
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

NİKEL-TİTANYUM ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMIN TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

Sinan AKSÖZ

DOKTORA TEZİ
METAL EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KASIM 2015

Sinan ASKÖZ tarafından hazırlanan "NİKEL-TİTANYUM ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMIN TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Metal Eğitimi Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Bülent BOSTAN
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği , Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum ……

Başkan : Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum ……

Üye : Prof. Dr. Süleyman TEKELİ
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum ……

Üye : Prof. Dr. Mustafa BOZ
İmalat Mühendisliği, Karabük Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum .....……

Üye : Doç. Dr. Recep ÇALIN
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum ……

Tez Savunma Tarihi: 06 / 11 / 2015

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

……

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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.

Sinan AKSÖZ
06.11.2015

NİKEL-TİTANYUM ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMIN TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

(Doktora Tezi)

Sinan AKSÖZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2015

ÖZET

Deneysel çalışmalarda, 10µm, 14µm ve 30µm boyutlarındaki ön alaşımlı NiTi tozları kullanılarak Toz Enjeksiyon Kalıplama yöntemi ile üretilebilirliği incelenmiştir. Reolojik özelliklerinin araştırılması, dönüşüm sıcaklıklarının ve bağlayıcı tespitinin gerçekleştirilmesinde; SEM, EDS, TG, DTA, DSC ve XRD analizleri yapılarak uygun bağlayıcılardan oluşan reçetenin belirlenmesi ve geçiş sıcaklıklarının uygunluğu araştırılmıştır. Reçetelerde polipropilen, polietilen glikol 8000 ve stearik asit kullanılmıştır. Oluşturulan reçetelerde farklı toz - bağlayıcı oranlarında (hacimce %60-70 toz) besleme stokları hazırlanarak, 160ºC-200ºC aralığındaki sıcaklıklarda reolojik özellikleri incelenerek optimum şartlar belirlenmiştir. %62 toz yükleme oranında ve 180ºC'de 10 dakika bekletilerek, optimum şartlarda ham parça üretimi gerçekleştirilmiştir. Parça üretiminde kullanılan PEG serisi bileşenleri uzaklaştırmak amacıyla, iki aşamalı bağlayıcı giderme süreci uygulanmıştır. Isıl bağlayıcı giderme işleminin ardından numuneler, 1000ºC, 1100ºC, 1150ºC, 1200 ºC ve 1250ºC sıcaklıklarda sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Ayrıca 1200ºC'de sinterlenen numuneler; 850ºC, 900ºC, 950ºC ve 1000ºC'de 300'er dakika bekletilerek, çözündürme ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Çözündürme sıcaklığının artışı ile birlikte sertlik değerlerinde artış tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda ham numunelerin sinterleme sıcaklık artışı ile birlikte hacimsel çekme oranları da artmıştır. En düşük çekme 1000ºC'de 60dakika sinterleme sonrası %2,87 iken, en yüksek hacimsel çekme 1250ºC'de 60 dakika sinterleme süresinde %28,69 olarak ölçülmüştür. Böylece gözenekli numuneler ile (%43 gözenek), yüksek yoğunluktaki (%10 gözenek) numunelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelerde yoğunluk ölçümü, TG, DTA, DSC, XRD, SEM ve EDS analizleri yapılarak, dönüşümlerin yapı üzerindeki etkilerini tespit etmek amaçlı mikroyapısal incelemeler gerçekleştirilmiştir. Toz halde martenzitten östenite dönüşüm sıcaklığı -10ºC ila +15ºC aralığında iken, sinterleme sonrası +11 ila +42ºC aralığına değiştiği tespit edilmiştir. Üretilen numunelerin mekanik davranış özelliklerini belirlemek amacıyla, oda sıcaklığında ve -20 ile -40ºC aralığında üç nokta eğme testleri yapılmıştır. 1200ºC'de 90 dakika sinterlenen numunenin -20ºC ile -40ºC aralığında yapılan üç nokta eğme test sonuçları yaklaşık 530 MPa'dır. Yapılan sertlik deneyleri sonucunda, en yüksek sertlik değeri olan 687Hv'e 1200ºC'de 60 dakika sinterleme sonrası 1000ºC'de 300dakika çözündürülmüş numunelerde ulaşılmıştır. 1200ºC'de 60 dakika sinterlenen numunelerde ise sertlik değeri 405Hv olarak tespit edilmiştir. Şekil bellekli alaşımların dönüşümü için gerekli olan B_2, Ti_3Ni_4, gibi fazlar ısıl işlem sonrası tespit edilmiştir. Üretim sonrası elde edilen östenitik yapıdan oluşan fazlar yardımı ile martenzitik dönüşümler gerçekleştirilmiştir.

Bilim Kodu : 710.1.092
Anahtar Kelimeler : Reoloji, Toz Metalurjisi, NiTi, Şekil Bellekli Alaşımlar
Sayfa Adedi : 200
Danışman : Doç. Dr. Bülent BOSTAN

PRODUCTION OF NICKEL –TITANIUM SHAPED MEMORY ALLOYS BY POWDER INJECTION MOULDING METHOD AND DETERMINATION OF PRODUCTION PARAMETERS

(Ph. D. Thesis)

Sinan AKSÖZ

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
November 2015

ABSTRACT

In experimental studies, it was investigated that the manufacturability of 10µm, 14µm and 30µm sized of pre-alloyed NiTi alloy powders was produced by using Powder Injection Moulding method. It was investigated that for the investigation of the rheological properties, the determination of transformation temperatures and transition temperature were performed and identified by SEM, EDS, TG, DTA, DSC and XRD analyzes. Polypropylene, polyethylene glycol 8000 and stearic acid were used for prescription of recipes. Obtained recipes, different powder – binder ratios (60-70% by volume powder) used and rheological properties were investigated between 160ºC - 200ºC temperature range which were determined for the optimum production conditions. Optimum raw sample production were produced by waiting them at 62% volume of powder loading rate and at 180°C oven temperature for 10 minutes. Two-stage binder removal process was used due to the PEG series of binders using in the production of parts. After heat debiding process, samples were sintered at 1000ºC, 1100ºC, 1150ºC, 1200°C and 1250ºC. And then sintered parts at 1200ºC were dissolved at 850ºC, 900ºC, 950ºC and 1000ºC for 300 minutes. With increasing of dissolution temperature, it was identified that the hardness values were increased. In the studies, raw samples shrinkage rates were increased with the rise of sintering temperature. The lowest shrinkages were determined as sintered at 1000ºC for 60 minutes (2.8726%). The highest shrinkages were measured for sintered at 1250ºC for 60 minutes (28.6970%). Thus, the production of the samples with the porous (43% porosity) and the ones in the high density (10% porosity) could be achieved. To identify the properties of produced samples analyzed of density measurements, TG, DTA, DSC, XRD, SEM and EDS analysis, were performed to determine the effect of structure transformation on microstructure. While powders transformation temperature of austenite to martensite between -10ºC to + 15ºC, after sintering process this was varied from +11ºC to +42ºC range. Three point bending tests values of sintered samples carried out at 1200ºC for 90 minutes and -20 ºC and – 40ºC interval were approximately 530 MPa. After the hardness experiments, the highest hardness values of 687Hv was concluded by measurements of samples sintered at 1250ºC for 60 minutes and then dissoluted at 1000ºC for 300 minutes. But the hardness values sintered at 1200ºC for 60 minutes was measured as 405 Hv. Phases as B_2, Ni_4Ti_3 desired for shape memory effects were determined after heat treatments. Martensitic transitions were carried out via phases defined as austenitic structure after production.

Science Code : 710.1.092
Key Words : Rheology, Powder Metallurgy, NiTi, Shape Memory Alloys
Page Number : 200
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Bülent BOSTAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarım süresince sağladığı bilgi, destek ve yardımlarından dolayı öncelikle danışmanım, sevgili hocam Doç.Dr. Bülent BOSTAN'a sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunmaktan mutluluk duymaktayım.

Deneysel çalışmalarımda sağladığı imkân, olanak ve verdikleri eşsiz desteklerden dolayı Prof.Dr. Metin GÜRÜ ve Prof.Dr. Süleyman TEKELİ hocalarıma saygı, sevgi ve şükranlarımı sunmaktan mutluluk duyarım. Deneylerimde yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen Prof.Dr. Yıldırım AYDOĞDU ve Prof.Dr. Ayşe AYDOĞDU'ya (Fizik Bölümü), Doç.Dr. Ahmet GÜRAL'a, Doç.Dr. Onuralp ULUER (İmalat Mühendisliği), Doç.Dr. Mustafa Kemal ÖZÜRK'e, Yrd.Doç.Dr. Hanifi ÇİNİCİ'ye, Yrd.Doç.Dr. Hakan GÖKMEŞE'ye, kadim dostum ve labaratuar arkadaşım Öğretmen Ümit DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yardımlarından dolayı Arş.Gör. Bayram KÜÇÜK ve Dr.Eda Akman AYDIN'a, Öğr.Gör. Faruk KILIÇ'a, Öğr.Gör. Murat AKIN'a, Öğr.Gör. Dr. Mustafa ÖZDEMİR'e, Dr. Mehmet ÇELİK ve Dr. Tuğba ÇELİK'e, Arş.Gör. Ahmet Fırat KARABULUT'a, Arş.Gör.Dr. Gültekin UZUN'a, Öğr. Gör. Mustafa GÖKTAŞ'a, Uzman Süleyman ÇALIŞKAN'a, Öğr.Gör.Dr. Uğur GÖKMEN'e, Arda TANIŞ'a, TÜZÜN kardeşler sahibi Abdullah TÜZÜN'e, PETKİM A.Ş. müdürlerinden Dursun Ali YEŞİLYURT'a, Nur ÖZGÜN'e, Fahrettin ŞAHİN'e ve Gökhan KILIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda maddi, manevi destek ve dualarını esirgemeyen aileme ve her daim yanımda olan sevgili eşim İlknur AKSÖZ'e ve kızım Belinay Zeynep AKSÖZ'e sevgi, saygı ve muhabbetlerimi sunmaktan mutluluk duymaktayım.

Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri 41/201-11 kodlu "Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşımının Toz Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi ile Üretimi ve Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi" isimli projemize verdiği destekten dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiii

RESİMLERİN LİSTESİ xviii

SİMGELER VE KISALTMALAR xxii

1. GİRİŞ 1

2. ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLAR VE ŞEKİL BELLEK ÖZELLİĞİ 7

2.1. Nikel-Titanyum Faz Diyagramı 7

2.2. Şekil Bellek Özelliğinde Martenzitik Faz Dönüşümü 8

2.3. Şekil Bellekli Alaşımların Süperelastik Özelliği 12

2.4. Martenzitik Dönüşüm Termodinamiği 13

2.5. NiTi Alaşımlarda Kristal Yapı 16

2.6. Şekil Bellek Özelliği Gösteren Alaşımlar 22

2.7. NiTi Esaslı Şekil Bellekli Alaşımlar 25

2.8. Şekil Bellek Alaşımlarının Kullanım Alanları 28

2.8.1. Uçak sanayi uygulamaları 29

2.8.2. Tıbbi uygulamalar 32

2.8.3. Kalp damar uygulamaları 32

2.8.4. Ortopedik uygulamalar 34

2.8.5. Cerrahi alet uygulamaları 34

Sayfa

2.8.6. Taşıma uygulamaları 35
2.8.7. Diğer uygulamalar 36
3. TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA 39
3.1. Giriş 39
3.2. Toz Enjeksiyon Kalıplama Teknolojisinin Avantajları 42
3.3. Toz Enjeksiyon Kalıplama Teknolojisinin Dezavantajları 44
3.4. Toz Enjeksiyon Kalıplamada Kullanılan Tozlar 45
3.5. Toz Enjeksiyon Kalıplamada Bağlayıcı Kullanımı 47
3.6. Besleme Stoğu Hazırlama ve Granülleme 50
3.7. Kalıplama 52
3.8. Bağlayıcı Giderme 54
3.9. Sinterleme 56
3.9.1. Sinterleme Mekanizmaları 57
4. TEZ ÇALIŞMASI VE ÖZGÜN DEĞER 63
4.1. NiTi Alaşımları Literatür Çalışması 63
4.2. Çalışmanın Literatüre Katkısı 69
5. MALZEME VE METOT 73
5.1. Kullanılan Malzemeler 74
5.1.1. NiTi tozları 74
5.1.2. Bağlayıcı sistemi ve özellikleri 75
5.2. Toz Boyut Analizi 77
5.3. DSC Termal Analiz Ölçümleri 78
5.4. Karıştırma ve Besleme Stoğu Hazırlama 79
5.5. Reoloji Uygulamaları 81

Sayfa

5.6. Test Numuneleri 83

5.7. Bağlayıcı Giderme, Sinterleme ve Çözündürme İşlem Parametreleri 83

5.8. Sinterlenmiş Numunelerin Yoğunluk ve Boyutsal Çekme Hesabı 86

5.9. Mikro Yapısal İncelemeler 87

5.10. Termal Analizler (DTA – TG) 87

5.11. X – Işınları Dağılımı Analizi (XRD) 88

5.12. Sertlik Deneyleri 89

5.13. Üç Nokta Eğme Deneyleri 89

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 91

6.1. Ön Alaşımlı NiTi Tozlarının Karakterizasyonu 91

6.1.1. Toz boyut dağılımı 91

6.1.2. DSC termal analiz ölçümleri 93

6.1.3. SEM ve EDS analiz sonuçları 95

6.1.4. XRD analiz sonuçları 98

6.2. Reoloji Uygulaması İçin Yapılan Ön Çalışmalar 99

6.2.1. Bağlayıcı tespiti için üretilen reçeteler 99

6.2.2. Bağlayıcı tespiti için DSC, TG, DTA ve DTG analizleri 100

6.3. Ön Alaşımlı NiTi Tozlarının Reolojik Özellikleri 107

6.3.1. Viskozite ve sıcaklık akış diyagramları 108

6.4. Reoloji Sonrası SEM ve EDS Analiz İncelemeleri 115

6.5. Parça Üretimi ve Yoğunluk Ölçümleri 121

6.6. NiTi Şekil Bellek Oluşumunu Sağlayan Faz Dönüşüm Parametrelerinin incelenmesi 125

6.6.1. Sinterleme sonrası optik mikroskop, SEM ve EDS analizleri 125

Sayfa

6.6.2. Numunelerin XRD analizleri 133

6.6.3. Sinterlenmiş numunelerin DSC analizleri 134

6.7. Sinterleme Sonrası Üç Nokta Eğme Numunelerinin Kırık Yüzey SEM Analizleri 136

6.8. Üç Nokta Eğme Verileri 142

6.9. Numunelerin Sertlik Sonuçları 144

7. SONUÇ VE ÖNERİLER 147

KAYNAKLAR 151

EKLER 173

EK-1. Nanoval firmasının gönderdiği teklif mektubu. 174

EK-2. Kullanılan Polipropilenin firmadan temin edilen teknik özellikleri 175

EK-3. NiTi tozlarının ortalama toz boyutu (10 mikron) 176

EK-4. NiTi tozlarının ortalama toz boyutu (14 mikron) 177

EK-5. NiTi tozlarının ortalama toz boyutu (30 mikron) 178

EK-6. NiTi tozlarının ortalama toz boyutu (41 mikron) 179

EK-7. Toz boyut ölçümünde kullanılan cihaz 180

EK-8. 1200°C'de 60 dakika sinterleme sonrası numunenin (a) -20°C'nin altında üç nokta eğme grafiği (b) oda sıcaklığında üç nokta eğme grafiği (10 mikron tozlar) 181

EK-9. 1200°C'de 90 dakika sinterleme sonrası numunenin (a) -20°C'nin altında üç nokta eğme grafiği (b) oda sıcaklığında üç nokta eğme grafiği (10 mikron tozlar) 182

EK-10. 1200°C'de 120 dakika sinterleme sonrası numunenin (a) -20°C'nin altında üç nokta eğme grafiği (b) oda sıcaklığında üç nokta eğme grafiği (10 mikron tozlar) 183

EK-11. 1200°C'de 90 dakika sinterleme sonrası numunenin (a) -20°C'nin altında üç nokta eğme grafiği (b) oda sıcaklığında üç nokta eğme grafiği (14 mikron tozlar) 184

Sayfa

EK-12. Farklı toz oranları 10µm toz boyutunda Reçete Y ile oluşturulan, 0,524 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri 185

EK-13. Farklı toz oranları 10µm toz boyutunda Reçete Y ile oluşturulan, 0,689 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri 186

EK-14. Farklı toz oranları 14µm toz boyutunda Reçete Y ile oluşturulan, 0,524 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri 187

EK-15. Farklı toz oranları 14µm toz boyutunda Reçete Y ile oluşturulan, 0,689 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri 188

EK-16. Farklı toz oranları 10µm toz boyutunda Reçete Y ile oluşturulan, 0,289 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri 189

EK-17. Farklı toz oranları 10µm toz boyutunda Reçete Y ile oluşturulan, 0,524 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri 190

EK-18. Farklı toz oranları 10µm toz boyutunda Reçete X ile oluşturulan, 0,689 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri 191

EK-19. Farklı toz oranları 14µm toz boyutunda Reçete X ile oluşturulan, 0,524 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri 192

EK-20. Farklı toz oranları 14µm toz boyutunda Reçete X ile oluşturulan, 0,689 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri 193

EK-21. Reoloji deneyleri için farklı bağlayıcı oranlarında üretilen örnek ham numunuler (a) 14mikron Reçete X, (b) 14mikron Reçete Y, (c) 10 mikron Reçete Y, (Çekme numuneleri) 194

EK-22. Reoloji deneyleri için farklı bağlayıcı oranlarında üretilen örnek ham numunuler (a) 10mikron Reçete X, (b) 14mikron Reçete X, (Aşınma numuneleri) 195

EK-23. Üretilen örnek ham ve sinterlenmiş numune örnekleri 196

EK-24. Üç nokta eğme numune örneği denemeleri 197

ÖZGEÇMİŞ 198

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. ŞBE gösteren alaşımların termoelastik, süperelastiklik ve çift yönlü şekil bellek etkileri 23

Çizelge 2.2. Bazı şekil bellekli alaşımların bileşimi, martenzitik dönüşüm sıcaklıkları ve sıcaklık histerisisleri 24

Çizelge 2.3. Farklı kompozisyon ve ısıl işlemlere ait farklı ŞBA'ın değişim sıcaklıkları 27

Çizelge 3.1. TEK için genel kriterler 42

Çizelge 3.2. TEK için ideal toz özellikleri 47

Çizelge 3.3. Kullanılan tipik bağlayıcılar ve örnekleri 50

Çizelge 3.4. Bağlayıcı giderme yöntemleri 56

Çizelge 5.1. Ön alaşımlı NiTi ŞBA tozlarının kimyasal kompozisyonu 74

Çizelge 5.2. Kullanılan bağlayıcılarının genel özellikleri 76

Çizelge 5.3. Geliştirilen bağlayıcı oranları 77

Çizelge 6.1. Kullanılan NiTi ŞBA tozlarının ortalama boyut dağılımları 91

Çizelge 6.2. Reçetelerde Kullanılan Bağlayıcı Toz Oranları 100

Çizelge 6.3. Ti_3Ni_4 düzlemlerinin sınıflandırılması ve düzlem yönlerinin simülasyon gösterimi 130

Çizelge 6.4. NiTi alaşımlarında oluşabilecek fazların XRD bilgileri 134

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. TiNi Faz Diyagramı (B2 ve Ti_3Ni_4 fazlarınında yer aldığı) 8

Şekil 2.2. (a)–(c). Şekil-hatırlama etkisi ve süperelastiklik mekanizmalarının şekilleri, devamlı çizgiler şekil-hatırlama yolunu ve kesikli çizgiler süperelastiklik yolunu göstermektedir. (d) Şekil-hatırlama etkisini gösteren bir seri fotoğraf: (1) Ti-Ni kablonun ana fazda düz hali; (2) kablonun martenzit faza deforme edilmesi(3)-(5) kablonun As (bu sıcaklık dönüşümün tamamlanmasına kadar devam eder) üzerindeki sıcaklığa ısıtılması ile orijinal şekline dönmesi. (iç grafik) Bir Cu-Al-Ni Tek kristalinin As sıcaklığının üstünde gerilme-gerinim süperelastiklik eğrisi.Kısım β_1 yönlenmiş fazı göstermekte; β_1^1 martenzitik fazı göstermekte. 10

Şekil 2.3. Martenzit kristalinin şekli, dönüşüm ve yüzey düzlemlerinin gösterimi..... 11

Şekil 2.4. Şekil bellekli alaşımlarda süper elastiklik özelliği 12

Şekil 2.5. ŞBE (sabit yük) ve süper elastikiyet (sabit sıcaklık) için ideal histerisis eğrileri..... 13

Şekil 2.6. Östenit ve martenzit fazlarının sıcaklık ve serbest enerjiye bağlı dönüşüm diyagramı ve bunların martenzitik dönüşümlerle ilişkisi..... 15

Şekil 2.7. Termoelastik olmayan Fe-Ni ve termoelastik Au-Cd martenzitik dönüşümlerinin sıcaklık histerisisleri 15

Şekil 2.8. Ti-Ni bazlı alaşımlarında üç farklı dönüşümün izlediği yol (a), B19´ martenzit yapısının gösterimi (b) 16

Şekil 2.9. B_2 den R fazına kafes dönüşümü. a', b' ve c' eksenleri kafes deformasyonundaki ana eksenleri göstermektedir..... 18

Şekil 2.10. $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ alaşımları için Cu oranının dönüşüm sıcaklığına etkisi..... 19

Şekil 2.11. B_2 ana fazı ve iki tür martenzit fazı (B19 ve B19') arasında yapı ilişkisi: (a) YMT hücre şekli ile birlikte B_2 ana faz yapısı (b) B19 ortorombik martenziti, B_2 doğrultusu boyunca (110) B_2 temel düzleminin kesme/kayması ile oluşması (c) B19´ monoklinik martensit, bir monoklinik β açısı oluşturmak için B19 yapıya temel olmayan kesme (001) B_2 ile oluşmuştur 20

Şekil 2.12. Ti_3Ni_4 çökeltileri için Ti ve Ni atomlarının düzenlenmesi; (a) altı tabakadan oluşan Ti_3Ni_4 çökeltili birim hücrenin atom düzenlenmeleri; (b) $<111>_{B2}$ ekseni boyunca altı tabakanın istiflenmesi 21

Şekil 3.1. Metal enjeksiyon kalıplama metodu..... 40

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.2. Dünya'daki TEK kullanım oranları ve bölgesel olarak dağılımları (http:/www.pim-international.com/aboutpim) 41

Şekil 3.3. TEK üretiminde malzeme üreiminde kullanılan tozların bağıl oranları..... 41

Şekil 3.4. Toz enjeksiyon kalıplama yönteminin diğer üretim metotlarıyla kıyası 43

Şekil 3.5. Üretim teknolojilerinin parça karmaşıklığı ve maliyete bağlı olarak kıyaslanması..... 45

Şekil 3.6. Birçok farklı bağlayıcı örneklerinde kullanılan polimer örnekleri 48

Şekil 3.7. Homojen ve heterojen karışımın kayma hızı – viskozite değişimi..... 52

Şekil 3.8. Yatay enjeksiyon cihazı ve ana bileşenlerine genel bir bakış..... 53

Şekil 3.9. Toz Enjeksiyon Kalıplama İşlemi 53

Şekil 3.10. Yukarıdaki şekilde termal, kılcal kuvvetle çekim, çözücü ve son olarak katalitik ayrıştırma görülmektedir, a) Ham haldeki parça, b) eş zamanlı olarak sıvı akışı ve buharlaşmanın gerçekleşmesine imkan tanıyan orta süreç, c) sinterleme aşamasının başındaki sarkaç bağlar, d) Gerçek bir örnek (c bağ türüne) 55

Şekil 3.11. Sinterlemede itici güçlere tepki olarak oluşan atom hareketleri. 1 numaralı ok yüzey yayınımını, 2 numaralı ok buharlaşma ve yoğunlaşmayı, 3 numaralı ok kütle difüzyonunu ve 4 numaralı ok hacim difüzyonunu temsil etmektedir..... 58

Şekil 3.12. Sıvı faz sinterleme esnasında mikroyapı değişimlerinin şematik gösterimi 60

Şekil 3.13. Düşük temas açısının yüksek temas açısına göre göre daha çok ıslatabilirlik sergilediğini gösteren şekil. Tanelerin bir arada kalabilmesini sağlamak için düşük temas açısına ihtiyaç duyulmaktadır.... 61

Şekil 3.14. (a) Düşük sıvı içeriklerinde, sıvı formlardaki üç tane sınırını karşılayacak iç nokta boşlukları. Sıvı cebin şekli ikizdüzlemli açıya bağlıdır, (b) Fe-7 Ti alaşımının sinterleme sonrası mikroyapı görüntüsü..... 61

Şekil 5.1. Deneysel çalışmaların iş akış şeması..... 73

Şekil 5.2. Isıl Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme Döngüsü 85

Şekil 5.3. Isıl işlem sonrası çözündürme parametreleri 86

Şekil 6.1. NiTi tozlarının ortalama toz boyutu (10 mikron) 92

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.2. NiTi tozlarının ortalama toz boyutu (14 mikron) 92

Şekil 6.3. NiTi tozlarının ortalama toz boyutu (35 mikron) 92

Şekil 6.4. 10µm boyutuna sahip tozun DSC analiz grafiği..... 94

Şekil 6.5. 14 µm boyutuna sahip tozun DSC analiz grafiği..... 94

Şekil 6.6. 30 µm boyutuna sahip tozun DSC analiz grafiği..... 95

Şekil 6.7. Kullanılan tozların (10µm, 14µm ve 30µm)XRD analizleri 98

Şekil 6.8. Reçete X için DSC termal analiz sonucu..... 101

Şekil 6.9. Reçete Y için DSC termal analiz sonucu 101

Şekil 6.10. Reçete A DSC termal analiz sonucu..... 102

Şekil 6.11. Reçete X karışımının TG, DTA ve DTG analiz sonuçları (0-500ºC aralığı) 103

Şekil 6.12. Reçete Y karışımının TG, DTA ve DTG analiz sonuçları (0-500ºC aralığı) 103

Şekil 6.13. Reçete X karışımının 1000ºC' ye kadar TG, DTA ve DTG analiz sonuçları..... 104

Şekil 6.14. Reçete Y karışımının 1000ºC' ye kadar TG, DTA ve DTG analiz sonuçları..... 104

Şekil 6.15. Reçete A karışımının TG ve DTA analiz sonuçları (0-500ºC aralığı)..... 105

Şekil 6.16. Ham numunelerden farklı sıcaklıklarda uzaklaştırılan PEG 8000'in zamana bağlı değerleri 106

Şekil 6.17. 0,689 MPa basınç altında Reçete X ile yapılan Karışımın Viskozite – Sıcaklık / Kayma Hızı – Sıcaklık eğrileri, (10 Mikron toz için) 109

Şekil 6.18. 0,524MPa basınç altında Reçete X ile yapılan Karışımın Viskozite – Sıcaklık / Kayma Hızı – Sıcaklık eğrileri, (10 Mikron toz için) 109

Şekil 6.19. 0,689MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite – Sıcaklık / Kayma Hızı – Sıcaklık eğrileri, (10 Mikron toz için) 110

Şekil 6.20. 0,524MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite – Sıcaklık / Kayma Hızı – Sıcaklık eğrileri, (10 Mikron toz için) 110

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.21. 0,689MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite – Sıcaklık / Kayma Hızı – Sıcaklık eğrileri, (14 Mikron toz için) 111

Şekil 6.22. 0,524MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite – Sıcaklık / Kayma Hızı – Sıcaklık eğrileri, (14 Mikron toz için) 111

Şekil 6.23. TEK besleme stoğunda viskozite - kayma hızı değişimi..... 112

Şekil 6.24. 0,689MPa basınç altında Reçete X ile yapılan Karışımın Viskozite-Kayma Hızı / Log Viskozite - Log Kayma Hızı eğrileri, (10 Mikron toz için) 112

Şekil 6.25. 0,524MPa basınç altında Reçete X ile yapılan Karışımın Viskozite-Kayma Hızı / Log Viskozite - Log Kayma Hızı eğrileri, (10 Mikron toz için) 113

Şekil 6.26. 0,689MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite-Kayma Hızı / Log Viskozite - Log Kayma Hızı eğrileri, (10 Mikron toz için) 113

Şekil 6.27. 0,524MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite-Kayma Hızı / Log Viskozite - Log Kayma Hızı eğrileri, (10 Mikron toz için) 113

Şekil 6.28. 0,689MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite-Kayma Hızı / Log Viskozite - Log Kayma Hızı eğrileri, (14 Mikron toz için) 114

Şekil 6.29. 0,524MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite-Kayma Hızı / Log Viskozite - Log Kayma Hızı eğrileri, (14 Mikron toz için) 114

Şekil 6.30. 60 dakika sinterleme süresinde farklı sıcaklıklardaki gerçek yoğunluk değerleri 123

Şekil 6.31. 60 dakika sinterleme süresinde farklı sıcaklıklardaki teorik yoğunluk değerleri 124

Şekil 6.32. Farklı sinterleme sıcaklıklarındaki % hacimsel çekme miktarları..... 124

Şekil 6.33. 1200ºC sinterleme sıcaklığı 60-90-120-150 dakika sinterleme süresinde farklı sıcaklıklardaki yoğunluk değerleri 125

Şekil 6.34. Düşük Ni içeriğine sahip (a) ve yüksek Ni içeriğine sahip (b) aşırı doymuş yapının mikro yapısını açıklayıcı model. Şekilde TiNi katı çözeltisinin hem 3 hemde 2 aşamalı dönüşüm davranışlarını açıklamaktadır. Şekilde su verilme ve yaşlanma sonrasında Ni yapısının şekli görülebilmektedir (C_{ilk} ve $C_{yaşlanmış}$) 127

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.35. Ti_3Ni_4 çökeltilerinin büyümesinin şematik görünümü 130

Şekil 6.36. NiTi tozları ile (a) sinterlenen numuneler ((b)1200ºC'de 60 dakika, (c) 1200ºC'de 90 dakika), 1200ºC'de 90 dakika sinterleme sonrasında uygulanan farklı çözündürme sıcaklıkları sonrasındaki ((d) 950ºC'de 300 dakika, (e) 1000ºC'de 300 dakika) XRD analizleri 133

Şekil 6.37. 1200ºC'de 60 dakika sinterlenen numunelerin fırın ortamında soğutulması sonrası DSC analizi (14 mikron toz) 135

Şekil 6.38. %43 Gözenekli NiTi alaşımının gözenek yapısının incelemesi 137

Şekil 6.39. Farklı sinterleme sıcaklıklarında alınan sertlik sonuçları 144

Şekil 6.40. 1200ºC'de sinterlenen numunenin farklı çözündürme sıcaklıklarındaki 300'er dakika bekleme sonrasında su verilerek üretilen parçaların sertlik sonuçları 145

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 2.1. (a) SMART Kanat modelinin genel görünümü, (b) ŞBA tork tüplerinin Faz1 yüklemesi esnasında kesit görünümü 29

Resim 2.2. NASA Langley Transonik Rüzgar Tüneli kurulu olarak SAMPSON F-15 giriş kaputu 30

Resim 2.3. Boeing değişken geometrili zikzak uçuş testi 31

Resim 2.4. HEGP ve ŞBA katlanmış ve dağıtılan yapılandırmalarının menteşe gösterimleri 31

Resim 2.5. ŞBA'ın Diş uygulamalarından: (a) Diş uygulamalarında kullanılan Nitinol diş teli (b) Diş kök kanalının açılmasını gösteren şematik NiTi 32

Resim 2.6. ŞBA'ın mühendislik özelliklerini kullanmak için Kalp Damar Cihazları: (a) Simon filresinin üstten görünümü (üstte) ve dağıtılmış yandan (aşağıda) şekli, (b) Nitinol stentin açılarak gösterilmiş (yukarıda) ve kapalı durumdaki (aşağıda) şekilleri. 33

Resim 2.7. ŞBA'ın ortopedik uygulamaları, (a) Martenzitik ve östenitik konuşlanma durumlarını gösteren Omurga tutucular, (b) Yapay kemik implant gibi gözenekli ŞBA'ın muhtemel kullanımını gösteren bir şekil. 34

Resim 2.8. Shinkansen yüksek hızlı treni için bir ŞBA ile üretilmiş otomatik yağ seviyesi ayar uygulaması. (a) Shinkansen Nozomi-700 yüksek hızlı tren Fotoğrafı, ŞBA sarmal yay ve bir kayış tipi eğimlendirme yayından oluşan bir yağ seviyesi ayarlama cihazını göstermektedir. (b), (c) dişli siteminin yapısı 35

Resim 2.9. ŞBA'ın ticari psedo elastik uygulamaları. (a) Psedo elastik göz cam çerçeveleri, (b) Golf sopasına gömülü psedo elastik ŞBA 36

Resim 2.10. Şekil bellek alaşımla sıcaklıkla karıştırma vana örneği (a) Kesit görüntüsü ve (b) ticari olarak elde edilebilir vana 37

Resim 2.11. Etkin bir endoskopi için ŞBA uygulaması. (a) Endoskopi birim bölümü için aktif hücre. (b) Aktif endoskopi için üretilen mevcut test ünitesi. (c) Hareket testi için üretilen aktif endoskop 37

Resim 3.1. TEK ile üretilen parçalar 43

Resim 3.2. (a) Metalik parçaların polimer esaslı bağlayıcı ile kaplandığı besleme stoğunun mikro yapısı, (b) Catamold® BASF tarafından ticari olarak elde edilebilen besleme stoğu malzemesi 51

Resim **Sayfa**

Resim 3.3. 1000°C'de vakum atmosferinde 30 dakika sinterlenen nikel tozlarının oluşturduğu bağ yapısının elektron mikroskop görüntüsü, a) çok sayıdaki parçacık arasında bağ oluşumu, b) üç adet parçacık arasındaki bağ oluşumu 58

Resim 3.4. Sinterlenmiş parçaların SEM mikroyapıları (a)-(d) STS 316L mikro-nanotozlar ve (e)-(h) farklı sinterleme sıcaklıklarında mikro tozlar: (a,e) 1000ºC, (b,f) 1100ºC, (c,g) 1200ºC ve (d,h) 1300ºC 62

Resim 5.1. Ön alaşımlı NiTi tozlarının SEM görüntüleri ((a) 10µm, (b)14 µm, (c) 35µm) 74

Resim 5.2. DSC analiz cihazı 78

Resim 5.3. Turbula T2 F tipi üç boyutlu toz karıştırıcı 79

Resim 5.4. Sıcak karıştırma işleminde kullanılan karıştırıcı mikser 80

Resim 5.5. Lloyd marka ergime akış indeks cihazı 81

Resim 5.6. Sinterleme ve ısıl bağlayıcı giderme işlemlerinin gerçekleştirildiği kuartz cam tüp ve saflaştırmada kullanılan bakır talaşı dolu prinç tüp..... 85

Resim 5.7. Exstar S11 7300 marka TG / DTA analiz cihazı 88

Resim 6.1. 10 µm boyutuna sahip tozların SEM görüntüsü ve EDS analizleri (1.2.3. analizler) 96

Resim 6.2. 14 µm boyutuna sahip tozların SEM görüntüsü ve EDS analizleri (1) 1. Noktanın EDS analizi (2) 2. Noktanın EDS analizi (3) 3. Noktanın EDS analizi (4) Genel EDS analizi 96

Resim 6.3. 30 µm boyutuna sahip tozların SEM görüntüsü ve EDS analizleri (1) 1. Noktanın EDS analizi (2) 2. Noktanın EDS analizi 97

Resim 6.4. Reçete X ile üretilen %60 toz (10µm) ve %40 bağlayıcı karışımının reoloji sonrası a) reoloji sonrası numune fotoğrafı ve b) SEM görüntüsü c) mikroyapı görüntüsü 115

Resim 6.5. Reçete X ile üretilen %66 toz (10µm) ve %34 bağlayıcı karışımının reoloji sonrası a) SEM görüntüsü b) mikroyapı görüntüsü..... 116

Resim 6.6. Reçete Y ile üretilen %60 toz (10µm) ve %40 bağlayıcı karışımının reoloji sonrası a) SEM görüntüsü b) mikroyapı görüntüsü..... 116

Resim 6.7. Reçete Y ile üretilen %66 toz (10µm) ve %34 bağlayıcı karışımının reoloji sonrası a) SEM görüntüsü b) mikroyapı görüntüsü..... 117

Resim **Sayfa**

Resim 6.8. Reçete A ile üretilen %60 toz (10µm) ve %40 bağlayıcı karışımının reoloji sonrası (a) SEM görüntüsü (b) mikroyapı görüntüsü 118

Resim 6.9. Reçete X ile üretilen %70 toz (10µm) ve %30 bağlayıcı karışımının reoloji sonrası (a) SEM görüntüsü (b) mikroyapı görüntüsü 118

Resim 6.10. Reçete Y ile üretilen %68 toz (10µm) ve %32 bağlayıcı karışımının reoloji sonrası (a) SEM görüntüsü (b) mikroyapı görüntüsü 119

Resim 6.11. Reçete X karışımına sahip 30 µm boyutundaki tozlara uygulanan reoloji işlemi sonrası EDS analizleri (%62 toz + %38 bağ) 119

Resim 6.12. Reçete X karışımına sahip 10 µm boyutundaki tozlara uygulanan reoloji işlemi sonrası EDS analizleri (%66 toz + %34 bağ) 120

Resim 6.13. Reçete Y karışımına sahip 10 µm boyutundaki tozlara uygulanan reoloji işlemi sonrası EDS analizleri (%62 toz + %38 bağ) 120

Resim 6.14. (a) Ham numune, (b) 1200°C'de 60 dakika Sinterlenmiş Numune..... 122

Resim 6.15. Bağlayıcı X karışımına sahip 10 µm boyutundaki 1200ºC'de sinterleme sonrası Optik mikroskop görüntüleri (a) ana matris genel görüntüsü, (b) beyaz bölgeler Ti3N4 oluşum fazı, koyu bölgeler NiTi östenit fazı .. 126

Resim 6.16. 10 µm toz boyutundaki 1200 °Cde 60 dakika sinterleme sonrası SEM (a,b,c) ve EDS (d) analizleri 128

Resim 6.17. 1200ºC'de 60 dakika sinterleme ve yaşlandırılan numunenin SEM görüntüleri..... 129

Resim 6.18. 1200ºC'de 60 dakika sinterleme ve çözündürme sonrası SEM ve EDS görüntüleri 131

Resim 6.19. 1200°C'de 60 dakika sinterleme sonrası SEM görüntüleri 132

Resim 6.20.1000°C'de 60 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri (a) 50 büyütme (b) 250 büyütme (c) 500 büyütme (d) 1000 büyütme 138

Resim 6.21. 1100°C'de 60 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri (a) 50 büyütme (b) 250 büyütme (c) 500 büyütme (d) 1000 büyütme 138

Resim 6.22. 1150°C'de 60 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri (a) 50 büyütme (b) 250 büyütme (c) 500 büyütme (d) 1000 büyütme 139

Resim 6.23. 1200°C'de 60 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri (a) 50 büyütme (b) 250 büyütme (c) 500 büyütme (d) 1000 büyütme 139

Resim **Sayfa**

Resim 6.24. 1200°C'de 60 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri ((a) oda sıcaklığında, (b) -20°C ile -40°C aralığında) 140

Resim 6.25. 1200°C'de 90 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri ((a) oda sıcaklığında, (b) -20°C ile -40°C aralığında) 140

Resim 6.26. 1200°C'de 90 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri ((a) oda sıcaklığında, (b) -20°C ile -40°C aralığında) 141

Resim 6.27. 1200°C'de 120 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri ((a) oda sıcaklığında, (b) - 20°C ile -40°C aralığında) 141

Resim 6.28. 1200°C'de 90 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri ((a) oda sıcaklığında, (b) -20°C ile -40°C aralığında) 142

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklamalar**
$\mathbf{A_f}$	Östenit bitiş
$\mathbf{A_s}$	Östenit başlangıç
$\mathbf{B_2}$	CsCl tipi yönlenmiş yapı (Ti-Ni bazlı alaşımlarda ana faz yapısıdır)
B19	Ortorombik martenzit yapı
B19´	Monolinik martenzit yapı
Mf	Martenzit bitiş
Ms	Martenzit başlangıç
$\boldsymbol{\eta g}$	Görünür viskozite (Pa.s)
$\boldsymbol{\gamma g}$	Garünür kayma hızı

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EDS	Enerji Dağılım Spektrometresi
EKAP	Eşit Kanallı Presleme
PP	Polipropilen
PEG	Polietilen Glikol
SA	Stearik Asit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
ŞBA	Şekil Bellekli Alaşımlar
ŞBE	Şekil Bellek Etkisi
ŞHE	Şekil Hatırlama Etkisi
TEK	Toz Enjeksiyon Kalıplama
TG	Termogtavimetri
TM	Toz Metalurjisi
YSŞBA	Yüksek Sıcaklık Şekil Bellek Alaşımları
XRD	X-Işınları Dağılımı Analizi

1. GİRİŞ

Günümüz teknolojileri insan ihtiyaçlarını karşılamada etkin bir rol almaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda elde edilen ürün gamı yeniliklerle paralellik göstermek zorundadır. Bunu sağlamak amaçlı pek çok malzeme mukavemetlendirme metodu hali hazırda kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bir tanesi olan alaşımlandırma, çeşitliliği ve üst düzey özellikler elde edilebilirliği açısından Arge ve ticari olarak büyük önem taşımaktadır. Alaşımlandırmanın bu yönü kullanılarak makro ve mikro düzeyde yeni ürünlerin eldesi ve özelliklerinin iyileştirilmesi açısından pekçok yeni uygulamaya kapı açmaktadır. Bunlardan bir tanesi de nikel ve titanyumdan oluşan farklı kompozisyonlarda yeni alaşımların üretilebilirliğidir.

Aynı malzemenin farklı ihtiyaçları tek seferde karşılayabilmesi Şekil Bellekli Alaşımlar (ŞBA) diye adlandırılan ve belirli bir ısıl işleme maruz kaldıktan sonra eski şekil ve ölçüsünü hatırlama yeteneğini gösteren metalik malzeme grubunu oluşturmaktadır. Genellikle, bu malzemeler nispeten düşük sıcaklıklarda plastik olarak deforme edilebilir ve daha yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında ise deformasyon öncesi şekillerine dönebilirler [1].

ŞBA'da ilk adım, 1890 yılında Adolf Martens tarafından çeliklerdeki martenzitik faz dönüşümünün keşfi ile gerçekleştirilmiştir. Martenzitik dönüşümün metalürjik incelemeleri yoğun olarak 1900'lü yıllarda gerçekleştirilmiştir. 1930'lardan sonra bazı alaşımların, sıcaklığın ve gerilimin etkisiyle daha büyük oranda şekil değiştirdiğinin farkına varılmasıyla, bu alanda bilimsel çalışmalara başlanmıştır. 1932 yılında altın-kadmiyum (AuCd) alaşımında yapılan ısıl işlemler esnasında farkına varılan büyük oranda şekil değişiminin incelenmesi sonucunda, meydana gelen şekil değişiminin belli sıcaklık aralıklarında olduğu görülmüştür. Martenzitik dönüşüm, Fe-C sisteminde olduğu gibi geri dönüşü olmayan bir süreç olarak kullanılmıştır. Termoelastik martenzit dönüşüm kavramı, CuZn ve CuAl alaşım yapılarının termal geri dönüşümle martenzitik yapılarının deneysel çalışmaları, Kurdjumov ve Khandros tarafından 1949 yılında tanıtılmıştır. Bu özellik ilerleyen yıllarda başka birçok alaşımda, özellikle bakır ve nikel esaslı alaşımlarda, en belirgin olarak da nikel-titanyum (NiTi) alaşımında görülmüştür. Bu alaşımlara yüksek miktarda kalıcı şekil değişimi uygulandığında, alaşımın belirli bir sıcaklığa getirilmesiyle

ilk şekline geri dönmesi, şekil bellek kavramını ortaya çıkarmıştır. Böylece ŞBA kavramı bilimsel literatüre girmiştir [2-4].

NiTi ŞBA ise ilk olarak 1962-1963 yıllarında Deniz Harp Laboratuarında üretilmiş olup, Nitinol ismini buradan almaktadır (Ni Ti Naval Ordanance Laboratuary). NiTi alaşımının bu sıra dışı özelliği tamamen bir rastlantı sonucu keşfedilmiştir. Nitinol üretim sonrası oluşturulmak istenen şekil 400-500°C arasında 5 dakika tavlandıktan sonra verilir ve Ms sıcaklığının altına soğutularak monoklinik kafes yapısına dönüştürülür ve sonrasında uygulanan deformasyon ile şekil değişikliği uygulanır. Ancak Östenit Bitiş (A_f) sıcaklığının üzerine ısıtıldığında malzeme eski formuna geri döner. Nitinol alaşımı hemen hemen eşit sayıda Nikel ve Titanyum atomundan oluşan bir alaşımdır. NiTi diye anılan ve yazılan bu alaşımın içindeki Ni ve Ti oranları ile yüzde birkaç oynandığında istenilen fiziki ve termal şartlara göre alaşım özelleştirilebilir [1].

ŞBA, 1960 ve 1970'lerde nikel ve bakır esaslı şekil bellekli alaşımların keşfine kadar fazla uygulama alanı bulamamıştır. Teknolojinin gelişimine paralel olarak bakır ve nikel esaslı alaşımların üretim yöntemlerinin gelişmesi, alaşımların fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmiş, endüstriyel alanda daha kullanılabilir hale getirmiştir. Özellikle son 20 yıl içerisinde ileri teknoloji malzemeleri sınıfına girmiştir. ŞBA tıp alanı (ortodontik diş telleri, endodontik uygulamalarda kullanılan aletler, damar tıkanıklıklarının ameliyatsız tedavisinde kullanılan stentler, ortopedik bağlantı elemanları), robot ve hareketlendirici teknolojisi, uzay araçları, sönümleme elemanları, elektrik bağlantıları ve ince film uygulamaları, mikro-elektro-mekanik sistemler gibi çok geniş uygulama alanları bulmuştur. ŞBA, 1980'lerde yangın alarmları gibi çok farklı sahalarda kullanılmaya başlanmıştır. Geleneksel bimetal termostatlardan daha güvenilir ve uzun ömürlü olduğundan; merkezi ısıtma sistemlerinde, seralarda da kullanılmaya başlanmıştır. ŞBA'ların şekil değiştirme anındaki yüksek güçleri Japon Şekil Bellekli Alaşımlar Birliği tarafından kayaların parçalanmasında kullanılmasını, alaşımın hafifliği ise NASA'nın uzay araştırmalarında ağır makinelerin yerine şekil bellekli alaşımları tercih etmesini sağlamıştır. 1994 yılında Mars gezegenine gönderilen "Pathfinder" mobil robotu üzerinde güneş panellerinin kapak hareketinin sağlanması için şekil bellekli alaşımların kullanımı gerçekleşmiştir [2].

ŞBA sabit bir çalışma alanında sıcaklık veya gerilme değişimi ile hem martenzitik hem de geri dönme dönüşümlerine maruz kalabilen alaşımlar grubudur. Yani bu alaşımlar Şekil Bellek Etkisi (ŞBE) veya psedo elastisite (yalancı elastiklik) gösterebilirler. Soğutma üzerine, belirtilen sıra ile Martenzit Başlangıç (M_s) ve Martenzit Bitiş (M_f) sıcaklıklarında martenzitik dönüşüm başlar ve biter, ısıtma üzerine belirtilen sıra ile Östenit Başlangıç (A_s) ve östenit bitiş sıcaklıklarında ters dönüşüm başlar ve biter. Şekil bellek özelliği taşıyan bir malzemeden üretilen tele önce eğilerek sekil verilir ve sonra ısıtılırsa, tel tekrar ilk şekline gelebilmektedir. İleri seviyede yapılan çalışmalar sonucunda ilave süreçler geliştirilmiştir. Örneğin, iki yönlü bellek etkisinde şekil değişimi hem ısıtma ile hem de soğutma ile sağlanabilmektedir. Şekil bellekli alaşımlardan NiTi ve Cu esaslı olanlar, bağlantı elemanı ve sıkıştırma elemanı olarak endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. NiTi alaşımları tıpta ve diş hekimliği alanlarında da uygulama bulmaktadır [5].

ŞBA'lar iyi korozyon direnci, aşınma direnci, yüksek elektrik direnci doğrudan akımla ısıtmalarda faydalıdır ve yorulma ömürlerinin sonuna kadar birçok defa kullanım imkânı gösterirler. Bu özellikler çok güçlü bir şekilde kimyasal kompozisyona, işlem geçmişine ve empürite oranına bağlıdır. Oksijen ve karbon gibi safsızlıklar NiTi ŞBA'ın özelliklerini çarpıcı şekilde etkiler. Bunların penetrasyonu genellikle üretim ya da işlem sırasında oluşmaktadır. Ticari üretim işlemi genellikle yüksek vakum altında indüksiyon ergitmesi ile olur. ŞBA'larda vakum indüksiyon ergitmesi genellikle mükemmel kimyasal homojeniteye sebep olur [1].

NiTi ŞBA üretim metotları, Titanyumun yüksek reaktif olmasından dolayı yüksek vakum altında veya inert gaz atmosferi içersinde olması gerekmektedir [6,7]. Üretim esnasındaki zorluklar ve kullanım alanları, ileri teknolojiler olması nedeniyle sınırlıdır. Ancak günümüzde kullanım alanları genişleyen NiTi alaşımlarının üretim metotlarında gelişmeler sağlanmıştır. NiTi ŞBA üretiminde yaygınca vakum indüksiyon ergitme ve vakum ark ergitme (saf ark veya saf olmayan ark ile eritme) yöntemleri kullanılmaktadır [8,9]. Vakum ark metodunda grafit pota ihtiyacı yoktur. Bu nedenle NiTi alaşımların üretiminde potadan kaynaklanan kirlenmelere neden olmamaktadır. Fakat genellikle NiTi ŞBA külçe dökümlerde homojen kimyasal kompozisyon eldesi zor olduğundan, tekrar ergitmeye çoğu kez ihtiyaç duyulmaktadır [10]. Döküm yöntemi kullanılarak yapılan üretimde oluşan, homojen olmayan kimyasal kompozisyonlar kaçınılmaz dengesiz mikro yapılara neden olur [11] ve NiTi ŞBA mekanik özellikleri üzerinde sınırlandırıcı etkisi olmaktadır. Soğuk

işleme ve ısıl işlem NiTi ŞBA için aranan mekanik özellikleri elde etmede önemli rol oynamaktadır [12,13].

NiTi ŞBA üretiminde vakum indüksiyon ve vakum ark yöntemlerine alternatif bir yöntem olarak uygulanan elektron ışını ark yöntemidir. Bu yöntem kullanılarak ağırlıkça % 54,7 nikel olacak şekilde tekrar edilen iki döküm sonunda silindir halinde NiTi alaşımı üretilmiştir. Yüksek yoğunluklu grafit pota ile üretilen döküm parçalarda TiC çökeltileri alaşımın matrisinde nikelce zengin bir yapının oluşmasına yol açmıştır. Bu nedenle alaşımın martenzitik dönüşüm sıcaklığını düşürerek üretilmesi hedeflenen yapıdan çıkılmıştır [14].

NiTi alaşımlarının üretiminde toz metalürjisi (TM) ile üretim yöntemi diğer üretim yöntemleri ile kıyaslandığında, sağladığı net şekilli parça üretiminin gerçekleştirilmesi ve ekonomikliği nedeniyle başarılı bir yöntemdir [14-17]. Bu yöntem ile istenen boyutta nihai şekil verilebilmekte ve istenen oranda nikel ve titanyum tozları bir araya getirilerek istenen bileşim sağlanabilmektedir. Bram ve arkadaşları tarafından NiTi üretimi için; 45 µm den daha küçük boyuttaki nikel ve titanyum tozları ile gerçekleştirilmiştir [17]. Son zamanlarda toz metalürjisi ile üretim, sağladığı eşsiz özellikler nedeniyle artmaktadır. Sahib ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; nikel ve titanyum tozları 800MPa presleme basınç altında preslenmiş ve sonrasında 950ºC'de 9 saat sinterleme işlemine tabi tutularak parça üretimi gerçekleştirilmiştir [18].

Toz metalürjisinde ileri bir üretim yöntemi olan Toz Enjeksiyon Kalıplama (TEK) metodu, toz metalürjisindeki geleneksel kalıpla presleme yöntemine göre birçok üstünlük sağlamaktadır. TEK'te parçanın geometrik şekli kalıpla preslemede olduğu gibi zımbanın tek eksenli hareketiyle sınırlı değildir. Kalıpla preslemede genellikle yüksek basınçlarla çalışılmasına rağmen daha düşük şekil karmaşıklığına sahip parçalar elde edilebilmektedir. En önemlisi toz enjeksiyon kalıplama teknolojisinin aksine tek eksenli kalıpla presleme işlemiyle şekillendirilen parçalarda yoğunluk gradyanları meydana gelmektedir. Toz-toz ve toz-kalıp duvarı arasındaki sürtünmelerden kaynaklanan yoğunluk gradyanları sinterleme esnasında parçanın homojen olmayan bir şekilde çekmesine (büzülmesine) yol açmaktadır. TEK'te kalıplanan malzemenin sıvı gibi davranması sayesinde yoğunluk dağılımı oluşmaz. Kalıpla preslenmiş parçalardaki yoğunluk dağılımının sinterleme esnasında çarpılmalara neden olmasının önüne geçmek için bu tür parçaların, büzülmenin meydana gelmediği

düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi ya da sinterleme sonrası talaşlı işlemle düzeltilmeleri gerekmektedir. Aksi halde boyutsal sapmalar kabul edilemeyecek kadar büyük olur. TEK ürünleri geleneksel TM ürünleri ile kıyaslandığında daha yoğundurlar (bağıl yoğunluk>%95). Parça içinde kalan az miktardaki gözenekler de küçük ve küresel şekilli olup birbirleriyle bağlantılı değillerdir. Bu sayede üretilen parçalar genellikle daha üstün mekanik özelliklere sahip olmaktadırlar. Şekillendirme basıncında, sinterleme sıcaklığında ve üretilen parçaların performanslarında, ortaya çıkan farklılıklardan dolayı geleneksel kalıpla presleme ile TEK, farklı uygulamalara hitap ederler. Geleneksel kalıpla presleme düşük sıcaklıklarda sinterlenen, düşük performans özelliklerine sahip basit şekilli parçalar için uygun iken TEK tam yoğunlukta veya tam yoğunluğa yakın karmaşık şekilli parçaların üretimi için uygundur. Yüksek final yoğunlukları nedeniyle TEK ürünleri genellikle diğer toz üretim yöntemleriyle üretilenlerden daha üstündür. TEK ile üretilen parçalardaki düşük gözeneklilik sayesinde, yüksek bir mukavemet, tokluk, süneklik, iletkenlik ve manyetiklik gibi özellikler sağlanabilmektedir. Özellikle TM ile nikel esaslı süper alaşımlardan beklenen özelliklerin sağlanabilmesi için yüksek yoğunluk değerleri ancak ek bir sıcak izostatik presleme (HIP) ile sağlanabilmektedir. Buna karşın TEK'te bu tür bir işlem zorunlu olmayıp sinterlemeyle yüksek yoğunluğa çıkılabilmektedir [18]. TEK'in en büyük avantajı ise, üstün performanslı malzemelerden kompleks şekle sahip yapıların ekonomik olarak üretilebilirliğini sağlamaktır [19]. Özellikle yığın halinde NiTi alaşımlarının üretiminde ve gözenekli yapıya sahip üretimin gerçekleştirilmesinde TEK metodundan yararlanılmaktadır [16, 17, 20-24]. Daha öncede belirtildiği gibi NiTi alaşımlarında parça üretiminde karşılaşılan en önemli problemlerden biri ortaya çıkan oksijen, karbon ve azot gibi yabancı maddelerin yeterli kontrolünün zorluğudur. TEK metodunda kullanılan polimerik bazlı ve mum tabanlı bağlayıcı sistemlerinde bu problemlerle karşılaşılabilmektedir [17,25]. Ancak NiTi alaşımlarının üretiminde kullanılan su bazlı bağlayıcı sistemleri ile parça üretiminde oluşması muhtemel safsızlıkların (oksijen, karbon ve azot) önüne geçilebilmektedir. Böylece istenen özelliklerde parça üretimi sağlanabilmektedir [26, 27]. Bu sebeplerden dolayı NiTi gibi yüksek hassasiyette özellik istenen malzemelerde ve kritik uygulamalarda TEK ile üretimi büyük avantajlar sağlamaktadır.

Tez çalışmasında, uzay, otomotiv, havacılık, medikal ve endüstriyel uygulamalarda üstün özellikleri nedeniyle gelişimi son yıllarda büyük ilgi odağı haline gelmiş nikelce zengin NiTi alaşımının, TEK metodu ile parça üretiminde etkin parametreler araştırılmıştır [28].

Üretimde farklı sinterleme süresi ve sıcaklıkları kullanılarak en ideal yoğunluğa ulaşılan parçalar, farklı ısıl işlem çevrimlerine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen parçaların sinterlenmiş ve farklı ısıl işlemlere tabi tutulmuş haldeki mekanik davranışları ve mikroyapısal karakterizasyonları incelenmiştir. Böylece bu tür malzemelerin TEK metoduyla elde edilmesinde uygun üretim şartlarının tespiti ve TEK ile üretilmiş bu tür parçalar için en iyi sonucu veren ısıl işlem çevrimlerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca TEK ile elde edilen bu türdeki malzemelerin mikroyapısal ve mekanik özelliklerinin, bu konuda sınırlı olan literatüre aktarılması da sağlanmıştır.

Yapılan bu tez çalışması 7 bölümden oluşmaktadır. Giriş bölümünde; toz enjeksiyon kalıplama teknolojisinin önemi, gerekliliği, ŞBA'ın tanımı ve kullanım alanları, çalışmada kullanılan başlangıç tozları ve toz metalürjisi ile üretilen numunelere uygulanan mekanik ve mikroyapı karakterizasyon tekniklerinin gerekliliği vurgulanarak, yapılan çalışmanın gerekçesi hakkında bilgiler verilmiştir. Giriş bölümünü takiben 2. bölümde; ŞBA, mikroyapı ve mekanik özellikleri, ŞBA türleri ve sınıflandırmaları, Şekil hatırlama olayı ve türlerini, özellikle de NiTi esaslı ŞBA hakkında bilgiler sunulmuş olup ŞBA için büyük öneme sahip olduğu için yaşlandırma ısıl işlemi ele alınmıştır. 3. bölümde TEK teknolojisi, avantajları ve dezavantajları, TEK'te kullanılan toz ve bağlayıcıların özellikleri, işlem basamakları ve TEK'in uygulama alanları ile ilgili bilgiler sunulmuştur. 4. bölümde çalışmanın yapılan diğer çalışmalar içerisindeki yeri, özgün değeri ve literatüre katkısı vurgulanmıştır. 5. bölümde malzeme ve metot çalışmaları hakkında bilgi verilmiştir. 6. bölümde ise üretilen numunelere uygulanmış olan mikroyapısal incelemelere ve mekanik testlere ait sonuçlar verilmiştir. Elde edilen analizler, deneysel sonuçlar ve mikroyapı görüntüleri literatür ile karşılaştırılarak açıklanmıştır. Tez çalışmasının son kısmı, 7. bölümde ise elde edilen verilerin genel sonuçları ve gelecekte aynı konuda araştırma yapacaklar için tavsiye niteliğinde bazı öneriler sunulmuştur.

2. ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLAR VE ŞEKİL BELLEK ÖZELLİĞİ

"Şekil Bellek" terimi, belirli malzemelerin düşük sıcaklıkta uygulanan tek seferlik deformasyon, hatta birçok deformasyon sonrasında bile, deforme edilen malzemenin ısıtılması ile eski ilk haline dönmesine "şeklini hatırlama" denilmektedir. Bu eşsiz özellik, elastik olmayan bir deformasyon (yaklaşık %8) sonrasında, malzemenin orijinal haline dönmesi, Şekil Bellek Etkisi (ŞBE) olarak bilinir. Aynı malzemeler yüksek sıcaklıklarda süper elastiklik (yaklaşık %18) özelliklerini de sergileyebilmektedirler [29,30].

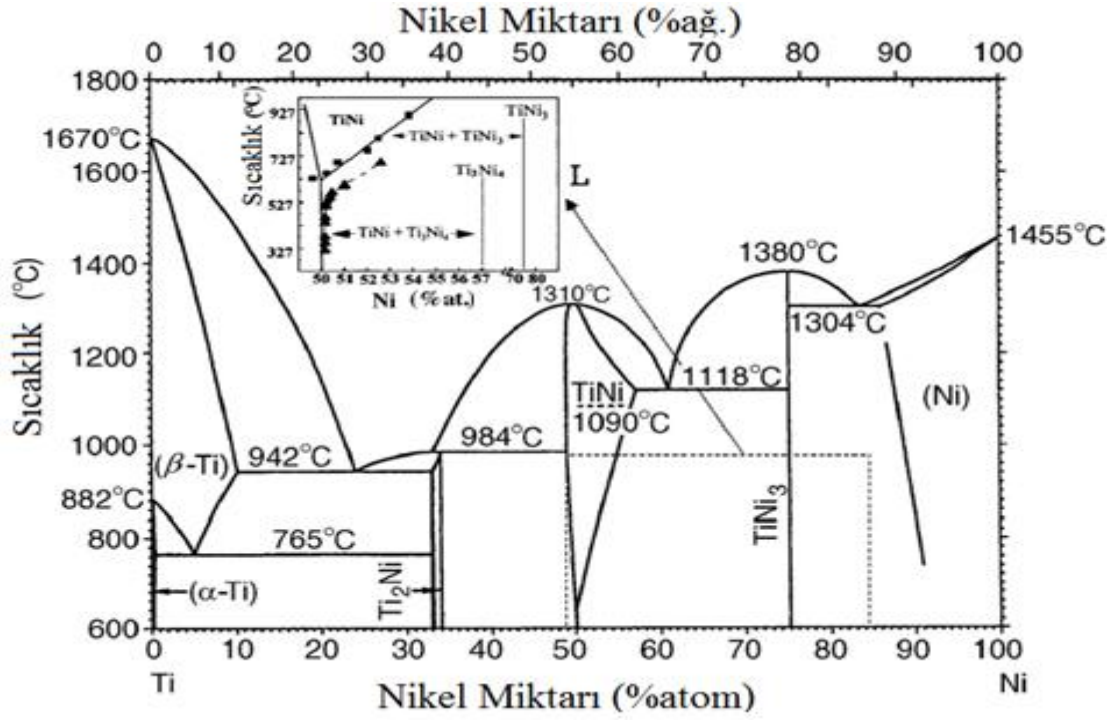
2.1. Nikel-Titanyum Faz Diyagramı

Titanyum-nikel faz diyagramı incelendiğinde, eşit oranda titanyum ve nikel atomlarından meydana gelen atomca % 50 nikel bölgesinde intermetalik NiTi oluşumu görülür (Şekil 2.1). Saf titanyum ergime derecesi 1670°C, saf nikel ergime derecesi 1455°C'dir. Eş atomik NiTi alaşımının ergime derecesi ise 1310 °C'dir. NiTi intermetalik yapı 630 °C'den itibaren NiTi ara fazı oluşturur. Faz diyagramında nikelce zengin bölge olarak görülen, atomca %50,5 - %55 nikel oranına sahip, azalan çözünürlüğün bulunduğu bölgede uygulanan yaşlandırma ısıl işlemi, matris içerisinde dağılmış $TiNi_3$ ve Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşmasına neden olmaktadır [31].

Şekil 2.1'deki faz diyagramında karakteristik bir özellik olarak, Ni miktarının arttığı bölgeye doğru gidildikçe TiNi içindeki çözünebilirlikte sıcaklıkla birlikte değişmektedir. Bu da göstermektedir ki Ni miktarının arttığı bölgede çökelti sertleşmesi kullanılabilir. Bu tarafta kararlı çökelti fazı $TiNi_3$ iken, Ti_3Ni_4 [32] ve Ti_2Ni_3 [33] fazları daima yarı kararlı şekilde oluşurlar ve Ti_3Ni_4 fazı düşük yaşlandırma sıcaklıklarında ve düşük yaşlandırma sürelerinde meydana gelmektedir [34]. Buradaki Ti_3Ni_4 fazı özellikle şekil hatırlama karakteristikleri ve sertleştirme için önemli olup böylece bu fazla çok iyi çökelti oluşturulabilir. Dahası, çökelti sertleşmesi işlemi pratikte ŞBA uygulamalarında son derecede önemli oluıp dönüşüm sıcaklığını ayarlamada da kullanılabilir, böylece kompozisyondaki %1'lik bir değişim Ms sıcaklığını 373ºC'den daha fazla değiştirebilir [35]. Bu sebepten dolayı TiNi ve Ti_3Ni_4 arasındaki yarı kararlı fazlar çok gereklidir [36]. Ti'nin yoğun olduğu kısımdaki bulk alaşımlarında çözünebilirlik sınırı nerdeyse dik

olmasından (sıcaklığın olduğu taraf düzlemi) dolayı çökelti sertleşmesi kullanılamamaktadır.

Alaşım, 800°C ile 900°C arasında çözeltiye alındıktan sonra, 550°C'nin altında yapılan yaşlandırma işlemi sonrasında elde edilen matris içerisinde, yoğun olarak dağılmış ince noktalar halinde Ti_3Ni_4 çökeltileri görülür. Bu çökeltiler alaşımın çift yönlü şekil bellek özelliği göstermesinde büyük rol oynar [2].



Şekil 2.1. TiNi Faz Diyagramı (B_2 ve Ti_3Ni_4 fazlarınında yer aldığı) [37]

Faz diyagramında, nikel-titanyum ara fazının titanyumca zengin bölgesi olarak görülen atomca %49,5-%50 nikel oranına sahip bölgede çözünürlük yaklaşık aynı oranda dikey olarak takip ettiğinden dolayı matris içerisinde Ti_2Ni çökeltilerinin oluşumu oldukça düşüktür [2].

2.2. Şekil Bellek Özelliğinde Martenzitik Faz Dönüşümü

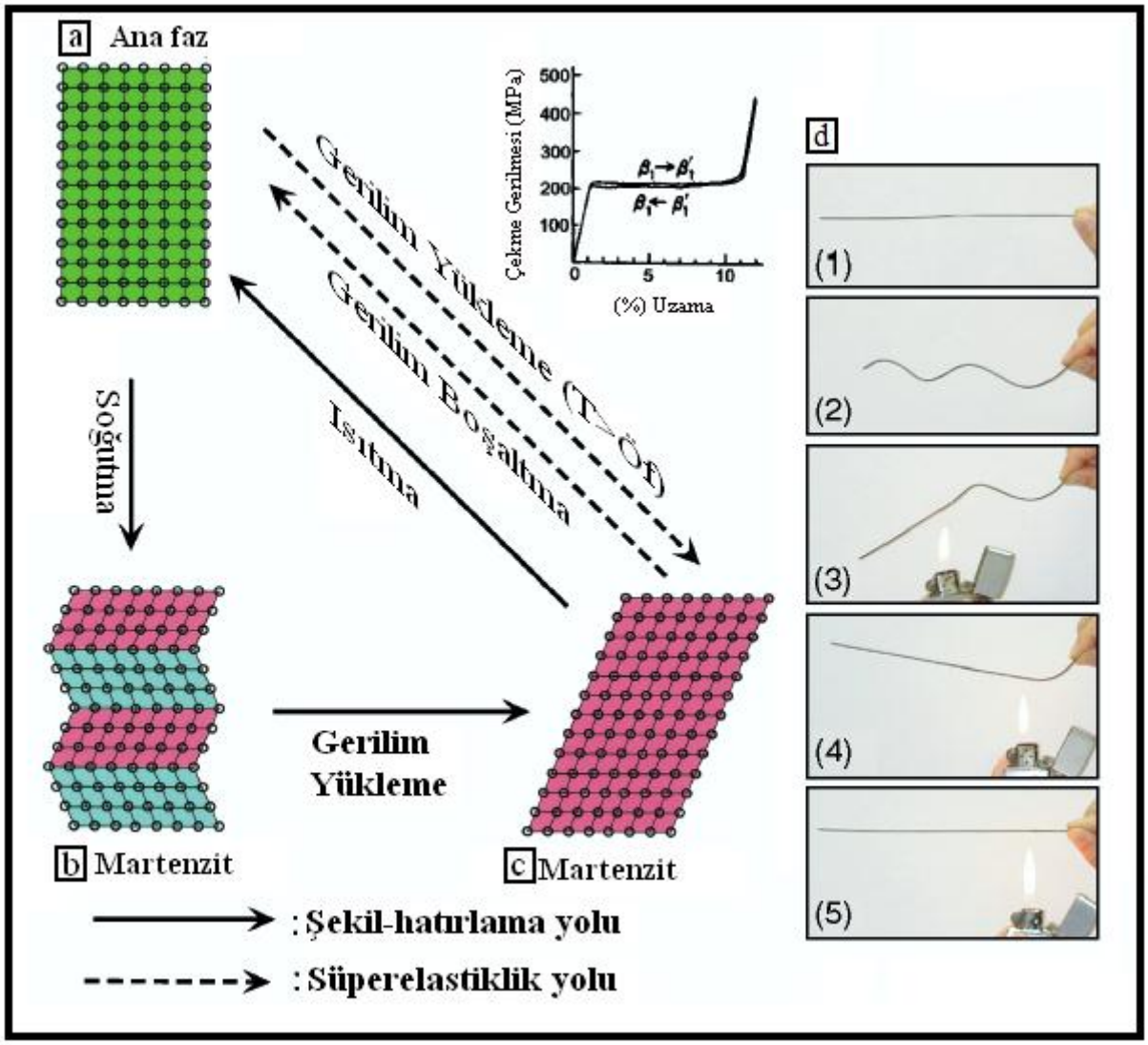
Kompozisyonların değişmeyen iki temel dönüşüm tipi vardır. Biri kütlesel dönüşümdür. Bu tipte, kesin bir yönelim ilişkisi olmaksızın kısa mesafeli bir dönüşüm yer alır. Arafaz sınırı (ana faz ile üretilen fazlar arasında) hareketi yeni fazların büyümesine imkân sağlar.

Bu her ne kadar da olsa atomların bireysel hareketlerinden dolayı başıboş bir harekettir [38]. Diğer bir hareket ise martenzitik dönüşümdür. Bu dönüşüm tipinde, atomların koordineli hareket etmek zorunda olmalarından dolayı, hızlı büyüme mekanizmasına imkan tanıyan, fazlardaki değişim ana faz ve martenzitik faz arasında belirli bir kristalografik faz değişim ilişkisi gerektirir [39]. Dönüşüm ile birlikte oluşan şekil değişikliği her zaman bir gerilim oluşturduğu anlamına gelmektedir [40].

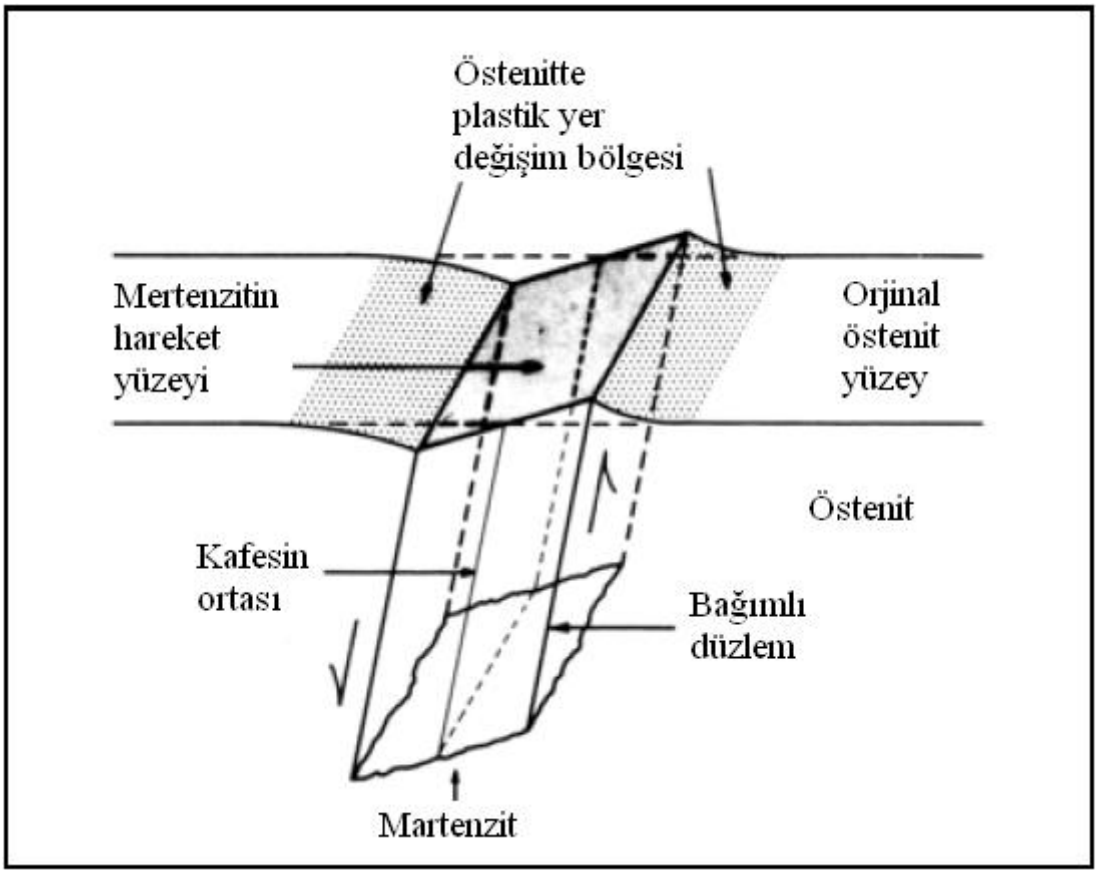
Martanzitik faz dönüşümü Şekil 2.2.a ve Şekil 2.2.b'de görüldüğü gibi makaslama mekanizması ile tanımlanan difüzyonsuz dönüşüm ile oluşur. Ana faz (yüksek sıcaklık fazı: bazı istsnalar dışında kübik) Şekil 2.2.a da görüldüğü gibi Ms diye nitelendirilen (bu sıcaklık soğuma ile birlikte martenzitik fazın oluşmaya başladığı sıcaklıktır) kritik sıcaklığa kadar soğutulduğunda, yapı Şekil 2.2.b'de görüldüğü gibi martanzite dönüşür (düşük faz sıcaklığı ile düşük dönüşüm). Ana faz martenzit fazdan daha büyük simetriye sahip olduğu için, aynı yapıda farklı yönlenmelere sahip çoklu martenzit yapıları Şekil 2.2.b'de pembe ve mavi renklerde gösterildiği gibi oluşabilmektedir. Bunlar martanzitin değişkenleri (alanları) denilmektedir. Aslında, Şekil 2.2.b'de gösterildiği gibi martenzitlerin etrafında elastik gerilmeyi düzenlemek için iki veya dört değişkenli yapılar genel olarak yan yana oluşur. Buna da kendiliğinden uyum denir [37]. Birbirine komşu iki varyans her biri diğerine ikiz ilişkisiyle ve deformasyon altındaki stresle birlikte katkı sağlamaktadır.

Martenzitik dönüşümdeki kesme mekanizması iki önemli karakteristik dönüşüm mekanizması ile kontrol edilmektedir. bunlar: ana ve üretilen fazlar arasındaki uyum ilişkisi ve martezit kristalin etrafında yüzey yatıklığıdır. Dönüşümdeki difüzyon eksikliği nedeniyle, ana östenit kompozisyonu ve martenzit üretimi aynıdır. Şekil 2.3'de martenzitik dönüşümün bazı karakteristik özellikleri verilmektedir [41].

Martenzitik faz dönüşümü, difüzyonsuz bir katı hal faz dönüşümüdür. Bu termoelastik dönüşüm ve termoelastik olmayan martenzitik dönüşüm olmak üzere iki gruba ayrılabilir [37]. Termoelastik martenzitik dönüşüm hareketli ikiz arayüzeylerinden oluşan ve kristalografik olarak geri dönüşüm gösterebilen bir mekanizmadır.



Şekil 2.2. (a)–(c). Şekil-hatırlama etkisi ve süperelastiklik mekanizmalarının şekilleri, devamlı çizgiler şekil-hatırlama yolunu ve kesikli çizgiler süperelastiklik yolunu göstermektedir. (d) Şekil-hatırlama etkisini gösteren bir seri fotoğraf: (1) Ti-Ni kablonun ana fazda düz hali; (2) kablonun martenzit faza deforme edilmesi (3) -(5) kablonun As (bu sıcaklık dönüşümün tamamlanmasına kadar devam eder) üzerindeki sıcaklığa ısıtılması ile orijinal şekline dönmesi. (iç grafik) bir Cu-Al-Ni Tek kristalinin As sıcaklığının üstünde gerilme-gerinim süperelastiklik eğrisi. Kısım β_1 yönlenmiş fazı göstermekte; β_1^1 martenzitik fazı göstermekte [37].



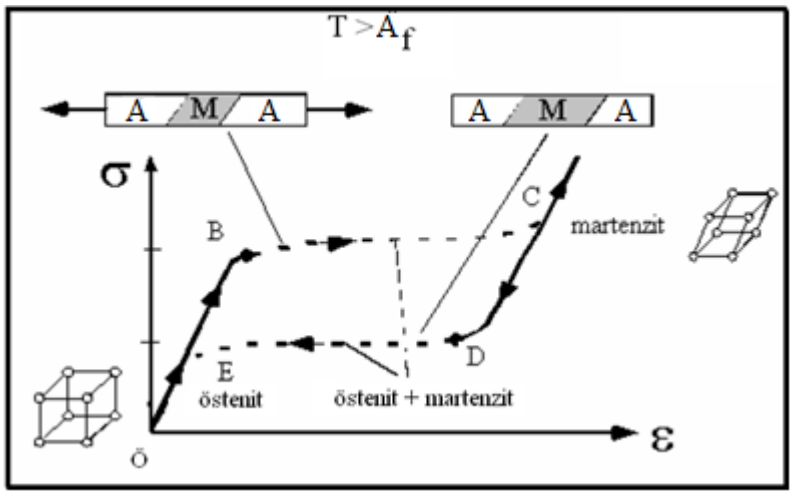
Şekil 2.3. Martenzit kristalinin şekli, dönüşüm ve yüzey düzlemlerinin gösterimi [41]

Nikel titanyum bimetalik alaşım sisteminin orijini, eş atomik intermetalik NiTi bileşimidir. İntermetalik bileşik sıra dışı bir durumdur, çünkü ortam fazla (artık) nikel veya titanyum için (diğer elementlerdeki gibi) orta oranda çözünürlüğe sahiptir. Bu çözünürlük, sistemin mekanik özellikleri ve dönüşüm özelliklerini iyileştirecek birçok elementlerle alaşımlanmaya müsaade eder. Yüzde bir oranında fazla nikel, en yaygın alaşımlama elemanıdır. Artık nikel, dönüşüm sıcaklığını oldukça düşürür ve östenitik fazın çekme mukavemetini yükseltir. Diğer sık kullanılan alaşımlama elementleri, demir ve krom dönüşüm sıcaklığını düşürür, bakır histerisiz aralığını ve martenzitin deformasyon gerilimini azaltır. Oksijen ve karbon gibi genel safsızlık elementleri, dönüşüm sıcaklığını değiştirebilir ve mekanik özellikleri olumsuz etkileyebilir ve bu elementlerin miktarını azaltmak gerekebilir [1].

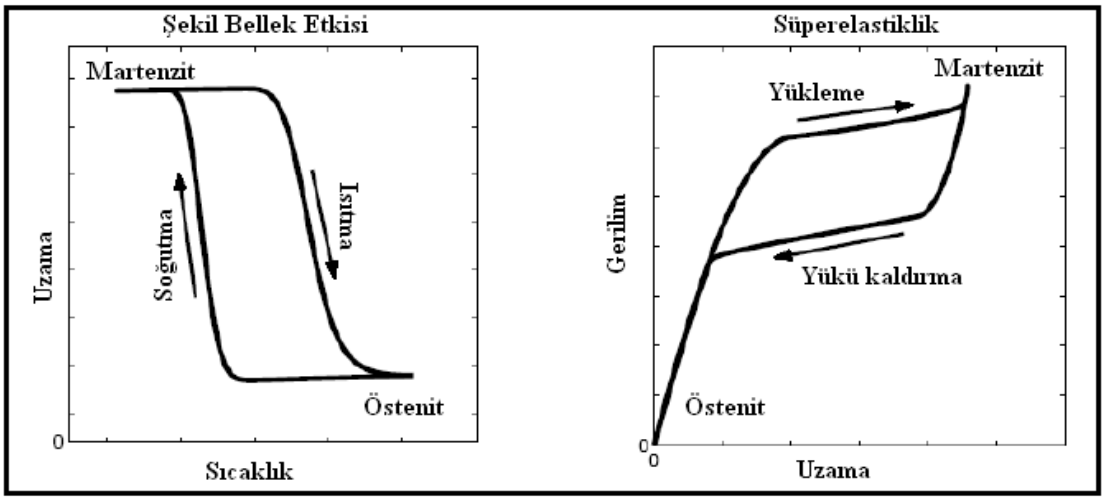
2.3. Şekil Bellekli Alaşımların Süperelastik Özelliği

Şekil hafızalı alaşımlar (ŞHA); martenzitik yapıda iken belli bir dış kuvvete maruz kalmaları sonucu değişen orijinal şekillerini, östenit faz sıcaklığına geçtiklerinde büyük oranda geri kazanabilen alaşımlardır. Alaşım östenit fazda iken, herhangi bir sıcaklık değişimi olmaksızın, sadece uygulanan yükün ortadan kalkması sonucu malzemenin orijinal formunu tekrar kazanması ise süperelastisite olarak tanımlanır [42].

Alaşıma A_f sıcaklığı üzerinde sabit bir T sıcaklığında belirli bir gerilme uygulandığında, Şekil 2.4'de gerilme-birim şekil değiştirme diyagramında görüldüğü gibi bir eğri elde edilir. Şekil 2.4'deki A-B arasındaki bölge elastik deformasyona aittir. B noktasından itibaren ilk martenzit plakalar oluşmaya başlar. B-C arasında alaşımda martenzite dönüşmüş oran artarak devam eder. C noktasına varıldığında martenzitik dönüşüm tamamlanmıştır. Bu noktadan itibaren gerilme artırıldığında düşük oranda bir elastik deformasyondan sonra, martenzit plastik akma noktasına ulaşılır ve numune kopma gerçekleşinceye kadar plastik deformasyona uğrar. Alaşım C noktası üzerinde plastik deformasyona uğramadan gerilme bırakılırsa şekil değişimi geri dönüşümlü olarak telafi edilir. C-D arasındaki bölgede elastik geri dönüşüm gerçekleşir. D-E arasında ise martenzitik yapı oranı giderek azalarak ana faz oluşumu başlar. E-A arasında ana faza ait elastik geri dönüşümün olmasıyla toplam şekil değişimi giderilmiş olur [2].



Şekil 2.4. Şekil bellekli alaşımlarda süper elastiklik özelliği [2]



Şekil 2.5. ŞBE (sabit yük) ve süper elastikiyet (sabit sıcaklık) için ideal histerisis eğrileri [43]

ŞBA'ın süperelastiklik özelliği genellikle tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Diş telleri, stentler, katlanabilir spatüller ve menteşesiz cihazlar medikal uygulamalar bunlardan birkaçıdır [43]. Süperelastiklik davranışlara ŞBA'ın yüksek iç sürtünme özellikleri sayesiyle, pasif titreşim kontrollü ŞBA amortisörler, ve izolatörler diğer uygulama alanlarındandır [44,45]. Ayrıca ŞBA'ın bir deprem altında histerisis amortisman yapısını kullanarak pasif enerji dağıtıcılarını geliştirilmiştir [46]. Buradaki "histerisis" ŞBA'ları ayırt edici karakteristik bir özelikle olarak, ileri ve geri dönüşüm yolları arasındaki fark olarak tanımlanabilir. Şekil 2.5 incelendiğinde sabit yük altında sıcaklığın etkisi ile şekil bellek etkisinin ve sabit sıcaklık altında süperelastiklik bölgesini görebilmekteyiz [43].

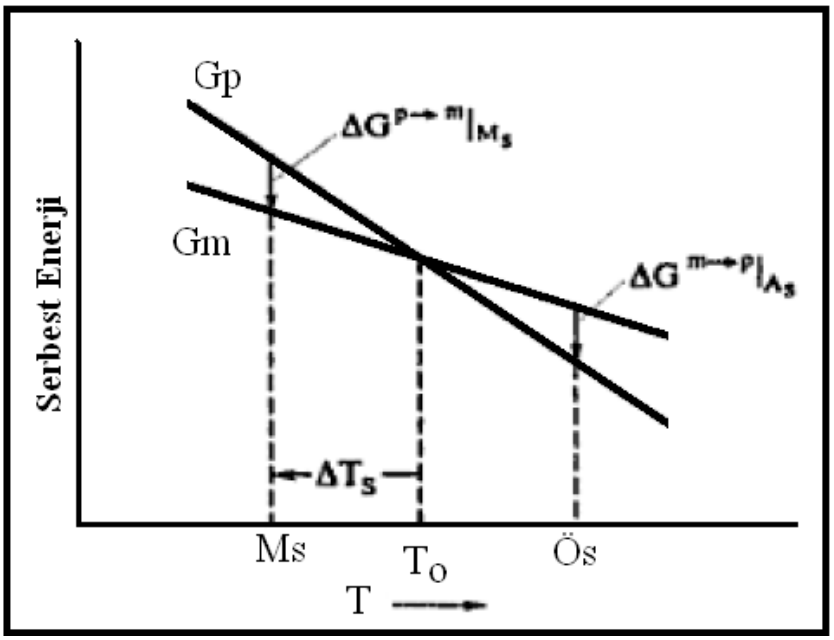
2.4. Martenzitik Dönüşüm Termodinamiği

Östenit fazdan martenzit faza dönüşüm olayı, alaşımın kompozisyonuna ve kristalografik özelliklerine göre değişen fiziksel etkenlerin uygulanması ile meydana gelir. Östenite ve martenzit yapı arasındaki serbest enerji farkı ile oluşan martenzitik faz dönüşümlerinin genel olarak üç tür fiziksel etki ile oluştukları gözlenmiştir. Östenite yapının sıcaklığının değiştirilmesi ile dönüşüm sağlanabileceği gibi, ana faza deformasyon uygulanması ya da her iki etkinin beraber uygulanmasıyla da dönüşümün meydana geldiği görülür. Martenzitik faz dönüşümü, östenite (ana) yapıdan martenzit (ürün) yapıya atomların bağıl hareketi ile komşulukları değişmeden gerçekleşir. Dönüşüm difüzyonsuz meydana geldiğinden ürün yapının kompozisyonuyla ana yapınınki aynıdır. Bu tür faz

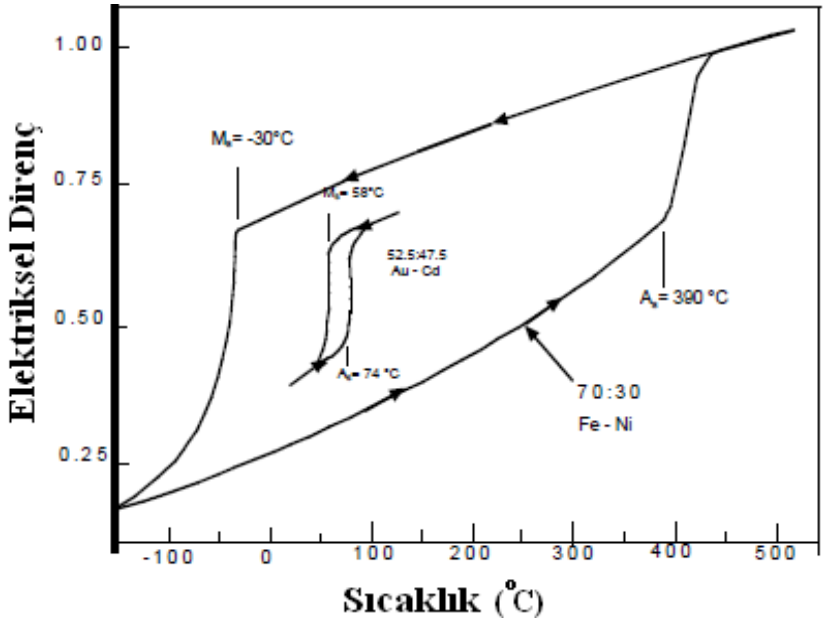
dönüşümlerinde kimyasal bir değişim meydana gelmez sadece fiziksel etkenlerden dolayı ana yapının kristal yapısında değişiklikler gözlenir [47].

Östenit kristal yapı, bir T_0 sıcaklığında termodinamik dengededir. Kristal yapı bu sıcaklıktan hızla soğutulursa kritik bir M_s sıcaklığından sonra, östenit kristal yapı içerisinde martenzit yapı oluşmaya başlar. Bu M_s sıcaklığına martenzit başlama sıcaklığı denir ve değişik alaşımlar için farklı değerlere sahiptir. (T_0-M_s) sıcaklık farkı, fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjiyi, bu enerji de dönüşüm için gerekli sürücü kuvveti doğurur (Şekil 2.6). Bu anda dışarıdan uygulanacak bir mekanik zorlama ile M_s sıcaklığı T_0 sıcaklığının çok altına düşmeden dönüşüm başlayabilir. Dışarıdan uygulanan bu mekanik zorlama M_s'yi arttırdığı gibi dönüşen hacim miktarını da artırır. M_s sıcaklığında başlayan martenzit dönüşüm belli bir sıcaklık aralığında devam eder ve durur. Dönüşümün bittiği bu sıcaklığa martenzit bitiş sıcaklığı (M_f) denir. Martenzit haldeki dönüşmüş numune ısıtılınca tekrar ana faz olan östenit yapıya dönüşür. Bu nedenle martenzit dönüşüm tersinir bir olaydır. Ters dönüşüm de martenzit dönüşümde olduğu gibi belli bir sıcaklıkta başlayıp belli bir aralıkta devam ettikten sonra tamamlanır. Bu sıcaklıklarda östenit başlama ve östenit bitiş sıcaklıkları olarak adlandırılır [48].

Şekil 2.7'de Au-%47,5 Cd alaşımının dönüşüm histerisisi (A_s-M_s) 15ºC kadar düşükken, Fe- %30Ni alaşımı yaklaşık 400ºC kadar büyüktür. Düşük histerisis sıcaklığından dolayı dönüşüm için itici kuvvet daha az olacağı görülmektedir ki burada ana ve martenzitik fazların serbest enerjileri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ve bunların martenzitle ilişkileri görülebilmektedir [49]. Ana ve Martenzit fazların Ga ve Gm Gibs serbest enerjilerini sırasıyla belirlendiğinde; sırasıyla ileri ve geri dönüşümler için, $\Delta Ga \rightarrow m$ ve $\Delta Gm \rightarrow a$ Gibs serbest enerji değişimini veya itici kuvveti uyguladığı şekilde görülmektedir. Dönüşüm için ΔTs süper soğuma gereklidir ve iki faz arasında T_0 termodinamik eşitliği gerekmektedir [49].



Şekil 2.6. Östenit ve martenzit fazlarının sıcaklık ve serbest enerjiye bağlı dönüşüm diyagramı ve bunların martenzitik dönüşümlerle ilişkisi [49]



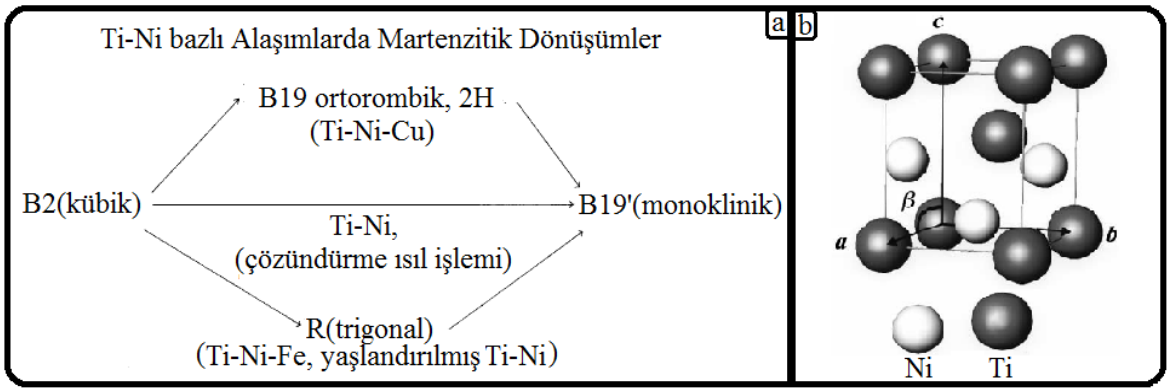
Şekil 2.7. Termoelastik olmayan Fe-Ni ve termoelastik Au-Cd martenzitik dönüşümlerinin sıcaklık histerisisleri [50]

A→M dönüşümünü gerçekleştirebilmek için martenzit fazının kimyasal serbest enerjisi östenit fazından daha düşük olması gerekmektedir. Eğer her iki fazdaki kimyasal serbest enerji gerekli olan kimyasal olmayan serbest enerjiden daha fazla değilse, dönüşüm gerçekleşmeyebilir, bundan dolayı bu durumda dönüşüm için daha fazla bir kimyasal olamayan serbest enerji gereksinimi doğmaktadır. Başka bir değişle, bir itici güç

gerekecektir. Eğer numune T_0 (M ve A fazlarının kimyasal serbest enerjilerinin eşit olduğu durum) sıcaklık eşitliğinin altındaki Ms sıcaklığına kadar uygun bir sıcaklığa aşırı soğutulmazsa, dönüşüm gerçekleşmeyecektir. Geri dönüşüm içinde bir itici kuvvet gereklidir, numune T_0 üstündeki As yüksek sıcaklığına kararlı şekilde aşırı ısıtılmalsı gerekmektedir [51].

2.5. NiTi Alaşımlarda Kristal Yapı

NiTi esaslı alaşımlarda martensitik dönüşüm üç farklı şekilde gerçekleşir (Şekil 2.8.a). Birinci dönüşümde; ikili Ti-Ni alaşım sisteminin yüksek sıcaklıkta (B_2 fazından) tavlanmasından sonra hızlı soğutulması ile B19′ (monoklinik) martensitik fazı oluşur. Bu martensitin kristal yapısı 1961'de ilk olarak "hekzagonal" olarak belirlenmiştir. On yıl sonra, dönüşümün varlığı Otsuka, Sandrock ve Hehemann grupları tarafından birbirlerinden bağımsız şekilde B19′ martensit olarak tespit edilmiştir (Şekil 2.8.b). Bu dönüşüm, martensit soğutmayla yavaş yavaş büyüdüğü ve ısıtmayla büzüldüğü için, termoelastiktir. Marcinkowski ve arkadaşları tarafından iki ayrı monoklinik yapıda örgü parametreleri hesaplanmıştır. Birinci yapıda; a_1 = 0,519 nm, b_1 = 0,496 nm, c_1 = 0,425nm ve γ_1 = 99°, ikinci yapıda ise; a_2 = 0,519 nm, b_2 = 0,552 nm, c_2 = 0,425 nm ve γ_1 = 116° olarak hesaplanmıştır [52].



Şekil 2.8. Ti-Ni bazlı alaşımlarında üç farklı dönüşümün izlediği yol (a), B19′ martenzit yapısının gösterimi (b) [33]

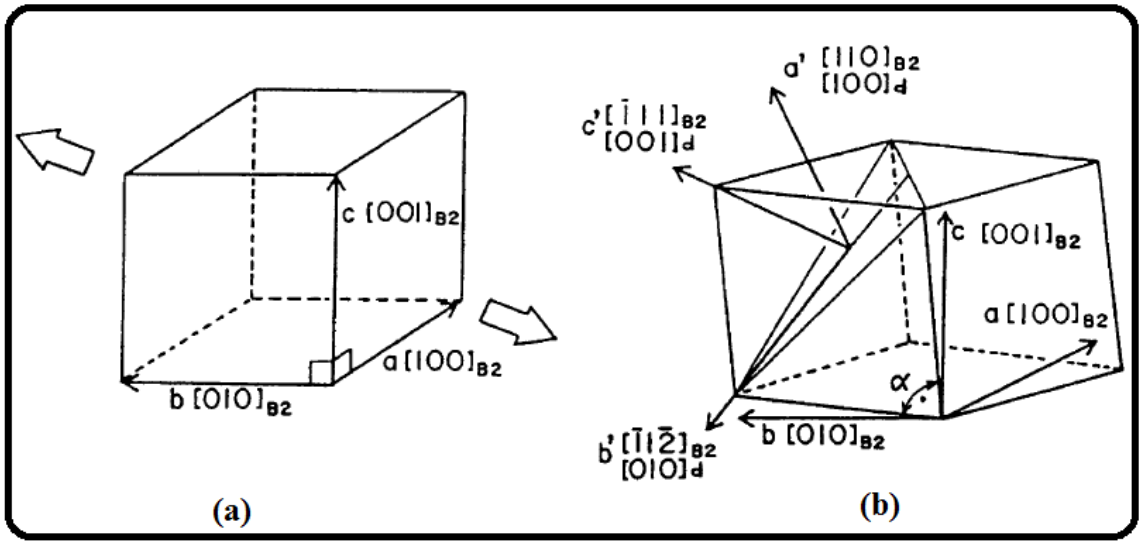
B19′ martensitin yapısında atomlar Cu-Al, Cu-Zn, Cu-Sn ve Au-Cd gibi β-faz alaşımlarında görülen iki-boyutlu sıkı-paket düzlemleri gibi istiflenmez. Bu martensit üç boyutlu bir sıkı-paketli yapıya sahiptir. Yaklaşık eşit kompozisyona sahip NiTi alaşımı daha çok bir β-faz alaşım içerisinde sınıflandırılmasına rağmen, B19′ yapısı diğer β-faz

alaşımlarından oldukça farklıdır. NiTi alaşımının yapısı e/a (alaşımda atom başına ortalama serbest elektron sayısı) değerinin hesaplanma şekline göre değişir. Hume-Rothery kuralına göre, geçiş metallerinin e değeri sıfır olarak hesaplanır, böylece e/a sıfır olur. Eğer hem *s* hem de *d* elektronları hesaplanırsa NiTi alaşımı için e/a değeri 7 olarak bulunur. Her iki durumda da e/a 1,5 değerinden oldukça farklıdır. Bu yüzden Ti-Ni alaşımları β-faz alaşımları olarak sınıflandırılmaz. Dolayısıyla martensit, β-faz alaşımlarında gerçekleşenlerden farklı bir yapıya sahiptir [52].

İkinci dönüşümde önce R-fazı meydana gelir. R fazı son derece küçük histeriz sıcaklığına (1-2 K) sahiptir. R-fazından B19′ fazına geçerken, ilk dönüşümdeki küçük sıcaklık histerizesi aksine, ikinci dönüşümde daha geniş bir sıcaklık histerizesi vardır. Ti-Ni alaşımlarında üç farklı durumda R-fazı oluşur:

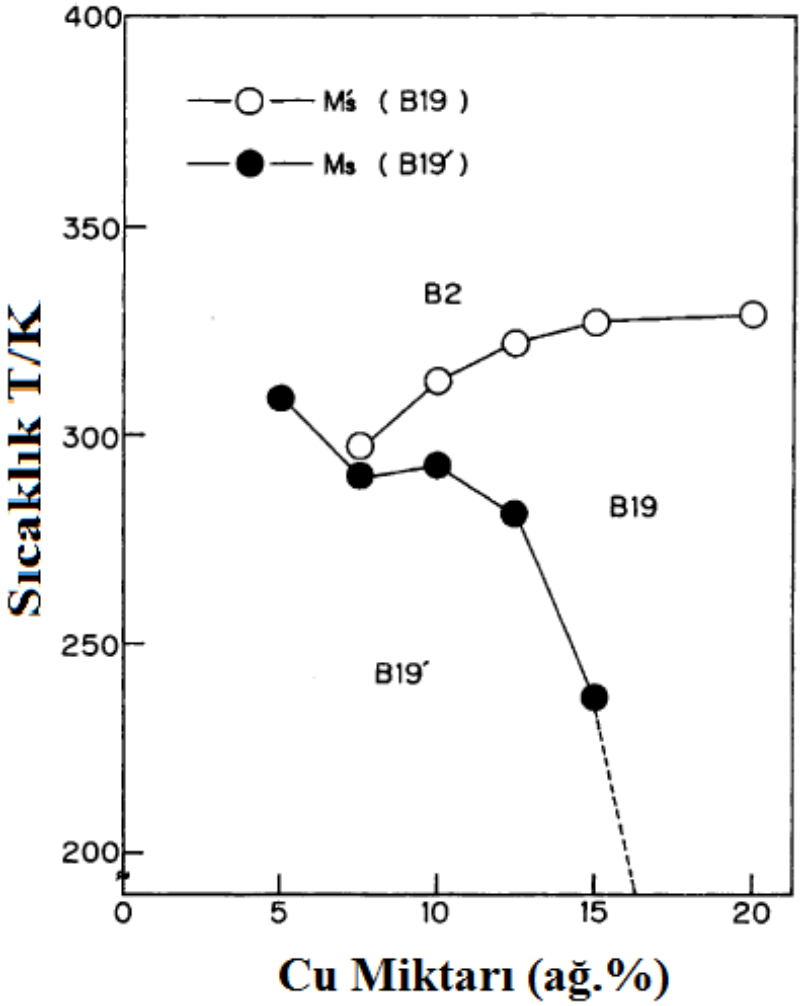
(1) Ti-50Ni alaşımlarında Ni'in % birkaçı yerine Fe veya Al ilave edilirse,
(2) Ni'ce zengin Ti-Ni alaşımlarında Ti3Ni4 çökeltisi oluşturmak için uygun sıcaklıkta (400 °C) yaşlandırma yapılırsa,
(3) Numune içerisinde yeniden düzenlenen yüksek dislokasyon yoğunluğunun oluşması için uygun sıcaklıkta tavlama yapıldıktan sonra soğuk şekillendirme yapılırsa.

Alaşım içerisine katılan üçüncü bir element (Fe veya Al) ile çökeltilerin ve dislokasyonların zor alanı hem R-fazı hem de B19′ fazını etkiler. Fakat B19′ fazı daha fazla etkilendiğinden her iki fazın dönüşüm sıcaklıkları ayrı ayrı olur. R-fazı dönüşümün kafes yapısı Şekil 2.9'da verilmiştir. B_2 ana fazdan R-faza dönüşüm gerçekleşirken sıcaklığın düşmesi ile α açısı 90° den daha küçük bir değer alır. α açısı $Ti_{50}Ni_{46,8}Fe_{3,2}$ alaşımı için sıcaklığın bir fonksiyonudur, fakat örgü sabiti değişmez [52].



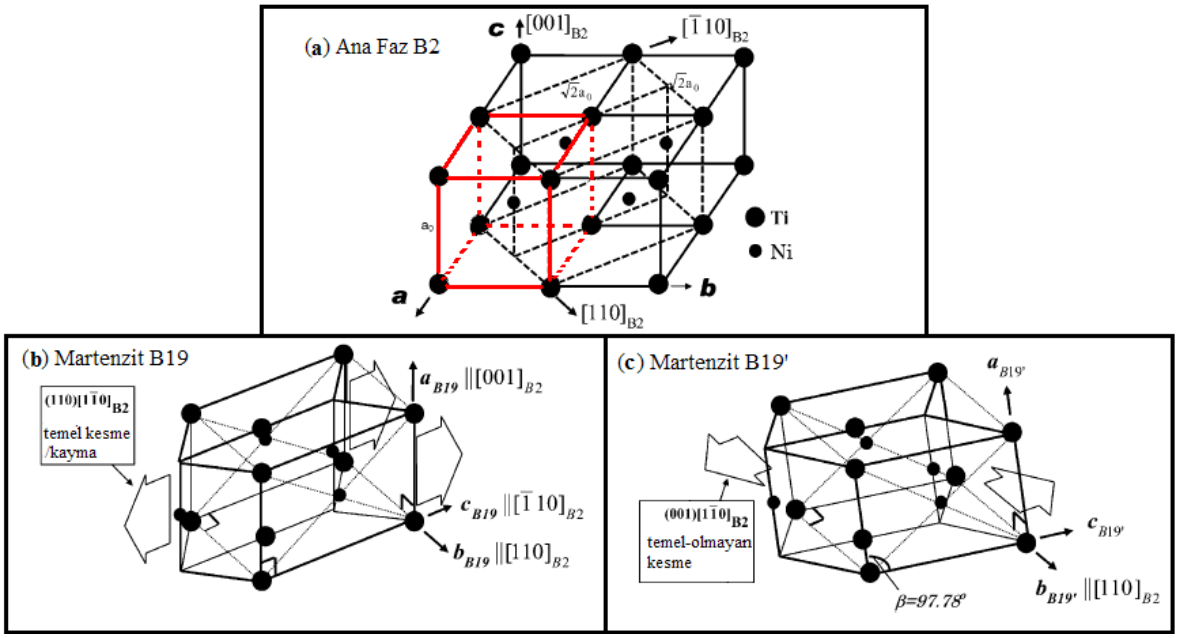
Şekil 2.9. B_2 den R fazına kafes dönüşümü. a', b' ve c' eksenleri kafes deformasyonundaki ana eksenleri göstermektedir [33]

Üçüncü dönüşüm ikili NiTi alaşımlarında Ni yerine Cu ilave edilirse oluşur. Dönüşüm üzerinde Cu oranının etkisi Şekil 2.10'da verilmiştir. Ni yerine Cu ilave edildiğinde dönüşüm iki basamaktan oluşur. Soğutmaya bağlı olarak M'_s ve M_s sırasıyla ilk dönüşüm ortorombik olurken, ikinci dönüşüm B19 → B19′ dönüşümüdür. $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ (indis $x \geq 7,5$), kompozisyona sahip durumlarda yukarıdaki gibi B_2 → B19 → B19′ dönüşümü gerçekleşir. Buna rağmen $x > 16$ olduğu zaman B19 → B19′ dönüşümünün oluşup oluşmayacağı belli değildir. Ayrıca, $5 \leq x \geq 7,5$ olduğu zaman da iki aşamalı dönüşüm meydana gelir. Bu durumda ikinci dönüşüm hemen gerçekleştiği için B19 fazı fazla miktarda oluşmaz. Ni-Ti SMA'larda Ni yerini %10'dan daha fazla Cu içeriği alırsa alaşım gevrekleşir. Bu yüzden, Ni-Ti-Cu üçlü alaşımlarının ters çevrilebilir, martensitik dönüşüm özellikleri üzerine yapılan araştırmaların çoğunluğu $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ alaşımı üzerine yoğunlaşmıştır. $Ti_{49,5}Ni_{40,5}Cu_{10}$ alaşımı için ana fazın örgü parametresi (a_c) 0,3030 nm'dir. Aynı alaşım için B19 (ortorombik) fazının örgü parametreleri a_o = 0,2881 nm, b_o = 0,4279 nm ve c_o = 0,4514 nm'dir. Örgü parametreleri kompozisyona göre değişir [52].



Şekil 2.10. Ti50Ni50-xCux alaşımları için Cu oranının dönüşüm sıcaklığına etkisi [53]

Şekil 2.11'de B_2 ana fazı ile B19 ve B19′ martensit fazları arasındaki yapısal ilişki gösterilmiştir. Şekil 2.11 (a) ve (b) karşılaştırılırsa, B_2 ana fazından B19 martensit fazının oluşması için {110}<1-10> kaymasının gerekli olduğu anlaşılır. Böylece, c′ doğrultusunda yumuşama $B_2 \rightarrow$B19 yapı değişimine katkı sağlar. Buna rağmen $B_2 \rightarrow$B19′ yapı değişimi için {110} <1-10> kayması yeterli değildir. Ayrıca {001} <1-10> kayması gereklidir. Böylece yapıda olaşacak yumuşamalar $B_2 \rightarrow$B19′ dönüşümüne katkıda bulunur [52].



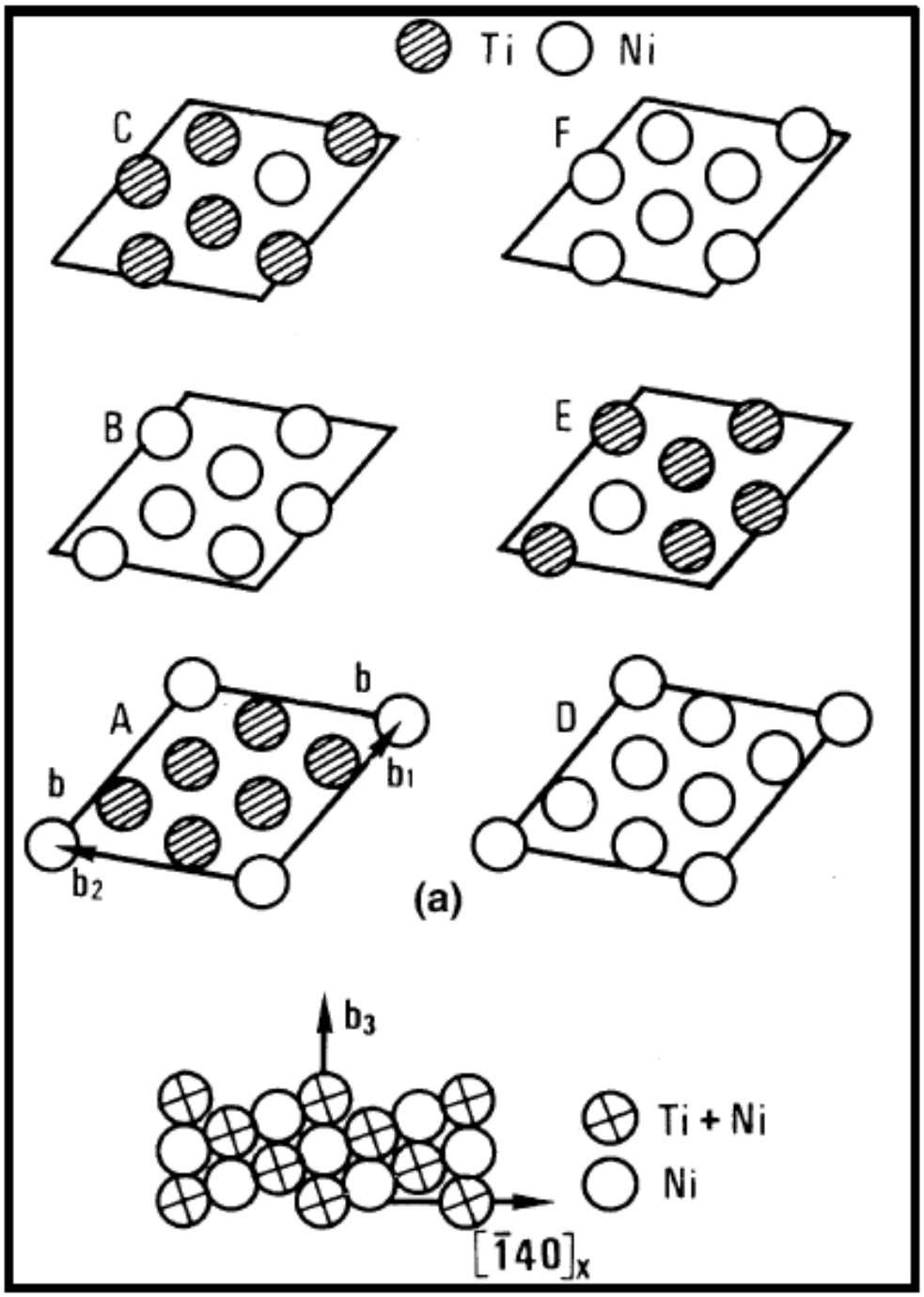
Şekil 2.11. B_2 ana fazı ve iki tür martenzit fazı (B19 ve B19') arasında yapı ilişkisi: (a) YMT hücre şekli ile birlikte B_2 ana faz yapısı (b) B19 ortorombik martenziti B_2 doğrultusu boyunca (110) B_2 temel düzleminin kesme/kayması ile oluşması (c) B19´ monoklinik martensit, bir monoklinik β açısı oluşturmak için B19 yapıya temel olmayan kesme (001) [1,2, 18,37] B_2 ile oluşmuştu [53].

NiTi alaşımı oda sıcaklığında, örgü sabiti 0,3015 nm olan B_2 (CsCl) türü düzenli yapıya sahiptir. B_2'den bcc'ye 1090 ºC'de bir düzenli-düzensiz dönüşüm meydana gelir. Bu faz, martensitik dönüşüm ve ŞHE'de önemli rol oynar [52].

NiTi alaşımında bu güne kadar tesbit edilen fazlar NiTi, Ti_2Ni, Ti_2Ni_3, Ti_3Ni_4, $TiNi_3$ ve $TiNi_2$ fazlarıdır. NiTi alaşımında Ti_3Ni_4 dışındaki fazların şekil hatırlama özelliği üzerinde doğrudan bir etkisi bulunmamaktadır. Yalnız bu fazlar, matrisin bileşimini değiştirdikleri için martenzit- östenit faz dönüşüm sıcaklıklarını değiştirmektedirler. Bu fazların hemen hepsi sert fazlardır ve malzemeyi gevrekleştirmektedirler [52].

Ti_2Ni_3 çökeltisi Hara ve arkadaşları tarafından çalışıldı. Fazın iki allatropu bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık fazı 14/mmm uzay grubundan olup örgü parametreleri a = 0,3095 nm, c = 1,3585 nm (373 K'de) olan tetragonal bir kafese sahiptir. Düşük sıcaklık fazı ise Bbmm uzay grubundan olup örgü parametreleri a = 0,4398 nm, b = 0,4370 nm, c = 1,3544 nm (298 K'de) olan ortorombik bir kafese sahiptir [52].

TiNi fazı, 630ºC ila oda sıcaklığı arasında atomik olarak %50 Ni, %50 Ti bileşiminde yani sitokiyometrik olarak görülen fazdır. Faz, 630°C' nin üzerinde nonsitokiyometriktir. Ergime sıcaklığı 1310ºC'dir [52].



Şekil 2.12. Ti_3Ni_4 çökeltileri için Ti ve Ni atomlarının düzenlenmesi; (a) altı tabakadan oluşan Ti_3Ni_4 çökeltili birim hücrenin atom düzenlenmeleri; (b) $<111>B_2$ eksen boyunca altı tabakanın istiflenmesi [53].

$TiNi_3$ fazı Ni-Ti denge diyagramında atomik olarak % 75 Ni, % 25 Ti miktarında görülmektedir. Ergime sıcaklığı 1380ºC dir. $TiNi_3$, hegzagonal DO24 tipi düzenli yapıya sahiptir. Örgü sabitleri a = 0,51010 nm, c = 0,83067 nm ve c/a = 1,6284 dir [52].

Ti_3Ni_4 fazı, şekil hatırlama karakteristiklerine etkisi nedeniyle çok önemli bir fazdır. Çökeltinin kompozisyonu 1969'da Nishida ve Honma tarafından $Ti_{11}Ni_{14}$ olarak EDX ile belirlendi ve sonra daha detaylı EDX hesaplamaları ile Ti_3Ni_4'e dönüştürüldü. Daha sonra Nishida ve Saburi gruplarının yaptıkları çalışmalar sonucu yapının a = 0,670 nm ve α = 113,80 ile rombohedral birim hücreye sahip olduğu tespit edildi. Son olarak kristal yapı Tadaki ve Saburi grupları tarafından ayrı ayrı, R3 uzay grubu olarak belirlendi. Bu yapı, rombohedral yapılar yerine hegzagonal yapılar ele alınarak daha kolay açıklanabilmektedir. B_2 tipi matris faz içerisinde, Ti ve Ni hegzagonal tabakalarından meydana gelen (111) düzlemlerinin altı tanesi ard arda dizilerek bir periyot oluşturur. Yani, Ti_3Ni_4 fazı içerisindeki temel düzlemler altı düzlemin oluşturduğu periyodik yapılar halinde istiflenmiştir. Fazlalık Ni atomları Şekil 2.12'de görüldüğü gibi her orijinal Ti tabakaları içerisinde dağılmıştır. Böylece son periyodik yapı, Şekil 8'de gösterildiği gibi temel düzlemler ardışık şeklinde (ABCDEFA…) istiflenerek oluşur. Çökeltiler B_2 matrisin <123> karşılıklı vektörleri boyunca 1/7 pozisyonlarında yerleşir. Şekil aynı zamanda fazlalık Ni atomlarının dağılması ile "1/7" yansımalarının nasıl göründüğünü açıklar. Yani; 7 tabakanın yeni periyodu, fazlalık Ni atomlarının şekildeki gibi dağılması ile oluşur [52].

2.6. Şekil Bellek Özelliği Gösteren Alaşımlar

Martenzitik dönüşüm, metalürjik olarak 1900'lü yılların başından beri çok geniş kapsamlı olarak çalışılmaktadır. Martenzitik dönüşüm, Fe-C sisteminde, geri dönüşümü olamayan bir işlem olarak bilinmekteydi. Termoelastik martenzitik dönüşüm, 1949 yılında Kurdjumov ve Khandros [3] tarafından deneysel çalışmalarda geri dönüşümlü martenzitik yapıyada CuZn ve CuAl alaşımlarında martenzitik dönüşüm termal olarak gerçekleştirilmiştir. 1953 yılında termoelastik martenzitik dönüşüm oluşumu InTl ve CuZn alaşım türlerinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2.1. ŞBE gösteren alaşımların termoelastik, süperelastiklik ve çift yönlü şekil bellek etkileri [5]

Termoelastik	Şekil Bellek Etkisi			Süperelastik		İki Yönlü Sekil Bellek Etkisi
Fe-Pt	In-Cd	Au-Cd	Cu-Al	Cu-Zn	Fe3Be	In-Tl
Cu-Al-Ni	Ti-Nb	In-Tl	Ti-Ni	Cu-Zn-X	Fe3Pt	Ti-Ni
Cu-Zn	Ni-Al	Fe-Pt	Cu-Al-Ni	In-Tl	In-Tl	Cu-Al
Cu-Zn-X (X = Ni,Ag,Au,Cd, In,Ga,Si,Sn,Sb,)	304	Au-Cu-Zn	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Mn	Ni-Ti	Fe-Mn-C
Ag-Cd	Cu-Zn	Cu-Zn-Si	Cu-Zn-Ga	Ag-Cd	Ti-Ni	Cu-Zn
Ti-Ni	Ag-Cd	Cu-Zn-Sn	Cu-Au-Zn	Au-Cd	Au-Cu-Zn	Ni-Al
Au-Cu-Zn	Fe-Ni	Cu-Sn		Cu-Au-Zn	Cu-Sn	Cu-Al-Ni
Ni-Al	Ni-Ti	Fe-Mn-C				Cu-Zn-Al

Şekil bellekli alaşım etkisi Au-Cd alaşımlarında 1951 yılında keşfedilmesine karşılık [54], araştırmalar Ti-Ni alaşımlarının 1963 yılında keşfinden sonra çok etkin bir şekilde kullanılmaya başlanılmıştır [55]. Yapılan son çalışmalarda, sensör ve aynı zamanda aktüatör görevi yapan akıllı malzemelerde kullanımı gerçekleştirilmektedir. Dönüşüm olayı farklı bir yapı olarak, bazı çözümü zor durumlarda, çözülemeyen problemler için sorunların giderilmesinde kullanılabilmektedirler. Bu sebeplerden dolayı fizikçiler ve malzeme bilimciler ve mühendisler tarafından martenzitik dönüşüm konusu teorik ve deneysel olarak çeşitli uygulamalarda kullanılmak için çalışılmaktadır [37].

Bütün metallerin ŞBE özelliği göstermesi söz konusu değildir ve ancak belirli koşulları sağlayan alaşımlar bu özelliğe sahiptir. Bellek etkisi gösteren alaşımların bir kısmı gösterdikleri bellek türüne göre Çizelge 2.1'de verilmiştir [5]. Ayrıca Çizelge 2.2'de bazı ŞBA'ın bileşimi, martenzitik dönüşüm sıcaklıkları, yapı değişiklikleri ve sıcaklık histerisisleri görülmektedir [2, 56, 57].

Çizelge 2.2. Bazı şekil bellekli alaşımların bileşimi, martenzitik dönüşüm sıcaklıkları ve sıcaklık histerisisleri [2,56,57]

Alaşım Türü	Alaşımlar	Alaşım Kompozisyonu	Yapı Değişikliği	Martenzitik Dönüşüm Sıcaklığı Ms (°C)	Histerisis
Demir Dışı Alaşımlar	Ti-Ni	49-51 at % Ni	B_2-monoclinic	-50 ile 100 arası	~ 30
	Cu-Zn	38,5-41,5 at % Zn	B_2-9R,RM9R	-180 ile – 10 arası	~ 10
	Cu-Al-Ni	% 14 Al , % 3,5 Ni (m/m.)	-	-150 ile 200 arası	~ 35
	Cu-Au-Zn	23-28 at % Au,45-47 at %Zn	Heusler-18R	-140 ile 100 arası	~ 35
	Ni-Al	36-38 at % Al	B_2-3R	-180 ile 100 arası	~ 10
	Ag-Cd	44-49 at % Cd	B_2-2H	-190 ile -50 arası	~ 15
	Au-Cd	46,5-50 at % Cd	B_2-2H	30 ile 100 arası	~ 15
Demir Alaşımları	Fe-Pt	25 at % Pt	L12-Ordered	~ -130	~ 4
	Fe-Pd	30 at % Pd	FCC-FCT	~ -100	-
	Fe-Ni-Co-Ti	33% Ni;10 % Co,4% Ti;31% Ni,10% Co,3% Ti (m/m %)	FCC-BCT	-	-
	Fe-Mn-Si	15-30 % Mn,3-6% Si (m/m%)	FCC-HCP	-200 ile 150 arası	~ 100
	Fe-Mn-Si-Cr-Ni	14 % Mn-6 % Si-9% Cr-5 % Ni20 % Mn-5 % Si-8 % Cr-5 % Ni	FCC-HCP	-	-
	Fe-Mn-Si-Cr-Ni-X	X= NbN,NbC, VN ,Ce, Mixed RE,C,N	FCC-HCP	-	-
	Fe-Ni-C	31 % Ni-0,4 % C	FCC-BCT	-	-
	Fe-Ni-Nb	31% Ni -7% Nb	FCC-BCT	-	-
Polimerik	Polyethylene	-C2H4-	-	-	-
	Polyurethane	-	-	-	-
	Polyisoprene	-C5H8 -	-	-	-
Seramikler	PZT, BT	[Pb(Zr,Ti)O3,PZT], (BaTiO3,BT)	-	-	-

2.7. NiTi Esaslı Şekil Bellekli Alaşımlar

Nitinol olarak isimlendirilen NiTi ŞBA'ın ilk olarak keşfi 1963 yılına dayanmaktadır. Günümüz teknolojisinde ŞBE yoğun olarak kullanılmaktadır. NiTi alaşım sistemi ticari uygulamalarda da yoğun olarak kullanılmaktadır. NiTi alaşımlarının ŞBE ve çift yönlü dönüşümlerini sergilemesi bu alaşım türlerini çalışmalarda uygun bir alaşım olarak öne çıkarmaktadır. Bu alaşımlar ayrıca yüksek korozyon özelliği ve biyo uyumluluğu, biyomedikal alanında parça üretimini de uygun hale getirmektedir [4].

1960'ların başında, Buehler ve arkadaşları tarafından eşit atomlu NiTi alaşımlarının ŞBE keşfedilmiştir [58, 59]. Eşit atom oranlarına sahip (%50Ni-%50Ti) NiTi kompozisyonu maksimum $Ö_f$ sıcaklığı (120 ºC) sıcaklığına sahiptir. Ni elementinin atomik yüzdesi azalması ile eşit atomlu kompozisyonun dönüşüm sıcaklığı değişmez. Eğer nikel kompozisyonu %50'nin üzerine çıkarsa dönüşüm sıcaklığı düşmeye başlar ve $Ö_f$ sıcaklığı kütlece %51 Ni için -40 ºC'lere kadar düşer. Kompozisyondaki bu değişim karakteristik süperelastik ŞBE genel oda sıcaklığından (23 ºC) sağlanabilir [4].

400 ºC'de uygulanan yaşlandırma ısıl işlemi Ti_3Ni_4 faz çökeltilerinin oluşmasını sağlamaktadır. Oluşan çökeltiler, östenit ve martenzit fazı arasında R-fazı olarak bilinen bir gerilim alanı oluşturabilirler. "R-fazı" ismi rombohedral yapılı kristal ile ilişkilidir. Bu faz genellikle yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlem ve varlığı belirli özel şartlarda oluşması ile ilişkilidir. Bu şartlar düşük miktarlardaki Ni ile birlikte Fe veya Al'nin, çökelti ile gerilim sertleşmesi oluşan Ni bazlı NiTi alaşımlarında ve soğuk çalışma/ısıl işlem alaşımlarındaki dislokasyonların sebep olduğu gerilim bölgelerinden kaynaklanmaktadır. NiTi alaşımları tamamen dönüşüm sergileyebilmekte olup, %8'e kadar gerilmelere maruz kalan ticari olarak elde edilen malzemelerde (tel, şerit, çubuk. boru ve plaka gibi) [4].

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda kütlece %55 NiTi kompozisyonu geliştirilmektedir. Bu kompozisyon -10 ºC dan 60 ºC aralığında dönüşüm sergilemektedir. Bu alaşımların düşük dönüşüm gerilimlerini sergilemesi kimyasal olarak çok fazlı bir alaşım olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, kütlece %55 NiTi alaşımı tuzlu su banyosu ve tuz sisi gibi çok ağır şartlara sahip ortamlarda paslanmaz çeliklere nazaran çok daha iyi korozyon direncine sahiptirler. Ayrıca bu alaşımlar mükemmel şekilde termo mekanik kararlılığa sahip olup, ısıl işlem boyunca dönüşüm sıcaklıkları kolaylıkla kontrol

edilebilmekte ve sıcak şekillendirme ile soğuk şekillendirmeye gerek kalmadan çeşitli kompleks yapılara dönüştürülebilmektedir [4].

NiTi alaşımına ilave edilen Cu tercihen Ni yerini alarak NiTiCu alaşımının oluşmasını sağlar. Bu alaşımların eşsiz özellikleri Cu ilavesi ile ŞBE'nde histerisisin azalmasına neden olur. Böylece bu sonuç dönüşüm gerilimini azalmasına neden olur. NiTi içerisinde kütlece %10 Cu ile dönüşüm histerisisi ikili alaşımdan çok daha düşük dönüşüm sergiler, toplam dönüşüm gerilmesinin yaklaşık %4 düşmesine neden olur. Ayrıca Cu ilavesi süperelastiklik histerisisini düşürür. NiTi kütlece %10 Cu alaşımı için süperelastiklik histerisis genişliği 100 MPa'dan azdır, ikili alaşımlar için ise genişlik 200 MPa'dan daha fazladır. İkili alaşımlara Cu ilavesi kompozisyondaki martenzit başlangıç sıcaklığını da büyük ölçüde düşürür. Malzeme davranışındaki bu değişim faz dönüşüm değişikliği ile ilişkilidir [4].

Küçük histerisis gerektiren araçların aksine, ŞBA özellikleri terimindeki farklı türdeki gereksinimleri kullanılan bir gereç ile birleştirebilmek gerekir. Bu tür gereksinimlerden malzeme geniş sıcaklık değişimlerinde en az tepki gösterebilmelidir. Bu da geniş histerisise sahip ikili NiTi ile sağlanabilir. Bu karakteristik özellik sergileyen Niobyum (Nb) ile sağlanabilir. Nb ilavesinin bu etkisi ilk olarak 1986'da yapılan çalışmalarda gerçekleştirilmiştir. NiTi alaşımına ilave edilen Nb ile termal histerisisin genişlediği sonucuna varılmaktadır. ŞBA'ları alanında geniş histerisi aralığı pratik kullanımda öneme sahip olup, oda sıcaklığında bulunan metal malzemelerin mühendislik özelliklerini geliştirmede histerisi bölgesi ile sağlanabilmektedir. Bu durum, malzemeye düşük sıcaklıklarda bile deformasyona olanak tanımaktadır ve bu şekilde çevre sıcaklarına güvenli bir şekilde taşınabilir [4].

Son 40 yıldır ticari uygulamalardan özellikle $\leq$ 100 ºC sıcaklığa sahip uygulamalar üzerinde çalışılmaktadır. Ancak uçak motorlarının çekirdek bölgeleri veya benzin endüstrisi gibi yüksek sıcaklık gereksinimleri gerektiren alanlarda yüksek dönüşüm sıcaklıkları ve kararlı malzeme özellikleri gösteren ŞBA gereksinimleri ortaya çıkmaktadır. Bu talepler ŞBA'larda yüksek dönüşüm sıcaklıklarına olanak tanıyan yeni bir tür olarak bilinen yüksek sıcaklık şekil bellek alaşımlarını (YSŞBA) ortaya çıkarmıştır. YSŞBA'ı 100 ºC'den daha yüksek sıcaklıklarda dönüşüm göstermeye imkân tanıyan ŞBA'ından eşsiz özelliklere sahip bir türdür. Bu alaşımlar NiTi alaşımına ilave edilen üçüncül

elementlerden paladyum, platinyum, hafniyum, altın ve zirkonyum ile elde edilen ve dönüşüm sıcaklığı 100°C - 800ºC aralığına çıkarmak için gerçekleştirilen ve üretilen sistemdir [4].

Çizelge 2.3. Farklı kompozisyon ve ısıl işlemlere ait farklı ŞBA'ın değişim sıcaklıkları [4]

NiTi Bazlı ŞBA'lar	M_f	M_s	A_s	A_f
$Ti_{50}Ni_{50}$	15	55	80	89
$Ti_{49.5}Ni_{50.5}$	−78	−19	9	53
$Ti_{49}Ni_{51}$	-153	-114	-89	-40
$Ti_{49}Ni_{51}Cu_{10}$	8	30	35	50
$Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$	21	41	53	67
$Ti_{44}Ni_{47}Nb_{9}$	-175	-90	-85	-35
$Ti_{42.2}Ni_{49.8}Hf_{8}$	50	69	111	142
$Ti_{40.7}Ni_{49.8}Hf_{9.5}$	61	90	118	159
$Ti_{40.2}Ni_{49.8}Hf_{10}$	103	128	182	198
$Ti_{35.2}Ni_{49.8}Hf_{15}$	95	136	140	210
$Ti_{30.2}Ni_{49.8}Hf_{20}$	127	174	200	276
$Ti_{48}Ni_{47}Zr_{5}$	20	65	75	138
$Ti_{43}Ni_{47}Zr_{10}$	45	100	113	165
$Ti_{38}Ni_{47}Zr_{15}$	100	175	175	230
$Ti_{33}Ni_{47}Zr_{20}$	205	275	265	330
$Ti_{50}Pd_{50}$	550	563	580	591
$Ti_{50}Ni_{20}Pd_{30}$	208	241	230	241
$Ti_{50}Ni_{10}Pd_{40}$	387	403	419	427
$Ti_{50}Ni_{5}Pd_{45}$	467	486	503	509
$Ti_{50}Ni_{45}Pt_{5}$	10	29	36	49
$Ti_{50}Ni_{40}Pt_{10}$	-8	18	-27	36
$Ti_{50}Ni_{30}Pt_{20}$	241	300	263	300
$Ti_{50}Ni_{20}Pt_{30}$	537	619	626	702

NiTi bazlı üçlü alaşımlar ve bunların ilişkili dönüşüm sıcaklıklarının örnekleri Çizelge 2.3'de verilmiştir. Bu değerlerin büyük ölçüde malzeme eğilimlerini gösterebilmek için, geçmişine, ısıl işlemine bağlı olan değerler olduğu unutulmamalıdır [4].

2.8. Şekil Bellek Alaşımlarının Kullanım Alanları

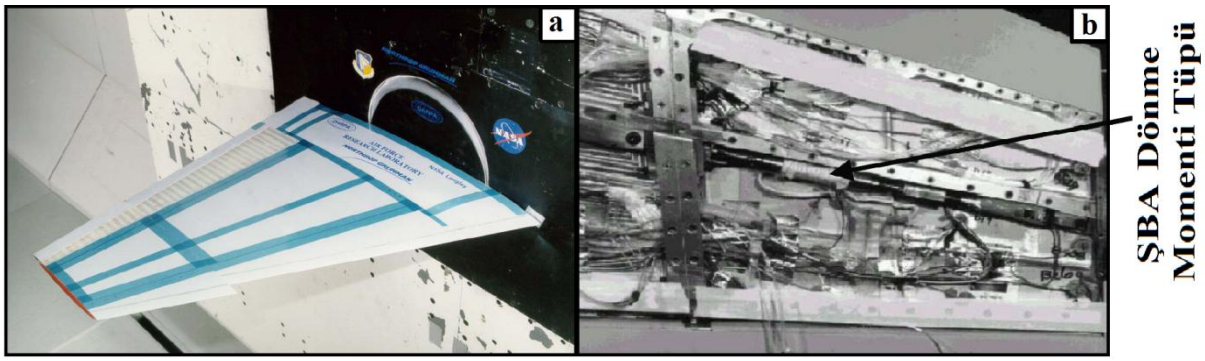
Hemen hemen eşit atomik yapıya sahip titanyum-nikel bazlı alaşımlar şekil bellek özellikleri ve süperelastiklik özellikleri nedeniyle fonksiyonel olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Bu malzemelerin iyi süneklilik, yüksek korozyon ve yorulma dirençlerinin yanında yüksek sönümleme kapasiteleri ciddi mukavemet ve tokluğa sahip olmaları farklı endüstri alanlarında ve çeşitli ticari uygulamalarda önemli yer bulmasına neden olmuştur. Bunların başında da tıp sektörü gelmektedir [60]. Bu alaşımların eşsiz özellikleri yukarıda belirtilen özelliklerle sınırlı kalmayıp, biyomedikal uygulamalar için gerekli özellikleri sağlamakta olup, biyomedikal uygulamalarda da kullanım alanı bularak sistematik çalışmalar yapılmaktadır [60-63].

Son yıllarda mühendisler ve diğer tasarımcılar için birçok alanda termal enerjiyi mekanik işe dönüştürmek için ŞBA ve uygulamalarını, problemleri çözmede ve gerçek dünya uygulamalarında kullanmaktadırlar. Bu konuda en çok bilinen örneklerinden biri, 1971 yılında F-14'de kullanılan hidrolik boru bağlantısıdır. Bu zamandan beri çeşitli sektörlerde mühendislik problemlerini çözmede ŞBA'ın eşsiz özelliklerinden faydalanılmaktadır. ŞBA'da havacılık sektöründe ve denizcilik uygulamalarında, cerrahi aletlerde, tıbbi uygulamaların demirbaşlarında ve çeşitli alanlarda büyük bir ilgi görmektedir [4].

TiNi ŞBA endüstriyel uygulamalarda büyük üretim kapasitelerine ulaşmasına rağmen, tıp alanındaki kullanımı büyük hacimlerde olup, esas kullanım alanları tıp ve dişçiliktir [64]. İyi biyo uyumluluk ve manyetik rezonans görüntüleme (MRG) kapasitesi ile olağanüstü özellik kombinasyonları (Şekil hafıza ve süper elastikiyet), yüksek mekanik özellikleri ile birleştiğinde (yüksek yorulma direnci ve mükemmel burulma direnci, v.b.), TiNi alaşımlarını biyomedikal ve diş alanlarında (stentler, ortodontik teller kemer, filtreler, ortopedik cihazlar, klinik araçlar, kılavuz teller, çene ve yüz gereçlerinde, diş implantları, boyun ve bel omurlarının iyileştirmelerinde, kemik plakaları ve kemik çapa ve omurga kırığı tespit ve onarım) eşsiz bir malzeme özelliği sağlamaktadır [49, 65-72]

2.8.1. Uçak sanayi uygulamaları

ŞBA'lar havacılık sektöründeki sabit kanatlı uçaklarda, döner kanatlı uçaklarda, uzay araçlarında ve bu alanlardaki çalışmalarda halen ilerleme kaydedilmektedir. ŞBA'lar kullanılarak menteşesiz uçak kanatçıklarında tel kiriş gerilmeleri sayesinde F-18 uçak kanatlarında hesap edilen açıklığı kanat büküm ile doğrultulması sağlanmıştır. ŞBA'lar ile 1:6 ölçeğine kadar tatmin edici şekilde gücü elde edilebilirken, bu tork tüpü ile kanadı tam ölçekli şekilde çalıştırmak başarılamamıştır. Resim 2.1'de tork tüpünün kurulumu görülmektedir [4].



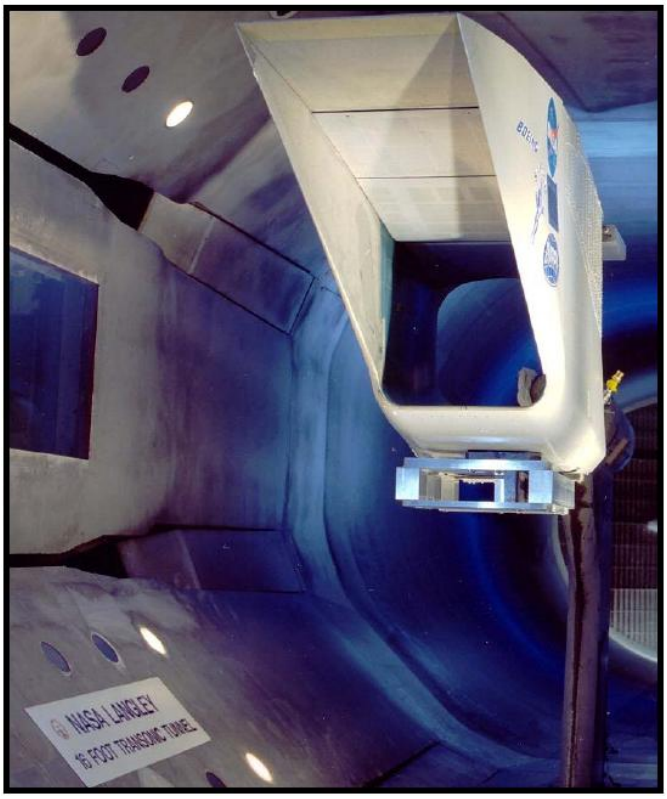
Resim 2.1. (a) SMART Kanat modelinin genel görünümü, (b) ŞBA tork tüplerinin Faz1 yüklemesi esnasında kesit görünümü [4].

ŞBA elemanlarını uçak parçalarının içine yerleştirmek için birçok çalışma yapılmıştır. Böyle bir çalışma ile, değişken geometrili bir kanat profilinin gelişmesi sağlanmıştır. Bombeli ŞBA hareketi ile birlikte, bu kanat profilinin etkin bir simetrik yapılandırılması sağlanabildi.

Uçak gövdesi içerisindeki ŞBA'ların kullanımı ile birlikte diğer pek çok küçük elemanlarında harekete geçmesini sağlamıştır. Davranış boyutları çok geniş bir boyuta sahip olması nedeniyle ŞBA'lar küçük elemanlarda kullanılabilirler. Bazı araştırmalar da martenzitik dönüşüm yoluyla elastik değişimle sertlik sağlayan ŞBA elemanları kullanarak uçakların yapısal panelleri, dinamik özelliklerinin optimizasyonu sağlanmıştır.

SAMPSON programı aracılığıyla tahrik sistemlerinin aktif maddelerinin faydası gösterildi. Bu programda ŞBA'ın bir kullanım alanı olan F-15 motor girişinde geometri değişikliği oldu. Bu çalışma, bir tam ölçekli girişine ve deneysel kurulumu olarak Şekil 2.2'de

görülebilmektedir. Yaklaşık toplam 26 700 N toplam gücü 34 tel/çubuk içeren ŞBA demetlerinin kullanılması ile elde edilmiştir. Bu üretilen kuvvet 9° boyunca giriş kaputu döndürülmüştür. SAMPSON programı tarafından test bir başka kavramı ŞBA'ın çalıştırılmasıyla daha karmaşık bir sistem üzerinden giriş ağzının şeklini değiştirerek bir kavram elde edildi [4].

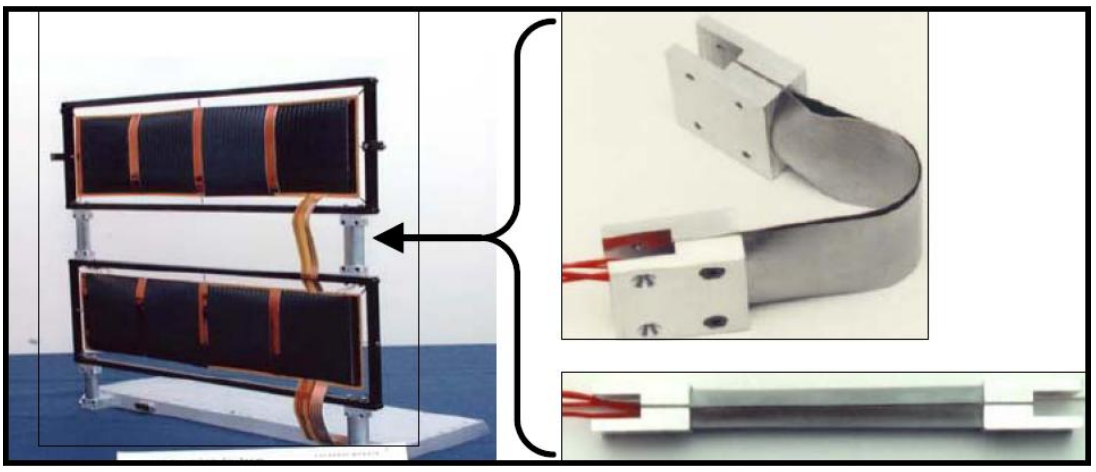


Resim 2.2. NASA Langley Transonik Rüzgar Tüneli kurulu olarak SAMPSON F-15 giriş kaputu [4]

Dünya çapında, motorların iniş ve kalkış esnasındaki gürültü seviyeleri düzenlenir hale gelmiştir. Bu gürültüyü azaltmak için bazı tasarımcılar, egzoz gazlarının akışını karıştırmak ve motor gürültüsünü azaltmak için zikzaklı bir bağlantı geliştirmişlerdir. Araştırmacılar ŞBA demeti parçalarını zikzaklar içerisine gömülü olabilecek bir şekilde yerleştirmişlerdir. Böylece ŞBA kirişleri düşük irtifalı uçuş veya düşük hızda uçuş esnasında zikzaklı akışla karıştırma ve gürültüyü azaltabilme özelliği sağlamıştır. Yüksek irtifa, yüksek hızlı uçuş sırasında, bu ŞBA demeti parçaları martenzit halinde soğuk olacak şekilde zikzaklı bir hal alarak doğrultma ve motor performansını artırabilmektedir. Bu değişken geometrili zikzaklı yapı Boeing'in şuan ki tasarımında mevcuttur (Resim 2.3) [4].



Resim 2.3. Boeing değişken geometrili zikzak uçuş testi [4]

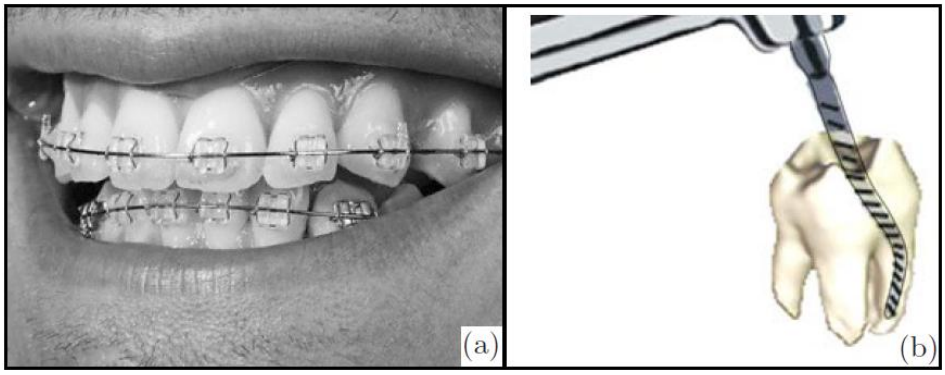


Resim 2.4. HEGP ve ŞBA katlanmış ve dağıtılan yapılandırmalarının menteşe gösterimleri [4]

ŞBA'lar güneş panelleri gibi çeşitli bileşenlerin harekete geçirilmesinde kullanılmaktadırlar. Kullanılan bu ŞBA elemanları güneş toplayıcılarını harekete geçirmek için ilk dizaynlardan biridir. Burada Hafif Esnek Güneş Panelleri yaklaşık 30 saniye içerisinde ısıtma ile birlikte üzerinde menteşe gibi ŞBA şeritlerden oluşan parçaların katlanması ile oluşur. Tasarlanan kavramın şekli yukarıda görülebilmektedir (Resim 2.4).

2.8.2. Tıbbi uygulamalar

ŞBA'ın özellikleri çeşitli diş uygulamalarında başarıyla kullanılmıştır. Nitinolun diğer alternatif malzemelere göre, 1970'lerden beri diş tellerinde daha etkili olduğu bilinmektedir. Paslanmaz çelik gibi doğrusal elastik bir malzeme olarak, küçük bir miktardaki düzeltici hareketin olması diş üzerinde gerginliğin büyük miktarda artmasına neden olur ve streste büyük bir artış kaydedilir. Sözde elastik tellerin avantajı gerçek olmayan elastiklik platosunun faaliyet yeteneğinin, malzemenin yaklaşık sıfır gerilim değişimi ile geniş bir gerinim oluşturabilmesidir. Bunun bir sonucu olarak da paslanmaz çelik ile karşılaştırıldıklarında ortalama daha uzun bir süre dişi taşımak için güç sağlarlar. Ayrıca, malzeme kompozisyon ve işlem süreci optimum kuvvet ile farklı düzeylerde üretilebilirler. Resim 2.5.a'da Nitinol bir diş teli görülebilmektedir.



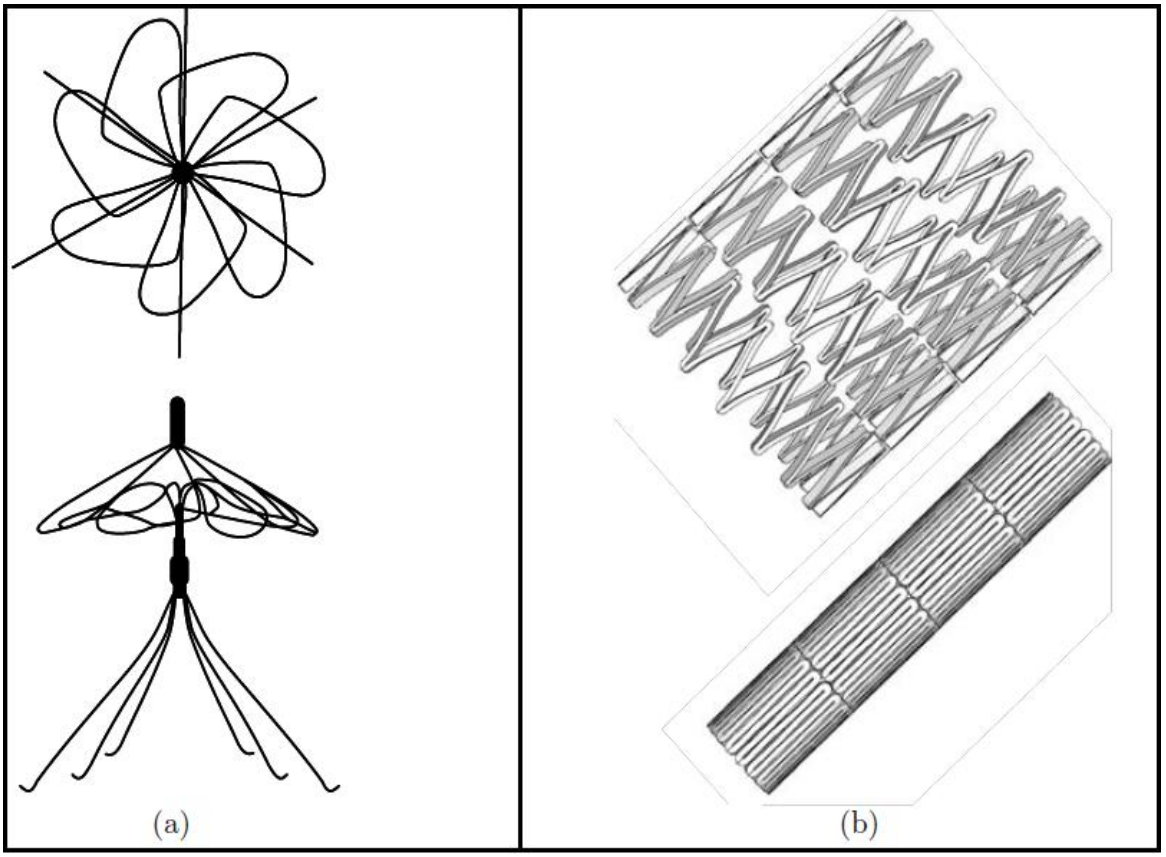
Resim 2.5. ŞBA'ın Diş uygulamalarından: (a) Diş uygulamalarında kullanılan Nitinol diş teli (b) Diş kök kanalının açılmasını gösteren şematik NiTi

ŞBA'lar için bir başka önemli diş uygulaması, diş içerisine sondaj içeren kök kanal cerrahisi, dikkatli bir diş delinmesi ile gerçekleştirilir (Resim 2.5.b). Burada Nitinol kullanılmasının büyük avantajı yüksek gerilmelere maruz kalan oldukça yüksek bükme açıları olmasının yanında, devirli dönüşlerede dayanabilir olmasıdır.

2.8.3. Kalp damar uygulamaları

İlk ŞBA aleti Simon Filtresi oldu. Aygıt, kan akışında hareket eden pıhtıyı hapseden bir filtre görevi görür. Hapsolmuş pıhtılar sonunda çözülür. Genişlemiş olarak ayrı duran parça deforme edilir ve sonda içinde kısıtlandırılır. Dikme esnasında, ortam sıcaklığıyla filtre malzemesi A_s'ı aştığında filtre kan yoluyla dağıtılır. Sınırlama ile gelen açma ve

ŞBA'ın aktif özellikleri ile filtre genişler ve Resim 2.6.a'da görüldüğü gibi orijinal şeklini alır.

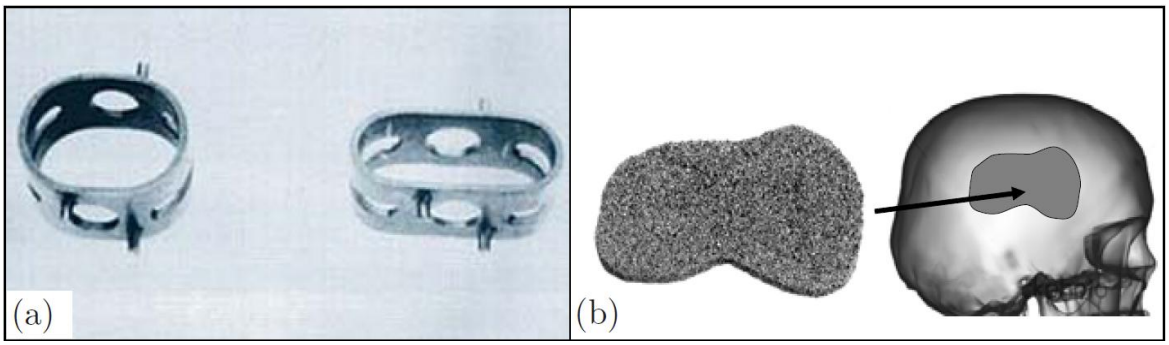


Resim 2.6. ŞBA'ın mühendislik özelliklerini kullanmak için Kalp Damar Cihazları: (a) Simon filresinin üstten görünümü (üstte) ve dağıtılmış yandan (aşağıda) şekli, (b) Nitinol stentin açılarak gösterilmiş (yukarıda) ve kapalı durumdaki (aşağıda) şekilleri.

Kendiliğinden genişleyen bir NiTi stantin kalp damar uygulamalarında yaygın kullanılan şeklidir (Resim 2.6.b). Diğer geleneksel stentler gibi bu cihazda kan damarları gibi vücutta boru geçişli şeklin iç çevresini desteklemek için kullanılır. Geleneksel çelikler paslanmaz çelik kullanılarak yapılır. Bu stentler bir şişme balon yardımıyla arter duvarlarının boyutu ve sonda boyutunun genişletilmesi ile sağlanır. Balon söndükten sonra çelik stent genellikle elastik boşalmaya maruz kalarak gevşek bir hal alır. Geleneksel yönteme göre kendinden genişleyen NiTi stentler cazip bir alternatif sağlamaktadırlar. Resim 2.6.b'de kapalı ve açık şekilde bulunan Nitinol stent görülmektedir.

2.8.4. Ortopedik uygulamalar

Ortopedik uygulamalar için geliştirilen cihazlar incinmiş, zayıflamış veya kırılan kemiklerin desteklenmesi için kullanılır. Bu gibi parçalara örnek ise omurilik boşluk omurudur (Resim 2.7.a). Bu omurlar iyileşme sürecinde hareketi önlemek için takviye sağlamada kullanılırlar. Böylece esneklik sağlarken aygıt eklem üzerinde sabit bir kuvvet uygular.



Resim 2.7. ŞBA'ın ortopedik uygulamaları, (a) Martenzitik ve östenitik konuşlanma durumlarını gösteren Omurga tutucular, (b) Yapay kemik implant gibi gözenekli ŞBA'ın muhtemel kullanımını gösteren bir şekil.

Gözenekli ŞBA madde biçimdeki çalışmaların diğer bir kullanım alanını ise sunni kemik implantlar oluşturmaktadır (Resim 2.7.b). Malzemelerin gözenekli yapısı mevcut kemik dokusundan içeriye doğru hareket ederek yapıştırma gücünü artırır. Ayrıca, implant özellikleri (sertlik ve gözeneklilik) kemiğe uyacak şekilde tasarımı gerçekleştirilebilir. Ayrıca ŞBA implantlar kırık ve tamiri gereken kemiklerin parçalarını sabitlemede ve iyileştirmede kullanılmaktadır.

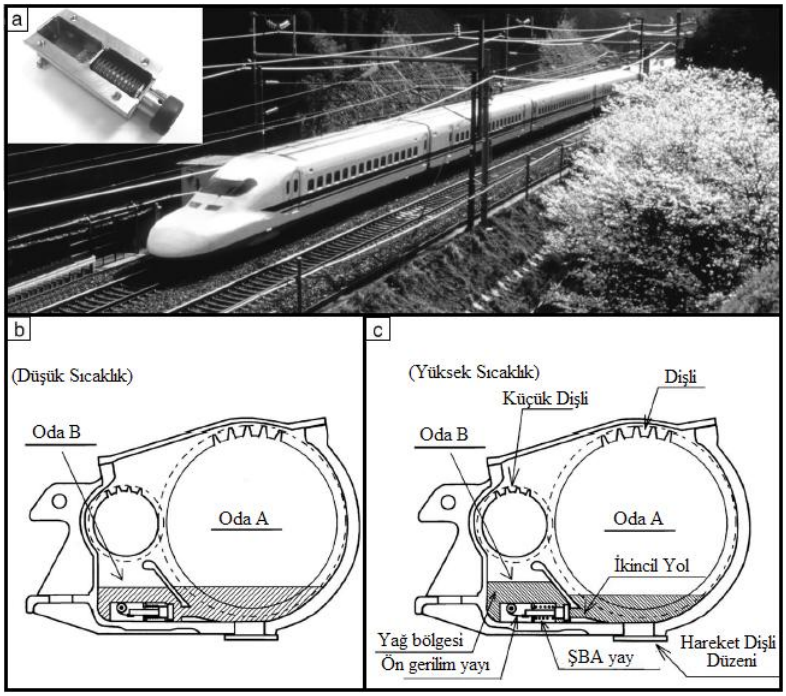
2.8.5. Cerrahi alet uygulamaları

Tıptaki gelişmeler laparaskobik cerrahi kullanımını artırmak için devamlı çalışılmaktadır. Bazı laparoskobik cerrahinin özel bir fonksiyonu için arzu edilen boyuta genişleme ve sonrasında küçük deliklerden sokulup ilerleyen araçları sağlayan teknolojilerden bazısıdır. ŞBA'lar psedo plastiklik (yalancı plastiklik) ve şekil hatırlama etkileri nedeniyle geleneksel malzemelerle karşılaştırıldıklarında daha yaratıcı tasarımlar sunabilmektedirler. Böyle bir araçla ŞBA sepeti safra taşlarını yok etmek için kullanılırlar. Şekil hafiza etkisi

kullanılarak elde edilen araçlara örnek olarak; laparaskopi işleminde kullanılan tutucular, makas ve maşa gibi cerrahi araçları gösterebiliriz.

2.8.6. Taşıma uygulamaları

ŞBA'lar otomobillerde, darbe algılamak için sönümleme ve harekete geçirmeye kadar birçok uygulamada kullanılmıştır. Psedo plastik davranışları histerisi titreşimleri ve etkisini dağıtmak için etkili bir sistem sağlar. Bu özelliği ise askeri ve ticari uygulamalarda zırhlı araçlarda darbe emilimi için kullanılmıştır. ŞBA'lar aynı anda sensör ve tahrik amaçlı kullanılabilir [4].



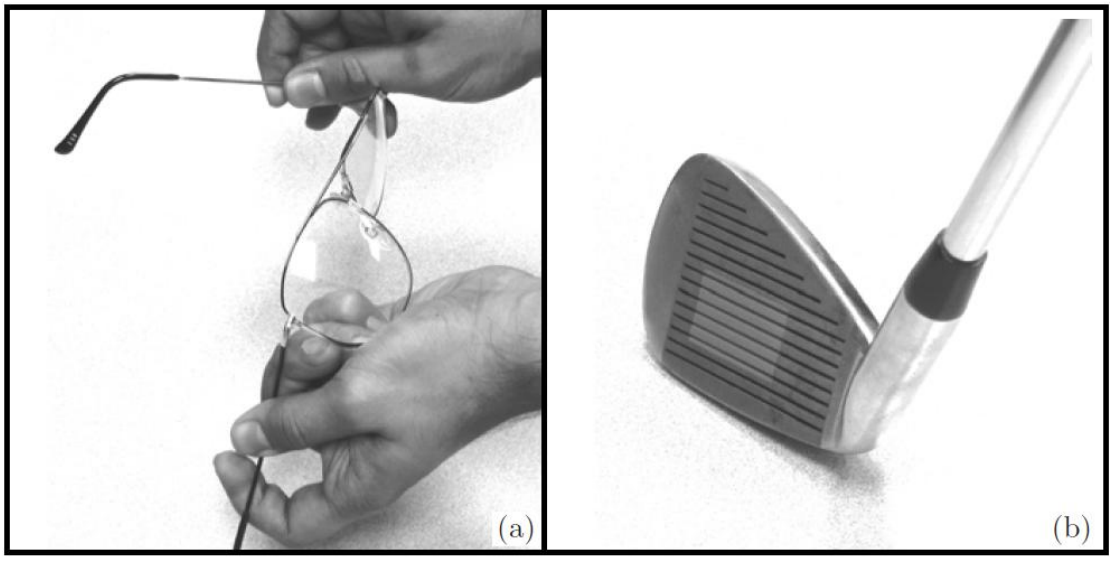
Resim 2.8. Shinkansen yüksek hızlı treni için bir ŞBA ile üretilmiş otomatik yağ seviyesi ayar uygulaması. (a) Shinkansen Nozomi-700 yüksek hızlı tren Fotoğrafı, ŞBA sarmal yay ve bir kayış tipi eğimlendirme yayından oluşan bir yağ seviyesi ayarlama cihazını göstermektedir. (b), (c) dişli sisteminin yapısı [41]

Japonya'da Shinkansen hızlı treni için kullanılan yağ seviyesi ayarlama cihazı olmuştur (Resim 2.8.a). Resim 2.8.b ve Resim 2.8.c Shinkansen için, küçük dişli, büyük dişli ve yağlama için yağ haznesinden oluşan tahrik dişli sistemini göstermektedir. Bu cihaz trenin yüksek sürüş hızına ulaşıltığında, dişli kutusu içerisindeki sıcaklık artışını engellemeyi sağlar [41].

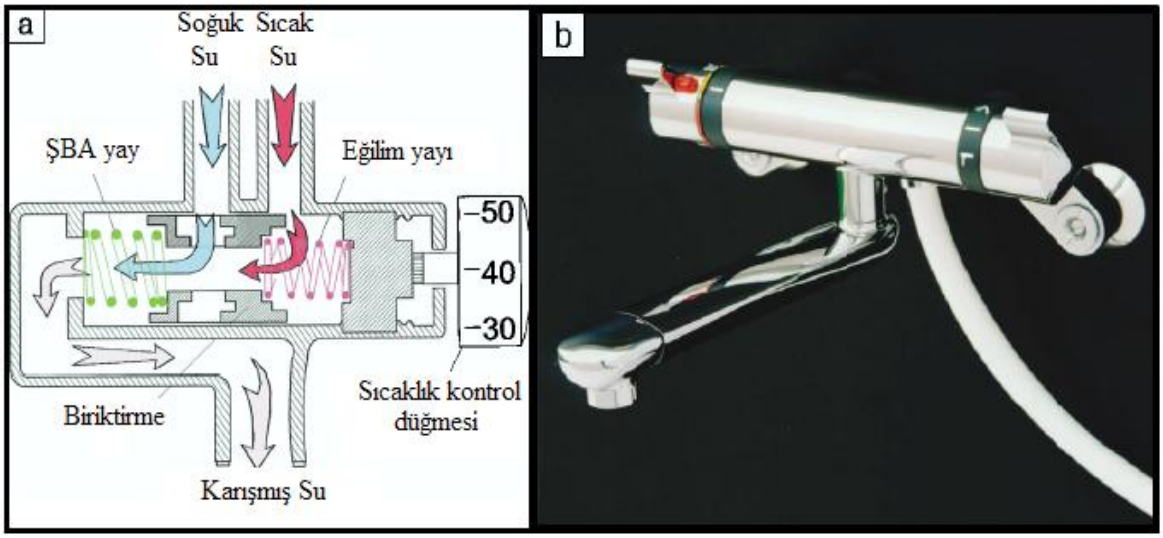
2.8.7. Diğer uygulamalar

ŞBA'lar havacılık, ulaşım ve sağlık sektörleri dahil olmak üzere birçok diğer alan ve uygulamalarda kullanılmaktadır. ŞBA'ın kuyu içi sondaj işlemindeki delgi ürünlerinde ve koruma sistemlerinde sahip olduğu eşsiz özellikler petrol endüstrisinde de kullanımını sağlamıştır. Kahve makineleri ve prinç pişirme gibi günlük hayatta kullanılan makinelere ŞBA parçalar ilave edilmiştir. ŞBA ile donatılmış bir prinç makinesi belirli bir sıcaklığa ulaştığında ve aşırı buhar salınımı gerçekleştirdiğinde vanası faaliyete geçer.

Psedo elastik davranışı, aynı zamanda, geniş bir uygulama aralığında kullanılmaktadır. Sivil yapılardaki titreşimlerin kontrol cihazlarında, geliştiriciler NiTi'nin psedo elastiklik kabiliyetiyle enerjiyi büyük bir histerisisle dağıtma özelliğinden faydalanarak gerçekleştirmişlerdir. Diğer uygulamalardan, esnek metal gözlük ve kulaklık olan psedo elastik davranış sergileyen kırmadan bükülebilir araçlardandır. Golf kulüpleri gibi spor malzemelerinin kullanıldığı alanlarda, ŞBA sopaların içerisine yerleştirilerek çarpma etkisi azaltılmıştır. Resim 2.9'da psedo elastik bir gözlük çerçevesi ve içinde bir psedo elastik ŞBA gömülü bir golf sopasının resmi gösterilmektedir [41].

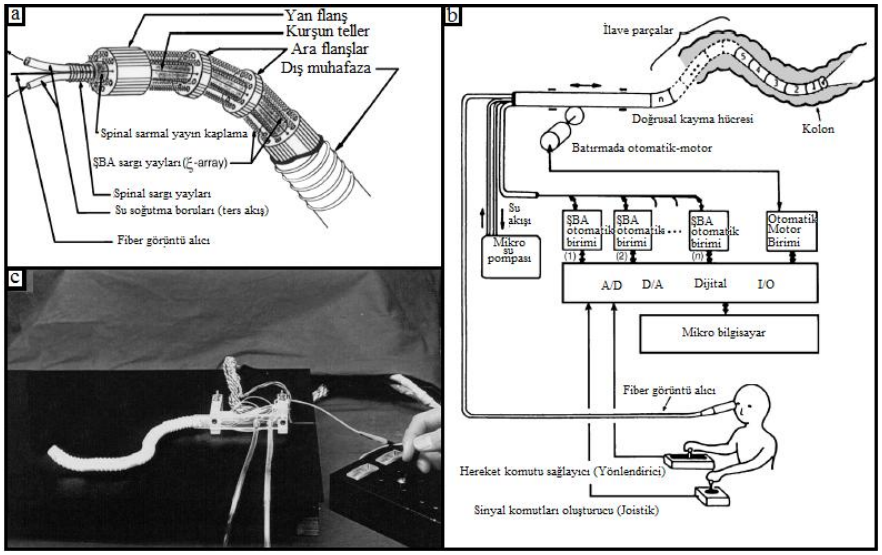


Resim 2.9. ŞBA'ın ticari psedo elastik uygulamaları. (a) Psedo elastik göz cam çerçeveleri, (b) Golf sopasına gömülü psedo elastik ŞBA [41].



Resim 2.10. Şekil bellek alaşımla sıcaklıkla karıştırma vana örneği (a) Kesit görüntüsü ve (b) ticari olarak elde edilebilir vana [41]

Diğer bir örnekte Resim 2.11'de görüldüğü gibi küçük boyutlu otomatik çalıştırıcı tarafından idare edilen çok dereceli serbestliğe sahip "aktif endoskop" örneği bulunmaktadır. Resim 2.11.a'de görüldüğü gibi endeskop cihazı çeşitli elektrik direnci ile geri beslemeyle çalışan, kumanda kolu ile kontrol edilen, farklı bükülme açılarına sahip parçalardan oluşur. Resim 2.11.b'de görüldüğü gibi kişisel bilgisayar yardımı ile hastaya rahatsızlık vermeden kalın bağırsak içerisine endoskopi yapmakta kullanılmaktadır [41].



Resim 2.11. Etkin bir endoskopi için ŞBA uygulaması. (a) Endoskopi birim bölümü için aktif hücre. (b) Aktif endoskopi için üretilen mevcut test ünitesi. (c) Hareket testi için üretilen aktif endoskop [41].

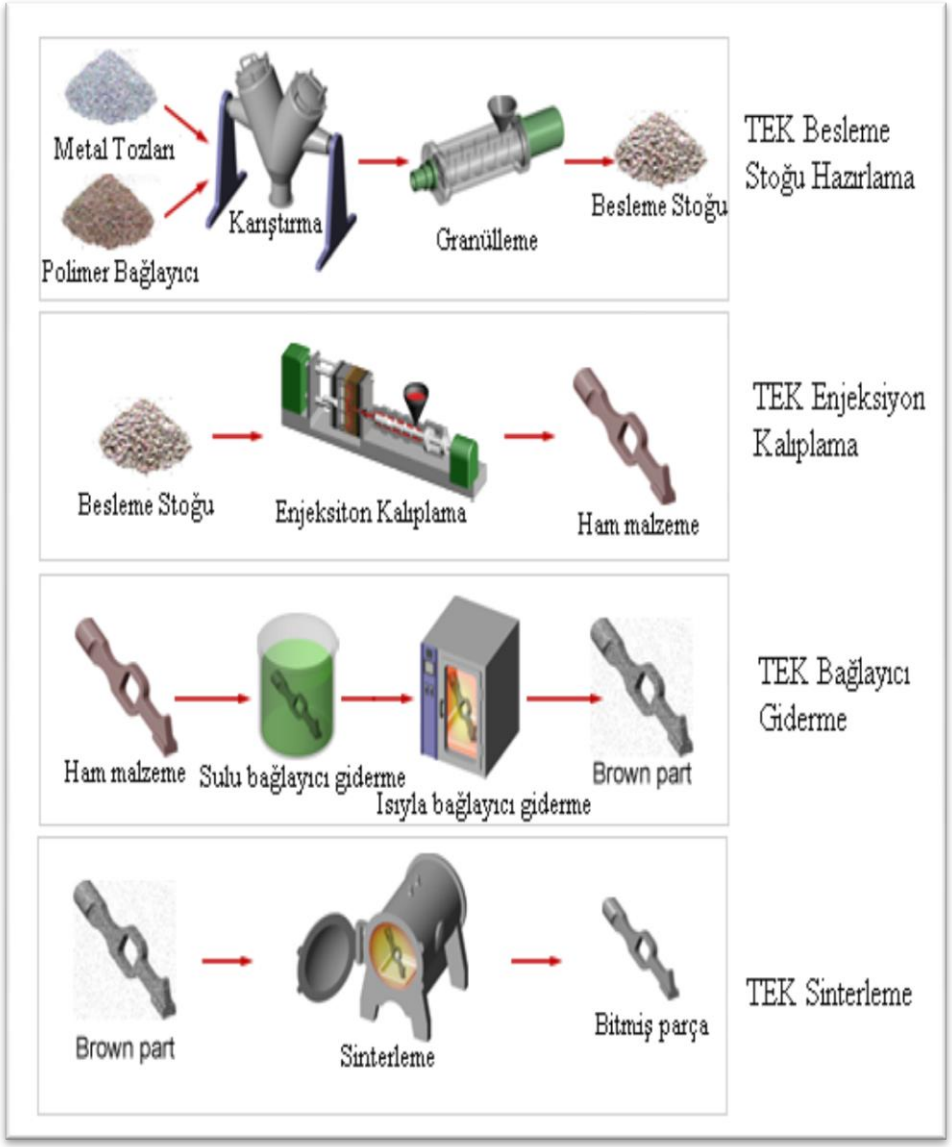
Yapılacak yeni çalışmalarda, yenilikçi bir yaklaşım olan ŞBA kabloları farklı kalıplar şeklinde örerek karmaşık yapıya sahip ürünleri; haddeleme, katlama ve kemer şeklini alma gibi farklı şekillerde olacağını göstermektedir. ŞBA'ı kullanarak bu tür eşsiz yapılandırmaları elde etmek için yeni tasarım çalışmaları için yeni umutlar açabilir [4].

3. TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA

3.1. Giriş

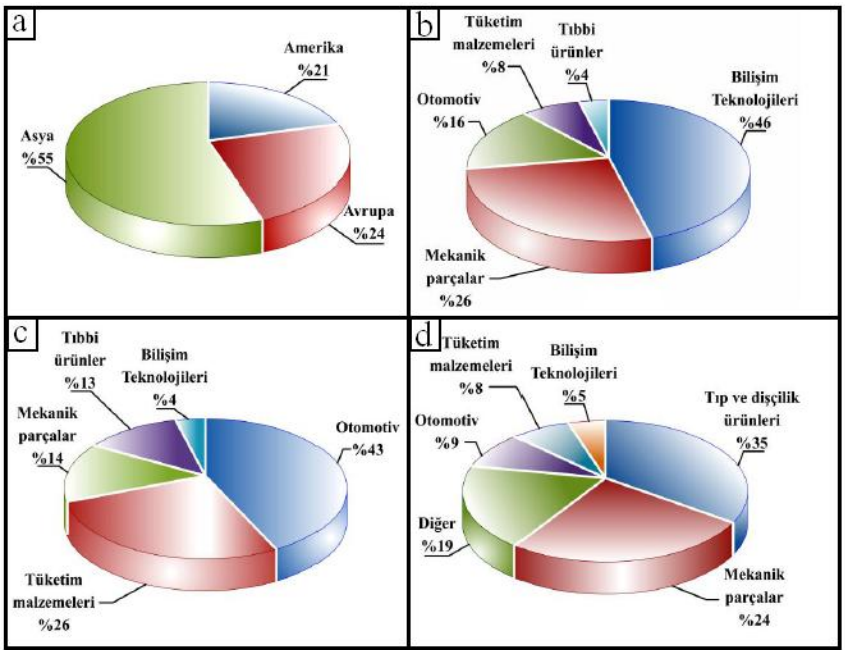
Toz Enjeksiyon Kalıplama (TEK), parça üretim metotlarından biri olup, ilk olarak plastik enjeksiyon kalıplama yönteminden türetilmiştir [73]. TEK yöntemi, metal enjeksiyon kalıplama ve seramik enjeksiyon kalıplama yöntemlerini kapsayan, karmaşık şekilli parçalarda, yüksek kapasite ve istenilen son şekilli parça üretimine imkan sağlayan üretim metodudur [74]. TEK metodu ile izostatik presleme ve kalıp döküm yöntemindeki üretim sınırlandırmaları ve ölçüsel sınırlandırmalar ile oluşan hata ve tolerans sınırlamalarını, metal kalıp parçalardaki mekanik özellikler ve geleneksel toz parçalarındaki boyut sınırlandırma problemlerinin önüne geçilebilmektedir [75]. TEK yöntemi ile geleneksel yöntemlerle üretilmesi yüksek maliyetli veya imkansız olan parçaları (ör; aşırı gevrek ve sertliğe sahip olan yapısal seramik parçalar), kimyasal içeriği belirlenmiş karmaşık geometrik parçaları (ince kesitli ve yüksekliği boyunca katmanlı parçalar dahil olmak üzere), kolaylıkla üretilebilmektedir [76]. TEK işlemi genel itibari ile dört temel adımda gerçekleşmektedir. İlk aşamada besleme stoğu hazırlama, ikinci aşama da enjeksiyon kalıplama makinesinde kalıp içerisine enjeksiyon edilir. Sonraki üçüncü aşamada bağlayıcı giderme ve son aşamada ise sinterleme ile TEK işlemi sona erer [77,78]. Şekil 3.1'de Toz enjeksiyon kalıplama yöntemine ait üretim aşamaları görülmektedir.

Ticari olarak TEK metodu yaklaşık olarak 1980'li yıllarda başlamıştır. TEK yöntemi hassas döküm, soğuk izostatik presleme işleme ile parça üretimi gibi kullanım alanı geniş yöntemlerle rekabet etmektedir. TEK yöntemi ile geleneksel toz şekillendirmedeki fazladan işleme maliyetleri, izostatik ve kalıba dökümdeki sınırlandırmaların ve ayrıca döküm yöntemindeki hata ve tolerans sınırlandırmalarının önüne geçilerek istenilen başarı sağlanmıştır [79].

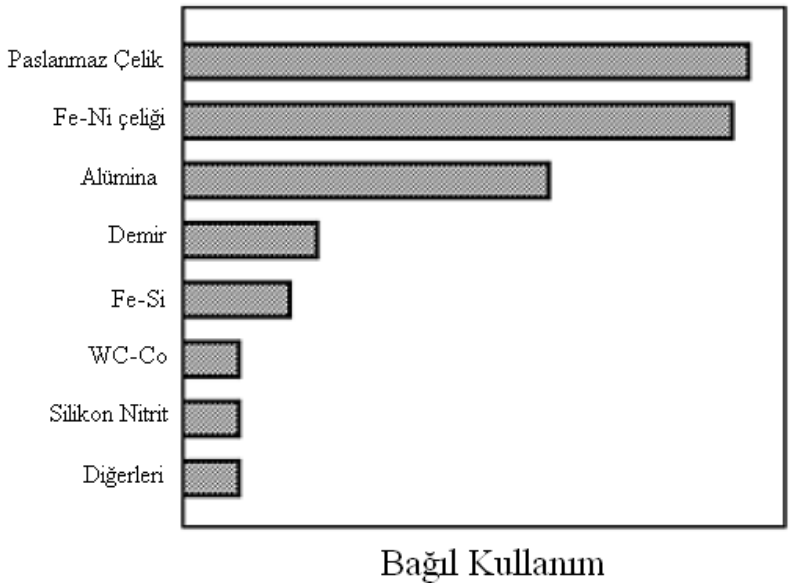


Şekil 3.1. Metal enjeksiyon kalıplama metodu [80]

Metal enjeksiyon ve seramik enjeksiyon kalıplama yöntemlerini kapsayan TEK yöntemi, önemli bir üretim metodu olup yıllık satış değeri 1,5 milyar dolardan fazla olduğu düşünülmektedir. Metal enjeksiyon ile parça üretimi, TEK üretim sisteminde yaklaşık %90'lık bir miktarı kapsamaktadır. Bu miktar dünya çapında yaklaşık yılda %20'den fazla büyüme göstermektedir. Son veriler, Asya'nın dünyanın en büyük TEK parçası üretimine sahip olduğuna, Avrupa ve Kuzey Amerika'nın da Asya'yı takip ettiğini göstermektedir.



Şekil 3.2. Dünya'daki TEK kullanım oranları ve bölgesel olarak dağılımları [18,81].



Şekil 3.3. TEK üretiminde malzeme üreiminde kullanılan tozların bağıl oranları [77]

Şekil 3.2'de Dünya'daki TEK kullanım oranı görülmektedir [81]. Bu inanılmaz büyüme önümüzdeki 5 yıl içerisinde azalamayacağı düşünülürken, evrensel sanayi analistlerinin birlikte yaptığı açıklamalarda; seramik TEK market ve dünya metali grubunun tahminlerine göre 2017 yılında 3.7 milyar düzeylerine ulaşacağı düşünülmektedir [82]. Bu içerikler göz önüne alındığında TEK ile malzeme üretiminde, metal malzemeler arasında en yaygın kullanılanı çelik alaşımlarıdır (Şekil 3.3).

3.2. Toz Enjeksiyon Kalıplama Teknolojisinin Avantajları

Geleneksel malzemelerin yanı sıra, TEK yöntemi ile Nikel süper alaşımları, intermetalikler, kıymetli metaller, refrakter metaller ve seramik kompozitlerle güçlendirilmiş seramik fiberler üretilebilir. Katmanlı bir yapı meydana getirmek için eş-kalıp yöntemine imkân sağlaması ayrı bir olanaktır. Bu tip bileşimler ham şartlarda elde edilir. Bu özellik ile, korozyon bariyerleri, aşınma yüzeyleri, elektriksel ara bağlantıları veya yüksek dayanıklılığa sahip yapılar elde etmeye imkan sağlamaktadır [19].

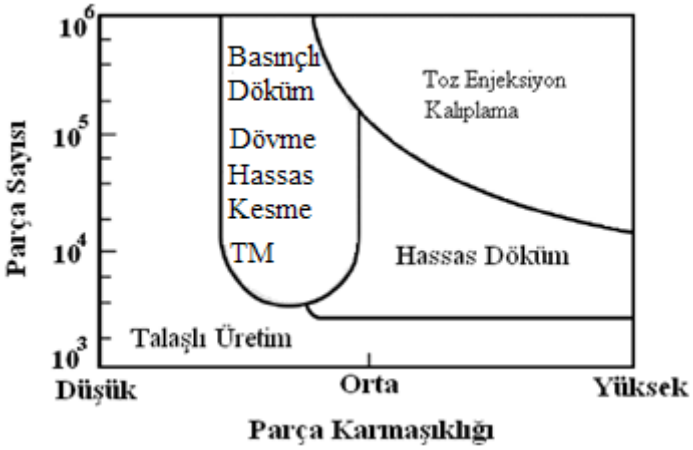
Bütün teknolojilerde olduğu gibi, TEK teknolojisinin merkezinde de ekonomiklik oluşu önemlidir. TEK teknolojisi aşırı karmaşık yapıya sahip malzemelerin üretiminde düşük maliyetlerle üretime imkan tanır. En büyük avantajı ise taşlama, işleme, delme ve sıkma gibi ikincil işlemlere ihtiyaç bırakmadan hassas parçaları tek seferde üretebilmeye imkân sağlamaktadır. Ayrıca, besleme stoğu malzemeleri (akıcılar, yolluklar ve hasarlı kalıplar) neredeyse %100'ü tekrar kullanılabilmektedir. Bu ise rafrakter malzemeler, özel seramikler ve kıymetli malzemelerin ham malzemesinin pahalı olmasından dolayı çok önemlidir [19]. Genel itibari ile TEK üretiminde istenen genel özellikler Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. TEK için genel kriterler [19]

Özniteliği	Minimum	Maksimum	Normal
Kalınlık, mm	0,2	25	10
Kalınlık Değişimi	yok	x100	x2
En büyük boyutu, mm	2	1 000	100
Toleranslar, % (standart sapması)	0,03	2	0,3
Boyutsal özellikleri sayısı	20	1 000	100
Kütle, g	0,002	20	40
Malzeme	Basit element	Kompozitler	Alaşımlar
Özellikler	Önemli değil	Ulaşılabilecek en yüksek	El kitabı
Her bir parça için fiyat, $	0,20	400	2
Yıllık üretim miktarı	200	20 000 000	150

TEK'in avantajlarından biri; genellikle hassas parçalar için gerekli olan delme, talaşlı işlem, taşlama veya delik işleme gibi ikincil işlemlere ihtiyaç bırakmamasıdır. Bu özellikle tungsten, kompozitler, intermetalikler ve seramikler gibi sert malzemeler için ikincil işlem

maliyetlerinin düşük olması anlamına gelir. Ayrıca toz-bağlayıcı karışımının (yolluk, dağıtıcı ve hasarlı ham parçalar da dâhil) geri dönüşümünün mümkün olması sayesinde malzemenin %100'üne yakını kullanılmış olur. Diğer bir ifadeyle malzeme israfı olmamaktadır. Bu durum, refrakter metaller, özel seramikler ve kıymetli metaller gibi pahalı hammaddeler için büyük önem arz etmektedir. Şekil 3.4'te TEK'in karmaşık şekilli parçalardan yüksek üretim hacminde parça üretimek için diğer üretim yöntemlerine kıyasla daha avantajlı olduğu görülmektedir [18].



Şekil 3.4. Toz enjeksiyon kalıplama yönteminin diğer üretim metotlarıyla kıyası [83]



Resim 3.1. TEK ile üretilen parçalar [84]

TEK ürünlerinin kullanım alanlarının yaygınlaşmasının başında, yüksek performanslı ve karmaşık şekilli parçaların diğer metotlara göre daha ekonomik olarak üretilebilmesidir. TEK ürünlerinde yüksek final yoğunlukları nedeniyle, diğer toz üretim yöntemleriyle üretilenlerden daha üstündür. Yaygın olarak kullanılan tüm seramikler ve alaşımlar da dâhil olmak üzere, birçok farklı malzemeden TEK ile ürün eldesi mümkün olabilmektedir.

Bunlara örnek verilecek olursa; çelik, paslanmaz çelik, takım çeliği, silisyum nitrür, demir karbür, silisyum karbür, bakır, tungsten, ağır metaller, nikel esaslı alaşımlar, kobalt esaslı alaşımlar ve tungsten-bakır veya molibden bakırı da içeren kompozitler gösterilebilir. Geleneksel malzemelerden başka TEK ile aynı zamanda nikel esaslı süperalaşımlar, intermetalikler, kıymetli metaller, refrakter metaller ve seramik-fiber takviyeli seramik kompozitler gibi özel malzemelerden üretim yapılabilmektedir [18]. TEK ile üretilmiş farklı kullanım alanlarına sahip parçalar Resim 3.1'de görülmektedir [84].

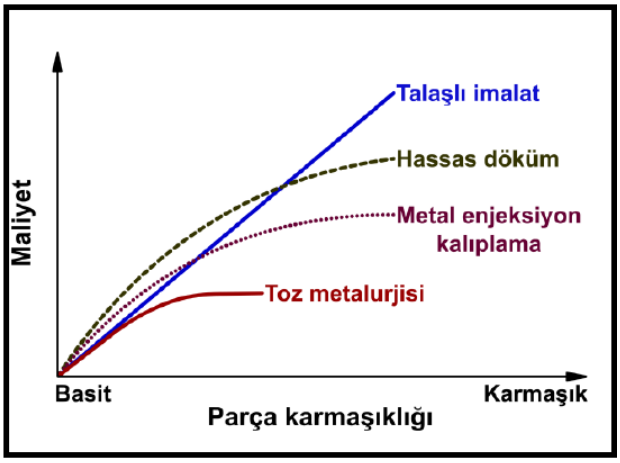
3.3. Toz Enjeksiyon Kalıplama Teknolojisinin Dezavantajları

Genel olarak TEK yöntemiyle ilgili üretimde karşılaşılan problemler aşağıda verilmektedir;

1. TEK yöntemiyle parça üretiminde toz boyutları 20 μm'nin altında ve küresel şekilli olması gerekmektedir [73]
2. Boyutları 1,5 ila 137mm aralığında ve ağırlığı ise 0,003 ila 1097 g aralığında olan malzemeler [85]
3. Sadece yüksek üretim miktarları için ekonomik olması [86]
3. TEK üretim süresi bağlayıcı giderme ve sinterleme sürelerine bağlıdır [86]
4. Bağlayıcı çıkarmada kullanılan çözücüler zehirli olabilmektedir [86]
5. Geleneksel TM üretim metodunda olmayan bağlayıcı giderme işleminin zorluğu[87]
6. Bağlayıcı çıkarma ve sinterleme aşamalarında ön görülmeyen hataların çok sayıda üretilmiş ön ürünün firesine sebep olması [87]
7. Geleneksel TM yöntemine kıyasla daha pahalı kalıp maliyeti, tezgah ve operatör maliyeti [87]
8. TEK'da kesiti büyük parçaların bağlayıcı giderme işlemi uzun zaman almaktadır.

Genellikle TEK ile parça üretimi, plastik enjeksiyon yöntemi ile parça şekillerinin hepsini kapsar. Fakat, halen TEK metodu ile parça üretimde basit şekilli veya simetrik eksenli geometriye sahip parçaların üretim işleminde; geleneksel üretim metotları olan talaşlı imalat veya kalıplama üretim metotları ve sinterleme metotları ile rekabet edememektedir [18].

Diğer bir sınırlandırma ise parça boyutudur. Büyük parçalar için çok fazla toz gerekmektedir (bazı bileşimlerde büyük bir maliyet oluşturur) ve kontrolü çok zor ve masraflı olan büyük kalıplama ve sinterleme makinelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Basit geometriye sahip küçük parçalar standart işleme, metal kalıpla üretim veya döküm metotları ile üretimi daha kolay ve ucuzdur [18]. Şekil 3.5'te görüldüğü gibi basit geometrili küçük parçalar standart talaşlı imalat, kalıpla presleme veya döküm teknikleriyle daha ekonomik bir şekilde üretilebilirler [18].



Şekil 3.5. Üretim teknolojilerinin parça karmaşıklığı ve maliyete bağlı olarak kıyaslanması [18]

TEK işleminde sinterleme yapmadan önce ikincil bir işlem olan bağlayıcı giderme işlemi gerekmektedir. Bağlayıcı giderme işlemi ise çok pahalı ve zaman alan bir aşamadır. Bu giderme işlemi ise merkezdeki buharın yüzey kanallarının açılması ile uzaklaştırılması işlemine dayanmaktadır [88]. Ayrıca TEK ile parça üretiminde kullanılan, küçük boyutlu tozların üretimdeki yüksek maliyetler, üretim maliyetinin büyük kısmını oluşturduğundan, büyük parçaların üretiminde engel teşkil eder. TEK işleminde diğer bir sorun ise üretilen parçalarda eksik özellik değerleri ve üretimde gerekli kalifiye personel açığıdır [18].

3.4. Toz Enjeksiyon Kalıplamada Kullanılan Tozlar

Enjeksiyon kalıplama, günümüzde çelik tozlarının şekillendirilmesinde kullanılan en yaygın yöntemdir. Kalıplama yöntemi birçok şekillendirme tekniği ile rekabet halindedir. Enjeksiyon yöntemi ile plastiklerin üretimine özgü sınırlandırmaların, geleneksel toz üretim yöntemindeki şekil sınırlandırmaları, izostatik presleme ve kalıba dökümdeki

üretilebilirlik sınırlandırmaları ve hata ve dökümdeki tolerans kısıtlamalarının üstesinden gelinebilmektedir [18].

Enjeksiyon kalıplama yönteminde parça üretilirken kullanılan çeşitli metal, alaşım ve seramik malzemeler aşağıda verilmektedir [77];

Elementler
- Berilyum
- Bakır
- Demir
- Altın
- Molibden
- Nikel
- Niobyum
- Gümüş
- Titanyum
- Tungsten

Alaşımlar
- Bronz
- Kobalt- bazlı
- Bakır-bazlı
- Altın-bazlı
- Inkonel
- Nikel esaslı çelik
- Demir-nikel
- Demir-silikon
- Nikel-bazlı
- Niobyum bazlı
- Paslanmaz çelik
- Çelik
- Stellite
- Som gümüş
- Süperalaşımlar
- Takım çelikleri
- Tungsten esaslı ağır alaşımlar

Seramikler ve bileşikleri
- Alümina ($A1_2O_3$)
- Alümina - kromit (Al_2O_3-Cr_2O_3)
- Alüminyum nitrür (AlN)
- Ferrit ($MnFe_2O_4$)
- Hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)
- Mullit ($3Al_2O_3$-$2SiO_2$)
- Nikel alüminit (Ni_3Al)
- Silika (SiO_2)
- Silikon karbür (SiC)
- Silisyum nitrür (Si_3N_4)
- Spinal ($MgAl_2O_4$)
- Titanyum dioksit (TiO_2)
- Zirkonya (Zr_2O_3)

Sermetler ve Kompozitler
- Al_2O_3-SiC
- Al_2O_3-ZrO_2
- Mo-Cu
- NbC-Ni
- Ni_3Al-Al_2O_3
- Si_3N_4-SiC
- SiO_2-Si
- TiC-Ni-Mo
- W-Cu
- WC-Ni
- WC-TaC-Co
- ZrO_2-MgO
- ZrO_2-Y_2O_3

Oluşturulacak olan besleme stoğuna tozların yüksek hacimde yüklenmesi (metaller için yaklaşık olarak hacimce %60, seramikler için ise hacimce %55), kabul edilebilir bir akış ile bağlayıcı giderme programını minimize edecek ve büzülme daha kolay kontrol edilebileceği için boyutsal kontrolün daha kolay yapılmasını sağlayacaktır. Bunun sağlanabilmesi için farklı boyutlardaki küresel şekilli parçacıklardan oluşan yüksek paketlenme yoğunluğuna sahip sistemlerin kullanılması gerekmektedir [18]. TEK için ideal bir tozun özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. TEK için ideal toz özellikleri [18]

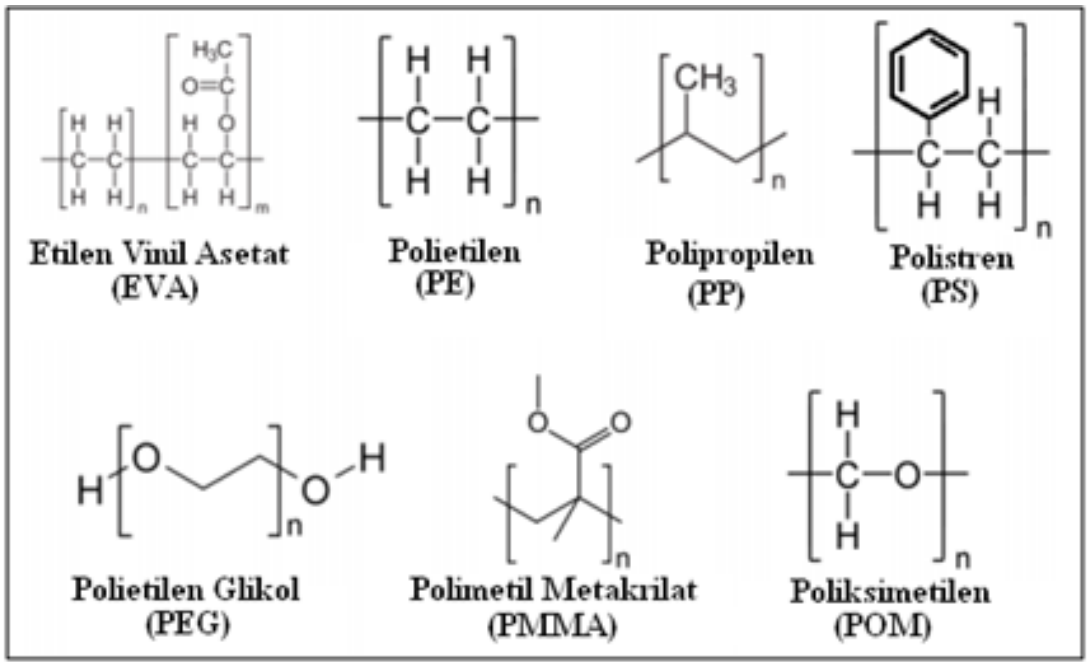
Tane boyutu	0,1 ila 20 μm arası olmalı
Ortalama tane boyutu	2 ila 8 μm arası olmalı
Vurgu yoğunluğu	En az teorik yoğunluğun %50'si
Tane şekli	Küresele yakın olmalı
Şev açısı	45°'nin üzerinde olmalı
Sıkıştırılmış şev açısı	55°'nin üzerinde olmalı
Yoğun, gözenek içermeyen parçacıklar	
Temiz parçacık yüzeyi	

3.5. Toz Enjeksiyon Kalıplamada Bağlayıcı Kullanımı

Toz enjeksiyon kalıplamada üretim işleminin büyük ölçüde başarısı doğru bağlayıcı seçimi ile başlar. Bağlayıcı iyi karşabilmeli, kalıptan kolay ayrılabilmeli, ham halde iken parça şeklini koruyabilmeli, kolay giderilebilmeli ve parçada kalıntı karbon veya diğer atıklarla kirletmemelidir. Yani, kalıplama esnasından sinterlemeye kadar olan aşamada şeklini bozmadan muhafaza edebilmeli ve sonrasındeki işlemlerde nihai ürün üzerinde olumsuz etkilerde bulunmamalıdır. Bağlayıcının viskozitesi kalıplama sıcaklığı düşük olmalı (<10Pa.s) ve soğumadan sonra rijit olmalı. Bağlayıcı kolay karışım sağlayabilmek için iyi ıslatabilirlik özelliğine sahip olmalı, kalıplanmış ham parçada yüksek mukavemet (ham mukavemet) ve enjeksiyon kalıplama esnasında segregasyonu engellemelidir. Ayrıca bağlayıcılar bütün işlemler esnasında çevreye zararlı olmamalıdır [83].

TEK sisteminde genellikle çok bileşenden meydana gelen bağlayıcı oluşturulmaktadır. Bu işlemde ana bileşenin iskelet yapısı termoplastik bir polimer ile desteklenir ve bağlayıcı giderme işleminin son aşamasına kadar oluşturulan yapı şeklini muhafaza edebilmelidir [89]. Kullanılan iskelet yapılara örnek vermek gerekirse, Şekil 3.6'de oluşturdukları

yapılarla birlikte görülen; Etilen Vinil Asetat (EVA), Polietilen (PE), Polipropilen (PP), Polisitren (PS), Polietilen Glikol (PEG), Polimetil Metakrilat (PMMA) ve Poliksimetilen (POM) verilebilir [74].



Şekil 3.6. Birçok farklı bağlayıcı örneklerinde kullanılan polimer örnekleri [74]

İkinci içerik ise genellikle kemik bağlayıcı oranları ile aynı olan, çoğunlukla wax, parafin veya carnauba wax gibi hatta bazı durumlarda agaroz gibi yapılar malzemenin akıcılığını artırmak için kullanılır. Akışkanlığı artırmasının yanında bu tür içerikler kullanılan çözündürücü ile bağlayıcı giderme işlemi esnasında kolaylıkla yapıdan uzaklaşmakta ve bıraktığı boşluklar ile polimerin yapıdan uzaklaşabilmesine sebep olmaktadır. Oluşturduğu boşluklar ile polimer içeriği rahat bir şekilde dışarıdan uzaklaşabilmekte, bu işlem olmasa yanma esnasında oluşan yüksek miktardaki basınç kolaylıkla kalıbı olumsuz etkileyebilir veya çatlak ve bozulmalar oluşabilirdi [74,90 ,91].

Son olarak, yüzey aktifleştiriciler arasında yaygın olarak kullanılan stearik asit bağlayıcıya eklenir. Bu tip yüzey aktifleştiriciler normalde düşük ergime sıcaklığına sahiptirler ve bir parçacık yüzeyinde yoğun bir şekilde kaplanırlar. Böylece ince bir katman oluşturarak homojen paketlenmeyi sağlar. Ancak, baloncuk ve çatlaklar yüzey aktifleştiricilerin miktarını artırıcı nitelikte olup, muhtemeldir ki buharlaşma sıcaklığını düşürebilmesi için çoğunlukla kısa yapılı moleküllerden oluşmaktadır [89,92].

Genel itibari ile bağlayıcılar kalıplama sürecinin en önemli parçası olup, görevini yerine getirebilmesi için aşağıda belirtilen kurallara uyması gerekir [93, 94];

- Toz yüzeyini kısa bir zaman diliminde kaplamalıdır.
- Tozlara plastiklik ve akışkanlık özellikleri sağlamalıdır.
- Karıştırma, birleştirme ve enjeksiyon şartlarında kararlı halde bulunmalıdır.
- İyi akışkanlık özelliklerine sahip olmalıdır.
- İyi kalıplanabilirlik ve diğer bileşenlerle karışım yapabilme özelliğine sahip olmalıdır.
- Aglomerasyon oluşumunu azaltmalı ve homojen yapıyı korumalıdır.
- Yüksek hacimdeki (tipik olarak %60 hacme sahip) metal veya seramik tozlarını bir arada tutabilmelidir.
- Enjeksiyon işlemi esnasındaki yüksek sıcaklıkta bütünlüğünü bozmamalıdır.
- Bağlayıcı içeriğinin giderme işlemi makul bir kısalıkta, çevre dostu bir süreç olmalıdır.
- Bağlayıcı giderme işlemi sonrasındaki kalan 'kemik bağlayıcı' mukavemeti sağlamalıdır.
- Bağlayıcı düzenli granül formunda olmalı ve enjeksiyon kalıplamaya uygun olmalıdır.
- Bağlayıcılar şarjdan şarja düzgün özelliklere sahip olmalıdır .
- Yolluklar ve ham kalıntılar geri dönüştürülebilir olmalıdır.
- Kalıpta kalan artık bağlayıcılar sinterleme sonrasında özellikleri etkilememelidir.
- Uygun maliyette olmalıdır.

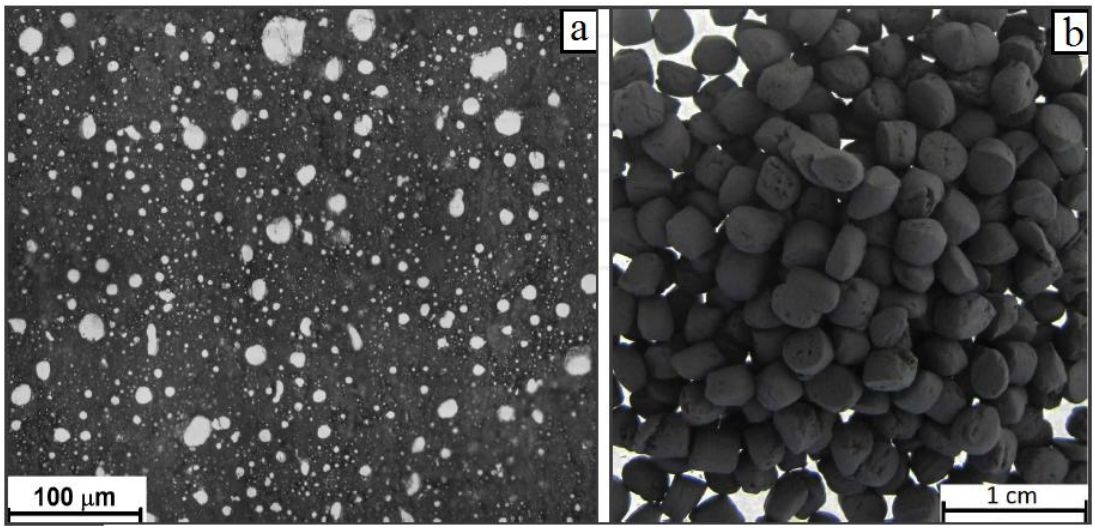
Çizelge 3.3. Kullanılan tipik bağlayıcılar ve örnekleri [87, 95-97]

Bağlayıcı Sistemleri	Bağlayıcı Bileşenleri
Bağlayıcı Sistemi 1	%25 PEG, %33 Parafin Wax, %11 Carnauba Wax, %33 Polipropilen, %1 Stearik Asit
Bağlayıcı Sistemi 2	%65 PEG, %30 Polipropilen, %5 Stearik Asit
Bağlayıcı Sistemi 3	%66 PEG, %29 Polipropilen, %5 Stearik Asit
Bağlayıcı Sistemi 4	%33 Parafin Mum, %33 Polietilen, %33 Balmumu, %1 Stearik Asit
Bağlayıcı Sistemi 5	%65 Parafin Mum, %30 Polipropilen, %5 Stearik Asit
Bağlayıcı Sistemi 6	%69 Parafin Mum, %20 Polipropilen, %10 Carnauba Waks
Bağlayıcı Sistemi 7	%70 Parafin, %20 Mikrokristal Mum, %10 Metil Etil Keton
Bağlayıcı Sistemi 8	%67 Parafin Wax, %12 Carnauba Wax, %20 Polipropilen, %1 Stearik Asit
Bağlayıcı Sistemi 9	%25 Polipropilen, %75 Fıstık Yağı
Bağlayıcı Sistemi 10	%67 Polipropilen, %22 Mikrokimyasal Mum, %11 Stearik Asit
Bağlayıcı Sistemi 11	%35 polietilen, %55 Parafin Mum, %10 Steraik Asit
Bağlayıcı Sistemi 12	%50 Polietilen, %50 Carnauba Mum
Bağlayıcı Sistemi 13	%45 Polistiren, %45 Nebati Yağ, %5 Polietilen, %5 Stearik Asit
Bağlayıcı Sistemi 14	%65 Epoksi Reçine, %25 Parafin Mum, %10 Bütil Stearat

İşte bu özellikler baz alınarak oluşturulan değişik bağlayıcı türleri Çizelge 3.3'te görülmektedir. Burada farklı kullanım alanlarına sahip toz ve bağlayıcılar denenmiştir.

3.6. Besleme Stoğu Hazırlama ve Granülleme

TEK işlemi için ilk aşama besleme stoğu hazırlamada kullanılacak malzemelerin temini ile başlar. Toz ve bağlayıcı sıcak olarak karıştırılmak sureti ile tozların yüzeyi homojen bir şekilde kaplanması sağlanır (Resim 3.2.a). Besleme stoğu metalik veya seramik tozlar ile polimer esaslı bağlayıcının birleştirilmesi ile oluşturulur. Ticari olarak elde edilen besleme stokları genellikle küçük granül şeklindedir (Resim 3.2.b), böylece enjeksiyon kalıplama aşamalarında ve öncesinde kolaylıkla taşınabilir [74].



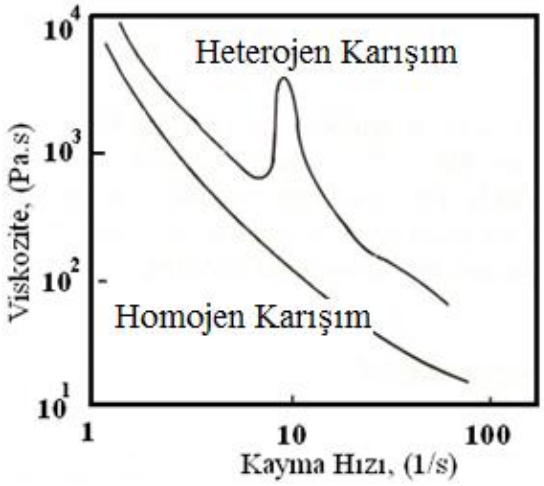
Resim 3.2. (a) Metalik parçaların polimer esaslı bağlayıcı ile kaplandığı besleme stoğunun mikro yapısı, (b) Catamold® BASF tarafından ticari olarak elde edilebilen besleme stoğu malzemesi [74]

Toz oranı genellikle hacimce % 50 den % 65 aralığına kadar değişirken, % 80'in üzerinde ticari olarak optimize edilerek çıkıldığı da iddia edilmektedir. Eğer toz içeriği hacimce % 50 oranının altında bulunursa, besleme stoğunun sinterleme olanakları ve parçanın son yoğunluğu ciddi bir şekilde düşmektedir. Diğer bir görüşe göre, besleme stoğunun viskositesi olabildiğince düşük olmalı ki enjeksiyon kalıplama işlemi kolay olsun. Bunun nedeni, toz içeriğinin hacimce % 65 oranının üzerinde olması ile kolaylık sağlandığı belirtilmiştir [74].

Toz ile bağlayıcıyı karıştırma işlemi yapılırken iki farklı karıştırma işlem yapılabilmektedir. Birincisi, karıştırılacak malzemeler kuru şekilde toz halinde karıştırma, diğer bir yöntem ise bağlayıcıları eritip tozu ekleme şeklinde yapılır. Kuru karıştırma işleminde bağlayıcıların oda sıcaklığında katı şekilde bulunabilmesi gereklidir [98]. TEK besleme stoklarının homojenliği veya heterojenliği karışım ile doğrudan ilgillidir. TEK besleme stoklarının karışımlarında heterojenlik durumunda, bağlayıcının tozlardan ayrılması veya bağlayıcı içerisindeki tane büyüklüğüne göre ayrışmalar olabilmektedir. Tanelerin, şekil ve yoğunluğa bağlı olarak ayrışması düzensiz paketleme yoğunluğuna ve son üründe bozulmalara neden olur. Tane boyutuna göre segregasyon ise, parçanın genelinde heterojenlik kaynaklanan yoğunluk düşmesine sebep olur [97].

Tozlar ile bağlayıcılar karıştırılarak elde edilen besleme stoğu, enjeksiyon işleminde kolaylıkla taşınabilmesi ve yüklenebilmesi amacıyla granülasyon işlemine tabi tutulur. Granülasyon işleminin bir diğer amacı ise kalıplama işleminde hurda malzemelerin, yolluk parçalarının ve hatalı kalıplanmış parçaların yeniden kullanılmasına olanak tanır. Bu sayede ekonomik avantaj sağlamaktadır [18]. Resim 3.2.b'de gösterdiği gibi granüllenmiş malzeme görülmektedir.

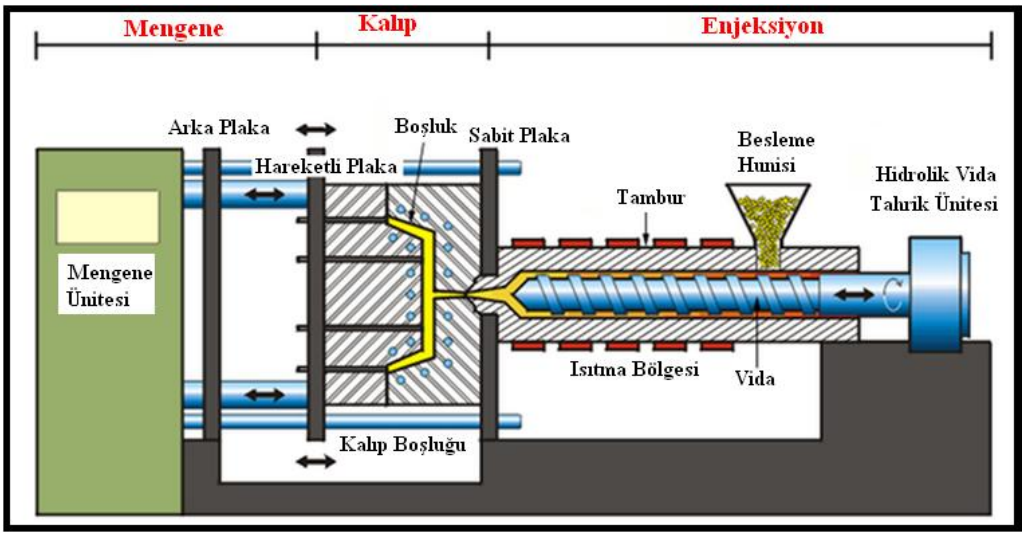
Homojenliği ölçmenin en iyi yolu, kılcal reometrede kayma hızı-viskozite değişimini belirlemektir. Şekil 3.7'da homojen ve heterojen bir biçimde karıştırılmış demir-yağ besleme stoğu için, aynı sıcaklık ve basınç şartlarında kılcal reometrede belirlenen kayma hızı-viskozite değişimi verilmiştir [97].



Şekil 3.7. Homojen ve heterojen karışımın kayma hızı – viskozite değişimi [97].

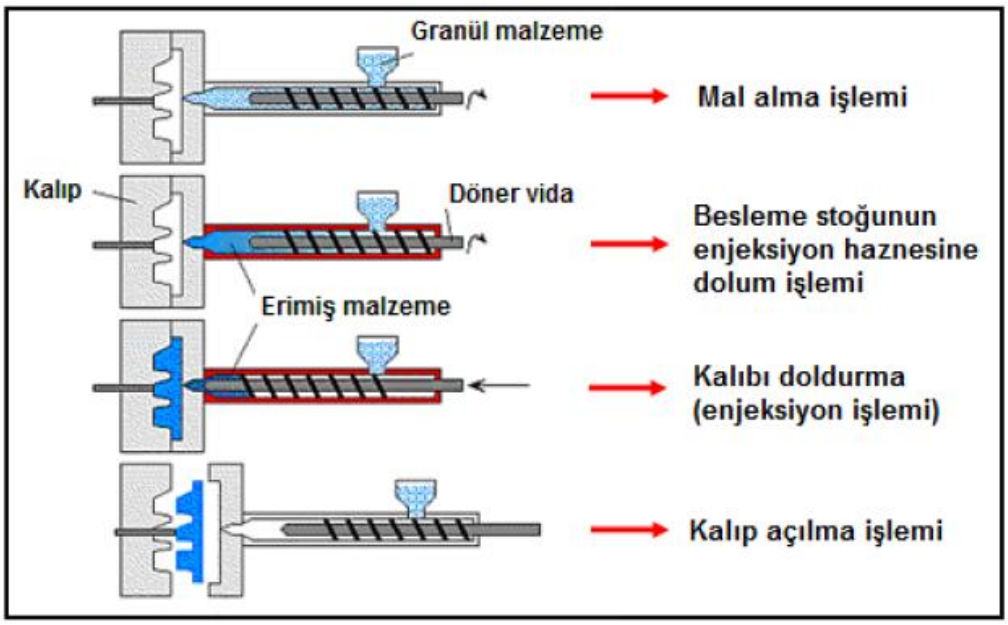
3.7. Kalıplama

TEK, yeterli bir sıcaklığa kadar ısıtılan besleme stoğu içindeki bağlayıcının ergitildikten sonra kalıp boşluğu içerisine belli bir basınç altında doldurulması işlemidir. Kalıplama işleminde tozun homojen dağılması, hatasız ve boşluksuz bir parçanın elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle ergimiş madde asgari zorlanma ile kalıbın içerisine akacak bir viskoziteye sahip olmalıdır [97]. Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da TEK işlemi gösterilmiştir [99].



Şekil 3.8. Yatay enjeksiyon cihazı ve ana bileşenlerine genel bir bakış

Kalıplama işlemi (Enjeksiyon), işlem esnasında düzeltilemeyecek problemler olamamasına rağmen, kalıplama sürecinde görünür kusurlar meydana gelebilmektedir (boşluklar, katmanlara ayrılma, faz düzensizliği) [76].



Şekil 3.9. Toz Enjeksiyon Kalıplama İşlemi [87]

Enjeksiyon basıncı, kalıplama ve kayma sıcaklığı hatasız malzeme üretmede ve minimum boşluklu malzeme üretmede kalıplanabilirliğin en önemli parametrelerindendir. Kalıplama işlemi tamburun ısıtılması ve besleme stoğunun basınç altında kapalı bir kalıba özel

enjektörler ile doldurulmasını içerir. Bu sebepten polimer malzemelerin kalıplanabilmesi için metal kalıplar kullanılmaktadır [76].

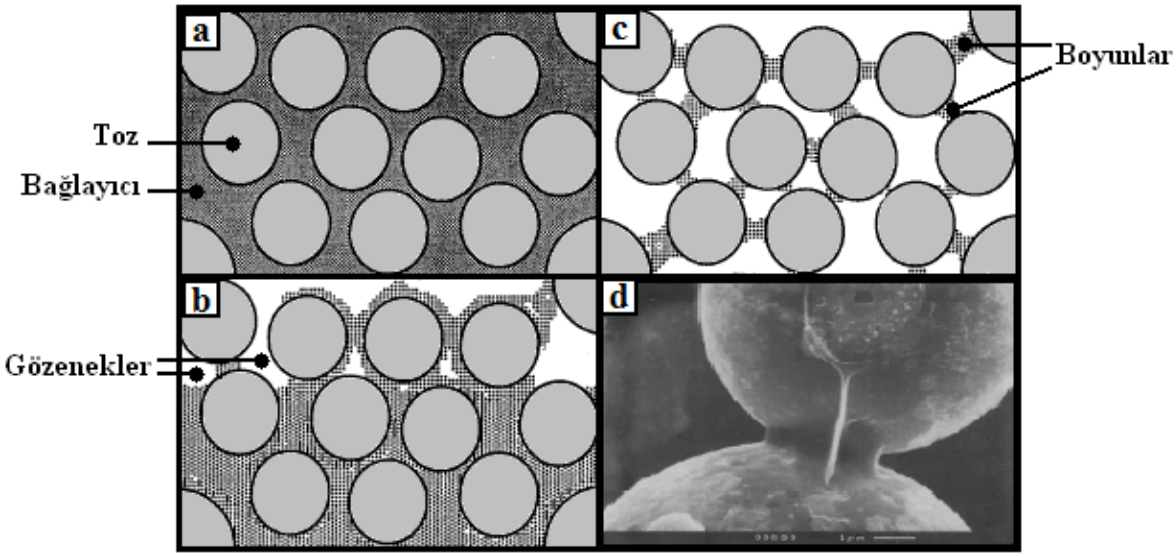
Kalıplama çevrimi kalıpların kapatılıp kilitlenmesi ile başlar. Besleme hunisinden (doldurma haznesi) konulan granüller silindir bloğunda bulunan ısıtıcılar tarafından eritilir ve helisel vida yardımıyla kalıba aktarılır. Kalıba aktarılan besleme stoğu bir süre basınç altında tutulur ve katılaşması sağlanır. Makinenin enjeksiyon kısmı uzaklaşır ve kalıp açılarak parça çıkarılır. Bu çevrim asgari maliyette en kısa sürede tamamlanmalıdır. Helisel vidanın görevi karışımı homojenleştirme, sıkıştırma ve karışımı kalıba iletmektir [87]. Şekil 3.9'da TEK işlemi gösterilmiştir [87].

3.8. Bağlayıcı Giderme

Bağlayıcı giderme işlemi enjeksiyon kalıplama işleminde önemli bir parametredir. Bu işlem esnasında parçada çarpılma veya çatlaklar oluşmamalıdır. Bağlayıcı giderme işleminin, üretim sürekliliğine, çekme bozukluğu ve malzemelerin mekanik özellikleri üzerinde ciddi etkileri bulunmaktadır [76]. Bağlayıcı giderme işleminde en önemli maksat; en kısa zamanda parça bütünlüğüne en az etki ile ayırmaktır. Bağlayıcı giderme işleminden sonra ise sinterlemeye kadar ki esnada parça bütünlüğünü koruyabilecek yeterli mukavemete sahip olmalıdır [100].

Geleneksel TM yöntemi ile preslenerek üretilmiş parçalardan yağlayıcı giderme işleminde kütlece %1 oranına kadar giderme işlemi oldukça karmaşık, kalıntı ve kirlilikleri gidermek için zaman ve dikkat gerektiren zor bir süreçtir. Enjeksiyon ile kalıplanmış parçalardaki fazla miktardaki bağlayıcıyıda giderme işlemi yaklaşık olarak 10 kat daha fazla çaba gerekmektedir. Bu sebeple bağlayıcı giderme işleminde bağlayıcı, hataları ve zamanı azaltıcı şekilde imal edilmelidir. Dahası, bağlayıcıyı uzaklaştırılıp sinterlenene kadar parçayı koruyabilmelidir. Bu ise yalnızca bağlayıcı gidermede kademeli olarak bağlayıcı gidermeye imkan tanıyan sistem ile gerçekleştirilebilir. Bu ise burada birbiri içerisinde kısmen çözünebilen farklı bileşenden oluşan bağlayıcıların kullanılması ile mümkün olmaktadır [83].

Bağlayıcı giderme işlemi iki aşamalı olup, birinci aşamada ana kısım giderilir, birbirine bağlantılı gözenekli yapılar oluşturulur ve genellikle bağlayıcı giderme aşaması olarak isimlendirilir (Şekil 3.10). İkinci aşamada ise termal bozunma ile bir miktarı daha uzaklaştırılmış olur. Bu aşama esnasında genellikle uzaklaştırma ile birlikte sinterleme aşamasına da dahil olunmaktadır. Bağlayıcı giderme işleminin ilk aşamasında oluşan gözenekler parçayı kalıntı bağlayıcıların gaz halinde uzaklaşması esnasında koruma görevi üstlenmektedir [83].



Şekil 3.10. Yukarıdaki şekilde termal, kılcal kuvvetle çekim, çözücü ve son olarak katalitik ayrıştırma görülmektedir,(a) Ham haldeki parça, (b) eş zamanlı olarak sıvı akışı ve buharlaşmanın gerçekleşmesine imkan tanıyan orta süreç, (c) sinterleme aşamasının başındaki sarkaç bağlar, (d) Gerçek bir örnek (c bağ türüne) .

Su bazlı bağlayıcıların numuneden yalnızca su ile uzaklaştırılabilmeleri önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bu işlemin gerek düşük maliyetli olması, gerekse numunenin bağlayıcı çıkarma işleminden daha az etkilenerek seklinin bozulmaması TEK işlemlerinde dikkatleri su bazlı bağlayıcılara çekmektedir. Burada uygulama ürünü belirli sıcaklık derecesindeki suda tutmaktan ibarettir [95].

Çizelge 3.4. Bağlayıcı giderme yöntemleri [18]

Yöntem	Yöntemin farklı uygulama şekilleri
Termal bağlayıcı giderme	(a) Oksitleyici / redükleyici / inert atmosferle bağlayıcı giderme
	(b) Vakum / normal basınç altında bağlayıcı giderme
	(c) Ağırlık kaybı kontrollü ısıtma
Fitilleme ile bağlayıcı giderme	-
Çözücü ile bağlayıcı giderme	(a) Çözücü içine daldırma
	(b) Yoğunlaştırılmış buhar akışı ile
Katalitik bağlayıcı giderme	(a) Nitrik asit ile
	(b) Oksalik asit ile

Teoride ideal bir bağlayıcı sistemi aşağıdaki gereksinimleri sağlamalıdır [83];

- Hızlı bir bağlayıcı giderilmesi sağlanabilmeli
- Çevreyi olumsuz etkilememeli
- Karbon ve diğer kirli atıkları oluşturmamalı
- Tozlar iyi bir ıslatabilirliğe sahip olmalı
- Tercihen hiçbir destekleyici plaka kullanmadan, hiçbir şekil bozukluğuna uğramamalı

Yapılan açıklamalar ışığında bağlayıcı giderilme işleminde kullanılan dört farklı yöntem mevcuttur. Bunlar ise yukarıdaki Çizelge 3.4'te sıralanmaktadır.

3.9. Sinterleme

Sinterleme, şekillendirilmiş ham parçalara mukavemet kazandırmak amacıyla kontrollü bir atmosferde ve yüksek sıcaklıkta uygulanan yoğunluk kazandırma işlemi olarak da tanımlanabilir. Parçaların basınç yardımıyla şekillendirilmesi sonucunda parçada meydana gelen mekanik bağlar, sinterleme işlemi sayesinde metalik bağlara dönüştürülerek parçaya mukavemet kazandırılmış olur. Sinterleme öncesi ve sonrasındaki mukavemetler arasında yüz kata varan bir fark bulunmaktadır. Sinterleme işlemini katı hal sinterleme ve sıvı faz sinterleme olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür [18].

Sinterleme işlemi TEK üretim prosesinde son aşamadır. Kullanılan malzemeler ve tozlar normal sinterleme işleminde kullanılan malzemelerden daha iyi olması gerekmekte olup,

tozlar normalden çok daha küçük boyutlarda kullanılmaktadır. Sinterlemenin bu etkisi yüksek yoğunlukta parçalar üretilebilmekte, böylece daha iyi mekanik özelliklere sahip malzemelerin üretimine imkân sağlamaktadır [83].

Sinterleme işleminde asıl önemli nokta bağlayıcıların tamamının bu aşamada giderilmesidir. Eğer sinterleme aşamasında özellikle grafit ve katran gibi bağlayıcı kalıntıları kalırsa, üretimin son aşamasında boşlukların kapanması ile, birleşerek içerde kalmasına neden olmaktadır. Kullanılan farklı özelliklerdeki gaz atmosfer bileşikleri ile bu sorunlar giderilebilir [83].

3.9.1. Sinterleme mekanizmaları

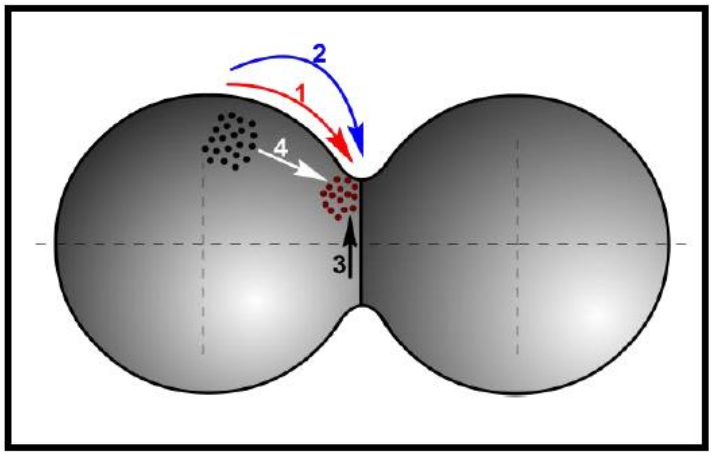
Sinterleme mekanizması katı hal sinterleme ve sıvı faz sinterleme olmak üzere iki farklı türde oluşmaktadır.

Katı hal sinterleme

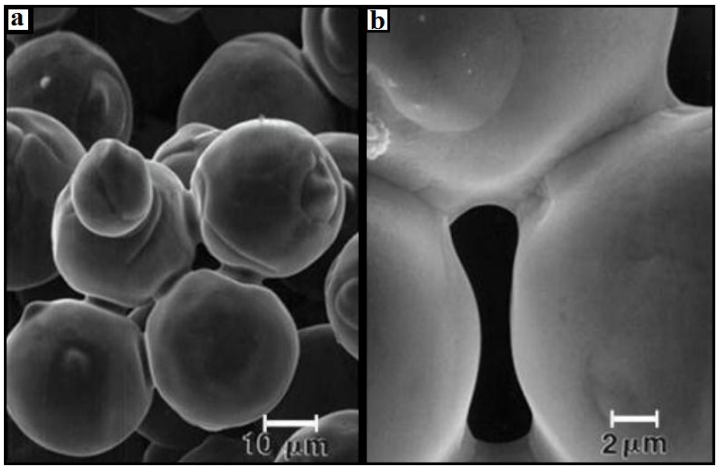
Metal veya alaşımın ergime noktası altında bir sıcaklıkta yapılan sinterleme işlemidir. Katı halde sinterleme, yayınma ile malzeme taşınımını içerir. Bu işlem için gerekli itici güç, boyun bölgesi ile tozun yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkıdır. Atomların yayınması ile atom boşluklarının yayınması zıt yöndedir. Boyun bölgesi, atom boşlukları için kaynak ve tozların yüzeyleri de göç bölgesidir [87].

Taşınım mekanizmaları, itici güçlere karşılık olarak kütle akışının nasıl olduğunu belirler. Yüzey taşınım mekanizmaları ve hacim taşınım mekanizmaları kütle akışının iki sınıfıdır. Aralarındaki fark atomların boyun bölgesini nereden doldurmaya başladıklarıyla ilgilidir. Yüzey taşınımında atomlar, boyun bölgesini, yakınındaki gözenek yüzeylerinden başlayarak doldurur. Hacim taşınımı ise tane sınırlarındaki atomları boyun bölgesinde yeniden konumlandırır. Şekil 3.11'de sinterleme esnasında itici güçlere tepki olarak oluşan atom hareketleri gösterilmiştir. Şekilde 1 ve 2 numaralı oklar yüzey yayınımını, 3 ve 4 numaralı oklar ise hacim yayınımını temsil etmektedir. Yüzey taşınımı çekme veya yoğunluk artışı olmayan boyun büyümesini içerir. Birçok malzemenin düşük sıcaklıkta yapılan sinterlemesinde, yüzey yayınımı baskındır. Hacim taşınım kontrollü sinterleme çekmeye neden olmaktadır. Kütle tane sınırından, bazen de tane içinden gelir ve boyun

yanındaki gözeneğin yüzeyinde toplanır. Hacim taşınım mekanizmaları hacim yayınımı, tane sınırı yayınımı, plastik akış ve viskoz akış içerir. Hem yüzey hem de hacim taşınım mekanizmaları boyun büyümesine neden olurken aralarındaki en önemli fark sinterleme esnasındaki yoğunluk veya çekmedir. Hacim taşınım mekanizmaları genelde yüksek sıcaklıklarda baskındır [18]. Bu işlemlerin mikroyapı ölçeğinde bağlanması Resim 3.3'deki elektron mikroskobunda görüldüğü gibi temas eden parçacıklar arasında boyun oluşumu ile gerçekleşir [101-103].



Şekil 3.11. Sinterlemede itici güçlere tepki olarak oluşan atom hareketleri. 1 numaralı ok yüzey yayınımını, 2 numaralı ok buharlaşma ve yoğunlaşmayı, 3 numaralı ok kütle difüzyonunu ve 4 numaralı ok hacim difüzyonunu temsil etmektedir [18]



Resim 3.3. 1000°C'de vakum atmosferinde 30 dakika sinterlenen nikel tozlarının oluşturduğu bağ yapısının elektron mikroskop görüntüsü, a) çok sayıdaki parçacık arasında bağ oluşumu, b) üç adet parçacık arasındaki bağ oluşumu [104]

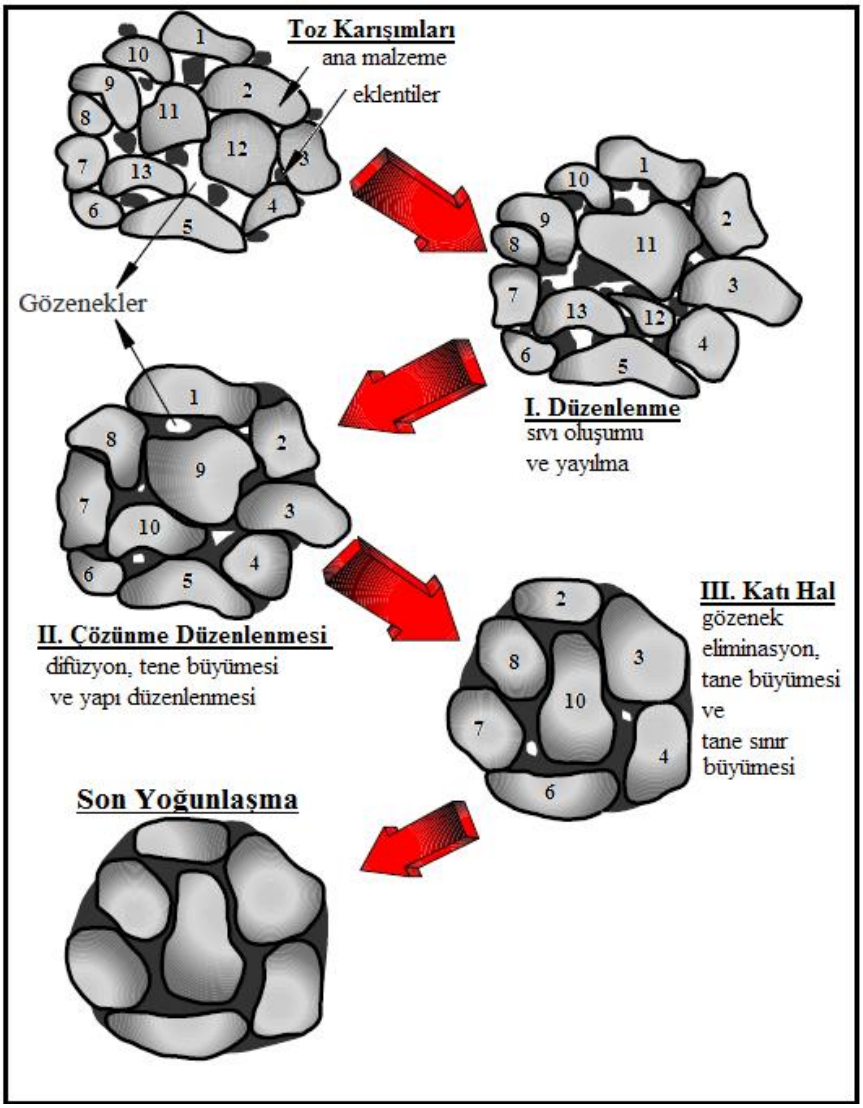
Sinterleme işlemi yoğun malzemeler üretebilmek için termal enerji kullanılarak elde edilen parça üretim tekniğidir [105]. TM yönteminde tozların uygulanan sıcaklıkla birlikte bir

araya getirilip katı halde bir bütün oluşturabilmesi için uygulanan bir yöntemdir. Sinterleme esnasında büyük gözenekliliğe sahip yapı, sinterleme ile birlikte küçülerek kompak bir yapı meydana getirir. Sinterleme esnasında artan sıcaklıkla birlikte, artan difüzyona bağlı olarak atom hareketliliği de artmaktadır [77].

Birleşme esnasında katı-hal veya sıvı-hal şekilde atomların hareketi ile birlikte parçacıkların arasındaki bağ giderek artmaktadır. Katı-hal sinterleme atomların hareketi ile birlikte parçacıkların bağlarının oluşmasıyla meydana gelmektedir. Katı hal sinterleme tamamen katı hal durumunda sinterleme sıcaklığında meydana gelirken, sıvı faz sinterleme esnasında tozların sıvı faz halinde bir araya gelmesi ile meydana gelmektedir [105].

Sıvı faz sinterleme

Sinterleme döngüsü içinde sıvı faz sinterleme yaygın olarak kullanılır. Sıvı faz sinterleme belirli bir sıcaklık aralığında eriyen alaşımlar ve kompozitlere uygulanır. Normalde katı taneleri sıvı içinde çözünebilir. Sıvı faz sinterleme esnasında sıvı faz ve katı bir toz kümesi aynı anda bulunmaktadır. Genellikle sıvı faz sinterleme, parçacıklar arasında bağ oluşumunu ve sinterleme hızını büyük ölçüde arttırmaktadır. Çözünürlükle birlikte sıvı fazın meydana getirdiği kılcal çekim kuvvetleri ile herhangi bir basınç olmaksızın katı sıvının içinde hızlıca yoğunlaşabilmektedir. Oluşan sıvı fazla birlikte oluşan yüksek difüzyon oranları parçacıklar arasındaki sürtünmeyi azaltarak, yeniden düzenlenmeyi hızlandırmaktadır. Sıvı içinde oluşan parçacıklar arası bağlanma; mukavemet, süneklik, iletkenlik, manyetik geçirgenlik ve korozyon direnci gibi gözenek yapısında ve parça özelliklerinde meydana gelen önemli değişiklikler eşlik eder [106]. Oluşan sıvı faz sinterlemesinin temel aşamaları ve mikroyapı değişimleri Şekil 3.12'de şematik olarak verilmiştir [106].

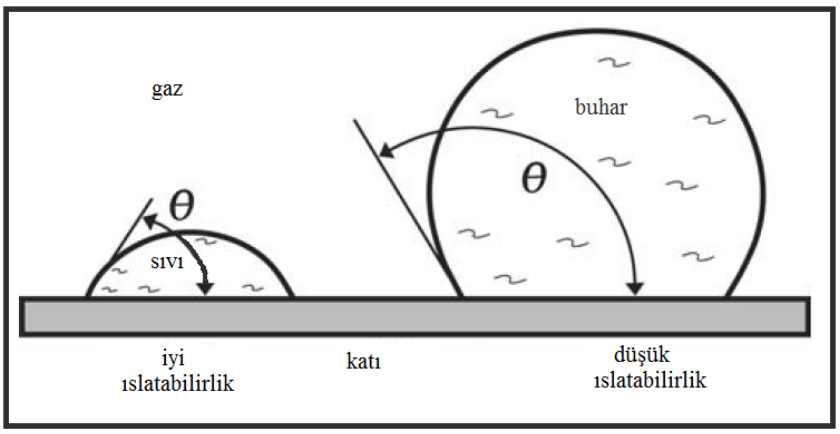


Şekil 3.12. Sıvı faz sinterleme esnasında mikroyapı değişimlerinin şematik gösterimi [106]

Sıvı faz sinterlemede sıvı haldeki mikro yapıda katı, sıvı ve buhar fazlarından oluşmaktadır. Sıvı katıyı çevrelediğinde katı-gaz aralığı sıvı-katı ve sıvı gaz arafazları oluşur. Şekil 3.13. temas açılarında iyi ve kötü ıslatabilirliği karşılaştırmaktadır. Yatay düzlemde, θ temas açısı üç farklı γ_{kb}, γ_{ks} ve γ_{sb} arayüzey enerjisi ile; $\gamma_{kb} = \gamma_{ks} + \gamma_{sb} \cos \theta$ denklemini oluşturmaktadır (Eş. 3.1). Burada k: katı, s: sıvı ve b:buhar ile tanımlanmıştır. Düşey dengenin olmayışı, yerçekimsiz ortamdaki mikroyapıları anlama konusunda endişe oluşturur. Bağıl yüzey enerjilerinin bir fonksiyonu olarak temas açılarına göre denklem yeniden çözüldüğünde;

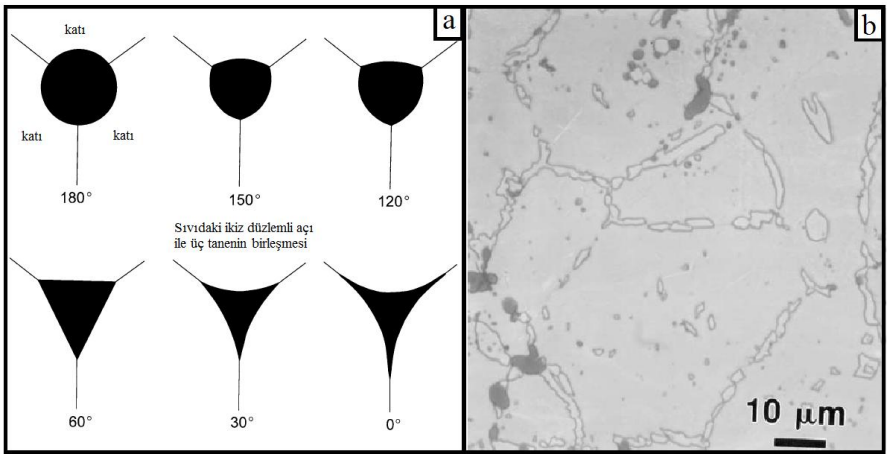
$$\theta = \arccos ((\gamma kb/\gamma sb) - (\gamma ks/\gamma sb) \quad (3.1)$$

Temas açısı yüzey kimyası veya çözünürlük ile değiştirilebilir. Örneğin TiC-Ni sisteminin yüzey açısı Mo ilavesi ile 30°'den O°'ye düşürülebilir. Ayrıca yüzey kimyası atmosferede bağlı olmasına rağmen genellikle kasıtlı olarak sisteme katılmaz [106].

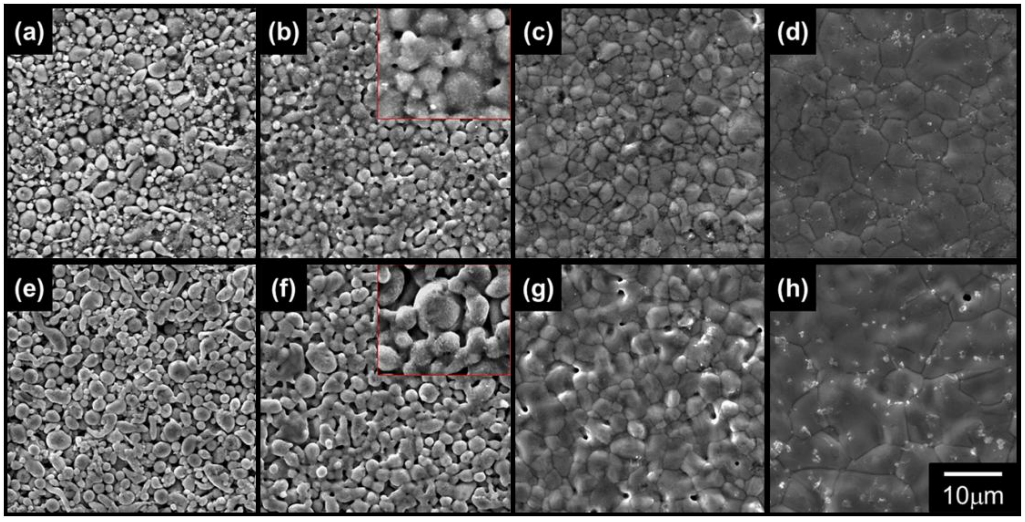


Şekil 3.13. Düşük temas açısının yüksek temas açısına göre göre daha çok ıslatabilirlik sergilediğini gösteren şekil. Tanelerin bir arada kalabilmesini sağlamak için düşük temas açısına ihtiyaç duyulmaktadır [106].

Sıvı oluşumu ve yayılması sonrasında, katı-sıvı sistemi dengesine yaklaşır. Şekil 3.14'te görüldüğü gibi düşük bir sıvı içeriği, taneler arasındaki boşlukları doldurmaktadır. Bunun yanında, sıvı akışı esnasında iskelet mukavemetindeki azalma bileşimde bozulmalara neden olabilmektedir. Bazı durumlarda, sıvı merceksi adalar şeklinde tane sınırlarına kolyemsi mikroyapılar şeklinde oluşmaktadırlar (Şekil 3.14.b)



Şekil 3.14. (a) Düşük sıvı içeriklerinde, sıvı formlardaki üç tane sınırını karşılayacak iç nokta boşlukları. Sıvı cebin şekli ikizdüzlemli açıya bağlıdır, (b) Fe-7 Ti alaşımının sinterleme sonrası mikroyapı görüntüsü.



Resim 3.4. Sinterlenmiş parçaların SEM mikroyapıları (a)-(d) STS 316L mikro-nanotozlar ve (e)-(h) farklı sinterleme sıcaklıklarında mikro tozlar: (a,e) 1000ºC, (b,f) 1100ºC, (c,g) 1200ºC ve (d,h) 1300ºC [107].

Resim 3.4'teki elektron mikroskop görüntüleri incelendiğinde katı faz sinterleme ve sıvı faz sinterlemenin mekanizmaları ayrı ayrı görülmektedir. Resim 3.4'te artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak taneler arasındaki bağ giderek artmaktadır. Burada nano yapılı tozlardan kaynaklanan daha ince yapılı tanelerin oluştuğu gözlenirken (Resim 3.4. a-d), mikro boyuttaki tozlarda ise nispeten daha büyük yapılı fazlar oluştuğu görülmektedir (Resim 3.4.e-h). İlk aşamada sıcaklığın yetersizliği nedeniyle, sadece katı faz sinterleme ile taneler arasındaki bağlar oluşurken (Resim 3.4. a,b,e,f) sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte tanelerde oluşur sıvı faz sinterleme miktarı artıp, tane sınırlarının kalktığı görülmektedir (Resim 3.4.c,d,g,h) [107].

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI VE ÖZGÜN DEĞER

Bu kısımda, NiTi alaşımlarının ilk bulunuşundan günümüze kadar yapılan çalışmalar genel analizleri yapılarak, çalışmanın literatürdeki yeri ve katkısı irdelenmiştir.

4.1. NiTi Alaşımları Literatür Çalışması

ŞBA'ın ilk adımı 1890 yılında Adolf Martens tarafından çeliklerdeki martenzit keşfi ile gerçekleştirilmiştir. 1900'lü yıllarda martenzitik dönüşümün metalürjik incelemeleri yoğun bir şekilde incelenmiştir. Fe-C sisteminde gözlemlendiği gibi martenzitik dönüşüm, geri dönüşümü olmayan bir işlem olarak kurulmuştur. Geri dönüşümlü termo elastik martenzitik dönüşüm, 1949 yılında CuZn ve CuAl alaşımlarındaki sıcaklıkla geri dönüşümlü martenzitik yapının deneylerle gözlemlenmesine dayanmaktadır. 1953 yılında ise InTl ve CuZn gibi diğer alaşımlardaki termoelastik martenzitik dönüşüm oluşumu gösterildi [3,4]. Ancak 1963 yılına kadar bir ilerleme kaydedilemedi. Ta ki ısı koruma amaçlı malzeme üretimi araştırmaları için yapılan çalışmalarda NiTi keşfine kadar devam etti [55]. NiTi malzemesinin keşfi ile iyi mekanik özelliklerin yanında, diğer bazı ortak ürünler ile karşılaştırıldığında, geri şekil kazanımına sahip bir malzeme olduğu anlaşılmıştır. Bu gözlemler sonrasında, Naval Ordnance Labaratuarlarında keşfi nedeniyle bu malzemelere "NİTİNOL" adı verildi. Nitinol şekil bellekli alaşımlar (ŞBA) için öncülük etmiştir. Isıl işlem etkisi ile birlikte, kompozisyon ve mikro yapıdaki değişimlerin araştırmalarıyla birlikte gelişmeler sağlanmıştır [7].

ŞBE ve süperelastiklik etkisi şekil bellekli alaşımların kristalografik yapısında bulunan martenzitik dönüşümün, doğal etkisi nedeniyle, bu alan üzerine 1963 yılından itibaren deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir [55]. Ancak, 1982 yılına gelinceye kadar yaklaşık 20 yıl boyunca TiNi alaşımlarla ilgili birçok problem ve sorunla karşılaşılmış, mikro yapı ve deformasyon davranışı arasındaki ilişkiler (ŞBE ve ŞE) anlaşılarak üretimi gerçekleştirilmiştir [108,109]. Daha sonra ise birçok Ti-Ni alaşımının temel karakteristiğinin anlaşılmasına neden olan çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunlara örnek olarak; rombohedral faza neden olan mikro yapının (R-fazı) dönüşümde görünmesi [110, [111], dönüşümün şekil bellek ve süperelastik davranışının tekli kristallerinde oluşması [108, 112 - 115] gösterilebilir. Ayrıca sıcaklığın deformasyon ve yorulma davranışına bağlı

olduğu [108, 109, 111] ve şekil belleğin mekanizması çözülerek [116], ŞBE gösteren Ni-Ti alaşımlarıyla akıllarda kalan problemlerin çoğu giderilmiş oldu.

NiTi alaşımları ve diğer allotropik alaşımlar gibi yönlendirilebilen alaşımlar, yüksek sıcaklıkta kübik faz (östenit) yapıda olup, ciddi bir yüke maruz kaldıklarında monoklinik yapıya (martenzit) dönüşmekte ve üretilen makroskobik yapının güçlenmesini sağlamaktadır. Uygulanan yük kaldırıldığında, tamamen makroskobik gerilmenin ürettiği elastik gerilmeyle oluşan martenzit yapı kararlılığı kalkar ve tekrar östenit fazına döner [29, 51]. ŞBA süper elastiklik özelliği çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılmış [60] ve ŞBA'dan NiTi alaşımların süperelastiklik özelliği üzerine çalışmalarda yoğunlaşılmıştır [117].

ŞBE'nin öğrenilmesi ile birlikte, NiTi alaşımları üzerine araştırmalar hızlıca arttı ve konu üzerine birçok alanda NiTi'nin kullanılabilirliği ve üretilebilirliği üzerine araştırmalar gerçekleştirildi. Özellikle NiTi alaşımlarının geleneksel porozif yapıya sahip çelik ve titanyum implantlarına karşın NiTi alaşımlarında oluşturulan porozif yapıların; iyi biyouyumluluğu ortaya konarak tıbbi araç ve gereçlerin üretiminde, implant malzemelerin üretiminde ve geliştirilmesinde kullanılmaya başlandı [118-120]. NiTi alaşımları yüksek mukavemet (deformasyon ve kırıkları önleyebilmek için), nispeten düşük sertlik (gerilim etkilerini minimum seviyeye indirerek koruyabilmek için) ve yüksek dayanıklılık (gevreklik etkisinden sakınmada önemlidir) gibi eşsiz kombinasyona sahip ve şekil hatırlama davranışları ile implant malzemesi olarak vücuda yerleştirilmeyi kolaylaştırmakta ve ana vücut dokusunun mekanik özelliklerini iyileştirmede kolaylık sağlamasıyla önemli malzemelerdir. NiTi alaşımlarının biyouyumluluk ve eşsiz mekanik özellikleri birçok implant kemik uygulamaları için tek parça halinde, gözenekli formda malzemeler üretimine imkân sağlamaktadır. Bunlara örnek olarak; çene ve diş implantları, boyun ve bel omurgaları, eklem değişikliklerinde, kemik plakalarında, kemik doku mühendisliğinde, omurga kırığı ve onarımları üzerine yapılan çalışmalar [66, 67, 69, 121-123] ve tek parça halinde, gözeneksiz yapılar üzerine ileri düzey çalışmalar bulunmaktadır [34, 124, 125].

Porozif yapıya sahip NiTi alaşım araştırmalarının ilk aşamalarında, arzu edilen mimari ve mikroyapıda köpüklerin üretilebilmesi ana temelleri oluşturmak ve mekanik ve dönüşüm davranış sonuçlarını anlamak üzerine yapılmaktaydı [66, 126, 127]. Son zamanlarda

gözenekli NiTi alaşımlarının biyolojik performansları üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir [69, 128 - 137]. Bunların başında ilk olarak insan vücudunda uyumluluk araştırmaları yapabilmek için canlı organizmalar da laboratuar ortamlarında sağlamak maksadıyla poroz yapıdaki NiTi araştırmalarına geçildi. Yapılan çalışmalarda poroz yapıdaki NiTi alaşımının eşsiz biyo uyumluluğunda fikir birliğine varılarak, NiTi alaşımlarında yüzey dizaynı, korozyon davranış karakteristikleri (özellikle yük altında ve mekanik deformasyon altında), yüzey şartlarının etkisi ve biyolojik sorumluluklardaki temizlik şartları ve uzun süreli canlı organizmalarda ve deneysel ortam çalışma gereklilikleri belirlendi. Poroz yapıdaki NiTi çalışmalarına ek olarak birçok çalışma gerçekleştirilerek yeni üretim yöntemleri geliştirilmeye çalışılmıştır [138 - 140]. Mekanik özellikler üzerine daha detaylı çalışmalar gerçekleştirilmiş [141] ve modelleme metodu yaygınlaşmaya başlanılmıştır [142 - 144]. Elde edilen veriler sayesinde NiTi alaşımlarındaki Ti_3Ni_4 faz alanlarının modellenmesi [145] ve poroz yapıya sahip Ti_3Ni_4 fazının simülasyon tekniği ile fazların özellikleri hakkında farklı açılardan bilgi edinilebilmektedir [146].

Ti_3Ni_4 ŞBE açısından önemli bir faz oluşturmaktadır. Yapı birçok araştırmacı tarafından çalışılmış, ilk olarak 1969 yılında elektron mikroskobu gözlemleri ile tespit edilmiştir [147]. NiTi alaşımlarında çift yönlü ŞBE Nishida ve Honma tarafından da, Ti-51Ni alaşımında Ti_3Ni_4 fazının etkisi ile dönüşüm sağlanmıştır [148]. Yapı merceksi bir görünümde olup kompozisyon ilk olarak EDS analizleri ile $Ti_{11}Ni_{14}$ olarak tahmin edilmiş [148], sonrasında ise Ti_3Ni_4 olarak EDS analizlerinde doğrulanmıştır. Yuan ve arkadaşları tarafından yapılan Ni ve Ti elementel tozların sıcak izostatik presleme ile ürün eldesi sağlanmıştır. Burada gözenek boyutu 50 μm ile 200 μm aralığında olan boşluklar elde edilerek insan kemiği için uygun bir yapı elde edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca malzemedeki Ti_3Ni_4 dağılımları uygulanan ısıl işlemlerin etkisi DSC, XRD ve SEM analizleri ile tespit edilmiştir [149]. NiTi alaşımlarında gözenekli yapıların kemik yapısına uygunluğu bu alanda yapılan çalışmaları giderek artırmıştır. Xiong ve arkadaşları da TiNi ŞBA köpüklerini açık hücreli poroz bir yapıda ve %71'den %87 oranına kadar porozifliğe sahip olarak üretmişlerdir. Bu çalışmada üretilen gözenekli yapı ile birlikte mekanik özelliklerde azalma olsada önemli olan bu alaşımlardan sağlanan ŞBE olduğu vurgulanmaktadır [128].

NiTi parçaların üretiminde dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan biri yapıda oluşabilen oksijen ve hidrojen oluşumunun mikro yapı ve faz dönüşümünü olumsuz yönde

etkilemesidir. Bu istenmeyen oluşumları engellemek için ek tedbirler alınarak ısıl işlemler vakum altında [150] ve yüksek saflıkta argon gazını kuartz cam tüp içinden geçirilerek sinterleme işlemlerinin gerçekleştirilmesidir. Uygulanan bu ek işlemler uygun atmosferik kontrolü sağlayacak yapıda oluşturulmak istenen çok yönlü dönüşüme imkan veren Ti_3Ni_4 fazını oluşumu ek ısıl işlemler ile sağlanabilmektedir [151].

NiTi alaşımlarının yüksek ergime noktasından dolayı (1310ºC), bu alaşımlar ile üretilmek istenen tıbbi uygulamalardaki porozif yapı üretimi toz metalürjisi metodu ile sınırlı olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [152] Porozif yapıdaki NiTi alaşımlarının üretimi toz metalürjisi yöntemi ile elementel ve ön alaşımlı tozlardan gerçekleştirilebilmektedir. Örneğin poroz NiTi alaşımlarının üretiminde elementel olarak temin edilen Ni ve Ti tozları sıcak izostatik presleme [149, 153], kıvılcım plazma sinterleme [154], kapsülsüz sıcak izostatik presleme [155] ve geleneksel sinterleme [156, 157] işlemlerinin genelinde NiTi intermetalik oluşumunda ekzotermik reaksiyon sentezlenmesi ile işlem gerçekleştirilmektedir.

Diğer bir üretim yöntemi olan sıcak ekstrüzyon yöntemi ile nikelce zengin NiTi alaşımlarının üretimi yapılarak, yöntemin mikro yapıya, faz dönüşümüne ve şekil bellek özelliklerine etkileri araştırılmıştır. NiTi alaşımlarında sıcak izostatik presleme için çalışma sıcaklığı 700 ºC ile 900 ºC aralığında olması gerektiği tespit edilmiştir. Çalışmada sıcak ekstrüzyon ile külçe ve kütükleri çubuk haline getirmek, sıcak dövme ve sıcak haddaleme işleminden daha iyi olduğu bildirilmiştir. Ayrıca sıcak ekstrüzyon işleminde daha düşük oksitlenmeler oluşmaktadır. Çalışmayla istenen ŞBE sahip malzeme üretilerek tıbbı uygulamalarda kullanılabileceği vurgulanmıştır [158].

NiTi alaşımlarının üretilebilmesinde birçok ileri teknoloji metodu denenmekte olup, bu çalışmalardan bir tanesi de “Eşit Kanalla Presleme” (EKAP) yöntemidir. Çalışma oda sıcaklığında denenmiş ve kontrollü deney şartlarında iki pasa kadar başarılı bir şekilde çıkılarak bu yöntemin de uygunluğu gösterilmiştir [159].

Ayrıca NiTi alaşımlarının üretiminde toz metalürjisi diğer üretim yöntemleri ile kıyaslandığında, sağladığı net şekilli parça üretiminin gerçekleştirilmesi ve düşük maliyeti nedeniyle başarılı bir yöntemdir [15-17]. Kullanılan tozlar ise birçok farklı hızlı soğutma tekniği ile üretilebilmektedir (gaz atomizasyonu, döner elektrot metoduyla parçacık

oluşumu gibi). Ancak tozların birbirine konsolidasyonu ile üretim gerektiren TEK yöntemi ve sıcak izostatik presleme gibi yöntemlerde küresel tozlar kullanılması gerektiğinden, gaz atomizasyon yöntemi gibi küresel toz üretim yöntemleri tercih edilmektedir [6]. Son yıllarda araştırmacılar NiTi alaşımlarının üretiminde net şekli tek seferde elde edebildiği TM yönmtemlerine yönelimler artmaktadır. Ancak üretimde birçok problemle karşılaşılmaktadır. Ergitme yöntemi ile kıyaslandığında kırılgan 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 [34, 160 - 163].

TM işlemi ile NiTi alaşım uygulamalarında deneysel olarak ön alaşımlı ve elementel Ni ve Ti tozları ile birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Gaz atomizasyonu [164], pülverizasyon [165] ve mekanik alaşımlama [166] yöntemleri, ön alaşımlı NiTi alaşım tozlarının üretilmesinde kullanılmaktadır [167].

Bu yöntem ile istenilen boyuttaki nihai şekil oluşturulabilmekte ve istenen oranda nikel ve titanyum tozları bir araya getirilerek istenen bileşim sağlanabilmektedir. Örneğin; 45 μm den daha küçük boyuttaki nikel ve titanyum tozları 1050ºC'de 5 saat 195 Mpa basınç altında bekletilerek üretim gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 850ºC'de 60 dakika bekletilerek çözeltiye alma ısıl işleminden geçirildikten sonra 500ºC'de 60 dakika bekletilip suda soğutma ısıl işleminden sonra parça üretimi gerçekleştirilmiştir [17]. Son zamanlarda toz metalürjisi ile üretim, sağladığı eşsiz özellikler nedeniyle kullanım alanları genişlemektedir. Sahib ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada nikel ve titanyum tozlarının 800MPa presleme basıncında preslemiş ve sonrasında 950ºC'de 9 saaat sinterleme işlemine tabi tutarak parça üretimini gerçekleştirilmiştir [18].

Toz bazlı net şekilli üretim yöntemlerinden bir tanesi de TEK yöntemidir. Toz metal ile üretim yöntemlerinden TEK ise sağladığı avantajlar sayesinde (üstün performanslı malzemelerden kompleks şekle sahip yapıların ekonomik olarak üretilebilmesi ve yüksek hassasiyetteki geometrisiye sahip malzemelerin üretimine olanak sağlaması) kullanımı yaygınlaşmaktadır [19, 168, 169]. Yöntem esas olarak dört temel adımdan oluşmaktadır; besleme stoğu hazırlama, enjeksiyon kalıplama, bağlayıcı giderme ve sinterleme

işlemleridir [170]. En iyi sonuçlara ulaşabilmek için bütün adımlar etkili bir şekilde düzenlenmelidir. Besleme stoğunu hazırlarken kritik bağlayıcı ve toz karışım oranları hesaplanmalıdır. Belirlenen besleme stoğu, parça üretimi için enjekte edilmelidir. Bu aşamada ise sıcaklık ve basınç, elde edilen ham mukavemete sahip parçayı bütün halinde tutabilecek mukavemette olmalıdır. Bağlayıcı giderme aşamasında kimyasal banyo içerisinde ve vakum altında belirlenen sıcaklık şartlarında üründen giderilmelidir. Son olarak sinterleme için yüksek sinter sıcaklıklarında (yaklaşık 1200ºC), gerekli yoğunluğa ulaşıncaya kadar beklenilmelidir. Bunun nedeni ise NiTi tozlarının düşük sinterlenme aktivitesi ve TEK ile parça üretimindeki tozlar arasında meydana gelen düşük ön birleşme, yüksek sıcaklık gereksinimi doğurmaktadır [17].

NiTi ile medikal parça üretiminde [170], özellikle stent üretiminde TEK metodu kullanılmaktadır. Elementel Ni ve Ti tozları arasındaki ekzotermik reaksiyon sorunlarını önleyebilmek için, ön alaşımlı NiTi tozları ve ortalama çapı < 21 μm küçük tozlar kullanılmaktadır. Çünkü daha önce elementel Ni ve Ti tozları ile yapılan çalışmada sinterleme aşamasında yönlü olarak şişmesinden dolayı, ön alaşımlı NiTi tozlarının kullanılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır [17].

Özellikle bulk halde TiNi alaşımlarının üretiminde ve gözenekli yapının gerçekleştirilmesinde TEK metodundan yararlanılmaktadır [16, 17, 20 - 24]. Daha önce belirtildiği gibi NiTi alaşımlarında parça üretiminde karşılaşılan en önemli problemlerden biri ortaya çıkan oksijen, karbon ve azot gibi yabancı maddelerin yeterli kontrolünün zorluğudur ve TEK metodunda kullanılan polimerik bazlı ve mum tabanlı bağlayıcı sistemlerinde bu problemlerde karşılaşılabilmektedir [17,25]. Ancak NiTi alaşımlarının üretiminde kullanılan su bazlı bağlayıcı sistemleri parça üretiminde oluşması muhtemel empüritelerin (oksijen, karbon ve azot) önüne geçebilmektedir. Böylece istenen özelliklerde parça üretimi sağlanabilmektedir [26, 27]. Bu sebeplerden dolayı NiTi gibi yüksek hassasiyette özellik istenen malzemelerde ve kritik uygulamalarda TEK ile üretimi büyük avantajlar sağlamaktadır.

4.2. Çalışmanın Literatüre Katkısı

NiTi malzemeler kullanım alanlarına göre farklı birçok üretim yöntemi araştırılmış ve kullanılmıştır. Çalışmadaki genel amaç en iyi bileşim oranlarında ve içerikte malzeme üretmek ve üretilen parçalarda oluşabilecek kirliliklerin en düşük seviyede olmasıdır. Bunun nedeni ise NiTi alaşımlarında kimyasal kompozisyonda meydana gelen 0,1'lik (kimyasal kompozisyonda oluşan % atomik değişim) gibi bir farklılık bile, dönüşüm sıcaklığını ve kullanım alanını değiştirmektedir. Ayrıca, nihai üründeki kimyasal kompozisyon ve mikroyapısal homojenlik ŞBE özellikleri üzerinde önemli sonuçlar oluşturmakta (özellikle dönüşüm sıcaklığında), ve bu süreç direk olarak mikro yapı, şekillendirilebilirlik ve uygun sıcaklıkla dönüşüm gösteren yapı arasındaki bütünlüğü sağlayarak, üretimi hedeflenen özel numune üretiminde önemli bir yer tutmaktadır. NiTi alaşımlarının istenilen hassasiyette hazırlanması ve sonrasında uygulanan homojenleştirme işlemlerindeki temel amaç NiTi parçaların fonksiyonel işlevlerinden kaynaklandığı bilinmektedir [172].

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 [173]. Vakum indüksiyon ergitme tekniği ile üretimde elektromanyetik karıştırma ile birlikte homojen yapıya sahip parça üretimi, endüstrideki ergitme işlemi ile başarılmıştır [174]. 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 [10]. 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 [10] uygun görülmemektedir. Geleneksel döküm yöntemi ise heterojen kimyasal kompozisyonlar kaçınılmaz dengesiz mikro yapılara neden olmakta [11] 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 [12, 13].

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 [175]. Bu sebepten, standartlarda uygun üretimi için çeşitli türde ergitme tekniği ile iyi bir kimyasal kompozisyona, homojenliğe sahip malzemeler üretilmeye çalışılmıştır [173].

İstenilen özelliklere sahip NiTi alaşımlarının üretiminde diğer bir üretim metodu TM ile diğer yöntemler karşılaştırıldığında, sağladığı net şekilli parça üretiminin gerçekleştirilmesi ve ekonomikliği nedeniyle başarılı bir yöntemdir [15 - 17]. Özellikle bulk halde NiTi alaşımlarının üretiminde ve gözenekli yapıya sahip parçaların eldesinde TEK metodundan yararlanılmaktadır [16, 17, 20 - 24]. TEK yöntemi ile yüksek kalitede karmaşık şekilli parçaların üretimi [176] ve neredeyse dövme alaşım malzemelerin mekanik özelliklerine yakın parça üretimini sağlamada, boyut toleransının en iyi kontrol edilebildiği yöntemlerdendir [168, 169]. Daha önce belirtildiği gibi NiTi alaşımlarında parça üretiminde karşılaşılan en önemli problemlerden biri ortaya çıkan oksijen, karbon ve azot gibi yabancı maddelerin yeterli kontrolünün zorluğudur. TEK metodunda kullanılan polimerik bazlı ve mum tabanlı bağlayıcı sistemlerinde bu problemlerle karşılaşılabilmektedir [17, 25]. Ancak NiTi alaşımlarının üretiminde kullanılan su bazlı bağlayıcı sistemleri parça üretiminde oluşması muhtemel empüritelerin (oksijen, karbon ve azot) önüne geçebilmektedir. Böylece istenen özelliklerde parça üretimi sağlanabilmektedir [26, 27]. Bu sebeplerden dolayı NiTi gibi yüksek hassasiyette özellik istenen malzemelerde ve kritik uygulamalarda TEK ile üretimi büyük avantajlar sağlamaktadır.

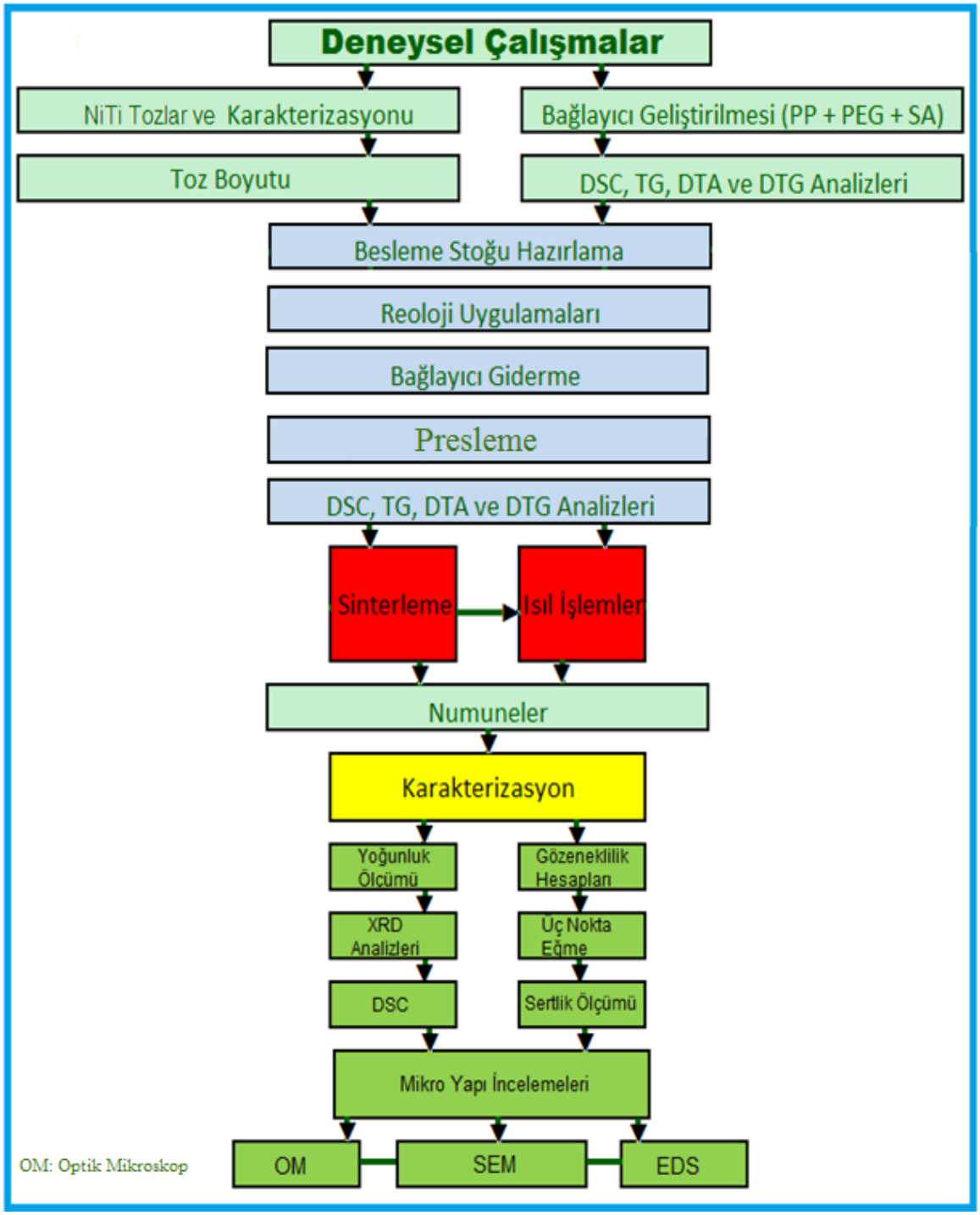
Yapılan tez çalışması ile nikelce zengin NiTi alaşımlarının toz metalürjisi yöntemi ile üretilmesi ve ŞBE'ne sahip NiTi alaşımlarının üretim sonrası karakterizasyonu hedeflenmiştir. Nikelce zengin NiTi alaşımları sağladıkları eşsiz şekil hafıza özelliği sayesinde medikal, uzay sanayi, havacılık, otomotiv ve ileri endüstriye teknoloji malzemeleri arasında yer bulmaktadır. İleri teknoloji ürünlerin üretiminde artık tek malzemeden birden fazla özellik aranmakta olup, aynı malzemenin tek seferde farklı

görevler üstlenmesi tercih edilmektedir. Bu konuda ŞBA'lar devreye girmekte ve endüstride ileri teknoloji ürünlerinde tek seferde birden çok işlevi bir arada yapabilmektedir.

Çalışmada özgün değere sahip parçaların üretilmesi ve sonrasında yapılacak çalışmalara bir ön çalışma olması amaçlanmıştır. Dünya üzerinde NiTi alaşımlarının yaygın kullanım alanlarının bulunması ve genellikle ileri teknoloji malzemelerinde, uzay teknolojisinde, havacılıkta, medikal parçalarda ve daha birçok önemli noktada kullanımı ve üretimi gerçekleştirilmesi, bu malzemeleri kritik parçalar içerisine sokmaktadır. Çalışmada üretilmek istenen gözenekli ve tam yoğunluğa sahip parçaların üretimi ile implant malzemesi olarak kullanılan yapılara, TEK alanında dünyada öncü bir çalışma olabilecektir. Ayrıca geliştirilecek olan su bazlı bağlayıcı sayesinde, parçalarda istenmeyen C, O ve N türevi kirliliklerin önüne geçilebilecektir. Kirliliklerin yapıdan giderilmesi, daha sonra yapıda oluşturulmak istenen ve çift yönlü dönüşüme imkân sağlayan Ti_3Ni_4 fazı gibi kritik faz yapılarının üretilmesini kolaylaştıracaktır. Dünya literatürü araştırıldığında, bu alanda gerçekleştirilen parça üretimlerinin sınırlı olmasından ve üretilen parçaların hassasiyeti ve boyutlarının sınırlı olmasından dolayı halen araştırılmalara devam edilmektedir. Çalışmada kullanılacak farklı Nikel içeriğine sahip NiTi alaşımlarının kullanılması diğer araştırma alanlarına bilgi kaynağı olacaktır. Ayrıca Türkiye'de NiTi üretimi alanında yapılan çalışmaların sınırlı olması, ülkede kullanımı yoğun ancak üretimi gerçekleştirilemeyen parçaların üretimine olanak sağlıyacak ve ülke ekonomisine bir kapı açabilecek niteliktedir. Çalışma hem dünya literatüründe, hemde endüstride kulanım alanı bularak, özgünlük sağlayacaktır.

5. MALZEME VE METOT

Yapılan deneysel çalışmalar belirli sıra izlenerek gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1'de NiTi alaşımının üretimine yönelik olarak parçanın, üretim esnasındaki ve üretim sonrasında uygulanan deneyler ve üretim parametreleri gösterilmiştir.

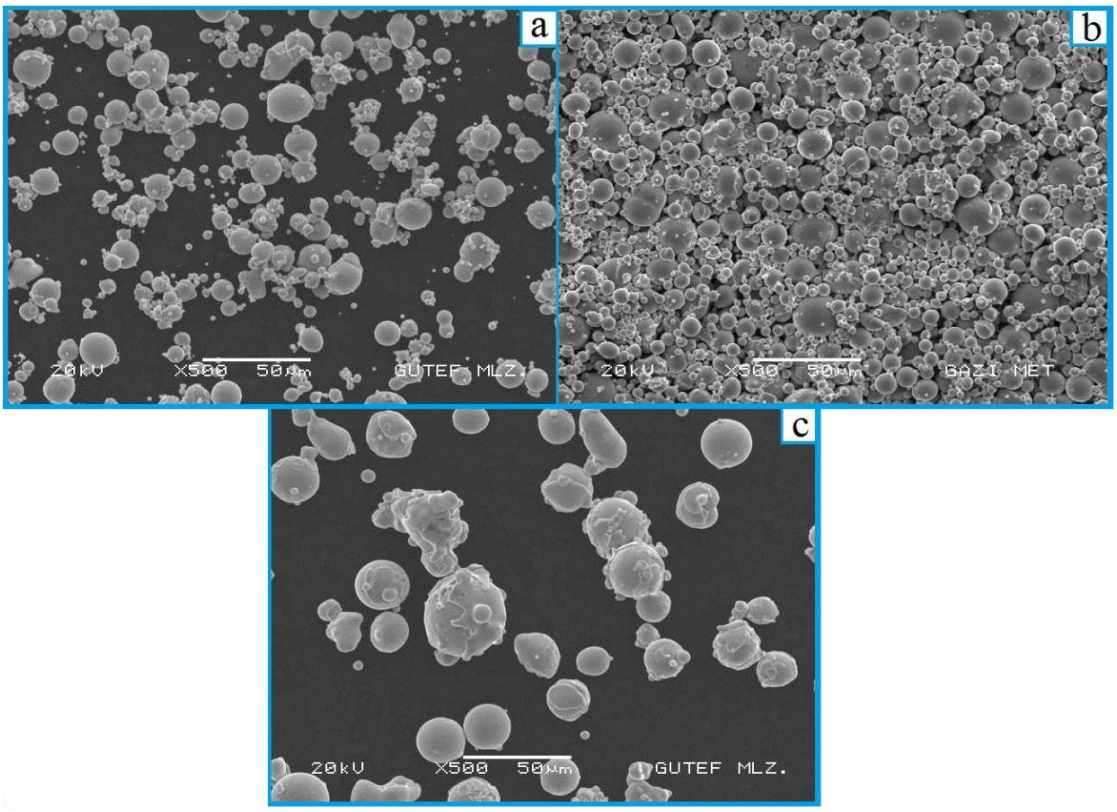


Şekil 5.1. Deneysel çalışmaların iş akış şeması

5.1. Kullanılan Malzemeler

5.1.1. NiTi tozları

NiTi alaşımları geleneksel imalat metotlarında kütle üretim esaslı kullanımı söz konusudur. Ancak ticari yada deneysel olarak bunlara ait üretilmiş bir toz grubu bulunmamaktadır. bu amaçla deneyler esnasında kullanılan NiTi tozları, Nanoval (NANOVALGmbH&Co.KG Kienhorststraße 61-65 D-13403 Berlin) isimli firmadan ön alaşımlı olarak temin edilmiştir (Ek-1). Talebimiz üzerine üretilen tozlar farklı Ti-Ni oranlarında (Çizelge 5.1) ve farklı boyutlarda gaz atomizasyon yöntemi ile üretilmiştir (Şekil 5.1). Boyutlardaki farklılık üretim parametrelerinden kaynaklanmaktadır.



Resim 5.1. Ön alaşımlı NiTi tozlarının SEM görüntüleri ((a) 10µm, (b) 14 µm, (c) 35µm)

Çizelge 5.1. Ön alaşımlı NiTi ŞBA tozlarının kimyasal kompozisyonu

Toz Boyutu	10 mikron		14 mikron		30 mikron	
Elementler	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni
Ağırlıkça % oran	45,5	54,5	44	56	45,5	54,5
Atomik % oran	49,4	50,6	49,1	50,9	49,4	50,6

Farklı dönüşüm sıcaklıkları üretebilmek amaçlı tozlar farklı Ni-Ti oranlarında üretilmiştir (Çizelge 5.1). Şekillerde görüldüğü gibi tozlar klasik gaz atomizasyon formu olan küresel şekillidir. Çalışmalarda sırasıyla 10 μm, 14 μm ve 30 μm olmak üzere üç farklı toz kullanılmıştır. Tozların ağırlıkça kimyasal oranı ve atomik oranları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Tozların genel görünümü ve dağılımları ise Resim 5.1'deki SEM görüntüsünde mevcuttur. Tozların teorik yoğunluğu 6,75 g/cm^3'tür.

5.1.2. Bağlayıcı sistemi ve özellikleri

Deneysel çalışmalarda suda çözünebilen polietilenglikol (PEG), polipropilen (PP) ve stearik asit (SA) kullanılmıştır. Elde edilen bağlayıcı formülleri kullanılarak farklı toz yükleme oranlarında besleme stokları oluşturulmuş ve reoloji çalışmalarında kullanılmıştır. Elde edilen özgün bağlayıcı formülünde kullanılan bağlayıcı türevlerinin firma özellikleri Çizelge 5.2.'te verilmiştir. Ayrıca çalışma için denemelerde ve üretimde kullanılan bağlayıcı oranları literatüre bağlı kalınarak [87,96] ve farklı denemeler sonrasında Çizelge 5.3'te verilen reçetelerdeki gibi geliştirilmiştir. Ön çalışmalarda Çizelge 5.3'te yer alan bütün reçeteler kullanılmıştır. Ancak karşılaşılan problemler nedeniyle reoloji çalışmalarında yalnızca Reçete X, Reçete Y ve Reçete A ile oluşturulan bağlayıcı-toz karışımlarına yer verilmiştir.

Çalışmalarda toz partiküllerinin sinterlenme aşamasına kadar bir arada durabilmesi için yapıda iskelet bağlayıcı olarak PP kullanılmıştır. Bağlayıcı içerisindeki SA ise yağlayıcı görevini sağlamaktadır. Ayrıca bağlayıcı sisteminde kullanılan PEG türevi bağlayıcılar ise bağlayıcı giderme işlemine kadar yapının bozulmasını engellemede ve ham mukavemeti desteklemede kullanılmaktadır [96]. Bağlayıcılar içerisinde bulunan bileşenlerin genel özellikleri yapısal durumu etkileyen en önemli parametrelerdir (Çizelge 5.2). Örneğin suda çözünebilirlik ve ergime, donma noktaları gibi parametreler malzeme seçiminde etkin rol oynamıştır.

Yapıda bulunan iskelet bağlayıcı olarak kullanılan PP, PETKİM firmasından temin edilmiştir. Kimyasal formülasyonu $CH_2CH(CH)_3$ şeklindedir (Ek–2). PP bağlayıcısının yoğunluğu 0,85 g/cm^3'tir. Ergime sıcaklığı ise 189°C olduğundan ve suda

çözünmezliğinden dolayı, parçaların sinterleme esnasına kadar olan gerekli mukavemetini sağlayabilmektedir (Çizelge 5.2) [87,177].

Çizelge 5.2. Bağlayıcı sistemine ait bileşenlerin genel özellikleri

	PEG 8000 (Polyetilen glycol) H-(OCH2CH2)n_OH
Temin Edilen Firma	Alfa Aesar
Yoğunluk (g/cm^3) 70 ºC'de	1,0852
Ergime ve Donma Aralığı (ºC)	55-62
Ortalama Molekül Kütlesi	3600-4400
Bozulma Başlangıç Sıcaklığı (ºC)	304
Parlama Sıcaklığı (ºC)	240
Suda Çözünürlük 20 ºC'de ağırlıkça	% 63
	PEG 4000 (Polyetilen glycol) HO(C2H4O)nH
Temin Edilen Firma	Alfa Aesar
Yoğunluk (g/cm^3) 60 ºC'de	1,0926
Hidroksil Miktarı	25-32
Ergime ve Donma Aralığı (ºC)	53-59
Ortalama Molekül Kütlesi	3500-4500
Bozulma Başlangıç Sıcaklığı (ºC)	304
Parlama Sıcaklığı (ºC)	240
Suda Çözünürlük 20 ºC'de ağırlıkça	% 66
	Polipropilen (MH 418)
Temin Edilen Firma	PETKİM A.Ş.
Yoğunluk (g/cm^3)	0,85
Ergime Sıcaklığı (ºC)	189
Bozulma Başlangıç Sıcaklığı (ºC)	-
Parlama Sıcaklığı (ºC)	-
Suda Çözünürlük	Çözünmez
	Stearik Asit (C18H36O2)
Temin Edilen Firma	Merck Schuchardt OHG
M	284,48g/mol
Yoğunluk (g/cm^3)	0,94
Ergime Sıcaklığı (ºC)	68-70
Bozulma Başlangıç Sıcaklığı (ºC)	395
Parlama Sıcaklığı (ºC)	196
Suda Çözünürlük	Çözünmez

Bağlayıcı sisteminde kullanılan PEG'lerin kimyasal formülü H-(OCH2CH2)n-OH şeklindedir. PEG'ler çizgisel yapıdaki polimerlerin suda çözünen bir ailesini meydana getirmekte olup, etilen oksit'in ilave reaksiyonu ile üretimi sağlanmaktadır. PEG'ler ortalama molekül ağrılıklarının numaraları ile nitelendirilirler (Ör; PEG 600).

Çizelge 5.3. Geliştirilen bağlayıcı oranları

	Peg 4000 (%)	Peg 6000 (%)	Peg 8000 (%)	Polipropilen (%)	Stearik Asit (%)	Yoğunluk g/cm^3
Reçete X			63	32	5	0,9677
Reçete Y			60	35	5	0,9784
Reçete A			65	30	5	0,9607
Reçete 1		60		35	5	1,064
Reçete 2	60			35	5	1,067

PEG'lerin fiziksel özelliklerinin molekül ağırlıklarına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Molekül ağırlığının artması ile suda ve diğer çözücülerde çözünürlüğünün azaldığı ifade edilmektedir [96, 177].

5.2. Toz Boyut Analizi

Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan NiTi ŞBA tozlarının boyut dağılım analizleri yapılmıştır. Boyut analizlerinde Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İnşaat Mühendisliği bölümünde bulunan Malvern Mastersizer lazer boyut ölçme cihazı kullanılmıştır (Ek – 7). Analizler Malvern Master Sizer X (uzun yataklı), 633 nm (He-Ne lazer ışın kaynaklı) dalgaboyuna sahip lazer tipli kırılma aparatlı ölçme aleti ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın dedektörü 31 adet katı malzeme ölçümüne uygundur. 0,1 ile 2,000 μm boyutuna kadar ölçümün gerçekleşmesine olanak sağlayan dört odak uzaklığına sahip olduğu bildirilmiştir [178]. Aynı zamanda tozların şekilsel farklılaşmasından kaynaklanabilecek boyutsal ölçüm hataları öngörülmüş olup, bu açıdan tozların optik ve SEM analizleri ile de ölçümler teyit edilmiştir.

5.3. DSC Termal Analiz Ölçümleri

NiTi alaşımının dönüşüm sıcaklıklarını tespit edebilmek için DSC analizleri yapılmıştır. Analizler, ASTM F2004 – 05 standardına bağlı olarak, tozlara ve sinterlenmiş numunelere uygulanmıştır [179]. NiTi alaşımlarının standart terminoloji olarak dönüşümlerinin ve fazların tespiti için, ASTM F2005 – 05 standardına bağlı kalınmıştır [180]. Reoloji çalışmaları öncesi sıcaklığa bağlı olarak bağlayıcı elemanlarının ayrışma sıcaklıklarını, malzeme kaybının başlangıç sıcaklığını tespit etmek ve sinterleme aşaması öncesi ergime aralığı hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla DSC analizleri yapılması gerekmektedir [83]. DSC analizleri Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü Süper İletken Laboratuarında bulunan Exstar S11 7300 marka cihaz kullanılarak 5ºC/dak. ısıtma ve soğutma hızında yapılmıştır (Resim 5.2).



Resim 5.2. DSC analiz cihazı

Bağlayıcı için 30°C ile 300 °C aralığı kullanılırken, NiTi tozlarının ve sinterlenen numunelerin dönüşüm sıcaklıklarını tespit edebilmek için -50 ºC sıcaklığından + 200 ºC aralığına kadar olan dönüşümler incelenmiştir. Her bir çalışma için en az ikişer adet örnek kullanılmıştır.

5.4. Karıştırma ve Besleme Stoğu Hazırlama

Belirlenen kompozisyonda tozlar ile bağlayıcıların karıştırılmasındaki asıl amaç, düşük viskoziteye sahip ve iyi şekillendirilebilen homojen bir karışım (besleme stoğu) elde edebilmektir. Besleme stoğundaki bağlayıcı miktarı, bağlayıcı uzaklaştırma işlem süresini azaltmak ve sinterleme esnasında hacim küçülmesini azaltmak için, mümkün mertebe az olması gerekmektedir. Yani besleme stoğundaki bağlayıcı oranı, toz partiküllerinin üzerinde mümkün olduğunca ince bağlayıcı tabakası halinde olmalıdır. Toz boyutunu artırıcı etki oluşturmadan, tozlar arasındaki çekim kuvvetini ve besleme stoğunun viskozitesini azaltmaya yetecek kadar olmalıdır [76]. Genel olarak toz ile bağlayıcıların karıştırılması ise kuru şekilde ve bağlayıcıları eritip tozu ekleme şeklinde ve bunun sonucu olarak tozların yüzeyininin kaplanması ile elde edilmektedir. Kuru karıştırma esnasında bağlayıcılar oda sıcaklığında katı halde bulunması gerekmektedir [87, 96, ,181].



Resim 5.3. Turbula T2 F tipi üç boyutlu toz karıştırıcı

Karıştırma işlemi, kuru karıştırma ve sıcak halde sıvı karıştırma olmak üzere, iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada bağlayıcı sistemi kuru halde istenilen bağlayıcı oranında turbulada 30 dakika karıştırılmıştır (Resim 5.3). İkinci aşama esnasında, besleme

stoğu için önceden karıştırılmış bağlayıcı ile toz, ısıtılmış haldeki çırpıcı içinde 30 dakika sıcak karıştırılmıştır.

Kuru karıştırma işlemi, Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuarları'ndaki Turbula marka T2F tipi üç eksenli karıştırıcı ile kuru halde karıştırma gerçekleştirilmiştir (Resim 5.3).



Resim 5.4. Sıcak karıştırma işleminde kullanılan karıştırıcı mikser

Sıcak karıştırma işleminde Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Laboratuarında bulunan Heidolph marka RZR 2020 model cihazda karıştırma sistemi ile alttan ısıtmalı ve sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Bağlayıcı karışımı ve toz parçacıkları 90°C sıcaklıktaki cam bir hazne içerisinde karıştırma işlemine tabi tutulmuştur (Resim 5.4). Sıcak karıştırma işlemi sonrası besleme stokları granül haline getirilmiştir.

5.5. Reoloji Uygulamaları

Elde edilen besleme stoklarının viskozite ve farklı akış davranışlarını tespit etmek için reoloji deneyleri yapılmıştır. Reoloji deneyleri Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İmalat Mühendisliği Laboratuarlarında bulunan ASTM D 1238 (TS EN ISO 1133) standardına uygun Ergime Akış İndeks (EAİ) cihazı (ASTM D 1238 ve TS 1675 standartlarına göre kılcal reometre) kullanılarak yapılmıştır (Resim 5.5).

Çalışmada kullanılan EAİ cihazının ısıtıcı sistemi 0,1°C hassasiyetindedir ve cihaz hem elle hem de bilgisayar ile kumanda edilebilir özelliktedir. Basınç için kullanılan yükler kalibrasyon sertifikasına sahiptir. İçerisinde plastik malzemenin ergitildiği ve etrafı yalıtılmış 9,55 mm çapında, 162 mm yüksekliğinde ve 200°C'de 60-65 HRC sertliğini koruyabilecek özellikte silindirik haznesi olan EAİ cihazı, SAE 52100 malzemesinden üretilmiştir. Piston, silindire kaygan geçme toleransında geçmektedir. Pistonun üzerine yük konulan kısmında, pistondaki ısının yüke geçmesini önleyen bir yalıtım bileziği bulunmaktadır. Orifisin çapı 9,5 mm ve yüksekliği 8 mm olup tungsten karbür malzemesinden üretilmiştir. Orifis üzerinde bulunan ve ergimiş plastiğin içerisinden geçerek aktığı (nozul) silindirik kesitli olup 2,095 mm çapındadır [182].



Resim 5.5. Lloyd marka ergime akış indeks cihazı

EAİ cihazından (kılcal reometre) elde edilen kayma hızı değerleri görünür değer olup, görünen kayma hızı (γ_g) olarak adlandırılmaktadır. EAİ cihazında, uygulanan basınç sonrasında oluşan hız ve hıza bağlı olarak yer değiştirme miktarı ölçülmektedir. Ölçülen

yer değiştirme miktarı kullanılarak debi (Q) hesaplanmaktadır. Bu debi değeri, nozul yüzeyindeki (duvardaki) kayma hızının (Eş. 5.1) elde edilmesi için kullanılmaktadır. Uygulanan basınçta nozul boyunca düşme olmadığı kabulü ile birlikte ($\Delta p = p$) nozul yarıçapı (R) ve nozul uzunluğuna (L) ait geometrik değerler kullanılarak Newtonian bir akışkan için silindir içindeki akışta duvardaki kayma gerilmesi (τ) Eş. 5.2 ile hesaplanmaktadır. Dolayısı ile elde edilen değerler Newtonian bir akışkan için gerçek değerler olup, Newtonian olmayan bir akışkan için bu değerler görünür değerler olarak adlandırılmaktadır. Görünür kayma hızı ve duvardaki kayma gerilmesi (Eş. 5.3) kullanılarak hesaplanan viskozite görünür viskozite olarak adlandırılmaktadır (η_g). Gerçek viskozite değerinin elde edilmesi için görünür kayma hızının Rabinowitsch yaklaşımı (Eş. 5.4) ile düzeltilmesi gerekmektedir. Rabinowitch yaklaşımı, duvardaki kayma hızının herhangi bir hız profili gerekmeksizin hesaplanabilmesini sağlamaktadır. Ayrıca, Rabinowitch yaklaşımı, Newtonian ve Newtonian olmayan akışkanların kayma hızları arasındaki farkı da göstermektedir. Düzeltilen kayma hızı (γ_d) Eş. 5.5'de yerine yazılarak düzeltilmiş gerçek viskozite değerleri (η_d) elde edilmiştir [96].

$$\gamma g = 4Q / \pi R^3 \quad (5.1)$$

$$\tau = \Delta pR/2L \quad (5.2)$$

$$\eta g = \tau / \gamma g \quad (5.3)$$

$$\gamma d = \gamma g ((3n+1):4n) \quad (5.4)$$

$$\eta d = \tau / \gamma d \quad (5.5)$$

ηg = Görünür Viskozite (Pa.s)

γg = Garünür Kayma Hızı

τ = Duvardaki Kayma Gerilmesi

γd = Düzeltilmiş Kayma Hızı

ηd = Düzeltilmiş Viskozite

Δp = Nozul Kılcal Kanal Boyunca Basınç Düşmesi

R = Nozul Yarı Çapı, (mm)

L = Nozul Uzunluğu, (mm)

Q = Hacimsel Debi, (mm^3/s)

5.6. Test Numuneleri

Parça üretimi Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Bölümü Yüksek Lisans Laboratuarlarında bulunan fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Parçalar, ASTM B 312 – 96 standartlarında üç nokta eğme numunesi boyutlarında üretilmiştir. Numunelerin üretiminde kalıbın sıcaklığı 180°C'ye getirilmiş ve bu sıcaklıkta 15 dakika beklenildikten sonra 1 MPa basınç altında üretim gerçekleştirilmiştir. Kalıbın soğuması ile birlikte numuneler çıkarılmıştır. Tam yoğunluğa yakın ya da gözenekli numune üretimi için çeşitli basınç ve sıcaklık değerlerinde, farklı numuneler üretilmiştir (Ek-21 – Ek-23). Ancak mekanik testler için üç nokta eğme numuneleri kullanılmıştır.

5.7. Bağlayıcı Giderme, Sinterleme ve Çözündürme İşlem Parametreleri

Son şeklini alan parçalardan bağlayıcıların uzaklaştırılması işlemi, bağlayıcı giderme işlemidir. Bağlayıcı giderme işlemi uzun bir süreç almaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda bağlayıcı giderme işlemi iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada yapıda bulunan PEG serisi bağlayıcının uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu aşama için Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Isıl İşlem Laboratuarlarında bulunan +GF+ Marka Salvis model, 25°C-250°C sıcaklık aralığında çalışabilen etüv kullanılmıştır.

Çözücü içerisinde bağlayıcı giderme işlemi çok kritik bir süreçtir. Gereken süre verilmediği taktirde uzaklaştırılması planlanan bağlayıcı giderimi sağlanamayacak, yüksek sürelerde yapılan bağlayıcı giderme işleminde ise numunelerde çarpılmalara neden olabilmektedir. Ayrıca sıcaklıkta bu işlem için önem taşımaktadır. Düşük sıcaklıklarda bağlayıcının uzaklaştırılmasında çok uzun sürelere gereksinim duyulurken, yüksek sıcaklıklardaki bağlayıcı giderme işlemi ise parçada çatlak ve kırılmalara sebebiyet verebilmektedir. Bu nedenle optimum bağlayıcı gidermede, sıcaklık ve sürelerin belirlenmesi için çok sayıda ön deneme gerçekleştirilmiştir.

Suda çözünebilen termo plastik içerikli polimerli bağlayıcılarda ilk olarak su ile bağlayıcı giderme işlemi gerçekleştirilir, sonrasında diğer bağlayıcılar (Polipropilen gibi) uzaklaştırılmalıdır [183]. Yapılan literatür araştırmaları dikkate alındığında 60°C'de yapılan bağlayıcı giderme işlemi PEG içerikli bir çalışma için uygun sıcaklık olarak tespit

edilmiş ve süre olarak da 3 saat uygulanmıştır [184]. Yapılan bu deneysel çalışmada literatür çalışmalarına paralel, TG ve DTA analizleri sonrasında bağlayıcı giderme süresi tespiti yapılmıştır. Ön çalışmalar sonucunda oda sıcaklığından 70°C'ye kadar bağlayıcı giderme işlemi gerçekleştirilmiş ve yaklaşık 55ºC sıcaklık ve 10 saat bağlayıcı giderme süresi optimum şartlar olarak belirlenmiştir.

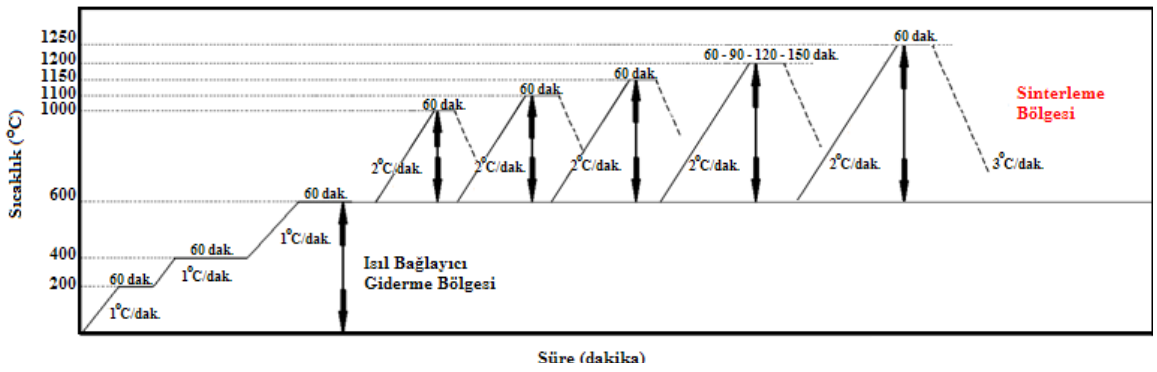
Sıvı içerisinden çıkartılan numuneler bağlayıcı giderme işleminde kullanılan aynı etüvde 90ºC'de 180 dakika süre ile kurutmaya tabi tutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında numuneler Precisa marka XB220A tipi 0,0001 g hassasiyetteki terazi ile tartılarak ağırlıkça % malzeme kayıpları hesaplanmıştır.

Bağlayıcı giderme işleminde ikinci aşama ısıl bağlayıcı giderme işlemidir. Bu aşama ayrıca malzemede ön sinterleme aşamasını oluşturmaktadır. Isıl bağlayıcı giderme işlemi için Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans laboratuarlarındaki 1700ºC sıcaklık kapasitesine sahip, 12 adıma kadar programlanabilen Protherm marka cihaz kullanılmıştır. Sinterleme fırını içerisinde 1300°C'ye kadar dayanabilen ve içerisinde bütün hacmini argon gazı ile dolduracak şekilde dağılımını sağlayabilecek özel bir kuartz cam tüp temin edilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda da NiTi gibi yüksek oksitlenme tavrı olan malzemelerin sinterlenmesinde kuartz cam tüplerin uygun olduğu belirlenmiştir [185]. Bu sebepten sinterlenme esnasında kuartz cam tüpler kullanılmış ve içerisindeki yüksek sıcaklıklara dayanabilen ısı tuğlaları yardımı ile sıcak bölgenin cam tüp içinde, yalnızca numunelerin bulunduğu bölgede kalmasını sağlayacak şekilde üretimler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca %99,999 saflıkta argon gazı, 600°C'deki fırın içersindeki pirinç borulara yerleştirilmiş saf bakır talaşından geçirilerek sinterlemede kullanılan yüksek saflıktaki gazın eser miktardaki safsızlığı arındırılmıştır (Resim 5.6).

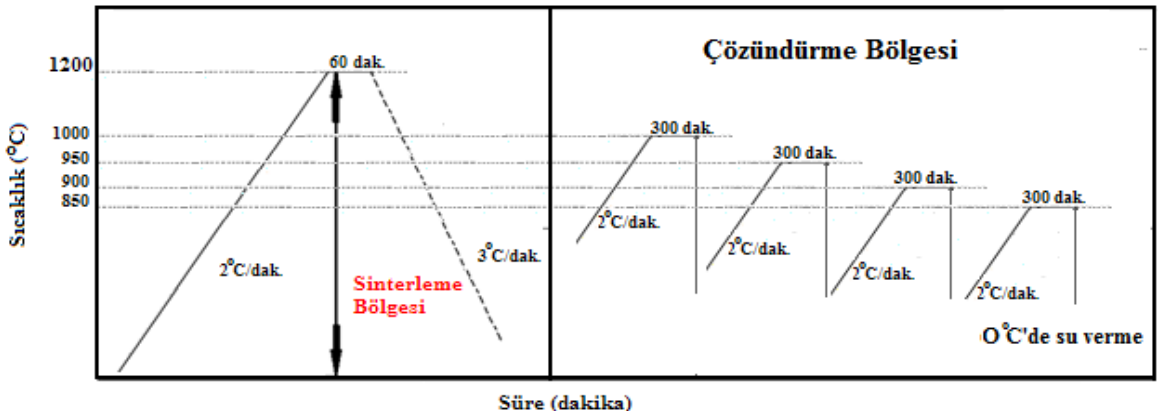


Resim 5.6. Sinterleme ve ısıl bağlayıcı giderme işlemlerinin gerçekleştirildiği kuartz cam tüp ve saflaştırmada kullanılan bakır talaşı dolu prinç tüp

Isıl bağlayıcı giderme sıcaklıkları DTA ve TG analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir (Şekil 5.2). Bağlayıcı giderme işlemi esnasında çarpılma ve kırılmaları engellemek için 1°C/dak artış hızı ile 600ºC'ye kadar çıkılmış ve sırasıyla 200ºC, 400ºC ve 600ºC'lerde 60 dakika beklenilmiştir (Şekil 5.2). Bağlayıcı giderilmesi sonrasında numune aynı fırında sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmada sinterleme işlemi 1000°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C ve 1250°C'de 60 dakika olarak denemeler test edilmiştir. Daha sonra optimum sıcaklık olan 1200°C'de sırasıyla; 60, 90, 120 ve 150 dakika sinterleme sürelerinde numuneler elde edilmiştir.



Şekil 5.2. Isıl Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme Döngüsü



Şekil 5.3. Isıl işlem sonrası çözündürme parametreleri

Yoğunluk oranlarının tespiti sonrasında en uygun sinterleme sıcaklığı ve süresi tespit edilebilmiştir. Fırın içerisindeki numuneler sinterleme işlemi sonrasında, 3°C/dak. soğutma hızıyla soğutma işlemi yapılarak döngü tamamlanmıştır. 1200°C'de sinterlenen numunelere 300 dakika sürede; 800°C, 850°C, 900°C, 950°C ve 1000°C sıcaklıklarda çözündürme işlemi uygulanmıştır. Çözündürme sonrası numuneler 0°C'de su kullanılarak malzemeye su verilmiştir (Şekil 5.3.).

5.8. Sinterlenmiş Numunelerin Yoğunluk ve Boyutsal Çekme Hesabı

Sinterlenen numunelerin boyutsal çekme oranları ile yoğunlukları hesaplanmıştır. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimet prensibi ile hesaplanmıştır. Deney numunelerinin % çekme oranları ve yoğunluk ölçümleri TS EN 623-2 ve TS 2305 standartları kullanılarak hesaplanmıştır [186, 187]. Yoğunluk hesabı Eş. 5.6'ya göre yapılmıştır;

d: m1/(m2-m3) *ρ_w (5.6)

d: Yoğunluk (g/cm^3)

m_1 : Kuru deney numunelerinin havadaki kütlesi

m_2 : Numunenin çözeltiye daldırılıp kaplandıktan sonraki kütlesi

m_3: Numunenin sudaki kütlesi

ρ_w : Saf su yoğunluğu, 0,997 g/cm^3 olarak alınmıştır (oda sıcaklığında)

% Teorik Yoğunluk = (Sinterlenmiş Parça Yoğunluğu / TiNi Yoğunluğu) * 100

Hacimsel çekme hesaplamalarında % hacimsel çekme oranının tespiti için (Eş. 5.7), numunelerin bağlayıcı giderme işlemi öncesindeki boyutları ile sinterleme sonrası boyutları kullanılmıştır. Ölçme işleminde dijital kumpas kullanılmıştır.

$$\% \text{ Hacimsel çekme} = (b-a)/b * 100 \quad (5.7)$$

b = Sinterleme öncesi numune hacmi

a = Sinterleme sonrası numune hacmi

5.9. Mikro Yapısal İncelemeler

Tozların, bağlayıcı giderme parametrelerinin etkinliği ayrıca sinterleme ve sinterleme sonrası mekanik teste tabi tutulan numunelerin mikroyapı incelemelerinde, Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuarlarında bulunan JEOL marka JSM-6060LV Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Noktasal ve bölgesel element analizleri için tarama elektron mikroskobuna bağlı IXRF marka EDS (enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi) cihazı kullanılmıştır.

Numuneler metalografik işlemlerden geçirilerek, mikroyapısal incelemeler için hazır hale getirilmiştir. Sinterlenen numunelerin mikro yapı incelemeleri Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümündeki Laica marka optik mikroskop kullanılmıştır.

5.10. Termal Analizler (DTA – TG)

Bağlayıcıda kullanılan bileşenlerin sıcaklığa bağlı olarak dönüşümlerini, reolojik çalışmalar esnasında yapıdaki bileşenlerin ayrışma sıcaklıklarını ve malzeme kayıplarının başlangıç sıcaklıklarını ve sinterleme esnasındaki dönüşüm sıcaklıklarının tespiti amacıyla, DTA ve TG analizleri yapılmıştır.



Resim 5.7. Exstar S11 7300 marka TG / DTA analiz cihazı

TG ve DTA analizleri Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Süper İletken Laboratuarında bulunan Exstar S11 7300 marka cihaz kullanılarak 5ºC/dak. ısıtma hızında 500ºC sıcaklığa çıkılarak yüksek saflıktaki Ar gazı atmosferinde gerçekleşmiştir (Resim 5.7). 500ºC sıcaklıkta 60 dakika bekleme sonrası numuneler koruyucu atmosfer kullanılmadan oda sıcaklığına soğutulmuştur.

5.11. X – Işınları Dağılımı 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 CuK_{α} 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.

5.12. Sertlik Deneyleri

NiTi alaşımlarının sertlik kontrolleri için mikro sertlik uygulamalarının kullanımı yaygındır [188]. Sinterlenen numunelerin sertliklerini belirlemek için Vickers sertlik ölçümleri yapılmıştır. Mikro sertlik ölçümleri Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuarlarında bulunan Shimadzu marka mikro sertlik cihazında yapılmıştır. Ölçümlerde 0,5kg ve 2kg yükler kullanılarak her numune için 10 adet farklı ölçüm alınarak elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması kullanılarak, sertlik değerleri belirlenmiştir. Makro sertlik ölçümleri Emco Test dravision Model cihazda, 5s bekleme süresinde, 5kg yükte gerçekleştirilmiştir. Her ne kadar mikro sertlik ölçümü, bu alaşımlar için uygun olsa da, gözenekli yapı üretimi gerçekleştirilen yöntemlerde makro sertlik alınması da önemlidir. Bu amaçla tüm numunelere olmamakla birlikte çapraz kontrol amaçlı bazı numunelere makro sertlik ölçümleri de uygulanmıştır.

5.13. Üç Nokta Eğme Deneyleri

Üretilen parçaların mekanik özelliklerinin tespiti için üç nokta eğme ölçümleri yapılmıştır. Üç nokta eğme numuneleri hazırlanırken ASTM B 312 – 96 standartlarında numuneler hazırlanmış [189] ve bu standartta üretilen numuneler için ASTM B528 – 05 standartlarında hazırlanan test aparatları [190] ile deney sonuçları elde edilmiştir. Üç nokta eğme ölçümleri Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuarlarında Instron marka ve 3369 model cihazda gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde 1mm/dakika basma hızı kullanılarak her farklı numune için en az 3 adet farklı ölçüm alınarak aritmetik ortalaması kullanılmıştır. Ölçümlerde martenzit dönüşüm esnasındaki mekanik özelliği tespit edebilmek için DSC analizlerine göre –2 ile -20ºC aralığında ve oda sıcaklığında ölçümler gerçekleştirilmiştir (Ek-24).

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Ön Alaşımlı NiTi Tozlarının Karakterizasyonu

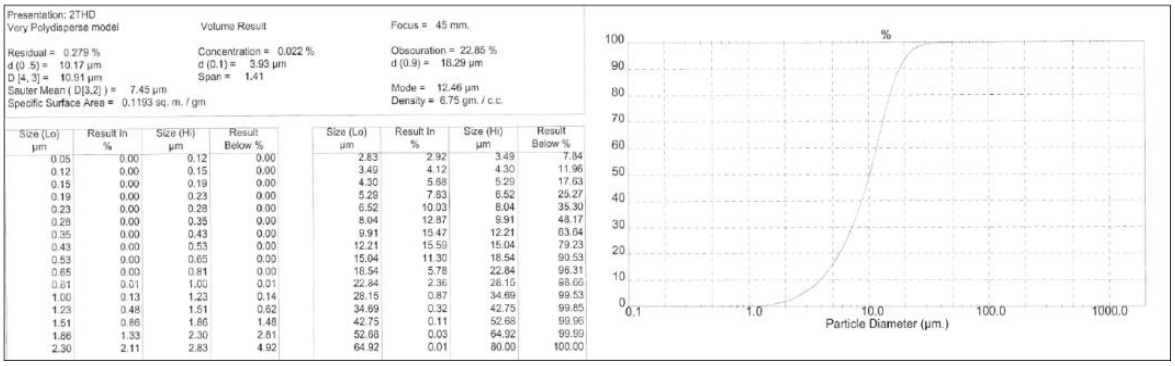
Tozların karakterizasyonu amaçlı yapılan testlerde elde edilen sonuçlar üretim aşamalarını belirleyici faktörler olarak kullanılmıştır. Bu aşamada toz boyut dağılımı, termal analiz metodu, SEM ve EDS analizleri, XRD analizleri olmak üzere dört aşamada gerçekleştirilen işlemler geri dönütlerle işlem adımları yinelenmiştir.

6.1.1. Toz boyut dağılımı

Toz metalurjisi yönteminde ve TEK işleminde tüm üretim parametrelerini etkileyen en önemli özelliklerin başında toz boyutu ve toz şekli gelir. TEK yöntemiyle parça üretiminde toz boyutları 20 μm'nin altında ve küresel şekilli olması gerekmektedir [73]. Deneysel çalışmalarda kullanılan 3 farklı tozun boyut analizleri boyut dağılımları Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'de görülmektedir (Ek-3 – Ek-6). Reolojik çalışmalarda kullanılan tozlar 10 μm ve 14 μm boyutundaki tozlar olup toz boyut analizleri yapıldığında yaklaşık olarak aynı boyutta tozlar elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 6.1 ve Şekil 6.2). Literatür çalışmaları incelendiğinde, parçacık boyutunu tanımlarken boyutların miktarsal dağılımlarını %10, %50 ve %90'daki boyutlarını simgeleyen D_{10}, D_{50} ve D_{90} değerleri verilmektedir [73,86], Çizelge 6.1'de reoloji çalışmalarında kullanılan 3 farklı tozun ortalama boyut dağılımları verilmektedir. Boyut dağılımında D10 en küçük toz boyutunu, D10 ortalama toz boyunu, D90 en yüksek toz boyutunu vermektedir. D[4,3] sapmalar sonrası ortalama toz boyutunu göstermektedir.

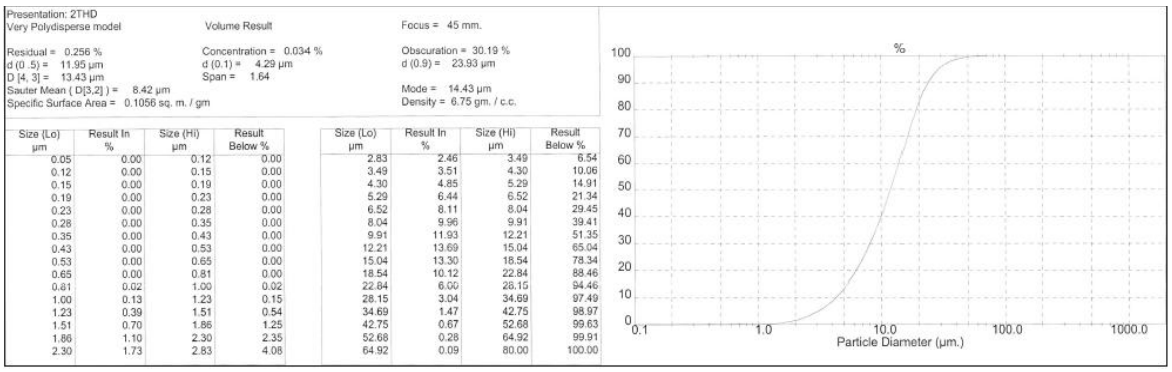
Çizelge 6.1. Kullanılan NiTi ŞBA tozlarının ortalama boyut dağılımları

	D(10), μm	D(50), μm	D(90), μm	D[4,3], μm
NiTi (10)	3,93	10,17	18,29	10,91
NiTi (14)	4,29	11,95	23,93	13,43
NiTi (30)	18,57	32,10	65,25	29,39



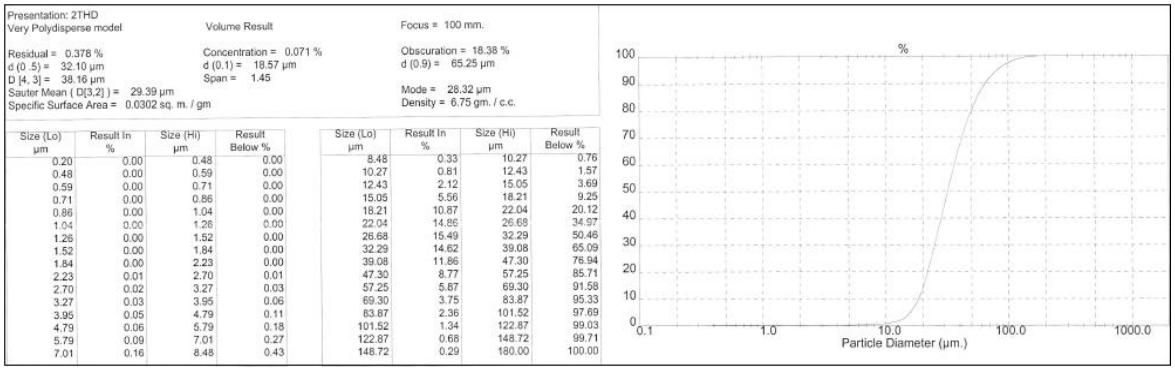
Size (Lo) µm	Result In %	Size (Hi) µm	Result Below %	Size (Lo) µm	Result In %	Size (Hi) µm	Result Below %
0.05	0.00	0.12	0.00	2.83	2.92	3.49	7.84
0.12	0.00	0.15	0.00	3.49	4.12	4.30	11.96
0.15	0.00	0.19	0.00	4.30	5.88	5.29	17.83
0.19	0.00	0.23	0.00	5.29	7.83	6.52	25.27
0.23	0.00	0.28	0.00	6.52	10.03	8.04	35.30
0.28	0.00	0.35	0.00	8.04	12.87	9.91	48.17
0.35	0.00	0.43	0.00	9.91	15.47	12.21	63.64
0.43	0.00	0.53	0.00	12.21	15.59	15.04	79.23
0.53	0.00	0.65	0.00	15.04	11.30	18.54	90.53
0.65	0.00	0.81	0.00	18.54	5.78	22.84	96.31
0.81	0.01	1.00	0.01	22.84	2.36	28.15	98.66
1.00	0.13	1.23	0.14	28.15	0.87	34.69	99.53
1.23	0.48	1.51	0.62	34.69	0.32	42.75	99.85
1.51	0.86	1.86	1.48	42.75	0.11	52.68	99.96
1.86	1.33	2.30	2.81	52.68	0.03	64.92	99.99
2.30	2.11	2.83	4.92	64.92	0.01	80.00	100.00

Şekil 6.1. NiTi tozlarının parçacık boyut analizi (10 mikron)



Size (Lo) µm	Result In %	Size (Hi) µm	Result Below %	Size (Lo) µm	Result In %	Size (Hi) µm	Result Below %
0.05	0.00	0.12	0.00	2.83	2.46	3.49	6.54
0.12	0.00	0.15	0.00	3.49	3.51	4.30	10.06
0.15	0.00	0.19	0.00	4.30	4.85	5.29	14.91
0.19	0.00	0.23	0.00	5.29	6.44	6.52	21.34
0.23	0.00	0.28	0.00	6.52	8.11	8.04	29.45
0.28	0.00	0.35	0.00	8.04	9.96	9.91	39.41
0.35	0.00	0.43	0.00	9.91	11.93	12.21	51.35
0.43	0.00	0.53	0.00	12.21	13.69	15.04	65.04
0.53	0.00	0.65	0.00	15.04	13.30	18.54	78.34
0.65	0.00	0.81	0.00	18.54	10.12	22.84	88.46
0.81	0.02	1.00	0.02	22.84	6.00	28.15	94.46
1.00	0.13	1.23	0.15	28.15	3.04	34.69	97.49
1.23	0.39	1.51	0.54	34.69	1.47	42.75	98.97
1.51	0.70	1.86	1.25	42.75	0.67	52.68	99.63
1.86	1.10	2.30	2.35	52.68	0.28	64.92	99.91
2.30	1.73	2.83	4.08	64.92	0.09	80.00	100.00

Şekil 6.2. NiTi tozlarının parçacık boyut analizi (14 mikron)



Size (Lo) µm	Result In %	Size (Hi) µm	Result Below %	Size (Lo) µm	Result In %	Size (Hi) µm	Result Below %
0.20	0.00	0.48	0.00	8.48	0.33	10.27	0.76
0.48	0.00	0.59	0.00	10.27	0.81	12.43	1.57
0.59	0.00	0.71	0.00	12.43	2.12	15.05	3.69
0.71	0.00	0.86	0.00	15.05	5.56	18.21	9.25
0.86	0.00	1.04	0.00	18.21	10.87	22.04	20.12
1.04	0.00	1.26	0.00	22.04	14.86	26.68	34.97
1.26	0.00	1.52	0.00	26.68	15.49	32.29	50.46
1.52	0.00	1.84	0.00	32.29	14.62	39.08	65.09
1.84	0.00	2.23	0.00	39.08	11.86	47.30	76.94
2.23	0.01	2.70	0.01	47.30	8.77	57.25	85.71
2.70	0.02	3.27	0.03	57.25	5.87	69.30	91.58
3.27	0.03	3.95	0.06	69.30	3.75	83.87	95.33
3.95	0.05	4.79	0.11	83.87	2.36	101.52	97.69
4.79	0.06	5.79	0.18	101.52	1.34	122.87	99.03
5.79	0.09	7.01	0.27	122.87	0.68	148.72	99.71
7.01	0.16	8.48	0.43	148.72	0.29	180.00	100.00

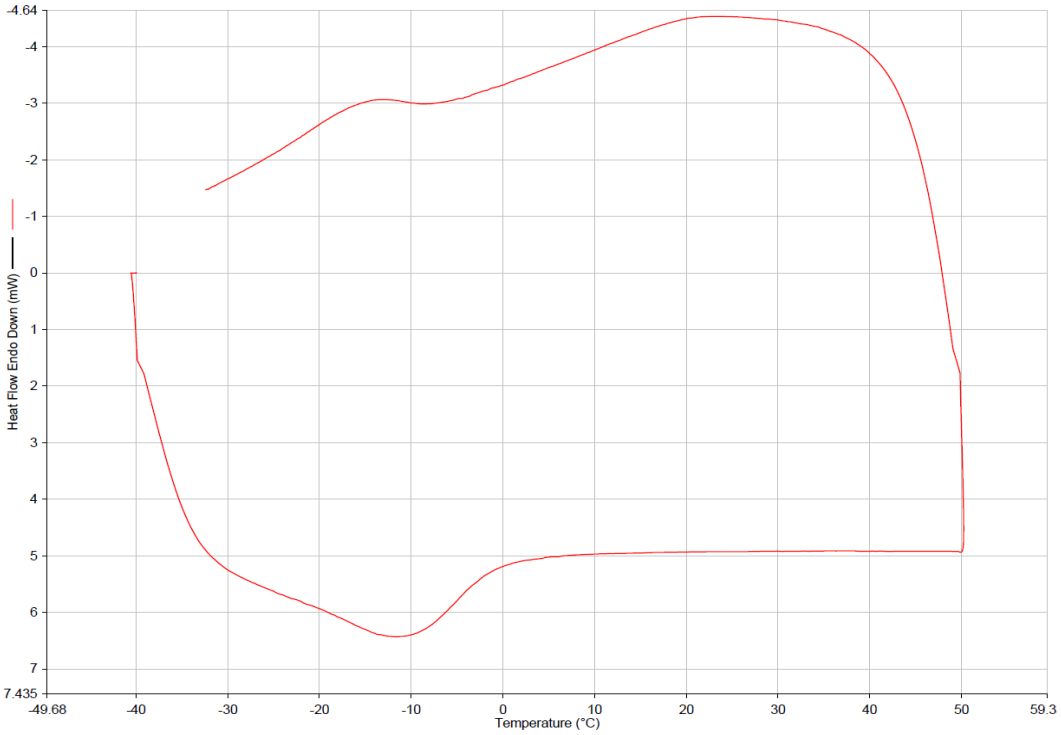
Şekil 6.3. NiTi tozlarının parçacık boyut analizi (30 mikron)

TEK ile parça üretim yönteminde her ne kadar 20µm'nin altı tozların kullanımı uygun görülse de, aynı zamanda tozların dağılım aralığının da uygunluğu önemli bir parametredir. toz şekilleri küresellikten saptıkça ve dağılım aralığı genişledikçe, enjekte edilebilirliği düşmektedir.

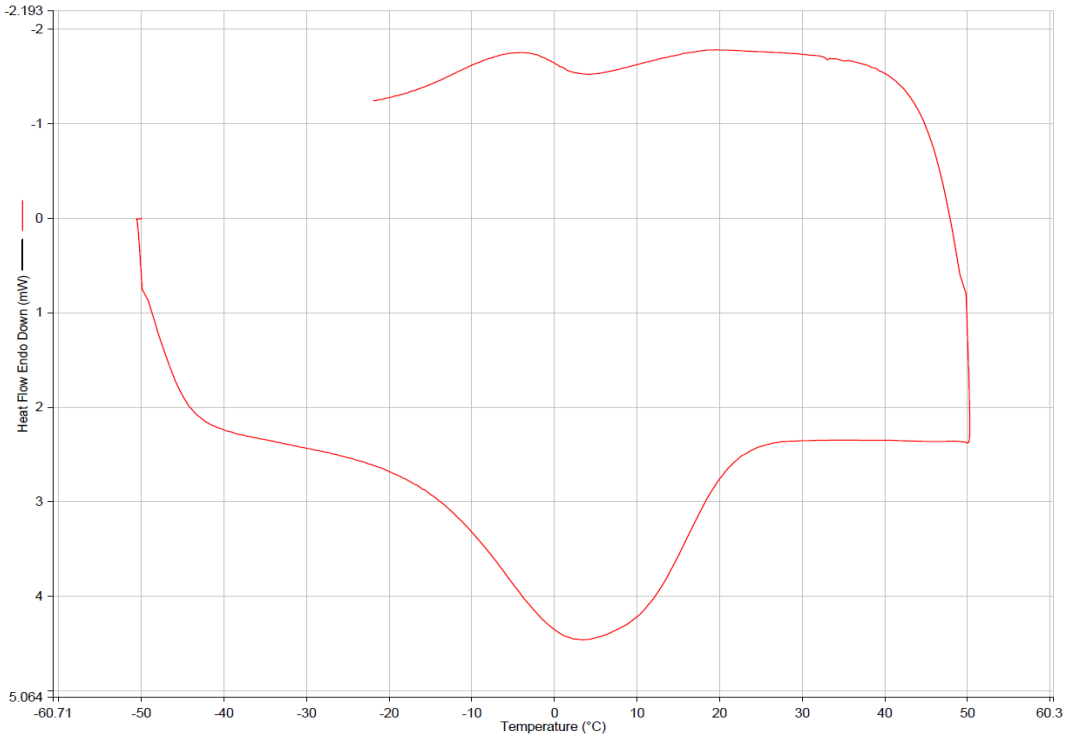
6.1.2. DSC termal analiz ölçümleri

NiTi ŞBA'ın kullanım alanları açısından, faz dönüşüm sıcaklıkları ve histerisiz eğrileri önem taşımaktadır. Yapılan bu çalışmada dönüşüm sıcaklıkları tespiti için DSC analizleri uygulanmıştır. Normal olarak, çözündürme ısıl işlemi uygulanmış Nikelce zengin NiTi alaşımları ana fazdan (B_2) soğumayla birlikte direk martenzit fazına (B19´) dönüşmektedir. Ancak, Nikelce zengin NiTi alaşımları yaşlandırma ile birlikte genellikle ana fazdan R-fazına ($B_2 \rightarrow R$) ve sonra R fazından martenzit fazına ($R \rightarrow$ B19´) dönüşüm sergilerler [191]. Birinci adımdan ikinci adıma geçiş ana faz içindeki uyumlu Ti_3Ni_4 parçacıklarının çökelmesi ile oluşmaktadır. Bu oluşumun nedeni Ti_3Ni_4 çökeltisinin oluşturduğu yoğun gerilimden kaynaklanmaktadır. Martenzit faz dönüşümleri büyük kafes değişkeni dönüşümlerini aşmak için yüksek enerji gerektirir. Yaşlanma sonrasında Ti_3Ni_4 parçacık çökelmeleri martenzit oluşumunu daha zor hale getirmektedir. R-faz dönüşümüne devam etmek için daha az enerjiye gereksinim vardır ve ara R-fazı dönüşüm için gerekli olan genel aktivasyon enerjisini azaltır. Bu nedenle, dönüşümün ikinci aşamasına devam edebilmek için enerji açısından uygunluk sağlamaktadır. Bu açıdan, Ti_3Ni_4 parçacıklarının varlığı R-fazının oluşumunu desteklemektedir [149, 192].

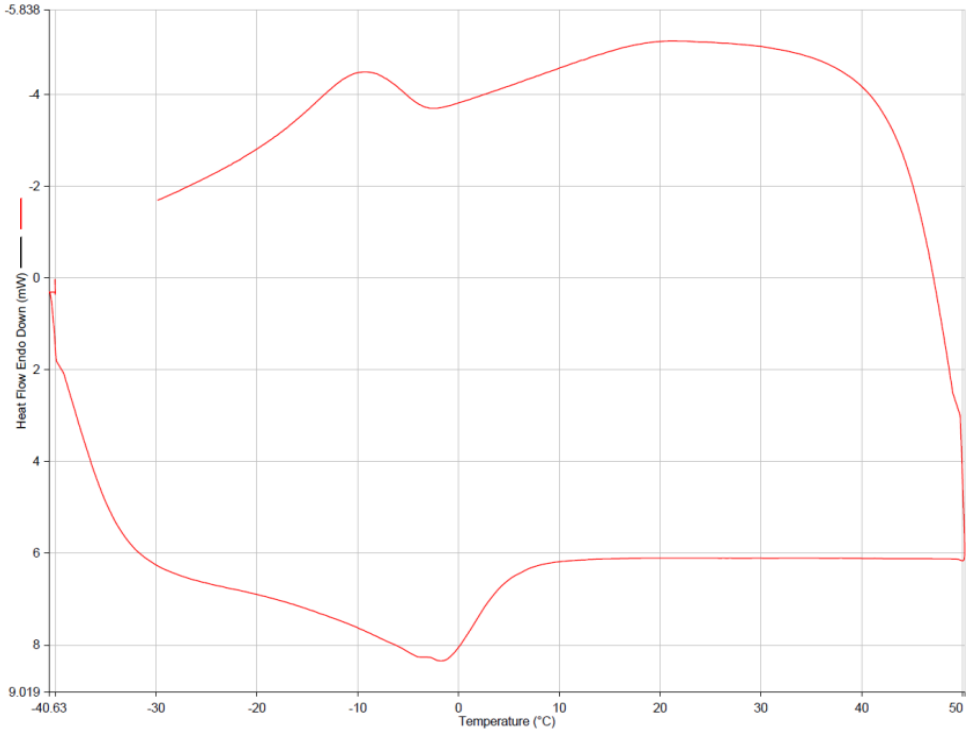
Eşit atom oranlarına sahip bütün NiTi alaşımları (ör: at.%50Ti ve Ni), maksimum östenit bitiş (120°C) sıcaklığı sergilemektedirler. Eşit atomik yapıdaki NiTi alaşımında Nikelin atomik yüzdesinin değişmesi dönüşüm sıcaklığını değiştirmez. Eğer nikel içeriğinin at.%50 oranının üzerine çıkarsa, dönüşüm sıcaklığı düşmeye başlar ve at.%51 nikel için -40°C'lere kadar düşer [193, 194]. Bu çalışmada kullanılan NiTi alaşımının Nikelce zengin olması nedeniyle, 10 μm ortalama toz boyutuna sahip tozların dönüşüm sıcaklığı -24°C'de başlayıp, -2°C'de son bulmaktadır (Şekil 6.4). 14 μm ortalama toz boyutuna sahip tozlara ait DSC analiz sonuçları Şekil 6.5'de görüldüğü gibi dönüşüm sıcaklığı -10°C'de başlayıp yaklaşık 20°C'de dönüşüm tamamlanmaktadır (Şekil 6.5). 30 μm ortalama toz boyutuna sahip tozlarda ise dönüşüm sıcaklığı -15°C'de başlayıp yaklaşık 4°C'de dönüşüm tamamlanmaktadır (Şekil 6.6).



Şekil 6.4. 10µm boyutuna sahip tozun DSC analiz grafiği



Şekil 6.5. 14 µm boyutuna sahip tozun DSC analiz grafiği

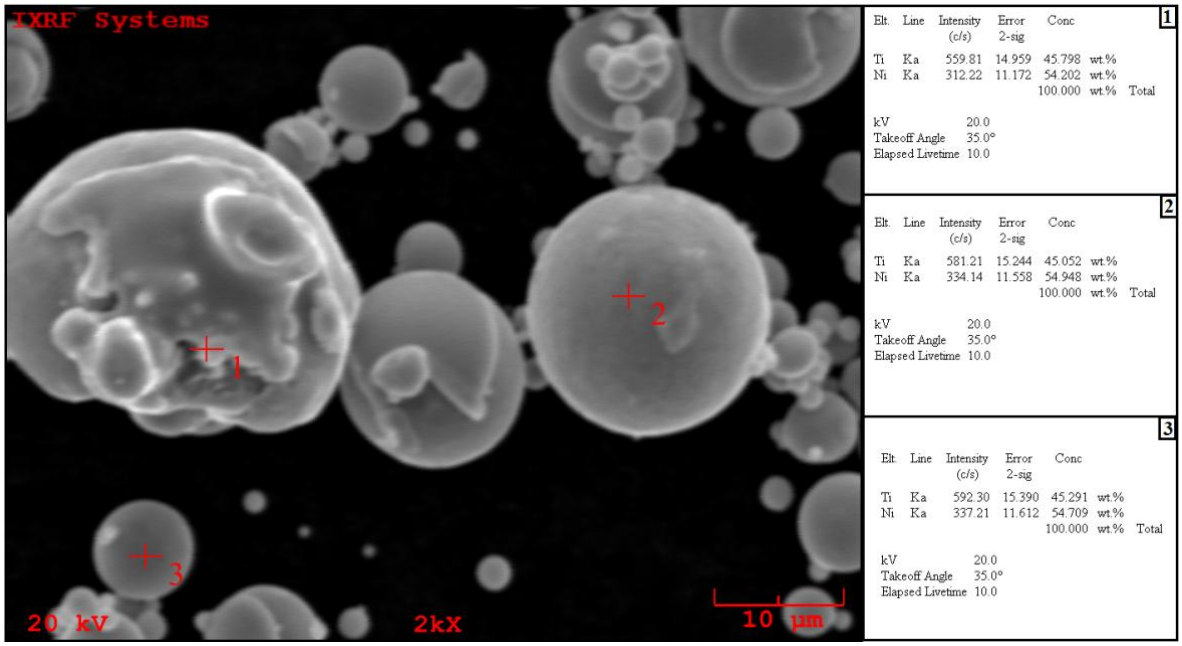


Şekil 6.6. 30 µm boyutuna sahip tozun DSC analiz grafiği

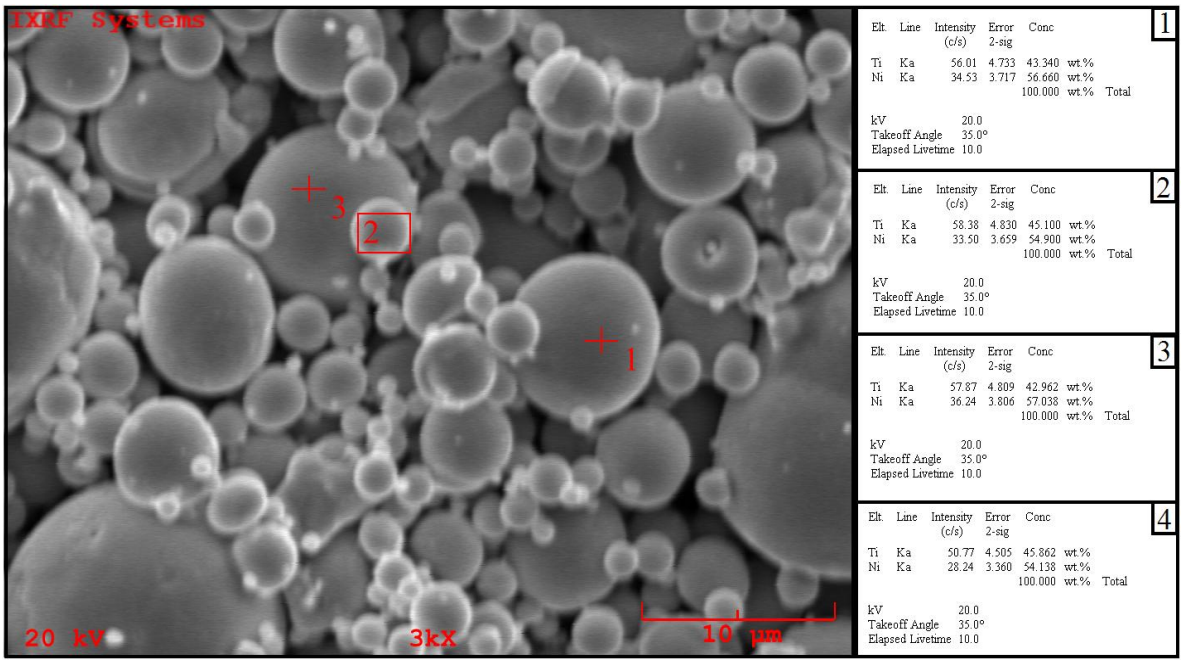
ŞBA'ın farklı kullanım alanlarında farklı geçiş sıcaklıklarından yararlanılarak yeni ürünlerin üretimine imkan sağlamaktadır. Bu bağlamda 14µm bıyutundaki tozların geçiş sıcaklıkları pek çok ticari ürünün imalatına uygun olduğu saptanmıştır.

6.1.3. SEM ve EDS analiz sonuçları

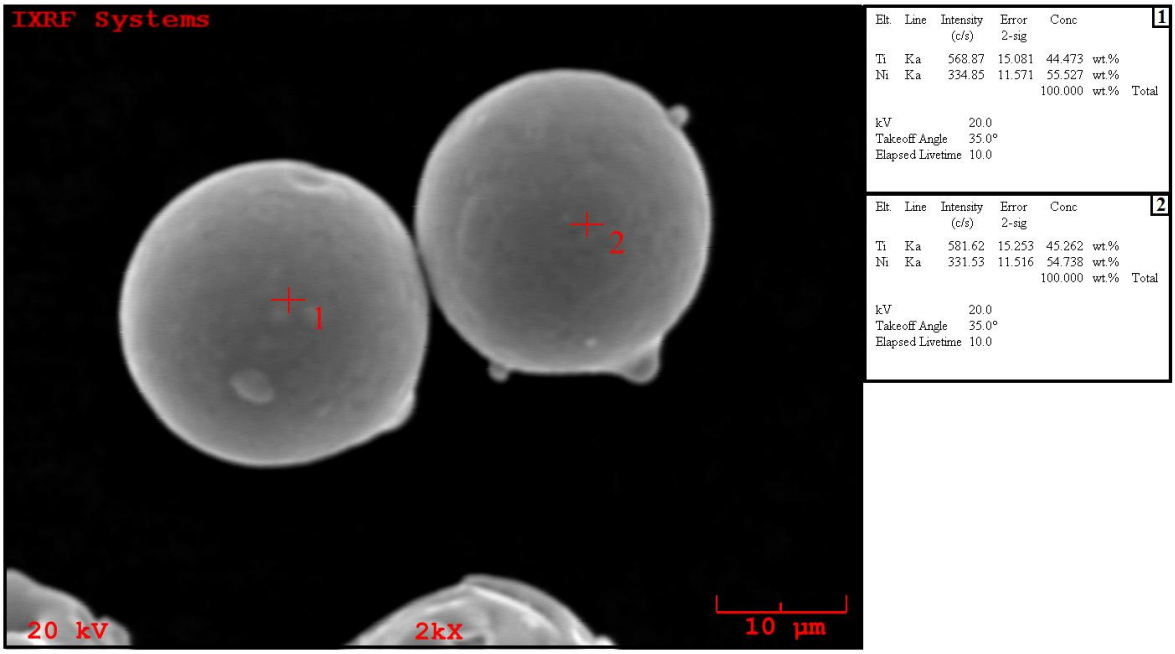
Tüm TM üretim metotlarında parçacık morfolojisi birincil hususlar arasına girmektedir. İstenilen reolojik özelliklere ulaşabilmek için besleme stoğu hazırlarken yuvarlak, düz ve pürüzsüz parçalar tercih edilmekte, bu da gaz atomizasyon ve karbonil işlemleri ile olabileceği German tarafından bildirilmiştir [195]. Bazen de ham mukavemeti sağlamak için su atomizasyon yönteminde elde edilen parçacıklar gibi düzensiz şekilli tozlara gereksinim duyulmaktadır [83]. Ancak en uygun toz tipinin küresel şekilli veya küresele yakın olmalıdır [183]. Resim 6.1, Resim 6.2 ve Resim 6.3'te, deneysel çalışmalarda kullanılan tozların SEM görüntüleri verilmiştir. Tozların genellikle küresel ve pürüzsüz bir yüzeye sahip oldukları görülebilmektedir. Tozların küresel olması yapılacak olan birleştirme ve reoloji çalışmasında önemli bir yer tutmaktadır. Ayrıca kalıplanabilirlik ve akışkanlık için gerekli özelliklerin sağlanmasında da önemlidir [73].



Resim 6.1. 10 µm boyutuna sahip tozların SEM görüntüsü ve EDS analizleri (1.2.3. analizler)



Resim 6.2. 14 µm boyutuna sahip tozların SEM görüntüsü ve EDS analizleri
(1) 1. Noktanın EDS analizi (2) 2. Noktanın EDS analizi
(3) 3. Noktanın EDS analizi (4) Genel EDS analizi



Resim 6.3. 30 µm boyutuna sahip tozların SEM görüntüsü ve EDS analizleri
(1) 1. Noktanın EDS analizi (2) 2. Noktanın EDS analizi

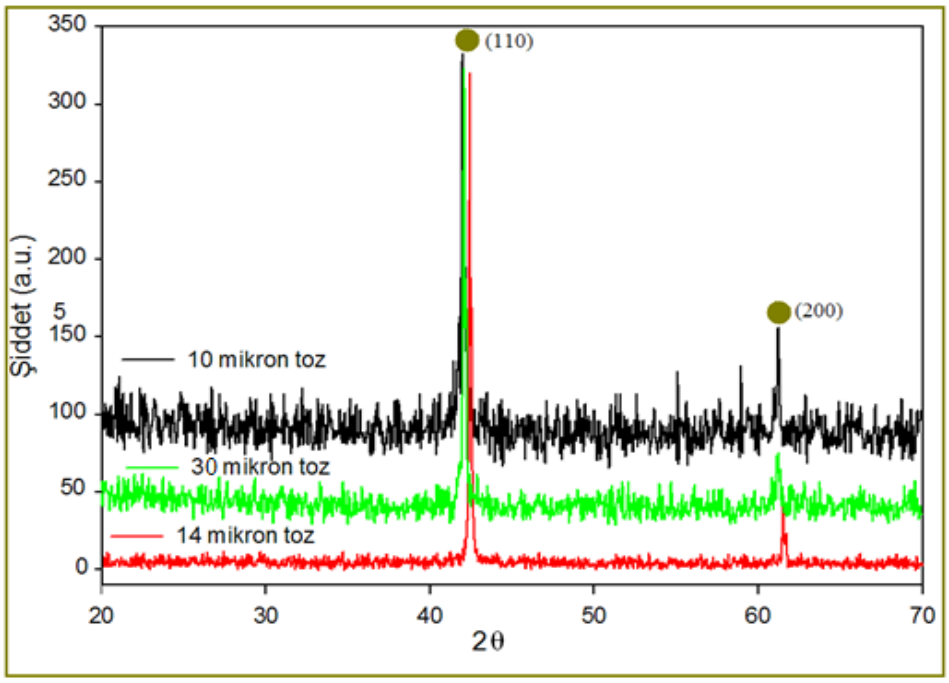
Tozların genel karakteristikleri incelendiğinde, uydulaşmanın ve aglomerasyonun nadiren oluştuğu görülebilmektedir (Resim 6.1, Resim 6.2 ve Resim 6.3). Uydulaşma boyut analizi esnasında tozların topaklanmasına ve tozların boyut analizlerinde büyük taneli tozlar gibi görünmesine neden olabilmektedir [73] (Ek 3). Özellikle boyut aralığı düşük tozlarda bu daha çok karşılaşılan bir problemdir. Ancak EDS için çekilen SEM görüntülerinde, topaklanma olmadığı tespit edilmiştir (Resim 6.1, Resim 6.2 ve Resim 6.3).

ASTM F2063-05 standardına sahip, kimyasal kompozisyon olarak kütlece %54,5'den %57 oranına kadar Nikel içeriğine sahip NiTi alaşımları, farklı üretim metotları (dövme, yassı haddeleme v.s.) kullanılarak belirli mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri sağlamak şartıyla genellikle tıbbi cihazlar ve cerrahi implantların üretiminde kullanılmaktadır [196]. Yapılan çalışmada NiTi tozları üzerinden noktasal element analizleri alındığında (Resim 6.1-1.2. ve 3. analizler, Resim 6.2-1 ve 2. analizler ve Resim 6.3- 1.2.3.ve genel EDS analizleri), yaklaşık olarak kütlece %54,5 Ni oranı ile %57 Ni oranları arasında olması, implant malzeme üretiminde kullanılan diğer metotlara bir alternatif niteliği taşıyan çalışma olduğunu göstermektedir. Noktasal analizlerden en yüksek elementel farklılık Resim 6.1'deki 1 nolu nokta analizi ile, Resim 6.2'deki 3 nolu nokta analizi arasında oluşmuştur. Bu farklılığın gaz atomizasyon sırasında katılaşma segregasyonuna yada alınan analizin kırık yüzey olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünki çalışmanın

ilerleyen aşamalarında sinterleme sonrası mikro yapı analizlerinde bu derece bir konsantrasyon farklılığı tespit edilmiştir. Elde edilen SEM ve EDS verileri, tozların üretim parametresinin bu toz çeşidi için uygun olduğunu ve ayrıca yapıda karbon ve oksijenin yer almayışı toz üretim metodunun uygunluğunu göstermektedir.

6.1.4. XRD analiz sonuçları

Şekil 6.7'de kullanılan NiTi tozlarının XRD analizleri verilmiştir. Daha önceki çalışmalarda ön alaşımlı nikelce zengin NiTi tozlarının XRD analizinlerinde, yalnızca östenit fazı tespit edildiği bildirilmiştir [40]. Ancak Bram ve arkadaşları tozlara uygulanan sıcak izostatik presleme sonrası gibi ikincil işlemler ile östenit fazının martenzit fazına dönüşerek Ti_3Ni_4 gibi çekirdeklenmeler elde edilebileceği bildirilmiştir [17]. Mitway ve arkadaşları ise oluşan östenit fazlarının [110], [200] ve [211] pikleri olduğunu bildirmiştir [197]. Ayrıca Yang ve aradaşları da NiTi alaşımını vakum indüksiyon fırında döküm sonrası yalnızca B_2 östenit pikleri (110, 200, 211 pikleri) elde etmişler ancak kaynak işlemi ile B19' fazlarını oluşturabilmişlerdir [198].



Şekil 6.7. Kullanılan tozların (10µm, 14µm ve 30µm)XRD analizleri

Yapılan bu deneysel çalışmada tozların şiddetleri incelendiğinde 2θ mesafesinin 70°'de sınırlandırıldığından, yalnızca [110] ve [200] XRD pikleri elde edilmiştir (Şekil 6.7).

Aydoğmuş ve arkadaşları NiTi tozlarına herhangi bir ikincil işlem uygulanmadığından dolayı yalnızca B_2 östenit fazını tespit etmişlerdir [199]. TEK ve mekanik test numunelerinin üretiminde kullanılan 10µm, 14µm tozların genel östenit fazını sergilemesi ve presleme sonlarında da olumlu etkiler yaratmıştır.

6.2. Reoloji Uygulaması İçin Yapılan Ön Çalışmalar

6.2.1. Bağlayıcı tespiti için üretilen reçeteler

Tozların sinterleme aşamasında yapısını bozmadan kalabilmesi için üretilen bağlayıcı reçetesi oldukça önemlidir. Sinterleme aşamasına kadar bünyenin muhafaza edilmesi ve sonrasında yoğun parçalar üretilmesine olanak tanımalıdır [184, 200, 201]. Bağlayıcı karışımındaki reçete kompozisyonlarını oluştururken ana amaç düşük viskoziteye ve iyi kalıplanabilirliğe sahip homojen bir karışım (kayma) elde etmektir. Bağlayıcı içeriğindeki bileşenler sinterleme esnasındaki hacimsel çekmeyi azaltmak ve en kısa sürede uzaklaştırılmasını sağlayabilmek için minimum seviyede olmalıdır. Toz malzeme, parça boyutu, gözenekliliği ve bağlayıcı içeriğine bağlı olarak hacimce miktarı %15 ile 66 (kütlesel olarak % 5-20) arasında bağlayıcıdır. Ağır metaller için yaklaşık % 4.8 ve seramik malzemeler için ise yaklaşık %18 oranında bağlayıcı miktarı olabilmektedir [202]. Deneysel çalışmalarda da literatüre bağlı kalarak uygun viskozite oranı ve kalıplanabilirliği elde edebilmek için çeşitli reçete türleri oluşturulmuş, ancak bunlardan yalnızca üç tanesine yer verilmiştir (Çizelge 6.2). Diğer reçetelerde oluşan hatalar ve reoloji aşamasına uygun olmamasından dolayı kullanılmamıştır. Reçeteler oluşturulurken önemli noktalardan biri de, elde edilen reçetenin yoğunluğudur. Oluşturulan reçetelerden PEG 4000 serisi kullanıldığında, elde edilen sistem viskozitesinin çok düşük çıkması ve toz ile yapılan karışımda tozun reolojik özelliklerinin elde edilememesi nedeniyle kullanılmamıştır. Çizelge 6.2'de görüldüğü gibi toz oranı açısından %68'lere kadar toz yükleme oranlarına çıkılmış ancak bu aşamadaki reolojik değerler elde edilememiştir. %67 toz oranının üzerine çıkıldığında bağlayıcının tozu bir arada tutabilecek kadar yeterli olmadığı tespit edildiğinden ve reoloji çalışmalarında akış gerçekleştirilemediğinden dolayı işlemlerde dikkate alınmıştır.

Çizelge 6.2. Reçetelerde kullanılan bağlayıcı toz oranları

Toz Bağlayıcı Oranları	Reçete X	Yoğunluk g/cm^3	Reçete Y	Yoğunluk g/cm^3	Reçete A	Yoğunluk g/cm^3
a-	%60 Toz + %40 Bağlayıcı	4,43	%60 Toz + %40 Bağlayıcı	4,44	%60 Toz + %40 Bağlayıcı	4,43428
b-	%62 Toz + %38 Bağlayıcı	4,55	%62 Toz + %38 Bağlayıcı	4,5567	%65 Toz + %35 Bağlayıcı	4,7237
c-	%64 Toz + %36 Bağlayıcı	4,66	%64 Toz + %36 Bağlayıcı	4,667	%67 Toz + %33 Bağlayıcı	4,8395
d-	%66 Toz + %34 Bağlayıcı	4,784	%66 Toz + %34 Bağlayıcı	4,7876		
e-	%68 Toz + %32 Bağlayıcı	4,899	%68 Toz + %32 Bağlayıcı	4,903		

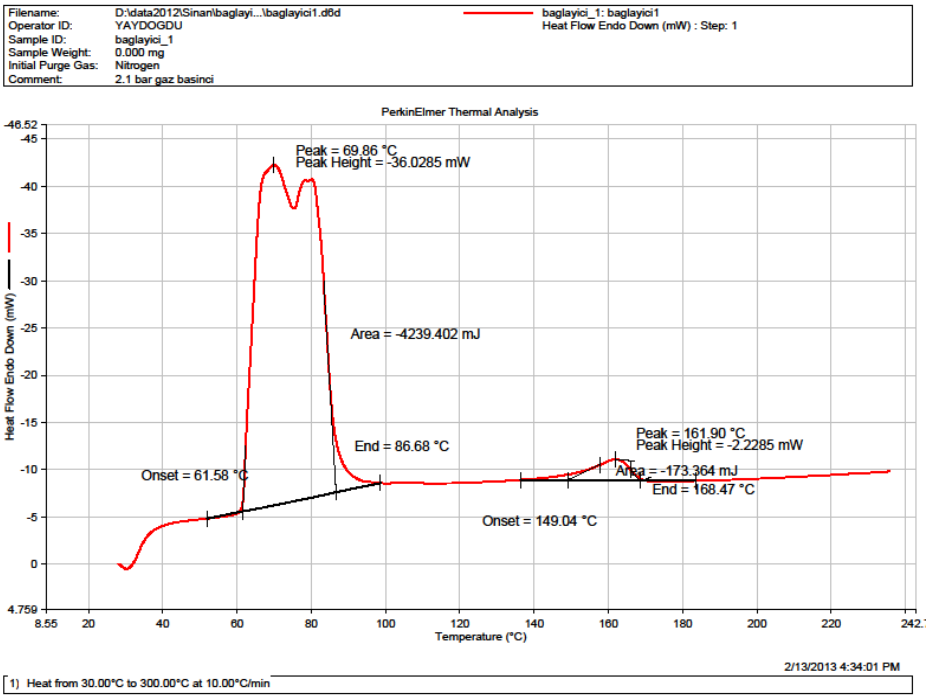
Gökten yaptığı araştırmada PEG ağırlıklı reçetelerle oluşturulan besleme stoklarında genellikle yaklaşık %65 oranında toz yükleme oranının üst sınır belirtmiştir [177], Lin de yaptığı literatür araştırmalarında, yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan reçete ve toz yükleme oranlarını destekler niteliktedir [202].

Reçete X, Reçete Y ve Reçete A'nın içerikleri, Çizelge 5.3'te verilmiştir. Reoloji çalışmalarında yalnızca Reçete X ve Reçete Y ile oluşturulan bağlayıcı sitemlerinin reolojik çalışmalarına yer verilmiştir. Reçete A ile yapılan reoloji çalışmalarında istenilen akış tipi sağlanamamış ve sorunlarla karşılmış, bu nedenle yer verilmemiştir.

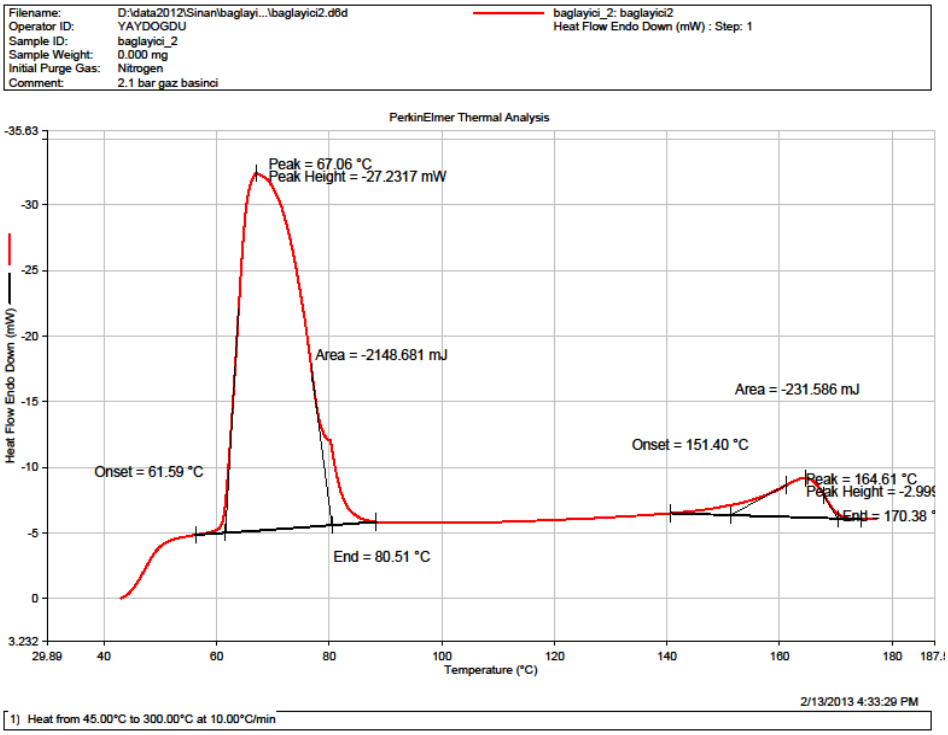
6.2.2. Bağlayıcı tespiti için DSC, TG, DTA ve DTG analizleri

Üretilen bağlayıcı sisteminin uygun bağlayıcı giderme sıcaklık aralığını tespit edebilmek amacıyla numunelere DSC, TG ve DTA analizleri uygulanmıştır. Bağlayıcı sistemi içerisinde bulunan PEG 8000, Polipropilen ve Stearik Asit içeriğinin sıcaklık ve zamana bağlı olarak yapı içerisinden uzaklaştırılması işleminde sıcaklığın tespiti gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

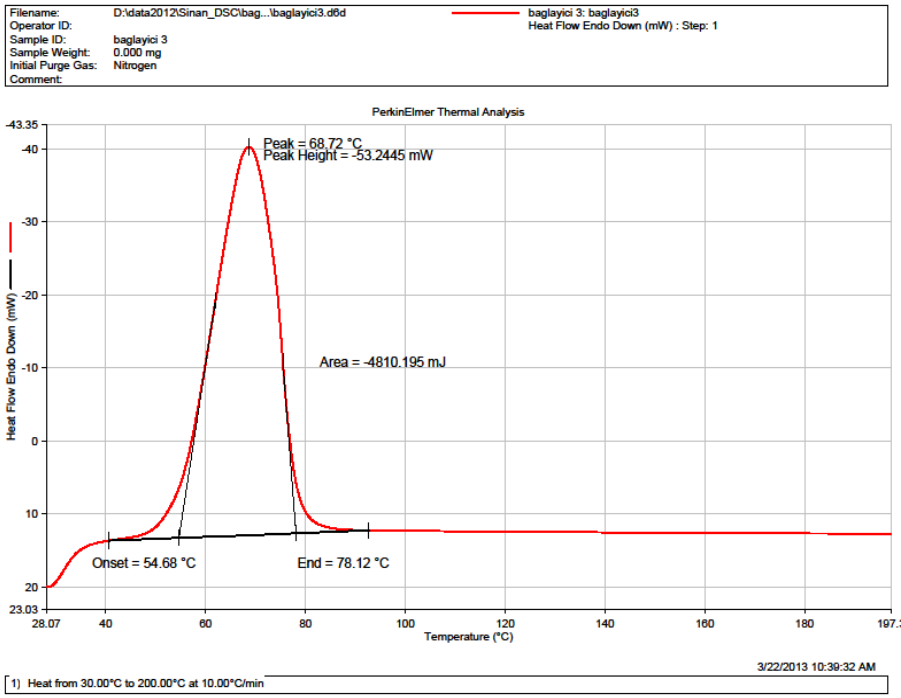
Şekil 6.8'deki DSC analizi incelendiğinde, Reçete X için yapılan DSC analizinde yaklaşık olarak 61ºC- 86ºC'de aralığında ilk dönüşüm gerçekleşmiştir. Bu aşamada sistem içerisindeki stearik asit ve PEG 8000'in oluşturduğu tepkimeden kaynaklandığı, üretici firma katolog değerlerinden tespit edilmiştir (Çizelge 5.2). Ayrıca ikinci aşamada ise 149ºC-168ºC aralığında gerçekleşmektedir. Bu aşamada ise yapıda bulunan Polipropilen içeriğinin oluşturduğu tepkimeden kaynaklanmaktadır (Şekil 6.8).



Şekil 6.8. Reçete X için DSC termal analiz sonucu



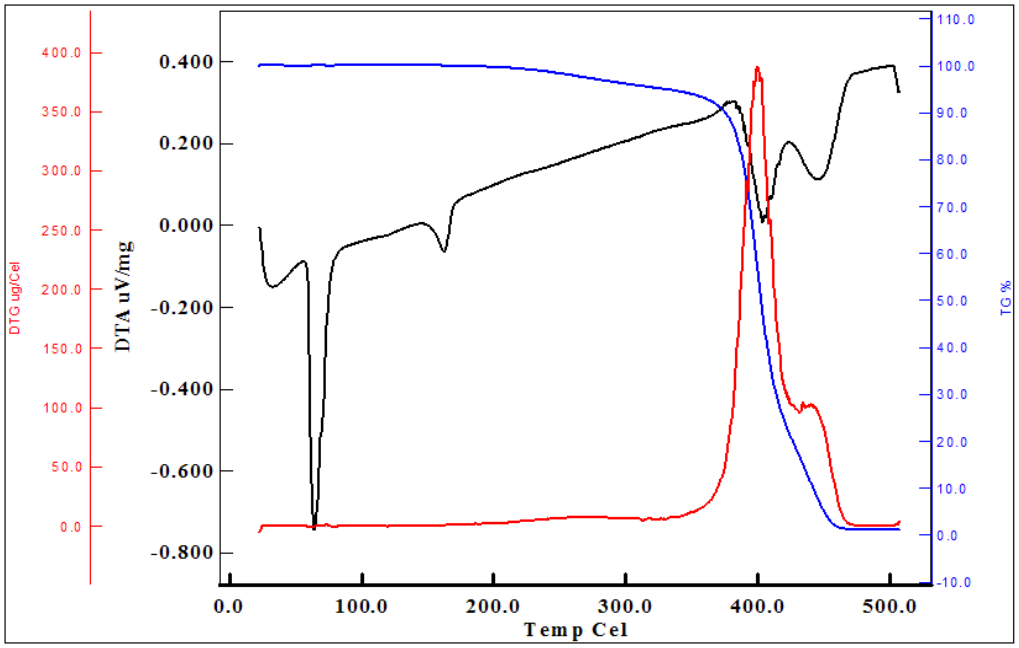
Şekil 6.9. Reçete Y için DSC termal analiz sonucu



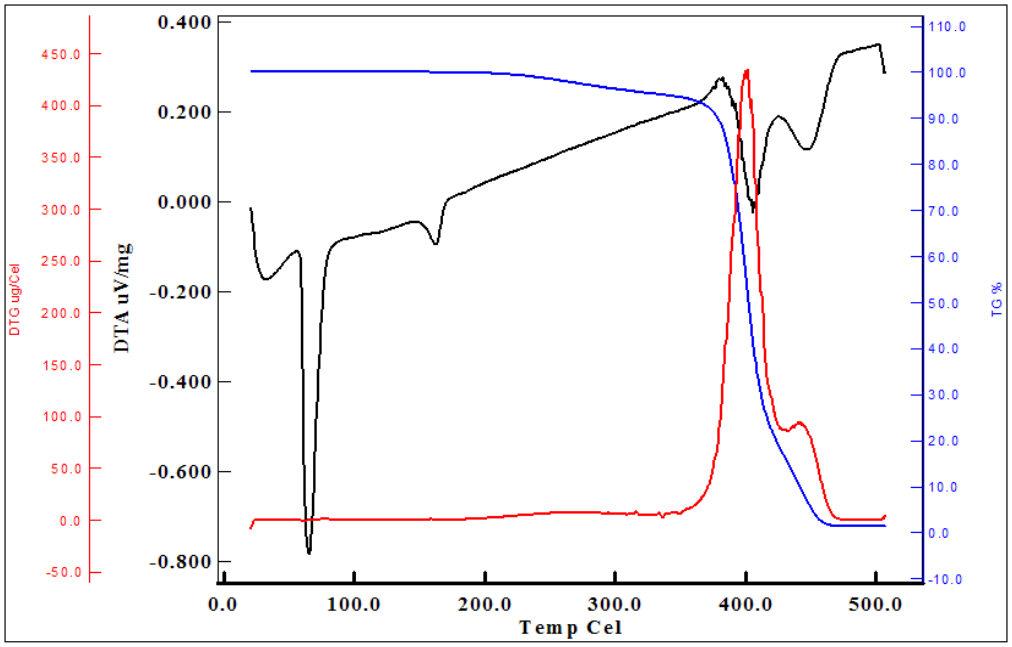
Şekil 6.10. Reçete A DSC termal analiz sonucu

Diğer Reçete sistemlerine uygulanan DSC analiz sonuçları incelendiğinde yaklaşık aynı dönüşüm eğrilerini sergilemesi çalışmada kullanılan bağlayıcının uygunluğunu desteklemektedir (Şekil 6.9 ve Şekil 6.10).

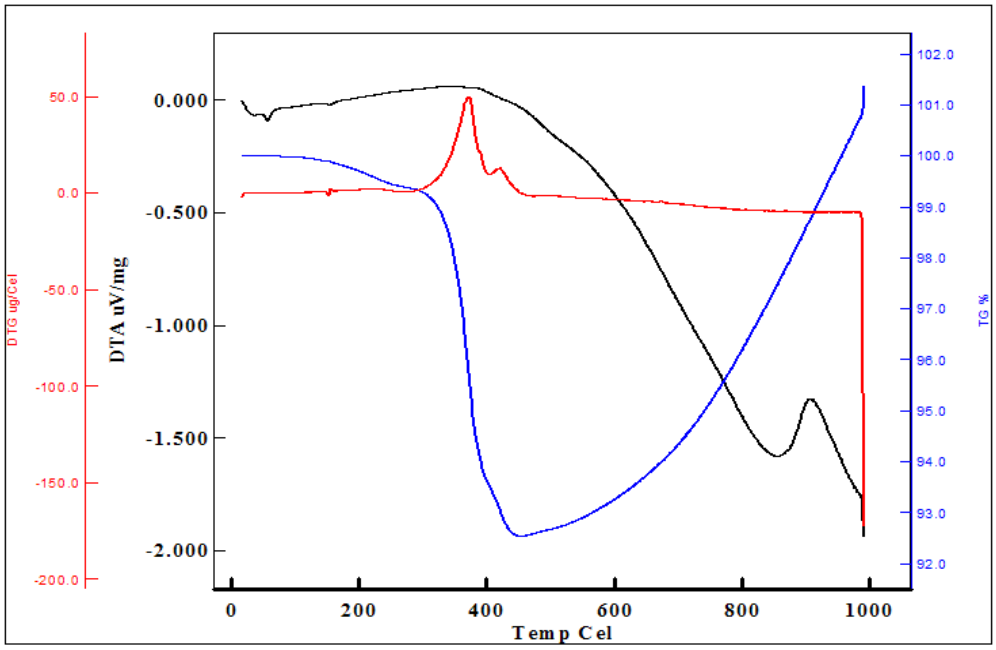
Kullanılan bağlayıcı sistemlerinden Reçete X ve Reçete Y için TG ve DTA analizleri incelendiğinde yaklaşık 70ºC'deki sıcaklık değerinde ilk dönüşümün meydana geldiği ikinci dönüşümün ise yaklaşık 170ºC'de oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 6.11 ve Şekil 6.12). Yapıda yalnızca endotermik reaksiyonların oluştuğu görülmektedir. En yüksek DTA pikinin ise yaklaşık 70ºC gelmesi yapıda miktarca fazla olan PEG 8000 ve SA'in beraberce oluşturdukları endotermik reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. 170ºC'de gözlemlenen endotermik reaksiyon ise PP'den kaynaklanmaktadır. DSC analizleri incelendiğinde, dönüşümler yaklaşık aynı sıcaklıklarda oluşmaktadır (Şekil 6.8 ve Şekil 6.9).



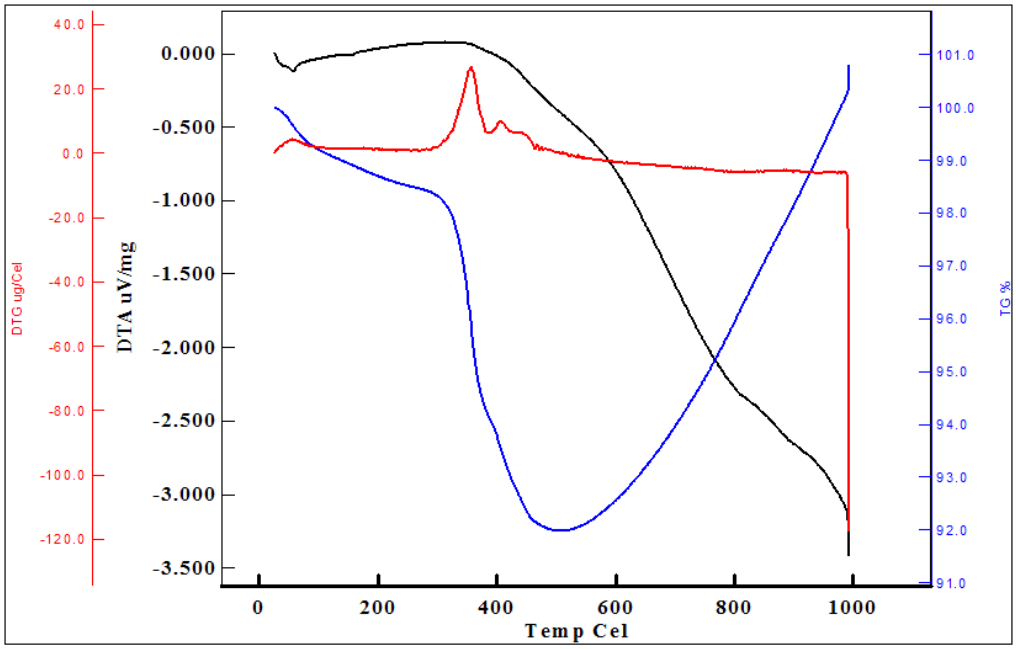
Şekil 6.11. Reçete X karışımının TG, DTA ve DTG analiz sonuçları (0-500ºC aralığı)



Şekil 6.12. Reçete Y karışımının TG, DTA ve DTG analiz sonuçları (0-500ºC aralığı)



Şekil 6.13. Reçete X karışımının 1000ºC' ye kadar TG, DTA ve DTG analiz sonuçları

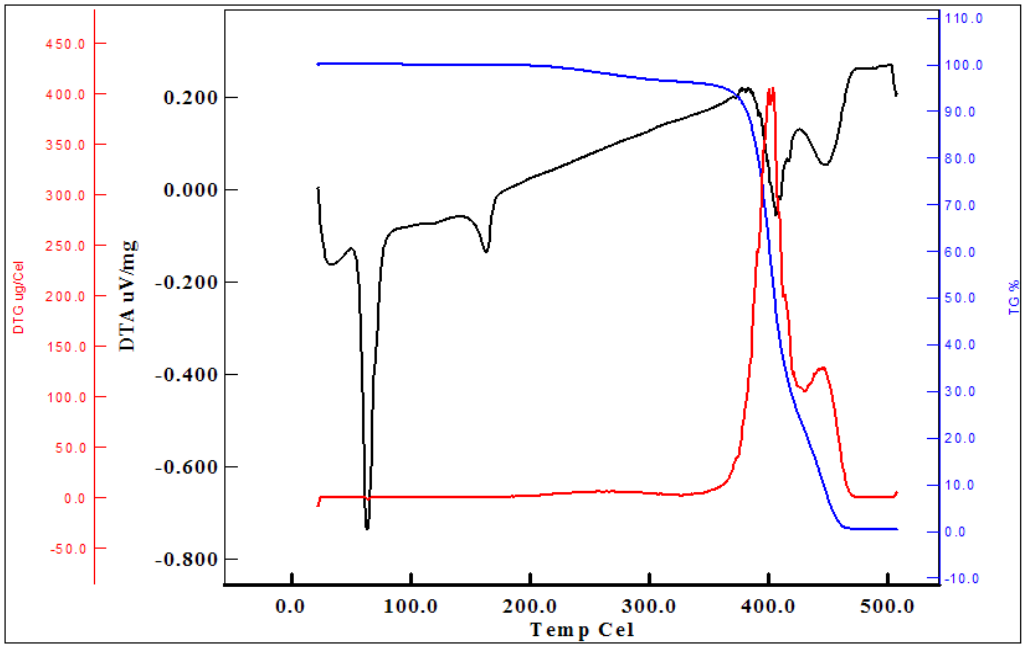


Şekil 6.14. Reçete Y karışımının 1000ºC' ye kadar TG, DTA ve DTG analiz sonuçları

Şekil 6.11 ve Şekil 6.13'teki TG analizi incelendiğinde yaklaşık 460ºC'de tamamen bağlayıcının uzaklaştığı görülebilmektedir. DTG analizi incelendiğinde ise en yoğun malzeme kaybının yaklaşık 400ºC'de oluşmasından dolayı burada en yoğun şiddeti vermiştir. Gökmen Nikel esaslı metal tozlarının enjeksiyon kalıplaması için kullandığı benzer bağlayıcı sisteminde (PEG serisi + Polipropilen + Stearik Asit) elde ettiği DTA

sonuçları, yapılan deneysel çalışmalarda sistem için uygunluğunu desteklemektedir [96]. Hazırlanan hacimce %62 NiTi tozu ve % 38 Reçete X bağlayıcı sistemi ile üretilen yapının reoloji deneylerinden alınan örneğin TG, DTA ve DTG analizleri incelendiğinde (Şekil 6.13), sistemdeki bağlayıcıların tamamının yaklaşık 450ºC'de kaybolması TG eğrisinden tespit edilmiştir. Ayrıca yapıda bağlayıcı kaybının tamamlandığı 400ºC sıcaklık değerinde sistemdeki DTG eğrisinin en yoğun piki verdiği görülebilmektedir. Yaklaşık 450ºC'nin üzerine çıkıldığında bağlayıcının yapıdan uzaklaştığı ancak NiTi yapısında oluşan oksitlenmeyle beraber TG eğrisinde ağırlık artışının olduğu görülebilmektedir (Şekil 6.13 ve Şekil 6.14).

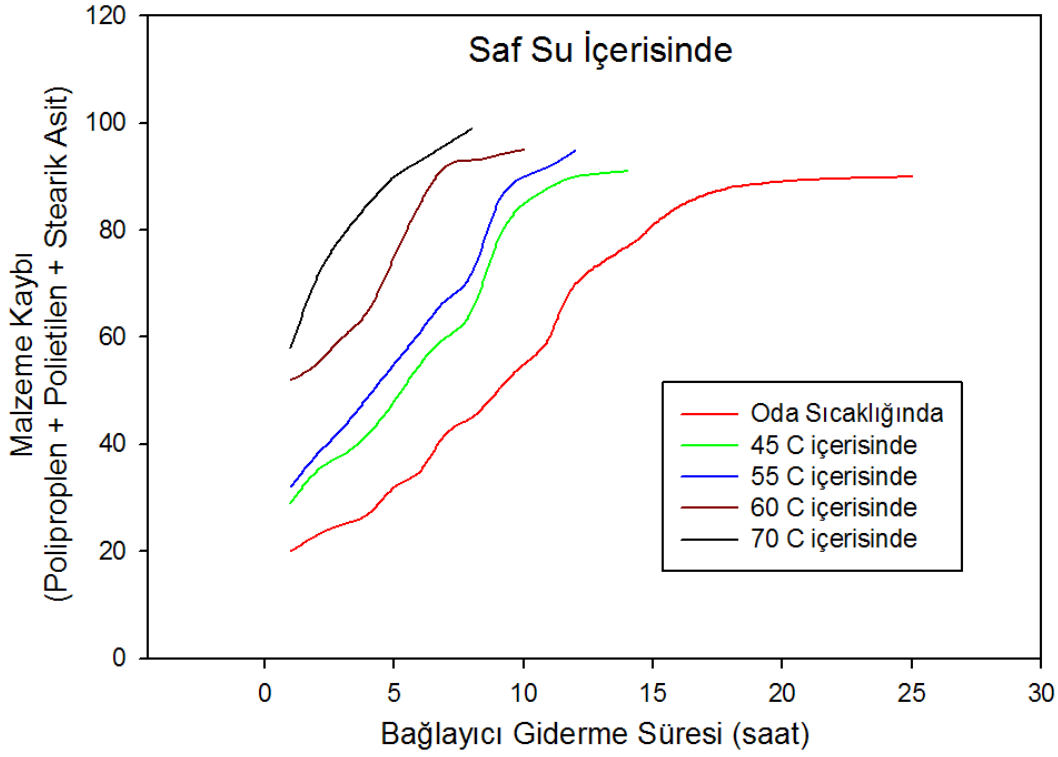
Reçete A için gerçekleştirilen TG, DTA ve DTG analizleri incelendiğinde(Şekil 6.15), yapıda bulunan PEG 4000 içeriğinin, PEG 8000 ile üretilen reçetelerden ayırt edilir bir farklılık oluşturmadığı belirlenmiştir (Şekil 6.11 ve Şekil 6.12). Kullanılan PEG serisi bağlayıcıların verilen firma değerlerini desteklediği (Çizelge 5.2), analizler ile ortaya çıkmaktadır (Çizelge 4.2).



Şekil 6.15. Reçete A karışımının TG ve DTA analiz sonuçları (0-500ºC aralığı)

Elde edilen analizler ile birlikte enjeksiyon sonrasında tozlara uygulanacak bağlayıcı giderme işlemleri tespit edilmiştir. %62 Toz ve %38 Bağlayıcı X içeren besleme stoğu için, bağlayıcı gidermenin ilk aşamasında yapıda bulunan PEG içeriğinin giderilmesi

gerekmektedir. PEG türevi bağlayıcıların yapıdan uzaklaştırılmasında ise su kullanımı gerekmektedir. Yapıdaki PEG 8000'nin uzaklaştırılması esnasında kirliliğin ve hataların önüne geçebilmek için saf su kullanılmıştır. Sistemdeki PEG 8000'in uzaklaştırılması esnasında 25°C (oda sıcaklığı), 45°C, 55°C, 60°C ve 70°C sıcaklık değerlerinde ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.16). 55°C'nin üzerine çıkıldığında kalıplanmış parçalarda süreye bağlı olarak çatlama ve kırılmalar oluşabilmekte ve sıcaklığın artması ile birlikte çatlamalar artmaktadır. Özellikle 65ºC'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılan bağlayıcı giderme işleminde 90 dakika gibi kısa sürede gözle görülür çatlamalar oluşmuş ve süre artması ile birlikte kırılmalara neden olmuştur. Bu sebeplerden dolayı en uygun bağlayıcı giderme sıcaklığı olarak 50-55°C aralığı ve yaklaşık olarak 6 ile 10 saat aralığında bekleme süresi tercih edilmiştir. Sıcaklık değeri 55°C'nin altına düştüğünde bağlayıcı giderme süresinin arttığı görülmektedir (Şekil 6.16).



Şekil 6.16. Ham numunelerden farklı sıcaklıklarda uzaklaştırılan PEG 8000'in zamana bağlı değerleri

Ayrıca Reçete X karışımının DSC analizleri incelendiğinde sistemdeki dönüşümün başladığı sıcaklığı yaklaşık olarak 55°C olduğu ve yaklaşık 70°C sıcaklık değeri ise dönüşümdeki en üst noktasının olduğu görülebilmektedir (Şekil 6.8). DTA analizinden anlaşılacağı gibi yapıdaki PEG 8000'in dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 55°C olarak tespit

edilebilmiştir (Şekil 6.12). Lin tarafından yapılan çalışmada, suda çözünebilen bağlayıcılar için 60ºC sıcaklık değerinde 3 saatlik uzaklaştırma süresi yeterli olduğunu [202], Urtekin ise 60ºC'de 24 saaat su içersinde bekleterek deneylerini gerçekleştirdiğini bildirerek, deneysel verilerin doğruluğunu desteklemektedir [97]. Bu aşamada reçeteyi oluşturan PP-PEG 8000 ve SA yapı içerisinde işlevlerini yerine getirmesi ve bu süre zarfında yapıyı sinterleme başlangıcına kadar rijit bir şekilde bir arada tutması oldukça önemlidir. analiz sonuçlarından da anlaşılacağı gibi bağlayıcı giderme işlemlerinin hassasiyeti net şekilli parça üretiminde en önemli aşamadır.

Heptan ve hegzan içerisinde yapılan bağlayıcı giderme işlemlerinde ise, oda sıcaklığında yapılan bağlayıcı giderme işlemlerinde dahi kalıplanmış yapı bozulmakta ve sinterleme aşamasına kadar muhafaza etmesi gereken şeklini koruyamamaktadır. Ayrıca bu bağlayıcı türü için kullanılan bir çözücü tipi olmadığından sadece ön çalışma denemelerinde kullanılmıştır.

6.3. Ön Alaşımlı NiTi Tozlarının Reolojik Özellikleri

NiTi tozları ile Reçete X ve Reçete Y bağlayıcı sistemleri karıştırılarak %60, %62, %64, %66 ve %68 toz yükleme oranlarında beş farklı besleme stoku hazırlanmıştır. Reçete A bağlayıcı sistemi için %60, %65, %67 toz yükleme oranlarında besleme stokları hazırlanmıştır. Besleme stoklarının reolojik özellikleri; viskozite - sıcaklık, kayma hızı - sıcaklık, viskozite - kayma hızı ve log viskozite - log kayma hızına bağlı eğriler oluşturulmuştur.

TEK işleminde besleme stoğunun akış şekli üretilen karışımın karakteristik davranışı ile doğrudan ilgilidir. Besleme stoklartının akış karakteristikleri incelendiğinde; viskozitenin yanında, plastiklik ve elastikiyet özellikleri de önemlidir [203]. Enjeksiyon işleminde, kalıp boşluğu ve akış kısmının dolduralabilecek akışkanlıkta olabilmesi için, visko elastik bir yapıya sahip olması lazım ki, besleme stoğu eksiksiz bir şekilde doldurabilsin [204]. Bu tür davranış sergileyen yapılara genellikle "deformasyon yumuşaması" davranışı veya pseudo plastiklik denilmektedir [205, 206]. Boyaların sahip olduğu deformasyon yumuşamasının karakteristik özelliğine bir örnek olup, yüksek kayma hızlarında düşük viskoziteye sahiptiler (fırçalama esnasında düzgün boya akışı sergilerler) ve yüksek viskozite oranlarında ise düşük kayma hızı sergilemektedirler (parçacıklar depolanma

esnasında süspanse halde kalabilmelidir) [207]. TEK işlemi için üretilen besleme stokları viskozluk özellikleri ile birlikte elastikiyet özelliklerde sergilemesi gerekmekte olup, bu tür yapılara ise viskoelastik bileşimler denilmektedir [181]. Kullanılan besleme stokları pseudo-plastik tipinde akış özelliği göstermelidir [205].

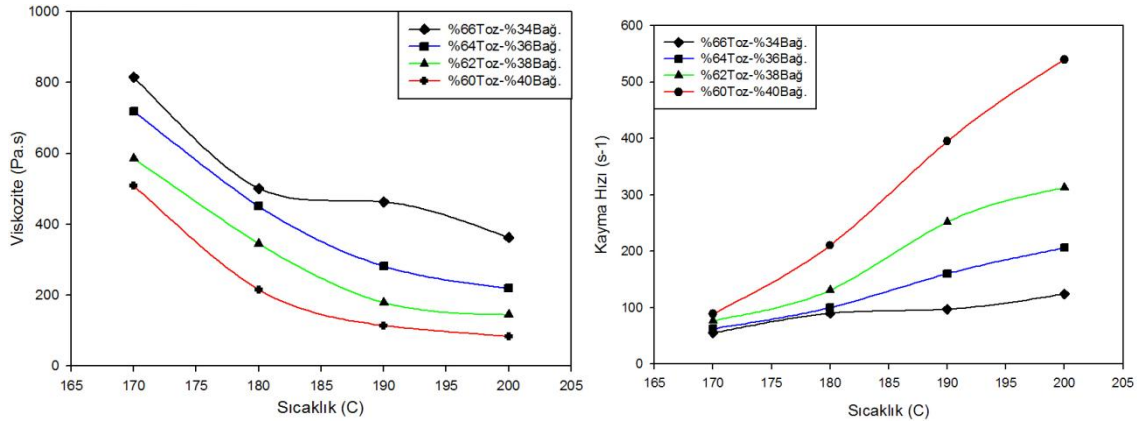
Pseudo plastik akış tipinde viskozite değeri, kayma hızı arttıkça azalmaktadır. Viskozite ise toz miktarının artışı ile birlikte artmakta olup, kritik yükleme oranında ise karışım akmayarak besleme stoğu katılaşmaktadır. Viskozite sıcaklıkla ilişkili olup, düşük sıcaklıklarda viskozite çok yüksek seviyelere ulaşırken sıcaklık artışı ile birlikte viskozite düşmektedir. Kalıplama esnasında kayma hızı aralığı $10^2 – 10^3$ s^{-1} olması gerekmekte olup, düzgün kalıplanabilirlik için viskozitenin < 10^3 Pa.s olması gerekmektedir [87, 205-210].

Yapılan reoloji çalışması sonuçları incelendiğinde, toz-bağlayıcı sisteminde toz oranının artması ile birlikte viskozite artmaktadır. Artan sıcaklığa bağlı olarak da viskozite düşmektedir. Yapılan ön çalışmalarda sıcaklık olarak, 90 – 200ºC aralığı incelenmiştir. Ancak kesikli akışın olduğu ve düzgün bir akışın elde edilemediği sıcaklıklar kullanılmamıştır. 170ºC - 200ºC aralığındaki sıcaklıklar için reolojik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda Reçete X, Reçete Y ve Reçete A için 160ºC'nin altındaki sıcaklıklarda düzgün bir akışın sergilenememesi, bağlayıcı içeriğinde bulunan stearik asit ve PEG serisi bileşenlerin sıvılaşarak tozların etrafını sarabilecek sıcaklığa ulaşırken, PP için yeterli sıvılaşma sıcaklığına ulaşamadığından yeterli bağlayıcılık sağlanamamıştır. Şekil 6.9 – Şekil 6.11 aralğındaki DSC analizleri ve Şekil 6.12, Şekil 6.13, Şekil 6.16'deki TG-DTA analizleri incelendiğinde, dönüşüm sıcaklıklarının 160 ºC'nin üzerine çıkılması gerektiği anlaşılmaktadır.

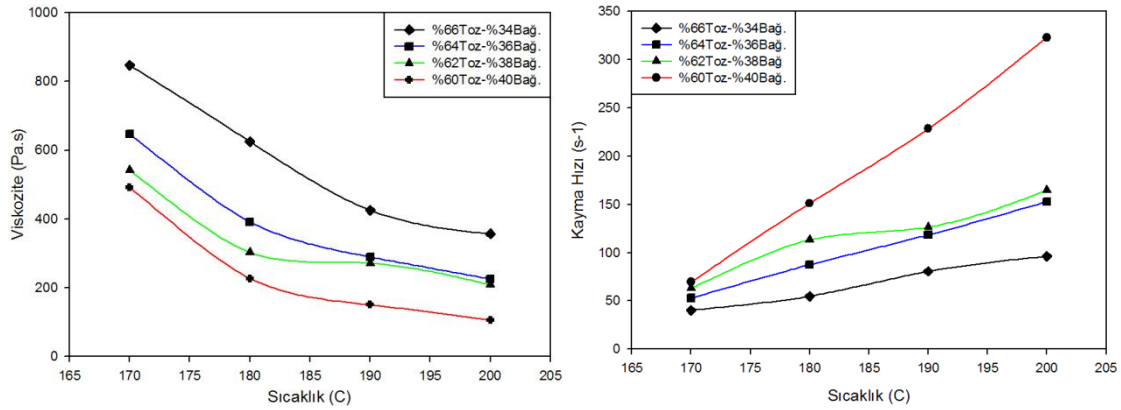
6.3.1. Viskozite ve sıcaklık akış diyagramları

Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de, 10µm boyutundaki NiTi alaşım tozları ve Reçete X bağlayıcı sistemi kullanılarak 0,689MPa ve 0,524MPa basınç altındaki besleme stoğuklarının reolojik özellikleri incelendiğinde, 170°C'de en düşük değere sahip %66 toz yükleme oranında elde edilmiştir. Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de artan sıcaklığa bağlı olarak viskozite değeri düşerken kayma hızı artmaktadır. Reçete X ve 10 mikron toz boyutuna sahip yapının reolojik değerleri hesaplandığında, %66 toz yükleme oranı, 170°C akış sıcaklığı ve 0,524MPa basınç altında viskozite değeri 847,301 Pa.s ile en yüksek iken, en düşük

viskozite değeri 200°C akış sıcaklığı, 0,689MPa basınç altında 83,61 Pa.s olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.17. 0,689 MPa basınç altında Reçete X ile yapılan Karışımın Viskozite - Sıcaklık / Kayma Hızı – Sıcaklık eğrileri, (10 Mikron toz için)

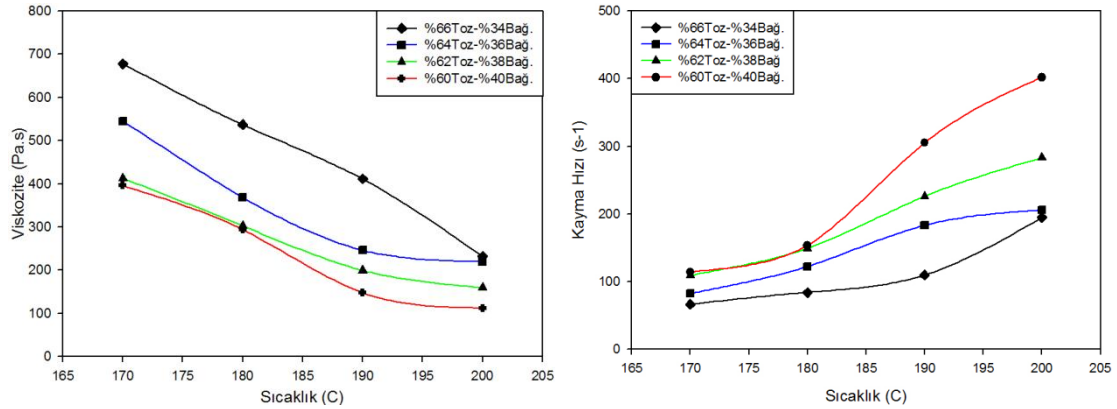


Şekil 6.18. 0,524MPa basınç altında Reçete X ile yapılan Karışımın Viskozite - Sıcaklık / Kayma Hızı – Sıcaklık eğrileri, (10 Mikron toz için)

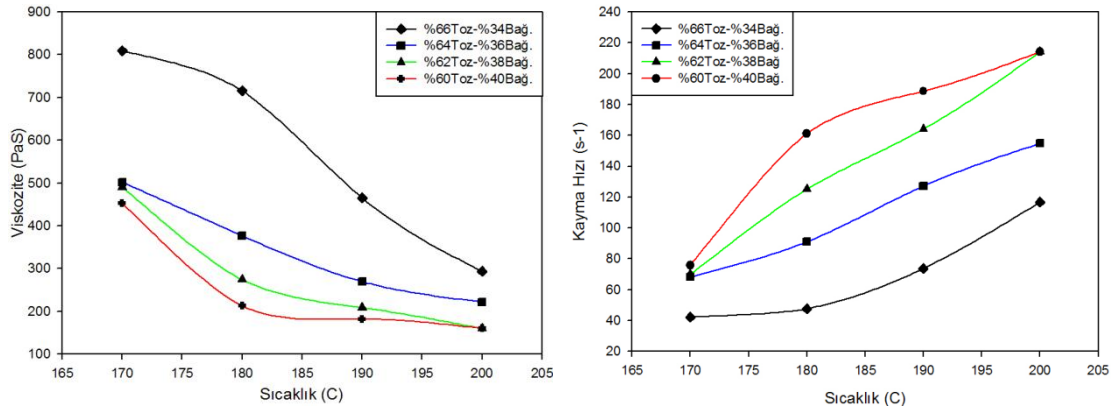
Yüksek toz yükleme oranlarında düşük kayma hızına sahipken, düşük yükleme oranlarında yüksek kayma hızına sahiptir ve sıcaklıkla birlikte kayma hızıda artmaktadır. Çalışmalarda hesaplanan ve kullanılan değerler, tablolar halinde Ek-12 ile Ek-20 arasında verilmiştir.

Kalıplama esnasında, kayma hızı aralığı $10^2 - 10^3$ s^{-1} olması gerekmekte olup, düzgün kalıplanabilirlik için viskozitenin ise $< 10^3$ Pa.s olması gerekmektedir [87, 205-210]. Şekil 6.17 - Şekil 6.20 aralığındaki eğrilerde, 10 mikron toz boyutuna sahip Reçete X ve Reçete Y ile oluşturulan bağlayıcı toz sistemine, 0,689MPa ve 0,524MPa basınçları altında viskozite – sıcaklık ve kayma hızı – sıcaklık eğerileri verilmiştir. Eğriler incelendiğinde,

viskozite değerlerinin 1000Pa.s altında olduğu ve kayma hızının 500 s^{-1} altında olduğu görülmektedir. Eğriler dikkate alındığında, en uygun sıcaklığın ise 180ºC olduğu görülmektedir.



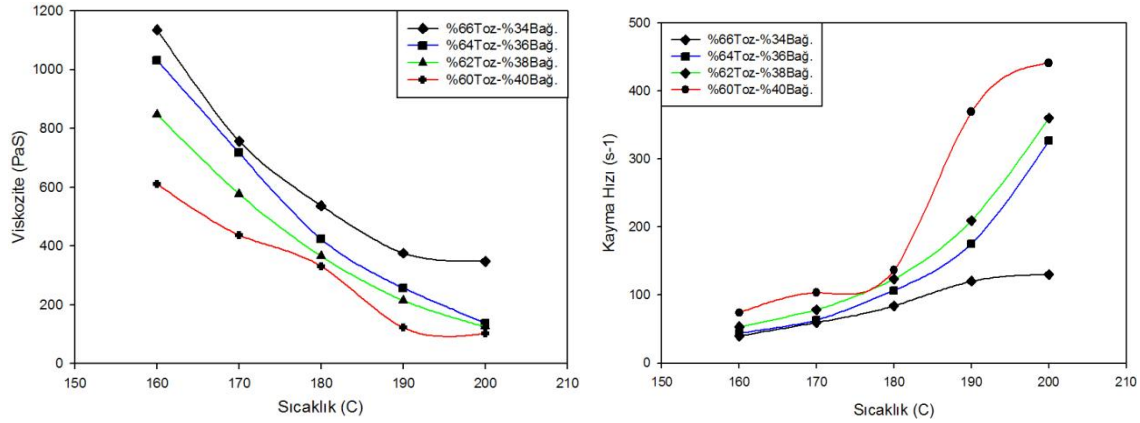
Şekil 6.19. 0,689MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite - Sıcaklık / Kayma Hızı – Sıcaklık eğrileri, (10 Mikron toz için)



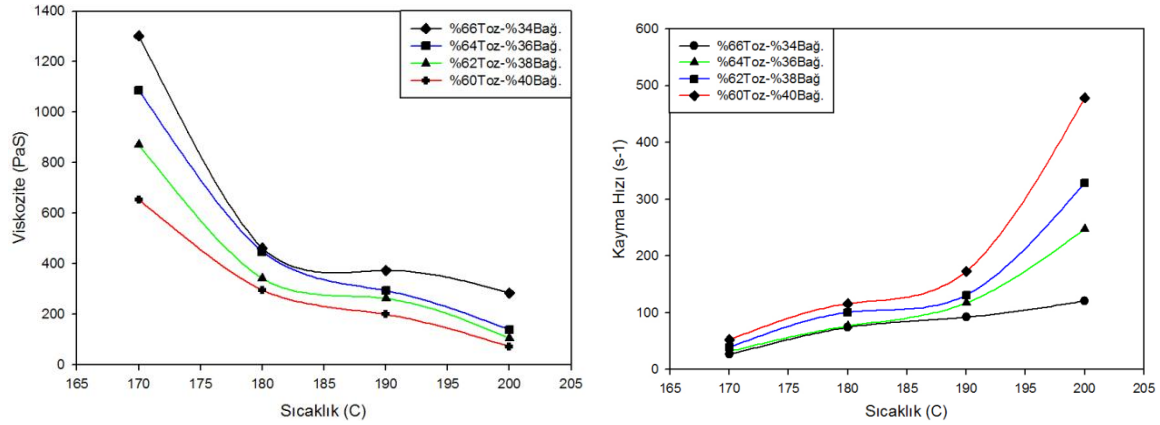
Şekil 6.20. 0,524MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite - Sıcaklık / Kayma Hızı – Sıcaklık eğrileri, (10 Mikron toz için)

Yapılan bütün reoloji çalışmaları için viskozite, kayma hızı ve sıcaklık değerleri incelendiğinde (Şekil 6.17 - Şekil 6.22), genel itibari ile 180ºC sıcaklık değeri ve %62 toz ve % 38 bağlayıcı oranına sahip karışımın viskozite değeri 1000 Pa.s'nin altında ve kayma hızı ise 100-100s^{-1} aralığında olması, diğer yapılan çalışmalardaki düzgün akış değerlerini destekler nitelikte olmasına [87, 96, 205-211], numune üretiminde bu aralıklar kullanılmamıştır. %38 bağlayıcı oranının üzerine çıkıldığında ham mukavemet artmakta ancak bağlayıcı giderme ve sinterleme aşamalarında atılması gereken bağlayıcı oranının artmasından dolayı, bağlayıcı giderme ve sinterleme süreleri aşırı artabilmekte ve aşırı kirlenmelere sebebiyet verbilmektedir. Ayrıca bağlayıcı yoğunluğunluğundan dolayı aşırı

gözenekli yapı, aşırı çekme oranlarına neden olabilmekte ve sinterleme sorunlarını doğurabildiği bilinmektedir [76].

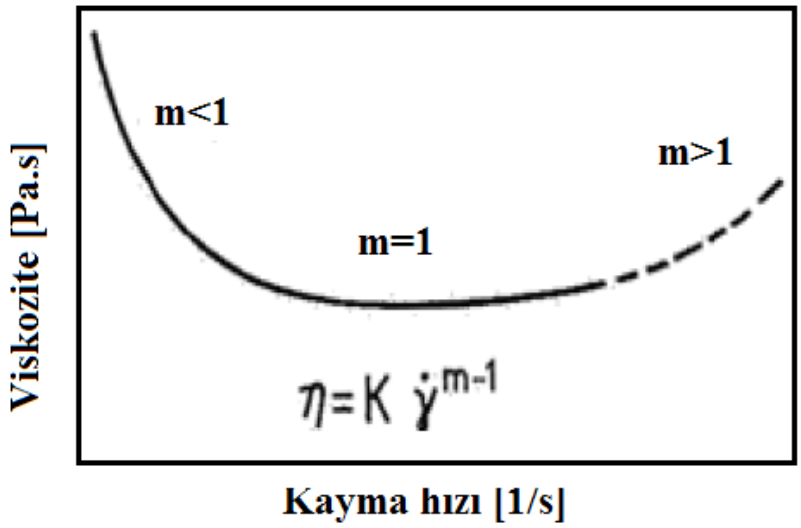


Şekil 6.21. 0,689MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite - Sıcaklık / Kayma Hızı – Sıcaklık eğrileri, (14 Mikron toz için)



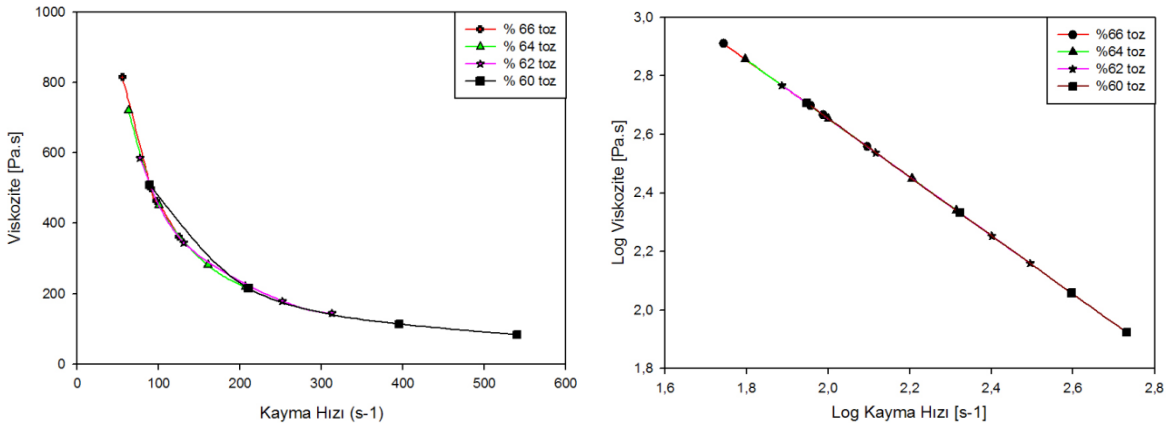
Şekil 6.22. 0,524MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite - Sıcaklık / Kayma Hızı – Sıcaklık eğrileri, (14 Mikron toz için)

Şekil 6.21 ve Şekil 6.22'de, 14 mikron toz boyutu ve Reçete Y ile oluşturulan karışımın, 0,689MPa ve 0,524MPa basınçları altındaki reolojik değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada reolojik değerler incelendiğinde, %64 ve %66 toz yükleme oranlarında viskozite 1000 Pa.s değerlerinin üzerine çıkmaktadır. 14 µm toz boyutu için 180 ºC sıcaklık ve %62 toz yükleme oranı, viskozite ve kayma hızı değelerinin uygun olduğu görülmektedir (Şekil 6.21 ve Şekil 6.22). Viskozitenin 1000 Pa.s'nin üzerine çıkması ve kayma hızının $100s^{-1}$'in altına düşmesi cihaz sıcaklığının 160 ºC'ye kadar düşmesinden kaynaklanmaktadır.

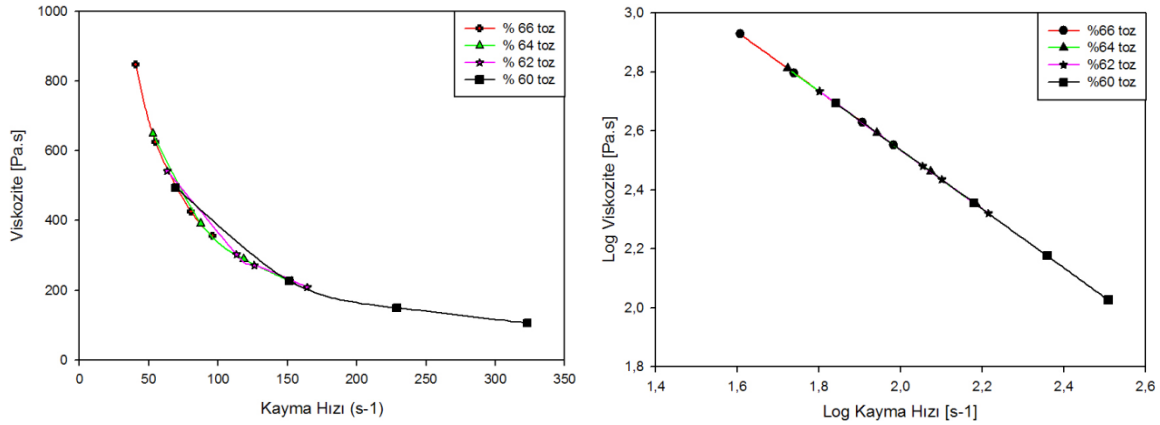


Şekil 6.23. TEK besleme stoğunda viskozite - kayma hızı değişimi [87, 181]

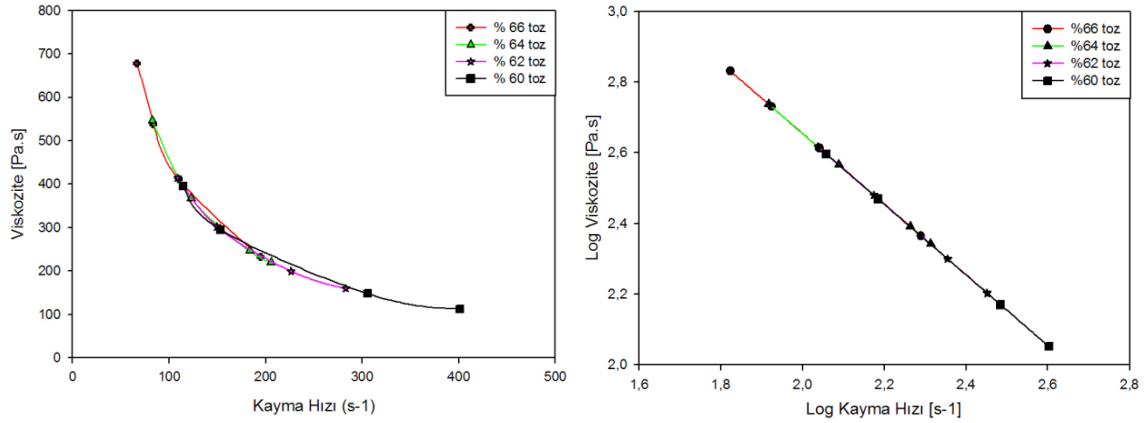
Şekil 6.24 ve Şekil 6.29 aralığındaki Viskozite- Kayma Hızı / Log Viskozite - Log Kayma Hızı eğrileri incelendiğinde, eğrilerdeki toz yükleme oranı arttıkça viskozite düşmekte, kayma hızı ise artmaktadır. Yapılan çalışmalarda viskozite – kayma hızı oranları ile üretilen eğrilerinde; m<1 olduğunda akış tipi psedo plastik, m=1 için Newtonien ve m>1 için ise dilatant akış söz konusu olduğu bilinmektedir (Şekil 6.23).



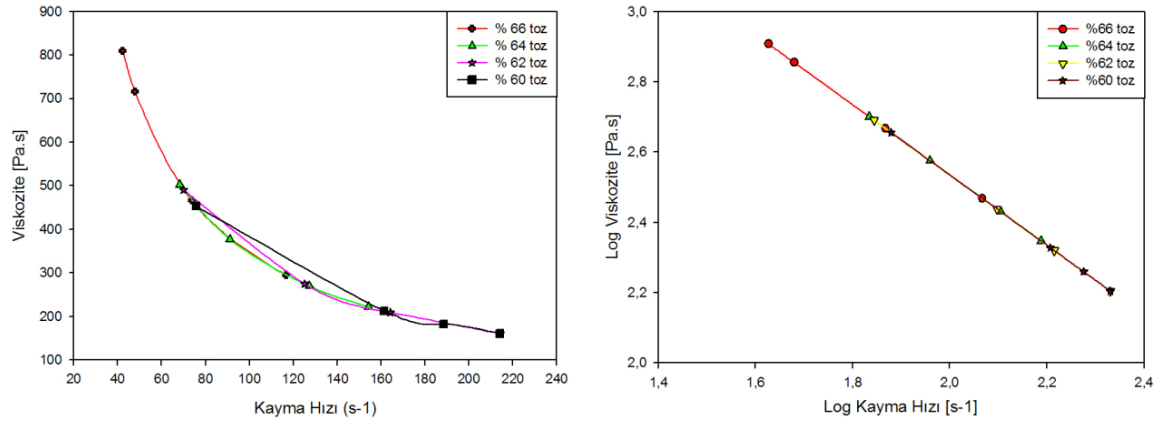
Şekil 6.24. 0,689MPa basınç altında Reçete X ile yapılan Karışımın Viskozite- Kayma Hızı / Log Viskozite - Log Kayma Hızı eğrileri, (10 Mikron toz için)



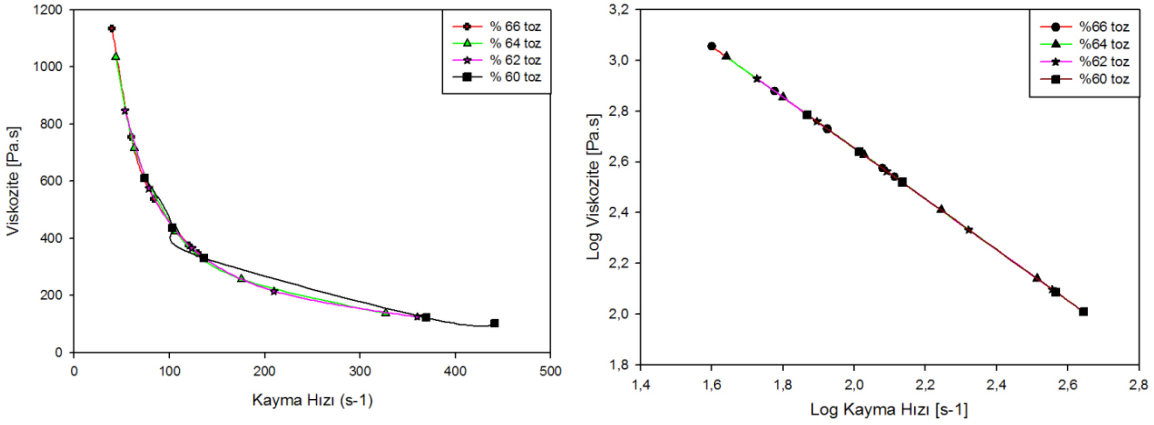
Şekil 6.25. 0,524MPa basınç altında Reçete X ile yapılan Karışımın Viskozite- Kayma Hızı / Log Viskozite - Log Kayma Hızı eğrileri, (10 Mikron toz için)



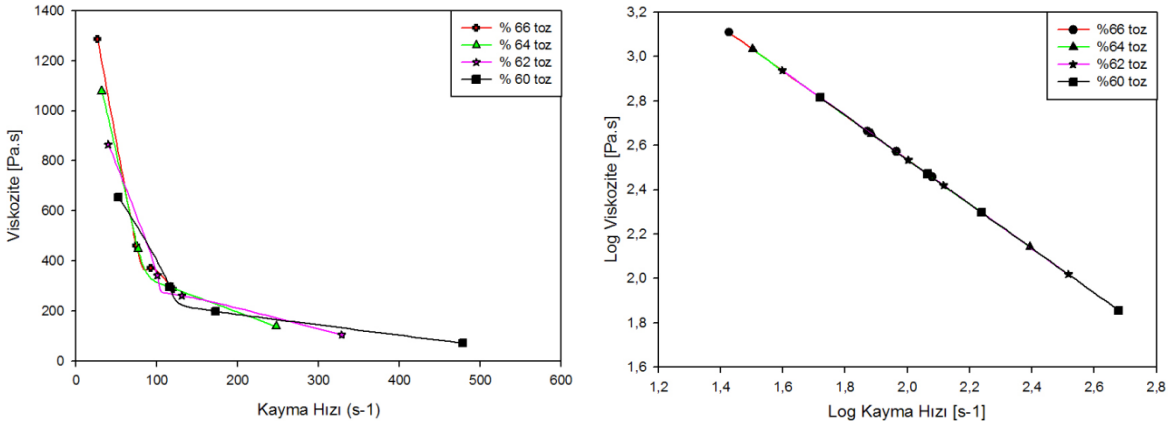
Şekil 6.26. 0,689MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite- Kayma Hızı / Log Viskozite - Log Kayma Hızı eğrileri, (10 Mikron toz için)



Şekil 6.27. 0,524MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite- Kayma Hızı / Log Viskozite - Log Kayma Hızı eğrileri, (10 Mikron toz için)



Şekil 6.28. 0,689MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite- Kayma Hızı / Log Viskozite - Log Kayma Hızı eğrileri, (14 Mikron toz için)

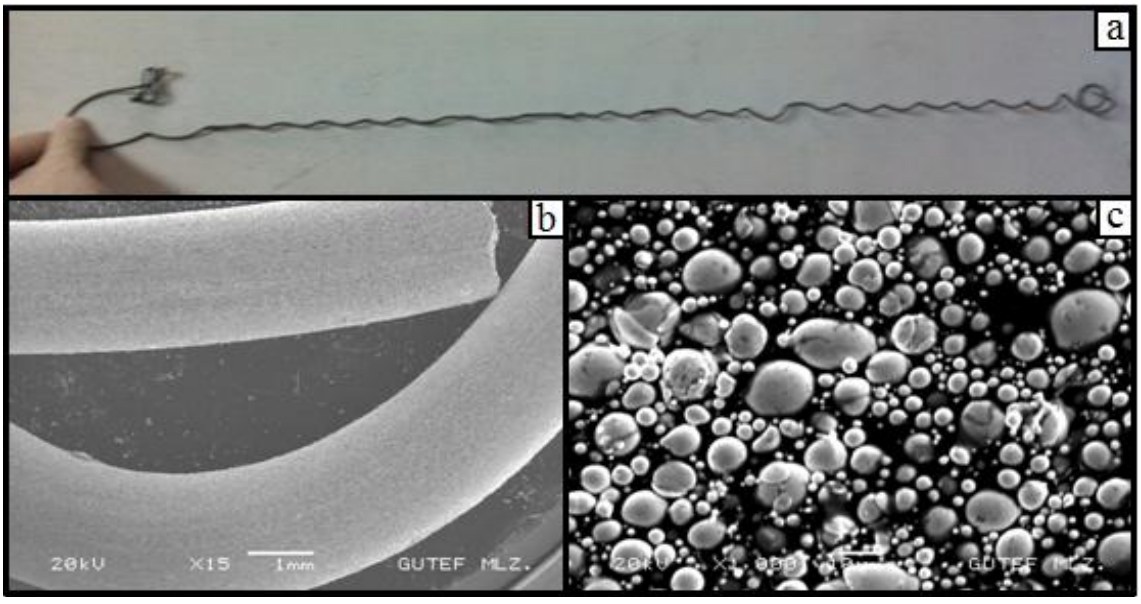


Şekil 6.29. 0,524MPa basınç altında Reçete Y ile yapılan Karışımın Viskozite- Kayma Hızı / Log Viskozite - Log Kayma Hızı eğrileri, (14 Mikron toz için)

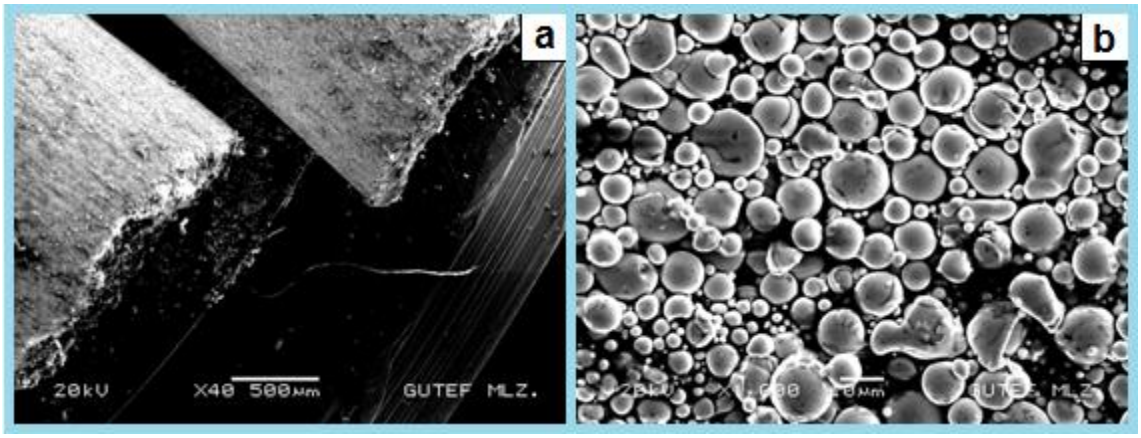
Yapılan bütün reoloji çalışmalarında da, m<1 küçük olduğunda psedo plastik akış meydana geldiği ve kalıplama işlemlerinde ise psedo plastik akış gerekliliği bilinmektedir. Ancak çalışmalarda akış önce psedo plastik iken, sonradan Newtonien akışa yaklaşmaktadır [73, 181]. Şekilerde psedo plastik akış olduğu görülmektedir. Ancak toz yükleme oranının %60 oranına düşmesi ile birlikte Newtonien akışa geçişler başlamaktadır. Çalışmalarda en uygun akış etkisi, %62 ve %64 toz yükleme oranlarındaki psedo plastik akış tipinde tespit edilmiştir. Toz boyutu 14µm'de ise tozların Newtonien akış tipine geçişi artmıştır (Şekil 6.28 ve Şekil 6.29). Çalışmalardaki en iyi akış tipi, 10mikron toz boyutu ve Reçete X ile üretilen %62 toz yükleme oranında üretilen besleme stoğunda, 0,689MPa basınç altında elde edilmiştir.

6.4. Reoloji Sonrası SEM ve EDS Analiz İncelemeleri

Reoloji işlemi sonrasında kullanılan bağlayıcı + toz karışımının özelliklerini inceleyebilmek için SEM yapılmıştır. SEM görüntüleri Resim 6.4.a'daki fotoğrafta görülen, reoloji sonrası elde edilen uzun, makarna şeklindeki numunelerden alınmıştır. Fotoğrafta görüldüğü gibi çalışmalarda sürekli halde uzayan, pürüzsüz numuneler üretilmiştir. Resim 6.4 ve Resim 6.5'teki SEM görüntüleri incelendiğinde; tozlar ile bağlayıcı reoloji sonrası bir bütün halinde bulunmakta ve tozlar bağlayıcı ile kaplanarak ham mukavemet sağlamakta olup, aynı zamanda doğru reçetenin uygulandığı anlaşılmaktadır. Bu işlem göstermektedir ki, sonrasında yapılacak olan bağlayıcı giderme, kurutma ve sinterleme işlemlerinde gerekli ham mukavemet sağlanabilecektir (Resim 6.4, Resim 6.5). Bağlayıcı oranı tozlar arasında bütünlüğü sağlamada ve bir bütün halinde kalmasında önemli bir etken oluşturduğunu da, Resim 6.4 ve Resim 6.5'ten kolayca tespit edebilmekteyiz. Resim 6.4 incelendiğinde, %40 bağlayıcı oranı ile tozların etrafı tamamen kaplanabilmiştir. Ancak Resim 6.5 incelendiğinde ise, bağlayıcı oranın %34'e düşmesiyle tozların yüzeylerini kaplayan bağlayıcı oranının da düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca %60 toz oranına sahip numunenin yüzeyi % 66 toz oranına sahip numuneye kıyasla daha pürüzsüz ve homojen bir karışım sağlanabilmiştir. Bu durumu kayma hızı ve viskozitede destekler niteliktedir.

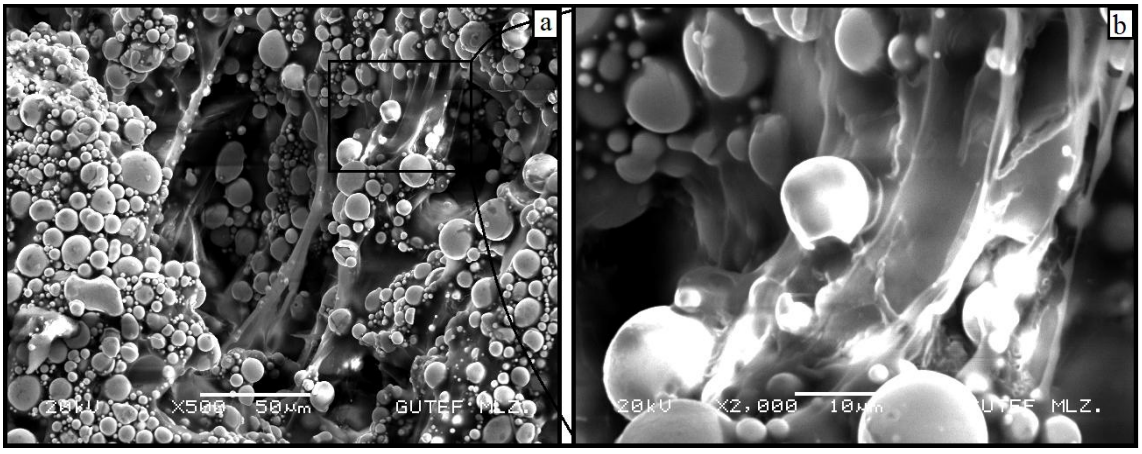


Resim 6.4. Reçete X ile üretilen %60 toz (10µm) ve %40 bağlayıcı karışımının reoloji sonrası a) reoloji sonrası numune fotoğrafı b) Genel SEM görüntüsü c) Mikroyapı görüntüsü



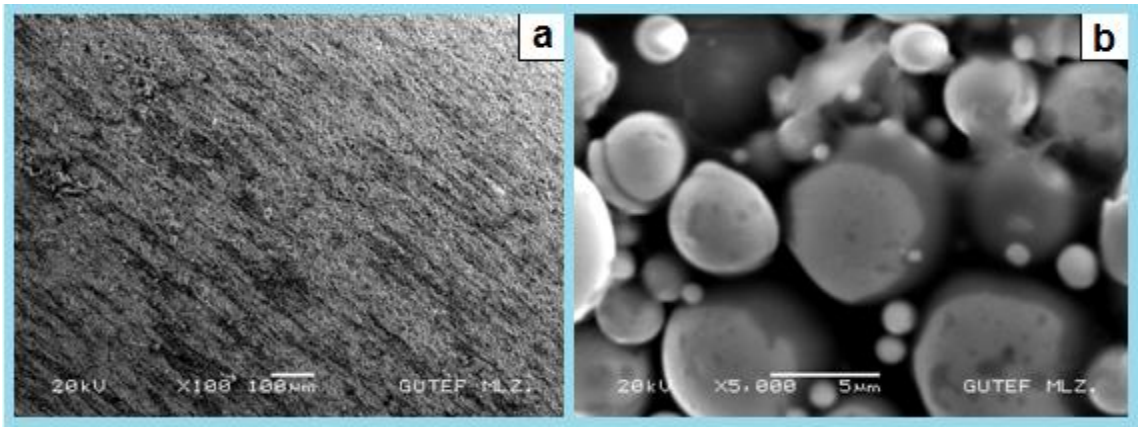
Resim 6.5. Reçete X ile üretilen %66 toz (10µm) ve %34 bağlayıcı karışımının reoloji sonrası a) Genel SEM görüntüsü b) mikroyapı görüntüsü

Tozlar arasında gerekli ham mukavemetin sağlanmasında içerikte bulunan Polipropilen ve PEG serisi bağlayıcılar önemli etken oluşturmaktadır. Bunları tespit edebilmek için Reoloji sonrası numuneler üzerinde detaylı incelemeler gerçekleştirilerek bağlayıcı etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Bunu belirlemek için SEM'de kırık yüzey incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Resim 6.6 incelendiğinde 10µm boyutundaki, %60 toz ve %40 bağlayıcıdan oluşan karışımdaki toz taneleri arasında homojen bir şekilde dağılan bağlayıcı karışımı, tozların bir bütün halinde kalmasını sağlamaktadır. Örümcek ağı şeklinde tozların arasına dağılan bağlayıcı karışımı, tozları bir bütün halinde tutmakta ve dağılmayı engellemektedir (Resim 6.6.a ve b). Elde edilen görüntüler incelendiğinde, Vervoort ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki ağ örgüsü yapısı ile benzerlik göstermesi, bağlayıcı sisteminin bu alaşım için uygun olduğunu göstermektedir [83].



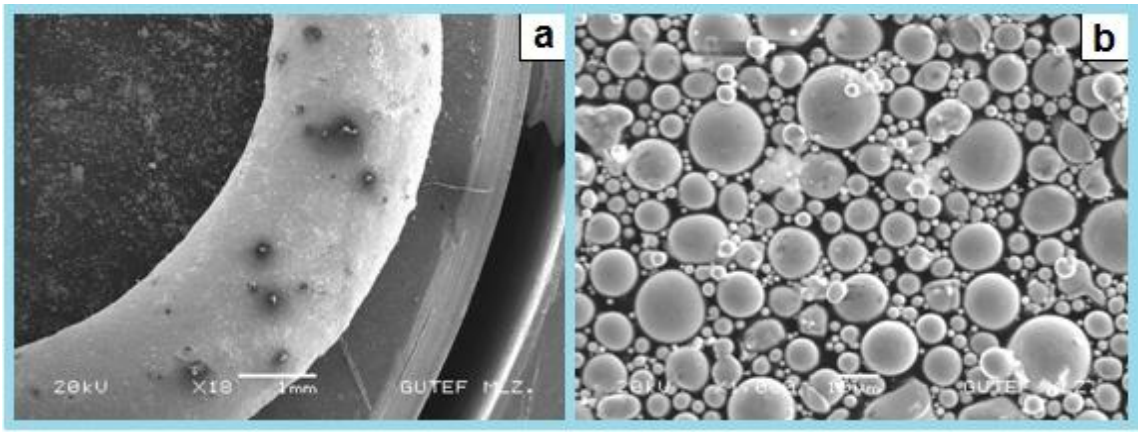
Resim 6.6. Reçete Y ile üretilen %60 toz(10µm) ve %40 bağlayıcı karışımının reoloji sonrası a) SEM görüntüsü b) mikroyapı görüntüsü

Resim 6.7'de Reçete Y ile oluşturulan, %66 toz yükleme oranındaki yapının bağlayıcı etkisini tespit etmek için SEM görüntüleri alınmıştır. Görüntülerde homojen bir karışım oluştuğu ve yüzeydeki tozların üzerinde bağlayıcının tamamen kaplandığı görülmektedir. Yapılan çalışmada, Reçete Y ile yapılan %66 toz karışımında homojen ve pürüzsüz karışım sağlanmıştır (Resim 6.7). Tozlarda elde edilen bu görüntüler doğru toz karışım oranlarının ve doğru enjeksiyon parametrelerinin (sıcaklık ve basınç) eldesi ile mümkündür.



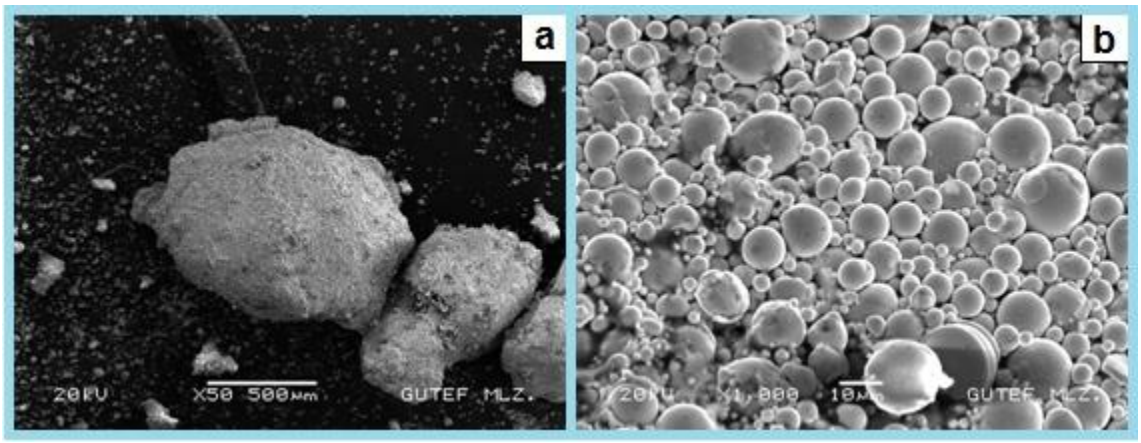
Resim 6.7. Reçete Y ile üretilen %66 toz (10µm) ve %34 bağlayıcı karışımının reoloji sonrası a) SEM görüntüsü b) mikroyapı görüntüsü

Reçete A ile oluşturulan bağlayıcı sistemi Resim 6.8'de görülmektedir. %60 toz + % 40 bağlayıcı ile oluşturulan karışımın SEM görüntüsü incelendiğinde; yüzeyde kabarmaların meydana geldiği görülebilmektedir. Bu kabarmaların ise sıcaklıkla doğrudan ilişkili olduğu [212, 213], ayrıca bağlayıcının fazla olması da sinterleme esnasında üretilen parçalarda muazzam bir boyut daralmasına, kalıplama süresinde bağlayıcının ayrışmasına, homojen olmayan bir yapıya ve bağlayıcı giderme esnasında çökmelere neden olduğu bilinmektedir [100]. Bu sebepten Reçete A sisteminin reolojik özellikleri incelendi ancak kullanılmadı.

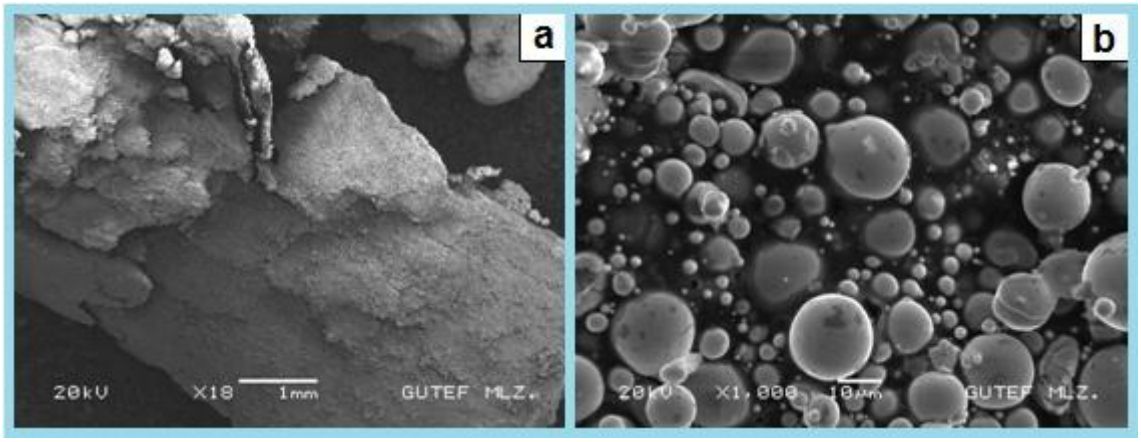


Resim 6.8. Reçete A ile üretilen %60 toz (10µm) ve %40 bağlayıcı karışımının reoloji sonrası (a) SEM görüntüsü (b) mikroyapı görüntüsü

Bağlayıcı oranı kritik oranın altına düştüğünde tozları bütün halinde tutabilme görevini sağlayamamakta ve taneler arası bütünlüğü koruyamamaktadır. Toz ve bağlayıcı karışımından elde edilen reçetelerde toz yükleme oranının %70'e artırılması (Resim 6.9) ve kullanılan tozların boyutunun 35 mikrona artması da taneler arası bütünlüğü sağlamada problem oluşmasına neden olmaktadır (Resim 6.9 ve Resim 6.10). Toz taneleri bağlayıcılar sayesinde topaklanmalar halinde bir araya gelmiş, ancak tamamen bir bütün oluşturamamıştır. Ayrıca reoloji deneylerinde akmayarak, toz oranının üst limitleri belirlenmiştir (Resim 6.10- %66 Toz + 34 Bağlayıcı).

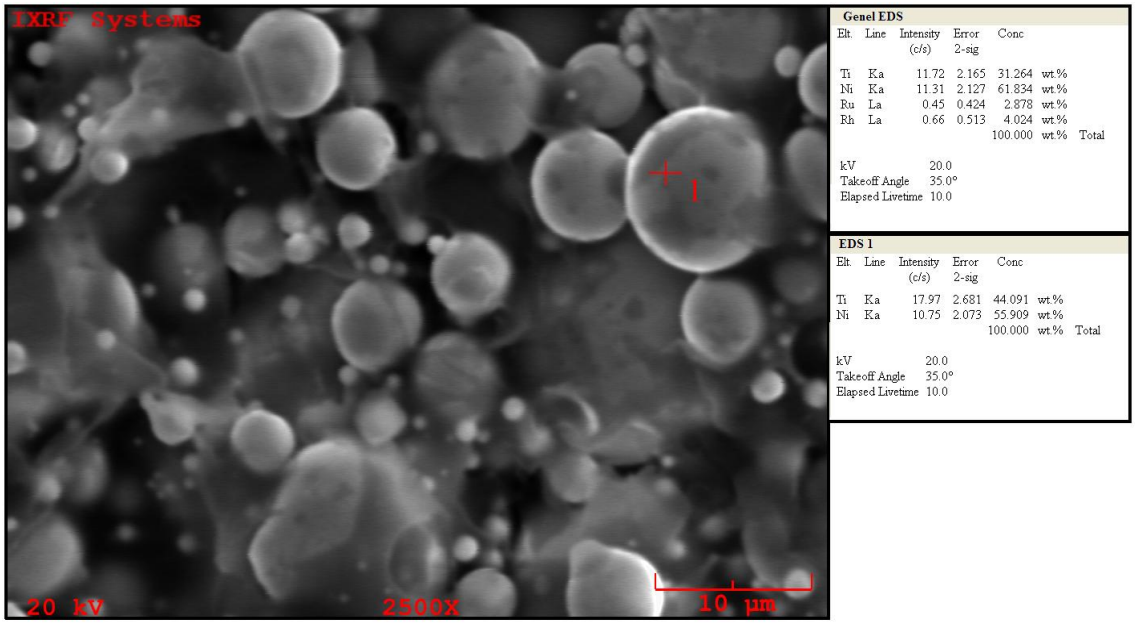


Resim 6.9. Reçete X ile üretilen %70 toz (10µm) ve %30 bağlayıcı karışımının reoloji sonrası (a) SEM görüntüsü (b) mikroyapı görüntüsü

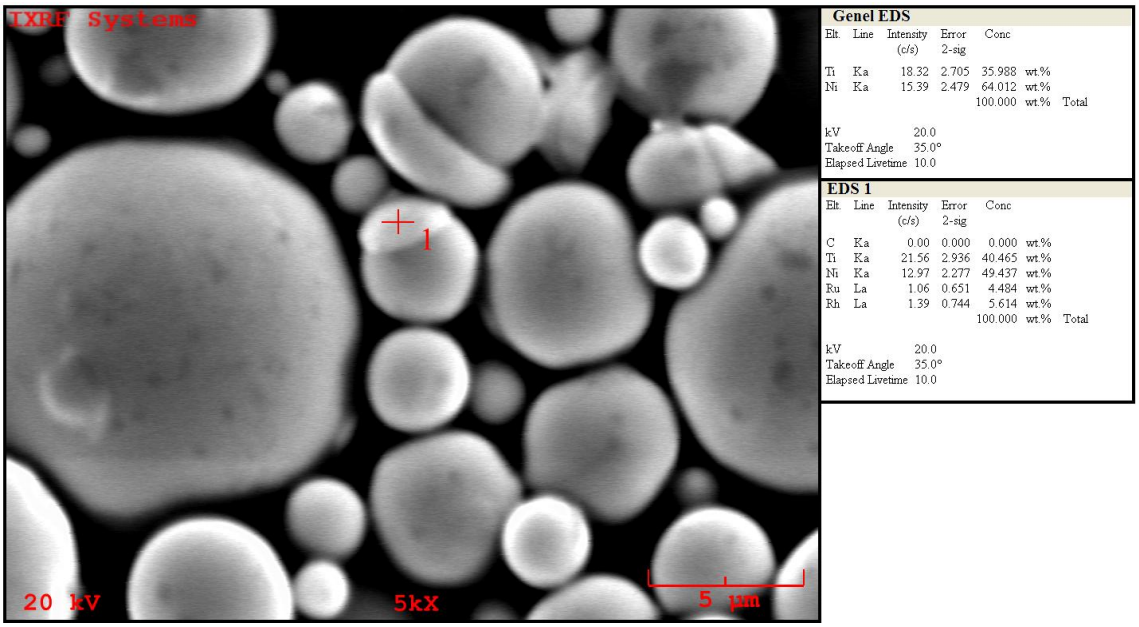


Resim 6.10. Reçete Y ile üretilen %68 toz (10µm) ve %32 bağlayıcı karışımının reoloji sonrası (a) SEM görüntüsü (b) mikroyapı görüntüsü

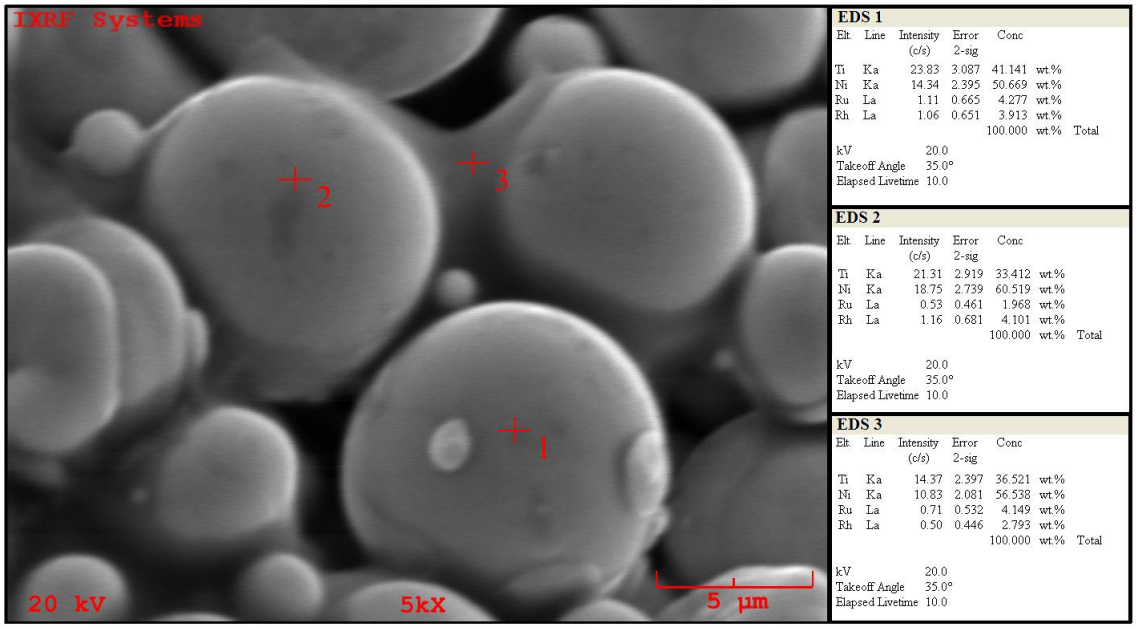
Reoloji sonrasında yapılan EDS analizlerinde, tozların üzerinden alınan analizlerde genellikle Ni ve Ti elementleri tespit edilmiştir (Resim 6.11. EDS1). Genel EDS analizinde ise bağlayıcıdan oluşan elementler ortaya çıkmaktadır (Resim 6.11. Genel EDS). Bu elementlerin oranları eser miktarda olduklarından, diğer analizlerde araştırılmıştır (Resim 6.11- Resim 6.12).



Resim 6.11. Reçete X karışımına sahip 30 µm boyutundaki tozlara uygulanan reoloji işlemi sonrası EDS analizleri (%62 toz + %38 bağ)



Resim 6.12. Reçete X karışımına sahip 10 µm boyutundaki tozlara uygulanan reoloji işlemi sonrası EDS analizleri (%66 toz + %34 bağ)



Resim 6.13. Reçete Y karışımına sahip 10 µm boyutundaki tozlara uygulanan reoloji işlemi sonrası EDS analizleri (%62 toz + %38 bağ)

Bağlayıcı oranının artması ile birlikte, bağlayıcının tozların etrafını daha homojen kapladığı SEM görüntüsünde tespit edilmiştir (Resim 6.13). Bağlayıcı üzerinden yapılan EDS analizlerinde ise, bağlayıcı içeriğinin oluşturduğu elementler analiz sonuçlarında görülmektedir (Resim 6.13. EDS1. EDS2 ve EDS3).

6.5. Parça Üretimi ve Yoğunluk Ölçümleri

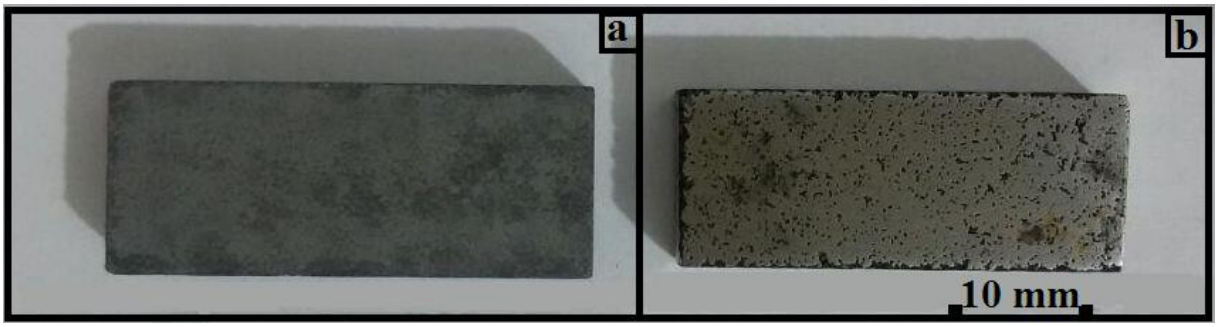
Ham parçalar %62 toz %38 bağlayıcı oranlarında, 180ºC sıcaklıkta kalıp içersinde 10 dakika beklenilerek 1,5 MPa basınç altında preslenmiştir. Parçaların üretiminde X ve Y Reçeteleri kullanılmıştır. Üretilen ham numunelerden ilk olarak parça içersinde bulunan bağlayıcıların sırasıyla giderilmesidir. PEG+PP+SA içeren bağlayıcı sitemleri ile üretilen parçalardan bağlayıcı giderme işlemi iki aşamalı gerçekleşmektedir. Polipropilen iskelet bağlayıcı görevini taşımakta olup, sinterleme esnasına kadar yapı bütünlüğünü muhafaza etmekte görev yapmaktadır. Bu sebepten birinci aşamada sırasıyla PEG serisi bağlayıcılar suda bekletilerek uzaklaştırılmış, sonrasında ise bünyede bulunan SA ve PP yapıdan ısıl bağlayıcı giderme işlemi ile uzaklaştırılmıştır. PEG'in uzaklaştırılması gözenekli bir yapı bırakmaya neden olacak, gözenekler sinterleme aşamasında diğer bağlayıcıların uzaklaştırlmasına kolaylık sağlamaktadır. PEG 55ºC'deki saf suda 8 saat beklenilerek tamamen uzaklaştırılabilmiştir (Şekil 6.16). Yapıda kalan PP, PEG içeriğinin uzaklaşması sonrası sinterleme aşamasına kadarki ham mukavemeti sağlamaktadır. Sonraki aşamada ise Şekil 5.2'de verilen ısıl bağlayıcı giderme işlemi uygulanmıştır. Burada sıcaklık olarak 200ºC, 400ºC ve 600ºC'de 60'ar dakika beklenilmiştir. İşlem sırasında oda sıcaklığından 600ºC'ye ulaşana kadar sıcaklık artışı, 1ºC/dak. olacak şekilde işlem gerçekleştirilmiştir.

Parça üretiminde farklı sinterleme sıcaklıkları (1000°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C ve 1250°C'de 60 dakika) ve süreleri (1200°C'de 60-90-120 ve 150 dakika) kullanılmıştır. Sinterleme sıcaklığının yoğunluğa (Şekil 6.30), gözenekliliğe (Şekil 6.31) ve çekme oranına (Şekil 6.32) etkileri belirlenmiştir. Ayrıca 1200°C'de 60-90-120 ve 150 dakika sinterleme yapılarak sürenin yoğunluk ve mikro yapı üzerine etkileri incelenmiştir (Şekil 6.33).

Amano ve arkadaşları, bağlayıcı giderme ve sinterleme ortamınının parça üretiminde, karbon ve oksijen içeriği oluşturması açısından çok önemli olduğunu belirtmişlerdir [214]. Kryachek ise numunelerde oluşabilecek karbon ve oksit içeriği mekanik özelliklerini olumsuz şekilde etkilediğini tespit etmişlerdir [76]. Karbon ve oksit içeriğinin oluşumunda bağlayıcı giderme ve sinterleme ortamlarının doğrudan etkilediği bilinmektedir [214]. Üretilen numunelerde oluşabilecek karbon ve oksit içeriği mekanik özellikleri direk etkilediğinden çok öenmli rol oynamaktadır [76]. Yapılan deneysel çalışmalarda sinterleme sonrası EDS ve XRD analizleri incelendiğinde karbon ve oksijen içeriğinin olmayışı

sinterlemenin verimliliğini göstermektedir. Bu tür oluşumların sinterlemeyi olumsuz etkileyerek, tam bir birleşme oluşmaması gibi sorunlarla karşılaşılmamıştır.

Ham numunenin (Şekil 6.14.a), bağlayıcı giderme ve sinterlem sonrası (Şekil 6.14.b) yapıları incelendiğinde ham halde ve sinterleme sonrasında mukavim bir halde olduğu görülmektedir. Sinterleme öncesi yapıda PEG ayrışması ile oluşan ağ formundaki kılcal boşlukların dışında bölgesel boşlukların bulunmayışı ve herhangi bir çatlak ve kırılmanın görülmeyişi üretim parametresinin uygunluğunu göstermektedir. Hacimsel olarak ise 2938 mm^3'ten, 2210 mm^3'e kadar düşmektedir. Bu da yaklaşık hacimsel küçülmenin %25 oranında gerçekleştiğini göstermektedir.

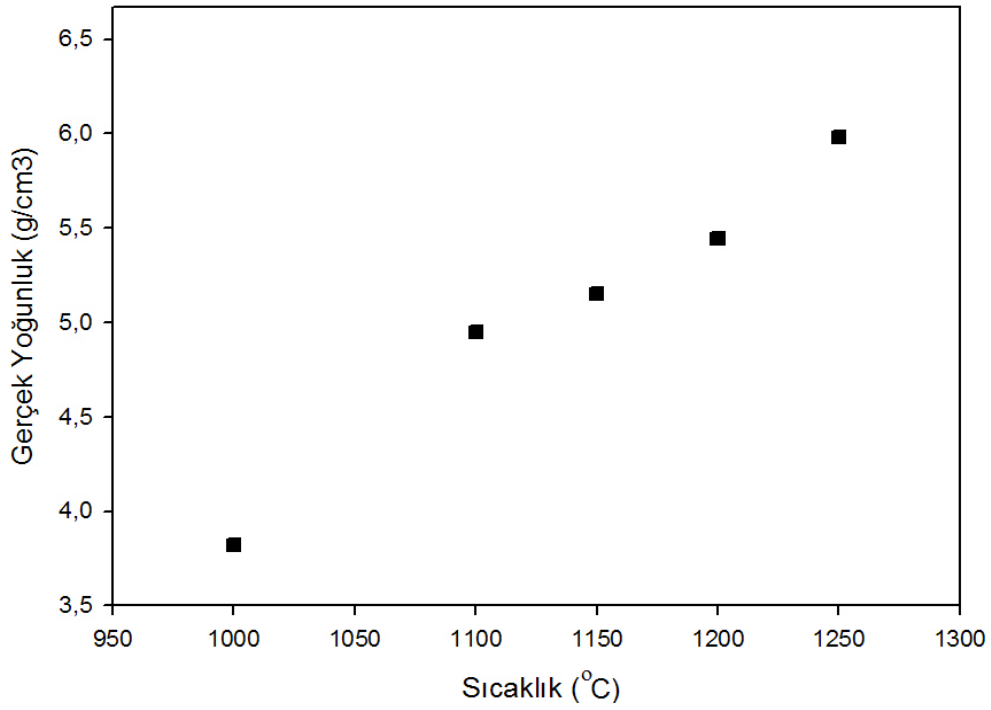


Resim 6.14. (a) Ham numune, (b) 1200°C'de 60 dakika Sinterlenmiş Numune

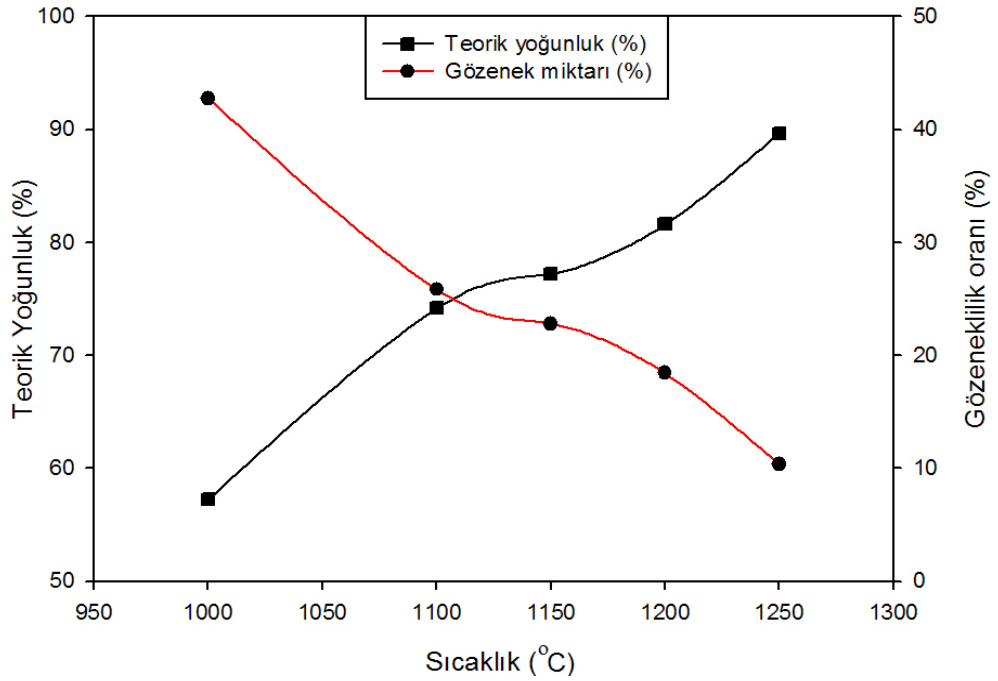
Sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak parça yüzeylerinde, içlerinde ve mikro yapıda gözenekler bulunmaktadır. Bu gözeneklerin boyutu ve miktarı tozların boyutu ve sıcaklıkla doğrudan ilişkilidir. Üretilen parçaların yoğunlukları hesaplamaları Goryczka ve arkadaşları tarafından gözenekli yapıların hacim ve kütlelerin oranlanması ile hesaplanma metodu kullanılarak tespit edilmiştir [215]. Ayrıca numunelerin porozite oranları hesaplanırken Arshimet yöntemi kullanılarak (sinterlenmiş parçaların ağırlık değerlerine bağlıdır) yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır [216]. Yoğunluk hesaplamalarında gerçek yoğunluk değeri direk arshimet prensibine göre hesaplanmıştır (Şekil 6.30). Teorik yoğunluk ve % gözeneklilik miktarları kütle ve hacim hesaplamaları ile gerçek yoğunluğa göre elde edilmiştir (Şekil 6.31). Ayrıca sinterleme sıcaklık (Şekil 6.32) ve sürenin (Şekil 6.33) yoğunluğa olan etkileri belirlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte yoğunluğun da artacağı bilinmektedir [76,183]. Şekil 6.30 incelendiğinde, deneysel çalışmalar da sıcaklığın artması ile birlikte gerçek

yoğunlukta belirgin artışın olduğu gözlemlenmiştir. 1000°C'de yoğunluk 3,818 gr/cm^3 iken 1250°C'ye çıkıldığında yoğunluk değeri 5,98 gr/cm^3 değerine kadar ulaşmaktadır. Teorik yoğunluk hesaplamalarına bakıldığında (Şekil 6.31), teorik yoğunluk sıcaklık artışı ile birlikte %90'lara kadar ulaşmaktadır. Gözeneklilik miktarı ise 1250°C'de yaklaşık %10 kadardır. Krayachek çalışmasında sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte yoğunluğun arttığı bildirmiş [76] ve artan yoğunluğa bağlı olarak da gözenekliliğin azalacağını Levendfeld yaptığı çalışmada tespit etmiştir [183]. Yapılan deneysel çalışmalarda da sinterleme sıcaklığının artışı ile birlikte yoğunluk artmakta, gözeneklilik te kapanmalar meydana geldiği tespit edilmiştir (Şekil 6.30, Şekil 6.31).

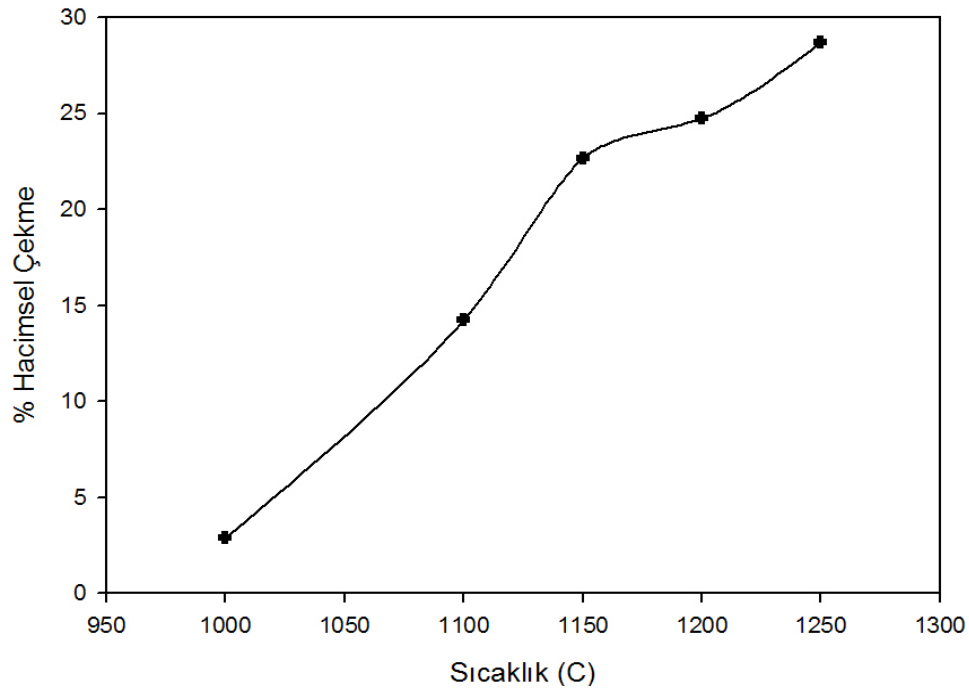


Şekil 6.30. 60 dakika sinterleme süresinde farklı sıcaklıklardaki gerçek yoğunluk değerleri

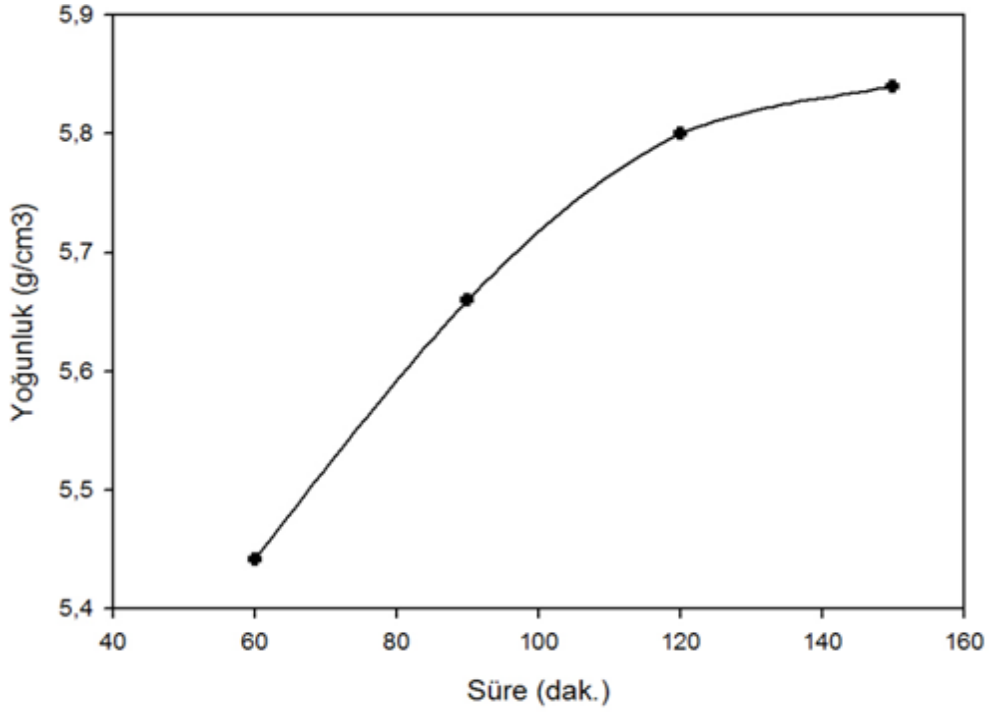


Şekil 6.31. 60 dakika sinterleme süresinde farklı sıcaklıklardaki teorik yoğunluk değerleri

Numunelerin yüzde çekme oranları hesaplandığında; sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte numunelerde hacimsel çekme olayı artmaktadır (Şekil 6.32). Bağlayıcı giderme ve sinterleme parametrelerinin çalışma için uygunluğu, çekmenin ve üretilen parçalarda sağlanan düzgün yüzey ve hataların bulunmayışından görülebilmektedir (Resim 6.14).



Şekil 6.32. Farklı sinterleme sıcaklıklarındaki % hacimsel çekme miktarları



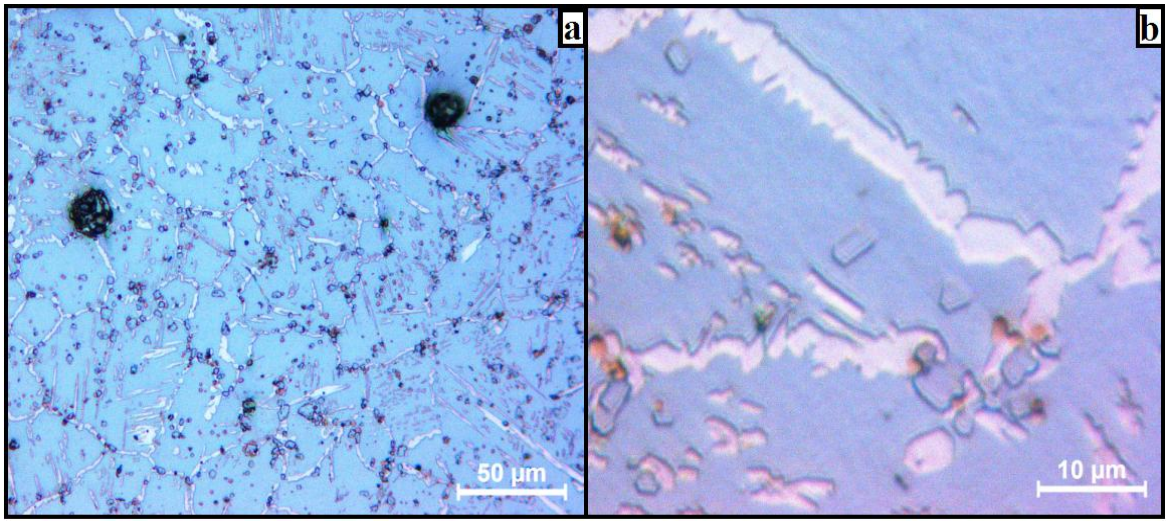
Şekil 6.33. 1200ºC sinterleme sıcaklığı 60-90-120-150 dakika sinterleme süresinde farklı sıcaklıklardaki yoğunluk değerleri

Sıcaklığın sabit tutulup (1200°C), sürenin değiştirilmesi ile artan süreye bağlı olarak da yoğunluk artmaktadır. 1200°C'de 150 dakika sinterlenme işlemi sonrasında yoğunluk yaklaşık 5,81 g/cm^3 değerine kadar ulaşmaktadır (Şekil 6.33).

6.6. NiTi Şekil Bellek Oluşumunu Sağlayan Faz Dönüşüm Parametrelerinin İncelenmesi

6.6.1. Sinterleme sonrası optik mikroskop, SEM ve EDS analizleri

Üretilen numunelerde Reçete X ve %62 toz yükleme oranlarında 10 µm ve 14,3 µm boyutundaki tozlar kullanılmıştır. Numunelere bağlayıcı giderme sonrasında 1200°C'de 60 dakika sinterleme sonrasında mikro yapı incelemeleri yapıldığında faz sınırlarının oluştuğu görülmektedir. Resim 6.15.a ve Resim 6.15.b'de çalışmaya ait mikroyapılar incelendiğinde, gri yapının NiTi ana matrisi, beyaz ağ yapısının üretim aşamasında oluşan Ti_3Ni_4 fazına ait yapılarla benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Çalışmanın, Chu ve arkadaşları tarafından nikelce zengin gözenekli NiTi alaşımında elde ettiği mikro yapılarla özdeşlik gösterdiği belirlenmiştir [217].



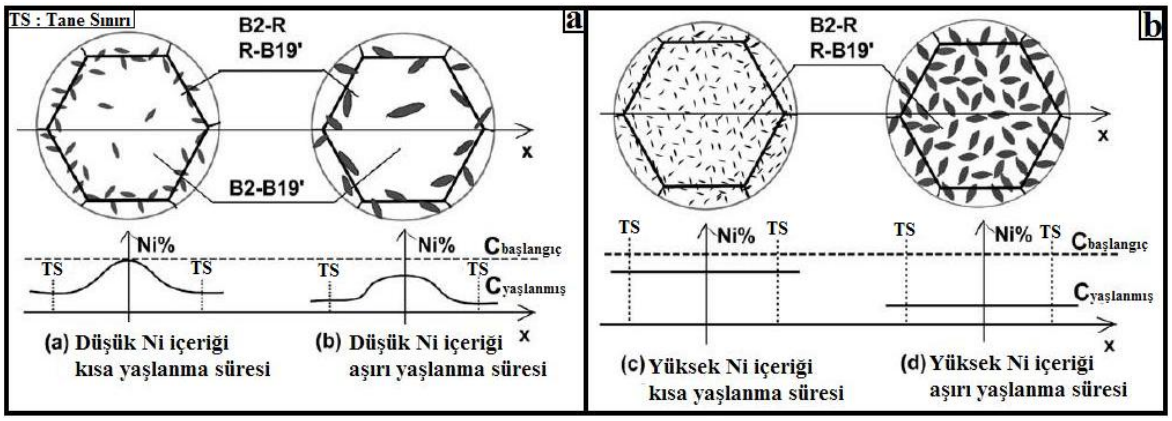
Resim 6.15. Bağlayıcı X karışımına sahip 10 µm boyutundaki 1200ºC'de sinterleme sonrası Optik mikroskop görüntüleri (a) ana matris genel görüntüsü (b) beyaz bölgeler Ti_3Ni_4 oluşum fazı, koyu bölgeler NiTi östenit fazı

Sinterleme sonrasında optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde düzenli ve düzensiz şekilde oluşan ve genellikle tane sınırlarına yerleşmiş olan B_2 fazları görülmektedir. Düzensiz haldeki B_2 yapısı düzensiz haldeki B19' martenzit yapısına dönüşeceği Al-Saffar ve arkaşlarının NiTi alaşımlarının üzerine yaptığı çalımada belirtilmiştir [194]. Optik mikroskop görüntülerinin, bu tür çalışmalarda avantajı renk kontrasından yararlanılarak, boşluk, empürite yada segregasyon alanlarının tespitine olanak sağlamaktadır.

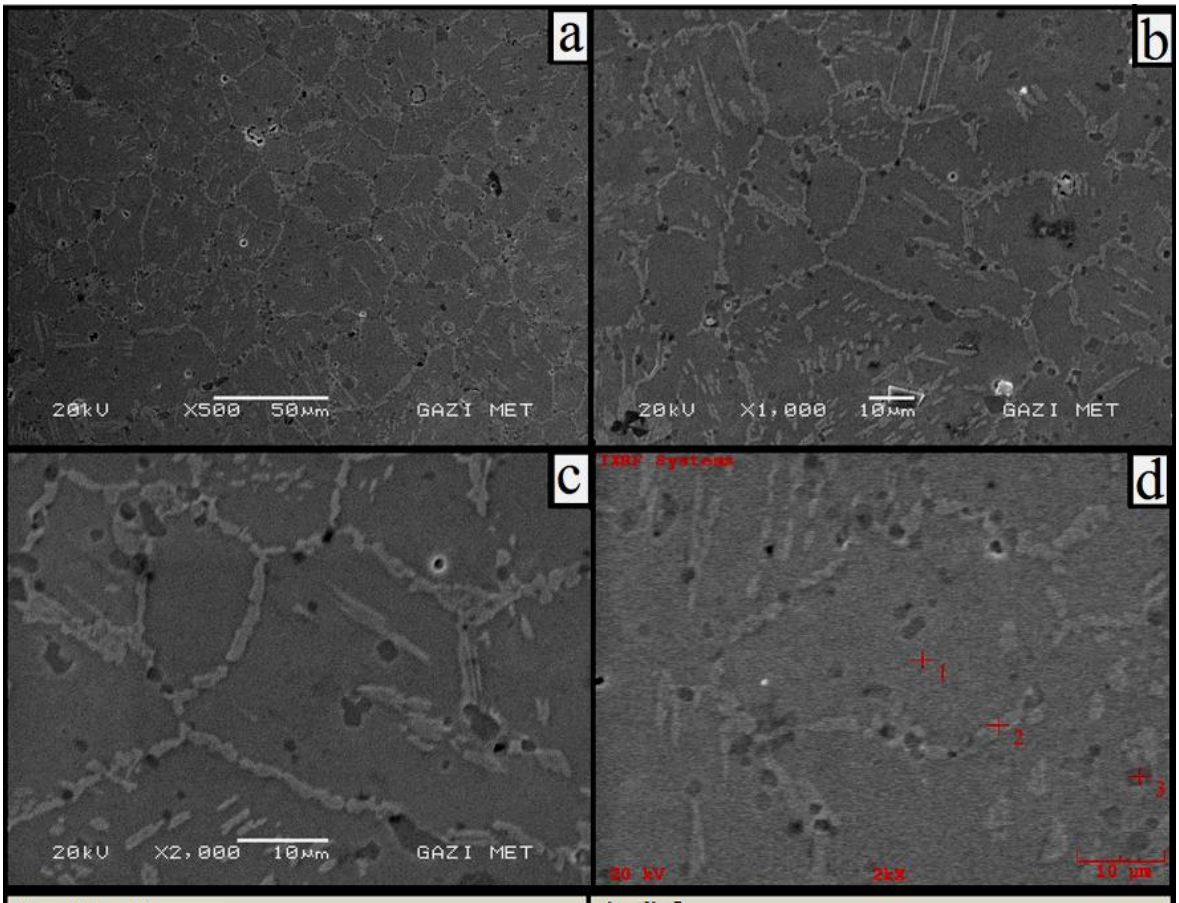
1200°C'de 60 dakika sinterleme sonrasında SEM incelemelerinde oluşan tane sınırları ve fazlar daha net görülmektedir (Resim 6.16). Mikro yapıdaki detaylı büyütmeler ile (Resim 6.16.a.b. ve c) oluşan fazların yapısı ve morfolojisi görülmektedir. Burada yaşlandırma işlemi için yapılması gereken su verme işlemi olmadığından dolayı yapı sadece B_2 ana fazından ibarettir. Mikro yapı üzerinden alınan EDS analizleri ile (Resim 6.16.d-genel analiz, 1, 2, ve 3 analizler), faz yapısı ve ana faz üzerinde oluşması muhtemel yapılar incelenmiştir. Yapıda tane sınırlarının Nikelce zengin (Resim 6.16.d 2. analiz) ve ana fazın ise dönüşmemiş B_2 olduğunu, çözündürme sonrası yapının martenzit yapıya dönüşeceğini göstermektedir (Resim 6.16. 1. analiz). Resim 6.16.'de 1.analilizin olduğu bölge NiTi ana fazı göstermekte olup, gri bölegeler ise Ni_3Ti (2. Analiz) fazını temsil etmektedir. Bu faz genellikle bu alaşımlarda nadiren görülürler ve Bertacchni yaptığı çalışmada Ni_3Ti çökeltilerinin malzeme yorulma dayanımını azalttığını tespit etmiştir [218]. Siyah karartılı bölgeler ise (3.analiz) Ti_2Ni fazlarını temsil ettiğini, genellikle yapıda Ti_4Ni_2O fazı olarak

bulunduğu Otsuka ve Ren yaptığı çalışmada bildirilmiştir [219]. Ayrıca literatür çalışmaları incelendiğinde, Ni ve Ti tozları ile üretilen gözenekli yapıdaki NiTi alaşımların SEM görüntüleri incelendiğinde mikro yapısal olarak benzerlik göstermektedir [149, 217]. Malzeme içerisinde bölgesel fazların oluşumu stokiyometrik açıdan Ti zengin bölgelerde titanyum aktif fazların oluşumuna ve nikelce zengin bölgelerde nikelce aktif fazların oluşmasını sağlamaktadır.

Otsuka ve Ren yaptığı çalışmada, düşük nikel içeriğine sahip NiTi alaşımlarında Ti_3Ni_4 fazının dağılımı genellikle tane sınırlarında yoğunlaşmakta iken, Nikelce zengin NiTi alaşımlarında Ti_3Ni_4 fazı tanenin her yerinde homojen bir şekilde dağıldığını bildirmiştir. Bu sebepten dolayı nikelce zengin NiTi alaşımları normal olarak 2 aşamalı dönüşüm sergilemektedirler [33]. Bu çalışmada da yapılan mikroyapı analizlerinde Ti_3Ni_4 fazının dağılımı tane içerisinde homojen olarak dağılması Nikelce zengin yapısını destekler niteliktedir (Şekil 6.34). Mikro yapıdaki ana fazdan EDS analizi alındığında görülmektedir ki (Resim 6.16.d. 1. Analiz); ince yapılı Ti_3Ni_4 fazının tane içersinde olduğu ancak çözündürme ve yaşlandırma işlemi uygulanmadığından dolayı yapısını tamamlayamamıştır. Çözündürme sonrasında yapıda ince şekilde dağılan ve tane sınırlarını oluşturan yapı dağılarak yerine homojen martenzit fazları belirgin bir şekil almaktadır (Şekil 6.34) [33].



Şekil 6.34. Düşük Ni içeriğine sahip (a) ve yüksek Ni içeriğine sahip (b) aşırı doymuş yapının mikro yapısını açıklayıcı model. Şekilde TiNi katı çözeltisinin hem 3 hemde 2 aşamalı dönüşüm davranışlarını açıklamaktadır. Şekilde su verilme ve yaşlanma sonrasında Ni yapısının şekli görülebilmektedir (C_{ilk} ve $C_{yaşlanmış}$) [33]



Genel Analiz

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc		
O	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
Ti	Ka	42.34	4.114	47.634	wt.%	
Ni	Ka	21.92	2.960	52.366	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Analiz 1

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc		
O	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
Ti	Ka	37.93	3.968	42.043	wt.%	
Ni	Ka	24.67	3.200	57.957	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Analiz 2

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc		
O	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
Ti	Ka	27.09	4.571	29.266	wt.%	
Ni	Ka	30.90	4.882	70.734	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Analiz 3

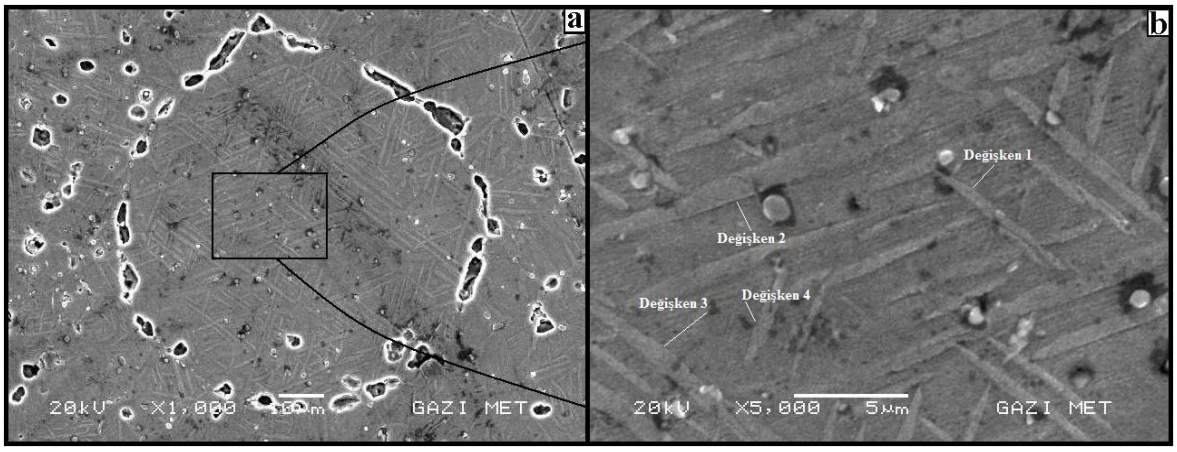
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc		
O	Ka	0.19	0.275	2.762	wt.%	
Ti	Ka	57.68	4.803	59.024	wt.%	
Ni	Ka	17.48	2.644	38.214	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Resim 6.16. 10 µm toz boyutundaki 1200°Cde 60 dakika sinterleme sonrası SEM (a,b,c) ve EDS (d) analizleri

Resim 6.17.b'de yüksek Ni içeriğine sahip yapının mikro yapısını oluşturmakta olup, görülen şekillerin yapısı merceksi görünüme sahip mikro yapıda ve nano boyuttaki genişliğe sahip, merkez B_2 matrisine paralel $\{111\}_{B2}$ düzlemleri ile kristalografik yapıyı oluşturduklarını, Tirry ve arkadaşları yaptığı çalımada desteklemiştir [220]. Cao ve arkadaşları ise bunların Ti_3Ni_4 çökeltileri olup, toplamda 6 tane düzleme sahipken, 2 düzlem aynı ana düzlemi paylaştığını bildirmiş [221], Resim 6.17'deki SEM görüntüleri

incelendiğinde yalnızca dört tane düzlemin oluştuğu tespit edilmiştir. Resim 6.17.a ve Resim 6.17.b'deki SEM mikro yapıları incelendiğinde dört adet düzlem görülmektedir. Ti_3Ni_4 çökelti düzlemlerinin kristalografik yönelimlerini daha iyi göstermek için Çizelge 6.3'te görüldüğü gibi dört adet Ti_3Ni_4 çökeltisinin, $\{111\}_{B2}$ düzleminde simülasyonu iki boyutlu olarak verilmiştir [222, 223]. Ayrıca NiTi alaşımların üretimi üzerine yapılan diğer literatür çalışmalarında, SEM görüntüleri analiz edildiğinde, dört farklı yönelimdeki yapıların Ti_3Ni_4 değişkenlerini temsil ettiği tespit edilmiştir [194, 221, 224]. Bu oluşan tutarlı çökeltiler malzemedeki mertenzitik dönüşümü ve şekil bellek davranışını etkileyerek, R-faz dönüşümüne ve matristeki Ni içeriğininin değişmesine neden olduğu bilinmektedir [219, 225 - 227].

Resim 6.16'da a, b ve c'de farklı büyütmelerde 10 μm toz boyutunda ve 1200°C'de 60 dakika sinterlenen numunenin mikro yapılarından anlaşılacağı gibi tane sınırlarında Ti_3Ni_4 fazının oluşumunu sağlayan nikelce zengin bölgeler görülmektedir.



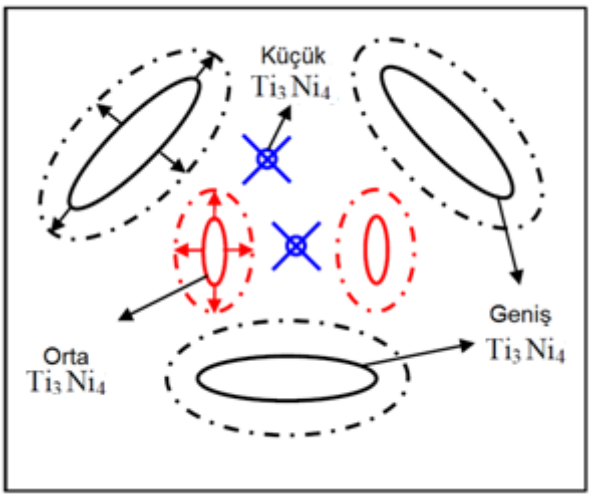
Resim 6.17. 1200ºC'de 60 dakika sinterleme ve yaşlandırılan numunenin SEM görüntüleri

Resim 6.17'de görülen Ti_3Ni_4 çökeltilerinin kaba şekilde büyümelerinin fırın ortamındaki çok yavaş soğutmanın etkisi ile yapıya uygulanan yaşlandırma işleminden kaynaklanmaktadır. Buradaki Ti_3Ni_4 çökeltilerinin büyümesi, Şekil 6.35'teki Ostwald olgunlaşması hadisesi ile açıklanabilir [228]. Bu olguya göre, büyük çekirdeklenmeler en az çözünürlük ve küçük çekirdeklenmelerin yüksek çözünürlüğe sahip olmasından kaynaklandığı bilinmektedir. Bu çözünürlük farklılıkları ve küçük ve büyük çekirdeklenmeler arasında çözünme eğiliminde olması ve sonunda küçük çekirdeklenmelerin tamamen çözünerek kaybolmasından ibarettir (Şekil 6.35). Diğer

taraftan Cahn ve Haasen, çözünen küçük çekirdeklenmeler orta ve geniş çekirdeklenmelere neden olacağını bildirmişlerdir [229].

Çizelge 6.3. Ti_3Ni_4 düzlemlerinin sınıflandırılması ve düzlem yönlerinin simülasyon gösterimi [222].

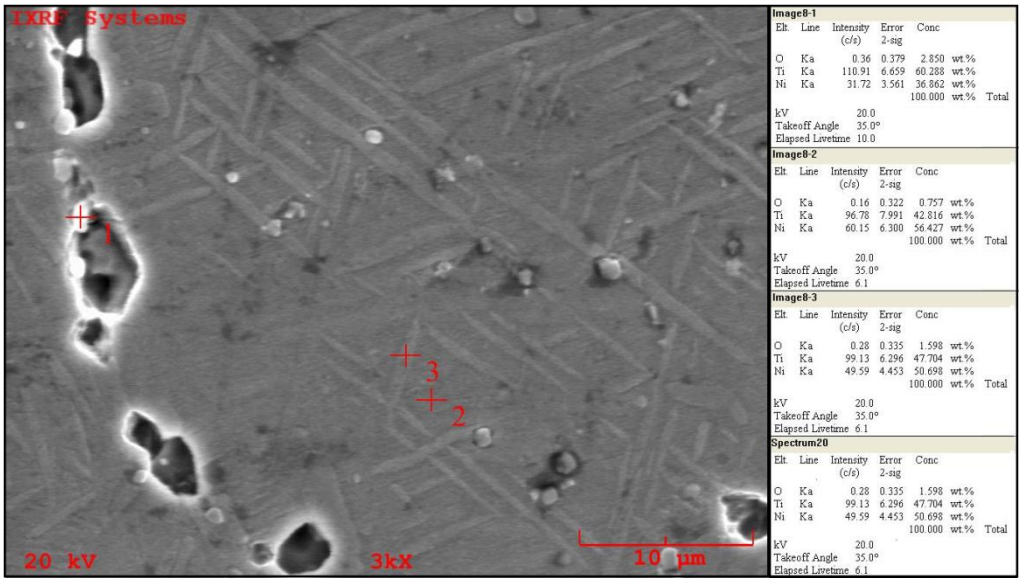
Düzlem tipi	Normal düzlem değişkenleri	Düzlem değişkenlerinin simülasyon gösterimi
1	$\pm[111]_{B2}$	
2	$\pm[\bar{1}11]_{B2}$	
3	$\pm[\bar{1}11]_{B2}$	
4	$\pm[11\bar{1}]_{B2}$	



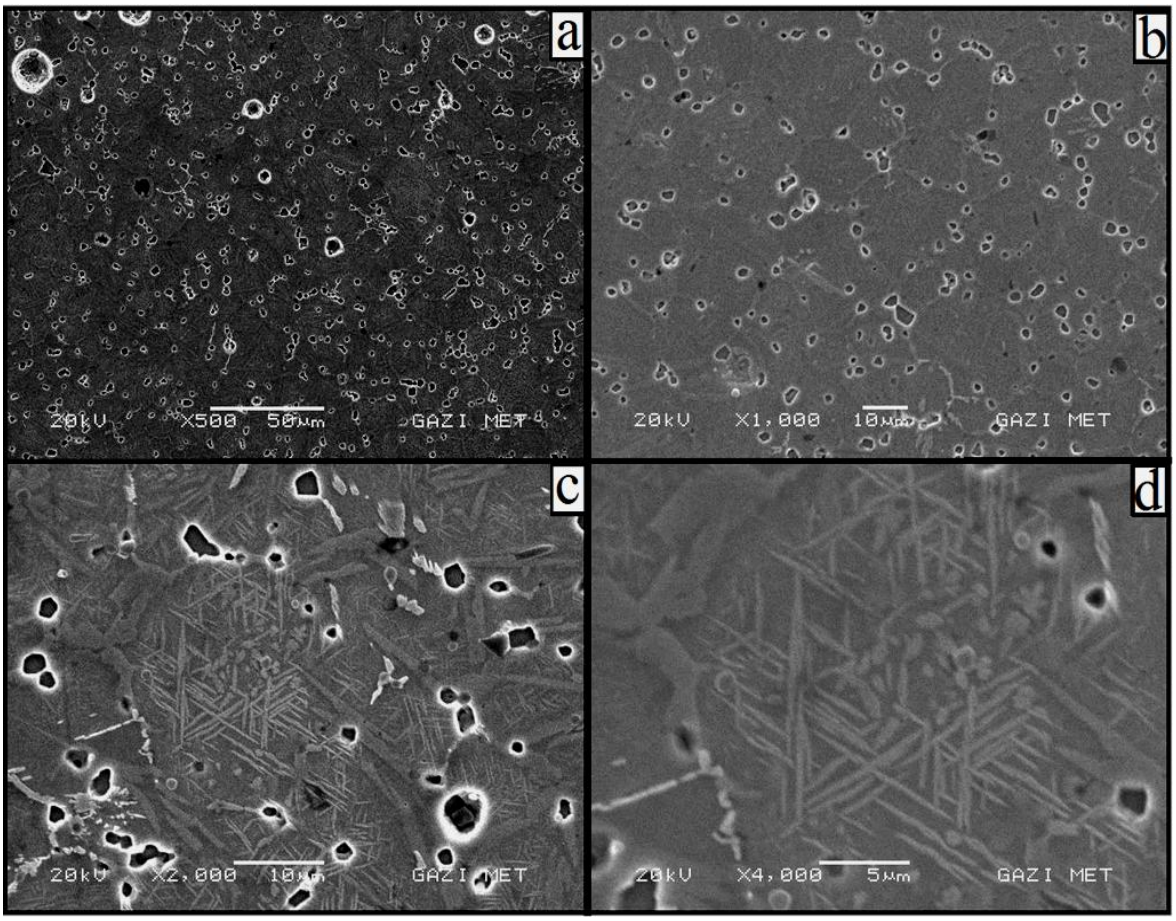
Şekil 6.35. Ti_3Ni_4 çökeltilerinin büyümesinin şematik görünümü [230]

Yapıda homojen şekilde dağılmış Ti_3Ni_4 çökeltilerinin ve ana fazın EDS analizleri yapıldığında Nikelce zengin bölgelerde dönüşümün gerçekleştiği görülmektedir (Resim 6.18 2. ve 3. analiz). Tane sınırlarında eser miktarda da olsa oksitlenme tavrı tespit edilmiştir. Bu durum sinterlemenin ileri safhalarında izole hale gelen ve gözenekler içinde hapsolan oksijenin, metalurjik işlemler sırasında su ile temas eden yüzeylerde oluşan kırılmalarında etkisi ile aktifleşen yüzeylerde bulunan oksitlenmenin etkisinden kaynaklanabilmektedir. Tane sınırlarında oluşan sıvı faz sinterleme nedeniyle, oksitlenme başlamakta ve 1.EDS analizi incelendiğinde oksitlenmenin tane sınırlarında yoğunlaştığı

görülmektedir (Resim 6.18- EDS 1). 3.EDS analizindeki elementel veriler sitressiz durumdaki [111] yönelimlerine sahip Ti_3Ni_4 çökeltisinin üzerinden alındığını göstermektedir [223, 231]. 2. Analiz ve genel analizlerde de Ti_3Ni_4 düzlemlerinin oluştuğu ancak zayıf görüntülerinden dolayı SEM'de tespit edilemediği bildirilmiştir [221]. Bu zayıf ve nano boyutlu Ti_3Ni_4 düzlemlerinin TEM ile görüntülenebileceği çalışmalarla desteklenmiştir [224, 232, 233]. Ayrıca kırınım noktalarına denk gelen Ti_3Ni_4 çökeltileri görülememesinin başka bir nedeni ise çökelti ile matris arasında oluşan uyumsuzluktan kaynaklandığı [234] ve oluşan fazın çevresindeki yapı ile benzer bileşime sahip olmasından kaynaklandığı bildirilmiştir [221, 235]. Resim 6.18'deki EDS analizleri incelendiğinde literatür çalışmalarını destekler sonuçlar çıkmaktadır. Ana yapı üzerindeki noktasal analiz (Şekil 6.18 - 2. Analiz) ve genel EDS analizi (Şekil 6.18 – Genel Analiz) yaklaşık aynı elenement dağılım miktarlarını vermektedir. Ayrıca oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri görünümlerini, dağılımlarını ve boyutsal olarak model yapıları literatürde 2 boyutlu [222, 236, 237] ve 3 boyutlu çizimler ile benzerlik göstermektedir [221, 223, 224, 238].



Resim 6.18. 1200ºC'de 60 dakika sinterleme ve çözündürme sonrası SEM ve EDS görüntüleri

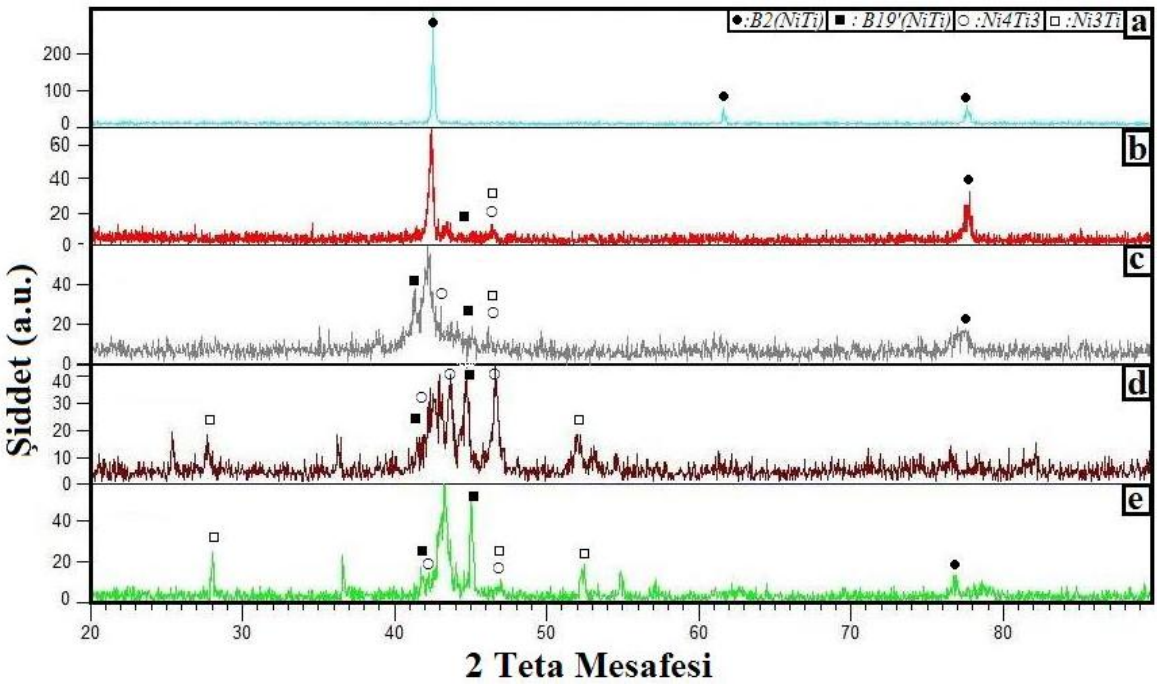


Resim 6.19. 1200°C'de 60 dakika sinterleme sonrası SEM görüntüleri

Sinterleme esnasında bölgesel düzensiz katılaşmadan dolayı, mikro yapıda oluşan faz yapısının her bölgede homojensiz bir yapı sergilemesine neden olarak, martenzit ve B2 fazlarını oluşturmaktadır (Resim 6.19). Bunun nedeni, nikelce zengin NiTi ŞBA NiTi matris içersinde Ti_3Ni_4 faz çökelmeleri yaşlanma süresince matris üzerindeki soğuma, B_2 matrisinin dönüşümünde, B19 çökeltisinin oluşumundan önce R fazının oluşumunu tetikleyerek martenzitik dönüşüm özelliliklerini etkilemesi olarak bilinmektedir [191,239]. Bu sebepten dolayı parça üretimi sonrasında yapıda bölgesel farklılıklar meydana gelebilmektedir [217].

6.6.2. Numunelerin XRD analizleri

Yapılan çalışmalarda, üretilen numunelerde martenzit ve östenit fazlarına ait piklerin oluşacağı bildirilmiştir. Oluşan fazların 2θ, şiddet ve hkl düzlemlerinin tespiti için yapılan çalışmalarda östenit ve martenzit fazlarına ait pikleri ve açıklamaları verilmiştir (Çizelge 6.4) [2, 240]. Numunelerin XRD analizleri incelendiğinde, bütün numunelerde B_2 ana fazına ait pikler bulunmaktadır (Şekil 6.36). NiTi tozlarının XRD analizinde, B_2 fazından oluştuğu görülmektedir (Şekil 6.37.a). 1200ºC'de 60 dakika sinterleme ile birlikte B_2 fazına ait piklerle birlikte, B19' fazına ait pikler oluşmaya başlamıştır (Şekil 6.36.b). Sinterleme sıcaklığının 1250ºC'ye çıkması ile birlikte oluşan piklerin belirginleştitiği (Şekil 6.36.c) ve sonrasında uygulanan çözündürme ısıl ilemleri sayesinde piklerin arttığı görülmektedir (Şekil 6.36.d ve e). Literatür incelendiğinde, işlem görmemiş numunelerde pürüzsüz pik şiddetleri oluşurken [199], yaşlandırma ve ikincil işlemler ile oluşan piklerin ortaya çıktığı ve arttığı bildirilmiştir [150].



Şekil 6.36. NiTi tozları ile (a) sinterlenen numuneler ((b) 1200ºC'de 60 dakika, (c) 1200ºC'de 90 dakika), 1200ºC'de 90 dakika sinterleme sonrasında uygulanan farklı çözündürme sıcaklıkları sonrasındaki ((d) 950ºC'de 300 dakika, (e) 1000ºC'de 300 dakika) XRD analizleri

Çizelge 6.4. NiTi alaşımlarında oluşabilecek fazların XRD bilgileri [240]

NiTi Martenzit Fazı			NiTi Östenit Fazı		
2θ (derece)	Şiddet (%)	hkl	2θ (derece)	Şiddet (%)	hkl
19,28	15	001	42,803	100	110
34,439	18	110	61,982	40	200
39,135	65	002	78,153	60	211
41,385	80	-111	93,335	10	220
43,917	55	020	108,692	30	310
45,068	100	12	125,887	20	222
52,88	12	-112	148,071	70	321
60,459	25	003			

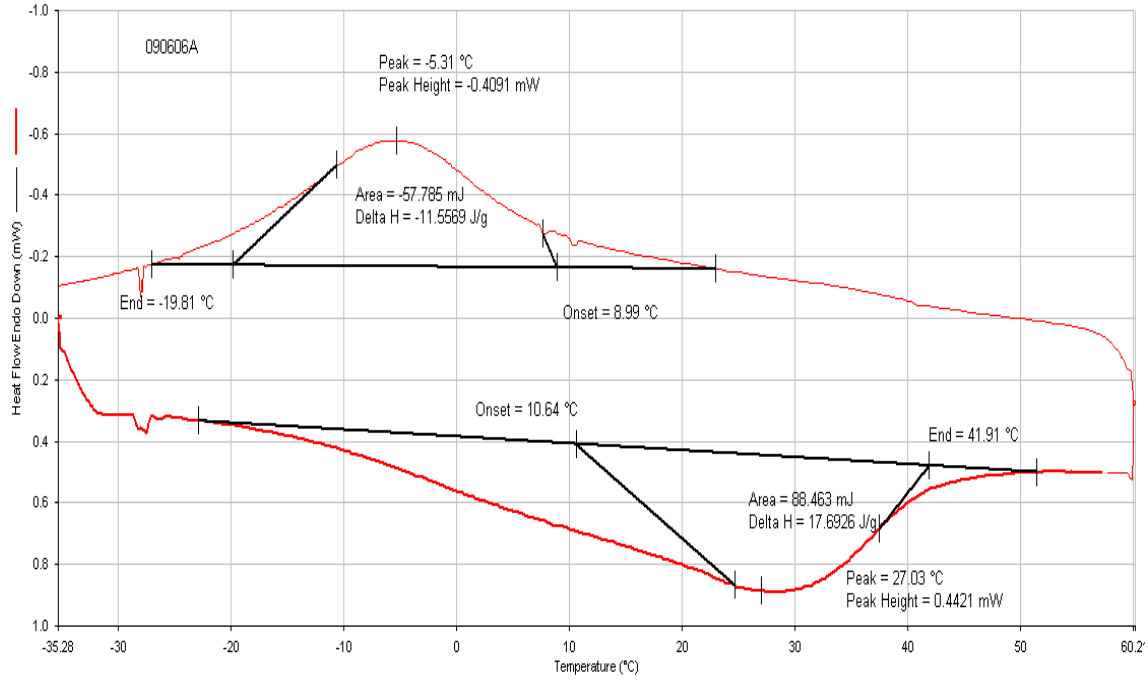
Şekil 6.37.b'de görüldüğü gibi sinterleme ile birlikte B_2 fazı dönüşüm göstererek Ti_3Ni_4 ve Ni_3Ti fazı gibi farklı fazlar oluşmaya başlamakta ve sinterleme sürensinin artması ile birlikte (Şekil 6.36.c), oluşan fazların pik şiddetleride artmaktadır. Literatür çalışmaları incelendiğinde sinterleme ve ısıl işlemleri (çözündürme ve yaşlandırma gibi), Ti_3Ni_4 gibi yeni piklerin oluşması ve pik şidetlerinin artmasına neden olduğu tespit edilmiştir [128, 217, 241]. Paula ve arkadaşları yaptığı çalışmada, NiTi alaşımlarının uygulanan sıcaklıkla birlikte oluşan dönüşleri göstermek için XRD çalışmalarında, ısıtma ve soğutma ile birlikte faz yapılarının nasıl değiştiği üç boyutlu olarak tespit etmiştir [242]. Ayrıca yapıya uygulanan basınç gibi ikincil işlemler NiTi alaşımlarında martenzit yapısının oluşumunu etkilediğini Aydoğmuş ve Bor, XRD analizleri ile tespit etmiştir [243].

1200ºC'de sinterlenen numunelere, sonrasında uygulanan 950ºC ve 1000ºC'deki 300 dakika çözündürme ısıl işlemleri ile Ti_3Ni_4 martanzit fazına ait piklerin arttığı ve çözündürme ısıl işlemlerinin martenzit oluşumunu tetiklediği tespit edilmiştir (Şekil 6.36.d ve e).

6.6.3. Sinterlenmiş numunelerin DSC analizleri

Sinterleme sonrasında numunelere uygulanan DSC analizlerinde martenzit ve östenit faz dönüşümlerinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları görülebilmektedir (Şekil 6.37). Normal şartlarda ana yapıdaki yüksek Ni içeriğinden dolayı çözündürme şartlarında hiçbir dönüşüm gözlenmeyebilir. Ancak, fırın ortamında yapılan soğutma ile dengeli bir şekilde yavaş soğutma sağlanarak, dönüşüm sıcaklığı yüksek Ni yoğunluklu çekirdeklenme

oluşumunun artmasına sağlayacak ve sonunda matris yapıdaki Ni içeriğinin incelmesine neden olacaktır. Bu yapı soğuma esnasında B_2 ana faz yapısından, B_2-B19' martenzit dönüşümünü iki kademeli olarak başlatacaktır. Ancak analiz görüntülerinde bunu tespit edebilmek zordur [242]. Bu sebepten dolayı 1200ºC'de 60 dakika sinterlenen numunelerin fırın ortamında dengeli soğutulması sonrasında, DSC analizleri incelendiğinde, martenzit fazından östenit fazına geçiş 10,64ºC'de başlayıp, 41,91ºC'de son bulmaktadır. Östenit fazından martenzit fazına dönüşümde ise, dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 9ºC'de başlayıp -20ºC'de son bulduğu, DSC analizinde net bir şekilde görülebilmektedir.



Şekil 6.37. 1200ºC'de 60 dakika sinterlenen numunelerin fırın ortamında soğutulması sonrası DSC analizi (14 mikron toz)

Östenit fazından martenzit fazına geçişte dönüşüm sıcaklığı uygulanan ısıl işlem ve yaşlandırma işlemiyle doğrudan ilgilidir. Bu nedenden toz halinde iken dönüşüm sıcaklığı daha düşük sıcaklıklarda meydana gelirken, üretim esnasında uygulanan sinterleme sıcaklığı ile birlikte (1200ºC), dönüşüm sıcaklığı artmıştır. Ayrıca tozların dönüşüm sıcaklıkları (Şekil 6.5), M – Ö : -10ºC ile +15ºC arası, sinterleme sonrası 11ºC ile 42ºC, Toz halinde Ö – M :-5ºC ile -15C aralığı iken sinterleme sonrası 9ºC ile -20ºC aralığına kaymaktadır. Ayrıca uygulanan yaşlandırma gibi ısıl işlemler de dönüşüm sıcaklıklarını doğrudan etkileyeceği diğer çalışmalarda belirtilmiştir [150].

6.7. Sinterleme Sonrası Üç Nokta Eğme Numunelerinin Kırık Yüzey SEM Analizleri

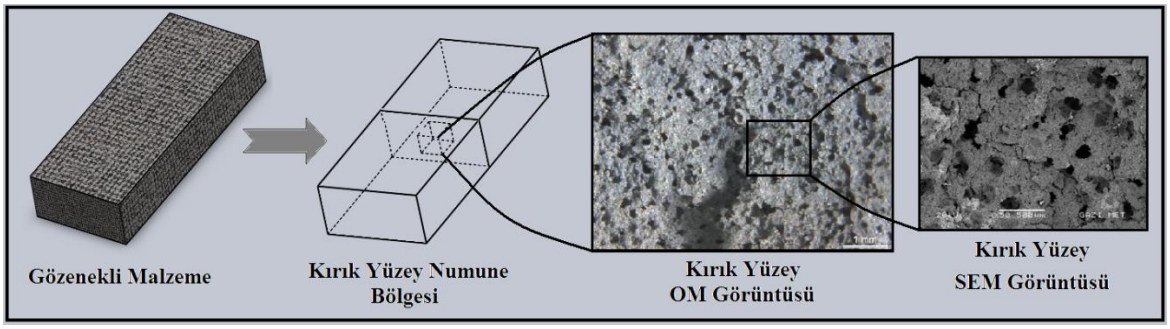
Farklı sıcaklıklarda uygulanan sinterleme sonrasında numunelerin kırık yüzey SEM mikro yapıları incelenmiştir (Resim 6.20 - 6.28). Sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte, tozlar arası bağın arttığı ve sıcaklığın sıvı faz sinterleme sıcaklığının üzerine çıkılması ile tozlar arası bağın kuvvetlendiği söylenebilir (Resim 6.20 - Resim 6.23). Sinterleme sıcaklığının 1200ºC'ye ulaşması, NiTi tozlarının tamemen sinterlenip tam bir parça haline gelmesini ve numune oluşumunu sağlamıştır (Resim 6.23). Choi ve arkadaşları, TEK yöntemi ile farklı sinterleme sıcaklıklarında ürettiği numunelerin mikro yapıları incelendiğinde, sıcaklığa bağlı olarak gözenekliliğin azaldığını deneysel olarak göstermiş [107] ve yapılan deneysel çalışmada sinterleme sıcaklığına bağlı olarak gözenek kapanma mekanizmasının ve mikroyapıların benzer olması, üretimde kullanılan sinterleme parametresini desteklemektedir.

Yapılan deneysel çalışmalarda gözeneklilik miktarının artması mekanik özellikleri olumsuz olarak düşürdüğü bilinmektedir (%87 gözeneklilik: 35MPa) [128]. Ancak üretilen parçaların kullanım alanına göre düşük mekanik özelliklere sahip yapılar da kullanılabilmektedir. Örneğin insan kemiğinin süngerimsi yapısının basınç dayanımı yaklaşık olarak 7 MPa olup, elastikiyet modülü 400 – 1500 MPa aralığında değiştiği yapılan çalışmalardan bilinmektedir [244]. Yapılan tez çalışmasında da, yoğunluk miktarının %43 ile %92 arasında olması ve NiTi alaşımlarının kemik yerine kullanılabilirliği nedeniyle implant malzeme olarak üretilebilirliğini göstermektedir.

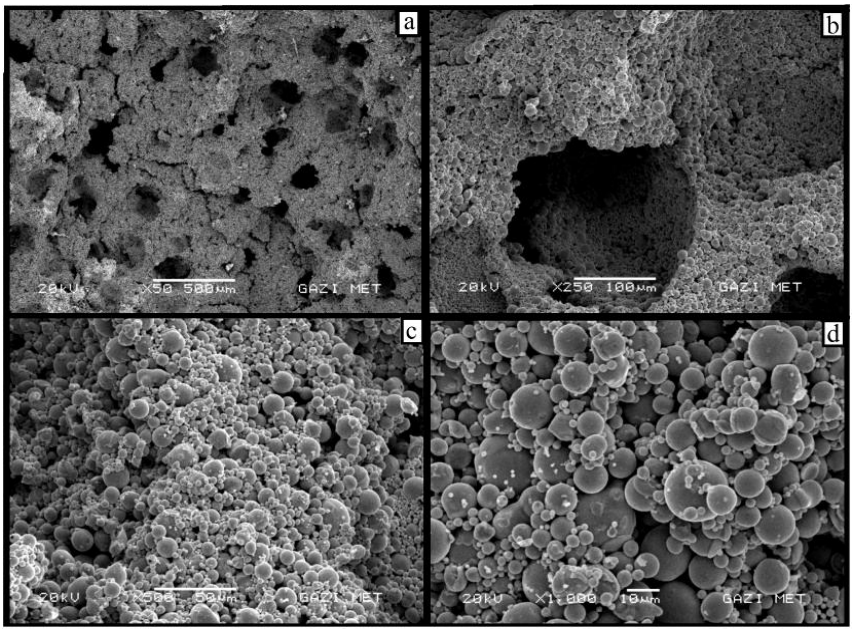
NiTi gözenekli yapılar üzerine yapılan çalışmalarda incelendiğinde; Kaya ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, kemik ile NiTi alaşımının iyi bir bütünleşme sağlayabilmesi için %30 ile %90 arasında gözenekliliğe sahip olması gerekliliğini bildirmiştir [245]. Groot ise en uygun gözenek boyutunun 200-500µm aralığında olduğu rapor etmiştir [185]. Ayrıca Itin ve arkadaşları çalışmalarında, yeni kemik büyümesi için gerekli olan en uygun gözenek büyüklükleri 100-500µm aralığında olması gerektiği bildirmişlerdir [66]. Wu ve arkadaşları sıcak izostatik presleme ile %42 gözenekliliğe sahip NiTi alaşımları üreterek implant malzemeler için gözenekli numune üretmeyi başarmışlardır [129]. Yapılan bu çalışmada, sinterleme sıcaklığının artışı ile birlikte gözeneklilik kapanmaya başlamakta, 1000ºC yaklaşık %43 yoğunluk oranında malzeme üretilmiştir (Şekil 6.38). Ayrıca 1000ºC ve 1100ºC'de 60 dakika sinterleme sonrası kırık

yüzey incelemelerinde 50 ile 400 µm boyutundaki gözeneklilikler tespit edilmiştir (Resim 6.20 ve Resim 6.21). Tadic ve arkadaşları, kemik yapısında bulunması gereken gözenek boyutlarının 50-500 µm aralığında olması gerektiğini bildirmesi [246] ve 1000-1100ºC'de yapılan sinterleme sonrası yaklaşık aynı gözenek boyutlarının üretilmesi, doku yapısına uygun malzemeler olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Resim 6.20 ve Resim 6.21).

Gözeneklerin yapı içersinde homojen dağılması, bağlayıcı giderme ve sinterleme esnasında yapıdan uzaklaşan bağlaycıların homojen bir şekilde uzaklaştığını göstermektedir (Şekil 6.38). Ayrıca sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte gözenek formları da değişmektedir. Sinterleme ile gözenekler kapanmakta makro boyuttaki gözenekeler yerini mikro yapıdaki gözeneklere terk etmektedir. Düşük sıcaklıklarda dahi yapılan (1000ºC) sinterleme işleminde tozlar arasında oluşan metalik bağın kuvveti ile parça bütünlüğü sağlanabilmekte, kemik dokusuna gözeneklilik miktarı ile birlikte mukavemetde sağlanabilmektedir. Buradaki mukavemetin benzer gözenekliliğe sahip yapılardan yüksek olması, homojen sinterleme ortamı ve bu ortama bağlı olarak da homojen gözenek dağılımından kaynaklanmaktadır [247].

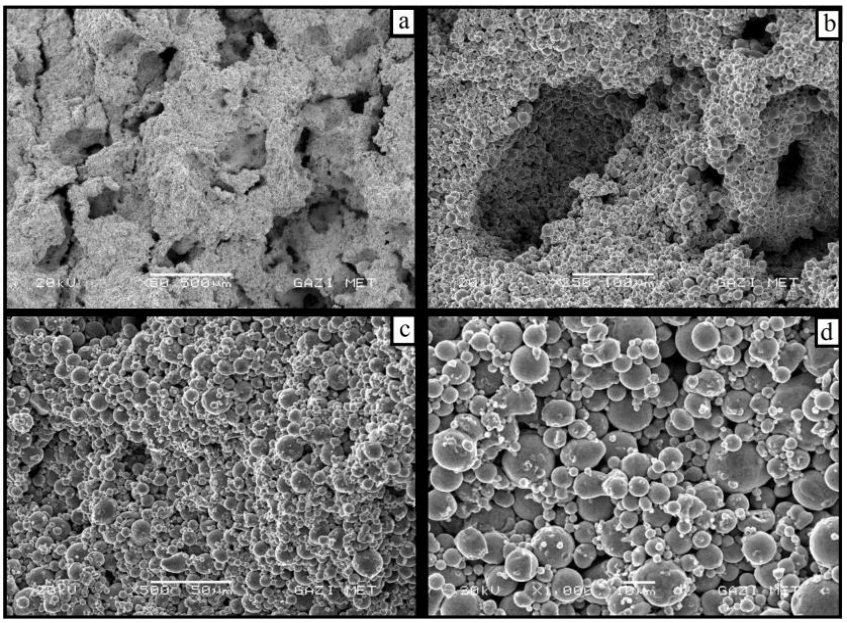


Şekil 6.38. %43 Gözenekli NiTi alaşımının gözenek yapısının incelemesi

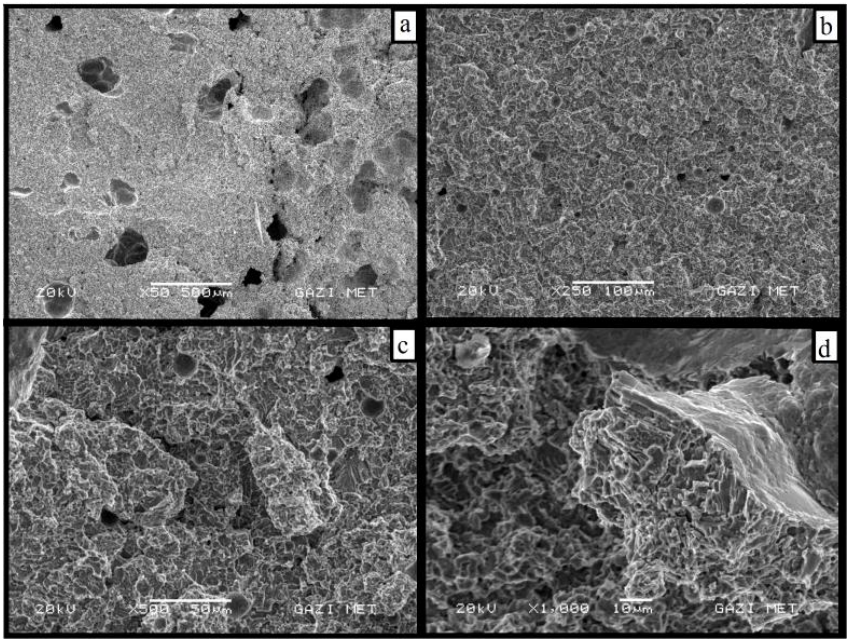


Resim 6.20. 1000°C'de 60 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri
(a) 50 büyütme (b) 250 büyütme (c) 500 büyütme (d) 1000 büyütme

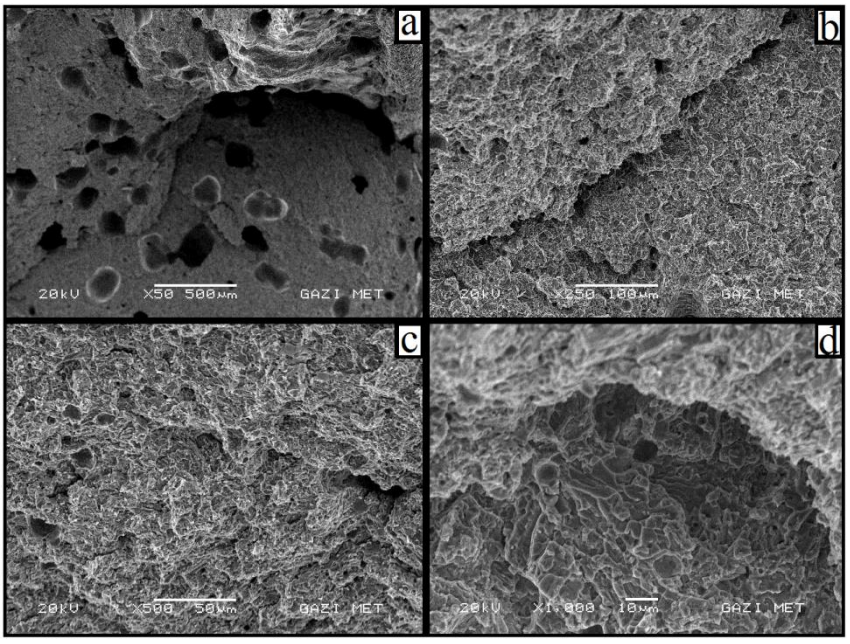
Resim 6.22 incelendiğinde, artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte, mikro yapının artık toz birleşme yapısından ziyade, ingot yapısına benzer tam sinter bir yapısal bütünlük sergilemektedir. Sıcaklığın 50ºC'ye kadar artışının bile aktivasyonu ne derece etkilediği açık şekilde görülmektedir. Tüm numunelerde 1150ºC'nin kırıtik eşik sıcaklık değeri olduğunu söylemek yanlış olmaz.



Resim 6.21. 1100°C'de 60 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri
(a) 50 büyütme (b) 250 büyütme (c) 500 büyütme (d) 1000 büyütme



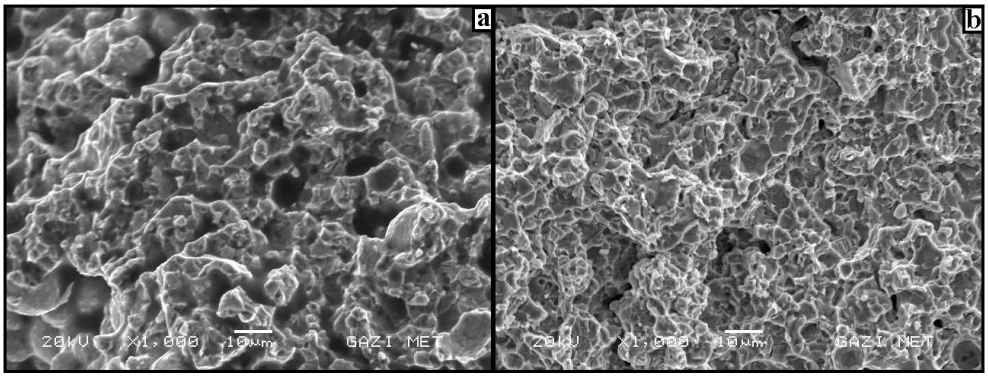
Resim 6.22. 1150°C'de 60 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri
(a) 50 büyütme (b) 250 büyütme (c) 500 büyütme (d) 1000 büyütme



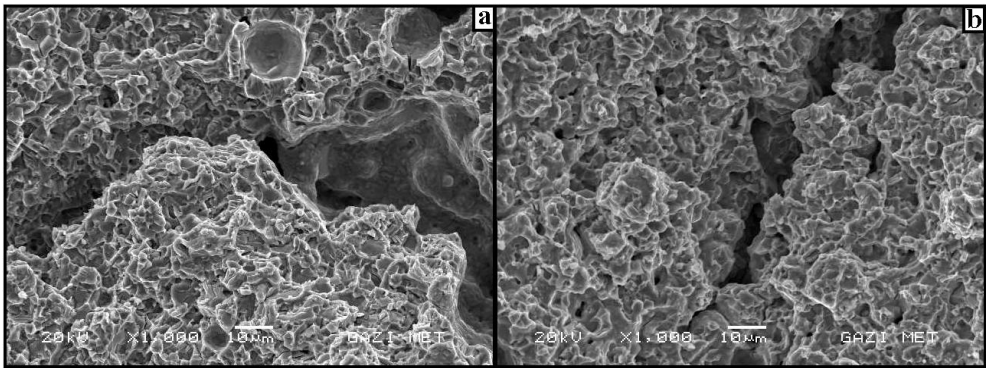
Resim 6.23. 1200°C'de 60 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri
(a) 50 büyütme (b) 250 büyütme (c) 500 büyütme (d) 1000 büyütme

1200ºC'de 60, 90 ve 120 dakika sinterlenen numunelere oda sıcaklığında ve -20ºC'nin altında uygulanan üç nokta eğme numunelerinin kırık yüzey incelemeleri yapılmıştır. 1200ºC'de 60 dakika sinterlenen numunelerin oda sıcaklığında ve soğuk ortamda üç nokta eğme deneyleri yapıldığında, kırık yüzey mikro yapısında değişiklikler tespit edilmiştir

(Resim 6.24- Resim 6.27). SEM görüntüleri incelendiğinde, oda sıcaklığında yapılan üç nokta eğme deneyleri sonucunda genellikle sünek kırılma davranışları sergilediği görülürken, -20 ile -40ºC aralığında yapılan üç nokta eğme deneylerinde gevrek ile sünek kırılma davranışlarının sergilendiği görülebilmektedir (Resim 6.24- Resim 6.27). Üç nokta eğme deneyleri esnasında -20ºC ile -40ºC sıcaklık aralığında martenzitik yapıya kısmen bir dönüşüm gerçekleşmekte ve oluşan yapıda kırılgan martenzite dönüşmüş tepelerin oluştuğu görülebilmektedir (Resim 6.28). Yapılan benzer bir çalışmada, Nikelce zengin NiTi alaşımı ile üretilen parçanın kırık yüzey karaktestiği incelemelerinin SEM görüntüsünde, kırık yapının kompozit kırılma karaktersitiği gösterdiği, yapıda gevrek yapraksı kırılma ve sünek tepeciklerin oluştuğu, NiTi matrisinde oluşan sünek yapıların ise ikincil fazların yapraksı kırılmaları oluşturabileceği rapor edilmiştir [217].



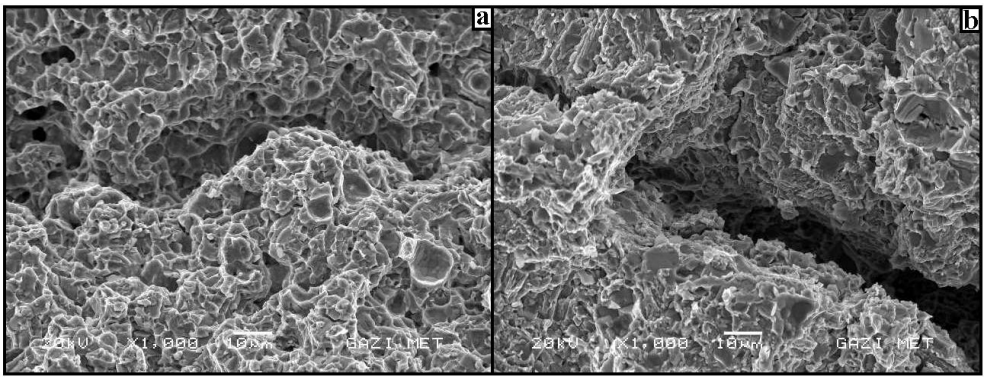
Resim 6.24. 1200°C'de 60 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri ((a) oda sıcaklığında, (b) -20°C ile -40°C aralığında)



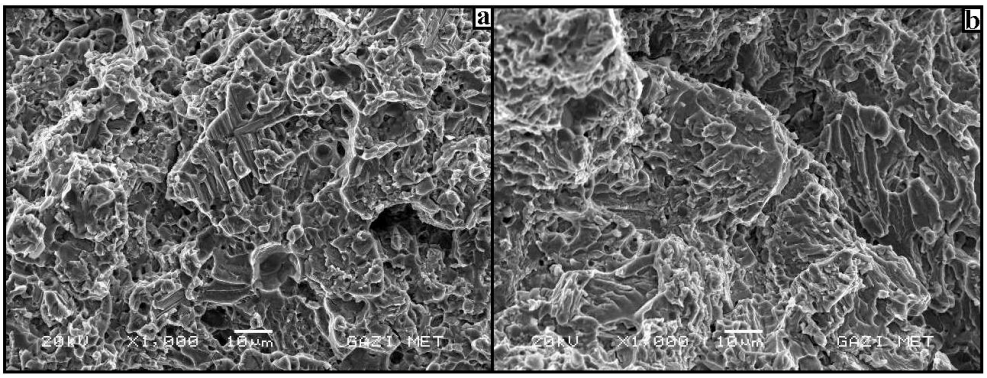
Resim 6.25. 1200°C'de 90 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri ((a) oda sıcaklığında, (b) -20°C ile -40°C aralığında)

Ayrıca uygulanan mekanik gerilmelerin martenzitik yapının oluşumunu artıracağı ve böylece yapıda çeşitli dönüşmüş ve dönüşmemiş fazların oluşabileceği daha önce yapılan

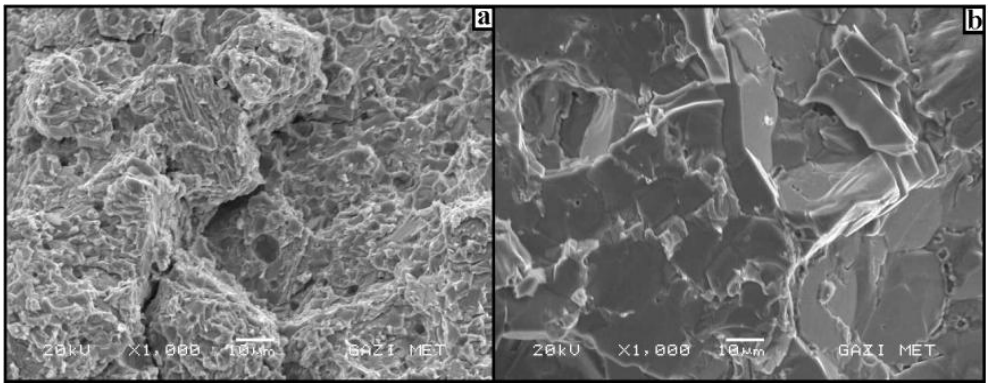
çalışmalarla rapor edilmiştir [248]. Benzer bulgular Brinson ve arkadaşları tarafından da tek eksenli çekme testlerinde uygulanan çekme gerilimi ve gerilim hızından dolayı martenzit yapı oluşumu artacağı belirtilmiştir [249]. Michutta ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yük altında yaşlanma ve yük uygulanmadan yapılan yaşlandırmanın Ti_3Ni_4 yapısında oluşturduğu değişikliği göstererek yük altında dönüşüm etkileri saptanmıştır [231].



Resim 6.26. 1200°C'de 90 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri ((a) oda sıcaklığında, (b) -20°C ile -40°C aralığında)



Resim 6.27. 1200°C'de 120 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri ((a) oda sıcaklığında, (b) - 20°C ile -40°C aralığında)



Resim 6.28. 1200°C'de 90 dakika sinterleme sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri ((a) oda sıcaklığında, (b) -20°C ile -40°C aralığında)

Yapılan bu deneysel çalışmada, üretilen parçada uygulanan çözündürme sonrasında yapıda martenzit oluşumuna hazır bulunmakta ve oda sıcaklığındaki mekanik testlerde yapıda sünek ve lokal gevrek kırılma bölgelerinin olduğu tespit edilmiştir (Resim 6.28.a). -20 ile -40ºC sıcaklıkları aralığında yapının martenzit faza geçişinin olduğu ve uygulanan mekanik yükle birlikte yapının neredeyse tamamının martenzit yapıya dönüştüğü SEM incelemelerinde görülebilmektedir (Resim 6.28.b). Ayrıca oluşan bu görüntüdeki martenzit plakaların kendi kendine oluşan martenzit plakaları olabileceğide yapılan çalışmalarda bildirilmiştir [250, 251].

6.8. Üç Nokta Eğme Verileri

Nikelce zengin NiTi alaşımlarının gerilme gerinim eğrileri incelendiğinde görülmektedir ki; elastikiyet modülü yaklaşık olarak 600 MPa iken, gözenekli yapıya sahip NiTi metalik köpüklerinin elastikiyet modülü %80 gözenekli yapı için 12,1 – 310 MPa aralığında değişmektedir. Ayrıca elastikiyet modülü gözeneklilik miktarı arttıkça azalmaktadır (%87 gözeneklilik için plato gerilmesi 1.9MPa, elastikiyet modülü 30 MPa) [128]. İnsan kemiğinin süngerimsi yapısının basınç dayanımı yaklaşık olarak 7 MPa olup, elastikiyet modülü 400 – 1500 MPa aralığında değiştiği yapılan çalışmalarla desteklenmiştir [244].

Üretim yöntemine göre NiTi alaşımlarında gözeneklilik miktarı değişmekte, buna bağlı olarak da elestikiyet modulü değişmektedir. Ancak burada önemli olan üretilen parçanın kullanım alanı olacağından yüksek gözeneklilik istenen noktalarda, kırılma gerilmeleri göz ardı edilebilmektedir. NiTi alaşımları ile üretilen gözenekli yapıdaki parçalar üzerine

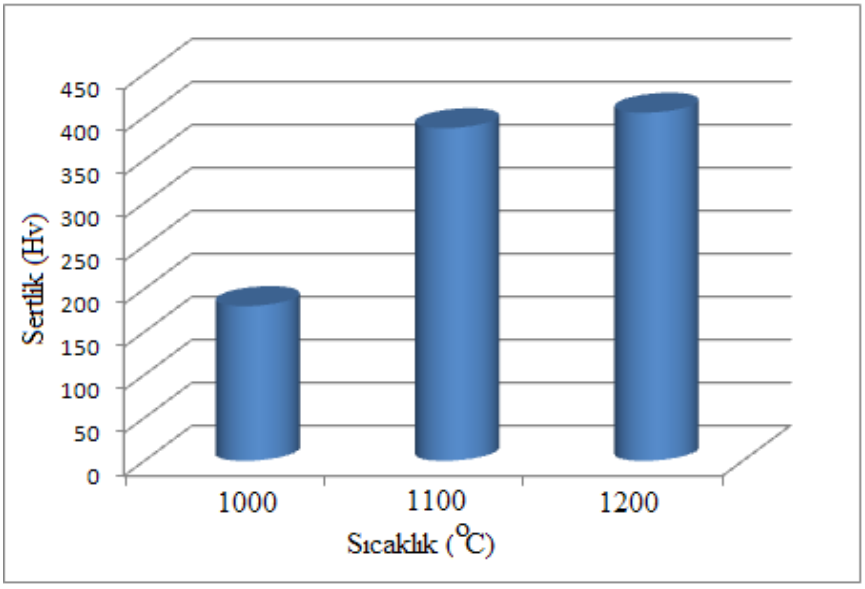
yapılan çalışmalar incelendiğinde dikkati çeken bir durumda, mekanik testleri etkileyen gözenekliliğin yanında gözenek oluşum türü ve yapıda bulunan ikincil fazların yapıda oluşturduğu etkidir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde sıcak izostatik presleme ile üretilen %40 porozite oranına sahip yapının 127-482 MPa aralığında akma dayanımı gösterirken [252], %48 ile 82 MPa (olşan faz: NiTi) aralığında gözenekliliğe sahip parçada 19,5 ile 358 MPa (oluşan fazlar: NiTi, eser miktarda Ni_3Ti) sahip olması [253] ve %57 oranında gözenekliliğe sahip parçanın 208 MPa (oluşan fazlar: NiTi, Ti_3Ni_4, Ti_2Ni) sahip olması [254], bunu ispatlar niteliktedir. Yapılan bu çalışmada, 1000ºC'de sinterleme sonrası üretilen %43 gözenekli yapının oda sıcaklığındaki üç nokta eğme değeri 150MPa değerine ulaşması, parçanın yukarıda yapılan çalışmalarda üretilen parçalardan daha üstün özelliklerde olduğunu göstermektedir. Bunu ise üretim ortamının homojen ve elverişli oluşu ile homojen gözenek dağılımı, içerikte oluşmayan C, O, N gibi parça kalitesini düşüren etkenlerin oluşmayışından kaynaklanmaktadır. Ayrıca ulaşılan en düşük gözneklilige sıcak izostatik presleme ile % 6-19 aralığında ulaşılmış ve böylece 1700 MPa (oluşan faz: NiTi) gibi yüksek dayanımına ulaşılabilmiştir [255].

İmplant malzeme üretimi için yapılan diğer bir çalışmada porozif yapıya sahip $Ti_{18}Nb_4Sn$ alaşımı ile üretilen parçaların %30 ile 60 oranında gözenekliliğe sahip olduğu ve basınç dayanımı ise 112-420 MPa aralığında olduğu kaydedilmiştir. Çalışmada gözenekliliğin artışı ile birlikte elestikiyet modülünün zayıfladığıda bildirilmiştir [247]. Yapılan diğer çalışmada açıkça görülmektedir ki kortikal kemik yapısının mukavemet aralığı 114 ile 195 MPa aralığında olması [256, 257] ve vucutta iskeletinin %80 oranını kortikal kemik oluşturması [258], 1000°C'de sinterlme sonrasında elde edilen %43 gözenekli yapının yaklaşık 150 MPa yüke dayanabilmesi üretilen gözenekli yapının implant uygulamalarına uygunluğunu göstermektedir. Sinterleme sıcaklığının artırılması ile gözeneklilik miktarı düşmekte ve bu da mekanik özellikleri doğrudan etkilemektedir. Ayrıca yapının martenzit fazda ve östenit fazında gösterdiği mekanik yüklere gösterdiği dirençde değişmektedir. Üç nokta eğme numunelerinin oda sıcaklığında ve -20 C'nin altındaki grafik sonuçları Ek-8 ile Ek-11 aralığında verilmiştir. 1200°C'de sinterlenen numunelerin -20°C'nin altındaki üç nokta eğme sonuçları (EK-8), oda sıcaklığında yapılan üç nokta eğme verilerinden (EK-8) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Grafikler incelendiğinde, -20ºC'de yapılan üç nokta eğme deneyinin mekanik dayanımları, oda sıcaklığında yapılan mekanik dayanımlardan daha yüksek olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Yalnızca 1200°C'de 90 dakika sinterlenen numunenin soğukta uygulanan üç nokta eğme değerinin (Ek-10), oda şartlarındaki

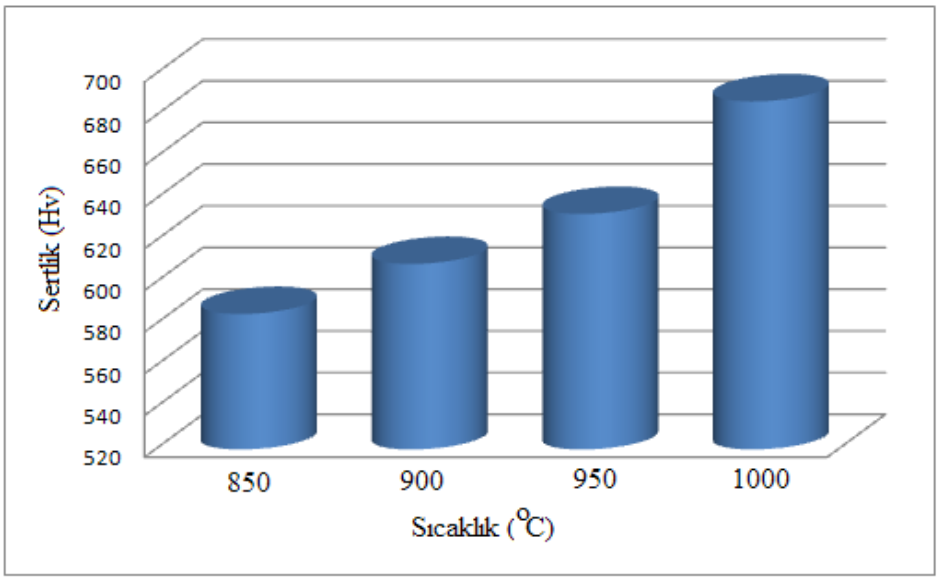
verilerden düşük çıkması istenen martenzit fazın elde edilemediğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak genel anlamda soğukta alınan veriler oda sıcaklığında yapılan verilere göre daha yüksek çıktığı görülebilmektedir (Ek-8 – Ek-11).

6.9. Numunelerin Sertlik Sonuçları

Numunelerde sinterleme ve ısıl işlemlerin etkilerini tespit etmek için mikro ve makro sertlik ölçümleri alınmıştır. Ölçülen değerler, NiTi alaşımlarının sertlik tespitinde vikers sertlik değerlerinin uygun olduğu yapılan çalışmalardaki veriler ile desteklenmiştir [63, 259]. 1000ºC'de 180Hv, 1100ºC'de 387Hv iken 1200ºC'de 405Hv değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 6.39). 1200ºC'de sinterlenen numuneden kesitlere ayrılarak, her bir numune farklı çözündürme sıcaklıklarında 300 dakika beklenilerek çözündürme ısıl işlemi uygulanmış ve sonrasında soğuk suda su verilmiştir (Şekil 6.40).



Şekil 6.39. Farklı sinterleme sıcaklıklarında alınan sertlik sonuçları



Şekil 6.40. 1200ºC'de sinterlenen numunenin farklı çözündürme sıcaklıklarındaki 300'er dakika bekleme sonrasında su verilerek üretilen parçaların sertlik sonuçları

Çözündürme sıcaklığının artması ile birlikte sertlik değeride artmıştır. Ancak sertlik artışı uygulanan çözünderme işlem sıcaklık oranına bağlı olarak artış göstermektedir. 55Ni-45Ti alaşımına uygulanan çözündürme sonrası en yüksek sertlik değeri olarak 649Hv değerine ulaşılmıştır. Uygulanan yaşlandırma ile sertlik değerlerinin düştüğü belirtilmiştir [259].

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında farklı boyut dağılımındaki ön alaşımlı NiTi şekil bellek etkisine sahip tozlar ile parçalar üretilmiştir. Bununla birlikte reoloji çalışmalarında optimum seviyenin belirlenmesi ve ısıl işlem öncesi ve sonrasında mikroyapı ve mekanik özelliklerinin karakterizasyonu sonrası şu sonuçlar elde edilmiştir.

- NiTi tozlardan alınan SEM görüntüleri ile düzgün ve pürüzsüz bir yüzeye sahip tozlar olduğu görülmüştür. Tozlara uygulanan boyut dağılımlarında 10 mikron, 14 mikron ve 30 mikron olarak dağılım sergiledikleri tespit edilmiştir.
- Tozların DSC analizleri incelendiğinde martenzit fazdan östenit fazına dönüşümünün 10 mikron tozlar için yaklaşık -30ºC ile 0ºC aralığı olduğu, 14 mikron için ise -15ºC ile -20ºC aralığında olduğu tespit edilmiştir.
- Tozların EDS ve XRD analizleri sonucunda, ağırlıkça %55Ni içeriğine sahip, yalnızca östenit fazından oluşan ve B_2 fazlarına ait dönüşümlerin olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda 55NiTi ticari alaşımlarla uyum sağladığı belirlenmiştir.
- Reoloji çalışmalarında, Reçete X ve Reçete Y için 180ºC'nin psedo plastik akış için uygun olduğu tespit edilmiştir. Reçete X ile 0,689 MPa basınç altında %62 toz ve %38 bağlayıcı oranına sahip karışım ile yapılan reoloji çalışmalarında, yaklaşık 320 Pa.s viskozite ve $100s^{-1}$ kayma hızının üzerine çıkılarak, düzgün, pürüzsüz ve kesintisiz bir akış sağlanmıştır. Elde edilen SEM mikro yapı analizlerinde, pürüzsüz yüzey kalitesi bu sonucu destekler niteliktedir.
- Numunelerde, sinterleme öncesi yapıda bulanan PEG serisi bağlayıcıların sıvı bağlayıcı giderme işlemi için, saf suyun 55ºC sıcaklıkta 8 saat süreyle bağlayıcı giderme işlemi açısından uygun olduğu belirlenmiştir.
- Sinterleme işlemleri ve ısıl bağlayıcı giderme süreçlerinde özel imal edilmiş quartz cam tüp ve yüksek saflıkta özel arındırma işlemlerinden geçirilmiş argon gazının kullanımının, sonuçlar açısından çok etkili olduğu tespit edilmiştir.
- Çalışmalarda 1000ºC'de 60 dakika sinterleme sonrasında yoğunluk değerinin 3,81 gr/cm^3 iken, 1250ºC'de sinterleme ile 5,98 gr/cm^3 gibi yüksek yoğunluğa ulaşılmıştır.
- 1000ºC'de sinterleme sonrasında üretilen parçanın teorik yoğunluğu %57,3 iken gözeneklilik miktarı %42,7 olarak hesaplanmıştır. 1250ºC'de sinterlenen numunelerde ise %89,65 yoğunluğa ulaşılmış, gözeneklilik miktarı ise %10,35'lere kadar düşmüştür.

Çalışmada farklı sinterleme sıcaklıkları sayesinde gözenekli ve yüksek yoğunluğa sahip malzemeler üretilmiştir.

- Sinterleme sonrasında numunelerin 1000ºC'de %2,8 hacimsel çekme oranlarına sahipken, 1250ºC'de %28,69 hacimsel çekme oranına ulaşılmıştır.
- Sinterleme sonrasında optik mikroskop ile yapılan mikro yapı analizlerinde düzenli ve düzensiz şekilde oluşan ve genellikle tane sınırlarına yerleşmiş olan B_2 fazı tespit edilmiştir. Tane sınırlarında mevcut olan B_2 yapısı, düzensiz haldeki B19' martenzit çökeltilerinin oluşmasını sağlamakta etkin rol oynamıştır.
- 1200ºC'de 60 dakika sinterlenen (10 mikron toz boyutu) NiTi alaşımının SEM görüntüleri incelendiğinde ve üzerinden EDS analizleri alındığında yapının nikelce zengin olduğu ve oransal olarak NiTi, Ni_3Ti, Ti_2Ni ve Ti_3Ni_4 fazlarının oluşumunu sağlayan temel konsantrasyonlarla ve literatürdeki görsel Ti_3Ni_4 fazlarına ait yapılarla benzer olduğu tespit edilmiştir.
- Yapılan çalışmada 1200ºC'de 60 dakika sinterleme (14 mikron tozlar) fırın ortamında yavaş ve homojen şekilde soğutma ile birlikte eser miktarda da olsa düzenli olarak dağılmış Ti_3Ni_4 çökeltilerinin $\{111\}_{B2}$ düzlemindeki dört farklı değişkeni tespit edilmiştir.
- SEM görüntüleri incelendiğinde, oda sıcaklığında yapılan üç nokta eğme deneyleri sonucunda genellikle sünek kırılma davranışları sergilediği görülürken, soğuk ortamda yapılan üç nokta eğme deneylerinde kırılgan yapılar ile sünek kırılma davranışlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Üç nokta eğme deneyleri esnasında -20ºC ila -40ºC sıcaklık aralığında yapının martenzitik faza dönüşmesinden dolayı kırılma formunun etkilendiği görülmüştür.
- Üç nokta eğme deneylerinde 1200ºC'de sinterlenen numunelerde soğukta yapılan deneylerde 545 MPa basınca ulaşılmış ve oda sıcaklığında yapılan deneylerde ise 285MPa'a ulaşılmıştır. Bu ise parça mikroyapısının soğukta sert bir faz olan martenzit fazına dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.
- Ulaşılan mekanik değerler implant malzeme üretiminde elde edilen mekanik yüklemelere uygun olduğu belirlenmiştir. 1000ºC'de yapılan sinterleme sonucu elde edilen %43 gözenekli yapıya uygulanan oda sıcaklığındaki mekanik yüklemede 150MPa değerine ulaşılması, yapılan çalışmanın verimliliğini göstermektedir.

- Toz halde yalnızca B_2 fazları bulunan yapı, 1200ºC'de 60 dakikaka sinterleme sonrası Ti_3Ni_4 fazları tespit edilmiş olup, 1200ºC'de 90 dakika sinterleme sonrası XRD pik şiddetlerinin artışı, sinterleme süresinin deneyde etken olduğunu göstermiştir.
- 1200ºC'de 60 dakika sinterlenen numunelere uygulanan 850ºC, 900ºC, 950ºC ve 1000ºC'deki çözündürme işlemleri ile Ti_3Ni_4, B_{19} ve Ni_3Ti gibi fazların oluştuğu belirlenmiştir.
- 1200ºC'de 60 dakika sinterleme sonrası numunelerin fırın ortamında dengeli soğutulması sonrasında DSC analizleri incelendiğinde, martenzit fazından östenit fazına geçiş yaklaşık 11ºC'de başlayıp, 42ºC'de son bulmaktadır. Östenit fazından martenzit fazına dönüşümün ise, yaklaşık 9ºC'de başlayıp -20ºC'de son bulduğu, DSC analizi ile tespit edilmiştir.
- Numunelere uygulanan sinterleme ısıl işlemi ile sertliklerde bir değişim olduğu tespit edilmiştir. 1000ºC'de 180Hv, 1100ºC'de 387Hv iken 1200ºC'de 405Hv değerlerine ulaşılmıştır.
- Çözündürme sıcaklığının artması ile birlikte sertlik değeride artmıştır. Sertlik artışı uygulanan çözündürme işlem sıcaklık artışına bağlı olarak yükseldiği gözlemlenmiştir. 1200ºC'de 60 dakika sinterlenen ve 1000ºC'de 300 dakika çözündürme işlemi ısıl işlemi sonrası su verilen numunenin sertlik değeri 649Hv'e ulaşmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalarda veriler ve bulguları ilerletmek ve daha sonraki çalışmalara yön vermek için aşağıdaki çalışmalar ve deneyler gerçekleştirilebilir;

- Bundan sonra çalışmalarda TEM yapılması oluşturulan Ti_3Ni_4 fazlarının ve düzlemlerinin belirlenmesinde yardımcı olacaktır.
- Çözündürme sonrası sertlik değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak artmasına ek olarak, çözündürme sonrası farklı sıcaklıklardaki yaşlandırma ısıl işlemlerinin yapıya ve sertliğe etkileri belirlenebilir.
- Üretilen numunelerin vücuda duyarlılığı ve korozyon dirençleri ölçülerek vücut içerisindeki etkileri tespit edilebilir.
- Üretilen parçalar farklı sürelerde vücut sıvısı içerisine yerleştirilerek vücut sıvısına karşı gösterdiği tepki tespit edilebilir.
- Üretilen numunelerin elektrik iletkenliği kontrol edilerek, sinterleme ve ısıl işlemlerin elektriksel iletkenliğe etkileri belirlenebilir.

- Üretilen parçalara uygulanan şekil hatırlama deneyleri ile şekil hatırlama etkileri tespit edilebilir.
- Üretilen numunelere haddeleme işlemi uygulanarak şekil bellek özelliklerine etkileri belirlenebilir.
- Üretilen numunelerde oluşturulan Ti_3Ni_4 fazlarının simülasyonu ve matematiksel modellemesi yapılarak bu alandaki boşluk doldurulabilir.

KAYNAKLAR

1. Arın, T. (2008). *Şekil Bellekli NiTi Alaşımlarında Kimyasal Bileşim-Isıl İşlem Koşullarının Optimizasyonu.* Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

2. Dilibal, S. (2005). *Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşım Üretimi ve Şekil Bellek Eğitimi.* Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

3. Kurdjumov, G.V., Khandros, L.G. (1949). First reports of the thermoelastic behaviour of the martensitic phase of Au-Cd alloys. *Doklady Akademii, Nauk SSSR* 66:211–213.

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

5. Aygahoğlu A. (2007). *Mn – Cu Şekil Bellekli Alaşımların Hızlı Soğutma Tekniği İle Üretimi ve Şekil Bellek Özelliklerinin Belirlenmesi*. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

6. Elahinia, M.H., Hashemi, M., Tabesh, M. and Bhaduri, S.B. (2012). Manufacturing and Processing of NiTi Implants. *A Review, Progress in Materials Science.,* 57:911 ‑946.

7. Jackson, C.M., Wagner, H.J., Wasilewski, R.J. (1972). 55-Nitinol—The Alloy with a Memory. *Its Physical Metallurgy, Properties and Applications. Report NASA-SP 5110, Washington*, DC, 1–86.

8. Frenzel, J., Zhang, Z., Neuking, K., Eggeler, G. (2004). High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles. *Journal of Alloys and Compounds*, 385 :(1−2): 214−223.

9. Nayan, N., Govind, S.C.N., Ramaiah, V.K., Bhaumik, S.K., Nair, S.K., Mittal, M.C. (2007). Vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys in graphite crucible. *Materials Science and Engineering A*, 465:(1−2): 44−48,

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

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

12. Miller, D.A., Lagoudas, D.C. (2001). Influence of cold work and heat treatment on the shape memory effect and plastic strain development of NiTi. *Materials Science and Engineering A*, 308(1−2): 161−175.

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

14. Otubo, J., Rigo, O.D., Neto, C.M., Kaufman, M.J., Mei, P.R. (2004). Low carbon content NiTi shape memory alloy produced by electron beam melting. *Materials Research*, 7 (2), 263-267.

15. Yen, F.C., Hwang, K.S., Wu, S.K. & Wu, S.H. (2011). TiNi shape memory alloys with high sintered densities and well-defined martensitic transformation behavior. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42(8): 2431-2441.

16. Mentz, J., Bram, M., Buchkremer, H.P., Stöver, D. (2006). Improvement of mechanical properties of powder metallurgical NiTi shape memory alloys. *Advanced Engineering Materials*, 8(4): 247-251.

17. Bram, M., Ahmad-Khanlou, A., Heckmann, A., Fuchs, B., Buchkremer, H.P., Stöver, D. (2002). Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts. *Materials Science and Engineering A*, 337: 254-263.

18. Özgün, Ö. (2012). *Nikel Esaslı Süperalaşım Malzemelerin Toz Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi İle Üretilmesi Ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

19. German, R.M. (1998). Powder Metal Technologies and Application. *In ASM Handbook, Volume 7, Powder Injection Molding*, 831-851.

20. Köhl, M., Habijan, T., Bram, M., Buchkremer, H.P., Stöver, D., Köller, M. (2009). Powder metallurgical near-net-shape fabrication of porous NiTi shape memory alloys for use as long-term implants by the combination of the metal injection molding process with the space-holder technique. *Advanced Engineering Materials* 11(12): 959-968.

21. Ismail, M.H., Goodall, R., Davies, H.A. & Todd, I. (2012). Porous NiTi alloy by metal injection moulding/sintering of elemental powders: Effect of sintering temperature. *Materials Letters* 70: 142-145.

22. Imgrund, P., Rota, A., Schmidt, H. & Capretti, G. (2008). μ-MIM. Making the most of NiTi. *Metal Powder Report* 63(5): 21-24.

23. Krone, L., Mentz, J., Bram, M., Buchkremer, H.P., Stöver, D., Wagner, M., Eggeler, G., Christ, D., Reese, S., Bogdanski, D., Köller, M., Esenwein, S.A., Muhr, G., Prymak, O., Epple, M. (2005). The potential of powder metallurgy for the fabrication of biomaterials on the basis of nickel-titanium: A case study with a staple showing shape memory behaviour. *Advanced Engineering Materials* 7(7): 613-619.

24. Schüller, E., Krone, L., Bram, M., Buchkremer, H.P. & Stöver, D. (2005). Metal injection molding of shape memory alloys using prealloyed NiTi powders. *Journal of Materials Science* 40(26): 4231-4238.

25. Mentz, J., Bram, M., Buchkremer, H.P. & Stöver D. (2008). Influence of heat treatments on the mechanical properties of high-quality Ni-rich NiTi produced by powder metallurgical methods. *Materials Science and Engineering A* 481-482: 630-634.

26. Aksöz, S., Bostan, B. (2014). Characteric Properties of NiTi Shape memory Alloy Powders with Powder Injection Molding International Multidisciplinary Microscopy Congress. *Springer Proceedings in Physics Switzerland. Springer International Publishing Switzerland,* 18: 129-142.

27. Ismail, M.H., Bram, M., Barbosa, P.C., Köhl, M., Davies, H.A., Todd, I. (2013). Phase Transformation Temperatures (PPTs) and Microstructure of Moulded NiTi Alloy Using a Water Soluble Binder System. *Sains Malaysiana* 42(12): 1769–177.

28. Schick, J.R. (2009). Transformation Induced Fatique Of Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloy Actuators. *Master of Science*, Texas A&M University 1:08-12:09.

29. Wayman, C.M., Duerig, T.W. and Melton, K.N. (1990). An Introduction to Martensite and Shape Memory. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys.* London: Butterworth-Heinemann 36-45.

30. Otsuka, K. and Wayman, C.M. (1998). Shape Memory Materials. *Cambridge University Press*, London, ISBN 0-521-44487-X, 49-180.

31. Kaya, M. (2008). *Toz Metalurjisi İle Üretilen NiTi Şekil Hatırlamalı Alaşımların Metalürjik ve Mekanik Karakteristiklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

32. Mabe, J. H., Calkins, F. T., Butler, G. W. (2006). Boeing's variable geometry chevron, morphing aerostructure for jet noise reduction., in: 47th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, *American Institue of Aeronautics and Astronautics, Newport*, RI, 2142**:**1-19.

33. Otsuka, K., Ren, X. (2005). Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, 50, 511–678.

34. Es-Souni, M., Es-Souni, M., Fischer-Brandies, H. (2005). Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications. *Journal of Analitical and Bionalitical Chemistry*, 381:557-567.

35. Assad, M., Yahia, L.H., Rivard, C.H., Lemieux, N. (1998). In vitro biocompatibility assessment of a nickel–titanium alloy using electron microscopy in situ end-labeling (EM-ISEL). *Journal of Biomedical Materials Research,* 41:154.

36. Ryhanen, J., Niemi, E., Serlo, W., Niemela, E., Sandvik, P., Pernu, H., Salo, T. (1997). Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures. *J. Biomed. Mate. Res.* Jun 15;35(4):451-7.

37. Otsuka, K. and Kakeshita, T. (2002). Science and Technology of Shape-Memory Alloys. *New Developments*, 91-100.

38. Porter, D.A., Easterling, K.E. (1992). Phase Transformations in Metals and Alloys. Second Edition, *Chapman & Hall, London*, 353.

39. Verhoeven, J.D. (1975). Fundamentals of Physical Metallurgy. *First Edition, John Wiley & Sons Inc.*, New York, 459.

40. Aydoğmuş, T. (2010). *Processing and Characterization of Porous Titanium Nickel Shape Memory Alloys.* Doktora Tezi Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

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

42. İnternet:URL:http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Ftr.wikipedia.org%2Fwiki%2F%25C5%259Eekil_haf%25C4%25B1zal%25C4%25B1_ala%25C5%259F%25C4%25B1m%23.C5.9Eekil_haf.C4.B1za_mekanizmas.C4.B1&date=2015-11-16. Erişim Tarihi : 10-05-2015.

43. Söylemez, B. (2009). *Design and Analysis of a Linear Shape Memory Alloy Actuator*. Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

44. Han, Y., Xing, D., Xiao, E. and Li, A. (2005). Ni-Ti Wire Shape Memory Alloy Dampers to simultaneously Damp Tension, Compression, Torsion. *Journal of Vibration and Control*, 11:1007-1022.

45. Khan, M.M., Lagouda, D.C., Mayes, J.J., and Handerson, B.K. (2004). Pseudoelastic Shape Memory Alloy Spring Elements for Passive Vibration Isolation. *Journal of Intelligent Material Systems and Structure,* 15:6: 415-441.

46. Aiken, I.D., Nims, D.K., Whittaker, A.S., Kelly, J.M. (1990). Testing of Passive Energy Dissipation Systems. *Earthquake Spectra*, (9) 3:335-370.

47. Durkaya, F. (2010). *Fe-%18,97Mn-%1,92V Alaşımında Martensitik Dönüşümler ve Şekil Hatırlama Özelliğinin Termal ve Mekanik Etkiler Altında İncelenmesi*. Doktora Tezi, *Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kırıkkale.

48. Canbay, C.A. (2010). *Bakır Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşım Üretimi ve Alaşımların Yapısal, Termal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

49. Miyazaki S. (1998). Medical and Dental Applications of Shape Memory Alloys, in Shape Memory Materials. *Cambridge University Press, Cambridge*, 267-281.

50. Kaufman, L., Cohen, M. (1958). Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations. *Progress in Metal Physics*,7:165.

51. Funakubo, H. (1987). Shape Memory Alloys. *Gordon and Breach Science Publishers.*

52. Ryhanen, J., Kallioinen, M., Tuukkanen, J., Junila, J., Niemela, E., Sandvik, P., Serlo, W. (1998). In vivo biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy: muscle and perineural tissue responses and encapsule membrane thickness. *Journal of Biomedical Materials Research,* 41:481.

53. Wu, H.M., Schetky, L. (2000). Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technolgies. *Pacific Grove, California,* 171-182.

54. Chang, L.C. (1951). Plastic deformation and diffusionsless phase changes in metals. *Transactions of the Metallrgical Society of AIME,* 189: 47.

55. Buehler, W.J., Gilfrich, J.W. and Wiley, R.C. (1963). Effects of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys Near Composition TiNi. *Journal of Applied Physics,* 34(5):1475-1477.

56. Maji, B. C., Das, C. M., Krishnan, M., Ray, R.K. (2006). The corrosion behavior of Fe 15Mn–7Si–9Cr–5Ni shape memory alloy. *Corrosion Science,* 48 : 937-949**.**

57. Shakoor, R.A. (2007). Effect of Samarium Additions on Shape Memory and Thermomechanical Behavior of Iron Based Shape Memory Alloys. *Faculty of Materials Science and Engineering GIK Institute of Engineering Sciences and Technology,* Spring.

58. Calkins, F., Butler, G., Mabe, J. (2006). Variable geometry chevrons for jet noise reduction. *Proceedings of the 27th Annual AIAA Aeroacoustics Conference,* 1–11.

59. Tadaki, T., Nakata, Y., Shimizu, K., Otsuka, K. (1986). Crystal structure, composition and morphology of a precipitate in an aged Ti-51 at%Ni shape memory alloy. *Transactions of the Japan Institute of Metals,* 27 (10) 731.

60. Melton, K.N. (1998). General applications of SMA's and smart materials. In: Shape Memory Materials. *Cambridge University Press, Cambridge,* 220-239.

61. Miyazaki, S., Otsuka, K., Suzuki, Y. (1981). Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6 at. %Ni alloy**.** *Scripta Metallurgica.* 15, 287–292.

62. Miyazaki, S., Imai, T., Otsuka, K., Suzuki, Y. (1981). Lüders-like deformation observed in the transformation pseudoelasticity of a Ti-Ni alloy. *Scripta Metallurgica,*15:853.

63. Marattukalam, J.J., Singh, A.K., Datta, S., Das, M., Balla, V.K., Bontha, S., Kalpathy, S.K. (2015). Microstructure and corrosion behavior of laser processed NiTi alloy. *Materials Science and Engineering C* 57 : 309–313.

64. Hartl, D.J., Lagoudas, D.C. (2007). Aerospace applications of shape memory alloys. *Pro-ceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering***,** 221 (4) 535-552.

65. Suzuki, Y. (1987). Shape Memory Alloys. *Gordon and Breach Science Publishers S.A., Amsterdam*, 176-267.

66. Itin, V.I., Gjunter, V.E., Shabalovskaya, S.A., Sacheva, R.L.C. (1994). Mechanical properties and shape memory of porous nitinol", Material Characterization, 32:179 – 187.

67. Fischer, H., Vogel, B., Welle, A. (2004). Applications of shape memory alloys in medical instruments. *Minimally Invasive Therapy Allied Technol,* 13:248.

68. Pelton, A.R., DiCello, J., Miyazaki, S. (2000). Optimisation of processing and properties of medical grade nitinol wire. *Minimally Invasive Therapy Allied Technology,* 9:107–118.

69. Ayers, R., Burkes, D., Gottoli, G., Yi, H.C., Moore, J.J. (2007). The application of self-propagating high-temperature synthesis of engineered porous composite biomedical materials. *Materials Manufacturing Processing,* 22:481–488.

70. Thompson, S.A. (2000). An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry. *International Endodontic Journal,* 33:297.

71. Duerig, T., Pelton, A., Stoeckel, D. (1999). An overview of nitinol medical applications. *Material Science and Engineering A,* 273-275, 149-160.

72. Morgan, N.B. (2004). Medical shape memory alloy applications - the market and its products. *Material Science and Engineering A* 378 : 16-23.

73. German, R.M. (2007). Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri. *ISBN: 0-978-975-92463-2-7, Uyum Ajans,* Ankara.

74. González-Gutiérrez, J., Stringari, G.B., Emri, I. (2012). Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts. *Some Critical Issues for Injection Molding.* ISBN: 978-953-51-0297-7**.**

75. Tandon, R. (2008). Metal injection moulding. *In Encyclopedia of Materials: Science and Technology,* Elsevier Science Ltd, ISBN 9780080431529, Amsterdam, The Netherlands, 5439-5442.

76. Kryachek, V.M. (2004). Injection Moulding (Review). *Powder Metallurgy and Metal Ceramics,* 7: 336–348.

77. German, R.M. and Bose, A. (1997). Injection Molding of Metals and Ceramics. *Metal Powder Industries Federation,* Princeton, NJ, 413.

78. Nyberg, E., Milet, M., Simmons, K., Scott W.K. (2005). Microstructure and mechanical properties of titanium components fabricated by a new powder injection molding technique. *Material Science and engineering: C*, 336-342.

79. German, R.M., Bose, M.A. (1997). Injection Molding of Metals and Ceramics, Metal Powder Industries Federation. *105 College Road East Princeton*, New Jersey.

80. İnternet: URL:http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.custompartnet.com%2Fwu%2Fmetal-injection-molding&date=2015-11-16. Son Erişim Tarihi : 05-05-2015.

81. İnternet:URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.pim-international.com%2Faboutpim&date=2015-11-17.Son Erişim Tarihi : 01-05-2015.

82. GIA. (2011). *Metal and Ceramic Injection Molding*. Global Industry Analysts, Inc., San Jose,USA.

83. Vervoort, P.J., Vetter, R., Duszczyk, J. (1996). Overview of powder injection molding. *Advanced Performance Materials*, 3:(2)121-151.

84. İnternet:URL:http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fsints.files.wordpress.com%2F2014%2F09%2Fmetal-injection-molding.jpg&date=2015-11-16. Son Erişim Tarihi : 16-09-2015

85. Baril, É., Thomas, Y., Hétu, J.F., Pelletier, S., Boisclair, M., Julien, B. (2006). Powder Injection Molding (PIM) for Low Cost Manufacturing of Intricate Parts to Net-Shape, In Cost Effective Manufacture via Net-Shape Processing., *Meeting, Proceedings RTO-MP-AVT-139, Neuilly-sur-Seine, France: RTO*, 7-1:7-14.

86. Jhanson, S.M. (2000). Powder Co-injection Moulding. PhD. Thesis, *School of Industrial and Manufacturing Science.*

87. Erdem, O. (2010). Toz Enjeksiyon Yöntemiyle Kalıplanmış MgO Takviyeli Alüminanın Mekanik Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

88. Gonçalves, A.C. (2001). Metallic powder injection molding using low pressure. *Journal of Materials Processing Technology,* 118,1-3, ISSN 0924-0136: 193-198.

89. Thomas-Vielma, P., Cervera, A., Levenfeld, B. & Varez, A., (2008). Production of alumina parts by powder injection molding with binder system based on high density polyethylene. *Journal of the Europan Ceramic Society*, ISSN 0955-2219: 28-4, 763-771.

90. Ahn, S., Park, S.J., Lee, S., Atre, S.V., German, R.M. (2009). Effect of powders and binders on material properties and molding parameters in iron and stainless steel powder injection molding process. *Powder Technology,* ISSN 0032-5910: 193-2, 162-169.

91. Tseng, J.W., Hsu, C.K. (1999). Cracking defect and porosity evolution during thermal debinding in ceramic injection moldings. *Ceramics International*, ISSN 0272-8842, (2) 5:461-466.

92. Chan, T.Y., Lin, S.L. (1995). Effects of stearic acid on the injection molding of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, ISSN 1551-2916, 78 - 10, 2746-2752.

93. İnternet:URL:http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.pim-international.com%2Faboutpim%2Fmim%2520materials&date=2015-11-16. Son Erişim Tarihi : 10-09-2015.

94. Hsu, K.C., Lin, C.C. and Lo, G.M. (1994). Effect of wax composition on injection moulding of 304L satainless steel. *Powder metallurgy*, 37(4), 272-276.

95. Uprak, Ş. (2008). *Toz Enjeksiyon Kalıplamada Su Bazlı Bağlayıcı Kullanarak Oluşturulan Süperalaşım Tozlu Besleme Stoklarından Parça Üretiminin İncelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

96. Gökmen, U. (2014). *Nikel Esaslı Metal Tozlarının Enjeksiyon Kalıplanabilmesi İçin Bağlayıcı Sisteminin geliştirilmesi ve Sinterlenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

97. Urtekin, L. (2008). *Toz Enjeksiyon Kalıplanmış Steatit Seramiklerin Özelliklerine Kalıplama ve Sinterleme Parametrelerinin etkisinin İncelenmesi.* Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

98. Karataş, Ç. (1997). *Toz Enjeksiyon Kalıplamada Karışımın Reolojisi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara.

99. İnternet:URL:http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.webcitation.org%2F6d55pDySi&date=2015-11-17. Son Erişim Tarihi : 16-09-2015.

100. Ünal, N. (2012). *Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi ile Üretilmiş Olan Seramik Kompozitlerin ve Sert Mıknatısların Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

101. Okuyama, K. (2007). Sintering. *Hiroshima University*, Higashi-Hiroshima, Japan,

102. Fatih, E. (2011). *Hızlı Katılaştırma Yöntemi İle Üretilmiş Nikel-Bakır (Monel 400) Alaşımı Tozların Presleme Ve Sinterleme Parametrelerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknil Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

103. German, R.M. (1996). Sintering Theory and Practice, Wiley-Interscience Publications. New York , 558.

104. Donat, E. (2014). *Demir-Kobalt-Krom Tozlarının Elektrik Akımsız Nikel Kaplanarak Kompozit Üretimi ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

105. Kang, S.J.L. (2005). Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure. *Elsevier Butterworth-Heinemann,* Amsterdam, Boston, London.

106. German, R.M., Suri, P., Park, S.J. (2009). Liquid phase sintering. *Journal of Material Science,* 44:1–39.

107. Choi, J.P., Lee, G.Y., Song, J.I., Lee, W.S., Lee, J.S. (2015). Sintering behavior of 316L stainless steel micro–nanopowder compact fabricated by powder injection molding. *Powder Technology,* 279:196–202.

108. Miyazaki, S., Ohmi, Y., Otsuka, K. and Suzuki, Y. (1982). Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti–Ni alloys. *Journal of Physics,* 43: 12, C4-255–260.

109. Miyazaki, S. (1990). Thermal and stress cycling effects and fatigue properties in Ti–Ni Alloys. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys,* Butterworth–Heinemann, 394–413.

110. Miyazaki, S. and Otsuka, K. (1984). Mechanical behavior associated with the premartensitic rhombohedral-phase transition in a Ti50–Ni47–Fe3 alloy. *Philosophical Magazine A,* 50, 393–408.

111. Miyazaki, S. and Otsuka, K. (1986). Deformation and transformation behavior associated with the R-phase in Ti–Ni alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A,* 17, 53–63.

112. Takei, F., Miura, T., Miyazaki, S., Kimura, S., Otsuka, K., and Suzuki, Y. (1983). Stress-induced martensitic transformation in a Ti–Ni single crystal. *Scripta Metallurgica,* 17, 987–992.

113. Miyazaki, S., Kimura, S., Otsuka, K., and Suzuki, Y. (1983). Shape memory effect and pseudoelasticity in a Ti–Ni single crystal. *Scripta Metallurgica,* 18,1057–1062.

114. Miyazaki, S., and Wayman, C.M. (1988). The R-phase transition and associated shape memory mechanism in Ti–Ni single crystals. *Acta Metallurgica,* 36, 181–192.

115. Miyazaki, S., Kimura, S. and Otsuka, K. (1988). Shape memory effect and pseudoelasticity associated with the r-phase transition in Ti–50.5at%Ni single crystals. *Philosophical Magazine A,* 57, 467–478.

116. Miyazaki, S., Otsuka, K. and Wayman, C.M. (1989). The shape memory mechanism associated with the martensitic transformation in Ti–Ni alloys. *Acta Metallurgica,* 37, 1873–1890.

117. Vaidyanathan, R., Bourke, M.A.M. and Dunand, D.C. (2001). Texture, Strain, and Phase-Fraction Measurements during Mechanical Cycling in Superelastic NiTi. *Metalurgical and Materials Transactions A,* 32A:777-786.

118. Gil, F.J., Planell, J.A. (2000). Properties and clinical applications of shape memory alloys. *Biomaterials and bioengineering handbook.*

119. Ryhanen, J., Kallioinen, M., Tuukkanen, J., Junila, J., Niemela, E., Sandvik, P. (1998). In vivo biocompatibility evaluation of nickel–titanium shape memory metal alloy: muscle and perineural tissue responses and encapsule membrane thickness. *Journal of Biomedical Materials Research,* 41:481–488.

120. Thierry, B., Merhi, Y., Bilodeau, L., Trepanier, C., Tabrizian, M. (2002). Nitinol versus stainless steel stents: acute thrombogenicity study in an ex vivo porcine model. *Biomaterials,* 23:2997–3005.

121. Shabalovskaya, S.A. (1996). On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys. *Bio-Medical Materials and Engineering,* 6:267–289.

122. Silbersteinm, B.M.; Gyunter, V.E. (2000). Shape-memory implants in spinal surgery. *Springer, Berlin.*

123. Jarzem, P., Leroux, M., Assad, M., Simonovich, A., Fomichev, N., Baykylov, A. (2002). Porous TiNi device for degenerative disc diseases: pre-clinical study. *48th Ann Mtg of the Ortho Research Society,* Dallas, TX, USA.

124. Ponsonnet, L., Treheux, D., Lissac, M., Jaffrezic, N., Grosgogeat, B. (2006). Review of In vitro studies on the biocompatibility of NiTi alloys. *International Journal of Applied Electromagnetic Mechanism,* 23:147–151.

125. Prokoshkin, S.D., Pushin, V.G., Ryklina, E.P., Khmelevskaya, I.Y. (2004). Application of titanium nickelidebased alloys in medicine. The *Physics and Metals and Metallography,* 97:S56–96.

126. Martynova, I., Skorohod, V., Solonin, S., Goncharuk, S. (1991). Shape memory and superelasticity behavior of porous Ti–Ni material. *Journal of dee Physique IV,* 1:421–426.

127. Goncharuk, N.V., Martynova, I.F., Naidenova, O.R., Skorokhod, V.V., Solonin, S.M., Fridman, G.R. (1992). Characteristics of hyperelasticity and of shape memory of sintered porous titanium nickelide. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics,* 31:330–333.

128. Xiong, J.Y., Li, Y.C., Wang, X.J., Hodgson, P.D., Wen, C.E. (2008). Titanium–nickel shape memory alloy foams for bone tissue engineering. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials,* 1:269 – 273.

129. Wu, S.L., Chu, P.K., Liu, X.M., Chung, C.Y., Ho, J.P.Y., Chu, C.L., Tjong, S.C., Yeung, K.W.K., Lu, W.W., Cheung, K.M.C., Luk, K.D.K. (2006). Surface characteristics, mechanical properties, and cytocompatibility of oxygen plasma-implanted porous nickel titanium shape memory alloy. *Journal of Biomedical Materials Research Part A,* 79A:139–146.

130. Rhalmi, S., Odin, M., Assad, M., Tabrizian, M., Rivard, C.H., Yahia, L.H. (1999). Hard, soft tissue and In vitro cell response to porous nickel–titanium: a biocompatibility evaluation. *Bio-Medical Materials and Engineering,* 9:151–162.

131. Kujala, S., Ryhanen, J, Danilov, A, Tuukkanen, J. (2003). Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel–titanium bone graft substitute. *Biomaterials,* 24:4691–4697.

132. Simske, S.J., Sachdeva, R. (1995). Cranial bone apposition and ingrowth in a porous nickel–titanium implant. *Journal of Biomedical Materials Research,* 29:527–533.

133. Kang, S.B., Yoon, K.S., Kim, J.S., Nam, T.H., Gjunter, V.E. (2002). in vivo result of porous TiNi shape memory alloy: bone response and growth. *Materials Transactions,* 43:1045–8.

134. Assad, M., Jarzem, P., Leroux, M.A., Coillard, C., Chernyshov, A.V., Charette, S. (2003). Porous titanium–nickel for intervertebral fusion in a sheep model. Histomorphometric and radiological analysis. *Journal of Biomedical Materials Research Part B – Appl Biomatirials,* 64B:107–120.

135. Ayers, R.A., Simske, S.J., Bateman, T.A., Petkus, A., Sachdeva, R.L.C., Gyunter V.E. (1999). Effect of nitinol implant porosity on cranial bone ingrowth and apposition after 6 weeks. *Journal of Biomedical Materials Research,* 45:42–47.

136. Jiang, H., Ke, C., Cao, S., Ma, X., Zhang, X. (2013). Phase transformation and damping behavior of lightweight porous TiNiCu alloys fabricated by powder metallurgy process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* 23:2029−2036.

137. Abidi, I.H., Khalid, F.A., Farooq, M.U. Hussain, M.A., Maqbool, A. (2015). Tailoring the pore morphology of porous nitinol with suitable mechanical properties for biomedical applications. *Materials Letters,* 154:17–20.

138. Wu, S., Chung, C.Y., Liu, X., Chu, P.K., Ho, J.P.Y., Chu, C.L., Chan, Y.L., Yeung, K.W.K., Lu, W.W., Cheung, K.M.C. and Luk, K.D.K. (2007). Pore Formation Mechanism and Characterization of Porous NiTi Shape Memory Alloys Synthesized by Capsule-Free Hot Isostatic Pressing. *Acta Materialia*, 55, 3437-3451.

139. Gu, Y.W., Li, H., Tay, B.Y., Lim, C.S., Yong, M.S., Khor, K.A. (2006). In vitro bioactivity and osteoblast response of porous NiTi synthesized by SHS using nanocrystalline Ni–Ti reaction agent. *Journal of Biomedical Materials Research A.* 78A:316–323.

140. Kim, J.S., Kang, J.H., Kang, S.B., Yoon, K.S., Kwon, Y.S. (2004). Porous TiNi biomaterial by self-propagating high-temperature synthesis. *Advanced Engineering Materials,* 6:403–406.

141. Zhang, Y.M., Tan, S.B., Wang, L.X., Wang, X.P., Wang, X.C. (2004). Damping of porous TiNi alloy prepared by combustion synthesis method. *Rare Metal Materials and Engineering*, 33:63–65.

142. Li, Q., Yu, J.Y., Mu, B.C., Sun, X.D. (2006). BP neural network prediction of the mechanical properties of porous NiTi shape memory alloy prepared by thermal explosion reaction. *Materials Science and Engineering A*, 419:214–217.

143. Entchev, P.B., Lagoudas, D.C. (2004). Modeling of transformation-induced plasticity and its effect on the behavior of porous shape memory alloys". Part II: porous SMA response. *Mechanics of Materials*, 36:893–913.

144. Nemat-Nasser, S., Su, Y., Guo, WG., Isaacs, J. (2005). Experimental characterization and micromechanical modeling of superelastic response of a porous NiTi shape-memory alloy. *Journal of the Mechanics and Physics of Solid*, 53:2320–2346.

145. Ke, C.B., Cao, S., Zhang, X.P. (2015). Phase field modeling of Ni-concentration distribution behavior around Ni_4Ti_3 precipitates in NiTi alloys. *Computational Materials Science*, 105:55–65.

146. Ke, C.B., Cao, S.S., and Zhang, X.P. (2015). Phase field simulation of coherent precipitation of Ni_4Ti_3 particles during stress-assisted aging of a porous NiTi alloy. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 23: 1-20.

147. Koskimaki, D., Marcinkowski, M.J., Sastri, A.S. (1969). Nature of the NiTi martensite transformation. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 245:1883.

148. Nishida, M. and Honma, T. (1984). All-round shape memory effect in Ni-Rich TiNi alloys generated by constrained aging. *Scripta Metallurgica*, 18: 1293-1298.

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

150. Zheng, Y., Jiang, F., Li, L., Yang, H., Liu, Y. (2008). Effect of ageing treatment on the transformation behaviour of Ti–50.9 at.% Ni alloy. *Acta Materialia* 56:736–745.

151. Nishida, M., Hara, T., Ohba, T., Yamaguchi, K., Tanaka, K., Yamauchi, K. (2003). Experimental Consideration of Multistage Martensitic Transformation and Precipitation Behavior in Aged Ni-Rich Ti-Ni Shape Memory Alloys. *Materials Transactions*, 44, 12 : 2631-2636.

152. Ryan, G., Pandit, A., Apatsidis, D.P. (2006). Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. *Biomaterials*, 27:2651–2670.

153. Lagoudas, D.C. and Vandygriff, E.L. (2002). Processing and Characterization of NiTi Porous SMA by Elevated Pressure Sintering. *Journal of Intelligent Materials Systems and Structures,* 13, 837-850.

154. Zhao, Y., Taya, M., Kang, Y.S. and Kawasaki, A. (2005). Compression Behavior of Porous NiTi Shape Memory Alloy. *Acta Materialia,* 53, 337-343.

155. Yuan, B., Zhang, X.P., Chung, C.Y., Zhu, M. (2006). The effect of porosity on phase transformation behavior of porous Ti–50.8 at.% Ni shape memory alloys prepared by capsule-free hot isostatic pressing. *Materials Science Engineering A,* 438:585–588.

156. Zhu, S.L., Yang, X.J., Fu, D.H., Zhang, L.Y., Li, C.Y. and Cui, Z.D. (2005). Stress-Strain Behavior of Porous NiTi Alloys Prepared by Powders Sintering. *Materials Science and Engineering A,* 408, 264-268.

157. Bertheville, B. (2006). Porous single-phase NiTi processed under Ca reducing vapor for use as a bone graft substitute. *Biomaterials,* 27:1246–1250.

158. Lekston, Z., Zubko, M., Prusik, K., Stroz, D. (2014). Microstructure, Phase Transformations, and Properties of Hot-Extruded Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance,* 23:2362‑2367.

159. Shahmir, H., Nili-Ahmadabadi, M., Mansouri-Arani, M., Langdon, T.G. (2013). The processing of NiTi shape memory alloys by equal-channel angular pressing at room temperature. *Materials Science & Engineering A.* 576:178–184.

160. Krishna, B.V., Bose, S., Bandyopadhyay, A. (2007). Laser processing of net-shape NiTi shape memory alloy. *Journal of Metal and Materials Transactions A,* 38:1096–1103.

161. Alvarez, K., Nakajima, H. (2009). Metallic scaffolds for bone regeneration. *Materials,* 2:790–832.

162. Clare, A.T., Chalker, P.R., Davies, S., Sutcliffe, C.H.J., Tsopanos, S. (2008). Selective laser melting of high aspect ratio 3D nickel–titanium structures two way trained for MEMS applications. *International Jounal of Mechanics and Materials Design,* 4:181–187.

163. Hang, N.Z., Khosrovabadi, P.B., Lindenhovius, J.H., Olster, B.H.K. (1991). Assessment of the duration of time required for conventional Ti–Ni sintering. *Journal de Physique IV.,* 1:163–168.

164. Johnson, W.A., Domingue, J.A., Reichman, S.H. (1982). P/M processing and characterization of controlled transformation temperature NiTi. *Le Journal de Physique Colloques,* 43.C4-285–290.

165. Wipf, H., Dietz, M., Aslanisdis, D., Serneels, A., Moorelegheм, W.V. (1999). Proceedings, *International Conference on Shape Memory and Superelasticity Technologies,* Antwerp, Belgium, 375.

166. da Silva, M.C.A., da Silva, L.C., Filho, F.A. (2008). High energy milling and hot extrusion of equiatomic NiTi shape memory alloy. *Advances Science and Technology,* 59:18–23.
167. Wu, M.H. (2001). Fabrication of NiTi materials and components. *In: Proceedings of the International conference on shape memory and superelastic technologies,* Kunming, China. 285–292.

168. Benson, J.M., Chikwanda, H.K. (2007). Challenges of titanium metal injection moulding. In: Transportation weight reduction. *8th annual international RAPDASA conference,* Tshwane University of Technology and Pilanesburg, South Africa, 1–11.

169. Aust, E., Limberg, W., Gerling, R., Oger, B., Ebel, T. (2006). Advanced TiAl6Nb7 bone screw implant fabricated by metal injection moulding. *Advanced Engineering Materials,* 8:365–370.

170. Krone, L., Schuller, E., Bram, M., Hamed, O., Buchkremer, H., Stover, D. (2004). Mechanical behaviour of Niti parts prepared by powder metallurgical methods, *Materials Science Engineering A.,* 378:185–190.

171. Villa, E. (2015). Manufacturing of Shape Memory Alloys, Shape Memory Alloy Engineering, For Aerospace, *Structural and Biomedical Applications,* Elsevier, (4)79-96.

172. Frenzel J., Zhang Z., Somsen Ch., Neuking K., Eggeler G. (2007). Influence of carbon on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia,* 55:1331-1341.

173. Kramer George, M. (2009). A Comparison of Chemistry and Inclusion Distribution and Morphology Versus Melting Method of NiTi Alloys", *Journal of Materials Engineering and Performance,* 18(5-6):479-483.

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

175. ASTM F2063-05 "StandardSpecification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants", *ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken,* PA 19428-2959, United States.

176. Upadhyaya, G.S. (2002). Powder metallurgy technology. *Cambridge International Science Publishing,* 68–117.

177. Gökten, M. (2003). *Steatit ve 316L paslanmaz çelik tozlan ile PEG ağırlıklı reçinelerden meydana gelen besleme stoklarının reolojik özelliklerinin incelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

178. Özer, M., Orhan, M., Işık, N.S. (2010). Effect of Particle Optical Properties on Size Distribution of Soils Obtain by Laser Diffraction. *Environmental & Engineering Geoscience,* XVI: 2:163–173.

179. F2004–05. (2010). Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis.

180. F2005–05. (2010). Standard Terminology for Nickel-Titanium Shape Memory Alloys.

181. German, R.M. (1990). Powder Injection Molding. *Metal Powder Industries Federation*, USA, 219–276.

182. Uluer, O. (2009). *Enjeksiyonla Kalıplamada Üç Boyutlu Polimer Ergiyik Akışların sayısal Analizi ve Deneysel İncelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

183. Levenfeld, B., Gruzza A., Varez A., Toralba J.M. (2000). Modified metal injection moulding of 316L stainless steel powder using thermosetting binder. *Powder Metallurgy*, 43:3:233-237.

184. Bakan, H.I., Jumadi, Y., Messer, P.F. (1998). Study of processing parameters for MIM feedstock based on composite PEG-PMMA binder. *Powder Metallurgy*, 41:4, 289-291.

185. Groot de, K. (1980). Bioceramics consisting of calcium phosphate salts. *Biomaterials*, 1:1, 47-50.

186. TS 2305, (1976). Sinterlenmiş Geçirgen Metal Malzeme –Yoğunluk ve Açık Gözenekliliğin Tayini. *Türk Standartları Enstitüsü,*1-3.

187. TS EN 623-2. (1999). İleri Teknoloji Seramikleri – Monolitik Seramikler – Yoğunluk ve Gözeneklilik Tayini. *Türk Standartları Enstitüsü,* 1-7.

188. Kimura, A., Hirose, T., and Matsui, H. (2001). Irradiation-Induced Amorphization and Its Recovery Behavior in Cold-Rolled and aged Ti-Ni Shape Memory Alloys. *Effects of Radiation on Materials: 20 th International Symposium, ASTM STP* American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.

189. ASTM B 312 – 96. (2002). Standard Test Method for Green Strength for Compacted Metal Powder Specimens.

190. ASTM B528 – 05 Standard Test Method for Transverse Rupture Strength of Metal Powder Specimens.

191. Saburi, T. (1998). in: Shape Memory Materials. *Cambridge University Press*, 49.

192. Stroz, D., Kwarciak, J., Morawiec H. (1988). *Journal of Materials Science* 23:4127- 4131.

193. Lagoudas, C.D. (2008). Shape Memory Alloys-Modelling and Engineering Application. *Springer Science + Business Media LLC, Department of Aerospace Engineering*, Texas A&M University, College Station, USA, 2-6:23-41,281.

194. Al-Saffar, S.M., Al-Hassani, E.S., Hussein, R.A. (2013). Characterization of Niti Super Elasticity ShapeMemory Alloys. *Journal of Engineering & Technology*, 31:16.

195. German, R.M. (1993). Reviews in Particulate Materials. *MPIF, Princeton, New Jersey*, 1:109-160.

196. ASTM F2063-05 StandardSpecification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

197. Mitwally, M.E., Farag, M. (2009). Effect of cold work and annealing on the structure and characteristics of NiTi alloy. *Materials Science and Engineering A* 519:155–166.

198. Yang, D., Jiang, H.C., Zhao, M.J., Rong, L.J. (2014). Microstructure and mechanical behaviors of electron beam welded NiTi shape memory alloys. *Materials and Design*, 57:21–25.

199. Aydoğmuş, T., Bor, A.Ş. (2011). Production and characterization of porous TiNi shape memory alloys. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* 35:69 – 82.

200. Nyberg, L., Carlstrom, E., Warren, A., and Bertilsson, H. (1998). Guide to injection moulding of ceramic and hard metals: Special consideration of fine powder. *Powder Metallurgy*, 41:1, 41-45.

201. Youseffi, V., Menzies, I.A. (1997). Injection moulding of WC − 6% Co powder using two new binder systems based on montan ester waxes and water-soluble gelling polymers. *Powder Metallurgy*, 40: 1:62-65.

202. Lin, S.T. (1997). Interface control decarburization model for injection moulded pats during debinding. *Powder Metallurgy*, 40:1:66-68.

203. German, R.M., Cornwall, R.G. (1997). The Powder Injection Molding Industry and Industry Market Report, Innovative Material Solutions, State College, PA, 669.

204. Richerson D.W. (1992). Extrusion. In: Modern Ceramic Engineering. *Marcel Dekker Inc, New York*, 478–488.

205. Yücel, İ. (2007). *Toz enjeksiyon kalıplanmış alüminanın mekanik özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**,** Ankara.

206. Mutsuddy, B.C., Ford, R.G. (1995). Ceramic injection molding. *Materials Technology Series*, Chapman&Hall, U.S.A., 291-351.

207. Sotomayor, M.E., Várez, A., Levenfeld, B. (2010). Influence of powder particle size distribution on rheological properties of 316L powder injectionmoulding feedstocks. *Powder Technology*, 200:30-36.

208. Karataş, Ç., Kocer, A., Ünal, H.I., Saritaş, S. (2004). Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders. *Journal of Materials Processing Technology,* 152: 77-83.

209. Raza, M.R., Ahmad, F., Omar, M.A., German, R.M. (2011). Binder Removal from Powder Injection Molded 316L Stainless Steel. *Journal of Applied Science,* 11: 2042 – 2047.

210. Li, D., Hou, H., Tan, Z., Lee, K. (2009). Metal injection molding of pure molybdenum. *Advanced PowderTechnology,* 20:480–487.

211. Gökmen, U., Türker, M. (2014). IN718 Süperalaşım Tozunun Enjeksiyon Kalıplanabilmesi İçin İskelet Bağlayıcı Polipropilen Kullanılarak Hazırlanan Besleme Stoklarının Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi,* 29:1:165-174.

212. Shiachung, C., Haimei, L., Shyshin, H. (2008). Passive mold temperature control by a hybrid filming-microcellular injection molding processing. *[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer,* 35:822–827.

213. Guanghong, H., and Yue, W. (2012). Microcellular Foam Injection Molding Process. *National Engineering Research Center of Die & Mold CAD, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China*. 175-202.

214. Amano, T., Murata, Y., Sigiyama, D. (1997). Carbon control of MIM AISI 4600 steels by graphite addition. *Journal of the Japan Society of Powder Metallurgy,* 34:5, 411-415.

215. Goryczka, T., Humbeeck, J.V. (2006). Characterization of a NiTiCu shape memory alloy produced by powder technology. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering,* 17: 1-2.

216. ASTM. (1988). Annual Book of ASTM Standards. *Electrical Insulation and electrons* USA, 15.05:10.

217. Chu, C.L., Chung, J-C.Y., Chu, P-K. (2006). Effects of heat treatment on characteristics of porous Ni-rich NiTi SMA prepared by SHS technique. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* 16:49-53.

218. Bertacchini, O.W. (2009). *Characterization and modeling of transformation induced fatigue of shape memory alloy actuators.* Ph.D.Thesis, Texas A&M University, College Station, TX, United States of America.

219. Otsuka, K., Ren X. (2005). Physical Metallurgy of Ti–Ni-based Shape Memory Alloys. *Progress in Materials Science,* 50:511-678.

220. Tirry, W., Schryvers, D., Jorissen, K. & Lamoen, D. (2006). Electrondiffraction structure refinement of Ni_4Ti_3 precipitates inNi52Ti48. *Acta Crystallographica,* 62:966–971.

221. Cao, S., Tirry, W., Vanden, B.K.W., Schryvers, D. (2009). Optimization of a FIB/SEM slice-and-view study of the 3D distribution of Ni_4Ti_3 precipitates in Ni–Ti. *Journal of Microscopy,* 233:1, 61–68.

222. Chang-bo, K.E., Shan-shan, C., Xiao, MA., Xin-ping, Z. (2012). Modeling of Ni_4Ti_3 precipitation during stressfree and stressassisted aging of bicrystalline NiTi shape memory alloys. *Transactiond of Nonferrous Metals Society of China* 22:2578−2585.

223. Changbo, K.E., Xiao, M.A., Xinping, Z. (2010). Phase Field Simulation Of Growth Kinetics Of Coherent Ni_4Ti_3 Precipitate In NiTi Shape Memory Alloy. *Acta Metallurgica Sinica,* 46:1, 84-90.

224. Schryvers, D., Cao, S., Tirry, W., Idrissi, H., and Van, Aert, S. (2013). Advanced three-dimensional electron microscopy techniques in the quest for better structural and functional materials. *Science and Technology of Advanced Materials.* 14:014206, 13.

225. Gall, K., Sehitoglu, H., Chumlyakov, YI., Zuev, YL., Karaman, I. (1998).The role of coherent precipitates in martensitic transformations in in single Crystal and Polycristalline Ti-50.8atNi. *Scripta Materialia.* 39:699.

226. Khalil-Allafi, J., Dlouhy, A., Eggeler, G. (2002). Ni_4Ti_3-Precipitation during Aging of NiTi Shape Memory Alloys and Its Influence on Martensite Phase Transformation. *Acta Materialia,* 50:4255-4274.

227. Bojda, O., Eggeler, G., Dlouhy, A. (2005). Precipitation of Ni_4Ti_3-variants in a polycrystalline Ni-rich NiTi shape memory alloy. *Scripta Materialia.* 53:99-104.

228. Ostwald, W. (1900). Zeitschrift Fur Physikalische. *Chemie--Stochiometrie Und Verwandtschaftslehre,* 34:495.

229. Cahn, RW., Haasen, P. (1996). Physical Metallurgy. *Volume II. Amsterdam: Elsevier,* 3:4:2627.

230. Akın, E. (2010). Effect of Aging Heat Treatments On Ni54Ti48 Shape Memory Alloy. *Submitted to the Office of Graduate Studies of Texas A&M University*.

231. Michutta, J., Somsen, Ch., Yawny, A., Dlouhy, A., Eggeler, G. (2006). Elementary martensitic transformation processes in Ni-rich NiTi single crystals with Ni_4Ti_3 precipitates. *Acta Materialia*, 54, 3525–3542.

232. Tong, Y., , Liu, J., Chen, F., Liang, C., Tian, B., Lı, L., Zheng, Y. (2014). Effect of aging on martensitic transformation and superelasticity of TiNiCr shape memory alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* 24: 2598−2605.

233. Tirry, W., Schryvers, D. (2005). Quantitative determination of strain fields around Ni_4Ti_3 precipitates in NiTi, *Acta Materialia* 53 :1041–1049.

234. Gall, K., Juntunen, K., Maier, H.J., Sehitoğlu, H., Chumluakov, Y.I. (2001). Instrumented micro-indentation of NiTi shapememory alloys. *[J]. Acta Materialia,* 49:3205−3217.

235. Cao, S., Nishida, M., Schryvers, D. (2011). Quantitative three-dimensional analysis of Ni_4Ti_3 precipitate morphology and distribution in polycrystalline Ni–Ti. *Acta Materialia.* 59 :1780–1789.

236. Ke, C.B., Cao, S.S., Zhang, X.P. (2015). Phase field simulation of coherent precipitation of Ni_4Ti_3 particles during stress-assisted aging of a porous NiTi alloy. *Modellingand Simulation inMaterials Science and Engineering,* 055008. 23:20.

237. Changbo, K.E., Xiao, M.A., Xinping, Z. (2010). Phase Field Simulation of the Effect of Applied External Stress on Growth Kinetics of Coherent Ni_4Ti_3 Precipitate in NiTi Alloy. *Acta Metallurgica Sinica.* 46:8,921-929.

238. Changbo, K.E., Xiao, M.A., Xinping, Z. (2010). Phase Field Simulation of Growth Kinetics of Coherent Ni_4Ti_3 Precipitate in NiTi Shape Memory Alloy. *Acta Metallurgica Sinica,* 46:1,84-90.

239. Ren, X., Miura, N., Zhang, J., Otsuka, K., Tanaka, K., Koiwa, M., Suzuki, T., Chumlyakov, Y.I., Asai, M. (2001). A comparative study of elastic constants of Ti-N-based alloys prior to martensitic transformation. *[J]. Materials Science and Engineering A,* A312(1-2):196-206.

240. Eroğlu, E.Z. (2010). *Şekil Bellekli Alaşımların (Nikel ve Diğer Element Bazlı) Ark Ergitme Yöntemiyle Üretimi, Metalürjik Yapılarının Tayini ve Özelliklerinin İncelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

241. Tomohiro Nishiura, T., Nishida, M. (2009). Internal Defects of B19' Martensite via R-Phase in Ti-Ni-Fe and Thermally Cycled Ti-Ni Alloys. *Materials Transactions,* 50:5:1219-1224.

242. Paula, A.S., Mahesh, K.K:, dos Santos, C.M.L., Braz Fernandes, F.M., da Costa Viana C.S. (2008). Thermomechanical behavior of Ti-rich NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A.* 481–482, 146–150.

243. Aydoğmuş, T., Bor, Ş. (2009). Processing of Porous TiNi Alloys Using Magnesium as Space Holder. *Journal of Alloys and Compounds,* 478: 705-710.

244. Rohlmann, R., Zilch, H., Bergmann, G., Kolbel, R. (1980). Material properties of femoral cancellous bone in axial loading. *Archives of Orthopaedic Trauma Surgery,* 97:95–102.

245. Kaya, M., Orhan, N., Tosun, G. (2010). Phase transformation behaviours of porous NiTi SMA fabricated as hollow and solid cylinders by SHS. *Materials Science and Technology,* 26, 5, 522-527.

246. Tadic, D., Beckmann, F., Donath, T., Epple, M. (2004). Comparison of different methods fort he preparation of porous bone substitution materials and structural investigations by synchrotron MU-computer tomography. *Materiwiss Werkst,* 35:240-244.

247. Wen C.E., Xiong J.Y., Li Y.C., Hodgson P.D. (2010). Porous shape memory alloy scaffolds for biomedical applications. *Physica Scripta,* T139, 014070 8:1-8.

248. Birnbaum, A.J., Yao, Y.L. (2010). The Effects of Laser Forming on NiTi Superelastic Shape Memory Alloys. *Journal of Manufacturing Science and Engineering,* 132 :041002-1.

249. Brinson, C., Schmidt, I., Lammering, R. (2004). Stress-Induced Transformation Behavior of a Polycrystalline NiTi Shape Memory Alloy: Micro and Macromechanical Investigations Via In Situ Optical Microscopy. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids,* 52:1549–1571.

250. Aydoğdu, Y., Aydoğdu, A., Adıgüzel, O. (2002). Self-accommodating martensit plate variants in shape memory CuAlNi alloys. *Journal of Materials Processing Technology,* 24: 498-500.

251. Ercan, E., Dağdelen, F. (2015). Şekil Hatırlamalı Ni-45.16%Ti Alaşımının Hava Atmosferinde Sıcaklığın Oksidasyon Davranışına Etkisi. *BEU Journal of Science,* 4(1):54-64.

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

253. Xiong, J.Y., Li, Y.C., Hodgson, P.D., Wen, C.E. (2008). Influence of porosity on shape memory behaviour of porous TiNi shape memory alloy. *Functional Materials Letters,* 1:215.

254. Chu, C.L., Chung, C.Y., Lin, P.H. and Wang, S.D. (2004). Fabrication of porous NiTi shape memory alloy for hard tissue implants by combustion synthesis. *Materials Science and Engineering: A,* 366: 114.

255. Greiner, C., Oppenheimer, S.M. and Dunand, D.C. (2005). High Strength, Low Stiffness, Porous NiTi with Superelastic Properties. *Acta Biomaterialia,* 1:705-716.

256. Martin, R.B., Burr, D.B., and Sharkey, N.A. (1998). Skeletal Tissue Mechanics. *New York: Springer,* 309-346,

257. Cameron, J.R., Skofronick, J.G., and Grant, R.M. (1999). Physics of the Body. *2nd edn (Madison: Medical Physics),* 113.

258. İnternet:URL:http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fen.wikipedia.org%2Fwiki%2FCortical_bone&date=2015-11-17. Son Erişim Tarihi : 10-10-2015.

259. Chad H.B., Yu, X.X., Noebe, R.D., Martens, R., Weaver, M.L., Thompson, G.B. (2015). Hardening behavior and phase decomposition in very Ni-rich Nitinol alloys. *Materials Science & Engineering A.* 639:336–344.

EKLER

EK-1. Nanoval firmasının gönderdiği teklif mektubu

NANOVAL GmbH & Co. KG
Kienhorststraße 61–65
13403 Berlin

NANOVAL

Gazi University

Mr. S. Aksöz
Phone 0312/212 68 40- 202 20 00
FAX 0312/221 32 02
E-mail sinanaksoz@gazi.edu.tr
Pages 2

From Elke Thordsen
Extension -16
FAX -29
E-mail E.Thordsen@nanoval.de

Datum / Date
June 19, 2012

Offer 06/12- 117

Dear Mr. Aksöz,

We thank you for your inquiry by e-mail dated June 11, 2012, and offer the following atomization test runs at our best effort and knowledge using our Nanoval process.

Pos.	Quantity	Description	Price
1	≈ 15 kg	**Atomizing and sizing, without metals** NiTi A_f- temperature around 65°C, input weight around 30 kg, atomized with argon to a powder with d_{50} about 25 µm, sized for **90% < 20 µm**	2,670.00 €
2	≈ 30 kg	**Metals** NiTi A_f- temperature around 65°C as raw material for position 1	8,290.00 €

As far as nothing to the contrary is said our General Conditions of Sale and Delivery shall apply.

Offer validity	6 weeks
Delivery time	around 12 weeks
Terms of delivery	ex works Berlin, packed, uninsured
Terms of payment	for atomizing 14 days net without deduction, for metal down-payment 4,145.00 €, balance 14 days net without deduction

We would appreciate it very much to obtain your order.

EK-2. Kullanılan polipropilenin firmadan temin edilen teknik özellikleri

Petkim	KALİTE YÖNETİM SİSTEMİ	UR.17-SD-U1762.0	
		REVİZYON NO	SAYFA
		6	1/1

MH 418 POLİPROPİLEN ÜRÜN ÖZELLİĞİ

TİCARİ İSMİ : PETOPLEN MH 418

ÜRÜN GARANTİ DEĞERLERİ :

DENEY ADI	BİRİMİ	DEĞERİ	METODU
Erime Akış Hızı (MFR) (2160 g, 230°C)	g/10d	4.0 - 6.0	ASTM D-1238
Kirlilik, 100 g	ad	Max. 10	TM-113
Balık Gözü	ad/g	Max. 11	TM-125

TİPİK DEĞERLER :

Gerilme Dayanımı			
- Akma Noktasında	kg/cm^2	350	ASTM D-638
- Kopma Noktasında	kg/cm^2	430	ASTM D-638
Renk B 10 D 65	-	1.8	Hunter Lab. CQ

ÜRÜN ŞEKLİ : Pellet

AMBALAJ ŞEKLİ : 25 kg'lık FFS (Form Fill Seal) beyaz renkli PE torbalarda veya 1400 kg'lık big-bag'lerde

DEPOLAMA ŞARTLARI : Güneş görmeyen kapalı ve kuru yerlerde.

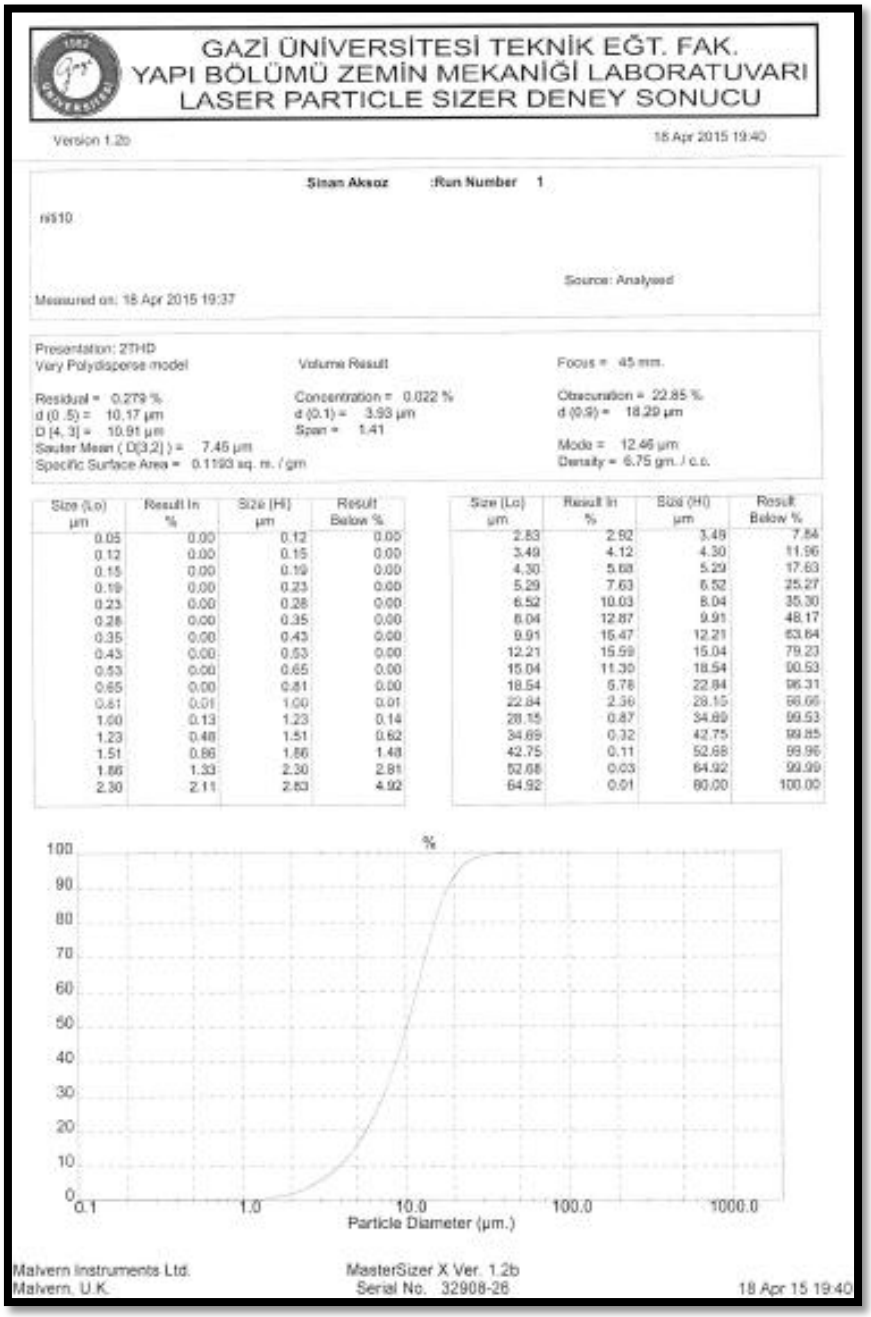
KULLANIM SAHALARI : İplik, örgü çuval, halat, ambalaj şeridi vs.

GÜVENLİK BİLGİ FORMU NO : UR.17-BF-00015

NOT : Tipik Değerler ; Petkim Laboratuvarlarında yapılan analizlerin ortalama değerleri olup sadece bilgi içindir. Ürün garanti değerleri değildir.

Bu ürün, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'ndan alınan 21.02.2007 tarih ve 35-00186-0006-7 sayılı "Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemelere Ait Üretim İzni Belgesi"'ne haizdir.

EK-3. NiTi tozlarının ortalama toz boyutu (10 mikron)



GAZİ ÜNİVERSİTESİ TEKNİK EĞT. FAK.
YAPI BÖLÜMÜ ZEMİN MEKANİĞİ LABORATUVARI
LASER PARTICLE SIZER DENEY SONUCU

Version 1.2b — 18 Apr 2015 19:40

Sinan Aksoz :Run Number 1

ni510

Source: Analysed

Measured on: 18 Apr 2015 19:37

Presentation: 2THD
Very Polydisperse model

Volume Result

Residual = 0.279 %
d (0.5) = 10.17 µm
D [4, 3] = 10.91 µm
Sauter Mean (D[3,2]) = 7.46 µm
Specific Surface Area = 0.1193 sq. m. / gm

Concentration = 0.022 %
d (0.1) = 3.93 µm
Span = 1.41

Focus = 45 mm.
Obscuration = 22.85 %
d (0.9) = 18.29 µm
Mode = 12.46 µm
Density = 6.75 gm. / c.c.

Size (Lo) µm	Result In %	Size (Hi) µm	Result Below %
0.05	0.00	0.12	0.00
0.12	0.00	0.15	0.00
0.15	0.00	0.19	0.00
0.19	0.00	0.23	0.00
0.23	0.00	0.28	0.00
0.28	0.00	0.35	0.00
0.35	0.00	0.43	0.00
0.43	0.00	0.53	0.00
0.53	0.00	0.65	0.00
0.65	0.00	0.81	0.00
0.81	0.01	1.00	0.01
1.00	0.13	1.23	0.14
1.23	0.48	1.51	0.62
1.51	0.86	1.86	1.48
1.86	1.33	2.30	2.81
2.30	2.11	2.83	4.92

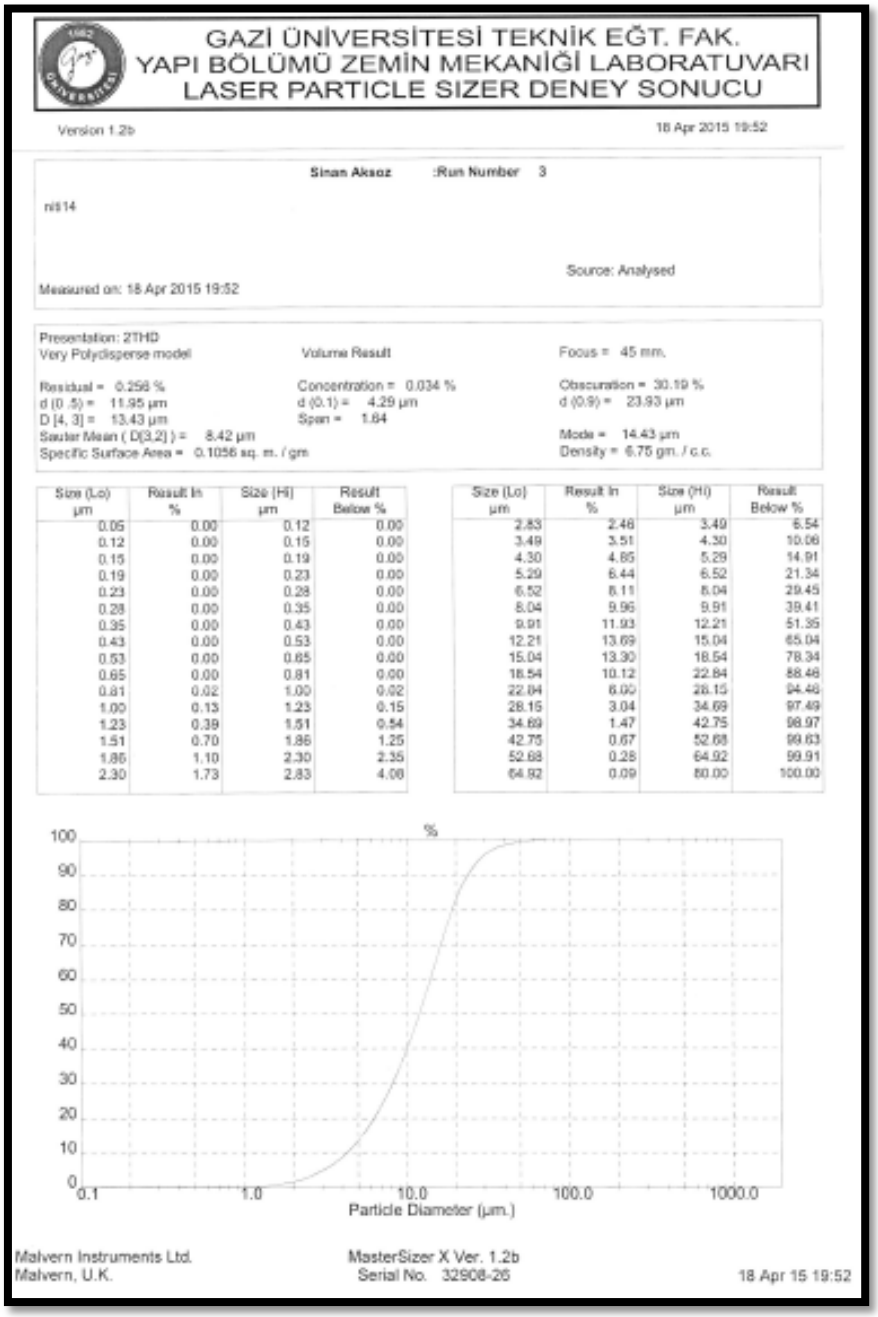
Size (Lo) µm	Result In %	Size (Hi) µm	Result Below %
2.83	2.92	3.48	7.84
3.48	4.12	4.30	11.96
4.30	5.68	5.29	17.63
5.29	7.63	6.52	25.27
6.52	10.03	8.04	35.30
8.04	12.87	9.91	48.17
9.91	15.47	12.21	63.64
12.21	15.59	15.04	79.23
15.04	11.30	18.54	90.53
18.54	5.78	22.84	96.31
22.84	2.36	28.15	98.66
28.15	0.87	34.69	99.53
34.69	0.32	42.75	99.85
42.75	0.11	52.68	99.96
52.68	0.03	64.92	99.99
64.92	0.01	80.00	100.00

Malvern Instruments Ltd.
Malvern, U.K.

MasterSizer X Ver. 1.2b
Serial No. 32908-26

18 Apr 15 19:40

EK-4**.** NiTi tozlarının ortalama toz boyutu (14 mikron)



GAZİ ÜNİVERSİTESİ TEKNİK EĞT. FAK.
YAPI BÖLÜMÜ ZEMİN MEKANİĞİ LABORATUVARI
LASER PARTICLE SIZER DENEY SONUCU

Version 1.2b — 18 Apr 2015 19:52

Sinan Aksoz :Run Number 3

ni614

Source: Analysed

Measured on: 18 Apr 2015 19:52

Presentation: 2THD
Very Polydisperse model — Volume Result

Residual = 0.258 %
d (0 .5) = 11.95 µm
D [4, 3] = 13.43 µm
Sauter Mean (D[3,2]) = 8.42 µm
Specific Surface Area = 0.1056 sq. m. / gm

Concentration = 0.034 %
d (0.1) = 4.29 µm
Span = 1.84

Focus = 45 mm.
Obscuration = 30.19 %
d (0.9) = 23.93 µm
Mode = 14.43 µm
Density = 6.75 gm. / c.c.

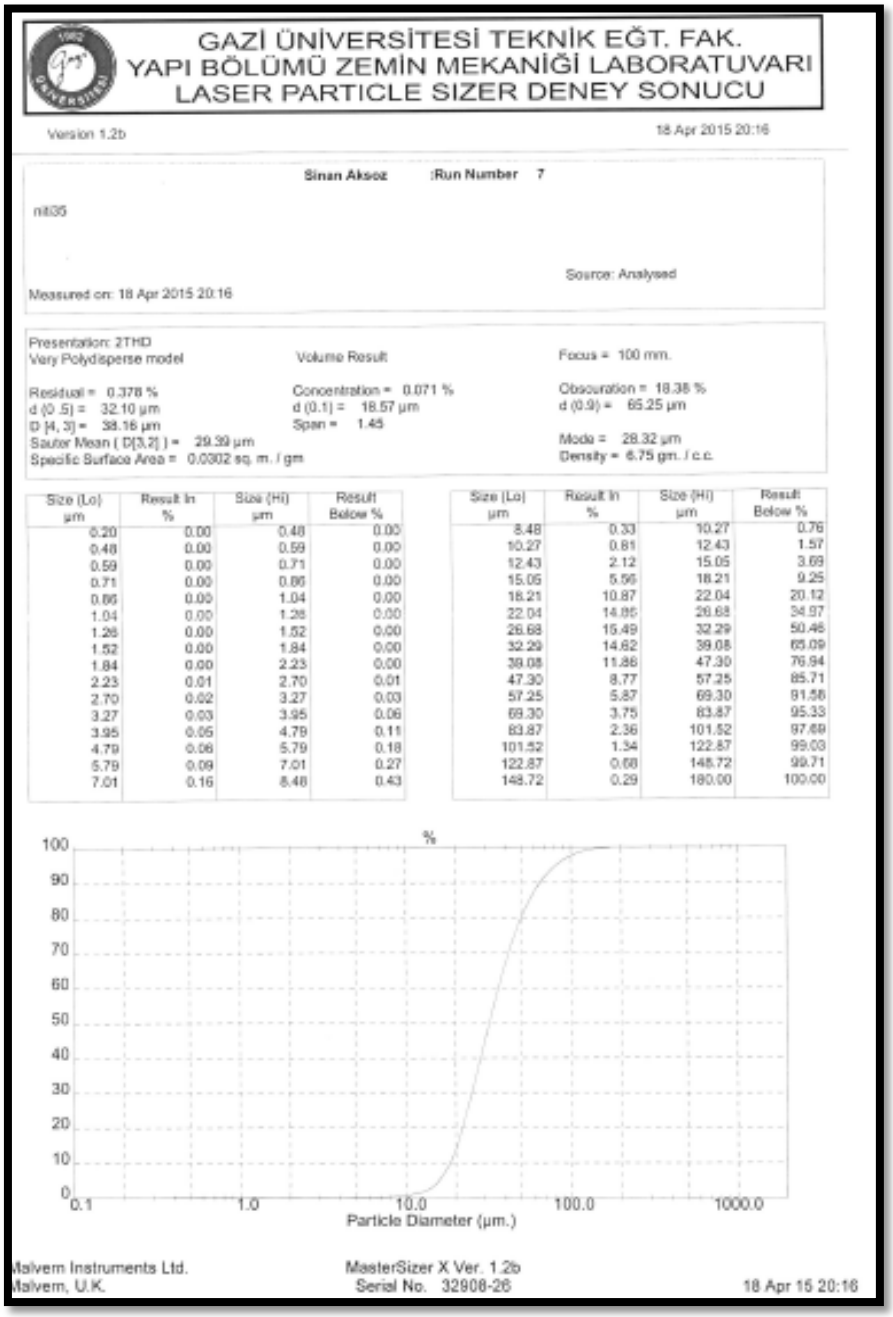
Size (Lo) µm	Result In %	Size (Hi) µm	Result Below %
0.05	0.00	0.12	0.00
0.12	0.00	0.15	0.00
0.15	0.00	0.19	0.00
0.19	0.00	0.23	0.00
0.23	0.00	0.28	0.00
0.28	0.00	0.35	0.00
0.35	0.00	0.43	0.00
0.43	0.00	0.53	0.00
0.53	0.00	0.65	0.00
0.65	0.00	0.81	0.00
0.81	0.02	1.00	0.02
1.00	0.13	1.23	0.15
1.23	0.39	1.51	0.54
1.51	0.70	1.86	1.25
1.86	1.10	2.30	2.35
2.30	1.73	2.83	4.08
2.83	2.46	3.49	6.54
3.49	3.51	4.30	10.06
4.30	4.85	5.29	14.91
5.29	6.44	6.52	21.34
6.52	8.11	8.04	29.45
8.04	9.96	9.91	39.41
9.91	11.93	12.21	51.35
12.21	13.69	15.04	65.04
15.04	13.30	18.54	78.34
18.54	10.12	22.84	88.46
22.84	6.00	28.15	94.46
28.15	3.04	34.69	97.49
34.69	1.47	42.75	98.97
42.75	0.67	52.68	99.63
52.68	0.28	64.92	99.91
64.92	0.09	80.00	100.00

Malvern Instruments Ltd.
Malvern, U.K.

MasterSizer X Ver. 1.2b
Serial No. 32908-26

18 Apr 15 19:52

EK-5. NiTi tozlarının ortalama toz boyutu (30 mikron)



GAZİ ÜNİVERSİTESİ TEKNİK EĞT. FAK.
YAPI BÖLÜMÜ ZEMİN MEKANİĞİ LABORATUVARI
LASER PARTICLE SIZER DENEY SONUCU

Version 1.2b — 18 Apr 2015 20:16

Sinan Aksoz — Run Number 7

nti35

Source: Analysed

Measured on: 18 Apr 2015 20:16

Presentation: 2THD
Very Polydisperse model

Volume Result

Residual = 0.378 %
d (0.5) = 32.10 µm
D [4, 3] = 38.16 µm
Sauter Mean (D[3,2]) = 29.39 µm
Specific Surface Area = 0.0302 sq. m. / gm

Concentration = 0.071 %
d (0.1) = 18.57 µm
Span = 1.45

Focus = 100 mm.

Obscuration = 18.38 %
d (0.9) = 65.25 µm

Mode = 28.32 µm
Density = 6.75 gm. / c.c.

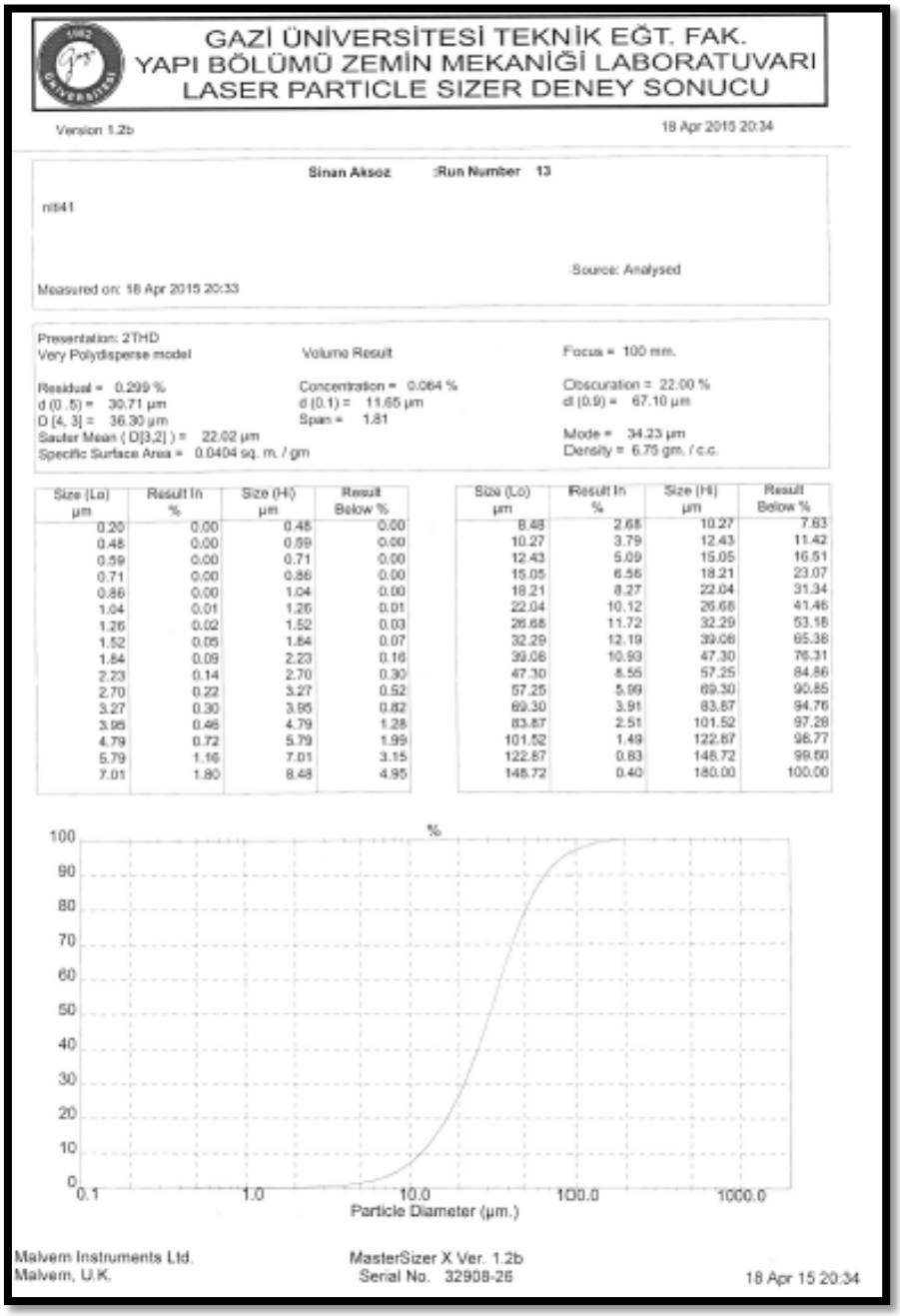
Size (Lo) µm	Result In %	Size (Hi) µm	Result Below %
0.20	0.00	0.48	0.00
0.48	0.00	0.59	0.00
0.59	0.00	0.71	0.00
0.71	0.00	0.86	0.00
0.86	0.00	1.04	0.00
1.04	0.00	1.28	0.00
1.28	0.00	1.52	0.00
1.52	0.00	1.84	0.00
1.84	0.00	2.23	0.00
2.23	0.01	2.70	0.01
2.70	0.02	3.27	0.03
3.27	0.03	3.95	0.06
3.95	0.05	4.79	0.11
4.79	0.06	5.79	0.18
5.79	0.09	7.01	0.27
7.01	0.16	8.48	0.43
8.48	0.33	10.27	0.76
10.27	0.81	12.43	1.57
12.43	2.12	15.05	3.69
15.05	5.56	18.21	9.25
18.21	10.87	22.04	20.12
22.04	14.85	26.68	34.97
26.68	15.49	32.29	50.46
32.29	14.62	39.08	65.09
39.08	11.86	47.30	76.94
47.30	8.77	57.25	85.71
57.25	5.87	69.30	91.58
69.30	3.75	83.87	95.33
83.87	2.36	101.52	97.69
101.52	1.34	122.87	99.03
122.87	0.68	148.72	99.71
148.72	0.29	180.00	100.00

Malvern Instruments Ltd.
Malvern, U.K.

MasterSizer X Ver. 1.2b
Serial No. 32908-26

18 Apr 15 20:16

EK-6. NiTi tozlarının ortalama toz boyutu (41 mikron)



GAZİ ÜNİVERSİTESİ TEKNİK EĞT. FAK.
YAPI BÖLÜMÜ ZEMİN MEKANİĞİ LABORATUVARI
LASER PARTICLE SIZER DENEY SONUCU

Version 1.2b — 18 Apr 2015 20:34

Sinan Aksoz — Run Number 13

ni941

Source: Analysed

Measured on: 18 Apr 2015 20:33

Presentation: 2THD
Very Polydisperse model — Volume Result — Focus = 100 mm.

Residual = 0.299 %
d (0 .5) = 30.71 µm
D [4, 3] = 36.30 µm
Sauter Mean (D[3,2]) = 22.02 µm
Specific Surface Area = 0.0404 sq. m. / gm

Concentration = 0.064 %
d (0.1) = 11.65 µm
Span = 1.81

Obscuration = 22.00 %
d (0.9) = 67.10 µm

Mode = 34.23 µm
Density = 6.75 gm. / c.c.

Size (Lo) µm	Result In %	Size (Hi) µm	Result Below %
0.20	0.00	0.48	0.00
0.48	0.00	0.59	0.00
0.59	0.00	0.71	0.00
0.71	0.00	0.86	0.00
0.86	0.00	1.04	0.00
1.04	0.01	1.26	0.01
1.26	0.02	1.52	0.03
1.52	0.05	1.84	0.07
1.84	0.09	2.23	0.16
2.23	0.14	2.70	0.30
2.70	0.22	3.27	0.52
3.27	0.30	3.95	0.82
3.95	0.46	4.79	1.28
4.79	0.72	5.79	1.99
5.79	1.16	7.01	3.15
7.01	1.80	8.48	4.95

Size (Lo) µm	Result In %	Size (Hi) µm	Result Below %
8.48	2.68	10.27	7.63
10.27	3.79	12.43	11.42
12.43	5.09	15.05	16.51
15.05	6.56	18.21	23.07
18.21	8.27	22.04	31.34
22.04	10.12	26.68	41.46
26.68	11.72	32.29	53.18
32.29	12.19	39.08	65.38
39.08	10.93	47.30	76.31
47.30	8.55	57.25	84.86
57.25	5.99	69.30	90.85
69.30	3.91	83.87	94.76
83.87	2.51	101.52	97.28
101.52	1.49	122.87	98.77
122.87	0.83	148.72	99.60
148.72	0.40	180.00	100.00

Malvern Instruments Ltd.
Malvern, U.K.

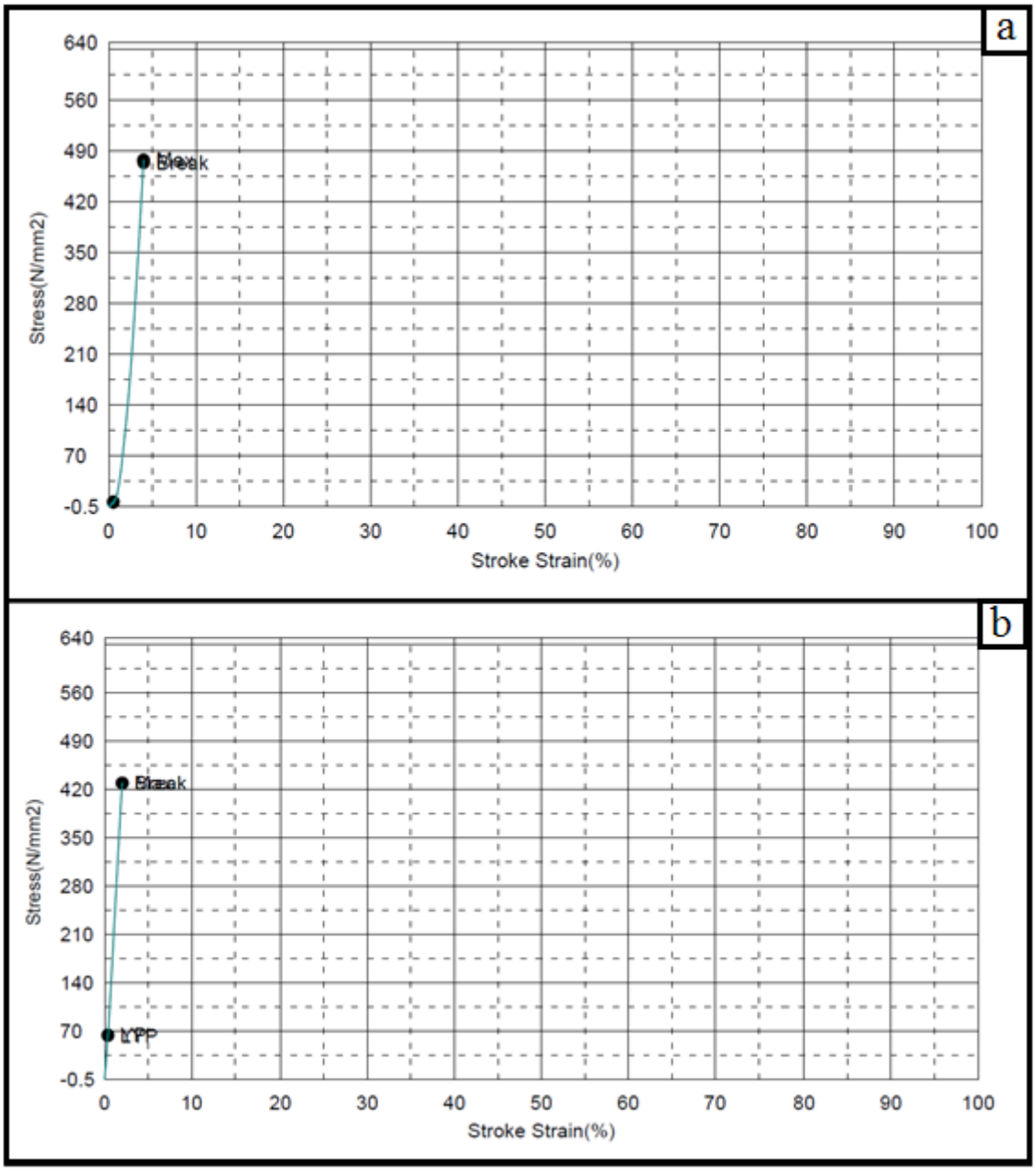
MasterSizer X Ver. 1.2b
Serial No. 32908-26

18 Apr 15 20:34

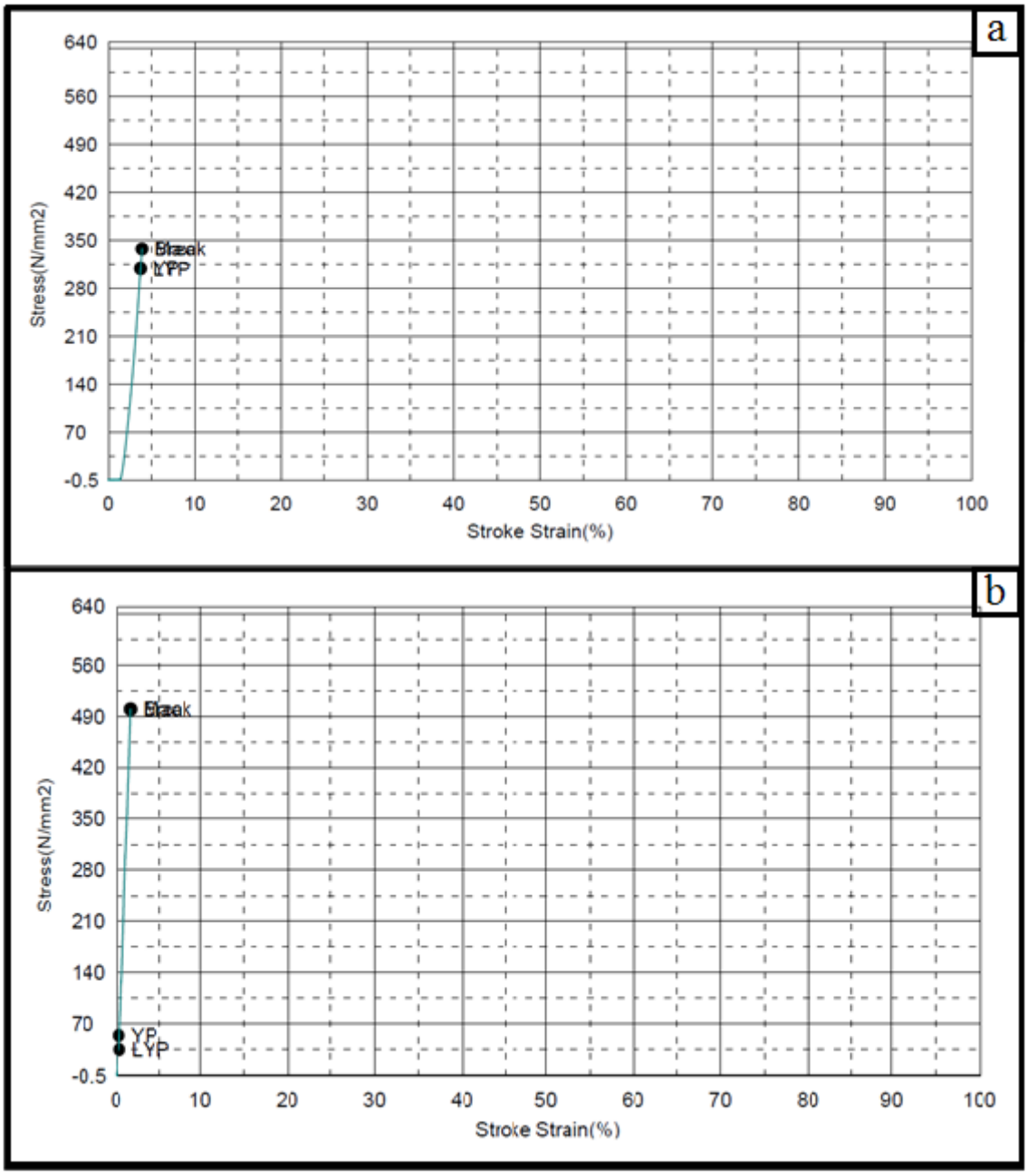
EK-7. Toz boyut ölçümünde kullanılan cihaz



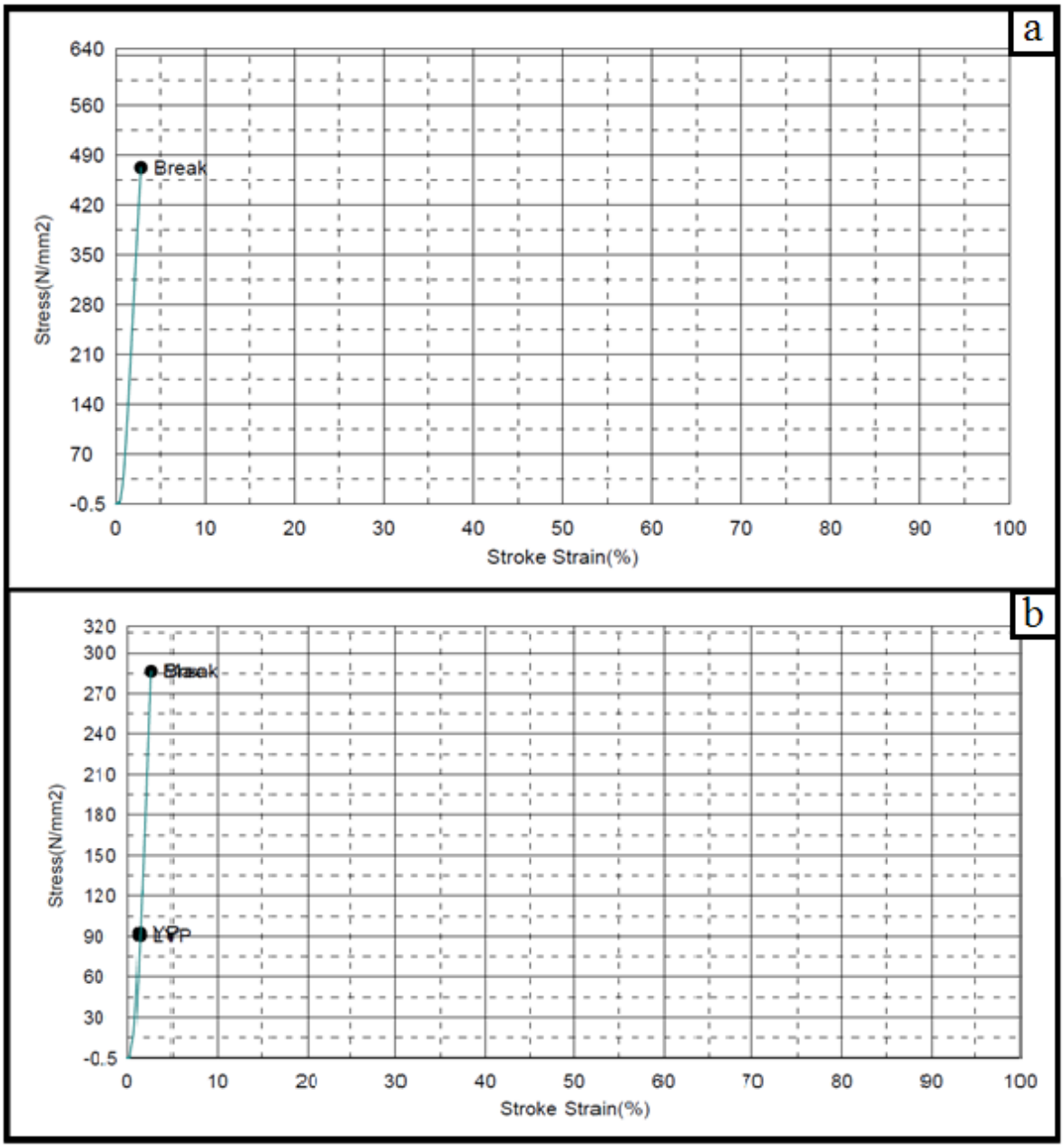
EK-8. 1200°C'de 60 dakika sinterleme sonrası numunenin (a) -20°C'nin altında üç nokta eğme grafiği (b) oda sıcaklığında üç nokta eğme grafiği (10 mikron tozlar)



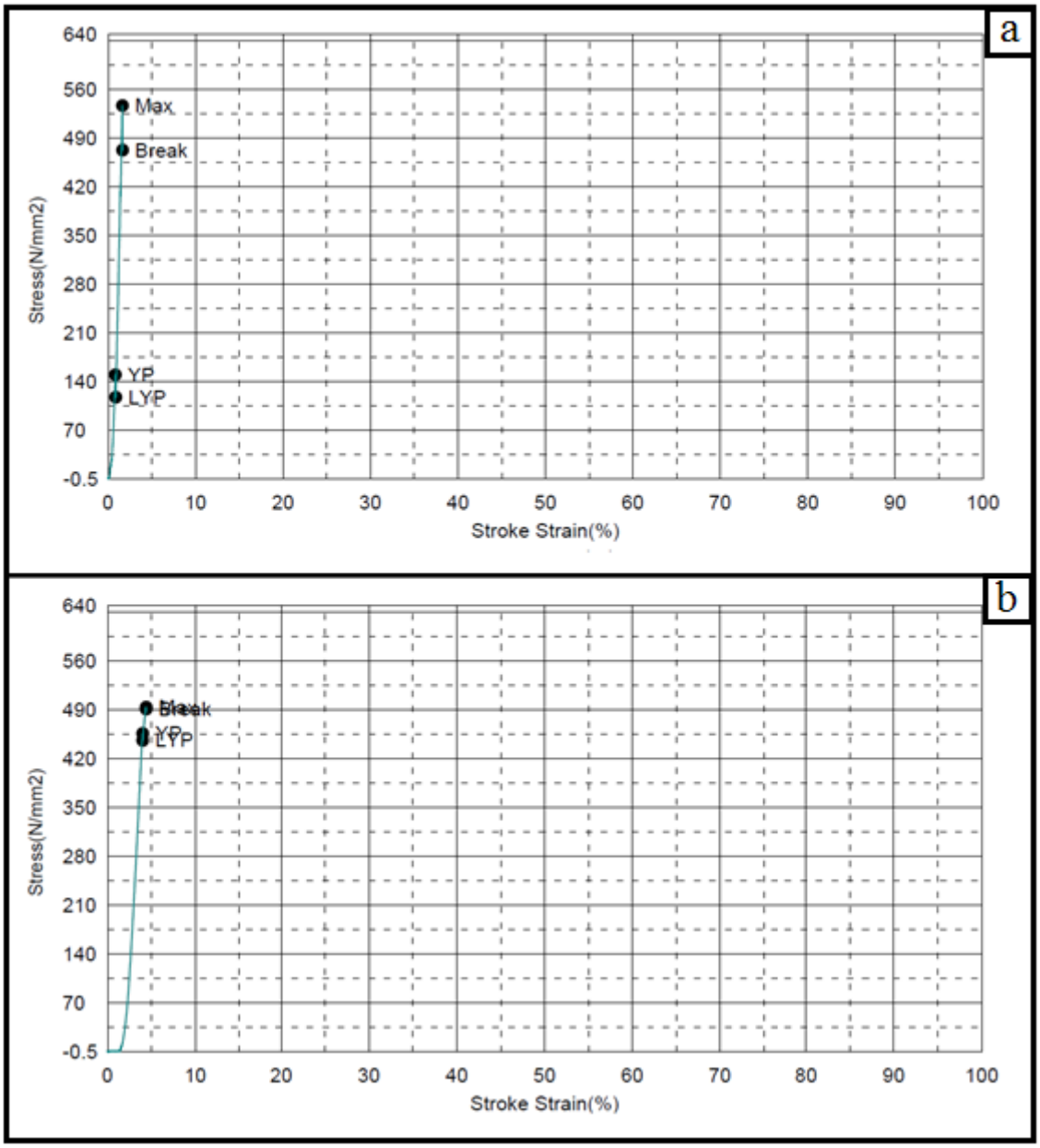
EK-9. 1200°C'de 90 dakika sinterleme sonrası numunenin (a) -20°C'nin altında üç nokta eğme grafiği (b) oda sıcaklığında üç nokta eğme grafiği (10 mikron tozlar)



EK-10. 1200°C'de 120 dakika sinterleme sonrası numunenin (a) -20°C'nin altında üç nokta eğme grafiği (b) oda sıcaklığında üç nokta eğme grafiği (10 mikron tozlar)



EK-11. 1200°C'de 90 dakika sinterleme sonrası numunenin (a) -20°C'nin altında üç nokta eğme grafiği (b) oda sıcaklığında üç nokta eğme grafiği (14 mikron tozlar)



EK-12. Farklı toz oranları 10µm toz boyutunda Reçete Y ile oluşturulan, 0,524 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri

%68 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	AKMADI			
190	0,524				
180	0,524				
170	0,524				

%66 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	116,7052323	293,9510451	2,067090327	2,468275009
190	0,524	73,75078853	465,1560436	1,867766668	2,667598668
180	0,524	47,90349354	716,1403578	1,680367187	2,854998149
170	0,524	42,38386491	809,4029431	1,627200557	2,908164779

%64 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	154,2833684	222,354654	2,188319112	2,347046224
190	0,524	127,2574602	269,5765335	2,104683252	2,430682084
180	0,524	91,03325421	376,8471785	1,959200068	2,576165268
170	0,524	68,31799952	502,1462168	1,834535141	2,700830195

%62 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	214	160,162617	2,330804179	2,204561156
190	0,524	164,2381781	208,8772866	2,215474119	2,319891217
180	0,524	125,1565913	274,1016246	2,097453726	2,43791161
170	0,524	69,90889548	490,7190246	1,844532441	2,690832895

%60 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	214,1703678	160,1791385	2,330759383	2,204605953
190	0,524	188,5647744	181,9301887	2,275460566	2,25990477
180	0,524	161,2473466	212,7515629	2,207492577	2,327872759
170	0,524	75,74468051	452,9113433	1,879352138	2,656013198

EK-13. Farklı toz oranları 10µm toz boyutunda Reçete Y ile oluşturulan, 0,698 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri

%68 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	AKMADI			
190	0,689				
180	0,689				
170	0,689				

%66 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	194,8953985	231,6150277	2,289801586	2,364766734
190	0,689	109,9727292	410,4717912	2,041285003	2,613283316
180	0,689	84,01297194	537,3063479	1,924346348	2,730221971
170	0,689	66,59400659	677,8493356	1,823435145	2,831133175

%64 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	205,6093049	219,546013	2,313042765	2,341525555
190	0,689	183,5457453	245,9370718	2,263744322	2,390823998
180	0,689	122,7812733	367,6513682	2,089132133	2,565436187
170	0,689	82,64820425	546,1788739	1,917233422	2,737334898

%62 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	282,969219	159,5251359	2,451739196	2,202829123
190	0,689	226,2883417	199,4831142	2,35466218	2,29990614
180	0,689	149,4645864	302,0160442	2,174538305	2,480030015
170	0,689	109,0085112	414,1025561	2,037460408	2,617107911

%60 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	401,179288	112,520024	2,603338503	2,051229816
190	0,689	305,4118193	147,8027381	2,48488584	2,16968248
180	0,689	153,3003369	294,4592559	2,185543109	2,46902521
170	0,689	114,3853303	394,6371706	2,058370331	2,596197989

EK-14. Farklı toz oranları 14µm toz boyutunda Reçete Y ile oluşturulan, 0,524 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri

%68 Toz - 14 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	AKMADI			
190	0,524				
180	0,524				
170	0,524				

%66 Toz - 14 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	120,051653	285,7572065	2,079368144	2,455997192
190	0,524	92,22890296	371,9617593	1,964867043	2,570498293
180	0,524	74,49836994	460,4882634	1,87214677	2,663218566
170	0,524	26,68977502	1285,347103	1,426344913	3,109020423

%64 Toz - 14 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	247,423852	138,6512445	2,393441564	2,141923772
190	0,524	116,6705511	294,0384242	2,066961249	2,468404087
180	0,524	76,738642	447,0449842	1,885014109	2,650351226
170	0,524	31,81983927	1078,120625	1,502697982	3,032667354

%62 Toz - 14 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	328,5534198	104,4141468	2,516605992	2,018759344
190	0,524	130,8171924	262,2409515	2,116664824	2,418700512
180	0,524	100,4287714	341,591603	2,00185815	2,533507186
170	0,524	39,62995869	865,6487702	1,59802362	2,937341716

%60 Toz - 14 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	478,2458367	71,73219789	2,679651198	1,855714138
190	0,524	172,745027	198,5911004	2,237405554	2,297959782
180	0,524	115,9465659	295,8744379	2,06425789	2,471107446
170	0,524	52,44607257	654,1123734	1,719712972	2,815652364

EK-15. Farklı toz oranları 14µm toz boyutunda Reçete Y ile oluşturulan, 0,689 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri

%68 Toz - 14 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	AKMADI			
190	0,689				
180	0,689				
170	0,689				

%66 Toz - 14 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	129,9659665	347,3271067	2,113829641	2,540738679
190	0,689	120,1986177	375,5509337	2,079899473	2,574668846
180	0,689	84,07288362	536,9234548	1,924655944	2,729912376
170	0,689	59,80743598	754,7674028	1,776755184	2,877813135
160	0,689	39,79612358	1134,298998	1,599840771	3,054727549

%64 Toz - 14 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	326,7045769	138,1697911	2,514155219	2,140413101
190	0,689	175,3898921	257,3734586	2,244004561	2,410563759
180	0,689	106,6483235	423,2668799	2,027954033	2,626614287
170	0,689	63,0614247	715,821175	1,799763778	2,854804541
160	0,689	43,69213654	1033,153943	1,640403282	3,014165037

%62 Toz - 14 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	360,0297593	125,3804775	2,5563384	2,098229919
190	0,689	209,5418741	215,4256914	2,321270824	2,333297496
180	0,689	123,4709315	365,5978179	2,091564725	2,563003595
170	0,689	78,53248438	574,8029428	1,895049337	2,759518983
160	0,689	53,34901262	846,13943	1,727126386	2,927441934

%60 Toz - 14 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	441,1936495	102,3149431	2,644629253	2,009939067
190	0,689	369,314703	122,228286	2,567396598	2,087171722
180	0,689	136,4298733	330,8711063	2,134909476	2,519658844
170	0,689	103,4142893	436,5035376	2,014580552	2,639987768
160	0,689	73,91042314	610,748812	1,868705689	2,785862631

EK-16. Farklı toz oranları 10µm toz boyutunda Reçete Y ile oluşturulan, 0,289 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri

%68 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,298	AKMADI			
190	0,298				
180	0,298				
170	0,298				

%66 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,298	116,5468107	167,5102144	2,066500394	2,224041295
190	0,298	73,58150896	265,3218387	1,86676869	2,423772998
180	0,298	47,554178	410,5376661	1,677188679	2,613353009
170	0,298	46,17971736	422,7566206	1,664451271	2,626090418

%64 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,298	154,8187886	126,1008527	2,189823665	2,100718023
190	0,298	127,2311693	153,4433847	2,104593518	2,18594817
180	0,298	91,14144602	214,2031107	1,959715915	2,330825773
170	0,298	68,2483912	286,0548199	1,834092418	2,45644927

%62 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,298	214,1496267	91,16420863	2,330717322	1,959824366
190	0,298	164,1450704	118,9361411	2,215227845	2,075313844
180	0,298	125,5098856	155,5477576	2,098677934	2,191863755
170	0,298	69,59355143	280,5257218	1,842569	2,447972689

%60 Toz - 10 µm Toz - Reçete Y					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,298	224,182209	87,08443606	2,350601144	1,939940544
190	0,298	155,6808152	125,4026145	2,192235097	2,098306591
180	0,298	124,3386077	157,0130277	2,094606	2,195935688
170	0,298	55,28952321	353,1009153	1,742642845	2,547898843

EK-17. Farklı toz oranları 10µm toz boyutunda Reçete X ile oluşturulan, 0,524 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri

%68 Toz - 10 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	AKMADI			
190	0,524				
180	0,524				
170	0,524				

%66 Toz - 10 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	96,29311171	356,262503	1,983595221	2,551770115
190	0,524	80,6569949	425,3273388	1,906642037	2,628723299
180	0,524	54,8736494	625,1748403	1,739363844	2,796001492
170	0,524	40,48810807	847,3012605	1,607327483	2,928037852

%64 Toz - 10 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	152,8703206	224,4099762	2,184323176	2,35104216
190	0,524	118,479818	289,5482587	2,073644378	2,461720958
180	0,524	87,56243877	391,7847137	1,942317849	2,593047487
170	0,524	52,92447977	648,1995695	1,723656598	2,811708738

%62 Toz - 10 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	164	208,9488455	2,21532536	2,320039976
190	0,524	126,1479588	271,9475237	2,100880227	2,434485109
180	0,524	113,3478152	302,6580172	2,054413153	2,480952183
170	0,524	63,26414587	542,2601463	1,801157649	2,734207687

%60 Toz - 10 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	322,8994894	106,2424257	2,509067358	2,026297978
190	0,524	228,9383026	149,8465945	2,359718458	2,175646877
180	0,524	151,3177865	226,7124426	2,17988998	2,355475356
170	0,524	69,39489206	494,3537482	1,841327505	2,694037831

EK-18. Farklı toz oranları 10µm toz boyutunda Reçete X ile oluşturulan, 0,689 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri

%68 Toz - 10 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	AKMADI			
190	0,689				
180	0,689				
170	0,689				

%66 Toz - 10 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	124,7499581	361,8494452	2,096040408	2,558527911
190	0,689	97,40361018	463,4397333	1,988575054	2,665993266
180	0,689	90,58608601	498,3182861	1,957061495	2,697506824
170	0,689	55,43519444	814,2968304	1,743785575	2,910782744

%64 Toz - 10 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	206,1888512	218,928923	2,314265179	2,340303141
190	0,689	160,5498898	281,1630901	2,205610012	2,448958308
180	0,689	100,1151997	450,8876099	2,000500018	2,654068301
170	0,689	62,67339274	720,2530636	1,797083205	2,857485114

%62 Toz - 10 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	312,5028564	144,4489297	2,494853991	2,159714328
190	0,689	251,9536917	179,1626978	2,401320726	2,253247593
180	0,689	130,8242636	345,0484022	2,116688299	2,537880021
170	0,689	77,0910519	585,5504888	1,887003972	2,767564348

%60 Toz - 10 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	539,8740892	83,61339065	2,732292484	1,922275835
190	0,689	394,9673137	114,2897186	2,596561156	2,058007163
180	0,689	210,3123992	214,6364327	2,322864878	2,331703442
170	0,689	88,6440707	509,2354488	1,947649691	2,706918628

EK-19. Farklı toz oranları 14µm toz boyutunda Reçete X ile oluşturulan, 0,524 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri

%68 Toz - 14 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	AKMADI			
190	0,524				
180	0,524				
170	0,524				

%66 Toz - 14 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524				
190	0,524				
180	0,524				
170	0,524				

%64 Toz - 14 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	192,7450032	177,9845102	2,284983128	2,250382208
190	0,524	118,5037354	289,4898197	2,07373204	2,461633296
180	0,524	74,41042524	461,0325084	1,871633786	2,663731549
170	0,524	42,69228543	803,5555993	1,630349404	2,905015932

%62 Toz - 14 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524	236,325704	145,1624788	2,37351096	2,161854376
190	0,524	134,0297137	255,9553703	2,12720109	2,408164246
180	0,524	90,64583152	378,4578333	1,957347837	2,578017499
170	0,524	44,22696595	775,6721326	1,645687147	2,889678189

%60 Toz - 14 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,524				
190	0,524				
180	0,524				
170	0,524				

EK-20. Farklı toz oranları 14µm toz boyutunda Reçete X ile oluşturulan, 0,689 MPa basınç altındaki reolojik özellikleri

%68 Toz - 14 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	AKMADI			
190	0,689				
180	0,689				
170	0,689				

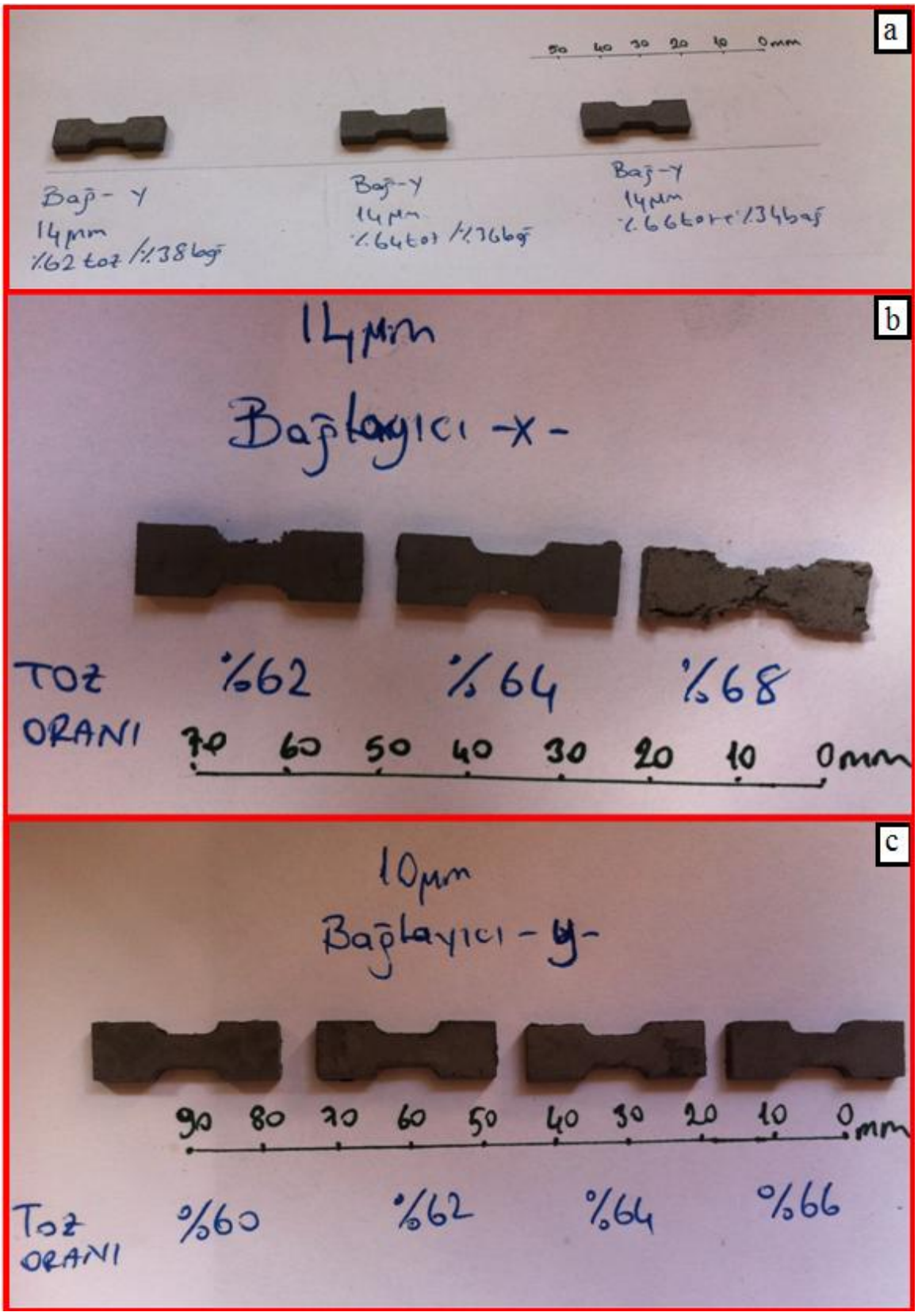
%66 Toz - 14 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689				
190	0,689				
180	0,689				
170	0,689				

%64 Toz - 14 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	195,7174089	230,6422478	2,291629458	2,362938862
190	0,689	170,5008039	264,7536088	2,231726431	2,422841889
180	0,689	128,8820434	350,2481955	2,110192413	2,544375906
170	0,689	60,47597275	746,4237625	1,781582863	2,872985457

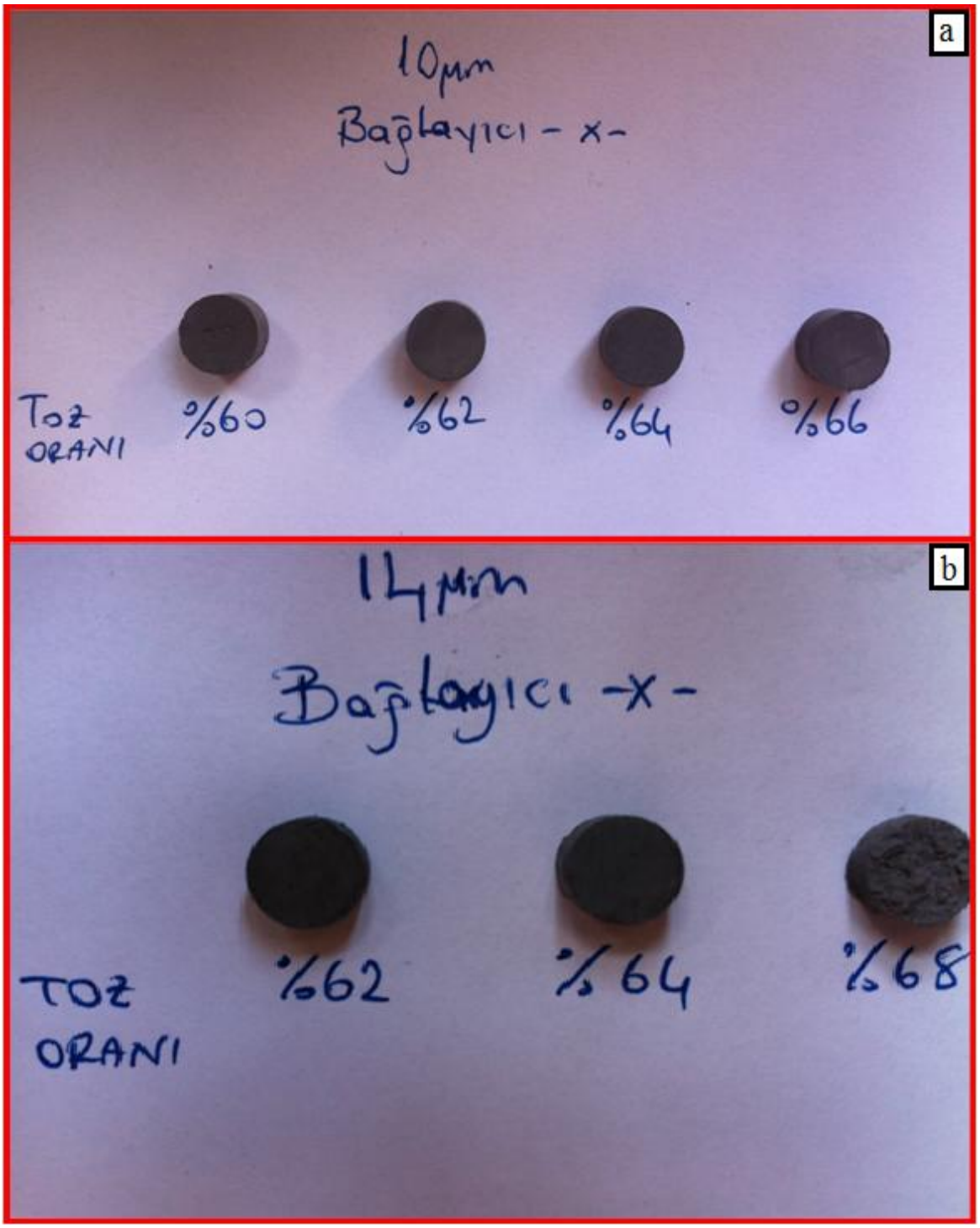
%62 Toz - 14 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689	219,712689	205,4533278	2,341855139	2,31271318
190	0,689	177,2491037	254,6738019	2,248584048	2,405984272
180	0,689	158,2636971	285,2246216	2,199381307	2,455187013
170	0,689	64,85166499	696,0608202	1,811921131	2,842647189

%60 Toz - 14 µm Toz - Reçete X					
Sıcaklık	Basınç (MPa)	Kayma hızı (s^{-1})	Görünür Viskozite (Pa s)	Log Kayma hızı (s^{-1})	Log Görünür Viskozite (Pa s)
200	0,689				
190	0,689				
180	0,689				
170	0,689				

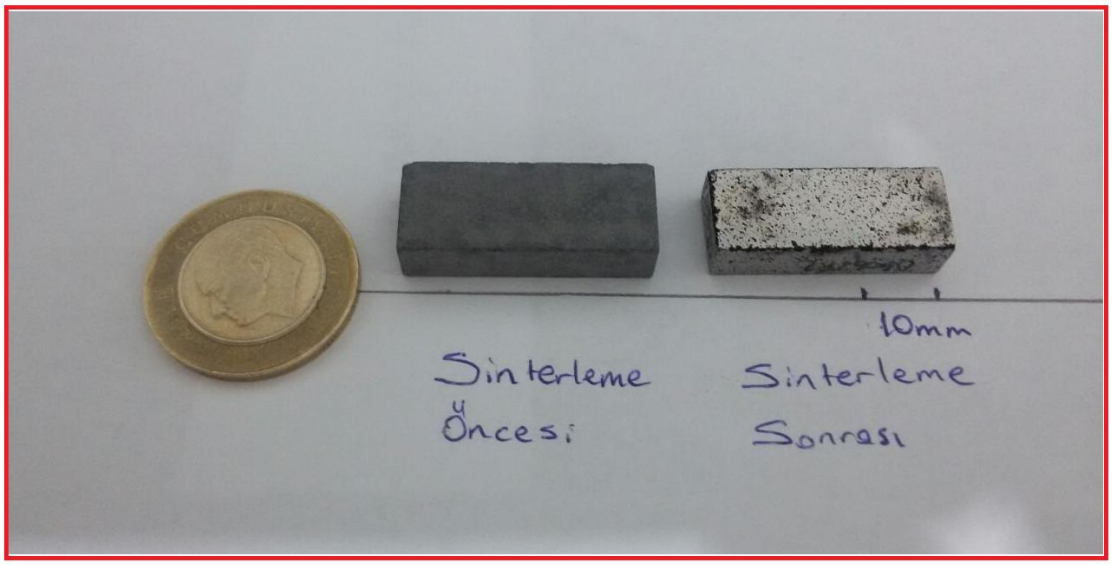
EK-21. Reoloji deneyleri için farklı bağlayıcı oranlarında üretilen örnek ham numunuler (a) 14mikron Reçete X, (b) 14mikron Reçete Y, (c) 10 mikron Reçete Y, (Çekme numuneleri)



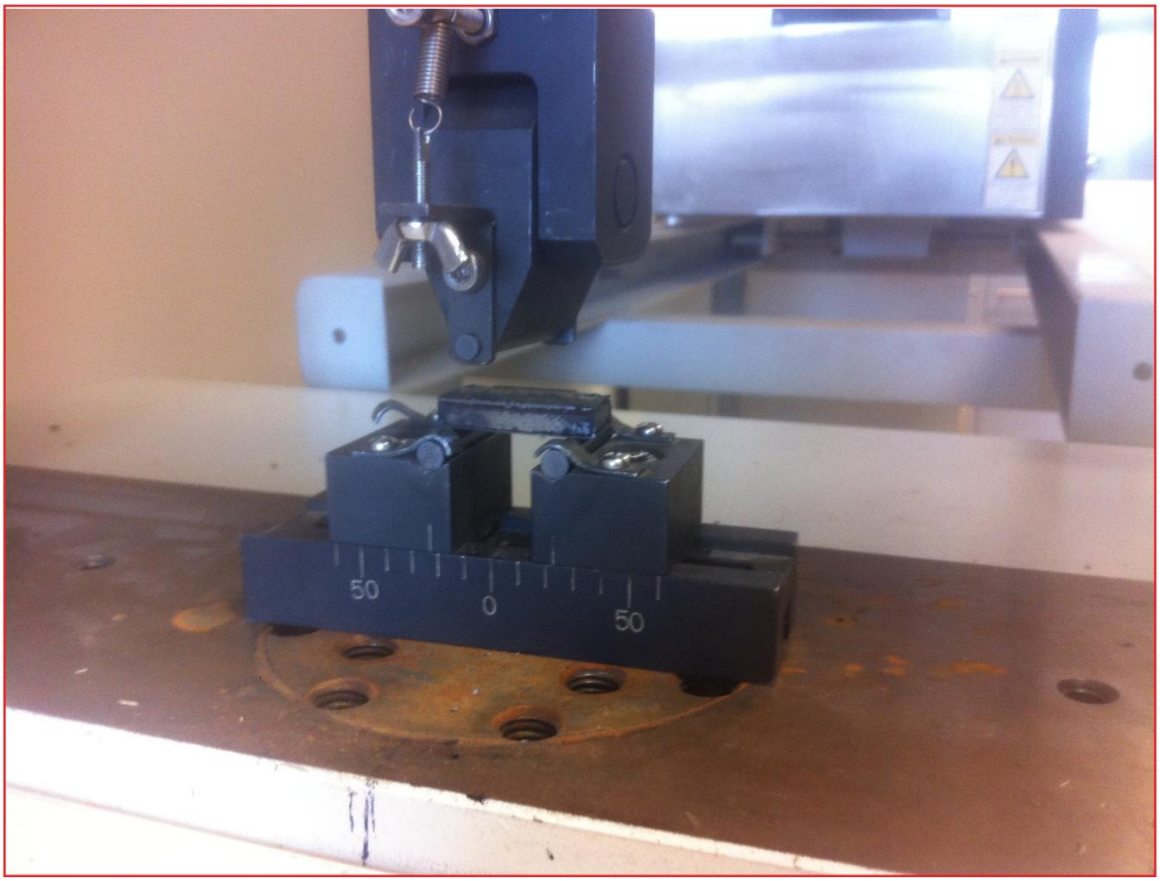
EK-22. Reoloji deneyleri için farklı bağlayıcı oranlarında üretilen örnek ham numunuler (a) 10mikron Reçete X, (b) 14mikron Reçete X, (Aşınma numuneleri)



EK-23. Üretilen örnek ham ve sinterlenmiş numune örnekleri



EK-24. Üç nokta eğme numune örneği



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler



Soyadı, adı : AKSÖZ, Sinan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 09.05.1984, ÇANKIRI
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (535) 975 07 74
e-mail : sinanaksoz@gazi.edu.tr
: sinanaksoz@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Metalürji Malzeme Bölümü	2009
Lisans 2	Anadolu Üniversitesi/Kamu Yönetimi	2009
Lisans 1	Gazi Üniversitesi / Döküm Öğretmenliği	2007
Lise	İstanbul Ticaret Odası Anadolu Teknik Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2010-Halen	Gazi Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

Yabancı Dil	Sınav	Puan
İngilizce	KPDS	62,5

Yayınlar

SCI, SCI-EXP., SSCI, AHCI Tarafından Taranan Makaleler

- Aksöz, S., Bican, O., Çalın, R., Bostan, B. (2014). Effect of T7 heat treatment on the dry sliding friction and wear properties of the SiC-reinforced AA 2014 aluminium matrix composites produced by vacuum infiltration. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. *Part J: Journal of Engineering Tribology*, 228 (3).312–319.
- Aksöz, S., Özdemir, A.T., Çalın, R., Altınok, Z., Bostan B. (2013). Sinterleme, Yaşlandırma ve Kriyojenik Isıl İşlemlerinin AA2014-B_4C Kompozit Yapısına ve Mekanik Özelliklerine Etkileri. *Gazi Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28:4:831-839.

- Aksöz, S., Özdemir, A.T., Bostan, B. (2012). AA2014 Alüminyum Alaşım Tozlarının Karbon İle Sentezlenmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Dergisi,* 1:109-115.

Kongre

- Tanış, N.A., Aksöz, S., Bostan, B. (2014). NiTi Şekil Bellekli Alaşım Tozlarının Preslenmesi ve Sinterlenme Özelliklerinin İncelenmesi, *7. Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı ve Sergisi, ANKARA*
- Aksöz, S., Özdemir, A.T., Bostan, B. (2012). In The System of Carbon Synthesized 2014 Aluminium, Research On The Effect of Al_4C_3 Phase on Further Age-Hardening. *16th International Metallurgy & Materials Congress,* İSTANBUL.
- Altınok, Z., Bostan, B., Çalın, R., Aksöz, S. (2012). The effect of Al_4C_3 Solid Particles to Mechanical Properties Consolidated by Infiltration Methods into 2014 Alloy, *16th International Metallurgy & Materials Congress, İSTANBUL*
- Aksöz, S., Özdemir, A.T., Bostan, B. (2011). AA 2014 Alüminyum Alaşım Tozlarında Ma ve Spex Yöntemleri Kullanılarak Karbon İlavesi ve Özelliklerinin Araştırılması. *6th International Powder Metallurgy Conference and Exhibition, ANKARA*
- Aksöz, S., Özdemir, A.T. (2011). 2014 Alüminyum-Karbon Sisteminde Al_4C_3 Fazının Sentezlenmesi ve Sonrası Yaşlanma İşlemine Etkisi, *6th International Powder Metallurgy Conference and Exhibition, ANKARA*
- Aksöz, S., Özdemir, A.T., Bostan, B. (2011). 2014 Alüminyum Alaşım Tozu ile % 2 Grafit Tozunun Hızlı Değirmende İşlenmesi ve Presleme Sonrası Uzun Tavlama Sürecinde Mikro-Yapısal Gelişmeler, *6th International Powder Metallurgy Conference and Exhibition, ANKARA*

Kitap Bölümü

- Aksöz, S., Bostan, B. (2014). *Characteric Properties of NiTi Shape memory Alloy Powders with Powder Injection Molding.* International Multidisciplinary Microscopy Congress**.** Springer Proceedings in Physics Switzerland. Springer International Publishing Switzerland. 18: 129-142.

Ödül

- 2015 Yayın Teşvik Ödülü (2015)
- 2014 Yayın Teşvik Ödülü (2014)

Projeler

- Leonardo Da Vinci Partnership Project, Open The Door For Your Future Through Language Learning (2013) Gazi Üniversitesi

- Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşımının Toz Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi İle Üretimi ve Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi (2012) Gazi Üniversitesi
- Difüzyonlu Absorpsiyonlu Mini Soğutuculardа Farklı Soğutucu Gazların Performansa Etkisi (2012) Gazi Üniversitesi
- TM Alaşım Tozlarının İnfiltrasyon Yöntemi Kullanılarak Özelliklerinin Geliştirilmesi ve Döküm Yöntemine Göre Üstünlüklerinin Araştırılması (2011) Gazi Üniversitesi
- Nehir Tipi Hidroelektrik Santraller İçin Françis Türbünü Tasarım Parametrelerinin Belirlenmesi (2011) Gazi Üniversitesi
- Gaz Atomizasyonu İle Al ve Alaşım Tozlarının Üretimi (2009) Gazi Üniversitesi

Hobiler

Yürüyüş, Slow Müzik Dinlemek, Kitap okumak, Yüzmek



GAZİ GELECEKTİR..