
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

BASINÇSIZ SİNTERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN GÖZENEKLİ NiTi ALAŞIMLARIN YAPISAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Naci Arda TANIŞ

DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2023

ETİK BEYAN

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

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

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

Naci Arda TANIŞ

30/01/2023

BASINÇSIZ SİNTERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN GÖZENEKLİ NiTi ALAŞIMLARIN YAPISAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

(Doktora Tezi)

Naci Arda TANIŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2023

ÖZET

Günümüzde NiTi şekil bellekli alaşımlar (ŞBA), şekil bellek ve süperelastiklik gibi eşsiz özelliklerinin yanı sıra iyi mekanik ve biyouyumluluk özellikler göstermektedir. Bu sayede kendilerine yaygın kullanım alanı bulmuşlardır. En önemli uygulama alanlarından birisi gözenekli yapıda bulundukları kemik implantlarıdır. Deneysel çalışmalarda 35 μm ortalama boyutuna sahip ön alaşımlı NiTi tozları ve bağlayıcı polimerler kullanılarak basınçsız sinterleme yöntemi ile üretilen gözenekli NiTi alaşımlarının, toz-bağlayıcı oranları, bağlayıcı türleri, kalıp içine akış sıcaklığı, çözündürme işlemi parametreleri ve sinterleme parametreleri incelenmiştir. Bağlayıcı reçetesinde polietilen glikol 8000, polipropilen ve stearik asit bulunmaktadır. Metal tozu- bağlayıcı oranı belirlenmiştir (hacimce %67 toz, %33 bağlayıcı) ve besleme stokları hazırlanmıştır. Besleme stokları 90 – 100 ^{o}C arasında mekanik karıştırma sonrası kalıplara akıtılmıştır ve çözündürme işlemleri saf suda, oda sıcaklığında 24 saat tutularak gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi 1050, 1125, 1200 ^{o}C sıcaklıklarda, her sıcaklık değerinde 1 ve 3 saat sürelerde argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak gözenek oranının 1125 ^{o}C'de arttığı daha sonra kısmen düştüğü belirlenmiştir. Tüm parametrelerde gözeneklilik oranı %40 – 45 arasında bulunmuştur. Optik mikroskopta gözenek yapılarının incelenmesinde açık gözenek boyutunun 1 saat sinterleme süresinde artan sinterleme sıcaklığı ile artmıştır, fakat 3 saat sinterleme süresindede 1200 ^{o}C sinterleme sıcaklığında azaldığı tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu incelemelerinde boyun bölgesinin kalınlığının ve taneler arası difüzyonun artan sıcaklık ve süre ile arttığı belirlenmiştir. Mikro bilgisayarlı tomografide yapılan analizlerde gözeneklerin numunelerde homojen dağıldığı belirlenmiştir. Nikel degragasyonu 1125 ^{o}C'de 3 saat sinterlenen numunede en yüksek oranda görülmüştür. Sertlik analizlerinde ise 1200 ^{o}C sıcaklıkta 3 saat sürede yapılan sinterleme işleminde sertlik değeri 405 HV elde edilmiştir, bu parametrelerin altındaki işlemlerde sertlik değeri 230 HV'yi geçmemiştir. Basma testi analizinde ise artan süre ve sıcaklıkla beraber basma dayanımlarının arttığı saptanmıştır ve en yüksek basma dayanımı 1200 ^{o}C'de 3 saat sinterlenen numunede 94,53 MPa bulunmuştur.

Bilim Kodu	:	91528
Anahtar Kelimeler	:	Basınçsız sinterleme, niti, gözenekli metaller
Sayfa Adedi	:	126
Danışman	:	Prof. Dr. Bülent BOSTAN

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POROUS NiTi ALLOYS PRODUCED BY PRESSURELESS SINTERING METHOD

(Ph. D. Thesis)

Naci Arda TANIŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2023

ABSTRACT

Today, NiTi shape memory alloys (SBAs) show good mechanical and biocompatibility properties and unique properties such as shape memory and superelasticity. In this way, they have found widespread use. One of the most critical application areas is porous bone implants. In experimental studies, powder-binder ratios, binder types, flow temperature into the mold, dissolution process parameters, and sintering parameters of porous NiTi alloys produced by pressureless sintering method using pre-alloyed NiTi powders and binder polymers with an average size of 35 μm were investigated. The binder recipe includes polyethylene glycol 8000, polypropylene and stearic acid. The metal powder-binder ratio was determined (67% powder, 33% binder by volume) and feedstocks were prepared. The feedstocks were poured into the molds after mechanical mixing at 90 – 100 C, and the dissolution processes were carried out by keeping them in distilled water at room temperature for 24 hours. The sintering process was carried out at temperatures 1050, 1125, and 1200 oC, in an argon gas atmosphere for 1 and 3 hours at each temperature value. It was determined that the pore ratio increased at 1125 oC depending on the sintering temperatures and then partially decreased. The porosity rate in all parameters was between 40 – 45%. In the examination of the pore structures in the optical microscope, it was determined that the open pore size increased with increasing sintering temperature in 1 hour sintering time but decreased at 1200 oC sintering temperature in 3 hours. In scanning electron microscopy examinations, it was determined that the thickness of the neck region and intergranular diffusion increased with increasing temperature and time. In the micro-computed tomography analyses, it was determined that the pores were homogeneously distributed in the samples. Nickel degradation was observed at the highest rate in the sample sintered at 1125 oC for 3 hours. In the hardness analysis, the hardness value was 405 HV in the sintering process performed at 1200 oC for 3 hours; the hardness value did not exceed 230 HV in the processes below these parameters. The compression test analysis determined that the compressive strength increased with increasing time and temperature, and the highest compressive strength was found to be 94.53 MPa in the sample sintered at 1200 oC for 3 hours.

Science Code	:	91528
Key Words	:	Pressureless sintering, niti, porous metals
Page Number	:	126
Supervisor	:	Prof. Dr. Bülent BOSTAN

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimimde verdiği destekle, bu tez çalışmasının hazırlanması süresince sağladığı bilgi, tecrübe ve yardımları ile yoluma ışık tutan kıymetli danışmanım Prof. Dr. Bülent BOSTAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Deney süresinde deneyim ve bilgilerini benimle paylaşan yardımları ile katkı sağlayan, Prof. Dr. Ahmet GÜRAL, Doç. Dr. Hakan GÖKMEŞE hocalarıma saygı, sevgi ve şükranlarımı sunmaktan mutluluk duyarım. Prof. Dr. Recep ÇALIN, Prof. Dr. Osman BİCAN, Doç. Dr. Uğur GÖKMEN, Öğr. Gör. Ufuk TAŞÇI, Öğr. Gör. Dr. Taha Alper YILMAZ, Arş. Gör. Onur OKUR, Arş Gör. Türker AKKOYUNLU, Öğr. Gör. Gözde ALTUNTAŞ, Yük. Müh. Sevgi BİLGEN, Müh. Muharrem KOÇAK'a teşekkür ederim. Çalışma ekibimde her daim yanımda olan arkadaşlarıma gönülden teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamda maddi manevi destek sağlayan kıymetli annem Ayşe TANIŞ ve canım kardeşim Cemre TANIŞ GİLİK, Kağan GİLİK ve Sarp GİLİK'e değerli arkadaşım Açelya Ecem YILDIZ, Arda İŞLER, Şeref BOYRAZ ve Önder METE'ye çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

RESİMLERİN LİSTESİ xiv

SİMGELER VE KISALTMALAR xvi

1.GİRİŞ 1

2. NiTi ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLAR 5

2.1. NiTi Faz Diyagramı 6

2.2. Termoelastiklik ve Martenzitik Dönüşümler 9

2.2.1. Martenzitik dönüşümün kristalografik yapısı 13

2.2.2. Faz dönüşüm sıcaklıklarını etkileyen faktörler 18

2.3. NiTi'nin Mekanik Davranışı 21

2.3.1. Martenzit başlangıç sıcaklığının altında: 21

2.3.2. Af (Östenit nihai sıcaklığı) üzerinde ancak Md'den (Gerilme kaynaklı martenzit oluşumu için maksimum sıcaklık) düşük sıcaklık: 21

2.3.3. Ms (Martenzit başlangıç sıcaklığı) ile Af (Östenit son sıcaklığı) arasındaki sıcaklık: 22

2.4. NiTi Alaşımında Oluşan Çökeltiler 23

2.4.1. Çeşitli çökeltilerin kristal yapıları 23

2.4.2. Ni-zengin ni-ti alaşımları 24

3. GÖZENEKLİ MALZEMELER 27

3.1. Gözenekli Metaller 31

Sayfa

3.2. Gözenek Karakteristiklerinin Tarifi 34
3.2.1. Gözenekli malzemelerin gözeneğe bağlı özellikleri 36
3.2.2. Yapısal özellikler 37
3.2.3. Mekanik özellikler 37
3.3. Gözenekli Metal Üretim Teknikleri 39
3.3.1. Genel üretim metotları 39
3.3.2. Toz yöntemleri 41
3.4. Gözenekli NiTi 48
3.4.1. NiTi Alaşımının biyouyumluluğu ve yüzey işlemleri 49
4. MALZEME VE YÖNTEM 51
4.1. Kullanılan Malzemeler 53
4.1.1. NiTi tozları 53
4.1.2. Bağlayıcı ve özellikleri 53
4.2. Karıştırma ve Besleme Stoğu Hazırlama 54
4.3. Kalıplara Dökme ve Suda Çözdürme (Debinding) 55
4.4. Sinterleme 56
4.5. Gözeneklilik ve Yoğunluk Ölçümü 57
4.6. Optik Mikroskop Karakterizasyonu 58
4.7. Mikrosertlik Analizleri 60
4.8. SEM ve EDS Analizleri 58
4.9. Basma Testi 61
4.10. DSC Analizi 60
4.11. XRD Analizi 59
4.12. Mikro CT Analizleri 59
4.13. Degregasyon Testi 62

Sayfa

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 63
5.1. Gözenek Oluşumunun Analizi ve Yoğunluk Ölçümleri 64
5.2. Optik Mikroskop Analizleri 65
5.3. SEM ve EDS Analizleri 71
5.4. XRD Analizleri 89
5.5. Mikro CT Analizleri 93
5.6. Degragasyon Analizi 96
5.7. DSC Analizleri 98
5.8. Sertlik Analizi 101
5.9. Basma Testi Analizi 103
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 111
KAYNAKLAR 115
ÖZGEÇMİŞ 125

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. NiTi alaşım sisteminde bulunan çeşitli fazların kristolagrafik bilgileri 24

Çizelge 2.2. Ni kompozisyonuna göre çeşitli NiTi alaşımlarının ön işleme karakteristikleri 25

Çizelge 3.1. Gözenekli malzeme alanında kullanılan yaygın eşitlikler 27

Çizelge 3.2. Gözenek ve gözeneklilik oranı ölçümünde kullanılan metotlar 30

Çizelge 5.1. Yoğunluk değerleri ve gözeneklilik oranı 65

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Ti-Ni fazları denge diyagramı 8

Şekil 2.2. NiTi alaşımının gerilim – genleme – sıcaklık diyagramı 10

Şekil 2.3. Östenit-martensit ara yüzeyindeki alışkanlık düzleminin şematik diyagramı 13

Şekil 2.4. Şekil bellek etkisinin şematik açıklaması 15

Şekil 2.5. NiTinol ($Ni_{50,8}Ti_{49,2}$) telin (-60 ^oC), A_f (25 ^oC) ve vücut sıcaklığında (37 ^oC) çekme gerilim – gerinim eğrileri 16

Şekil 2.6. NiTi fazı ile meta kararlı Ni4Ti3 çökeltisi arasındaki ön faz diyagramı 18

Şekil 2.7. Ni içeriğine göre dönüşüm sıcaklıklarını gösteren grafik 19

Şekil 2.8. Yaşlandırma süresi, sıcaklığı ve çökeltiler arasındaki bağlantı 20

Şekil 2.9. Östenitik fazın gerilme-gerinme davranışı 22

Şekil 3.1. Açık (a) ve kapalı (b) hücreli köpük arasındaki farkları gösteren çizimler 28

Şekil 3.2. Metal köpüklerin kaplayabileceği grafiğin bölgesinin bir temsili ile, bir dizi mühendislik malzemesinin, akma mukavemetine karşı yoğunluk grafiği üzerindeki konumunu gösteren bir grafik 33

Şekil 3.3. Belirtilen köpüklerin temel yapısal özellikleri ile bir kapalı hücreli köpüğün şematik tasviri 35

Şekil 3.4. Açık hücreli bir köpükte tipik bir gerilim-gerinim eğrisi örneği 38

Şekil 3.5. Gözenekli metal üretim teknikleri 39

Şekil 3.6. Direk köpürtme işleminin şematik gösterimi 40

Şekil 3.7. Köpürtme ajanı ile sıkıştırma tekniğinin şematik gösterimi 41

Şekil 3.8. SHS yönteminin şematik gösterimi a) yanma dalgası modu, b) patlama modu 42

Şekil 3.9. SPS yönteminin şematik gösterimi 44

Şekil 3.10. HIP yönteminin şematik gösterimi a) kapsülsüz, b) kapsüllü yöntem 45

Şekil 3.11. MIM Yönteminin şematik gösterimi 46

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.12. Basınçsız sinterleme tekniği a) basınçsız sinterleme tekniği, b) kompakt toz sinterleme metodu, c) basınçsız sinterleme SEM görüntüsü ve d) kompakt toz sinterlemenin SEM görüntüsü..... 48

Şekil 4.1. Deneysel çalışmaların iş akış şeması..... 52

Şekil 4.2. Gözenekli NiTi numunelerin üretim şeması..... 55

Şekil 4.3. Gözenekli NiTi numunelerinin sinterleme aşamalarının şematik gösterimi .. 57

Şekil 5.1. Üretilen gözenekli NiTi alaşımlarının gözenek boyutlarının grafiği..... 70

Şekil 5.2. Ön alaşımlı NiTi tozlarının sinterleme davranışları a) düşük sıcaklık düşük sürelerde NiTi tozları, b) Yüksek sıcaklık yüksek sürelerde sinterleme davranışı 77

Şekil 5.3. 1050 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri..... 79

Şekil 5.4. 1050 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri..... 81

Şekil 5.5. 1125 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri..... 83

Şekil 5.6. 1125 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri..... 85

Şekil 5.7. 1200 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri..... 87

Şekil 5.8. 1200 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri..... 89

Şekil 5.9. 1050 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin XRD analizi..... 90

Şekil 5.10. 1050 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin XRD analizi..... 90

Şekil 5.11. 1125 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin XRD analizi..... 91

Şekil 5.12. 1125 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin XRD analizi..... 91

Şekil 5.13. 1200 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin XRD analizi..... 92

Şekil 5.14. 1200 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin XRD analizi..... 92

Şekil 5.15. 1050 C'de 1 saat sinterlenen numunenin mikro bilgisayarlı tomografi görüntüsü..... 93

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.16. 1125 ºC de 3 saat sinterlenen numunenin mikro bilgisayarlı tomografi analizi 94

Şekil 5.17. 1250 ºC de 3 saat sinterlenen numunenin mikro bilgisayarlı tomografi analizi 94

Şekil 5.18. 3 saat sinterlenmiş numunelerin 103 μm aralıklı katmanlarında gözenek oranının incelenmesi 95

Şekil 5.19. 1050 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin ısıtma DSC analizi 97

Şekil 5.20. 1050 ºC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin ısıtma DSC analizi 98

Şekil 5.21. 1125 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin ısıtma DSC analizi 99

Şekil 5.22. 1125 ºC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin ısıtma DSC analizi 100

Şekil 5.23. 1200 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin ısıtma DSC analizi 101

Şekil 5.24. 1200 ºC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin ısıtma DSC analizi 102

Şekil 5.25. Gözenekli NiTi numunelerin sertlik değerleri 103

Şekil 5.26. 1050 ºC'de 1 ve 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi basma eğrisi 105

Şekil 5.27. 1125 ºC'de 1 ve 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi basma eğrisi 106

Şekil 5.28. 1200 ºC'de 1 ve 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi basma eğrisi 107

Şekil 5.29. NiTi degregasyon grafiği 110

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 3.1. Gözenekli metal yapının tipik karakteristiğini gösteren SEM görüntüsü 32

Resim 3.2. a) TiH2'nin erimiş alüminyum içinde parçalanmasıyla yapılan kapalı hücreli köpük, b) düşük yoğunluklu açık hücreli poliüretan köpük , c) yüksek yoğunluklu açık hücreli NiTi köpük ve d) içi boş paslanmaz çelik kürelerden oluşan bir yatağın sinterlenmesiyle yapılan karışık açık ve kapalı hücreler 35

Resim 3.3. Sıkışmış argon gazının genleşmesiyle işlenen, küçük pencere boyutuna sahip bir NiTi köpük örneği. Gözenekler arasındaki pencereler oklarla gösterilmiştir 36

Resim 3.4. SHS yöntemi ile üretilen NiTi numunenin makro ve mikro görüntüleri 43

Resim 4.1. Ortalama 34 μm boyutunda ön alaşımlı NiTi numunelerinin SEM görüntüsü 53

Resim 4.2. Suda çözündürme işlemi öncesi ve çözündürme işlemi sırasında gözenekli NiTi numunelerinin görüntüsü 56

Resim 4.3. SEM ve EDS analizlerinin gerçekleştirildiği cihaz 58

Resim 4.4. XRD analizlerinin yapıldığı cihaz 59

Resim 4.5. DSC analizlerinin yapıldığı cihaz 59

Resim 4.6. Sertlik analizlerinin yapıldığı cihaz 61

Resim 4.7. Basma testlerinin gerçekleştirildiği UTEST universal basma cihazı 59

Resim 5.1. 1125 ºC de 1 saat sinterlenen numunenin optik mikroskop resimleri (a) çözündürme işlemi öncesi, (b) sinterleme sonrası 65

Resim 5.2. 1050 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin optik mikroskop ve gözenek yapısı görüntüleri 66

Resim 5.3. 1050 oC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin optik mikroskop ve gözenek yapısı görüntüleri 67

Resim 5.4. 1125 oC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin optik mikroskop ve gözenek yapısı görüntüleri 68

Resim 5.5. 1125 oC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin optik mikroskop ve gözenek yapısı görüntüleri 68

Resim **Sayfa**

Resim 5.6. 1200 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin optik mikroskop ve gözenek yapısı görüntüleri 69

Resim 5.7. 1200 ºC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin optik mikroskop ve gözenek yapısı görüntüleri 70

Resim 5.8. Sinterleme işlemi sonrası gözenekli NiTi alaşımların 100x SEM görüntüleri a) 1050 ºC, 1 saat, b) 1050 ºC, 3 saat, c) 1125 ºC, 1 saat, d) 1125 ºC, 3 saat, e) 1200 ºC, 1 saat, f) 1200 ºC, 3 saat 72

Resim 5.9. Gözenekli NiTi numunelerin 500x SEM grafikleri a) 1050 ºC, 1 saat, b) 1050 ºC, 3 saat, c) 1125 ºC, 1 saat, d) 1125 ºC, 3 saat, e) 1200 ºC, 1 saat, f) 1200 ºC, 3 saat 73

Resim 5.10. Gözenekli NiTi numunelerin 1000x SEM grafikleri a) 1050 ºC, 1 saat, b) 1050 ºC, 3 saat, c) 1125 ºC, 1 saat, d) 1125 ºC, 3 saat, e) 1200 ºC, 1 saat, f) 1200 ºC, 3 saat 75

Resim 5.11. 1050 ºC'de 1 saat sinterleme sonrası numunenin SEM analizlerinde belirlenen fazları a) NiTi SEM görüntüsü, b) Ni-zengin faz, c) NiTi fazı ve d) Ti-zengin faz 78

Resim 5.12. 1050 ºC'de 3 saat sinterleme sonrası numunenin SEM analizlerinde belirlenen fazları a) NiTi SEM görüntüsü, b) Ni-zengin faz, c) NiTi fazı ve d) Ti-zengin faz 80

Resim 5.13. 1125 ºC'de 1 saat sinterleme sonrası numunenin SEM analizlerinde belirlenen fazları a) NiTi SEM görüntüsü, b) Ni-zengin faz, c) NiTi fazı ve d) Ti-zengin faz 82

Resim 5.14. 1125 ºC'de 3 saat sinterleme sonrası numunenin SEM analizlerinde belirlenen fazları a) NiTi SEM görüntüsü, b) Ni-zengin faz, c) NiTi fazı ve d) Ti-zengin faz 84

Resim 5.15. 1200 ºC'de 1 saat sinterleme sonrası numunenin SEM analizlerinde belirlenen fazları a) NiTi SEM görüntüsü, b) Ni-zengin faz, c) NiTi fazı ve d) Ti-zengin faz 86

Resim 5.16. 1200 ºC'de 3 saat sinterleme sonrası numunenin SEM analizlerinde belirlenen fazları a) NiTi SEM görüntüsü, b) Ni-zengin faz, d) Ti-zengin faz 88

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklamalar**
As	Östenit fazı başlangıç sıcaklığı
Af	Östenit fazı bitiş sıcaklığı
B19'	Martenzit monoklinik faz
B2	Östenit fazı
°C	Santigrat derece
Ms	Martenzit fazı başlangıç sıcaklığı
Mf	Martenzit fazı bitiş sıcaklığı
R	Rombohedral faz
µ	Mikro
Rs	R fazı başlangıç sıcaklığı
Rf	R fazı bitiş sıcaklığı

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
ağ.	Ağırlıkça
at.	Atomik
dak.	Dakika
SHS	Kendinden ilerleleyen yanma sentezi
SPS	Kıvılcım Plazma Sinterleme
MIM	Metal enjeksiyon kalıplama
ŞBA	Şekil Bellekli Alaşım
ŞBE	Şekil bellek etkisi
mm	Milimetre
nm	Nanometre
EDS	Enerji dağılım spektrometre
DSC	Difarensiyel taramalı kalorimetre
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

Kısaltmalar	Açıklamalar
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
XRD	X ışınımı kırınımı

1. GİRİŞ

İlerleyen teknoloji ile üretilen malzemeler, insanların ve sanayinin ihtiyaçlarını karşılama da oldukça önemli bir role sahiptir. Bu sebeple malzeme bilimcilerin araştırmaları da ihtiyaç duyulan bu yeni malzemelerin üretimi ve özelliklerinin geliştirilmesi üzerine olmaktadır. İnsanlık tarihinin başlangıcından beridir metal malzeme üretimi teknolojisinin gelişimi metal malzemelerin tam yoğun olarak üretilmesi üzerine olmuştur. Fakat ilerleyen teknoloji gözenekli malzemelere de ihtiyaç olduğunu ortaya çıkarmıştır ve son zamanlarda gözenekli metallerin üretimi üzerine de çalışmalar başlamıştır [1].

Gözenekli metaller arasında NiTi alaşımları, eşsiz şekil bellek etkisi ve süperelastiklik özelliklerinin yanında iyi biyouyumluluğu ve mekanik özellikleri sayesinde özellikle biyomedikal sektöründe kendilerine oldukça geniş alan bulmuşlardır. Özellikle kemik implantı, medikal vida ve dental vidalarda gözenekli yapısı sayesinde çok fazla kullanım alanı bulmaya başlamıştır. Açık gözenek yapısı sayesinde içerisinde doku büyümesine, vücut sıvılarının gözenekleri içerisinde rahat hareketine izin vermesi ve gözenekli yapısı sayesinde kemiğe yakın elastisite modülü ile kemik-implant arayüzeyinde ortaya çıkan "gerilim-kalkanı etkisini" indirgemesi tercih edilme sebeplerinin en önemlileridir [2].

Şekil bellekli alaşımların ilk potansiyelleri Arnie Ölander tarafından 1932 yılında keşfedilmiştir fakat 1962 yılına kadar bir gelişme olmamıştır, bu sene içerisinde William Buehler ve Frederick Wang tarafından NiTi alaşım sistemi içerisinde şekil bellek etkisini tekrar keşfetmişlerdir . NiTi ŞBA'lar ilk defa bu yıl içerisinde Amerika Birleşik Devletleri Deniz Harp laboratuvarında üretilmiş ve NiTinol (NiTi Naval Ordanace Laboratuary). NiTi alaşımlarının bu sıradışı özellikleri tesadüfen keşfedilmiştir. Fakat NiTi alaşımları bu eşsiz özellikleri eş atomik oranda göstermektedir. Bu keşiften sonra NiTi alaşımları öncelikle dişçilik alanında kendine kullanım alanı bulmuştur [3]

Gözenekli metallerin üretimi için döküm, toz metalurjisi ve eklemeli imalat üretim yöntemlerinde birçok metot kullanılmaktadır. Oksitlenmenin problem olmadığı metal alaşımlarında bu yöntemlerin çoğu kolay uygulanabilmekte ve düşük maliyet ile üretilebilmektedir. Fakat içerisinde Ti gibi oksitlenebilirliği yüksek elementleri içeren metal alaşımlarını üretmede bu üretim yönteminde ek olarak vakum ya da inert gaz ile oksijensiz bir ortam oluşturmak gereklidir. Döküm yöntemi ile üretilen gözenekli NiTi metallerinin en

büyük problemi ergitme sıcaklığının yüksek olması ve Ti atomlarının serbest kalan iyonlarının oksitlenmemesi için vakum ortamı oluşturulması gerekliliğidir. Ayrıca yer tutucular kullanılsa da gözenekleri birbirine kanallar ile bağlı açık gözenekli bir malzeme üretmek oldukça zordur [4]. Toz metalurjisi yöntemleri olan spark plazma sinterleme yönteminde homojen dağılmış uniform gözenek üretimi zorken üretilen parçanın şekli o sıcaklıkta dayanacak kalıbın ve sinterleme cihazının hacmi ile sınırlıdır. Kendinden ileyeleyen yanma sentezi (SHS) ile üretimde ise gözenekliliği kontrol etmek yine zordur [5]. Soğuk izostatik presleme ve metal enjeksiyon kalıplama gibi yöntemlerde ise SPS de olduğu gibi üretim kalıpla sınırlı kalmaktadır ve kalıpların maliyeti oldukça pahalıdır [6]. Eklemeli imalat ile üretimde ise istenen gözenek yapısı üretilebilmektedir fakat seçici lazer ergitme (SLM) yöntemi gibi eklemeli imalat yöntemlerinde uygulanan ısı enerjisinin yüksekliği üretilen parçaların mikroyapısının kontrolünü oldukça zorlaştırmaktadır. Ayrıca eklemeli imalat ile üretimin maliyeti günümüzde oldukça yüksektir [7].

Toz metalurjisi yöntemleri üzerine çalışmalar genellikle basınçla paketlenen tozların temas yüzeyinden yaptığı boyun verme işlemi ile sinterleme mekanizmalarını içermektedir. Basıncın uygulanması için kalıplama yapılması gerekmekte ve bu durum karmaşık yapıda parçaların üretimini zorlamaktadır. Gözenekli metallerin toz metalurjisi ile üretiminde kullanılabilecek farklı bir mekanizma ise birbirine gevşek halde temas eden tozların şişmesiyle boyun verme bölgeleri oluşturması ve birleşmeyi gerçekleştirmesidir. Basınçlı mekanizmalara göre avantajı açık gözeneklilik sağlamasıdır [8].

NiTi şekil bellek alaşımları, süper elastiklik ve şekil hafıza etkisi olmak üzere iki özellik sergileyen akıllı malzemelerdir. Bu malzemeler, termo-mekanik bir işleme tabi tutulduklarında şekillerini ya da önceki hallerini ezberleyebilirler. Bu eşsiz özellikleri nedeni ile, otomotiv, havacılık, robotik ve biyomedikal endüstrisi dahil olmak üzere geniş uygulama alanı bulmuşlardır.

Tez çalışmasında NiTi toz metalurjisine genelde kullanılan üretim yöntemlerinin dışında, paketleme mekanizmasının dışına çıkılarak serbest halde birbirine temas eden tozların genleşmesi ve temas noktalarından difüzyonla sinterlendikleri gevşek sinterleme yöntemi kullanılmıştır. Üretilmek istenen metallerin açık gözenekli yani birbirine bağlı gözenekler olması basınç olmadan parça üretimine izin vermektedir. Çalışmada metal enjeksiyon kalıplama yöntemine benzer şekilde tozlar akışkanlık kazanması, tozların paketlenmeden bir

arada durması ve döküldükleri kalıptan rahat ayrılabilmeleri için polimer bazlı kimyasallar ile karıştırılmış ve besleme stoğu ısıtılarak akışkan besleme stoğunun kalıplara serbest halde (basınçsız) dökülmesiyle ham numuneler üretilmiştir. Sinterleme aşaması ise ön çalışmaların ve literatürden alınan verilerle faz diyagramında NiTi fazı aralığında kalan bölgede gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın amaçlarının en başında, gözenek boyutu, gözenek oranı ve son ürün üretebilme yeteneğine sahip bir üretim yöntemi ortaya çıkarmaktadır. Bu üretim yönteminin genelde kullanılan üretim yöntemlerinde olduğu gibi, pahalı bir süreç olmamasına, maliyet etkisinin düşürülmesi de göz önüne alınmıştır.

Tez çalışmasında numunelerin üretimi için bağlayıcı polimerler ile ön alaşımlı NiTi tozları karıştırılarak, akışkan bir besleme stoğu hazırlanmıştır. Hazırlanan besleme stoğu basınç olmadan kalıplara akıtılmıştır ve çıkarılmıştır. Numunenin planlanan yöntem ile üretilebilirliği anlaşıldıktan sonra, sinterleme sıcaklıkları ve sürelerinin, üretilen ürünlerin gözenek ve tane yapısı üzerine etkileri incelenmiş, bu inceleme optik mikroskop ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerde sıcaklık ve süreye bağlı olarak oluşan fazların kimyasal kompozisyonu ve pikleri için SEM cihazına entegre elektron kırınım spektrometresi (EDS) ve X ışın kırınımı (XRD) cihazları ile incelenmiştir. NiTi şekil bellekli numunelerin süperelastiklik ve şekil bellek etkileri gibi özellikleri için önemli olan östenit fazı başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını saptamak için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi gerçekleştirilmiş. Mekanik özelliklerinin belirlenmesi için sertlik ve basma testleri gerçekleştirilmiştir.

2. NiTi ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLAR

Şekil hafızası davranışın nihai keşfine yönelik oluşum, kauçuk benzeri bir davranışa dikkat çeken Ölander [9], tarafından 1932'de Au-47,55 Cd alaşım sistemindeki şekil hafızası ile ilgili fenomenin ön raporlarıyla ortaya konulmuştur. Au-Cd alaşımlarının sadece martenzitin yaşlanması ile kauçuk benzeri davranış sergiledikleri ve yeni dönüştürülmüş numunenin sadece şekil hafıza etkisi gösterdikleri saptanmıştır [10]. Bunu Greninger ve Mooradian tarafından 1938'de yapılan çalışmalar izlemiştir. Kurdyumov ve Khandros 1949'da bir Cu-Zn alaşımında martenzitik fazın sıcaklığa bağlı oluşumunu incelemiştir, on yıl içinde martenzitik dönüşümlerin termal tersinirliğini için kristalografik ve kinetik bir temel veren martenzitlerin termoelastik davranışını keşfetmişlerdir [11]. Kısa süre sonra, 1950'de In-Tl ve Au-Cd dahil olmak üzere çeşitli alaşımların martenzitlerinde ikiz katmanlı yapılar gözlemlenmiştir [11].

Au-Cd alaşımlarında şekil hafıza etkisinin (ŞBE) 70 yıldan daha uzun bir süre önce keşfedilmesinden bu yana, çok sayıda alaşım sisteminin ŞBE davranışı sergilediği rapor edilmiştir [12]. Bununla birlikte, bu keşiften yaklaşık on yıl sonra, ŞBE üzerinde araştırmalar, Buehler ve meslektaşları tarafından (1961'de) ABD Deniz Mühimmat Laboratuvarında (NOL) NiTi alaşımında ŞBE'nin keşfiyle yeniden canlanmıştır [13]. Katı termal özellik gerekliliklerini zorunlu kılan termal kalkan malzemelerinin değerlendirilmesi sırasında, sıcaklığa bağlı akustik sönümleme özellikleri, yüzey kabartması, olağandışı mikro sertlik davranışı, yüksek mukavemet, iyi korozyon direnci ve iyi süneklik sergileyen NiTi alaşımının diğer alaşımlara göre bu farklılığı, onun atipik özelliklerine ilişkin daha fazla araştırmayı teşvik etmiştir. Daha sonra, bir proje incelemesi sırasında bükülmüş bir oluklu NiTi şeridi bir boru çakmağı ile ısıtılarak düzleştirildiğinde şekil hafızası özelliği keşfedilmiştir. NiTi'nin şekil bellek özelliğinin tesadüfi keşfi sonrası NiTi şekil bellek alaşımları hakkında detaylı rapor açıklanmıştır [14]. O zamandan beri NiTi alaşımlarının mukavemet ve dayanıklılık açısından üstünlüğü nedeniyle süneklik, korozyon direnci ve biyouyumluluk gibi özellikleriyle NiTi alaşımları birçok şekil hafızalı uygulama için ana malzemeler olmuştur.

Şekil hafıza etkisinin mikroyapısal gizemlerine dair iç görüye rağmen, endüstrinin Ni-Ti alaşımını tasarlama çabası geride kalmıştır. Öncelikle, sigmoid gerilim-gerinim eğrisi (yani

yüksek doğrusal olmayan), histerezis, yorulma, adiyabatik ısıtma ve soğutma gibi olağan dışı özellikler, ürün tasarımcıların dikkatini çekmiştir. Ek olarak, alaşım eritme yöntemleri ve onu takip eden işleme adımları, yalnızca birkaç ürünün geliştirilmesiyle sonuçlanan, güvenirlik sorunuyla birleşen genel ekonomi açısından büyük bir zorluk teşkil etmiştir [15].

2.1. NiTi Faz Diyagramı

Ti-Ni alaşım sisteminin faz diyagramı alaşımların ısıl işlemleri ve şekil hafıza özelliklerinin iyileştirilmesi için önemlidir. Faz diyagramı kurulmadan önce 30 yıldan fazla bir süredir tartışmalıydı. NiTi alaşımları için ilgi alanı, Ti_2Ni ve $TiNi_3$ fazları ile sınırlanan merkezi bölge ile sınırlıdır. Eş atomik bileşime yakın tek fazlı bir "NiTi" nin varlığı ilk olarak Laves ve Wallbaum [16] tarafından daha yüksek sıcaklıklarda fark edilmiştir. Duwez ve Taylor [17] ilk olarak 800 ^oC'de (ve 650 ^oC'de) TiNi'nin Ti_2Ni ve $TiNi_3$'e ayrışmasını bildirmiştir. Margolin vd. [18] daha yüksek saflıkta alaşımlar kullanarak, böyle bir ayrışmaya dair kanıt bulamamışlardır. 1955 yılında Poole ve Hume Rothery [10] faz diyagramının kapsamlı bir incelemesini yapmıştır. Metalografik olarak 900 ^oC'nin üzerindeki "TiNi" fazının çözünürlük sınırını belirlemişlerdir. Yapılan incelemere göre, Ti bakımından zengin taraftaki sınır %50 Ni'ye yakındır ve çok diktir. Ni bakımından zengin tarafta ise sıcaklık düştükçe çözünürlük önemli ölçüde azalır. Ayrıca, Duwez ve Taylor'ın, TiNi'nin ötektoidal olarak Ti_2Ni ve $TiNi_3$'e ayrıştığı sonucunu doğrulamışlardır.

1961'de Purdy ve Parr yüksek sıcaklıklı X-ışını kırınımı ve metalografik teknikleri kullanarak faz diyagramını incelemişlerdir. Onlar tarafından önerilen diyagram, "TiNi" fazının daha düşük sıcaklıklara uzanması bakımından Margolin ve diğerlerininkine benzerdi, ancak Ni bakımından zengin yüzeylerde sıcaklığın düşürülmesiyle çözünürlük aralığının hızla azalması nedeniyle ikincisinden farklıdır. Aynı zamanda, 900 ^oC'nin üzerindeki sıcaklıklarda Ni bakımından zengin tarafta azaltılmış çözünürlükte Hume-Rothery'ye benzerdir, ancak ötektik ayrışmanın yokluğunda ikincisinden farklıdır. Ayrıca, "TiNi" fazının "p fazı" adı verilen bir faza dönüştüğünü, 36 ^oC'de geçici olarak indekslenmiş altıgen olduğunu ve dönüşümün tersine çevrilebilir olduğunu bulmuşlardır. Difüzyon kontrollü bir süreci engellemek için dönüşümün düşük bir sıcaklıkta gerçekleştiğini fark ettiler. "Martenzitik" terimini kullanmamış olmalarına rağmen, bu, Ti-Ni alaşımındaki martenzitik dönüşümün ilk gözlemi olmuştur.

1963 yılında şekil hafıza etkisi keşfedildikten sonra, faz diyagramı Wasilewski vd. tarafından yeniden incelenmiştir [19]. 1971'de metalografi, X-ışını kırınımı ve EPMA (X-ışını probu mikro analizörü) kullanılarak yapılmıştır Sonuç olarak, yeni bir Ti_2Ni_3 fazı bulmuşlar ve 625^oC'te peritektoid reaksiyonu içeren bir faz diyagramı önermişlerdir. Ayrıca "TiNi" fazının çözünürlük aralığının 500 ^oC veya altında çok dar olduğunu fark ettiler. Faz diyagramı, Ti bakımından zengin taraftaki dikey sınırın ve Ni bakımından zengin taraftaki büyük çözünürlük sınırının karakteristiğidir ve bu, 500 ^oC'ye kadar önemli ölçüde ihmal edilebilir seviyeye düşürmektedir. Bu özellikler daha sonra diğer çalışanlar tarafından desteklenmiştir ancak peritektoid reaksiyon diğer çalışanlar tarafından hiçbir zaman doğrulanamamıştır [10].

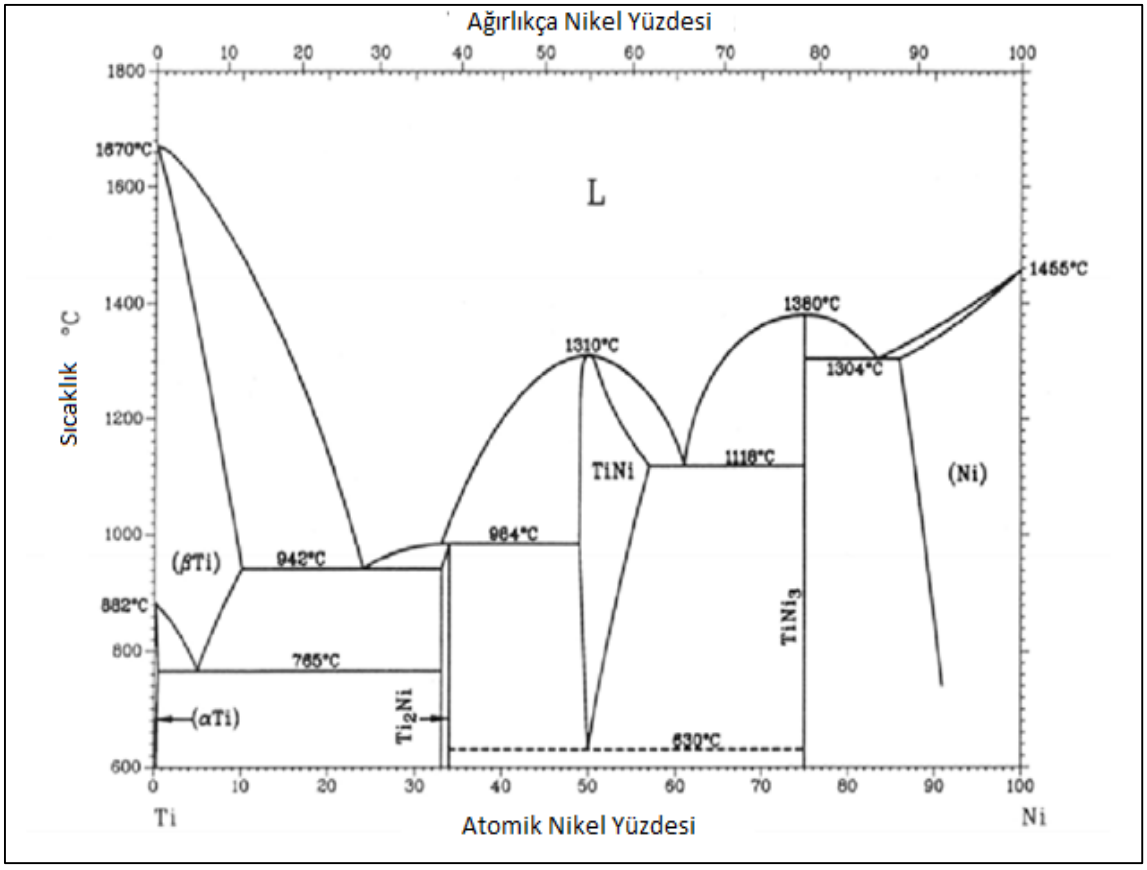
NiTi faz diyagramı şu aşamalarda kurulmuştur. (1) Ti bakımından zengin taraftaki "TiNi" sınırı neredeyse dikeydir. (2) Ni bakımından zengin taraftaki sınır, azalan sıcaklıkla önemli ölçüde düşer ve çözünürlük yaklaşık 500 ^oC'de ihmal edilebilir hale gelir. (3) 630 ^oC'de ötektoid bozunma olasılığı, elde edilen doğrudan bir kanıt olmadığı için gerçekçi görünmemektedir. Duwez ve Taylor, Poole ve Hume-Rothery tarafından Ti_2Ni ve $TiNi_3$'e indekslenen Debye-Scherrer modellerinde çok yaygın ve silik çizgiler, o zamana kadar X-fazı ve Ti_2Ni_3 fazı bilinmediğinden diğer yapılara indekslenebilirdi. Öte yandan, "X fazı" ve "Ti_2Ni_3" fazlarının varlığının nasıl anlaşılmasında zorluklar yaşanmıştır. Ancak, bu zorluklar Nishida vd. çalışmalarıyla giderilmiştir [10].

Metalografi, elektron mikroskobu ve EDS (enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi) kullanarak bir $Ti_{52}Ni$ alaşımı için daha yüksek sıcaklıklarda difüzyon kontrollü dönüşümleri kapsamlı bir şekilde incelediler. Sonuç olarak, her bir bileşenin EDS tarafından onaylandığı Ti_3Ni_4, Ti_2Ni_3 ve $TiNi_3$ olmak üzere üç fazın yaşlanma sıcaklığına ve süresine bağlı olarak ortaya çıktığını bulmuşlardır. Daha düşük yaşlandırma sıcaklıklarında ve daha kısa yaşlandırma süresinde Ti_3Ni_4 fazı daha yüksek yaşlandırma sıcaklıklarında ve daha uzun yaşlandırma süresinde $TiNi_3$ fazı ve ara sıcaklıkta, ara zamanda Ti_2Ni_3 fazını ortaya çıkarır. Ayrıca, uzun süreli yaşlanma ile önceden var olan Ti_3Ni_4 fazı, daha yüksek yaşlandırma sıcaklıklarında ve daha uzun yaşlandırma süresinde $TiNi_3$ fazı ve ara sıcaklık ve zamanda Ti_2Ni_3 fazı ortaya çıkar. Ayrıca, uzun süreli yaşlanma ile önceden var olan Ti_3Ni_4 fazının matriste emildiğini ve Ti_2Ni_3 fazının sayısının ve boyutunun arttığını gözlemlemişlerdir. Aynı şekilde, uzun süreli yaşlanma ile önceden var olan Ti_2Ni_3 fazının matris içinde absorbe edildiği ve $TiNi_3$ fazının sayı ve boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. Yani hem Ti_3Ni_4 hem

de Ti_2Ni_3 fazlarının ara faz olduğunu ve difüzyon dönüşümlerinin artan yaşlanma sıcaklığı ve süresi ile aşağıdaki sırayla gerçekleştiğini, $TiNi_3$'ün denge fazı olduğunu doğruladılar:

Ti_3Ni_4 -> Ti_2Ni_3 -> $TiNi_3$

Aslında, bu dönüşümler Şekil 2.1'de gösterildiği gibi TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) diyagramı ile özetlenmiştir. TTT diyagramı ayrıca her bir çökelti için üst sıcaklık sınırını gösterir, örneğin Ti_3Ni_4 fazı için üst sınır 680 ^oC'dir. Kauima vd. [54], Ti-52Ni alaşımına ek olarak Ti-54Ni ve Ti56Ni alaşımları için de benzer çalışmalar yapmış ve bu alaşımlar için TTT diyagramlarını belirlemişlerdir. Ayrıca Ni bakımından zengin taraftaki TiNi fazının çözünürlük sınırını da belirlemişlerdir ve Wasilevski vd. tarafından çözünürlük sınırının doğruluğunu kanıtlamışlardır [10]



Şekil 2.1. Ti-Ni fazları denge diyagramı [20]

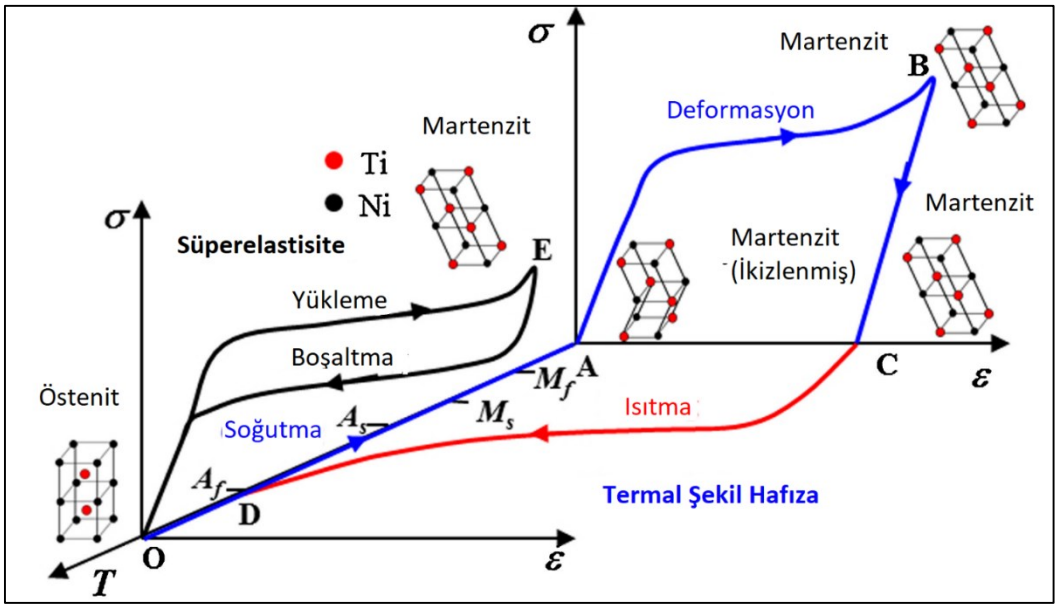
2.2. Termoelastiklik ve Martenzitik Dönüşümler

Şekil bellek etkisi (ŞBE) ve süper elastiklik (SE), bazı alaşım sistemlerinin, sıcaklığa bağlı difüzyonsuz, katı-katı birinci dereceden dönüşümde temeli olan (tersinir) termo-elastik davranışından kaynaklanan benzersiz özellikleridir.

Buzun erimesi veya suyun buharlaşması sırasında meydana gelen faz dönüşümlerine benzer şekilde, bu "birinci dereceden faz dönüşümleri", ŞBA'nın benzersiz davranışlarının merkezinde yer almaktadır. Birinci dereceden faz geçişleri, bir malzemenin bir faz değişikliğine uğraması için gereken (ısı) enerji miktarını ifade eden dönüşümün gizli ısısının karakteristik varlığı ile tanımlanır.

Bu bir katı- katı dönüşümüdür, çünkü soğutma üzerine kristal kafes yapısı, belirli bir kritik sıcaklıkta yüksek sıcaklıktaki kübik östenit fazından düşük sıcaklıktaki monoklinik martenzit fazına aniden değişir. Faz geçişi veya kafes yapısındaki değişiklik oldukça anidir ve buna önemli miktarda birim hücre distorsiyonu eşlik eder; bununla birlikte, ilgili atomların difüzyonu yoktur ve dönüşüm sırasında atomların nispi konumlarında bir değişiklik yoktur [21].

Martenzit, sıcaklığın düşmesiyle birlikte sürekli olarak çekirdeklenir ve büyür, tersine sıcaklık yükseldikçe küçülür ve kaybolursa, termoelastik martenzitik dönüşüm gerçekleşir [22–24]. Büyük plaka gruplarının ("patlama") aniden ortaya çıkması veya kaybolması yoktur, dönüşüm esasen "kimyasal itme enerjisi" (östenit ve martenzit fazlarının serbest enerjileri arasındaki fark) ve dirençli elastik enerji arasındaki dengede ilerler. Genellikle martenzit, levhanın büyümesi sırasında küçük yerel süreksizlikler veya sıçramalar sergiler [23]. Kimyasal itici kuvvet dirençli elastik kuvvetleri büyük ölçüde aştığında, dönüşümler "kendiliğinden" veya "patlama" olarak adlandırılır.



Şekil 2.2. NiTi alaşımının gerilim – genleme – sıcaklık diyagramı [25]

Şekil 2.2'de termal şekil hafıza bölgesinde, NiTi alaşımı, O-> A yolu boyunca martenzit bitiş sıcaklığının (M_f) altına soğutulduğunda, östenitten martenzite (ikiz) dönüşüm gerçekleşir. Malzeme, A-> B yolu boyunca martenzitin yeniden yönlendirilmesi ve ikizlenmesinin çözülmesi yoluyla plastik olarak deforme olur. Ardından, B->C'den elastik boşaltma meydana gelir ve yeniden yönlendirilmiş ikizlenememiş martenzite yol açar. Östenit bitiş sıcaklığının (A_f) üzerine ısıtıldıktan sonra, malzeme martenzitten östenite dönüşür ve psödoplastik deformasyonu geri kazanır, böylece önceden tanımlanmış şeklini hatırlar [25]

NiTi'de gözlemlenen termoelastik ve martenzitik dönüşümler, herhangi bir bileşim değişikliği ile ilişkili değildir (difüzyon olmadığı için), bu nedenle hem östenit hem de martenzit fazlarının serbest enerji eğrileri, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şematik olarak görülebilmektedir. İki faz, yani martenzit ve östenit faz arasındaki termodinamik denge sıcaklığını temsil etmek için,

$$\Delta G^{a \to m} = G^m - G^a \tag{2.1}$$

Burada ΔG, martenzit çekirdeklenmesi için itici güçtür, burada G^a ve G^m sırasıyla östenit ve martenzit fazlarının Gibbs serbest enerjisini temsil etmektedir. Dönüşümü sağlayan tüm arayüzeyler, bir termoelastik dönüşüm için belirli bir sıcaklıkta (soğutma sırasında) karşıt

kuvvetler arasında mutlaka dengeye ulaşır. Yukarıda belirtildiği gibi, martenzit oluşumu sırasında itici güç, martenzit fazının düşük enerjisinden kaynaklanmaktadır; buna eşlik eden elastik şekil değiştirme enerjisindeki, arayüzey enerjisindeki ve arayüzey hareketi karşı direnç kuvvetlerindeki artışa karşı çıkar. Östenite ters dönüşüm sırasında, depolanan elastik enerji, ters dönüşüm itici gücü ile ivme sağlar; bunlar direnç kuvvetleri tarafından dengelenir. Bunlara eşlik eden serbest enerjideki toplam değişim (yarıçapı r ve yarı kalınlık c olan yassı küresel bir martenzit parçacığı varsayılarak) ve ters dönüşümler sırasıyla şu şekilde yazılabilir [26] :

$$\Delta G(T)^{m\to a} = \Delta G_{ch}^{m\to a}(T) + \Delta G_{el}^{m\to a} + \Delta G_{s}^{m\to a} \tag{2.2}$$

$$\Delta G(T)^{m\to a} = \Delta G_{ch}^{m\to a}(T) + (\Delta G_{el}^{m\to a} + \Delta G_{s}^{m\to a})$$

$$= \frac{4}{3}\pi r^2 c\Delta g_{ch} + (\frac{4}{3}\pi r^2 c(\frac{4}{3}\pi r^2 c\left(A\frac{c}{r}\right) + 2\pi r^2\sigma)$$

$$= \Delta G_{ch}^{m\to a}(T) + \Delta G_{nc}^{a\to m} \tag{2.3}$$

Burada a ve m östenit ve martenzit fazını temsil eder. $\Delta G_{ch}^{a\to m}$ Kimyasal serbest enerjideki değişimdir ($\Delta g_{ch}^{a\to m}$birim hacim başına hesaplanır); $\Delta G_{el}^{a\to m}$elastik gerinim enerjisidir (birim hacim başına elastik gerinim enerjisi ile partikül hacmine eşittir; $\Delta g_{el}^{a\to m}V_m = (Ac/r)(4\pi r^2 c/3)$), $\Delta G_{s}^{a\to m}$ arayüzey enerjisine karşılık gelir. İki faz arasında (bu kuvvetler ya mevcut martenzit kristallerinin büyümesine ve büzülmesine ya da yeni martenzit kristallerinin yaratılmasına ve yok olmasına direnir). Elastik gerinim enerjisi terimi, dolaylı olarak martenzitin elastik bir uyumunu varsaymaktadır. Genellikle, elastik enerji ve arayüzey enerji terimleri, kimyasal olmayan serbest enerjiyi, $\Delta G_{nc}^{a\to m}$'yi temsil etmek için birleştirilir [27]. Çoğu martenzitik dönüşümde, $\Delta G_{nc}^{a\to m}$, $\Delta G_{ch}^{a\to m}$ kadar büyüktür ve bu nedenle, martenzitik dönüşüm veya ters dönüşüm için sırasıyla aşırı soğutma ve aşırı ısıtma gereklidir. Benzer nedenlerden dolayı, M_s, M_f ile aynı değildir, çünkü martenzit fazı etrafındaki elastik enerji, itici güç daha fazla soğutma ile artırılmadıkça, martenzitin daha fazla büyümesine direnir. Hem ileri hem de geri dönüşümlerde, sıcaklıktaki bir değişiklik itici gücü değiştirir, böylece denge noktası yer değiştirir ve martenzit fazının büyümesine veya büzülmesine neden olur. Termoelastik alaşımlar için östenit ana fazı ile martenzit fazı arasındaki arayüzey ısıtma veya soğutma sırasında hareketli olduğundan ve dönüşümün

kendisi kristalografik olarak tersinir olduğundan, dönüşümün itici gücü genellikle küçüktür, yani martenzit ana östenite geri döner. Denklem 2.2'den, belirli bir sıcaklıkta martenzit parçacığının büyüme hızı sıfıra ulaştığında termoelastik dengeye ulaşıldığını göz önünde bulundurarak, Kaufman ve Cohen bunun, elastik gerinim enerjisi kimyasal itici kuvveti dengelendiğinde meydana geldiğini türetmiştir:

$$\Delta g_{ch} + 2\Delta g_{el} = 0 \tag{2.4}$$

Yani, parçacığın (matris ve parçacıkta depolanan) birim hacmi başına elastik gerinim enerjisi, kimyasal itici kuvvetin büyüklüğünün yarısına yaklaştığında, böyle bir dengede sıcaklık düşürüldüğünde, Δg_{ch}, Δg_{el}'e göre artar ve dolayısıyla martenzit büyür ve bunun tersi de geçerlidir. Ayrıca, ($A_f - M_s$) küçükse ve aşırı soğutma ve aşırı ısınma derecesi çok benzer olduğu zaman $T_0 = (M_s + A_f)/2$ denklemi elde edilebilir [22].

Ekzotermik, Q_M ve endotermik, Q_A ısılarının DSC termal ölçümleri, termal olarak indüklenen termoelastik martenzitik dönüşümlerin termodinamiği ile aşağıdaki gibi ilişkilendirilebilir:

$$-Q_m = \Delta H_{ch}^{a\to m} + \Delta H_{el}^{a\to m} + W_{fr}^{a\to m} \tag{2.5}$$

$$Q_a = \Delta H_{ch}^{m\to a} - \Delta H_{el}^{m\to a} + W_{fr}^{m\to a} \tag{2.6}$$

ΔH_{ch} yapı nedeniyle kimyasal entalpideki değişimdir, ΔH_{el}, dönüşümsel şekil ve hacim değişikliklerini barındıran numunede depolanan elastik gerinim entalpisidir ve W_{fr}, arayüzlerin hareketine karşı çıkan sürtünme direnç kuvvetlerinin üstesinden gelmek için yapılan iştir. Denklem 2.6, martenzitik NiTi alaşımlarında, birinci ters martenzitik dönüşümün (ve ayrıca birinci ve ikinci DSC çalışmaları arasında) ΔH değerinde önemli bir azalmaya ve ayrıca soğuk haddeleme derecesi [28,29];

$$Q_a = \Delta H_{ch}^{m\to a} - \Delta H_{el}^{m\to a} + W_{fr}^{m\to a} - \Delta H_{CR} \tag{2.7}$$

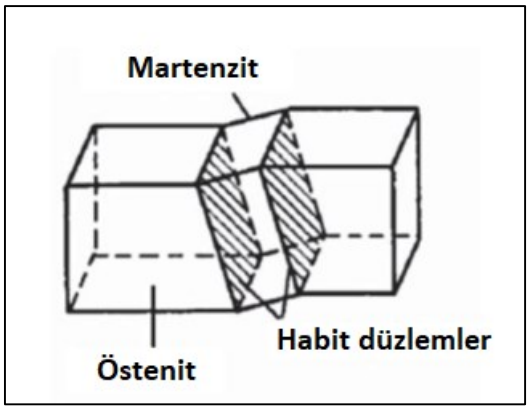
Burada ΔH_{CR}, soğuk haddelenmiş numuneler için kusur gidermeyi dikkate alan ekstra bir terimdir. NiTi alaşımlarında, işleme sertleşmesi [30–32], haddeleme sıcaklıkları, kalınlık

azalması ve ısıl işlem geçmişi [33] gibi faktörlerin dönüşüm ısısı [29] üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur.

2.2.1. Martenzitik dönüşümün kristalografik yapısı

Kristalografik terimlerle martenzitik dönüşüm iki kısımda meydana gelebilir: Bain gerinimi ve kafes değişmez kayması. Bain gerinimi, alaşım östenitten martenzit kafes yapısına dönüştüğünde kafes deformasyonunu ifade eder. Böylece, gerilim için gerekli atomik hareket hesaplanır [34].

Faz dönüşümü sırasında, martenzit fazı östenitik matris içinde büyüdükçe, iki faz arasındaki arayüze alışkanlık düzlemi, Şekil 2.3'teki [35] şematik diyagramda gösterildiği gibi, her bir atomik katman boyunca hareket eder. Tüm atomlar gerekli mesafeyi koordineli olarak hareket ettirdikten sonra, ortaya çıkan yapının tamamen martenzitik olduğu söylenir. Bu nedenle Bain gerinimi, tamamen martenzitik bir yapı oluşturmak için gereken atomik hareketler olarak tanımlanabilir.



Şekil 2.3. Östenit-martenzit ara yüzeyindeki alışkanlık düzleminin şematik diyagramı [36]

Martenzitik dönüşümü termal olarak indüklendiğinden, faz değişimi için itici güç, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak toplam enerjideki farktır. Süreç, enerji minimizasyonu tarafından yönetilir ve atomlar, toplam en düşük enerjiye sahip bir mikro yapı üretmek için hareket eder [37]. Mikro yapının toplam enerjisini azaltmak için, yapı içindeki atomlar, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi ikiz düzlemi oluştururlar [38].

Eşleştirme, iki martenzitik varyantın bir arada bulunmasıyla ilgilidir. Eşleştirme sırasında, kristal yapının bitişik bölgelerindeki martenzit varyantları basit bir kaymaya maruz kalır. Bu durum, atomların komşu atomlarına göre atomlar arası boşluğun bir kısmının yer değiştirmesiyle sonuçlanır [39]. Böylece, NiTi kristal yapısı içindeki ikizlerin, ikizlik sınırında simetri ile ilişkili martenzitik varyantlar olduğu söylenebilir [40]. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, eşleştirme sınırları, atomların her iki yönde de aynı sayıda ve tipte bağa sahip olduğu ayna görüntüsü düzlemleridir.

Martenzitik dönüşümün kalan kısmı, kafes değişmez kayması olarak adlandırılır. Martenzitik az orijinal östenitten farklı bir şekle sahip olduğundan alaşımın yeni yapısına uyum sağlamak için şekil değiştirilmelidir. Böylece, kafes değişmez kayması bir uyum adımı olarak tanımlanabilir. Bu konaklama iki şekilde gerçekleşebilir: kayma veya ikizlenme. NiTi ŞBA, hacim değişikliği olmaksızın geri dönüşümlü deformasyon gösterdiğinden, eşleştirme mekanizması gereklidir. Şekil değişikliklerinin tersinir bir şekilde meydana gelmesi içini kayma atomik bağların kırılmasını içerdiğinden, ikizlenme baskın uyum yöntemi olmalıdır.

Martenzitik NiTi deforme olduğunda, uygulanan stres martenzitin başlangıçta elastik olarak deforme olmasına neden olur. Devam eden gerilim, ikiz sınırların yapı içinde hareket etmesine neden olacaktır. Bu hareket sınırlar, martenzitik ikizleri, uygulanan gerilim için enerjisel olarak en uygun yönelime sahip olan tercih edilen bir varyanta yeniden yönlendirecektir. Ortaya çıkan yapı, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi, ikizlenememiş martenzit olarak adlandırılır.

Şekil Bellek Etkisi

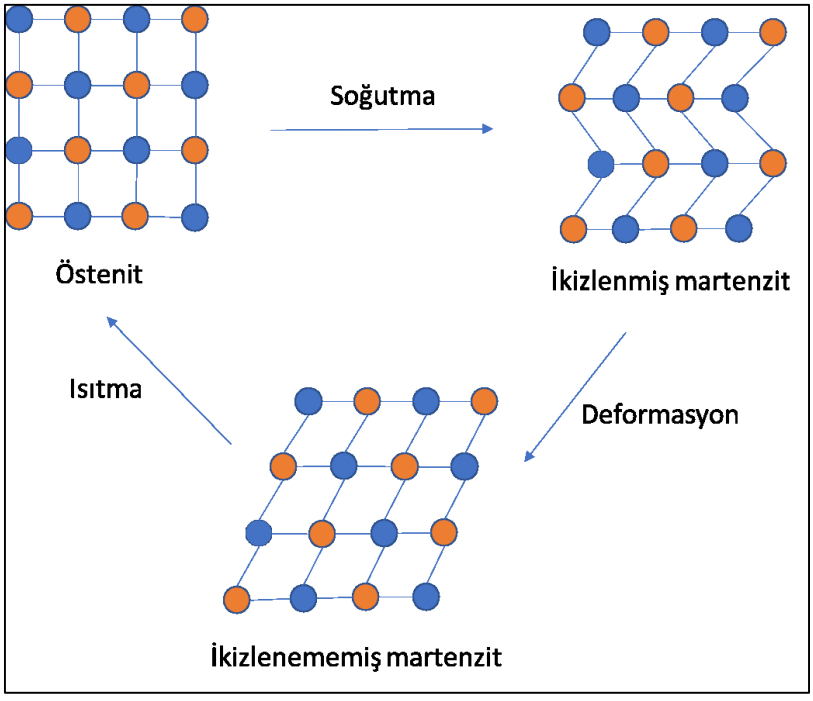
Şekil bellek etkisi, malzemelerin gerinimleri geri kazanma kabiliyetini veya başka bir deyişle, karakteristik dönüşüm sıcaklığının üzerine ısıtıldığında orijinal şeklini hatırlama kabiliyetini ifade eder. Şekil bellek etkisi için temel itici güç, östenit ve martenzit arasındaki termal olarak indüklenen katı hal, difüzyonsuz, tersinir faz dönüşümüdür.

Şekil 2.4, şekil hafıza etkisini şematik olarak açıklamaktadır. Nitinolün ana fazı olan östenit, soğutma gerilimi olmaksızın kendi kendine yerleşen martenzitik varyantlara dönüşür. Kübikten monoklinik dönüşüm için 24'e kadar varyant mevcuttur. Martenzitin kendi kendine uyum sağlayan doğası nedeniyle, örneğin A_f'in üstünden M_f'nin altına

soğutulduğunda, numunenin şeklinde veya hacminde herhangi bir değişiklik olmaz. M_s'nin altında bir sıcaklık korunurken ikizlenmiş martenzitik faza gerilim uygulanırsa, ikiz sınırlar kolayca hareket edecek ve uygulanan yükün yönü ile ilgili olarak uygun şekilde yönlendirilmiş martenzitik varyantların büyümesiyle sonuçlanacaktır. Tercihli olarak düzenlenmiş ikizleri olan bu tür martenzit, ikizlenmiş martenzit olarak bilinir. Bu koşul altında yük kaldırılırsa, numune deforme olmuş ikizlenme durumunda kalır [41].

Martenzit, östenite kıyasla daha az simetrik bir faz olduğuna dikkat etmek önemlidir. Bu nedenle, östenitten martenzitin oluşturulabilmesinin birkaç yolu vardır; ancak martenzitin tekrar östenite dönüşmesinin tek bir yolu vardır.

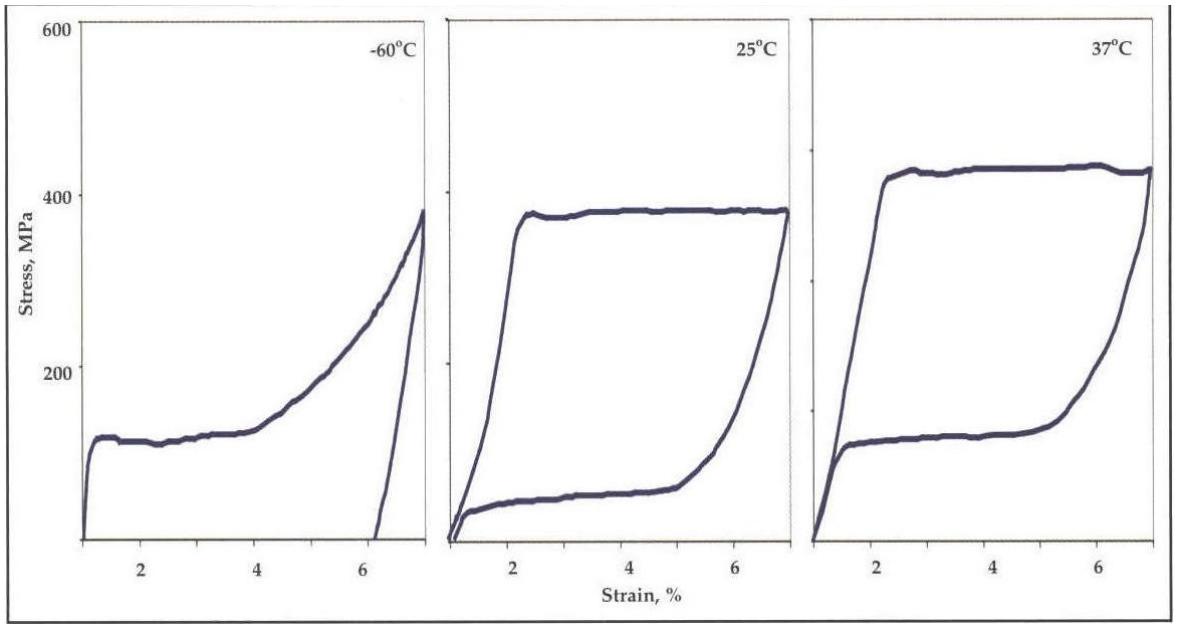
İkizleşmeden arındırılmış martenzitik durumdaki numune, A_f'nin üzerindeki bir sıcaklığa ısıtıldığında, tekrar östenite dönüşür ve böylece martenzitik varyantların geri dönebileceği tek bir olası östenitik yapı olduğundan orijinal şeklini geri kazanır. Şekil geri kazanıldığında, numune M_f'nin altına soğutulduğunda şekilde bir değişiklik olmaz. Bu nedenle, şekil bellek etkisine genellikle tek yönlü şekil bellek etkisi denir. Genel olarak, şekil bellek etkisi ile kurtarılabilir gerinme % 8'e kadardır [42].



Şekil 2.4. Şekil bellek etkisinin şematik açıklaması [43]

Psödoelastiklik ve Süperelastiklik

50,8-NiTi için Şekil 2.5, malzemenin yükün kaldırılması sonrasında yaklaşık % 6'lık bir toplam gerilimi tamamen kurtardığını gösterirken, 55-NiTi eğrisi, boşaltma sonrasında yalnızca %3,5'lik bir toparlanma göstermektedir. Bu ikinci psödo elastisite durumu süper elastisite olarak adlandırılır ve belki de bugüne kadar çeşitli uygulamalarda kullanılmış olan psödo elastisitenin en yararlı tezahürüdür [15,44]. Tam olarak, boşaltma sırasında bir plato gösteren herhangi bir psödo elastik malzemeye süper elastik denir. Sözde elastikiyet, ikizlenme veya gerilim kaynaklı martenzit (SIM) dönüşümden kaynaklanabilir.



Şekil 2.5. NiTinol ($Ni_{50,8}Ti_{49,2}$) telin (-60 ºC), A_f (25 ºC) ve vücut sıcaklığında (37 ºC) çekme gerilim – gerinim eğrileri [44]

Süperelastiklik

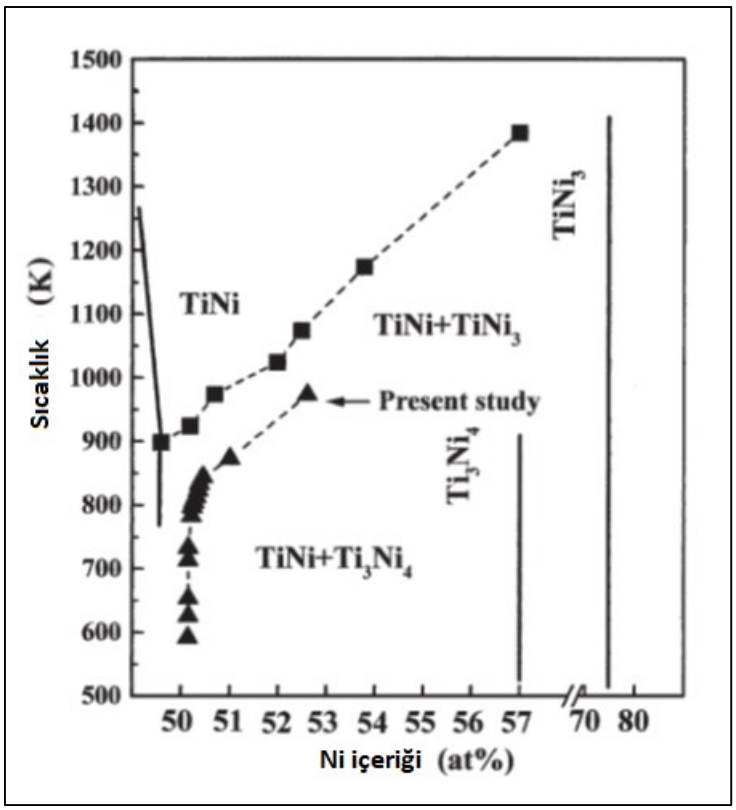
Wasilewski ve Honma [45], Ni-Ti alaşımlarında süper elastikliği gözlemleyen ilk kişiler arasındaydı. Süper elastiklik özelliği A_s'ın üzerinde deforme olduğunda ortaya çıkar, burada dışarıdan uygulanan gerilim ana östenit fazını martenzitik faza dönüştürür. Tipik olarak östenit, gerilimsiz koşullar altında kararlı fazdır; bununla birlikte, kritik gerilim uygulandıktan sonra, östenit sabit bir gerilimde (bu 'plato' gerilimi sıcaklığın hayati bir fonksiyonudur) martenzit fazına dönüşür, böylece bir gerilim platosu oluşturur. Plato, martenzit fazının dönüşüm sırasında varyantlar oluşturma yeteneğinin bir sonucudur. Varyantların seçimi, yükleme yönüne, kristal yönüne veya dokuya bağlıdır (bir polikristal

numune durumunda). Spesifik olarak, etkinleştirilen martenzitin belirli varyantı, uygulanan gerilim nedeniyle maksimum gerilimi karşılamak için hangi varyantın yönlendirildiğine bağlı olarak gerilim kaynaklıdır. Gerilme platosu belirli bir gerinim değerinde sona erer ve yeni martenzitik faz artık martenzit modülüne göre elastik olarak deforme olur. Ancak bu martenzit gerilimin ortadan kalkmasıyla kararsız hale gelir; dolayısıyla boşaltma sırasında, martenzit fazı ters östenit fazına dönüşür ve sıfır yüklerde, numune orijinal deforme olmamış şeklini geri kazanacak şekilde malzeme tamamen östenitik olmalıdır. Süper elastikiyet tipik olarak, numune sıcaklığı $A_f > T > M_d$ arasındaysa oluşur. Sıcaklık M_d'nin üzerindeyse, martenziti indüklemek için gereken gerilim seviyesi, östenitte kayma oluşturmak için gereken gerilimden daha büyüktür ve bu nedenle gerilim kaynaklı martenzit (SIM) oluşmaz. Buna karşılık, sıcaklık A_s'ın altındaysa, östenit kararlı faz olmadığından SIM kararlı kalır ve dolayısıyla A_f'ın üzerinde boşaltma platosu gözlemlenmeyecektir. Süper elastisitenin sıcaklığa bağımlılığı Şekil 2.5'te şematik olarak gösterilmiştir. A_f ve M_d arasında, martenziti (veya plato stresini) indükleyen akma gerilimi sıcaklıkla doğrusal olarak artar ve eğim, $d\sigma/dT$ (gerilme oranı), daha önce tanıtılan Clausius-Claperyon denklemi ile verilir.

Kayma için kritik gerilme, SIM dönüşümü için kritik stresten daha düşük olduğundan, çözelti ile muamele edilmiş (ST) koşullar altında Ni-Ti tek kristal alaşımlarında SE'yi gözlemlemenin neredeyse imkânsız olduğuna dikkat edilmelidir [10]. Bu nedenle, süper elastikiyet tipik olarak, Ni-Ti alaşımlarının yeterli dislokasyona neden olan soğuk işlemesi (veya uygun termomekanik işlem) veya çökelme sertleşmesi nedeniyle kayma için kritik stresin arttığı, yaşlandırılmış Ni bakımından zengin Ni-Ti alaşımları için tek kristallerde gözlenir. Bugüne kadar polikristal Ni-Ti alaşımlarında gözlemlenen en önemli geri kazanılabilir gerinimler (elastik + SE) %11'dir ve tipik olarak %8'den azdır. Malzeme kritik gerinim sınırının ötesinde (SE sınırının ötesinde) gerilirse, malzemede bir kayma meydana gelir ve bu da kurtarılamayan plastik gerinimlere yol açar.

Şekil 2.6, NiTi, Ni_4Ti_3 çökeltileri ve Ni_3Ti fazının bir faz diyagramını göstermektedir. Ni-zengin NiTi fazı ısıl işlem sırasında yaşlandırma sıcaklığı değiştikçe, NiTi fazının bileşiminde bir değişiklik olduğu bu diyagramdan görülebilir. Bu özelliğinden dolayı, NiTi matrisinin bileşimine bağlı olan dönüşüm sıcaklığını uyarlamak için yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, bu çökeltilerin varlığının, şekil hafızası etkisini ve süper elastikiyeti daha etkili hale getirerek NiTi'nin mekanik davranışını iyileştirdiği bulunmuştur [42].

Daha önceki birçok çalışma, düşük sıcaklıkta yaşlandırma ısıl işleminin tek aşamalı martenzitik dönüşümün iki aşamalı dönüşüme neden olduğunu bulmuştur. Tek aşamalı dönüşümden iki aşamalı dönüşüme geçişin nedeni, yaşlandırma ısıl işleminden kaynaklanan ince Ni_4Ti_3 çökeltilerinin büyük dönüşüm gerilimi (B2-B19') ile dönüşüme karşı güçlü bir dirence sahip olmaları, ancak küçük transformasyon gerinimi (B2-R) dönüşümüne daha az dirençli olmalarıdır. Ni-Ti sisteminin diğer bir martenzit adayı olarak R fazı ve düşük sıcaklıkta sistemin temel durumu olarak B19' göz önüne alındığında ince taneciklerin varlığında B2-R-B19' iki aşamalı bir dönüşüm gösterir [10].



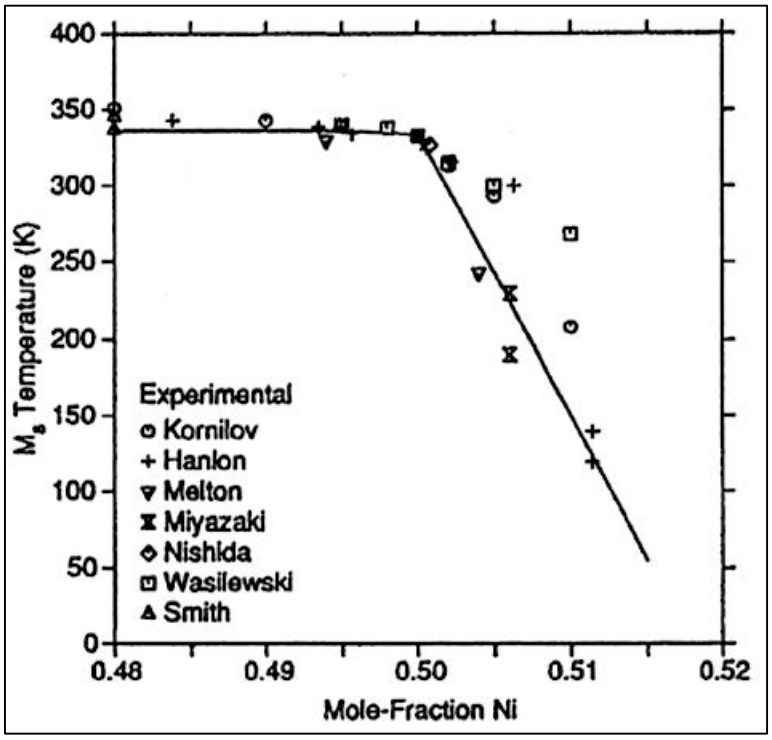
Şekil 2.6. NiTi fazı ile meta kararlı Ni4Ti3 çökeltisi arasındaki ön faz diyagramı [46,47]**.**

2.2.2. Faz dönüşüm sıcaklıklarını etkileyen faktörler

Isıl İşlemin Dönüşüm Sıcaklıkları Üzerine Etkisi

Ni ve Ti'nin çözeltideki çözünürlük farklılıklarından dolayı, alaşımın dönüşüm sıcaklığı alaşım bileşimine son derece duyarlıdır. Ni'deki %0,1'lik bir değişim, M_s sıcaklığını 10ºC'ye kadar değiştirilebilir [48]. Şekil 2.7, Ti içeriğindeki artışlardan bağımsız olarak M_s

dönüşüm sıcaklığının yaklaşık 340 ^{o}K'da sabit kalacağını göstermektedir. Bununla birlikte, Ni'de alaşım bileşimi arttıkça, M_S dönüşüm sıcaklığı büyük ölçüde azalır.



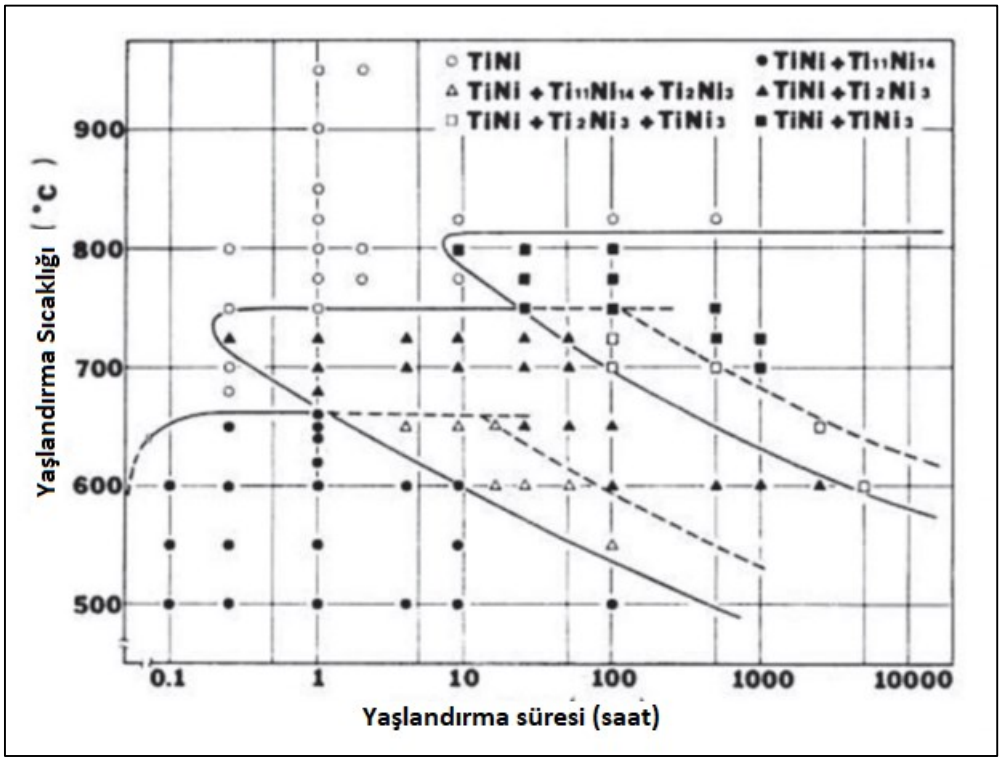
Şekil 2.7. Ni içeriğine göre dönüşüm sıcaklıklarını gösteren grafik[49]

Faz dönüşümü, bileşimin uyarlanmasıyla değiştirilebildiğinden, belirli uygulamalar için NiTi alaşımlarının değiştirilebileceği anlamına gelir. Örneğin, düşük bir dönüşüm sıcaklığı gerektiren uygulamalar, Ni bakımından zengin bileşimler kullanacaktır. Oysa yüksek sıcaklık uygulamaları Ti bakımından zengin alaşımlara ihtiyaç duymaktadır.

Bileşimi kontrol etmeye ek olarak, termomekanik ısıl işlemler ayrıca çökeltilerin oluşumu yoluyla dönüşüm sıcaklığını da uyarlayabilir. Ni bakımından zengin bir NiTi alaşımı yüksek sıcaklıklardan hızla soğutulduğunda, aşırı stokiyometrik faz, ikincil, metaller arası fazlar çökelmeden yarı kararlı bir duruma ulaşabilir. Ancak, bu yarı kararlı alaşım ısıl işleme tabi tutulduğunda, difüzyon ve çökelme süreci ile termodinamik kararlı bir duruma ulaşacaktır [49]. İkincil fazların veya çökeltilerin oluşumu, matristen Ni veya Ti'yi tüketir ve bileşimdeki bu değişiklik, faz dönüşüm sıcaklığında bir artışa veya azalmaya yol açar.

Ni_3Ti_2, Ni_4Ti_3 ve $TiNi_3$, Ni bakımından zengin alaşımlarda oluşabilen fazlardır. Ni_3Ti_2 680 ^{o}C'ye kadar kararlı olduğundan ve Ni_4Ti_3 bu aralıkta yarı-kararlı olduğundan, bu fazların

oluşumunu etkilemek için yaşlandırma ısıl işlemi yapılabilir. Ni açısından zengin bir alaşımı düşük sıcaklıklarda kısa sürelerle yaşlandırılırken, yarı-kararlı Ni_4Ti_3, NiTi matris içerisinde çökelecektir. Yaşlanma süresini ve sıcaklığını arttırırken, Ni_4Ti_3 matris tarafından absorbe edilecek ve yarı kararlı Ni_3Ti_2 oluşacaktır. Sadece çok yüksek sıcaklıklarda ve yaşlanma sürelerinde kararlı $TiNi_3$ fazı çökelecek ve yarı kararlı Ni_3Ti_2 matris içinde çözünecektir [15]. Yaşlandırma işlemi ile Ni bakımından zengin çökeltiler ile yaşlandırma arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Yaşlandırma süresi, sıcaklığı ve çökeltiler arasındaki bağlantı [50]

Bu çökeltilerin oluşumu faz dönüşüm sıcaklığını değiştirmenin yanı sıra B2 matrisi içinde gerilim alanları oluşturarak martenzit dönüşümünü de etkiler [51]. Bu, faz dönüşümünü iki aşamalı bir sürece dönüştürerek bir R-fazının oluşumuna yol açabilir: B2>R>B19'. B2 östenitinden R-fazına geçiş, yaklaşık %1'lik bir dönüşüm gerinimi sergiler [50]. R-fazından B19' martenzite dönüşüm, %10'luk bir dönüşüm gerilimine sahiptir. İki aşamalı bir dönüşüm yaratmak, B19' dönüşümü için genel direncin üstesinden gelindiğinde enerji açısından daha uygundur [52]. Bunun nedeni, dönüşümün her ikisi de daha düşük kısmi enerji engelleriyle iki dönüşüme bölünmesidir.

2.3. NiTi'nin Mekanik Davranışı

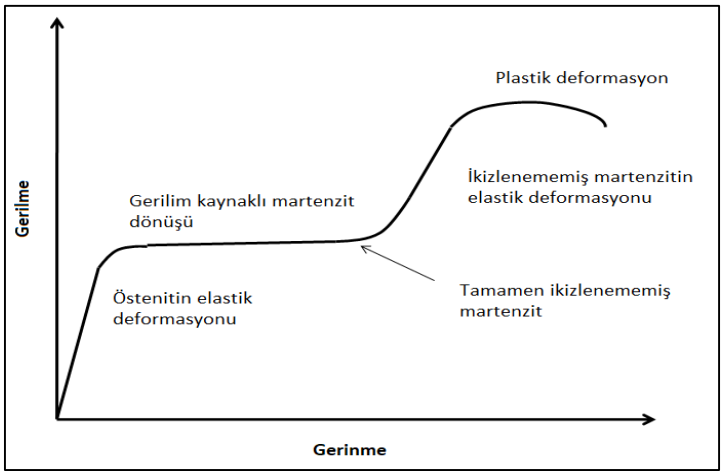
NiTi alaşımlarının deformasyon modu, dönüşüm sıcaklıklarıyla ilgili olarak testin yapıldığı sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu nedenle, gerilme-genleme eğrisi, dönüşüm sıcaklıklarıyla ilgili olarak testin yapıldığı sıcaklığa bağlıdır. Buna göre, NiTinol'ün gerilim-gerinim eğrileri, test sıcaklığına bağlı olarak üç sıcaklık bölgesine ayrılabilir[12].

2.3.1. Martenzit başlangıç sıcaklığının altında:

Test, M_s 'nin altındaki bir sıcaklıkta yapıldığında, malzeme martenzitik fazdadır. Dolayısıyla, bu sıcaklıkta elde edilen gerilme-gerinme grafiği, martenzit fazının deformasyon davranışını gösterir. Martenzitin ilk elastik davranışı ile başlar, ardından martenzitik ikizlerin yeniden oryantasyonuna karşılık gelen elastik olmayan davranış. Martenzitik ikizlerin yeniden oryantasyonun sonunda ikizlenememiş martenzit oluşur. İkizliği giderilmiş martenzit daha fazla gerilirse, kalıcı plastik deformasyon ile sonuçlanır. Bununla birlikte, eğer deforme olmuş ikizlikten arındırılmış alaşım A_f sıcaklığının üzerine ısıtılırsa, martenzit, ters martenzitik dönüşüm nedeniyle gerinimini geri kazanacaktır.

2.3.2. Af (Östenit nihai sıcaklığı) üzerinde ancak Md'den (Gerilme kaynaklı martenzit oluşumu için maksimum sıcaklık) düşük sıcaklık:

Test, A_f'nin üzerinde fakat M_d'nin altında bir sıcaklıkta yapıldığında, malzeme tamamen östenitik fazdadır. Dolayısıyla, o sıcaklıkta elde edilen gerilme-gerinme grafiği, östenitik fazın deformasyon davranışını gösterir (Şekil 2.9). Gerilme-gerinim grafiği dört bölgeye ayrılabilir: östenitin ilk lineer elastik davranışı, ardından gerilim kaynaklı martenzit dönüşümü. Gerilim-gerinim grafiğinde bir üst plato olarak görülebilen, uygulanan gerilimdeki hafif bir değişiklik için büyük bir dönüşüm gerinimi olur. Bunu martenzitik lineer elastik davranışı ve son olarak martenzitin plastik deformasyonu takip eder.



Şekil 2.9. Östenitik fazın gerilme-gerinme davranışı[53]

Üst gerilme platosundan veya onu takip eden elastik bölgeden yük boşaltıldığında, ters martenzitik dönüşüm, üst plato gerilmesine kıyasla daha düşük bir gerilme seviyesine başlar. Üst gerilim platosuna benzer şekilde, malzeme artık gerilim seviyesindeki küçük bir değişiklik için gerilimi geri alır ve bu da bir boşaltma gerilim platosu ile sonuçlanır. Boşaltma gerilim platosunun sonunda, gerinim geri kazanılır. Martenzitik ve tersinir martenzitik faz dönüşümü için gerilim seviyeleri arasındaki fark, bir histerizis döngüsünün oluşmasına neden olur. A_f'ın üzerindeki bir sıcaklıkta süper elastikiyet için test edildiğinde NiTi'nin östenitik fazı için tipik bir gerilme-gerinme tepkisini gösterir. Burada, test sıcaklığı A_f sıcaklığının üzerine çıktıkça SIM'e karşılık gelen yükleme gerilim platosunun da arttığına dikkat etmek önemlidir.

2.3.3. Ms (Martenzit başlangıç sıcaklığı) ile Af (Östenit son sıcaklığı) arasındaki sıcaklık:

Test, M_s ve A_f arasındaki bir sıcaklıkta yapıldığında, NiTi alaşımı, daha düşük bir sıcaklıktan ısıtılmasına veya daha yüksek bir sıcaklıktan soğutulmasına bağlı olarak martenzit veya östenit fazında olabilir. Bu nedenle, yükleme üzerine, gerilim kaynaklı martenzitik dönüşüm veya martenzitin ikizlenmesi meydana gelebilir. Boşaltma üzerine, başlangıçta östenitik veya martenzitik fazda olup olmadığına bakılmaksızın artık gerilme mevcut olacaktır; bununla birlikte, artık gerilim, A_f sıcaklığının üzerine ısıtılarak geri kazanılabilir.

2.4. NiTi Alaşımında Oluşan Çökeltiler

Nishida vd. [27] metalografik, TEM, SEM ve EDS teknikleri kullanarak difüzyon kontrollü dönüşümleri araştırmak için Ni bakımından zengin Ti-52Ni alaşımı üzerinde yaşlandırma ısıl işlem çalışmaları gerçekleştirdi. Gözlemleri, üç fazın, yani Ti_3Ni_4, Ti_2Ni_3 ve $TiNi_3$'ün yaşlanma sıcaklığına bağlı olarak sırayla çökeldiğini gösterdi. Diğer bir deyişle, düşük sıcaklıklarda ve daha kısa yaşlandırma sürelerinde Ti_3Ni_4 fazı, daha yüksek yaşlandırma sıcaklıklarında ve daha uzun yaşlandırma sürelerinde $TiNi_3$ fazı ara yaşlandırma sıcaklıkları ve sürelerinde ise Ti_2Ni_3 fazı çökeldiğini tespit etmişlerdir. Ek olarak, sürekli yaşlanma üzerine, önceden oluşturulmuş Ti_3Ni_4 matriste çözünür ve Ti_2Ni_3 fazı hem yüzde hem de çökeltilerin oranında artar. Yaşlanmayı daha da sürdüren Ti_2Ni_3 çökeltileri alır. Bu gözlemler, Ni-Ti alaşım sisteminde tanımlanan çeşitli fazların doğasına ilişkin daha önceki gözlemlerin veya önerilerin çoğunu çürütüyor ve Ti_3Ni_4 ve Ti_2Ni_3'ün $TiNi_3$'ün denge fazı olduğu yalnızca ara fazlar olduğunu göstermektedir:

NiTi B2 ana fazı-> α_1 + Ti_3Ni_4 -> α_2 + Ti_2Ni_3 -> α_3 + $TiNi_3$,

Burada α_1, α_2, α_3 farklı Ni konsantrasyonuna sahip matrislerdir. Nishida vd. [27], Şekil 2.8'da gösterildiği gibi, bir zaman-sıcaklık dönüşümü (ZSD) diyagramı kullanarak yaşlanma çalışmalarını özetlemişlerdir.

2.4.1. Çeşitli çökeltilerin kristal yapıları

Ni-Ti sisteminde gözlemlenen birkaç aşama vardır; fazlardan üçü, ana kübik östenit fazından martenzitik dönüşüm yoluyla üç faz oluşur, monoklinik B19' martenzit, trigonal R fazı ve ortorombik B19 fazı. Ek olarak, Ni bakımından zengin alaşımlarda, çökelme nedeniyle yaşlanma süreçleri sırasında başka fazlar oluşur. Ni bakımından zengin Ni-Ti alaşımlarının yaşlanması sırasında karşılaşılan çeşitli çökeltilerin kristal yapısı ve ilgili kristalografik bilgileri Çizelge 2.1'de özetlenmiştir;

Çizelge 2.1. NiTi alaşım sisteminde bulunan çeşitli fazların kristolagrafik bilgileri

Faz	Kristal yapı	SG (atom/birim hücre)	Latis parametreleri	Ref.
NiTi östenit	Kübik B2	Pm-3m	a= 3.015Å	[54]
NiTi martenzit	Monoklinik B19'	$P2_1/m$	a= 2.898 Å, b= 4.108 Å c= 4.646 Å, β = 97,78°	[55,56]
$Ni_{40,5}Ti_{49,5}Cu_{10}$	Ortorombik B19	Pmma	a= 2.881 Å, b= 4.279 Å c= 4.514 Å	[42]
NiTi R-fazı	Trigonal	P3 ya da P-3		[52]
Ti_2Ni	Kübik	Fd-3m	a= 11,32 Å	[57]
Ti_3Ni_4	Rombohedral	R3	a= 6,70 Å, α = 113,8°	[58],[42]
Ti_2Ni_3	Tetragonal, ortorombik	I4/mmm Bbmm	a= 3.095 Å, c= 13.585 Å a= 4.398 Å, b= 4.370 Å c= 13.544 Å	[59,60]
$TiNi_3$	Hekzagonal DO_{24}	$P6_3/mmc$	a= 5.1010 Å, c= 8,3067 Å	[54]

2.4.2. Ni-zengin Ni-Ti Alaşımları

%55 oranında NiTi (ağ. %60) için işleme spesifikasyonları Buehler ve Wang [13] tarafından özetlenmiştir, Çizelge 2.2. 60-NiTinol (ağırlıkça %) için ergitme uygulamaları, Ni bakımından zengin alaşımların, uygun bir kütük veya külçe içine döküm için aşağı çekmeli grafit potalı vakum fırınlarında eritildiği 55-Nitnol'e (% ağ.) benzerdir. Buehler ve Wang [13], "60 Nitinol alaşımlarının doğrudan döküm külçeden sıcak işlenmesinin daha zor olduğunu; bununla birlikte, uzun süreli yüksek sıcaklıkta ıslatma işlemi, külçeyi sıcak çalışmanın ilk aşamalarına çok daha uygun hale getirir." Bu nedenle, külçeler, ısı iş parçasına nüfuz edene kadar en az bir saat boyunca yaklaşık 900°C-950°C çalışma sıcaklığına kadar bir fırında ıslatılır. Ardından iş parçası haddeleme, dövme vb. yöntemlerle sıcak işlemeye tabi tutulur. "60-Nitinol külçenin döküm yapısının bir kez 'kırıldığı', daha fazla çatlama (sıcak yırtılma) ile çok az karşılaşıldığı gözlemlenmiştir."[13]. Külçe iş parçası sıcaklığının işlenirken 900°C'nin üzerinde tutulması gereklidir, aksi takdirde dövülebilirliğini kaybederek çatlama duyarlılığını arttırır.

Çizelge 2.2. Ni kompozisyonuna göre çeşitli NiTi alaşımlarının ön işleme karakteristikleri [61]

Ni Kompozisyon, at.% (ağ.%)	İşleme Parametreleri
50-51 (55-56)	Doğrudan vakumla eritilmiş külçeden haddeleme, dövme vb. yoluyla sıcak işleme mümkündür. Sıcak çalışma sıcaklığı yak. 700-900ºC. 800ºC'de ara tavlamalarla oda sıcaklığında çalışmak mümkün.
51-52,5 (56-57,5)	(Geçiş bileşimi aralığı) Doğrudan erimiş külçeden bazı sıcak işleme biçimleri mümkündür. Sıcak çalışma sıcaklığı yak. 800-950ºC. Sınırlı oda sıcaklığında çalışma.
53-56 (58-62)	Döküm yapısının herhangi bir bozulmasından önce kimyasal bileşimin ısıl işlem yoluyla kapsamlı bir şekilde homojenleştirilmesi zorunludur. Külçe yapısının sıcak ekstrüzyon veya pres dövme ile parçalanması gerekir. Sıcak çalışma sıcaklığı yak. 900-950ºC. Birkaç döngü yüksek sıcaklıkta ıslatma ve ardından sıcak haddeleme önerilir.

3. GÖZENEKLİ MALZEMELER

Gözenekli bir malzeme, yapısında çok sayıda boş alana sahip olan bir malzemedir, bunlara boşluk veya gözenek denir. Gözenek boyutları birkaç nanometreden birkaç milimetreye kadar değişir, boyut gözenekli malzemenin amacına bağlıdır. Organik malzemelerden, polimerlerden, metallerden veya seramiklerden yapılabilirler. Örneğin doğal dünyada ağaçlar, kemik yapılar ve arı kovanları olarak bulunurlar. Yapıda potansiyel çökmeyi önlemek için lokal stresi azaltarak, yüksek bir mukavemet/ağırlık oranına izin verirler. Mühendislikte genellikle homojen bir malzeme tercih edilir, ancak doğal dünyada ters etki meydana gelir, yani gözeneklerin aynı yapı içinde farklı boyutlarda olduğu anlamına gelir, bu gözeneklilik derecesi olarak tanımlanır [62].

Gözenekli malzemelerin bu özel alanında kullanılan en yaygın terimler şunlardır: gözenekler veya boşluklar içermeyen bir malzemenin yoğunluğu olan teorik yoğunluk; yığın yoğunluğu, açık gözenekler ve boşluklar içeren bir malzemenin yoğunluğudur; gözenek hacmi, tek tek gözeneklerin hacimlerinin eklenmesidir; gözenek boyutu, gözenek duvarları, genişliği veya çapı arasındaki mesafedir; gözeneklilik, toplam gözenek hacmi ile numunenin veya parçacığın görünen hacmi arasındaki ilişki ve son olarak malzemenin katı yüzeyinin alanı olan yüzey alanıdır. Denklemler Çizelge 3.1'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Gözenekli malzeme alanında kullanılan yaygın eşitlikler [63]

Terim	Eşitlik (Birimler)
Gerçek Yoğunluk	$\rho_M = \frac{m_M}{V_M}$ (kg/m^3)
Yığın Yoğunluk	$\rho_R = \frac{m_M}{V_R}$ (kg/m^3)
Gözenek Hacmi	$V_P = V_R - V_M$ (m^3)
Gözeneklilik	$\varepsilon = \frac{V_P}{V_R}$
Yüzey Alanı ya da Isı Transfer Alanı	$A_{HT} = 4\pi R^2$ (m^2)
Spesifik Yüzey Alanı	$A_{Sp} = \frac{A_{HT}}{V_R}$

Gözenekli bir malzemenin karakterizasyonu, IUPAC'a (Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği) göre gözenek boyutuna bağlıdır; Roquerol ve Liu üç sınıflandırmadan

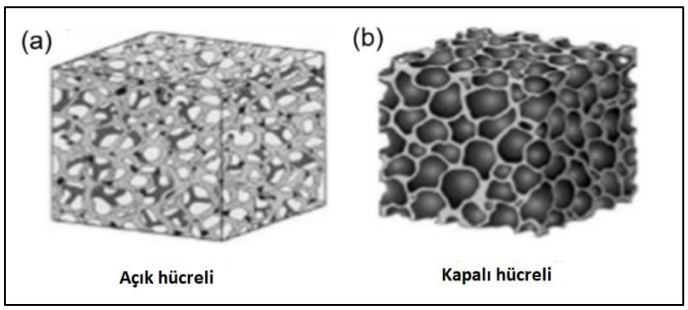
bahseder: mikro gözenekli, mezo gözenekli ve makro gözenekli malzemeler, tanımları aşağıdaki gibidir [63].

Mikro gözenekli bir malzemenin gözenek boyutu 2 μm'den küçüktür; bir örnek tıp mesleğinde, bakteriyel enfeksiyonu önlemek için yara örtüsü için bantlar yapmak, ancak yine de steril bir ortam sağlamak için hava geçişine izin vermek olabilir.

Mezo gözenekli bir malzeme, 2 ile 50 μm arasında bir gözenek boyutuna sahiptir; örnek uygulamalar, düşük hacimli silika parçacıkları, zeolitler, elekler, güneş enerjisi yakalamadır. Tek tip gözenek boyutları nedeniyle kataliz, ayırma, adsorpsiyon ve belirli moleküller için konakçı olarak kullanılırlar [64].

Bir makro gözenekli malzeme, 50 μm'den daha büyük bir gözenek boyutuna sahiptir; filtreler, yakıt hücreleri için anot malzemesi, farklı kromatografi türleri için sabit fazlar, biyoreaktörler, mikroakışkan yongalar, filtreleme ve ısı transferi uygulamaları için yaygın olarak kullanılır [65].

Gözenekli bir malzeme, açık hücreli ve kapalı hücreli olmak üzere iki farklı türden biri olarak karakterize edilebilir. Kapalı hücreli bir köpükte, her hücre bir balon gibi gözenekli yapıyı oluşturan malzeme ile tamamen çevrelenmiş ayrı bir birimdir, hücre köpürme işlemi sırasında kullanılan gazı içerecektir. Buna karşılık, açık hücreli gözenekli bir yapı, temel malzemenin bir çerçevesini oluşturmak için birbirine bağlı bir dizi payanda ve düğüm içerir. Köpükler, fiziksel yöntemlerden ziyade kimyasal kullanılarak nano ölçekte de üretilebilir. Açık ve kapalı hücrelerin bir örneği Şekil 3.1 'de gösterilmektedir.,



Şekil 3.1. Açık (a) ve kapalı (b) hücreli köpük arasındaki farkları gösteren çizimler [66].

Yapı ve formdaki farklılık, iki farklı hücre tipinin bilim ve teknolojinin farklı alanlarında kullanım bulmasına yol açar; kapalı hücresel yapılar, köpüklerin işlevsel avantajlarından ziyade yapısal özelliklerine odaklanır, örneğin, köpüklerin gerekli mekanik özelliklerini düşük ağırlıkta sağlaması gibidir [67,68]. Endüstriyel olarak kapalı hücreli köpük üretimi mümkündür ve ticari olarak alüminyumdan üretilir. Kapalı hücreli köpüklerin dezavantajı, üretim sürecinden dolayı hücrelerin rastgele bir dağılımı ve her hücrenin onu şişirmek için bir gaz içermesi gerektiğidir. Sonuç olarak, köpük sadece basıncın atmosfere benzer olduğu durumlarda kullanılabilir, aksi takdirde hücreler zarar görebilir. Hücre duvarları incedir ve yapıda zayıf bir nokta oluşturarak ve köpüğün genel mukavemetini azaltarak hasar görebilir, bu tip köpük hemen hemen her zaman yükün sıkıştırmada uygulandığı yerlerde kullanılır. Tutarlı, denetlenebilir ve tekrarlanabilir özellikler zordur ve genellikle alıntılanan özellikler için bir aralık vardır [69].

Açık hücreli köpükler, büyük bir yüzey alanı-hacim oranı avantajına sahiptir. Bu onların daha işlevsel rollerde kullanılmasına yol açar; bunlar, ağırlık tasarrufunun çok önemli bir parametre olduğu, yapısal işlevlerle birleştirilmelerine rağmen, katma avantaj ve değer sağlayabilirler. Açık hücrelerin bir avantaj olduğu, bu alanlardan biri biyolojik implantlardır, çünkü açık gözenekler kemik vb.'nin içlerinde büyümesine izin verir [70]. Açık hücreli köpüğün dezavantajı hem boyut hem de yüzde olarak köpük gözenekliliğinin köpüğün mukavemetini artırması ve köpük yapısının da rastgele, ancak kapalı hücreli köpüklerdekinden daha az derecede olmasıdır.

Her iki köpüğün de bir avantajı, üretilen gözeneklerin boyutu ve dağılımı üzerinde bir miktar kontrole (bu, imalat yöntemine göre değişir) sahip olma yeteneğidir. Bununla birlikte, her iki köpüğün de özellikle bir katıya birleştirilmesi zor olabilir; köpük genellikle imalat sırasında birleştirilir, ancak lehimleme imalat sonrası kullanılabilir. Bir kez hasar gördüğünde, hiçbir köpük türü tamir edilemez ve inceleme karmaşıktır.

Çizelge 3.2. Gözenek ve gözeneklilik oranı ölçümünde kullanılan metotlar

Yöntem	Açık / Kapalı Gözeneklilik	Ölçülebilen Gözenek Boyut Oranı	Yorumlar
Cıvalı Porozimetri	Sadece açık	1 nm – 10 mm	Numunenin tamamının gözenekli olmasını gerektirir ve yıkıcı bir ölçümdür. Sadece % yoğunlukta gözenek boyutu hakkında bilgi verebilir.
He piknomete	Sadece kapalı	N/A	Test, Boyle yasasını kullanarak bir numunenin hacmini ölçer ve yoğunluğu hesaplar, eğer numunenin tamamı gözenekli değilse veya açık gözenekler varsa yanlış değerler verilebilir.
Kılıf Hacmi	Sadece kapalı	N/A	Test numunenin hacmini ölçer ve yoğunluğu hesaplar, eğer numunenin tamamı gözenekli değilse veya açık gözenekler varsa yanlış değerler verilebilir.
Archimedes Yöntemi	Açık ve kapalı gözenekler	N/A	Test, Arşimet yüzdürme ilkesini kullanarak bir numunenin hacmini ölçer. Açık hücreli köpükler için kullanılan sıvı (tipik deiyonize su veya etanol), gözeneklerin tüm derinliğini ıslatmalı ve emprenye etmelidir.
Bilgisayar görüntü analizini kullanarak	Açık ve kapalı gözenekler	N/A	Yazılımın hatasız olması için kullanılan analiz yöntemine uygun numunelerin dikkatli bir şekilde hazırlanması gerekir.
Manuel nokta veya çizgi sayımını kullanarak görsel olarak	Açık ve kapalı gözenekler	N/A	Numunelerin dikkatli bir şekilde hazırlanması gereklidir, ancak zayıf numuneler kullanılabilir, ancak gözenek sınırları yetersiz tanımlanırsa insan hatası artar.

Bir numunedeki gözeneklilik seviyesini değerlendirmek için kullanılan yöntemler, gözenekliliğin açık mı yoksa kapalı mı olduğuna, beklenen gözeneklerin boyutuna ve yüzde gözenekliliğin ötesinde bilgi gerekip gerekmediğine bağlı olarak değişir. Çizelge 3.3'de

özetlenen tüm yöntemler, doğru koşullar altında metal köpükler için uygundur (tablodaki açıklamalara bakınız).

X-ışını tomografisi, bu diğer teknikler gibi doğrudan yoğunluğu veya gözenekliliği doğrudan ölçmek için tasarlanmasa da bir numuneyi tespit etmek için de kullanılabilir [71,72]. Teknik pahalıdır ve bir sonuç elde etmek için gözenekliliği ölçmek için daha geleneksel yöntemlerden daha yüksek düzeyde analiz gerektirir.

Polimerik malzemelere dayalı köpükler, en yaygın olarak kullanılan gözenekli malzeme türüdür; bununla birlikte, polimerik köpüklerin mühendislik kullanımı, örneğin paketleme uygulamalarında darbe hasarından [73] veya ısı yalıtımı [74,75] gibi pasif koruma için kullanılan kapalı hücreli köpükler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Açık hücreli polimer köpükler, sünger olarak bazı uygulamaları olmasına rağmen daha az kullanılır.

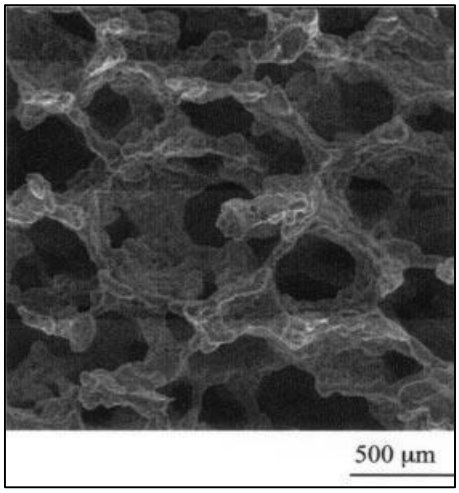
Buna karşılık, metalik malzemelerin polimerik bazlı köpüklere göre bazı faydaları vardır. Bu faydalar, köpüğün yapıldığı malzeme olarak metal kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Çoğu metal köpüğünde bulunan daha yüksek mukavemet, daha yüksek elastisite modülü ve daha yüksek erime sıcaklığı, bunu yapmak için farklı bir materyalin kullanılmasıyla geliştirilebilecek en önemli özellikler arasındadır.

3.1. Gözenekli Metaller

Gözenekli metallerin bulk ve gözenekli yapılarla ayrı ayrı karşılaştırıldığında en önemli avantajlarından biri, her iki gruptan belirli özellikleri kullanabilmeleri, ısı kapasitesi, dövülebilirlik, süneklik, termal ya da elektrik iletkenliği, geçirgenlik, düşük ağırlık ve düşük yoğunluk hesaba katıldığında nispeten yüksek yapısal mukavemet gibi gözenekli yapılardan gelen özelliklere sahip bir malzeme üretilebilmesidir.

Bu özellikler, yüksek ısı kapasitesine sahip bir malzeme üretmek için birleştirilebilir ve bir akışkana, bir ısı eşanjörüne karşı geçirgen olabilir veya örnek vermek gerekirse, düşük ağırlıklı, yüksek gerilim direncine sahip bir malzeme, bir otomotiv darbe koruyucusu gibi malzemeler üretilebilir. Gözenekli metalin özellikleri, katı ve gözenekli yapıdan gelen her iki özellik grubuna uyum sağlamak için kolaylıkla değiştirilebilir olmasıdır.

Gözenekli bir metal, katıdan ayrı olarak, tüm yapısı boyunca dağılmış başka bir faz (sıvı, gaz) içerdiğinde genellikle böyle kabul edilir. İkinci aşamayı içeren bu bölgelere hücre, boşluk veya gözenek adı verilir. Gözeneği çevreleyen yapı gerçek metaldir; bu yapı şekline bağlı olarak kalınlığı gözenekten küçükse dikme, daha büyükse duvar olarak adlandırılır, Resim 3.1 de mikro graf görülebilir.



Resim 3.1. Gözenekli metal yapının tipik karakteristiğini gösteren SEM görüntüsü[76]

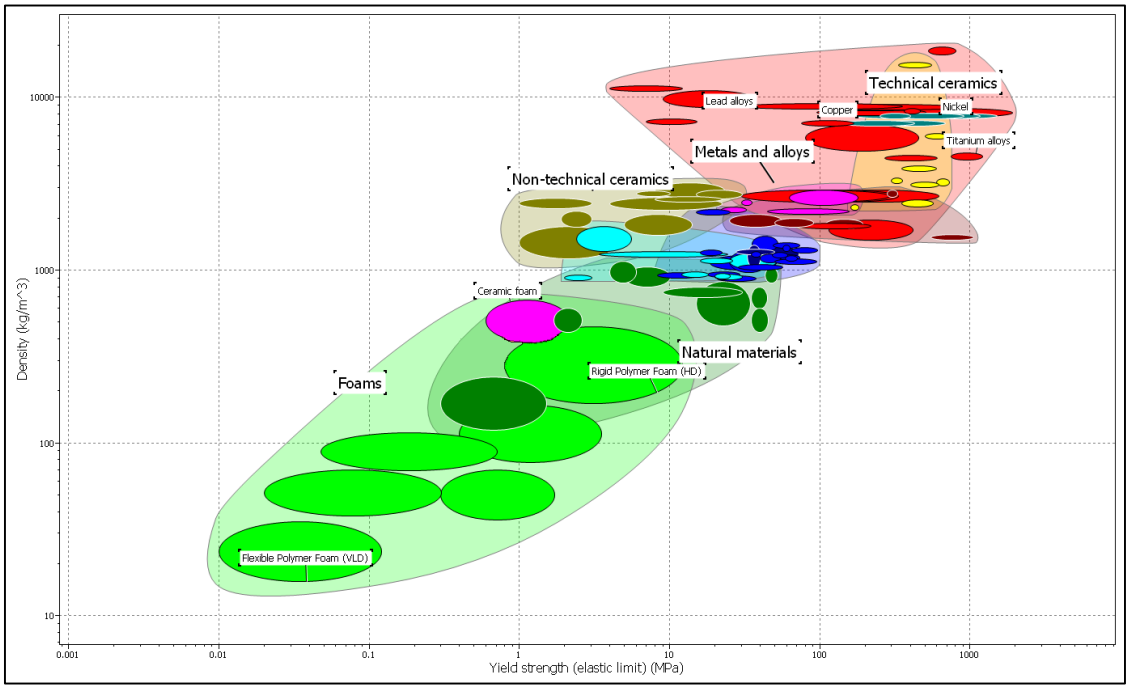
Sınırlı bir hücre değeri varsa, çoğu birbirinden bağımsız olacak ve metalle çevrili cepler halinde bulunacak, bu, uygun bir şekilde gözenekli metal olarak adlandırılan kapalı bir hücre yapısıdır. Numunedeki gözenek fraksiyonu artarsa, birbirleriyle birleşecekleri ve dış çevreye ulaşan bir boş alan zinciri üretecekleri bir zaman olacaktır; bu bir açık hücre yapısıdır ve metal sünger olarak adlandırılabilir [77].

Gözenekli bir metalin özelliklerini belirlerken en önemli iki faktör, yapıldığı katı metal ve yapısal şeklidir. Yapısal şekil içinde, gözenekli metalin açık hücrelere veya kapalı hücrelere sahip olup olmadığı basit bir tanımlama olacaktır.

Katının hacim fraksiyonunu belirlemek için kütle ve hacim ölçümü yapılmalıdır, metalin yoğunluğu bilinerek gözeneklilik elde edilir. Hücre boyutunu bilmek için optik veya elektron mikroskobundan elde edilen görüntüler üzerinde 2 boyutlu görüntü analizi yapılabilir [78] veya 3 boyutlu görüntüler için X-ışını tomografisi kullanılır [79]. Bunlardan elde edilen değerler numune için bir ortalama olarak kabul edilebilir, ancak ekipmanın limiti aşılırsa

artık gözeneklilik mevcut olabilir, örneğin ekipmanın minimum tespit limitinden daha küçük hücreler sonuçlarda ölçülemeyecektir.

Gözenekli metaller yapısında açık hücreli, kapalı hücre olmak üzere iki farklı hücre tipi ile üretilebilir veya iki tipin bir kombinasyonu olabilir. Açık hücreli gözenekli metallerde, içinden sıvı veya gazın akmasına izin veren birbirine bağlı kirişler veya kolonlardan oluşan bir ağ vardır [80]. Karşılığı olan kapalı hücreli gözenekli metal, birbirine bağlı komşu aşılmaz gözeneklerden oluşan bir ağ tarafından inşa edilmiştir. Özellikleri farklı durumlarda ikame edilmelerini sağlar; açık hücreli gözenekli metal temel olarak ısı transferi ve filtreleme uygulamalarında kullanılırken, kapalı hücreli gözenekli metal darbe emme veya inşaat sektörü gibi yapısal uygulamalarda kullanılır.



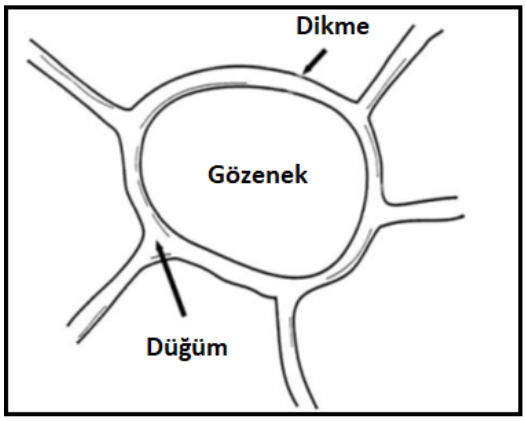
Şekil 3.2. Metal köpüklerin kaplayabileceği grafiğin bölgesinin bir temsili ile, bir dizi mühendislik malzemesinin, akma mukavemetine karşı yoğunluk grafiği üzerindeki konumunu gösteren bir grafik [81].

Metalik olmayan gözenekli numunelere kıyasla avantajları sertlikleri, yüksek sıcaklıkları tolere edebilmeleri ve belirli çevre koşullarına daha dayanıklı olmalarıdır. Katı metallerle karşılaştırıldığında gözenekli metaller, özellikle bükülme için yüksek bir spesifik sertliğe (sertlik-ağırlık oranı) sahip olabilir ve yapıları, tercih edilen bir malzemenin taleplerini karşılamak için sayısız yolla (boyut, şekil, gözeneklilik, hücre boyutu) değiştirilebilir.

Metalik köpüklerin, daha önce mühendisler için mevcut olmayan özelliklerin bir kombinasyonuna sahip yeni bir malzeme sınıfı ile sonuçlanan, parsellerin daha önce boş olan bir bölgesine yerleştirildiği açıktır. Düşük yoğunluk ve mukavemeti korurken nispeten yüksek sertlik gibi bu kombinasyonlar, alüminyumdan köpük yapılarının kullanımını (hala sadece düşük hacimli malzeme içeriyorsa), özellikle çoğu sektörde yolunu bulan sandviç yapılar olarak nispeten yaygın hale getirmiştir. Havacılıktan otomotive [82], örneğin arabalardaki çarpışma enerjisini soğuran yapılar olarak kullanılmasıdır. Spesifik olarak, alüminyum köpük teknolojisi, metalik köpükler tartışılırken iyi bir başlangıç noktasıdır, çünkü yalnızca en gelişmiş metalik köpük formu olduğundan ve pratik uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır, ayrıca alüminyum köpükler en geniş teknikler kullanılarak üretilebildiğinden, son makro/mezo yapı üzerinde iyi kontrol ile sağlanır. Ancak bu avantaj aynı zamanda alüminyumun en önemli sınırlamasıdır; üretim kolaylığı ve yüksek kontrol seviyesinin arkasındaki sebep, alüminyumun nispeten düşük erime noktasıdır (660°C). Bazı uygulamalar için daha yüksek erime sıcaklıklarına sahip metaller gerektiğinden (örneğin, malzemenin yüksek sıcaklıklı ortamlara maruz kalacağı yerler), alüminyum için basit ve ucuz olan teknikler, daha yüksek sıcaklık kısıtlamaları ile uğraşırken karmaşık ve pahalı hale gelir.

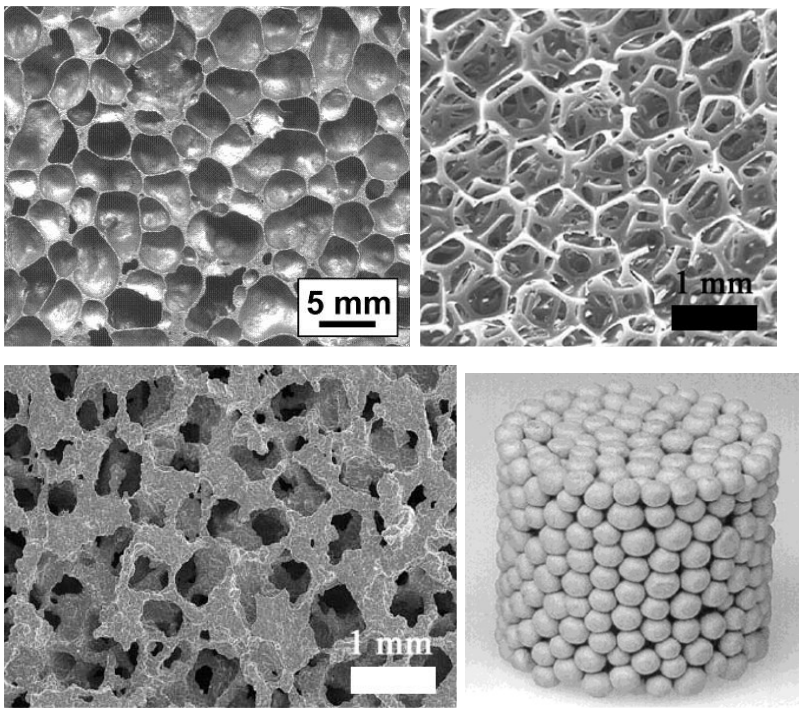
3.2. Gözenek Karakteristiklerinin Tarifi

Gözenekli malzemeler (veya köpükler) genellikle iki ana özellikten oluşur: 1) gözenekli yapının genel kararlılığından sorumlu bir 3B ağ yapısını (bazen matris olarak adlandırılır) oluşturan katı malzeme ve 2) malzeme matrisinde dağılmış boşluklar (gözenekler veya hücreler olarak da adlandırılır). Katı matris için iki alt özellik tanımlanabilir: 1) dikmeler ve duvarlar; gözenekleri çevreleyen yüksek en boy oranına sahip yapısal elemanlardır ve 2) düğümler, üç veya daha fazla dikme veya duvarın buluştuğu, genellikle düşük en-boy oranına sahip yapısal eklemlerdir. Homojen gözenekli yapılarda, dikmelerin ve düğümlerin boyutları (çapları ve uzunlukları) ve şekilleri, gözeneklerin ortalama çapları ve şekilleri ile ilişkilidir. Kapalı hücreli bir köpüğün şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.



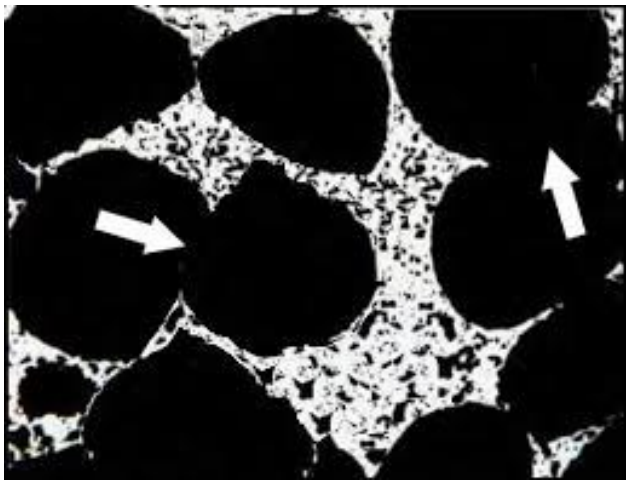
Şekil 3.3. Belirtilen köpüklerin temel yapısal özellikleri ile bir kapalı hücreli köpüğün şematik tasviri [83]

Katı matris kütlesinin bir köpüğün toplam hacmine oranı, köpük yoğunluğunu (ρ) belirler ve boşluk hacminin toplam hacime oranı, gözenekliliğini belirler (P, genellikle bir kesir veya yüzde olarak sunulur). Köpük yoğunluğu ve gözeneklilik arasındaki ilişki P = 1-ρ/ρs'dir, burada ρs katı matris malzemesinin yoğunluğudur (ρ = kütle/hacim). Düşük yoğunluklu köpük malzemelerin açık ve kapalı gözenekli makro görüntüleri Resim 3.2'de verilmiştir.



Resim 3.2. a) TiH2'nin erimiş alüminyum içinde parçalanmasıyla yapılan kapalı hücreli köpük, b) düşük yoğunluklu açık hücreli poliüretan köpük [84], c) yüksek yoğunluklu açık hücreli NiTi köpük ve d) içi boş paslanmaz çelik kürelerden oluşan bir yatağın sinterlenmesiyle yapılan karışık açık ve kapalı hücreler [85].

Gözeneklilik küçük olduğunda (<%5), gözenekler izole olma eğilimindedir ve köpüğe kapalı gözenekliliği içeren kapalı hücreli köpük adı verilir. Gözeneklilik arttıkça, gözeneklerin çarpmaya ve birbirine bağlanmaya başlayacağı ve açık gözeneklilik içeren bir açık hücreli köpük üreteceği bir sızma eşiğine ulaşılabilir. Bir köpükte hem açık gözenekliliğin hem de kapalı gözenekliliğin bir arada bulunduğu durumlarda, bunların toplamına basitçe toplam gözeneklilik denir.



Resim 3.3. Sıkışmış argon gazının genleşmesiyle işlenen, küçük pencere boyutuna sahip bir NiTi köpük örneği. Gözenekler arasındaki pencereler oklarla gösterilmiştir [6].

Açık yapılar için gözenekler arasındaki bağlantıların boyutu ve şekli önemli yapısal parametreler haline gelir. Bitişik gözenekler (veya pencere açıklıkları) arasında ara bağlantılar, gözenekler arasında kütle aktarımı için geçitler ve köpüğün dışından gözeneklere ulaşmasını sağlar. Pencere boyutu, bitişik, bağlantılı gözenekler arasındaki geçit boyutunun bir ölçüsüdür.(Resim 3.3)

3.2.1. Gözenekli malzemelerin gözeneğe bağlı özellikleri

Hafiflik ve yüksek spesifik yüzey alanı gibi malzemelerdeki gözenekli yapıların belirgin etkilerinin yanı sıra yapısal, mekanik, elektriksel ve termal özellikler gibi diğer özellikler de değiştirilebilir. Kemik implantları bağlamında, ilk iki özellik çok önemlidir ve bu nedenle burada tartışılacaktır; Gözenekliliğin elektriksel, termal ve çeşitli diğer özellikler üzerindeki etkilerinin ayrıntıları başka bir yerde bulunabilir [29].

3.2.2. Yapısal özellikler

Yüksek özgül yüzey alanının avantajı, bu tür malzemelerin sıvıları veya gazları iletme yeteneğinden dolayı (geçirgenlik olarak adlandırılan bir özellik) açık yapılı gözenekli malzemelerde daha belirgindir. Kemik implantları için geçirgenlik önemli bir özelliktir, çünkü hücrelerin göçünün yanı sıra besinlerin ve atıkların implant boyunca difüzyonunu kontrol eder, bu da kemik büyümesinin başarısını ve dolayısıyla implant işe çevresi arasındaki fiksasyon kalitesini belirler.

Gözenekli bir ortamın geçirgenliğini titizlikle tanımlamak için, geçirgenliği (k, kare uzunluk birimlerinde) ilgili makroskobik olarak tanımlanmış uzunluk ölçekleriyle ilişkilendirmek için Darcy yasası kullanılır:

$$k = \frac{Q.l.\mu}{\Delta P.A} \tag{3.1}$$

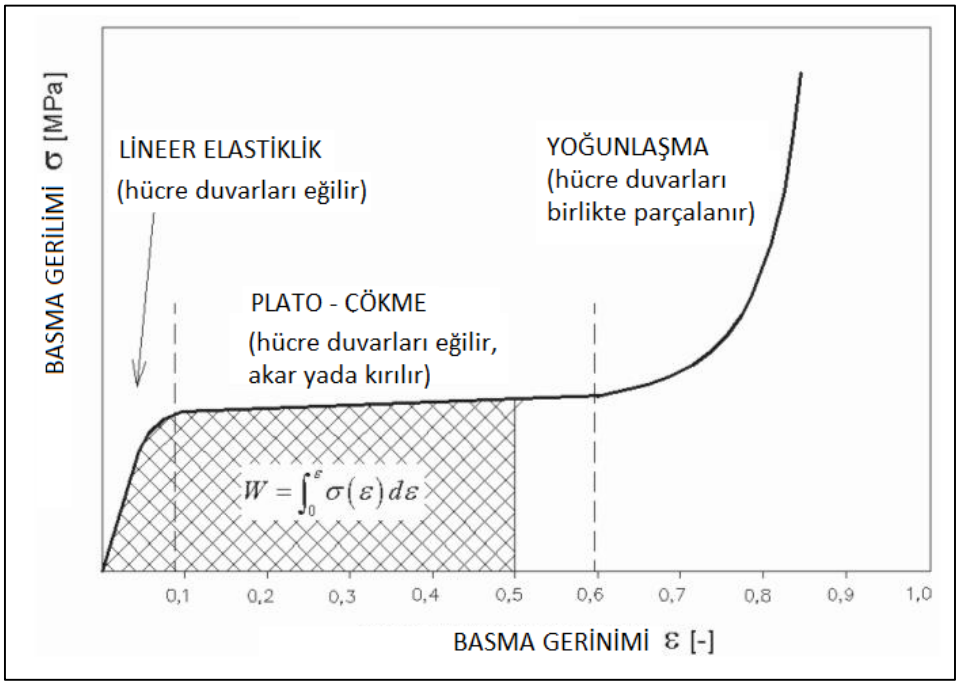
Burada Q hacimsel akış hızıdır, A bu akışın gerçekleştiği kesit alanıdır, ΔP akış yönünde gözenekli ortam boyunca basınç düşüşüdür, l bu basınç düşüşünün gerçekleştiği uzunluktur ve μ sıvı viskozitesidir.

3.2.3. Mekanik özellikler

Bir malzemede gözenekliliğe sahip olmanın genellikle mekanik özellikleri için oldukça zararlı olduğu iyi bilinmektedir. Bununla birlikte, bu gerçek, metaller gibi güçlü malzemelerden yapılan kemik implantları lehine çalışır, çünkü gözeneklilik, implantın mekanik özelliklerini (yani sertlik ve mukavemet) kemiğinkilerle eşleştirmek için kullanılabilirken, yine de içe büyüme için yüksek gözeneklilik sağlar (polimerler, daha düşük içsel mukavemetleri ve sertlikleri nedeniyle, istenen mekanik özellikleri ve istenen sertliği aynı anda sağlamayacağına dikkat edilmelidir). Bu özellik uyumu, kemik erimesi ve gevşemesi yoluyla implantın ömrünü kısaltan stres koruyucu etkileri azaltır.

Gözeneklilik, etkili yük taşıyan enine kesit alanını azaltır ve gözenekler, gerinim lokalizasyonu ve hasarı için gerilim yoğunlaşma alanları olarak hareket ederek hem mukavemeti hem de sünekliği azaltır. Yuvarlatılmış kenarların aksine köşeli gözeneklerde

stres konsantrasyonları daha kötüdür. Homojen olmayan birbirine bağlı gözeneklilik, özellikler gözenekler kümelendiğinde, gerinim lokalizasyonunda bir artışa neden olurken, izole gözeneklilik daha homojen deformasyona neden olur. Gözenekler ayrıca, özellikle köpük yüzeylerinde veya yakınında çatlak çekirdeklenme yerleri olarak yorulma davranışını önemli ölçüde etkiler. Plastik deformasyon, döngüden döngüye gözenek köşelerinde ve oldukça kümelenmiş gözeneklerden kademeli olarak birikir [32]. Plastik deformasyon daha kapsamlı olacak ve özellikle gerilimde çatlaklar daha kolay çekirdeklenecektir.



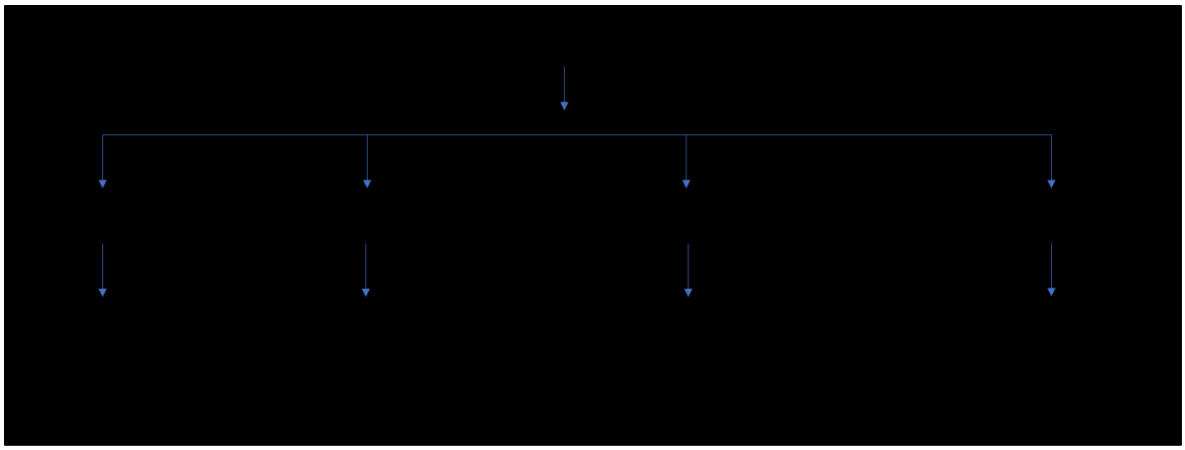
Şekil 3.4. Açık hücreli bir köpükte tipik bir gerilim-gerinim eğrisi örneği [84].

Basma gerilmesi – gerinim davranışı açısından, Şekil 3.4'te verilen açık hücreli köpüklerin gerilim-gerinim eğrisinde de göründüğü gibi ilk önce doğrusal elastikiyet gösterirler (destek eğilme ve burkulma nedeniyle; bununla birlikte, bu bölgede bir miktar mikro plastisitenin meydana gelebileceği ve bu da onu ne mükemmel doğrusal ne de mükemmel elastik hale getirebileceği not edilir) düşük gerilimde, ardından iyi tanımlanmış uzun bir plato bölgesi (plastik deformasyonla gözeneklerin çökmesiyle ilişkili) ve ardından gerilimde hızlı bir artış (basınç yoğunlaşması). Kapalı hücreli köpükler için, gözenekleri ayıran hücre duvarlarının (veya hücre zarlarının) plato bölgesinde (neredeyse düz plato yerine) artan gerilme ile stresteki küçük bir artış dışında benzer davranış gözlenir.

3.3. Gözenekli Metal Üretim Teknikleri

Gözenekli metallerin geliştirilmesinde, üretim teknikleri için yaygın olarak kullanılan bir sınıflandırma, numunenin oluşturulduğu maddenin durumuna göredir. Örneğin, gaz enjekte edilerek veya titanyumhidrit, kalsiyum karbonat veya lityumborohidrit gibi gaz salan bileşiklerle karıştırılarak sıvı bir metal köpürtülürken, ürün, genellikle gazdan kaynaklanan kabarcıklar nedeniyle üretimden çoğunlukla yuvarlak gözeneklerle çıkar.

Diğer işlemler arasında, numuneye istenen boş alanı vermek için bir boşluk tutucu kullanarak veya metal tozlarını polimerlerle içerebilen belirli karışımların sinterlenmesini içeren hassas döküm yer alır. Çok yüksek gözeneklilige sahip gözenekli metaller yapmak için metal buharı biriktirmenin yanı sıra elektrokimyasal biriktirme de kullanılabilir [86]. Şekil 3.5'de gözenekli metal üretim tekniklerinin sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 3.5. Gözenekli metal üretim teknikleri

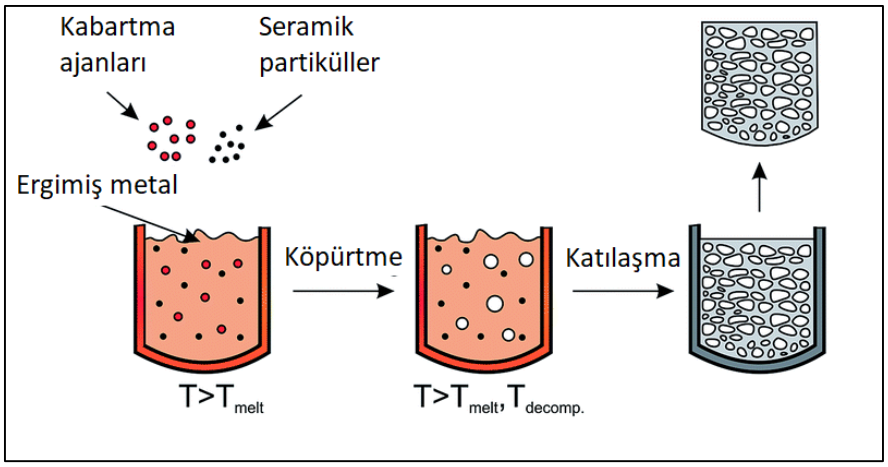
3.3.1. Genel üretim metotları

Köpürtme

Sıvı metale ısı ile reaksiyona giren bir bileşik eklendiğinde, bu bileşik ayrışır ve metalin genleşmesine neden olan gazları üretir. Sıvı metal içindeki gazın oluşturduğu kabarcık patlayarak, metal içinde boşluk oluşturur. İşlemin süresini düşürmek ve kabarcık ebatlarını küçültmek için karıştırıcı kullanılabilir. Bu teknikle, yüksek gözeneklilik oranında kapalı hücreli gözenekli metaller üretilir.

Genleşme sağlayan ajanlarla gözenekli metal üretmenin yollarından biri, erimiş metal içerisine aktif bir metal eklemek ve çeşitli bileşikler (metal oksitler, intermetalikler) üreterek viskoziteyi arttırmak için karıştırmaktır. Bu işlemler gerçekleştirildikten sonra, karışım içerisine titanyum hidrür gibi hidrürler eklenir ve sıvı metal içerisine hidrojen gazı üflenerek katılaşma başlamadan önce eriyiğin genleşmesi sağlanır. Hacim dolana kadar genleşme sağlanabileceğinden ki açık ortamda sınırı yoktur. Kapalı bir hacimde bu yöntemi gerçekleştirmek daha etkilidir [69]. Fakat bu yöntem yüksek ergime sıcaklıklarına sahip metallerde güçleşmektedir. Köpürtme işleminin şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir.

Düşük yoğunluklar ve üretilebilen gözenekli metal miktarının fazlalığı direk köpürtme yönteminin avantajlarıdır. Fakat iki dezavantajı, bazı noktalarda gözenekli metalin bölünebilmesi ve sıvıdaki gözenekleri stabilize etmek için katılan seramik malzeme nedeniyle gevrekleşmedir [87].

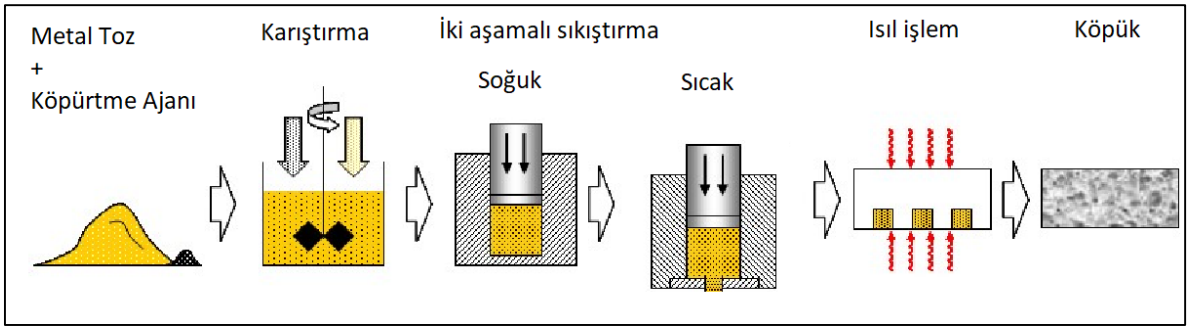


Şekil 3.6. Direk köpürtme işleminin şematik gösterimi [88]

Kabartma Ajanları ile Köpürtme

Sinterlenmiş bir gözenekli metal yapmak için işlem için gereken ısının harici bir kaynaktan elde edilmesi gerekmez, karıştırılan tozların reaksiyonundan salınan enerji kullanılarak oluşturulabilirler. Tozları bir arada sıkıştırmak için izostatik veya tek eksenli presleme, çubuk ekstrüzyon veya toz haddeleme gibi çeşitli yöntemler mevcuttur. Isıl işlemin zamanı geldiğinde, uygulama süresi ulaşılan sıcaklığa bağlıdır; birkaç saniye ile birkaç dakika arasında değişir; ısı, metaldeki gözeneklere yol açan köpürmeyi indükleyerek ajanın reaksiyonuna neden olur [89].

Bu teknik, genellikle yüksek erime noktalarına sahip malzemelerden gözenekli bir yapı elde etmek için gözenekli alaşımlar ve/veya intermetaliklere ihtiyaç duyulduğunda kullanılır. Numunenin geniş yüzey alanı boyunca ilerledikçe ekzotermik reaksiyon hızlanır, bu yöntem Kendinden Yayılan Yüksek Sıcaklık Sentezi veya SHS [43] olarak adlandırılır ve NiAl ve NiTi alaşımlarını üretmek için kullanılmıştır.

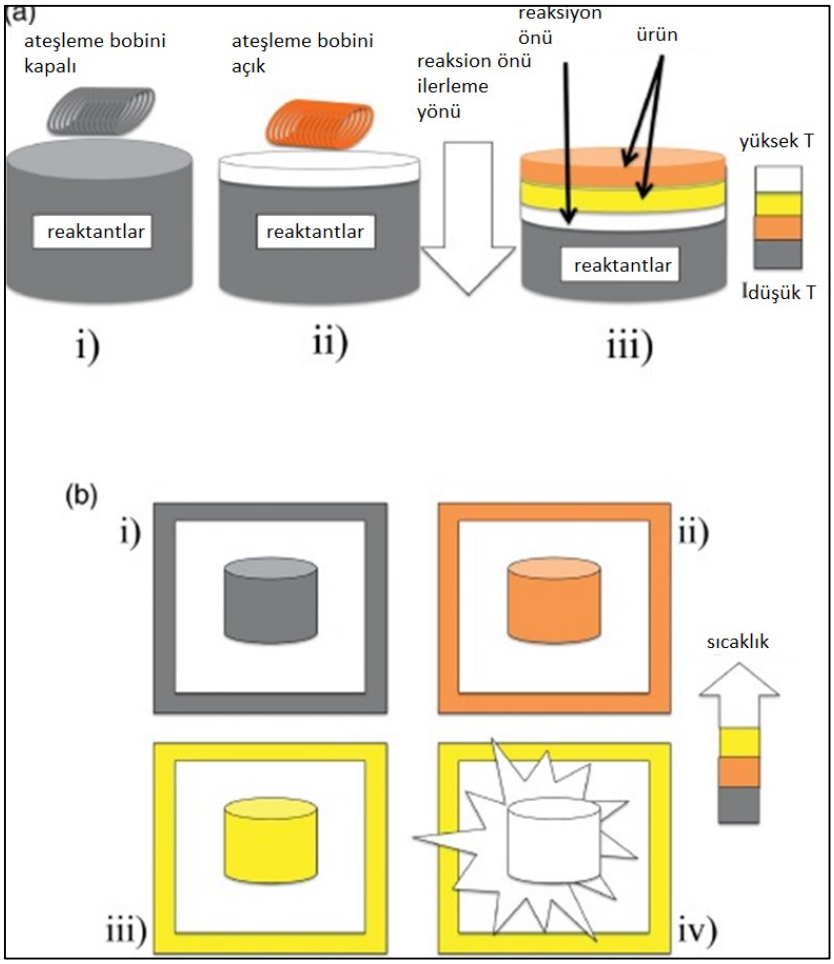


Şekil 3.7. Köpürtme ajanı ile sıkıştırma tekniğinin şematik gösterimi[90]

3.3.2. Toz yöntemleri

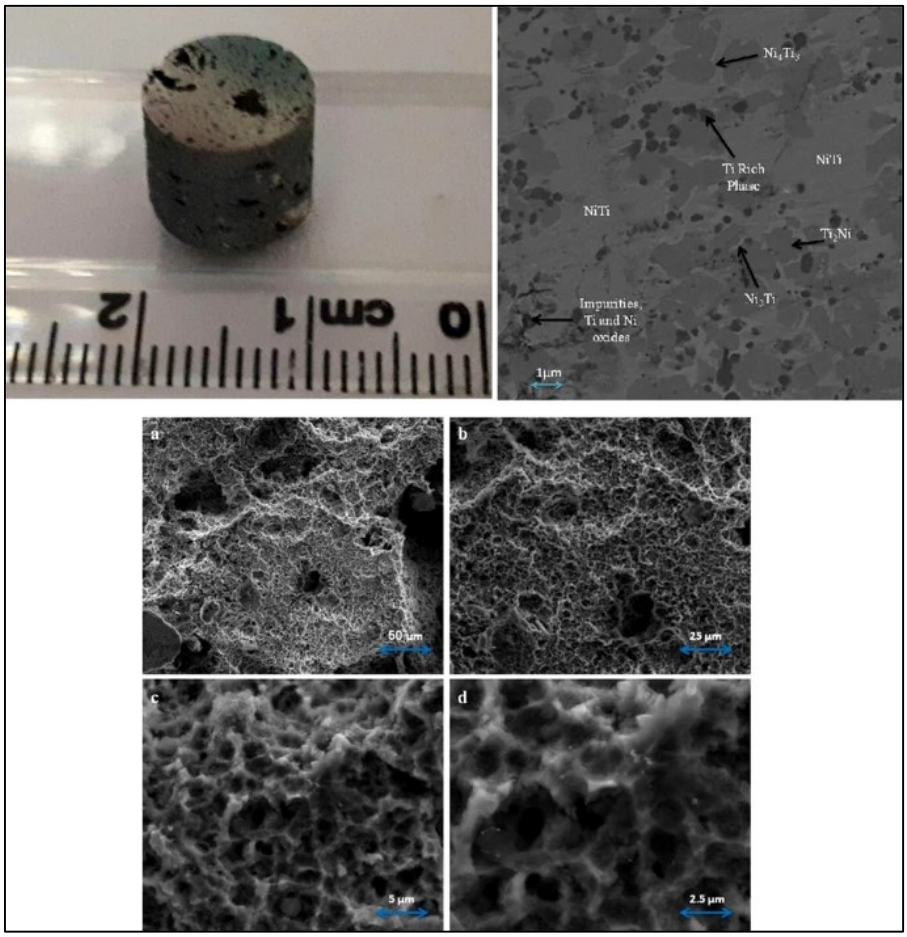
Kendinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS)

SHS yöntemi, seramikler, kompozit malzemeler ve intermetalik bileşikler gibi gelişmiş malzemelerin üretilmesi için yeni olanaklar sunmaktadır. Bu sentez reaksiyonu oldukça ekzotermiktir ve bu sayede reaksiyon kendi kendine devam etmektedir. Yeterli ısı üretildiğinde, reaksiyon başlar ve devam eder. Bu yöntemde iki farklı mod vardır: yanma dalgası ve termal patlama. Yanma dalgası, bir uçtan harici enerji kaynağı (ısıtılmış bobin, elektrik kıvılcımı, lazer ışını vb.) aracılığıyla başlatılır ve yayılan yanma dalgası şeklinde reaktan karışımı boyunca ilerler. Bu yanma dalgası 0,1 ile 25 cm/s arasında değişen hızla hareket eder [91]. Termal patlama yöntemi ise, tüm numuneyi tüm numuneyi reaksiyonun kendiliğinden ve hacim boyunca eş zamanlı olarak bir sıcaklığa gelene kadar ısıtma yöntemidir. Bu yöntem genellikle ön ısıtma gerektiren zayıf ekzotermik sistemlerde kullanılır [92]. Bu yanma sentez modlarının ikisi de Şekil 3.8.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.8. SHS yönteminin şematik gösterimi a) yanma dalgası modu, b) patlama modu [93]

SHS yöntemi, ince toz, ince film, sıvı ve gazlar üzerinde uygulanabilir. Fakat işlem genellikle gevşek ya da pelet toz karışımını kullanmayı tercih eder. Bu işlem vakum, açık hava ve inert veya reaktif gaz ortamında çalıştırılabilir [94]. NiTi sisteminde dalgalı yanma modundaki yanma sentezinin fotografik bir örneği Resim 3.4'de gösterilmektedir. Şekilde verilen çalışma da Saadati ve Aghajani gözenekli bir NiTi yapısını SHS yöntemiyle üretmeyi başarmıştır fakat gözenek boyutlarının kontrolünde zorluk yaşamışlardır [5].



Resim 3.4. SHS yöntemi ile üretilen NiTi numunenin makro ve mikro görüntüleri [5]

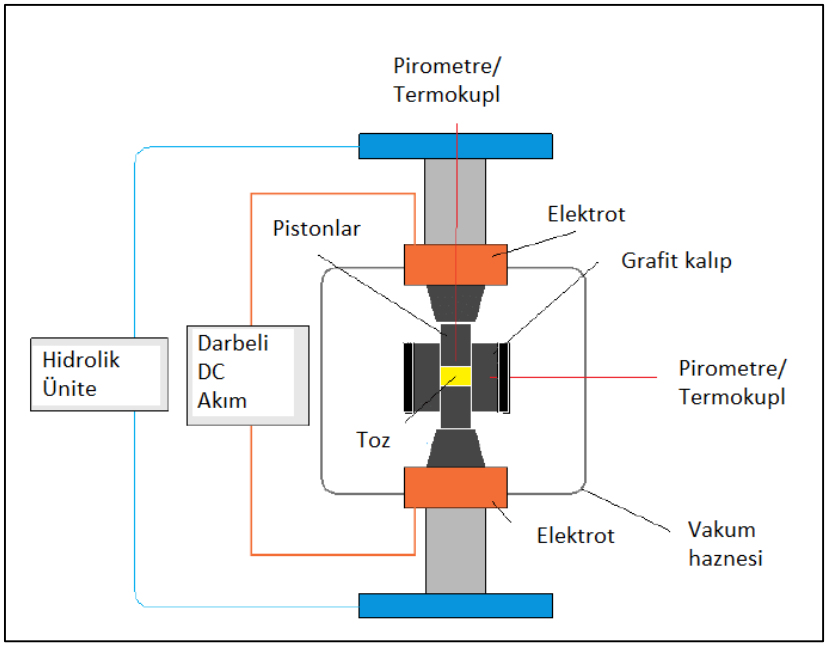
Spark Plazma Sinterleme

Spark plazma sinterleme (SPS), sinterlenmiş malzemelerin mikro yapısını ve faz bileşimini kontrol etmek için araçlar sunan bir sinterleme yöntemidir. SPS, darbeli doğru akım ve basıncın etkisini kullanır. Sinterlenmiş malzeme ince taneli yapısını korurken, gözenekliliği ortadan kaldırarak ve yüksek bir göreli yoğunluğa erişmenin yollarını aramak için geliştirilmiştir. Son zamanlarda gözenekli malzeme üretimi için SPS yöntemi potansiyel olarak kabul edilmektedir. Isıtma hızı ve ısıtma modu açısından süreç esnekliği, diğer sinterleme yöntemlerine göre ana avantajıdır.

Spark plazma sinterleme (SPS) veya alanda etkinleştirilen basınç destekli sentez, bir grafit kalıp ve grafik pistonları kullanarak gerçekleştirilir. Kıvılcım tarafından üretilen son derece yüksek ve lokalize sıcaklıklar (on binlerce dereceye kadar), difüzyon işlemlerini etkinleştirir ve boyun verme olayını teşvik eder. Bu düşük sıcaklıkta ve kısa üretim süreleriyle (birkaç

dakika) numunenin yoğunlaştırılmasına yol açar ve böylece geleneksel sinterlemede ortaya çıkabilecek istenmeyen reaksiyon ürünlerini önler. Şekil 3.9'da SPS yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.

Zhang vd. [46] saf Ni ve Ti tozları ile yaptıkları çalışmada toz karışımına gözeneklilik oluşturması için NH_4CO_3 eklemiş. 300 MPa da presledikten sonra 1000 ºC'nin hemen altında bir sıcaklıkta 5 dk sinterlemiştir. Yaptıkları çalışma sonucunda %18-61 gözeneklilik oranında ve 21-415 µm gözenek boyutunda açık gözenekli NiTi numuneleri elde etmiştir. Fakat bu çalışmada yüksek sıcaklıkta kontrolün iyi olmamasından dolayı Ti_2Ni ve Ni_3Ti fazları oluşmuştur. Ayrıca bu üretim yönteminin maliyeti SPS cihazlarının pahalılığı ve yüksek elektrik kullanımından dolayı maliyetli hale gelmektedir ve üretecek olan numunenin şeklini ve ebatlarını kullanılan cihaz ve kalıplara göre sınırlandırmaktadır.



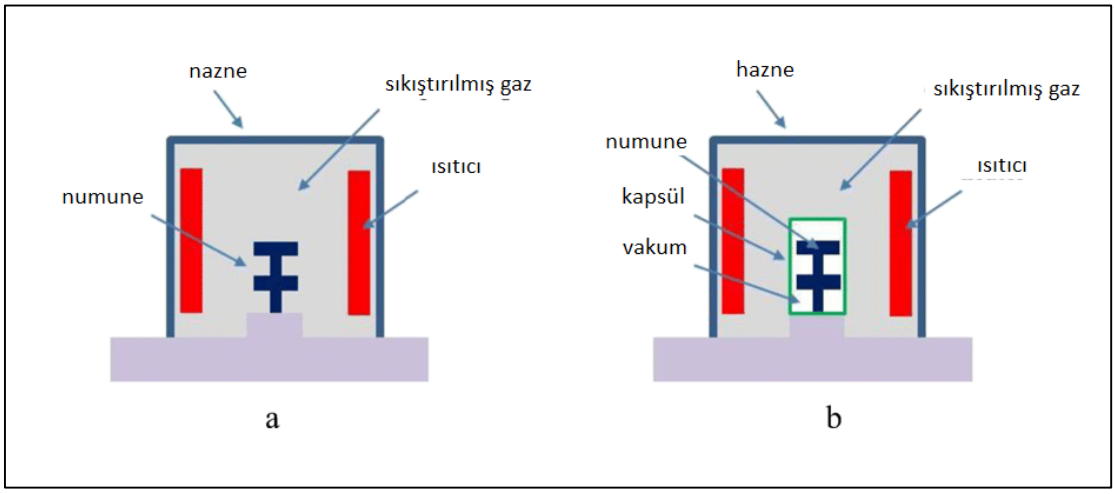
Şekil 3.9. SPS yönteminin şematik gösterimi [95]

Sıcak İzostatik Presleme (HIP)

Sıcak izostatik presleme (HIP) yöntemi aslında neredeyse teorik yoğunluğa yakın numuneler üretmek için geliştirilmiş, basıncı artırılmış bir sinterleme tekniğidir. Toz karışımı, havası boşaltılmış gaz geçirmez kaynaklı bir kutu içinde kapsüllenir ve aynı anda izostatik basınca ve yüksek sıcaklığa maruz kalır. Bunun dışında, elementel karışımı hava geçirmez kapsülüne

ihtiyaç duymadan Argon fazı inert bir ortamda da gerçekleştirilebilir. Bu durumda HIP tekniği, başlangıç tozları arasında Ar gazı kabarcıklarını sıkıştırmak ve yakalamak için kullanılabilir ve bir sonraki yüksek basınçlı ayrıştırma aşaması, Ar ile doldurulmuş gözeneklere yol açacaktır. Bu aşamada numunenin azaltılmış basınçlarla sinterlenmesi, gazın genleşmesine ve nihai üründe küresel gözeneklerin oluşmasını sağlayacaktır. Başlangıç tozları elementel olsa bile numune daha homojen olacaktır.

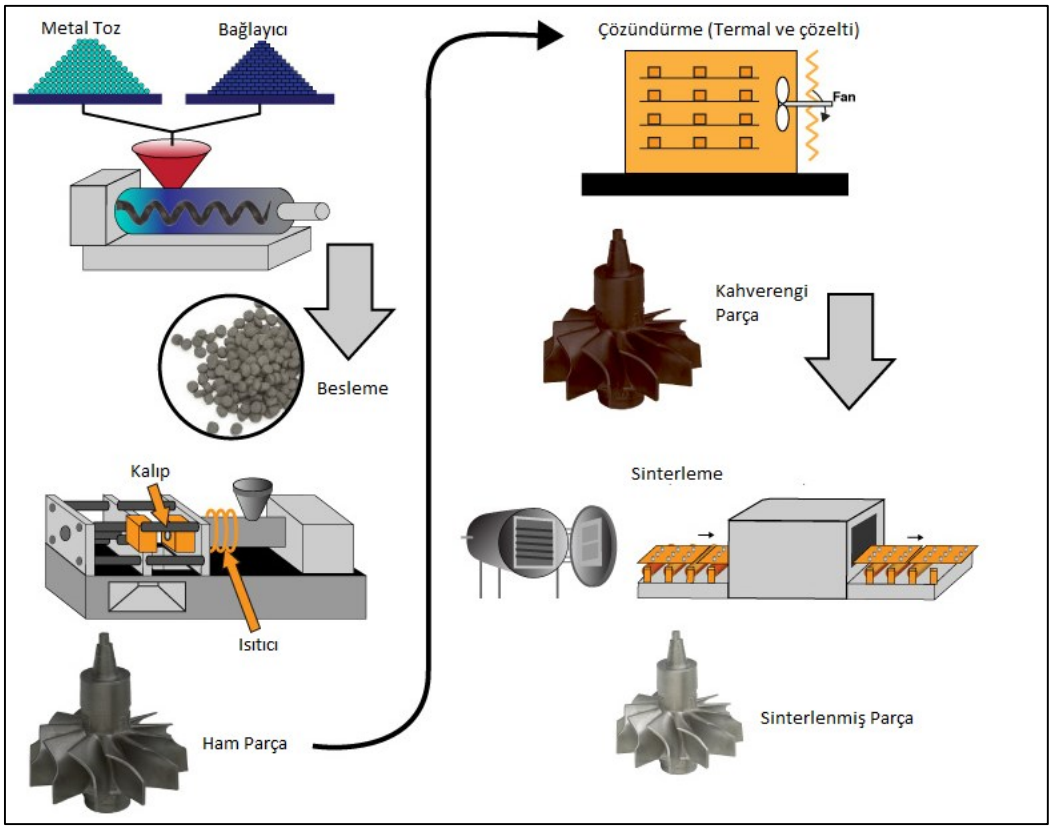
Yuan vd. [96] elementel Ni ve Ti tozları ile gerçekleştirdikleri serbest kapsüllü argon atmosferli HIP yöntemi ile gözenekli NiTi numunelerde yaklaşık % 40 gözeneklilik oranına sahip ve 50 – 200 µm boyutlarını yakalamıştır fakat yaptıkları çalışmada oluşan gözeneklerin birbirinden izole kapalı gözenekler olduğu görülmüştür.



Şekil 3.10. HIP yönteminin şematik gösterimi a) kapsülsüz, b) kapsüllü yöntem [97]

Metal Enjeksiyon Kalıplama (MIM)

Metal enjeksiyon kalıplamada (MIM), ince metal tozları bir bağlayıcı ile karıştırılır ve plastik enjeksiyon kalıplamaya benzer şekilde kalıplara enjekte edilir. Bağlayıcı, tozun istenilen şekle homojen olarak paketlenmesi ve partiküllerin sinterleme başlangıcına kadar bu şekilde tutulması için geçici bir araçtır. Kalıplamadan sonra, bağlayıcı ham olarak çıkarılır ve şimdi "kahverengi" olan kompakt neredeyse tam yoğunluğa kadar sinterlenir. Şekil 3.11. de bu süreç göstermektedir.



Şekil 3.11. MIM Yönteminin şematik gösterimi

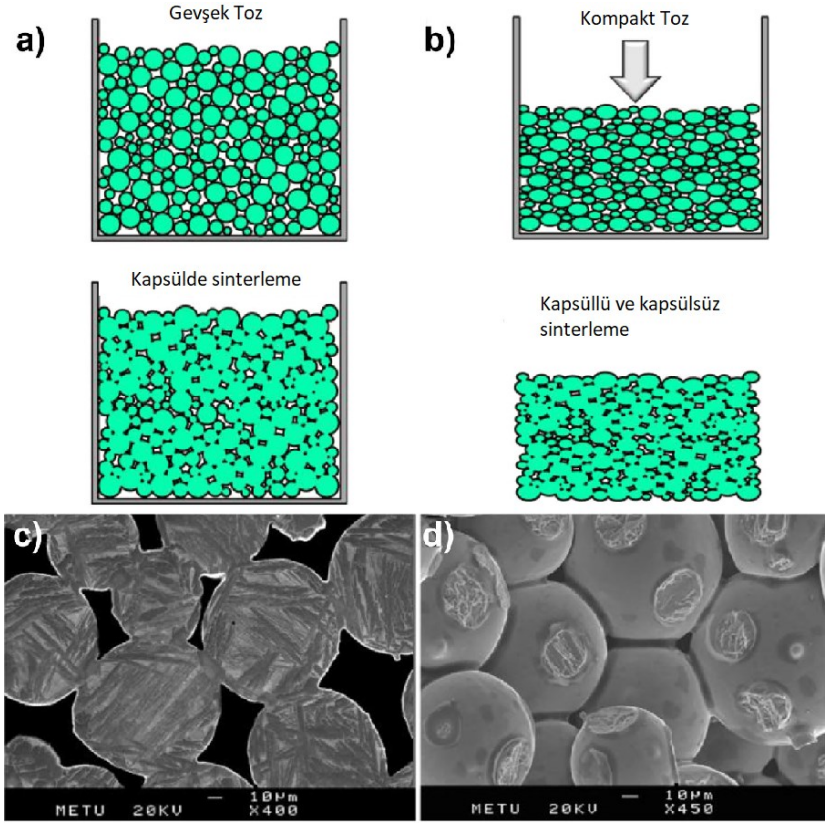
Sinterleme, parçacıkların birleşmesine neden olan, toz kompaktları yoğun monolitik bileşenlere dönüştürülene kadar aralarındaki gözenek hacmini kademeli olarak azaltan yüksek sıcaklık işlemidir .

Metal tozu tipik olarak 20 µm'nin altında olan eş eksenli yuvarlak parçacıklardan oluşur. Bağlayıcı sistemler tipik olarak termoplastik veya ısıyla sertleşen plastiklerin ve/veya mumun, su bazlı veya jelleşme sistemlerinin karışımlarıdır. Ayırma işlemi hassas bir işlem adımıdır, çünkü tüm bağlayıcının çıkarılması çok önemlidir, diğer yandan kahverengi kompaktın ayrıştırma fırınından sinterleme fırınına taşınmasına izin vermek için iskeletin korunması gerekir. Bağlayıcı sistemine bağlı olarak, farklı ayrıştırma işlemleri vardır: solvent, termal veya katalitik bağlayıcıdan arındırma veya kompaktın kurutulması işlemleridir. Kompaktlar ayrıştıktan sonra, tipik olarak mutlak erime sıcaklığının 0,5'inin üzerinde olan bir sıcaklıkta sinterlenirler. Malzemeye bağlı olarak, sinterleme fırınında bir vakum, oksitleyici, indirgeyici veya inert bir atmosfer olacaktır.

Ismail vd. [98] MIM ile gözenekli NiTi üretimi üzerine yaptıkları çalışmada, bağlayıcı olarak polietilen glikol (PEG), polimetil metakrilat (PMMA) ve stearik asit (SA) bağlayıcı ile NiTi metal tozu ile besleyici hazırlamışlardır. Yaptıkları çalışmada PEG polimerini suda çözdürdükten sonra 350 ^{o}C ve 440 ^{o}C'de geri kalan bağlayıcı polimerleri çözdürmüşlerdir. 950, 1050, 1150 ve 1250 ^{o}C'de 1 saat sinterleme işlemini gerçekleşmiştirler. Yaptıkları çalışma sonucu %39-45 gözeneklilik oranlarında ve 100-120 μm gözenek boyutunda numune üretmişlerdir. Basıncın etkisiyle bu sıcaklıkta numunede kapalı gözenek oranının arttığı görülmüştür.

Basınçsız Sinterleme

Basınçsız sinterleme, gözenekli bir metal yapı oluşturmak için en basit yöntemdir ve geçici şablon ve içi boş yapı gibi yöntemlerin temelidir. Teknik, süreci yürütmek için yalnızca ısı gerektirir ve gereken sıcaklık genellikle metalin erime noktasının (örneğin, Ti için 0,65 – 0,75 T_{Ergime}) önemli ölçüde altındadır ve bu da bunu temel ısıl işlem ekipmanıyla elde edilebilir hale getirir. İşlem basınç uygulamadan gerçekleştirilebilir [99] veya toz partikül bağlanmasını iyileştirmek veya çeşitli özellikler elde etmek için sıkıştırılabilir. Sıkıştırıldığında, sonuçta toplam gözeneklilik kaybıyla karşılaşılır. En basit düzlemede, toz bir kaba dökülebilir ve işlem sıcaklığına yükseltilebilir. Toz, sinterlemeden sonra kabın şeklini korur, böylece işlem kullanılarak bir miktar kalıplama yapılabilir. Toz "ham" bir yoğunluğa sıkıştırılırsa, daha sonra gözeneklilikte ek bir azalma ile mukavemet kazandırmak için sinterlenebilir. Toz, sinterlenmiş bileşenin nihai gözenekliliği ve yapısı için çok önemlidir. En yüksek gözeneklilik, sıkı bir şekilde paketlenmeyen şekillerden (örneğin küreler) kaynaklanır, ancak en düşük mukavemet aynı zamanda parçacıklar arasındaki temas alanı da daha düşük olduğu için ortaya çıkar. Basınçsız sinterleme ve basınç altında sinterlemenin şematik görüntüsü ve mikroyapıları Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.12. Basınçsız sinterleme tekniği a) basınçsız sinterleme tekniği, b) kompakt toz sinterleme metodu, c) basınçsız sinterleme SEM görüntüsü ve d) kompakt toz sinterlemenin SEM görüntüsü [100]

3.4. Gözenekli NiTi

Metaller, uzun yıllardır sert dokuların değiştirilmesi veya onarımı için ortopedik implantlar olarak kullanılmıştır. Metalik biyomalzemeler mükemmel mekanik dayanım sağlar; bununla birlikte, ortopedik cerrahide bu metalik implantların en büyük endişesi kemik (10-30 GPa) ve metalik malzemeler (Ti için 110 GPa ve CoCr-Mo için 210 GPa) arasındaki Young modülünün uyumsuzluğudur. Bu mekanik özellik uyumsuzluğu nedeniyle, kemik yetersiz yüklenir ve daha yüksek kemik rezorpsiyonuna yol açan stres korumalı hale gelir. Young modülünün uyumsuzluğu, kemik stres kalkanını takiben implant gevşemesinin başlıca nedeni olarak tanımlanmıştır. Yoğun metalik implantlarla ilgili ikinci problem, doku ve implant arasındaki arayüzey bağında yatmaktadır ve daha sert değiştirme malzemeleri ve metallerin biyo-inert doğası nedeniyle zayıf arayüzey bağı implantın ömrünü kısaltmaktadır. Gözenekli malzemelerin spinal fiksasyondan asetabular kalça protezlerine, diş implantlarına, kalıcı osteosentez plakalarına vb. kadar birçok uygulaması vardır [101]. Gözenekli malzemeler iki kategoriye ayrılır: gözenekli kaplamalı katı substrat ve entegre

gözenekli gövde. İntegral gözenekli gövde çalışması, sadece arayüzde gelişme ve birinci gruptaki kırılganlık nedeniyle kolay işleme yapılmaması gibi bazı problemler nedeniyle daha fazla ilgi görmüştür [102].

İmplantlarda gözenekli malzemelerin kullanılması sertlik uyumsuzluklarını azaltabilir [103] ve gözeneklerde kemik büyümesi nedeniyle uzun süreli stabil fiksasyon sağlayabilir [104]. Gözenekli implantın pürüzlü yüzey morfolojisi, kemiklerin gözeneklere doğru büyümesini destekler ve yalnızca biyolojik fiksasyon için ankraj sağlamakla kalmaz [105], aynı zamanda gerilimlerin implanttan kemiğe aktarılmasını sağlayan ve uzun süreli stabiliteye yol açan bir sistem sağlar [102]. Birçok metalik biyomalzeme arasında NiTi, benzersiz termomekanik özellikleri, biyouyumluluğu, şekil hafıza etkisi ve süper elastikliği nedeniyle yeni bir biyomalzeme olarak çekici hale gelmektedir [106]. NiTi alaşımı, geleneksel biyomedikal alaşımlardan farklı, ancak canlı dokularınkine benzer benzersiz bir gerilim-gerinim diyagramı ile karakterize edilir. Örneğin, paslanmaz çelik durumunda %0,5'e karşılık NiTi'de %8'e kadar deformasyon geri kazanılabilir. NiTi alaşımına benzer şekilde yak. %2 geri kazanılabilir gerilme sağlar. NiTi ve kemik arasındaki deformasyon davranışındaki bu benzerlik, in vivo yükleme-boşaltma koşulları altında NiTi bazlı yük taşıyan implantların biyomekanik performansında mükemmel uyumluluğa katkıda bulunur.

3.4.1. NiTi alaşımının biyouyumluluğu ve yüzey işlemleri

Tüm malzemeler vücuda implant edildiğinde bir yabancı cisim reaksiyonu oluşturduğundan, biyouyumluluk derecesi bu reaksiyonun boyutu ile ilgilidir. Bu nedenle biyouyumluluk, malzemenin vücuttaki korozyon davranışı ve alaşımın potansiyel toksik iyonları serbest bırakma eğilimi ile doğrudan ilişkilidir. Birçok rapor, Ti alaşımlarında bulunana benzer yüzeyde pasif bir titanyum oksit TiO_2 tabakasının oluşması nedeniyle NiTi alaşımının iyi bir biyouyumluluğa sahip olduğunu göstermiştir. Bu oksit tabakası iki amaca hizmet eder: dökme malzemeyi korozyondan koruyarak yüzey tabakasının stabilitesini arttırır ve Ni oksidasyonuna karşı fiziksel ve kimyasal bir bariyer oluşturur ve Ni iyon sızıntısına karşı korur. Nikel yaşam için gerekli bir elementtir ve bağışıklık sistemini uyarabilir [101], ancak nikel iyonlarının veya alaşımından aşınma parçacıklarının çözünmesi nedeniyle NiTi'nin yüksek nikel içeriği üretildiğinde ciddi şekilde zehirli olabilir. Bu elementin belirli konsantrasyonların üzerinde salınması, hastalar için pnömoni, kronik sinüzit ve rinit, burun

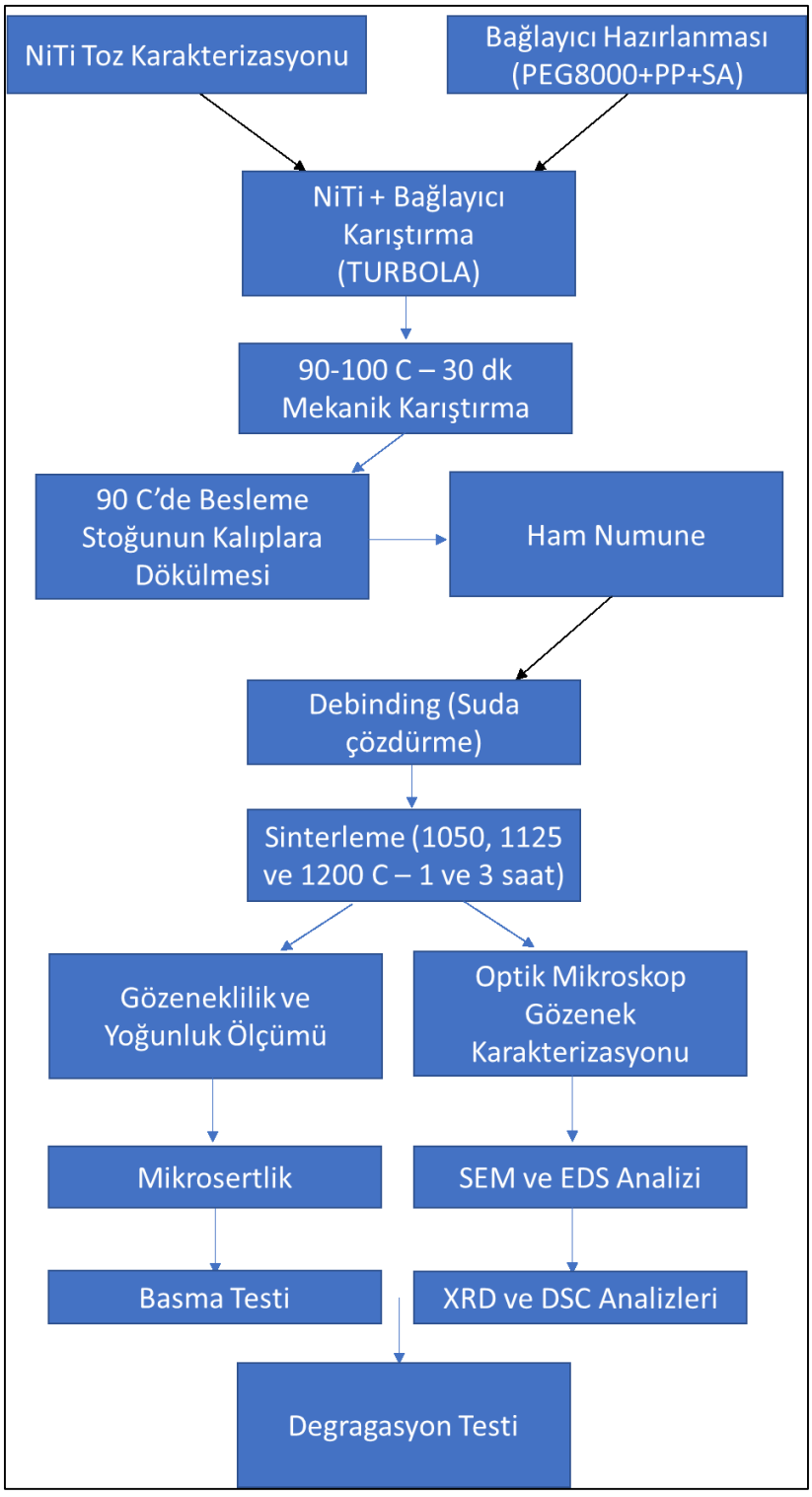
ve akciğer kanseri gibi bazı alerjik reaksiyon ve biyouyumluluk problemlerini beraberinde getirmektedir.

Alaşım üzerindeki doğal oksit tabaksı çok incedir (10 nm'den az) ve sıkı tıbbi standartlar tarafından yeterince korozyona dayanıklı değildir. Bu nedenle, vücut dokuları ile uzun süreli teması içeren NiTi alaşımlarının uygulamaları için, yalnızca vücut sıvılarındaki korozyon direncini arttırmak için salınan Ni iyonlarının miktarını azaltmak için değil, aynı zamanda osteokondüktif ve biyouyumluluk özelliklerini geliştirmek için yüzey işlemine genellikle ihtiyaç duyulur. Gözenekli NiTi, geleneksel gözenekli paslanmaz çelik ve titanyum implant malzemelerine kıyasla iyi bir biyouyumluluğa sahiptir. Gözenekli NiTi alaşımı için implant nedeniyle herhangi bir olumsuz doku tepkisi oluşmaz ve yeni kemik/implantların arayüzünde fibröz doku oluşmaz. Gözenekli NiTi alaşımı toplu olandan daha iyi östeoiletkenlik ve östeointegrasyon göster [107]. Gözenekli NiTi ŞBA, katı olandan daha az korozyona dayanıklıdır çünkü Ni salınımı, bitişik kemik ve doku ile doğrudan temas eden geniş açıkta kalan yüzey alanı nedeniyle kaçınılmazdır. Minimum veya ihmal edilebilir Ni salınımı ve korozyon oranlarına sahip gözenekli NiTi yüzeyleri hazırlamak için NiTi yüzeylerde düzgün, homojen ve kalın TiO_2 oluşturmak için çeşitli yüzey işlemleri kullanılmıştır. Bazı yüzey modifikasyonları Ni salım oranını 3-24 kat azaltarak normal günlük Ni alaşımını altındaki seviyelere indirebilir. Diyetle alınan nikel ile birlikte gıdalarda normalde bulunan nikel miktarının günde 300-600 mikrogram aralığında olduğu tahmin edilmektedir. Gözenekli NiTi üzerine uygulanan mevcut yüzey işlemleri, termal tavlama, oksijen plazma daldırma iyon implantasyonu, SBF çözeltisinde ön ıslatma, HA kaplamalar, TiN ve TiO_2-PVD kaplamalar, kimyasal işlem ve kombinasyonlar ve anotlamadan oluşur.

4. MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, süperelastiklik özelliği gösteren ve düşük elastisite modülüne sahip gözenekli NiTi şekil belleklli alaşımlarının (ŞBA) basınç olmadan bağlayıcı yardımı ile basınçsız sinterleme yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ön alaşımlı küresel NiTi tozları, bağlayıcı polimerler ile karıştırılarak besleme stoğu hazırlanmıştır ve kalıplara akıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bağlayıcı tozları olarak akışkanlığı sağlaması için polietilen glikol 8000 (PEG 8000), tozları kalıplama sonrası işlemlerde bir arada tutmak için polipropilen (PP) ve kalıplardan rahat çıkabilmesi için yağlayıcı olarak stearik asit (SA) kullanılmıştır. Tozlar öncelikle TURBOLA karıştırıcıda daha sonra 90 – 100 ^{o}C arası sıcaklıkta mekanik karıştırıcıda karıştırılmış ve kalıplara dökülmüştür. Kalıplardan çıkarılan tozlar su içerisinde oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek PEG 8000 çözdürülmüş ve ana gözenek yapısı oluşturulmuştur. Çözündürme işlemi sonrası ham numuneler 1050, 1125 ve 1200 ^{o}C sıcaklıklarda, 1 ve 3 saat sürelerde sinterlenmişlerdir.

Sinterleme işlemi sonrasında yoğunluk hesapları yapılarak gözenek oranları belirlenmiştir, optik mikroskop altında tane yapısı ve özellikle gözenek yapısı incelenmiş, SEM ve EDS analizlerinde mikroyapıları karakterize edilmiştir. Oluşan fazların kimyasal bileşimini saptamak için XRD, geçiş sıcaklıklarını saptamak için ise DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Nikel kaybının ölçülmesi için fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS) solüsyonu içerisinde bekletilmiştir. Gözenek yapısının 3 boyutlu olarak tayini için mikro bilgisayarlı tomografide (Micro CT) analizler gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelerin mekanik özelliklerinin saptanması için ise sertlik ve basma testleri gerçekleştirilmiştir. Üretim ve yapılan analizlerin şeması Şekil 4.1'de verilmiştir.

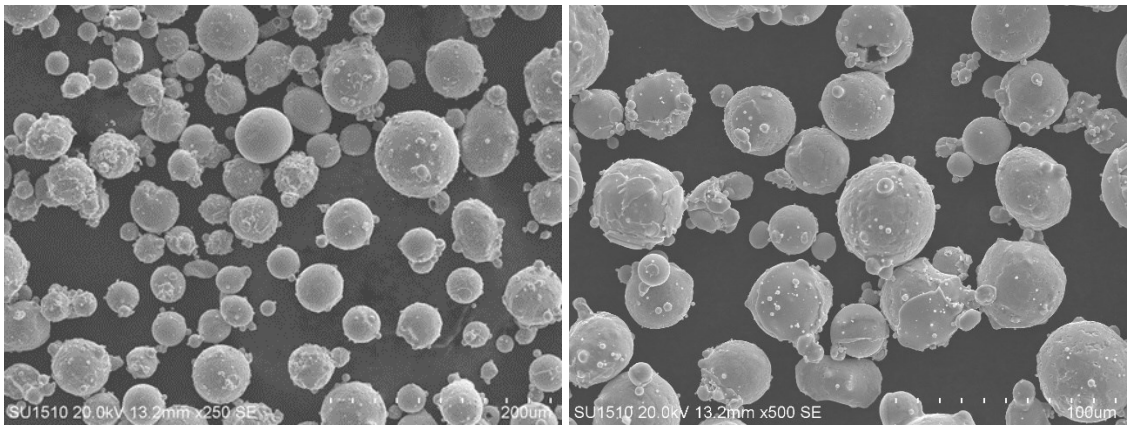


Şekil 4.1 Deneysel çalışmaların iş akış şeması

4.1. Kullanılan Malzemeler

4.1.1. NiTi tozları

Deneysel çalışmalarda kullanılan NiTi tozları, Nanoval (NANOVAL GmbH and Co.) isimli firmadan temin edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan ön alaşımlı NiTi tozun boyutu d_{50}= 35 µm'dur. Tozlar Ti-Ni ön alaşımlı NiTi tozu olarak gaz atomizasyon yöntemi ile üretilmiştir. Temin edilen tozlar Resim 4.1'de görüldüğü gibi küresel yapıdadır ve teorik yoğunluğu 6,45 g/cm^3'tür. NiTi tozlarının kimyasal yapısı, atomik %49,4 Ti ve %50,6 Ni elementidir. Tozlar eş atomik NiTi özellikleri gösterecek yapıdadır. Kullanılan NiTi tozlarının SEM görüntüleri Resim 4.1'de verilmiştir.



Resim 4.1. Ortalama 34 µm boyutunda ön alaşımlı NiTi tozlarının SEM görüntüsü

4.1.2. Bağlayıcı ve özellikleri

Bağlayıcıların seçimi için literatür taranmış ve metal enjeksiyon kalıplama çalışmalarında ideal bağlayıcı sisteminin polietilenglikol (PEG), polipropilen (PP) ve stearik asit (SA) olduğu görülmüştür [108,109]. Literatür çalışmalarına bağlı olarak bağlayıcı hazırlanmış ve denemeler yapılmıştır. Polietilenglikol'ün farklı versiyonları denenmiş. Suda çözdürme sırasında dağılmaya karşı en dayanıklı türünün PEG8000 olduğu tespit edilmiştir.

Bağlayıcı olarak seçilen kimyasalların karışımdaki etkileri; PEG8000 90^o C sıcaklıkta akışkan hale gelmektedir ve NiTi-bağlayıcı toz karışımının akıcılığını sağlamaktadır, PP ise NiTi tozlarını bir arada tutarak iskeleti sabit tutmaktadır. SA ise ham numunede yağlayıcı görevi görmekte olup kalıplardan numunenin kolay ayrılmasını sağlamaktadır.

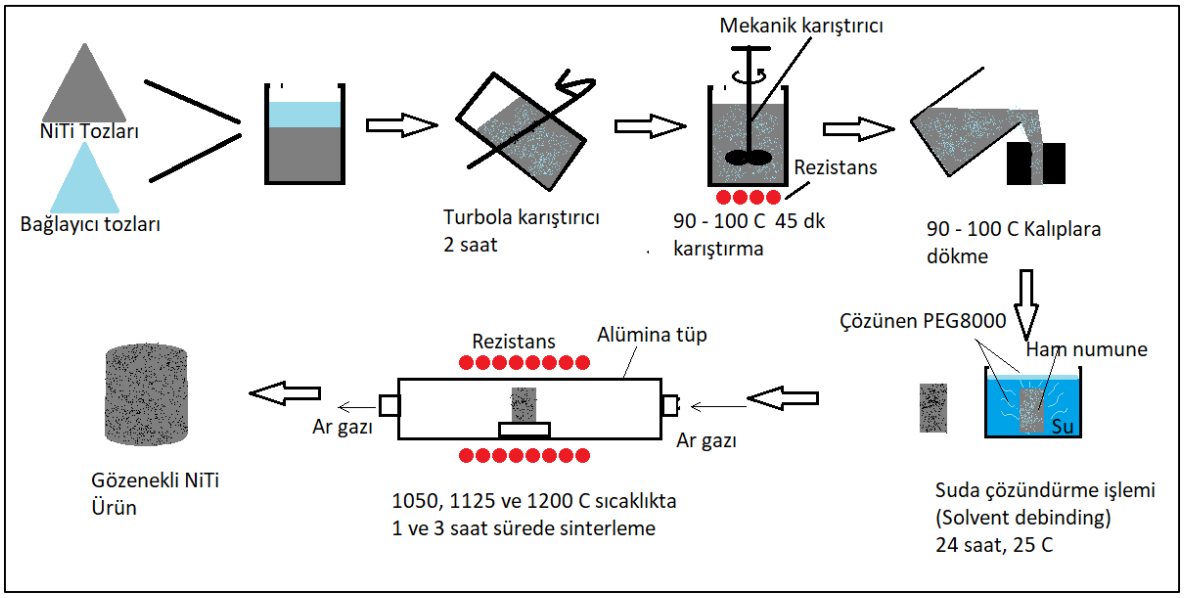
Karışımda bulunan polipropilen PETKİM'den temin edilmiş olup kimyasal formülü $CH_2CH(CH)_3$'tür ve teorik yoğunluğu 0,85 g/cm^3'tür. Suda çözünmediği ve ergime sıcaklığı 190 C yani sıcak karıştırma işleminin üstünde olduğu için karıştırma ve suda çözündürme sırasında yapıyı bir arada tutmaktadır.

Bağlayıcı karışımında kullanılan PEG8000 'nin kimyasal formülü H-$(OCH_2CH_2)_n$-OH'dır. Bu çalışma için farklı oranlarda bağlayıcı karışımları, NiTi toz ile karıştırılarak çeşitli deneyler yapılmış akıcılığın ve paketleme basıncı olmadan iskeleti bir arada tutan en iyi besleme stoğunun hacimce % 67 NiTi ve %33 bağlayıcı olarak hesaplanmış bağlayıcı içerisinde ise en iyi oranın hacimce %83 PEG 8000, %15 PP ve %2 SA karıştırılarak hazırlanmıştır.

4.2. Karıştırma ve Besleme Stoğu Hazırlama

Besleme stoğu hacimce %67 NiTi ve %33 bağlayıcı (hac. %83 PEG 8000, %15 PP ve %2 SA) olarak bir kap içerisine boşaltılmıştır. Kap 1,2,3 ve 5 saatlerde Turbola karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırmanın süresinin numunelere 1 saat karıştırma süresinin üzerinde etki etmediği görülünce sürecin kısa tutulması amacıyla 1 saat karıştırma işlemi ile devam edilmiştir. 1 saat süresinde bağlayıcı tüm toz tanelerini sararak etrafını kaplamış ve PEG 8000 partiküller halinde taneler arasında kalmıştır.

Turbola da karıştırılan karışım cam bir behere dökülerek mekanik karıştırıcı ile 90 – 100 ºC arasındaki sıcaklıkta 45 dk karıştırılmış ve besleme stoğunun akışkan bir hale gelmesi sağlanmıştır. Burada akışkanlığı, 90 ºC ergime sıcaklığı olan PEG 8000 kimyasalı sağlamıştır. Numune üretiminin şematik gösterimi Şekil 4.2'de verilmiştir.

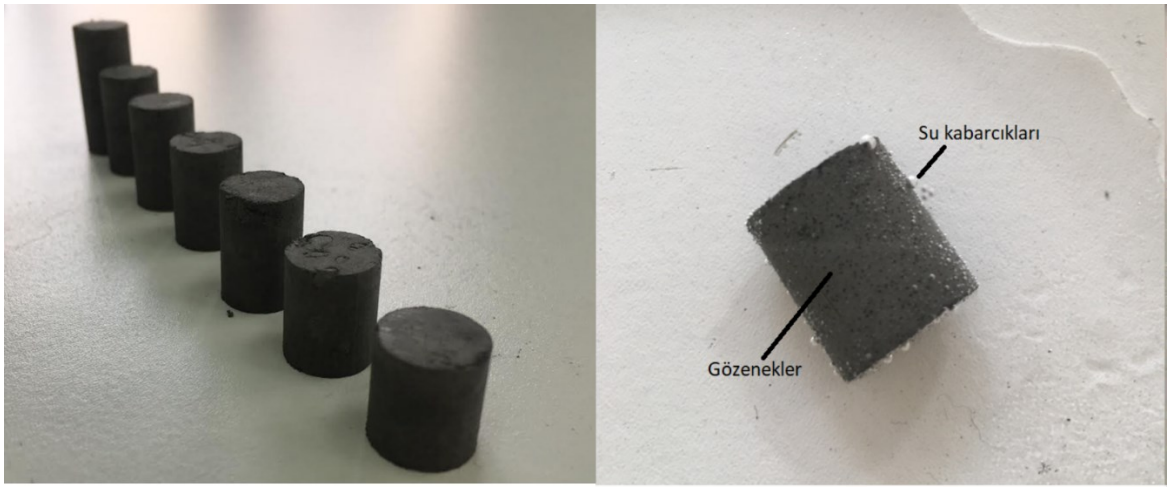


Şekil 4.2. Gözenekli NiTi numunelerin üretiminin şeması

4.3. Kalıplara Akıtma ve Suda Çözdürme (Solvent Debinding)

Isıtılarak karıştırılan besleme stoğunun viskozitesi düştüğünde akışkan hale gelmektedir ve dökülebilir akışkanlığa geldiğinde silindirik metal kalıplar içine dökülmüştür. Ayrıca bir numune de deneme amacı ile alçı kalıba dökülmüştür. Metal silindirik kalıpların çapı 10 mm'dir. Besleme stoğu 90 ºC sıcaklıkta döküldükten sonra presleme basıncı olmadan kalıplardan çıkarılmıştır.

Çıkarılan numuneler içerisindeki PEG 8000 kimyasalını çözdürmek için oda sıcaklığında 24 saat boyunca su içerisinde bekletilmiştir. Yapılan optik mikroskop incelemesi sonrası PEG 8000 kimyasalının çözüldüğü görülmüştür. Numune içerisinde çözünen PEG 8000 ise yüzeyde açılan gözeneklerden kabarcıklar halinde çıkmıştır. Suda çözündürme işleminin görüntüleri Resim 4.2' te verilmiştir.

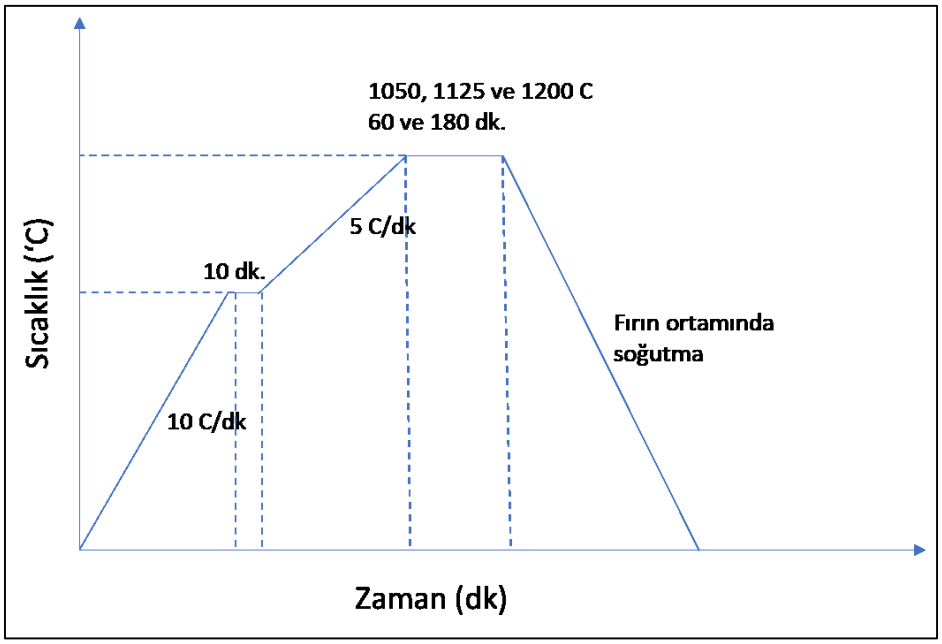


Resim 4.2. a)Suda çözündürme işlemi öncesi ve b)çözündürme işlemi sırasında gözenekli NiTi numunelerinin görüntüsü

4.4. Sinterleme

Suda çözündürme işlemi sonrasında numuneler 1050, 1125 ve 1200 ºC sıcaklıklarda, 1 ve 3 saat sürelerde Ar atmosferinde sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi öncelikle ham numunede kalan PP ve SA kimyasallarının sıcaklıkla çözdürülmesi için 500 ºC ye kadar 2 ºC/dk hızda ısıtılmıştır ve daha sonra 10 ºC/dk ısı ile sinterleme sıcaklıklarına çıkarılmıştır. Sinterleme sonrası numunelerin dağıldığı görülmüştür.

Numunelerin dağılmaması için yavaş ısıtmadan vazgeçilmiş numuneler sinterleme sıcaklıklarına direk 10 ºC/dk hızda çıkarılmıştır ve numunelerin dağılmadığı görülmüştür. (Şekil 4.3.)



Şekil 4.3. Gözenekli NiTi numunelerinin sinterleme aşamalarının şematik gösterimi

4.5. Gözeneklilik ve Yoğunluk Ölçümü

Numuenelerin yoğunluk ölçümleri hacimlerinden belirlenmiştir. Açık gözenekli yapıda oldukları için Arşimet yöntemi kullanılamamıştır. Numune yüzeyinde gözenekleri de hesaba katabilmek için numunelerin silindir hacimleri belirlenmiştir. Ağırlıkları tartılarak aşağıdaki denklem ile gerçek yoğunları belirlenmiştir.

$$\rho_{gerçek} = \frac{m}{V} \tag{4.1}$$

Bu denklemde $\rho_{gerçek}$, numunenin gerçek yoğunluğudur, m, numunenin ağırlığı, V ise hacimdir. Gözenekliliği belirlemek için ise ağaıdaki denklem kullanılmıştır;

$$\%gözeneklilik = \frac{\rho_{teorik} - \rho_{gerçek}}{\rho_{teorik}} x\ 100 \tag{4.2}$$

Bu denklemde ise ρ_{teorik} , NiTi alaşımının teorik yoğunluğudur.

4.6. Optik Mikroskop Karakterizasyonu

Gözenekli NiTi numunelerin gözenek yapılarını incelemek için optik mikroskop incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Alınan görüntüler ImageJ adlı programlarda işlenerek gözenek yapıları ve oranları belirlenmiştir. Numunelerin gözenek ve sinterleme karakteristiklerinin incelendiği optik mikroskop incelemeleri Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metalografi Laboratuvarında bulunan Leica marka optik mikroskop ile gerçekleştirilmiştir.

4.7. SEM ve EDS Analizleri

Gözenekli NiTi numunelerin farklı sinterleme sıcaklıkları ve sürelerinde oluşan fazlarının karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve bu fazların kimyasal analizi için (EDS) incelemeleri gerçekleştirilmiştir. SEM analizinde alınan görüntülerin fazlarının belirgenleştirilmesi için ise Imagej görüntü işleme programı kullanılmıştır. Bu incelemeler Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Taramalı Elektron Mikroskobu Laboratuvarında bulunan JEOL 9000 adlı EDS entegre cihazında gerçekleştirilmiştir (Resim 4.3).



Resim 4.3. SEM ve EDS analizlerinin gerçekleştirildiği cihaz

4.8. XRD Analizi

Gözenekli NiTi numunelerin bileşik oranlarını belirlemek için X-ışını kırınımı (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler 20 – 90^{o} 2θ yansıma açısı aralığında CuK_{α} kaynağı kullanılarak yapılmıştır. XRD analizleri sinterleme sıcaklıkları ve sürelerine göre oluşan fazların ve farklılıkların belirlenmesinde kullanılmıştır. Analizler Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, X-ışını kırınımı Laboratuvarında bulunan, Resim 4.4'te gösterilen Bruker D8 Advance cihazında gerçekleştirilmiştir.



Resim 4.4. XRD analizlerinin yapıldığı cihaz

4.9. Mikro CT Analizleri

Sinterlenen NiTi numunelerin gözenek yapılarının 3 boyutlu olarak belirlenmesi, açık ve kapalı gözenek oranlarının saptanması için farklı sıcaklıklarda 3 saat sinterlenen numunelere mikro bilgisayarlı tomografi incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu analiz Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Malzeme Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan SkyScan Micro CT cihazında gerçekleştirilmiştir.

4.10. DSC Analizi

Östenitik ve martenzitik geçiş sıcaklıklarını saptamak için farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen gözenekli NiTi numunelerin difarensiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazında incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Cihazdan alınan veriler Origin Lab. grafik programında grafikleştirilmiştir. Analizler, ASTM F2004 – 05 standardına göre, sinterlenmiş numunelere uygulanmıştır. Bu incelemeler Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan X-Işını Kırınımı Laboratuvarında bulunan Hitachi STA 7300 markalı cihazda gerçekleştirilmiştir (Resim 4.5).



Resim 4.5. DSC analizlerinin yapıldığı cihaz

Sinterlenen numunelerin geçiş sıcaklıklarını saptamak için – 50ºC ve +200ºC sıcaklıkları arasında ısıtılmış ve soğutulmuştur.

4.11. Mikrosertlik Analizleri

Gözenekli NiTi numunelerinde oluşan fazlarda sertlik değerleri ölçmek için 500 g kuvvette 10 sn yükleme ile gerçekleştirilmiştir. Bu incelemeler Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Metalografi Laboratuvarında bulunan Galileo marka mikrosertlik cihazında gerçekleştirilmiştir (Resim 4.6).



Resim 4.6. Sertlik analizlerinin yapıldığı cihaz

4.12. Basma Testi

Gözenekli NiTi numunelerin farklı sıcaklıklarda 3 saat sinterleme ile üretilen numunelerin basma testleri gerçekleştirilmiştir. Gözenekli NiTi numunelerin basma testleri oda sıcaklığında ASTM E9 Metallerin basma testi standartlarına göre gerçekleştirilmiştir. Basma testinde yükleme oranı 10^{-5} s^{-1} olarak gerçekleştirilmiştir. Basma testleri Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Malzeme Mekaniği Laboratuvarında bulunan UTEST universal basma testi cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Resim 4.7).



Resim 4.7. Basma testlerinin gerçekleştirildiği UTEST universal basma cihazı

4.13. Degregasyon Testi

Gözenekli NiTi numunelerin degragasyon testleri Kırıkkale Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü, Metalografi Laboratuvarında fosfat tamponlu tuz çözeltisi içerisinde kapalı kaplarda 36ºC sıcaklıkta, 7 gün boyunca tutularak gerçekleştirilmiştir. Her gün çözeltiden çıkarılan numuneler tartılmış ve günlük ağırlık değişimleri kaydedilmiştir

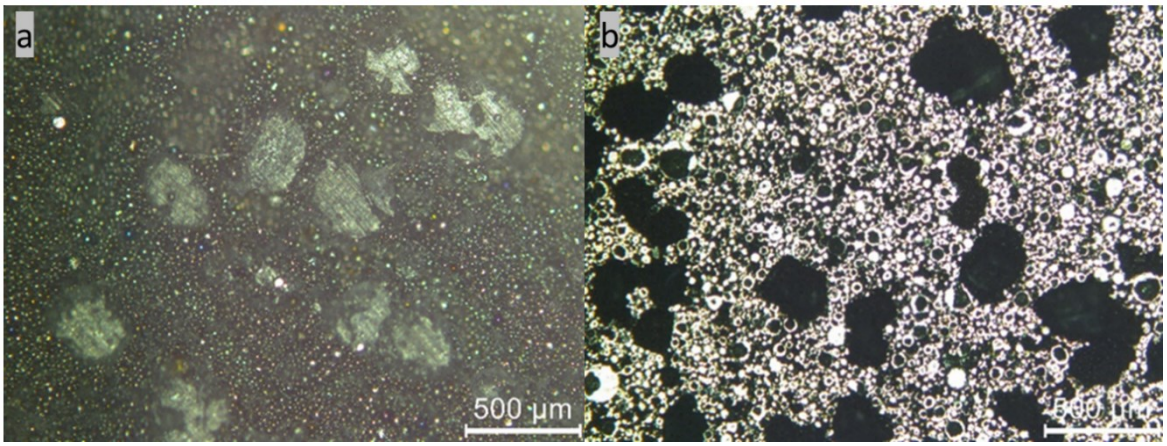
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmasında kullanılacak olan gözenekli NiTi alaşımlarının üretimi için çalışmaların başında farklı karışımlar kullanılmıştır. Besleyici karışımında sadece poli etilen PEG 8000 dışında farklı PEG türleri de denenmiştir. Bunlar PEG 6000 ve PEG 10000'dir. Kullanılan bu kimyasalların suda çözündürme sırasında ham numuneyi dağıttığı belirlenmiştir. Ayrıca akışkanlığı sağlamak için PEG 8000 yerine parafin wax'ta kullanılmıştır. Parafin wax'ın düşük sıcaklıkta yüksek akıcılığı yüzünden besleme kontrolü zayıflamıştır ve karışımın homojenliğinde azalma meydana gelmiştir. Su da çözündürme işlemi sırasında oda sıcaklığında 24 saat süre beklemeyi azaltmak için 60 ºC'de daha kısa sürelerde suda çözündürme işlemi denenmiştir. Ham numunelerde basınçla paketleme olmadığı için numunelerin bu sıcaklıkta dağıldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak besleyici karışımı akışkanlık, homojenlik ve suda çözündürme aşamalarında en optimum özellikleri %67 NiTi tozu, % 33 bağlayıcı karışımı (%83 PEG 8000, %15 PP ve %2 SA) oranlarında göstermiştir. Termal çözündürme ve sinterleme aşamalarında parametrelerin belirlenmesi içinde birçok ön çalışma denenmiştir. Suda çözündürme sonrası ham numune içerisinde kalan ve taneleri bir arada tutan PP ve SA'nın çözündürülmesi için 600 ºC sıcaklığa çıkarken 2 ºC/dk ve 5 ºC/dk ve 10 ºC/dk ısıtma hızları denenmiştir. 10 ºC/dk hızın altında ham numuneler paketlenme olmadan bir arada durduğu için bağlayıcıların uçması sonrası tanelerin serbest halde uzun süre kalması yer çekiminin etkisiyle numunelerin dağılmasına neden olmuştur. 10 ºC/dk hızda daha az sürede yüksek sıcaklığa çıkmasıyla taneler arasında temas noktalarında bağlar oluşmuş ve numuneler şeklini korumuştur. Sinterleme sıcaklıkları belirlenirken 1050 ºC'nin altında kalan sinterleme sıcaklıklarında taneler arası boyun bölgeleri tam oluşmadığından numuneler fırından çıktıktan sonra düşük kuvvetlerde dağılmıştır. Sinterleme sırasında sinterlemeye engel durumlardan biri de NiTi alaşımının içinde bulunan serbest haldeki Ti iyonlarının oksijen ilgisinin yüksekliği sebebiyle oksitlenmesidir. Bu engelin aşılması için iki yol denenmiştir. Öncelikle numunelerin vakum altında sinterlemeleri gerçekleştirilmiştir. Fakat vakum basıncı paketlenmemiş NiTi ham numunelerin dağılmasına sebep olmuştur. Ar atmosferinde sinterleme de ise Ar gaz tüpünün içinde bulunan O ile Ti iyonları tepkimeye girmiştir. Bu sebeple numuneler yüksek saflıkta Ar atmosferinde sinterlenmiştir ve sinterleme aşaması başarılı olmuştur. Sinterleme parameleri 1050, 1125 ve 1200ºC sıcaklıklarda 1 ve 3 saat sinterleme süreleri olarak belirlenmiştir.

Ön çalışmalarda belirlenen üretim parametrelerine göre numuneler üretilmiştir. Daha sonra üretilen numunelerin gözeneklilik oranlarını belirlemek için silindirik üretilen numunelerin geometrisi ve ağırlığından yararlanılarak gözenek oranları belirlenmiştir ve oluşan gözenekler optik mikroskopta incelenmiştir. Matrisin mikroyapısını incelemek için ise SEM, EDS analizleri ile XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelerin iç yapısındaki gözenekliliği görebilmek için, mikro bilgisayarlı tomografi (microCT) analizi yapılmıştır. Sinterleme sıcaklıkları ve sürelerinin martenzitten östenite dönüşüm faz sıcaklıklarına etkisini incelemek için ise DSC analizleri, mekanik özellikleri üzerine etkisi için ise sertlik ve basma testleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak numunelerin solüsyon içerisinde kütle kaybını ölçmek için fosfat tamponlı tuz solüsyonu (PBS) içerisinde bekletilerek günlük kütle kaybı ölçülmüştür.

5.1. Gözenek Oluşumunun Analizi ve Yoğunluk Ölçümleri

Resim.5.1.a' da karıştırma ve kalıplama işlemi sonrası suda çözündürme öncesi NiTi numunenin mikroskop görüntüsü verilmiştir. Burada NiTi tozlarının arasında homojen dağılmış polietilen glikol (PEG 8000) polimeri beyaz renkte görülmektedir. PEG 8000 besleme karışımında akışkanlığı sağladığı gibi, medikal implantlar için gerekli olan ortalama boyutu 100 – 500 μm arası gözeneklerin oluşabilmesi için boşluk tutucu olarak kullanılmıştır. Ismail ve Goodall, 2012 'de gözenekli NiTi numunelerin metal enjeksiyon kalıplama ile üretimi üzerine yaptıkları çalışmada PEG polimerinin çözündürme sonrası gözenek oluşturduğunu gözlemlemişlerdir [98]. Resim 5.1.b'de görüldüğü gibi 1125 ^{o}C de 1 saat sinterleme sonrası alınan optik mikroskop görüntüsünde NiTi matrisin içinde yer tutucu PEG 8000 ile aynı boyutlarda homojen dağılmış gözenekler görülmektedir. Ayrıca Resim 5.1.a'da NiTi tozlarının üzerinde parlaklık veren PP ve SA karışımı da görülmektedir. Bu polimerler NiTi tozlarının paketleme basıncı olmaksızın bir arada ham bir numune olarak kalmasını sağlamış ve suda çözündürme işlemi sırasında uzaklaşan PEG 8000 polimerine rağmen bir arada kalmasını sağlamıştır. Sinterleme aşamasında PP ve SA termal olarak numuneden uzaklaşmış ve oluşan büyük gözenekler arasında sinterleme sırasında küçük kanalları oluşturmuştur.



Resim 5.1. 1125 ºC de 1 saat sinterlenen numunenin optik mikroskop resimleri (a) çözün - dürme işlemi öncesi, (b) sinterleme sonrası

Çizelge 5.1. Yoğunluk değerleri ve gözeneklilik oranı

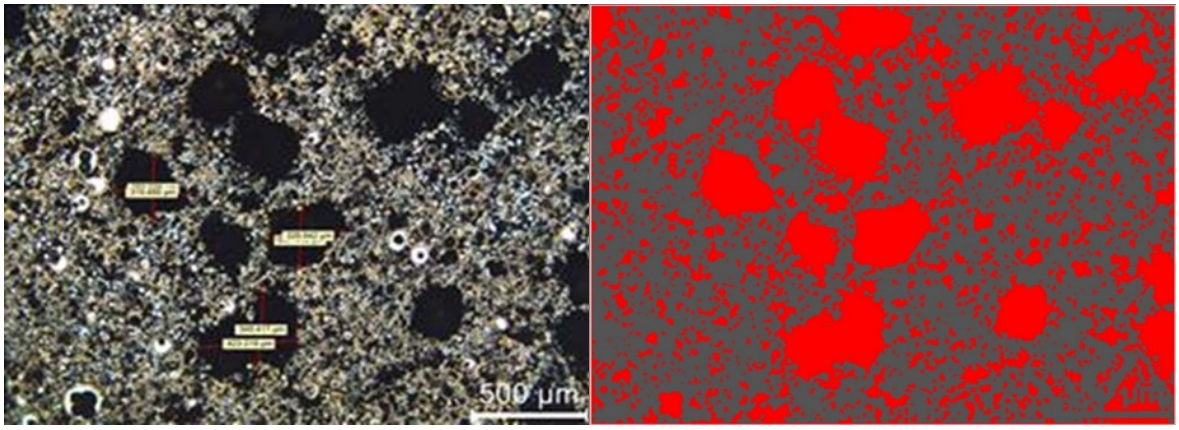
Numune	Boy (mm)	Çap (mm)	Ağırlık (g)	Hacim (cm^3)	Gerçek Yoğ. (g/cm^3)	Teorik Yoğunluk (g/cm^3)	Gözeneklilik (%)
1050-1	13,63	12	5,5583	1,540	3,607	6,45	44,06
1125-1	15,14	12	5,9528	1,711	3,478	6,45	46,07
1200-1	9,04	12	3,6084	1,022	3,531	6,45	45,25
1050-3	7,62	12	3,1082	0,861	3,608	6,45	44,05
1125-3	15,18	12	6,4485	1,716	3,758	6,45	41,74
1200-3	12,67	12	5,268	1,432	3,678	6,45	42,97

Çizelge 5.1'de 1050, 1125 ve 1200 ºC sıcaklıklarda, 1 ve 3 saat sürelerde sinterlenerek üretilen NiTi gözenekli numunelerin gerçek yoğunlukları ve gözenek oranları verilmiştir. Çizelgede verilen değerler incelendiğinde gözenek oranlarının %40-45 aralığında değiştiği görülmektedir. Daha net ölçüm olarak 3 saat sinterlenen numunelerin gözenek yapısı mikro bilgisayarlı tomografi (MicroCT) ile de incelenmiştir ve sonuçların daha farklı olduğu görülmüştür.

5.2. Optik Mikroskop Analizleri

Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş numunelerin, gözenek yapılarını ve mikro yapılarını incelemek için optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Alınan görüntüler, görüntü analiz programında işlenerek gözenek ve matris arasındaki ilişki, kontrast farkı ile daha görünür hale getirilerek incelenmiştir.

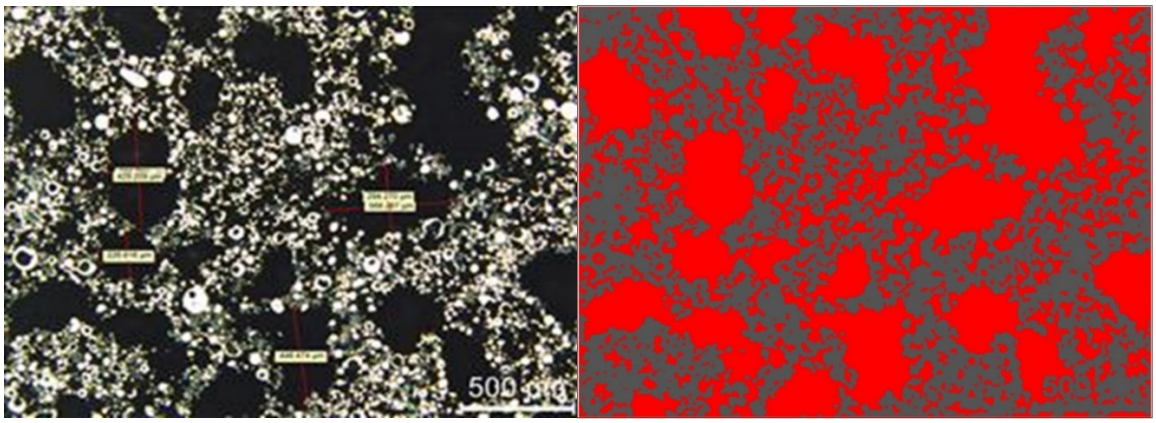
Resim 5.2'de verilen 1050 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin optik mikroskop görüntüsü ve görüntü analiz programında gözenek yapısının incelenmesi verilmiştir. 1050 ºC'de sinterlenen numunelerde 1 saat oluşan gözeneklerin neredeyse küresel olduğu ve gözeneklerin boyutlarının birbirine yakın olduğu şekilde homojen dağıldığı görülmüştür. Ortalama gözenek boyutu ise 328 µm olarak hesaplanmıştır. Gözenekler arası kanalların ince kesitli olarak ortaya çıktığı belirlenmiştir. Ayrıca 1050 ºC'de 1 saat sinterleme sırasında sinterlenen NiTi tanelerinin difüzyon olayı sırasında hareket eden Ni ve Ti atomlarının taneleri genleştirmesiyle tane merkezlerinde Kirkendall boşlukları görülmüştür. Bhattacharjee vd. nikel tellerin üzerine titanyum kaplama üzerine yaptıkları çalışmada Ni ve Ti atomlarının inter-difüzyonu sonucu tel merkezinde boşluk oluştuğunu ve bu durumun, yapılan çalışmaya benzer şekilde Kirkendall boşluğu oluşumu ile açıklamıştır [110]. Numunenin gözeneklilik oranı %44 olduğu belirlenmiştir.



Resim 5.2. 1050 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin optik mikroskop ve gözenek yapısı görüntüleri

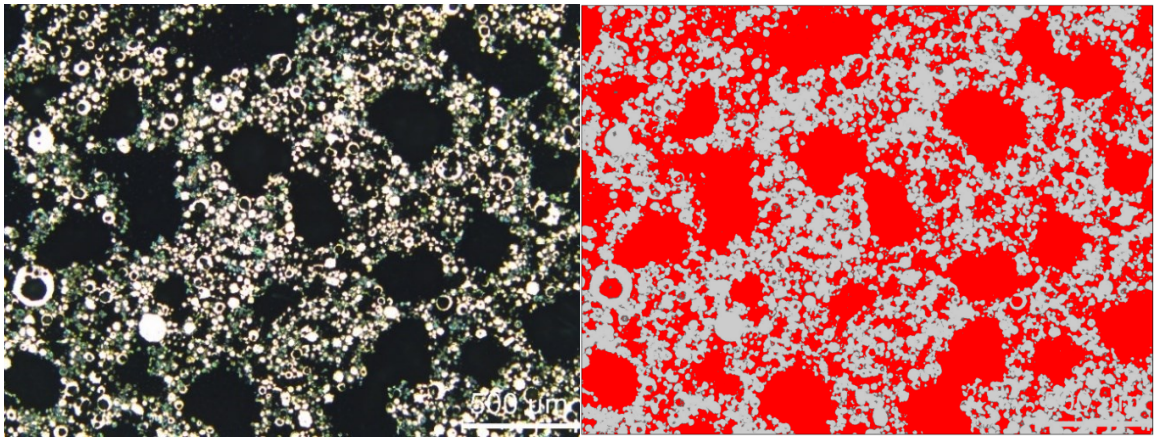
1050 ºC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin optik mikroskop ve gözenek yapısının incelendiği görüntü analizi Resim 5.3.'de verilmiştir. Artan süreyle beraber gözeneklerin küreselliklerinin bozulduğu daha da yassılaşmaya meyilli oldukları belirlenmiştir. Fakat gözenekler homojen ve istenen boyut aralıklarında üretilebildikleri gibi birbirine kanallarla bağlı açık gözenekler halinde üretilebilmiştir. Bu gözeneklerin ortalama boyutları ise 329 µm olarak ölçülmüştür. Aynı sıcaklıkta 1 saat sinterlenen numuneye göre gözenek oranı ve gözenek boyutları büyük değişiklik olmamıştır fakat gözenekler arası kanalların genişliği artmıştır.

Gözeneklerin boyutlarının Resim 5.2'de verilen 1050 ºC'de 1 saat sinterlenen numune ile karşılaştırıldığında gözenek boyutları arasında kayda değer bir fark olmadığı görülmüştür. Fakat çerçeveyi oluşturan matriste taneler arası birleşmenin daha iyi olduğu saptanmıştır fakat artan süre ile Ni ve Ti atomları arasındaki difüzyonun artması ile beraner Kirkendall boşluklarınında arttığı belirlenmiştir. Bu yüzden analiz programı görüntüsü incelendiğinde çerçevedeki kapalı gözeneklerin sayısının arttığıda saptanmıştır.



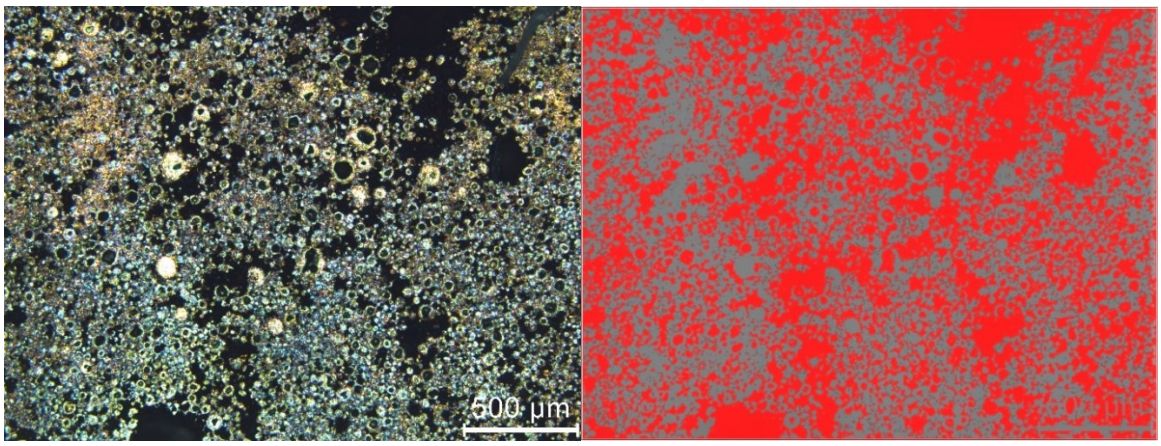
Resim 5.3. 1050 ºC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin optik mikroskop ve gözenek yapısı görüntüleri

Resim 5.4. de verilen 1125 ºC'de 1 saat sinterlenen numunenin gözeneklerinin Şekil 3.b de kontrastına göre düzenlenen görüntüsünde homojen dağıldığı görülmüştür. Ayrıca bu işleme programında gözenek boyutları da ölçülmüş olup ortalama gözenek boyutu 328 µm olarak hesaplanmıştır. Gözeneklerin morfolojisine bakıldığında küresele yakın şekildedir ve bu ana gözenekler birbirlerine ince kanallarla bağlı olup açık gözenek yapıdadır. NiTi toz tanelerinin sinterleme işlemi sırasında şişmesiyle kapalı gözenekler de görülmüştür, fakat sayılarının düşük olduğu saptanmıştır.



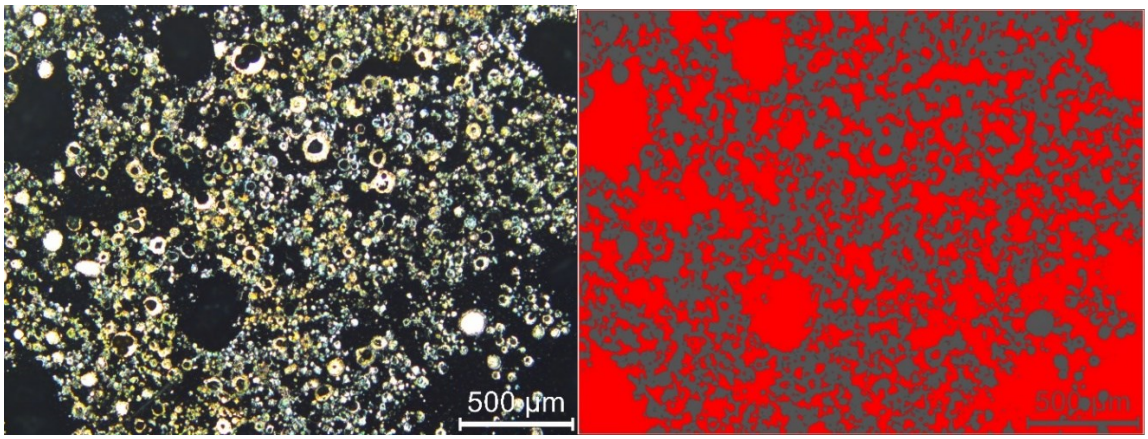
Resim 5.4. 1125 ºC de 1 saat sinterlenen numunenin optik mikroskop görüntüsü ve gözenek yapısı

1125 ºC' de 3 saat sinterlenen numunenin optik mikroskop görüntüsü ve resim analiz programında gözeneklerinin renklendirilmesi ile oluşturulan görüntü Resim 5.5'te verilmiştir. Görüntülere bakıldığında gözeneklerin küresel yapısının bozulduğu belirlenmiş olup homojen dağılım bu numunede yakalanamamıştır. Ayrıca gözenekler arası kanallar büyürken Şekil 3' de verilen aynı sıcaklıkta 1 saat sinterlenmiş numuneye göre NiTi tanelerinin daha yoğun bir matris oluşturduğu gözlemlenmiştir. Fakat tane içinde Kirkendall etkisinden dolayı oluşan kapalı gözeneklerin oranı da artmıştır. Puente ve Dunand [111] 2020 yılında Ni ve Cr difüzyonu üzerine yaptıkları çalışma da Kirkendall boşluklarının artan sıcaklık ve süreyle arttığını ve genişlediklerini rapor etmişlerdir. Bu konu ayrıca SEM ve EDS analizlerinde tartışılacaktır. Görüntü analiz programında görüntünün alındığı alanda gözenek oranı %44 olarak hesaplanmıştır.



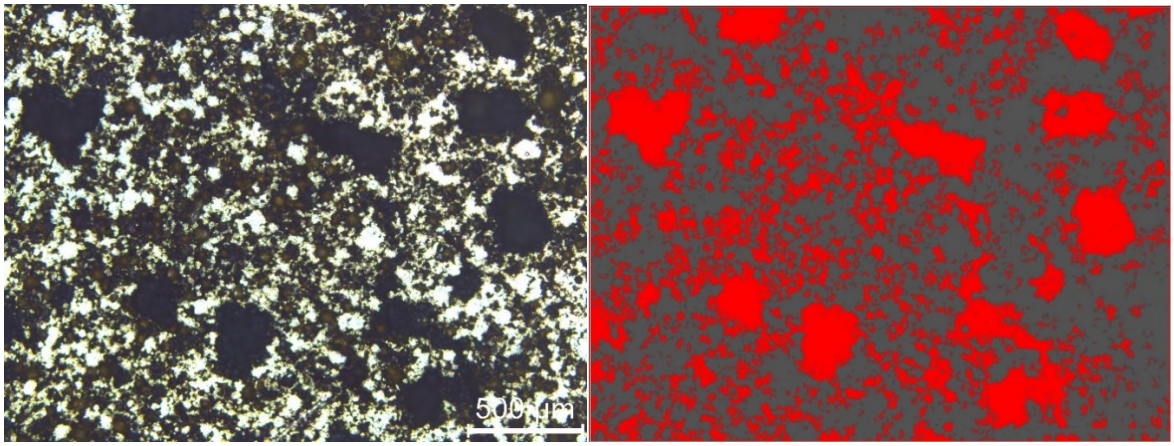
Resim 5.5. 1125 ºC de 3 saat sinterlenen numunenin optik mikroskop görüntüsü ve gözenek yapısı

1200 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin optik mikroskop görüntüsü ve görüntü analiz programında gözenek yapısının düzenlendiği görüntü Resim 5.6.'da verilmiştir. Numunenin gözenek yapısı incelendiğinde gözeneklerin diğer 1 saat sinterlenen numunelerde olduğu gibi küresele yakın oluştukları belirlenmiştir. Fakat küresellikleri diğerlerinden daha azdır. Sıcaklık artışıyla beraber aynı sürede sinterlenen numunelere göre difüzyon sebebiyle numunenin şişmesiyle meydana gelen Kirkendall boşluklarının, kapalı gözenek halinde tane içinde, sayısının arttığı belirlenmiştir. Açık gözenekler arasında bulunan kanalların ise kalınlıkları artmıştır. Numunenin görüntü analizinde görüntünün alındığı alanda gözenek oranı %50 olarak hesaplanmıştır.

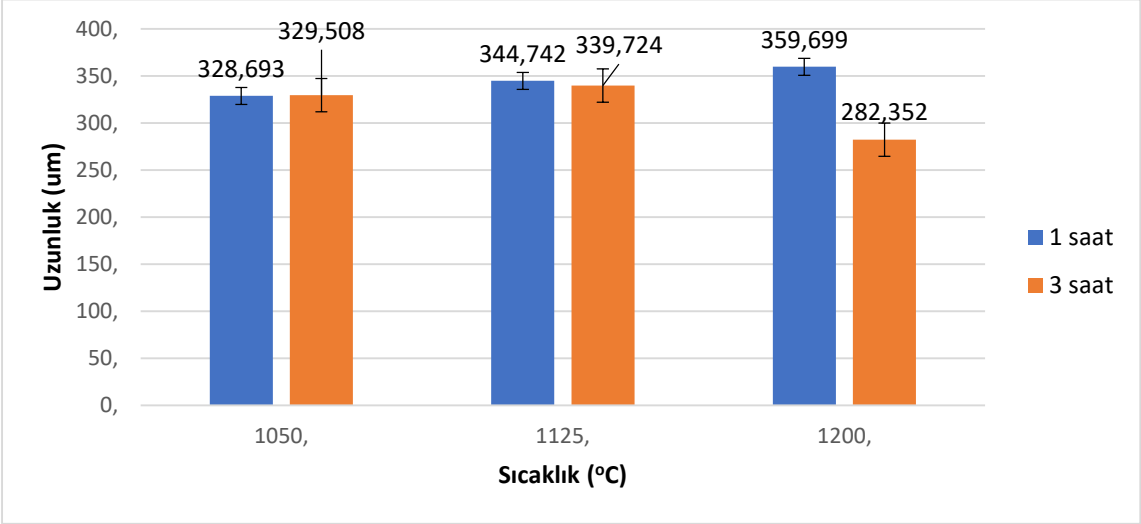


Resim 5.6. 1200 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin optik mikroskop ve gözenek yapısı görüntüleri

Resim 5.7.'de 1200 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin optik mikroskop görüntüsü ve görüntü analiz programında gözenek yapısının düzenlendiği görüntü verilmiştir. Numunenin optik mikroskop görüntülerine bakıldığında tanelerin temas ettikleri noktada tamamen sinterlendikleri görülmüştür. Bu sinterlemenin tamamen olmasıyla Ti iyonları Ni'nin difüzyonu sonucu tamamen ayrılarak bazı bölgelerde serbest kalmıştır ve serbest kalan bu iyonlar oksitlenerek görüntüde oluşan koyu sarı renkte TiO_2 oluşumu saptanmıştır. Gözenek yapısı görüntü analiz programında incelendiğinde tamamen sinterleme ile açık gözenek olması gereken büyük gözeneklerin kanallarının kapandığı bazı kısımlarda da çok daraldığı belirlenmiştir.



Resim 5.7. 1200 ºC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin optik mikroskop ve gözenek yapısı görüntüleri



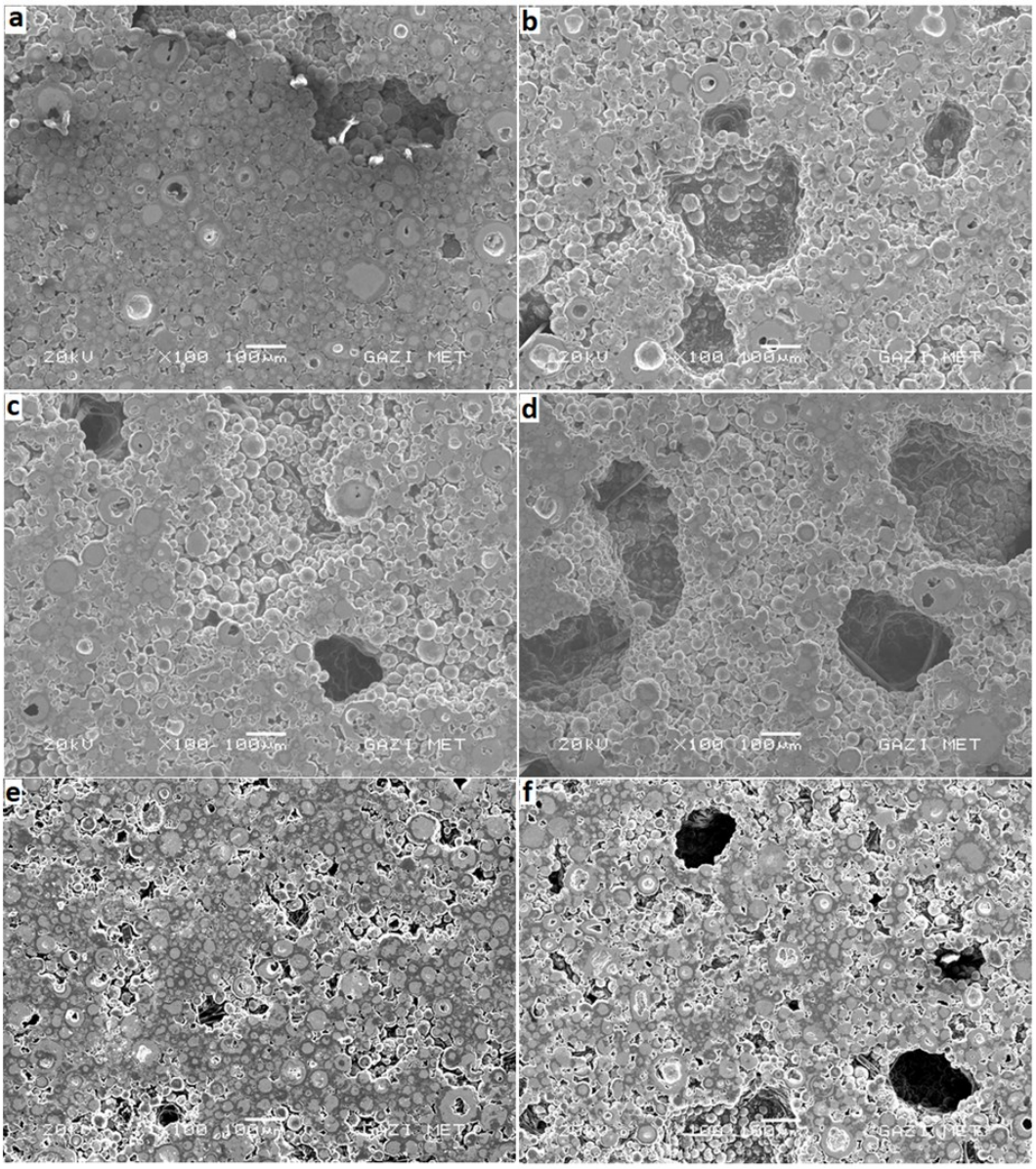
Şekil 5.1. Üretilen gözenekli NiTi alaşımlarının gözenek boyutlarının grafiği

Şekil 5.1'de verilen 1050, 1125 ve 1200 ºC'de, 1 ve 3 saat argon atmosferinde sinterlenen numunelerin görüntü analiz programında ölçülen gözenek boyutları incelendiğinde 1050 ºC'de 1 ve 3 saat sinterlenen numuneler ortalama gözenek boyutlarının 328 ve 329 µm uzunluklarında oldukları görülmüştür. Artan süreyle beraber 1050 ºC de gözenek boyutları çok değişmemiştir. 1125 ºC'de sinterlenen numunelerin gözenek boyutlarına bakıldığında 1 ve 3 saat sinterleme sürelerinde gözenek boyutları sırasıyla 344 ve 339 µm olarak ölçülmüştür. Burada artan sıcaklıkla gözenek boyutlarının arttığı belirlenmiştir. Fakat aynı sıcaklıkta artan süreyle gözenek boyutunda az oranda bir düşüş saptanmıştır. 1200 ºC de 1 saat sinterlenen numunenin gözenek boyutuna bakıldığında ise ortalama gözenek boyutu 359 µm olarak ölçülmüştür. Fakat sinterleme süresi bu sıcaklıkta 3 saate çıkarıldığında ortalama

gözenek boyutu da çok büyük bir düşüş meydana gelerek 282 μm uzunluğunda olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebinin 1200 ºC de sıvı faz sinterlemenin başlaması ve eriyen fazın numune içinde akışkan halde gözenekleri kapatması olarak düşünülmektedir. Resim 5.7'de verilen 1200 ºC 'de 3 saat sinterlenen numunenin gözenek analiz görüntüsüne bakıldığında daralmanın olduğu hatta sıvı fazın kanallarda akarak kanalları kapattığı da saptanmıştır.

5.3. SEM ve EDS Analizleri

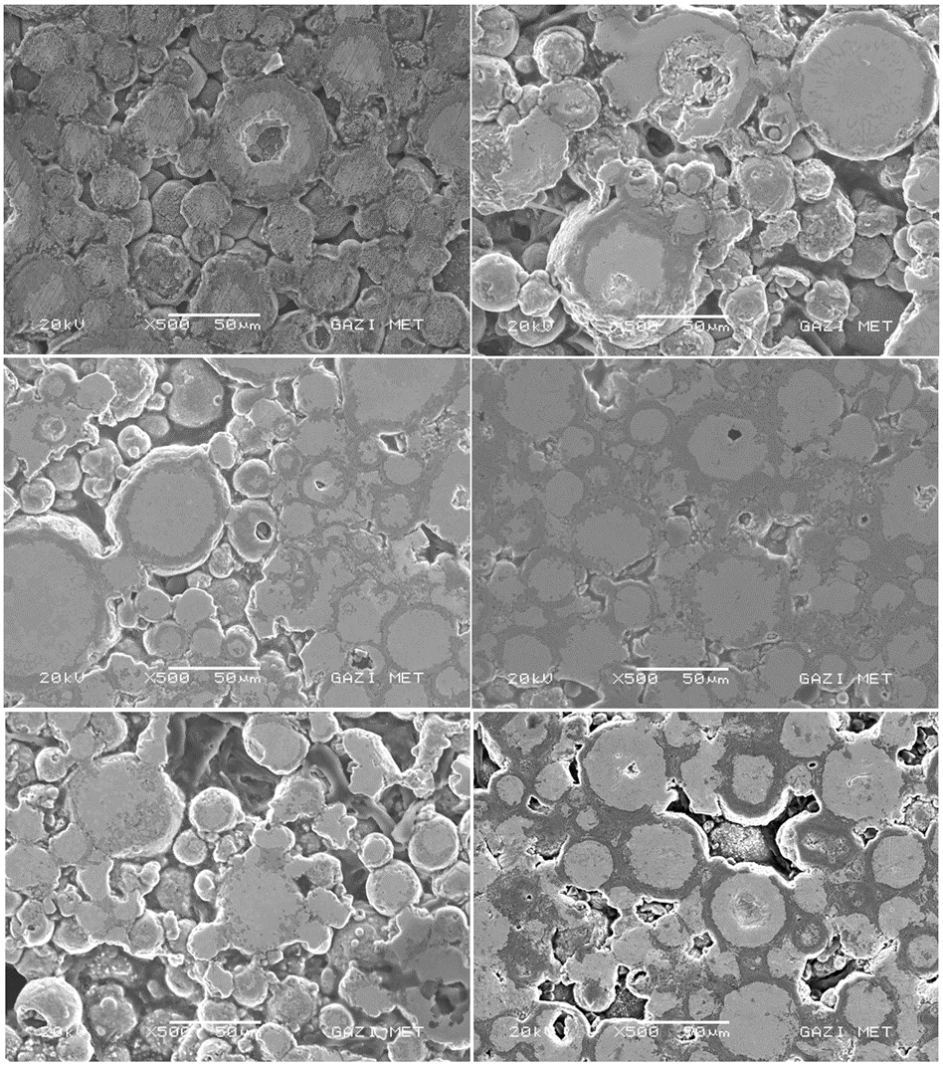
Sinterleme sonrası değişen sıcaklık ve süre parametrelerine göre numune mikroyapılarının daha net şekilde incelenebilmesi için numunelerin aynı yaklaştırma boyutlarında SEM görüntüleri alınmıştır. Numunelerin SEM görüntüleri kendi aralarında tartışıldıktan sonra EDS analizleri gerçekleştirerek tane yapısı araştırılmıştır. Tane içinde kararsız difüzyonla ön alaşımlı NiTi fazından kararlı Ni_3Ti ve Ti_2Ni fazlarının oluştuğu görülmüştür. Bu fazlar kontrast farklarından yararlanılarak incelenmiştir.



Resim 5.8. Sinterleme işlemi sonrası gözenekli NiTi alaşımların 100x SEM görüntüleri a) 1050 ºC, 1 saat, b) 1050 ºC, 3 saat, c) 1125 ºC, 1 saat, d) 1125 ºC, 3 saat, e) 1200 ºC, 1 saat, f) 1200 ºC, 3 saat

Resim 5.8.'da sinterlenen gözenekli NiTi numunelerin 100x SEM görüntüleri verilmiştir. Numunelerin SEM görüntülerine bakıldığın da 100 mikron üstü boyuttaki büyük gözeneklerin varlığı dikkat çekmektedir. İmplant malzemeler de istenen 100-500 mikron arası gözenek boyutu koşullarını sağlamaktadırlar. Resim 5.8.(b,d)' de verilen 1050 ºC ve 1125 ºC de 3 saat sinterlenen numunelerin büyük gözeneklerin daha küçük gözenekler ve kanallarla birbirlerine bağlı oldukları görülürken, Resim 5.8.(f) de verilen 1200 ºC de 3 saat sinterlenen numune de bu gözenekler arası kanalların kapandığı ve açık gözeneklilik etkisini kaybettiği belirlenmiştir. Bu durumun sebebinin yüksek sinterleme sıcaklığında alaşımın

difüzyon oranını artması ve taneler arası atomların birbirlerine tamamen difüze olarak boşlukları kapattığı tespit edilmiştir.

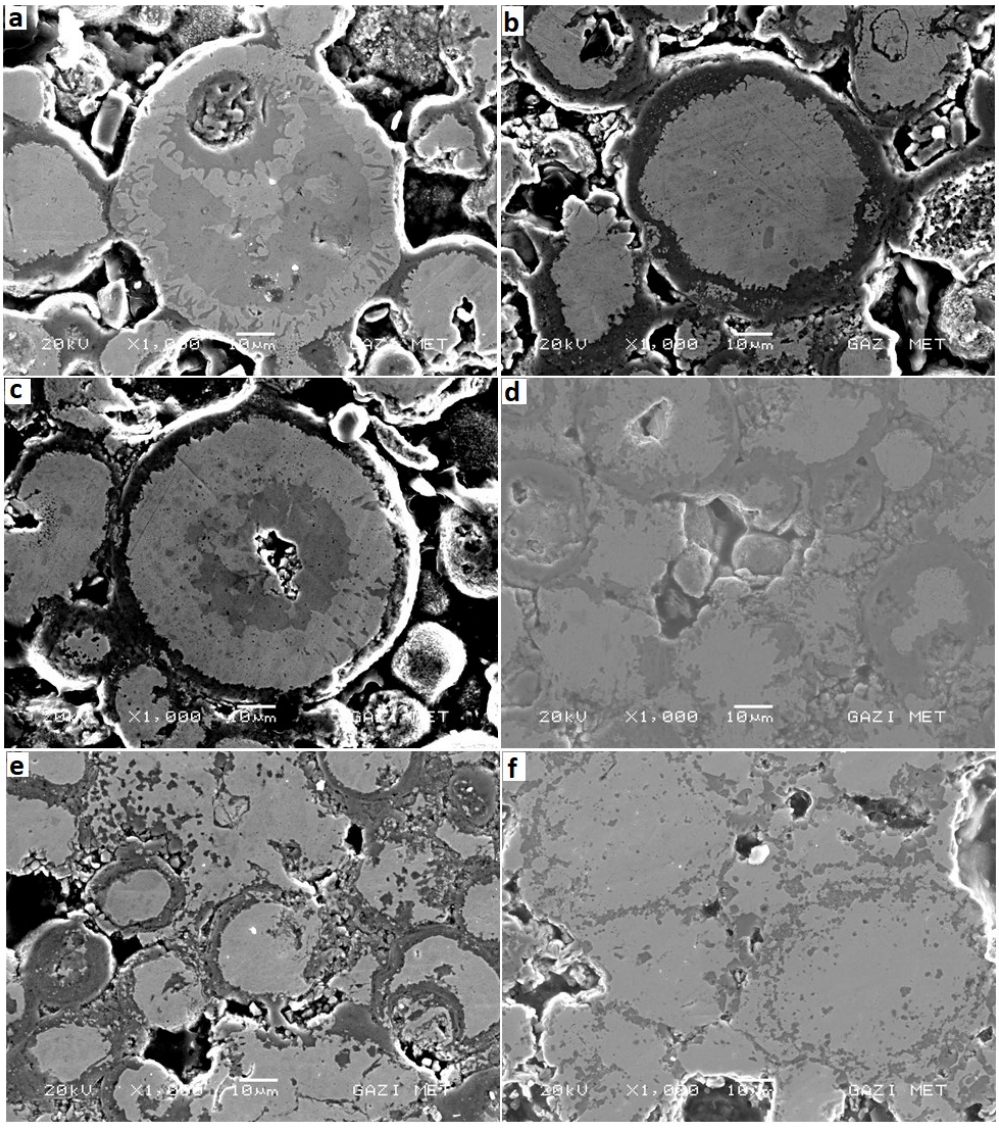


Resim 5.9. Gözenekli NiTi numunelerin 500x SEM görüntüleri a) 1050 ºC, 1 saat sinterleme, b) 1050 ºC, 3 saat, c) 1125 ºC, 1 saat, d) 1125 ºC, 3 saat, e) 1200 ºC, 1 saat, f) 1200 ºC, 3 saat

Resim 5.9'da 1050, 1125 ve 1200 ºC'de her sıcaklık için 1 ve 3 saat sinterlenen numunelerin 500X büyütme de SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil de ki resimlerin sırasıyla aşağıya doğru sıcaklıkları yükselirken, sol sütun 1 saat, sağ sütün 3 saat sinterlenen numuneleri göstermektedir. 1050 ºC de 1 saat sinterlenen numunenin SEM analizine bakıldığında taneler arası boyun bölgelerinin oluştuğu fakat bu bölgelerin tam olarak birleşmediği görülmektedir. Gözenekler arasında bağlantılar net şekilde görünürken boyun bölgelerinde tam birleşme olmadığı için taneler arası küçük gözeneklerin ve kanalların sayısı oldukça fazladır, gözenek

etrafı çerçevelerin dar olması malzemenin dayanımı düşürecektir. Açık gözenek oluşumu için uygun ortam sağlanmıştır fakat gözenek etrafında matristen oluşan çerçevenin incelmesi dezavantaj sağlayacaktır. Aynı sıcaklıkta 3 saat sinterlenen numunenin Resim 5.9.(b)'de verilen analizine bakıldığında 1 saat sinterlenen numuneye göre özellikle küçük tanelerin daha büyük olan tanelerle boyun bölgesini tamamladığı ve tam bir birleşme sağladığı belirlenmiştir. Bu durum da gözenek etrafı matris çerçevenin 1 saat sinterlenen numuneye göre daha kalın olmasını ve daha iyi mekanik özellikler sergilemesini sağlamıştır. Büyük gözenekler arası kanallar varlığını korurken, boyun bölgesinin tamamlanmaması sonucu oluşan sivri görünüme sahip gözeneklerin azalmasını sağlayarak stres bölgelerinin sayısını azaltmıştır.

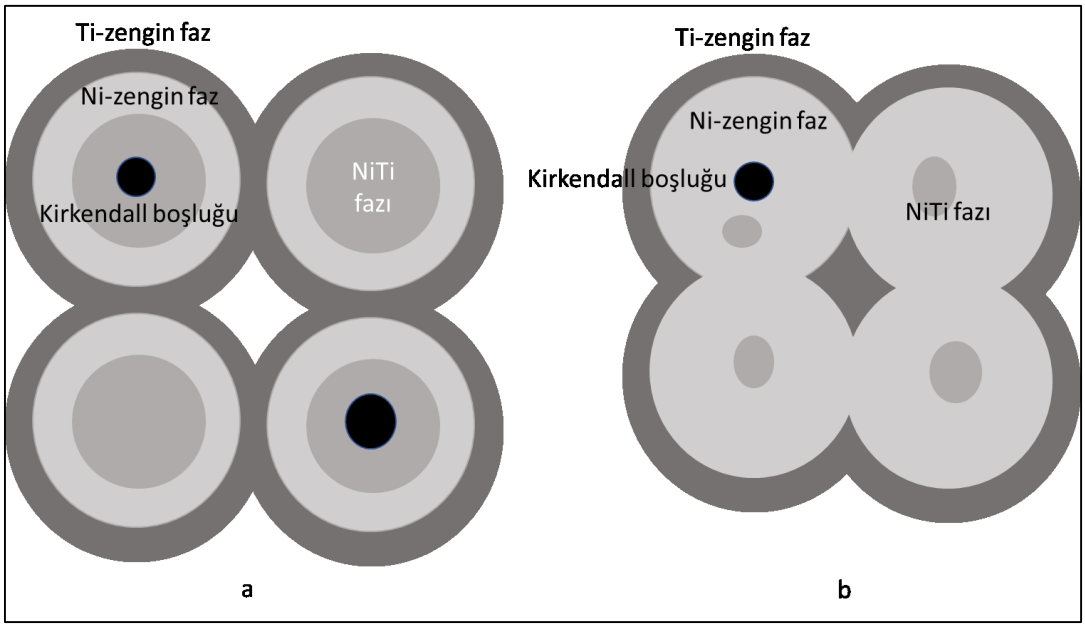
Resim 5.9.(c)'de ise 1125 ^{o}C de 1 saat sinterlenen numunenin SEM görüntüsü verilmiştir. 1050 ^{o}C de 1 saat sinterlenen numune ile karşılaştırıldığında boyun bölgelerinin 1125 ^{o}C de aynı sürede daha iyi birleşme sağladığı görülmüştür. Bu görüntüde boyutu küçük olan tanelerin boyun bölgelerinden tamamen birleştiği ve aradaki küçük çaplı gözeneklerin kapandığı tespit edilmiştir. Malzeme dayanımı için gerekli büyük gözenek etrafı NiTi matristen oluşan çerçevenin gerilim noktası taşıyan gözenekleri daha az barındırdığı belirlenmiştir. Büyük boyutlu gözenekler de ise tam olarak birleşme olmamış az da olsa etrafında gerilim toplama noktaları oluşmuştur. Resim 5.9.(d)' de verilen 1125 ^{o}C 3 saat sinterlenen numunenin analizinde ise taneler arası boyun bölgelerinde birleşmenin tam sağlandığı ve gözenek etrafını çevreleyen NiTi çerçevenin tam olarak oluştuğu görülmektedir. Gerilim noktalarının da çok azaldığı belirlenmiştir. Bu görüntü Resim 5.9.(d) de verilen daya küçük büyütmedeki 1125 ^{o}C, 3 saat sinterlenen numunenin görüntüsü ile birlikte değerlendirildiğinde birbirine bağlı 100-500 μm gözeneklerin oluştuğunu ve çerçevenin de daha sağlam göründüğünü göstermiştir. Resim 5.9.(e)'de verilen 1200 ^{o}C 1 saat sinterlenen numunenin görüntüsüne bakıldığında ise küçük gözeneklerin birbirleri arasındaki bağı tamamen sağladığı saptanmıştır. Yüksek sıcaklıkta sinterlemenin etkisiyle küresel tanelerin şekillerinin bozulduğu daha köşeli hale gelerek gerilim toplama noktalarını tekrar arttırdığı belirlenmiştir. Bu şekil değişimi ve tanelerin daha da yayılması büyük gözeneklerin küçülmesine sebep olmuş istenen gözenek boyutlarının düşmesine sebep olmuştur. Resim 5.9.(f) de verilen 1200 ^{o}C de 3 saat sinterlenen numune de bu yayılmamnın daha da arttığı sinterlemenin tam olduğu fakat yüksek sıcaklık yüzünden gözeneklerin çok daha küçüldüğü Resim.5.9.(f) de de görüldüğü gibi oldukça küçüldüğü görülmüştür.



Resim 5.10. Gözenekli NiTi numunelerin 1000x SEM görüntüleri a) 1050 ºC, 1 saat sinterleme, b) 1050 ºC, 3 saat, c) 1125 ºC, 1 saat, d) 1125 ºC, 3 saat, e) 1200 ºC, 1 saat, f) 1200 ºC, 3 saat

Resim 5.10'de sinterlenen gözenekli NiTi numunelerinin 100X büyütme de SEM görüntüleri verilmiştir. Verilen görüntülerde sinterleme ve zamana göre tanelerin değişimi ve yapısı net olarak görülebilmiştir. Resim 5.10.(a)'da verilen 1050 ºC, 1 saat sinterlenen numunede taneye daha da yaklaşıldığında boyun bölgesinin oluşmaya başladığı fakat tam olarak birleşmenin olmadığı net olarak belirlenmiştir. Sonraki bölümlerde verilen EDS analizlerinde de belirtildiği gibi gri renkte olan ve başlangıç tozlarının yapısını oluşturun NiTi fazı tam olarak difüze olmamıştır, fakat tane merkezinden uzaklaştıkça öncelikle Ni-zengin faz oluşmuş bu Ni zengin fazların oluşmasıyla serbest kalan Ti atomları tane sınırlarına doğru hareket etmiştir. Atomların tane merkezinden tane sınırlarına hareketi

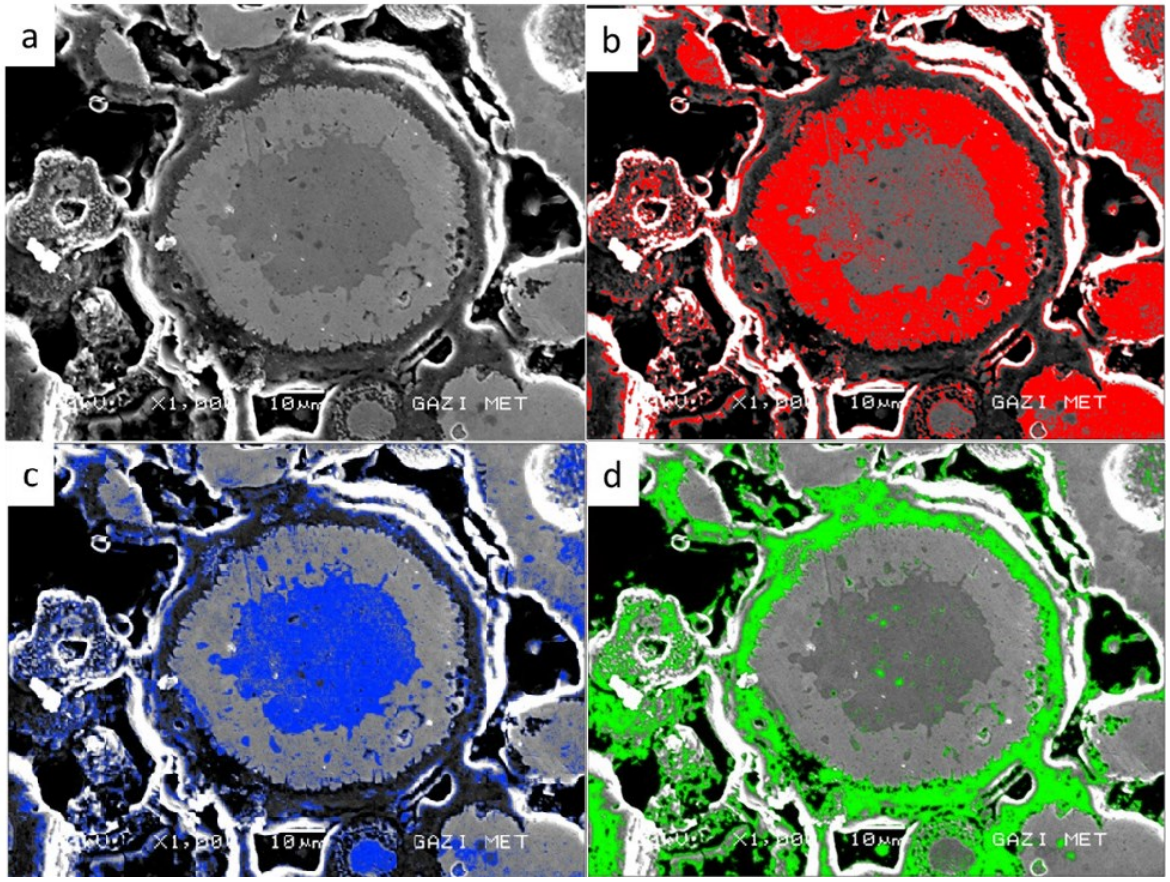
sonucu tane merkezinde kirkendall etkisinden dolayı kapalı gözenekler oluşmuştur. Resim 5.10.(b)'de verilen 1050 ºC de 3 saat sinterlenen numunenin SEM analizinde ise kararsız difüzyon sonucu 1 saat sinterlenen numunede tane merkezini kaplayan NiTi fazının çok daha azalmış ve kararlı Ni zengin fazın tanenin büyük bölümüne yayılmıştır. Ni-zengin fazının büyük oranda oluşmasıyla tane sınırlarında görünen Ti-zengin fazların oranının da arttığı belirlenmiştir. Bu tane sınırlarında diğer taneler ile boyun verme bölgesinin zamanla daha da genişlediği saptanmıştır. Süreye bağlı olarak difüzyonun artması ve difüzyonun tüm taneye yayılmasıyla kirkendall etkisi ile oluşan boşlukların azalmıştır. Resim 5.10.(c) de verilen 1125 ºC de 1 saat sinterlenen numunenin tane yapısına bakıldığında tane merkezinde kirkendall etkisiyle oluşan gözenek görülmektedir. Bu numune de NiTi fazının 1050 ºC de 1 saat sinterlenen numuneye göre daha az yer kapladığı ve tane merkezine doğru Ni-zengin fazın ilerlediği tespit edilmiştir. Ni-zengin fazın genişlemesiyle doğru orantılı olarak tane sınırlarına ilerleyen Ti atomlarınında sayısı artmış ve Ti-zengin bölgenin de genişlediği görülmüştür. Resim 5.10.(d) de verilen aynı sıcaklıkta 3 saat sinterlenen numunenin tane yapısına bakıldığında sinterlemenin gözeneklerin olmadığı kısımlarda tamamlandığı ve gözenek etrafı yapının tamamen oluştuğu saptanmıştır. Resim 5.10.(e) verilen 1200 ºC de 1 saat sinterlenen numunenin SEM görüntüsünde tanelerin sıcaklığın etkisiyle yapılarının bozulduğu ve yumuşayan tanelerin şekil değişerek gözeneklerin olduğu yerlere aktığı ve gözenek boyutlarını küçülttüğü saptanmıştır. Resim 5.10.(f) de ise 1200 ºC de 3 saat sinterlenen numunenin tane yapısına bakıldığında sinterleme öncesi hakim olan faz yapısı NiTi'nin sıcaklık ve zamanın etkisiyle tamamen kaybolduğu tane merkezinde Ni-zengin fazların bulunduğu ve sinterleme işleminin tamamlanarak bulk bir yapı oluşturduğu görülmüştür. Bu tanelerde birbirleri arasında Ni difüzyonu gerçekleştirdiği ve tanelerin birleştiği bölgelerde de hakim olan faz yapısının Ni zengin faz yapısı olduğu belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda ve yüksek sıcaklıklarda tozların sinterleme davranışları ayrıca Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Ön alaşımlı NiTi tozlarının sinterleme davranışları a) düşük sıcaklık düşük sürelerde NiTi tozları, b) Yüksek sıcaklık yüksek sürelerde sinterleme davranışı

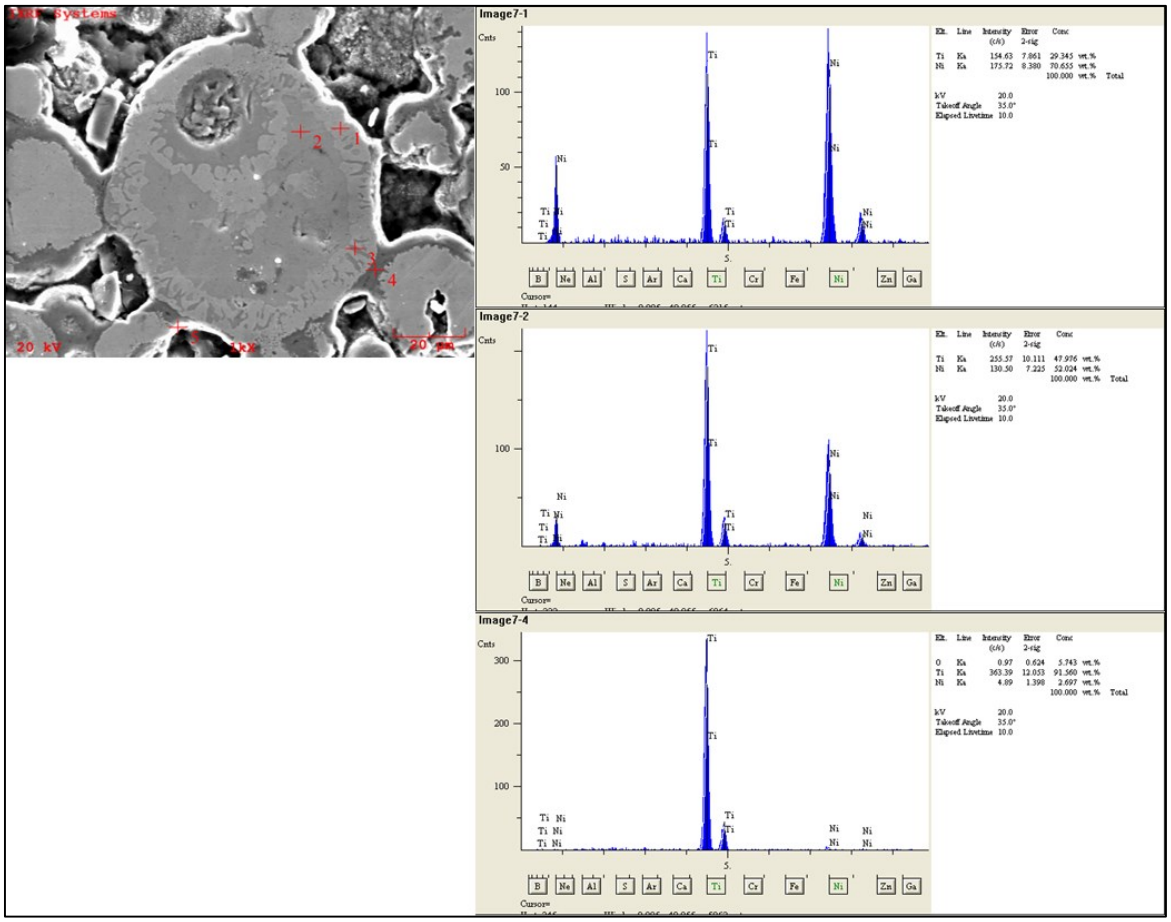
Şekil 5.2'de verilen sinterleme davranışlarına bakıldığında 1050 ºC, 1 saat ve 3 saat sinterlemede, 1125 ºC'de 1 saat sinterlemede ön alaşımlı NiTi tozları Şekil 5.12.a'da görüldüğü gibi ya da yakın davranırken, 1125 ºC 1 saat, 1200ºC'de 1 saat ve 3 saat sinterlenen numunelerde sinterleme davranışı Şekil 5.12.b'de görüldüğü gibi davranmıştır özellikle 1200 ºC'de 3 saat sinterlemede bu yapı net olarak görülmüştür. İlk şema da aradaki küçük gözenekler ya da kanallar oluşurken, sıcaklık ve sürenin artmasıyla bu kanalların kapandığı görülmüştür.

Resim 5.11.'de verilen 1050 ºC de 1 saat sinterlenen numunenin faz yapıları incelendiğinde tanenin ortasının büyük kısmı NiTi fazı olarak kalmıştır. Yüksek sıcaklıkta Ni atomlarının tane sınırından içine doğru difüzyonuyla 5.11.b'de görüldüğü üzere orta kısımla tanenin kenarları arasında kalan beyaz bölge de Ni-zengin faz oluşmuştur ve tane sınırlarındaki koyu gri kesimde Ti-zengin faz ortaya çıkmıştır. Şekil.5.3 de bu bölgelerden alınan EDS analizleri verilmiştir.



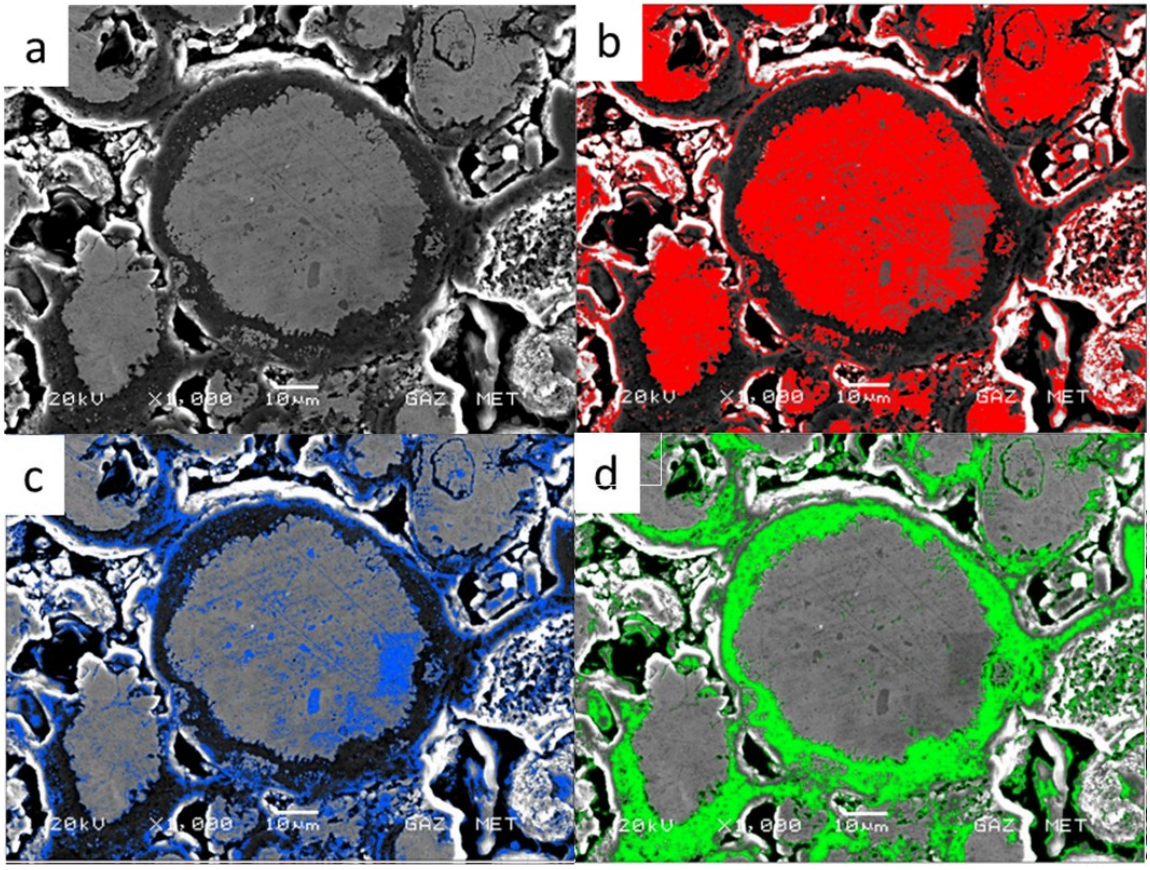
Resim 5.11. 1050 ºC'de 1 saat sinterleme sonrası numunenin SEM analizlerinde belirlenen fazları a) NiTi SEM görüntüsü, b) Ni-zengin faz, c) NiTi fazı ve d) Ti-zengin faz

Şekil 5.3'de verilen 1050 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin 1000x büyütmede SEM görüntüsünden alınan noktasal analizlerde tane sınırı ile tanenin merkezi arasında bulunan açık gri bölgeden alınan 1 noktalı EDS analizinde yaklaşık %70,1 ağırlıkça Ni elementi %29 Ti elementi saptanmıştır. Tane merkezinde buluanan gri alanda ise ağ. %52 Ni ve ağ. %48 Ti elementi saptanmış bu bölgenin NiTi fazı olduğu belirlenmiştir. Tane sınırında bulunan koyu gri kısımdan alınan 4 no'lu noktanın EDS analizinde ağ. Ti elementi %92 bulunmuştur. ağ. %3 Ni atomu ve ağ. %5 O_2 molekülü bulunmuştur. Burada oksijen bulunmasının sebebi ise Ni atomunun uzaklaşması ile serbest kalan bir kısım Ti atomunun O ile tepkimeye girerek TiO_2 oluşturmasıdır.



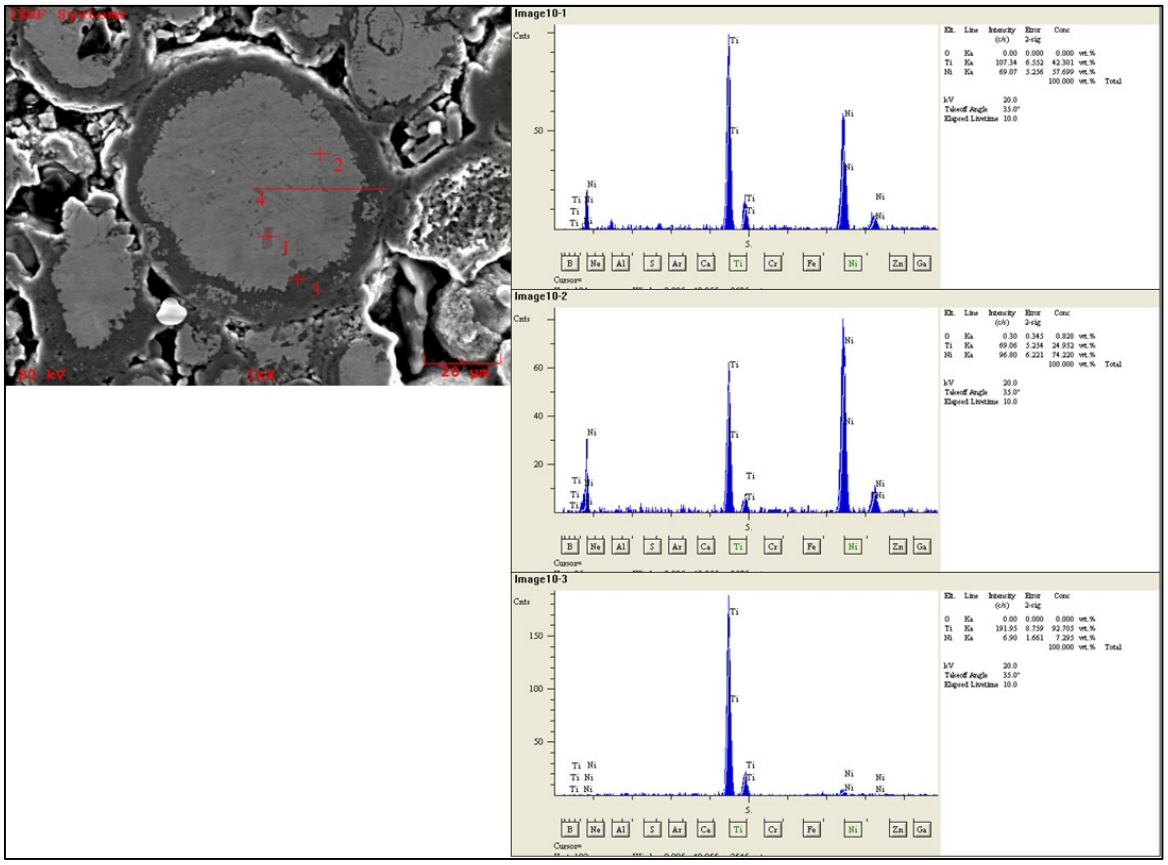
Şekil 5.3. 1050 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri

Resim 5.12'te verilen 1050 C de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin görüntü analiz programında belirlenen fazları ve 1000x büyütmede SEM analizi verilmiştir. Şekil 5.12.a'da tanenin merkezinin açık gri olan Ni-zengin fazla kaplı olduğu 1050 ºC de 1 saat sinterlenen numuneye göre Ni zengin fazın alanı genişlemiştir. Bunun sebebinin aynı sıcaklıkta zamanla beraber Ni difüzyonunun daha fazla olması ve tane merkezine kadar gerçekleşmesidir. Şekil 5.12.b'de görüldüğü gibi NiTi fazı çok az yer kaplamaktadır. Ayrıca Ni atomunun ayrılmasıyla tane sınırında oluşan Ti-zengin fazında genişliğinin arttığı görülmektedir.

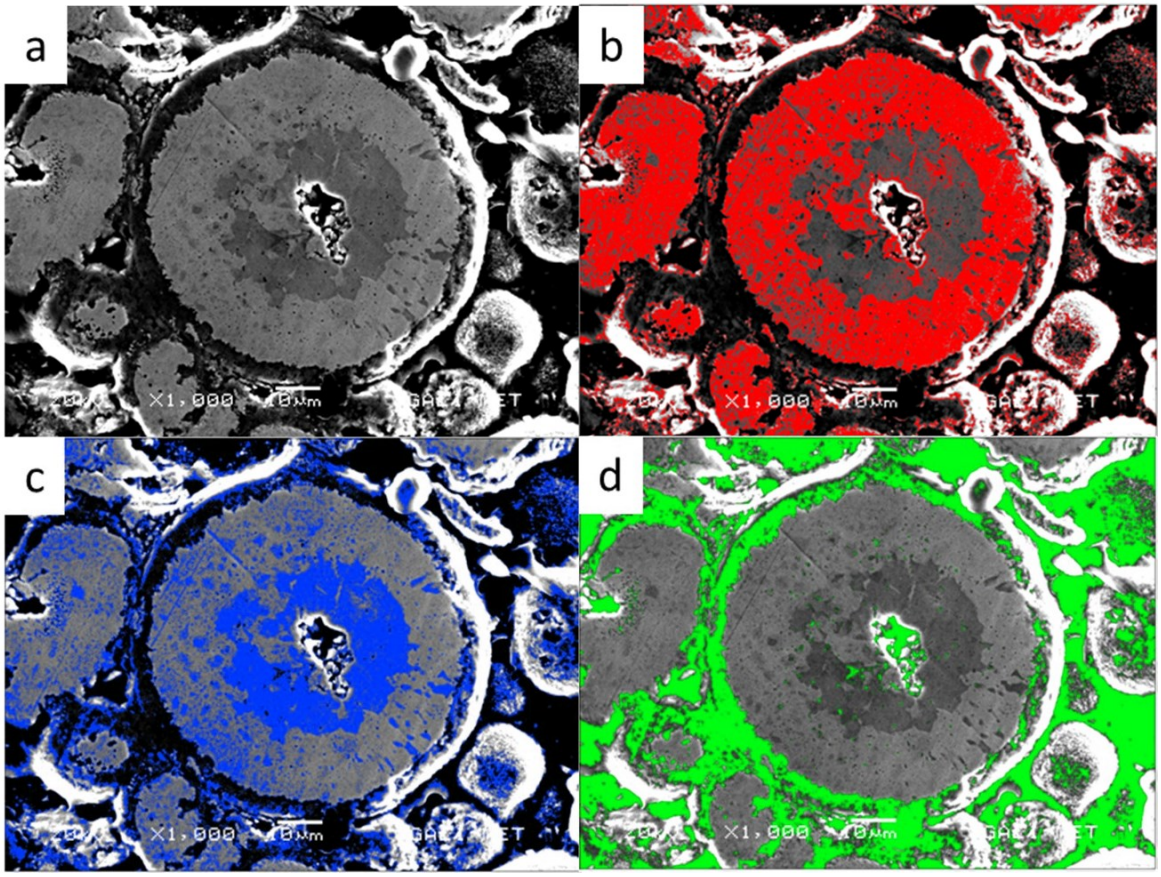


Resim 5.12. 1050 ºC'de 3 saat sinterleme sonrası numunenin SEM analizlerinde belirlenen fazları a) NiTi SEM görüntüsü, b) Ni-zengin faz, c) NiTi fazı ve d) Ti-zengin faz

1050 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri Şekil 5.4.'de verilmiştir. Şekil 5.4'te de bahsedilen merkezdeki büyük alanı kaplayan açık gri bölgeden alınan nokta analizinde Ni oranı ağ. %75 ve Ti oranı ağ. %25 olarak bulunmuş bu bölgede Ni_3Ti (Ni-zengin) faz olduğu belirlenmiştir. Orta kısımda küçük alanlarda dağılmış halde bulunan NiTi fazı görülmektedir. Tane sınırında bulunan ve aynı sıcaklıkta 1 saat numuneye göre daha kalın koyu gri kısımda alınan 3 no'lu nokta analizinde ağ. %93 Ti elementi ve %7 Ni elementi saptanmıştır.



Şekil 5.4. 1050 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri

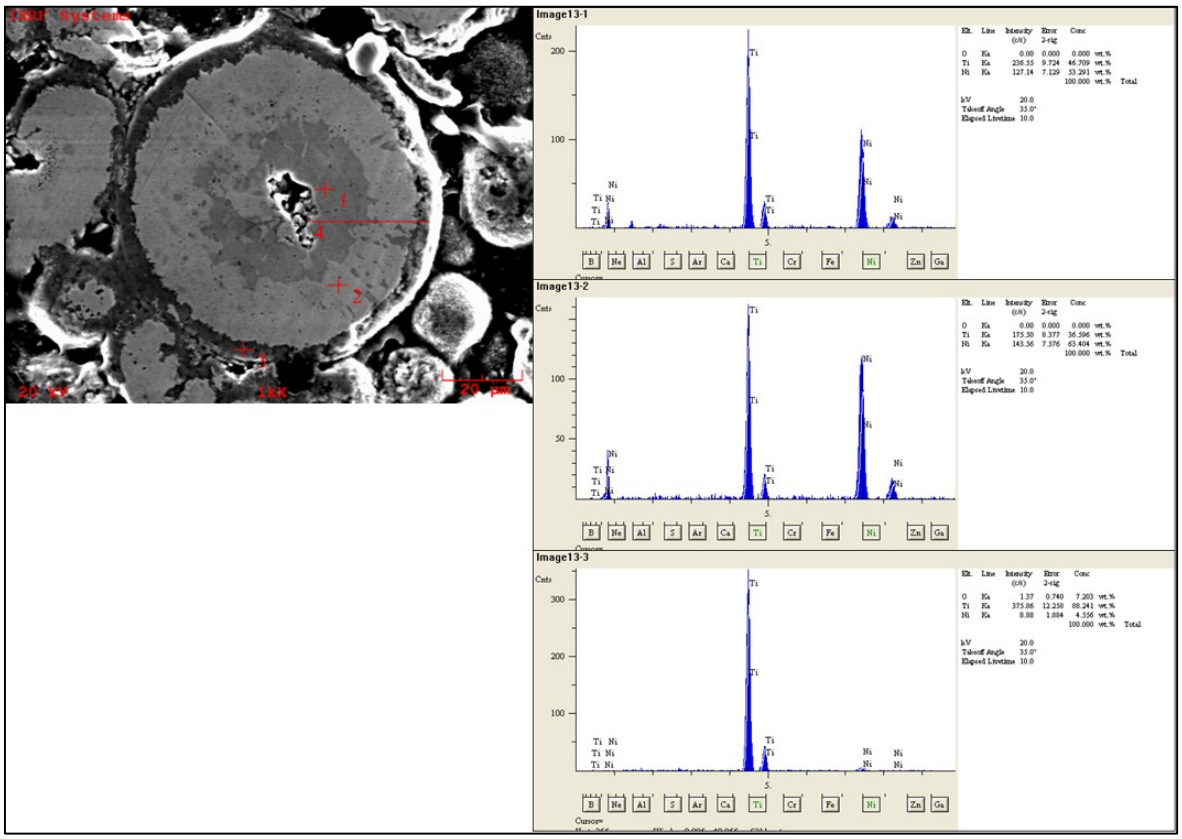


Resim 5.13. 1125 ºC'de 1 saat sinterleme sonrası numunenin SEM analizlerinde belirlenen fazları a) NiTi SEM görüntüsü, b) Ni-zengin faz, c) NiTi fazı ve d) Ti-zengin faz

Şekil 5.13'da 1125 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin 1000x SEM analizi ve görüntü analiz programında renklendirilen faz analizleri vardır. Şekil 5.13.a da önceki çalışmalarda olduğu gibi tane sınırı ile tane merkezi arasında açık gri Ni zengin fazı tespit edilmiştir. Merkezde bulunan gri kısımda ise NiTi fazı mevcuttur. Fakat bu faz aynı sürede 1050 ºC de sinterlenen numuneye göre daha küçük bir alan kapladığı görülmektedir. Ayrıca tane merkezinde kapalı bir gözenek oluştuğu da belirlenmiş bunun sebebinin difüzyonun tanenin sınırlarında hareketlenmesiyle tanenin şişmesi ve merkez kısmında boşluk açılmasıyla ifade edilebilir. Bu olay Kirkendall etkisi olarak adlandırılmaktadır. Tane sınırlarında ve tanelerin boyun verdiği kısımlarda ise koyu gri renkle Ti zengin fazın oluştuğu görülmüştür.

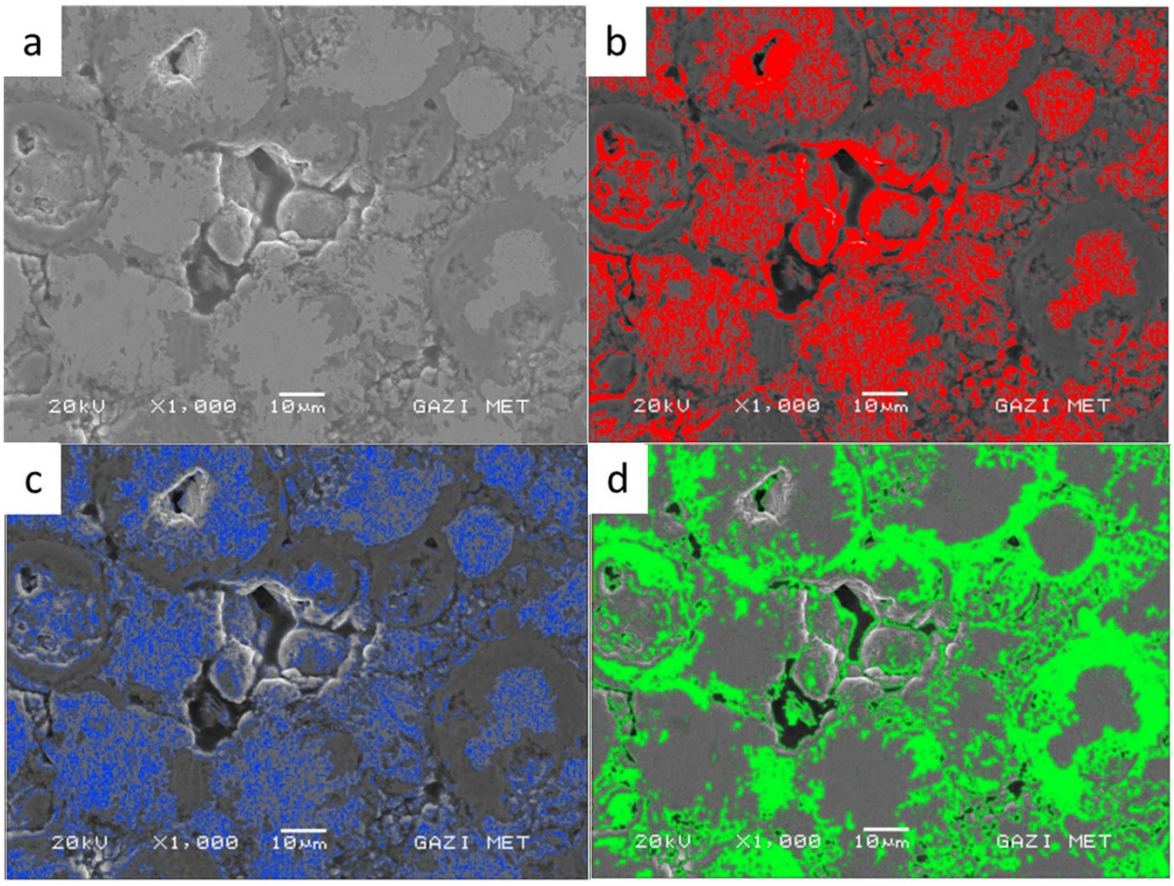
Şekil 5.5' de 1125 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri verilmiştir. Yapılan analizlerde 1 no'lu noktadan alınan EDS analizinde NiTi fazı olarak saptanmıştır. 2 no'lu EDS analizinde ise açık gri bölgenin ağ. % 63 Ni ve ağ. %37 Ti

içerdiği, bu bölgenin Ni-zengin faz olduğu belirlenmiştir. Tane sınırında ise ağ. %88 Ti, ağ. %5 Ni ve ağ. %7 O içermektedir. Burada serbest kalan Ti miktarının 1050 C de sinterlenen numuneye göre arttığı ve TiO_2 bileşiğinin arttığı tespit edilmiştir.



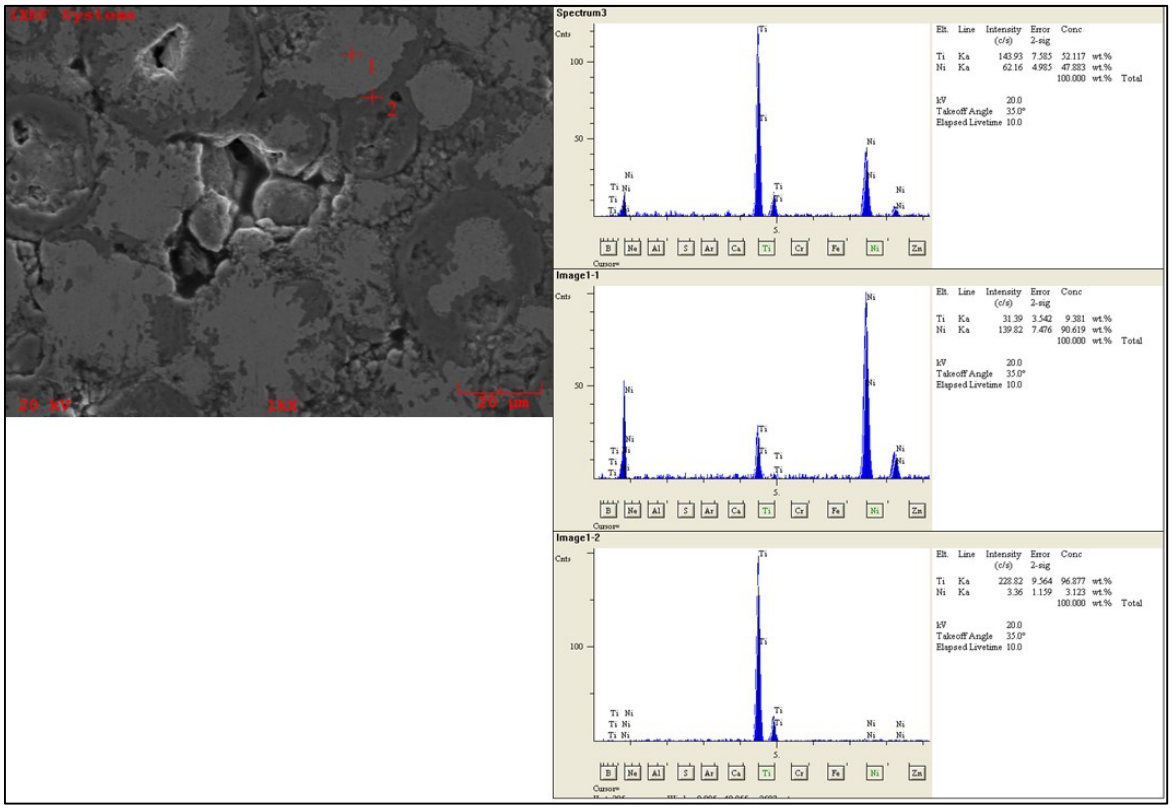
Şekil 5.5. 1125 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri

Resim 5.14'te verilen 1125 ºC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin 1000x büyütmede SEM görüntüsü ve görüntü analiz programında saptanan fazları verilmiştir. Aynı sıcaklıkta 1 saat sinterlenen ve 1050 ºC de farklı sürelerde sinterlenen numunelere göre toz tanelerin sinterlenmesi daha iyi oluşmuş ve boyun verme bölgelerinden neredeyse tamamen birleşmiştir. Resim 5.14.b'de verilen görüntüde oluşan tanelerin merkezinde Ni fazlarının büyük kısmı oluşturduğu, NiTi fazı ise aynı sıcaklıkta 1 saat sinterlenen numuneye göre oldukça azalmıştır. Tanelerin birleştiği sınır bölgelerinde ise Şekil 5.14.c'de görüldüğü üzere Ti zengin fazın olduğu görülmektedir.



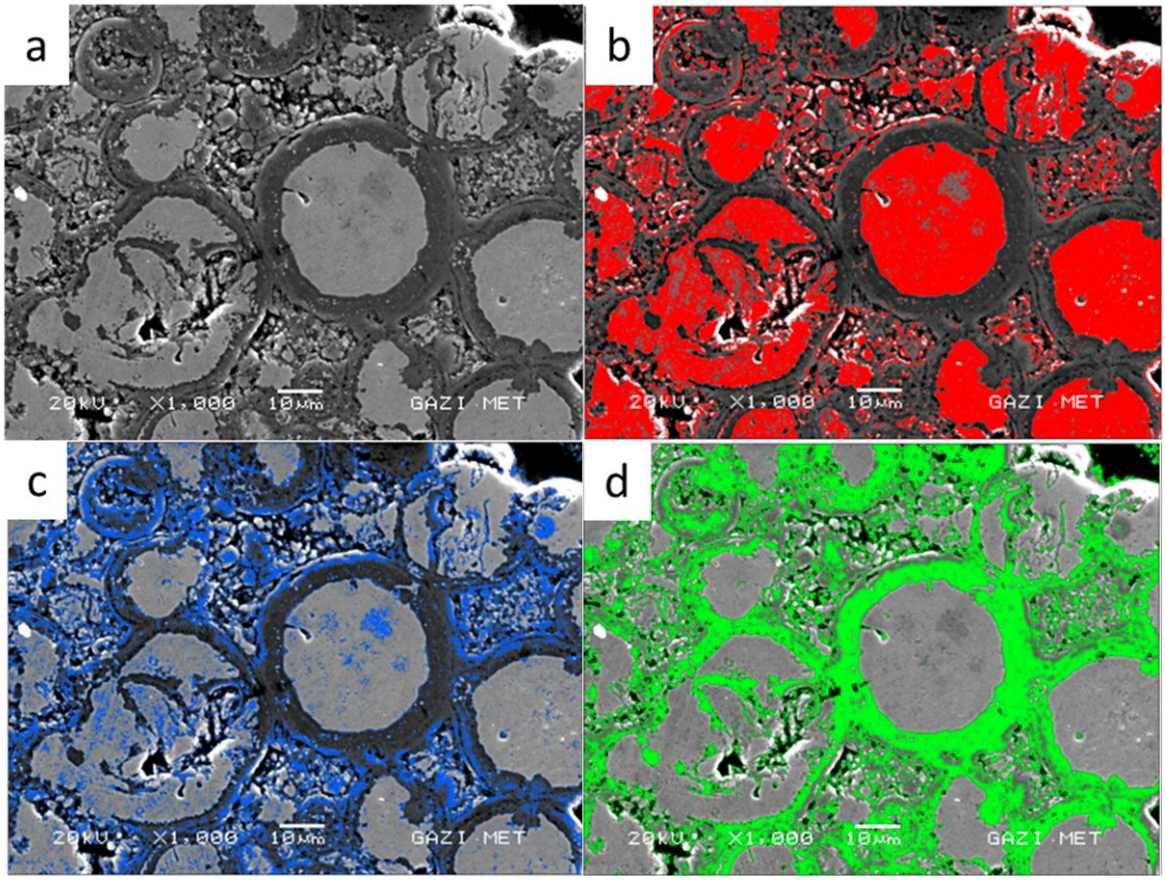
Resim 5.14. 1125 ºC'de 3 saat sinterleme sonrası numunenin SEM analizlerinde belirlenen fazları a) NiTi SEM görüntüsü, b) Ni-zengin faz, c) NiTi fazı ve d) Ti-zengin faz

Şekil 5.6'da 1125 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri verilmiştir. İlk EDS analizi görüntü alanından alınan genel kimyasal analizdir ve element analizi yaklaşık eş atomik Ni ve Ti element yüzdeleri vermiştir. Açık gri kısımdan alınan noktasal EDS analizinde ise Ni oranı yaklaşık ağ. % 90 olarak bulunmuştur. 1125 ºC de 1 saat sinterlenen göre bu oran artmıştır. Artan Ni oranı difüzyonun zamanla artması sebebiyle olmuştur. Tane sınırlarında bulunan koyu gri renkten alınan 2 no'lu kimyasal analizde ağ.% 96 oranında Ti içerdiği görülmekte bu durumda difüzyonla Ni ve Ti atomlarının birbirinden ayrılmasını kanıtlar yöndedir.



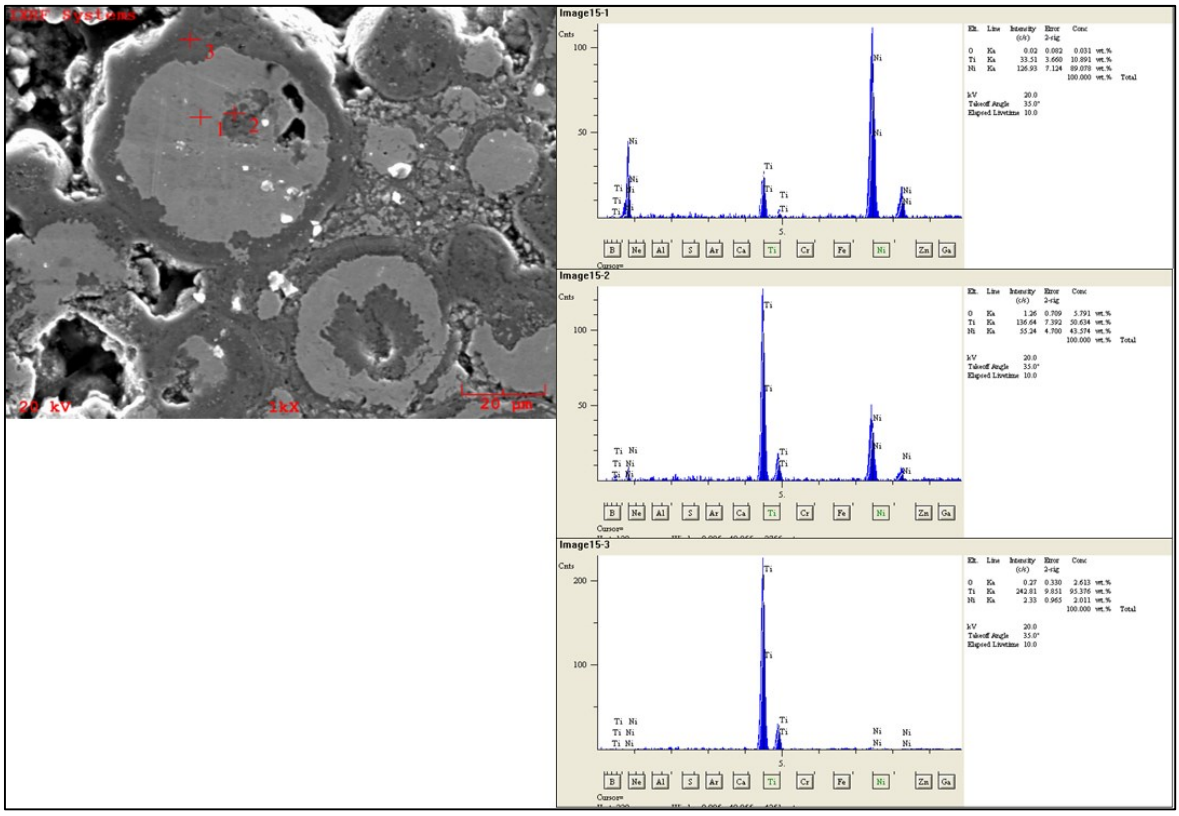
Şekil 5.6. 1125 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri

1200 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin 1000x büyütmede SEM analizi ve fazlarının saptandığı görüntü analiz resimleri Resim 5.15'te verilmiştir. Şekil 5.20.a'da verilen görüntüde Ni zengin fazın aynı sürede daha düşük sıcaklıklarda sinterlenen diğer numunelere göre tane merkezinde daha büyük alan kaplamaktadır. Resim 5.15.b'de verilen NiTi fazın görüntü analizinde alanının çok daha düştüğü görülmüştür. Ni fazının tane merkezinde aynı süredeki diğer numunelere göre daha fazla yer kaplamasının sebebi artan sıcaklıkla Ni'nin tane merkezine difüzyonun daha fazla gerçekleşmesidir. Tane kenarından tane merkezine gelen Ni atomlarının yüksek oranı Şekil 5.15.c'de görülen Ti zengin fazında kapladığı alanın genişlemesine sebep olmuştur. Gözenekler arası bağlantılar sinterleme sıcaklığının artmasıyla kapanmıştır.



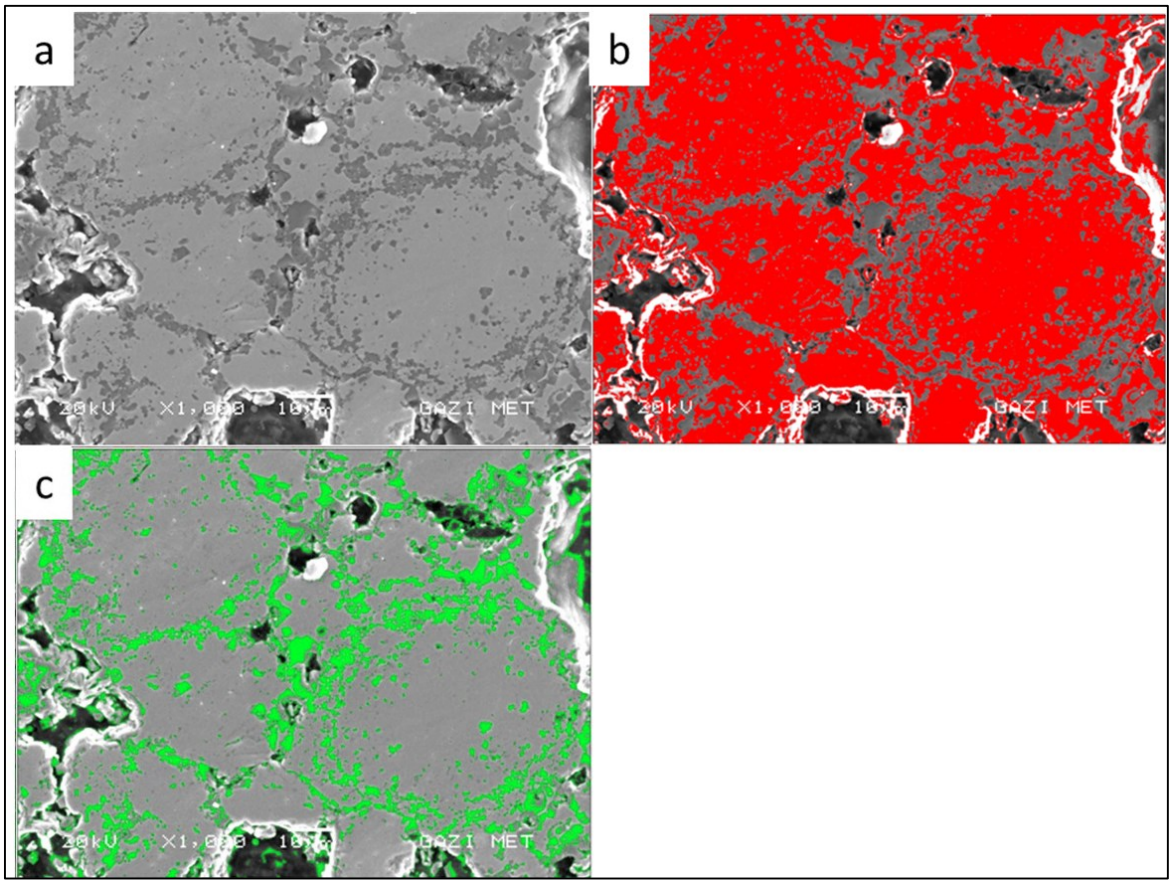
Resim 5.15. 1200 ºC'de 1 saat sinterleme sonrası numunenin SEM analizlerinde belirlenen fazları a) NiTi SEM görüntüsü, b) Ni-zengin faz, c) NiTi fazı ve d) Ti-zengin faz

1200 ºC de 1 saat sinterlenen numunenin noktasal EDS analizleri Şekil 5.7'de verilmiştir. Tanenin orta alanını kaplayan açık gri renkte Ni zengin fazdan alınan 1 no'lu nokta analizinde ağ. %90 Ni ve ağ.%10 Ti saptanmıştır. Tane içinde gri renkte oyulmuş kısımdan alınan 2 no'lu noktasal analizde ise ağ. %43 Ni, ağ. %52 Ti ve ağ. %5 O elementine rastlanmıştır burada yüksek sıcaklıktan dolayı $NiTiO_x$ oksit fazının oluştuğu gözlemlenmiştir. Tane sınırlarında bulunan koyu gri kısımlardan alınan 3 no'lu kimyasal analizde ise ağ. %95 Ti, ağ. %2 Ni ve ağ. %3 O elementleri saptanmış olup Ti oranı tane sınırlarında daha düşük sıcaklıklarda sinterlenen numunelere göre oldukça artmıştır.



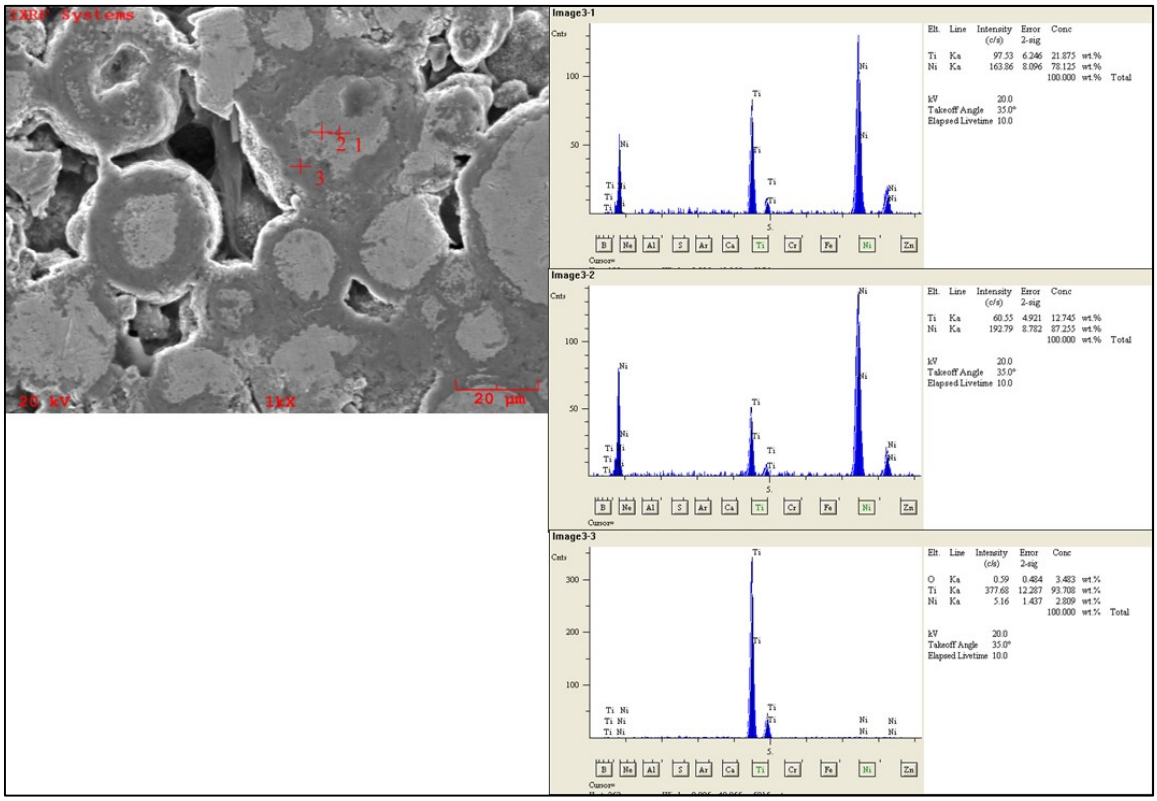
Şekil 5.7. 1200 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri

Resim 5.16'de 1200 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin 1000x büyütme de SEM analizi ve fazlarının renklendirildiği görüntü analiz resimleri verilmiştir. Şekil 5.16.b'de verilen Ni zengin fazın görüntüsünde tanelerin merkezinin neredeyse tamamen Ni zengin fazdan oluştuğu görülmektedir. Ti zengin fazı ise tane etrafına dağılmıştır. NiTi fazına bu numunede rastlanamamıştır. Sıcaklık ve sürenin artması difüzyonun daha da ilerlemesine ve zamanla eş atomik fazın kaybolmasına sebep olmuştur. Görüntülere bakıldığında sinterleme aşamasının da tamamen gerçekleştiği ve gözenekler arası kanalların kapandığı belirlenmiştir. Bu durumda malzemeyi implantlar için önemli açık gözeneklilik oranlarını düşürmüştür.



Resim 5.16. 1200 ºC'de 3 saat sinterleme sonrası numunenin SEM analizlerinde belirlenen fazları a) NiTi SEM görüntüsü, b) Ni-zengin faz, c) Ti-zengin faz

Şekil 5.8'de 1200 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri verilmiştir. Tane merkezinden alınan açık gri kısımdan alınan 1 no'lu nokta analizinde ağ. %78 Ni elementi ve ağ. %22 Ti elementi saptanmıştır. Tane etrafını saran daha beyaza yakın kısımdan alınan 2 no'lu noktadan alınan kimyasal analizde ise Ni oranı ağ. %87, Ti oranı ağ. %13 olmuştur. Bu olay tanelerinin görüntülerindeki kontrastın fazların belirlenmesini kolaylaştırdığını göstermektedir. Tanelerin etrafındaki koyu gri kısımdan alınan 3 no'lu noktadan alınan kimyasal analizde ise ağ. %93 Ti, ağ. %4 O ve ağ. %3 Ni elementi görülmüştür.

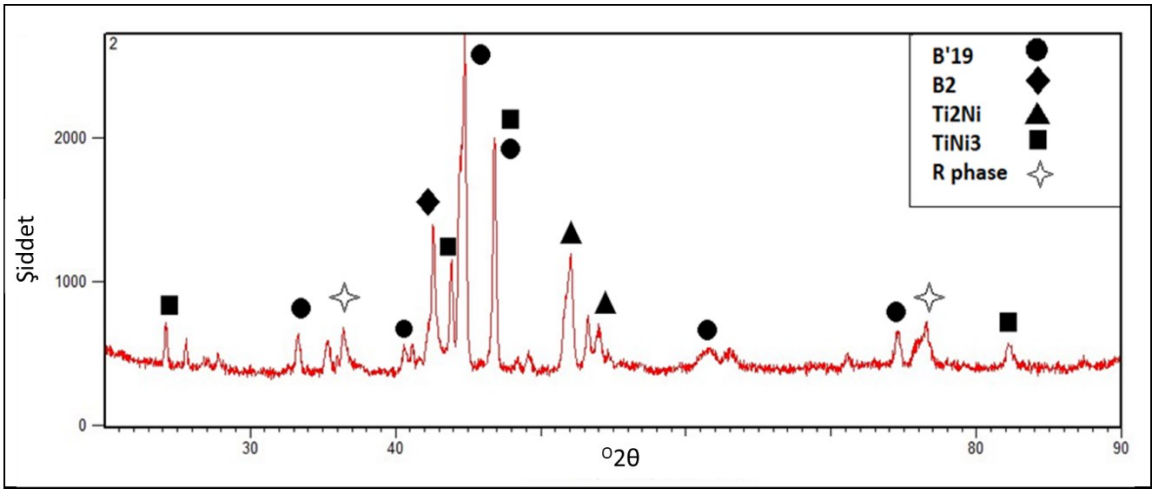


Şekil 5.8. 1200 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin noktasal EDS analizleri

5.4. XRD Analizleri

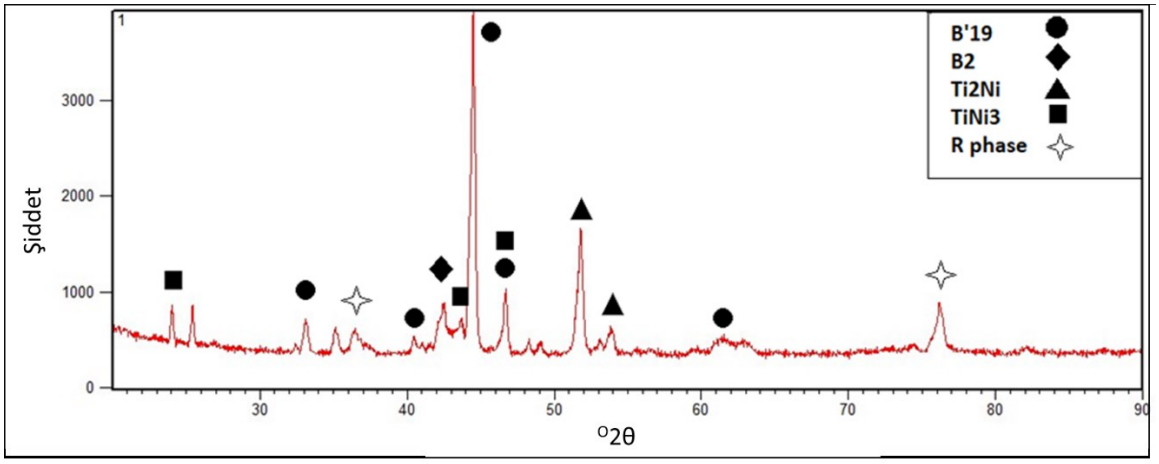
Sinterlenen numunelerde oluşan bileşikleri ve fazları belirlemek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler oda sıcaklığında 20-90º 2θ açıları arasında gerçeklertirilmiş tir ve oda sıcaklığında matriste hâkim olan fazlar belirlenmiştir.

1050 ºC de 1 saat Ar atmosferinde sinterlenen numunenin Şekil 5.9.'da verilen XRD analizine bakıldığında 2θ 44º de B'19 martenzitik fazının piki net şekilde görülmektedir. Arıca B2 östenit fazı da belirgin olarak pik vermiştir. Şekil 5.9.'da verilen DSC analizlerine bakıldığında numunelerin oda sıcaklığında Östenit başlangıç ve östenit bitiş sıcaklıklarının arasında olduğu görülmekte bu yüzden hem martenzit hem de östenit fazını içerdiği bilinmektedir. Ayrıca sinterleme sırasında faz diyagramında da görülen Ti'ye yakın bölgede Ti_2Ni fazları oluşmaktadır. Tane sınırlarında Ti zengin fazların bulunduğu SEM analizlerinde görülmüştür. XRD analizlerinde de Ti_2Ni fazlarının görülmesi bu görüşü desteklemektedir. Tane merkezi ile tane sınırı arasında açık gri bölgeninse Ni zengin faz oldukları bilinmektedir ve XRD analizlerinde $TiNi_3$ fazlarının piklerine rastlanmıştır.



Şekil 5.9. 1050 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin XRD analizi

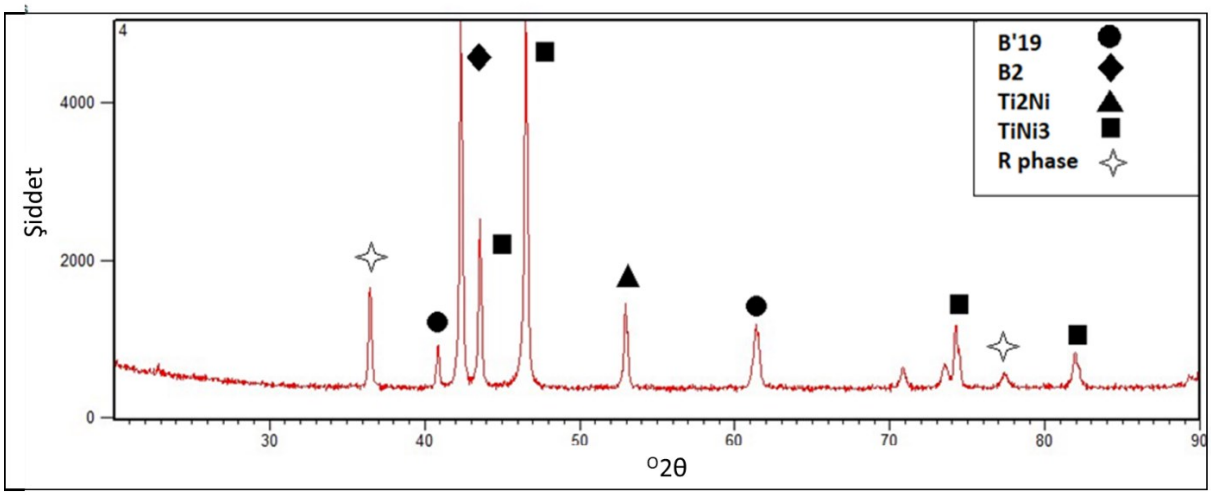
Şekil 5.10'd verilen 1050 ºC'de 3 saat Ar atmosferinde sinterlenen numunenin XRD analizlerine bakıldığında B19' martenzit fazının pikleri daha belirgin görülmekte, östenit (B2) fazının pikleri aynı sıcaklıkta 1 saat sinterlenen numuneye göre daha şiddette belirmiştir. Zamanın artmasıyla bu sıcaklıkta $TiNi_3$ kararlı fazının 82º, 1 saat sinterlenen numunedeki piki bu numunede görülmemiştir.



Şekil 5.10. 1050 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin XRD analizi

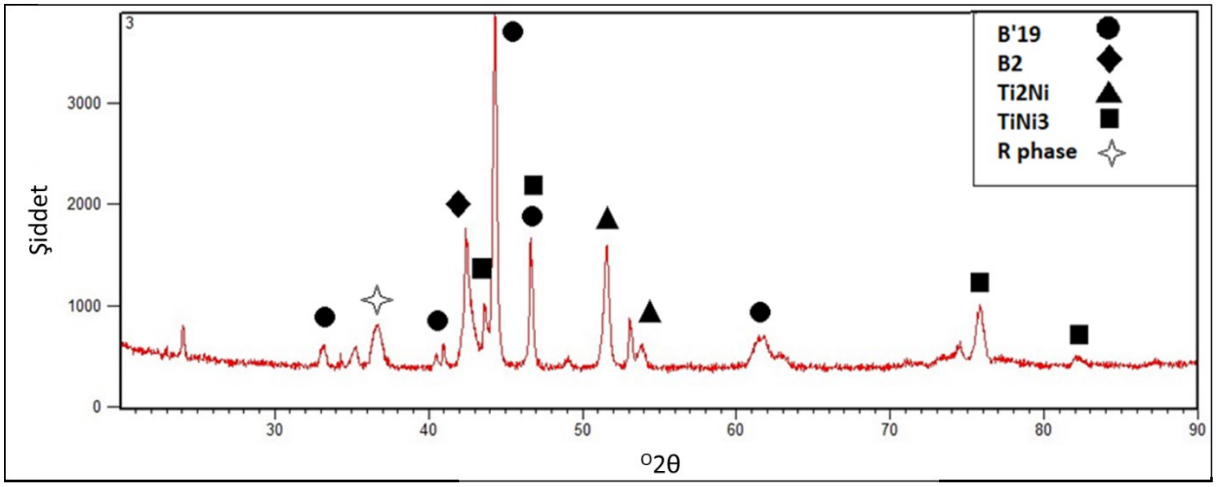
1125 ºC'de 1 saat sinterlenen numunenin Şekil 5.11.'de verilen XRD analizine bakıldığında B19' fazına 1050 ºC sıcaklıklarda sinterlenen numunelere göre daha az pik vermiştir ve B2 östenit fazının piklerinin daha çok olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta sinterlenen numunelerde Ti_2Ni ve Ni_3Ti fazlarının pikleri daha belirgin olmakla beraber XRD grafiği diğer numunelere göre daha belirgin olmuştur. 1125 ºC 1 saat sinterlenen numunede, 1050

ºC'de 3 saat sinterlenen numune de görülmeyen 82º 2θ değerindeki $TiNi_3$ fazının piki görülmüştür.



Şekil 5.11. 1125 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin XRD analizi

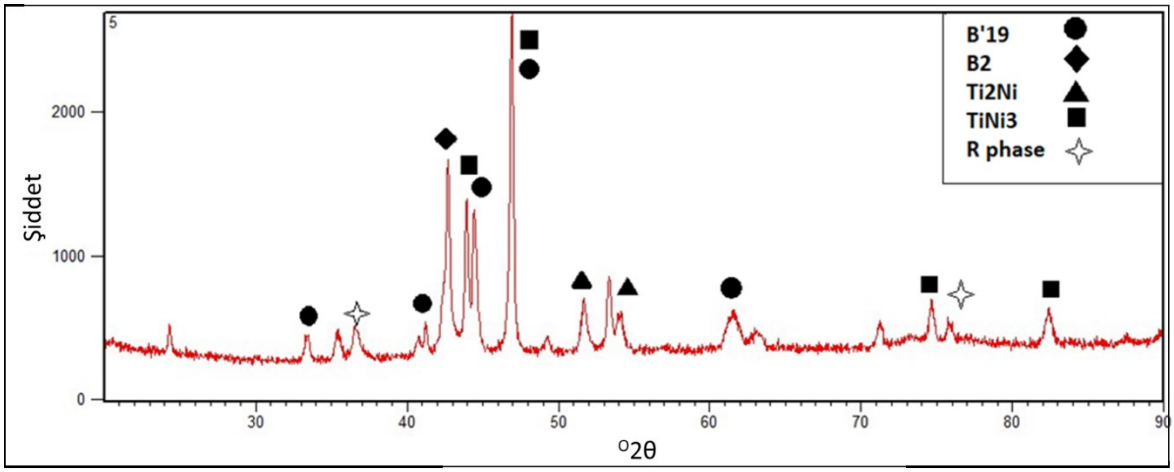
1125 C'de 3 saat, Ar atmosferinde sinterlenen numunenin XRD analizine bakıldığında B19' fazının pikleri B2 östenit fazına göre daha belirgindir. Aynı sıcaklıkta 1 saat sinterlenen numunede ise östenit fazının piklerinin daha belirgin olduğu görülmektedir. Ti_2Ni piklerinin fazları 1 saat sinterlenen numuneye göre daha belirgindir. 82º 2θ'da östenit fazının piki 1 saat aynı sıcaklıkta sinterlenen numuneye göre daha az şiddette saptanmıştır.



Şekil 5.12. 1125 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin XRD analizi

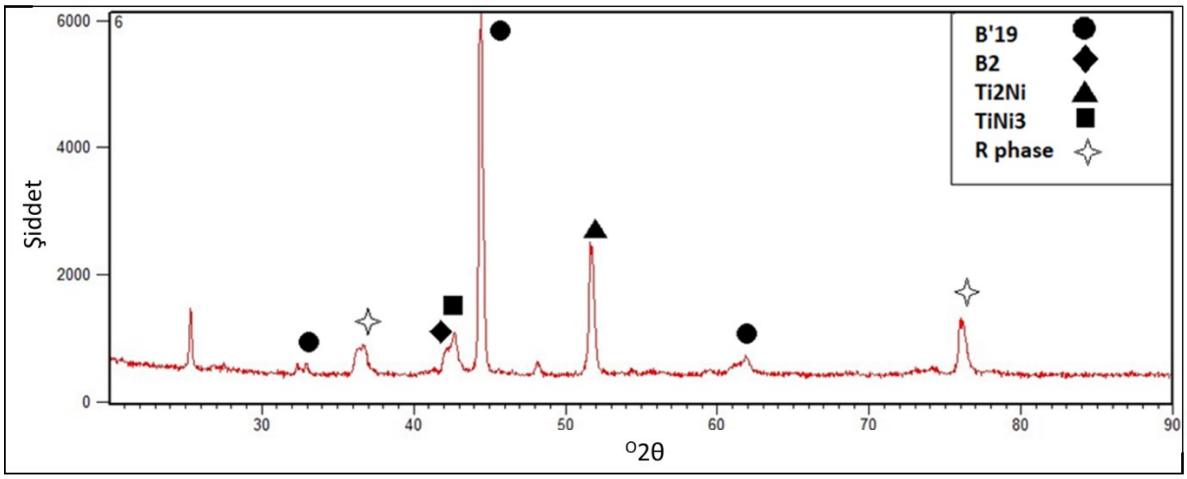
1200 ºC de,1 saat Ar atmosferinde sinterlenen numunenin Şekil 5.13.'de verilen XRD analizine bakıldığında ise 1125 C'de 1 saat sinterlenen numunede olduğu gibi östenit fazının

pikinin B19’ martenzit fazının pikine göre daha şiddetli olduğu belirlenmiştir. Bu numunede Ti_2Ni ve $TiNi_3$ fazının piklerinin belirgin olduğu görülmekteyken 82º 2θ’ da östenit fazı da belirginleşmiştir. 1 saat sinterlenen numunelerde östenit fazının daha baskın olduğu görülmektedir.



Şekil 5.13. 1200 ºC de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin XRD analizi

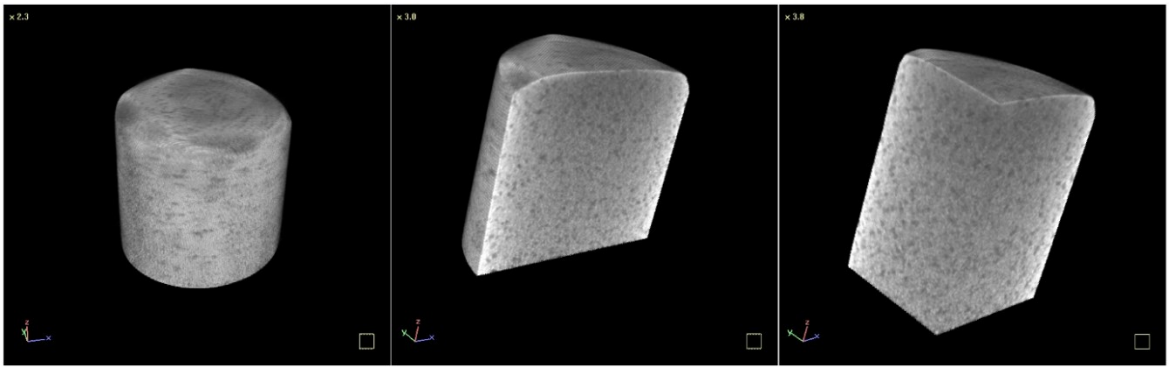
Şekil 5.14’te verilen 1200 ºC de 3 saat sinterlenen numunenin XRD analizinde B19’ fazı diğer sıcaklıklarda 3 saat sinterlenen numunelerde olduğu gibi en belirgin piklere sahiptir. Ayrıca 1200 ºC de östenit fazının piki aynı sürede 1050 ve 1125 ºC’de sinterlenen numunelerden daha düşük pike sahiptir. Ti_2Ni fazının pikleri daha belirgin olmaktadır.



Şekil 5.14. 1200 ºC de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin XRD analizi

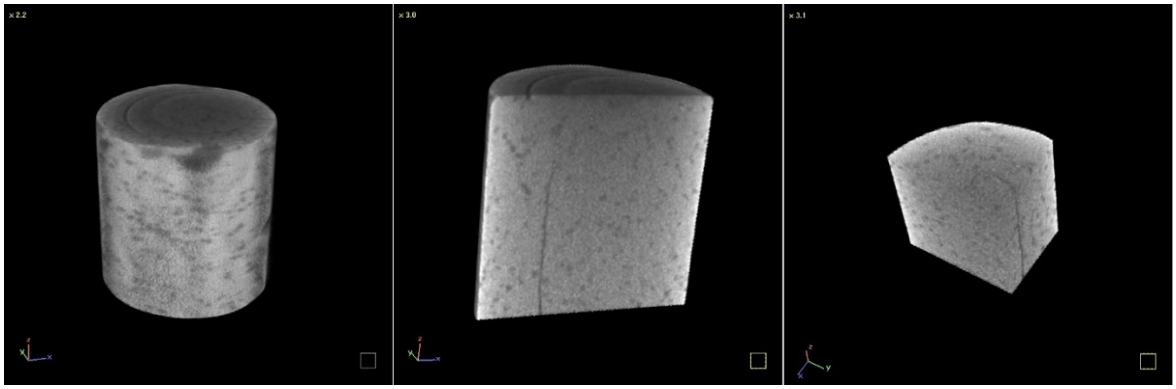
5.5. Mikro CT Analizleri

Bilgisayarlı tomografinin amacı üretilen numunelerin dış yüzey ve iç kısımlarının incelenmesidir. Şekil 5.15'te verilen 1050 ºC'de 3 saat sinterlenen numunenin bilgisayarlı tomografi tarama görüntüleri verilmiştir. Numunenin iç kısımlarına bakıldığında gözenek yapısının birbirine bağı açık gözenekler halinde merkezde de oluştuğu görülmektedir. Yapılan analizde numunenin toplam hacmi 154,2 mm^3 bulunmuştur. Numunedeki NiTi matrisin hacmi ise 91,92 mm^3 bulunmuştur ve matrisin, toplam hacmine oranı %59,6 olarak bulunmuştur. Açık gözeneklerin hacmi 61,3 mm^3 olarak saptanmıştır toplam hacime oranı ise %39,7'dir. Kapalı gözeneklerin hacmi 0,95 mm^3 olarak belirlenmiş olup, toplam hacime oranı %0,62 olarak belirlenmiştir. Kapalı gözeneklerin sayısı 1092 adet olarak görülmüştür.



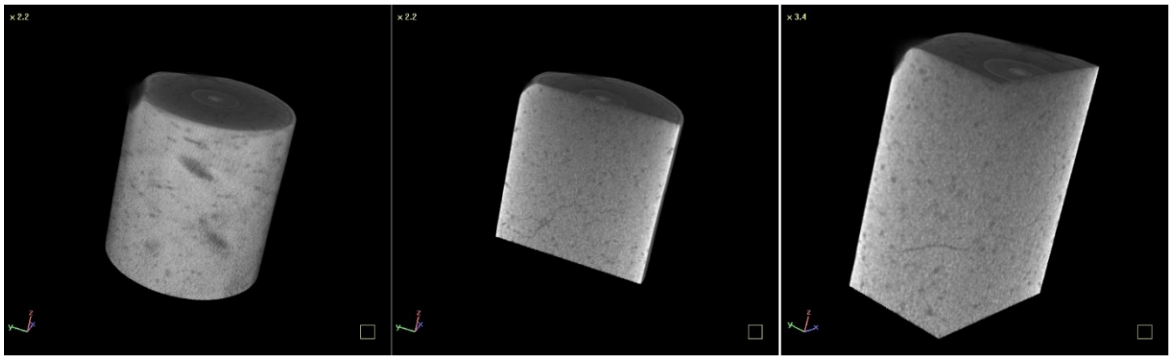
Şekil 5.15. 1050 C'de 1 saat sinterlenen numunenin mikro bilgisayarlı tomografi görüntüsü

1125 ºC'de 3 saat sinterlenen numunenin Şekil 5.16'de bilgisayarlı tomografi analizleri verilmiştir. İncelenen numunenin toplam hacmi 156,8 mm^3 olarak bulunmuş. Metal matrisin toplam hacmi ise 79,63 mm^3 bulunmuştur. Matrisin toplam hacimdeki oranı %50,7 olarak bulunmuştur. Açık gözeneklerin hacmi ise 76,69 mm^3 bulunmuştur toplam hacimdeki oranı ise %48,9 olarak hesaplanmıştır. Kapalı gözeneklerin hacmi ise 0,49 mm^3 olarak bulunmuştur. Kapalı gözeneklerin oranı ise %0,4 olarak bulunmuştur. Numune içerisinde 1017 kapalı gözenek olduğu saptanmıştır. Fakat numunenin iç kısmında çatlak meydana geldiği de belirlenmiştir.



Şekil 5.16. 1125 ºC de 3 saat sinterlenen numunenin mikro bilgisayarlı tomografi analizi

Şekil 5.17'de verilen 1250 ºC'de 3 saat sinterlenen numunenin microCT analizleri incelendiğinde toplam hacim 154,87 mm^3 olarak hesaplanmıştır. Toplam hacimde bulunan NiTi matrisin hacmi ise 102,57 mm^3 olarak belirlenmiştir. Toplam hacimde NiTi matrisin hacminin oranı %66,2 olarak belirlenmiştir. Açık gözeneklerin hacmi ise 51,72 mm^3 olarak belirlenmiştir ve toplam hacime oranı %33,4 olarak saptanmıştır. Kapalı gözeneklerin hacmi 0,57 mm^3 olarak belirlenmiş olup, toplam hacime oranı ise %0,36 olarak belirlenmiştir. Numunede sayılan kapalı gözenekler ise 1410 adet görülmüştür.

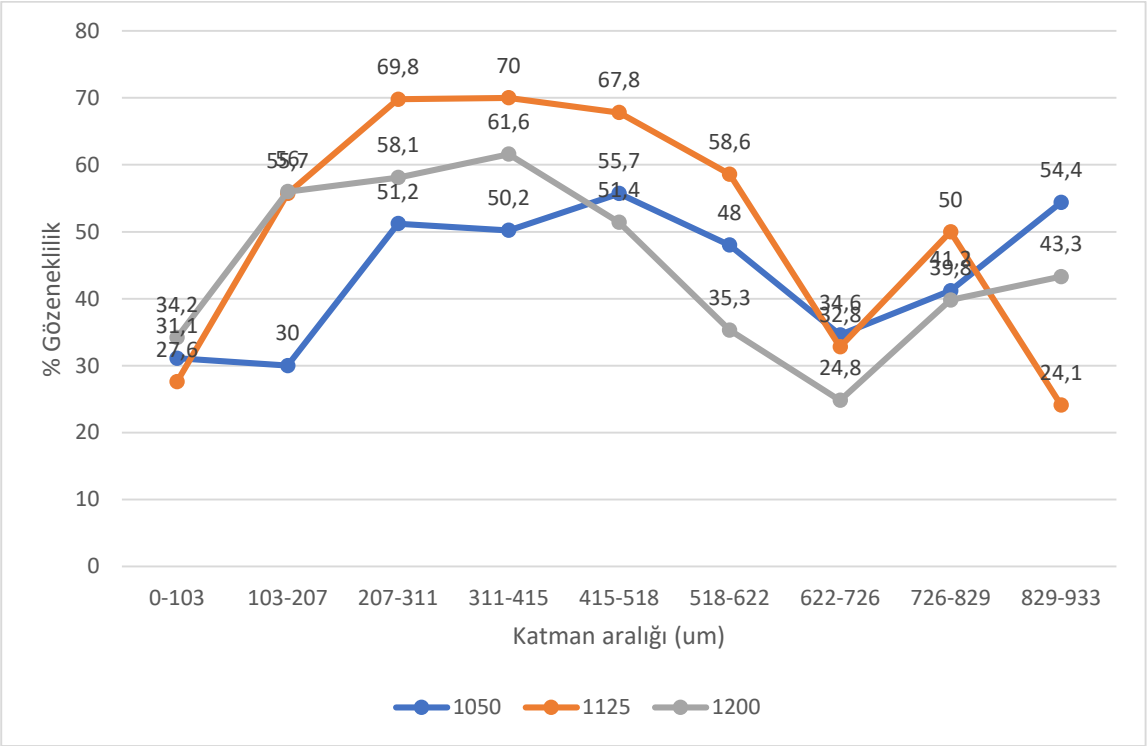


Şekil 5.17. 1250 ºC de 3 saat sinterlenen numunenin mikro bilgisayarlı tomografi analizi

Mikro bilgisayarlı tomografi analizleri incelendiğinde gözeneklilik oranı 1125 ºC de 3 saat sinterlenen numunede en yüksek olarak bulunmuş olup, 1250 ºC de oldukça azalmıştır. Kapalı gözeneklerin sayısı ise 1410 adet ile en fazla 1250 ºC de bulunmuştur. Fakat hacimlerine bakıldığında en az yine aynı numunede yer kaplamaktadır. Bunun sebebinin Resim 5.17'da verilen 1250 ºC de 3 saat sinterlenen numunenin SEM görüntüsünde görüldüğü gibi alaşım içerisinde bazı fazların sıvı faza geçerek sinterlenmenin tamamlanması ve kapalı gözeneklerin bu sıvı fazla daralması hatta kapanması sebep

olmuştur. Bu faz açık gözenekleri de doldurarak onları kapalı gözenekler haline getirmiş hem gözeneklilik hem de açık gözeneklilik oranını düşürmüştür.

Micro CT analizleri sonucunda 1050, 1125 ve 1200 ºC de sinterlenmiş ve 3 saat sinterlenmiş numunelerin gözeneklilik analizleri silindirik parçaların üst kısmından itibaren tabanına doğru 103 µm katmanlar halinde incelenmiş ve her katmanda gözenek ölçümleri yapılmıştır. Yapılan analizlerin sonuçları Şekil 5.18'teki grafikte verilmiştir.

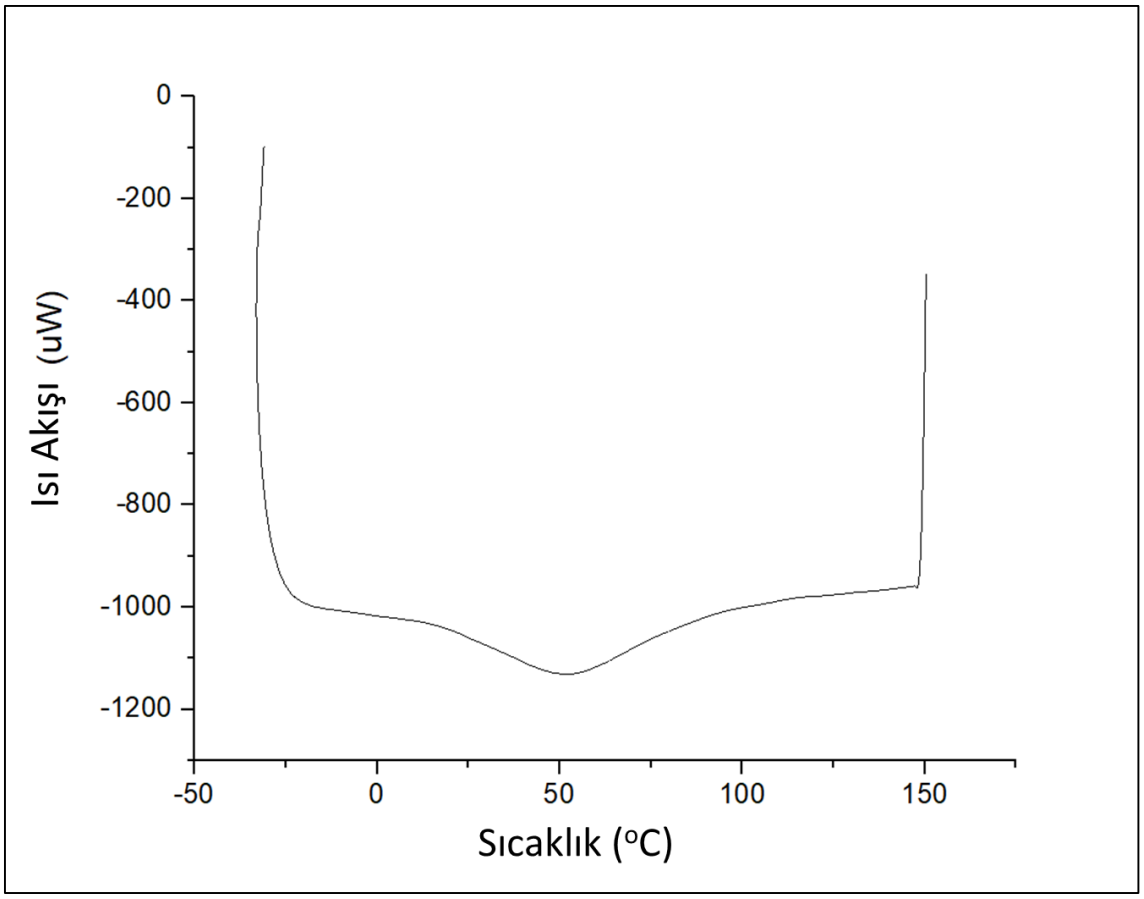


Şekil 5.18. 3 saat sinterlenmiş numunelerin 103 µm aralıklı katmanlarında gözenek oranının incelenmesi

Micro CT analiz sonuçlarından çıkarılan 5.18'teki katmanların gözenek analizinde gözenek oranının en yüksek olduğu malzemenin 1125 ºC de 1 saat sinterlenen numune olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş 3 numunede de numunelerin orta kısmında gözeneklerin oranının arttığı kenara yaklaştıkça azaldığı görülmüştür. 1050 ºC de sinterlenmiş numunenin gözenek dağılımının diğer iki sıcaklıkta sinterlenen numuneye göre daha homojen olduğu görülmektedir. 1125 ve 1200 ºC'de gözenek dağılımının homojenliği daha azalmıştır.

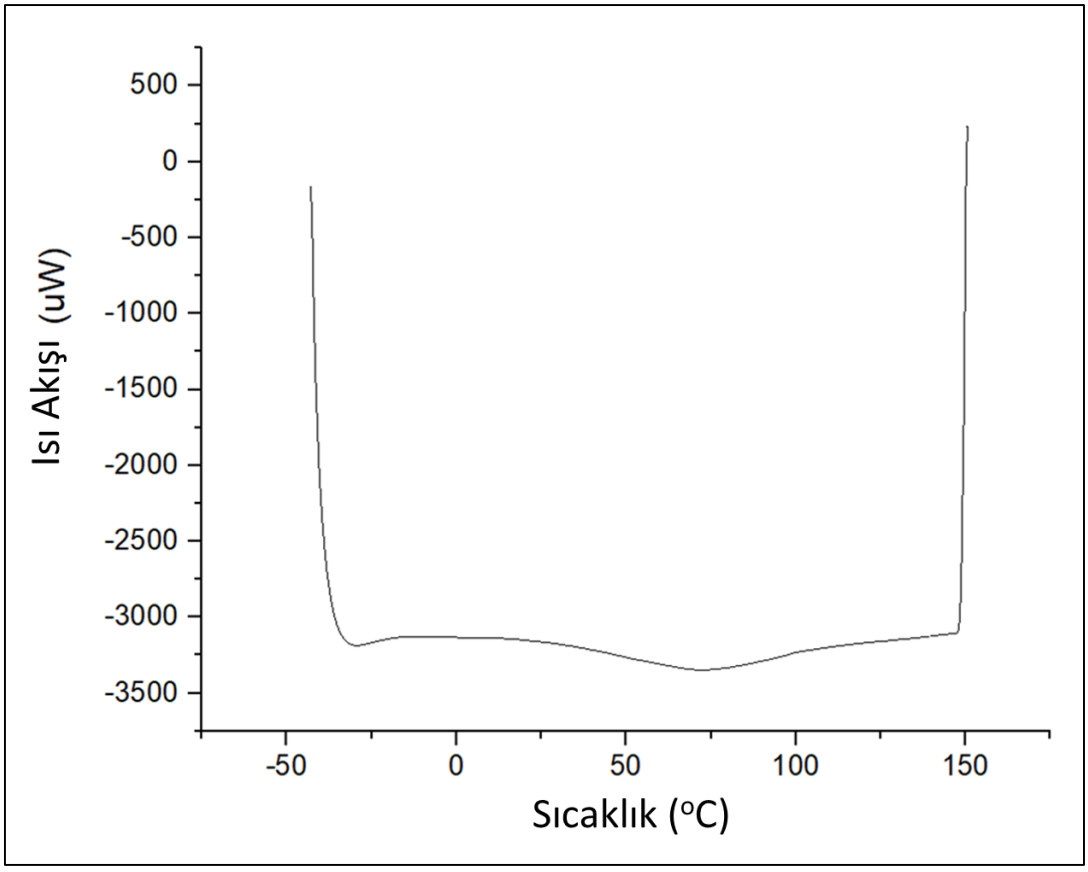
5.6. DSC Analizleri

NiTi alaşımlarının şekil bellek etkisi ve süperelastisite kabiliyetlerini belirlemek için üretilen NiTi numunelerin östenit başlangıç ve östenit bitiş sıcaklıklarını bilmek oldukça önemlidir. Bu sıcaklıkları belirlemek için numuneler DSC analizine tabii tutulmuş ve -50 +150 ºC sıcaklıklar arasında faz sıcaklıkları belirlenmiştir. Genel olarak bakıldığında gözenekli NiTi numuenelerin DSC grafiklerinde faz değişim pikleri, bulk numunelerde ve diğer şekil bellekli NiTi alaşımı çalışmalarına göre geniş oluşmuştur. Bunun birinci nedeni Lai. vd. [112] çalışmalarında ortaya çıkan sonuçlarda olduğu gibi, oluşan Ni_4Ti_3 çökeltilerinin oranı bu pikleri daraltmakta ve daha keskin yani östenit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları birbirine yakın sonuçlar vermektedir. Fakat amorf ya da sinterleme sonrası ısıl işlem görmemiş numunelerde Ni_4Ti_3 çökeltilerinin oluşmaması ya da ısıl işlem sonrası oluşan çökeltilere nazaran daha az olması bu östenit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında farkı artırmaktadır.



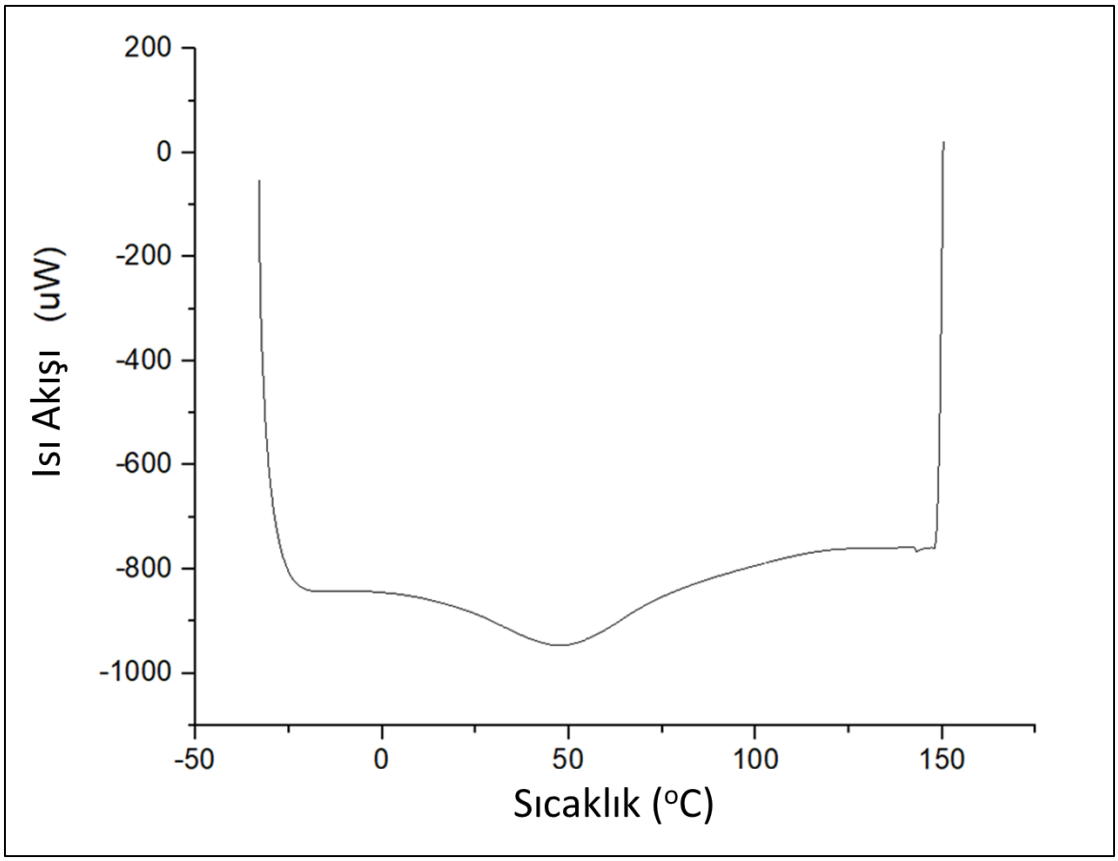
Şekil 5.19. 1050 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin ısıtma DSC analizi

1050 ºC de 1 saat sinterlenen numunenin DSC analizi Şekil 5.19'da verilmiştir. Numunenin sıcaklıkla değişen ısı akışı grafiği verilmiştir. DSC eğrisinde eğrinin düz ilerleyen kısmı ile östenit dönüşümünde pikin eğrisinden alınan teğetlerin kesiştiği nokta dönüşüm sıcaklığını vermektedir. Bu numunede östenit başlangıç sıcaklığı 18.37 ºC bulunmuştur. Pikin tepe noktasından alınan eğriden ise östenit bitiş sıcaklığı 91.10 ºC olarak bulunmuştur. Dönüşüm aralığı bulk NiTi numunelere ve ısıl işlem görmüş numunelere göre oldukça fazla bulunmuştur. Bunun sebebinin ısıl işlem görmemiş numunede oluşan fazların içinde Ni_4Ti_3 fazının az olması olarak düşünülmüştür. Bu eğri önce yapılan çalışmalara göre de süper elastik bir malzemenin dönüşüm sıcaklıkları ile benzeşmektedir.



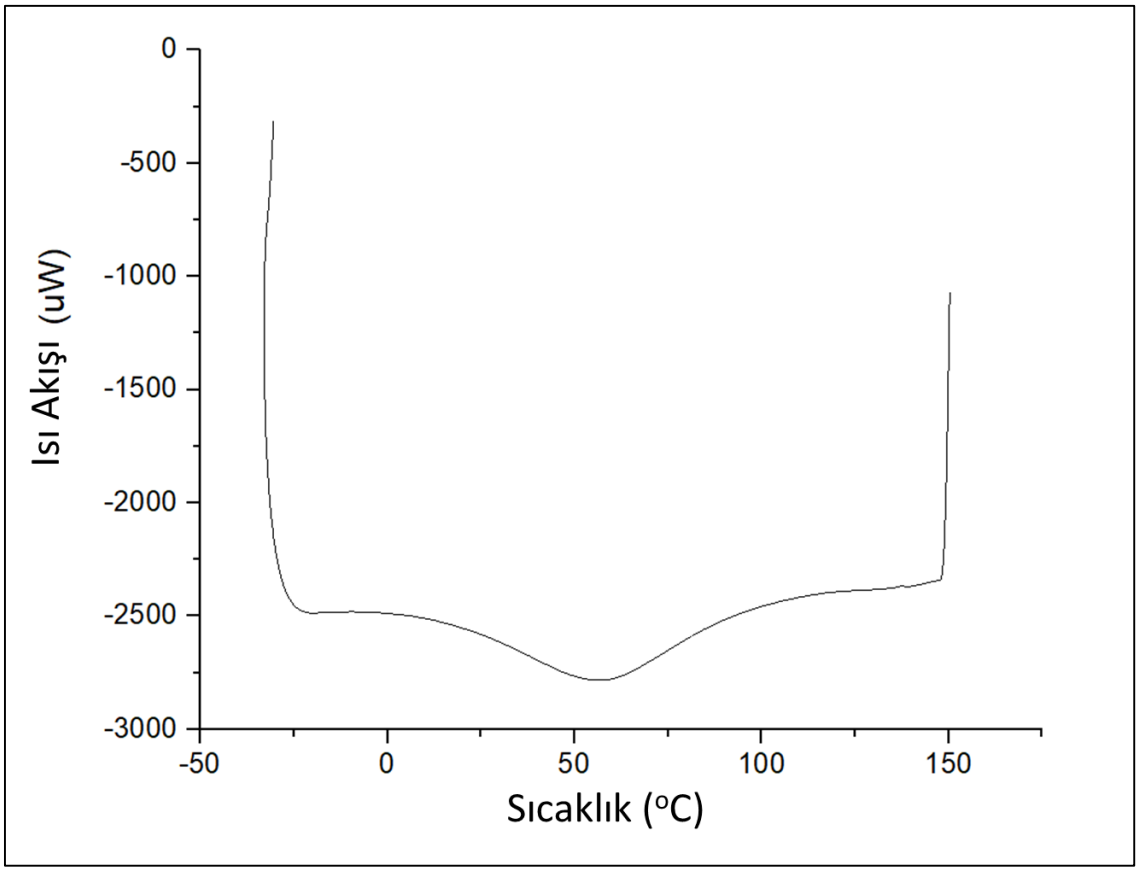
Şekil 5.20. 1050 ºC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin ısıtma DSC analizi

1050 ºC de 3 saat sinterlenen numunenin DSC grafiği ise Şekil 5.20'de verilmiştir. Verilen grafikte sıcaklığa bağlı ısı akışı grafiği üzerinde yapılan hesaplamalarda östenit başlangıç sıcaklığı 24 ºC, östenit bitiş sıcaklığı ise 104 ºC olarak saptanmıştır. Sıcaklık değerleri aynı sıcaklıkta 1 saat sinterlenmiş numuneye göre artış göstermiş, östenit faz geçiş pikinin ise genişliği artmıştır.



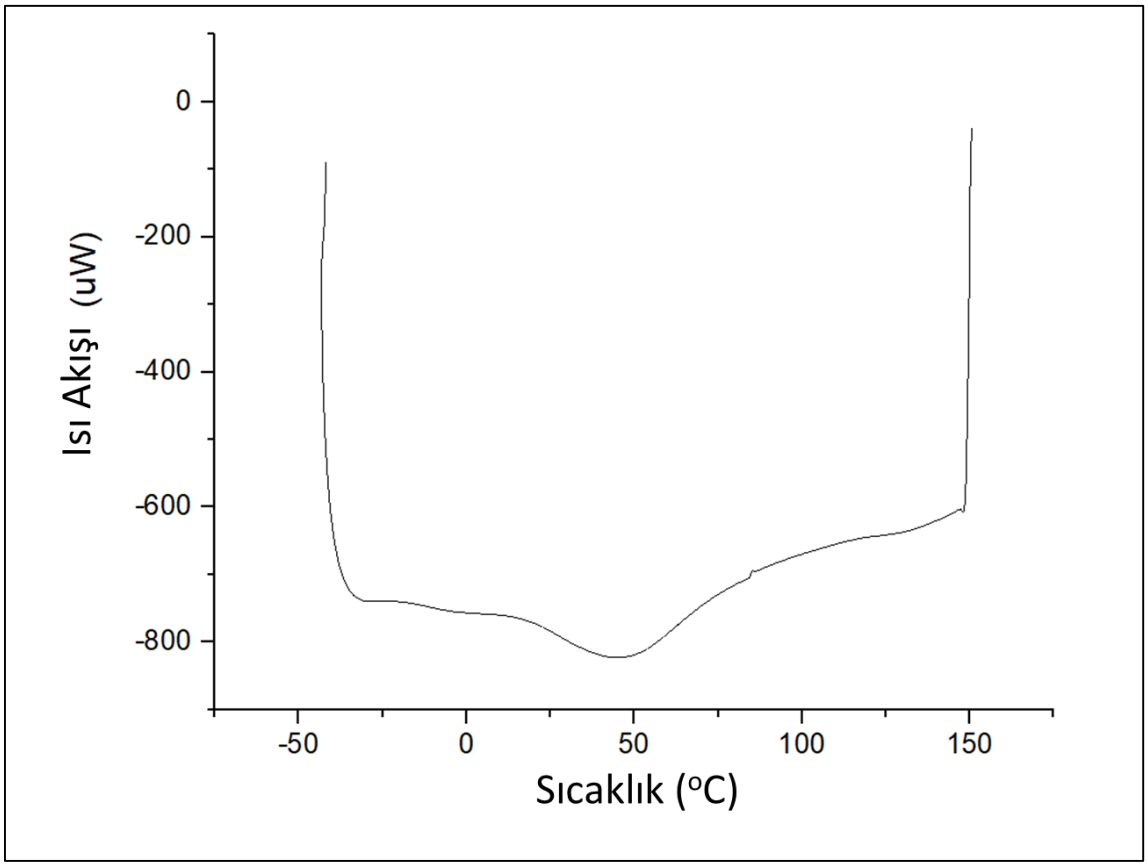
Şekil 5.21. 1125 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin ısıtma DSC analizi

Şekil 5.21'de 1125 ºC de 1 saat sinterlenen numunenin ısı akışı ve sıcaklık grafiği verilmiştir. 1125 ºC de östenit başlangıç sıcaklığı 13,4 ºC olarak saptanmış, östenit bitiş sıcaklığı ise 92,2 ºC olarak belirlenmişken, östenit değişim sıcaklığı ise 78,8 ºC olarak belirlenmiştir fakat dönüşüm piki aynı sürede 1050 ºC de sinterlenen numuneye göre daha zayıf pik vermiştir. Bunun sebebinin artan sıcaklıkla NiTi fazının azalması olarak görülmektedir.



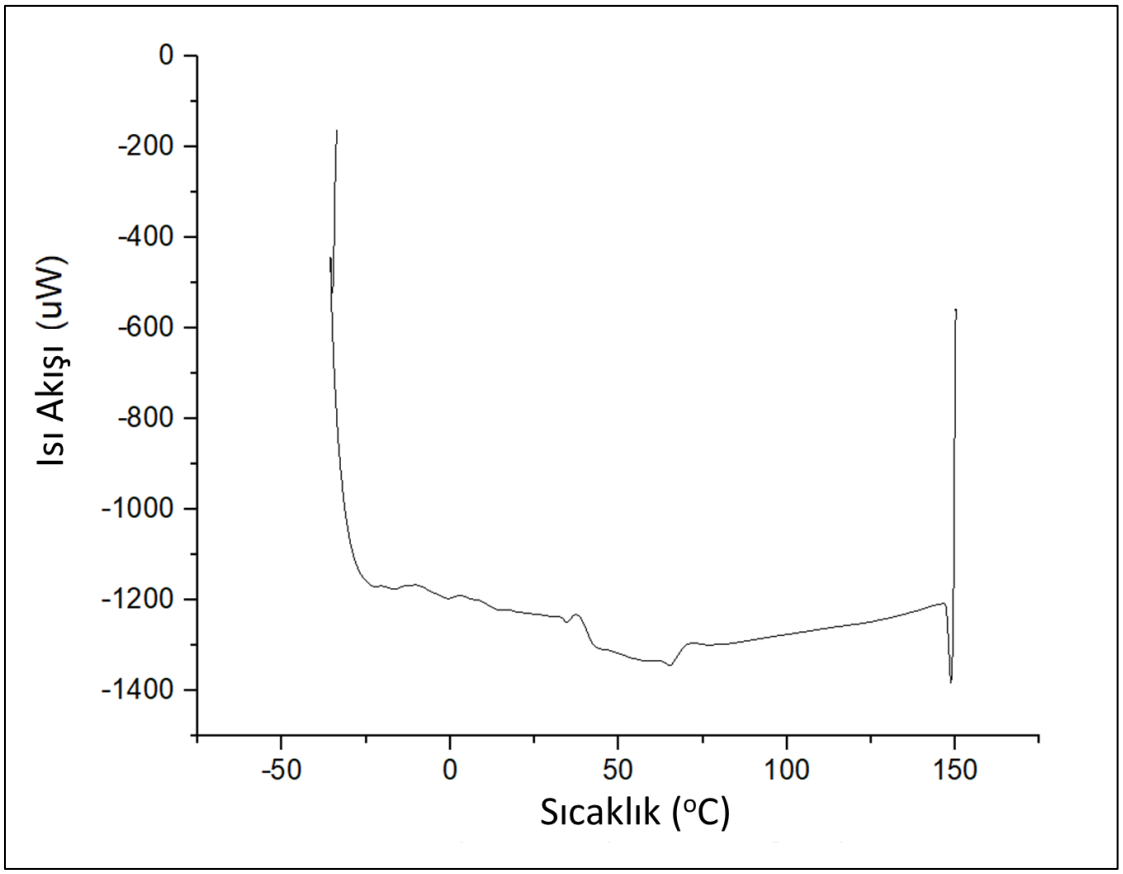
Şekil 5.22. 1125 ºC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin ısıtma DSC analizi

Şekil 5.22'de 1125 ºC' de 3 saat sinterlenen numunenin ısı akışına karşılık sıcaklık grafiği verilmiştir. Numunenin östenit başlangıç sıcaklığı 14,3 ºC olarak bulunmuş, östenit bitiş sıcaklığı ise 99,4 ºC olarak belirlenmiştir. 1050 ºC de sinterlenen numunelerde 3 saat sinterlenen numunenin piki 1 saat sinterlenen numuneden daha şiddetli pik vermiştir ve 1125 ºC'te de aynı şekilde 3 saat sinterlenen numunenin piki daha şiddetli oluşmuştur.



Şekil 5.23. 1200 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin ısıtma DSC analizi

1200 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin ısı akışı ve sıcaklık grafiği Şekil 5.23' de verilmiştir. Grafik incelendiğinde numunenin östenit başlangıç sıcaklığı 16,6 ºC, östenit bitiş sıcaklığı ise 90,3 ºC olarak saptanmıştır. Numunenin östenit başlama ve bitiş sıcaklıkları daha düşük sıcaklılarda sinterlenen numunelere göre çok fark etmemiştir. Fakat dönüşüm piklerinin belirginliği azalmıştır.

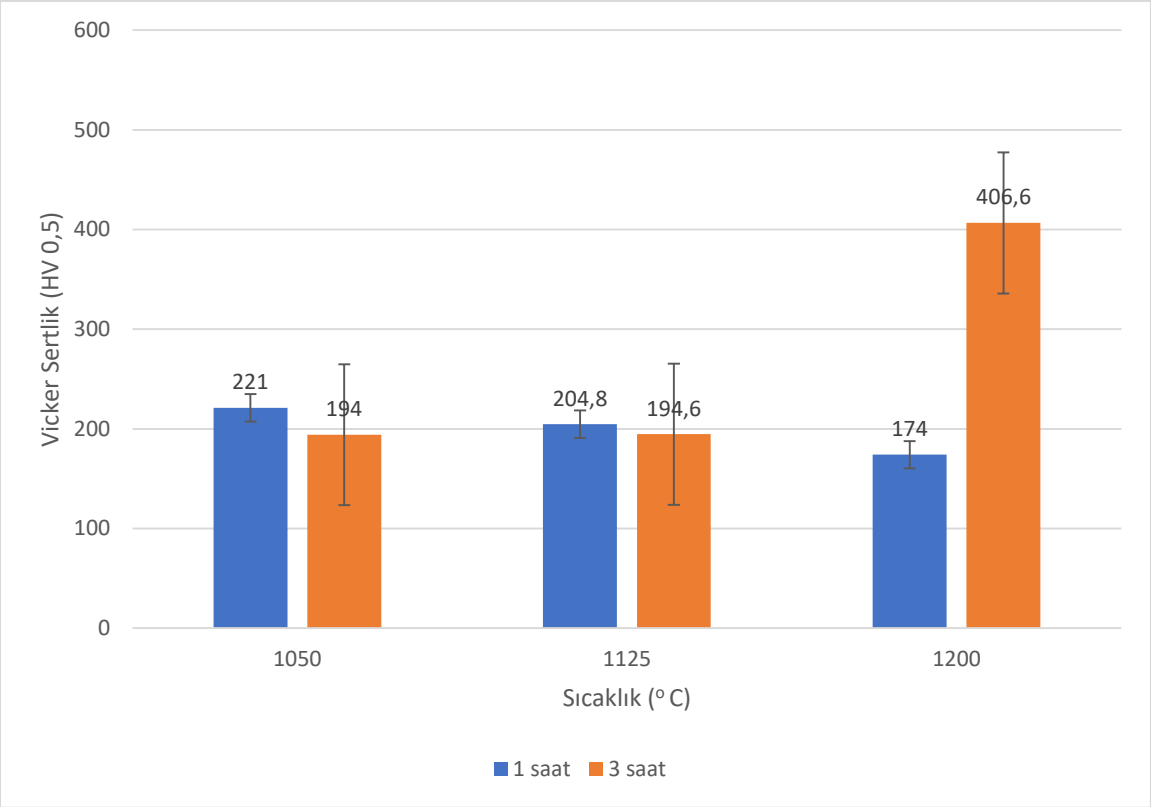


Şekil 5.24. 1200 ºC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin ısıtma DSC analizi

1200 ºC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin ısı akışı ve sıcaklık grafiği Şekil 5.24'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde numunenin östenit başlangıç sıcaklığı 39 ºC, östenit bitiş sıcaklığı ise 71 ºC olarak saptanmıştır. Numunenin östenit başlama ve bitiş sıcaklıkları daha düşük sıcaklılarda sinterlenen numunelere göre çok fark etmemiştir. Fakat dönüşüm piklerinin belirginliği azalmıştır.

5.7. Sertlik Analizi

Şekil 5.25'de verilen numunelerin sertlik değerleri vickers sertlik cihazında 500 gr yük altında (HV 0,5) ile ölçülmüştür. Ölçümler gözeneklerin arasında bulunan NiTi matrisin oluşturduğu çerçeveden alınmıştır. Bu kısımlarda bulunan kılcal boşluklar ve gözenekleri birbirine bağlanan kanallar sebebiyle gözeneksiz NiTi numunelere göre sertlik oldukça düşmüştür. Düşen sertlik bu çerçevelerin bulk NiTi matrisinden daha az gevrek olduğunu da göstermektedir. Fakat gözenekli metallerin yük altındaki davranışları farklıdır. Ölçümler numunelerden 5 farklı bölgeden alınmış ve sertliğin ana matriste homojen dağılıp dağılmadığı incelenmiştir.



Şekil 5.25. Gözenekli NiTi numunelerin sertlik değerleri

1050 ºC de 1 saat sinterlenen numunenin sertlik sonuçları incelendiğinde ortalama sertlik değeri 221 HV bulunmuştur. Sertlik ölçümü alınan noktalarda sertlik oranı 204 – 233 HV arasında değişmiş ve matris bu bölgelerde aynı sertlik özelliklerini göstermiştir. Aynı sıcaklıkta 3 saat sinterlenen numunenin sertlik analizi sonucu incelendiğinde 1 saat sinterlenen numuneye göre sertlik ölçümü alınan bölgelerde homojenlik ortadan kalkmıştır. 1050 ºC de 1 saat sinterlenen numunenin Resim 5.2.b'de verilen ve 3 saat sinterlenmiş numunenin Resim 5.1'de verilen gözenek analizlerinin gerçekleştirildiği optik mikroskop görüntülerine bakıldığında büyük gözenekler arasındaki çerçevede küçük ve kılcal gözeneklerin oranın arttığı görülmekte bu küçük gözeneklerin matrisin gözenekliliğini düşürdüğü düşünülmektedir. Fakat aynı numunenin küçük boyutlu gözenekleri daha az olduğu kesimlerden alınan sertlik değerleri ise 278 HV ye kadar çıkmıştır. Ortalama sertlik değeri ise 194 HV bulunmuştur.

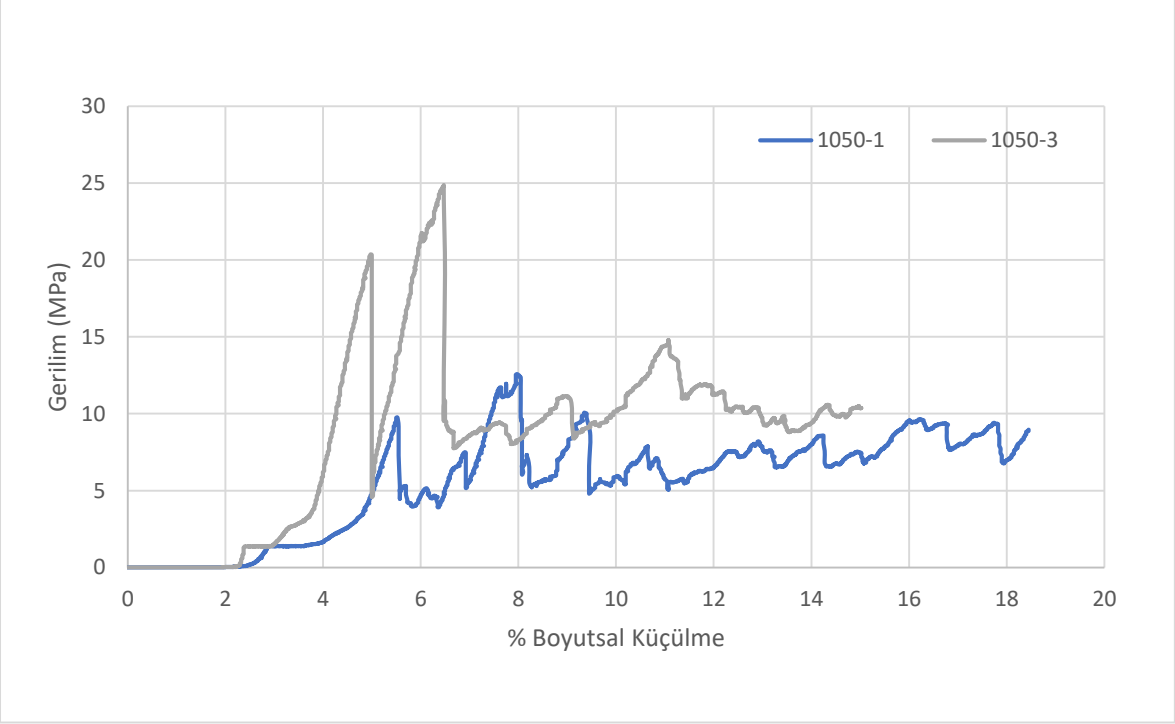
1125 ºC de 1 saat sinterlenen numunenin sertlik analiz sonuçlarına bakıldığında ise 1050 ºC de 1 saat sinterlenen numuneye benzer özellikte sertlik alınan bölgelerde neredeyse aynı sertlik özelliklerini göstermiş fakat ortalama sertlik sonucu azalmıştır. Ortalama sertlik

değeri ise 204 HV olarak saptanmıştır. 1125 ºC de 3 saat sinterlenen numunenin sertlik analizine incelendiğinde ise 1050 ºC de 3 saat sinterlenen numuneye benzer şekilde lokal ölçümün alındığı bölgelerde farklılık yine artış ve homojenlik azalmıştır. Ortalama sertlik değeri ise 194,6 HV olarak ölçülmüştür.

1200 ºC'de 1 saat sinterlenen numunenin sertlik değerleri incelendiğinde daha düşük sıcaklıklarda sinterlenen numunelere göre her lokal bölgede daha az sertlik değeri göstermişlerdir. Ortalama sertlik değeri ise 174 HV olarak bulunmuştur. 3 saat sinterlenen numunenin ise sertlik değeri daha az sıcaklık ve sürede sinterlene numunelerin hepsine göre oldukça artmıştır. Sertlik değerlerinin alındığı lokal bölgelerden sadece birinde daha az sıcaklıkta aynı sürelerde sinterlenen numunelerde olduğu gibi çok düşük sertlik değeri göstermiştir ortalama sertlik değeri ise 405,4 HV olarak bulunmuştur.

5.8. Basma Testi Analizi

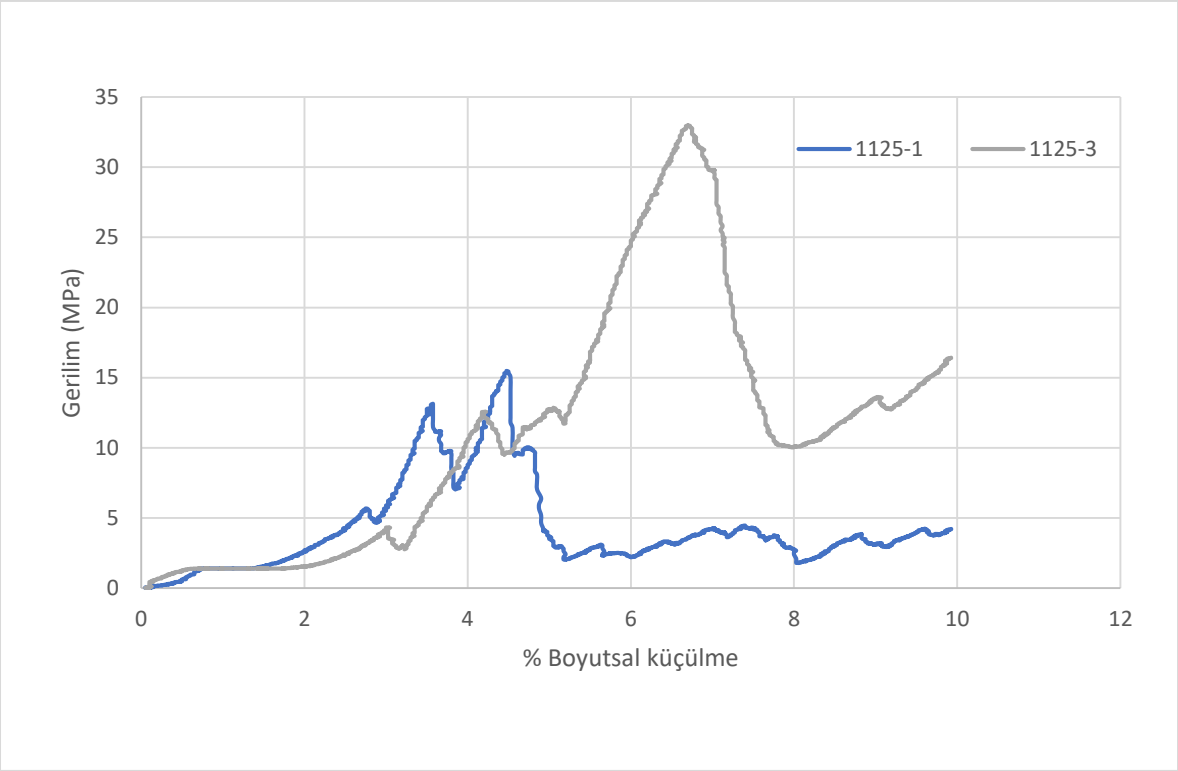
1050, 1125 ve 1200 ºC'de 1 ve 3 saat sinterlenen numunelerin basma testleri, basma numuneleri 10 mm çap ve 20 mm yükseklik olacak şekilde silindir şeklinde hazırlanmıştır ve $10^{-5}s^{-1}$ hızda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.26. 1050 ºC'de 1 ve 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi basma eğrisi

Şekil 5.26'da 1050 ºC'de 1 saat sinterlenen numunenin basma eğrisi verilmiştir. Basma eğrisi incelendiğinde, numunenin basma davranışı, Resim 5.10.a'da verilen mikroyapı görüntüsüne uygun gerçekleşmiştir. Numunenin 1050 ºC'de 1 saat sinterlenmesi sonucu sinterleme tam gerçekleşmemiştir. Boyun bölgeleri tam oluşmamış, taneler arası ince bağlantı yüzünden numunede basmaya bağlı kırılmalar düşük kuvvetlerde gerçekleşmiştir. Eğri incelendiğinde ilk kırılma 9,80 MPa gerinim değerinde, %3,5 şekil değişimi gerçekleşmiştir. Daha sonra kırılan kısım gözeneklerin yapısından dolayı ayrılırken, numune bir kere daha yüke girmiştir ve azami dayandığı basma dayanımı 12,70 MPa olmuştur. Bu değerde numune % 6 değerinde şekil değişimi göstermiştir. İlk kırılma bölgesinin altında kalan lineer eğriden elastik modülüsü hesaplandığında modülü 0,91 GPa olarak bulunmuştur.

1050 ºC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin basma eğriside Şekil 5.26'da verilmiştir. Resim 5.10.b'de verilen numunenin mikroyapı görüntüsü incelendiğinde boyun bölgelerinin zamana bağlı olarak 1050 ºC'de 1 saat sinterlenen numuneye göre kalınlaştığı görülmüştür. Bunun sonucu basma dayanımının aynı sıcaklıkta 1 saat sinterlenen numuneye göre daha yüksek olması beklenmektedir. Numune yük altında ilk olarak 20,36 MPa gerinim değerinde, %3 kısalmada kırılmıştır. Kırılan tabakadan sonra numune tekrar yüke girmiştir. En yüksek gerinim değerinde basma kırılması ise 24,87 MPa değerinde, % 4,6 kısalma göstermiştir. Numunenin ilk kırılma bölgesinin altındaki eğriden hesaplanan elastikiyet modülü 1,7 GPa olarak hesaplanmıştır.

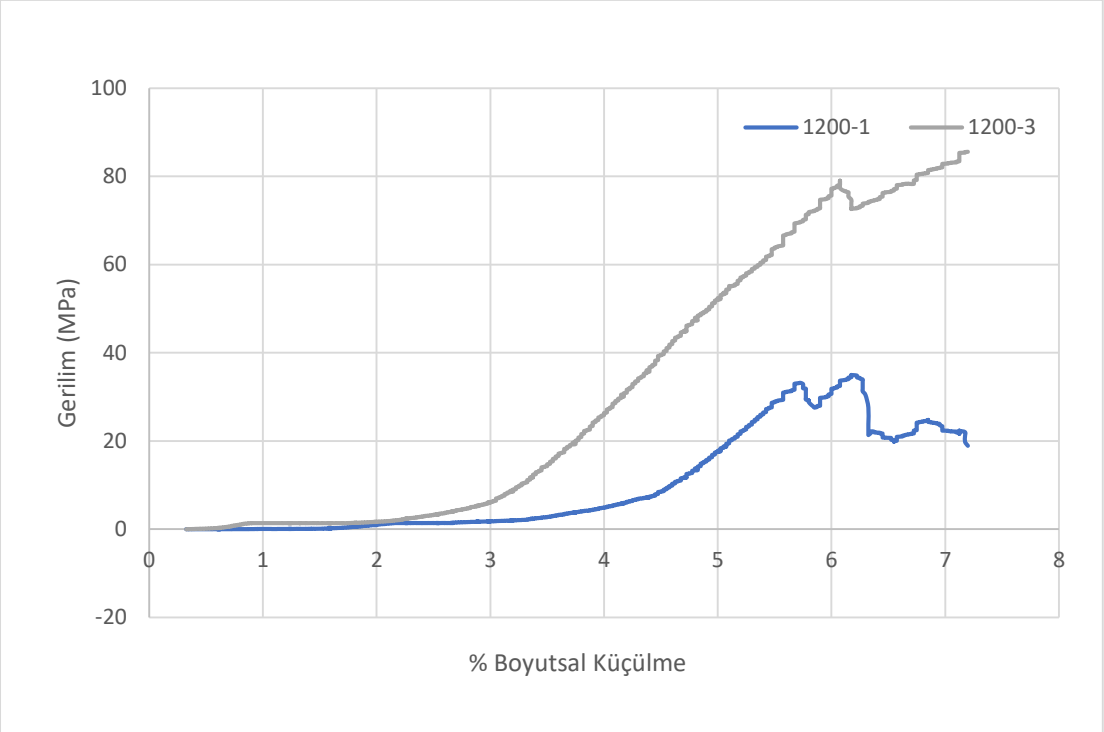


Şekil 5.27. 1125 C'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin basma eğrisi

1125 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin basma eğrisi Şekil 5.27'de verilmiştir. Numunenin Resim 5.10.c'de verilen mikroyapısı incelendiğinde 1050 ºC'de 1 saat sinterlenen numuneye göre boyun bölgelerinin daha da kalınlaştığı bazı bölgelerde ise neredeyse tam sinterleme olduğu görülmektedir. Bu mikroyapı analizi incelendiğinde basma dayanımımın 1050 ºC'de 1 saat sinterlenen numuneye göre daha yüksek çıkması beklenmiştir. Basma eğrisi incelendiğinde ilk kırılma 13,07 MPa gerilim değerinde, %3,4 kısalma sonucu gerçekleşmiştir. Numunede daha ince boyun bölgeleri kırıldıktan sonra kalın boyun bölgeleri yüke bir kere daha girmiş en yüksek basma dayanım değeri 15,47 MPa, kısalma değeri ise %4,7 olarak ölçülmüştür. İlk kırılmanın gerçekleştiği bölgenin altında kalan lineer eğriden elastisite modülü 1,39 GPa olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.27'de ayrıca 1125 ºC'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin basma eğrisi verilmiştir. Mikroyapı incelemesi Resim 5.10.d'de verilen numunenin yapısına bakıldığında boyun bölgesinin daha düşük sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelere göre daha kalın olduğu görülmüş bazı bölgelerinde tam sinterlenmenin meydana geldiği görülmüştür. Bu durum çalışmada dayanımın daha yüksek olacağı öngörüsünü vermiştir. Yapılan test sonucunda ilk kırılmanın 12,56 MPa gerilim değerinde, %4 uzamada gerçekleştiği

görülmüştür. İlk kırılma sonrası yük boyun bölgesi daha dar olan numunelerdeki gibi büyük bir düşüş gözlemlenmemiştir. Tekrar yüke giren numune en yüksek basma dayanımı değerini 32,98 MPa değerinde %6,4 daralma ile göstermiştir. İlk kırılmanın olduğu bölgenin altında kalan bölgeden hesaplanan elastikiyet modülü 1,52 GPa olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.28. 1200 C'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin basma eğrisi

1200 ºC'de 1 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin basma testi eğrisi Şekil 5.28'de verilmiştir. 1200 ºC de boyun bölgelerinin daha kalın olması beklendiği için daha düşük sıcaklıklarda 1 saat sinterlenen numunelere göre basma dayanımının daha yüksek olması öngörülmüştür. Basma testi eğrisi incelendiğinde numunenin ilk kırılmasını 33,23 MPa gerilim değerinde %4 daralma ile gösterdiği belirlenirken, ilk kırılma sonrası yük boşalmasının diğer numunelere göre daha az olduğu belirlenmiştir. Numunenin dayandığı en yüksek basma dayanımı değeri ise 34,90 MPa, daralmanın ise %4,9 olduğu saptanmıştır. İlk kırılma bölgesinin altında kalan eğriden hesaplanan elastisite modülü 2.10 GPa olarak hesaplanmıştır.

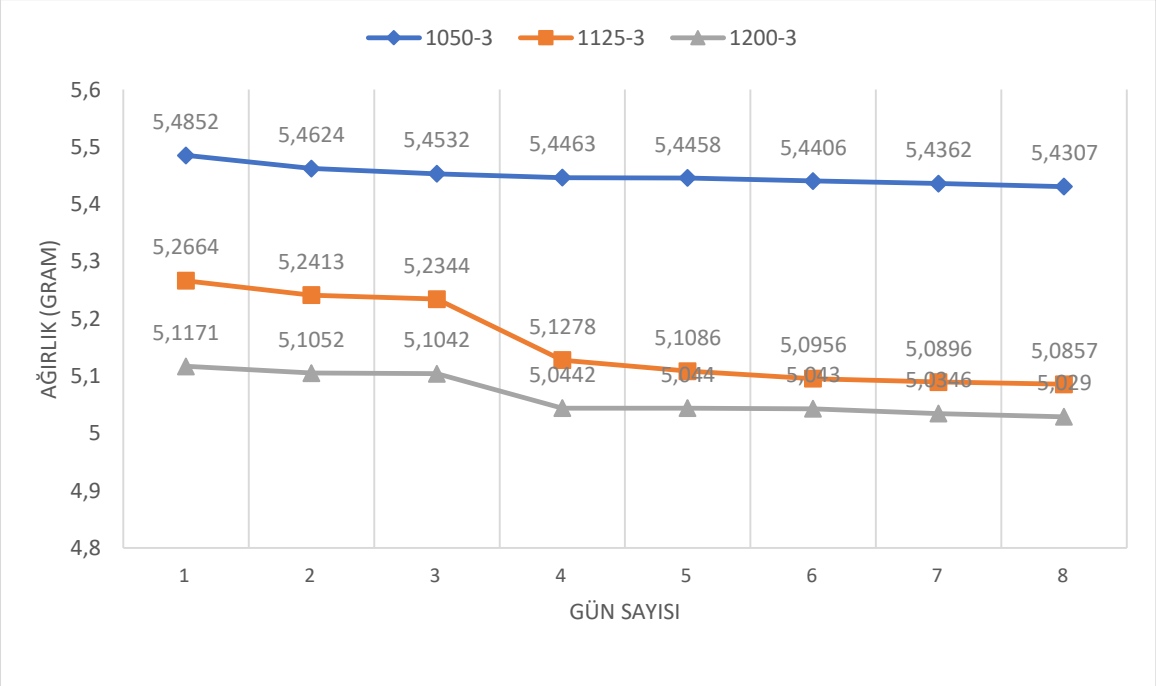
1200 C'de 3 saat sinterlenen gözenekli NiTi numunenin basma testi eğrisi Şekil 5.30'da verilmiştir. Mikroyapı görüntülerinde sinterlemenin en iyi olduğu numune, testi yapılan bu numune olarak görülmüştür. Sertlik sonuçları analiz edildiğinde de numunenin sertlik değeri

diğer numunelere göre oldukça yüksek çıkmıştır. Bu verilerle en yüksek basma dayanımının 1200 C'de 3 saat sinterlenen numunede görüleceği ön görülmüştür. Basma testi sonucunda alınan eğrisi incelendiğinde ilk kırılmanın meydana geldiği dayanım değeri 79,09 MPa olarak ölçülmüş olup daralması %5,1 olarak ölçülmüştür. Numune ilk kırılmadan sonra yükü hafif boşaltmış daha sonra tekrar yüke girmiştir ve en yüksek basma dayanım değeri 94,53 MPa olarak belirlenmiştir.

Genel olarak farklı sıcaklık ve süre parametrelerinde sinterlenen gözenekli NiTi numunelerin basma değerleri incelendiğinde, sinterleme süresi ve sıcaklığının basma dayanımı üzerinde doğrudan etkisi olduğu görülmüştür. Düşük sinterleme sıcaklığında, boyun bölgesinin tamamlanmadığı numuneler (1050 C, 1 ve 3 saat ile 1125 ºC, 1saat sinterlenen numuneler) basma dayanımının oldukça düşül olduğu ilk kırılmadan sonra ise yük boşalmasının çok yüksek değerde olduğu belirlenmiştir. Artan sıcaklık ve süre ile beraber ise basma dayanımının da arttığı belirlenmiştir. Örneğin 1125 ºC de 1 saat sinterlenen numunene de en yüksek basma dayanımı 15,47 MPa ölçülürken, aynı sıcaklıkta 3 saat sinterlenen numunede en yüksek basma dayanımı 32,98 MPa olarak ölçülmüştür. 1200 ºC'de sinterleme sıcaklığının ergime sıcaklığına daha da yaklaşmasıyla 1 saat sürede de basma dayanımının daha düşük sıcaklıklarda sinterlenen numunelere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sırasıyla 1050 ve 1125 ºC sıcaklıklarda 1 saat sinterlenen numunelerin basma dayanımları 12,70 MPa ve 15,47 MPa olarak hesaplanırken 1200 ºC'de 1 saat sinterlenen numunede bu değer 34,90 MPa olmuştur. 1200 ºC'de 3 saat sinterlenen numunenin dayanım değeri ise sertlik değerinde de görüldüğü gibi daha düşük sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelere göre oldukça yüksek ölçülmüştür. Basma gerilimi şartları altında Bruno vd. [113]ortaya koydukları yasaya göre artan gözeneklilik ile beraber elastisite modüllerinin artan gözeneklilik oranları ile birlikte azalma eğiliminde oldukları bilinmektedir. Gözeneklilik oranları %40'ın üzerinde olan numunelerde elastisite modülleri 1050 ºC'de 1 saat ve 3 saat sinterlenen numunelerde sırasıyla 0,91 ve 1,70 GPa, 1125 ºC'de 1 saat ve 3 saat sinterlenen numunelerde 1,39 GPa ve 1,52 GPa ve 1200 ºC'de 1 saat ve 3 saat sinterlenen numunelerde sırasıyla 2,10 GPa ve 2,79 GPa olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda artan sıcaklık ve süre ile elastisite modüllerinin artmasının yanı sıra 3 saat sinterlenen numuneler Şekil 5.18'de verilen mikro CT gözeneklilik analizi ile de orantılı olarak değişmiştir.

5.9. Degragasyon Analizi

Şekil 5.29'te 1050, 1125 ve 1200 ºC'de 3 saat sinterlenen numunelerin PBS çözeltisi içinde 7 gün bekletilmesiyle ağırlık kayıpları ölçülmüştür. Numuneler ayrı kaplar içerisinde oda sıcaklığında PBS çözeltisi içerisinde 7 gün boyunca bekletilmiştir. Bekletilen numunelerin her gün kuru ölçümleri alınmıştır. Alınan ölçümlerde 1050 ºC de sinterlenen numunenin ilk başlarda yüksek oranda degregasyona uğradığı tespit edilirken 3. Gün sonrası ağırlık kaybı oranı azalmaya başlamıştır. 1125 ºC'de sinterlenen numunede ise 3. Gün ağırlığından büyük bir düşüş meydana gelmiştir bunun sebebinin yüzeye yakın bir çatlaktan malzemenin kopması olduğu düşünülmektedir sonraki günlerde oran gittikçe azalmıştır.



Şekil 5.29. NiTi degregasyon grafiği

1200 ºC de sinterlenen numuneye bakıldığında ağırlık düşüşü günlere bakıldığında diğer numunelere göre çok daha azdır fakat 3. Gün ağırlıktaki büyük kayıp burada da görülmüştür. Bu ağırlık kaybı da 1125 ºC de sinterlenen numunede olduğu gibi çatlaktan kopma olduğu düşünülmüştür. Diğer günlerdeki düşüş diğer numunelere göre oldukça azdır. Kopmaların olduğu 3. Günü analizin dışında bıraktığımızda ağırlık kaybının oranı artan sinterleme sıcaklığı ile azalmıştır. Aihara vd. SHS ile ürettikleri gözenekli NiTi numunelerin Ni degregasyon çalışmalarında ilk gün büyük bir çözünme olduğunu ertesi yedi gün boyunca bu çözümün azalarak devam ettiğini ve daha sonraki günlerde düşük oranlara geldiğini

göstermişlerdir. Bu çalışmada ilk 7 gün Ni degregasyonun tutarlı olduğu görülmüştür [114] Nikel degregasyon testi sonucunda 7 gün boyunca kimyasal olarak en kararlı numunenin 1050 ^{o}C'de 3 saat sinterlenen numune olduğu görülmüştür.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında ön alaşımlı NiTi tozlar ve bağlayıcı polimerler ile birlikte, üretim aşamasında basınç olmadan gözenekli NiTi parçalar üretilmiştir. Bu üretim çalışmaları sırasında farklı sinterleme sıcaklıkları ve sinterleme sürelerinin, mikroyapı, gözenek yapısı, kimyasal özellikleri ve mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesi sonucu aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir.

- Basınç olmadan gözenekli NiTi üretebilmek için en uygun bağlayıcıların PEG 8000, PP ve SA'dan oluşan karışımla mümkün olduğu görülmüştür. PEG 8000 polimerinin çözündürme işlemi sonrası boşluk tutucu olarak davrandığı belirlenmiştir.
- Sinterleme işlemi sırasında yavaş ısıtma hızlarında numunelerin dağıldığı görülmüş olup, 600 ºC'ye kadar 10 ºC/dk. ısıtmanın ve bu sıcaklıktan sinterleme sıcaklıklarına 5 ºC/dk ısıtmanın bağlayıcılarla birbirini tutan gevşek tozları parçanın yapısını bozmadan sinterlediği belirlenmiştir.
- Sinterleme sırasında fırın atmosferinde vakumun ters basınç ile ham numunedeki tozları çekerek yapıyı bozduğu saptanmış olup, en uygun fırın atmosferinin Ar atmosferi olduğu görülmüştür.
- Sinterleme sonrası gözenek oranları ve gerçek yoğunlukları, hacimlerinden hesaplanan gözenekli numunelerin gözenek oranlarının %40-45 arası olduğu görülen en yüksek gözeneklilik oranına sahip numune 1125 ºC'de 1 saat sinterlenen numune olduğu saptanmışken, en düşük yoğunluğa sahip numunenin ise 1125 ºC'de 3 saat sinterlenen numune olduğu belirlenmiştir.
- Optik mikroskop gözenek morfolojilerine bakılan numunelerde, 1125 ºC'de 3 saat sinterlenen numune hariç, diğer numunelerde gözenek şeklinin küresele yakın olduğu saptanmıştır. 1050 ºC' de 1 ve 3 saat, 1125 ºC'de 1 saat sinterlenen numunelerin gözenek yapıları küreselken büyük gözenekler arası boşluklarının fazla olduğu görülmüştür. 1200 ºC'de 1 ve 3 saat sinterlenen numunelerde ise gözeneklerin daha kapalı hale geldikleri belirlenmiştir.
- Optik mikroskoptan alınan görüntüler üzerine boyut analizi gerçekleştirildiğinde gözeneklerin kemik dokusu için uygun olan 100-500 μm arasında üretilebilmiştir. En yüksek ortalama gözenek boyutu 1200 ºC'de 1 saat sinterlenen numunede 359,70 μm

olarak ölçülmüştür. En düşük ortalama gözenek boyutu 1200 ºC'de 3 saat sinterlenen numunede 282,35 μm olarak ölçülmüştür.

- SEM görüntüleri incelendiğinde 1050 ºC'de 1 saat sinterlenen numunede boyun bölgesinin oluştuğu fakat çok ince olduğu görülmüştür. 1200 ºC'de 3 saat sinterlenen numunede ise gözenek etrafındaki matriste sinterlemenin tam olduğu görülmüştür. Sinterleme sıcaklığı ve süresinin boyun bölgesini kalınlaştırdığı saptanmıştır.
- SEM ve EDS analizlerinde ise ön alaşımlı NiTi tozlarında, interdifüzyonun gerçekleştiği ve sıcaklık ve süre ile birlikte Ni ve Ti difüzyonları arasındaki difüzyon hızının artarak kararlı fazlar olan Ni_3Ti ve $NiTi_2$ oranlarının arttığı belirlenmiştir.
- XRD analizleri incelendiğinde ise SEM ve EDS analizlerinde saptanan Ti_2Ni ve Ni_3Ti fazlarının piklerine rastlanmıştır. Bu piklerin artan sıcaklıkla arttığı belirlenmiştir. Fakat 1200 ºC 'de 3 saat sinterlenen numunede tane sınırlarında tam difüzyonun gerçekleşmesiyle NiTi fazlarının arttığı belirlenmiştir. Ayrıca matrise hakim olan fazın B19' martenzit fazı olduğu görülmüştür.
- DSC analizleri incelendiğinde östenit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasındaki farkın tam yoğun numunelere ve ısıl işlem görmüş numunelere göre çok daha fazla olduğu belirlenmiştir.
- Micro CT analizlerinde 3 saat sinterlenen numunelerin gözenek yapısının numunenin her bölgesinde aynı olduğu belirlenirken, katmanlı gözenek dağılımları incelendiğinde 1050 ºC'de 3 saat sinterlenen numunede diğer sıcaklıklarda sinterlenen numunelere göre daha homojen olduğu belirlenmiştir.
- PBS içerisine daldırılarak Ni degragasyonu ölçülen numuneler içerisinde 1050 ºC'de 3 saat sinterlenen numunede Ni çözünmesinin en az olduğu görülmüştür. 1125 ºC de 3 saat sinterlenen numunede ise en fazla olduğu görülmüştür.
- Sertlik değerleri değerlendirildiğinde en düşük süre ve sıcaklıkta sinterlenen numunenin sertlik değeri 221 HV bulunurken, 1200 ºC, 3 saat sinterlenen numunede sertlik değeri 405,4 HV olarak bulunur. Ara sıcaklık ve sürelerde sertlik değeri 200 HV'nin altına düşmüştür.
- Basma testi sonucu en düşük basma dayanımı değeri 12,70 MPa ile 1050 ºC'de 1 saat sinterlemede üretilen numunede bulunurken en yüksek basma dayanımı ise 94,53 MPa ile 1200 ºC'de 3 saat sinterlenen numunede bulunmuştur.

Tez çalışmasında gözenekli NiTi alaşımlarının basınçsız sinterleme yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Ve çalışmanın sonucunda bu yöntemin daha da geliştirilmesi için aşağıdaki öneriler verilmiştir.

- Geliştirilen bu yöntemle, üretilecek olan implant malzemelere kaplama yöntemleri uygulanarak biyouyumlulukları incelenebilir.
- Basınçsız sinterleme yöntemi ile üretilen gözenekli alaşımların üç nokta eğme, çapraz kırılma testleri gerçekleştirilerek farklı mekanik yüklemelere karşı davranışı incelenebilir.
- Gözenekli NiTi alaşımlarına ısıl işlemler uygulanarak, basınçsız sinterleme yöntemi ile üretilen gözenekli metallerde şekil bellek davranışı ve süperelastikiyet davranışları üzerine çalışmalar yapılabilir.
- Farklı alaşımlar içeren gözenekli metallerin de basınçsız sinterleme yöntemi ile üretilebilirliği araştırılmalıdır. Farklı alaşımlarda, farklı bağlayıcılar kullanılarak araştırmalar devam edebilir.
- Bu yöntem üç boyutlu metal yazıcılar için farklı metal alaşımlarından oluşan filamentlerin üretilebilirliği için araştırılabilir.

KAYNAKLAR

1. Dobrzanski, L. (2006). Significance of materials science for the future development of societies. *Journal of Materials Processing Technology,* 175, 133–148. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.003

2. Asgarinia, F. ve Parvizi, S. (2022). 15 - Biomedical applications of NiTi alloys. In S. Thomas, A. Behera, & T. A. Nguyen (Eds.), *Nickel-Titanium Smart Hybrid Materials*, 297-325. Elsevier. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91173-3.00010-9

3. Kauffman, G. ve Mayo, I. (1997a). The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications. *The Chemical Educator*, 2, 1–21. https://doi.org/10.1007/s00897970111a

4. Kennedy, A. (2012). Porous Metals and Metal Foams Made from Powders. *InTech Open*, 31-46. https://doi.org/10.5772/33060

5. Saadati, A. ve Aghajani, H. (2019). Fabrication of porous NiTi biomedical alloy by SHS method. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 30(8), 92. https://doi.org/10.1007/s10856-019-6296-9

6. Greiner, C., Oppenheimer, S., Dunand, D. (2005). High strength, low stiffness, porous NiTi with superelastic properties. *Acta Biomaterialia*, 1, 705–716. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2005.07.005

7. Yu, Z., Xu, Z., Guo, Y., Xin, R., Liu, R., Li, L., Zhang, Z., Ren, L. (2021). Study on properties of SLM-NiTi shape memory alloy under the same energy density. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, 241-250. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.058

8. Motsai, T. M., Makhatha, M. E., Chikosha, S. (2018). A Parametric Study of Loose Sintering of Titanium Powders. *In PQDT - Global*. https://www.proquest.com/dissertations-theses/parametric-study-loose-sintering-titanium-powders/docview/2528195053/se-2?accountid=16369

9. Ölander, A. (1932). The Crystal Structure of AuCd. Zeitschrift Für Kristallographie - *Crystalline Materials*, 83, 145–148.

10. Otsuka, K. ve Ren, X. (2005). Physical Metallurgy of Ti-Ni-Based Shape Memory Alloys. *Progress in Materials Science*, 50, 511–678. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001

11. Wayman, C. M. ve Harrison, J. D. (1989). The origins of the shape memory effect. *JOM*, 41(9), 26–28. https://doi.org/10.1007/BF03220327

12. Miyazaki, S., Otsuka, K., Suzuki, Y. (1981). Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti50.6at%Ni alloy. *Scripta Metallurgica*, 15, 287–292. https://doi.org/10.1016/0036-9748(81)90346-X

13. Wang, F. E., Buehler, W. J., Pickart, S. J. (1965). Crystal Structure and a Unique ``Martensitic'' Transition of TiNi. *Journal of Applied Physics*, 36(10), 3232–3239. https://doi.org/10.1063/1.1702955

14. Kauffman, G. ve Mayo, I. (1997b). The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications. *The Chemical Educator*, 2, 1–21. https://doi.org/10.1007/s00897970111a

15. Duerig, T., Pelton, A. R., Stockel, D. (1999). An overview of nitinol medical applications. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 273275, 149–160.

16. Laves, F. ve Wallbaum, H. J. (1939). Zur Kristallchemie von Titan-Legierungen. *Naturwissenschaften*, 27(40), 674–675. https://doi.org/10.1007/BF01494992

17. Berman, H. A., West, E. D., Rozner, A. G. (1967). Anomalous Heat Capacity of TiNi. *Journal of Applied Physics*, 38(11), 4473–4476. https://doi.org/10.1063/1.1709151

18. Polonis, D. H. ve Parr, J. G. (1956). Phase Transformations in Titanium-Rich Alloys of Nickel and Titanium. *JOM*, 8(5), 531–536. https://doi.org/10.1007/BF03377723

19. Wasilewski, R. J., Butler, S. R., Hanlon, J. E., & Worden, D. (1971). Homogeneity range and the martensitic transformation in TiNi. *Metallurgical Transactions*, 2(1), 229–238. https://doi.org/10.1007/BF02662662

20. Batalu, D., Guoqiu, H., Aloman, A., Coşmeleaţă, G., & Liu, X. (2022). A review on TiNi shape memory alloys (SMA) used for medical applications. Recycling aspects. The Danube River Environment and Education, 5, 20-25.

21. Bhattacharya, K. (2003). *Microstructure of martensite. Why it forms and how give rise to the shape-memory effect*. Oxford University Press.

22. Srinivasaiah, S., Shivanna, M., T N, R. (2011, October). *Evaluation of Shape Memory Effect In Cu-Zn-Ni Shape Memory Alloy.* SMST 2011'de sunuldu.

23. Delaey, L., Krishnan, R., Tas, H., Warlimont, H. (1974). Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations. *Journal of Materials Science*, 9, 1521–1535. https://doi.org/10.1007/BF00552939

24. Krishnan, R., Delaey, L., Tas, H., Warlimont, H. (1974). Thermoplasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations - Part 2 The macroscopic mechanical behaviour. *Journal of Materials Science*, 9, 1536–1544. https://doi.org/10.1007/BF00552940

25. Fu, C. H., Sealy, M. P., Guo, Y. B., Wei, X. T. (2014). Austenite–martensite phase transformation of biomedical Nitinol by ball burnishing. *Journal of Materials Processing Technology*, 214(12), 3122–3130. https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2014.07.019

26. Olson, G. ve Cohen, M. (1975). Thermoelastic behavior in martensitic transformations. *Scripta Metallurgica*, 9, 1247–1254. https://doi.org/10.1016/0036-9748(75)90418-4.

27. Wayman, C. M. (2013). Shape Memory Alloys. *MRS Bulletin*, 18, 49–56. https://doi.org/10.1557/S0883769400037350

28. Ortín, J. ve Planes, A. (1988). Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metallurgica*, 36, 1873–1889. https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90291-X

29. Yang, S., Kang, S., Lim, Y.-M., Lee, Y.-J., Kim, J.-I., & Nam, T.-H. (2010). Temperature profiles in a Ti–45Ni–5Cu (at%) shape memory alloy developed by the Joule heating. *Journal of Alloys and Compounds*, 490. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.069

30. Jean, R. ve Tsai, J. (1994). Effects of hot working on the martensitic transformation of Ni-Ti alloy. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 30(8), 1027-1030. https://doi.org/10.1016/0956-716X(94)90549-5

31. Filip, P., Rusek, J., Mazanec, K. (1991). Effects of work hardening and heat treatment on the phase transformation behaviour of Ti50.6 at.% Ni alloys. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 82(6), 488-491. https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90764-E

32. Tsuji, K. ve Nomura, K. (1990). The influence of cold working on transformation properties of NiTiCu alloys. *Scripta Metallurgica Et Materialia*, 24, 2037–2042. https://doi.org/10.1016/0956-716X(90)90482-V

33. Tsuji, K. ve Nomura, K. (1992). Effects of Ni-Ti-Cu alloy composition and heat treatment temperature after cold working on phase transformation characteristics. *Journal of Materials Science ,* 27, 2199–2204. https://doi.org/10.1007/BF01117937

34. Cayron, C. (2014). Lattice distortion and atomic displacements during the fcc/bcc martensitic transformation. *Acta Materialia*, 96, 189-202.

35. Garcia-Mateo, C., Caballero, F. G., Bhadeshia, H. K. D. H. (2003). Development of Hard Bainite. *ISIJ International*, 43(8), 1238–1243. https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.1238.

36. Jin, Y. (2002). A direct method for the crystallography of martensitic transformation and its application to TiNi and AuCd. *Acta Materialia*, 50, 2967–2987. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00123-4

37. Peigney, M. (2013). Energy-minimizing Strains in Martensitic Microstructures. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 61(6), 1489 – 1510.

38. Waitz, T., Spišák, D., Hafner, J., Karnthaler, H. (2007). Size-dependent martensitic transformation path causing atomic-scale twinning of nanocrystalline NiTi shape memory alloys. *EPL (Europhysics Letters)*, 71, 98. https://doi.org/10.1209/epl/i2005-10061-y

39. Ojha, A. ve Sehitoglu, H. (2016). Critical Stresses for Twinning, Slip, and Transformation in Ti-Based Shape Memory Alloys. *Shape Memory and Superelasticity*, 2, 180-195. https://doi.org/10.1007/s40830-016-0061-4

40. Karaman, I., Kulkarni, A., Luo, Z. (2005). Transformation behaviour and unusual twinning in a NiTi shape memory alloy ausformed using equal channel angular extrusion. *Philosophical Magazine,* 85, 1729–1745. https://doi.org/10.1080/14786430412331331961

41. Mizar, S. ve Pryputniewicz, R. (2003). Characterization of NiTiNOL for Smart Structural Systems using ACES Methodology. *MRS Proceedings*, 785. https://doi.org/10.1557/PROC-785-D7.11

42. Saburi, T., Tatsumi, T., Nenno, S. (1982). Effects of heat treatment on mechanical behavior of Ti-Ni alloys. *Le Journal De Physique Colloques,* 43, 261-266. https://doi.org/10.1051/jphyscol:1982435

43. Holman, H., Kavarana, M. N., Rajab, T. K. (2021). Smart materials in cardiovascular implants: Shape memory alloys and shape memory polymers. *Artificial Organs*, 45(5), 454–463. https://doi.org/https://doi.org/10.1111/aor.13851

44. Pelton, A., Duerig, T. W., Berg, B., Hodgson, D., Mertmann, M., Mitchell, M., Proft, J., Wu, M., Yang, J. (2005). Nitinol medical devices. *Advanced Materials and Processes*, 163, 63–65.

45. Wasilewski, R. J. (1971). The effects of applied stress on the martensitic transformation in TiNi. *Metallurgical Transactions*, 2(11), 2973–2981. https://doi.org/10.1007/BF02814943

46. Zhang, L., Zhang, Y. Q., Jiang, Y. H., Zhou, R. (2015). Superelastic behaviors of biomedical porous NiTi alloy with high porosity and large pore size prepared by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds,* 644, 513–522. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2015.05.063

47. Otsuka, K. ve Kakeshita, T. (2002). Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments. *MRS Bulletin*, 27(2), 91–100. https://doi.org/10.1557/mrs2002.43

48. Frenzel, J., Wieczorek, A., Opahle, I., Maaß, B., Drautz, R., Eggeler, G. (2015). On the effect of alloy composition on martensite start temperatures and latent heats in Ni–Ti-based shape memory alloys. *Acta Materialia*, 90, 213-231. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.02.029

49. Frenzel, J., George, E., Dlouhy, A., Somsen, C., Wagner, M., Eggeler, G. (2010). Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*, 58, 3444–3458. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.02.019

50. Wang, L., Wang, C., Zhang, L., Chen, L., Lu, W., Zhang, D. (2016). Phase transformation and deformation behavior of NiTi-Nb eutectic joined NiTi wires. *Scientific Reports*, 6. https://doi.org/10.1038/srep23905

51. Chang, P.-C., Ko, M. L., Ramachandran, B., Kuo, Y.-K., Chien, C., Wu, S. K. (2017). Comparative study of R-phase martensitic transformations in TiNi-based shape memory alloys induced by point defects and precipitates. *Intermetallics*, 84, 130–135. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.01.008

52. Khalil-Allafi, J., Amin-Ahmadi, B., Zare, M. (2010). Biocompatibility and corrosion behavior of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 30, 1112–1117. https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.06.007

53. Liu, Y., Xie, Z., van Humbeeck, J., Delaey, L. (1998). Asymmetry of stress–strain curves under tension and compression for NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*, 46(12), 4325–4338. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00112-8

54. Taylor, A. ve Floyd, R. W. (1950). Precision measurements of lattice parameters of non-cubic crystals. *Acta Crystallographica*, 3(4), 285–289. https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0365110X50000732

55. Michal, G. M. ve Sinclair, R. (1981). The structure of TiNi martensite. *Acta Crystallographica Section B*, 37(10), 1803–1807. https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0567740881007292

56. Kudoh, Y., Tokonami, M., Miyazaki, S., Otsuka, K. (1985). Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.%Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method. *Acta Metallurgica*, 33, 2049–2056. https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90128-2

57. Mueller, M. H. ve Knott, H. W. (1963). The Crystal Structures of Ti2Cu, Ti2Ni, Ti4Ni2O, and Ti4Cu2O. *Transactions of American Institute of Metallurgical Engineers*, 227. https://www.osti.gov/biblio/4712302

58. Nishida, M., Wayman, C. M., Kainuma, R., Honma, T. (1986). Further electron microscopy studies of the Ti11 Ni14 phase in an aged Ti-52at%Ni shape memory alloy. *Scripta Metallurgica*, 20, 899–904. https://doi.org/10.1016/0036-9748(86)90463-1

59. Nishida, M. ve Wayman, C. M. (1987). PHASE TRANSFORMATIONS IN Ti//2Ni//3 PRECIPITATES FORMED IN AGED Ti-52 At. Pct Ni. *Metallurgical Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science,* 18, 785–799.

60. Hara, T., Ohba, T., Otsuka, K., Nishida, M. (1997). Phase Transformation and Crystal Structures of Ti2Ni3 Precipitates in Ti-Ni Alloys. *Materials Transactions*, 38, 277–284. https://doi.org/10.2320/matertrans1989.38.277

61. Weinert, K. W., Petzoldt, V. (2004). Machining of NiTi based shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing,* 378, 180–184. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.344

62. Conde, Y., Despois, J.-F., Goodall, R., Marmottant, A., Salvo, L., San Marchi, C., Mortensen, A. (2006). Replication Processing of Highly Porous Materials. *Advanced Engineering Materials*, 8, 795–803. https://doi.org/10.1002/adem.200600077

63. Siegel, R. A. (1993). Characterization of porous solids IIF. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing and K.K. Unger, eds., Elsevier, Amsterdam, 1991, *Journal of Controlled Release,* 23, 183–184. https://doi.org/10.1016/0168-3659(93)90045-7

64. ALOthman, Z. A. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials,* 5(12), 2874–2902. https://doi.org/10.3390/ma5122874

65. Arrua, R., Strumia, M., Igarzabal, C. (2009). Macroporous Monolithic Polymers: Preparation and Applications. *Materials*, 2. https://doi.org/10.3390/ma2042429

66. Chen, Y., Wang, N., Ola, O., Xia, Y., Zhu, Y. (2020). Porous ceramics: Light in weight but heavy in energy and environment technologies. *Materials Science and Engineering R Reports*, 143, 100589. https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100589

67. Castro, G. ve Nutt, S. (2012). Synthesis of syntactic steel foam using mechanical pressure infiltration. *Materials Science and Engineering: A*, 535, 274–280. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.084

68. Banhart, J. (2006). Metal Foams: Production and Stability. *Advanced Engineering Materials*, 8. https://doi.org/10.1002/adem.200600071

69. Miyoshi, T., Itoh, M., Kitahara, A. (2000). ALPORAS Aluminum Foam: Production Process, Properties, and Applications. *Advanced Engineering Materials*, 2, 179–183. https://doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(200004)2:4%3C179::AID-ADEM179%3E3.0.CO;2-G

70. Bansiddhi, A., Sargeant, T. D., Stupp, S. I., Dunand, D. (2008). Porous NiTi for bone implants: A review. *Acta Biomaterialia*, 4, 773–782. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.02.009

71. Saadatfar, M., García-Moreno, F., Hutzler, S., Sheppard, A. P., Knackstedt, M., Banhart, J., Weaire, D. (2009). Imaging of metallic foams using X-ray micro-CT. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* 344, 107–112. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.01.008

72. Bock, J. ve Jacobi, A. (2013). Geometric classification of open-cell metal foams using X-ray micro-computed tomography. *Materials Characterization*, 75, 35–43. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.10.001

73. Masso-Moreu, Y. ve Mills, N. J. (2003). Impact compression of polystyrene foam pyramids. *International Journal of Impact Engineering*, 28, 653–676. https://doi.org/10.1016/S0734-743X(02)00148-3

74. Barrios, M. ve Sciver, S. W. (2013). Thermal conductivity of rigid foam insulations for aerospace vehicles. *Cryogenics,* 55(56), 12-19. https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2012.11.004

75. Jiang, L., Xiao, H., An, W., Zhou, Y., Sun, J. (2014). Correlation study between flammability and the width of organic thermal insulation materials for building exterior walls. *Energy and Buildings*, 82, 243–249. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.06.013

76. Caccia, L., Nespeca, M. (2006). Industrial production printers - DReAM. *Digital Printing of Textiles,* 84–97. https://doi.org/10.1533/9781845691585.1.84

77. Arlt, E. (1982). The Influence of Increasing Particle Coordination on Densification of Spherical Powders. *Acta Metallurgica*, 30, 1883–1890. https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90028-1

78. Mutaib, A. H., Dhaher, N. H., BaqerMohsin, N. M., Aljamali, N. M. (2019). Review on Photoelectrical Cells and (Chemo-Engineering)-Treatment of Corrosion in Machines. *International Journal of Photochemistry*, 5(1), 37-48.

79. Dallair, M. ve Furrer, D. (2004). Quantitative metallography of titanium alloys. *Advanced Materials and Processes,* 162, 25–28.

80. Gibson, L. J. ve Ashby, M. F. (1997). *Cellular Solids: Structure and Properties*. In Cambridge Solid State Science Series (2nd ed.). Cambridge University Press. https://doi.org/DOI: 10.1017/CBO9781139878326

81. Galos, J. (2017). *Advanced Teaching and Research with CES Selector.* 8th NAMES North American Materials Education Symposium 2017'de sunulmuştur, Boston.

82. Banhart, J. (2005). Aluminium foams for lighter vehicles. *International Journal of Vehicle Design*, 37. https://doi.org/10.1504/IJVD.2005.006640

83. Miao, X. ve Sun, D. (2010). Graded/Gradient Porous Biomaterials. *Materials*, 3(1), 26–47. https://doi.org/10.3390/ma3010026

84. Andersen, O., Waag, U., Schneider, L., Stephani, G., Kieback, B. (2000). Novel Metallic Hollow Sphere Structures. *Advanced Engineering Materials*, 2, 192–195. https://doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(200004)2:4<192::AID-ADEM192>3.0.CO;2-

85. Banhart, J. (2000). Manufacturing routes for metallic foams. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society,* 52(12), 22–27. https://doi.org/10.1007/s11837-000-0062-8

86. Kim, K. ve Okazaki, K. (1992). Nano-Crystalline Consolidation of MA Powders by EDC. *Materials Science Forum.* 88, 553-560.

87. Kränzlin, N. ve Niederberger, M. (2015). Controlled Fabrication of Porous Metals from the Nanometer to the Macroscopic Scale. *Materials Horiz*ons, 2, 359-377. https://doi.org/10.1039/C4MH00244J

88. Banhart, J. (2006). Metal Foams: Production and Stability. *Advanced Engineering Materials*, 8(9), 781-794. https://doi.org/10.1002/adem.200600071

89. Ramírez, M. F. ve María, A. (2016). *Productıon Of Hıghly Porous Al-Nı Foams By Powder Metallurgy Usıng Dolomıte As A Foamıng Agent*. Yayınlanmış yüksek lisans tezi, Concordia University, Montreal.

90. Varma, A. ve Lebrat, J. P. (1992). Combustion synthesis of advanced materials. *Chemical Engineering Science*, 47(9–11), 2179–2194. https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)87034-N

91. Moore, J. J. ve Feng, H. J. (1995). Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. *Progress in Materials Science*, 39(4), 243–273. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0079-6425(94)00011-5

92. Rosa, R., Veronesi, P., Leonelli, C. (2022). Use of combustion synthesis/ self-propagating high- temperature synthesis (SHS) for the joining of similar/dissimilar materials. *Joining Processes for Dissimilar and Advanced Materials*, 63–79. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85399-6.00013-8

93. Sytschev, A. E. ve Merzhanov, A. G. (2009). SHS in microgravity: Optimistic insight into the future. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 18(3), 200. https://doi.org/10.3103/S106138620903011X

94. Yushin, D., Smirnov, A., Solis Pinargote, N., Peretyagin, P., Torrecillas, R. (2015). Modeling Process of Spark Plasma Sintering of Powder Materials by Finite Element Method. *Materials Science Forum*, 834, 41–50. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.834.41

95. 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(1–2), 181–187. https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2004.04.068

96. Petrovskiy, P., Travyanov, A., Cheverikin, V., Chereshneva, A., Sova, A., Smurov, I. (2020). Effect of encapsulated hot isostatic pressing on properties of Ti6Al4V deposits produced by cold spray. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 107. https://doi.org/10.1007/s00170-020-05080-9

97. 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. https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2011.12.008

98. Lascano, S., Arévalo, C., Montealegre-Meléndez, I., Muñoz, S., Rodriguez-Ortiz, J. A., Trueba, P., Torres, Y. (2019). Porous Titanium for Biomedical Applications: Evaluation of the Conventional Powder Metallurgy Frontier and Space-Holder Technique. *Applied Sciences*, 9, 982. https://doi.org/10.3390/app9050982

99. Atwater, M., Guevara, L., Darling, K., Tschopp, M. (2018). Solid State Porous Metal Production: A Review of the Capabilities, Characteristics, and Challenges. *Advanced Engineering Materials*, 20, 1700766. https://doi.org/10.1002/adem.201700766

100. Es-Souni, M., Es-Souni, M., Fischer-Brandies, H. (2005). Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381, 557–567. https://doi.org/10.1007/s00216-004-2888-3

101. Roy, M., Balla, V., Bandyopadhyay, A., Bose, S. (2008). Laser Processing of Bioactive Tricalcium Phosphate Coating on Titanium for Load-Bearing Implants. *Acta Biomaterialia*, 4, 324–333. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.09.008

102. Balla, V., Bose, S. ve Bandyopadhyay, A. (2009). Fabrication of Porous NiTi Shape Memory Alloy Structures Using Laser Engineered Net Shaping. Journal of Biomedical Materials Research. *Part B, Applied Biomaterials*, 89, 481–490. https://doi.org/10.1002/jbm.b.31238

103. Balla, V., Xue, W., Bose, S., Bandyopadhyay, A. (2009). Laser-assisted Zr/ZrO2 coating on Ti for load-bearing implants. *Acta Biomaterialia*, 5, 2800–2809. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.03.032

104. Balla, V., Banerjee, S., Bose, S., Bandyopadhyay, A. (2009). Direct Laser Processing of Tantalum Coating on Titanium for Bone Replacement Structures. *Acta Biomaterialia*, 6, 2329–2334. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.021

105. Castleman, L., Motzkin, S., Alicandri, F., Bonawit, V. (1976). Biocompatibility of Nitinol alloy as an Implant Material. *Journal of Biomedical Materials Research*, 10, 695–731. https://doi.org/10.1002/jbm.820100505

106. Poon, R., Liu, X., Chung, J., Chu, P., Yeung, K., Lu, W., Cheung, K. (2005). Surface and corrosion characteristics of carbon plasma implanted and deposited nickel-titanium alloy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films,* 23, 525–530. https://doi.org/10.1116/1.1897702

107. Gokmen, U. ve Türker, M. (2014). Investigation of rheological properties of feedstock using the backbone binder polypropylene for injection molding of in718 superalloy powder. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29, 165–174.

108. Aksöz, S., Demir, Ü., Ada, H., Bostan, B. (2020). Rheological Investigation of Prealloyed NiTi Shape Memory Alloy Powders. *Materials Today: Proceedings,* 32, 2–11. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.509

109. Bhattacharjee, A. J., Yost, A. R., Erdeniz, D., Dunand, D. C., Paz y Puente, A. E. (2021). Kirkendall pore evolution during interdiffusion and homogenization of titanium-coated nickel microwires. *Intermetallics,* 134, 107199. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107199

110. Paz y Puente, A. E. ve Dunand, D. C. (2020). Effect of Cr content on interdiffusion and Kirkendall pore formation during homogenization of pack-aluminized Ni and Ni–Cr wires. *Intermetallics*, 117, 106634. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106634

111. Lai, T., Xu, J., Xiao, Q., Tong, Y., Huang, J., Zhang, J., Luo, J., Liu, Y. (2021). Preparation and characterization of porous NiTi alloys synthesized by microwave sintering using Mg space holder. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* 31(2), 485–498. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65511-5

112. Galimzyanov, B. N. ve Mokshin, A. v. (2021). Mechanical response of mesoporous amorphous NiTi alloy to external deformations. *International Journal of Solids and Structures,* 224, 111047. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2021.111047

113. Aihara, H., Zider, J., Fanton, G., Duerig, T. (2019). Combustion Synthesis Porous Nitinol for Biomedical Applications. *International Journal of Biomaterials,* 2019, 4307461. https://doi.org/10.1155/2019/4307461



Gazili olmak ayrıcalıktır