
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

BAKIR VE TİTANYUM İLAVELİ NiTi ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLARIN TOZ METALURJİSİ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEBİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Naci Arda TANIŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KASIM 2015

ETİK BEYAN

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

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

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

Naci Arda TANIŞ
27.11.2015

BAKIR VE TİTANYUM İLAVELİ NiTi ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLARIN TOZ METALURJİSİ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEBİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Naci Arda TANIŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2015

ÖZET

NiTi alaşımları eşsiz şekil hafıza ve süperelastik özelliklerinin yanında korozyon dirençleri ve çok iyi biyouyumluluk sayesinde başta medikal olmak üzere otomotiv, savunma ve uzay ve havacılık gibi alanlarda ün kazanmıştır. Ülkemizde ileri teknolojik parçaların üretilebilirliğinin gelişmiş ülkelere nazaran zayıf olması NiTi alaşımlarının da ekonomik olarak araştırılmasını da geri plana atmıştır. Ni ve Ti elementlerinin yüksek erime sıcaklıkları bu elementlerinin alaşımlarının döküm ile üretimini enerji sarfiyatının katlanmasından dolayı ekonomik olarak üretilmesine engel teşkil etmektedir. Bundan dolayı NiTi alaşımların toz metalürjisi tekniği ile üretiminin daha ekonomik olacağı ve alaşım özelliklerine üretim sırasında müdahale edilebilmesinden dolayı daha avantajlı kılmaktadır. Bu çalışmada, şekil hafıza özelliği gösteren ön alaşımlı NiTi tozlarına, %1 Ti ilave edilmiş tozlar tüplere konularak turbola ve planetary de karıştırılmıştır. NiTi numuneleri ve %6 Cu ilave edilmiş NiTi numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin kimyasal kompozisyonlarına göre preslenebilme özellikleri ham yoğunlukları hesaplanmıştır. Sonrasında preslenen numuneler 900°C ve 1050°C sıcaklıklar da 60, 180 ve 300 dakika sinterleme sürelerinde 6 farklı parametrede sinterlenmiş ve sonrası numunelerin yoğunlukları alınarak gözeneklilik oranları hesaplanmıştır. Optik mikroskop incelemelerinde taneler arasındaki bağ oluşumlarına ve elementlerin yoğunluklarına bağlı olarak oluşan faz değişimleri kontrast farklılıkları ile tespit edilmiştir. Kontrast farklılıkları SEM ve çizgisel EDS uygulamaları ile elementel düzeyde sinterleme sırasında difüzyona bağlı oluşan değişimler saptanmıştır. Ölçülen vickers sertlik değerleri ile numunelerin kimysal komposizyonlarına bağlı olarak sertliklerde farklılıklar olduğu saptanmıştır. Ti ilave edilen numunelerde sertliğin arttığı tespit edilmiştir. Sinterlenen numunelerin XRD analizlerinde şekil bellek etkisi için gerekli olan östenitik (B_2), martenzitik (B19') ve Ni_4Ti_3 gibi fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 915.1.094
Anahtar Kelimeler : Şekil Hafızalı Alaşım, NiTi ,Toz Metalurjisi, Sinterleme
Sayfa Adedi : 97
Danışman : Doç. Dr. Bülent BOSTAN

INVESTIGATING OF PRODUCTION COPPER AND TITANIUM ADDING NiTi SHAPE MEMORY ALLOYS BY POWDER METALLURGY

(M. Sc. Thesis)

Naci Arda TANIŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2015

ABSTRACT

NiTi shape memory alloys, has earned reputation in medical , automotive , military and aerospace industries thanks to their unique shape memory and superelasticity with superior corrosion resistance and biocompatibility. The economic investigation of NiTi alloys has also not taken much consideration due to the poor manufacturing production ability of Turkey compared to the developed countries. High melting temperature of Ni and Ti elements hampered to manufacture NiTi shape memory alloys with casting methods as these methods highly depend on fuel consumption. Therefore manufacturing of powder metallurg is more advantageous due to lower sintering temperature and availability invention of alloys properties during production. In this study, pre-alloyed NiTi samples, NiTi samples of %1 Ti adding and mixed in turbola, NiTi samples of %1 Ti adding and mixed in planetary and NiTi samples of %6 Cu adding are prepared. Pressability of prepared samples are measured by their bulk density based on their chemical composition. After pressing, prepared samples are sintered at 900°C and 1050°C in 1,3 and 5 hours. Afterwards their porosity ratios are measured by their full density. Contrast differences are detected through SEM and EDS applications within which diffisuon-based differences are occurred during elemental level sintering. Their hardness have been compared according to their chemical compositions with Vickers hardness device. After measuring their hardness, their austenitic phase B2, martensitic phase B19' and Ni_4Ti_3 phase are identified by XRD analysis.

Science Code : 915.1.904
Key Words : Shape memory, NiTi, alloys, Powder Metallurgy and Sintering
Page Number : 97
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Bülent BOSTAN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgisini, desteğini ve tecrübesini hiç esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Bülent BOSTANA'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım. Çalışmam sırasında desteklerini hiç esirgemeyen Doç. Dr. Ahmet Güral'a, Yrd.Doç.Dr. Hakan Gökmeşe'ye ve Öğr.Gör.Dr. Sinan AKSÖZ'e, laboratuvara ilk girdiğim günden beri bana olan yardımlarını hiç esirgemeyen arkdaşlarım Öğr.Gör. Onur ALTUNTAŞ, Öğr. Gör. Ufuk TAŞCI, Araş. Gör. Taha Alper YILMAZ, Açelya Ecem YILDIZ ve Elif Selen ATMACA'ya , SEM analizlerini yapmak için yardımcı olan Uzm. Dr. Meyrem POLAT, XRD analizlerinde yardımını esirgemeyen Doç. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisansım sırasında maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen ailem Ayşe TANIŞ ile Cemre TANIŞ'a ve özeLlikle 2014 yılının Ağustos ayında aramızdan ayrılan ve o ana kadar elini üzerimizden çekmeyen babam Hüseyin TANIŞ'a teşekkür eder ve saygıyla anarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

RESİMLERİN LİSTESİ xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR xv

1.GİRİŞ 1

2.ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLAR 3

2.1. Şekil Bellekli Alaşımların Martenzitik Faz Dönüşümleri 3

2.1.1. Tek yönlü şekil hafıza etkisi 5

2.1.2. Çift yönlü şekil hafıza etkisi 5

2.2.Şekil Bellekli Alaşımların Süperelastiklik Özelliği 6

2.3. Şekil Bellek Özelliği Gösteren Alaşımlar 7

3. NİKEL TİTANYUM ŞEKİL BELLEK ALAŞIMLARI 9

3.2. Faz Diyagramı 10

3.3. NiTi Şekil Bellekli Alaşımların Yapısı ve Dönüşümleri 11

3.3.1. NiTi alaşımlarda martenzitik dönüşüm 13

3.3.2. Nikel titanyum şekil bellekli alaşımlarda R dönüşümü 14

3.3.3. Nikel titanyum alaşımlarında östenitik faz dönüşümü 14

3.4. Nikel Titanyum Şekil Bellekli Alaşımların Mekanik Özellikleri 15

3.5. NiTi Alaşımlarında Ni Oranının Alaşıma Etkisi 17

Sayfa

3.6. Katkı Elemanlarının Nikel Titanyum Alaşımlarının Martenzitik Dönüşü Sıcaklığına Etkisi 18

3.7. NiTi Alaşımlarında Korozyon Davranışı 19

3.8. NiTi Şekil Bellekli Alaşımların Üretim Yöntemleri, ... 20

3.8.1. Nikel titanyum şekil bellekli alaşımların kullanım alanları..... 21

4. TOZ METALURJİSİ..... 25

4.1. Toz Metalurjisinin Avantajları 26

4.2. Toz Metalurjisi Yönteminin Dezavantajları..... 27

4.3. Metal Tozlarının Üretimi..... 27

4.3.1. Metal tozu hazırlama yöntemleri..... 28

4.3.2. Toz karıştırma..... 33

4.3.3. Toz presleme 33

4.3.4. Sinterleme..... 35

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 39

5.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler 41

5.2. Karıştırma İşlemi..... 41

5.2.1. Turbola 41

5.2.2. Planetary..... 41

5.3. Soğuk Presleme İşlemi 42

5.4. Ham Yoğunluk Ölçümleri..... 42

5.5. Sinterleme İşlemi..... 43

5.6. Yoğunluk Ölçümü 45

5.7. Analizler İçin Yapılan Testler 45

5.7.1. Numunelerin test için hazırlanması..... 45

Sayfa

5.7.2. SEM ve EDS analizi 45

5.7.3 Sertlik analizleri 46

5.7.4 X-Işını kırınım analizi (XRD) 46

6. DENEYSEL SONUÇLAR 47

6.1. Yoğunluk Ölçümleri 47

6.2. Optik Mikroskop İncelemeleri 50

6.2.1 NiTi numunelerinin mikroyapı analizleri 51

6.2.2. %1 Ti ilave edilerek turbolada karıştırılan NiTi numunlerinin mikroyapı analizleri 52

6.2.3. %1 Ti ilave edilerek planetary de karıştırılan NiTi numunelerinin mikroyapı analizleri 54

6.2.4. %6 Cu ilave edilerek turbolada karıştırılan NiTi numunelerinin mikroyapı analizleri 55

6.3. SEM VE EDS ANALİZLERİ 56

6.3.1. NiTi numunelerinin SEM ve EDS analizleri 56

6.3.2. %1 Ti ilave edilmiş ve turbolada karıştırılmış NiTi numunelerinin SEM ve EDS analizleri 71

6.3.3. %1 Ti ilave edilmiş ve planetaryde karıştırılmış NiTi numunelerinin SEM ve EDS analizleri 73

6.3.4. %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunelerinin SEM ve EDS analizleri 77

6.4. Sertlik Ölçümleri 81

6.5. 900°C ve 1050°C'de Sinterlenen NiTi Numunelerinin XRD Analizleri 84

7. SONUÇ VE ÖNERİLER 89

7.1. Sonuçlar 89

7.2. Öneriler 90

KAYNAKLAR 93

ÖZGEÇMİŞ 927

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Bazı şekil bellekli alaşımların bileşim oranları, martenzitik dönüşüm sıcaklıkları ve histerisizleri 8

Çizelge 3.1. NiTi Şekil Bellekli Alaşımların Mekanik Özellikleri..... 16

Çizelge 5.1. Titanyum katılmış ön alaşımlı NiTi tozları içeriği 39

Çizelge 5.2. Sinterleme işleminin parametreleri..... 42

Çizelge 6.1. 900°C' de 1 saat sinterlenen numunelerin ham ve tam yoğunlukları..... 45

Çizelge 6.2. 1050°C'de 1 saat sinterlenen numunelerin ham ve tam yoğunlukları..... 46

Çizelge 6.3. 900°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin ham ve tam yoğunlukları..... 46

Çizelge 6.4. 1050°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin ham ve tam yoğunlukları..... 46

Çizelge 6.5. 900°C'de 5 saat sinterlenen numunelerin ham ve tam yoğunlukları..... 47

Çizelge 6.6. 1050°C'de 5 saat sinterlenen numunelerin ham ve tam yoğunlukları..... 47

Çizelge 6.7. NiTi numunelerinin Vickers Sertlik Değerleri 79

Çizelge 6.8. %1 Ti ilave edilmiş ve turbola da karıştırılmış NiTi numunelerinin Vickers Sertlik Değerleri..... 80

Çizelge 6.9. %6 Cu eklenmiş NiTi numunelerinin Vickers Sertlik Analiz Değerleri 81

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1 Martenzitik Dönüşüm (a) Şekil değişimi (b) Kayma ve (c) İkizlenme 4

Şekil 2.2 Asimetrik yönlenmiş martenzit fazın örnek gösterimi 4

Şekil 2.3. Şekil Bellekli alaşımlarda tek yönlü şekil değiştirme..... 5

Şekil 2.4. Şekil bellekli alaşımlarda çift yönlü şekil değiştirme..... 6

Şekil 2.5. Östenitin süperelastik deformasyonu a) gerilme – genleme diyagramı eşit gelen bölgelerde ki mikroyapılarda gösterilmektedir. b) Zorlama ile hizterisizingerilme genleme eğrisinde gösterimi..... 6

Şekil 2.6. Gerilme ve genlemeye bağlı olarak östenit fazı 7

Şekil 3.1. Nikel Titanyum ikili faz diyagramı 10

Şekil 3.2. NiTi B2 ana fazının kristal yapısı..... 11

Şekil 3.3. Martenzitik dönüşüm sonrası NiTi B19’ monoklinik yapısı 12

Şekil.3.4. NiTi östenit yapıdan martenzit yapıya üç farklı dönüşüm yolu 12

Şekil 3.5. Martenzitik dönüşüm ve histerisizi..... 13

Şekil 3.6. B2 fazından R fazına dönüşüm..... 14

Şekil 3.7. NiTi fazının martenzit ve östenit yapıları..... 15

Şekil 3.8. Östenit fazda ki ve martenzit fazda ki NiTi alaşımının Elastikiyet Modulü .. 17

Şekil 3.9. NiTi Alaşımlarının M_s sıcaklık değişimleri..... 18

Şekil.3.10. NiTi Alaşımlarının martenzit başlama sıcaklığına diğer elementlerin etkisi 19

Şekil 3.11. Nikel Titanyum Şekil Bellekli Alaşımların Üretim Yöntemleri 20

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.1. Toz metalurjisi ile üretilmiş parçaların kullanım alanları..... 25

Şekil 4.2. TM Yöntemleri ve TaneBoyutu arasındaki ilişki 27

Şekil.4.3. Atomizasyonyönteminin ana safhaları 28

Şekil.4.4. Bilyalı değirmende öğütme..... 29

Şekil 4.5. Elektrolitik yöntemle toz üretimi..... 31

Şekil 4.6. Basınç değerine göre toz parçanın fiziksel özelliklerinin değişimi 33

Şekil 4.7. Çift yönlü toz presleme işlemi..... 33

Şekil 4.8. Tek yönlü presleme işlemi ve aşamaları 34

Şekil.4.9. Sinterleme işleminin mekanizmaları 35

Şekil 5.1 Deneysel çalışma akış şeması..... 38

Şekil 5.2 Sinterleme Şeması 42

Şekil 6.1. NiTi numunelerinin Vickers Sertlik Değerleri (HV5)..... 78

Şekil 6.2. %1 Ti ilave edilmiş ve turbola da krıştırılmış NiTi numunelerinin Vickers sertlik analizlerinin grafiksel gösterimi 79

Şekil 6.3. %6 Cu eklenmiş NiTi numunelerinin Vickers Sertlik analizlerinin grafiksel gösterimi 80

Şekil 6.4. 900 ve 1050°'de 1 saat sinterlenen NiTi numunelerinin XRD analizi..... 82

Şekil 6.5. 900°C ve 1050°C'de 3 saatte sinterlenen numunelerin XRD analizleri..... 83

Şekil 6.6. 900°C ve 1050°C'de 5 saat sinterlenen numunelerin XRD analizler..... 84

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 3.1. Nitinol'un çeşitli kullanım alanları 9

Resim 5.1. Soğuk presleme işleminin yapıldığı hidrolik ünite 40

Resim 5.2. Sinterleme işleminin yapıldığı ünite 41

Resim 5.3. SEM ve EDS Analizlerinin yapıldığı ünite 44

Resim 6.1. NiTi numunelerinin optik mikroskop görüntüleri a) 900°C' de 1 saat sinterlenen numune b) 1050°C'de 1 saat sinterlenen numune c)900°C'de 3 saat sinterlenen numune d) 1050°C'de 3 saat sinterlenen numune e) 900 °C'de 5 saat sinterlenen numune f) 1050°C'de 5 saat sinterlenen numune.. 49

Resim 6.2. Ağırlıkça %1 Ti ilave edilmiş ve Turbola'da karıştırılmış NiTi numunelerinin optik mikroskop görüntüleri. a) 900°C'de 1 saat sinterlenen numune b) 900°C'de 3 saat sinterlenen numune c) 1050°C'de 3 saat sinterlenen numune d) 900°C'de 5 saat sinterlenen numune e) 1050°C'de 5 saat sinterlenen numune 50

Resim 6.3 %1 Ti ilave edilerek Planetary'de karıştırılan NiTi numunelerinin mikroyapıları a) 900°C'de 1 saat sinterlenen b) 900°C'de 3 saat sinterlenen c) 1050°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numuneleri 51

Resim 6.4. Ağ. %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunelerinin mikroyapı görüntüleri a) 900°C'de 1 saat sinterlenen b) 1050°C'de 1 saat sinterlenen c) 900°C'de 3 saat sinterlenen d) 900°C'de 5 saat sinterlenen e) 1050°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesi 53

Resim 6.5. 900°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin SEM görüntüsü ve Genel EDS analizi 54

Resim 6.6 900°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin çizgisel analizi 55

Resim 6.7. 1050°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin SEM görüntüsü ve genel EDS analizi 56

Resim 6.8. 1050°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunelerinin çizgisel analizleri 57

Resim 6.9. 900°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin genel SEM ve EDS analizleri 58

Resim 6.10. 900°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin çizgisel EDS analizleri 59

Resim **Sayfa**

Resim 6.11. 1050°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin genel SEM ve EDS analizleri. 60

Resim 6.12. 1050°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin çizgisel SEM ve EDS analizleri 61

Resim 6.13. 900°'de 5 saat sinterlenen NiTi numunelerinin genel SEM ve EDS analizleri..... 62

Resim 6.14. 900°C'de 5 saat sinterlenen numunelerin çizgisel SEM ve EDS analizleri 63

Resim 6.15. 1050°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesinin SEM görüntüsü ve EDS Analizi..... 64

Resim 6.16. 1050°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunelerinin çizgisel EDS analizi.... 65

Resim 6.17. 900°C'de 1 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilerek Turbola'da karıştırılan NiTinumunelerinin genel SEM görüntüsü ve EDS analizleri..... 66

Resim 6.18. 900°C'de 5 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilmiş ve turbolada karıştırılmış NiTi numunelerinin SEM görüntüleri ve EDS analizleri 68

Resim 6.19. 1050°C'de 5 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilmiş ve Turbola da karıştırılmış NiTi numunesinin SEM görüntüsü ve EDS analizi 69

Resim 6.20. 900°C'de 1 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilmiş ve Planetery de karıştırılmışNiTi numunesinin SEM görüntüsü ve EDS analizi 71

Resim 6.21. 900°C'de 3 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilen ve planetary de karıştırılan numunenin SEM ve EDS analizleri 72

Resim 6.22. 1050°C'de 3 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilmiş ve Planetary'de karıştırılmış NiTi numunelerinin SEM ve EDS Analizleri 73

Resim 6.23. 900°C'de 1 saat sinterlenen %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunesinin SEM ve EDS analizleri 75

Resim 6.24. 900°C'de 5 saat sinterlenen %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunesinin SEM ve EDS analizleri 76

Resim 6.25 1050°C'de 5 saat sinterlenen %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunesinin SEM ve EDS analizleri 77

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklama**
$\mathbf{A_S}$	Östenit Başlama Sıcaklığı
$\mathbf{A_f}$	Östenit Bitiş Sıcaklığı
$\mathbf{M_s}$	Martenzit Başlama Sıcaklığı
$\mathbf{M_f}$	Martenzit Bitiş Sıcaklığı
d	Yoğunluk
$\mathbf{d_{ham}}$	Ham Yoğunluk
ƛ	Dalga Boyu
t	Sıcaklık
r	Yarıçap
HV	Vickers Sertlik Değeri
V	Hacim
h	Yükseklik
$\mathbf{\Delta G^o}$	Serbest enerjideki değişim
ΔH	Entalpi
µm	Mikrometre

Kısaltmalar	**Açıklama**
BC	Bağ kaplama (Bond coat)
EDS	Enerji Dağılımlı Spekrometre
HMK	Hacim Merkezli Kübik Yapı
HMT	Hacim merkez tetragonal
HV	Vickers sertlik değeri
kcal	Kilokalori
mm	Milimetre
Mpa	Mega Pascal
Pa	Paskal
R	Rombik Yapı
SEM	Elektron Taramalı Mikroskop
ŞBA	Şekil Bellekli Alaşım
XRD	X – ışınları kırınımı
TM	Toz Metalurjisi
YMK	Yüzey Merkezli Kübik Yapı

1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojik gelişmeler malzeme alanında ki gelişmelere bağlıdır. Son yıllarda teknoloji ve endüstri de meydana gelen hızlı gelişmeye ve pahalanan enerjiye bağlı olarak daha üstün özelliklere sahip malzemelere olan gereksinim gün geçtikçe artmaktadır. Teknoloji ve endüstri de ki gelişmelere bağlı olarak malzeme bilimi alanında araştırmaların temel amacı malzmelerin özelliklerini ve performanslarını geliştirmektir. Malzemelerin mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerini iyileştirmede; kimyasal modifikasyon, ısıl işlemler, mekanik ve termomekanik işlemler kullanılmaktadır. Değişen teknoloji ile ihtiyaçlarda farklılaşmıştır.

Şekil hafızalı alaşımlar, dış etkenlerden dolayı bozulan malzeme geometrisinin, uygun ısıl işlemlere maruz bırakılarak gerçek şekline veya boyutuna geri dönebilen malzemeler olarak tanımlanır [1]. 1960 yılından itibaren Şekil Hafızalı Alaşım teknolojisi fonksiyonel kullanım için sunduğu seçeneklerleberaber son yıllarda gelişmesi için gereken çalışmaları çok hızlı bir şekilde arttırmıştır. Bunların üzerine son yıllarda şekil bellekli alaşımlar üzerine alınan patent oranı hızla artmaktadır. (Son 20 alınan patentlerde %27'si ilk 10 yılda alınırken %73'ü son on yılda alınmıştır) [3]. Bu yıllarda alınan patentlerin çoğu biyomedikal alanında olsa bile, günümüzde ısıtma, havalandırma, otomotiv ve güvenlik gibi genel sanayi alanında hızlanmıştır. Ayrıca son yıllarda havacılık ve uzay alanında önemli çalışmalar yapılmaktadır [4].

Alaşımların bir kısmının sıcaklık ve zorlamanın etkisiyle büyük oranlarda şekil değiştirmesi 1930'lar da keşfedilmiş ve bilimsel çalışmalar başlamıştır. İlk olarak 1932 yılında Altın – Kadmiyum alaşımının üzerine yapılan ısıl işlemlerde büyük ölçüde şekil değiştirmesi incelenmesi üzerine bu alaşımın belli sıcaklık aralığında şekil değiştirdiği keşfedilmiştir. Daha sonra şekil değişimin belli sıcaklık aralığında olması nikel ve bakır alaşımlarında özellikle NiTi alaşımlarında gerçekleştiği görülmüştür.

NiTi şekil bellekli alaşımlar sağlam ve çok işlevli olmaları sebebiyle kaplinler, aktuatörler, sensörler, gözlük camları, tekstil ve medikal gibi birçok alanda, hafıza ve süperelastiklik özellikleri sayesinde birçok alanda kendine kullanım alanı bulmaktadır [7,11]. Sundukları bu özelliklerinin kombinasyonuyla iyi biyouyumlulukları ve bunlarla bağlantılı yüksek

mekanik tepkileriyle, stentler, ortodontik implantlar ve ortopedik implantlar gibi dental ve biyomedikal alanların da hatırı sayılı malzemeler haline gelmişlerdir [4,5].

NiTi şekil hafızaların üretiminde kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlardan bazıları vakum ark yöntemi, vakum indüksiyon yöntemi, elektron ışını ark yöntemi, plazma ark yöntemi ve toz metalurjisi ile üretimi olmak ile beraber toz metalurjisi ile üretiminde de kendinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi, konvansiyonel sinterleme, sıcak izostatik presleme, metal enjeksiyon kalıplama ve plazma kıvılcım sinterleme gibi yöntemler kullanılmıştır [6-11].

Yapılan çalışmada ön alaşımlı NiTi tozlarından, %1 Ti ilave edilmişNiTi tozlarından ve %6 Cu eklenmiş NiTi tozlarından dört ayrı grupta numuneler hazırlanmış ve hazırlanan numuneler geleneksel toz metalurjisi yöntemleri ile üretilmiştir. Üretilen numunelerin kimyasal komposizyonlarına göre preslenme kabiliyetlerine, farklı süre ve sıcaklıklarda ki sinterleme kabiliyetlerine bakılmış. Yapılan optik analizler ile kontrast farkları, SEM ve EDS analizleri ile kimyasal komposizyon dağılımları incelenirken, vickers sertlik cihazı ile sertlikleri ölçülmüştür. Son olarak NiTi numunelerine XRD analizleri yapılarak önce ki çalışmalar da bulunan katı NiTi numunelerinde bulunan $NiTi_2$, $NiTi_3$, NiTi, ve Ni_4Ti_3 fazlarının bulunup bulunmadığının analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu yapılan çalışmalar tezde 7 bölüm halinde ele alınmıştır. Giriş, Şekil Bellekli Alaşımlar ve NiTi Şekil Bellekli Alaşımlar bölümlerinde genel uygulamalar ve kullanım alanları hakkında bilgi verilirken 4. Bölümde çalışmamızda da bazı bölümlerinin yer aldığı toz metalürjisi üretim metodları hakkında bilgi verilmiştir. 5. Bölümde deneylerde kullanılan ekipman ve malzeme tanıtılırken 6. bölümde ise yöntemlerin uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar verilmiştir. Son bölümde ise elde edilen sonuçlar maddeler halinde ele alınarak başlangıçtan sonra varıncaya kadar temel sonuçlar ele alınmıştır.

2. ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLAR

Şekil bellekli alaşım terimi uygun ısıl işlemde, ilk şekline geri dönebilen malzemeler için kullanılır. Bu malzemeler yaygın olarak, düşük sıcaklıklarda plastik olarak deforme edildikten sonra, yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldıklarında eski şekillerine geri dönerler [2].

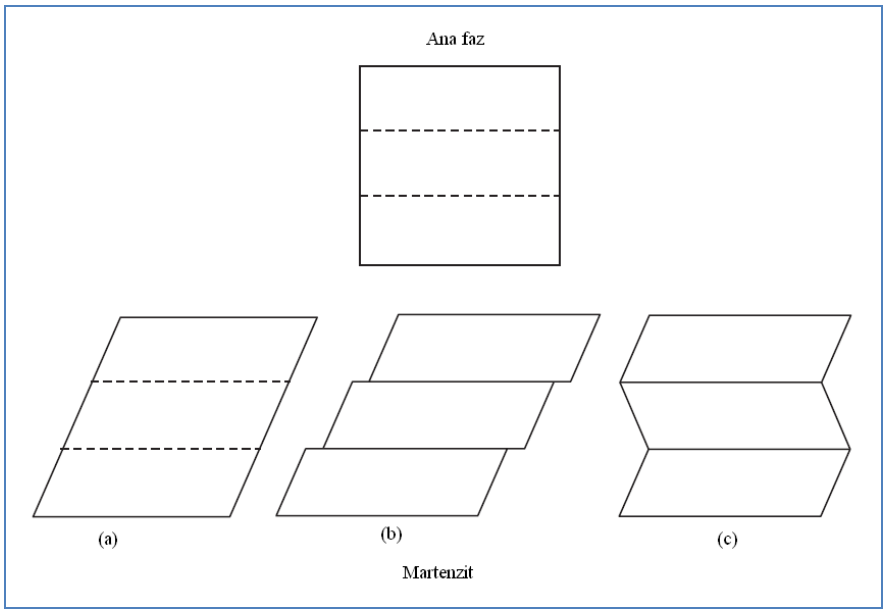
Ticari amaçlı, şekil bellek özelliği gösteren alaşım sayısı çok olmasına rağmen bunlardan bazıları şekil değişiminin geri dönmesi sırasında büyük gerilmeler oluşturur. Bu gruplar içinde en büyük önemi Nikel-Titanyum alaşımları ve CuZnAl ve CuAlNi gibi bakır esaslı alaşımlar taşır [12].

Şekil bellek özelliği daha iyi anlaşıldıkça diğer şekil bellek gösteren alaşımların bulunmasının da önü açılmıştır.

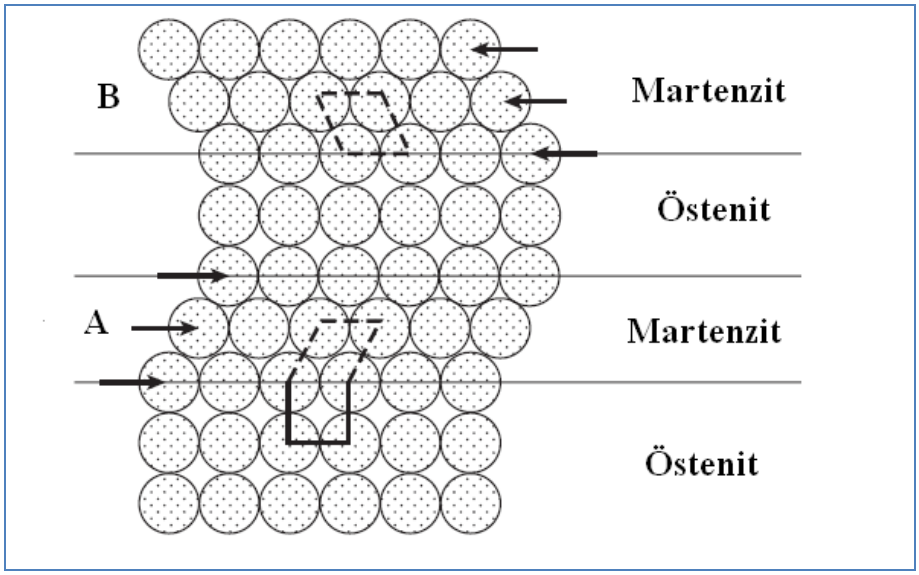
2.1. Şekil Bellekli Alaşımların Martenzitik Faz Dönüşümleri

Şekil bellek özelliği ve süper elastiklik özelliği şekil bellekli alaşımların en önemli özelliğidir [13]. ŞBA'lar iki yada daha fazla metalin alaşımlandıktan sonra önceden belirlenmiş şekline deforme edildikten sonra belirli bir sıcaklıkta geri dönmesidir. Bu da sıcaklığa bağlı kristal yapıla olan martenzit ve östenit yapıların sayesinde gerçekleşir [14]. Martenzit yapının kristal yapısı östenitten daha az simetriktir bu yüzden de kayma gerilimleri oluşur. Gerinmenin düşmesi ile hem kayma hem de ikizlenme oluşur. (Şekil 2.1.)

Şekil 2.2 ' de görüldüğü gibi A martenzit bölgesi ve B martenzit bölgesi aynı yapıda fakat farklı yönlerdedir [14]. Buna da martenzitin karşılık gelme değişkeni denir.



Şekil 2.1. Martenzitik Dönüşüm (a) Şekil değişimi (b) Kayma ve (c) İkizlenme [15]



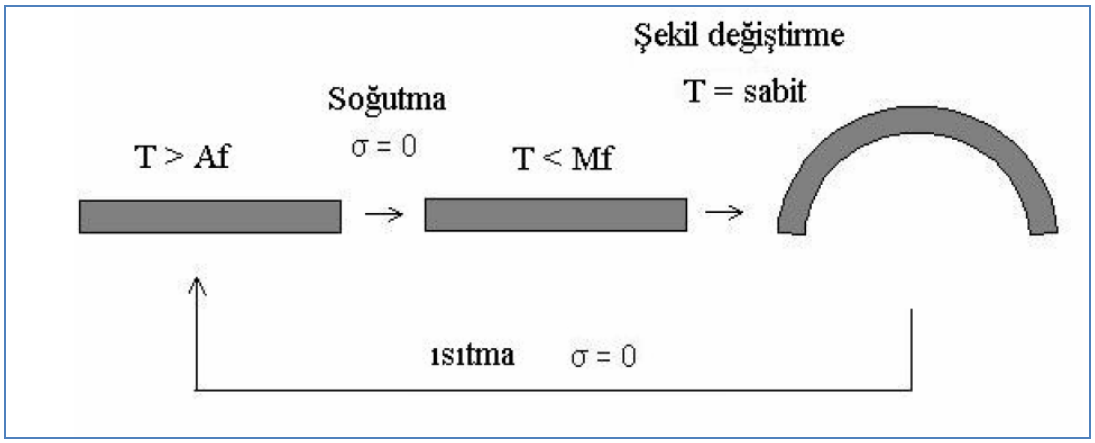
Şekil 2.2. Asimetrik yönlenmiş martenzit fazın örnek gösterimi [15]

ŞBA iki farklı kristal yapı içermektedir. Yüksek sıcaklık fazına östenit ya da ana faz denir ve hacim merkezli kübik kristal yapıdadır. Düşük sıcaklık fazları ise martenzittir ve düşük simetrilerle karakterize tetragonal, ortorombik ya da monoklinik kristal yapıdadır. Kristalografi sayısı yönlenme ve malzeme kayma yönlerine göre eş değer olarak farklılıklar gösterebilir [16].

2.1.1. Tek yönlü şekil hafıza etkisi

Şekil bellek alaşımı A_S (Östenit başlama) sıcaklığına düştüğü zaman alaşım nispeten yumuşaktır, bu yapı eğilerek veya gerilerek bu yeni şeklini geçiş sıcaklığının üzerine kadar ihtiva eder. Ve geçiş sıcaklığından sonra malzeme ilk şekline geri döner.

Şekil 2.3'te görüldüğü gibi tek yönlü geri dönüşümde yüksek sıcaklıktan soğutmak makroskopik şekil değişikliklerine neden olmaz çünkü ikizlenmiş martenzit yapıdan restore edilmiştir [14].

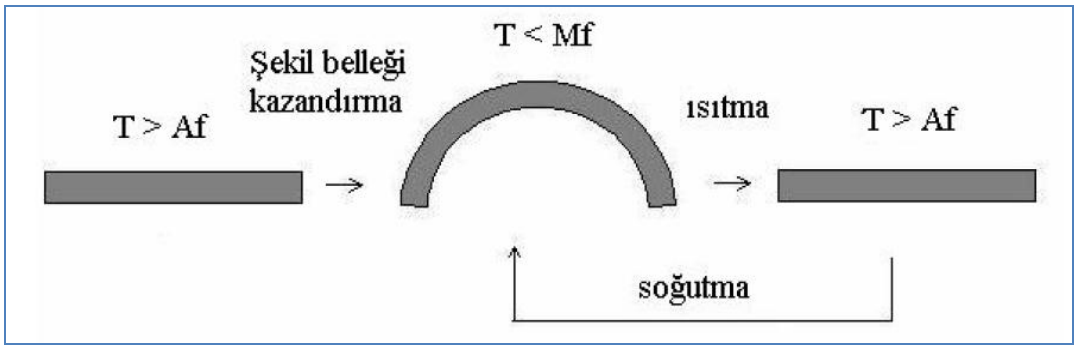


Şekil 2.3. Şekil Bellekli alaşımlarda tek yönlü şekil değiştirme [13]

2.1.2. Çift yönlü şekil hafıza etkisi

Şekil bellek özelliğinin görülebilmesi için deformasyonun dislokasyon kayması ile değil ikizlenme benzeri bir mekanizma ile olması gerekir. Martenzit eş değerlikleri arasında ikizlenmeden meydana gelen ilişki plakalar arasındaki sınırların düşük enerjili ve hareketli olmasını sağlar.

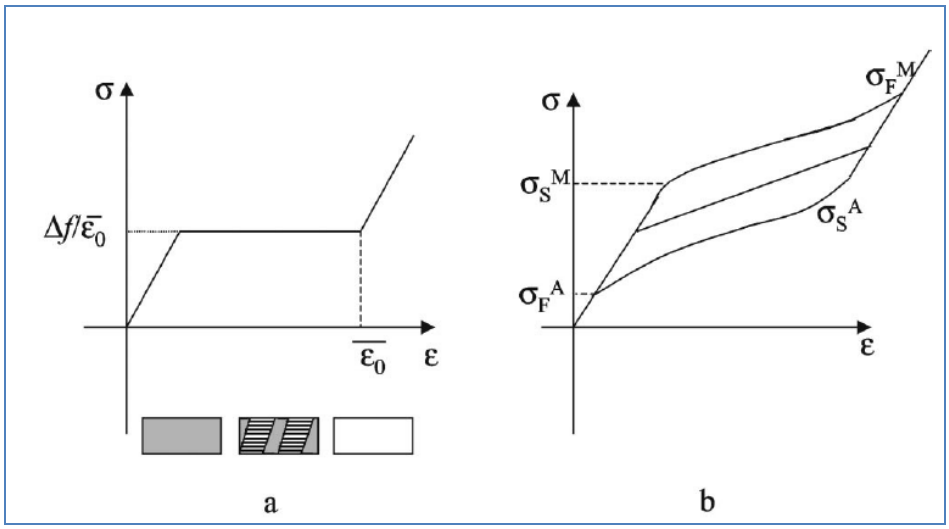
Malzeme gerilme işlemine tabii tutulduğunda plakaların rahatça kayması varyantların gerinimine göre restore edilmesine olanak sağlar. Hareketli olan bu ikiz sınırlar sayesinde bütün varyantlar gerilime en uygun şekilde yönlenmiş varyantlara dönüşür. Çift yönlü şekil bellek etkisi alaşımın düşük ya da yüksek sıcaklıkta ki şekillerini dışarıdan uygulanacak bir gerilmeye ihtiyaç duymadan hatırlamasıdır.(Şekil 2.4.)



Şekil 2.4. Şekil bellekli alaşımlarda çift yönlü şekil değiştirme [13]

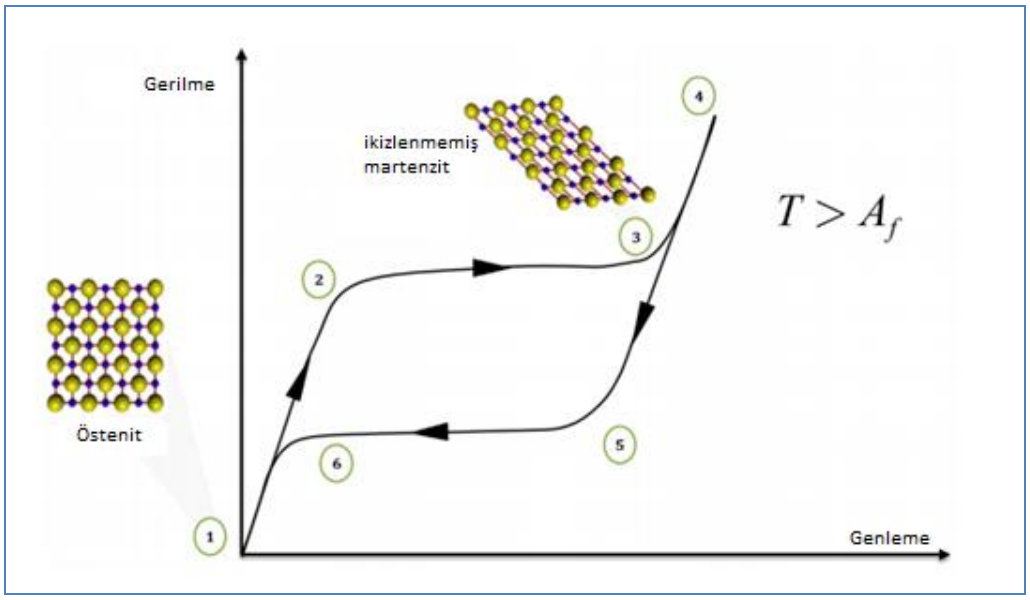
2.2. Şekil Bellekli Alaşımların Süperelastiklik Özelliği

Şekil bellekli alaşımların östenit yapıdan martenzit yapıya dönüşümleri, süper elastik deformasyon ile mümkündür. Yüklenme sırasında ortalama gerinmelerin artmasına bağlı olarak martenzit fazda kırınımda artar [17].



Şekil 2.5. Östenitin süperelastik deformasyonu a) gerilme – genleme diyagramı eşit gelen bölgelerde ki mikroyapılarda gösterilmektedir. b) Zorlama ile hizterisizin gerilme genleme eğrisinde gösterimi [17]

Şekil belleğin aksine süperelastiklik izotermal ve doğaldır. Potansiyel enerji birikimini kapsar. Özellikle Nitinol elastik deformasyonu %8'e yakındır, normalde ise metallerin genelinde bu deformasyon %1 'in altındadır. Yükleme uygulamaları, östenitin ikizlenmemiş martenzite dönüşümünü içerir. Yükleme kesilerek, martenzit faz stabil kalmaz ve orijinal faz olan östenite geri döner (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Gerilme ve genlemeye bağlı olarak östenit fazı [16]

(1) Numaralı malzemenin mikroyapısı sadece östenittir. Yükleme sırasında, faz geçişi için kritik stres olan (2) numaraya ulaşır ve malzeme ikizlenmemiş martenzite dönüşür.(2-3) Faz geçişi tamamlanır, daha fazla yükleme ile birlikte ikizlenmemiş martenzitin üzerinde sadece elastik deformasyonlar oluşur. Yüksek sıcaklık ve gerinmesiz ortamda sabit faz östenittir. (5,6) Faz geçişi için gerekli kritik gerinme değerinde yük kalkınca gözle görülür şekilde östenit faza dönüşüm gözlenir [16-17].

2.3. Şekil Bellek Özelliği Gösteren Alaşımlar

Şekil bellekli alaşımlarla ile ilgili ilk araştırmalar 1932 yılında Chang ve Read tarafından AuCd alaşımında şekil değişim aşamalarının metalografik olarak incelenmesi ve öz direnç değişiklikleriyle açıklanmıştır. At.%46,5 -50 Cd oranına sahip AuCd alaşımının martenzitik dönüşüm sıcaklığı 30° C ile 100° C oranında görülmektedir [13].

Çizelge 2.1. ‘de verilen 1938 yılında şekil bellek özelliği Cu-Zn alaşımında ağ.%38,5- 41 Zn oranında görülmüştür. Takip eden yıllarda diğer bakır ve demir alaşımlarında (CuAnZn, CuAlNi, CuSn, CuMn, Fe-Mn-Si, FePt, FePd) ve 1962 yılında Amerikan Donanma Laboratuvarlarında eş atomik oranda NiTi alaşımında şekil bellek özelliği tespit edilmiştir [18].

Çizelge 2.1. Bazı şekil bellekli alaşımların bileşim oranları, martenzitik dönüşüm sıcaklıkları ve histerisizleri [19]

Alaşım	Bileşim Oranı	Martenzitik Dönüşüm Sıcaklığı Ms (°C)	Histerisis
AgCd	% 44/49 Cd (at.)	-190 ile -50 arası	~ 15
AuCd	% 46.5/50 Cd (at.)	30 ile 100 arası	~ 15
Bakır Esaslı			
CuZn	% 38.5 / 41.5 Zn (ağ.)	-180 ile –10 arası	~ 10
CuAuZn	% 23~28 Au , % 45~47 Zn (at.)	-140 ile 100 arası	~ 35
CuAlNi	% 14 Al , % 3.5 Ni (ağ.)	-150 ile 200 arası	~ 35
CuSn	~ %15 Sn (at.)	-120 ile 30 arası	~ 10
Cu Mn	% 5/35 Cu (at.)	-250 ile 180 arası	~ 25
Nikel Esaslı			
NiTi	% 49-51 Ni (at.)	-50 ile 100 arası	~ 30
NiAl	% 36-38 Al (at.)	-180 ile 100 arası	~ 10
Demir Esaslı			
FeMnSi	% 32 Mn, % 6 Si	-200 ile 150 arası	~ 100
FePt	% 25 Pt (at.)	~ -130	~ 4
FePd	% 30 Pd (at.)	~ -100	

,

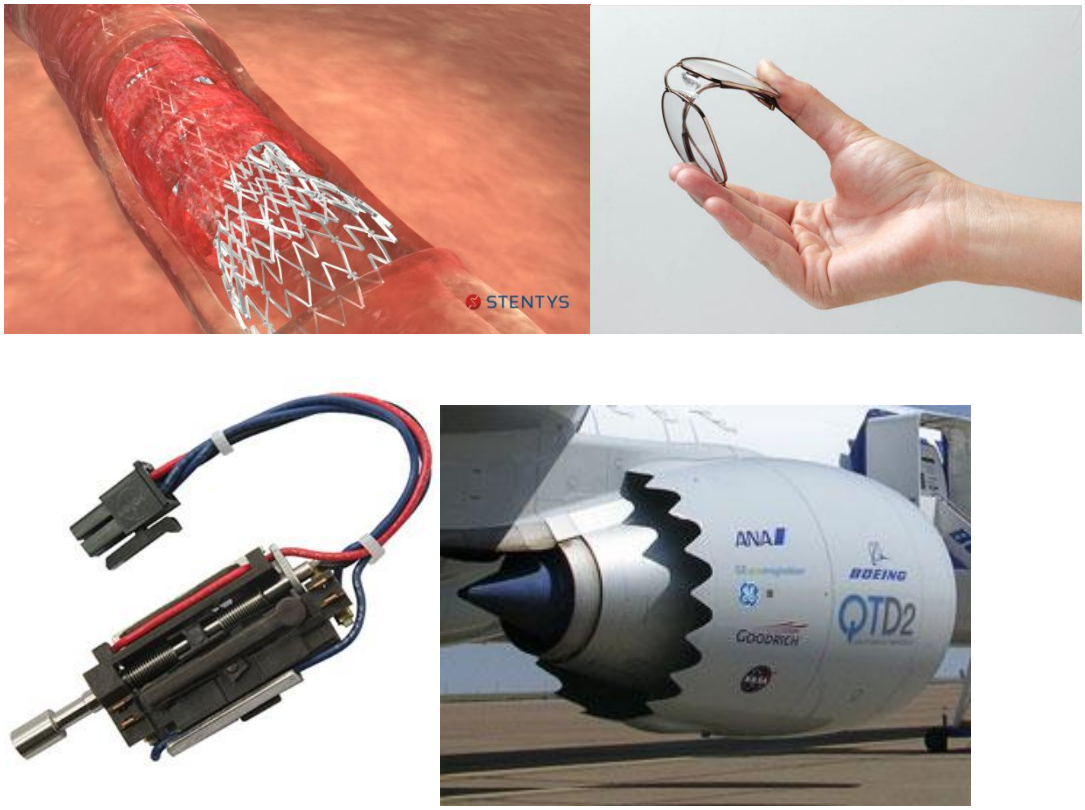
Endüstriyel uygulamalarda en çok kullanılan şekil bellekli alaşımlar bakır ve nikel esaslı alaşımlardır. Bakır alaşımları hakkında Türkiye' de birçok araştırma mevcuttur. Bu araştırmalar 1986 yılında Sabri ALTINTAŞ ve Erol SELİMBEYOĞLU tarafından CuAlNi nin incelenmesiyle başlamıştır.

Nikel esaslı alaşımların, bakır esaslı alaşımlara göre daha yüksek oranda şekil belleği ve süperelastik özelliği göstermesinden dolayı nikel-titanyum şekil bellekli alaşımlar ticari amaçla dünyada kendine daha çok yer bulmaktadır. Ni-Ti üzerine yapılan literatür taramaları bu konu hakkında ABD ve Japonya başta olmak üzere NiTi alaşımı uygulamalarının ve üretiminin bir çok ülkede gerçekleştiğini göstermektedir [20].

3. NİKEL TİTANYUM ŞEKİL BELLEK ALAŞIMLARI

Nikel Titanyum alaşımlarının eş atomik oranlarda şekil bellek özelliği gösterdiğini 1960'lı yılların başlarında Buehler ve yardımcıları keşfetmiştir [21].

Bu tarihten itibaren Nitinol üzerine yapılan birçok araştırma temel şekil değişim davranışları üzerine olmuştur. Medikal alanda değişik ve önemli özellikler ortaya koymasına rağmen asıl olarak ilgiyi 1990'lı yılların ortalarında kalp damar hastalıklarında stent olarak kullanılmasıyla çekmiştir. Günümüzde süperelastiklik ve şekil bellek özellikleriyle medikal, askeri ve enerji alanlarında kendisine yer bulmaktadır. Resim 3.1'de NiTi alaşımlarının kullanım alanlarına dair resimlere yer verilmiştir [22].

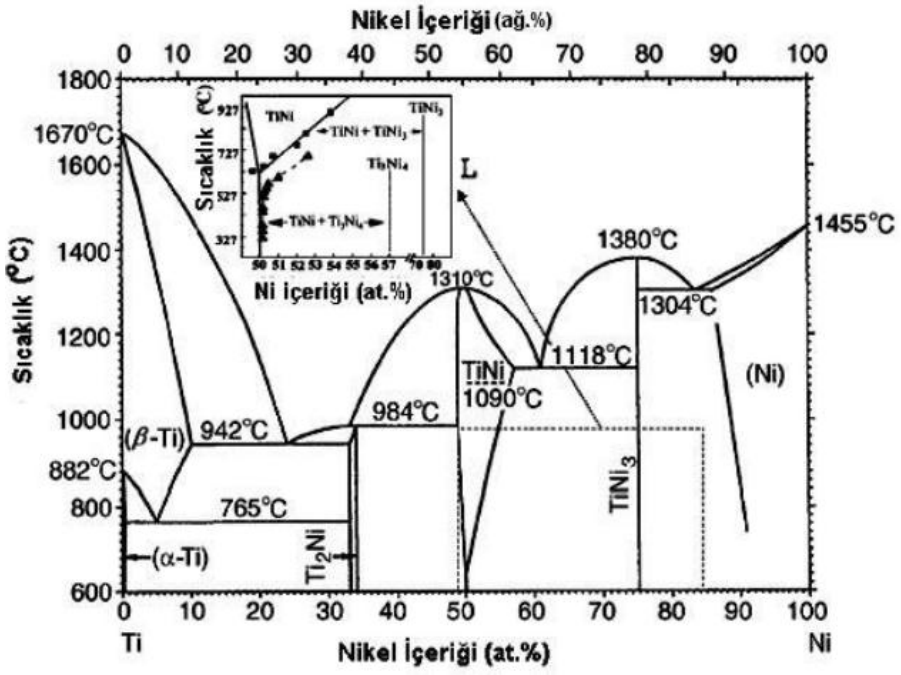


Resim 3.1. Nitinol'un çeşitli kullanım alanları

Bazı hallerde %50'den fazla uygulanan soğuk şekillendirmede oluşan sertleşme optimum sıcaklıkta gerilim giderme tavlaması ile gerilmelerin giderilmesini sağlayabilir, martenzit deforme edildiğinde östenite daha çok mukavemet verir ve malzeme, ısıtma ve soğutma işlemleri ile (iki kademede dönüşüm gösteren şekil bellek) şekil değiştirir [2].

3.2. Faz Diyagramı

Ni-Ti ikili faz diyagramları intermetalik ve katı eriyiklerden oluşmaktadır. Bunların arasında eşit atomik oranda NiTi intermetalikleri şekil bellek özelliği göstermektedir[23]. Saf titanyum ergime derecesi 1670°C, saf nikel ergime derecesi 1455°C'dir. NiTi ergime derecesi ise 1310°C'dir. NiTi intermetalik yapısı 627°C'den itibaren NiTi arafazı oluşturur (Şekil 3.1.).



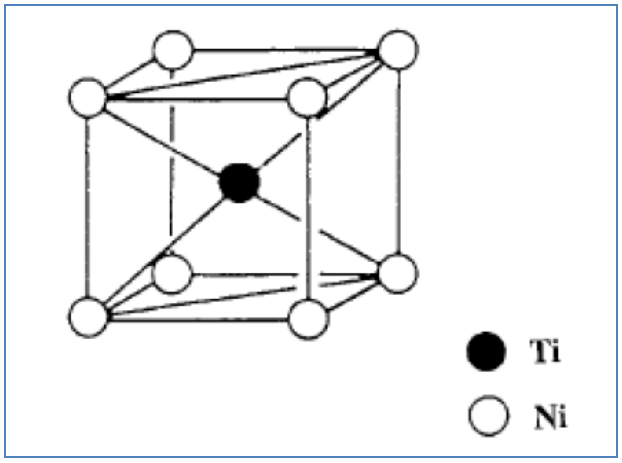
Şekil 3.1. Nikel Titanyum ikili faz diyagramı [13]

NiTi faz diyagramı, şekil bellekli alaşımlar arasında en önemli yeritutan NiTi şekil bellek alaşımının hafıza karakteristiğini geliştirmek için yaygın olarak kullanılır. Örnek olarak nikel bakımından zengin tarafta ince dağılmış Ti_3Ni_4 çökeltileri şekil bellek ve süper elastiklik karakterlerini geliştirmekte çok etkilidirler. Ayrıca şekil bellekli alaşımların iletici uygulamalarında çok küçük sıcaklık histerisizlerinde (1-2 K) oldukça kullanışlı olma özelliği veren ve rombik yapıda olan R fazının dönüşümünü sağlamak içinde kullanılırlar [20].R fazı dönüşümünde sıcaklık histerisizinin dikkat çekmeyecek kadar düşük olması nedeniyle oluşan entalpi değerinin düşük olması bir çok endüstriyel uygulamada da faydalar sağlar. Dizilmiş olan çökeltiler malzemenin bütününde şekil bellek etkisinin görülmesini sağlamaktadır. Diğer açıdan Ti_2Ni fazı ile çökelme sertleşmesi, titanyum

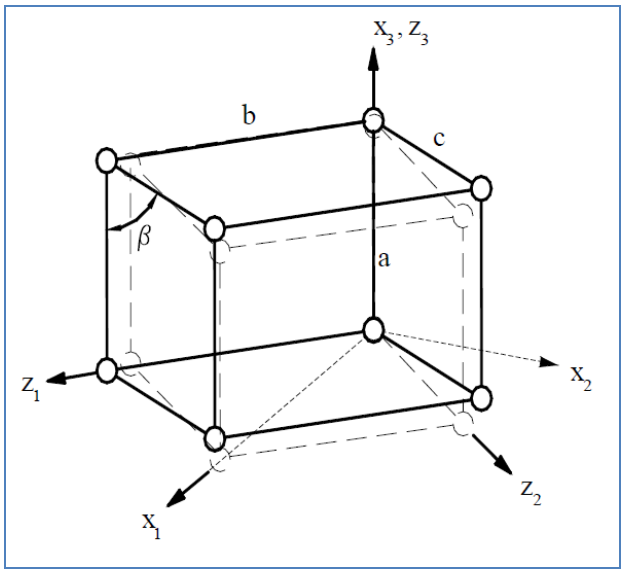
bakımından zengin tarafta, kalın malzemelerde, çözünebilirlik sınırı dikeye yakın olduğu için kullanılmaz. Ama kristalizasyon sonrası, B2 fazının direkt olarak amorf fazdan oluştuğu pulverizasyon çökelme uygulaması yapılmış filmlerde, Ti amorf bölge de çözünmemesine rağmen, TiNi fazı çökelir [25]. Malzemenin bu özelliklerinden yararlanılarak pek çok uygulama alanı doğmuştur.

3.3. NiTi Şekil Bellekli Alaşımların Yapısı ve Dönüşümleri

Eşit atomik oranda olan NiTi alaşımlarında şekil hafıza etkisi ve sözde elastiklik özellikleri termoelastik ve martenzitik dönüşümleri ile bağlantılıdır. Martenzitik dönüşüm esnasında, B2 yapısına sahip olan ana fazdan (β), B19' yapısına dönüşümü gerçekleşir. Yüksek sıcaklık fazı olan östenit burada CsCl kristal yapısında bulunmaktadır [23].Şekil 3.2. Martenzitik fazın kristal yapısının ise uzun araştırmalar ve tartışmalar sonunda Şekil 3.3.teki gibi monoklinik yapıda olduğu bulunmuştur.

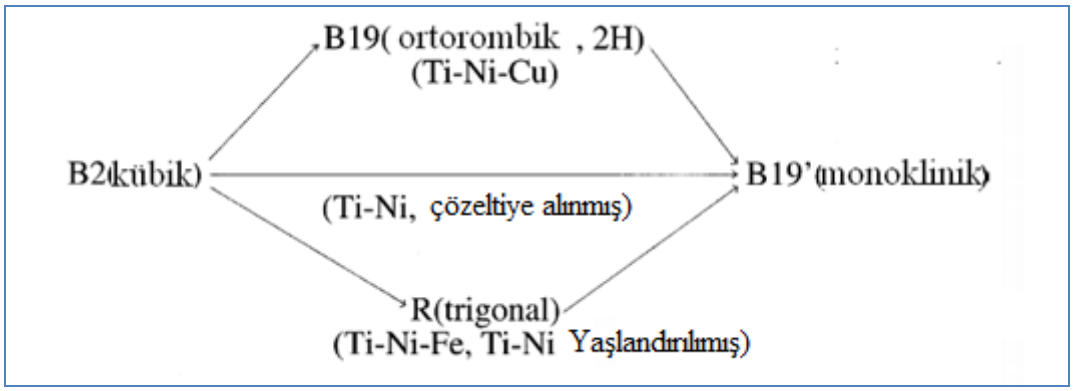


Şekil 3.2. NiTi B_2 ana fazının kristal yapısı.



Şekil 3.3. Martenzitik dönüşüm sonrası NiTi B19’ monoklinik yapısı

Ana faz B_2, komposizyon ve termomekanik şartlara bağlı olarak üç dönüşüm yolundan bir tanesini izleyebilir (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. NiTi östenit yapıdan martenzit yapıya üç farklı dönüşüm yolu

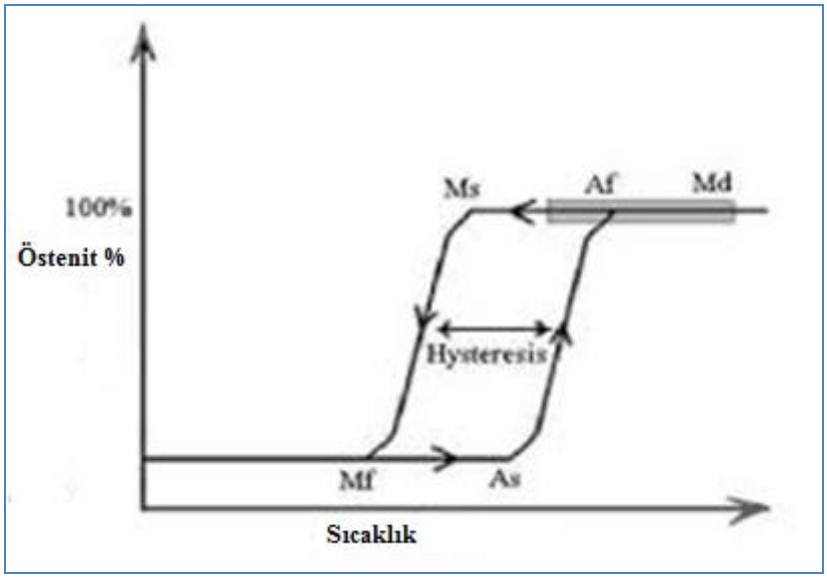
Su verilmiş Ti-Ni alaşımlarında B_2 – B19’ direkt dönüşüm oluşur. Ti_3Ni_4 içeren yaşlanmış Ti-Ni alaşımlarında, soğuk şekil değiştirmiş Ti-Ni alaşımlarında ve TiNiFe alaşımlarında ise B2 – R – B19’ dönüşümü gerçekleşmektedir. B_2 - B19 – B19’ dönüşümü ise TiNiCu alaşımlarında meydana gelmektedir [25].

R fazın nikel titanyum şekil bellekli alaşımlarda oluşması, alaşımın sıcaklık histerisizinin 1 -3 °C gibi dar olan aralıkta dönüşümünü sağlamaktadır. Bu özellik çok küçük sıcaklık

değişikliklerinde ve kısa sürede alaşımın şekil değiştirmesine neden olduğundan endüstriyel kullanım kolaylığı sağlamaktadır.

3.3.1. NiTi alaşımlarda martenzitik dönüşüm

Şekil bellekli alaşımlarda, martenzitik dönüşüm martenzit fazı ile östenit fazı arasında olmaktadır. Östenit yapıdan martenzit yapıya dönüşüm sırasında termoelastik olan martenzit değişkenlerinde elastik gerilme enerjisi toplanır. Atomların hepsinin birden hacimsel yönde aynı yönde taşınmasından dolayı, dönüşümün sonunda makroskopik bir şekil değişimi gözlenir. Bunun sonucunda normal metal ve alaşımlardan farklı olarak bu alaşımlarda şekil hafıza etkisi ve süper elastisite gibi üstün özellikler ortaya çıkmaktadır. Martenzitik dönüşüm çoğunlukla dar bir sıcaklık aralığında oluşur. Bu dönüşümlerde ısıtma ve soğutma sıcaklıkları arasında ki farka histerisiz denir.



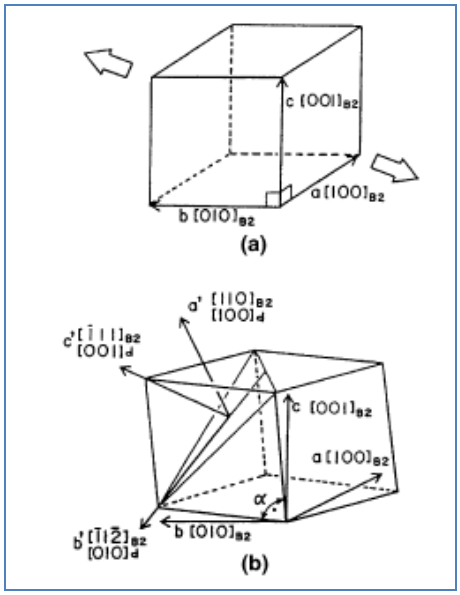
Şekil 3.5. Martenzitik dönüşüm ve histerisizi
M_S: Martenzitik Başlangıç Sıcaklığı M_f: Martenzitik Bitiş Sıcaklı
A_s: Östenitik Başlangıç Sıcaklığı A_f: Östenitik Bitiş Sıcaklığı

Şekil 3.5'de şekil bellekli alaşımlarda martenzit ile östenit dönüşümlerin tekrarlanması sırasında geniş bir histerisiz çevrim olduğu görülmektedir. Martenzit yapıda bulunan şekil hafızalı alaşımlar belirli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığı zaman östenit yapıya dönüşür. Bu dönüşümün başladığı sıcaklığa östenit başlangıç sıcaklığı (A_S), ve dönüşümün tamamlandığı sıcaklığada östenit bitiş sıcaklığı (A_f) denir. Östenit yapılı şekil hafızalı

alaşımlar soğutulduğu zaman ise martenzit yapı haline geri döner. Bu dönüşümün başladığı sıcaklığa martenzit başlangıç sıcaklığı (M_s), martenzitik dönüşümün tamamlandığı sıcaklığıda martenzit bitiş sıcaklığı (M_f) denir. Bu sıcaklıkların oluşumu sırasında A_S -A_f ve M_s - M_f sıcaklıkları arasında ki şekil hafızalı alaşımlar, martenzit ve östeniti beraber içeren karışık bir yapıya sahiptirler [26].

3.3.2. Nikel titanyum şekil bellekli alaşımlarda R dönüşümü

NiTi alaşımlarında R fazı dönüşümü martenzitik dönüşümlerden önce belirli koşullarda oluşur. Ana faz kübik, daha düşük sıcaklıklarda ki fazlar ise rombohedraldir. Bu fazların oluşumundan dolayı bu dönüşüme R fazı dönüşümü denir [27].R fazı dönüşümü Dautovich ve Purdy, Wang tarafından bulunmuştur. Fakat dönüşümün yapısı ve martenzitik dönüşümle olan ilgisi net değildir. Şekil.3.6'da verilen Miyazaki ve Otsuka da yaptığı çalışmalarda bu dönüşümle ilgili olarak süperelastiklik özelliğine rastlamıştır.

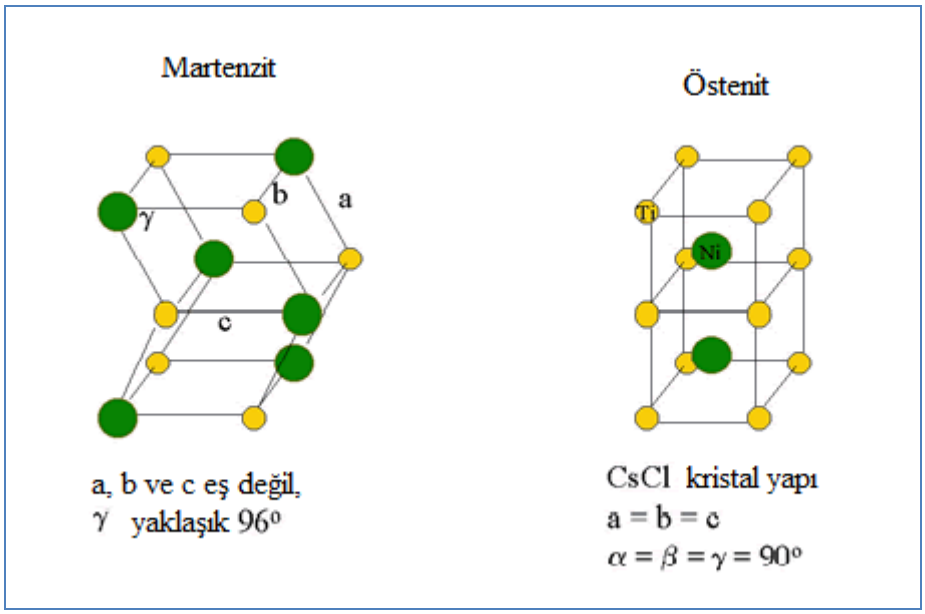


Şekil 3.6. B_2 fazından R fazına dönüşüm

3.3.3. Nikel titanyum alaşımlarında östenitik faz dönüşümü

Martenzit-östenitik faz dönüşümü, NiTi alaşımlarında düşük sıcaklık fazı olan martenzit monoklinik yapıda (B19'), yüksek sıcaklık fazı östenit ise kübik yapıda(B2) bulunmaktadır. Nikelce zengin NiTi alaşımlarında uygulanan ısıl işleme göre tek adımlık

dönüşüm (B19’ – B2), iki adımlık dönüşüm (B19’- R – B2) veya çoklu dönüşüm davranışı gösterirler. Düşük sıcaklıklarda nikelin çözünürlüğü azalır ve Ni_4Ti_3 çökelti fazı oluşur bu sebepten dolayı tek adımlık dönüşüm gösterirler. 300°C-600°C aralığında faz büyüyerek Ni_3Ti kararlı fazına dönüşürler. Yapıda ki faz dönüşümü ve dönüşüm şeklinin tavlama sıcaklığına ve ısıtma hızına bağlı olarak değiştiği saptanmıştır [27]. Şekil 3.7 de NiTi alaşımının martenzitik ve östenitik yapıları gösterilmektedir.



Şekil 3.7. NiTi fazının martenzit ve östenit yapıları [27]

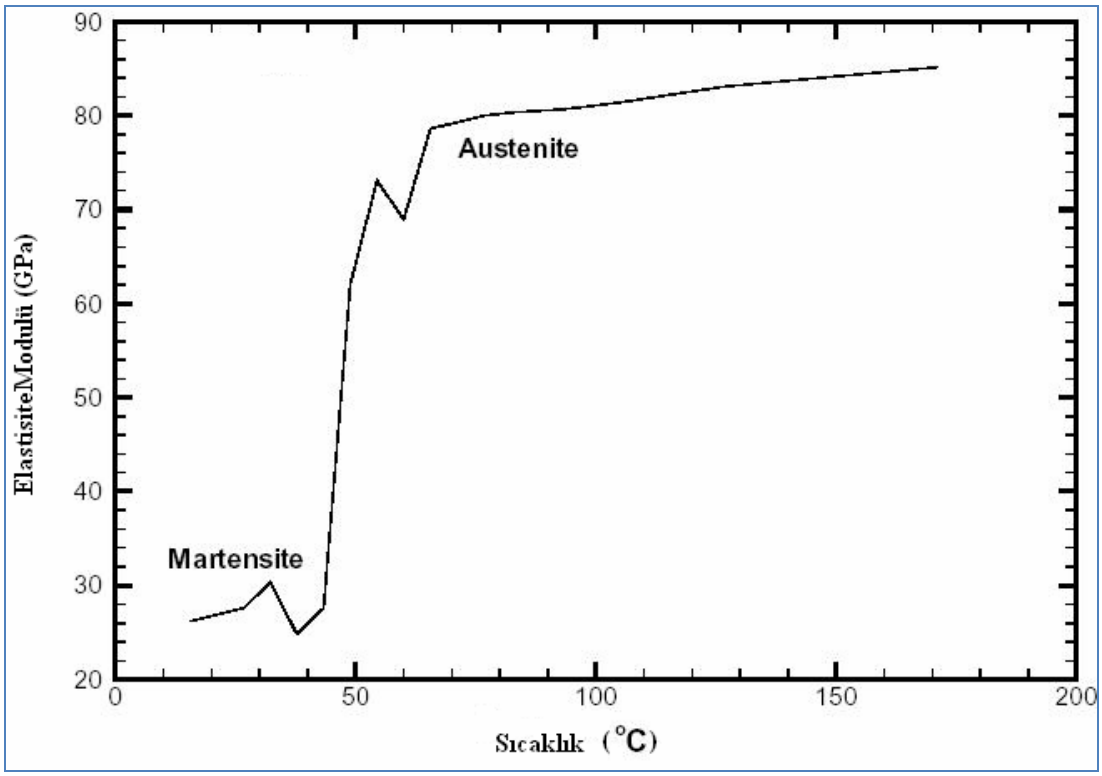
3.4. Nikel Titanyum Şekil Bellekli Alaşımların Mekanik Özellikleri

NiTi alaşımlarının çift yönlü ve tek yönlü şekil bellek özellikleri, yorulma ömrünün ve korozyon direncinin bakır esaslı alaşımlara göre daha yüksek olması alaşımın uygulama alanlarını genişletmektedir. Alaşımın elektrik direncinin yüksek olması (80-100 μ.Ω.cm) sayesinde, alaşım üzerinden elektrik akımının geçirilmesiyle şekil değişimi için gerekli sıcaklık derecesine hızla ulaşılabilmektedir. Eş atomlu ve tavlanmış şekil bellek özelliği gösteren NiTi alaşımının mekanik özellikleri Çizelge 3.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. NiTi Şekil Bellekli Alaşımların Mekanik Özellikleri

Özellik	Değer
Erime Sıcaklığı	1300°C
Yoğunluk (g/cm3)	6,45
Elektrik Direnci (mikro-ohmxcm)	Yaklaşık
Östenit	100
Martenzit	70
Korozyon Direnci	Paslanmaz Çelik ve Titanyum Alaşımlarına yakın
Young Modulü (Gpa)	Yaklaşık
Östenit	83
Martenzit	28-41
Akma Dayanımı (Mpa)	
Östenit	195-690
Matenzit	70-140
Çekme Dayanımı (Mpa)	895
Dönüşüm Sıcaklık Aralığı (°C)	(-110) - +210
Dönüşüm Sırasındaki Gizli Isı kJ/kg.atom	167
Şekil Hafıza Gerinimi	Yaklaşık %8,5

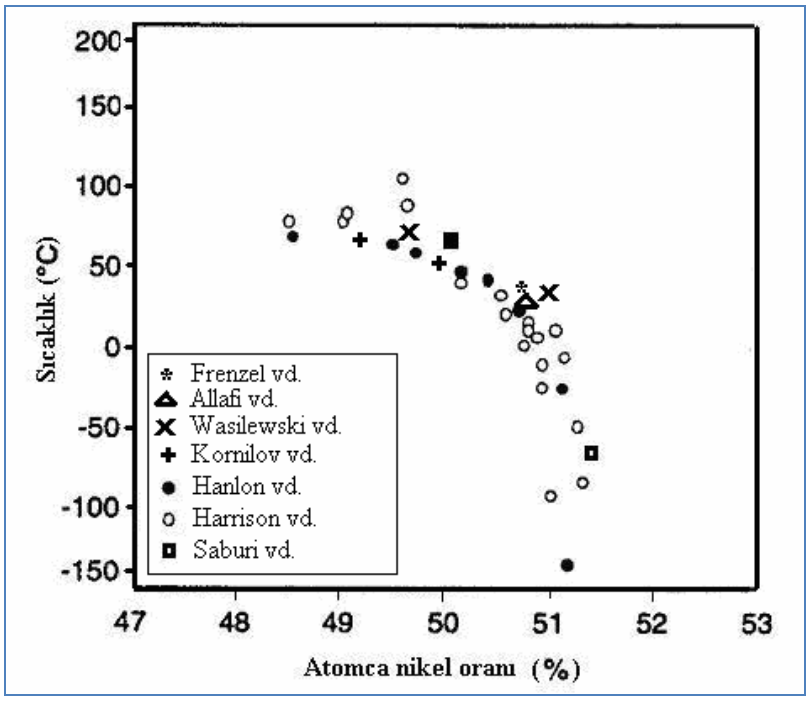
NiTi alaşımının geri dönüşüm uzaması 300 serisi paslanmaz çeliğe göre 10 kat daha fazladır. NiTi alaşımının yoğunluğu paslanmaz çeliğin yoğunluğuyla karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Alaşım östenit fazda iken elastikiyet modülü martenzit fazda ki elastikiyet modulüne göre 4 kat daha büyüktür. Östenit fazdaki ve martenzit fazda ki elastikiyet modulü değerleri aşağıda ki grafikte gösterilmiştir (Şekil 3.8.).



Şekil 3.8. Östenit fazda ki ve martenzit fazda ki NiTi alaşımının Elastikiyet Modulü [28]

3.5. NiTi Alaşımlarında Ni Oranının Alaşıma Etkisi

NiTi alaşımlarının Nikel ve titanyum oranları alaşımın dönüşüm sıcaklıkları üzerinde doğrudan etkilidir. Özellikle şekil bellek özelliğinin görüldüğü atomik %48-52 Nikel elementinin bulunduğu aralık da %0,1 değerindeki bir değişim martenzit başlama sıcaklığını (M_S) 10 °C değiştirmektedir. At.%50 Nikel oranından itibaren Nikel'in oranı arttıkça Martenzit başlama sıcaklığı oda sıcaklığına yaklaşmaktadır. At.%51 Nikel oranının üzerine çıktığında ise 0 °C'nin altına düşmektedir.

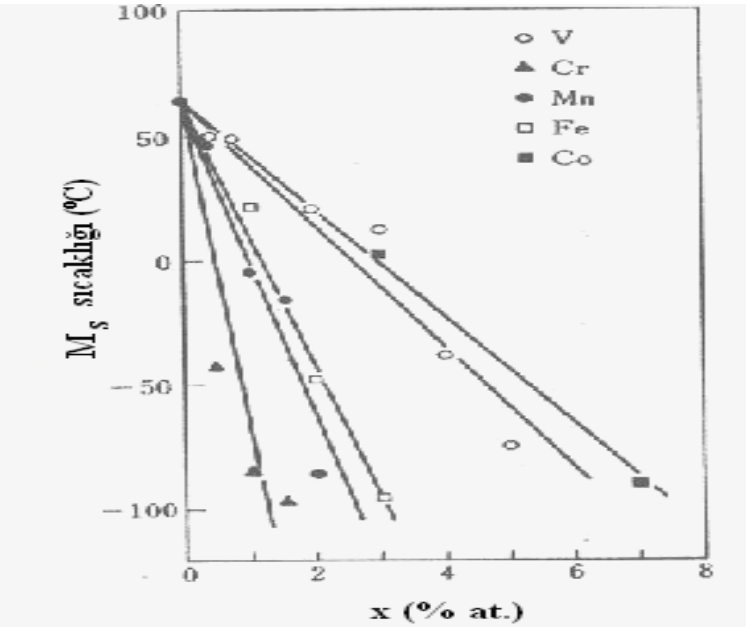


Şekil 3.9. NiTi Alaşımlarının M_s sıcaklık değişimleri [5]

At.%48-52 Nikel oranında yapılan deneysel çalışmalar, atom nikel oranının dönüşüm sıcaklıkları üzerine olan etkisini göstermektedir. Nikelin atomik yüzde değişiminin martenzit başlangıç sıcaklığına (M_S) etkisi aşağıda ki grafikte verilmiştir (Şekil 3.9.).

3.6.Katkı Elemanlarının Nikel Titanyum Alaşımlarının Martenzitik Dönüşüm Sıcaklığına Etkisi

Nikel-Titanyum alaşımların üçüncü bir elementin katılması alaşımın faz dönüşümleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Özellikle TiNiCu alaşımının sıcaklık histerizisini büyük ölçüde daraltması önemlidir. Yapıda oksijenin oluşturduğu inklüzyonlar (Ti_4Ni_2O) matristeki titanyum oranını oldukça azaltıcı bir rol oynar. Şekil 3.1'da görüldüğü gibi vanadyum, krom, manganez, demir ve kobalt alaşımın martenzit başlangıç sıcaklığını aşağılara çekmektedir.



Şekil 3.10. NiTi Alaşımlarının martenzit başlama sıcaklığına diğer elementlerin etkisi [19]

3.7. NiTi Alaşımlarında Korozyon Davranışı

NiTi alaşımları son dönemlerde ortodontik teller, kemik kırıkları için kullanılan plakalar ve stentler için önemli malzemelerdir. NiTi alaşımlarının vücut içinde bulunan sıvılara karşı korozyon direnci hakkında pek çok araştırma yapılmıştır. Klorür içeren ortamda NiTi alaşımının düşük korozyon direnci gösterdiği saptanmıştır. NiTi alaşımı yüzeyinde doğal olarak oluşan pasif filmden dolayı yüksek korozyon direnci göstermektedir. Oksit tabakası zarar gördüğünde alerjik tepkileri ortaya çıkaracak ve zehirli olan Ni iyonları komşu dokulara bulaşır. İyi bir korozyon direnci ve iyi bir biyo-uyumluluk için ne kadar gerekliyse korozyon davranışının malzeme yüzeyine bağlı olduğu yerlerde NiTi alaşımlarını değiştirmek için bazı yüzey işlemlerini geliştirmek gerekmektedir. Metal tabakaları havaya ve neme maruz kaldığı zaman titanyumun reaktifliği nikelden daha yüksek ve oksijene karşı aktivasyon enerjisi daha düşük olduğundan dolayı yüzeyinde TiO_2 oluşur. Bu yüzden bazı yüzey işlemleri sayesinde NiTi yüzeyinde artan Ti bileşimi korozyon direncini yükseltmek için pozitif faktördür [29].

3.8. NiTi Şekil Bellekli Alaşımların Üretim Yöntemleri

Nikel Titanyum şekil bellekli alaşımları üretilirken Titanyumun reaktifliğinden dolayı ergitme ve ısıl işlemler vakum ortamında veya durağan atmosfer ortamında olmaktadır. NiTi şekil bellekli alaşımların üretiminde döküm yöntemleri ve toz metalurji yöntemi olmak üzere başlıca iki farklı yöntem mevcuttur.

Döküm yöntemi, vakum indüksiyon yöntemi, vakum ark yöntemi, elektron ışın ark yöntemi ve plazma ark yöntemiyle yapılmaktadır.

Alaşımların üretilmesinde %99,5 yüksek saflıkta nikel ve titanyum metallerinin kullanılması gerekmektedir. Nikel titanyum şekil bellekli alaşımların üretim yöntemleri Çizelge 3.2'de verilmiştir [13].

Çizelge 3.2. Nikel Titanyum Şekil Bellekli Alaşımların Üretim Yöntemleri

<table>
<tr><td colspan="5">Nikel Titanyum Şekil Bellekli Alaşımların Üretim Yöntemleri</td></tr>
<tr><td colspan="4">Döküm Yöntemiyle</td><td rowspan="2">Toz Metalurjisi</td></tr>
<tr><td>Vakum İndiksüyon Yöntemi İle</td><td>Vakum Ark Yöntemi ile</td><td>Elektron Işın Ark Yöntemi ile</td><td>Plazma Ark Yöntemi ile</td></tr>
<tr><td colspan="4">İngota sıcak ve soğuk şekil vermeden sonra levha ve tel üretimi</td><td>Soğuk Şekil Verme</td></tr>
<tr><td colspan="5">Şekil Bellek Eğitimi</td></tr>
</table>

NiTi alaşımlarının üretilmesindeki hassasiyet birçok üretim metodunun denenmesini ve araştırılmasını sağlamıştır. Bunların başında ise geleneksel ergitme metodu ile üretim gelmektedir. Ancak yöntem kullanıldığında karşılaşılan problemlerin başında C ve O kirliliklerinin meydana gelmesidir. C içeriğinin titanyuma karşı ilgisi ve Nikel içerisinde yüksek çözünürlüğü ve O içeriğinin Titanyum ile yaptığı $Ti_4Ni_2O_x$ gibi bileşikler, geçiş sıcaklığı, dönüşüm aralığını ve yorulma özelliklerini direk etkilediği için önem teşkil etmektedir [52]. Vakum indüksiyon ergitme tekniği ile üretimde elektromanyetik karıştırma ile birlikte homojen yapıya sahip parça üretimi, endüstrideki ergitme işlemi ile

başarılmıştır [53]. Ancak bu yöntemde grafit potadan gelen karbon kirliliği önemli bir problem olarak gündeme gelmektedir. Parçada oluşan C içeriğinin giderilebilmesi için farklı grafit pota denemeleri gerçekleştirilmiştir [54]. Ayrıca vakum ark ergitme metodu gibi yöntemler üretim için geliştirilerek istenmeyen empüritelerin önüne geçilmeye çalışılmıştır. Su soğutmalı bakır potada yapılan ergitme işlemi ile elde edilen üründe homojen bir yapı elde edebilmek için malzemenin birçok kez ergitme işlemine tabi tutulması [54] uygun görülmemektedir. Geleneksel döküm yöntemi ise heterojen kimyasal kompozisyonlar kaçınılmaz dengesiz mikro yapılara neden olmakta [55] ve NiTi ŞBA mekanik özellikleri üzerinde sınırlandırıcı etkisi olmaktadır. Üretim sonrası uygulanan soğuk işleme ve ısıl işlem, NiTi ŞBA için aranan mekanik özellikleri elde etmede önemli rol oynamaktadır [56].

Döküm ocaklarından elektrikli ocaklar; ark ocaklar, indüksiyon ocakları ve direnç ocakları olmak üzere üç ayrı gruba ayrılır. Ark ve indüksiyon ocakları direnç ocaklarına nazaran daha yüksek sıcaklıklara çıkabilmektedir. Birçok üretim yönteminin araştırılması ve geliştirilmesinde bir faktör olarak yapıda bulunan C, O ve N içeriklerinin, biyomedikal uygulamalarda kullanılan NiTi alaşımları içersindeki miktarları, Amerikan Malzeme ve Test ve Malzemeleri ((ASTM) F-2063-05) standartlarınca sınırlandırılmıştır [58]. Bu sebepten, standartlarda uygun üretimi için çeşitli türde ergitme tekniği ile iyi bir kimyasal kompozisyona, homojenliğe sahip malzemeler üretilmeye çalışılmıştır [52].

3.8.5. Nikel titanyum şekil bellekli alaşımların kullanım alanları

Nikel Titanyum alaşımlarının kullanım alanları süperelastiklik isteyen aletler, geri dönüşüm gerektiren aletler, martenzitik faz aletleri ve aktivasyon için olmak üzere dört gruba sınıflandırılabilir.

NiTi alaşımları zorlama sonrası ortaya çıkan gerinmelerin büyük miktarını absorbe etme kabiliyetine sahiptir. Çelikle karşılaştırıldığı zaman elastiklik modulü 10 kat daha yüksektir, ek olarak mükemmel tokluğu ve kırınma dayanımı sayesinde medikal kablolar ve gözlük çerçevesi malzemesi olarak büyük bir öneme sahiptir. NiTi kabloların eşsiz özellikleri sayesinde kan damarlarında rahatça ilerleyebilmektedirler. Aynı zamanda NiTi büyük bir gerinme aralığında sabit bir kuvvet sağlar. Bu özelliklerinden dolayı NiTi teller

ve kablolar diş hekimliği uygulamalarında hastanın rahatını sağlamak için büyük rağbet görmektedir.

Hidrolik boru bağlantılarında NiTi alaşımlarının kullanımı mümkündür. NiTi somun borudan daha küçük üretilerek bağlantı noktasına eklenir. Akış sırasında genişleme meydana gelir ve martenzitik faza geçer, ısının artmasıyla somun küçülerek ana fazına geri döner.

İkizlenmiş martenzit fazın yüksek enerji absorbe karakteristiğine bağlı olarak çok iyi sönümleme özelliğine sahiptir. Bunun yanında martenzit fazı çok yüksek kırınma dayanımına sahiptir. Sonuç olarak belirli sıcaklıklarda deforme edilmiş fazın ana faza geri dönüş kolaylığı, bu alaşımı titreşim sönümleme, açık kafatası ameliyatlarında kullanılan aletler ve yüksek kırınma direncine sahip kabloların kullanımında öne çıkarır.
NiTi şekil bellekli alaşımların dönüşüm sıcaklıklarının vücut sıcaklığına yakın olması ve eşsiz özellikleri kan damarlarına yerleştirilen stentlerin uygulamalarında kullanılmasını sağlar [30].

Son senelerde, endüstriyel tasarımcılar ve mühendisler için ŞBA ve uygulamalarında termal enerjiyi ve mekanik işe dönüştürmek için, problem çözmede ve gerçek dünya uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu konuda en çok bilinen örneklerden biri, 1971 yılında F-14'lerde kullanılan hidrolik boru bağlantılarıdır. Bu tarihten itibaren bu şekilde olan çeşitli mühendislik problemlerini çözmede, ŞBA'nın eşsiz özelliklerinden yararlanılmaktadır. ŞBA'da havacılık sektöründe ve denizcilik uygulamalarında, cerrahi aletlerde, tıbbi uygulamaların demirbaşlarında ve çeşitli alanlarda büyük ilgi görmektedir [50].

Uçak gövdesi içerisinde bulunan ŞBA'ların kullanımı ile birlikte diğer bir çok küçük elemanlarında harekete geçmesini sağlamıştır. Davranış ebatlarının çok geniş olması sebebiyle ŞBA'lar küçük malzemelerde de kullanılmaya başlamıştır. Yapılan bazı çalışmalarda martenzit dönüşümde elastik dönüşümle sertlik sağlayan ŞBA elemanları kullanılarak uçakların yapısal panellerinin dinamik özelliklerinde optimizasyon sağlanmıştır. Bunun yanında şekil bellekli alaşımlar tıbbi uygulamalar da, kalp damar uygulamalarında, ortopedik uygulamalarda, cerrahi uygulamalar da ve taşıma uygulamalarında kullanılmaktadırlar.

NiTi alaşımlarının sağladığı psedo elastik davranış aynı zamanda, geniş bir uygulama aralığında kullanılmaktadır. Sivil yapılarda ki titreşimlerin kontrol cihazlarında, geliştirilerek NiTi'nin psedo elastiklik yetenekleri ile enerjiyi büyük bir histerisizle dağıtma özelliğinden faydalanılarak gerçekleştirmişlerdir. Esnek metal gözlük ve kulaklık psedo elastik davranış sergileyen kırmada bükülebilir araçlardandır. Golf ve benzeri gibi spor malzemelerinin kullanıldığı alanlarda ŞBA sopaların içerisine yerleştirerek çarpma etkisinin azaltılması sağlanmıştır [51].

4. TOZ METALURJİSİ

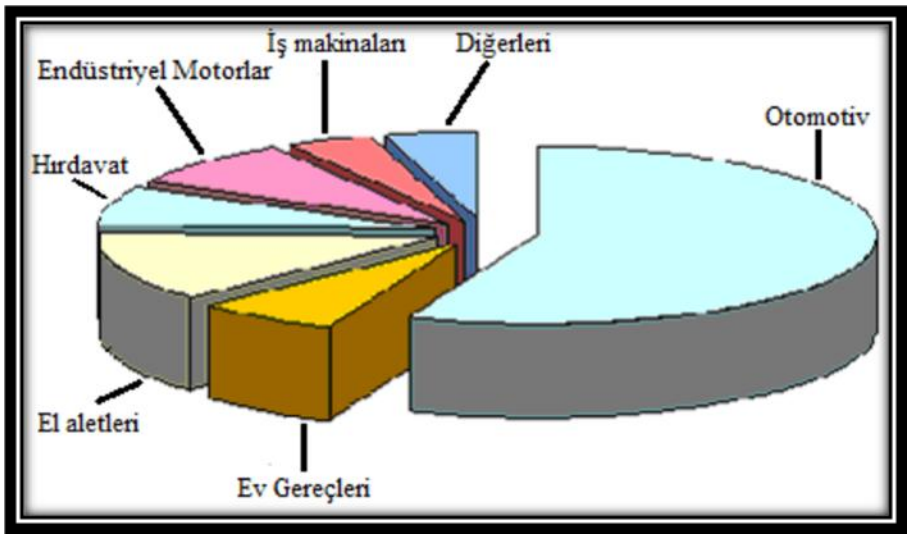
Toz metalurjisi üretim açısından sağladığı kolaylıklar sayesinde NiTi alaşımlarının üretiminde kullanılan yaygın bir yöntemdir.

Toz metalurjisi (TM), metal işleme teknolojileri arasında en farklı üretim yöntemidir. Toz metalurjisi boyut, şekil ve paketleme özelliğine sahip metal tozlarını sağlam, hassas ve yüksek performanslı parçalar haline getirilmesi işlemidir. Bu işlem sırasında; ön alaşımlı veya karıştırılmış tozlar bir kalıba doldurularak, istenilen şekilde preslenir ve daha sonrasında tozlar atmosfer kontrollü bir fırında ısıl bağlanması sağlanır [31].

Bu dönüşümleri kapsayan genel bir ifade ile toz metalurjisi (TM), farklı boyut, tip, şekil ve sıkıştırılabilme özelliğine sahip tozların, % ağırlık oranlarının belirlenip homojen olarak karıştırılması, karışımın uygun ortamda istenilen şekle sıkıştırılmasıyla istenilen şekle veya forma dönüştürülerek yoğunluk kazandırılması daha sonra mukavemet ve yoğunluğun arttırılması için sinterleme yapılması esası ile parça imal etme tekniği olarak nitelendirilmektedir [31].

Toz metalurjisi düşük enerji tüketimine, yüksek malzeme kullanımına ve düşük maliyete sahip otomatikleşmiş işlemleri düzenli bir şekilde kullandığından dolayı sahip olunan bu özellikler ile verimlilik, enerji ve hammadde gibi günümüzde ki üretim kaygılarını ortadan kaldırmaktadır. Toz metalurjisi küçük, karmaşık ve boyutsal hassasiyeti yüksek parçaların imalatlarına oldukça uygundur. Malzeme kaybı yok denecek kadar azdır. Bu yöntemde malzeme kayıpları yoktur ve elde edilen toleranslar isteğe uygun olmakla birlikte düzgün yüzeyler elde edilmektedir [32]. Bu özellikleri sayesinde toz metalurjisi sürekli bir gelişim göstererek geçmişten günümüze gelenekselleşmiş metal şekillendirme yöntemlerinin yerini almaktadır.

Toz metalurjisinin uygulama alanı oldukça geniştir. Otomotiv güç aktarma dişlileri, tungsten teller, diş dolguları, zırh delici mermiler, elektrik kontaktları, implantlar, yeniden şarj edilebilir piller, kendinden yağlamalı yataklar, akü elemanları gibi spesifik parçaların üretimini toz metalurjisi daha uygun maliyetler de ve daha kolay bir şekilde mümkün kılmıştır.



Şekil 4.1. Toz metalurjisi ile üretilmiş parçaların kullanım alanları [32]

Toz metalurjisinin kullanımı en çok otomotiv sektöründe olmaktadır, kullanım alanının neredeyse %75'ini otomotiv sektörü oluşturmaktadır. Amerikan arabalarında yaklaşık 16 kg, Japon arabalarında ise 5 kg toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiş parça bulunmaktadır. Kullanım alanlarını sırasıyla ev gereçleri, endüstriyel motorlar, hırdavat malzemeleri ve iş makineleri izlemektedir (Şekil 4.1.).

4.1. Toz Metalurjisinin Avantajları

Toz metalurjisi ile üretilmiş olan malzemelerin sıvı fazda üretilen malzemelere göre daha iyi mekanik özellikler gösterdikleri bilinmektedir [33].

- Partikül takviyeli metal matrisli kompozitlerin üretiminde takviye elemanlarının kontrolü mümkün olduğundan dolayı malzeme yapısının da kontrolü mümkündür.
- Yüzey kalitesi ve hassasiyetin çok önemli olduğu malzemelerin üretimi için oldukça uygundur.
- Kendinden yağlamalı yataklar, sert metaller, kesici takımlar ve mekanik filtrelerin üretimi için uygundur.
- Gözenekli yapı istenen malzemelerin üretimi için elverişlidir.
- Karmaşık yapıda bulunan malzemelerin üretiminde daha hassas yapıların daha hızlı üretilmelerine olanak sağlamaktadır.
- Yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerin üretimi için daha ekonomik ve daha kolay bir üretim yöntemidir.

- Malzemenin üretimi aşamasında hammadde kaybıneredeyse yok denecek kadar azdır.
- Üretilen malzemelerin gözeneklilikleri ve yoğunlukları kontrol edilebilmektedir.
- Döküm gibi geleneksel yöntemlerle karıştırılamayacak malzemelerin karıştırılması ve yeni bir malzemenin üretilmesi için olanaklar sağlamaktadır.
- Seri üretimin olduğu yerlerde ekonomiktir ve üretim sürecinin kontrolü kolaydır.
- Süperalaşımlar, toz metalurjisi yöntemi ile daha iyi özellikleri sahip olarak üretilebilmektedir.
- Üretim sırasında çevre kirliliği yok denecek kadar azdır.

4.2. Toz Metalurjisi Yönteminin Dezavantajları

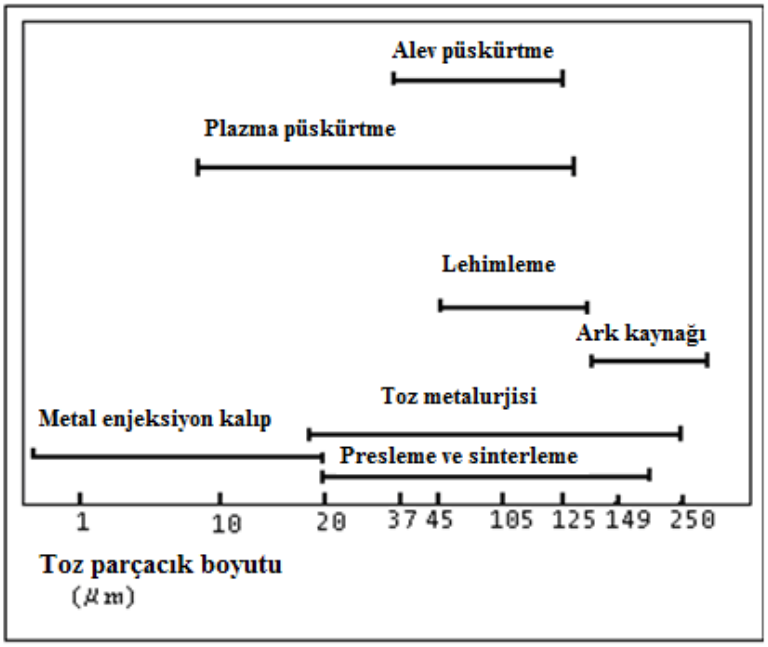
Bu kadar avantajının yanında toz metalurjisi yönteminin dezavantajları da bulunmaktadır [33].

- İlk yatırım (sermaye) masrafları oldukça pahalıdır.
- Bu yöntemle büyük parçalar, radyal delikli parçalar ve girintili köşeli parçaların üretilmesi mümkün değildir.
- Malzeme ağırlığının 100 gr geçtiği yerlerde ekonomik değildir.
- Talaşlı imalata göre toleransı daha kabadır.
- Metal tozların üretim maliyetleri ingotların maliyetine göre daha fazladır.
- Malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleri başka işlemler uygulanmadığı sürece oldukça sınırlıdır.
- Seri olmayan üretimlerde diğer üretim yöntemlerine göre daha masraflıdır.
- Büyük malzemelerin preslenmesi için çok büyük basınç değerlerine ihtiyaç duyulmaktadır.
- Toz malzemelerin içine dışarıdan artık tozların karışma olasılığı yüksektir iyi temizlik gerektirmektedir.

4.3. Metal Tozlarının Üretimi

Doğada bulunan malzemelerin neredeyse hepsi toz haline getirilebilirler. Sanayi de metal tozlarını elde etmek için birçok üretim yöntemi mevcut olmakla beraber üretim yöntemleri malzemelerin özelliklerine göre farklılık göstermektedirler. Bir malzemenin toz olarak

tanımlanabilmesi için mikron boyutlarına kadar parçalanmış tanecikler haline getirilmesi gerekmektedir. Günümüz teknolojisi ile beraber tane boyutu daha da küçük halde üretilebilmektedir. Bu tanelerin şekli üretim yöntemlerin çeşitliliğine göre küreselden dentritik yapıya kadar farklılıklar gösterebilirler [32].



Şekil 4.2. TM Yöntemleri ve Tane Boyutu arasındaki ilişki [34]

Tozun boyutu, şekli ve yüzey morfolojisi kullanılacak olan metal ve alaşımda hangi üretim parametrelerinin kontrol edileceğini açığa çıkarır. Tane boyutu toz metalurjisinde son kullanım için belirlenen çok önemli bir özelliktir. Şekil 4.2' de çeşitli toz metalurjisi üretimi yöntemi için üretilecek toz boyutlarının tablosu verilmiştir.

4.3.1. Metal tozu hazırlama yöntemleri

Metal tozlarının üretiminde başlıca şu dört yöntem kullanılmaktadır.

1- Atomizasyon Yöntemleri

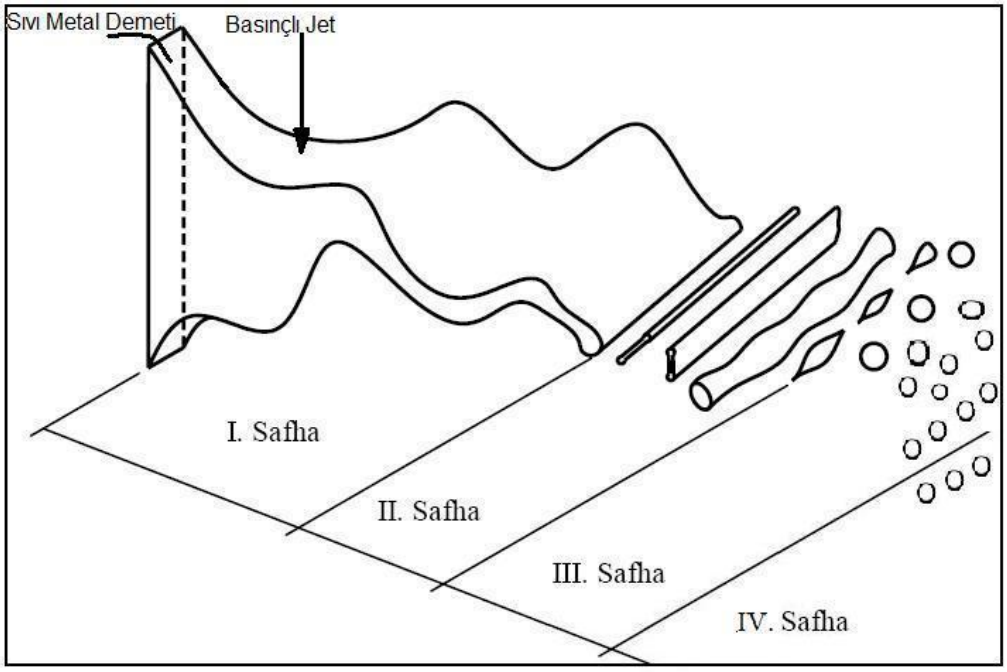
2- Mekanik Yöntemler

3- Kimyasal Yöntemler

4-Elektrolitik Yöntemler.

Atomizasyon Yöntemleri

Günümüzde üretilen metal tozlarının %80'i atomizasyon yöntemleri ile üretilmektedir [35]. Bu yöntem genel olarak sıvı demetinin çok sayıda damlacıklara ayrılıp katılaşması işlemlerinden oluşmaktadır. Kimyasal kompozisyonun, toz boyutunun ve şeklinin kolay kontrol edilebilmesi, takip edilebilmesi, üretimin çok hızlı olması ve alaşım tozlarının üretilebilir olması atomizasyon ile üretimin en büyük avantajlarıdır. Atomizasyon yönteminin 4 ana safhası vardır. Bu safhalar Şekil 4.3' te gösterilmektedir.



Şekil.4.3. Atomizasyon yönteminin ana safhaları [36]

Atomizasyon yönteminin ana safhaları şekilde gösterildiği gibi; tabakalaşma, ligament oluşumu, damlacık oluşumu ve katlaşmadır. Tabakalaşma basınçlı jet etkisiyle sıvıda bir dalgalanma hareketinin oluşması ve kritik bir genliğe kadar büyümesi olarak tanımlanmaktadır. Ligament oluşumu, tabakalaşma sırasında meydana gelen yırtılmaların ilerlemesi sonucu oluşan çubuk şeklinde olan kopmalardır. Damlacığın oluşumunda yüzey gerilmelerinin etkileriyle önce elipsoidler daha sonra süre yeterli olursa damlacıklar meydana gelir. Damlacığın enerjisini kaybetmesiyle beraber oluşan tozlar, atomizasyon bölgesine geri döndüğü zaman uydulaşma veya sıvama olarak bilinen katılaşma meydana gelir. Bu durum tozun üretimi sırasında istenmeyen bir durumdur [36].

Atomizasyon yöntemlerini başlıklar halinde madde madde yazarsak şunlardır.

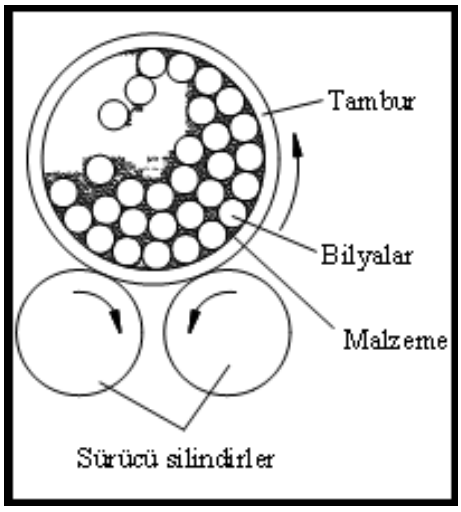
- Gaz Atomizasyon Yöntemi
- Su Atomizasyon Yöntemi
- Döner Disk Atomizasyonu Yöntemi
- Döner Elektrot Yöntemi
- Vakum Atomizasyon Yöntemi

Mekanik Yöntemler

Mekanik yöntemler öğütme, mekanik alaşımlama ve talaşlı üretim olmak üzere üç başlık altında incelenir.

Öğütme

Bu yöntem bir metal tozu üretim yöntemi olmak ile beraber, diğer tekniklerle üretilmiş tozların kırılması içinde kullanılmaktadır. En çok bilyalı değirmenler de yapılmaktadır. Genel olarak kırılgan metal tozlarının üretiminde kullanılan bu yöntemin ana prensibi parçalanması istenen malzeme ile daha sert malzeme arasında bir darbe meydana getirmektir (Şekil.4.4.).



Şekil.4.4. Bilyalı değirmende öğütme

İçinde büyük çaplı kırılmaya ve aşınmaya dayanıklı bilyaların bulunduğu değirmenin içine öğütülecek olan metal ön kırma işlemleri uygulanarak yerleştirilir. Bu iri taneli metaller, aşınmaya ve kırılmaya karşı dayanıklı olan bilyeler ile döndürülerek yada vibrasyonla darbelerin etkisiyle çok küçük tozlara bölünür. Homojen bir öğütmenin yapılabilmesi için değirmene koyulacak olan bilyelerin çapı ve öğütülmesi istenen malzemenin miktarı çok önemlidir. Bilyaların hacmi değirmen hacminin neredeyse yarısı kadar olmalı ve malzeme miktarı da değirmenin hacminin %25 ini doldurulmalıdır [37].

Mekanik Alaşımlama

Kırılgan gevrek bir yapıda olan, kimyasal bağları zayıf ve kayma sistemi az olan karışık kristalli yapıda olan metal alaşımlarının ve seramik malzemelerin birbirleri çarpışması ile ufalanarak toz haline getirilmesi işlemidir. Bu amaçla kullanılan makineleri kırıcılar, kaba ve ince öğütücüler olarak gruplandırabiliriz. Kırıcılar çoğunlukla cevher hazırlamada, kaba ve ince öğütücüler ise birkaç mikrona kadar değişen boyutlarda tozların hazırlanmasında kullanılırlar [38]. Sert olan oksit tozları ile daha yumuşak olan metal tozları birlikte öğütülünce kompozit bir yapı elde edilir. İşlemin başlangıcında taneler birbirleriyle kaynaklanarak irileşir. Mekanik alaşımlama devam ettikçe deformasyon sertleşmesi ile beraber tozlarda boy küçülmesi meydana gelmektedir.

Kimyasal Yöntemler

Genel olarak tüm metal tozları kimyasal yöntemler kullanılarak üretilebilirler. Kimyasal yöntemlerle katı, sıvı ve gaz tepkimeleriyle toz üretimi yapılabilmektedir. Başlıca üretim yöntemleri ise şunlardır;

- Gaz Altında Katının Ayrışması Yöntemi
- Termal Ayrışma
- Sıvıdan Çöktürme
- Gazdan Çöktürme

Yukarıda kullanılan kimyasal yöntemlerin sağladıkları faydalar şöyle sıralanabilir,

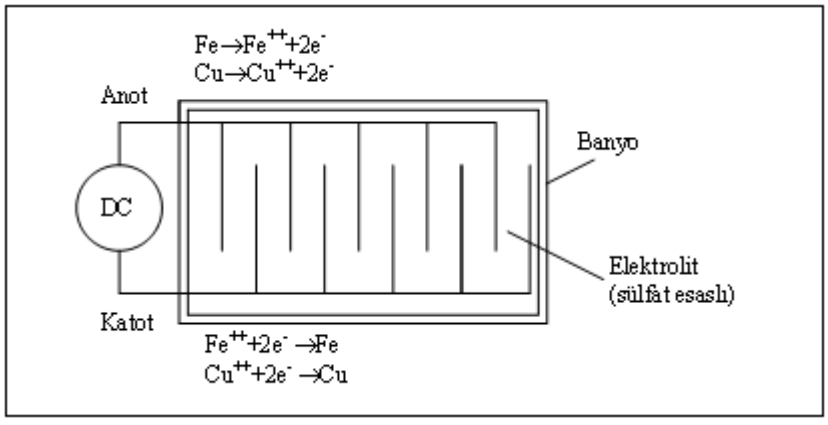
- Metal ve oksitlerin boyut kontrolleri yapılabilir.
- Metal oksitlerin bulunabilirliği oldukça kolaydır.
- Gözenekli yapılar elde edilebilir.
- Clad yapılmış tozlar elde etmek mümkündür.
- Bu yöntemle üretilen tozların akıcılığı çok iyidir.

Bunun yanında bu yöntemin bazı olumsuz yönleride mevcuttur.

- Kimyasal yöntemlerle alaşım üretimi oldukça zordur.
- Metal oksit toz saflığını oldukça etkilemektedir.

Elektrolitik Yöntemler

Preslenebilme ve sinterlenme kabiliyetleri yüksek olan metal tozların üretiminde elektrolitik yöntemler kullanılır. Bu yöntemle üretilen tozlar çok yüksek saflıktadır (%99,99) [39].Tozu üretilecek olan malzeme anot olarak elektrolitik banyosunun içerisine konulur. Bu banyoya elektrik gerilimi uygulandığı zaman anot malzeme çözünür ve katot üzerine toplanır. Daha sonra ki işlemler sonunda elde edilen metal parçacıkları yıkanır,kurutulur,indirgenir ve tavlama işleminden sonra değirmende öğütülerek ince tozlar haline getirilir [40].



Şekil 4.5. Elektrolitik yöntemle toz üretimi.

Bu yöntemle elde edilen toz yumuşak, süngerimsi, dentritik ve poroz bir yapıya sahiptir. Tozun özellikleri elektrolit karışımına, sıcaklığına, sirkülasyon hızına, akımın değerine, anodun ve katodun şekline ve ebatları gibi parametrelere bağlıdır. Banyo sıcaklığı genelde

60 °C civarında bulunmaktadır. Elektrolitik yöntemler en fazla bakır tozlarının üretiminde kullanılmaktadır. Demir, nikel, kobalt gibi metallerin tozlarının üretiminde kullanılabilir (Şekil 4.5.) [41].

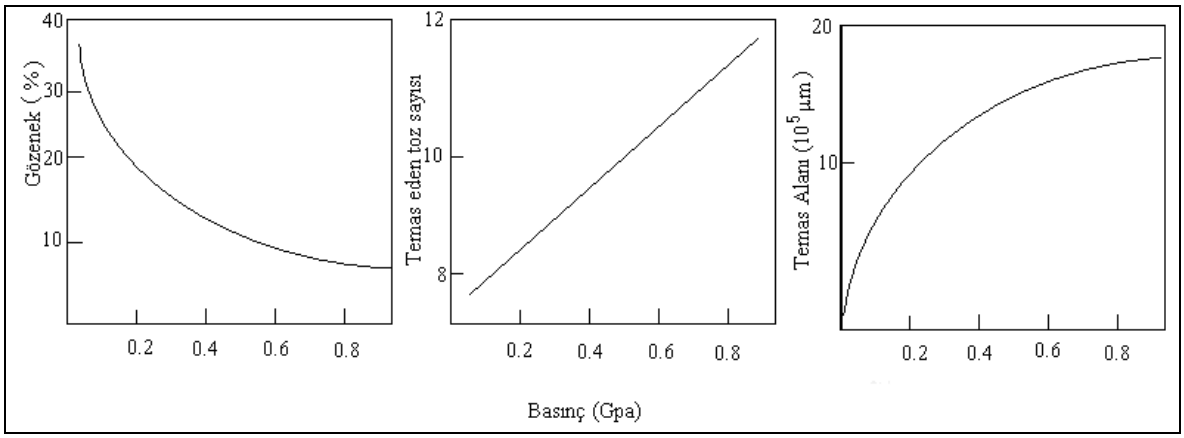
4.3.2. Toz karıştırma

TM'nin toz üretme işleminden sonraki en önemli adımı toz karıştırmadır. Toz halinde ki metaller, yağlayıcılar ve istenilen özellikleri göstermesini sağlayacak elementler ile yapısında homojen bir dağılım göstermesi için karıştırılır. Karışımı yapılacak elementler ağırlıklarına göre, % ağırlıkları belirlenerek karışım oluşturur ve bu karışıma genelde % 0,5-1,5 aralığında yağlayıcılar katılır. Yağlayıcıların temel amacı, toz taneleri ile takım yüzeyleri ve kalıp yüzeyleri arasında ki sürtünmeyi azaltmak, ve tozların presleme sırasında kolay kaymalarını sağlamaktır [43]. Karıştırma işleminin yapılacağı karıştırıcının doluluk oranı doluluk oranının optimum %30-40 olması gerekmektedir [42]. Optimum karıştırma işlemi, preslenen malzemenin ham yoğunluğunu ve sinterleme işleminden sonraki yoğunluğunu doğrudan etkilemektedir [42].

4.3.3. Toz presleme

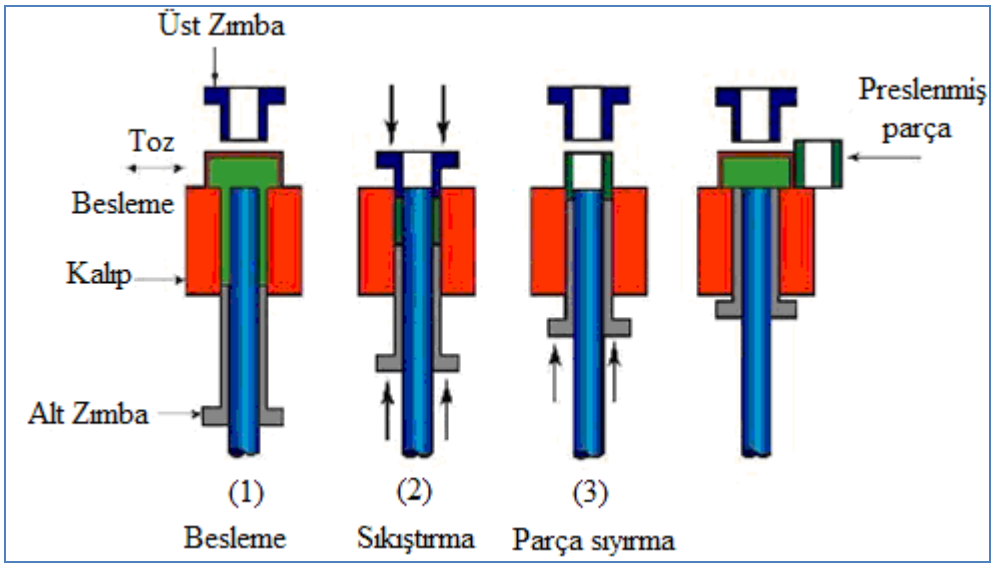
Toz metallerin en yaygın şekillendirme yöntemi ve yoğun bir yapı haline getirme yöntemi preslemedir. Tozlar basınca girdiğinde, önce partiküller birbiri üzerinde kayarak, sonra basınç yükseldiğinde tanelerin şekil değiştirmesiyle yoğunlaşırlar. Presleme işlemi gerçekleştikten sonra parça gözle görülen bir şekil almış ve elle tutulur bir yoğunluk kazanmış olur. Presleme işlemi parçanın gözenekliliği için çok önemlidir [44].

Tozların preslenmesi sırasında preslemenin gerçekleştirildiği basınç değerine göre gözenek miktarı değişmekte ve basınç yükseldikçe gözenek miktarı azalmaktadır. Bunun yanı sıra artan presleme basıncı ile birbirine temas eden tane sayısı ve yüzey alanı artmaktadır. Yoğunluk değeri yükseldikçe parçanın çekme mukavemeti de artmaktadır. Şekil 4.6 'da basınç değerinin tozun fiziksel üzerine etkisi gösterilmektedir [45].



Şekil 4.6. Basınç değerine göre toz parçanın fiziksel özelliklerinin değişimi

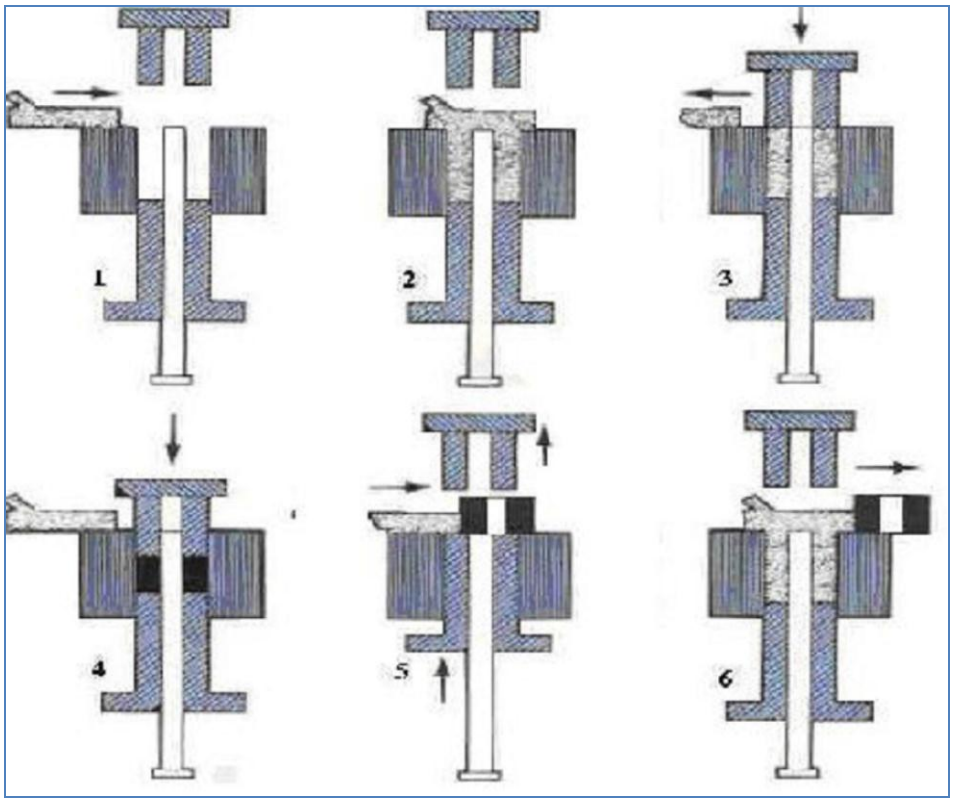
Sıkıştırma işlemi eksenel, izostatik ve hacim deformasyonu olarak üç kısımda incelenmektedir [47]. Şekil 4.7'de gösterildiği gibi endüstriyel uygulamalarda genel olarak çift etkili sıkıştırma yöntemi kullanılmaktadır [44].



Şekil 4.7. Çift yönlü toz presleme işlemi [46]

Çift etkili sıkıştırma işleminde alt ve üst zımbalarının her ikiside hareketlidir. Toz metalleri kalıbın içine serbest akış durumunda doldurulur. Kalıba dolduktan sonra yapılan vibrasyon işlemleri ile kalıp içerisinde ki en iyi şekilde yerleşmesi sağlanır. Kalıp yüzeyinde kalan tozlar bir stampa ile temizlenir ve üst zımba dişi kalıp boşluğuna yerleştirilir. Alt ve üst zımbalara basınç uygulanarak tozların sıkışması ve briket oluşturması sağlanır. Yoğunluk kazandırılmış briket alt zımbaya malzemenin kalıptan sıyrılmasını sağlayacak kadar bir basınç uygulanarak alınır [44]. Geleneksel toz presleme

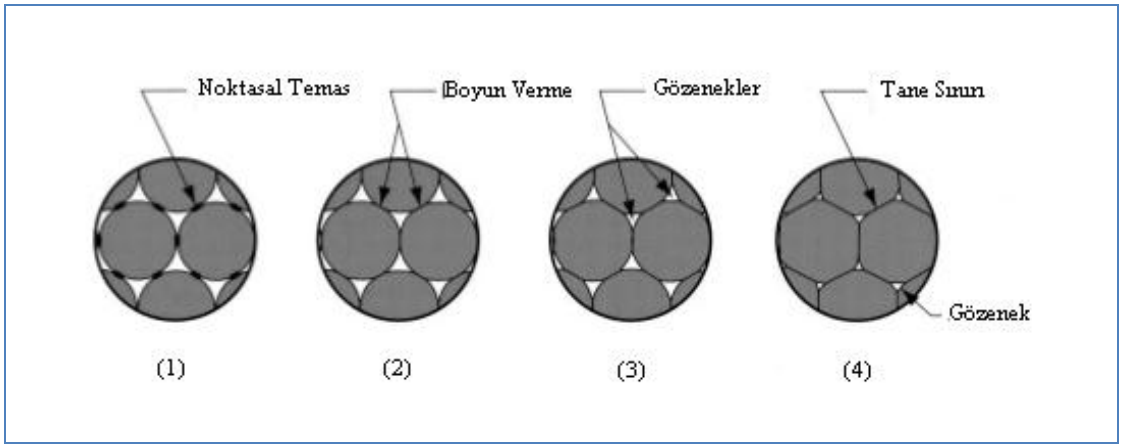
işlemi genelde tek yönlü yapılmaktadır. Bu işlemde doldurulan kalıpta parçaya sıkışması için gereken basınç sadece üst zımbadan verilir.Bu işlemde sıkışmayı engellemek için kalıp duvarları çinko stearat ile kayganlaştırılır. Tek etkili yöntemde üst zımbaya verilen basınç arttırıldıkça malzemenin yoğunluğu da artar bunun sebebi sıkıştırma işlemi sırasında hacim küçülmesine rağmen kütle sabit kalır. Tek etkili yöntem kalıp yapısının basitliği nedeniyle ekonomiktir ama karmaşık şekilli ve en boy oranı (L/D > 2.5) yüksek parçalar için tercih edilen bir yöntem değildir (Şekil 4.8.).



Şekil 4.8. Tek yönlü presleme işlemi ve aşamaları

4.3.4. Sinterleme

Sinterleme presleme işlemine tabi tutulmuş parçaların yoğunluk ve mukavemet kazandığı ısıl işlemdir. Sinterleme işlemi esnasında toz tanelerinin yüksek yüzey enerji değerleri düşerek tanecikler tam ve mükemmel yapıda parçalar oluşturur. Bu işlem sırasında parçaların gözeneklilik oranları %0'a kadar düşürülebilir. Tanecik başına düşen yüzey enerjisi tanenin çapıyla ters orantılıdır. Bu yüzden toz taneciklerin yarıçapı küçüldükçe sinterleme kabiliyetleri artar [48].



Şekil 4.9. Sinterleme işleminin mekanizmaları

Yüzey enerjisinin tümü sinterleme işlemi sırasında harcanmamaktadır. Kristal yapılı olan katılarda tanelerin temas noktaları yüzey enerjisine sahip olan tanelerin sınırlarında oluşur. Şekil 4.9 da görülen bu şekilde boyun büyümesi ile yüzey enerjisi azalırken tane sınırı enerjisi artar. Bunun gerçekleşmesi azalan yüzey enerjisinin değerinin artan tane sınırın enerjisinden yüksek olmasıyla olur [44]. İki tane arasında mukavemet kazanmış boyun verme işleminden sonra sinter boyun yarıçapı (r) ile sinter toz tanelerin yarıçapı (R) nin r/R oranı belli bir düzeyin üstüne çıkacak olursa, tanenin kendi şekli ortadan kaybolur ve düzenli bir boşluk ağı oluşur. Bu durumda tane büyümesi olarak adlandırılan yeni bir yapının oluşmasını sağlar. Bu sırada toz içine katılan yağlayıcı ve bağlayıcılar buharlaşarak parçadan uzaklaşır. Bu aşamada hacimsel daralma en fazla orandadır. Bu aşama sinter boyun gelişimi olarak tanımlanmaktadır. Son aşamada ise kapalı gözenek oranında hızlı azalma görülür. Birbirinden ayrılan gözenekler formunu değiştirir ve küresel forma dönüşürler. Bu gözeneklerin içerisinde yağlayıcı ve bağlayıcıların çıkmasıyla oluşan gaz basıncı ve yüzey geriliminden dolayı ortaya çıkan basınç denge durumuna gelirse sinterleme sonrası elde edilmek istenen yoğunluğa ulaşılamaz. Bunun engellenmesi için fırın atmosferine vakum yapılarak %90-99 arası istenilen teorik yoğunluğa ulaşılabilir.

4.4. NiTi Şekil Bellekli Alaşımların Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretimi

NiTi alaşımlarının üretiminde toz metalurjisi yöntemi, diğer üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında, sağladığı karmaşık şekilli ve net şekilli parça üretiminin gerçekleştirilebilmesi ve düşük maliyeti nedeniyle başarılı bir yöntemdir [52]. Kullanılan

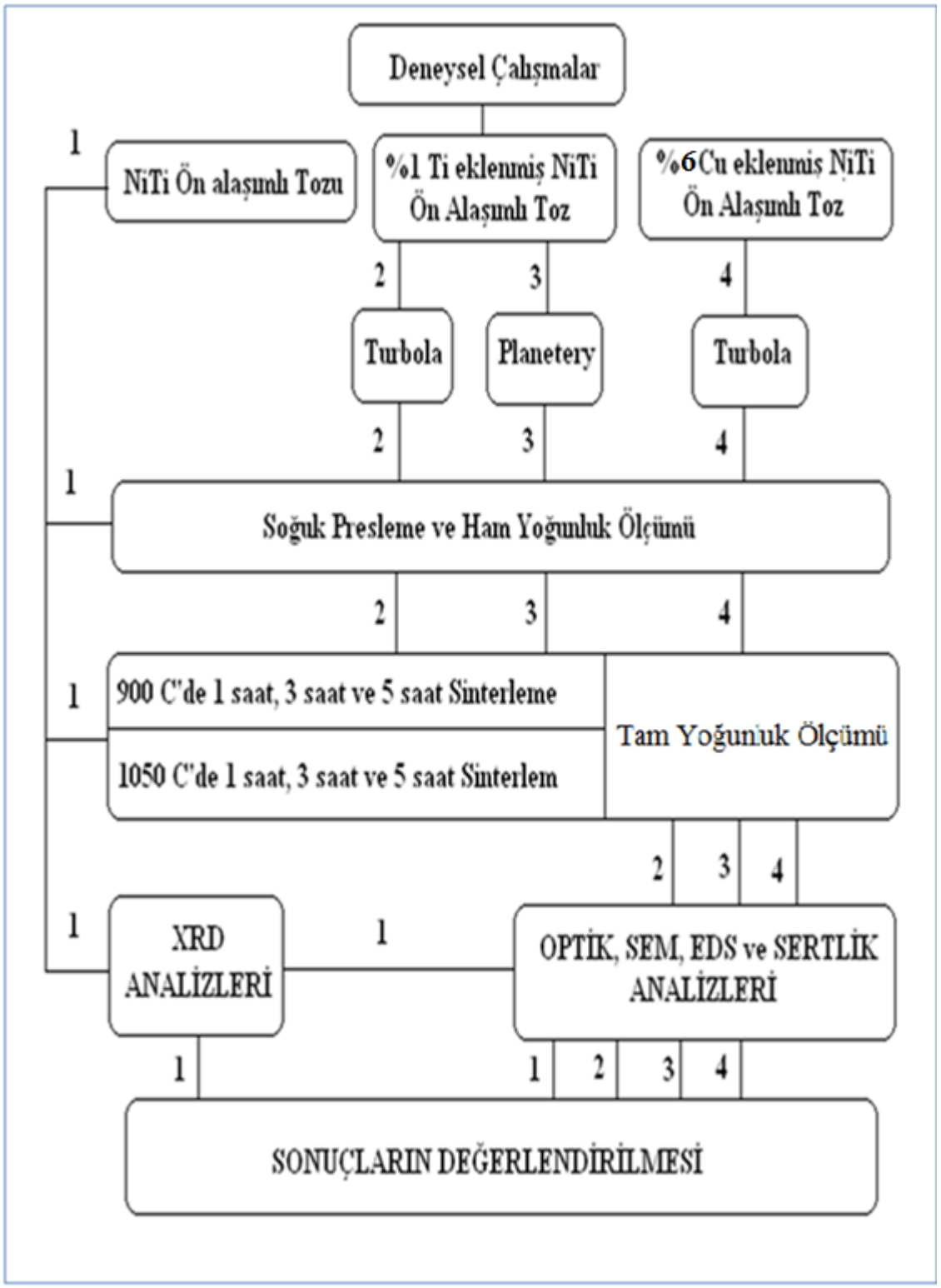
tozlar bir çok hızlı soğutma tekniği ile üretilebilmektedir. Son yıllardaaraştırmacılar NiTi alaşımların üretiminde net şeklin tek aşamada sağlayabildiği için TM yöntemlerine yönelimler artmaktadır. Ancak üretimde bir çok problemle karşılaşılmaktadır. Döküm yöntemi ile karşılaştırıldığında kırılgan olan oksit içerikleri ($Ti_4Ni_2O_X$: $0 < X <= 1$) genellikle sinterlenen alaşımlarda yüksek olmaktadır. Ayrıca özellikle Ni –Ti karışım tozlarının elementel olması durumunda yüksek yoğunluğa ulaşılamamaktadır. Bu da Ti ve Ni arasındaki difüzyon farklılığından dolayı Ti_2Ni ve Ni_3Ti varlığından kaynaklanan kılcal etki oluşturması ve NiTi oluşumundan kaynaklanan yüksek ekzotermik reaksiyondan kaynaklanmaktadır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada; Şekil bellek özelliği gösteren NiTi ön alaşımlı tozların geleneksel metalurji yöntemi ile üretilebilirliği araştırılmıştır. Çalışmada NiTi ön alaşımlı tozu, %1 Ti eklenmiş NiTi ön alaşımlı toz ve % 6 Cu eklenmiş NiTi ön alaşımlı tozu eklenmiştir. Ağırlıkça %1 Ti eklenmiş NiTi tozu iki ayrı tüpe doldurularak bir tanesi Planetary'de diğeri ise Turbola'da olmak üzere 1 saat karıştırma işlemine tabi tutulmuşlardır. %6 Cu eklenen NiTi ön alaşımlı tozu da ayrı bir tüpe alınarak Turbola da 1 saat karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırılan ve tüpte hazır halde bulunan tozları silindirik kalıpta 2 gr doldurularak presleme işlemine tabi tutulmuşlar ve daha sonra hazırlanan bu numunelerin her gruptan birer tane olacak şekilde farklı sıcaklık ve sürelerde sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme işleminden sonra yoğunluk analizi yapılarak sinterleme sırasında tam yoğunluğun ham yoğunluğa oranı hesaplanmıştır. Çıkan numuneler zımparalama, parlatma ve dağlama işlemine tabii tutulduktan sonra sırasıyla optik mikroskop, SEM, Sertlik, XRD ve DTA karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneysel işlemler Şekil 5.1'de ki şemada ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 5.1. Deneysel çalışma akış şeması

5.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Çalışmada; 35 µm boyutunda ön alaşımlı küresel NiTi tozları ve aynı tozlara eklenen dentritik yapıda ki Ti tozların içeriği Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. NiTi ön alaşım tozlarına atılan Cu içeriğide Çizelge 5.2 de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 Hazırlanan numunelerin ağırlıkça yüzde oranları

İçerik	Birim (Ağırlıkça) 1.Tüp	Birim (Ağırlıkça) 2. Tüp	Birim (Ağırlıkça) 3.Tüp
NiTi	%100	%99	%94
Ti		%1	
Cu			%6

Çalışma sırasında kullanılan ana fazda bulunan NiTi ön alaşımlı şekil bellek özelliği gösteren tozlar Nanoval GmbH ve Co. KG adlı Almanya'da ki şirketten temin edilmiştir. Yapılan deneylerin XRD dışında tümü Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümün'de yapılmıştır.

5.2. Karıştırma İşlemi

5.2.1. Turbola

Turbola sallayıcı ve karıştırıcılar mimimum karıştırma ile yüksek homojenlik istenen kimya, ilaç, seramik ve metal endüsrisinde kendine geniş kullanım alanları bulmuştur. Ağırlıkça % 99 NiTi tozlarının içerisine ağırlıkça %1 Ti tozu katılarak karışım hazırlanmış ve hazırlanan karışım bir tüpe konularak turbola da 1 saat karıştırılmıştır. Ardından ağırlıkça %94 NiTi tozuna ağırlıkça %6 Cu tozu katılmıştır ve karışım ayrı bir tüpe alınarak Turbola'da 1 saat karıştırma işlemine tabi tutulmuştur

5.2.2. Planetary

Eksenel hareketlerinin gezegen hareketlerine benzemesinden dolayı planetary ismi verilen karıştırcılar. Ağırlıkça %99 NiTi tozunun içerisine ağırlıkça %1 Ti tozu ilave edilerek yeni

bir karışım daha oluşturulmuş ve ayrı bir tüpe alınmıştır. Bu karışım daha sonra Planetary cihazında 1 saat karıştırma işlemine tabii tutulmuştur.

5.3. Soğuk Presleme İşlemi

Çalışmalar sırasında 35 µm boyutunda ki NiTi tozlar 800 MPa' da delik çapı 10 mm gelen silindirik kalıbın içine 2 gr dolduralarak preslenmiştir ve içerisinde %1 Ti tozu bulunan turboladan ve planetary de karıştırılan karışımlar ile içerisinde ağ. % 6 Cu bulunan karışımlardan da 2 gr alınarak her karışım için 6 adet toplam da 24 adet 10 mm çapında silindirik numuneler hazırlanmıştır. Çalışma da Resim 5.1'de Hidroliksan markalı Türk malı 160 tonluk pres kullanılmıştır.



Resim 5.1. Soğuk presleme işleminin yapıldığı hidrolik ünite

5.4. Ham Yoğunluk Ölçümleri

Presleme işlemi tamamlanan numuneler Precisa XB 220 A markalı hassas tartı da tartılmış ve kütleleri gram olarak belirlenmiştir. Kumpas ile tartılan numunelerin çap ve yükseklik ölçüleri alınarak aşağıda ki formülle; yoğunlukları hesaplanmıştır (Eş.5.1 ve Eş. 5.2).

d = m/V ya da yoğunluk = kütle / hacim (5.1)

Çalışmada ki numuneler için;

d_{ham} = m / π x r^2 x h formülüyle bulunmuştur. (5.2)

d: yoğunluk, m: kütle, r: yarı çap ve h: yükseklikliktir. Yoğunluk gr/cm^3 cinsinden bulunmuştur.

5.5. Sinterleme İşlemi

Ham yoğunlukları alınan numuneler NiTi tozları, Turbolada karıştırılmış Ti ve ön alaşımlı NiTi karışımı, Planetary de karıştırılmıştır. Ti ve ön alaşımlı NiTi tozları ve Cu ve ön alaşımlı NiTi tozları olmak üzere 4 gruba ayrılmıştır. Her grup için 6 adet numune üretilmiştir. Her gruptan birer tane numune alınarak saflaştırılmış argon gazı atmoferinde 900°C'de ve 1050 °C'de 1 saat, 3 saat ve 5 saat olmak üzere farklı 6 parametrede sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. (Çizelge 5.2) Sinterleme işleminin yapıldığı ünite Resim 5.2.'de verilmiştir.

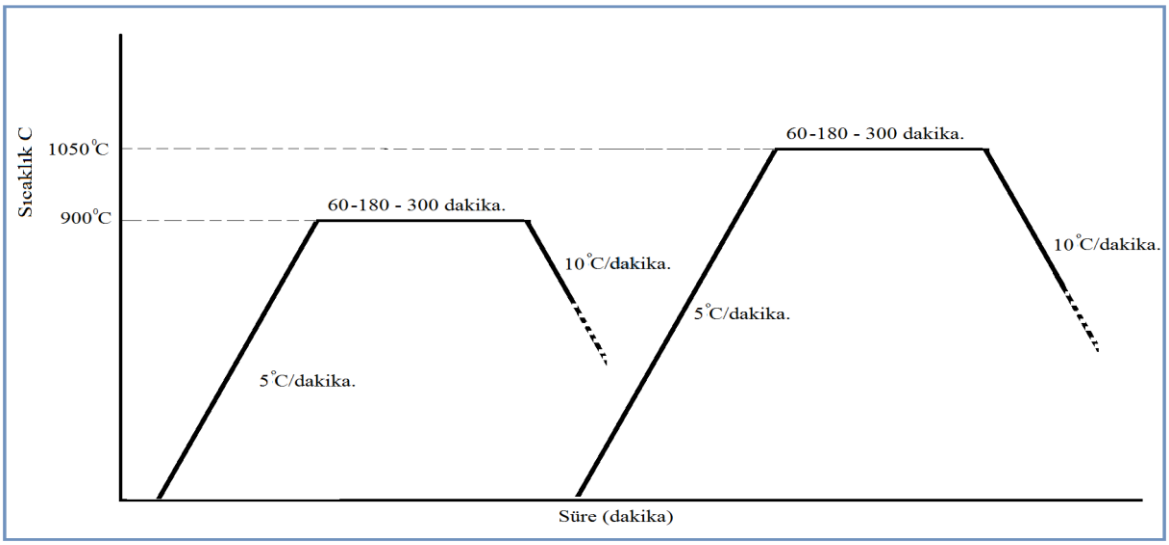


Resim 5.2. Sinterleme işleminin yapıldığı ünite

Çizelge 5.2. Sinterleme işleminin parametreleri

Numuneler	900 °C	1050 °C
NiTi	1 Saat 3 Saat 5 Saat	1 Saat 3 Saat 5 Saat
%1 Ti ve NiTi Turbola	1 Saat 3 Saat 5 Saat	1 Saat 3 Saat 5 Saat
%1 Ti ve NiTi Plantery	1 Saat 3 Saat	1 Saat 3 Saat
%4 Cu ve NiTi	1 Saat 3 Saat 5 Saat	1 Saat 3 Saat 5 Saat

Deneysel çalışmada sinterleme işlemleri, 900°C ve 1050°C sıcaklıklarda 60 – 180 ve 300 dakika sürelerde gerçekleştirilmişitir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Sinterleme işlem parametreleri

5.6. Yoğunluk Ölçümü

Farklı parametrelerde sinterlenen numuneler hassas tartıda tartılarak kütleleri belirlenmiştir. Kumpas kullanılarak hacim hesabı yapılarak Eş.5.2'de ki formül kullanılarak yoğunluğu hesaplanmıştır. Teorik yoğunluğa oranlayarak gözeneklilik oranı da belirlenmiştir.

5.7 Analizler İçin Yapılan Testler

5.7.1. Numunelerin test için hazırlanması

Sinterlenen ve ham yoğunlukları ölçülen numuneler önce 400, 600, 800 ve 1200 zımparalarla zımparalanmıştır. Bu işlemden sonra numuneler alkolle temizlendikten sonra 6 mikron ve 3 mikronluk parlatma keçeleri ile parlatılmıştır. Parlatma işleminden sonra numuneler %90 H_2O, %5 HF ve %5 HNO_3 çözeltisi ile 1 dk süreyle dağlanmıştır. Optik mikroskopta incelenen numuneler dağlamanın düzgün yapıldığına kanaat getirildikten sonra SEM ve EDS analizine tabi tutulmuştur.

5.7.2. SEM ve EDS analizi

Çalışmada SEM analizleri Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde SEM Laboratuvarında yapılmıştır ve SEM cihazına bağlı olan EDS cihazında numuneler morfolojik ve elementel olarak incelenmiştir. Çalışma da JOELJSM-6060LV marka Taramalı Elektron Mikroskop cihazı kullanılmıştır (Resim 5.3).



Resim 5.3. SEM ve EDS Analizlerinin yapıldığı ünite

5.7.3. Sertlik analizleri

Numuneler sertlik ölçümleri yapılmak için EMCOTEST sertlik cihazında HV 5 sertlik ölçüm işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Vickers sertlik ölçümlerinin temel mantığı numune üzerine dörtgen prizma uç ile bırakılan izden köşegenlerin ölçülmesine göre hesaplanmaktadır.

5.7.4. X-Işını kırınım analizi (XRD)

Numunelerde fazların ve farklı yapıların tanımlanabilmesi için X-ışını dağılımı (XRD) analizleri yapılmıştır. XRD analizleri Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümü, Starlab laboratuarlarında bulunan, APD 2000 PRO XRD marka X-ray cihazıyla gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümleri her bir analiz için 20-90° yansıma, 0,004 adım aralığında CuKα kaynağı kullanılarak yapılmıştır. Başlangıç tozlarından oluşan fazlardan, sinterleme sonrası ve çözündürmeye bağlı olarak gerçekleşen faz dönüşümlerinin tespitine ve farklılıkların belirlenmesine varıncaya kadar, pek çok aşamada etkin olan XRD analizleri çalışmanın yönlendirimesinde önemli bir rol almıştır.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Yoğunluk Ölçümleri

Deneyler yapılan ön çalışmalarda tespit edilen optimum presleme basıncı olan 800 MPa'da presleme işlemine tabi tutulmuştur, 800 MPa basıncın altında yapılan preslemelerde numunelerin dağıldığı görülmüş, 800 MPa basıncın üzerine çıkıldığında ise aşınma kalıbının aşındığı belirlenmiştir. Numunelerin yoğunluk ölçümleri, ham yoğunluk ölçümleri ve sinterleme sonrası olmak üzere iki adımda yapılmıştır. Alınan sonuçlar Çizelge 6.1'de verilmiştir. Sinterleme işleminden önce alınan ham yoğunluk değerinin sinterleme aşmasından sonra alaşımın teorik yoğunluğuna yaklaşması beklenir [36]. Yapılan çalışmada sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası yoğunlukları ölçülerek numunelerin sinterlenme durumları incelenmiştir. NiTi ön alaşımlı tozların teorik yoğunluğu 6,75 g/cm^3'tür.

Çizelge 6.1. 900°C' de 1 saat sinterlenen numunelerin ham ve tam yoğunlukları

Numuneler	Ham Yoğunluk (gr/cm^3)	Yoğunluk (gr/cm^3)
NiTi	5,197	5,043
NiTi + %1 Ti (Turbola)	5,171	5,130
NiTi + %1 Ti (Planatery)	4,860	4,867
NiTi + %6 Cu	5,214	5,340

Çizelge 6.1'de 900°C sıcaklıkta 1 saat sinterlenen numunelerin ham yoğunluk ve sinterleme sonrası yoğunluk değerleri verilmiştir. Alınan sonuçlar göstermiştir ki çalışılan sıcaklık ve süre sinterleme için yeterli değildir. NiTi ve %1 Ti ilave edilmiş numunelerde yoğunluklar tane sınırına biriken titanyum atomlarının oksitlenerek bariyer etkisi oluşturmasıyla gözenekler kapanmamış ve sıcaklık ile süre boyun büyüme işlemi için yeterli olmamıştır. Fakat %6 Cu ilave edilerek hazırlanan NiTi numunelerinde bakırın yoğunluğunun yüksek olması daha ağır bir numune oluşmasını sağlarken düşük erime sıcaklığı da bakır elementinin tane boşluklarına girerek gözeneklerin kapanmasını sağlamış ve bu numunelerin yoğunluğunda az da olsa bir artış meydana gelmiştir. Ayrıca planetery de karıştırılan numunelerin morfolojilerinin bozulmasıyla, küresellikten uzaklaşmaları

paketlemeden sonra yoğunluğun diğer numunelere göre daha düşük olmasına neden olmuştur [49].

Çizelge 6.2. 1050°C'de 1 saat sinterlenennumunelerin ham ve tam yoğunlukları

Numuneler	Ham Yoğunluk (gr/cm^3)	Yoğunluk (gr/cm^3)
NiTi	5,090	5,160
NiTi + %1 Ti (Turbola)	5,100	5,150
NiTi + %1 Ti (Planatery)	4,794	4,975
NiTi + %6 Cu	5,226	5,287

Çizelge 6.2.'de 1050°C'de 1 saat sinterlenen numunelerin ham yoğunluk ve sinterleme sonrası yoğunluk değerleri verilmiştir. Yüksek sıcaklıkta sinterlenen numunelerin aynı sürede sinterlenen numunelere göre daha iyi sinterlendiği saptanmış ve bütün numunelerin yoğunluk değerlerinde artış meydana gelmiştir. Ancak bu artışında çok anlamlı olduğu söylenemez.

Çizelge 6.3. 900°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin ham ve tam yoğunlukları

Numuneler	Ham Yoğunluk (gr/cm^3)	Yoğunluk (gr/cm^3)
NiTi	5,107	4,938
NiTi + %1 Ti (Turbola)	5,116	4,742
NiTi + %1 Ti (Planatery)	4,785	4,742
NiTi + %6 Cu	5,19	5,193

900°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin yoğunluk ölçümleri incelendiğinde zamanla beraber yoğunlukta artış görülmemiştir. Çizelge 6.3'e bakıldığında içinde serbest halde %1 Ti bulunan ve diğer taneyle fazla kaynaşmamış olan turbola da karıştırılmış numunelerin oksit tutma oranlarının da süre ile arttığı görülmüştür. Planetery'de karıştırılmış %1 Ti içeren numunede karıştırma sırasında taneler arasında kaynaşmanın yüksek olması serbest Ti tanelerini azaltmış ve yoğunluk fazla düşmemiştir.

Çizelge 6.4. 1050°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin ham ve tam yoğunlukları

Numuneler	Ham Yoğunluk (gr/cm^3)	Yoğunluk (gr/cm^3)
NiTi	4,970	5,140
NiTi + %1 Ti (Turbola)	5,080	4,980
NiTi + %1 Ti (Planatery)	4,739	4,697
NiTi + %6 Cu	5,160	5,340

Çizelge 6.4.'te verilen 1050°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin ham yoğunluk ve sinterleme sonrası yoğunluklarına incelendiğinde ise içinde serbest halde Ti taneleri bulunmayan numunelerin yoğunluklarında artış meydana gelmiştir. Meydana gelen bu artış yüksek sıcaklıkta artan süreyle beraber bu numunelerde boyun büyüme noktalarını arttırmış ve süreyle beraber tanelerin birleşme oranlarıda artmıştır. Serbest halde Ti bulunan %1 Ti ilave edilmiş NiTi numunelerin yoğunluklarında düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeni ise serbest halde bulunan Ti tanelerinin süreyle beraber oksitli bariyerler oluşturması ve tanelerin birleşmesini engellemesidir.

Çizelge 6.5. 900°C'de 5 saat sinterlenen numunelerin ham ve tam yoğunlukları

Numuneler	Ham Yoğunluk (gr/cm^3)	Yoğunluk (gr/cm^3)
NiTi	4,985	4,946
NiTi + %1 Ti (Turbola)	5,050	4,970
NiTi + %6 Cu	4,950	5,020

Zamanın numunelerin yoğunlukları üzerinde ki etkisini incelenmek için çalışmada 900°C sıcaklıkta çalışmanın en yüksek süre parametresi olan 5 saat süreye kadar sinterleme yapılmış, yapılan sinterlemenin sonrasında yoğunluklar ölçülmüştür. Ölçülen yoğunluk değerlerini Çizelge 6.5'te verilmiştir. Ölçümlerde numunelerin 900°C'de ki yoğunluk düşüşlerinin devam ettiği ama Çizelge 6.3'te verilen yoğunluk değerlerine göre daha az oranda olduğu saptanmıştır.

Çizelge 6.6. 1050°C'de 5 saat sinterlenen numunelerin ham ve tam yoğunlukları

Numuneler	Ham Yoğunluk (gr/cm^3)	Yoğunluk (gr/cm^3)
NiTi	5,020	5,140
NiTi + %1 Ti (Turbola)	4,844	4,880
NiTi + %6 Cu	5,096	5,280

Çizelge 6.6'da çalışmanın parametrelerinin en yüksek değerde olduğu 1050°C'de 5 saat sinterleme yapılmış ve çizelgedeki değerler belirlenmiştir. Sinterlemesi sonrası yoğunluklara bakıldığında ölçümü yapılan numunelerin hepsinde yoğunluk artışı saptanırken %1 Ti ilave edilmiş NiTi numunelerinde bu artışın çok az değerde olduğu saptanmıştır.

Çizelge.6.1-6.6'da ki tablolara bakıldığında sırasıyla numunelerin yoğunluklarının birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir. NiTi küresel tozların yoğunluklarının turbola da karıştırılan NiTi+%1Ti tozlarından daha yoğun olduğu gözlenmiştir. En düşük ham yoğunluk değerlerinin planetary de karıştırılan NiTi + %1 Ti karışımında olduğu sonucuna varılırken NiTi+%6 Cu karışımından preslenen numunelerin ham yoğunlukları NiTi küresel tozlarından preslenen numunelerin ham yoğunluk değerlerine yakındır.

Burada küresel tozların preslenebilme özelliğinin karmaşık şekilli tozlardan daha iyi olduğu gözlenmiştir. Planatery de karıştırılan tozlar birbiri içinde kırıldığından yapıları tamamen değişmiştir. Yoğunluklarının en düşük değerde olması da preslenebilme kabiliyetlerinin en düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Normal şartlar altında sinterleme ile beraber tam yoğunluğun ham yoğunluktan daha yüksek olması beklenir ama titanyumun oksitlenme davranışı yüksek olduğundan tane sınırlarında biriken titanyum oksitler bazı numunelerin yoğunluklarını düşürmüştür.

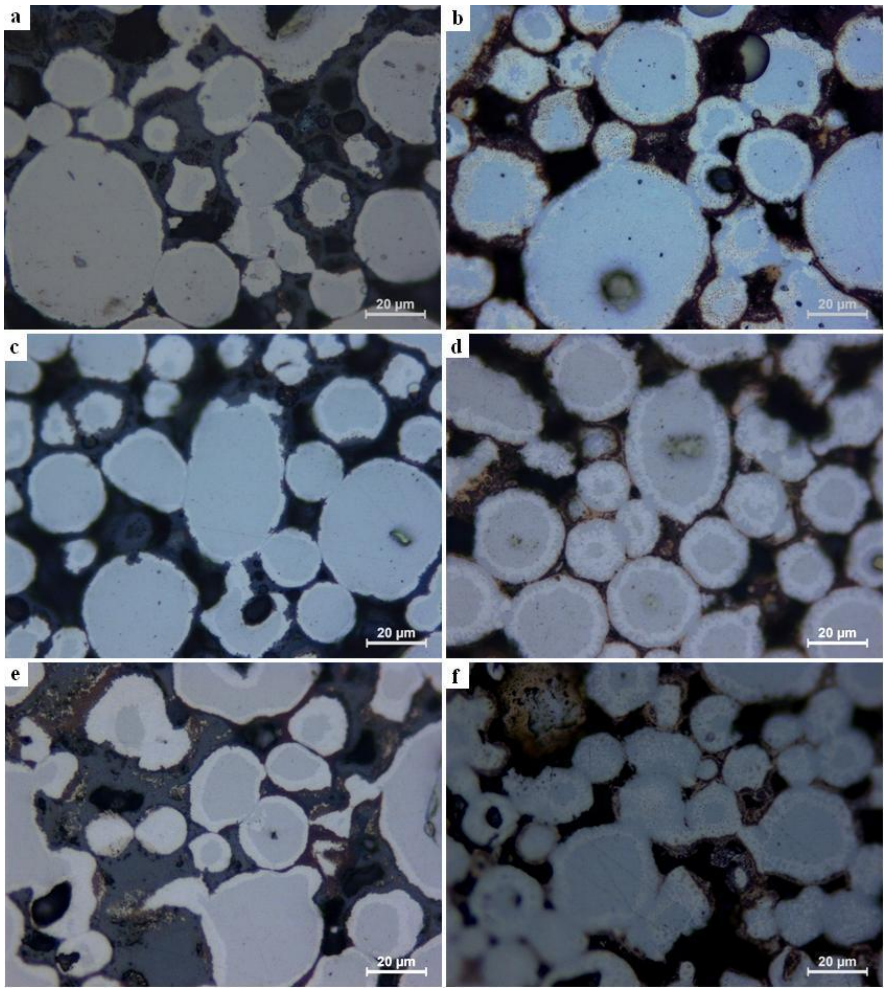
6.2. Optik Mikroskop İncelemeleri

Sinterlenme işlemi tamamlanan numuneler sırasıyla metalografik işlemlerden geçirilmiş ve optik mikroskopta incelemeye uygun hale getirilmişlerdir. Bu metalografi işlemleri sırasında NiTi numunelerinin parlatma sırasında mikroyapıları ortaya çıkmıştır. Dağlama

işleminden sonra optik mikroskop incelemeleri çok hızlı bir şekilde yapılmıştır, çünkü numuneler de bulunan Ti elementinin oksitlenebilirliği çok yüksektir.

6.2.1. NiTi numunelerinin mikroyapı analizleri

Çalışmanın asıl amacı NiTi ön alaşımlı tozlarının genel toz metalurjisi ile üretilebilirliğinin araştırılması olduğu için NiTi numunelerinin tüm parametrelerde optik incelemeleri yapılmıştır. Bu parametreler; 900 ve 1050°C'de, 1,3 ve 5 saat sürelerde sinterlenmesini içermektedir. Bu numunelerin optik mikroskop görüntüsü aşağıdaki resimlerde verilmiştir (Resim 6.1).

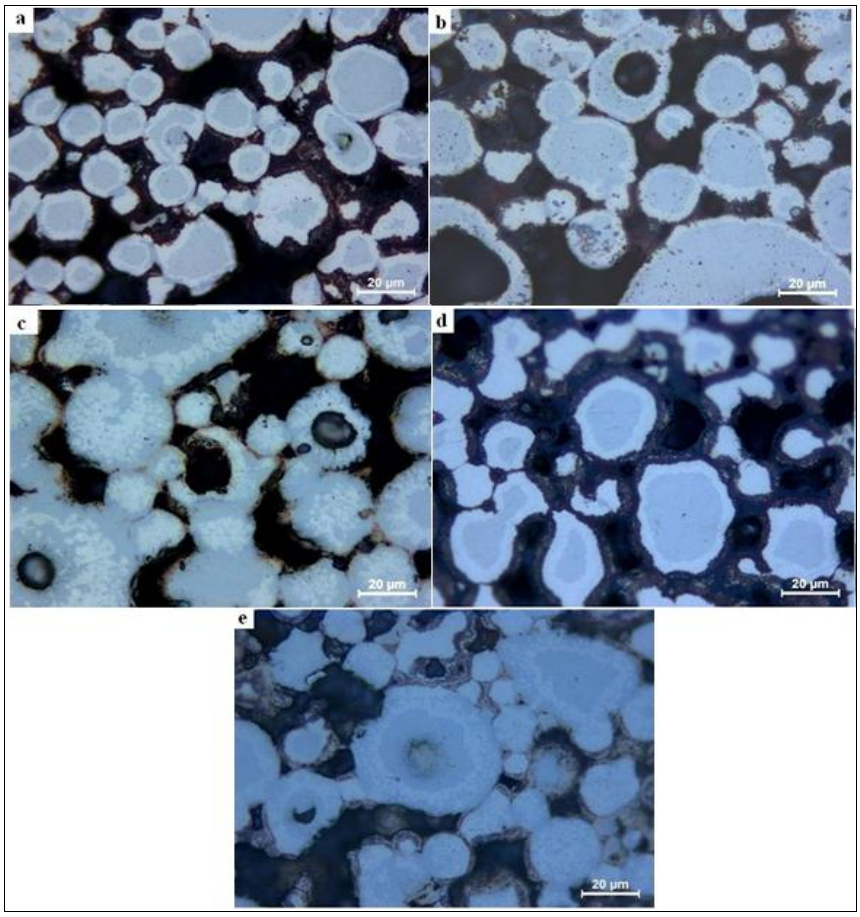


Resim 6.1. NiTi numunelerinin optik mikroskop görüntüleri a) 900°C' de 1 saat sinterlenen numune b) 1050°C'de 1 saat sinterlenen numune c)900°C'de 3 saat sinterlenen numune d) 1050°C'de 3 saat sinterlenen numune e) 900°C'de 5 saat sinterlenen numune f) 1050°C'de 5 saat sinterlenen numune.

Görüntüler incelendiğinde yapıda genel olarak tane içinde gri bölge sınırına yakın yerlerde beyaz bölge ve tane sınırlarında siyaha yakın bir bölge görülmektedir. Yapılan EDS incelemeleri ile tane ortasında bulunan gri bölgenin NiTi, beyaz bölgenin ağırlıkla Ni elementi ve siyah bölgeninde yüksek oranda Ti elementi içeren bölgeler oldukları saptanmıştır. Görüntüler incelendiğinde 900°C sıcaklıkta tane sınırlarında oluşan fazlarda Ti elementinin yoğun olduğu gözlemlenmiş ve bu fazın süre arttıkça yayıldığı görülmüştür. Sıcaklık 1050°C'ye çıktığında ise tane sınırlarında bulunan Ti fazının tane merkezine doğru difüzyon olayıyla hareket ettiği ve sürenin artmasıyla beraber bu fazın kaybolup tanelerde daha homojen bir faz haline geldiği saptanmıştır. Bu sonuca 1050°C'de ki numunelerde bulunan beyaz bölgelerin arasında gri bölgelerin oluştuğu görülerek varılmıştır.

6.2.2. %1 Ti ilave edilerek turbola'da karıştırılan NiTi numunlerinin mikroyapı analizleri

NiTi ön alaşımlı tozuna %1 Ti ilave edilip turbola'da 1 saat karıştırılarak hazırlanan numunelerin de 900°C de 1,3 ve 5 saatte ve 1050°C'de 3 ve 5 saat sinterlenme parametrelerinde optik mikroskop incelemeleri yapılmıştır. Bu sayede NiTi ön alaşımlı tozlarının faz diyagramındaki alaşım bölgesinden çıkmadan ağırlıkça Ti oranını arttırmanın sinterleme üzerine etkisini incelemek amaçlanmıştır. Alınan görüntüler aşağıdaki Resim 6.2' de mevcuttur.

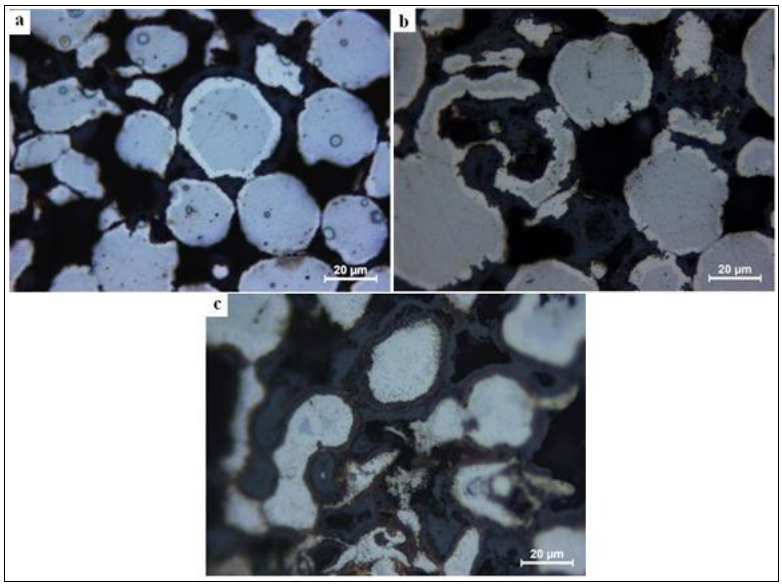


Resim 6.2. Ağırlıkça %1 Ti ilave edilmiş ve Turbola'da karıştırılmış NiTi numunelerinin optik mikroskop görüntüleri. a) 900°C'de 1 saat sinterlenen numune b) 900°C'de 3 saat sinterlenen numune c) 1050°C'de 3 saat sinterlenen numune d) 900°C'de 5 saat sintenumune e) 1050°C'de 5 saat sinterlenen numune

Optik mikroskopta alınan görüntülerde tozların turbolada karıştırılmasıyla birbirleri içinde deforme oldukları belirlenmiştir. Oluşan karmaşık şekillerinden dolayı 900°C'de 1 saat yapılan sinterleme de gözeneklerin fazlalığı dikkat çekmiş süre arttıkça Ti elementi oranının yüksek olduğu fazın ortaya çıktığı ve gözenekliliği azalttığı görülmektedir (Resim.6.2). 1050°C'de sinterlenen numunelerde ise 3 saat sinterlenen numunede düşük sıcaklıkta aynı sürede sinterlenen numuneye göre Ti oranının yüksek olduğu fazın kaybolduğu Ti elementinin gri tane içine girmesiyle daha homojen bir yapının oluştuğu gözlemlenmiştir. 5 saat süren sinterlemenin görüntüsüne bakıldığında ise sonradan eklenen %1 Ti elementinin aktif olduğu ve tane sınırlarında biriktiği görüldü. Bağımsız bulunan Ti elementinin oksijen ile çok aktif olmasından dolayı oksitlere sarı renkli olan oksitli bölgeler tespit edilmiştir.

6.2.3. %1 Ti ilave edilerekPlanetary'de karıştırılan NiTi numunelerinin mikroyapı analizleri

NiTi ön alaşımlarında %1 Ti ilave edildikten sonra Planetary cihazında 1 saat karıştırılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu sayede farklı karıştırma cihazlarının sinterleme sonrası mikroyapı üzerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışma için 900°C'de 1 saat ve 3 saat, 1050°C'de 3 saatte sinterlenen numunelerin optik görüntüleri alınmıştır.

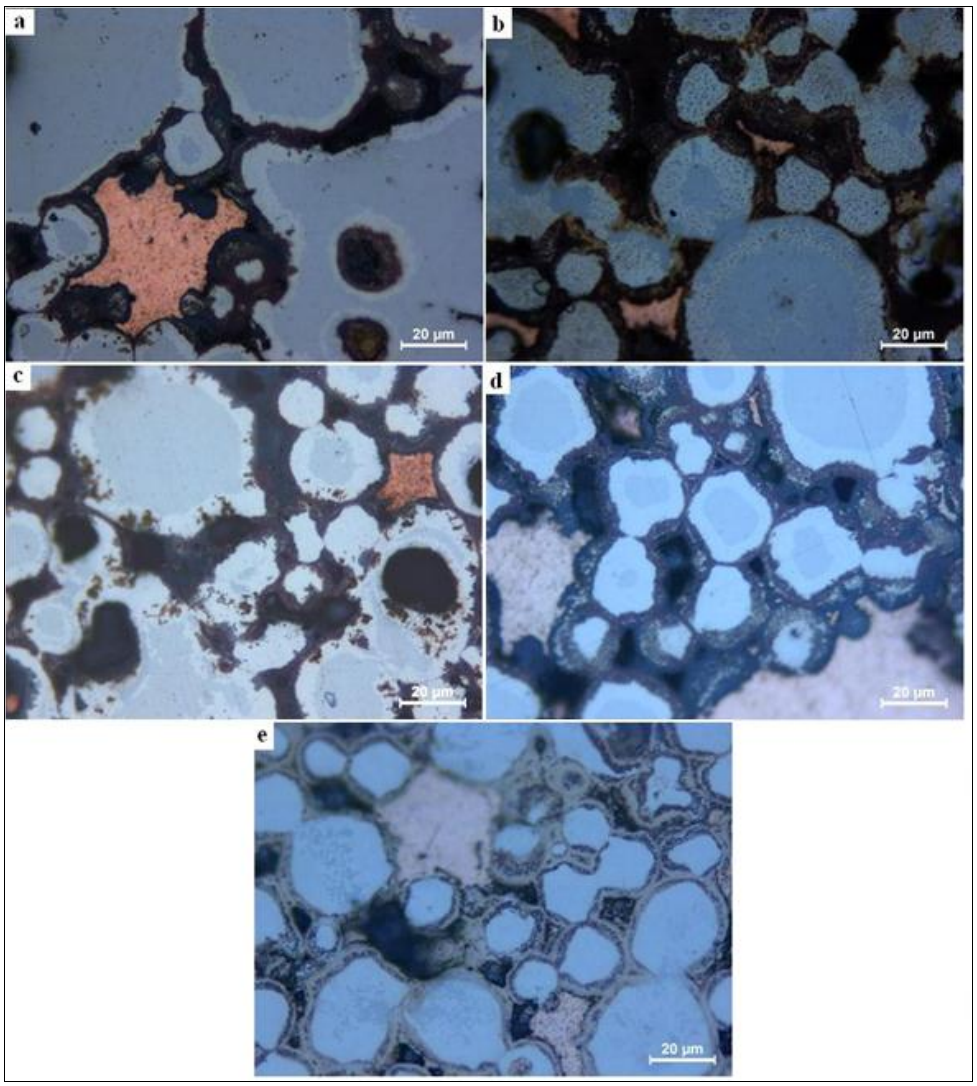


Resim 6.3. %1 Ti ilave edilerekPlanetary'de karıştırılan NiTi numunelerinin mikroyapıları a) 900°C'de 1 saat sinterlenen b) 900°C'de 3 saat sinterlenen c) 1050°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numuneleri

Resim 6.3'te alınan görüntüler incelendiğinde Planetary'de karıştırılan numunelerin Turbola'da karıştırılan numunelere göre tanelerinin daha çok deforme olduğu görülmüştür. Bu sebeple 900'C'de 1 saat yapılan sinterlemede gözeneklilik oranı Turbola'da aynı parametrede sinterlenen numuneye göre daha fazladır. Bu bulguyu numunelerin yoğunluk analizleri de desteklemektedir. 900°C'de 3 saat sinterlenen numune de sonradan eklenen %1 Ti elementinin de etkisiyle boyun büyüme bölgeleri oluşmamasına rağmen Ti oranının yüksek olduğu siyaha yakın bölgenin arttığı görülmüştür. 1050°C'de 3 saat sinterlenen numunenin mikro yapısında tanelerin deforme olmuş yüzeylerinden dolayı diğer parametrelerde sinterlenen numuneler de olduğu gibi boyun büyüme bölgeleri oluşmamış ama Ti oranı yüksek olan fazında azalmadığı görülmüştür.

6.2.4. %6 Cu ilave edilerek turbola'da karıştırılan NiTi numunelerinin mikroyapı analizleri

Bu analizde NiTi alaşımının şekil bellek özelliğini koruyacak oranda ağırlıkça %6 Cu katılan numunelerde Cu'ın NiTi alaşımının sinterlemesi üzerinde olan etkisini incelemiştir. Bu amaçla %6 Cu ilave edilmiş NiTi tozlarından oluşan numunelerin 900°C'de 1,3 ve 5 saat, 1050°C'de 1 ve 5 saat sinterlenen numuneleri üzerinde mikroyapı analizleri yapılmıştır. Yapılan analizin mikroyapı görüntüleri Resim.6.4' te verilmiştir.



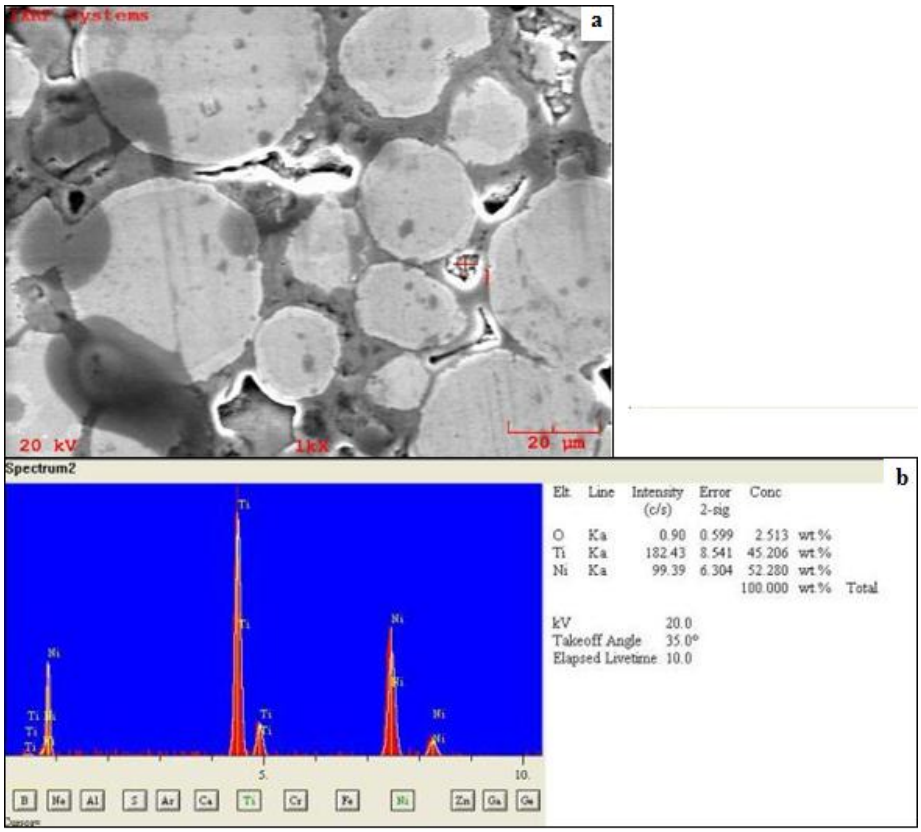
Resim 6.4. Ağ. %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunelerinin mikroyapı görüntüleri
a) 900°C'de 1 saat sinterlenen b) 1050°C'de 1 saat sinterlenen
c) 900°C'de 3 saat sinterlenen d) 900°C'de 5 saat sinterlenen
e) 1050°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesi

Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde 900°C'de 1 saat sinterlenen numunelerde bakır elementinin NiTi mikroyapısına çok fazla etkili olmadığı tanelerin arasında kalan gözeneklerin şeklini alarak doldurduğu görülmektedir (Resim.6.4). 3 saat sonra ise Cu atomlarının azda olsa NiTitanelerinin sınırından difüzyon ile geçiş yaptığı görülmüştür. 5 saatin sonunda bakır atomları Ti oranı yüksek olan bölgelere geneline nüfuz etmiş ama tane sınırlarında kalmıştır. 1050°'de 1 saat sinterlenen numune de aynı sürede 900°C'de sinterlenen numuneye göre Cu atomları daha fazla tane sınırlarında Ti oranı yüksek faza difüze olmuştur. 5 saatlik bir sinterleme işleminden sonra ise Cu atomları Ti atomlarının tane sınırları içerisinden geçmesiyle boşalan gözenekleri doldurarak Ti oranı yüksek fazın olduğu yere yeni Cu fazı oluşturmuştur. Bu da saf NiTi numunelerindeki 1050°C'de 5 saatte ortaya çıkan mikroyapıyla desteklemektedir.

6.3. SEM ve EDS Analizleri

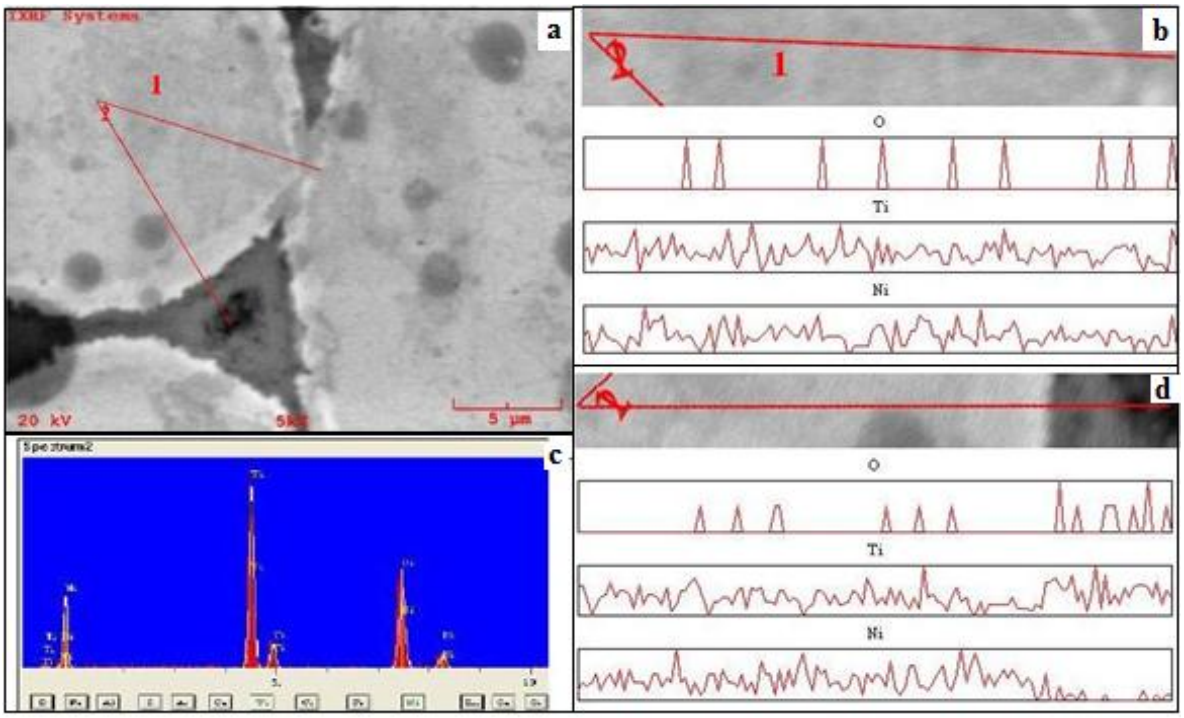
6.3.1. NiTi numunelerinin SEM ve EDS analizleri

Optik mikroskopla mikroyapı incelemelerinde yapılan numuneler kimyasal kompozisyonları ve daha detaylı mikroyapı incelemesi yapabilmek için SEM ve EDS analizine tabii tutulmuştur. Bu incelemede tanelerin ve NiTi alaşımının belirlenen parametrelerdeki davranışlarını incelemek için çizgisel EDS analizi yapılmıştır. Bu numune için SEM görüntüsü ve EDS analizi aşağıdaki resimde gösterilmiştir (Resim 6.5).



Resim 6.5. a) 900°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin genel SEM görüntüsü
b) 900°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin genel EDS analizi

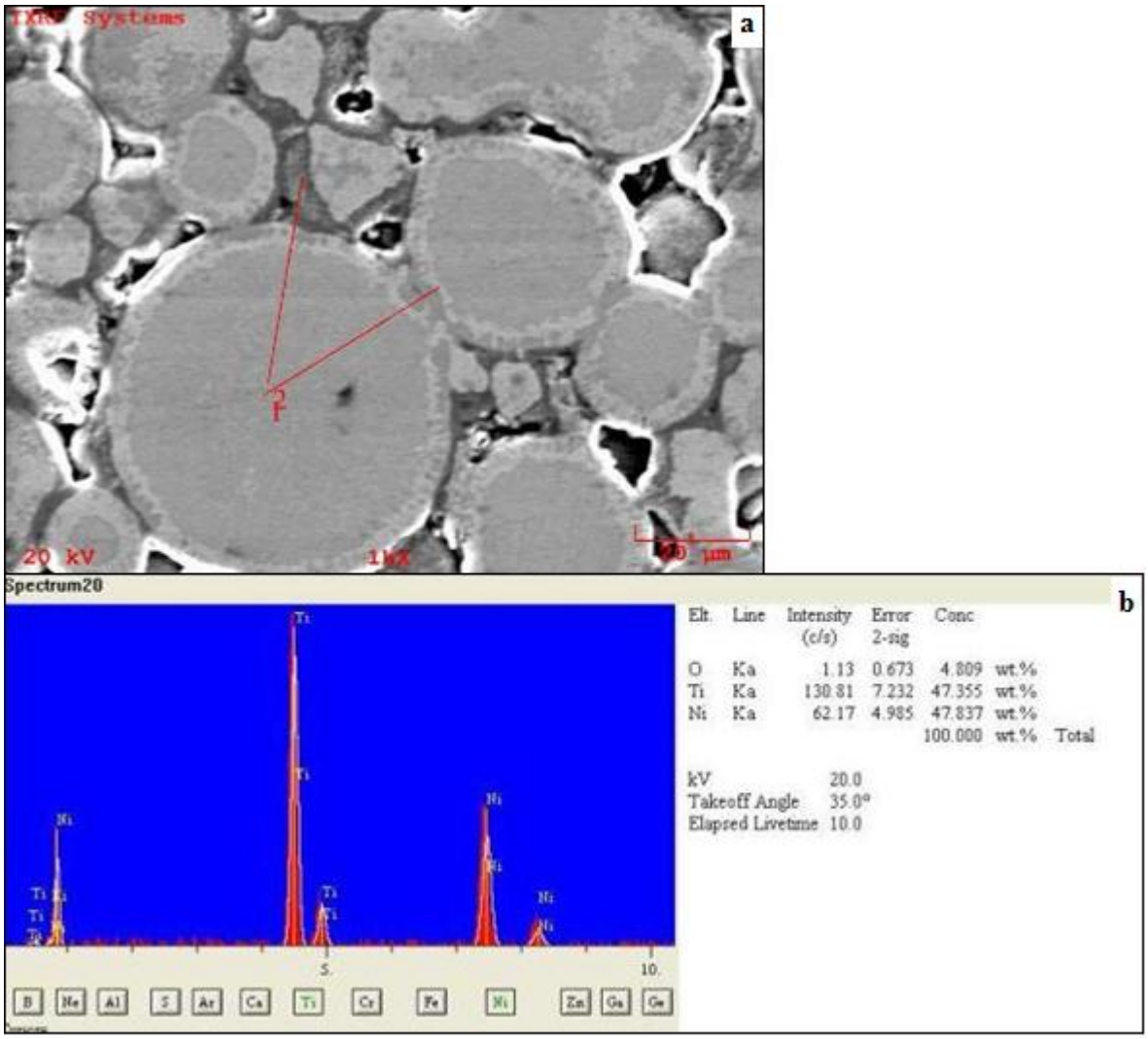
Numunenin x1000 büyümede yapılan SEM analizinde, taneler arasında oluşan Ti yoğunluklu faz daha net görülmektedir. Sinterleme için seçilmiş en düşük parametre olan numune görüntüsünde tanelerin boyun büyüme işleminin oluşmadığı ancak arada Ti fazının oluştuğu gözlemlenmektedir. Ayrıca tane içerisinde bulunan Ni ve Ti elementlerinin de birbirleri içerisinde difüzyona uğramadıkları tane merkezinde NiTi alaşımı ön alaşım özelliklerini korurken tane sınırına yakın bölgelerde (beyaz bölge) Ni oranının arttığı tane sınırında ise Ti oranının yükseldiği görülmektedir (Resim 6.6).



Resim 6.6. a) 900°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin 5000X SEM görüntüsü
b) 900°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin 1 no'lu çizgisel analizi
c) 900°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin spektrumu
d) 900°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin 2 no'lu çizgisel analizi

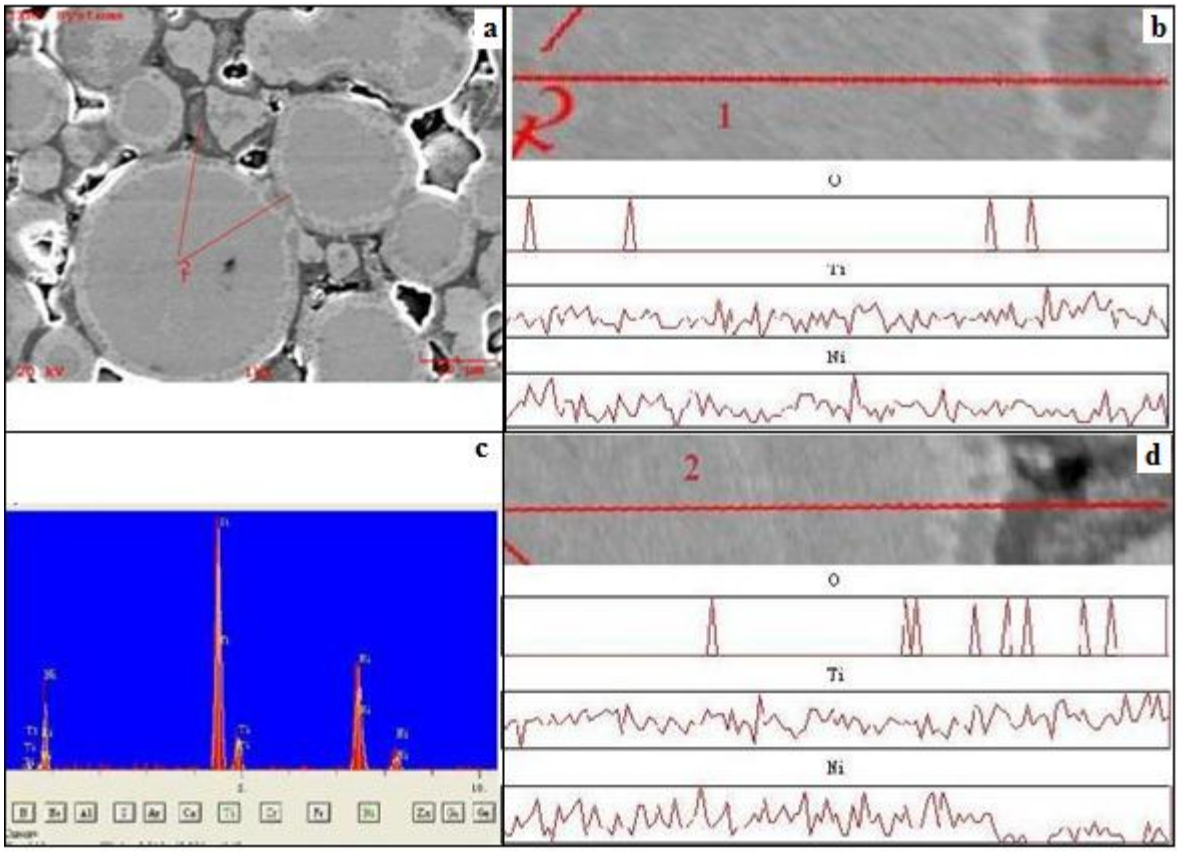
Yapılan çizgisel analizler de tanelerin boyun büyüme işleminin başladığı bölgeye tane merkezinden çekilen çizginin EDS analizine bakıldığında (1 numaralı çizgi) boyun büyümesinin başladığı bölgede beyaz bölgenin çok daraldığı ve tanenin eş atomik düzeyde olan Ni ve Ti oranını koruduğu görülmektedir. 2 numaralı çizgi ise tane merkezinden Ti ara fazının bulunduğu bölgeye çekilmiştir. Burada tane sınırına yaklaştıkça beyaz bölgenin oluştuğu ve Ni oranı artarken Ti oranının çok azaldığı görülmüştür. Tane dışına çıkıldığında ise Ni element atomlarının çok azaldığı görülmektedir. Burada tane dışına çıkan Ti atomlarının yeni bir faz oluşturduğu koyu gri bölge net bir şekilde görülmektedir.

Aynı sürede farklı sıcaklıklarda sinterlenen NiTi numunelerinin gösterdikleri difüzyon farklılıkları ve boyun büyümeleri arasındaki farklılıkları görmek için 1050°C'de 1 saat sinterlenen numuneler SEM ve EDS analizleri yapılmıştır, yapılan analizlerde öncelikle numunenin genel EDS'i alınmış sonrasında da boyun büyüme bölgesindeki ve tane sınırlarındaki element oranlarını karşılaştırabilmek için çizgisel analizleri yapılmıştır.



Resim 6.7. a) 1050°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin genel SEM görüntüsü
b) 1050°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin genel EDS analizi

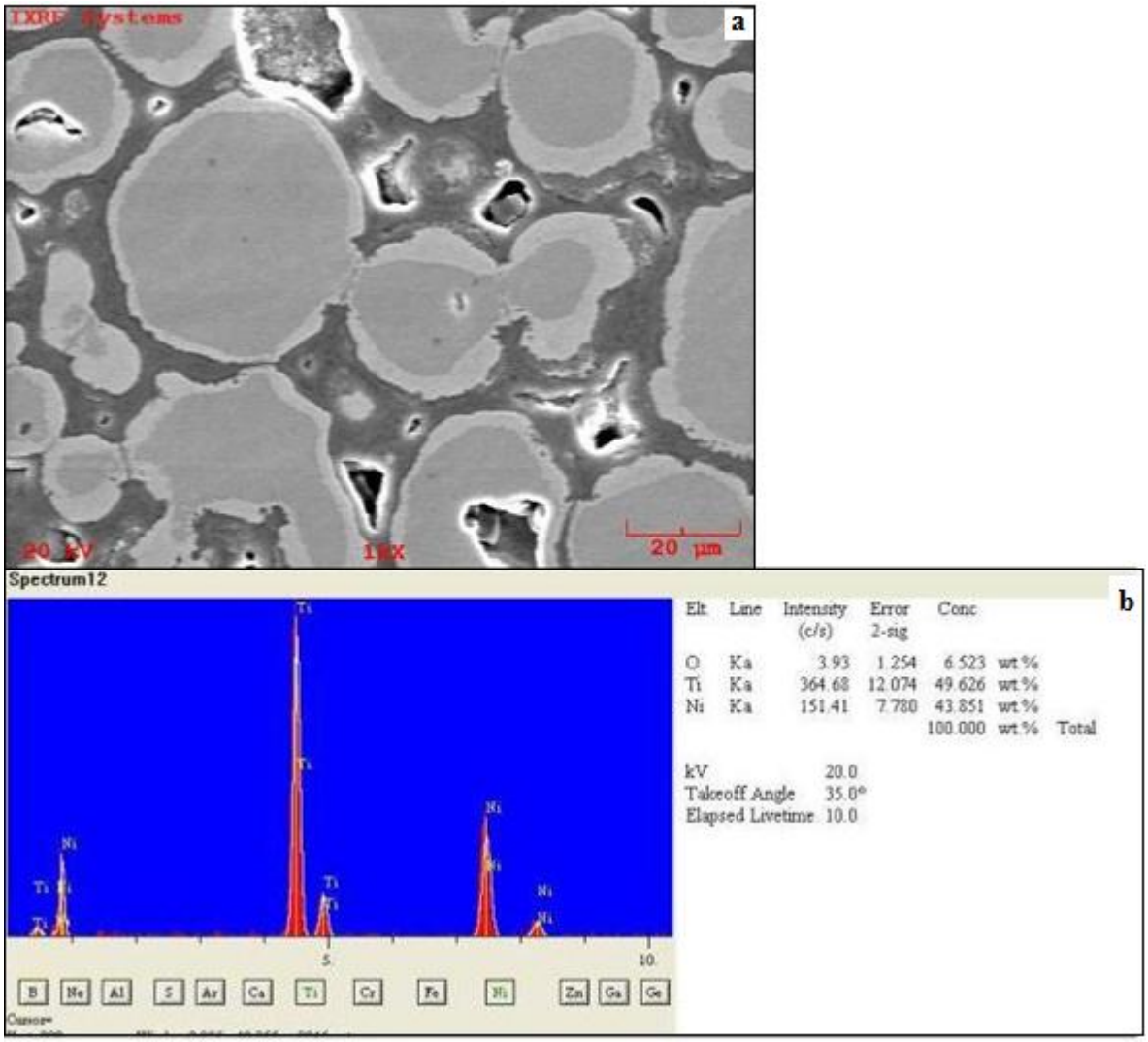
Belirtilen parametrelerdeki numunenin taneleri arasında oluşan bağlar ve numunedeki Ni bölgesi olarak belirtilen beyaz bölge de sıcaklıktan dolayı farklılıklar meydana gelmiştir. Boyun büyüme bölgelerinin aynı sürede 900°C'de sinterlenen Resim 6.5'te ki numuneye göre daha fazla olduğu gözlemlenirken, Ni atomlarının ve Ti atomlarının kontrast farklarından dolayı meydana gelen beyaz ve koyu gri bölgelerinde azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıntısını görmek için yapılan çizgisel analizler aşağıda Resim 6.8'de verilmiştir.



Resim 6.8.a) 1050°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin 5000X SEM görüntüsü
b) 1050°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin 1 no'lu çizgisel analizi
c) 1050°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin spektrumu
d) 1050°C'de 1 saat sinterlenen NiTi numunesinin 2 no'lu çizgisel analizi

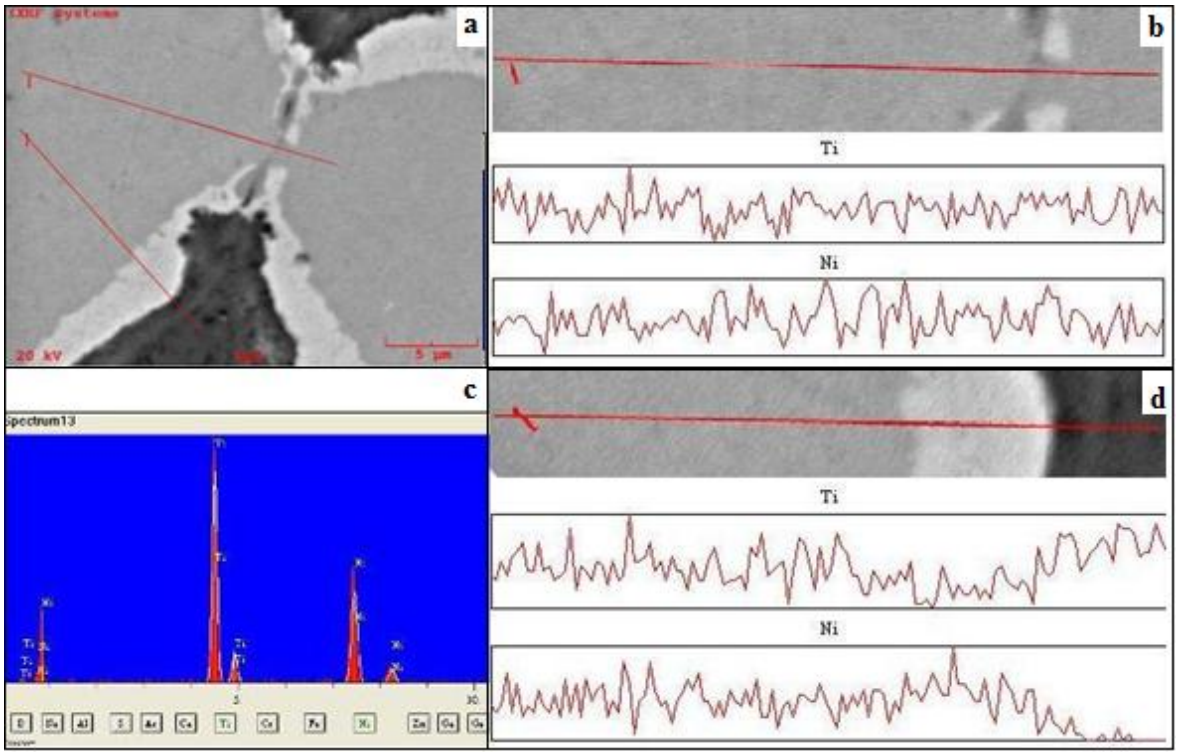
Yapılan çizgisel analizlerde boyun büyüme bölgesinde önceki numunede de olduğu gibi Ni ve Ti elementlerinin oranlarında farklılık görülmemektedir. Tane sınırlarında ise Ni elementinin yoğun olduğu beyaz bölgede yüksek sıcaklıkta difüzyondan dolayı daralmalar meydana gelmiştir. Ni elementinin analizine bakıldığında hiç pik vermeyen koyu gri bölgede ise Ni elementinin pikleri kısmen de olsa görülmüştür. Buradan Ni elementinin tane dışındaki Ti fazına Ti elementinin ise tane içerisine geri difüzyona maruz kaldıkları anlaşılmıştır.

Ayrıca yapılan çalışmada aynı sıcaklıkta farklı sürelerde sinterlenmiş NiTi numunelerinin difüzyon boyun büyüme ve sinterlenme aşamaları arasında ki farkı görmek için 900°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.



Resim 6.9. a) 900°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin genel SEM görüntüsü
b) 900°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin genel EDS analizi

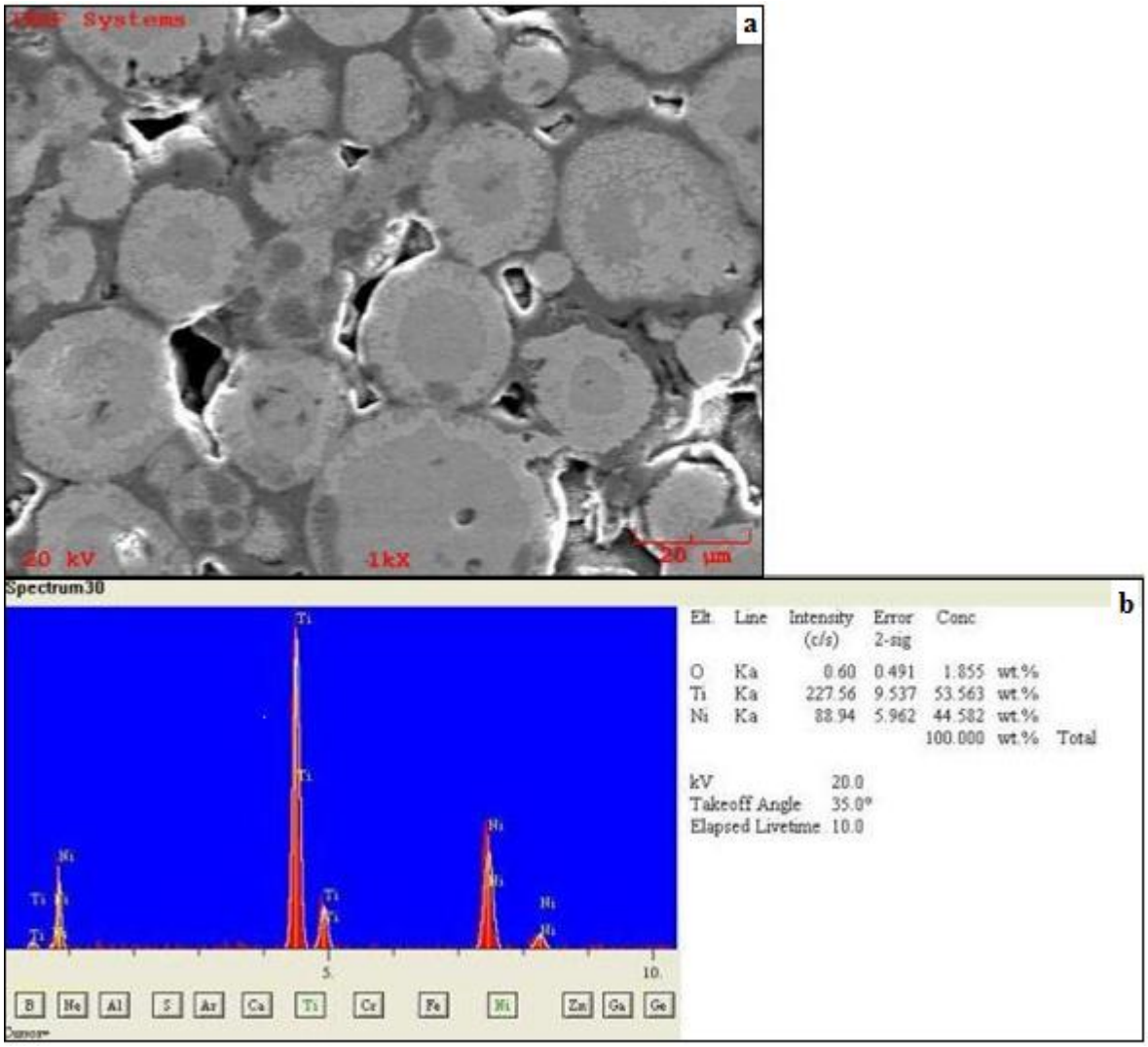
900°C'de tekrar Ti fazının yoğunluğu ve belirginliği ortaya çıkmıştır. Daha yüksek sıcaklıkta daha az sürede sinterlenen numuneye göre Ni ve Ti atomlarının difüzyonu gerçekleşmemiştir. Ama boyun büyüme olayı, zaman ile aynı sıcaklıkta daha az sürede sinterlenen numuneye göre daha fazladır. 3 saatte yapılan sinterleme de 1 saatte yapılan sinterlemeye göre Ti fazının kapladığı alanın daha da arttığı gözlemlenmiştir. Bu da malzemeyi daha yoğun bir hale getirmiştir. Tekrar bu numunede de yapılan çizgisel EDS analizlerinde detaylı bir gözlem yapılabilmiştir (Resim 6.10).



Resim 6.10. a) 900°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin 5000X SEM görüntüsü
b) 900°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin 1 no'lu çizgisel analizi
c) 900°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin spektrumu
d) 900°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin 2 no'lu çizgisel analizi

Alınan görüntülerde boyun büyüme bölgesinde beyaz renkte olan Ni oranı fazla bölgenin tamamen kaybolduğu ve Ni ve Ti elementlerinin eş atomik olduğu fazın birleşmeye başladığı görülmektedir. Bu da zamanla o bölgede gerçekleşen Ni ve Ti atomlarının difuzyonunun gerçekleştiğini göstermiştir. Tane dışına çekilen çizgide ise tane sınırına yakın bölgede ve tane dışında Ni fazı ile Ti fazının ayrımı net bir şekilde görülebilmektedir. Diyagramda da beyaz bölgede Ni oranı artarken Ti oranın düştüğü açık şekilde görülmüştür. Koyu gri bölgede ise Ni fazının oranı sıfıra kadar inmiştir

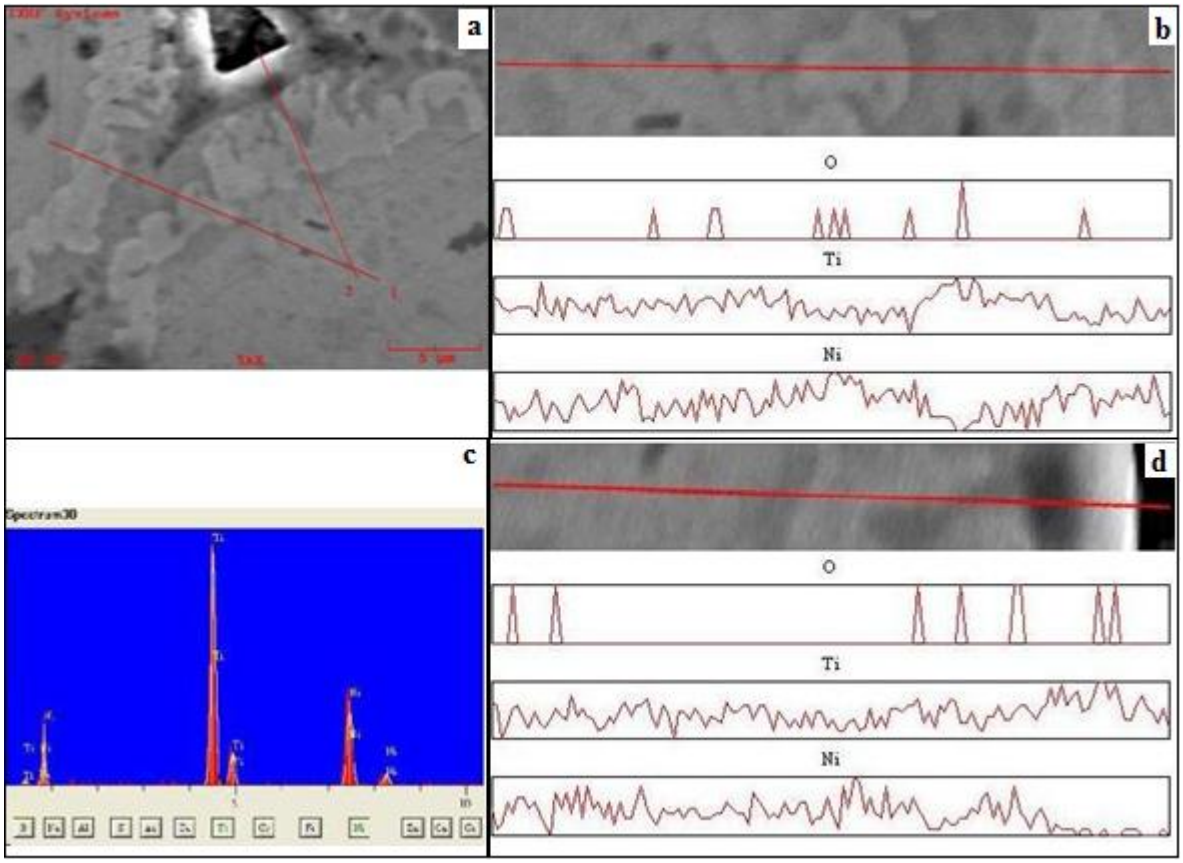
Yapılan analizlerde 1050°C'de 3 saat sinterlenen numunenin SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada daha yüksek sıcaklıkta ve daha yüksek sürede tanelerin sinterleme aşamaları incelenmiştir. Bunun için numunelerin öncelikle genel SEM ve EDS analizleri incelenmiştir (Resim 6.11).



Resim 6.11. a) 1050°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin genel SEM görüntüsü
b) 1050°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin genel EDS analizi

Şekilde de görüldüğü gibi Ni fazının yoğun olduğu beyaz bölge merkezde bulunan NiTi fazının bulunduğu gri bölgeye geçiş yapmıştır. Tane sınırlarında bulunan Ti fazı koyu gri bölge tane içine difüzyonu olmuştur. Taneler arasında bulunan Ti fazının yoğunluğu da azalmıştır. Aynı sürede daha düşük sıcaklıkta sinterlenen numunenin tane sınırlarında bulunan Ti yoğun fazlarının daha fazla olduğu görülmüştür.

Genel SEM ve EDS analizlerden alınan verilere göre daha ayrıntılı çizgisel analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler Resim 6.12'de verilmiştir.

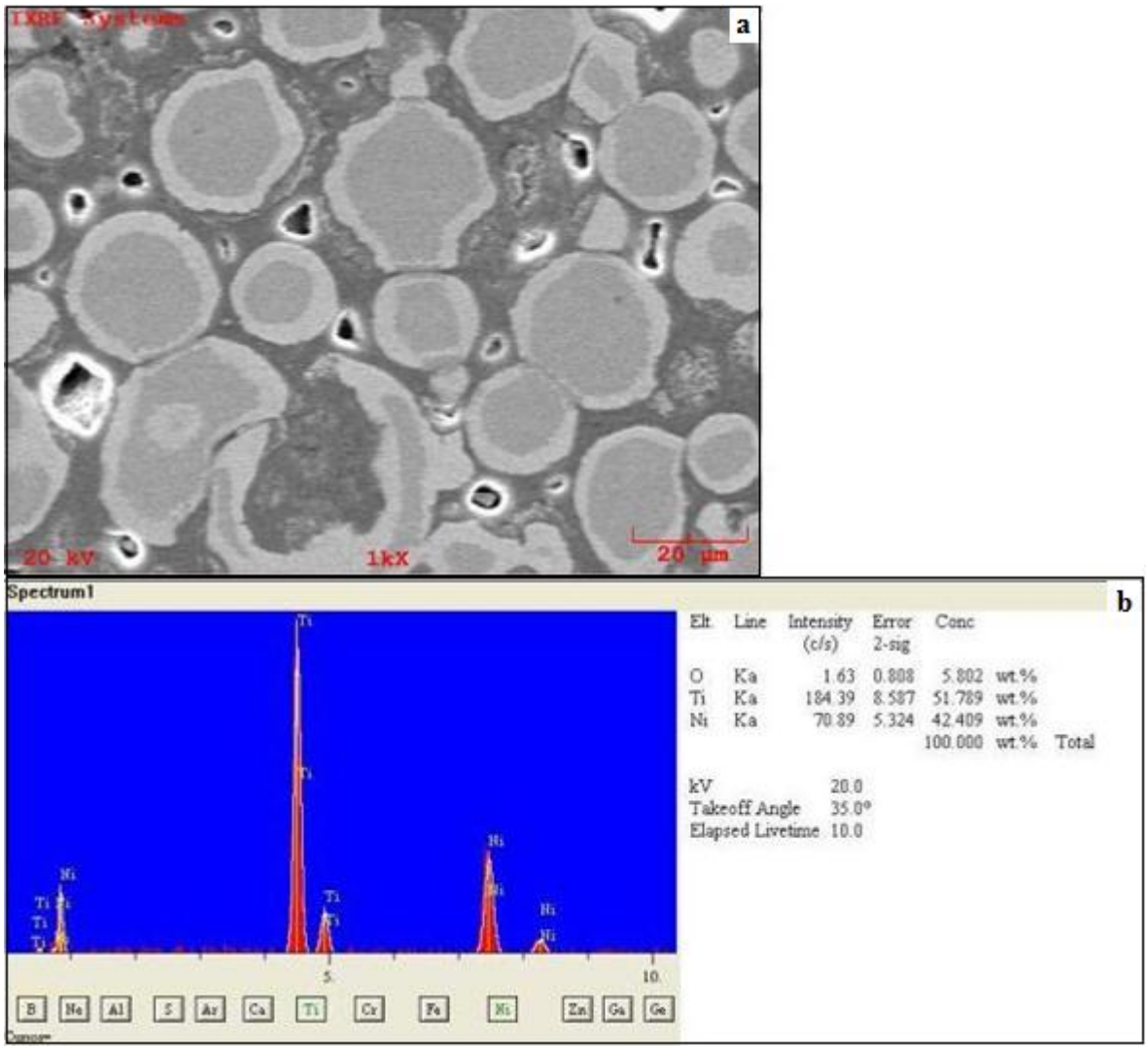


Resim 6.12. a) 1050°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin 5000X SEM görüntüsü
b) 1050°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin 1 no'lu çizgisel analizi
c) 1050°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin spektrumu
d) 1050°C'de 3 saat sinterlenen NiTi numunesinin 2 no'lu çizgisel analizi

1050°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin görüntüleri incelendiğinde, 900°C'de aynı sürede sinterlenen numuneye göre taneler arasındaki boyun büyüme bölgesinde Ni oranının azaldığı, Ti oranının ise arttığı görülmektedir. Aynı sürede daha düşük sıcaklıktaki numunenin analizlerine bakıldığında boyun büyüme bölgesinin Ni oranının daha fazla olduğu saptanmıştır. İkinci çizgi analizini bakıldığında tane merkezinden tane dışına doğru çıkıldığında tane merkezinde Ni ve Ti atomlarının piklerinin eşit düzeyde olduğu Ni pikinin arttığı beyaz bölgenin daraldığı görülmüştür. Tane dışına çıkıldığında ise Ni piklerinin oranının sıfıra yaklaştığı görülmüştür.

Yapılan çalışmada belirlenen en yüksek sinterleme süresi 5 saat seçilmiştir. Bu analizler de 5 saat sürede 900°C'de sinterlenen numunelerin SEM ve EDS analizleri yapılmış olup belirlenen düşük sıcaklık parametrede belirlenen en yüksek süre parametresinde

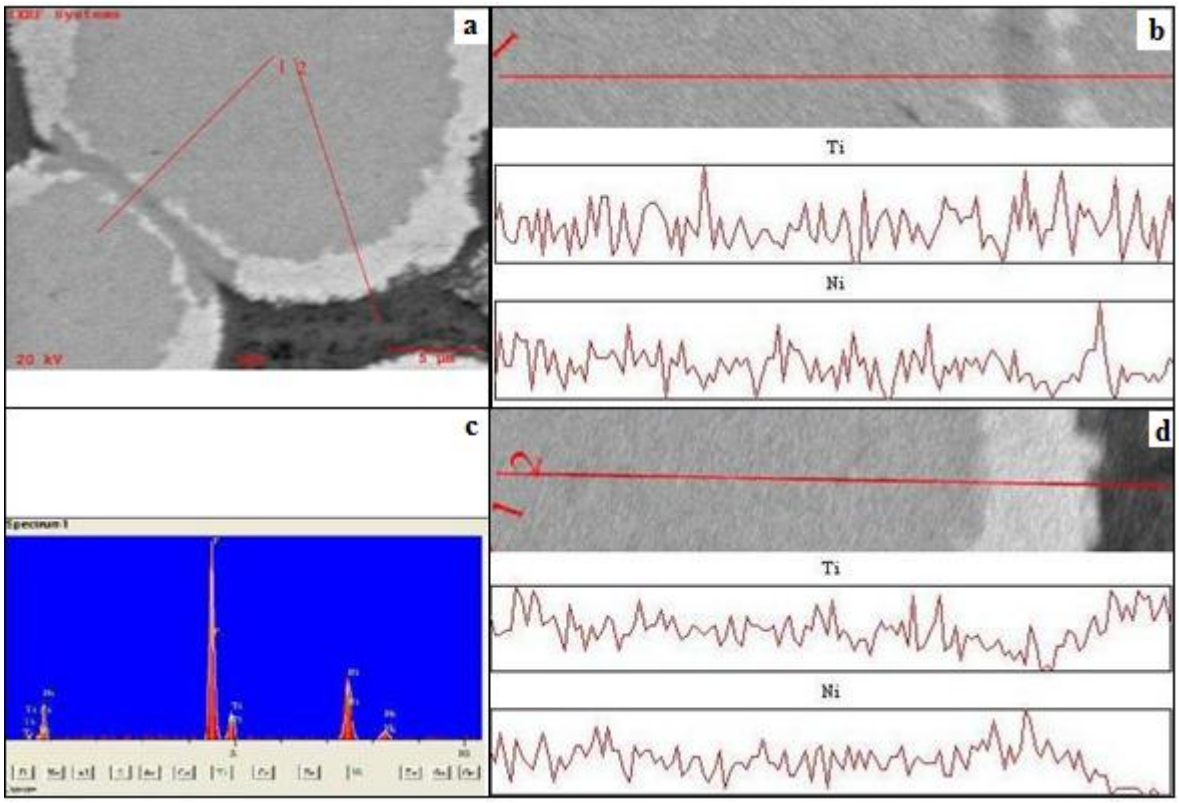
numunedeki tanelerin bu parametrelerdeki davranış biçimleri incelenmiştir. Resim 6.13'te yapılan çalışmanın genel SEM ve EDS analizleri verilmiştir.



Resim 6.13. a) 900°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesinin SEM görüntüsü
b) 900°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesinin EDS analizi

Numunelerin genel SEM görüntüsüne bakıldığında boyun büyüme işleminin tam olarak gerçekleşemediği ama Ti atomlarının oluşturduğu fazın geniş bir alana yayıldığı saptanmıştır. Tane merkezlerine de bakıldığı zaman Ni atomunun yoğun olduğu beyaz renkteki fazın tane içinde yoğunlaştığı gözlemlenmiş bu da Ti atomlarının tane dışına doğru hareket etmesiyle açıklanmıştır. 900°C'de daha az sürelerde (1 ve 3 saat) sintelenen numunelerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında boşluk oranın 5 saatte sinterlenen numunenin boşluk oranına göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

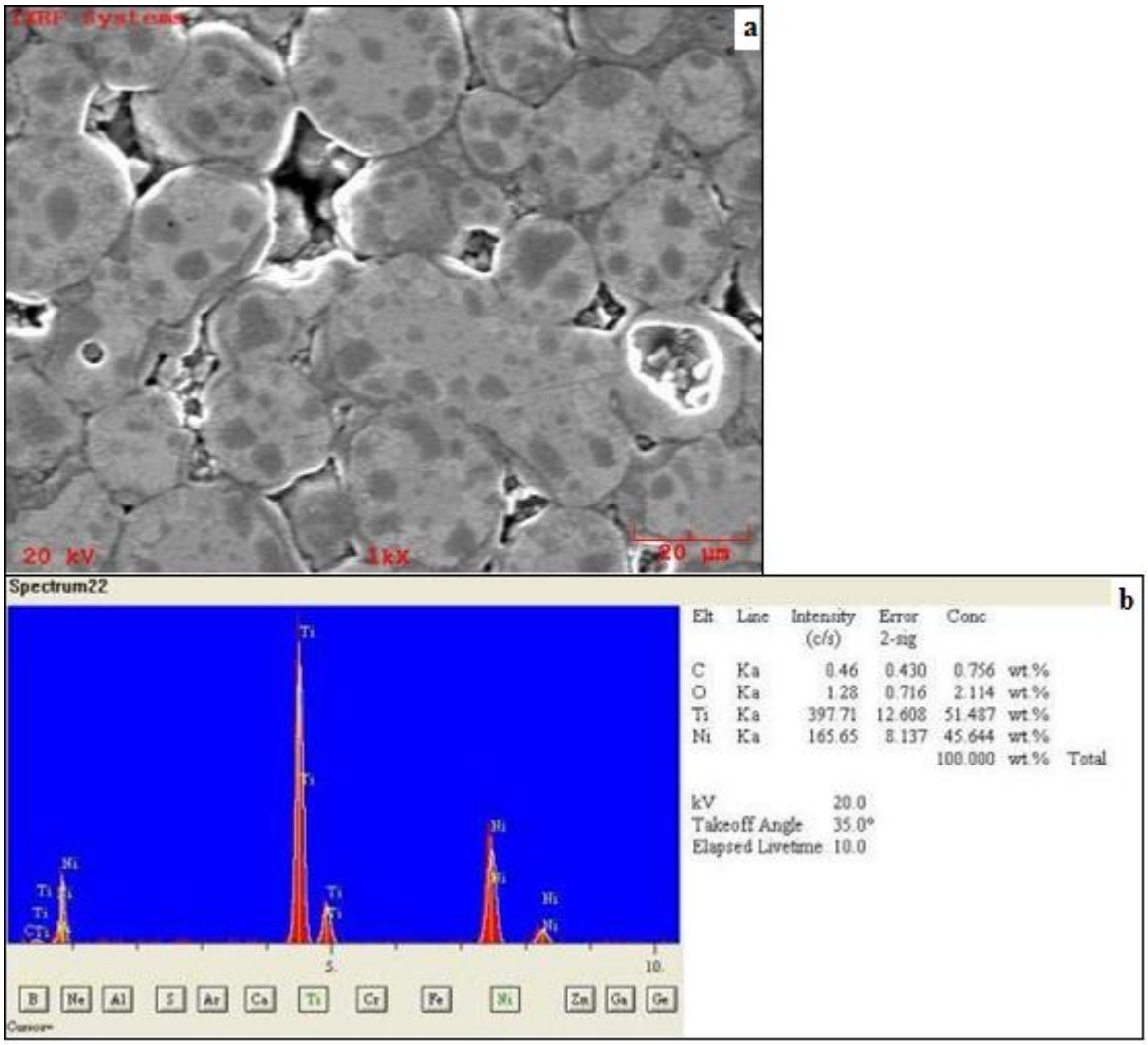
Numunelerin daha detaylı incelemelerinin yapılabilmesi için çizgisel analizlerine de bakılmıştır. Bu numunelerin çizgisel analizleri Resim 6.14'te verilmiştir.



Resim 6.14. a) 900°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesinin 5000X SEM görüntüsü
b) 900°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesinin 1 no'lu çizgisel analizi
c) 900°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesinin spektrumu
d) 900°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesinin 2 no'lu çizgisel analizi

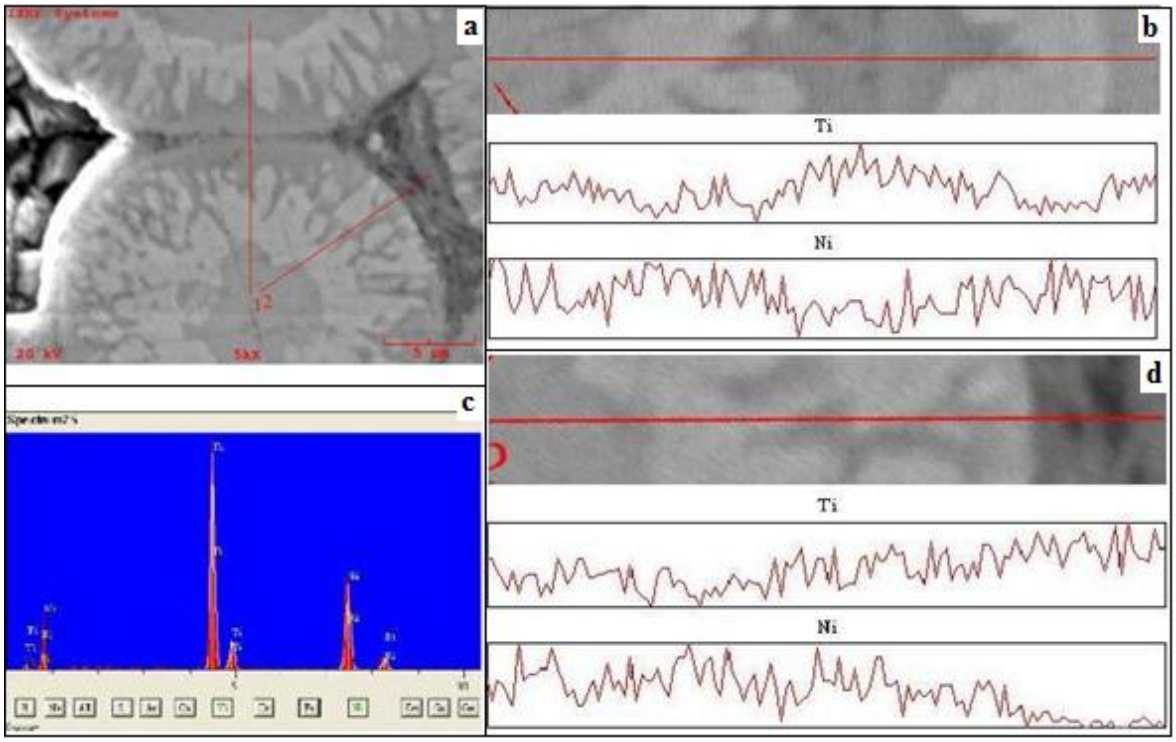
900°C'de 5 saat sinterlenen numunelerin merkezinden boyun büyüme bölgesine çizilen çizginin EDS analizine bakıldığında boyun büyüme bölgesine kadar Ni ve Ti atomlarının oranının eş değer pikler verdiği görülürken, boyun büyümr noktasında çok dar bir alanda Ti pikinin arttığı Ni pikinin ise azaldığı gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıktan dolayı (900°C) boyun büyüme olayı tam gerçekleşememiş ve arada Ti oranının yüksek olduğu faz kalmıştır. Bu da birleşmenin tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir.

1050°C'de 5 saat sinterlenen numuneler çalışmadaki numune serilerinin en yüksek sıcaklık ve en uzun sürede sinterlenen numunesidir. Bu parametrelerde tanelerin birleşmesinin ve atomların homojen dağılmasının diğer numunelerde ki göstergelere göre daha fazla olması beklenmektedir. Bunu araştırmak için numunenin önce genel SEM ve EDS analizleri alınmıştır. Alınan SEM görüntüsü ve EDS analizi Resim 6.15'te verilmiştir.



Resim 6.15. a) 1050°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesinin SEM görüntüsü
b) 1050°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesinin EDS analizi

1050°C'de 5 saat sinterlenen numunenin SEM görüntülerine bakıldığında boyun büyüme noktalarında birleşmenin bazı taneler arasında tam olarak gerçekleştiği görülmektedir. EDS analizine bakıldığında ise numune üstünde C atomları görülmüştür. Görülen bu C atomları SEM görüntüsünde de belli olan organik lekelerdir. Bu numunenin daha iyi bir analizini yapmak için çizgisel EDS analizi yapılmış ve atomların dağılımı daha ayrıntılı incelenmiştir. Çizgisel EDS analizleri Resim 6.15'te verilmiştir.



Resim 6.16. a) 1050°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesinin 5000X SEM görüntüsü
b) 1050°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesinin 1 no'lu çizgisel analizi
c) 1050°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesinin spektrumu
d) 1050°C'de 5 saat sinterlenen NiTi numunesinin 2 no'lu çizgisel analizi

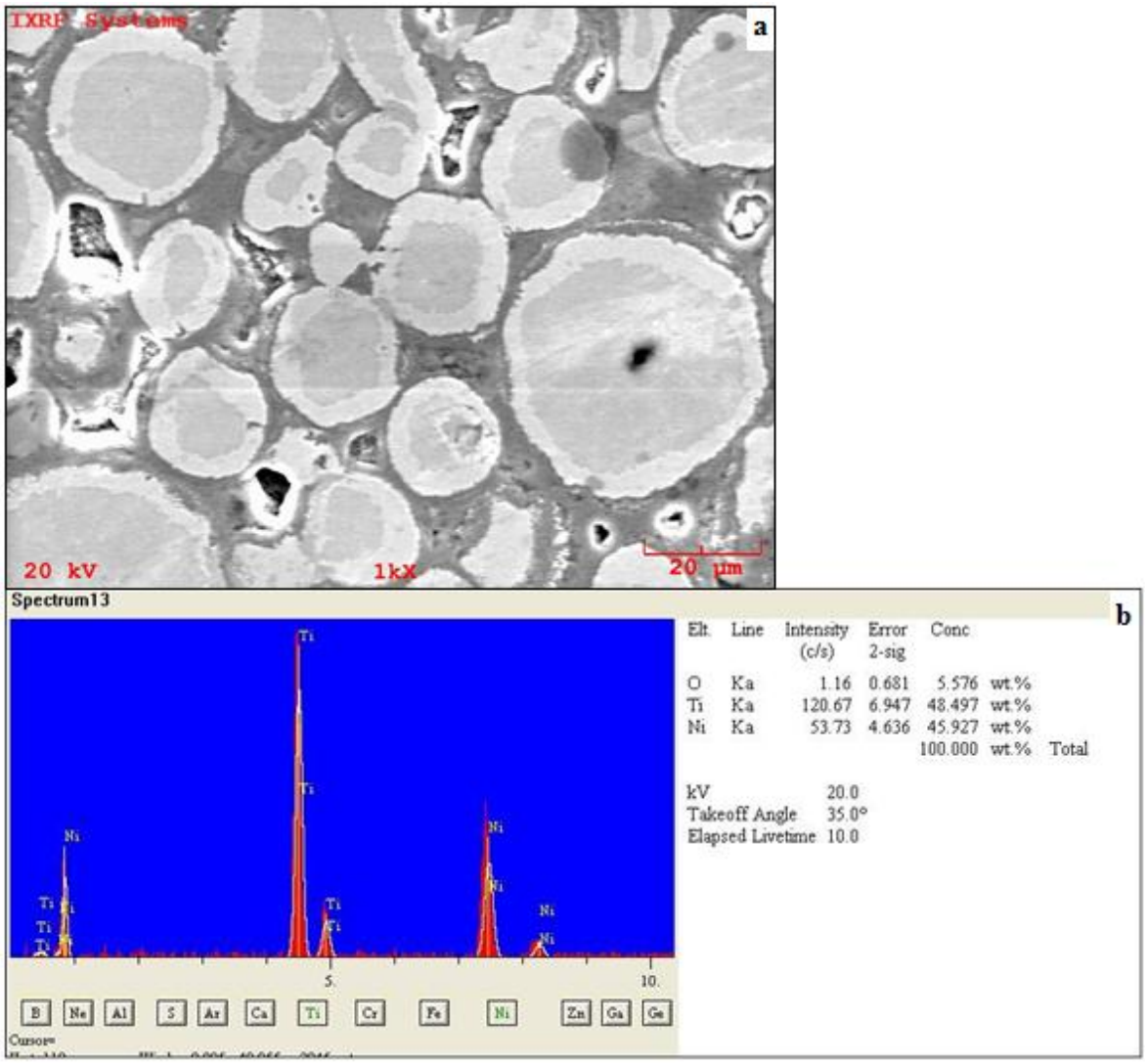
Numunenin Resim 6.16' da çizgisel EDS analizine bakıldığında tane merkezinden boyun büyüme noktasına çekilen çizgide Ni ve Ti atomlarının dağılımlarının diğer numunelere göre daha homojen olduğu belirlenmiştir. Ni atomu tane içine difüzyon ile geçen Ti atomları ise taneler arasındaki Ti fazından tane içerisine difüze olmuştur. İkinci çizgisel analize baktığımız da Ti atomlarının tane dışında değil de tane sınırında yoğunlaştığı gözlemlenmiştir.

6.3.2. %1 Ti ilave edilerek turbolada karıştırılan NiTi numunelerinin SEM ve EDS analizleri

Çalışmada saf ön alaşımlı tozlardan preslenen NiTi numuneleri dışında üretilen %1 Ti katılmış Turbola ve Planetary'de karıştırılan numuneler ile %6 Cu ilave edilmiş ve Turbolada karıştırılmış NiTi numunelerinin de SEM görüntüleri alınmış ve EDS analizleri incelenmiştir.

Yapılan analizler ön alaşımlı NiTi tozları ile ağırlıkça %1 Ti ilave edilmiş, turbola da karıştırılmış presleme ve 900°C'de 1 saat sinterlenen numunelerin genel SEM görüntüleri

alınmış ve EDS analizleri incelenmiştir. Alınan görüntü ve değerler Resim 6.17'de verilmiştir.

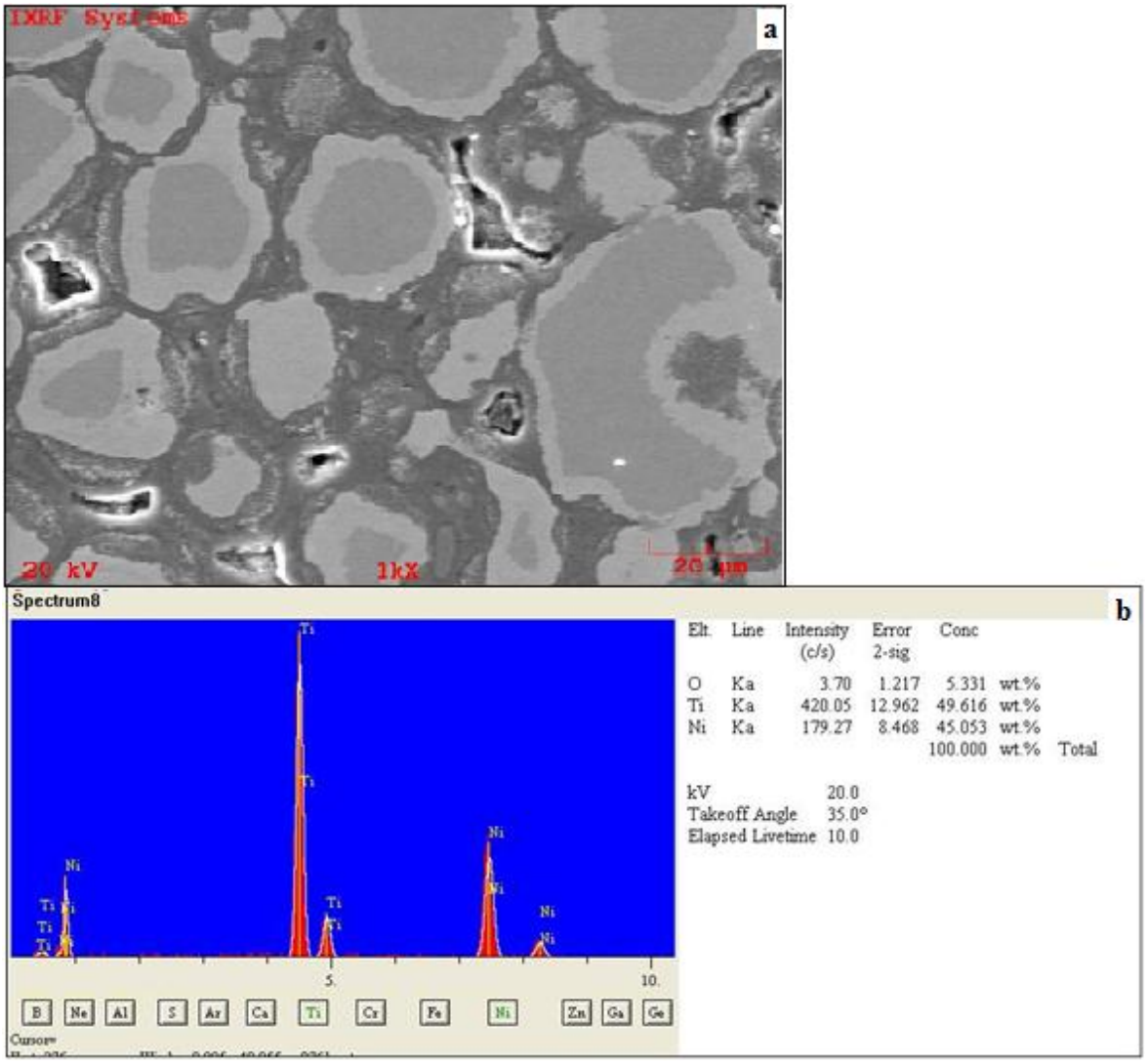


Resim 6.17. a) 900°C'de 1 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilerek turbolada karıştırılan NiTi numunesinin genel SEM görüntüsü
b) 900°C'de 1 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilerek turbolada karıştırılan NiTi numunesinin genel EDS analizi

Alınan SEM görüntüsüne bakıldığında tanelerin dışında bulunan Ti atomu ağırlıklı fazın saf olan NiTi numunesine göre daha az boşlukta olduğu ve daha çok yer kapladığı belirlenmiştir. Dışarıdan eklenen Ti taneleri NiTi tanesinden gelen Ti atomlarıyla bir araya gelerek bu bölgeyi oluşturmuştur. Numunenin EDS analizi de Ti oranının yüksekliğinden ekleme işleminin gerçekleştiğini ve küresel halde bulunmayan Ti tanelerinin oksijen ile çabuk tepkime vermesinden dolayı oksijen oranını arttırmıştır.

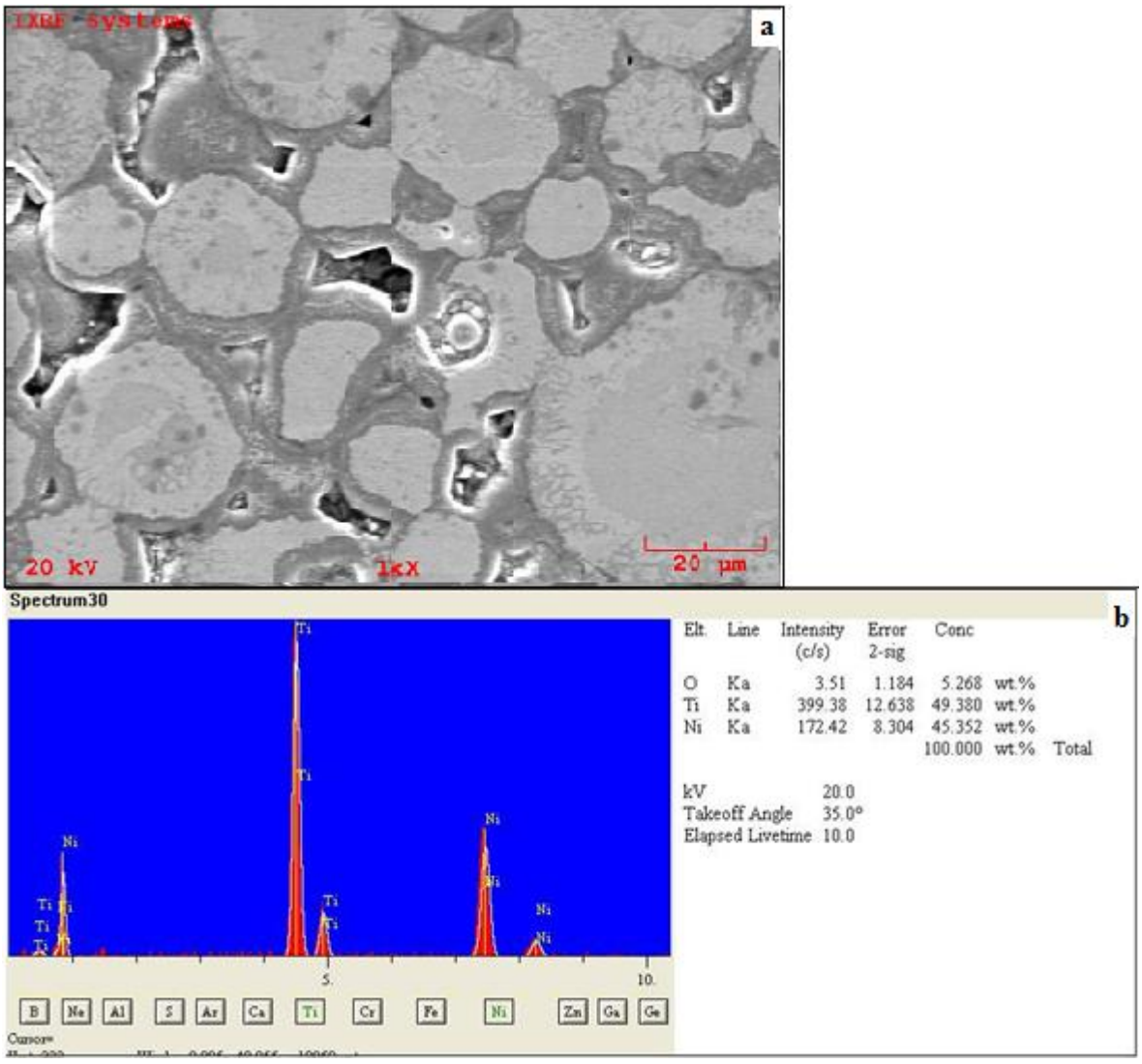
Yapılan bu analizde %1 Ti ilave edilmiş Turbola'da karıştırılmış NiTi numunelerinin 900°C'de 5 saat sinterlenme sonrası SEM görüntülerine ve EDS analizlerine bakarak aynı sıcaklıkta 1 saat sinterlenen aynı numune ile karşılaştırılması yapılmıştır. Bu karşılaştırmayı yapmak numunenin genel SEM görüntüleri ve EDS analizleri incelenmiştir. Görüntü ve analizler Resim 6.18'te mevcuttur.

Numunenin SEM görüntüsü incelendiğinde sürenin artmasıyla beraber tane dışında bulunan Ti atomunun yoğun olduğu koyu gri bölgenin tane içine doğru difüzyonu neticesinde absorbe olduğu gözlemlenmiştir. Ti atomunun serbest halde ağırlıkça %1 daha fazla bulunması aynı parametrelerde Resim 6.13' te bulunan ekleme işleminin olmadığı NiTi numunesinde görülen boyun büyüme bölgelerinin oluşmasını engellemiş ve tanelerin boyun büyüme reaksiyonu göstermesi gereken kısımların da Ti atomunun yoğun olduğu ve serbest Ti atomunun oksijen tutuculuğunun fazla olması sebebiyle boyun büyüme bölgelerinde oluşan oksit tabakası bariyer etkisi yapmıştır ve boyun büyüme olayını engellemiştir.



Resim 6.18. a) 900°C'de 5 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilerek turbolada karıştırılan NiTi numunesinin genel SEM görüntüsü
b) 900°C'de 5 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilerek turbolada karıştırılan NiTi numunesinin genel EDS analizi

Bu çalışmada 1050°C'de 5 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilmiş ve turbolada karıştırılmış olan NiTi numunelerin genel SEM görüntüsü alınmış ve EDS analizleri incelenmiştir. Yapılan bu analizlerin amacı daha yüksek sıcaklıkta ve uzun sürede sinterlenen numunenin aynı kimyasal özelliklere sahip süre ve sıcaklık olarak daha düşük parametrelere sahip olan numunelere göre farklılıklarının incelenmesidir. Bu incelemeler için alınan SEM görüntüsü ve EDS analizi Resim 6.19'da verilmiştir.



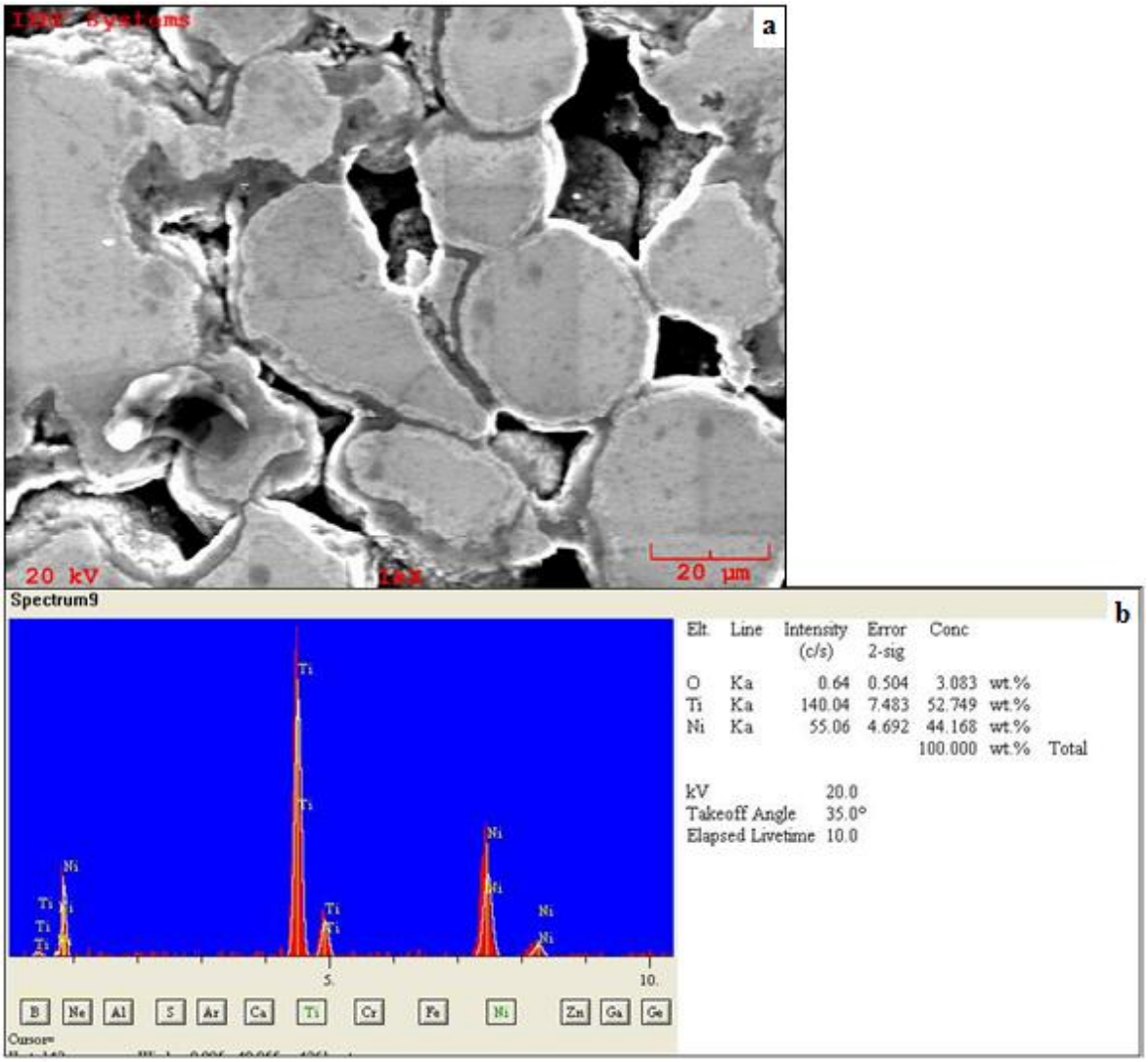
Resim 6.19. a) 1050°C'de 5 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilerek turbolada karıştırılan NiTi numunesinin genel SEM görüntüsü
b) 1050°C'de 5 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilerek turbolada karıştırılan NiTi numunesinin genel EDS analizi

1050°C'de 5 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilmiş ve turbolada karıştırılan numunenin SEM görüntüsü incelendiğinde taneler arasında bulunan Ti yoğunluklu koyu gri renkte bulunan fazın tane içerisine doğru difüzyon yoluyla içe aktarımı meydana gelmiştir. Bu aktarımdan sonra taneler arasındaki gözeneklilik artmış ve tane sınırlarında bariyer etkisi oluşturan oksitli titanyum parçacıklarının da oranı azalmıştır. Bu oranın da azalmasıyla boyun büyüme olayı taneler arasında meydana gelmeye başlamıştır. Fakat %1 Ti eklenmemiş NiTi numunelerinin SEM görüntülerine göre Resim 6.15'e göre boyun verme bölgelerinin daha az düzeyde olduğu belirlenmiştir.

6.3.3. %1 Ti ilave edilmiş ve Planetary'de karıştırılmış NiTi numunelerinin SEM ve EDS analizleri

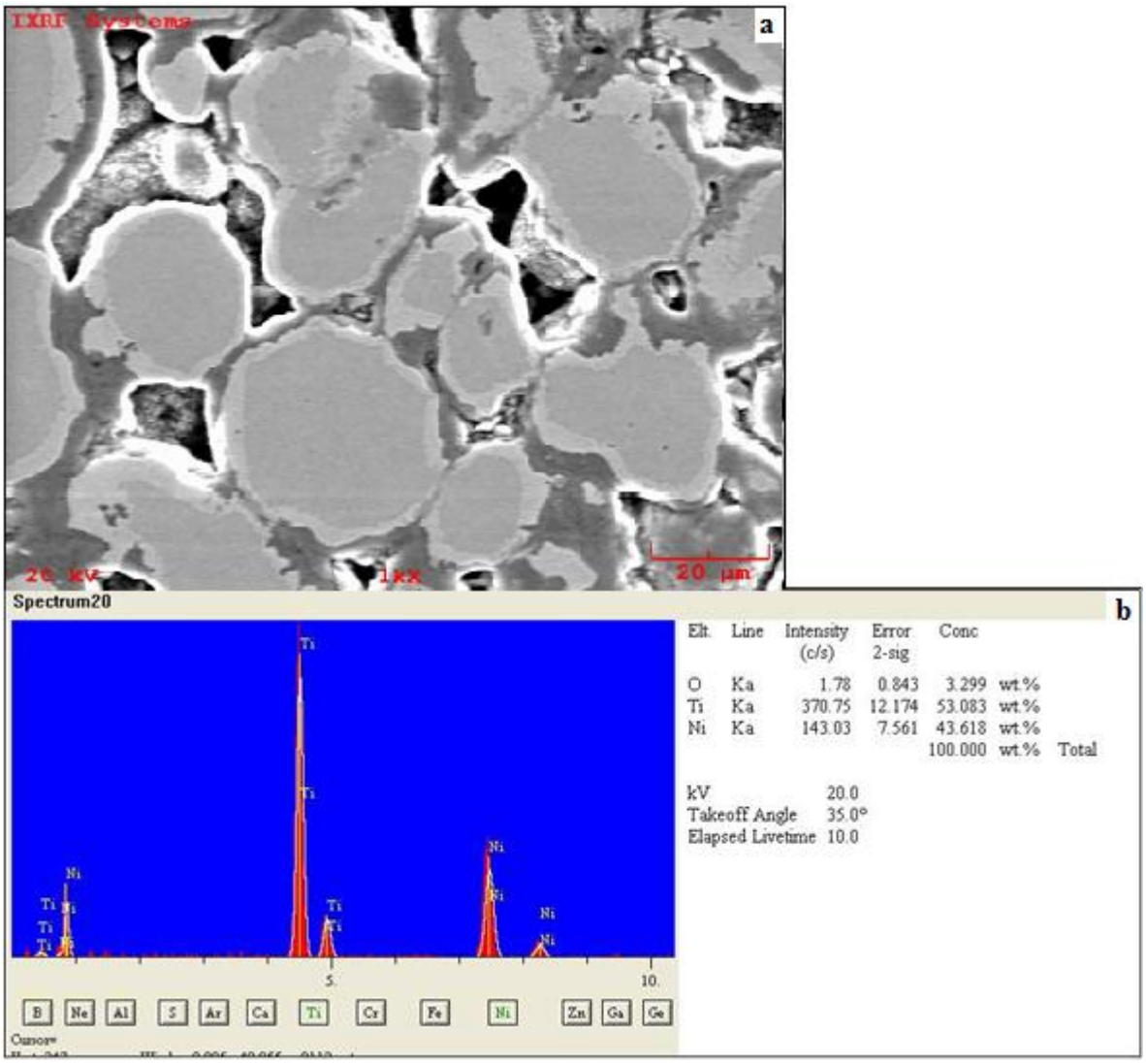
Bu analizin yapılmasında ki temel amaç mekanik olarak yapılan karıştırma işleminde %1 Ti katılan ön alaşımlı NiTi tozlarının presleme ve sinterleme özelliklerine olan etkisini incelemektir. Bu amaçla ilk olarak 900°C'de 1 saat sinterlenen %1Ti ilave edilmiş ve Planetary'de karıştırılmış numunenin genel SEM görüntüsü ve EDS analizi alınmıştır. Alınan bu görüntü ve analiz Resim 6.20' da verilmiştir.

Numunenin genel SEM görüntüsü incelendiğinde Planetary işleminde toz tanelerinin morfolojilerinin mekanik zorlamalardan dolayı değişime uğradığı ve formlarını kaybettikleri görülmüştür. Bu mekanik zorlamalardan dolayı tanelerin plastik deformasyon sertleşmesine maruz kalarak sertliklerinin artması sebebiyle preslenme kabiliyetlerinin oldukça düştüğü ve sinterlenen numunede diğer kimyasal özelliklere sahip numunelere göre daha fazla gözenek miktarı olduğu saptanmıştır. Mekanik zorlama sırasında katılan %1 Ti tozlarının ön alaşımlı NiTi tozlarıyla kaynaştığı diğer tanelerin arasında bulunan Ti yoğunluğu fazla olan koyu gri fazın görülememesinden dolayı belirlenmiştir. Serbest halde ki %1 Ti tozunun oksitlenmesi sebebiyle tane sınırların da beyaz oksitlenmiş fazın oluştuğu görülmüştür.



Resim 6.20. a) 900°C'de 1 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilerek planetaryde karıştırılan NiTi numunesinin genel SEM görüntüsü
b) 900°C'de 1 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilerek planetaryde karıştırılan NiTi numunesinin genel EDS analizi

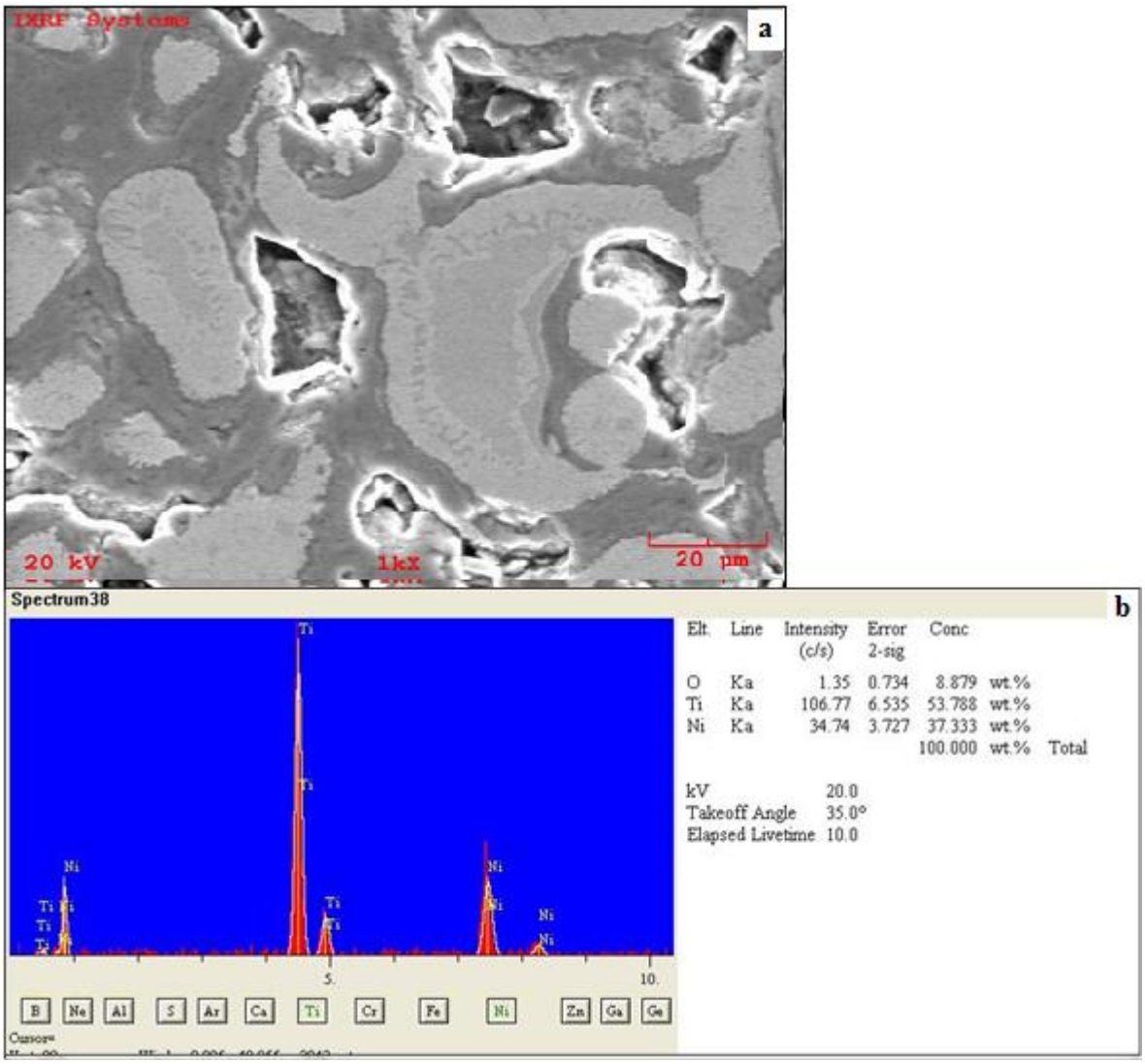
Yapılan analizde %1 Ti ilave edilmiş ve turbola da karıştırılmış numunelerde doğru bir karşılaştırma yapabilmek için aynı numune serisinden 900°C'de 3 saat sinterlenmiş numunenin de SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Yapılan SEM ve EDS analizleri Resim 6.21'de verilmiştir.



Resim 6.21. a) 900°C'de 3 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilerek planetaryde karıştırılan NiTi numunesinin genel SEM görüntüsü
b) 900°C'de 3 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilerek planetaryde karıştırılan NiTi numunesinin genel EDS analizi

Resim 6.21' de ki SEM görüntüsünü incelendiğinde mekanik olarak yapılan karıştırma işleminden önce küresel halde bulunan taneler karıştırma işleminden sonra şeklinin değiştiği görülmüştür. Mekanik karıştırma işlemi sırasında serbest halde bulunan Ti tanelerinin ön alaşımlı NiTi tanelerinin etrafında biriktiği gözlenmiş biriken bu tanelerin oksitlenmeye karşı dirençlerinin çok düşük olduğu görülmüş ve bu sebepten de tane sınırında beyaz parlak bölgelerin oluştuğu saptanmıştır. Bu bölgelerin 1 saat sinterlenen numuneye göre daha homojen dağıldığı belirlenmiştir. Tanelerin şekillerinin küresellikten uzaklaşmasıyla preslenme kabiliyetinin düştüğü daha düşük sürede sinterlenen numunenin SEM görüntüsünde olduğu gibi (Resim 6.19) gözenekliliğin arttığı görülmüştür.

1050°C'de 3 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilmiş ve Planetary'de karıştırılmış NiTi numunesinin analizi aynı numune grubunda yapılan karşılaştırmaların daha doğru yapılabilmesi için gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizin sonuçları Resim 6.22'de verilmiştir.



Resim 6.22. a) 1050°C'de 3 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilerek planetaryde karıştırılan NiTi numunesinin genel SEM görüntüsü
b) 1050°C'de 3 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilerek planetaryde karıştırılan NiTi numunesinin genel EDS analizi

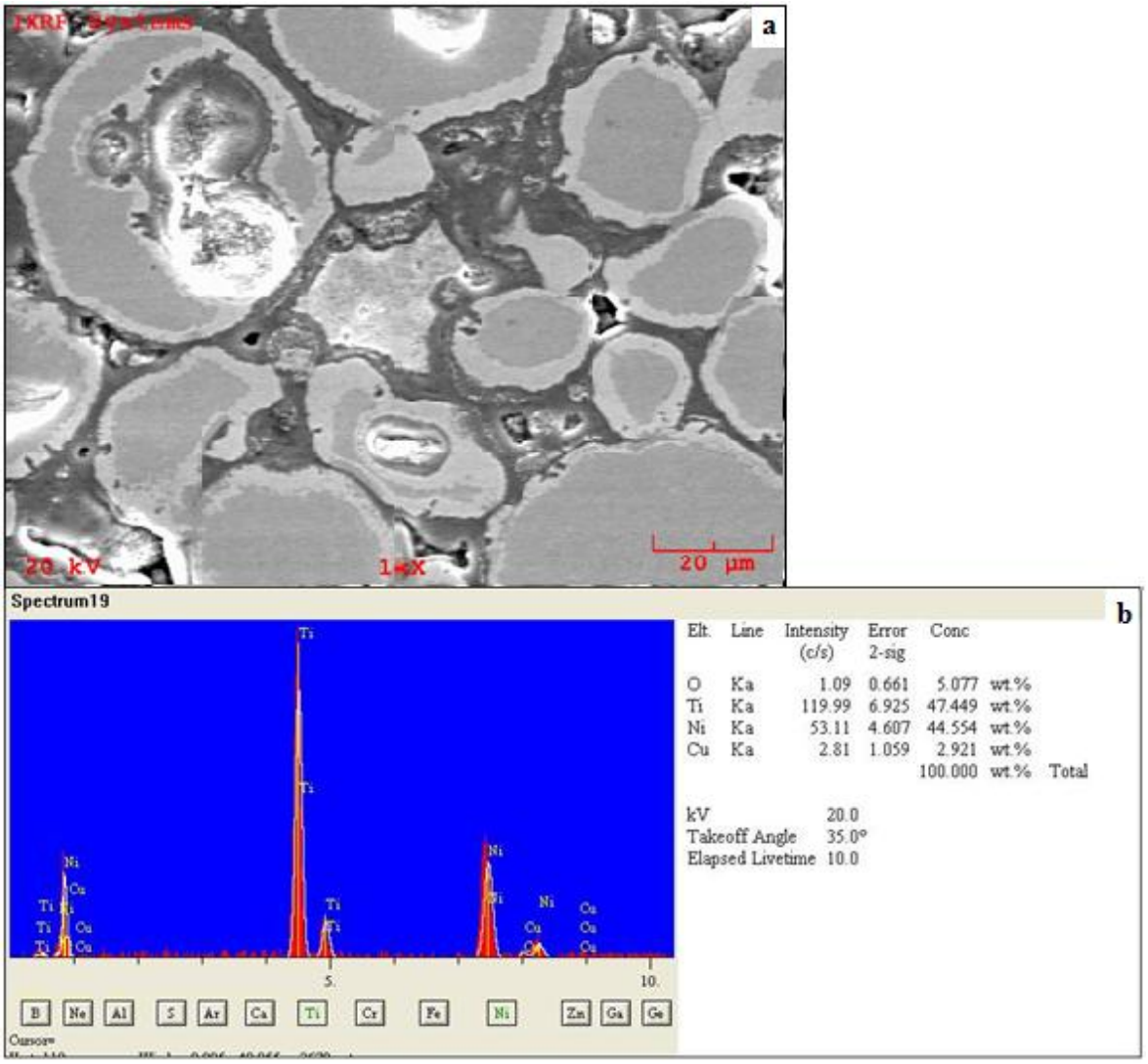
Resim 6.22'de alınan analizleri incelendiğinde SEM görüntüsünde deforme olmuş taneler arasında Ti atomunun yoğun olduğu fazın aynı kimyasal özellikte farklı daha düşük sıcaklıkta sinterlenen numunelere göre daha çok yayıldığı gözlemlenmiş ve bu fazda oluşan boşluklarsa parlak beyaz renkte görülen oksitli titanyum fazının biriktiği

gözlemlenmiştir. Bu gözlem doğrultusunda toz karışımında serbest halde bulunan Ti atomlarının etkin rol oynadığı belirlenmiştir. Tanelerin içerisinde ise Ni yoğunfazı ile NiTi yoğun fazının birbiri içine difüzyonla geçtikleri Ni yoğunluklu fazın, beyaz bölgenin, NiTi yoğunluklu faza doğru girintiler oluşturmasından saptanmıştır. Yüksek sıcaklıkta bu numune serisinde yoğunluğun azaldığı gözden kaçmazken diğer kimyasal özellikte aynı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelere göre daha düşük olduğu da belirlenmiştir.

6.3.13. %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunenin SEM ve EDS analizleri

NiTi tozlarının sertliklerinden dolayı preslenme kabiliyetlerinin düşük olması ve sinterleme sırasında oluşan yoğun Ti atomlarının bulunduğu fazın oluşturduğu bariyer etkisinin önüne geçebilmek için alaşımlı tozların arasına ağırlıkça %6 oranında Cu tozu eklenmiştir. Eklenen Cu tozunun değişen parametrelerde etkisine ve üçüncü bir alaşımın etkisini görmek için SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Cu elementinin üçüncü alaşım olarak seçilmesinin nedeni; düşük sıcak erime sıcaklığına sahip olması ve şekil bellek özelliği göstermesidir [57].

Yapılan çalışma da ilk olarak en düşük parametrelere sahip olan 900°C'de 1 saat sinterlenen numunenin genel SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Yapılan analizin sonuçları Resim 6.23' de verilmiştir.

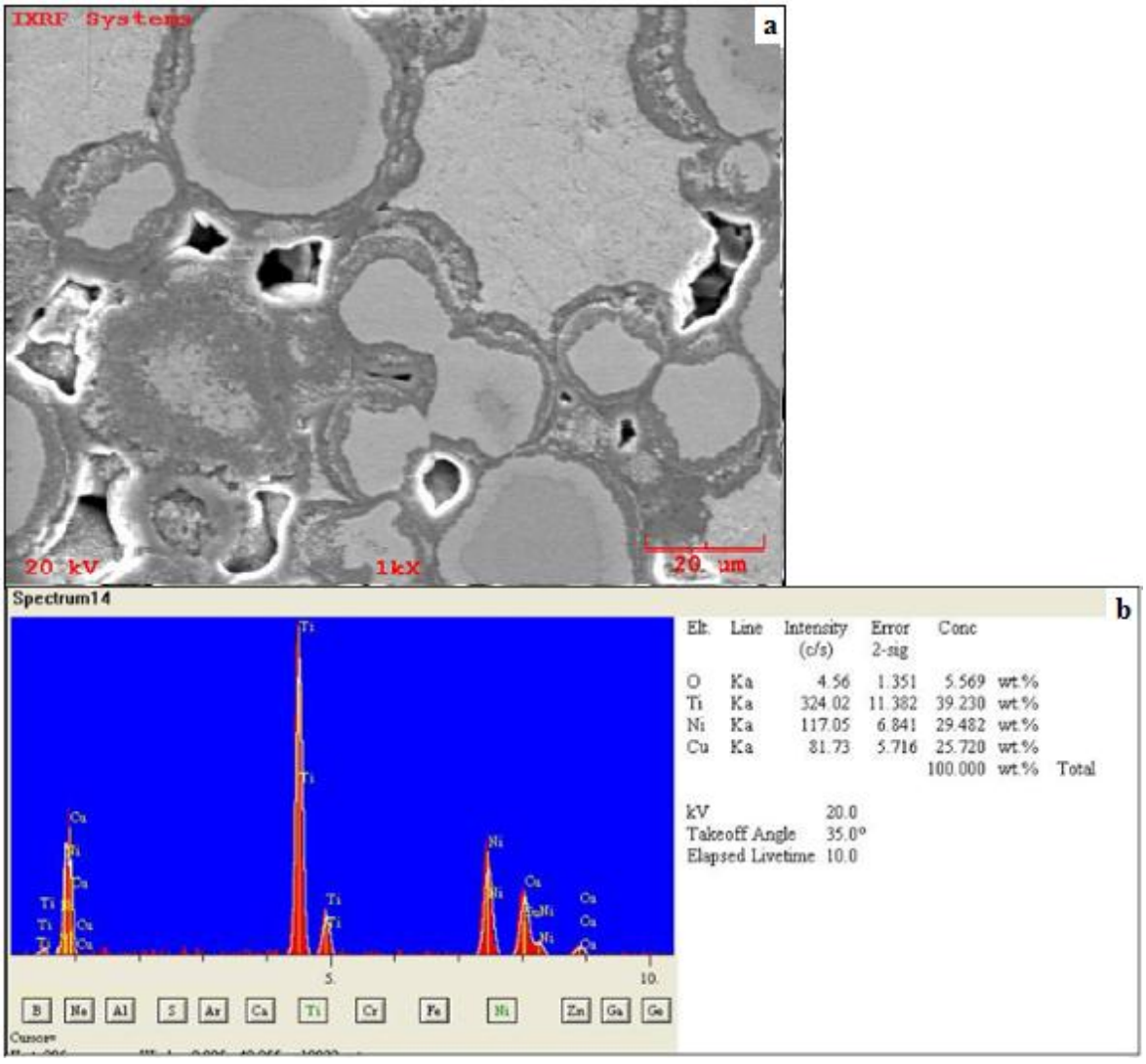


Resim 6.23. a) 900°C'de 1 saat sinterlenen %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunesinin genel SEM Görüntüsü, b) 900°C'de 1 saat sinterlenen %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunesinin genel EDS analizi

.

Resim 6.23'de verilen SEM görüntüsü analizinde düşük sıcaklık ve kısa sürenin numuneye katılmış olan Cu tozlarının NiTi tozlarıyla yayınmasını engellemiş ve Cu tanelerinden beklenen tane aralarına yerleşerek sinterlemeyi kolaylaştırması için gereken şartları oluşturamamıştır. Ama katılan Cu preslemeyi kolaylaştırmış ve gözenek oranını düşürerek yoğunluğun artmasını sağlamıştır. Ti elementi 900°C'de ana seri olan NiTi numunelerinin aynı parametredeki numunesiyle aynı şekilde davranarak taneler arasında Ti yoğunluklu koyu gri fazı oluşturmuştur. Tane içinde sınıra yakın bölgelerde yine aynı şekilde Ni oranı fazla olan beyaz bölge oluşurken tane merkezinde NiTi fazı değişime uğramadan kalmıştır. Buradan çıkan sonuca göre analizin yapıldığı parametre de sıcaklığın etkisi tane merkezine ulaşamamıştır.

Sinterleme süresinin Cu ilaveli NiTi numuneleri üzerindeki etkisini analiz edebilmek için 900°C'de 5 saat sinterlenmiş olan %6 Cu eklenmiş NiTi numunesinin genel SEM ve EDS analizi yapılmış ve yapılan analizler aynı sıcaklıkta 1 saat sinterlenen aynı karışımdan hazırlanmış numune ile karşılaştırılmıştır (Resim 6.23). Yapılan çalışmada çıkan SEM görüntüsü ve EDS analizi Resim 6.24'te verilmiştir.



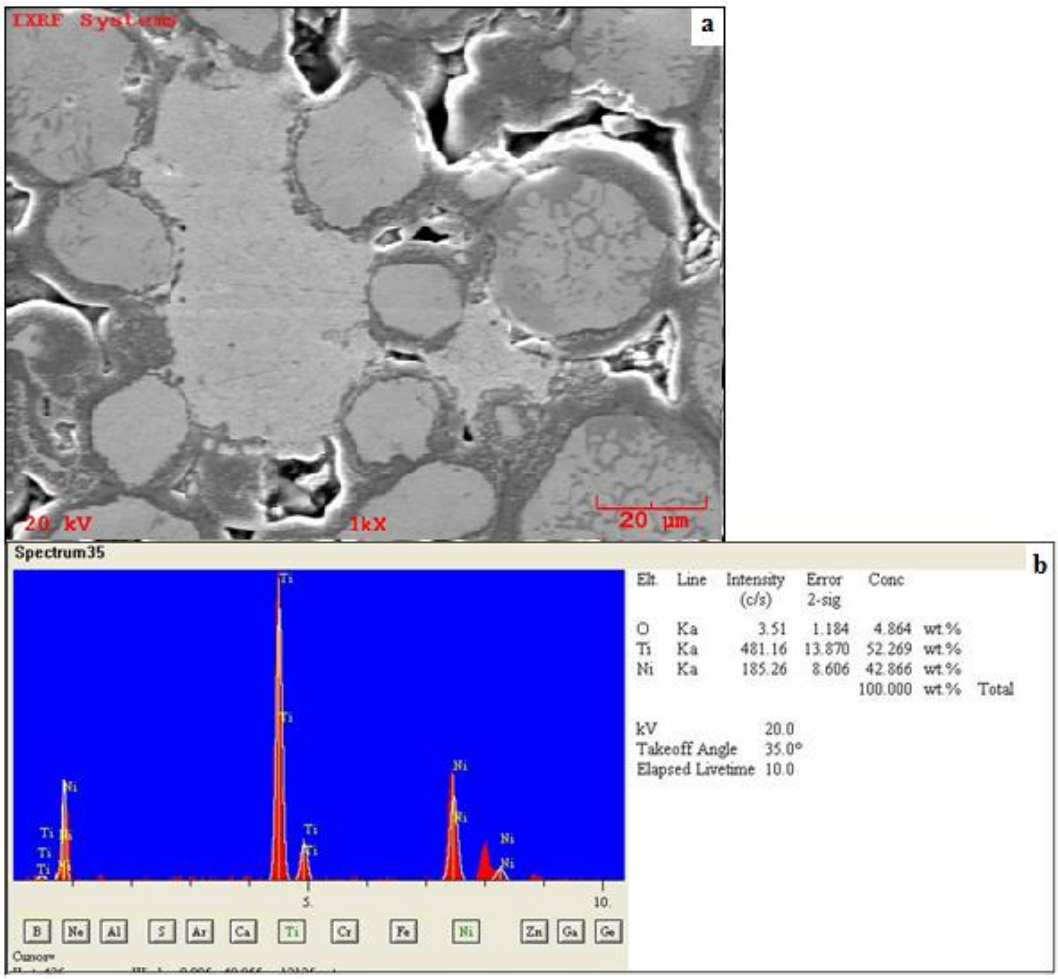
Resim 6.24. a) 900°C'de 5 saat sinterlenen %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunesinin genel SEM görüntüsü, b) 900°C'de 5 saat sinterlenen %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunesinin genel EDS analizi

Yapılan çalışmanın genel SEM görüntüsü incelendiğinde süreyle beraber bakırın bulunduğu bölgelerin daha fazla yayıldığı fakat tane aralarına giremediği görülmüştür. Numunenin sinterlendiği sıcaklığın bakırın erime sıcaklığından (1084°C) düşük olması Ti

atomunun yoğun olduğu koyu gri fazın oluşturduğu bariyer etkisini aşması için yeterli olamamıştır bu sebepten de bakır taneleri taneler arasında yayılamamıştır.

SEM ve EDS analizleri son olarak Cu ilave edilmiş numuneler de en yüksek sıcaklık ve süre parametreleri olan 1050°C'de 5 saat sinterlenen %6 Cu ihtiva eden NiTi numunesine yapılmıştır. Yapılan analizde sinterleme sıcaklığı bakırın erime sıcaklığına çok yakın olduğu için sıvı faza geçerek taneler arasında yayılması ve gözenekleri doldurması beklenmiştir. Yapılan genel SEM ve EDS analizleri Resim 6.25'te verilmiştir..

Çizelge 6.6. incelendiğinde, bakırın gözeneklere doğru aktığını ve aynı parametrede sinterlenmiş diğer numunelere göre daha yoğun bir hale geldiği görülmüştür.



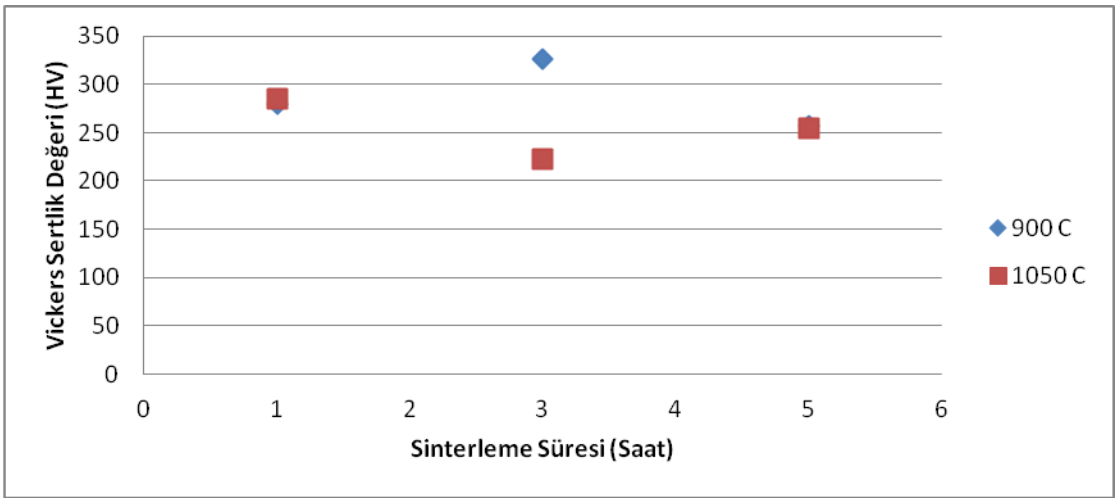
Resim 6.25. a) 1050°C'de 5 saat sinterlenen %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunesinin genel SEM Görüntüsü, b) 1050°C'de 5 saat sinterlenen %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunesinin genel EDS analizi

Resim.6.25'te ki SEM görüntüsü incelendiğinde bakırın erime noktasına yakın bir sıcaklıkta sinterleme yapıldığı için bakırın tanelerin arasında sıvı faza yaklaştığı ve yayıldığı gözlemlenirken tane sınırlarında yayıldığı gözlemlenmiştir. NiTi tanelerine bakıldığında ise Ni ve Ti atomlarının difüzyon ile birbirleri içerisinde yerleştikleri ve yer değiştirdikleri net bir şekilde görülmektedir.

6.4. Sertlik Ölçümleri

SEM ve EDS analizleri yapılan numuneler sonrasında sertlik işlemlerine tabii tutulmuştur. Sertlik analizi için HV 5 sertlik değerindeki vickers sertlik testi seçilmiştir. Bu sertlik analizlerinde sırasıyla NiTi numunelerinin , %1 Ti ilave edilmiş ve turbola da karıştırılmış NiTi numunelerinin son olarak da %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunelerinin sertliklerine bakılarak kimyasal özelliklerine ve değişen sıcaklık ve süre parametrelerine göre analizleri yapılmıştır.

NiTi numuneleri tez çalışmasının temel numuneleridir. Bu numunelerin 900°C ve 1050°C' de olmak üzere iki ayrı sıcaklık ve 1, 3 ve 5 saat olmak üzere 3 farklı süre parametresinde hazırlanan 6 numuneye de ayrı ayrı vickers sertlik analizi yapılmıştır. Analizde numunenin 5 farklı kısmından alınan sertlik değerlerinin ortalaması alınmıştır. NiTi numunelerinin sertlik değerleri Şekil 6.1' de mevcuttur.



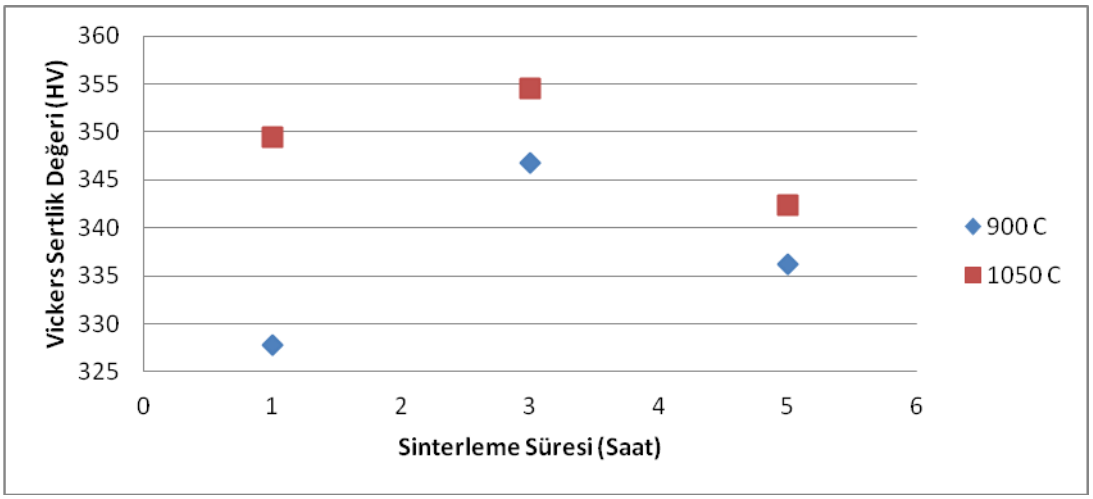
Şekil 6.1. NiTi numunelerinin vickers sertlik değerleri (HV5)

Çizelge 6.7. NiTi numunelerinin Vickers Sertlik Değerleri

Saat (Süre)	900°C	1050°C
1	279,8	285
3	326,2	223
5	257,6	254

Şekil 6.1' de ki grafiğin sertlik değerleri HV5 cinsinden Çizelge 6.7'de verilmiştir Analizden alınan sonuçlarda sertlik değeri üstünde sinterleme parametrelerinin etkisinin fazla olmadığı gözlemlenmiştir. 3 saatte sinterlenen numuneler de uyum görünmezken 1 ve 5 saat arasında sinterlenen numuneler de uyum söz konusudur. Sertlik değerleri sıcaklık ile çok büyük farklılık göstermezken, süre ile ters orantılı olarak değişmiştir. Bu sonuç başlangıçta çok fazla sertlikte olan NiTi tozlarının yüksek sıcaklıkta süreyle beraber yumuşamasına bağlanabilir.

%1 Ti katılarak kimyasal komposizyonu değiştirilen NiTi numunelerinin de sertlik analizleri turbola da karıştırılan numuneler için yapılmıştır. Yapılan numunelerde katılan %1 Ti tozunun sertliğe olan etkisi incelenmiştir. Vickers sertlik deneyi yapılan numunelerin verileri alttaki Şekil 6.2'de verilmiştir.



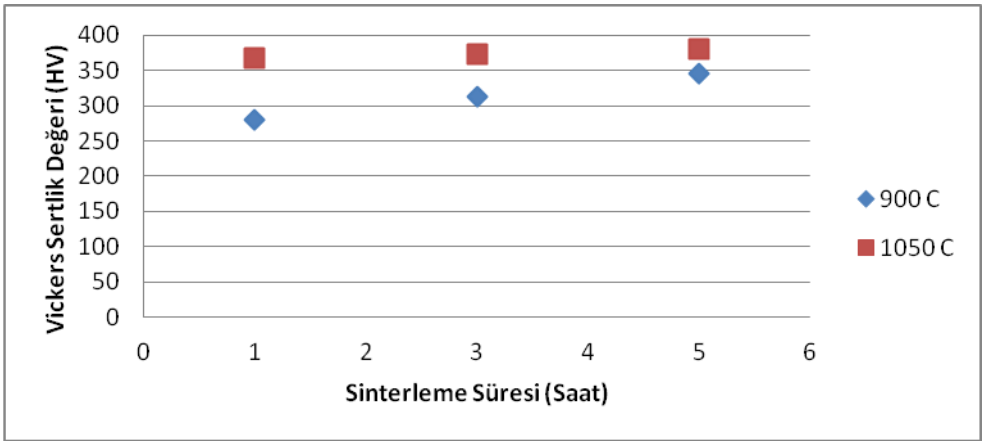
Şekil 6.2. %1 Ti ilave edilmiş ve turbola da krıştırılmış NiTi numunelerinin Vickers sertlik analizlerinin grafiksel gösterimi

Çizelge 6.8. %1 Ti ilave edilmiş ve turbola da karıştırılmış NiTi numunelerinin Vickers Sertlik değerleri

Süre (Saat)	900°C	1050°C
1	327,8	349,4
3	346,8	354,5
5	336,2	342,4

Titanyum eklenen NiTi numunelerinin sertliklerine bakıldığında fazladan hiçbir element eklenmemiş NiTi numulerinde olduğu gibi sertlik değerleri farklı sıcaklıklarda birbirine çok yakın değildir. Aynı sürelerde sinterlenen numuneler farklı sinterleme sıcaklıklarında daha farklılık gösterir. Sertlik değerleri sıcaklıkla beraber doğru orantılı olarak artmıştır. (Çizelge 6.8.).%1 Ti ilave edilmiş tozlar hiçbir katkı yapılmaksızın üretilen numunelerle sertlik sonuçları bakımından karşılaştırıldığın da SEM ve optik görüntülerde de tespit edildiği gibi oluşan oksit tabakalarının varlığının artması sertliği de arttırmıştır.

Kimyasal komposizyon değişimlerinin NiTi numuneleri üzerindeki etkisini incelemek için NiTi numunelerinden ve %1 Ti ilave edilmiş numunelerden ayrı olarak üçüncü alaşım elementinin eklendiği %6 Cu ilave edilmiş numunelerinde Vickers Sertlik analizleri HV5'te yapılmıştır. Yapılan analizlerin grafiksel gösterimi aşağıdaki Şekil 6.3'da mevcuttur.



Şekil 6.3. %6Cu ilave edilmiş NiTi numunelerinin Vickers Sertlik analizlerinin grafiksel gösterimi

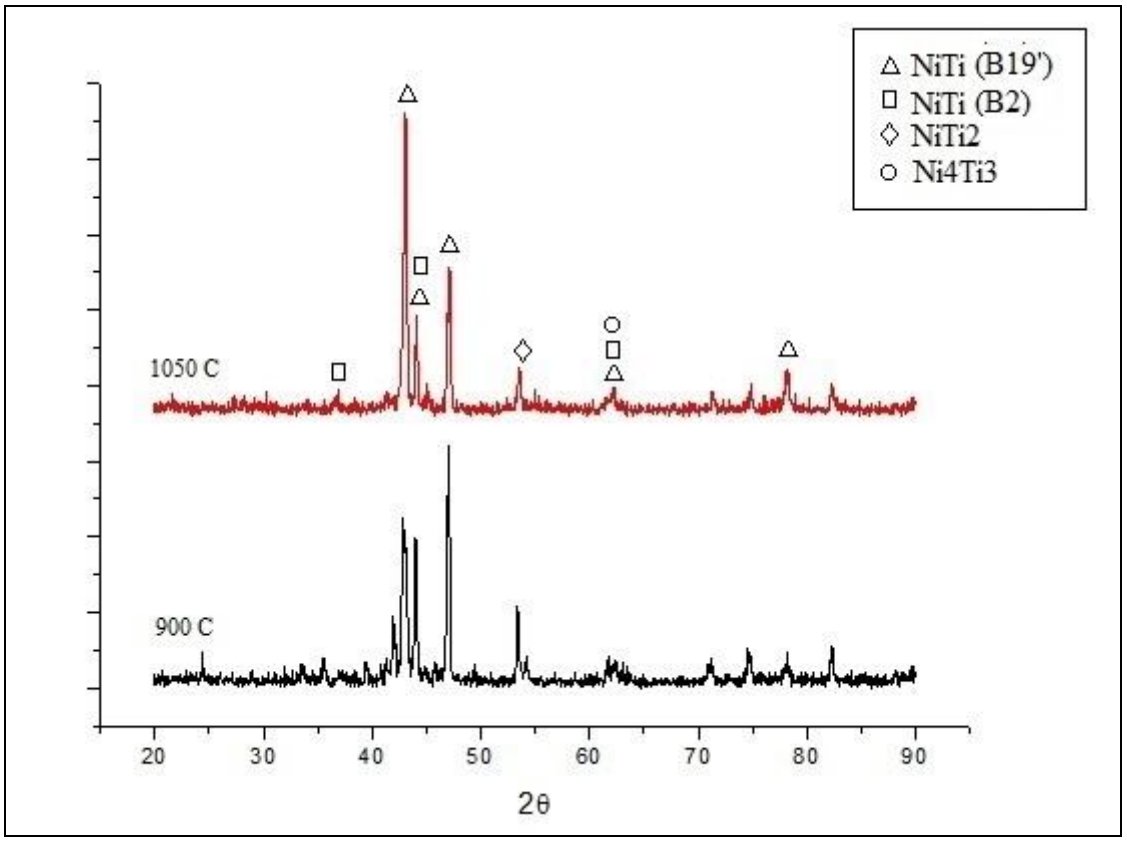
Çizelge 6.9. %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunelerinin Vickers Sertlik analiz değerleri

Süre (Saat)	900°C	1050°C
1	279,6	366,7
3	313,6	372
5	345	379,8

%6 Cu ilave edilen NiTi numunelerinin Vickers Sertlik değerleri incelendiğinde Çizelge 6.2‘ de olduğu gibi sertlik değerlerinin sıcaklıkla beraber arttığı görülürken 900°C’de ki sertlik değerlerinin %1 Ti ilave edilmiş NiTi numunelerine göre daha düşük değerde olduğu görülmüştür. 1050°C’de ise daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu değerlerin yüksek çıkmasının sebebinin taneler arasındaki gözenekleri doldurduğu için arttırdığı görülmüştür. Numunelerin içinde bulunan Ti ve Cu serbest tanelerinin oksitlenmesi yüzünden Vickers Sertlik değerlerinin ön alaşımlı eklenme yapılmamış NiTi tanelerinden daha yüksek olmasıyla açıklanabilir.

6.5. 900°C ve 1050°C’de Sinterlenen NiTi Numunelerinin XRD Analizleri

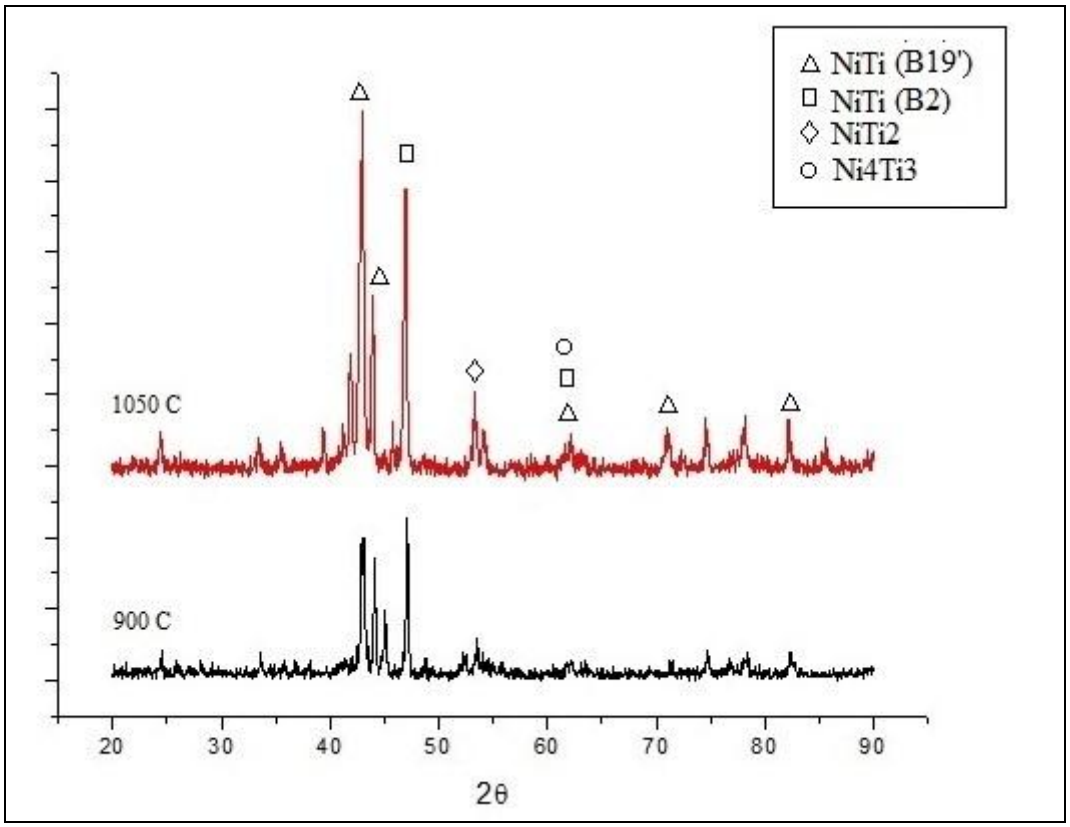
Sinterlenen numuneler içinde ana grup olan NiTi numunelerinin sinterleme sonrası oluşan fazların saptanması ve kristal yapılarının incelenmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. İlk analizler 900°C ve 1050°C’de sıcaklıklarda 1 saat sinterlenen NiTi numuneleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Analizlerin yapıldığı 2Ɵ aralığı 20 - 90° dir. Yapılan analizlerin sonuçları Şekil 6.4’de verilmiştir.



Şekil 6.4. 900 ve 1050°'de 1 saat sinterlenen NiTi numunelerinin XRD analizi

Yapılan analizler de 1 saat sinterlenen numuneler de sinterleme sonrası şekil bellek davranışı için önem teşkil eden B_2 ve B19' fazlarına rastlanmıştır. Sıcaklıkla beraber bu fazların şiddetinin arttığıda belirlenmiştir. Bu da 1050°C'de B19' ve B2 fazlarının piklerinin kırınım şiddetleri düşük sıcaklıkta sinterlenen numunelere göre daha yüksektir. Ortaya çıkan bu sonuçla yüksek sıcaklıkla difüzyon hızının doğru orantılı artmasıyla NiTi tabanlı östenitik ve martenzitik fazların oluşma oranının yükseldiği de belirlenmiştir. Ayrıca pikler Ni_4Ti_3 fazlarının da sinterleme sonrası ortaya çıktığını göstermektedir. Ortaya çıkan faz şekil bellekli dönüşümlerin çift yönlü davranışında büyük önem taşımaktadır [20].

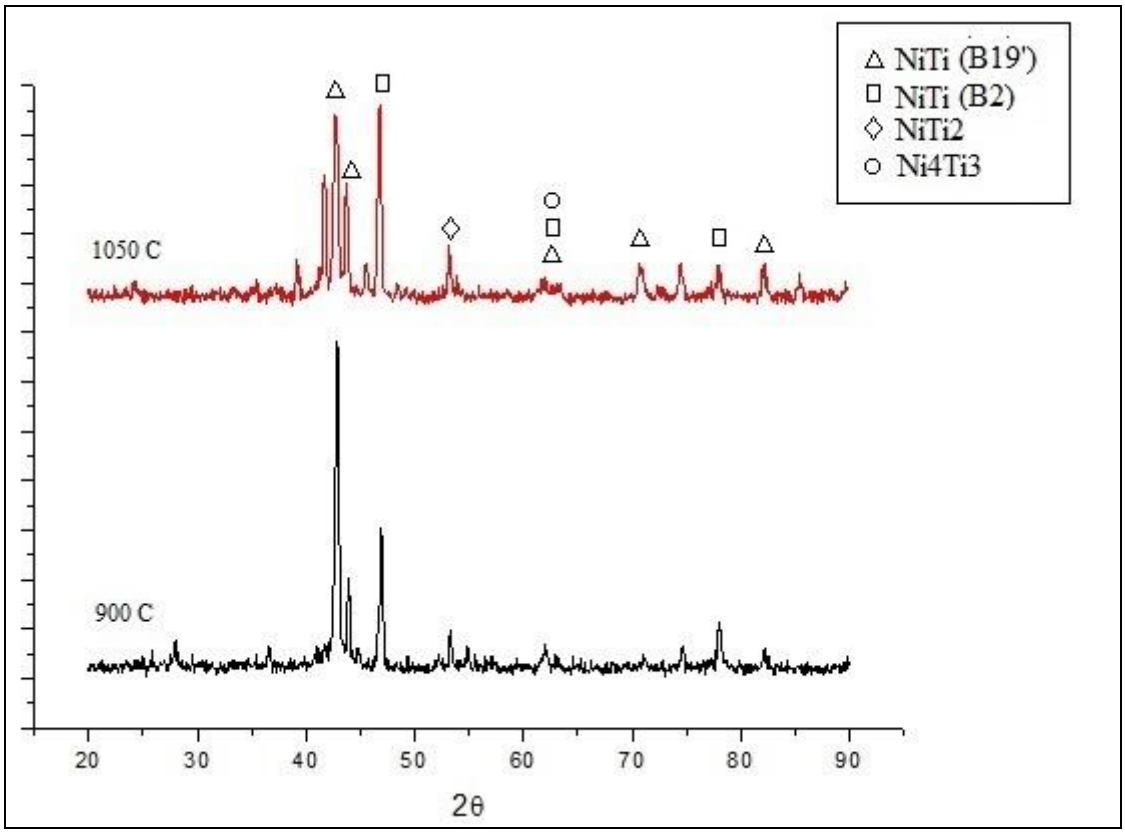
Yapılan çalışmalarda sıcaklığın numunelerde oluşan etkisinin yanında sürenin de etkisini analiz edebilmek için 3 saat sürede 900°C ve 1050°C'de sıcaklıklar da sinterlenen numunelerin de XRD testleri yapılmıştır. Yapılan analizlerin sonucu Şekil 6.5'de verilmiştir.



Şekil 6.5. 900°C ve 1050°C'de 3 saatte sinterlenen numunelerin XRD analizleri

Şekil 6.5'de görülen analiz sonuçlarına göre 3 saat sinterleme sonrası iki ayrı sıcaklıkta da martenzitik (B19') fazları ile östenitik (B2) fazlarının piklerinin ortaya çıktığı görülmüştür. Pikler 900°C'de piklerin şiddeti belirgin değilken 1050°C'de ki piklerin kırınım şiddeti oldukça yüksektir. 1050°C'de pik şiddetlerinin fazla olması difüzyon hızının artmasının yanında süresinin de fazla olmasıyla birlikte şekil bellek davranışı için önemli yer tutan östenitik B2 fazının ve martenzitik B19' fazının oluşumu da Şekil 6.4'da ve Şekil 6.5'de görülen pik şiddetleri ile karşılaştırıldığında fazlarının oluşumu 1050°C'de 3 saat sinterlenen numune de oldukça fazladır. Ayrıca kararlı $NiTi_2$ fazı da en yüksek kırınım şiddetini vermiştir.

Yapıların çalışmalar da süre ve sıcaklığın fazlara oluşuma etkisini daha ayrıntılı incelemek için 5 saat sinterlenen numunelerinde XRD analizleri yapılmıştır. Yapılan analizlerin sonuçları Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.6. 900°C ve 1050°C'de 5 saat sinterlenen numunelerin XRD analizleri

Şekil 6.6'da ki analizlere bakıldığında B19' martenzitik fazının en şiddetli şekilde 900°C'de 5 saat sürede pik verdiği görülmüştür. Sıcaklık 1050°C'ye çıktığında östenitik B2 fazının oranı artmış ve bu fazın kırınım şiddeti en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Analizden ulaşılan bulgular da şekil bellekli alaşımların yüksek sıcaklık fazlarının östenitik B2 fazı olduğu görülmektedir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında NiTi şekil bellekli malzemelerin toz metalurjisi ile üretiminde tozun şeklinin, kimyasal komposizyonunun preslemeye etkisi, farklı sıcaklık ve süreler de sinterlemeye olan etkisi araştırılmıştır. Aynı zamanda ön alaşımlı tozlara Ti ve Cu elementel tozları ilave edilerek hem sinterlenebilirlik hem de yoğunluk artış etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel bulgular ve değerlendirme aşamaları sonucunda aşağıda verilen sonuçlar ve öneriler sunulmuştur.

7.1. Sonuçlar

1. Yapılan soğuk preslemeler de Planatery'de öğütülen ve tane şekilleri küresellikten uzaklaşmış olan tozların preslenme kabiliyetinin küresel taneli NiTi tozlarının preslenme kabiliyetine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.
2. %6 Cu ilave edilmiş NiTi numunelerinin preslenme kabiliyetleri en iyi olmaktadır. Elde edilen sonuçlar numunelerin ham yoğunluk sonuçları ile de desteklenmiştir.
3. Kimyasal komposizyon da bakır gibi NiTi tanelerine göre daha yumuşak yapıda ki tanelerin katılması NiTi şekil bellekli alaşımların preslenme kabiliyetlerini arttırmıştır.
4. NiTi numunelerin optik incelemesine bakıldığında ön alaşımlı NiTi taneleri arasında oluşan Ti fazının 900°C'de 5 saat sinterlenen numuneler oluştuğu gözlemlenirken boyun vermenin ise 1050°C'de 5 saat sinterlenen numunelerde en fazla bölge de oluştuğu görülmüştür. Buradan çıkarılabilecek sonuç Ti ara fazı oluşma oranı sıcaklık azalıp süre arttığında, artarken boyun verme olayı ise sıcaklık ve süre ile birlikte artmaktadır.
5. 1050°C'de 3 saat sinterlenen %1 Ti ilave edilen turbola da ve planetary de karıştırılan numunelerin karşılaştırılması yapıldığında sinterlemenin turbola da karışan numuneler de daya iyi olduğu görünmektedir. Karışma sırasında mekanik kırınım oranının azaldıkça ve aspekt katsayısı 1'e yaklaştıkça sinterleme kabiliyeti de artmaktadır.
6. %6 Cu içeren NiTi numunelerinde sıcaklık ve süre arttıkça bakır elementinin gözenekleri doldurma oranının arttığı ve bu sayede de yoğunluğun sıcaklık ve süre ile beraber arttığı görülmüştür.

7. Yapılan EDS analizlerinde oksitlenme oranının ön alaşımlı tanelerden oluşan numunelerde içerisine serbest yeni alaşım elementi katılan tanelere göre daha az olduğu belirlenmiştir.
8. EDS analiz sonuçlarına göre sıcaklık ve süre arttıkça Ni ve Ti atomlarının birbileri içerisinde difüze olma oranı artmıştır.
9. EDS analizleri sıcaklık arttıkça sinterleme sırasında ortaya çıkan Ti ara fazının tane içine hareket ederek azaldığını ve süreyle ise yüksek ve düşük sıcaklıkta da arttığını gözlenmiştir.
10. Saf halde ki NiTi numunelerinin vickers sertlik değerlerinin %1 Ti ve %6 Cu katılan numulere göre daha düşük olduğu görülmüşken bu farklılığın sebebinin EDS analizlerine bakıldığında serbest tanelerde bulunan oksit oranının yüksekliğinden meydana geldiği anlaşılmıştır.
11. Saf haldeki NiTi numunelerine yapılan XRD analizlerin de şekil bellek için gerekli olan östenitik B2 fazının ve martenzitik B19’ fazının oluşmasının sıcaklık ve süreyle beraber arttığını ortaya çıkarmıştır.
12. NiTi tozlarının sinterleme ortamının oksitlenme tavrını direk etkilediği ve duyarlılığın çok yüksek olduğu tespit edilmiştir.

7.2. Öneriler

1. İleri de yapılacak olan çalışmalar da preslenebilirliğin değişimini görmek için sıcak presleme, soğuk izostatik presleme ve sıcak izostatik presleme yöntemleri uygulanabilir.
2. Sinterleme ortamı olarak kuvars cam tüpün seçilerek inert gaz ortamında sinterleme yapılması daha verimli sonuçlar verebilir.
3. Çalışma da yapılan sinterleme sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklar da ve daha uzun süreler de sinterleme işlemi yapılarak tam yoğunlukları arasındaki ilişki incelenebilir.
4. Alaşıma katılan Ti elementinin oranı faz diyagramında şekil bellek bölgesinin içerisinde kalmasıyla arttırılabilir veya azaltılabilir ve faz oluşumunda ve oksitlenme oranında yaptığı etki araştırılabilir.

5. Cu elementinden farklı olarak şekil bellek özelliği gösteren diğer alaşım elementleri katılarak sinterleme ve preslenme kabiliyetleri üzerinde ki etkisi incelenebilir.
6. Numunelerin DSC analizleri yapılarak sıcaklık histerisizleri saptanabilir.

KAYNAKLAR

1. Akdoğan, A. (2004). Akıllı Malzemeler. *Malzeme Tek.*, 85, İstanbul.

2. Hodgson, D.E., Ming, W.H., Biermann, R.J. (1990). Shape Memory Alloys, Properties and Selections, Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials. *ASM Handbook, ASM International,* 2, 897 – 902.

3. Butera, F. (2008). Shape memory actuators for automotive applications. *Advance Material Process*.

4. Shabolovskaya, S. (2006). On the Nature Of Biocompatibility and Medical Applications Of Shape Memory and Superelastic NiTi-Based Alloys. *Bio-medical Materials and Engineering.* 6, 267 – 289.

5. Pelton, A.R., Stoeckel, D., Duerig, T.W. (2000). Medical Uses of Nitinol. *Material Science Foru.m*, 327 – 328.

6. Li, B., Rong, L.J., Li, Y.Y. (1998). Porous NiTi Alloy Prepared from Elemental Powder Sintering. *Journal of Material Research*, 13, 2847-2851.

7. Li B., Rong, L.J., Li, Y.Y., Gjunter, V.E. (2000). Syntesis of Porous Ni-Ti Shape-Memory Alloys by Self Propagating High Temperature Synthesis: Reaction Mechanism and Anisotropy in Pore Structure. *ACTA Materialia*, 48:3895-3904.

8. Lagoudas, D.C., Vandygriff, V.E. (2002). Processing and Characterization of NiTi Porous SMA by Elavated Pressure Sintering. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 13, 837-850.

9. Grummon, D.S., Shaw, j.A., Gremillet, A. (2003). Low Density Open-Cell Foams in the NiTi Systems. *Applied Physics Letters*, 82, 2727-2729.

10. Zhao, Y.P., Li D.S., Zhang, X.P. (2007). Gradient Porosity and Large Pore Size NiTi Shape Memory Alloys. *Scripta Materialia,* 57, 1020-1023.

11. Bansiddhi A., Dunand, D.C. (2007). Shape Memory NiTi Foams Produced by Solid-State Replication of NaF. *Intermetallics*, 15, 1612-1622.

12. Srinivasan, A.V., McFarland, D.M. (2000). Smart Structures: Analysis and Design. *Cambridge University Press.*

13. Dilibal, S. (2005). *Nikel Titanyum Şekil Bellekli Alaşım Üretimi ve Şekil Bellek Eğitimi*, Doktora Tezi, FBE Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Yıldız Teknik Üniversitesi.

14. Kim, E. (2014). Shape Memory Alloys for Warming and Coaling in Protective Clothing, *Protective Clothes*, 250 – 280.

15. Otsuka, K., Wayman, C.M. (1998). Shape Memory Materials. *Cambridge University Press.*

16. Antonucci, V., Martone, A. (2015). Phenomenology of Shape Memory Alloys. *Shape Memory Alloys Engineering*.

17. Roytbund, A.L., Slutsker, J., Wutting, M. (2000). Smart Compsites with Shape Memory Alloys. *in Compherensive Composite Materials.* A.Kelly and C. Zweben, Pergamon, 507 – 522.

18. Fındık, F., Oğur, A., Karadeniz, E., Genel, K., Özgirgin, M.C. (1995). Şekil Hafızalı Malzemeler ve Üretimi. *6. Denizli Malzeme Sempozyumu.*

19. Funakubo, H. (1987). Shape Memory Alloys. *Gordon and Breach***.** New York,

20. Liu C., Chun S.B., Mather P.T., Zhang L., Harley E.H. (2002). Coughlin E.B. Chemicaly Cross-Linked Polycycloetene: Synthesis, Characterization and Shape Memory Behaviour. *Macromolecule.*

21. Pandit, A., Planell, J., Navaro, M. (2012). Titanium and Nitinol. *Biomaterials Science: An Indroduction to Materials in Medicine.*

22. Huang, X., Ackland, G.J., Rabe, K.M. (2003). Crystal Structure and Shape-Memory Behaviour of NiTi. *Nature Materials.* 307 – 311.

23. Brunette, D.M., Tengvall, P., Textor, M., Thompson, P. (2001). Titanium in Medicine. *Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications.* Springer Science and Business Media.

24. Carroll, M.C., Somsen, C., Eggeler, G. (2004). Multiple-Step Martensitic Transformation in Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys. *Jounal of Scripta Materiali*. 50, 187 – 192.

25. Otsuka, K., Ren, X. (1999). Martensitic Transformations in Non-Ferrous Shape Memory Alloys. *Material Science and Engineering: A.* 273-275 . 89 – 105.

26. Toptaş, E., Akkuş, N. (2013). Şekil Hafızalı Metallerin Mekanik Yapısındaki Faz Değişimlerinin Sonlu Elemanlar Yöntemi ile İncelenmesi. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi.* 10, 25-33.

27. Çavdar, E., Gökdemir, N., Akgün, İ., Çavdar, Ş. (2008). Ni-45,2 Ti Alaşımının Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Termal Özelliklerinin İncelenmesi. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi.* 20, 265 – 270. Elazığ.

28. Turner, L.T., Lach, C.L., Cano, R.J. (2001). Fabrication and Characterization of SMA Hybrid Composites. *NASA Langley Research Center.*

29. Zhang, K.M., Yang, D.Z., Zou, J.X., Grosdidier, T., Dong, C. (2006). Improved and in Vitro Corrosion Resistance of a NiTi Alloy by High Current Pulsed Electron Beam. *Surface Coating Technology.* 201, 3096 – 3102.

30. Bengtsson, R. (2012). Fabrication of Biomedical Cancellous NiTi by Starch Consolidation of Pre-Alloyed Powder. *Chalmers University of Technology.*

31. Karataş, C., Sarıtaş, S. (1998). Toz Enjeksiyon Kaplama: Bir İleri teknoloji İmalat Metodu. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi.* Ankara.

32. Babayev, Y. (2011). The Effect of Sintering Temperature and Duration on Wear Characteristics of Iron Based Powder Metal Parts. *Material and Manifacturing Processes.*

33. Kevenlik, O.F. (2011). *Toz Metalurjisi Yöntemi ile SiC Takviyeli Al 2014 Esaslı Kompozit Üretimi ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi., Fen Bilimleri Enstitüsü., Kırıkkale Üniversitesi

34. Lawley, A. (1996). A Study of Compaction of Metal Powder. *1. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı*. Gazi Üniversitesi. Ankara.

35. Doğan, C. (1996). Su Atomizasyon Yöntemi İle Metal Tozu İmalatında Yeni Bir Yöntem. *Makine Tasarım ve İmalatı Kongresi Bildirim Kitabı.* 323 – 332.

36. Uslan, G. (2011). Toz Metalurjisi Üretim Teknikleri. Gazi Üniversitesi, Ankara

37. Ünal, R. (2007). Toz Üretimi. Gazi Üniversitesi, Ankara.

38. Baksan, B., Gürler, R. (2003). Toz Metalurjisinin Savunma Sanayinde Uygulanması. *Metalurji Enstitüsü.* Osmangazi Üniversitesi,

39. Pavlovic, M.G., Pavlovic, LJ.J.,Ivanovic, E.R., Radmiolvic, V., Popov, K.I. (2001). The effect of particle structure on apparent density of electrolytic copper powder. *Journal Of The Serbian Chemical Society.*ISSN, 0352- 5139, 66, 11-12, 923-933

.

40. Aydın, M. (2005). *Gaz Atomizasyon Yöntemi İle Metal Tozu Üretiminde Yeni Bir Nozul Tasarımı ve Toz Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi., Fen Bilimleri Enstitüsü., Dumlupınar Üniversitesi., Kütahya.

41. Hiçyılmaz, N., Aydın, Ş., Sarıtaş, S. (1999). Toz Metalurjisi ile Üretilmiş Alüminyum Esaslı Tanecikli Kompozitlerin Mekanik Özellikleri. *2. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı.* Ankara.

42. German, R.M. (1992). Particle Packing Characteristics. *Metal Powder Industries Federation.*

43. Hanejko, F.G., Ellis, G.W., Hale, T.J. (1998). Application of High Performance Material Processing Electromagnetic Products. *Advances Powder Metallurgy and Particle Materials,*Metal Powder Industries Federation. 8-13.

44. Sarıtaş, S., Türker, M., Durlu, N. (2007). Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri. *TTMD Yayınları.*

45. Onur, A. (1996). Yağ Atomizasyonu Yöntemi İle Metal Tozu Üreitiminin İncelenmesi. *Doktora Tezi*. Karadeniz Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü.

46. Söyler, M. (2007). Toz Metalurjisi Uygulamaları. *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

47. Suryanayara, C. (1998). Mechanical Alloying Powder Metal Technologies and Applications. *ASM Handbook.* ASM International. 7, 80-90.

48. Kurt, A., Boz, M. (2003). Effect Of SiO2 on Wear and Friction Coefficient In Friction Materials. *Proceedings of the 2003 International Conference on Powder Metallurgy and Particle Materials,* 128-136, USA.

49. George, L.T.M. (2014). D*evelopment Iron – Iron Carbide Composite by Planetary Milling and Conventional Sintering.* Thesis of Master. Department of Metallurgical and Materials Engineering, National Institute of Technology, Rourkela.

50. Lagoudas, D.C. (2007). Shape Memory Alloys -Introduction to Shape Memory Alloys. Department of Aerospace Engineering Texas A&M University College Station TX, USA, 1-51.

51. Yaşar, F. (2006). Thermomechanical Characterization of Ti-Rich TiNi Shape Memory Alloys. *The Graduate School of Natural and Applied Sciences.* Middle East Technical University

.

52. Kramer G. M. (2009). A Comparison of Chemistry and Inclusion Distribution and Morphology Versus Melting Method of NiTi Alloys. *Journal Mater Engineering Performance.* 18(5-6), 479-483

.

53. Niraj, N. (2007). Vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys in graphite crucible, *Material Science Engineering. A.* 465:44-48.

54. Rigo, O.D., Otubo, J., Moura, N.C., Mei, P.R. (2005). NiTi SMA production using ceramic filter during pouring the melt. *Journal of Materials Processing Technology.* 162−163: 116−120.

55. Jiang, S., Zhang, Y., Fan, H. (2012). Fracture behavior and microstructure of as-cast NiTi shape memory alloy. *Transfer Nonferrous Metal Society.*China 22, 1401−1406.

56. Mohamed, E.M., Mahmoud, F. (2009). Effect of cold work and annealing on the structure and characteristics of NiTi alloy. *Materials Science and Engineering.* 519(1−2), 155−166.

57. Miyazaki, S., Ishida, A., (1999). Material Science Engineering A. 273 – 275.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler



Soyadı, adı : TANIŞ, Naci Arda
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 06.04.1988, Ordu
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (505) 747 63 09
e-mail : n.ardatanis@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi/Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2012
Lise	Hacı Ömer Tarman Anadolu Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2014-Halen	Ançağsan Hidrolik	Metalurji ve Malzeme Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce
Almanca

Yayınlar

Tanış A., Aksöz S., Bostan B., (2014), NiTi Şekil Bellekli Alaşım Tozlarının Presleme ve Sinterleme Özelliklerinin İncelenmesi. 7. Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı. Ankara