gözenek	

7.6.2. Presleme Basıncının Mikroyapı Üzerindeki Etkisi

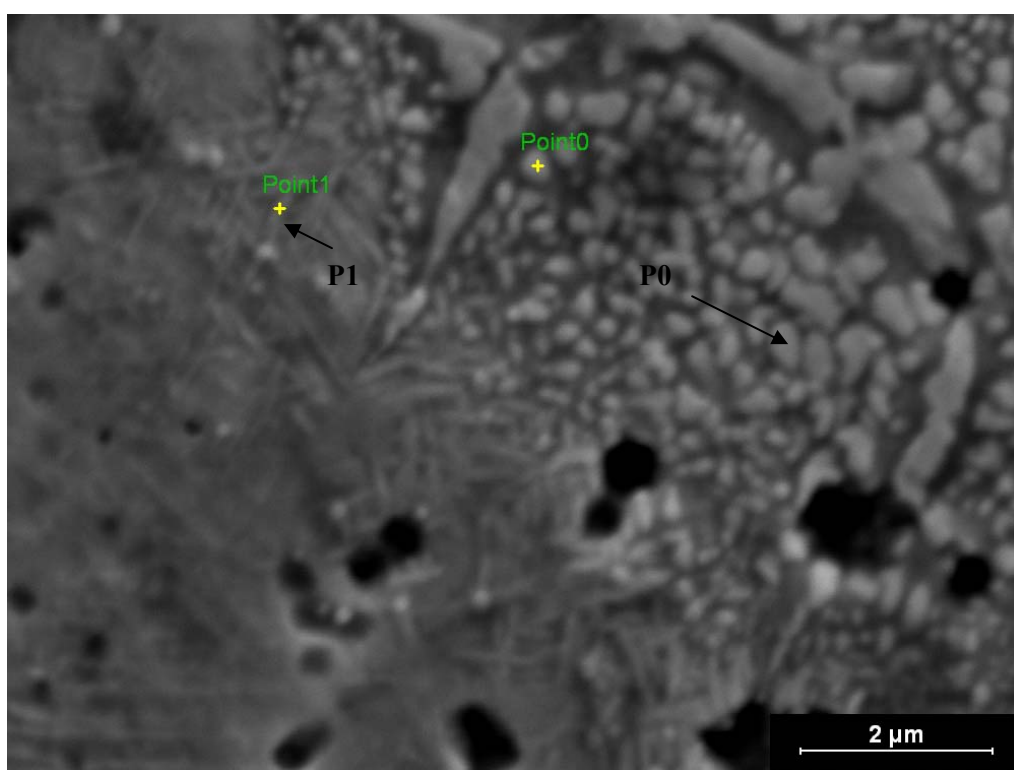
Bu çalışmada soğuk presleme basıncının artmasıyla gözenek oluşumunun belirgin şekilde azaldığı tespit edilmesine rağmen, mikro yapı üzerinde etkisi tam olarak anlaşılamamıştır. Bunun yanında aşağıdaki sonuçlar gözlenmiştir. Farklı soğuk presleme basıncı ile elde edilen optik mikroyapı fotoğrafları (Şekil 7.13-14) incelendiğinde, presleme basıncının artması ile tanelerin belirginleştiği görülmektedir. SEM fotoğrafları ve EDX sonuçları (Şekil 7.13-14'de EDX alınan bölgelerin sonuçları sırasıyla Tablo 7.8 ve Tablo 7.9'de verilmiştir) incelendiğinde, soğuk presleme basıncının 50 MPa (Şekil 7.13) olduğu numunenin yapısında NiTi fazının daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 7.19-a, X-ışın sonuçları da bunu desteklemektedir). Soğuk presleme basıncının 100 MPa (Şekil 7.11) ve 200 MPa (Şekil 7.14) olduğu numunelerde ise Ni₃Ti₂ fazının 50 MPa (Şekil 7.13) basınçla soğuk preslenmiş numuneye göre daha fazla olduğu görülmektedir. Yani soğuk presleme basıncı arttıkça Ni₃Ti₂ fazı oluşmaktadır. Şekil 7.13 (b)'de point1'in EDX sonucu Ti(43,81)-Ni(56,19)'dur. Çubuk şeklindeki bu görünüm B19'(martensit-NiTi) fazı olabileceği gibi Ni₄Ti₃ fazı da olabilir. Şekil 7.13(c)'de matrise (ellipse1) göre daha çukur ve koyu görünümlü (ellipse0) bölgeler nikelce zengin Ti₂Ni fazlarıdır.

Şekil 7.14'deki SEM görüntüsü ile Tablo 7.9'deki EDX sonuçları incelendiğinde, tane sınırlarında Ni₃Ti₂ fazı bulunmaktadır. Tane içerisinde mercek şeklinde rasgele uzanan tabakaların martensit olduğu düşünülmekte ise de, bunu EDX sonuçları ile tam olarak doğrulamak imkânı olmamıştır. Yalnız, martensit tabakaları yüzey kabartıları şeklinde tane içerisinde rasgele uzanırlar (Otsuka ve Ren, 2005). Şekil 7.14'deki Ti₂Ni faz bölgelerinin birbiri ardına sıralandığı görülmektedir. Şekil 7.14(b)'de yapı içerisinde çok sayıda mikro gözenek ve yansımalar vardır.

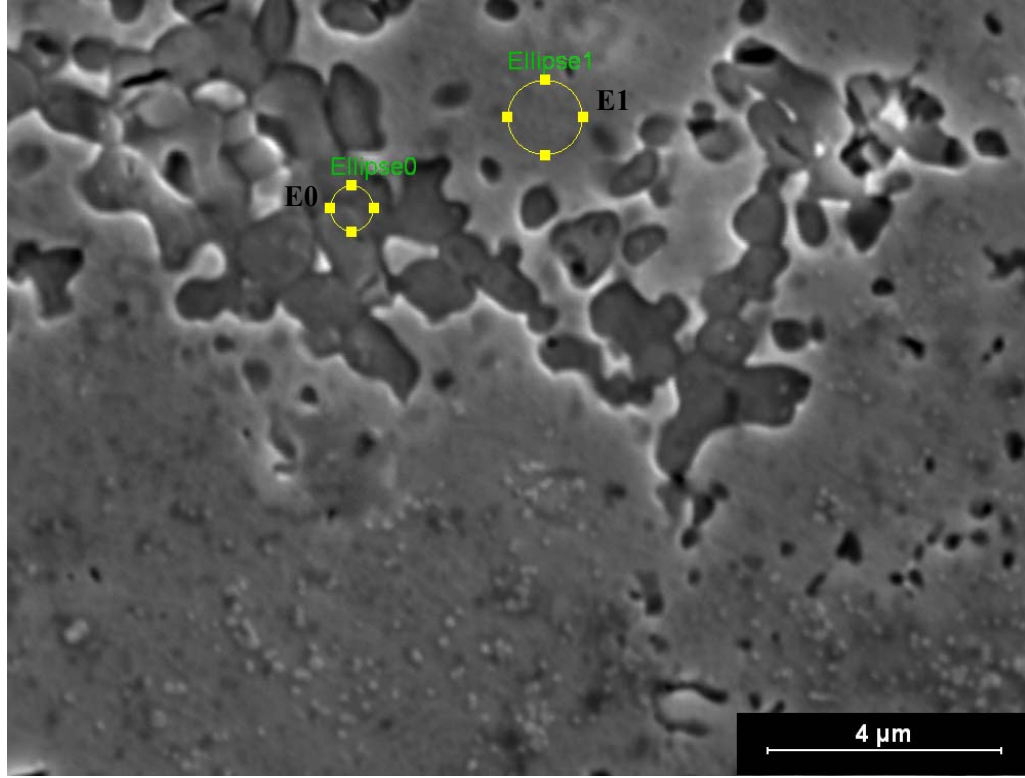
Bütün EDX sonuçları incelendiğinde, yapının genelini nikelce zengin NiTi fazından oluştuğu görülmektedir. Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir. Toz karışımındaki Ni oranının (Ni-49,5Ti) fazla olması ve titanyumun yanma özelliğinin nikelce göre daha fazla olması nedeniyle Ti tozları daha fazla yanmakta ve nikelce zengin fazlar oluşmaktadır.



(a)



(b)



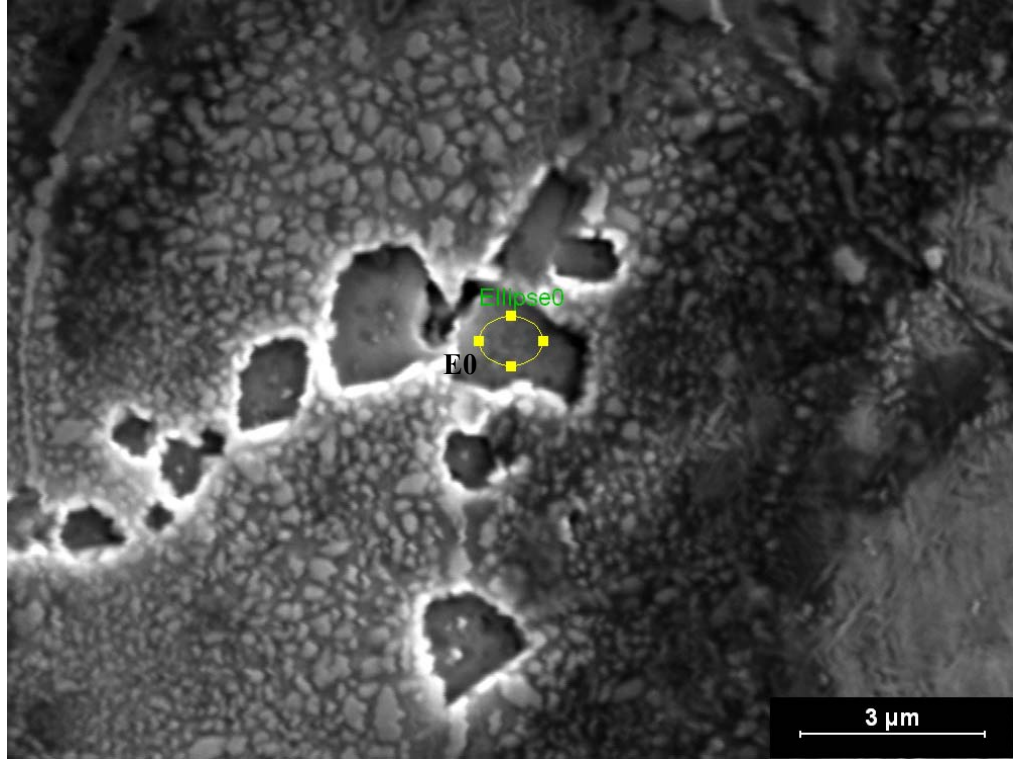
(c)

Şekil 7.13: 50 MPa basınçla preslenmiş ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenmiş numunenin (a) optik ve (b), (c) SEM görüntüsü ve EDX bölgeleri.

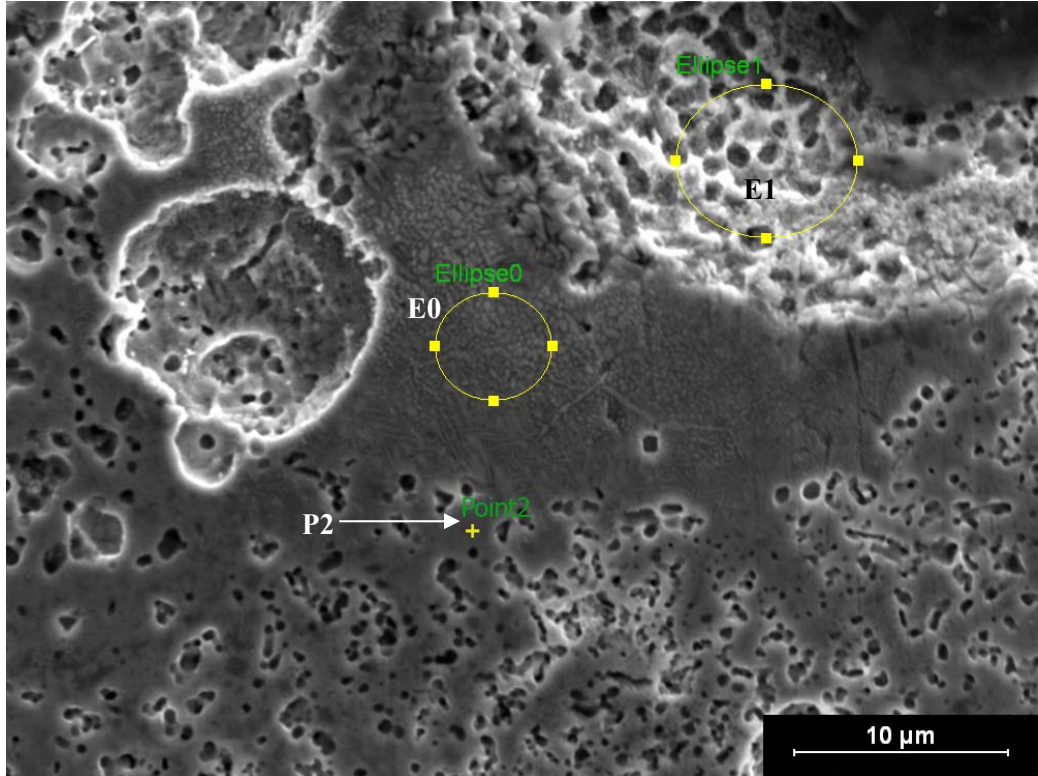
Tablo 7.8: Şekil 7.13(b)'deki fotoğrafta numaralı olan 0 ve 1 nolu bölgelerin EDX sonuçlarına göre alaşım elementlerinin atomik yüzdeleri.

Bölge	Point0-P0(b)		Point1-P1(b)		Ellipse0-E0(c)		Ellipse1-E1(c)	
%	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle
Ti	41,82	36,96	43,81	38,87	63,29	58,44	50,65	45,57
Ni	58,18	63,04	56,19	61,13	36,71	41,56	49,35	54,43
Toplam (%)	96,0		98,7		96,3		99,1	
Muhtemel Fazlar	Ni ₃ Ti ₂		Ni ₄ Ti ₃ veya Ni açısından zengin B19'(NiTi)		Ni açısından zengin Ti ₂ Ni		NiTi	

Yeh ve Sung (2004) tarafından yapılan çalışmada düşük ham yoğunlukta (% 45) NiTi, NiTi₂, Ni₃Ti, Ni₄Ti₃ fazlarının ve reaksiyona girmeyen Ni'in varlığı, yoğun (% 60 ham yoğunluk) numunelerde ise Ni oranının azaldığı belirtilmiştir. Ayrıca Ni toz parçacık boyutunun azaltılması (45 μm'den 3-7 μm'ye düşürülmesi) ile hem ürün numunelerinin yoğunluğunun hem de NiTi faz miktarının arttığı belirtilmiştir. Hatta daha ince Ni tozlarının kullanılması ile yapı içerisinde reaksiyona girmemiş Ni'in olmadığı başlıca NiTi fazı yanında halen NiTi₂ ve Ni₃Ti fazlarının varlığı belirtilmiştir.



(a)



(b)

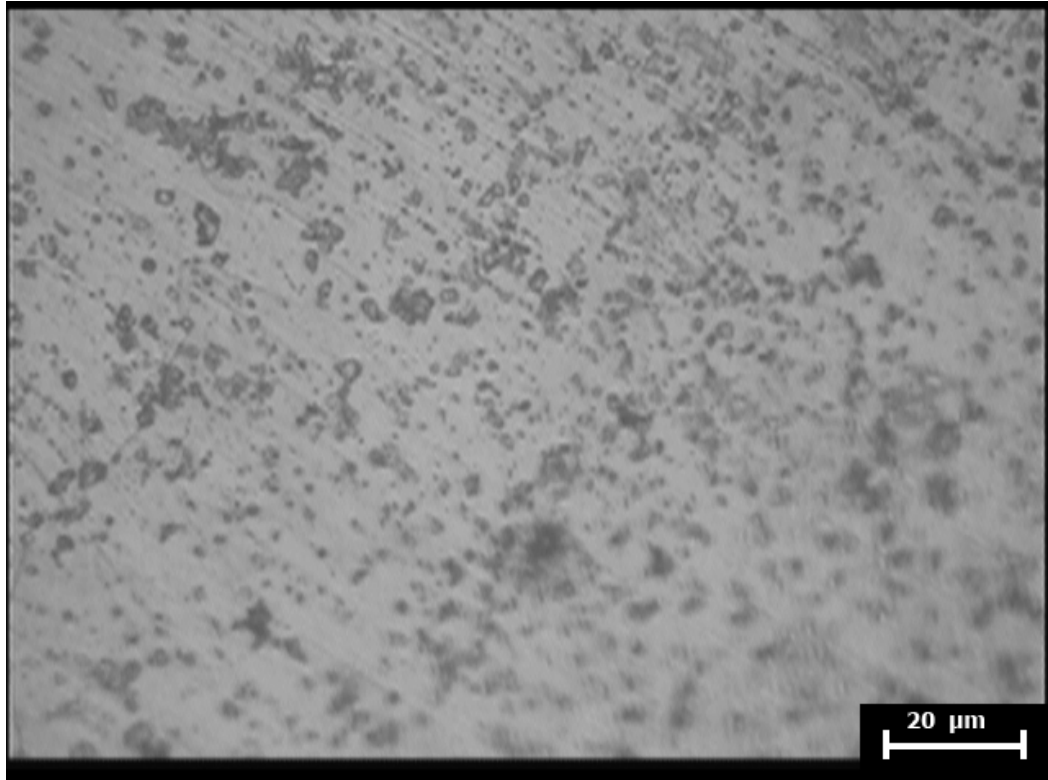
Şekil 7.14: 200 MPa basınçla preslenmiş ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenmiş numunenin farklı iki bölgesinde alınan SEM görüntüsü ve EDX alınan bölgeleri.

Tablo 7.9: Şekil 7.14 (a) ve (b)'deki SEM görüntüsünde elips biçiminde gösterilen bölgelerin EDX sonuçlarına göre alaşım elementlerinin atomik yüzdeleri.

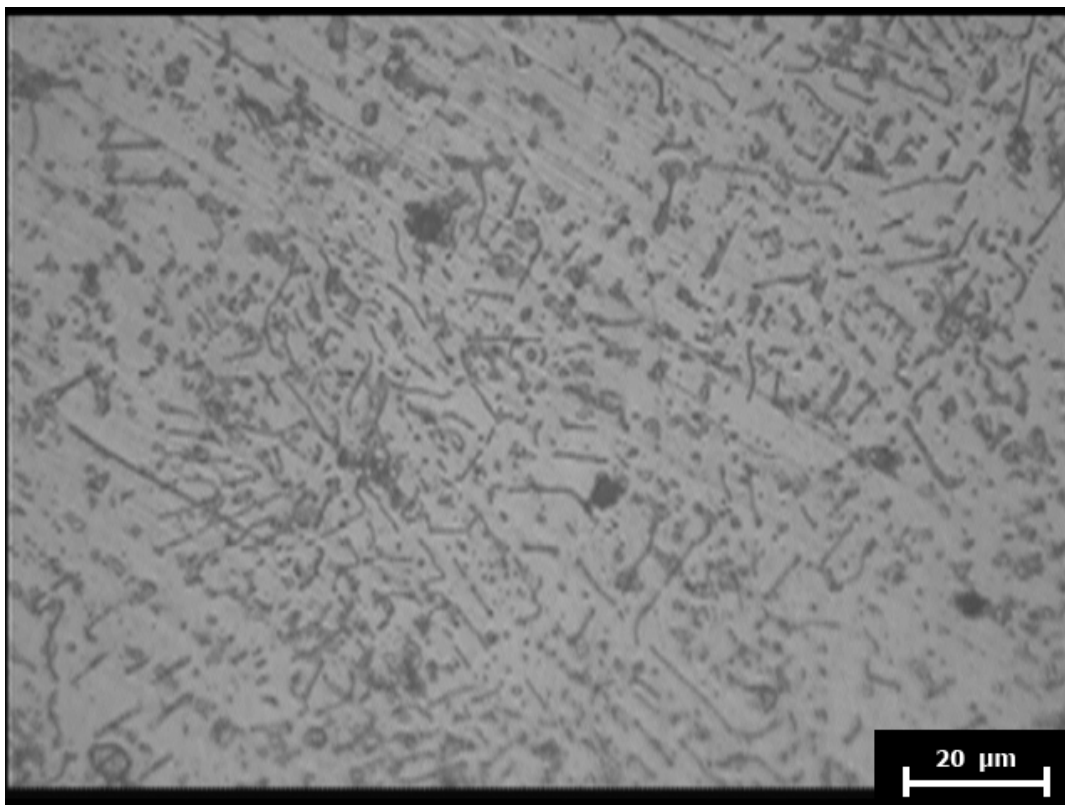
Bölge	Ellipse0-E0(a)		Ellipse0-E0(b)		Ellipse1-E1(b)		Point2-P2(b)	
%	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle
Ti	63,47	58,63	42,63	37,74	47,20	42,17	49,14	44,08
Ni	36,53	41,37	57,37	62,26	52,80	57,83	50,86	55,92
Toplam (%)	99,0		95,3		121,3		98,3	
Muhtemel Fazlar	Ti ₂ Ni		Ni ₄ Ti ₃ ve Ni açısından zengin NiTi		Ni ₄ Ti ₃ veya yansıma		NiTi	

7.6.3. Farklı Yükler Altında Isıl İşleme Tabi Tutulan Numunelerin Mikroyapıları

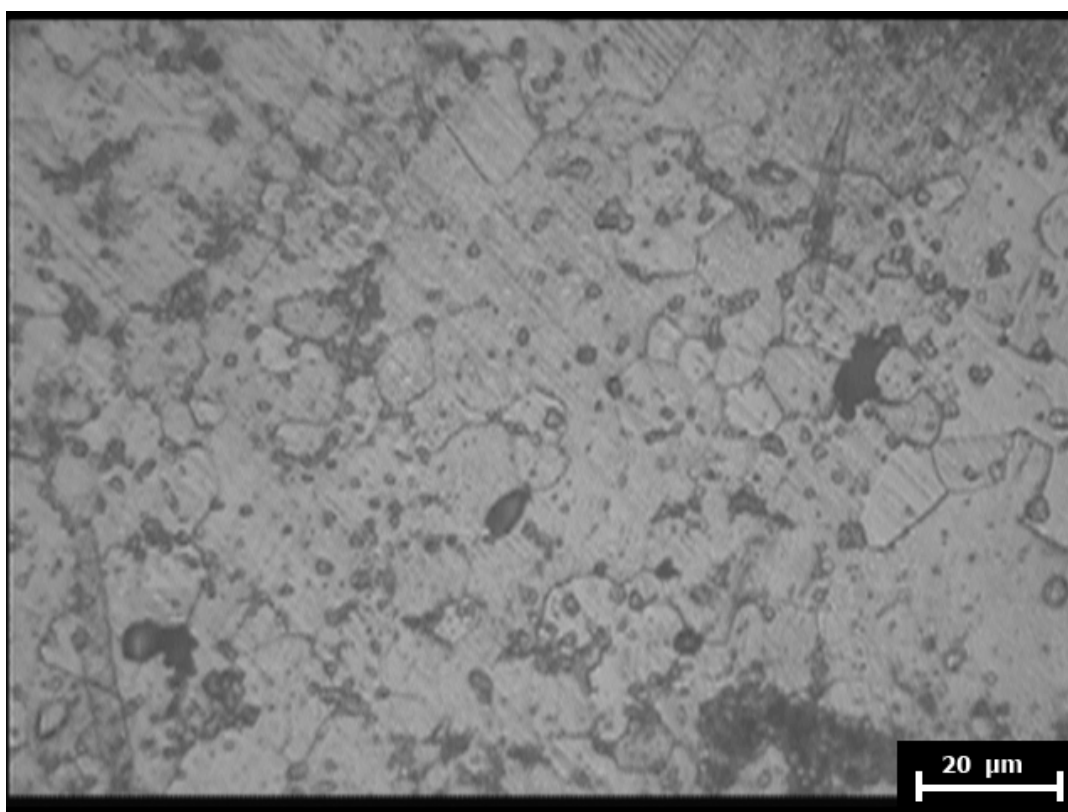
Numuneler sentezlendikten sonra ısıtıl işlemin, numunelerin mikro yapısı üzerindeki etkisini incelemek için optik ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gözlemleri alındı. Şekil 7.15'de farklı yükler altında ısıtıl işleme tabi tutulan numunelerin optik görüntüleri görülmektedir. Bu görüntülerde, ısıtıl işlem sırasında 6,41 MPa yük uygulanan numunede tanelerin belirginleştiği görülmektedir. Yük artırıldığı zaman taneler tekrar kaybolmaktadır. Ayrıca ısıtıl işlem sırasında yük uygulanan numunelerde su kanalları şeklinde koyu çizgilerin oluştuğu görülmektedir. Bu durumun kapalı gözenekler içerisinde sıkışmış gazın uygulanan basınçla dışarı sızması sonucu oluştuğu düşünülmektedir.



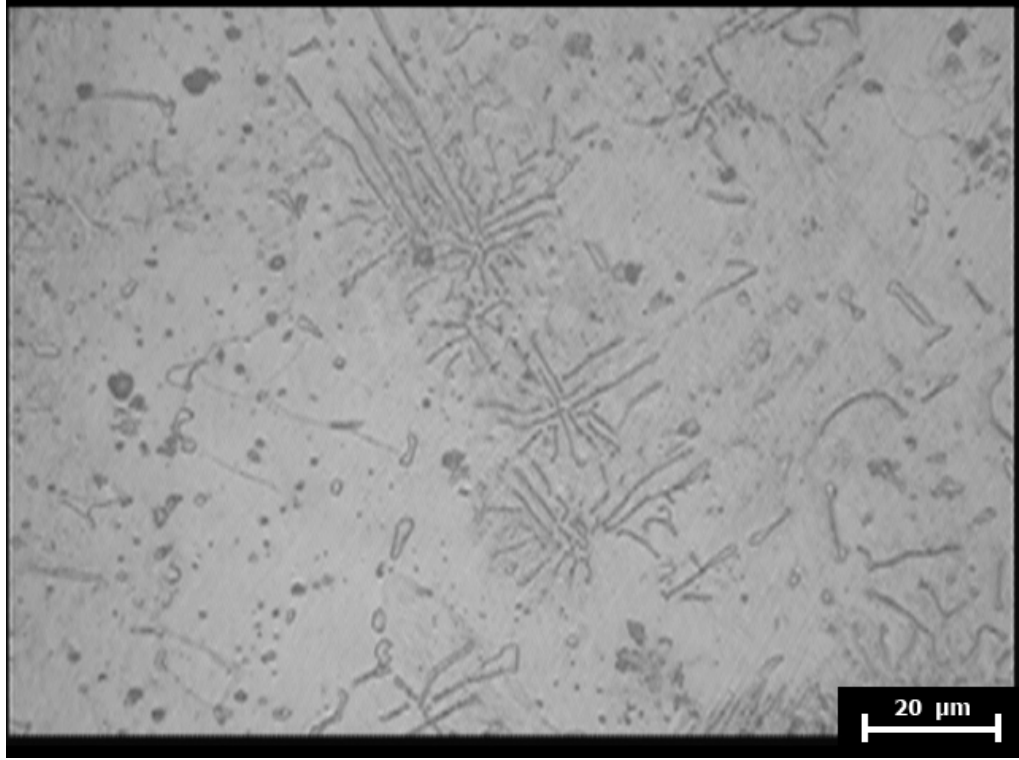
(a)



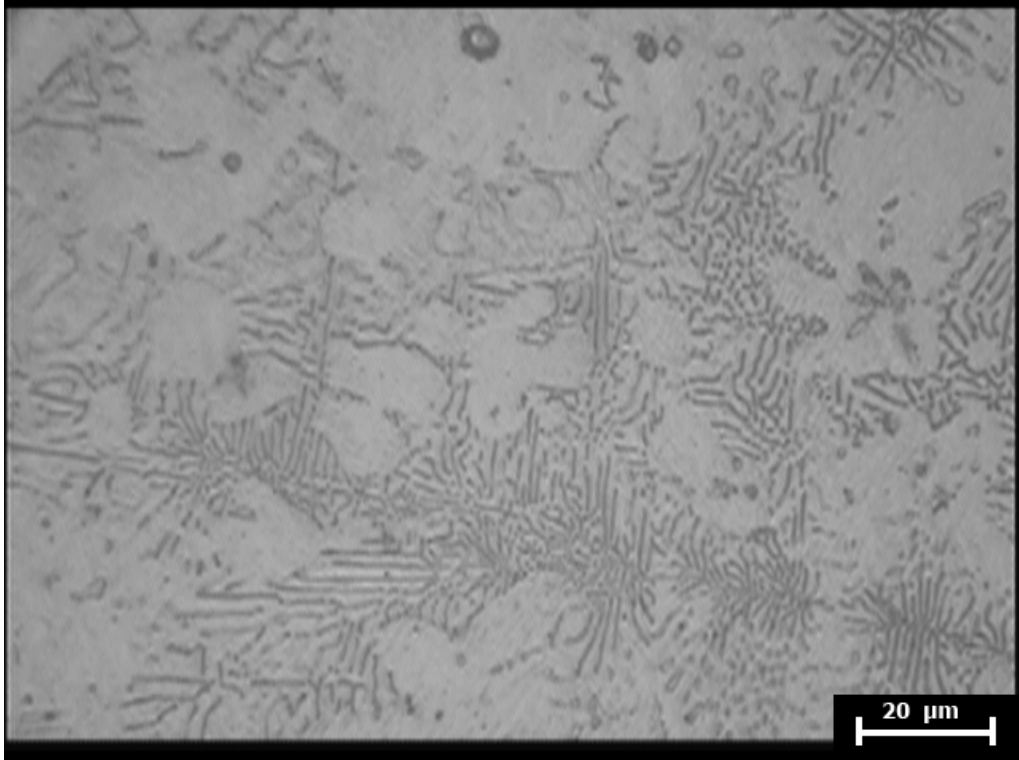
(b)



(c)



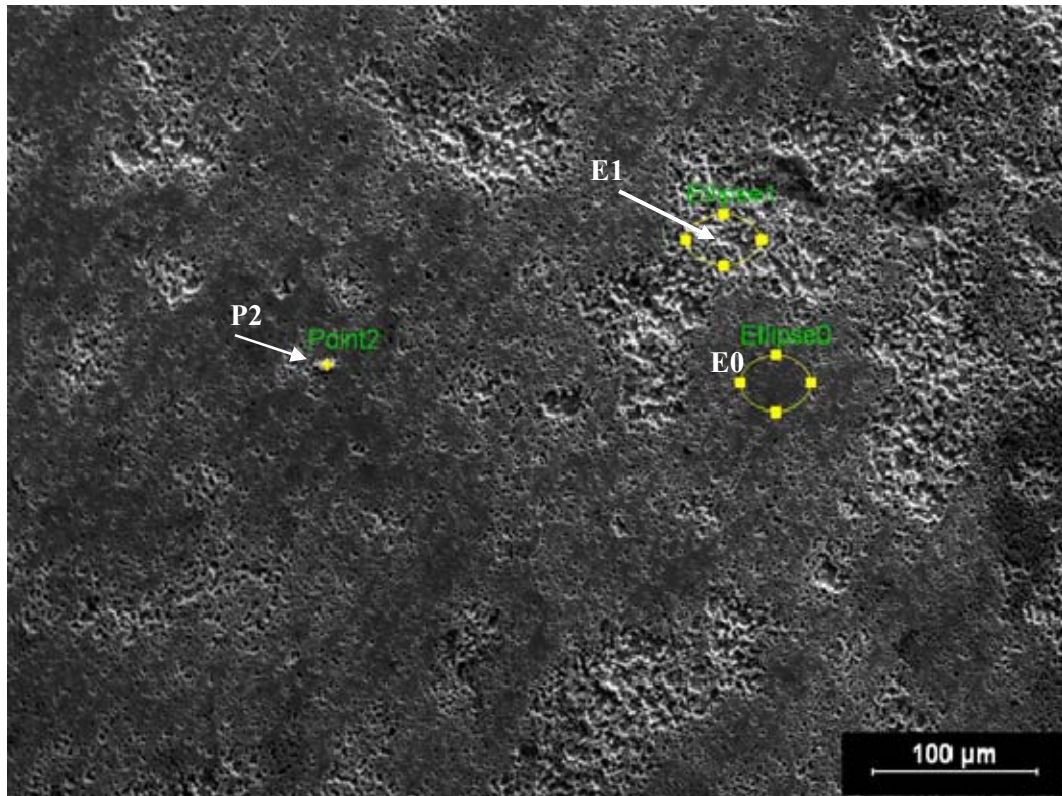
(d)



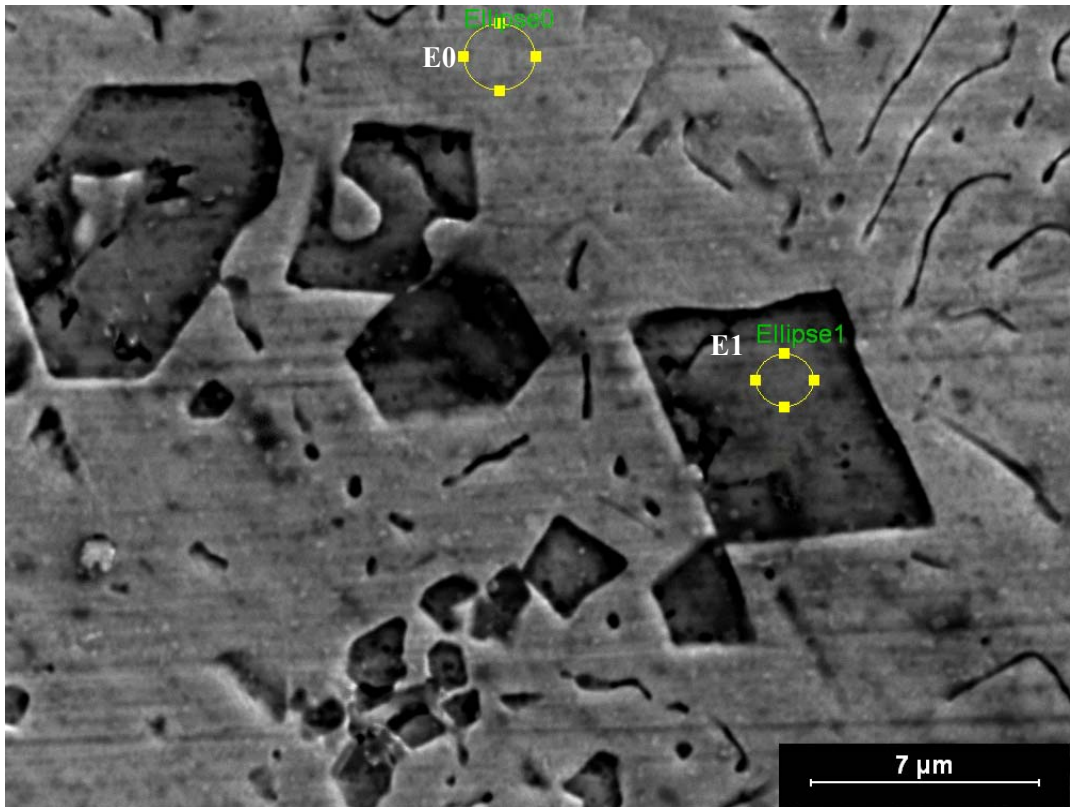
(e)

Şekil 7.15: 1050 °C'de farklı yükler altında 1 saat ısıtılmalara tabi tutulan numunelerin optik görüntüleri, **a)** Yük uygulanmadan 1 saat ısıtılmalara tabi tutulan numune, **b)** Isıl işlem sırasında 3,2 MPa yük uygulanan numune, **c)** Isıl işlem sırasında 6,41 MPa yük uygulanan, **d)** Isıl işlem sırasında 9,61 MPa yük uygulanan numune, **e)** Isıl işlem sırasında 12,82 MPa yük uygulanan numune.

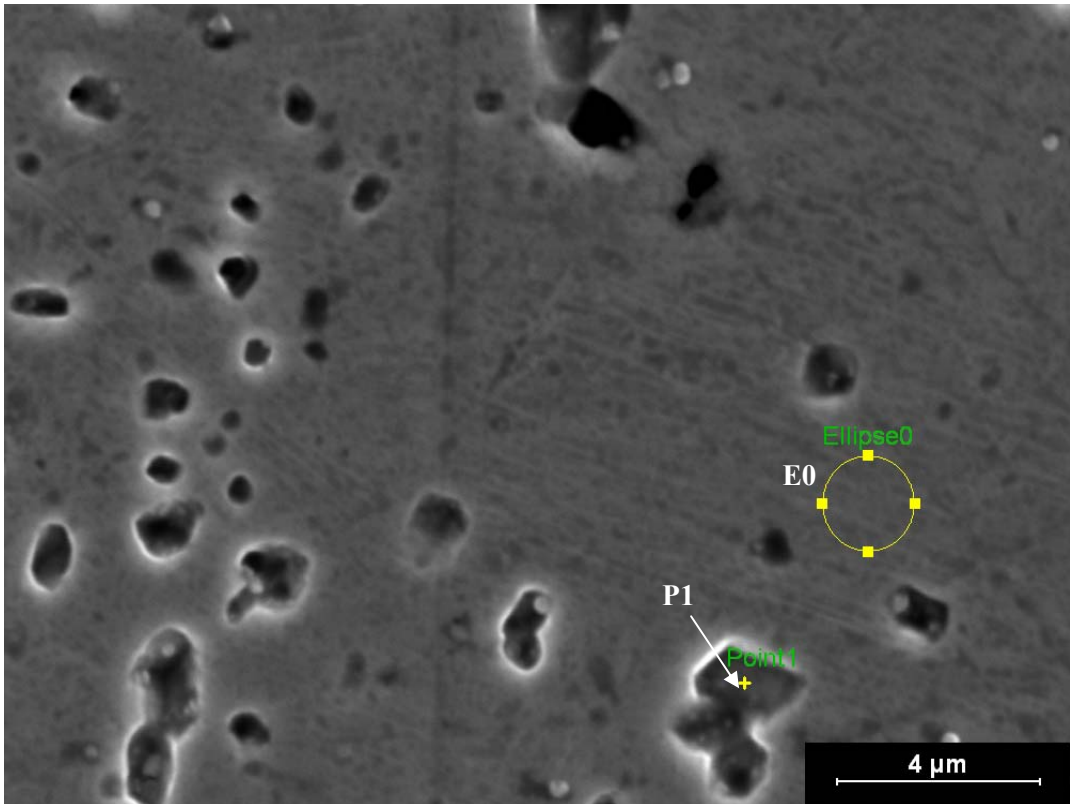
Farklı yükler altında ısıtılma tabi tutulan numunelerin Şekil 7.16'de SEM görüntüleri ve bu görüntülerde belirtilen bölgelerdeki EDX sonuçlarına göre alaşım elementlerinin atomik yüzdeleri Tablo 7.9'de verilmiştir. Bütün numuneler için başlıca faz NiTi'dir. Uygulanan yükün 3,2 MPa ve 9,61 MPa olduğu numunelerde az miktarda Ti_2Ni fazı da vardır. Ti_2Ni fazı matrise göre daha çukur ve köşeli-koyu görünümündedir. Isıl işlemle Ni_4Ti_3 ve Ni_3Ti_2 fazlarının kaybolduğu görülmektedir. Isıl işlem sırasında 6,41 MPa yük uygulandığı zaman yapıda sadece NiTi fazının olduğu görülmektedir. Bu durum X-ışın sonuçları ile de belirlendi. Chu ve arkadaşları tarafından (2005-c) 1050 °C'de ısıtılma yapılması ile Ni_4Ti_3 fazının keskin bir şekilde azaldığı $NiTi_2$ fazının ise ısıtılma ile giderilemediği X-ışın analizi ile daha önce bildirilmişti. Bertheville ve arkadaşları (2004) tarafından, HIP yöntemi ile ürettikleri numunelerde işlem sırasında basıncın artması ile B2(NiTi) fazının arttığı daha önce bildirilmişti. Ni_3Ti ve Ti_2Ni fazlarının ısıtılma ile belli bir süreden sonra etkilenmediği Zhu (2004) ve arkadaşları tarafından belirtilmiştir.



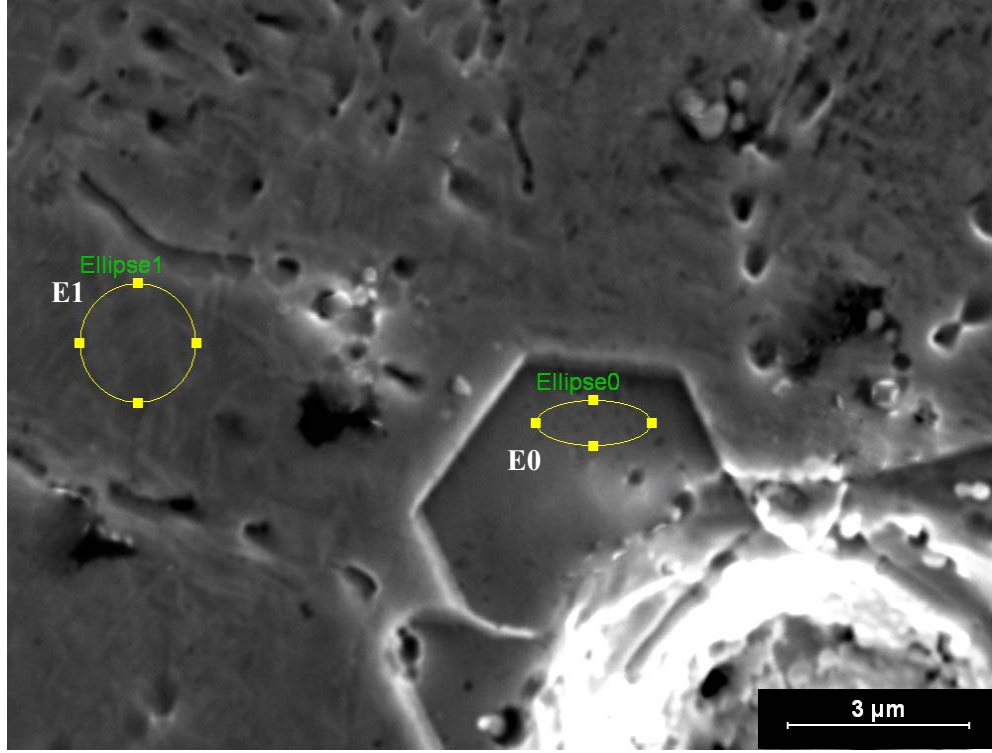
(a)



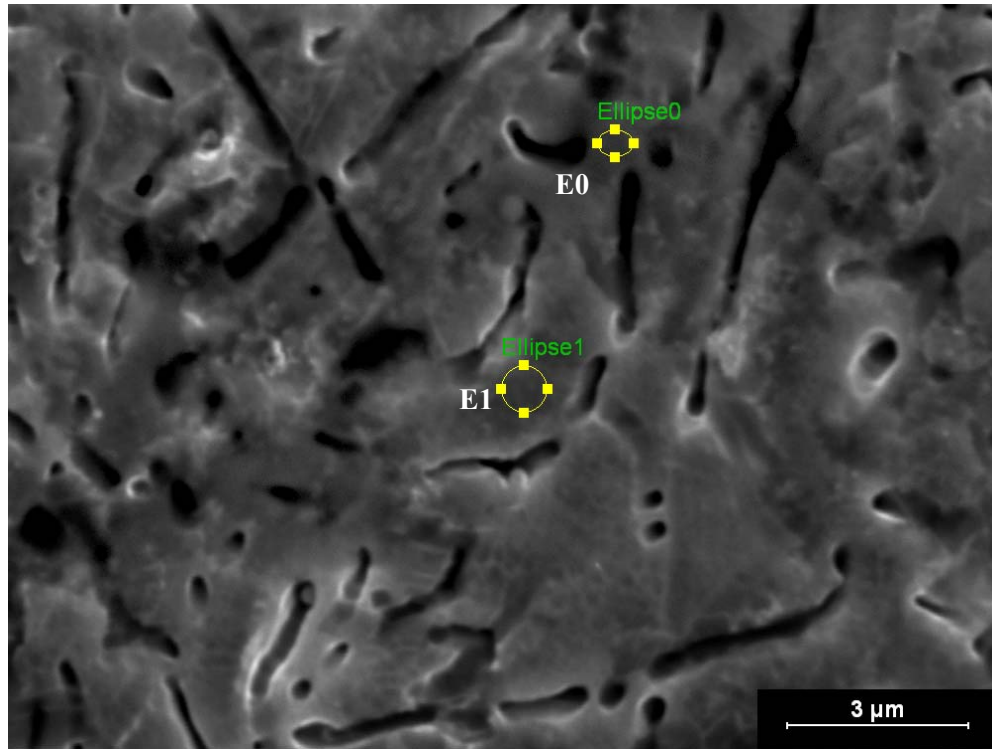
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 7.16: SHS yöntemi ile üretildikten sonra 1050 °C'de farklı yükler altında 1 saat ısıtılma tabi tutulan numunelerin SEM görüntüleri, **a)** Yük yok, **b)** Isıl işlem süresince 3,2 MPa yük uygulama, **c)** Isıl işlem süresince 6,41 MPa yük uygulama, **d)** Isıl işlem süresince 9,61 MPa yük uygulama, **e)** Isıl işlem süresince 12,82 MPa yük uygulama.

Tablo 7.10: Şekil 7.16'deki SEM görüntüsünde belirtilen bölgelerin EDX sonuçlarına göre alaşım elementlerinin atomik yüzdeleri.

(a)

Bölge	Ellipse0-E0(a)		Ellipse1-E1(a)		Point2-P2(a)	
%	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle
Ti	50,05	44,97	46,83	41,81	47,97	42,92
Ni	49,95	55,03	53,17	58,19	52,03	57,08
Toplam (%)	95,6		100,5		91,8	
Muhtemel Fazlar	NiTi		Ni açısından zengin NiTi		Ni açısından zengin NiTi	

(b), (c)

Bölge	Ellipse0-E0(b)		Ellipse1-E1(b)		Ellipse0-E0(c)		Point1-P1(c)	
%	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle
Ti	48,70	43,65	64,19	59,38	47,24	42,21	48,06	43,02
Ni	51,30	56,35	35,81	40,62	52,76	57,79	51,94	56,98
Toplam (%)	95,1		92,7		96,4		97,0	
Muhtemel Fazlar	Ni açısından zengin NiTi		Ti ₂ Ni		Ni açısından zengin NiTi		Ni açısından zengin NiTi	

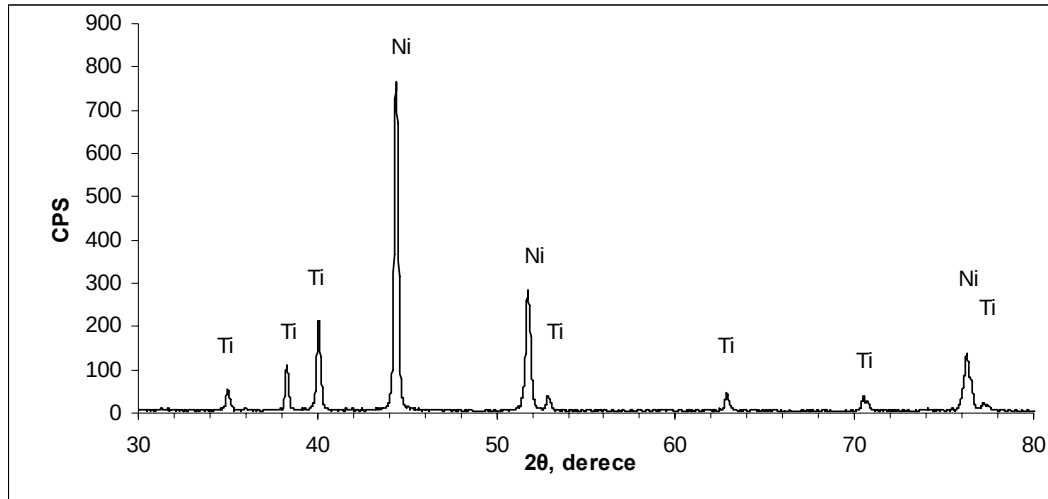
(d), (e)

Bölge	Ellipse0-E0(d)		Ellipse1-E1(d)		Ellipse0-E0(e)		Ellipse1-E1(e)	
%	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle	Atomik	Kütle
Ti	65,40	60,66	48,31	43,26	48,16	43,13	48,06	43,03
Ni	34,60	39,34	51,69	56,74	51,84	56,87	51,94	56,97
Total (%)	102,1		97,6		97,6		99,6	
Muhtemel Fazlar	Ti ₂ Ni		Ni açısından zengin NiTi		Ni açısından zengin NiTi		Ni açısından zengin NiTi	

7.7. X-Işınları Difraksiyon Analizi

NiTi alaşımlarında gözlenen şekil hatırlama olayının martensitik dönüşüme bağlı olarak gerçekleştiği bilinmektedir. Alaşım yüksek sıcaklıkta B2 fazdadır ve karardır. Fakat suda soğutma ile alaşımın bir kısmı martensit faza dönüşerek düşük sıcaklıkta yarı kararlı olarak kalabilir. Martensit faz dönüşümü ile SHE gerçekleşir (Otsuka ve Ren, 2005). Alaşımın faz durumunu belirlemek SHE için önemlidir. Yapılan deneysel işlemlerden sonra numunelerin oda sıcaklığındaki faz durumu X-ışın difraksiyonu ile belirlenmeye çalışıldı.

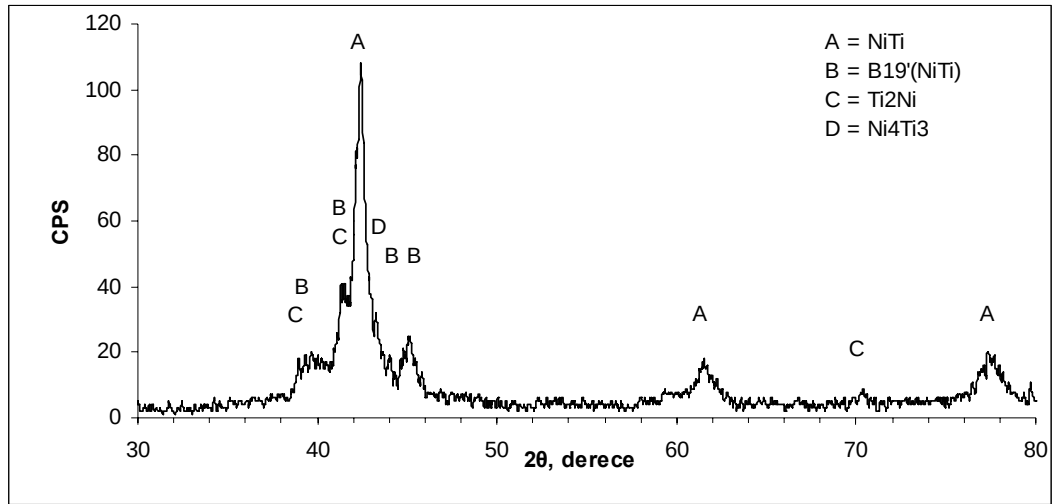
Şekil 7.17’de 200 MPa basınçla soğuk preslenmiş toz numunenin ve Şekil 7.18’de 100 MPa basınçla preslendikten sonra farklı ön ısıtma sıcaklıklarında (100 °C, 200 °C, 350 °C) sentezlenen Ni-49,5Ti alaşım numuneleri için X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Tablo 7.11’de preslenmiş toz numunenin ve Tablo 7.12’de farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numuneler için X-ışını parça difraksiyon sonuçları ve yapısı görülmektedir. Kırınım desenlerine bakıldığında soğuk presleme ile saf Ni ve Ti elementlerinden başka element veya bileşiğin olmadığı görülmektedir. Yani karıştırma esnasında mekanik alaşımlama veya presleme ile bileşik oluşumu gerçekleşmemektedir. Ön ısıtma sıcaklığı ile belirgin bir değişikliğin olmadığı görülse de ön ısıtma sıcaklığının artması ile B2 fazına ait ana pik şiddeti çok az artmaktadır. Bu durum B2 fazının daha iyi kristalleştiğini ve faz miktarının çok az arttığını belirtir. Arzu edilen B2(NiTi) ve B19’(NiTi) fazlarının yanında Ti₂Ni ve Ni₄Ti₃, gibi ikinci fazlarda vardır. Benzer fazlar Li ve arkadaşlarının [Li vd., 2000-a, b] çalışmaları ile Chu ve arkadaşlarının [Chu vd., 2005-a, b, c] çalışmalarında da görülmüştür.



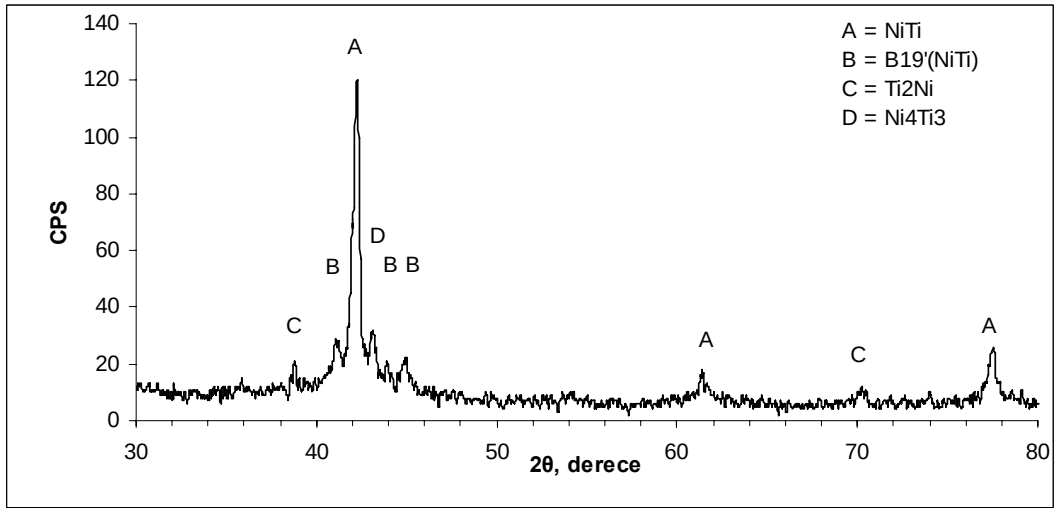
Şekil 7.17: 200 MPa basınçla soğuk preslenen numunenin X-ışını parça difraktogramı.

Tablo 7.11: Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numuneler için X-ışını parça difraksiyon sonuçları ve yapısı, Ni; kübik yüzey merkezli kafes sisteminde, Ti; hekzagonal yapıda.

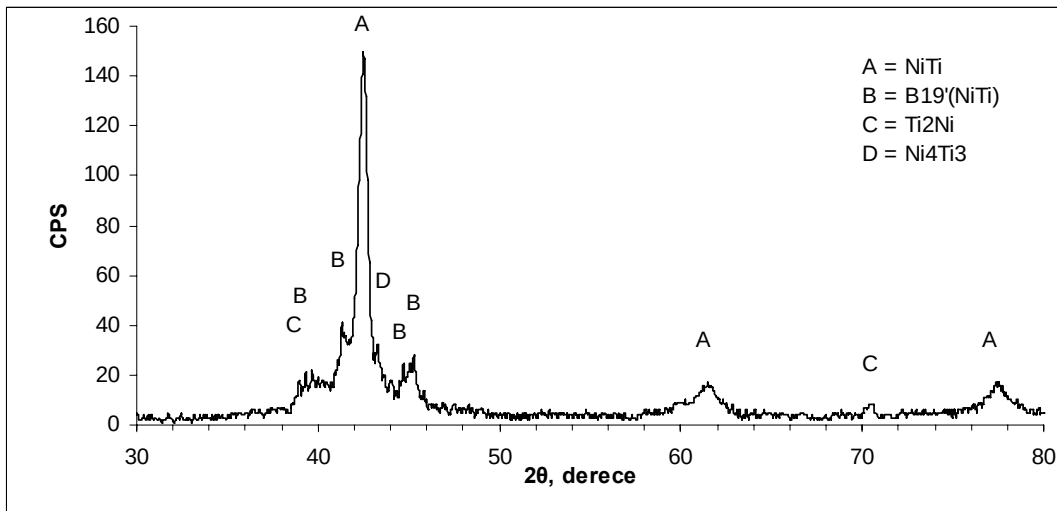
2θ°	d(Å)	hkl	Yapı
34,981	2,5629	100	Ti
38,300	2,3481	002	Ti
40,079	2,2479	101	Ti
44,400	2,0386	111	Ni
51,741	1,7653	200	Ni
52,899	1,7294	102	Ti
62,859	1,4772	110	Ti
70,501	1,3346	103	Ti
76,261	1,2475	220	Ni
77,203	1,2346	201	Ti



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.18: Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numunelerin X-ışını parça difraktogramı, (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 350 °C.

Tablo 7.12: Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numuneler için X-ışını parça difraksiyon sonuçları ve yapısı, (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 350 °C.

(a)

2 θ °	d(Å)	hkl	Yapı
38,963	2,3121	422	Ti ₂ Ni
39,320	2,2861	020	B19'(NiTi)
41,340	2,1822	1 $\bar{1}$ 1	B19'(NiTi)
41,501	2,1741	511	Ti ₂ Ni
42,479	2,1263	110	B2(NiTi)
43,100	2,0971	122	Ni ₄ Ti ₃
44,060	2,0455	002	B19'(NiTi)
44,930	2,0156	111	B19'(NiTi)
61,444	1,5078	200	NiTi
70,260	1,3386	822	Ti ₂ Ni
77,323	1,2330	211	NiTi

(b)

2 θ °	d(Å)	hkl	Yapı
38,781	2,3201	422	Ti ₂ Ni
41,098	2,1945	1 $\bar{1}$ 1	B19'(NiTi)
42,259	2,1368	110	B2(NiTi)
43,159	2,0943	122	Ni ₄ Ti ₃
43,922	2,0597	002	B19'(NiTi)
44,840	2,0196	111	B19'(NiTi)
61,382	1,5091	200	NiTi
70,226	1,3392	822	Ti ₂ Ni
77,560	1,2298	211	NiTi

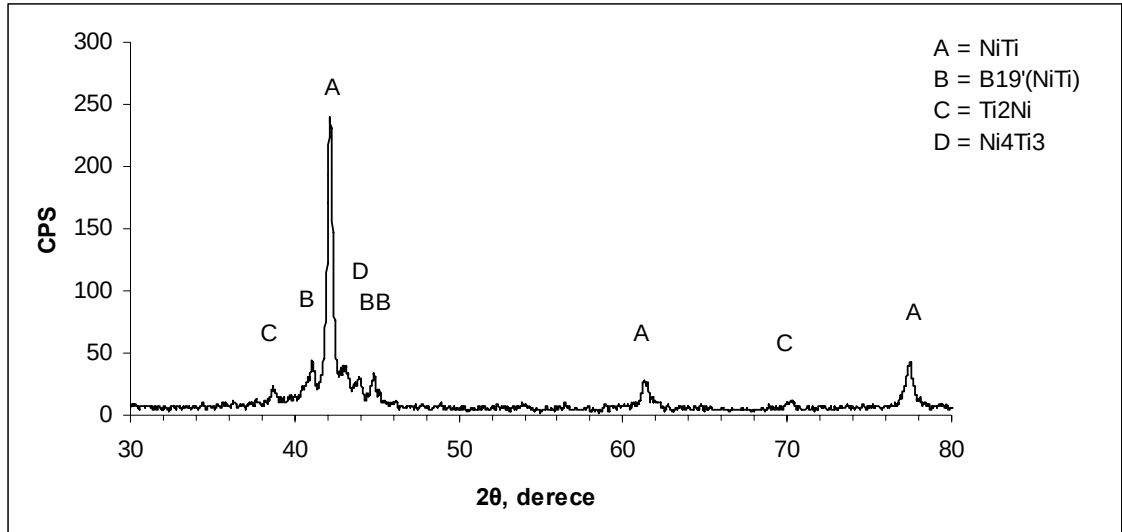
(c)

2 θ °	d(Å)	hkl	Yapı
38,960	2,3102	422	Ti ₂ Ni
39,681	2,2703	020	B19'(NiTi)
41,339	2,1822	1 $\bar{1}$ 1	B19'(NiTi)
42,419	2,1291	110	B2(NiTi)
43,260	2,0891	122	Ni ₄ Ti ₃
44,420	2,0378	111	B19'(NiTi)
45,325	1,9980	440	Ti ₂ Ni
61,303	1,5109	200	NiTi
70,203	1,3396	822	Ti ₂ Ni
77,240	1,2341	211	NiTi

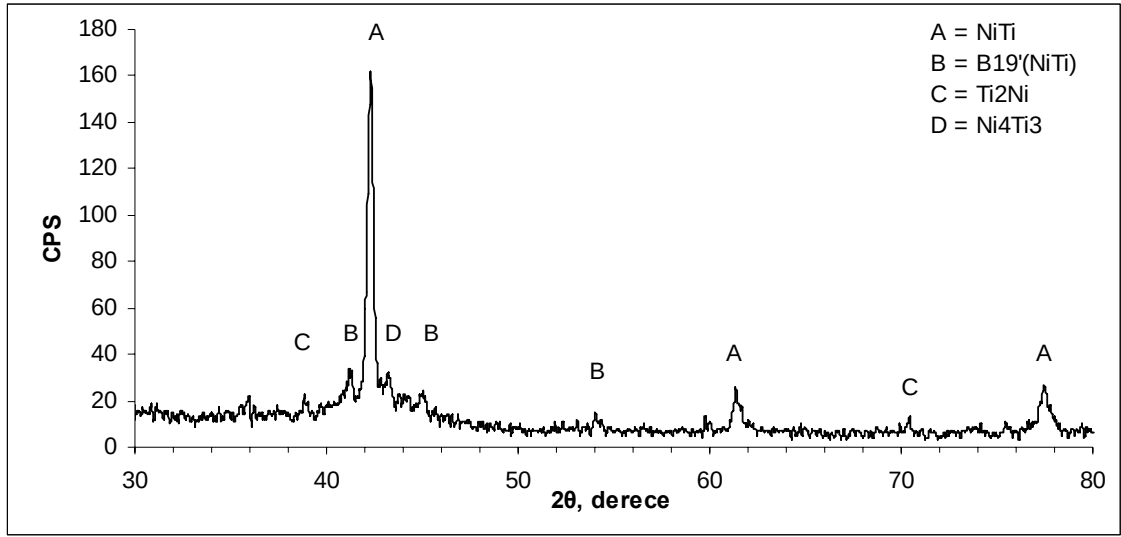
Şekil 7.19'de 50 MPa ve 200 MPa basınçla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunelerin X-ışını parça difraktogramları, Tablo 7.13'de ise numuneler için X-ışını parça difraksiyon sonuçları ve yapısı görülmektedir. Her iki durumda da benzer fazların varlığı görülmektedir. 50 MPa basınçla preslendikten sonra sentezlenen numunede B2 fazına ait

ana pik şiddetinin artması bu fazın daha iyi kristalleştiğini ve miktarının arttığını belirtir. 100 MPa basınçla preslendikten sonra aynı sıcaklıkta sentezlenen numunede ise B2(NiTi) fazının ana pik şiddeti 50 ve 200 MPa basınçla preslenen numunelere göre daha azdır. Yani B2(NiTi) fazının miktarı presleme basıncının artması ile önce azalmakta sonra tekrar artmaktadır. B2(NiTi) austenit fazın en belirgin görüldüğü düzlem (110) düzlemidir. Bu düzleme ait 2θ ve $d(\text{\AA})$ değerleri presleme basıncının artması ile değiştiği Tablo 7.13’de görülmektedir. Basıncın artması ile 2θ değerleri artarken $d(\text{\AA})$ değerleri azalmaktadır.

Yeh ve arkadaşlarının (Yeh vd., 2004) SHS yöntemi ile gözenekli NiTi üretimi ve X-ışınları çalışmasında, NiTi, NiTi₂, Ni₃Ti, Ni₄Ti₃ fazlarının ve alaşım oluşturmayan Ni’in varlığı; soğuk presleme basıncının artması (yanma sıcaklığı artar) ile de Ni miktarının azaldığı ve NiTi miktarının arttığı rapor edilmiştir. Presleme basıncı fazla arttırılırsa, ya tutuşma gerçekleşmemekte ya da ateşleme için uzun süre ark uygulanması gerekmektedir. Bu durumda yanma sıcaklığı da çok yüksek olmakta ve numunelerin şekli bozulmaktadır. Ayrıca yanma sıcaklığının yüksek olması durumunda ikili Ni-Ti denge diyagramına göre Ni₃Ti fazının oluşabileceği daha önce belirtilmişti. Tay ve arkadaşlarının (Tay vd.,2006) çalışmasında ise soğuk presleme basıncının fazların oluşumu üzerinde belirgin bir etkiye sahip olmadığı ifade edilmektedir. Bu durum bizim bulgularımızla uyusmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 7.19: Farklı basınçlarda soğuk preslendikten sonra 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunelerin X-ışını parça difraktogramı, (a) 50 MPa, (b) 200 MPa.

Tablo 7.13: Farklı basınçlar altında soğuk preslendikten sonra 200 °C ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numuneler için X-ışını parça difraksiyon sonuçları ve yapısı, (a) 50 MPa, (b) 200 MPa.

(a)

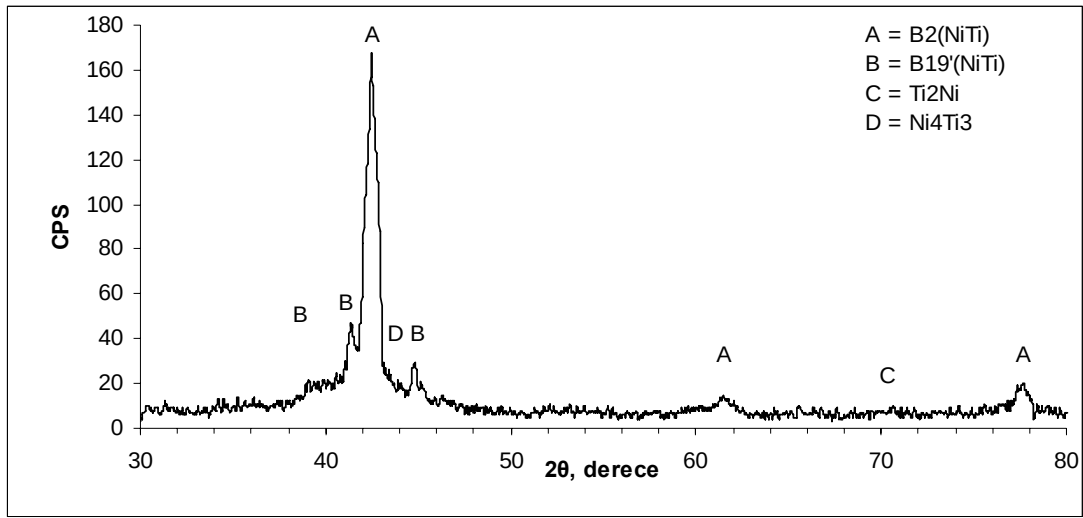
2θ°	d(Å)	hkl	Yapı
38,778	2,3202	422	Ti ₂ Ni
41,119	2,1934	1 $\bar{1}$ 1	B19'(NiTi)
42,160	2,1416	110	B2(NiTi)
43,138	2,0953	122	Ni ₄ Ti ₃
43,903	2,0605	002	B19'(NiTi)
44,839	2,0197	111	B19'(NiTi)
61,379	1,5092	200	NiTi
70,243	1,3389	822	Ti ₂ Ni
77,518	1,2304	211	NiTi

(b)

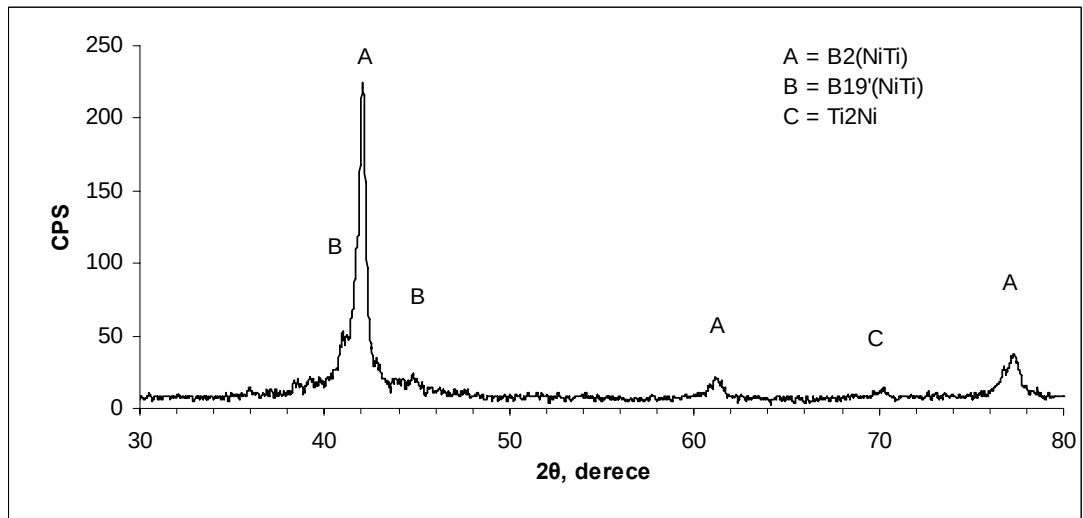
2θ°	d(Å)	hkl	Yapı
38,875	2,3147	422	Ti ₂ Ni
41,197	2,1894	1 $\bar{1}$ 1	B19'(NiTi)
42,319	2,1339	110	B2(NiTi)
43,202	2,0923	122	Ni ₄ Ti ₃
45,041	2,0111	021	B19'(NiTi)
54,041	1,6955	120	B19'(NiTi)
61,361	1,5096	200	NiTi
70,405	1,3362	822	Ti ₂ Ni
77,460	1,2312	211	NiTi

Daha önce ısıtma işlemi istenmeyen fazların azaltıldığı fakat tam olarak yok edilmediği belirtilmişti. Bu çalışmada da istenmeyen fazları kaldırmak ve ısıtma işlemi sırasında uygulanan yükün mikro yapı üzerindeki etkisini incelemek için ısıtma işlemi

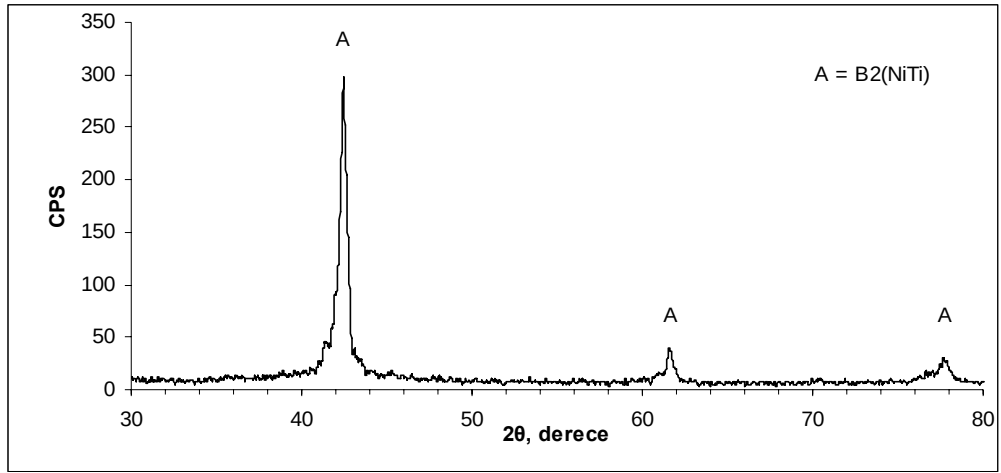
sırasında farklı yükler uygulandı. Şekil 7.20’de 1050 °C’de farklı yükler altında ısıtılma tabi tutulan numunelerin X-ışını parça difraktogramları, Tablo 7.14’de ise numuneler için X-ışını parça difraksiyon sonuçları ve yapısı görülmektedir. Isıl-işlem sırasında uygulanan yükler B2(NiTi) fazına ait ana pik şiddeti önce artmakta, sonra tekrar azalmaktadır. Yani belli bir yük değerine kadar B2(NiTi) fazı daha iyi kristalleşmekte ve faz miktarı artmaktadır. Isıl işlem sırasında 3,2 MPa yük uygulanması ile B2(NiTi) fazının arttığı ve Ti₂Ni fazının çok azaldığı görülmektedir. Isıl işlem sırasında 6,41 MPa yük uygulanması ile ise yapının tamamen B2(NiTi) fazından ibaret olduğu ve şiddetinin daha da arttığı görülmektedir. Isıl işlem sırasında uygulanan yükün 9,61 MPa olması durumunda B19’(NiTi) ve çok az Ti₂Ni fazlarının, uygulanan yükün 12,82 MPa olması durumunda ise B19’(NiTi) fazlarının oluşarak B2(NiTi) faz şiddetinin azaldığı görülmektedir.



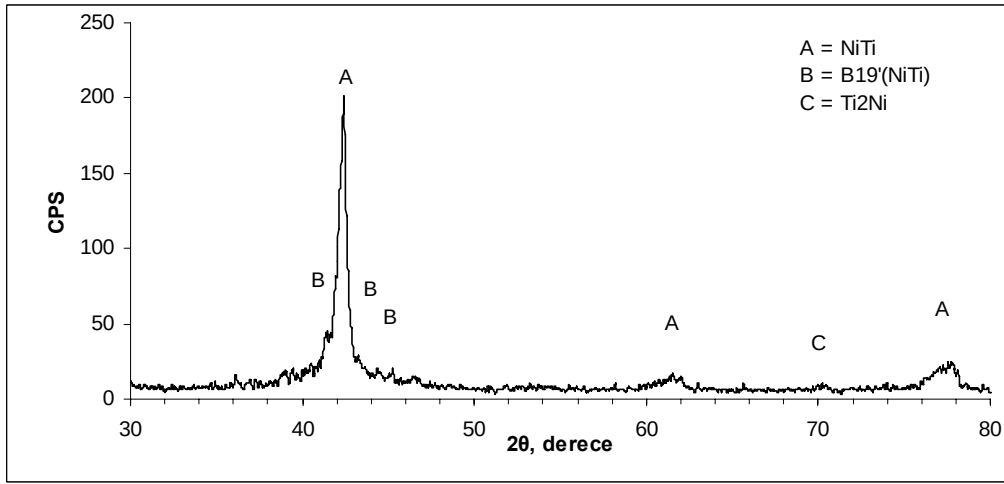
(a)



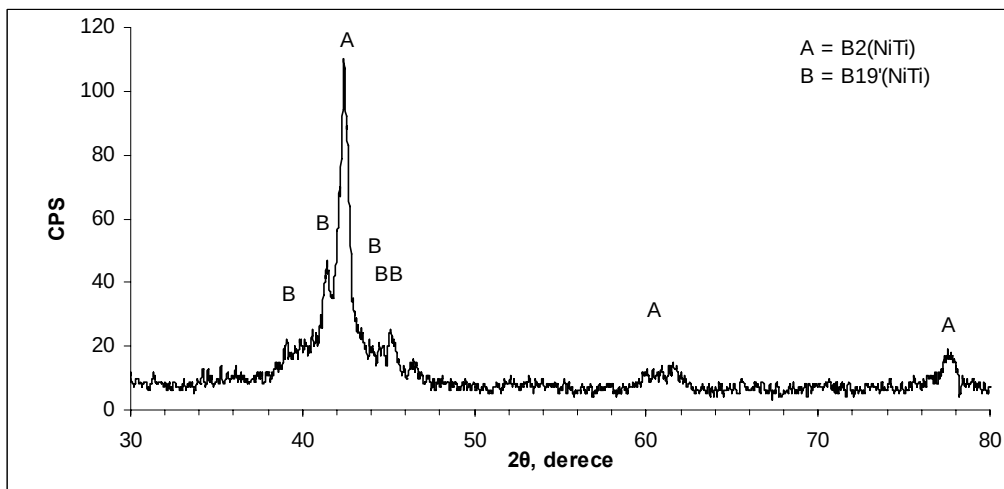
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 7.20: 1050 °C'de farklı yükler altında 1 saat ısıtılma tabi tutulan numunelerin X-ışını parça difraktogramı, (a) ısıtılma sırasında yük yok, (b) 3,2 MPa yük, (c) 6,41 MPa yük, (d) 9,61 MPa yük, (e) 12,82 MPa yük.

Tablo 7.14: 1050 °C’de farklı yükler altında 1 saat ısıtılma tabi tutulan numuneler için X-ışını parça difraksiyon sonuçları ve yapısı, , **(a)** ısıtılma sırasında yük yok, **(b)** 3,2 MPa yük, **(c)** 6,41 MPa yük, **(d)** 9,61 MPa yük, **(e)** 12,82 MPa yük.

(a) 1050 °C ısıtıl

2 θ °	d(Å)	hkl	Yapı
39,166	2,2982	020	B19'(NiTi)
41,339	2,1823	1 $\bar{1}$ 1	B19'(NiTi)
42,419	2,1291	110	B2(NiTi)
43,420	2,0824	122	Ni ₄ Ti ₃
45,118	2,0078	021	B19'(NiTi)
61,478	1,5070	200	B2(NiTi)
70,440	1,3356	822	Ti ₂ Ni
77,739	1,2274	211	B2(NiTi)

(b) 1050 °C ve 3,2 MPa yük

2 θ °	d(Å)	hkl	Yapı
41,039	2,1975	1 $\bar{1}$ 1	B19'(NiTi)
42,060	2,1465	110	B2(NiTi)
44,683	2,0264	111	B19'(NiTi)
61,160	1,5141	200	B2(NiTi)
70,262	1,3386	822	Ti ₂ Ni
77,396	1,2320	211	NiTi

(c) 1050 °C ve 6,41 MPa yük

2 θ °	d(Å)	hkl	Yapı
42,460	2,1272	110	B2(NiTi)
61,541	1,5056	200	B2(NiTi)
77,739	1,2274	211	B2(NiTi)

(d) 1050 °C ve 9,61 MPa yük

2 θ °	d(Å)	hkl	Yapı
41,440	2,1772	1 $\bar{1}$ 1	B19'(NiTi)
42,400	2,1301	110	B2(NiTi)
44,337	2,0414	111	B19'(NiTi)
45,240	2,0027	021	B19'(NiTi)
61,539	1,5057	200	B2(NiTi)
70,344	1,3375	822	Ti ₂ Ni
77,703	1,2279	211	B2(NiTi)

(e) 1050 °C ve 12,82 MPa yük

2 θ °	d(Å)	hkl	Yapı
39,639	2,2718	020	B19'(NiTi)
41,437	2,1773	1 $\bar{1}$ 1	B19'(NiTi)
42,539	2,1234	110	B2(NiTi)
43,903	2,0605	002	B19'(NiTi)
44,680	2,0722	111	B19'(NiTi)
45,218	2,0036	021	B19'(NiTi)
61,560	1,5052	200	B2(NiTi)
77,520	1,2304	211	B2(NiTi)

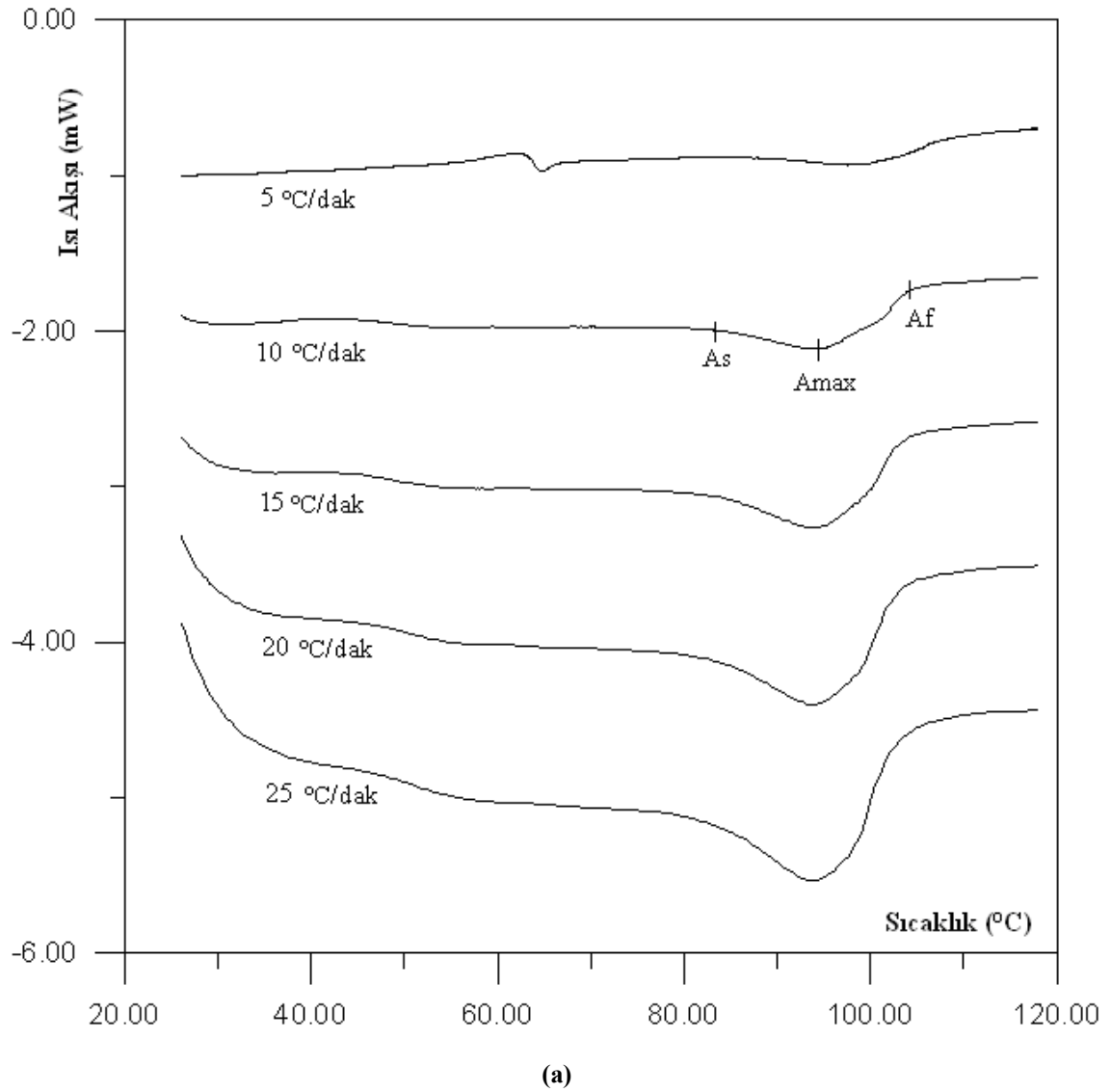
7.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

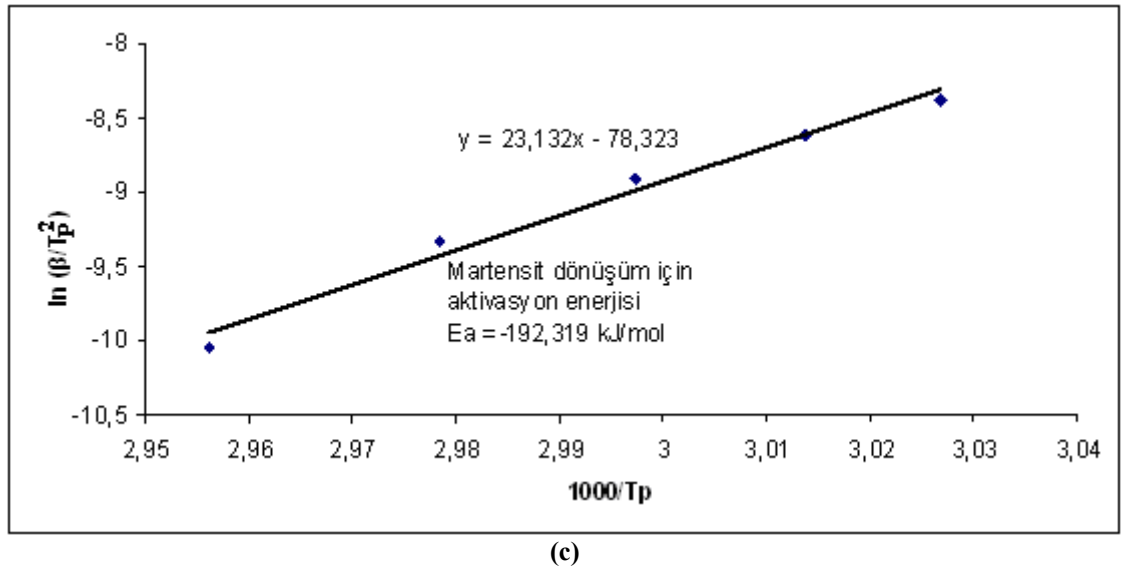
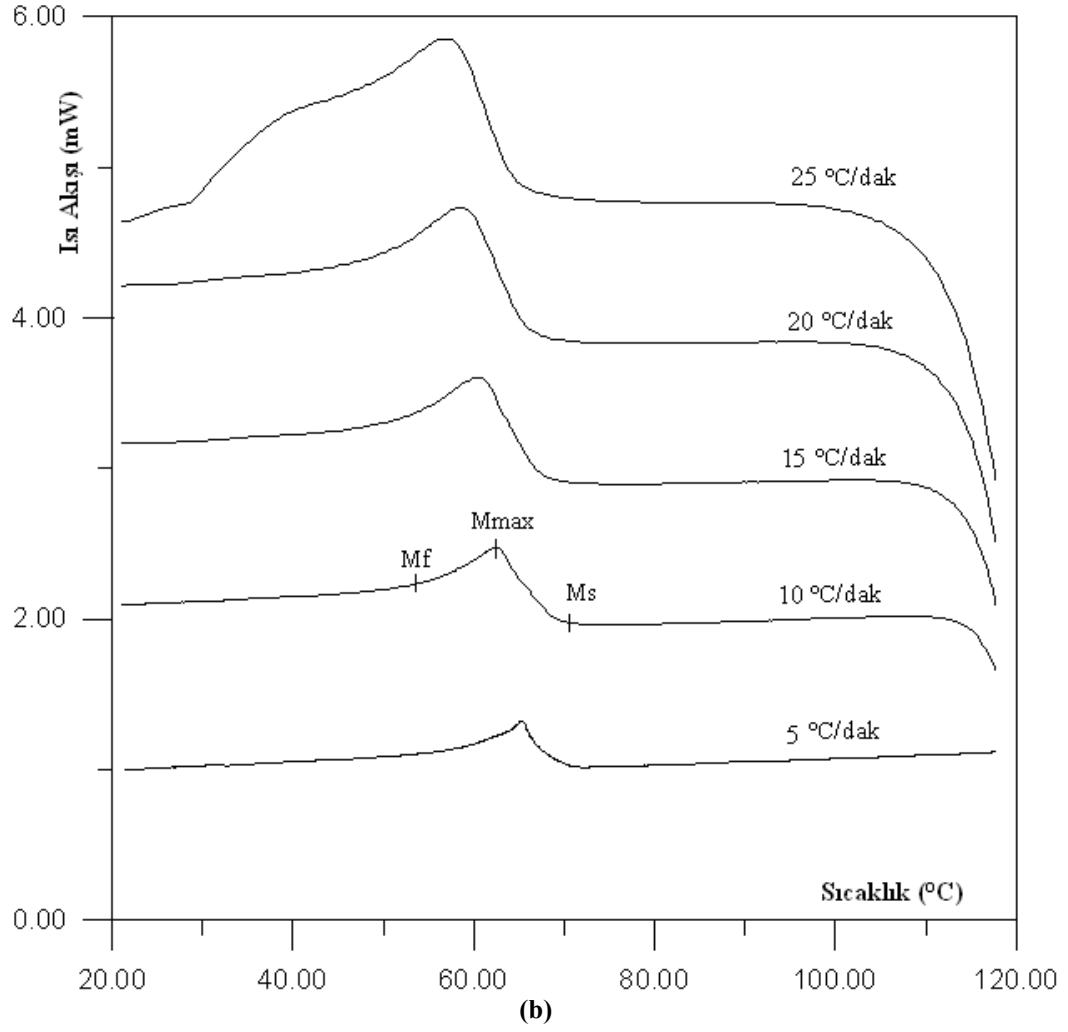
NiTi ŞHA'nın kullanım alanları açısından faz dönüşüm sıcaklıkları ve histerizesi önemlidir. Bu çalışmada da faz dönüşüm sıcaklıkları DSC analizi ile belirlenmeye çalışıldı. Isıl işleme tabi tutulmuş Ni-zengin yoğun NiTi alaşımları, genel olarak soğutmayla ana fazdan (B2) doğrudan martensit faza (B19') dönüşürler. Buna rağmen Ni-zengin yoğun NiTi alaşımları yaşlandırma sonucu genel olarak B2→R ve R→ B19' olmak üzere iki faz dönüşümü sergiler. İki basamak dönüşümün nedeni yaşlandırma ile oluşan Ni₄Ti₃ çökeltileri ve onların ana faz içerisinde oluşturdukları zor alanlarıdır (Yuan vd., 2004).

Şekil 7.21-23'de 100 MPa basınçla soğuk preslenen ve farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numunelerin DSC eğrileri ve bu eğrilerden Denklem 6.1 ile elde edilen Kissinger eğrileri gösterilmektedir. Tablo 7.15-17'da ise farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numunelerin DSC ölçüm sonuçları gösterilmektedir. Ölçüm sonuçlarından dönüşüm sıcaklıkları ve entalpileri DSC cihazı ile belirlenirken dönüşüm entropileri Denklem 2.5 ve Denklem 2.7 kullanılarak belirlendi. Isıtma hızının artması ile genel olarak entalpi ve entropi değerlerinin arttığı görülmektedir.

Eğrilerde A_s , A_f , M_s ve M_f dönüşüm sıcaklıkları belirtilmiştir. Isıtma sırasında endotermik faz dönüşümü, soğutma sırasında ise ekzotermik faz dönüşümü gerçekleşmektedir. İlk ısıtma eğrisinde iki faz dönüşümü gerçekleşirken soğutma ve diğer ısıtma eğrilerinde tek faz dönüşümü gerçekleşmektedir. Ayrıca ilk ısıtma eğrisinde dönüşüm sıcaklığı diğerlerinden daha yüksektir. Bunun nedeni DSC numuneleri hazırlanırken numune üzerine uygulanan küçük zorlardır. Daha sonraki eğrilerde gerçek dönüşüm sıcaklık değerleri oluşmaktadır (Otsuka ve Ren, 1999). Isıtma sırasında ana pik yaklaşık 90 °C'de, soğutma sırasında ise yaklaşık 60 °C'de oluşmaktadır. Ön ısıtma sıcaklığının değişmesi ile faz dönüşüm sıcaklıkları önemli derecede değişmemektedir. Benzer değerler Li ve arkadaşları (2001-b) tarafından da belirtilmiştir. % 59,2 gözenekli alaşım için M_s , M_f , A_s , A_f değerleri sırasıyla, 61,9, 34,2, 63,5, 93,7 °C olarak belirlendi ve gözenek oranlarının değişmesi ile bu değerlerin önemli ölçüde değişmediği belirtildi. Onlar

tarafından çok dar bir histeriz (A_s - M_s) elde edilirken bizim çalışmamızda elde edilen histeriz daha geniştir. Yine onlar tarafından pik yüksekliği belirtilmemiştir. Fakat yaptıkları çalışmadaki DSC eğrilerinde pik yüksekliğinin düşük olduğu görülmektedir. Pik yüksekliği düşük olduğu zaman ŞHE az olur (Bram vd., 2002). Li ve arkadaşları tarafından numuneler eşit atomik oranda karıştırarak ve % 42 ham yoğunluğa sahip olacak şekilde preslenen numuneler farklı ön ısıtma sıcaklıklarında (400-550 °C) SHS yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen numunelerde B2, B19', Ti_2Ni , Ni_3Ti ve Ni_4Ti_3 fazlarının varlığı belirtilmiştir. Ayrıca ön ısıtma sıcaklığının artması ile B2 ve B19' fazlarının arttığı Ni_4Ti_3 fazının ise azaldığı görülmüştür (Li vd., 2000-c).

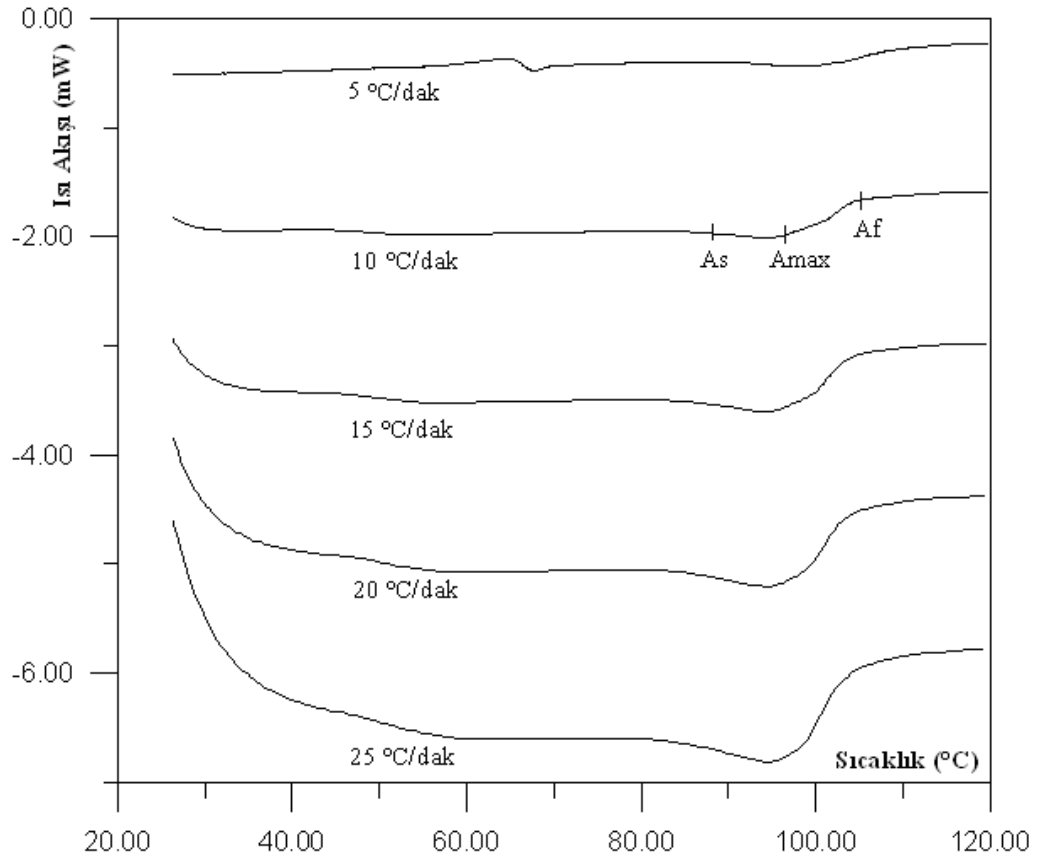




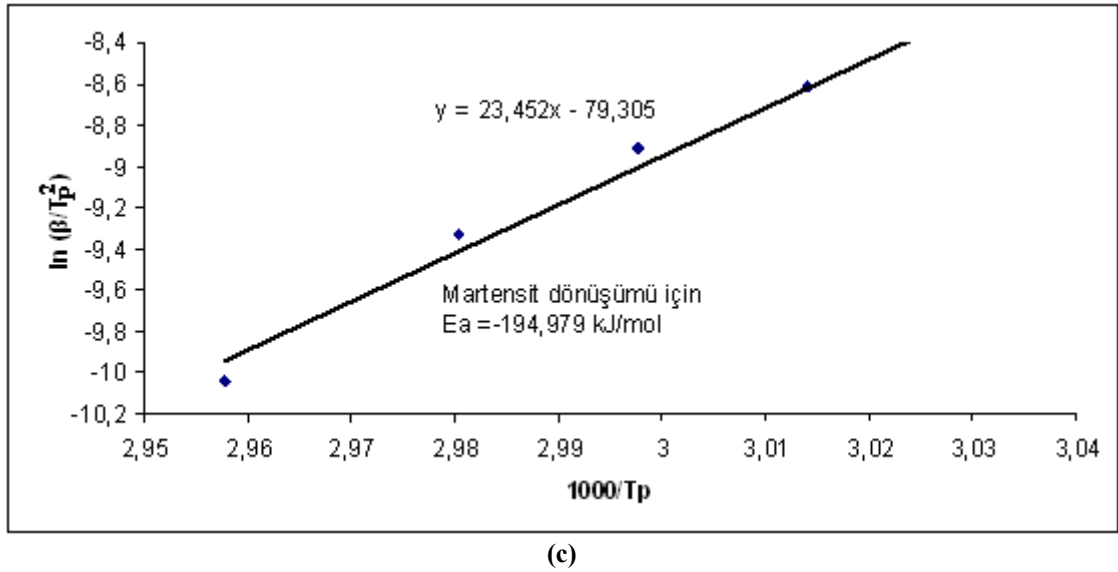
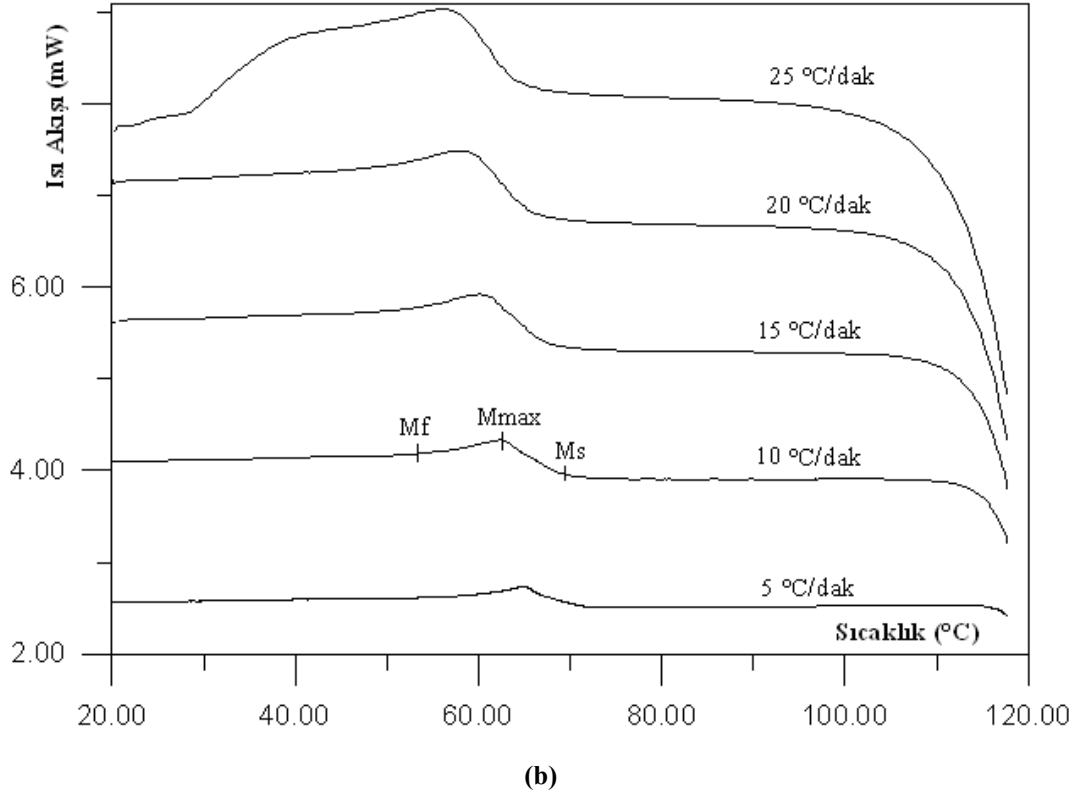
Şekil 7.21: 100 MPa basınçla preslenen ve 100 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC eğrisi, (a) farklı sıcaklık hızlarında ısıtma, (b) farklı sıcaklık hızlarında soğutma, (c) martensit dönüşüm eğrilerinde elde edilen Kissinger eğrisi ve aktivasyon enerjisi.

Tablo 7.15: 100 MPa basına preslenen ve 100  C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC  l m sonuçları.

Isıtma hızı, β (�C/dak)	5	10	15	20	25
A_s (�C)	89,48	82,78	79,99	82,94	82,30
A_{max} (�C)	99,54	94,92	94,61	94,85	94,78
A_f (�C)	107,30	103,60	102,94	102,49	102,08
M_s (�C)	67,55	66,54	66,29	65,23	63,90
M_{max} (�C)	65,27	62,74	60,63	58,82	57,38
M_f (�C)	61,52	54,41	50,63	46,90	44,07
ΔH_A (J/g)	-0,9846	-1,4558	-1,9752	-1,5009	-1,4683
ΔH_M (J/g)	1,2046	1,2400	1,4559	1,6648	1,5758
ΔS_A (J/gK)	-0,0112	-0,0171	-0,0233	-0,0178	-0,0176
ΔS_M (J/gK)	0,0137	0,0145	0,0172	0,0198	0,0190



(a)

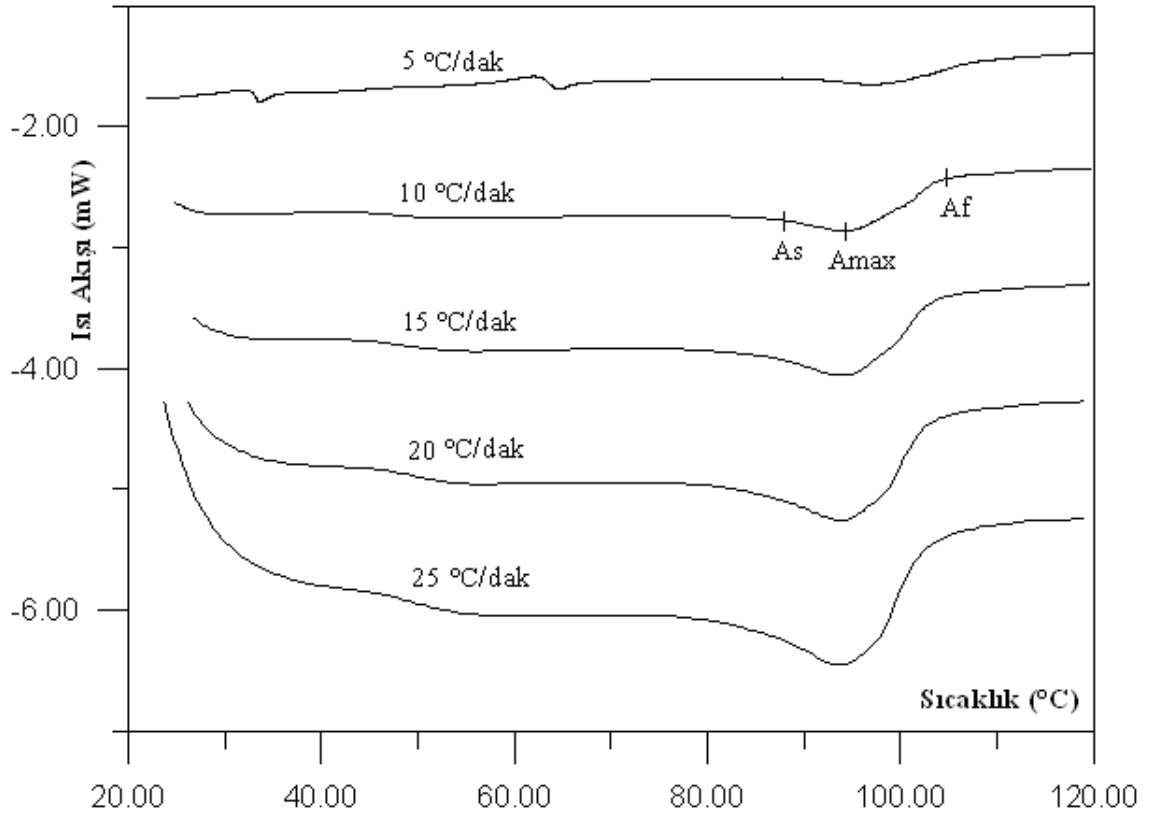


Şekil 7.22: 100 MPa basınçla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC eğrisi, (a) farklı sıcaklık hızlarında ısıtma, (b) farklı sıcaklık hızlarında soğutma, (c) martensit dönüşüm eğrilerinden elde edilen Kissinger eğrisi ve aktivasyon enerjisi.

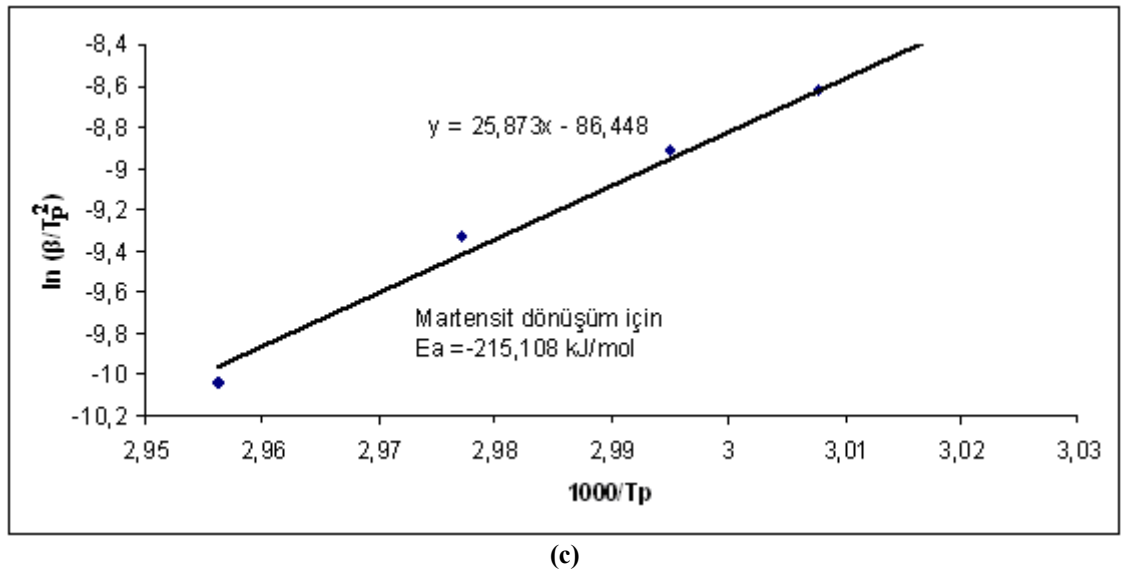
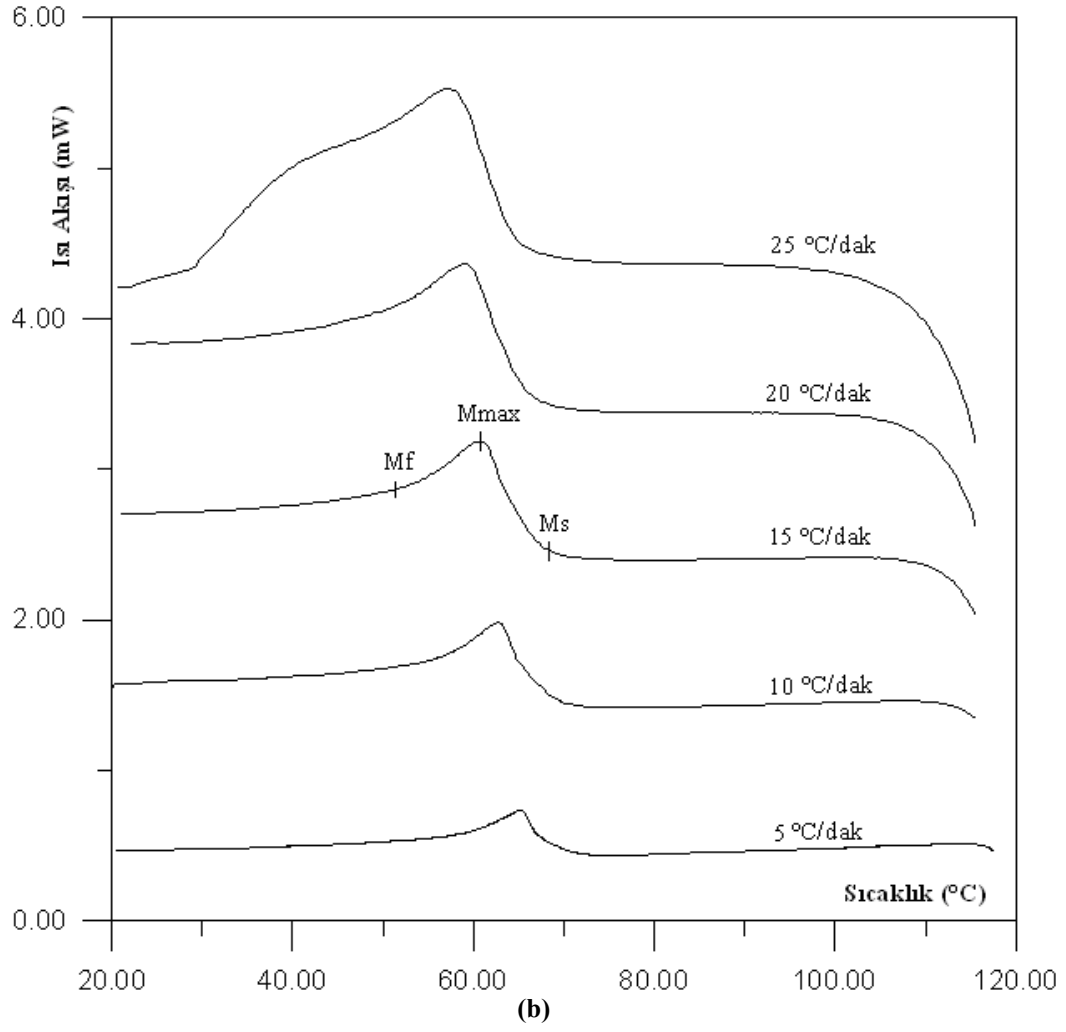
Şekil 7.21 (c), Şekil 7.22 (c) ve Şekil 7.23 (c)'de martensit dönüşüm için hesaplanan aktivasyon enerjilerine (E_a) bakıldığında ön ısıtma sıcaklığının artması ile aktivasyon enerjilerinin arttığı görülmektedir.

Tablo 7.16: 100 MPa basınçla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC ölçüm sonuçları.

Isıtma hızı, β (°C/dak)	5	10	15	20	25
A_s (°C)	91,86	85,81	85,58	81,38	81,93
A_{max} (°C)	99,63	96,11	95,90	95,57	95,26
A_f (°C)	107,26	103,90	103,32	103,02	103,01
M_s (°C)	67,64	67,13	66,49	64,94	62,95
M_{max} (°C)	65,10	62,54	60,60	58,77	57,28
M_f (°C)	60,58	53,97	51,47	50,34	51,88
ΔH_A (J/g)	-0,7442	-0,9854	-0,9725	-1,2439	-1,1997
ΔH_M (J/g)	0,7824	1,0539	0,9587	0,7278	0,4467
$\Delta S_A(10^{-3} \text{J/gK})$	-8,5197	-11,5231	-11,4539	-14,8118	-14,4577
$\Delta S_M(10^{-3} \text{J/gK})$	8,9570	12,3241	11,2914	8,6663	5,3832



(a)

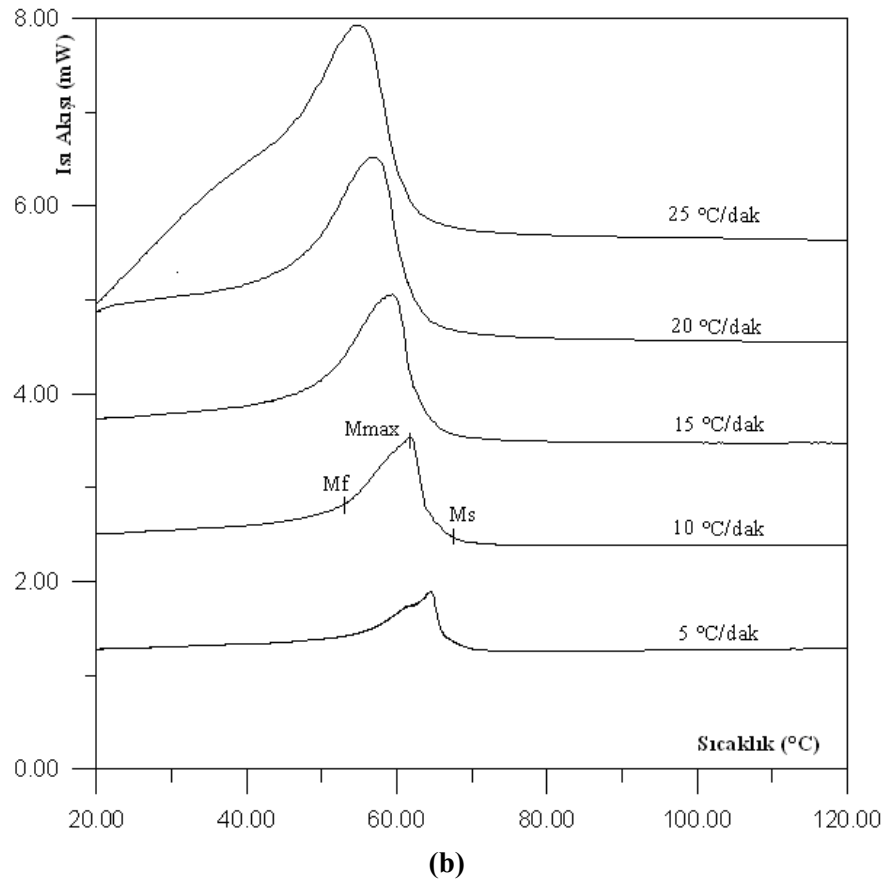
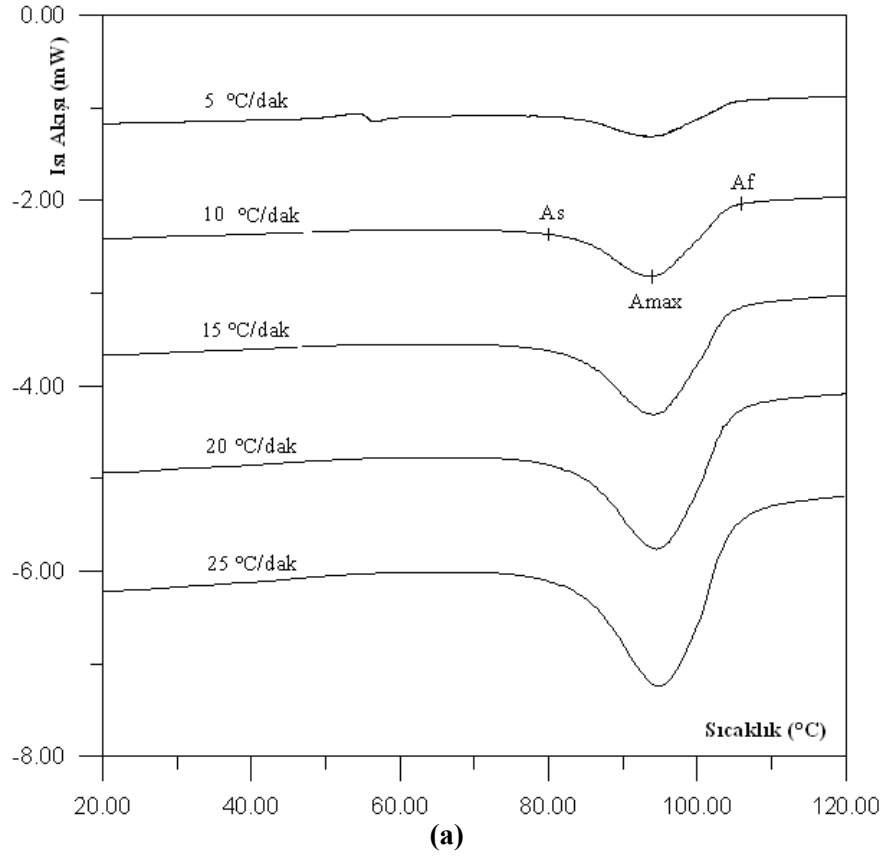


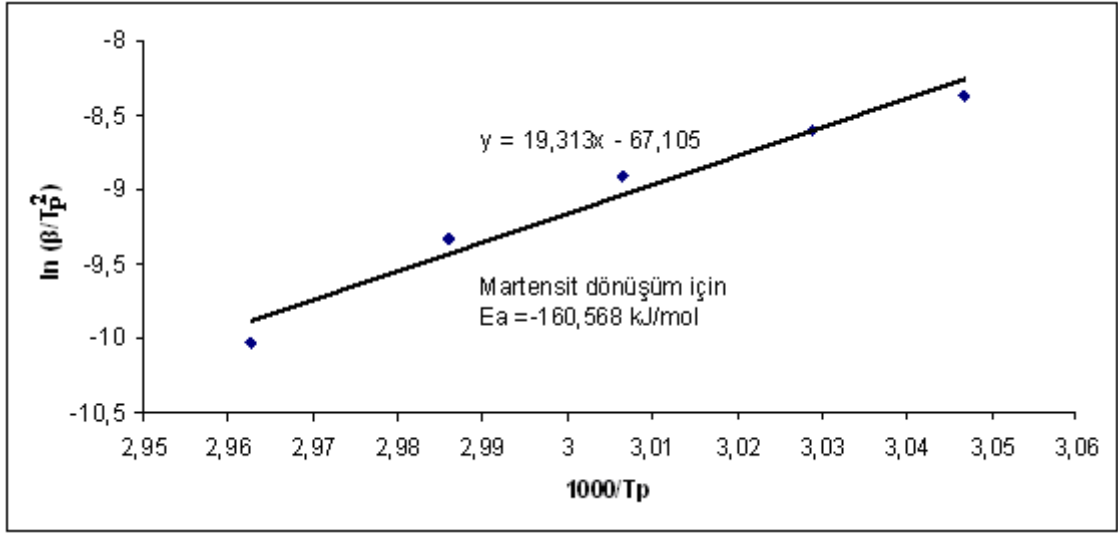
Şekil 7.23: 100 MPa basınçla preslenen ve 350 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC eğrisi, (a) farklı sıcaklık hızlarında ısıtma, (b) farklı sıcaklık hızlarında soğutma, (c) martensit dönüşüm eğrilerinde elde edilen Kissinger eğrisi ve aktivasyon enerjisi.

Tablo 7.17: 100 MPa basınçla preslenen ve 350 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC ölçüm sonuçları.

Isıtma hızı, β (°C/dak)	5	10	15	20	25
A_s (°C)	92,28	84,06	84,62	79,71	80,21
A_{max} (°C)	98,78	95,09	94,87	94,53	94,36
A_f (°C)	106,27	103,37	102,64	102,12	101,88
M_s (°C)	67,24	66,01	65,27	64,30	63,38
M_{max} (°C)	65,27	62,90	60,88	59,48	58,18
M_f (°C)	61,63	55,36	51,37	51,21	51,52
ΔH_A (J/g)	-0,7329	-1,3580	-1,3552	-1,8551	-1,7462
ΔH_M (J/g)	0,6815	1,2915	1,4881	0,8986	0,7073
$\Delta S_A(10^{-3} \text{J/gK})$	-8,4401	-16,0349	-16,1419	-22,2941	-21,1327
$\Delta S_M(10^{-3} \text{J/gK})$	7,8482	15,2497	17,7249	10,7991	8,5001

Şekil 7.24-26'de ise farklı basınçlarda soğuk preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numuneler için DSC eğrileri ve bu eğrilerden Denklem 6.1 ile elde edilen Kissinger eğrileri gösterilmektedir. Soğuk presleme basıncı ile aktivasyon enerjileri önce artmakta sonra tekrar azalmaktadır. Tablo 7.18-19'de bu eğrilerin ölçüm sonuçları gösterilmektedir. Bu ölçüm sonuçları ile Tablo 7.16'de aynı ön ısıtma sıcaklığında fakat farklı basınçlarda sentezlenen numunelerin DSC ölçüm sonuçları karşılaştırılırsa soğuk presleme basıncının artması ile austenit faz dönüşüm sıcaklıklarının çok az arttığı görülmektedir.





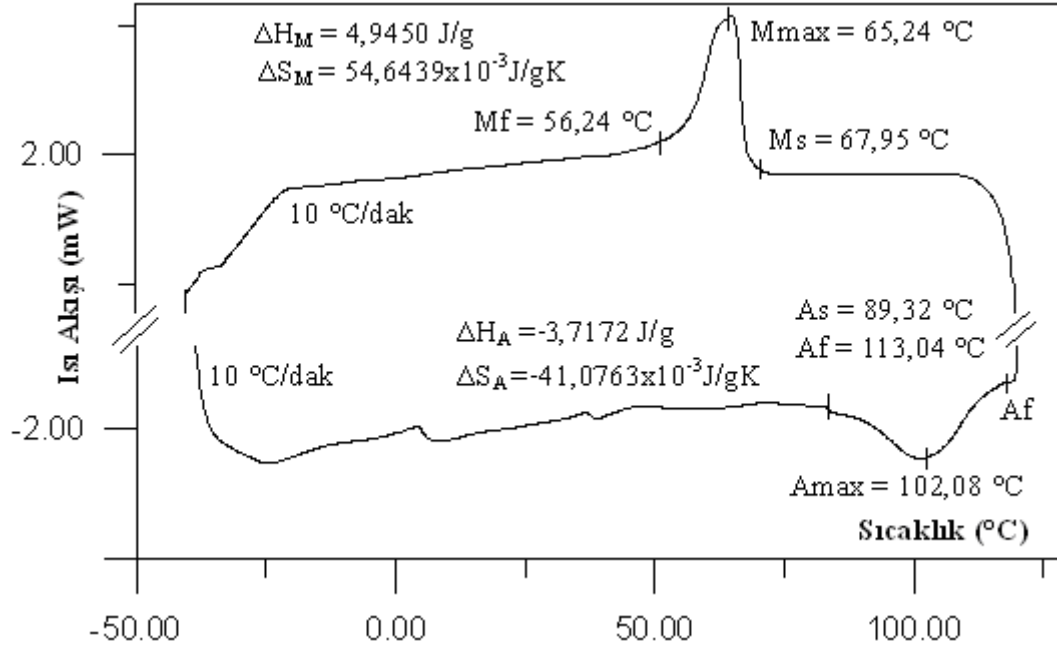
Şekil 7.24: 50 MPa basınçla soğuk preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC eğrisi, (a) farklı sıcaklık hızlarında ısıtma, (b) farklı sıcaklık hızlarında soğutma, (c) martensit dönüşüm eğrilerinde elde edilen Kissinger eğrisi ve aktivasyon enerjisi.

Tablo 7.18: 50 MPa basınçla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC ölçüm sonuçları.

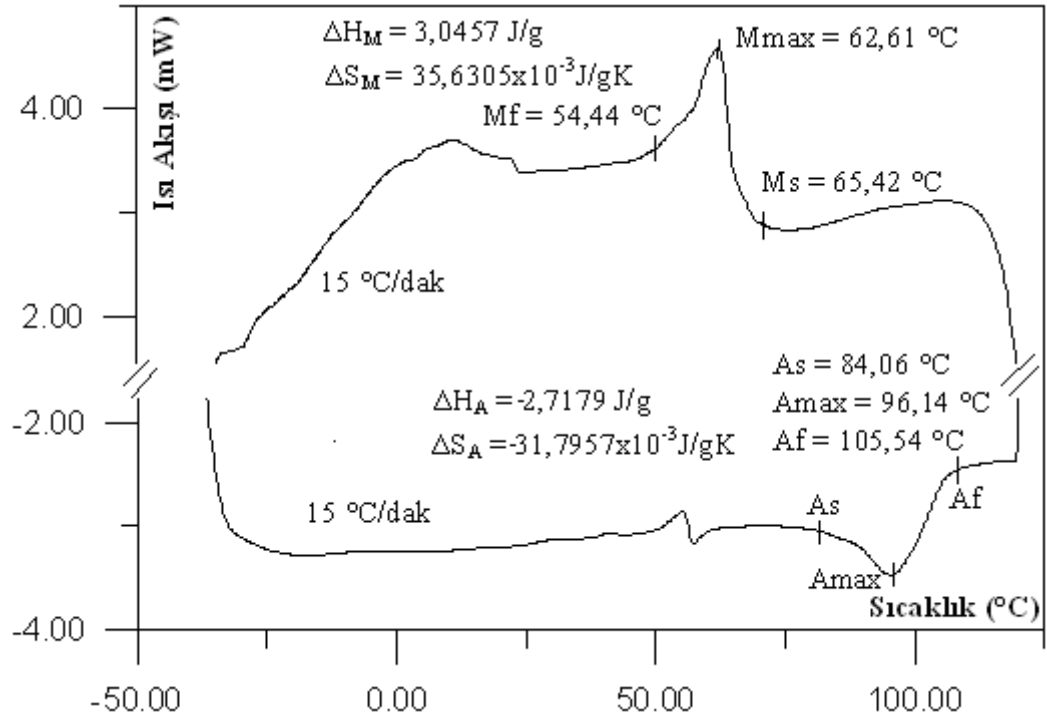
Isıtma hızı, β (°C/dak)	5	10	15	20	25
A_s (°C)	86,28	85,70	84,28	84,91	84,55
A_{max} (°C)	94,45	94,09	94,61	94,85	95,24
A_f (°C)	103,88	103,52	103,54	103,71	104,04
M_s (°C)	65,91	63,68	62,33	61,28	60,32
M_{max} (°C)	64,53	61,89	59,60	57,15	55,21
M_f (°C)	60,57	54,11	51,44	48,91	45,98
ΔH_A (J/g)	-1,9068	-2,1046	-2,4118	-2,3632	-2,4805
ΔH_M (J/g)	1,3732	1,4859	1,8118	1,8408	1,9985
$\Delta S_A(10^{-3} \text{J/gK})$	-22,4606	-25,1746	-29,0806	-28,6465	-30,1837
$\Delta S_M(10^{-3} \text{J/gK})$	16,1752	17,7739	21,8460	22,3140	24,3185

Şekil 7.25’de 50 MPa basınçla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen farklı numunelerin farklı ısıtma-soğutma hızlarında alınan DSC eğrileri verilmiştir. Bu eğriler, Şekil 7.24’de aynı özellikteki tek numunenin ısıtma-soğutma eğrileri ile benzer faz dönüşüm sıcaklıkları göstermektedir. Fakat Şekil 7.25’deki eğrilerde austenit faz dönüşüm sıcaklığı Şekil 7.24’deki değerlere göre biraz daha fazladır. Şekil 7.24’de 40 °C ile 60 °C arasında ilk ısıtma eğrisinde görülen pik diğer ısıtma eğrilerinde görülmemektedir. Aynı pik Şekil 7.25’de her

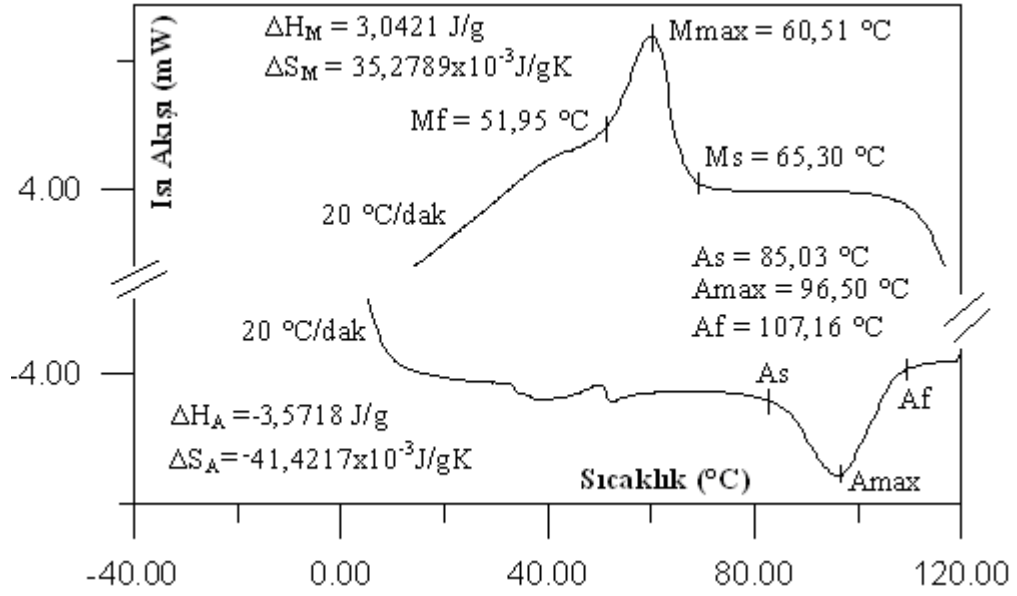
ısıtma eğrisinde görülmektedir. Şekil 7.25'deki eğrilerde austenit dönüşüm sıcaklıklarının yüksek olması ve ısıtma sırasında oluşan ilk pikin kaybolmaması nedeni, DSC numuneleri hazırlanırken azda olsa numune üzerine uygulanabilen deformasyon etkisine dayandırılmaktadır.



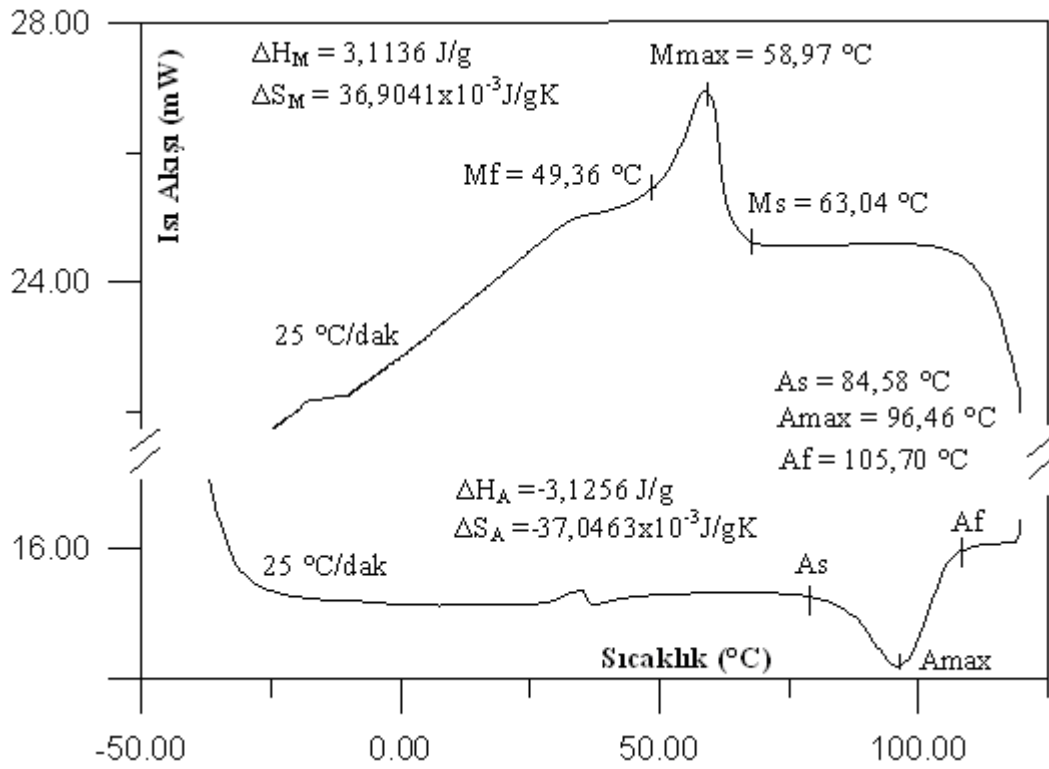
(a)



(b)

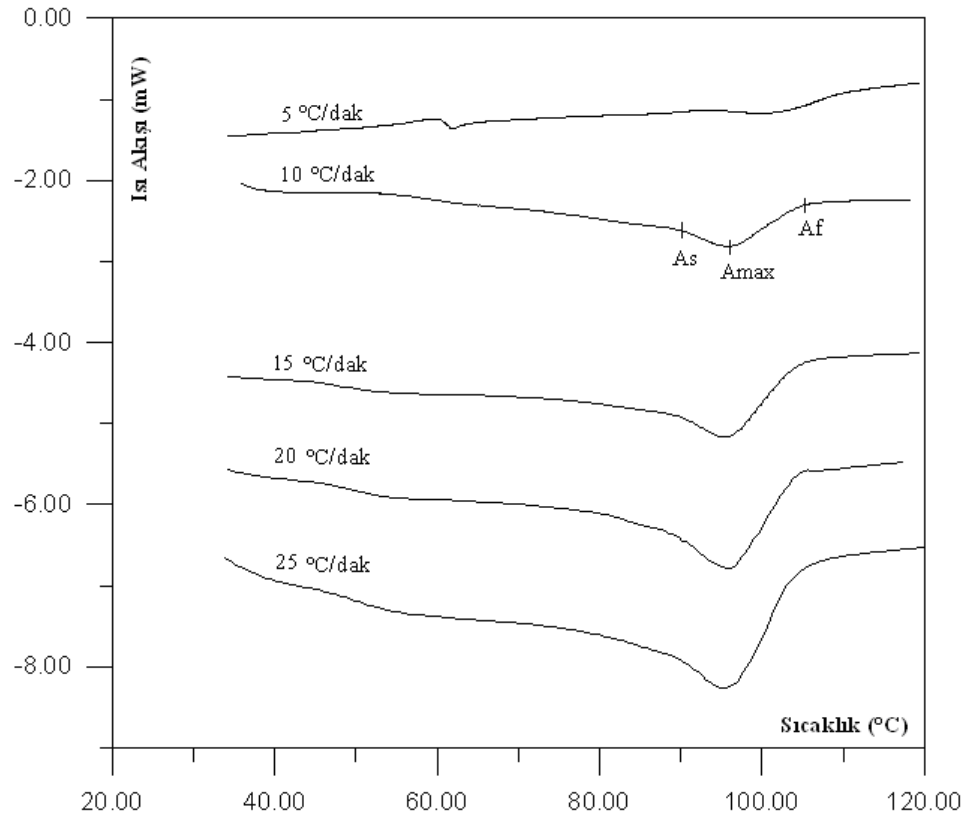


(c)

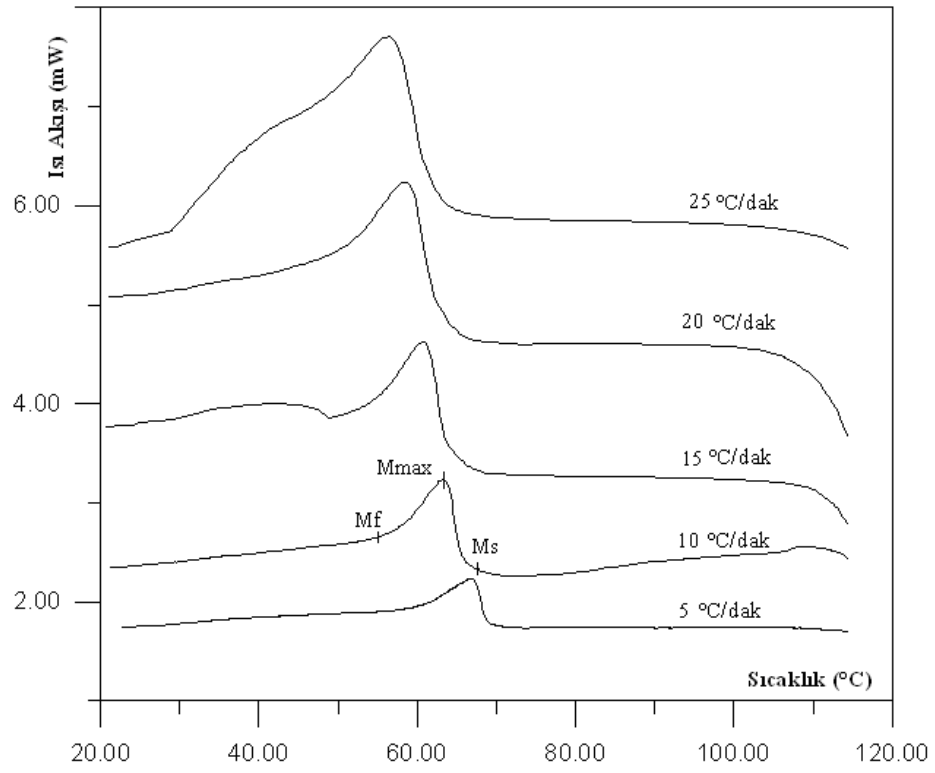


(d)

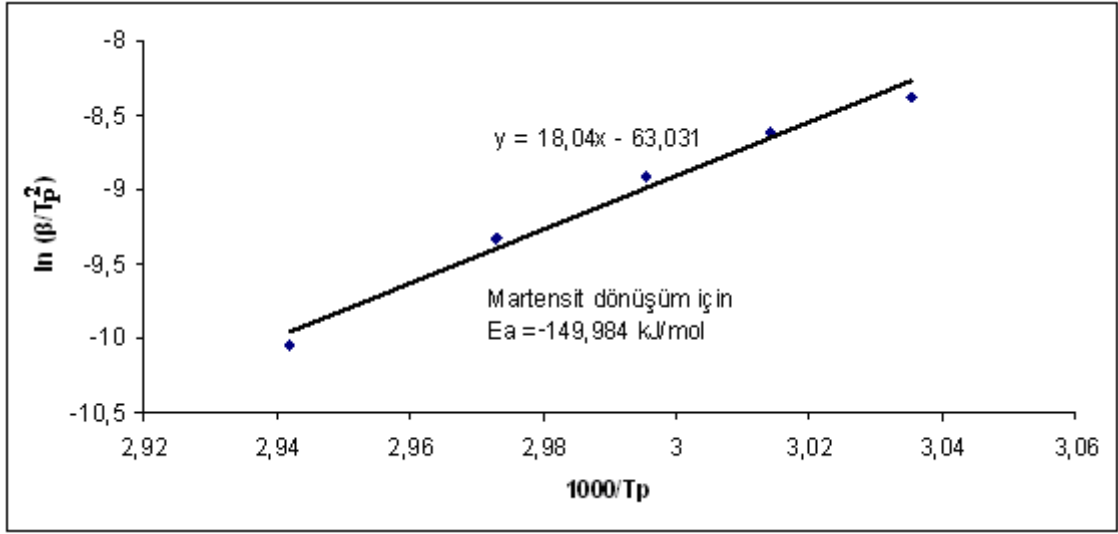
Şekil 7.25: 50 MPa basınçla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen farklı numunelerin farklı ısıtma ve soğutma hızında alınan DSC eğrileri, (a); 10 °C/dak ısıtma-soğutma hızında alınan DSC eğrisi, (b) 15 °C/dak ısıtma-soğutma hızında alınan DSC eğrisi, (c) 20 °C/dak ısıtma-soğutma hızında alınan DSC eğrisi, (d) 25 °C/dak ısıtma-soğutma hızında alınan DSC eğrisi.



(a)



(b)



Şekil 7.26: 200 MPa basınçla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC eğrisi, (a) farklı sıcaklık hızlarında ısıtma, (b) farklı sıcaklık hızlarında soğutma, (c) martensit dönüşüm eğrilerinde elde edilen Kissinger eğrisi ve aktivasyon enerjisi.

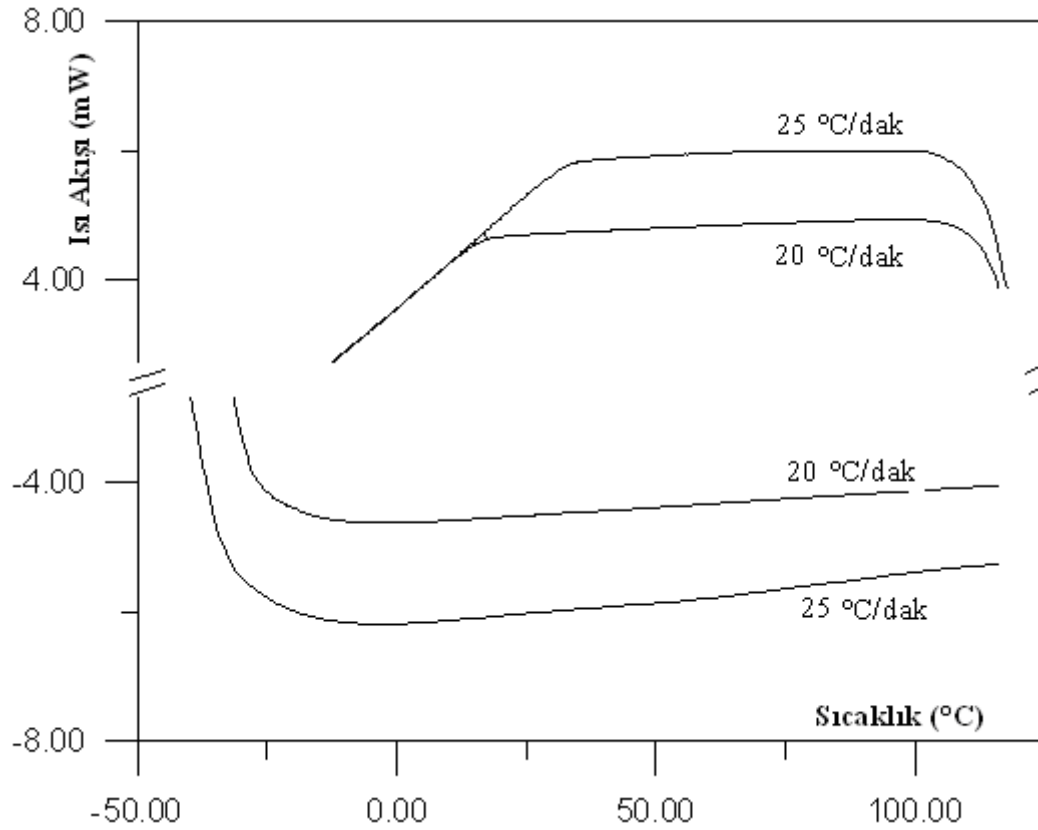
Tablo 7.19: 200 MPa basınçla preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunenin DSC ölçüm sonuçları.

Isıtma hızı, β (°C/dak)	5	10	15	20	25
A_s (°C)	94,91	89,85	87,33	86,30	85,07
A_{max} (°C)	102,28	96,44	96,16	95,90	95,68
A_f (°C)	108,68	103,50	103,56	103,40	103,51
M_s (°C)	68,65	65,65	63,62	62,33	61,42
M_{max} (°C)	66,91	63,37	60,85	58,77	56,45
M_f (°C)	59,71	56,56	53,32	44,88	44,56
ΔH_A (J/g)	-0,9713	-1,1899	-1,6441	-2,2100	-2,0859
ΔH_M (J/g)	1,7358	1,8727	1,8120	2,7374	2,2951
ΔS_A (10 ⁻³ J/gK)	-10,9547	-14,0691	-19,6686	-26,6698	-25,2943
ΔS_M (10 ⁻³ J/gK)	19,5770	22,1424	21,6772	33,0344	27,8312

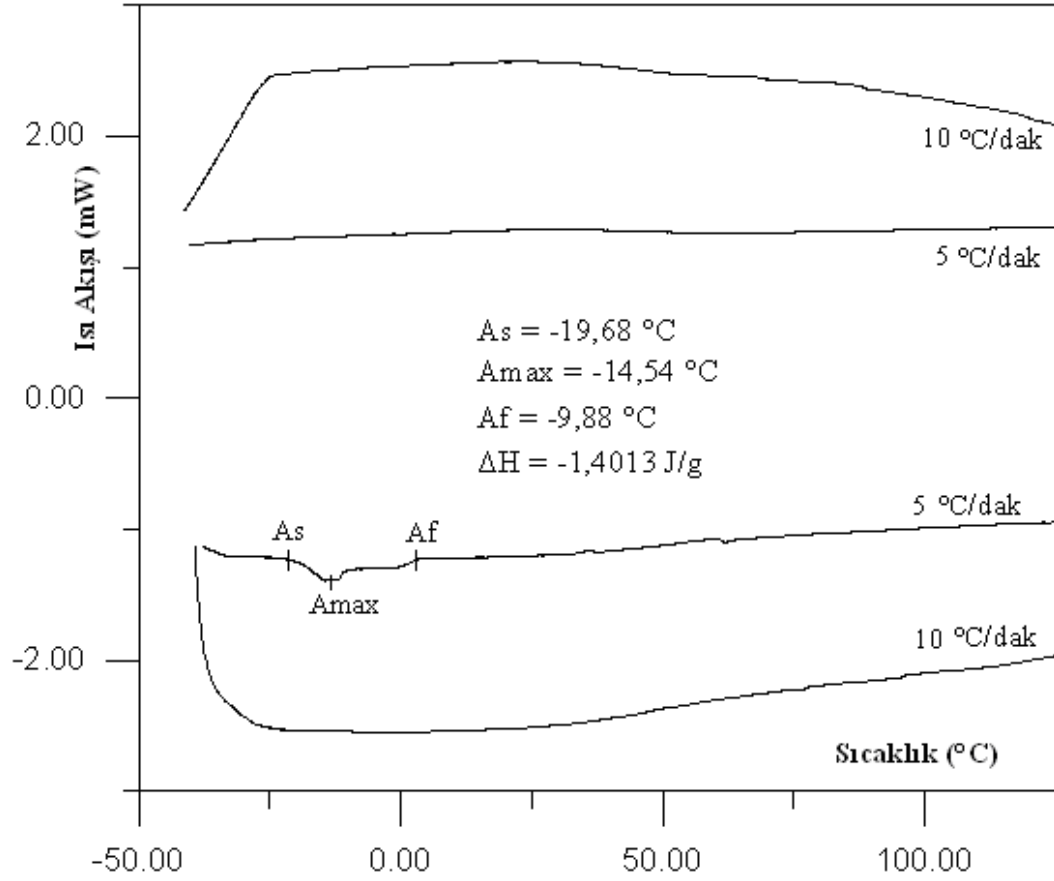
Şekil 7.27’da 1050 °C’de 1 saat ısıtma işlemi tabi tutulan numunenin ısıtma ve soğutma DSC eğrileri gösterilmektedir. DSC eğrilerinde belirgin bir pik görülmemektedir. Isıl-işlemden sonra austenit-martensit faz dönüşümünün görülmemesinin sebebi ana fazdan Ni oranının artması nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Isıl-işlemlerle Ni₄Ti₃ çökeltileri yapıda azaldığı için yapıda Ni oranı artmaktadır. Bu nedenle dönüşüm sıcaklıkları düşmekte ve soğutma sisteminin yetersizliğinden dolayı dönüşüm sıcaklıkları görülememektedir.

Zhu ve arkadaşlarının (2004) eşit atomik oranında Ni-Ti tozları ile 980 °C’de 8 saat argon gazı ortamında sinterleyerek 1020 °C’de ısıtma tabi tuttuktan sonra soğuttukları numunelerin DSC eğrilerinde ısıtma sırasında A_s , A_f sırasıyla, 32,5, 45,6°C olarak belirtilmiş olsa da pik yüksekliğinin çok küçük olduğu (yaklaşık 0,001 mW) görülmektedir.

Bram ve arkadaşlarının (2002), %50,5 at. Ni oranında ve 1050 °C’de HIP yöntemi ile ürettikleri gözenekli NiTi alaşımlarının DSC çalışmasında ısıtma sırasında, A_{max} ve A_f değerlerinin sırasıyla, 5, 13 °C (A_s görülmedi) olduğu, soğutma sırasında M_s , M_{max} ve M_f değerlerinin sırasıyla, -37, -46, -63 °C olduğu belirtilmiştir. Üretildikten sonra 850 °C’de 1 saat ısıtma tabi tutulan numunelerde pik görülmemiştir. 500 °C’de 1 saat ısıtma tabi tutulan numunelerde dönüşüm sıcaklıklarının arttığı belirtilmiştir (M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f sırasıyla, 17, 9, 1, -2, 12, 21 °C). Üretilen numunelerde pik yüksekliği çok küçüktür (yaklaşık 0,02 mW) ve ŞHE azdır.



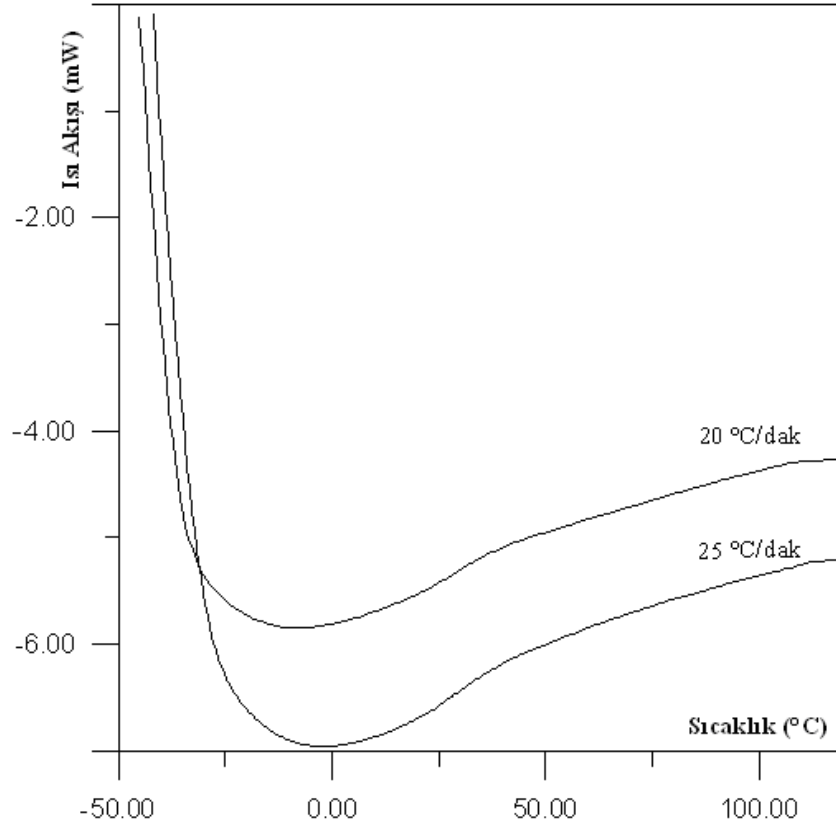
Şekil 7.27: 1050 °C’de 1 saat ısıtma tabi tutulan numunenin farklı ısıtma ve soğutma hızında DSC eğrileri, ısıtma ve soğutmada belirgin bir pik yoktur.



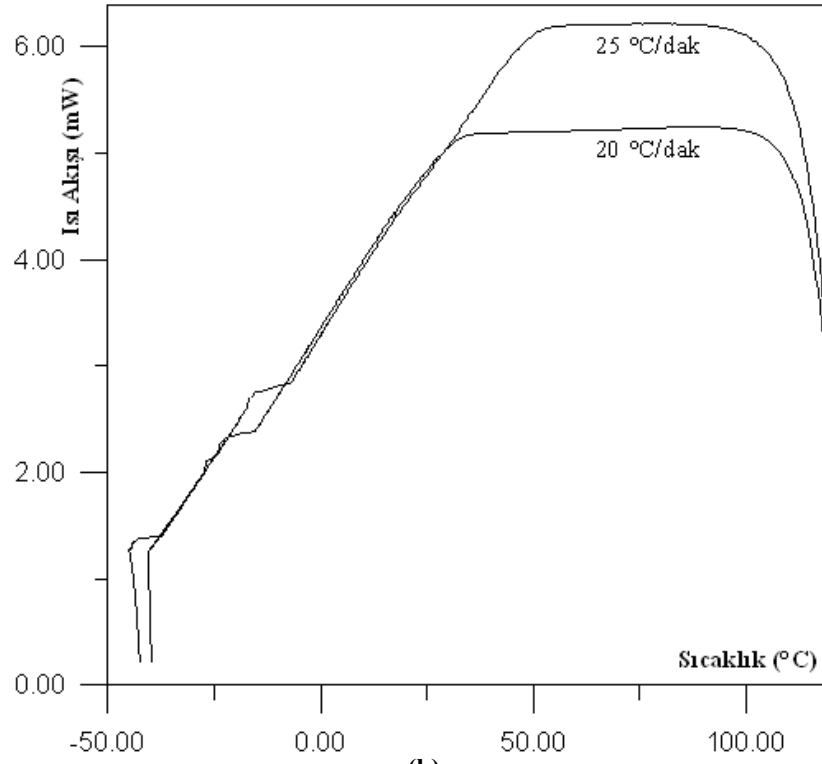
Şekil 7.28: 1050 °C’de 3,2 MPa yük altında 1 saat ısıtılma tabi tutulan numunenin farklı 5 °C/dak. ısıtma ve soğutma hızında DSC eğrileri. Martensit oluşum piki daha düşük sıcaklıktan meydana geldiğinden dolayı görünmüyor.

Şekil 7.28’de 1050 °C’de ve 3,2 MPa yük altında 1 saat ısıtılma tabi tutulan ve suda soğutulan numunenin ısıtma ve soğutma DSC eğrileri gösterilmektedir. Isıtma sırasında -19,68 °C’de austenit faz dönüşümün başladığı ve -9,88 °C’de dönüşümün tamamlandığı görülmektedir. Martensit dönüşüm sıcaklığı ise soğutma sırasında yaklaşık -50 °C civarında oluşması beklenirken, cihazın soğutma sisteminin yetersizliğinden dolayı görülemedi. İkinci ısıtma eğrisinde ise pik kaybolmaktadır. Bu pikin DSC numunesi hazırlanırken gerçekleşen deformasyon etkisiyle oluştuğu düşünülmektedir. Deformasyon etkisiyle austenit faz dönüşüm sıcaklığı yükselir. Fakat soğutma ve ikinci çevrimde faz dönüşüm sıcaklıkları normal değerlerine ulaşır (Otsuka ve Ren, 1999). Burada yüksek sıcaklıkta ısıtılmanın uygulanması ile dönüşüm sıcaklıklarının düştüğü anlaşılmaktadır (Bram vd., 2002).

Şekil 7.29’de 1050 °C’de ve 6,41 MPa yük altında 1 saat ısıtılma tabi tutulan ve suda soğutulan numunenin farklı ısıtma ve soğutma hızlarında alınan DSC eğrileri gösterilmektedir. Isıtma sırasında yaklaşık -25 °C’de başlayan ve 25 °C’de tamamlanan bir austenit faz dönüşümünden bahsedilebilir. Soğutma sırasında yaklaşık -50 °C’de oluşması beklenen martensit faz dönüşümü, soğutma sisteminin yetersizliğinden dolayı görülemedi.



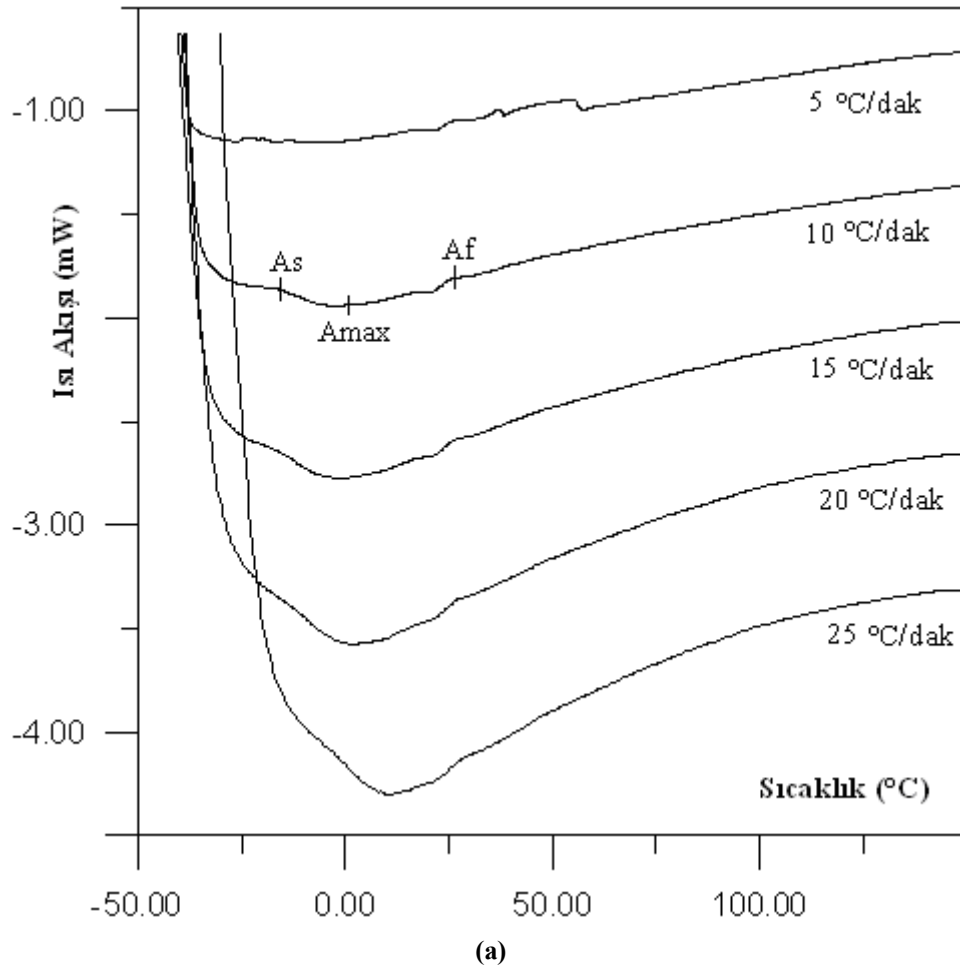
(a)

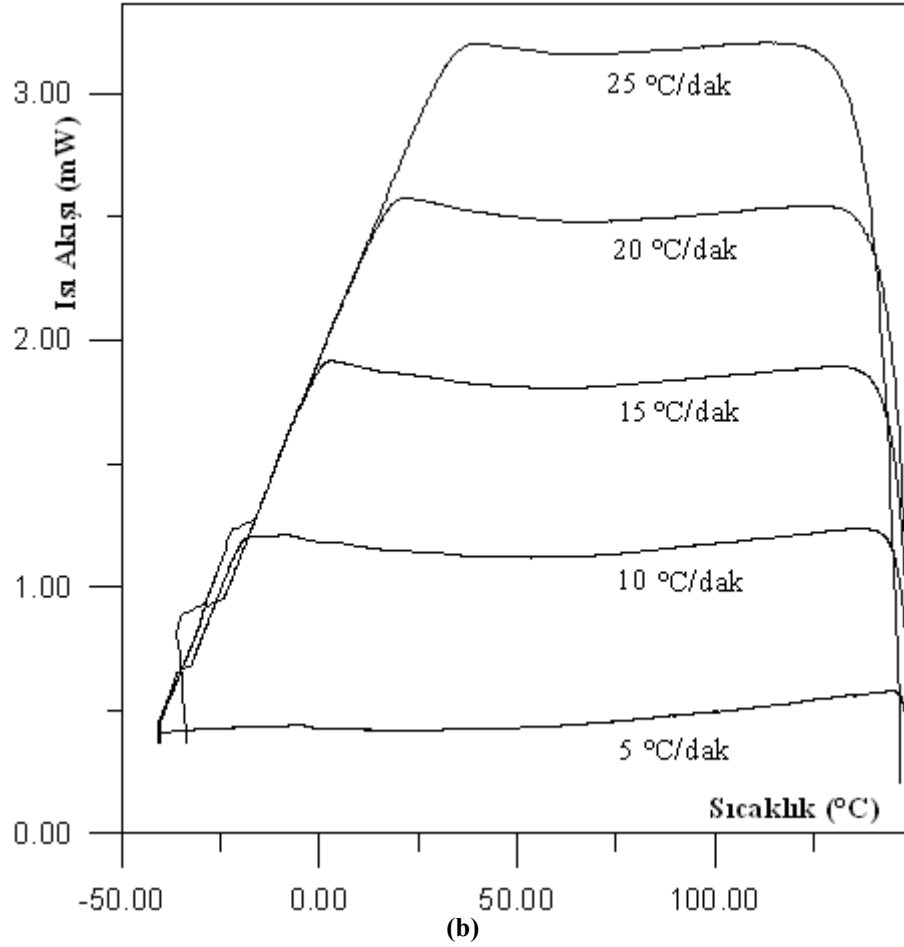


(b)

Şekil 7.29: 1050 °C’de 6,41 MPa yük altında 1 saat ısıtılma tabi tutulan numunenin DSC eğrileri, (a) ısıtılma, (b) soğutılma.

Şekil 7.30'da 1050 °C'de ve 9,61 MPa yük altında 1 saat ısıt-ilşleme tabi tutulan ve suda soğutulan numunenin farklı ısıtma ve soğutma hızlarında alınan DSC eğrileri gösterilmektedir. Isıtma sırasında ilk eğride yaklaşık -20 °C'de başlayan ve 25 °C'de tamamlanan bir austenit faz dönüşümü görülmektedir. Ayrıca yaklaşık 50 °C'de bir başka faz dönüşümünün varlığı ve bu faz dönüşümünün daha sonraki ısıtma eğrilerinde kaybolduğu görülmektedir. Yine ısıtma eğrilerinin tekrarlanması ile austenit faz dönüşüm sıcaklığının arttığı görülmektedir (Tablo 7.19). Soğutma sırasında yaklaşık -40 °C'de oluşması beklenen martensit faz dönüşümü, soğutma sisteminin yetersizliğinden dolayı görülemedi.





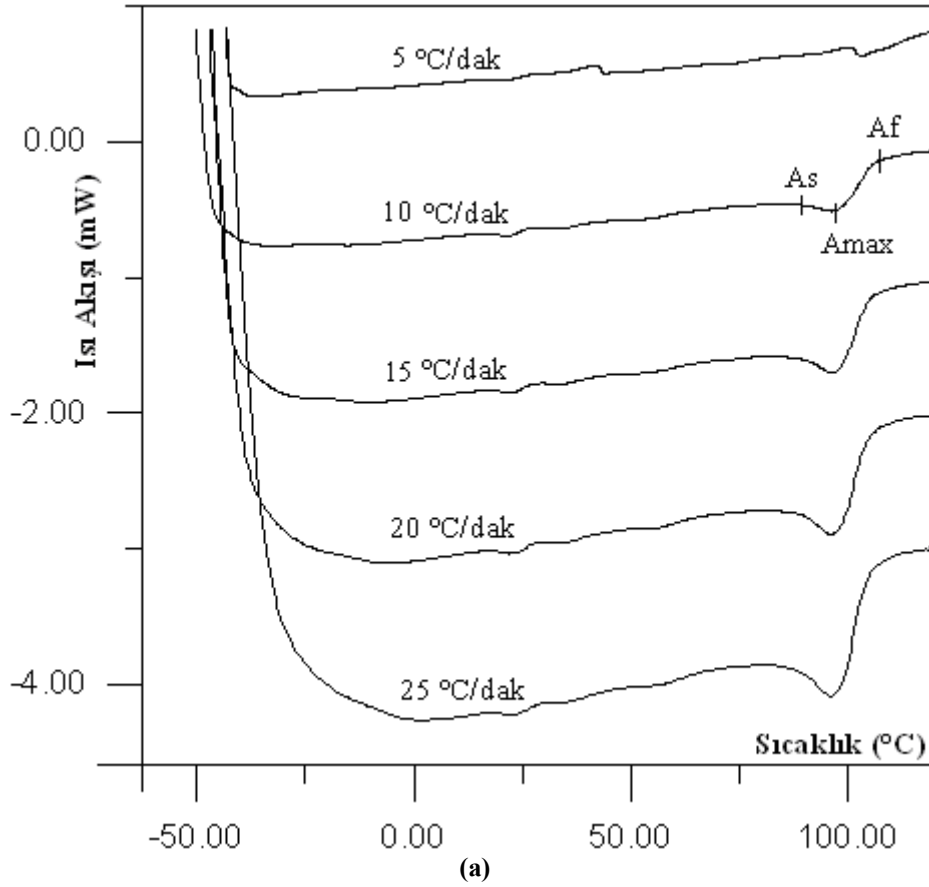
Şekil 7.30: 1050 °C’de 9,61 MPa yük altında 1 saat ısıtma tabi tutulan numunenin farklı ısıtma-soğutma hızında DSC eğrileri, (a) ısıtma DSC eğrileri, (b) soğutma DSC eğrileri.

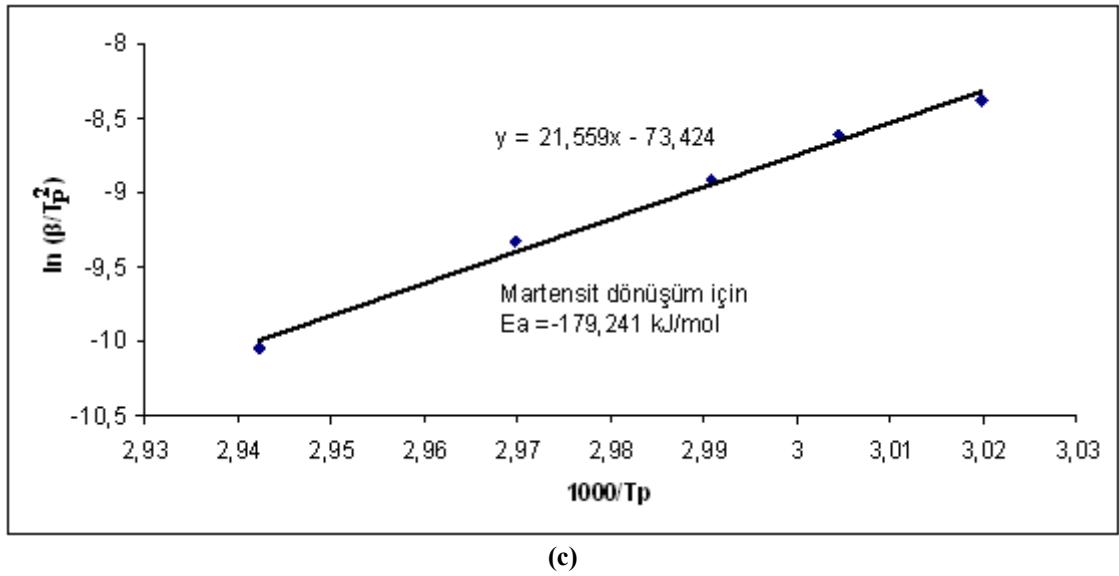
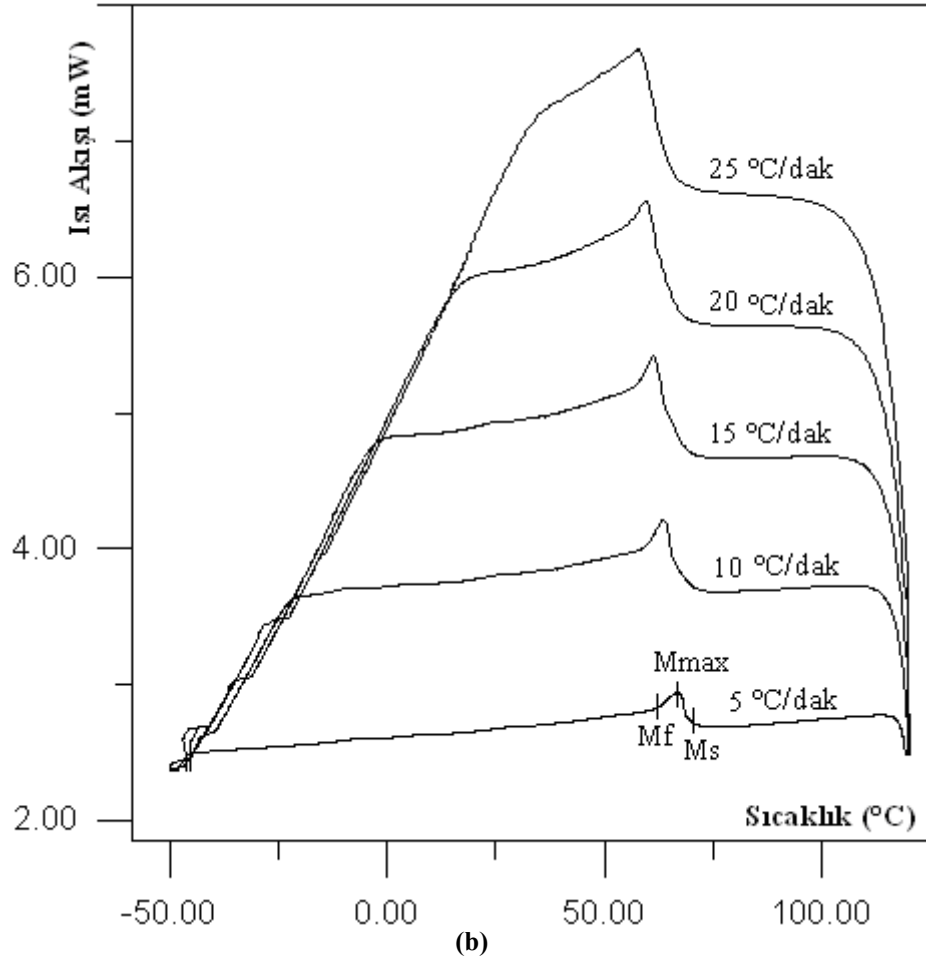
Tablo 7.20: 1050 °C’de 9,61 MPa yük altında 1 saat ısıtma tabi tutulan numunenin DSC ölçüm sonuçları.

Isıtma hızı, β (°C/dak)	10	15	20	25
A_s (°C)	-13,68	-15,16	-14,27	-1,15
A_{max} (°C)	-0,61	0,60	1,79	10,59
A_f (°C)	24,67	25,27	25,80	26,42
ΔH_A (J/g)	-92,8410	-0,8861	-0,8994	-0,4140

Şekil 7.31’de 1050 °C’de ve 12,82 MPa yük altında 1 saat ısıtma-ışılleme tabi tutulan ve suda soğutulan numunenin farklı ısıtma ve soğutma hızlarında alınan DSC eğrileri gösterilmektedir. Isıtma sırasında ilk eğride yaklaşık 50 °C’de bir faz dönüşümünün gerçekleştiği ve bu dönüşüm sıcaklığının daha sonraki eğrilerde düştüğü görülmektedir. Şekil 7.21-24’de (ısıtma-ışılleme tabi tutulmayan numuneler) gösterilen DSC eğrilerinde yaklaşık 40 °C ve 60 °C aralığında görülen bu pikin ikinci ve sonraki ısıtma eğrilerinde kaybolduğu bu

numunede ise kaybolmadığı düşünülmektedir. Bu pikin ısı-ışleme tabi tutulmayan numunelerde DSC numuneleri hazırlanırken az da olsa uygulanabilecek zorla oluştuğu ve uygulanan zorun önemsiz olmasından dolayı ikinci ve sonraki ısıtma eğrilerinde kaybolduğu düşünülmektedir. Isıl işlem sırasında uygulanan zorun artmasıyla, oluşan bu pikin kolayca kaybolmadığı görülmüştür. İkinci ve sonraki eğrilerde faz dönüşüm sıcaklığının azalması, ısı çevrim sayısının artması ile bu pikin kaybolacağını düşündürmektedir. Isıl işlem sırasında uygulanan yük arttığı zaman (9,61 MPa ve 12,82 MPa), austenit faz dönüşüm sıcaklığının arttığı Şekil 7.30 ve Şekil 7.31’da görülmektedir. Dolayısıyla martensit dönüşüm sıcaklığı da artmaktadır. Isıl işlem sırasında 12,82 MPa yük uygulanan numunede faz dönüşüm sıcaklıkları ısıtma tabi tutulmayan (SHS ile sentezlendiği gibi) numunelere göre daha yüksektir (Tablo 7.21). Yani yüksek sıcaklıkta kullanılacak malzemeler için bu yöntemle numune üretilebilir.





Şekil 7.31: 1050 °C’de 12,82 MPa yük altında 1 saat ısıtılma tabi tutulan numunenin DSC eğrileri, (a) farklı sıcaklık hızlarında ısıtma, (b) farklı sıcaklık hızlarında soğutma, (c) martensit dönüşüm eğrilerinde elde edilen Kissinger eğrisi ve aktivasyon enerjisi.

Tablo 7.21: 1050 °C’de 12,82 MPa yük altında 1 saat ısıtma işlemine tabi tutulan numunenin DSC ölçüm sonuçları.

Isıtma hızı, β (°C/dak)	5	10	15	20	25
A_s (°C)	101,01	88,79	86,82	86,78	85,13
A_{max} (°C)	103,28	97,07	97,12	97,16	97,29
A_f (°C)	105,73	104,86	103,93	103,37	103,49
M_s (°C)	69,02	66,34	64,44	63,44	63,05
M_{max} (°C)	66,86	63,73	61,37	59,83	58,15
M_f (°C)	60,61	58,79	56,50	53,65	51,50
ΔH_A (J/g)	-0,3551	-0,9853	-0,9134	-0,8673	-1,1395
ΔH_M (J/g)	0,9168	0,6936	0,5562	0,5339	0,5215
$\Delta S_A(10^{-3}J/gK)$	-4,0640	-11,5105	-10,8499	-10,3986	-13,6844
$\Delta S_M(10^{-3}J/gK)$	10,4927	7,9381	6,6068	6,4012	6,2627

Shearwood ve arkadaşlarının (2005), eşit atomik Ni-Ti oranında, 700-800 °C’de SPS yöntemi ile ürettikleri gözenekli NiTi alaşımlarının DSC çalışmasında ısıtma sırasında endotermik soğutma sırasında ekzotermik piklerin oluştuğu belirtilmiştir. Fakat pik yüksekliği çok küçüktür (yaklaşık 0,02 mW). SPS yöntemi; bizim bu çalışmada numunelere yük altında ısıtma işlemi uygulamamıza benzer. Farkı SPS yönteminde numuneler sentezlenmeden toz halinde basınç altında sinterlenir. Sherwood ve arkadaşlarının (2005) çalışmasında, M_s , M_f , A_s ve A_f değerleri 700 °C için sırasıyla; 65, 49, 59, 97 °C ve 800 °C için 66, 35, 74, 102 °C olarak belirtilmiştir. Numuneler 900 °C ve 1000 °C’de sinterlendiğinde ise pik görülmemiştir. Görülüyor ki yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulandığı zaman dönüşüm sıcaklıkları düşmektedir.

Yuan ve arkadaşlarının (2004) HIP yöntemi ile ürettikleri gözenekli NiTi ŞHA’nın 500 °C’de farklı sürelerde yaşlandırma sonucu yaptıkları DSC çalışmalarında, ısıtma sırasında 28 °C’de endotermik piklerin oluştuğu, soğutma sırasında da -20 °C ve 25 °C’de iki ekzotermik pikin oluştuğu belirtilmektedir. Soğutmayla 25 °C’de R-fazın oluştuğu ve sonra -20 °C’de B19’ martensit fazın oluştuğu belirtilmektedir. Faz dönüşüm mekanizmasının nikelce zengin yoğun NiTi ŞHA’dakine benzer olduğu belirtilmiştir. HIP yönteminde numuneler sentezlenmeden önce toz halinde sıcak preslenmektedir. Bizim çalışmamızda, numunelere sentezlendikten sonra yüksek sıcaklıkta yük uygulanmıştır.

Chu ve arkadaşları (2005-b) tarafından, SHS yöntemi ile Ti-51at.%Ni oranında üretilen gözenekli NiTi ŞHA’nın, 1050 °C’de ısıtma işlemi uygulanması sonucu ısıtma sırasında A_s ve A_f değerlerinin sırasıyla -3,9 ve 4,3 °C olduğu, soğutma sırasında ise -24,1 °C sıcaklıkta pikin

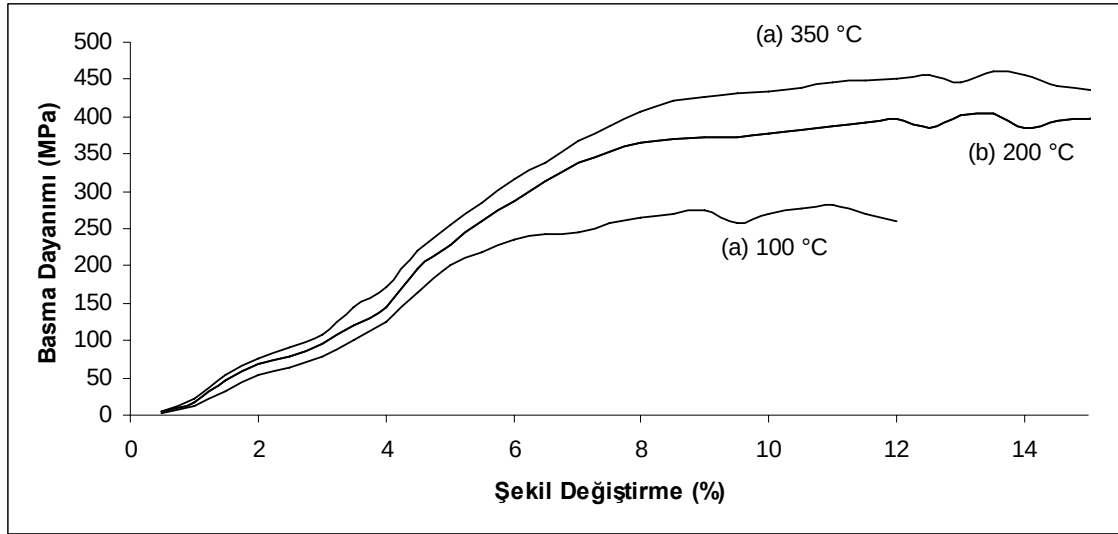
oluştugu belirtilmiştir. Bizim aynı sıcaklıkta yük altında ısı-ışıl işlem uyguladığımız numunelerin DSC çalışmasında belirgin bir pikin görülmediği düşünülmektedir. Chu ve arkadaşlarının (2005-c) SHS yöntemi ile Ti-51at.%Ni oranında ürettikleri numunelerin farklı bir DSC çalışmasında, 400 °C’de yaşlandırılan alaşımlar için soğutma sırasında R_s 36,1 °C, M_s ve M_f sırasıyla 16,1 °C ve -23,1 °C olarak tespit edilmiştir. Isıtma sırasında yine 400 °C’de yaşlandırılan alaşımlar için iki pikin varlığı ve pik sıcaklıklarının 2,7, 24,5 ve 49,1 °C olduğu belirtilmiştir. Yaşlandırma sıcaklığının artırılması (400-550 °C) ile hem soğutma sırasında hem de ısıtma sırasında sıcaklık değerlerinin daha da düştüğü ve tek pikin olduğu belirtilmiştir. Yani yüksek sıcaklıkta ısı-ışılleme tabi tutulan numunelerin dönüşüm sıcaklıklarının düştüğü burada da görülmektedir. Düşük sıcaklıkta yaşlandırma yapılması (400-450 °C) ile Ni_4Ti_3 çökeltileri olduğu için ana fazdaki Ni oranı azalır. Böylece dönüşüm sıcaklıklarının artmasına neden olur (Chu, vd., 2005-c).

Chung ve arkadaşlarının (2004), Ti-51at.%Ni oranında SHS yöntemi ile ürettikleri gözenekli NiTi ŞHA çalışmasında, 1050 °C’de 4 saat ısı-ışıl işlem ve 500 °C’de 1 saat yaşlandırma yapılması sonucu ısıtma sırasında endotermik ve soğutma sırasında ekzotermik pikin olduğu belirtildi. A_s ve A_f sırasıyla -12,23, 7,37 °C, R_s ve M_f sırasıyla 2,34, -33,63 °C olarak tespit edildi.

7.9. Numunelerin Basma Gerilmesi

Numunelerin basma dayanımlarının ölçülmesi için yanma kanallarının yaklaşık numune boyunca uzandığı numuneler tercih edildi. Şekil 7.32’de 100 MPa basınçla soğuk preslenen ve farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numunelerin basma gerilmeleri verilmiştir. Ön ısıtma sıcaklığının artması veya gözenek oranının azalması ile maksimum gerilmenin ve elastiklik modülünün arttığı görülmektedir. Farklı ön ısıtma sıcaklıklarında (350 °C, 200 °C ve 100 °C) sentezlenen numunelerin elastik modülleri sırasıyla, 3,75 GPa, 3,35 GPa, 2,75 GPa olarak hesaplandı. DSC eğrilerine bakılırsa, basma testine tabi tutulan numunelerin martensit fazda olduğu anlaşılır. Elde edilen elastiklik modülleri ve maksimum basma dayanımları yoğun martensit fazdaki NiTi’nin sahip olduğu değerlerden daha düşüktür (Tablo 4.1, Ryhanen, 1999; Mihalcz, 2001). Bunun nedeni malzemenin gözenekli olmasıdır. Malzemeye yük uygulandığında gözenekler azar azar kapandığı için malzemedeki % şekil değiştirme artarak elastik modülü azalmaktadır. Gözenekler fazla yüke dayanamadığı için maksimum dayanım azalmaktadır. Numunelerin % şekil değiştirmesi (zorlanması) maksimum basma dayanımının azalması ile çok az azalmaktadır. Yani gözenek oranı arttıkça numunedeki taşıyıcı kolonların dayanımı da azaldığından numune fazla yüke dayanamayarak kırılmaktadır. Böylece şekil

değiştirme miktarı da azalmaktadır. Yanma kanallarının arasında kalan ve numune boyunca uzanan bölgeler taşıyıcı kolon işlevi görmektedir.

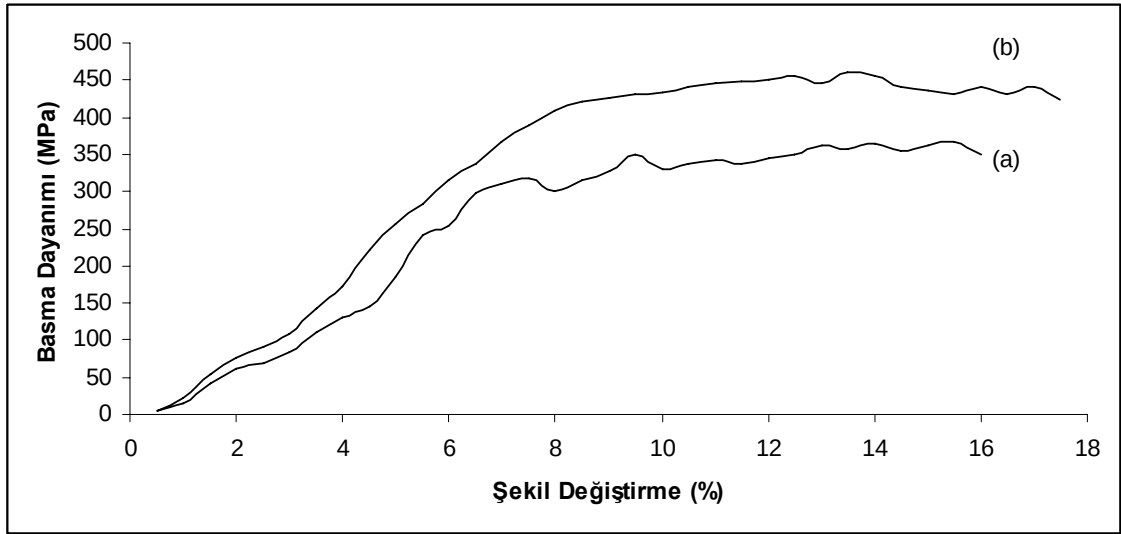


Şekil 7.32: 100 MPa basınçla soğuk preslendikten sonra farklı ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenen numunelerin basma-gerilme eğrisi.

Ön ısıtma sıcaklığının artması ve gözenek oranının azalması ile maksimum basma dayanımının arttığı farklı çalışmalar ile de belirtildi (Li vd., 2002; Chu vd., 2004; Chung vd., 2004; Yuan vd., 2006). % 57,3 gözenekli numune için 208 MPa basma dayanımı ve 2,26 GPa elastik modülü (Chu vd., 2004), % 54 gözenekli numune için 200 MPa üzerinde basma dayanımı (Li vd., 2002), % 52,8 gözenekli numune için 500 MPa maksimum basma dayanımı ve 5,82 GPa elastik modülünün (Chung vd., 2004) elde edildiği belirtilmiştir. Bu çalışmada % 58,2, % 55,5 ve % 54,2 gözenek oranları için maksimum basma dayanımı sırasıyla 275 MPa, 396 MPa ve 455 MPa olarak bulundu. Hem bu çalışmada hem de literatür çalışmalarında gözenek oranlarının azalması ile maksimum basma dayanımı artmaktadır.

Şekil 7.33'de 100 MPa basınçla preslendikten sonra 350 °C ön ısıtma sıcaklığında farklı bölgelerde tutuşturularak sentezlenen numunelerin basma gerilme eğrileri gösterilmektedir. Şekil 7.33(a) tam tepeden ateşlenen numunenin gerilme-şekil değiştirme, Şekil 7.33(b) üst yandan ateşlenen numunenin gerilme-şekil değiştirme eğrisidir. Üst yandan tutuşturulan numunenin basma dayanımı (455 MPa) ve elastik modülü (3,75 GPa) üst tepeden tutuşturulan numuneninkinden (basma dayanımı; 317 MPa, elastik modülü; 3,05 GPa) daha büyüktür. Çünkü daha önce de belirtildiği gibi, numuneler üst yandan ateşlendiği zaman yanma kanalları yaklaşık numune eksenine paralel olarak uzanır, numuneler üst tepeden ateşlendiği zaman ise yanma kanalları numune boyuna dik halkalar şeklinde oluşur. Yanma kanalları numune boyunca oluştuğu zaman kanallar arasındaki kollar burkulmaya çalışılır. Yanma kanalları numune boyuna dik halkalar şeklinde oluştuğunda yükü, yanma kanalları arasındaki küçük

bağlantılar taşırlar. Bunlar zayıf bağlantılar olduğu için fazla yüke dayanamayarak kırılmaktadır. Böylece basma dayanımı azalmaktadır. Şekil 7.33 (a)'deki basma dayanımında dalgalanmalar görülmektedir. Bunun nedeni; yanma kanalları arasındaki zayıf bağlantılar kırıldığı zaman basma dayanımının aniden düşmesidir. Zayıf bağlantıların kırılması sonucu kanallar arası çok az kapanır ve basmaya karşı direnç artar. Böylece basma dayanımı tekrar artar. Yük arttığı zaman kalan bağlantılardan zayıf olanları kırılınca basma dayanımı tekrar azalır ve bazı kanallar kısmen kapandığında tekrar artar. Bu da gerilme-şekil değiştirme eğrisinde görülen dalgalanmaları sonuç verir.



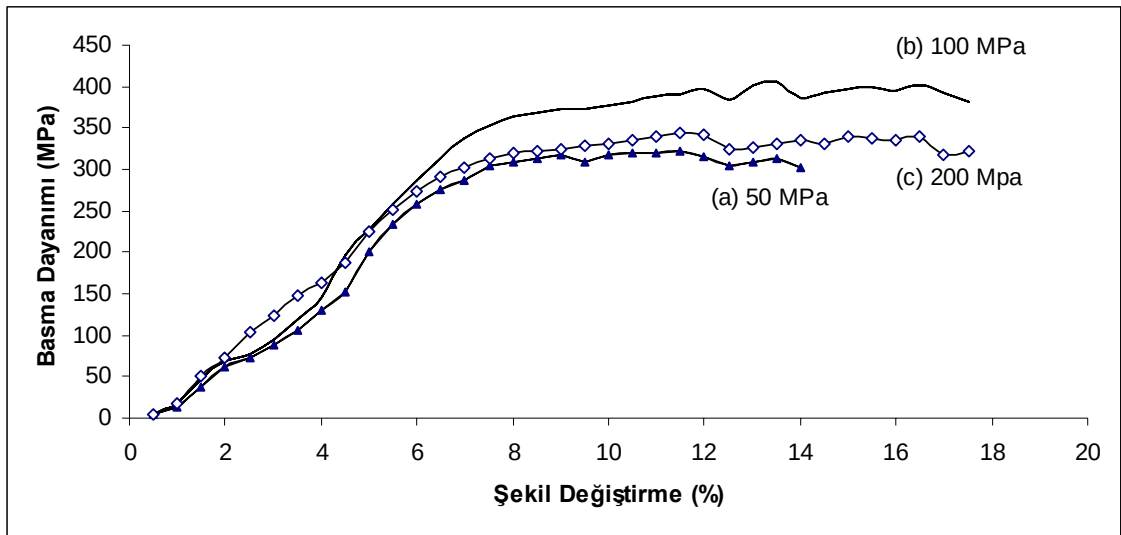
Şekil 7.33: 100 MPa basınçla soğuk preslendikten sonra 350 °C'de farklı bölgelerde tutuşturularak sentezlenen numunelerin yanma kanallarına göre basma-gerilme eğrisi, (a) yanma kanalları numune boyuna dik halkalar şeklinde, (b) yanma kanalları numune boyuna yaklaşık paralel.

Şekil 7.34 farklı basınçlarda soğuk preslendikten sonra 200 °C'de sentezlenen numuneler için basma gerilme eğrisi gösterilmektedir. 100 MPa basınçla preslenen numunenin maksimum basma dayanımı diğerlerinden fazladır. 50 Mpa, 100 MPa ve 200 MPa basınçla preslenen numuneler için maksimum basma dayanımları sırasıyla, 317 MPa, 396 MPa ve 343 MPa'dır. Elastik modülleri ise sırasıyla, 3,05 GPa, 3,35 GPa ve 4,13 GPa'dır. Presleme basıncı arttıkça gözenek oranı azaldığı için numunenin basma dayanımı artmaktadır. Fakat soğuk presleme basıncı 200 MPa olduğu zaman, yanma kanalları arası mesafe fazla açılmakta bunun sonucunda da taşıyıcı bağlantıların sayısı azalarak basma dayanımı azalmaktadır. Yanma kanallarının numune eksenine tam paralel olması halinde basma dayanımının artması beklenirdi.

Gözenekli NiTi ŞHA'nın mekanik özellikleri numunelerin faz durumu ve gözenek karakteristikleri ile ilgilidir (Zhu vd., 2004). Kullanım açısına göre malzemenin basma dayanımı arzu edilen değerde olmalıdır. Bu çalışmada elde edilen ürünler gözenek oranı (% 51,6-59,1), basma dayanımı (<455 MPa) ve elastik modülü (%<4,13 GPa) açısında kemikle benzer yapıya

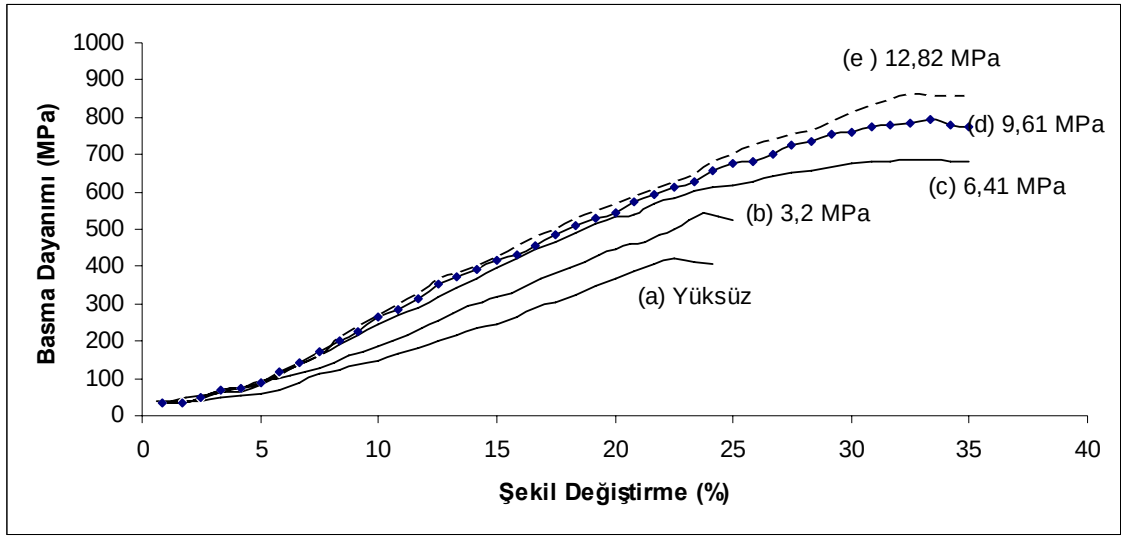
sahiptir. İmplant malzeme için ideal gözenek oranı % 30-90 ve gözenek boyutu 100-500 μm arasında olmalıdır. Kemiğin boyuna basma dayanımı 170-193 MPa ve test yönü kemik eksenine dik olduğu zaman 133 MPa civarındadır (Chung vd., 2004). Kemiğin elastik modülü ise 20 GPa'ın aşağısındadır. Yoğun NiTi alaşımının elastik modülü kemiğinkinden fazla, gözenekli NiTi alaşımının elastik modülü ise kemiğinkine yakın bir değerdedir (Chu vd., 2004). Yüksek elastik modüllü malzeme kemikle kendi arayüzeyini bozarak aşınmaya neden olabilir (Chung, vd., 2004). NiTi biyo uyumlu bir malzeme olduğundan elde edilen numuneler gözenekli yapısından ve düşük elastik modülünden dolayı kemikle iyi uyum sağlar.

Şekil 7.35'de 1050 °C'de farklı yükler altında ısıt-ışleme tabi tutulan numunelerin basma gerilme eğrileri gösterilmektedir. Uygulanan 3,2 MPa, 6,41 MPa, 9,61 MPa ve 12,82 MPa yüklere karşı oluşan basma dayanımları sırasıyla, 542 MPa, 683 MPa, 792 MPa ve 864 MPa'dır. Isıl-ışlem sırasında uygulanan yükle zayıf taşıyıcı kollar kırılarak gözenek miktarı ve istenmeyen fazlar azalmakta bunun sonucunda da basma dayanımları artmaktadır. Ayrıca zayıf gözeneklerin yok olmasından dolayı, şekil değıştirme oranı da ısıt-ışlem görmemiş numunelere göre artmaktadır. Numunelerin gözenek oranı azalmasına rağmen yine de implant malzeme için ideal gözenek oranına sahiptirler. Basma dayanımları ise kemiğe göre oldukça yüksektir. Isıl-ışlem sırasında yük olmadığı zaman numunenin gözenek oranı değışmezken şekil değıştirme oranı ve basma dayanımı (421 MPa) ısıt-ışlem görmeyen numuneye göre (396 MPa) artmaktadır. Bu durumun ısıt-ışleme yapıda bulunan istenmeyen fazların azalması ve austenit fazın artması nedeniyle olduğu düşünülmektedir.



Şekil 7.34: Farklı basınçlarda preslenen ve 200 °C ön ısıtma sıcaklığında sentezlenen numunelerin basma-gerilme eğrisi.

Krone ve arkadaşları (2004) 1065 °C ve 100 MPa basınçla yaklaşık 3 saat kadar süreyle sentezledikleri yani HIP yöntemi ile ürettikleri gözenekli NiTi numunelerinin austenit fazda (> 40 °C) yaklaşık 600 MPa maksimum dayanımına sahip olduğunu belirtmişlerdir. HIP yöntemi ile elde edilen ürünlerin gözenek oranı azdır. Zhu ve arkadaşları (2004) 980 °C ve 200 MPa basınç altında HIP yöntemi ile ürettikleri numunelerde sinterleme süresinin 8 saat olması durumunda yaklaşık 700 MPa basma dayanımına ve % 45 gözenek oranına sahip numunelerin oluştuğunu belirtmişlerdir. Yukarıdaki çalışmalarda da görülmektedir ki gözenek oranı azaldığı zaman basma dayanımı artmaktadır.



Şekil 7.35: 1050 C’de farklı yükler altında ısıl-işleme tabi tutulan numunelerin basma-gerilme eğrisi, (a) yüksüz, (b) ısıl-işlem sırasında 3,2 MPa yük uygulama, (c) 6,41 MPa yük uygulama, (d) 9,61 MPa yük uygulama, (e) 12,82 MPa yük uygulama.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada TM ve SHS yöntemi ile gözenekli NiTi alaşımları üretilmiş ve ateşleme yönü, ön ısıtma sıcaklığı, ısıtma hızı, soğuk presleme basıncı, yüksek sıcaklıkta basınç altında yapılan ısıl işlemin, üretilen numunelerin mikroyapıları, gözenek boyutları, gözenek şekilleri ve miktarları, oluşan fazlar, dönüşüm sıcaklıkları ve mekanik özellikleri (basma dayanımları) üzerindeki etkileri incelenmiştir. Buna göre aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- TM ve SHS yöntemi ile gözenekli NiTi alaşımları üretmek mümkündür.
- SHS yönteminde ateşleme bir elektrik arkı ile yapılabilen; tutuşma sıcaklığı ve süresine ön ısıtma sıcaklığı ve soğuk presleme basıncı etki etmektedir. Ön ısıtma sıcaklığı arttığı zaman veya soğuk presleme basıncı azaldığı zaman tutuşma süresi azalmaktadır.
- Ön ısıtma sıcaklığı arttıkça belli bir sıcaklığa kadar (350 °C) gözenek oranı azalmaktadır.
- Isıtma hızı kritik bir değeri aştığında (20 °C/dak) numunelerde ergime ve şekil bozukluğu meydana gelmektedir.
- Soğuk presleme basıncı arttıkça gözenek oranı azalmakta ve yanma kanallarının genişliği artmaktadır.
- Ateşleme noktası değiştirilerek, yanma kanalları yönlendirilebilmektedir. Çünkü alev tutuşturma eksenine dik düzlemde halkalar şeklinde ilerlemektedir.
- Yüksek sıcaklıkta yük altında ısıl işlem yapıldığında gözenek oranları azalmaktadır.
- Ön ısıtma sıcaklığı oluşan yapıları dikkate değer ölçüde değiştirmemektedir. Oluşan başlıca fazlar; B2(NiTi), B19'(NiTi), Ni₄Ti₃, Ni₃Ti₂, NiTi₂ fazlarıdır. Saf Ni, saf Ti ve Ni₃Ti fazları oluşmamaktadır.
- Soğuk presleme basıncının SHS öncesi faz oluşumuna etkisi yoktur.
- Soğuk presleme basıncının SHS sonucu etkisi; 50 MPa iken B2(NiTi) fazı en yüksek değerdedir. 200 MPa iken B2(NiTi) fazı biraz azalmakta, 100 MPa iken B2(NiTi) fazının miktarı daha da azalmaktadır. Soğuk presleme basıncının fazların türü üzerinde etkisi yoktur.
- Yüksek sıcaklıkta ısıl işlem yapıldığında B2(NiTi) fazı bir miktar artarken Ni₄Ti₃ fazı azalmaktadır.
- Isıl işlem esnasında uygulanan yük arttıkça B2(NiTi) fazının miktarı artmaktadır. Belli bir değerde (6,41 MPa) yapı tamamen B2(NiTi) fazından oluşmaktadır.

- Isıl işlem sırasında uygulanan yük belli bir değeri (6,41 MPa) aşınca B2(NiTi) fazının miktarı azalırken B19'(NiTi) fazı oluşmaktadır. Yani, basınç martensit oluşumunu indüklemektedir.
- Ön ısıtma sıcaklığı ve soğuk presleme basıncının martensit-austenit dönüşüm sıcaklığı üzerinde belirgin bir etkisi yoktur.
- Yüksek sıcaklıkta yapılan ısıl işlem dönüşüm sıcaklıklarını düşürmektedir.
- Yüksek sıcaklıkta yapılan işlemde yük uygulanması halinde, dönüşüm sıcaklıkları belli bir değerden (6,41 MPa) sonra artmaktadır.
- Basma dayanımı gözenek miktarı azaldıkça artmaktadır.
- Basma dayanımı yanma kanallarının yönlerine göre değişmektedir. Yanma kanalları basma eksenine paralel iken basma dayanımı artmaktadır.

Bu sonuçlara göre ileride aşağıdaki konular incelenebilir;

- Karışımdaki Ni oranının gözenek oranı, oluşacak fazlar ve dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki etkisi,
- Sentezlenen numunelerin aşınma ve korozyonunun incelenmesi,
- Çeşitli ısıl işlem sıcaklıklarının mikroyapı üzerindeki etkisi,
- Sentezleme sonrası uygulanan basıncın martensit oluşumu ve dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki etkisi,
- Oluşan fazların örgü parametrelerinin belirlenmesi,
- Biyo uyumluluğunun incelenmesi,
- Sonuçların endüstriyel uygulamalarda kullanılması.

KAYNAKLAR

- Barrett, C.S., Massalski, T.B., 1982, Structure of metals, Pergamon Press, Oxford New-York, 655.
- Bertolino, N., Monagheddu, M., Tacca, A., Giuliani, P., Zanotti, C., Anselmi Tamburini, U., 2003, Ignition mechanism in combustion synthesis of Ti–Al and Ti–Ni systems, *Intermetallics* 11, 41–49.
- Bertheville, B., Neudenberger, M., Bidaux, J.E., 2004, Powder sintering and shape-memory behaviour of NiTi compacts synthesized from Ni and TiH₂, *Materials Science and Engineering, A* 384, 143–150.
- Bertheville, B., Bidaux, J.E., 2005-a, Enhanced powder sintering of near-equiatomic NiTi shape-memory alloys using Ca reductant vapor, *Journal of Alloys and Compounds*, 387, 211–216.
- Bertheville, B., J.E., Bidaux, 2005-b, Alternative powder metallurgical processing of Ti-rich NiTi shape-memory alloys, *Scripta Materialia*, 52, 507-512.
- Biswas, A., 2005, Porous NiTi by thermal explosion mode of SHS: processing, mechanism and generation of single phase microstructure, *Acta Materialia*, 53, 1415-1425.
- Bram, M., Ahmad-Khanlou, A., Heckmann, A., Fuchs, B., Buchkremer, H.P., Stover, D., 2002, Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts, *Materials Science and Engineering, A* 373, 254-263.
- Chu, C.L., Chung, C.Y., Lin, P.H., Wang, S.D., 2004, Fabrication of porous NiTi shape memory alloy for hard tissue implants by combustion synthesis, *Materials Science and Engineering, A* 366, 114-119.
- Chu, C.L., Chung, C.Y., Lin, P.H., Wang, S.D., 2005-a, Fabrication and properties of porous NiTi shape memory alloys for heavy load-bearing medical applications, *Journal of materials processing technology*, 169, 103-107.
- Chu, C.L., Chung, C.Y., Lin, P.H., 2005-b, Phase transformation behaviors in porous Ni-rich NiTi shape memory fabricated by combustion synthesis, *Materials Science and Engineering, A* 392, 106-111.

Chu, C.L., Chung, C.Y., Lin, P.H., 2005-c, DSC study of the effect of aging temperature on the reverse martensitic transformation in porous Ni-rich NiTi shape memory alloy fabricated by combustion synthesis, *Materials Letters*, 59, 404-407.

Chung, C.Y., Chu, C.L., Wang, S.D., 2004, Porous TiNi shape memory alloy with high strength fabricated by self-propagating high-temperature synthesis, *Materials Letters*, 58, 1683-1686.

Dimitris C.L, Pavlin B.E, 2004, Modeling of transformation-induced plasticity and its effect on the behavior of porous shape memory alloys, *Mechanics of Materials* 36 865–892.

Eskil, M., 2000, Şekil hatırlamalı CuZnAl alaşımlarında soğutma hızı etkileri ve çökelti kinetikleri, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 97.

Favier, D., Louche, H., Schlosser, P., Orgeas, L., Vacher, P., Debove, L., 2007, Homogeneous and heterogeneous deformation mechanisms in an austenitic polycrystalline Ti–50.8 at.% Ni thin tube under tension. Investigation via temperature and strain fields measurements, *Acta Materialia*, 55, 5310–5322.

Fugazza, D., 2003, Shape memory alloy devices in earthquake engineering, mechanical properties, constitutive modeling and numerical simulations, Master Thesis, Rose School, European School Advanced Studies in Reduction of Seismic Risk, 141p.

Goh, C.W., Gu, Y.W., Lim, C.S., Tay, B.Y., 2007, Influence of nanocrystalline Ni-Ti reaction agent on self-propagating high-temperature synthesized porous NiTi, *Intermetallics*, 15, 461-467.

Gökhan, T., 2002, Şekil hatırlamalı CuAlNi alaşımları üzerinde ısı işlem etkilerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 80.

<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/cubic.html>, 17.09.2007).

http://en.wikipedia.org/wiki/Shape_memory_alloy, 10.05.2006)

<http://www.memry.com/nitinolfaq>, 28.09.07).

<http://herkules.oulu.fi/isbn9514252217/html/x317.html> [Accessed on 08-10-2004]

<http://www.makinamuhendisi.com/idx/8/142/Makina-Magazin-Makale/article/Toz-Metalurjisi.html>, 06/07/2007.

<http://www.sintek.net/tozmetal.htm>, 06/07/2007.

<http://www.turktoz.gazi.edu.tr/makale.htm> 06/07/2007.

Jena, A.K., Chaturvedi, M.C., 1992, Phase Transformations in materials, Prentice Hall Inc, A Simon and Schuster Company, New York, 1-3

Jiang, H.C., Rong, L.J., 2006, Ways to lower transformation temperatures of porous NiTi shape memory alloy fabricated by self-propagating high-temperature synthesis, Materials Science Engineering, A 438-440, 883-886.

Kayalı, N., 1993, Cu-Zn-Al alaşımlarında matensit stabilizasyonu ve yaşlandırma etkileri, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 101.

Kazanç, S., 2000, Zor etkili difüzyonsuz faz dönüşümlerinin bilgisayar benzetimi ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 81.

Krone, L., Schüller, E., Bram, M., Hamed, O., Buchkremer, H.-P., Stöver, D., 2004, Mechanical behaviour of NiTi parts prepared by powder metallurgical methods, Materials Science and Engineering A 378, 185–190

Li, B.Y., Rong, L.J., Li, Y.Y. and Gjunter, V.E., 2000-a, A recent development in producing porous Ni-Ti shape memory alloys, Intermetallics, 8, 881-884.

Li, B.Y., Rong, L.J., Li, Y.Y. and Gjunter, V.E., 2000-b, Synthesis of porous Ni-Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: Reaction mechanism and anisotropy in pore structure, Acta Mater, 48, 3895-3904.

Li, B.Y., Rong, L.J., Li, Y.Y., 2000-c, Fabrication of cellular NiTi intermetallic compounds, Journal Mater. Res., 15, 10-13.

Li, Y.H., Rong, L.J. and Li, Y.Y., 2001-a, Pore characteristics of porous NiTi alloy fabricated by combustion synthesis, Journal of Alloys and Compounds, 325, 259-262.

Li, B.Y., Rong, L.J., Li, Y.Y. and Gjunter, V.E., 2001-b, Electric resistance phenomena in prous Ni-Ti shape-memory alloys produced by SHS, Scripta Materialia, 44, 823-827.

Li, Y.H., Rong, L.J. and Li, Y.Y., 2002, Compressive property of porous NiTi alloy synthesized by combustion synthesis, Journal of Alloys and Compounds, 345, 271-274.

- Liu, Yinong, Liu, Yong and Humbeeck, Jan Van, 1998, Lüders-like deformation associated with martensite reorientation in NiTi, *Scripta Materialia*, 39-8, 1047–1055.
- Liu, Yinong, Liu, Yong and Humbeeck, Jan Van, 1999, Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi, *Acta mater*, 47-1, 199-209.
- Liu, Y., Blanc, M., Tan, G., Kim, J.I., Miyazaki, S., 2006, Effect of ageing on the transformation behaviour of Ti–49.5 at.% Ni, *Materials Science and Engineering A* 438–440, 617–621.
- Man, H.C., Zhang, S., Cheng, F.T., Guo, X., 2005, Laser fabrication of porous surface layer on NiTi shape memory alloy, *Materials Science and Engineering, A* 404, 173–178.
- Massalski TB, Okamoto H, Subramanian PR, Kacprzak L, 1990, Binary alloy phase diagrams, Materials Park, OH: ASM International, 3, 2874p.
- Mckelvey A.L. and Ritchie R.O., 2001, Fatigue-Crack Growth Behavior in the Superelastic and Shape-Memory Alloy Nitinol, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32A, 731-743.
- Michutta, J., Somsen, Ch., Yawny, A., Dlouhy, A., Eggeler, G., 2006, Elementary martensitic transformation processes in Ni-rich NiTi single crystals with Ni₄Ti₃ precipitates, *Acta Materialia*, 54, 3525-3542.
- Mihalcz, I., 2001, fundamental characteristics and design method for nickel-titanium shape memory alloy, *Periodica Polytechnica ser. Mech. Eng.*, 45, 1, 75-86.
- Nishiyama, Z., 1978, Martensitic Transformation, Academic Press, New York.
- Olson, G.B., Owen, W.S., 1992, Martensite, ASM International, The Materials Information Society, USA.
- Otsuka K, Wayman, CM., Shape memory materials, Cambridge; Cambridge University Press; 1998.
- Otsuka, K., Ren, X., 1999, Recent developments in the search of shape memory alloy, *Intermetallics*, 7, 511-528.
- Otsuka, K., Ren, X., 2005, Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Progress in Materials Science*, 50, 511–678.

Porter, D.A., Easterling, K.E., 1992, Phase transformations in metals and alloys, 1 Second Edition, Chapman-Hall, T.J. Press (Padstow) Ltd., UK.

Ryhanen, J., 1999, Biocompatibility evaluation of Nickel Titanium shape memory metal alloy, Oulu University Library, 118.

Sadrnezhaad, S. K., Arami, H., Keivan, H., and Khalifezadeh, R., 2006, Powder metallurgical fabrication and characterization of nanostructured porous NiTi shape-memory alloy, *Materials and Manufacturing Processes*, 21: 727–735.

Shearwood, C., Fu, Y.Q., Yu, L., Khor, K.A., 2005, Spark plasma sintering of TiNi nanopowder, *Scripta Materialia*, 52, 455–460.

Schiller, E.H., 2002, Heat Engine Driven by Shape Memory Alloys: Prototyping and Design, Thesis submitted to the Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for a degree of Master of Science in Mechanical Engineering, 72.

Simon, A.A., 2004, Shape memory response and microstructural evolution of a severely plastically deformed high temperature shape memory alloy (NiTiHf), Submitted to the Office of Graduate Studies of Texas A&M University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science, 68.

Tay, B.Y., Goh, C.W., Yong, M.S., Soutar, A.M., Li, Q., Ho, M.K., Myint, M.H., Gu, Y.W., Lim, C.S., 2006, Self-propagating high-temperature synthesis of porous NiTi, SIMTech technical reports, 7-1, 21-25.

Wu, D., Crone, Wendy C. and Perepezko J., 2002, Mechanical Behavior of Nanostructured Melt Spun NiTi Shape Memory Alloy, Society for Experimental Mechanics, 2002 SEM Annual Conference Proceedings, Milwaukee, WI.

Venkata Ramaiah, K., Saikrishna, C.N. and Bhaumik, S.K., 2005, Processing of Ni-Ti Shape Memory Alloy Wires, Proceedings of ISSS 2005 International Conference on Smart Materials Structures and Systems, July 28-30, Bangalore, India.

Yang, C.C., Nakae, H., 2000, Foaming characteristics control during production of aluminum alloy foam, *Journal of Alloys and Compounds*, 313, 188-191.

Yavuz, N., Güner, R., 2002, Demir esaslı toz metal parçaların elektrik direnç kaynağında optimum kaynak şartlarının belirlenmesi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 221-227.

Yeh, C.L., Sung, W.Y., 2004, Synthesis of NiTi intermetallics by self-propagating combustion, Journal of Alloys and Compounds, 376, 79-88.

Yuan, B., Chung, C.Y., Zhu, M., 2004, Microstructure and martensitic transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy prepared by hot isostatic pressing processing, Materials, Science and Engineering, A 382, 181–187.

Yuan, B., Chung, C.Y., Huang, P, Zhu, M., 2006, Superelastic properties of porous TiNi shape memory alloys prepared by hot isostatic pressing, Materials Science and Engineering A 438–440, 657–660.

Zengin, R., 2002, Bakır bazlı alaşımların basınç ve radyasyon etkisi altında şekil hatırlama davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 132.

Zanotti, C., Giuliani, P., Terrosu, A., Gennari, S., Maglia, F., 2007, Intermetallics, 15, 404-412.

Zhao, Y., Taya, M., Kang, Y., Kawasaki, A., 2005, Compression behavior of porous NiTi shape memory alloy, Acta Materialia, 53, 337–343.

Zhu, S.L., Yang, X.J., Deng, F., Hu, S.H., Cui, Z.D., 2004, Processing of porous TiNi shape memory alloy from elemental powders by Ar-sintering Materials Letters, 58, 2369–2373.

Zhu, S.L., Yang, X.J., Fu, D.H., Zhang, L.Y., Li, C.Y. and Chi, Z.D., 2005, Stres-strain behavior of porous NiTi alloys prepared by powders sintering, Materials Science and Engineering, A 408, 264-268.

ÖZGEÇMİŞ

26.04.1975 Kilis doğumlu ve Kilis-Tahtalıkaradut Köyü nüfusuna kayıtlıdır. İlk ve orta öğrenimimi Kilis'te lise öğrenimimi Hatay ve Gaziantep'te tamamladı. 1993 yılında Fırat Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'ne kayıt yaptırdı ve 1997 yılında bu bölümden mezun oldu. Şubat 1998'de mezun olduğu bölümde Katıhal Fiziği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine ve Mart 1998'de Elazığ-Balakgazi Lisesi'nde Fizik-Fen Bilgisi Öğretmeni olarak göreve başladı. 2001 yılında yüksek lisans öğrenimini tamamladıktan sonra yedek subay olarak askerliğini yaptı. Metaller üzerine olan ilgisinden dolayı 2002 yılında Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başladı ve halen devam etmektedir.

Öğretmenliğe başladığı günden bu yana Elazığ'da farklı okullarda Fizik, Fen Bilgisi ve İngilizce derslerine girdi. Halen Elazığ-Şahinkaya İlköğretim Okulu'nda İngilizce derslerine girmektedir. Kendisi evli ve bir çocuk babasıdır.

Mehmet KAYA