

# NİTI ÖNALAŞIMLI TOZLARINDAN ŞEKİL BELLEKLİ MALZEMELERİN ÜRETİLEBİLİRLİĞİ ÜZERİNE MEKANİK ALAŞIMLAMA VE Cu'NUN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Ekrem Emre ELVERİŞLİ

# YÜKSEK LİSANS TEZİ METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARALIK 2019

Ekrem Emre ELVERİŞLİ tarafından hazırlanan "NiTi ÖNALAŞIMLI TOZLARINDAN ŞEKİL BELLEKLİ MALZEMELERİN ÜRETİLEBİLİRLİĞİ ÜZERİNE MEKANİK ALAŞIMLAMA VE Cu'NUN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Bülent BOSTAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi	
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.	

.....

Başkan: Prof. Dr. Ahmet GÜRAL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Sinan AKSÖZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Pamukkale Üniversitesi Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 13/12/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu çalışmanın Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

### ETİK BEYAN

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

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

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

Ekrem Emre ELVERİŞLİ 13/12/2019

## NiTi ÖNALAŞIMLI TOZLARINDAN ŞEKİL BELLEKLİ MALZEMELERİN ÜRETİLEBİLİRLİĞİ ÜZERİNE MEKANİK ALAŞIMLAMA VE Cu'NUN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

#### (Yüksek Lisans Tezi)

### Ekrem Emre ELVERİŞLİ

### GAZİ ÜNİVERSİTESİ

### FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

#### Aralık 2019

### ÖZET

Bu çalışmada, şekil bellek özelliği gösteren ön alaşımlı NiTi tozlarına, atomik ağırlıkça %2, %4, %6, %8 ve %10 Cu ilave edilen tozlar speks cihazında mekanik alaşımlandırılmıştır. Sonrasında 660 MPa basınçta sıcak preslenen numuneler 1100°C sıcaklıkta, 90 dakika sinterleme işlemi yapılmıştır. Devamında numunelerin yoğunlukları hesaplanarak gözeneklilik oranları belirlenmiştir. Optik mikroskop altında yapılan incelemelerde taneler arasında bağ oluşumlarına ve bileşenlerin yoğunluklarına bağlı olarak ortava çıkan kontrast farklılıklarının faz değişimleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kontrastlardaki değişikliklere bağlı olarak numunelerin morfolojilerinin karşılaştırmaları ve tane içinde oluşan fazları inceleyebilmek için SEM'de analizler yapılmıştır. SEM cihazına entegre çalışan EDS cihazında tanelerin merkezinden birleşme noktalarına ve tane dışına olmak üzere bir çizgi üstünde yapılan çizgisel analizleri ve tane içindeki elementlerin difüzyon mekanizmaları incelenmiştir. Vickers sertlik değerleri ölçülen numunelerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak sertlik değerlerinde farklılıkların olduğu gözlenmiştir. Sinterlenen numunelerin XRD analizlerinin sonucuna bakıldığında şekil bellek etkisinin ortaya çıkabilmesi için Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, martenzitik (B19') ve östenitik (B<sub>2</sub>) gibi fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir.

Bilim Kodu	:	91528
Anahtar Kelimeler	:	Şekil Bellek, NiTi, Sinterleme
Sayfa Adedi	:	79
Danışman	:	Prof. Dr. Bülent BOSTAN

## INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MECHANICAL ALLOYING AND Cu ON THE PRODUCIBILITY OF SHAPE MEMORY MATERIALS FROM NITI PRE-ALLOY POWDERS

### (M. Sc. Thesis)

### Ekrem Emre ELVERİŞLİ

### GAZİ UNIVERSITY

### GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

#### December 2019

### ABSTRACT

In this study, Cu powders within a range of 2%, 4%, 6%, 8% and 10% atomic weight were added to pre-alloy NiTi powders that indicate shape memory feature and mechanically alloyed in a spex device. Then the samples were pressed hot at 660 MPa pressure and sintered at 1100°C for 90 minutes. In the continuation, the density of the samples was calculated and porosity ratios were determined. Contrast differences were occurred, in the examination under an optical microscope, due to the formations between grains and density of components. The effect of contrast difference on phase changes was examined. To compare the morphology of the samples depending on the changes in the contrasts and to examine the phases formed in the grain, analysis were made in SEM. In the EDS device that functions integrated into the SEM device, linear analysis on a line from the center of the grains to the junction points and outside of the grain and the diffusion mechanisms of the elements in the grain were examined. Vickers hardness values were found to have differences in hardness values depending on the chemical composition of the samples. When the results of XRD analysis of sintered samples were examined, it was found that Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, martensitic (B19') and austenitic (B2) phases were needed to be formed to shape memory effect to take place.

Science Code	:	91528
Key Words	:	Shape memory, NiTi, Sinter
Page Number	:	79
Supervisor	:	Prof. Dr. Bülent BOSTAN

### TEŞEKKÜR

Yüksek lisans programına kabul edilmemden itibaren devam eden süreçte gerek kendisinden aldığım dersler ile gerekse bilim ve sanayinin ihtiyaç duyduğu araştırma konularında sahip olduğu bilgi ve tecrübelerini paylaşan ve desteğini her fırsatta gösteren çok değerli hocam Prof. Dr. Bülent BOSTAN'a sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda geçen deneysel çalışmalarımda teorik ve pratik konularda benimle her firsatta büyük bir sabırla çalışan, yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Sinan AKSÖZ'e, ayrıca Arş. Gör. Naci Arda TANIŞ'a, Öğr. Gör. Ufuk TAŞÇI, Öğr. Gör. Dr. Onur ALTUNTAŞ, Uzm. Dr. Meryem POLAT'a, Caner Emre AKÇAY'a, Zeynep KÖKSOY'a ve bölümde tanıdığım bütün arkadaşlarıma, özellikle de aynı çalışma ekibinde olmaktan büyük mutluluk duyduğum arkadaşım Gülizar ALTINIŞIK'a gönülden teşekkür ederim.

Bugünlere kadar gelmemde emeği geçen kıymetli ailem hakkını asla ödeyemeyeceğim annem Emine ELVERİŞLİ, babam Aladdin ELVERİŞLİ ve moral kaynağım kardeşlerim Ayşenur ELVERİŞLİ, M. Fatih ELVERİŞLİ'ye en derin sevgi ve saygılarımla teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZETiv
ABSTRACT
TEŞEKKÜRv
İÇİNDEKİLERv
ÇİZELGELERİN LİSTESİiz
ŞEKİLLERİN LİSTESİ
RESİMLERİN LİSTESİxi
SİMGELER VE KISALTMALAR xii
1. GİRİŞ
2. ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLAR VE TOZ METALURJİSİ
2.1. Toz Metalurjisi
2.1.1.Toz Metalurjisinin Avantajları
2.1.2. Toz Metalurjisi Yönteminin Dezavantajları10
2.2. Nikel-Titanyum Faz Diyagramı10
2.3. Şekil Bellekli Alaşımlarda Martenzitik Faz Dönüşümleri12
2.4. Şekil Bellekli Alaşımların Süperelastik Özelliği15
2.5. Martenzitik Fazın Dönüşüm Termodinamiği16
2.6. NiTi Alaşımlarda Kristal Yapı
2.7. Şekil Bellek Özelliğine Sahip Alaşımlar23
2.8. Şekil Bellekli Alaşımlarının Kullanım Alanları23
3. LİTERATÜR TARAMASI25
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

## Sayfa

4.1. Tozların Hazırlanması ve Mekanik Alaşımlama	
4.2. Presleme İşlemi	
4.3. Ham Yoğunluk Ölçümleri	35
4.4. Sinterleme İşlemi	35
4.5. Yoğunluk Ölçümü	
4.6. Metalografik İşlemler ve Optik Mikroskop İncelemeleri	
4.7. XRD Analizleri	
4.8. DSC Analizi	
4.9. SEM-EDS Analizi	
4.10. Sertlik Analizi	40
5. DENEYSEL BULGULAR	43
5.1. Yoğunluk Ölçümleri	43
5.2. Mekanik Alaşımlanmış Tozların XRD Analizi	44
5.3. Sinterleme Sonrası Sertlik Sonuçları	45
5.4. Sinterleme Sonrası XRD Analiz Sonuçları	46
5.5. DSC Analizi	50
5.6. Optik Mikroskop Analizi	54
5.7. SEM – EDS Analizi	56
5.8. Çekme Testi	64
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	67
6.1. Sonuçlar	67
6.2. Öneriler	69
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	

# ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Ön alaşımlı NiTi tozuna ait ağırlıkça ve atomik oranları	32
Çizelge 4.2. Hazırlanan toz karışımlarının ağırlıkça oranları	
Çizelge 5.1. 1100°C'de 1,5 saat sinterlenen numunelerin ham ve tam yoğunlukla	ırı43

# ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil Sayfa
Şekil 2.1. Toz metalurjisi ile üretilmiş parçaların kullanım alanları8
Şekil 2.2 TiNi Faz Diyagramı (B2 ve Ti <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> fazlarınında bulunduğu)11
Şekil 2.3. Şekil hatırlama etkisi ve süperelastiklik mekanizmalarının şekilleri
Şekil 2.4. Martenzit kristalinin şekli, dönüşüm ve yüzey düzlemlerinin gösterimi14
Şekil 2.5. Şekil bellekli alaşımlarda süper elastiklik özelliği15
Şekil 2.6. ŞBE (sabit yük), süper elastikiyet (sabit sıcaklık) için ideal histerisis eğrileri16
Şekil 2.7. Östenit ve martenzit fazlarının sıcaklık ve serbest enerjiye bağlı dönüşüm diyagramı ve bunların martenzitik dönüşümlerle ilişkisi
Şekil 2.8. Termoelastik olmayan Fe-Ni ve termoelastik Au-Cd martenzitik dönüşümlerinin sıcaklık histerisisleri
Şekil 2.9. B19' martenzit yapısının gösterimi19
Şekil 2.10. B2 den R fazına kafes dönüşümü
Şekil 2.11. Ti50Ni50-xCux alaşımları için Cu oranının dönüşüm sıcaklığına etkisi21
Şekil 2.12. B2 ana fazı ve iki tür martenzit fazı (B19 ve B19') arasında yapı ilişkisi22
Şekil 4.1. Vickers sertlik ölçümünün şematik gösterimi40
Şekil 5.1. Mekanik alaşımlanmış tozların XRD sonuçları44
Şekil 5.2. NiTi sertlik değeri46
Şekil 5.3. %6 oranındaki Cu sertlik değeri
Şekil 5.4. NiTi+%2 Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası XRD sonucu
Şekil 5.5. NiTi+%4 Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası XRD sonucu
Şekil 5.6. NiTi+%6 Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası XRD sonucu
Şekil 5.7. NiTi+%8 Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası XRD sonucu
Şekil 5.8. NiTi+%10 Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası XRD sonucu

## Şekil

# RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Al, Fe ve Cu tozlarına ait optik mikroskop görüntüsü	31
Resim 4.2. Ön alaşımlı NiTi tozlarına ait optik mikroskop görüntüsü	32
Resim 4.3. Spex Tipi Alaşımlama Cihazı	33
Resim 4.4. Presleme prosesindeki techizatlar	34
Resim 4.5. Sinterlemenin yapıldığı tüp fırını	35
Resim 4.6. Optik mikroskop	37
Resim 4.7. XRD analiz cihazı	38
Resim 4.8. DSC analiz cihazı	38
Resim 4.9. SEM - EDS cihazı ve analiz ünitesi	39
Resim 4.10. (a) Çekme Cihazı ve (b) çekme numunesi şekillendirme kalıbı	41
Resim 5.1. Preslenmiş numuneye ait görüntü	45
Resim 5.2 a) NiTi-%2 Al b) NiTi-%4 Fe c) NiTi-%8 Cu numunenin optik mikroskop görüntüsü	54
Resim 5.3. a) 1 no'lu b) 2 no'lu c) 3 no'lu d) 4 no'lu e) 5 no'lu numunenin optik mikroskop görüntüsü	55
Resim 5.4. Çekme testi öncesi numunelerin görüntüsü	64
Resim 5.5. Çekme testi sonrası numunelerin görüntüsü	64

### SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
As	Östenit başlama sıcaklığı
Af	Östenit bitiş sıcaklığı
Å	Angstrom
α΄΄	Martenzit ortorombik faz
B19′	Martenzit monoklinik faz
B2	Östenit fazın kristal yapısı
°C	Santigrat derece
K	Kelvin
Ms	Martenzit başlama sıcaklığı
Mf	Martenzit bitiş sıcaklığı
μ	Mikro
R	Rombohedral faz
Ω	Ohm
Kısaltmalar	Açıklamalar
cm <sup>3</sup>	Santimetre küp
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetre
EDS	Enerji dağılım spektrometre
g	Gram
HV	Vickers sertlik değeri
mm	Milimetre
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
ŞBA	Şekil bellekli alaşım
XRD	X ışını kırınım

### 1. GİRİŞ

Malzeme bilimi ile ilgilenenler malzemelerin özelliklerini ve performansını iyileştirmeye yönelik sürekli olarak bilimsel araştırmalar yapmışlardır. Geleneksel termal ve kimyasal modifikasyonların, mekanik ve termomekanik işleme yöntemleri sayesinde fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde önemli ölçüde iyileştirmeler sağlandı. Buna rağmen, artan talepler geleneksel malzemelerin "daha sıcak, daha güçlü, daha sert ve daha hafif " olan ileri düzeyde malzemelerin tasarımı ve geliştirilmesine yol açmıştır. Gelişen teknoloji sayesinde gereksinimlerde de farklılıklar meydana gelmiştir. Aynı malzemenin farklı ihtiyaçları tek seferde karşılayabilmesi Şekil Bellekli Alaşımlar (ŞBA) diye adlandırılan ve belirli bir ısıl işleme maruz kaldıktan sonra eski şekil ve ölçüsünü hatırlama yeteneğini gösteren metalik malzeme grubunu oluşturmaktadır. Genellikle, bu malzemeler nispeten düşük sıcaklıklarda plastik olarak deforme edilebilir ve daha yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında ise deformasyon öncesi şekillerine dönebilirler [1].

SBA'da ilk adım, 1890 yılında Adolf Martens tarafından çeliklerdeki martenzitik faz dönüşümünün keşfi ile gerçekleştirilmiştir. Martenzitik dönüşümün metalurjik incelemeleri yoğun olarak 1900'lü yıllarda gerçekleştirilmiştir. 1930'lardan sonra bazı alaşımların, sıcaklığın ve gerilimin etkisiyle daha büyük oranda şekil değiştirdiğinin farkına varılmasıyla, bu alanda bilimsel çalışmalara başlanmıştır. 1932 yılında altın-kadmiyum (AuCd) alaşımında yapılan ısıl işlemler esnasında farkına varılan büyük oranda şekil değişiminin incelenmesi sonucunda, meydana gelen şekil değişiminin belli sıcaklık aralıklarında olduğu görülmüştür. Martenzitik dönüşüm, Fe-C sisteminde olduğu gibi geridönüşü olmayan bir süreç olarak kullanılmıştır. Termoelastik martenzit dönüşüm kavramı, CuZn ve CuAl alaşım yapılarının termal geri dönüşümle martenzitik yapılarının deneysel calışmaları, Kurdjumov ve Khandros tarafından 1949 yılında tanıtılmıştır. Bu özellikilerleyen yıllarda başka birçok alaşımda, özellikle bakır ve nikel esaslı alaşımlarda, en belirgin olarak da nikel-titanyum (NiTi) alaşımında görülmüştür. Bu alaşımlara yüksek miktarda kalıcı şekil değişimi uygulandığında, alaşımın belirli bir sıcaklığa getirilmesiyle ilk şekline geri dönmesi, şekil bellek kavramını ortaya çıkarmıştır. Böylece ŞBA kavramı bilimsel literatüre girmiştir [2,3].

Toz metalurjisi (TM) ile malzeme üretimi hızla gelişim gösteren bir üretim metodu haline gelmiştir. TM ile üretim yöntemi, karıştırılmış metal tozlarının, oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıklarda, imalatı yapılacak olan parçanın şekil ve ölçülerine sahip kalıp içerisinde preslenerek şekillendirme ve sonrasında daha önceden belirlenmiş bir sıcaklıkta sinterlemesi ile gerçekleştirilen bir imalat şeklidir [4].

Sektörel odaklı bu gereksinimlerin başında yüksek performanslı, hafif ve dayanıklı, aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda kararlılık gösteren malzemelere azami ölçüde ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ihtiyaçlara cevap verebilmek için deneysel ve pratik olarak birçok uygulamalar yapılmış ve yapılmaya devam edecektir. Uygulanan yöntemlerin gelişme süreci ile birlikte döküm gibi geleneksel yaygın yöntemlerin kullanımı da giderek artmıştır. Katı hal uygulama metotlarının başında gelen toz metalurjisi geleneksel ve diğer ileri teknoloji yöntemlerine göre sağladığı en önemli avantajı denge diyagramlarındaki kriterlerin haricinde hemen hemen her malzemeye uygulanabilirliğidir. Ayrıca kolay üretilebilirliği, karmaşık şekilli parçaların imalat kolaylığı, ekonomik olması ve yoğunluk kontrolünün sağlanması gibi birçok avantajı bulunmaktadır [4].

Toz metalurjisi; sprey biriktirme, döküm, vs. gibi geleneksel olarak bilinen yöntemler, genel olarak ex-situ (dış kaynaklı) tekniği ile malzeme elde etmek için kullanılır. İnsitu(içinde oluşan) metotlar ise kompozit malzeme oluşması esnasında elementler ve bileşimler kendi içinde bir takım kimyasal reaksiyonlar sayesinde meydana gelebilmektedir. Mekanik özelliklerin en iyi şekilde ortaya çıkmasını sağlayan, termodinamik kararlılık bakımından gayet iyi, ara yüzeyler arası güçlü bağlanma, boyutsal incelik ve dağılımdaki homojenliği in-situ tekniğini dikkat çekici bir hale getirmiştir [5,6].

Son zamanlarda nano boyutlu seramiklerin üretilebilmesi için bazı teknikler kullanılmaktadır. Bu tekniklerden bazıları reaktif püskürtme, kimyasal buhar biriktirme ve yüksek enerjili öğütme (mekanokimyasal sentez) örnek olarak verilebilir [7,8].

Toz metalurjisi (TM) yöntemi ile üretilen malzemelerin büyük bir kısmını diğer geleneksel yöntemler ile üretmek neredeyse imkânsız ya da çok zordur. Fakat mekanik alaşımla (MA) kullanılarak ve devamındaki işlemler ile birlikte teknolojik olarak oldukça önemli olan yeni malzemelerin üretilmesine imkân tanır. 1960 yıllarda John Benjamin ve arkadaşları INCO (Uluslararası Nikel Şirketi) Paul D.Merica araştırma laboratuvarında mekanik alaşımlama ile özellikle uzay endüstrisinde ihtiyaç olan malzemeleri karşılamak amacıyla geliştirilmiş yeni üretim yöntemlerinden biridir [1,9]. Son yıllarda devam eden çalışmalarda MA tekniği ile oksit dağılımla güçlendirilmiş alaşımların [10,11], intermetalik bileşiklerin [12] ve amorf malzemelerin [13,14] geliştirilmesine yönelik büyük katkı sağlanmıştır. Ayrıca reaktif metaller üzerinde yapılan çalışmalar MA tekniğinin kullanım alanını oldukça yaygınlaştırmıştır. MA yöntemi farklı değirmen (Yatay, titreşimli, atritör vb) farklı bilyalar (seramik, metal ve türevleri) kullanılarak gerçekleştirilen yüksek enerjili bir kuru öğütme tekniği olarak adlandırılır [15]. İşlem sırasında toz-bilya-cidar çarpışmalarıyla, sürekli olarak oluşan kırılma ve soğuk kaynak sonucu yeni karışımlar ve bunların birleşmesinden çeşitli kompozit toz yapıları meydana gelmektedir. Çarpışmalar ve buna bağlı olarak oluşan katı hal difüzyonu ile alaşımlama

Genellikle, karıştırma veya öğütme işlemi, farklı boyutlara sahip tozlarla gerçekleştirilir ve böylece malzemelerin sinterleme ve presleme kabiliyetleri arttırılır. Öğütme işlemi bir işlem kontrol kimyasalı (İKK) ilavesi ile veya ilave olmaksızın hemen her sisteme uygulanabilir. Ancak seçilen yönteme bağlı olarak karıştırıcının hangisi olduğu önemlidir. Sanayide yaygın olarak V tipi veya eksantrik karıştırıcılar kullanılırken karıştırma sırasında tane boyutu incelmesi, homejenizasyon ve ön alaşımlama gerekiyorsa yüksek hızlı değirmenler tercih edilir. Öğütme esnasında meydana gelebilecek yabancı maddelerin ve topaklaşmanın ayırt edilmesi için eleme gibi ilave işlemlere ihtiyaç olabilir. MA işlemi yapılırken kullanılan parametrelerin etkinliği ve biribiri ile ilişkileri oldukça önemlidir. MA'nın yapıldığı haznenin doluluk oranı, öğütme hızı ve süresi, bilya-toz oranı ve kullanılan atmosfer gibi pek çok etmenin optimizasyonu oldukça önemlidir. Malzemede elde edilmek istenilen özelliklere göre farklı işlem kontrol kimyasalları veya atmosfer kullanımı da MA işlemi sırasında da geçerlidir. Bununla birlikte bu işlemlerin yapılması ve kontrol edilmesi ancak ön denemelerle sonuç alınan optimizasyon çalışmaları ile fayda sağlayacaktır [17].

MA sonrası elde edilen tozlar farklı metotlar kullanılarak şekillendirilebilirler. Bu işlem için izostatik presleme, kalıpta presleme, toz ekstrüzyon, üç eksenli presleme, toz enjeksiyonu ve haddeleme gibi birçok metot kullanılmaktadır. Kullanılan tüm bu metotların temel amacı tam yoğunluğa sahip ya da yakın malzeme üretimidir. Ancak her ne kadar MA tozlarının özellikleri yüksek olsa da gözeneklilik ve kalıntıların oluşturduğu

problemler malzeme özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Tozların sıkıştırılmasında kalıp şeklinin karmaşıklığa izin vermemesi, kalıp maliyetleri, kalıp aşınması ve yüksek presleme basınçları karşılaşılan başlıca problemler olarak sayılabilir [17-18-19].

Mekanokimyasal ile yapılan sentez yöntemi kompozit malzemelerin üretilebilmesi için önümüzdeki yıllarda oldukça önemli teknikler arasında gösterilmektedir ve bununla birlikte gelecekte popüler olacaktır [20]. Mekanokimyasal sentezleme, oda sıcaklığı veya daha düşük sıcaklıklar altında, reaksiyon başlangıcında karışım tozlarının bir takım kimyasal reaksiyonlar sonrasında ortaya çıkan katı hal toz malzemelerin sentezleme sağlayan yöntemdir [21].

Bahsi geçen bu kimyasal reaksiyon mekanik alaşımlama işlemi esnasında veya mekanik alaşımlanmış tozların ısıl işlemi sırasında oluşmaktadır. Bu işlem sırasında metal tozları reaktif yapıda olan katı veya gazların varlığında termal olarak kararlı birleşimlerin (karbürler, nitrürler ve metal oksitler) sentezlenmesi için metal tozları ve bu reaktif elementlerin karışımı ile öğütme işlemi uygulanmaktadır. Kararlı yapıya sahip bu bileşimler genellikle in-situ reaksiyonu sonunda ortaya çıkmaktadır [20].

İleri teknoloji malzemeleri; polimerik ve kompozit malzemeler, opto-elektronik malzemeler, akıllı ve işlevsel malzemelerden oluşmaktadır. Bu malzemeler savunma sanayi, biomedikal, otomotiv ve uzay sanayi gibi farklı sektörlerde kullanılmaktadır.

Bunların içerisindeki akıllı ve işlevsel malzemeler belirli bir dış etkene bağlı olarak bir tepki veren malzeme çeşididir. Akıllı malzemelerin birçok çeşidi bulunmaktadır. Bu akıllı malzemeler, şekil hafizalı ve manyetik şekil hafizalı malzemeler, piezo eletrik malzemeler, manyeto striktif malzemeler, pH ve sıcaklığa duyarlı malzemeler, halokromik malzemeler ve kendi kendini onaran malzemeler olarak verilebilir.

Şekil hafizalı malzemeler deforme edilmeden önceki formunu ısı ve/veya deformasyona neden olan yükün kaldırılmasıyla hatırlayan, şekil hafiza etkisi gösteren teknolojik malzemelerdir [22]. Malzemenin hafiza özelliği etkisi ısıtma – soğutma esnasında veya yük altında olup olmama koşulları ile kendisini göstermekle birlikte malzeme bu özellikleri sayesinde iş yapabilme kapasitesine sahiptir. Bu tip özellik gösteren malzemeler, genellikle yüksek teknoloji gerektiren otomotiv, havacılık, biyomedikal ve robotik uygulama

alanlarında, kompleks aktüator, pnömatik ve motor uygulamaları gerektiren alt sistemlerin yerini alabilmektedir.

Termomekanik veya manyetik bir uyarıcı etkisi ile önceki şeklini hatırlayabilen şekil hafızalı alaşımlar şekil hafızalı malzemeler sınıfına girer. Şekil hafızalı alaşımlar benzersiz ve üstün özellikleri nedeniyle son yıllarda çok çeşitli ticari uygulamalarda büyük ilgi uyandırmıştır.

1932 yılında ilk kez akıllı alaşım olarak bulan Arne Ölander [23], 1941 polimerik dental malzemesi için şekil hafiza terimini ilk olarak tanımlayan Vernon [24], 1962 şekil hafizalı materyallerin önemi William Buehler ve Frederick Wang Amerikan Donanma Laboratuvarında (U.S.Naval Ordnance Laboratory-NOL) nikel-titanyumdaki şekil bellek etkisi açıklayana kadar bilinmemiştir [25-26]. Bu malzemeye kısaca NiTiNOL denmiştir.

Şekil bellek ve bununla birlikte süper elastik özelliği gösteren oldukça fazla şekil bellekli alaşım sistemleri vardır. Kullanılan baz metallerine göre altı gruba ayrılan şekil bellek alaşımları Fe, Ag, Co, Au, Cu ve NiTi bazlıdır. Cu esaslı alaşımlar arasında CuAlNi, CuSn, CuZn, CuZnAl, CuAlNiMn, NiTi bazlı alaşımlar arasında NiTiFe, NiTiCu, NiTiCo, NiTiPd, NiTiNb gibi alaşımlar örnek olarak verilebilir [27].

Altı bölüm olarak hazırlanan bu tez çalışmasında giriş bölümünde çalışmanın temelini oluşturan şekil bellekli alaşımlar ile ilgili tarihsel gelişimini, konu hakkında yapılan çalışmalardan ve üretim tekniklerinden kısaca bahsedilip devamında ikinci bölümde toz metalurjisi konusu hakkında bilgi verilmiştir. Toz metalurjisinde üretim teknikleri ve mekanik alaşımlama ile ilgili bilgi verilmiştir. Bu bölümde ayrıca şekil bellekli alaşımlar ilgili detaylı bilgi paylaşılmıştır. Üçüncü bölümü literatürde yapılan bu tez çalışmasına paralellik gösteren çalışmalara yer vermiştir. Dördüncü bölümü deneysel çalışmaları içeren teknik detaylar ile birlikte beşinci bölümde deneysel sonuçları alt başlıklar halinde yorumlar ile birlikte paylaşılmıştır. Son bölümde tez çalışması süresince elde edilen verilerin sonucu ve bunların mantıksal bir bütünlük halinde yorumlaması yapılmıştır.

### 2. ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLAR VE TOZ METALURJİSİ

Teknolojide artan rekabet ile birlikte niteliği yüksek malzemelere gereksinim de artmıştır. Hızla gelişen yazılım sektörü beraberinde yapısında birçok özelliğe sahip yeni malzemelerin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Öncelikli sırada akıllı malzeme olarak isimlendirilen malzeme grubu bu ihtiyaçlara yanıt verebilmektedir. Manyetik alan, nem, sıcaklık ve pH gibi çevresel faktörlerin değişimine göre tepki verebilen malzeme grubuna akıllı malzemeler denilir. Geniş kullanım alanları ve çeşitliliği bu tür malzemelerin tercih edilmesinde ciddi görev almaktadır. Bir malzemenin yapısında herhangi bir etken değişkene bağlı olarak şekil değişimi meydana geliyorsa bu malzemelere şekil bellekli malzemeler denir. Yüksek sıcaklık şekil bellek alaşımları, şekil bellekli polimerler, ince film şekil bellekli malzemeler ve manyetik şekil bellekli alaşımlar; şekil bellekli malzemeler grubuna girer [27]. Belirlenen sıcaklık değerine ulaştığında önceden öğretilmiş formuna geri dönebilen alaşımlara Şekil Bellekli Alaşımlar (ŞBA) denir.

Şekil bellekli alaşımların tarihsel gelişimi, şekil bellek etkisinin görülmesini sağlayan yapı içerisinde bulunan martenzit fazın bulunmasıyla başlamıştır. Çeliklerde bulunan martenzit faz, Adolf Martens'in 1890 yılında keşfinden sonra 1900'lü yıllara kadar metalurji alanında en çok araştırma konularının başında gelmiştir. Fe-C çeliklerinde martenzit fazı tersinmez dönüşümü sergilerken, termoelastik martenzitik dönüşüm ise tersinir dönüşümdür. 1949 yılında Kurdjumov ve Khandros tarafından CuZn ve CuAl alaşımlarında tersinir dönüşüm bulunmuştur. NiTi alaşımının şekil bellek özelliği ise Buehler ve ekibi tarafından 1963 yılında keşfedildi. Mekanik özellikleri bakımından NiTi alaşımının diğer alaşımlara göre üstün nitelikli ve ayrıca şekil bellek özelliğinin olması mühendislik çalışmalarında bu buluşu oldukça önemli kılmaktadır. Naval Ordnance Laboratory (NOL)'de bulunan bu alaşıma NiTiNOL olarak adlandırılmıştır. 1965 yılında NiTi şekil bellek alaşımına Fe ve Co gibi diğer bir alaşım elementi ilavesinin alaşımın dönüşüm sıcaklığına önemli bir düşüşe neden olduğu belirlenmiştir. NiTi şekil bellekli alaşımların bulunmasıyla bu alaşımlar değişik ticari uygulama alanlarında kullanıldı. 1970 yılında biyomedikal sektöründe farklı uygulamalarda tercih edilmiştir. Bunun yanında en önemli sıçrama stentlerin icadı ile görülmüştür [28]. NiTi alaşımının buluşu ile birlikte şekil bellekli alaşımlar aktüatörler, havalandırma, valf ve kablo bağlantıları gibi birçok değişik kullanım yeri bulmuştur.

Önceden öğretilmiş formuna uygun ısıl işlemler ile eski şekline geri dönebilen malzemelere şekil bellekli alaşımlar denir. Şekli bozulmuş alaşım plastik olarak deforme edilip yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılır ve sonrasında eski formuna geri döner.

Şekil bellek özelliğine sahip birçok alaşımın olmasına rağmen en çok tercih edilen şekil bellekli alaşımlar nikel-titanyum alaşımları ve bakır ilaveli alaşımlardır.

Şekil bellek özelliği üzerinde yapılan araştırılmalar şekil bellekli alaşımlarının niteliklerinin geliştirilmesinde büyük ilerleme sağlamıştır.

### 2.1. Toz Metalurjisi

Toz teknolojileri malzeme mühendisleri için üzerinde çalışılacak oldukça derin bir konudur. Kopyalama metodu ile imalatın yanı sıra üretilebilir mamülleri meydana getirirken, oluşan fazların ve gözenekli yapıların belirlenen yerlere yerleştirmede büyük kolaylık sağlamaktadır. Toz metalurjisi ve parçacıklı malzeme işlemleri, döküm tekniğinde olduğu gibi net ölçülerde nihai parça üretimine imkân verir. Düşük sıcaklıkta ergiyen metallere uygulanan dökümden farklı olarak toz teknikleri neredeyse her malzeme için uygulanabilir bir metottur.



Şekil 2.1. Toz metalurjisi ile üretilmiş parçaların kullanım alanları [29]

Şekil 2.1.'de toz metalurjisinin kullanım alanı en çok otomotiv sektörü olduğu gösterilmektedir. Kullanım alanının yaklaşık <sup>3</sup>/<sub>4</sub>'ünü otomotiv sektörü oluşturmaktadır. Kullanım alanlarını sırasıyla el aletleri, ev gereçleri, endüstriyel motorlar, hırdavat parçaları ve iş makineleri izlemektedir.

Şekil Bellek kavramı, düşük sıcaklıkta uygulanan belirli malzemelerin tek seferlik deformasyon, hatta birçok defa tekrarlayan deformasyon sonrasında bile, deforme edilen malzemenin tekrar ısıtılması ile eski formuna dönmesine şeklini hatırlama denilir. Bu üstün özellik sayesinde, elastik olmayan deformasyon (yaklaşık olarak %8) sonrasında, malzemenin ilk haline gelmesine, Şekil Bellek Etkisi (ŞBE) denir. Bu malzemeler yüksek sıcaklıklarda süper elastiklik özelliklerini (yaklaşık olarak %18) sergilemektedirler [29-30].

### 2.1.1.Toz Metalurjisinin Avantajları

Sıvı fazda üretilen malzemelere göre toz metalurjisi ile üretilmiş olan malzemelerin oldukça iyi mekanik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir [30].

- Malzeme yapısının kontrolü üretim esnasında oldukça kolaydır.
- Oldukça yüksek yüzey kalitesi ve hassasiyetli parça üretimine uygundur.
- Gözenekli yapıda malzemelerin üretimi için uygundur.
- Karmaşık şekilli malzemelerin üretiminde oldukça hassas ve hızlı üretilmelerine imkân sağlamaktadır.
- Yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerin üretimi için ekonomik ve kolay bir üretim metodudur.
- Üretim aşamasında hammadde sarfiyatı minimum miktardadır.
- Üretilen malzemelerin gözeneklilik dağılımı ve yoğunluk oranları kontrolü mümkündür.
- Sert metaller, kesici takımlar, kendinden yağlamalı yataklar ve mekanik filtrelerin üretimi için idealdir.
- Geleneksel döküm yöntemlerle karıştırılamayacak malzemelerin karıştırılması ve yeni bir malzemenin üretilmesi mümkündür.

- Seri üretim için ekonomik ve üretim sürecinin kontrolü çok kolaydır.
- Süperalaşımlar, toz metalurjisi yöntemi ile mekanik ve fiziksel özellikleri bakımından iyileştirilebilir.
- Üretim esnasında çevre kirliliği oldukça azdır.

### 2.1.2. Toz Metalurjisi Yönteminin Dezavantajları

Bu kadar avantajının yanında toz metalurjisi yönteminin dezavantajları da bulunmaktadır [30].

- Yatırım maliyeti oldukça yüksektir.
- Bu yöntemle konvansiyonel ölçekli parçaların girintili, köşeli ve radyal delikleri imalatı oldukça zordur.
- 100 gramı geçen parça ağırlıklarında malzemelerin imlatı ekonomik olmuyor.
- Talaşlı imalattaki tolerans hassasiyeti yoktur.
- İngot üretimine göre metal tozların üretim maliyeti oldukça yüksektir.
- Mekanik ve fiziksel özellikleri bakımından başka işlemlerden geçmediği sürece oldukça zayıftır.
- Özel ve sınırlı üretimlerde diğer üretim yöntemlerine göre oldukça pahalıdır.
- Konvansiyonel malzemelerin preslenmesi için yüksek basınç değerleri gereklidir.
- Toz malzemelerin saflığını sağlamak oldukça zordur.

### 2.2. Nikel-Titanyum Faz Diyagramı

Nikel-Titanyum faz diyagramında yapılan çalışmada, eşit miktarda titanyum ve nikel atomlarından oluşan kompozisyon atomca %50 nikel bölgesinde NiTi intermetalik meydana gelir (Şekil 2.2.). Saf titanyumun ergime noktası 1670°C, saf nikelin ergime noktası ise 1455°C'dir. Eş atomik NiTi alaşımının ergime değeri 1310°C'dir. NiTi intermetalik yapısı 630°C'den itibaren NiTi ara fazının meydana gelir (Şekil 2.2.). Faz diyagramına bakıldığında nikelce zengin olarak kabul edilen bölgede, atomik olarak %50,5 - %55 oranına sahip nikel, çözünürlüğün azaldığı bölgede yaşlandırma ısıl işleminin yapılması, matris içerisine dağılmış olan TiNi<sub>3</sub> ve Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> çökeltilerinin meydana gelmesine sebep olmaktadır [31].



Şekil 2.2. TiNi Faz Diyagramı (B2 ve Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> fazlarınında bulunduğu) [32]

Şekil 2.2'deki faz diyagramına bakıldığında, Ni miktarının artış gösterdiği bölgeye doğru ilerdikçe TiNi yapı içindeki çözünebilirlikte sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Bu da bize Ni miktarının artış gösterdiği bölgede çökelti sertleşmesinin kullanılabilirliğini göstermektedir. Bu bölgede kararlı çökelti fazı olan TiNi<sub>3</sub> iken, Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> [33] ve Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> [34] fazları her zaman yarı kararlı yapıda oluşurlar ve Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> fazının oldukça düşük yaşlandırma sıcaklık değerlerinde ve kısa yaşlandırma sürelerinde meydana gelir [35]. Bu Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> fazı şekil hatırlama kriterleri ve sertleştirme için oldukça önemli olup bu fazla çökelti oluşturabilir. ŞBA uygulamalarında çökelti sertleşmesi işlemi pratikte oldukça önemli olup dönüşüm sıcaklığını belirlemede kullanılabilir. Bu sayede kompozisyon içindeki %1'lik değişim Ms sıcaklık değerinin 373°C'den daha büyük miktarda değiştirebilir [36]. Bundan ötürü yapıda bulunan Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> ve TiNi arasındaki yarı kararlı fazlara ihtiyaç vardır [37]. Miktarsal olarak Ti'nin yoğun olduğu bölgede bulk alaşımlarında nerdeyse dik olan çözünebilirlik sınırından (sıcaklığın bulunduğu düzlem kısmı) dolayı çökelti sertleşmesi kullanılması söz konusu değildir.

Çözelti içine 800°C-900°C arasında alınan alaşım sonrasında, 550°C'nin altında uygulanan yaşlandırma işlemi sonucunda elde edilen matris yapısında, yoğun olarak dağılım gösteren ince noktalar şeklinde Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> çökeltileri görülür. Bu çökeltilerin varlığı bize alaşımın çift yönlü olarak şekil bellek etkisini göstermektedir [2].

Faz diyagramında ayrıca nikel-titanyum ara fazının titanyumca zengin olarak görülen bölgesinde atomik olarak %49,5-%50 nikel oranında olan bölgede çözünürlüğün hemen hemen yakın oranda dikey bir şekilde ilerlediğinden ötürü matris içinde Ti<sub>2</sub>Ni çökeltilerinin meydana gelişi oldukça zayıftır [2].

### 2.3. Şekil Bellekli Alaşımlarda Martenzitik Faz Dönüşümleri

Alaşım kompozisyonlarında temel olarak iki dönüşüm tipi bulunmaktadır. Bunlar, kütlesel ve martenzitik faz dönüşümleridir. Kütlesel dönüşümde, net bir yönelim bağlantısı bulunmaksızın kısa mesafeli bir dönüşüm ortaya koyar. Ara faz sınırı (ana faz ile oluşan fazlar arasında) hareketi meydana gelebilecek yeni fazların büyümesine olanak sağlar. Bu atomların gelişi güzel hareketleri bireysel hareketlerinden kaynaklanır [38].

Diğer dönüşüm tipi ise martenzitik dönüşümdür. Bu dönüşüm, atomların düzenli olarak hareket etmelerinden dolayı, hızlı büyüme mekanizmasına fırsat tanıyan, fazlar arasındaki değişim ana faz ve martenzitik faz arasında bilinen bir kristalografik faz değişim bağıntısı gerektirir [39]. Dönüşüme bağlı olarak oluşan şekilsel değişiklik daima bir gerilim oluşturduğunu göstermektedir [40].

Martenzitik faz dönüşümü Şekil 2.3.a ve Şekil 2.3.b'de görüldüğü üzere makaslama mekanizması ile ifade edilen difüzyonsuz bir dönüşüm gözlenir. Ana faz (yüksek sıcaklık fazı, bir takım istisnalar haricinde kübik) Şekil 2.3.a'da görülen Ms diye tanımlanan (bu sıcaklık, soğumaya bağlı olarak martenzitik fazın görülmeye başladığı sıcaklık değeridir) kritik sıcaklık değerine kadar soğutulduğunda, yapı Şekil 2.3.b'de görüldüğü üzere martenzit yapıya (düşük faz sıcaklığına bağlı düşük dönüşüm fazı) dönüşür. Martenzit faza göre daha büyük simetrik bir yapıya sahip olan ana faz, benzer yapı içinde farklı yönlenmeler bulunan çoklu martenzit yapıları Şekil 2.3.'de pembe ve mavi renklerde gösterilen şekilde oluşum gösterir. Bunlar martenzit yapının değişkenleridir. Esasında, Şekil 2.3.b'de verildiği üzere martenzitlerin çevresinde elastik gerilmeyi organize etmek

için iki veya dört değişkenli yapılar çoğunlukla yan yana oluşur. Bu oluşuma kendiliğinden uyum denilir [32]. Birbirine komşu olan iki varyans birbiri arasında deformasyon altındaki stres ve ikiz ilişkisiyle birlikte katkı sağlar.



Şekil 2.3. Şekil hatırlama etkisi ve süperelastiklik mekanizmalarının şekilleri [32].

Şekil 2.3'te (a)–(c) sürekli olan çizgiler şekil hatırlama yönünü ve kesikli olan çizgiler süperelastiklik yönünü göstermektedir. (d) Şekil hatırlama etkisini gösteren bir dizi fotoğraf: (1) Ti-Ni kablonun ana fazda düz olan formunu; (2) kablonun martenzit faza deformasyonu (3)-(5) kablonun As (bu sıcaklık dönüşümün sonuçlanmasına kadar devam eder) üzerindeki sıcaklığa kadar ısıtılması ile ilk şekline geri gelmesi. (iç grafik) bir Cu-Al-Ni Tek kristalinin As sıcaklığının üstünde gerilme-gerinim süperelastiklik eğrisi. Kısım β1 yönlenmiş fazı göstermekte; β11 martenzitik fazı göstermekte [32].

Martenzitik faz dönüşümünde görülen kesme mekanizmasını üretilen ve ana fazlar arasındaki uyum ilişkisi ve martezit kristalin çevresindeki yüzey eğikliği dönüşüm mekanizmasını kontrol eden iki önemli özelliktir. Dönüşüme bağlı difüzyonda görülen eksikliğin sebebiyle, ana östenit kompozisyonu ve martenzit yapının üretimi benzerdir. Şekil 2.4'de martenzitik dönüşümün kendine has birtakım özellikleri gösterilmektedir [41].

Difüzyonsuz bir katı hal faz dönüşümü olan martenzitik faz dönüşümünü; termoelastik dönüşüm ve termoelastik olmayan martenzitik dönüşüm olarak iki grup içinde inceleyebiliriz [32]. Termoelastik martenzitik dönüşümü hareketli ikiz ara yüzeylerinden meydana gelen ve kristalografik olarak geri dönüşüm oluşan bir mekanizmadır.



Şekil 2.4. Martenzit kristalinin şekli, dönüşüm ve yüzey düzlemlerinin gösterimi [41]

Nikel titanyum bimetalik alaşım grafiğinin orijini, eş atomik intermetalik NiTi bir araya gelmesidir. İntermetalik bileşik olağan dışı bir durumdur. Bunun sebebi ortam aşırı (artık) nikel veya titanyum için (diğer elementlere benzer) optimum miktarda çözünürlüğü bulunur. Meydana gelen çözünürlük, diğer elementlerle alaşımlanmaya imkân veren sistemin mekanik özelliklerini ve dönüşüm özelliklerini iyileştirir. %1 oranında fazla nikel, genel alaşımlama elementidir. Fazla nikel, dönüşüm sıcaklığını aşağı çekerken ve östenitik fazın çekme mukavemetinde artan bir etki gösterir. Diğer yaygın olarak tercih edilen alaşımlama elementleri, demir ve krom dönüşüm sıcaklığını azaltır, bakır histerisiz aralığını ve martenzitin deformasyon gerilimini düşürür. Oksijen ve karbon gibi yaygın olan safsızlık elementleri, dönüşüm sıcaklığını etkileyebilir ve mekanik özellikleri düşürebilir ve bu elementlerin oranı azaltılabilir [42].

#### 2.4. Şekil Bellekli Alaşımların Süperelastik Özelliği

Şekil bellekli alaşımlar (ŞBA); martenzitik yapıda olan malzemeye dışardan kuvvet uygulanması sonucu değişen ilk formuna, östenit faz sıcaklık değerine ulaştığında büyük miktarda tekrar dönebilen alaşımlardır. Östenit fazda olan alaşım, herhangi bir sıcaklık etkisi bulunmaksızın, sadece etki eden kuvvetin ortadan kalkması ile birlikte malzemenin ilk formuna tekrar gelebilmesi süperelastisite denir [43].

Alaşıma A<sub>f</sub> sıcaklık değerini aşan sabit bir T sıcaklığında bir gerilme değeri uygulanır, Şekil 2.5'te birim gerilme şekil değişiklik şablonunda verildiği üzere eğri elde edilir. Şekil 2.5'teki A-B arasındaki alan elastik deformasyonu gösterir. B noktasından başlayarak ilk martenzit plakalar görülmeye başlar. B-C bölgesinde alaşım içinde martenzite dönüşen kısmın miktarında artışın devam ettiği görülür. C noktasına gelindiğinde martenzitik dönüşüm sonuçlanmıştır. Bu noktanın devamında gerilmenin artırılmasıyla düşük miktarda elastik deformasyon sonrası, martenzit kısım plastik akma değerine ulaşılır ve numunede kopmanın oluşmasına kadar plastik deformasyona maruz kalır. Alaşım C noktasında plastik deformasyon görmeden gerilme bırakılırsa yapının formu geri dönüşümlü şekilde ikmal edilir. C-D bölgesinde elastik geri dönüşüm oluşur. D-E arasındaki bölgede ise martenzitik yapının miktarı giderek düşüş göstererek ana faz oluşumu gözlenir. E-A bölgesinde ana fazda elastik geri dönüşümün oluşması ile toplam form değişimi sonuçlanmış olur [2].



Şekil 2.5. Şekil bellekli alaşımlarda süper elastiklik özelliği [2]



Şekil 2.6. ŞBE (sabit yük), süper elastikiyet (sabit sıcaklık) için ideal histerisis eğrileri [44]

ŞBA'nın süperelastiklik özelliği genellikle medikal alanda uygulanmaktadır. Diş telleri, stentler, katlanabilir spatüller ve menteşesiz tıbbi cihazlarda uygulamalar sadece birkaçıdır [44]. Süperelastiklik özellikleri ŞBA'nın yüksek iç sürtünme kabiliyeti ile birlikte, pasif titreşim kontrollü ŞBA amortisörler ve izolatörler bir başka uygulama bölümlerindendir [45-46]. Bunun yanında ŞBA'nın bir deprem esnasında histerisis amortisman formunu kullanarak pasif enerji dağıtıcılarını geliştirilmiştir [47]. Burada kullanılan histerisis ŞBA'ları ileri ve geri dönüşüm rotası arasındaki değişiklik en belirleyici karakteristik özelliğidir. Şekil 2.5'e bakıldığında sabit yük altında sıcaklığın etkisi ile şekil bellek etkisinin ve sabit sıcaklık altında süperelastiklik bölgesi görülür [44].

### 2.5. Martenzitik Fazın Dönüşüm Termodinamiği

Östenit fazdan martenzit faza dönüşüm olayı, alaşımın kompozisyonuna ve kristalografik özelliklerine göre değişen fiziksel etkenlerin uygulanması ile meydana gelir. Östenit ve martenzit yapı arasındaki serbest enerji farkı ile oluşan martenzitik faz dönüşümlerinin genel olarak üç tür fiziksel etki ile oluştukları gözlenmiştir. Östenit yapının sıcaklığının değiştirilmesi ile dönüşüm sağlanabileceği gibi, ana faza deformasyon uygulanması ya da her iki etkinin beraber uygulanmasıyla da dönüşümün meydana geldiği görülür. Martenzitik faz dönüşümü, östenit (ana) yapıdan martenzit (ürün) yapıya atomların bağıl hareketi ile komşulukları değişmeden gerçekleşir. Dönüşüm difüzyonsuz meydana geldiğinden ürün yapının kompozisyonuyla ana yapınınki aynıdır. Bu tür faz dönüşümlerinde kimyasal bir değişim meydana gelmez, sadece fiziksel etkenlerden dolayı ana yapının kristal yapısında değişiklikler gözlenir [48].



Şekil 2.7. Östenit ve martenzit fazlarının sıcaklık ve serbest enerjiye bağlı dönüşüm diyagramı ve bunların martenzitik dönüşümlerle ilişkisi [50]

Östenit kristal yapı, bir T<sub>0</sub> sıcaklığında termodinamik dengededir. Kristal yapı bu sıcaklıktan hızla soğutulursa kritik bir Ms sıcaklığından sonra, östenit kristal yapı içerisinde martenzit yapı oluşmaya başlar. Bu Ms sıcaklığına martenzit başlama sıcaklığı denir ve değişik alaşımlar için farklı değerlere sahiptir. (T<sub>0</sub>-Ms) sıcaklık farkı, fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjiyi, bu enerji de dönüşüm için gerekli sürücü kuvveti doğurur (Şekil 2.7). Bu anda dışarıdan uygulanacak bir mekanik zorlama ile Ms sıcaklığı T<sub>0</sub> sıcaklığının çok altına düşmeden dönüşüm başlayabilir. Dışarıdan uygulanan bu mekanik zorlama Ms'yi arttırdığı gibi dönüşen hacim miktarını da artırır. Ms sıcaklığında başlayan martenzit dönüşüm belli bir sıcaklık aralığında devam eder ve durur. Dönüşümün bittiği bu sıcaklığa martenzit bitiş sıcaklığı (Mf) denir. Martenzit haldeki dönüşmüş numune ısıtılınca tekrar ana faz olan östenit yapıya dönüşür. Bu nedenle martenzit dönüşüm tersinir bir olaydır. Ters dönüşüm de martenzit dönüşümde olduğu gibi belli bir sıcaklıkta başlayıp belli bir aralıkta devam ettikten sonra tamamlanır. Bu sıcaklıklarda östenit başlama ve östenit bitiş sıcaklıkları olarak adlandırılır [49].

Şekil 2.8'de Au-%47,5 Cd alaşımının dönüşüm histerisisi (As-Ms) 15°C kadar düşükken, Fe- %30Ni alaşımı yaklaşık 400°C kadar büyüktür. Düşük histerisis sıcaklığından dolayı dönüşüm için itici kuvvet daha az olacağı görülmektedir ki burada ana ve martenzitik fazların serbest enerjileri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ve bunların martenzitle ilişkileri görülebilmektedir [50]. Ana ve Martenzit fazların Ga ve Gm Gibs serbest enerjilerini sırasıyla belirlendiğinde; sırasıyla ileri ve geri dönüşümler için,  $\Delta Ga \rightarrow m$  ve  $\Delta Gm \rightarrow a$  Gibs serbest enerji değişimini veya itici kuvveti uyguladığı şekilde görülmektedir. Dönüşüm için  $\Delta Ts$  süper soğuma gereklidir ve iki faz arasında T<sub>0</sub> termodinamik eşitliği gerekmektedir [50].



Şekil 2.8. Termoelastik olmayan Fe-Ni ve termoelastik Au-Cd martenzitik dönüşümlerinin sıcaklık histerisisleri [51]

 $A \rightarrow M$  dönüşümünü gerçekleştirebilmek için martenzit fazının kimyasal serbest enerjisi östenit fazından daha düşük olması gerekmektedir. Eğer her iki fazdaki kimyasal serbest enerji gerekli olan kimyasal olmayan serbest enerjiden daha fazla değilse, dönüşüm gerçekleşmeyebilir, bundan dolayı bu durumda dönüşüm için daha fazla bir kimyasal olmayan serbest enerji gereksinimi doğmaktadır. Başka bir değişle, bir itici güç gerekecektir. Eğer numune T<sub>0</sub> (M ve A fazlarının kimyasal serbest enerjilerinin eşit olduğu durum) sıcaklık eşitliğinin altındaki Ms sıcaklığına kadar uygun bir sıcaklığa aşırı soğutulmazsa, dönüşüm gerçekleşmeyecektir. Geri dönüşüm içinde bir itici kuvvet gereklidir, numune T<sub>0</sub> üstündeki As yüksek sıcaklığına kararlı şekilde aşırı ısıtılması gerekmektedir [52].

### 2.6. NiTi Alaşımlarda Kristal Yapı

NiTi esaslı alaşımlarda martensitik dönüşüm üç farklı şekilde gerçekleşir (Şekil 2.9.a). Birinci dönüşümde; ikili Ti-Ni alaşım sisteminin yüksek sıcaklıkta (B2 fazından) tavlanmasından sonra hızlı soğutulması ile B19' (monoklinik) martensitik fazı oluşur. Bu martensitin kristal yapısı 1961'de ilk olarak hekzagonal olarak belirlenmiştir. On yıl sonra, dönüşümün varlığı Otsuka, Sandrock ve Hehemann grupları tarafından birbirlerinden bağımsız şekilde B19' martensit olarak tespit edilmiştir (Şekil 2.9.b). Bu dönüşüm, martensit soğutmayla yavaş yavaş büyüdüğü ve ısıtmayla büzüldüğü için, termoelastiktir. Marcinkowski ve arkadaşları tarafından iki ayrı monoklinik yapıda örgü parametreleri hesaplanmıştır. Birinci yapıda; a1 = 0,519 nm, b1 = 0,496 nm, c1 = 0,425 nm ve  $\gamma 1 = 99^\circ$ , ikinci yapıda ise; a2 = 0,519 nm, b2 = 0,552 nm, c2 = 0,425 nm ve  $\gamma 1 = 116^\circ$ olarak hesaplanmıştır [53].



Şekil 2.9. B19' martenzit yapısının gösterimi (a) Ti-Ni bazlı alaşımlarında üç farklı dönüşümün izlediği yol (b) [34]

B19' martensitin yapısında atomlar Cu-Al, Cu-Zn, Cu-Sn ve Au-Cd gibi  $\beta$ -faz alaşımlarında görülen iki-boyutlu sıkı-paket düzlemleri gibi istiflenmez. Bu martensit üç boyutlu bir sıkı-paketli yapıya sahiptir. Yaklaşık eşit kompozisyona sahip NiTi alaşımı daha çok bir  $\beta$ -faz alaşım içerisinde sınıflandırılmasına rağmen, B19' yapısı diğer  $\beta$ -faz alaşımlarından oldukça farklıdır. NiTi alaşımının yapısı e/a (alaşımda atom başına ortalama serbest elektron sayısı) değerinin hesaplanma şekline göre değişir. Hume-Rothery kuralına göre, geçiş metallerinin e değeri sıfır olarak hesaplanır, böylece e/a sıfır olur. Eğer hem s hem de d elektronları hesaplanırsa NiTi alaşımı için e/a değeri 7 olarak bulunur. Her iki durumda da e/a 1,5 değerinden oldukça farklıdır. Bu yüzden Ti-Ni alaşımları  $\beta$ -faz alaşımları olarak sınıflandırılmaz. Dolayısıyla martensit,  $\beta$ -faz alaşımlarında gerçekleşenlerden farklı bir yapıya sahiptir [53].

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

(1) Ti-50Ni alaşımlarında Ni'in % birkaçı yerine Fe veya Al ilave edilirse, (2) Ni'ce zengin Ti-Ni alaşımlarında Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> çökeltisi oluşturmak için uygun sıcaklıkta (400°C) yaşlandırma yapılırsa, (3) Numune içerisinde yeniden düzenlenen yüksek dislokasyon yoğunluğunun oluşması için uygun sıcaklıkta tavlama yapıldıktan sonra soğuk şekillendirme yapılırsa.

Alaşım içerisine katılan üçüncü bir element (Fe veya Al) ile çökeltilerin ve dislokasyonların zor alanı hem R-fazı hem de B19' fazını etkiler. Fakat B19' fazı daha fazla etkilendiğinden her iki fazın dönüşüm sıcaklıkları ayrı ayrı olur. R-fazı dönüşümün kafes yapısı Şekil 2.10'da verilmiştir. B2 ana fazdan R-faza dönüşüm gerçekleşirken sıcaklığın düşmesi ile  $\alpha$  açısı 90° den daha küçük bir değer alır.  $\alpha$  açısı Ti<sub>50</sub>Ni<sub>46,8</sub>Fe<sub>3,2</sub> alaşımı için sıcaklığın bir fonksiyonudur, fakat örgü sabiti değişmez [53].



Şekil 2.10. B2 den R fazına kafes dönüşümü. a', b' ve c' eksenleri kafes deformasyonundaki ana eksenleri göstermektedir [34]



Şekil 2.11. Ti50Ni50-xCux alaşımları için Cu oranının dönüşüm sıcaklığına etkisi [54]

Üçüncü dönüşüm ikili NiTi alaşımlarında Ni yerine Cu ilave edilirse oluşur. Dönüşüm üzerinde Cu oranının etkisi Şekil 2.11'de verilmiştir. Ni yerine Cu ilave edildiğinde dönüşüm iki basamaktan oluşur. Soğutmaya bağlı olarak M's ve Ms sırasıyla ilk dönüşüm ortorombik olurken, ikinci dönüşüm B19 → B19' dönüşümüdür. Ti50Ni50-xCux (indis x  $\ge 7,5$ ), kompozisyona sahip durumlarda yukarıdaki gibi B2 → B19 → B19' dönüşümünün oluşup oluşmayacağı belli değildir. Ayrıca,  $5 \le x \ge 7,5$  olduğu zaman da iki aşamalı dönüşüm meydana gelir. Bu durumda ikinci dönüşüm hemen gerçekleştiği için B19 fazı fazla miktarda oluşmaz. Ni-Ti ŞBA'larda Ni yerini %10'dan daha fazla Cu içeriği alırsa alaşım gevrekleşir. Bu yüzden, Ni-Ti-Cu üçlü alaşımlarının ters çevrilebilir, martensitik dönüşüm özellikleri üzerine yapılan araştırmaların çoğunluğu Ti50Ni40Cu10 alaşımı üzerine yoğunlaşmıştır. Ti49,5Ni40,5Cu10 alaşımı için ana fazın örgü parametresi (ac) 0,3030 nm'dir. Aynı alaşım için B19 (ortorombik) fazının örgü parametreleri a<sub>0</sub> = 0,2881 nm, b<sub>0</sub> = 0,4279 nm ve c<sub>0</sub> = 0,4514 nm'dir. Örgü parametreleri kompozisyona içeriğine farklılık gösterir [53].


Şekil 2.12. B2 ana fazı ve iki tür martenzit fazı (B19 ve B19') arasında yapı ilişkisi [53].

Şekil 2.12'de (a) YMT hücre şekli ile birlikte B2 ana faz yapısı (b) B19 ortorombik martenziti B2 doğrultusu boyunca (110) B2 temel düzleminin kesme/kayması ile oluşması (c) B19' monoklinik martensit, bir monoklinik  $\beta$  açısı oluşturmak için B19 yapıya temel olmayan kesme (001) [1,2,18,37] B2 ile oluşmuştur [53].

Şekil 2.12'de B2 ana fazı ile B19 ve B19' martensit fazları arasındaki yapısal ilişki gösterilmiştir. Şekil 2.12 (a) ve (b) karşılaştırılırsa, B2 ana fazından B19 martensit fazınının oluşması için  $\{110\}<1-10>$  kaymasının gerekli olduğu anlaşılır. Böylece, c' doğrultusunda yumuşama B2 $\rightarrow$ B19 yapı değişimine katkı sağlar. Buna rağmen B2 $\rightarrow$ B19' yapı değişimi için  $\{110\}<1-10>$  kayması yeterli değildir. Ayrıca  $\{001\}<1-10>$  kayması gereklidir. Böylece yapıda olaşacak yumuşamalar B2 $\rightarrow$ B19' dönüşümüne katkıda bulunur [53].

NiTi alaşımı oda sıcaklığında, örgü sabiti 0,3015 nm olan B2 (CsCl) türü düzenli yapıya sahiptir. B2'den bcc'ye 1090 °C'de bir düzenli-düzensiz dönüşüm meydana gelir. Bu faz, martensitik dönüşüm ve ŞBE'de önemli rol oynar [53].

NiTi alaşımında bu güne kadar tesbit edilen fazlar NiTi, Ti<sub>2</sub>Ni, Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>, TiNi<sub>3</sub> ve TiNi<sub>2</sub> fazlarıdır. NiTi alaşımında Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> dışındaki fazların şekil hatırlama özelliği üzerinde doğrudan bir etkisi bulunmamaktadır. Yalnız bu fazlar, matrisin bileşimini değiştirdikleri için martenzit-östenit faz dönüşüm sıcaklıklarını değiştirmektedirler. Bu fazların hemen hepsi sert fazlardır ve malzemeyi gevrekleştirmektedirler [53].

Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> çökeltisi Hara ve arkadaşları tarafından çalışıldı. Fazın iki allatropu bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık fazı 14/mmm uzay grubundan olup örgü parametreleri a = 0,3095 nm, c = 1,3585 nm (373 K'de) olan tetragonal bir kafese sahiptir. Düşük sıcaklık fazı ise Bbmm uzay grubundan olup örgü parametreleri a = 0,4398 nm, b = 0,4370 nm, c = 1,3544 nm (298 K'de) olan ortorombik bir kafese sahiptir [53].

#### 2.7. Şekil Bellek Özelliğine Sahip Alaşımlar

1900'lü yılların başından itibaren martenzitik dönüşüm oldukça kapsamlı olarak çalışılmaktadır. Fe-C sisteminde, martenzitik dönüşümün geri dönüşümü olamayan bir işlem olarak bilinmekteydi. 1949 yılında termoelastik martenzitik dönüşüm, deneysel çalışmalarda Kurdjumov ve Khandros [55] tarafından geri dönüşümlü martenzitik yapıya CuAl ve CuZn alaşımlarında termal martenzitik dönüşüm olarak gerçekleştirilmiştir. 1953 yılında termoelastik martenzitik dönüşüm olaşım türlerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil bellekli alaşım etkisi Au-Cd alaşımlarında 1951 yılında keşfedilmesine karşılık [56], araştırmalar Ti-Ni alaşımlarının 1963 yılında keşfinden sonra çok etkin bir şekilde kullanılmaya başlanılmıştır [57].

#### 2.8. Şekil Bellekli Alaşımlarının Kullanım Alanları

Birbirine yakın eşit atomik yapıda olan nikel-titanyum esaslı alaşımların şekil bellek ve süperelastiklik özellikleri sebebiyle yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Bu malzemelerin korozyon ve yorulma dirençlerinin oldukça yüksek dayanımı ve süneklilik özelliğinin iyi olmasının yanı sıra maksimum sönümleme kapasitesi önemli mukavemet ve tokluk değerinin olması farklı sanayi kollarında ve çeşitli ticari uygulamalarda büyük paya sahip olmuştur. Bu payın en büyük bölümünü tıp sektörü oluşturmaktaır [58]. Bu alaşımların kusursuz nitelikleri biraz önce belirtilen özelliklerle sınırlı kalmayıp, biyomedikal alanlarda da uygulama imkânı bularak sistematik olarak çalışmaktadır [58-59].

Günümüz teknolojisinde mühendisler ve tasarımcılar için birçok uygulama alanında termal enerjiyi mekanik işe dönüştürmek için ŞBA ve uygulamalarını, problemleri çözmede ve gerçek dünya uygulamalarında kullanmaktadırlar. Bu konuda en çok bilinen örneklerinden biri, 1971 senesinde F-14 savaş uçağında kullanılan hidrolik boru bağlantısıdır. Bu tarihten beri çeşitli birçok sektörlerde mühendislik problemlerini çözmede ŞBA'nın muazzam özelliklerinden istifade edilmiştir. ŞBA'da havacılık sahasında ve denizcilik uygulamalarında, cerrahide kullanılan aletlerde, tıbbi uygulamaların kritik yerlerinde ve çeşitli alanlarda oldukça önemli bir ilgi görmektedir [3].

# 3. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölüm tez çalışmasındaki benzer yöntemler kullanılarak üretilen NiTi ve NiTiCu şekil bellekli alaşımlarla ilgili literatür çalışmasına ayrılmıştır. Taraması yapılan kaynaklar içinde tez çalışmama benzer açıdan yakın olanlar arasında tercih edilerek sunulmuştur. Her bir çalışmaya ait kullanılan yöntem ve analiz sonuçlarından kısaca değinilmiştir. Literatür taraması bölümünde tez çalışmasında alınan sonuçların yorumlanmasında kullanılmıştır.

K. Y. WANG ve çalışma arkadaşları 1993 yılında deneysel çalışmada mekanik alaşımlamanın Ni-Ti tozlarına atmosferin etkisini incelemişlerdir [60]. Nitrojen, argon ve oksijen atmosferi altında Ni60Ti40 tozları mekanik alaşımlanmış sonrasında XRD, DSC ve TEM analizleri yapılmıştır. XRD analiz sonucuna göre TiO<sub>2</sub> ve Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faz oluşumu uzun süre mekanik alaşımlanmış numunelerin oksijen atmosferi altında tespit edilmiştir. Bu numunelerin kısa mekanik alaşımlama sürelerinde dönüşümün olduğu gözlenirken uzun mekanik alaşımlama sürelerinde dönüşümün oluşmadığı DSC analizinde gözlenmiştir. Argon ve nitrojen gazı atmosferi altında numunelerin mekanik alaşımlanması zamana bağlı olarak XRD ve DSC analizlerindeki piklerde bir değişim olmamıştır [60].

NiTi toz alaşımlarının üretimi ile ilgili S.L. ZHU ve ekibi 2004 yılında bir deney çalışması yapmışlardır. Ni-Ti tozu 1:1 atomik orana sahip karışımı karıştırıcı ile 24 saat karıştırılmış ve karışım 200 MPa ile preslenmiştir [61]. Sonrasında argon gazı atmosferi altında 980 °C'de sırası ile 2, 4 ve 6 saat sinterlenmiştir. Sinterleme işleminden sonra yapılan XRD analizinde örneklerde Ni, TiNi<sub>3</sub>,TiNi ve Ti<sub>2</sub>Ni fazları belirlenmiştir. Sinterleme süresindeki artışa bağlı olarak bükülme ve basma dayanımında artışa bağlı olarak ortalama gözenek çapında düşüş olmuştur [61].

Diğer bir çalışmada S. K. SADRNEZHAAD ve arkadaşları 2005 yılında yapmışlardır. Atritörde yaklaşık 30-40 µm büyüklüğünde Ni ve Ti tozları sırasıyla 350, 600, 750 rpm devirde karıştırılmıştır. XRD'de çıkan sonuçlara göre toz karışımının mekanik alaşımlama süresindeki artışa bağlı olarak pik açısında bir miktar sapmaya ve pik şiddetinde düşüş olduğu gözlenmiştir [62]. Bu çalışmada tozların kristal tane boyutlarının dönüş hızına göre değişimi incelenmiştir. Mekanik alaşımlamanın Ni'nin kristal kafes bozulma oranı Ti'ye göre daha az olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

N. V. ARTYUKHOVA ve ekibi reaksiyon sinterleme metodunu kullanarak şekil bellekli gözenekli NiTi alaşım üretmişlerdir. Değişik sıcaklıklarda sinterleme denenmiş ve alaşımda Ti ve Ni çökeltileri yanı sıra TiNi<sub>3</sub>, TiNi ve Ti<sub>2</sub>Ni olmak üzere üç farklı faz oluşumu olduğunu belirlemişlerdir. NiTi tozları için en yüksek sinterleme sıcaklığının 950°C ve sürenin 3 saat olduğunu bu sürenin 3 saatten uzun tutulması durumunda ikincil NiTi fazlarının ortaya çıkmasına ve gerilim birikmesine sebep olduğu tespit edilmiştir [63].

L. DUARTE Ni-Ti-Fe alaşımına ait üçlü faz diyagramını 800 ve 1000<sup>0</sup>C'de döküm ile üreterek güncellemişlerdir. Bu deneysel çalışmada ayrıca alaşımın faz dengesindeki de erime davranışındaki bir takım belirsizlikleri tekrardan gözden geçirerek son güncel halini koymuştur [64].

Guillermo Bozzolo ve arkadaşları NiTi alaşımlarına diğer katkı alaşım elementi ile ilgili ilk detaylı çalışmayı yapmıştır. NiTi alaşımına Al, Au, Zr, Cu, Fe, Pt, Pd ve Hf elementlerinin katkısıyla alaşım atomlarının NiTi bölgelerine nasıl yerleştiği MCAS, BFS ve BANN gibi moleküler modelleme programları kullanılarak tespit edilmiştir. Buna göre Ti'ce zengin NiTiFe alaşımlarında Ni bölgesine Fe elementinin tercihli olarak yer aldığını bulmuşlardır. Ayrıca Ni'ce zengin NiTiFe alaşımlarında Fe'nin yönelimine ait bir bulguya rastlanmamıştır [65].

Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> ŞBE bakımından çok önemli bir fazdır. Araştırmacılar tarafından çalışılmış bu faz yapısı, 1969 yılında ilk olarak elektron mikroskopta gözlemlenmiştir [66]. Çift yönlü ŞBE NiTi alaşımlarının Nishida ve Honma tarafından, Ti-51Ni alaşımı içinde Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> fazının etkisi ile dönüşüm tespit edilmiştir [67]. Merceksi bir görünüme sahip olan yapının kompozisyonu EDS analizleri sırasında Ti<sub>11</sub>Ni<sub>14</sub> olabileceği fikir yürütülmüştür [67], sonrasında ise Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> olarak EDS analizlerinde bulunmuştur. Yuan ve arkadaşları tarafından elementel Ti ve Ni tozların sıcak izostatik presleme ile üretim yapılmıştır. Bu çalışmada gözenek boyutu 50 μm ile 200 μm aralığında boşluğa sahip insan kemiği için uyumlu bir yapı üzerinde çalışılmıştır. Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> dağılımları malzemeye uygulanan uygun ısıl işlemlerin yapı üzerindeki etkisi XRD, DSC ve SEM analizleri ile tespit edilmiştir [68].

NiTi alaşımlarında porozif yapıların kemik yapısına uygunluğu bu konuda yapılan çalışmaları zaman içinde artırmıştır. Xiong ve çalışma arkadaşları da açık hücreli gözenekli yapıda olan TiNi ŞBA köpüklerini ve yapısında gözenekliliği %71'den %87 oranında üretmişler. Bu çalışmada üretilen porozif yapı ile birlikte mekanik özelliklerde düşüş görülsede önemli olan bu alaşımlardan elde edilen ŞBE olduğu ortaya konulmuştur [69].

NiTi parçaların imalatında önem verilmesi gereken unsurlardan biri yapı içine karışabilecek hidrojen ve oksijenin mikro yapı ve faz dönüşümünü negatif şekilde etkilemesidir. Bu beklenmeyen oluşumların önüne geçmek için ilave önlemler alınarak vakum altında ısıl işlemler [70] ve kuartz cam tüp içinden yüksek saflıkta argon gazını geçirilerek sinterleme işlemi gerçekleştirilmesidir. Uygulanan bu sonradan işlemler ideal atmosferik kontrolü sağlayacak şekilde üretilmek istenen çok yönlü dönüşüme firsat veren Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> fazını oluşumu ilave ısıl işlemler ile mümkündür [71].

Yüksek ergime noktasına (1310°C) sahip olan NiTi alaşımlarından üretilmek istenen tıbbi uygulamalardaki gözenekli yapı üretimi toz metalurjisi metodu ile kısıtlı olduğu çalışmalarda belirtilmiştir [72]. NiTi alaşımlarının gözenekli yapıda üretimi toz metalurjisi metodu ile elementel ve ön alaşımlı tozlardan mümkündür. Gözenekli NiTi alaşımlarının üretiminde elementel olarak elde edilen Ti ve Ni tozları geleneksel sinterleme [73-74], kıvılcım plazma sinterleme [75], sıcak izostatik presleme [68,76] ve kapsülsüz sıcak izostatik presleme [77] işlemlerinin genelinde NiTi intermetalik oluşumunda ekzotermik reaksiyon sentezlenmesi ile işlem meydana gelmektedir.

NiTi alaşımlarının üretiminde diğer yöntemlere kıyasla toz metalurjisi ile üretim sağladığı net şekilli parça üretilebilmesi ve düşük maliyeti sebebiyle oldukça başarılı bir uygulamadır [78-79].

Sıcak ekstrüzyon üretim yöntemi ile nikelce zengin NiTi alaşımının üretimi sırasında bu yöntemin şekil bellek özelliklerine, mikro yapıya ve faz dönüşümüne nasıl bir etkisi olabileceği üzerine çalışmışlardır. NiTi alaşımları için çalışma sıcaklığı 700 °C ile 900 °C aralığında olması sıcak izostatik presleme için uygun olduğu tespit edilmiştir. Deneysel çalışmada sıcak ekstrüzyon ile külçe ve kütüklerin, çubuk formuna getirmek, sıcak dövme ve sıcak haddeleme yöntemine göre çok kolay olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra sıcak ekstrüzyon üretiminde oldukça düşük oksitlenmeler oluşmaktadır. Bu çalışmayla tıbbı uygulamalarda kullanılabilecek ŞBE sahip malzeme üretilebileceği belirtilmiştir [80].

Üretimde kullanılan tozlar ise birkaç farklı hızlı soğutma yöntemi ile üretilebilmektedir (ultrasonik, santrifüj, vakum, gaz atomizasyonu, döner elektrot metoduyla toz parçacık oluşumu). Tozların birbirine sentezlenmesi ile üretim gerektiren TEK yöntemi ve sıcak izostatik presleme gibi üretimlerde küresel tozların kullanılması gerektiğinden, gaz atomizasyon yöntemi gibi küresel toz üretim yöntemlerine öncelik verilmektedir [81].

Günümüz araştırmacıları NiTi alaşımları üretiminde net şekli tek seferde üretebildiği TM tekniklerine büyük ilgi göstermektedir. Fakat üretim sırasında birçok sorunla karşılaşılmaktadır. Ergitme metodu ile karşılaştırıldığında kırılgan oksit türevleri (Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>Ox:0 < x <=1) genellikle sinterlenen alaşımlarda oldukça yüksek miktarda olmaktadır. Özellikle Ni – Ti karışım tozlarının elementel olması halinde yüksek yoğunluğa gelinememektedir. Bu da Ti ve Ni arasındaki difüzyon farkından dolayı Ti<sub>2</sub>Ni ve Ni<sub>3</sub>Ti oluşmasından dolayı kılcal etki görülmesi ve NiTi meydana gelmesinden ötürü yüksek ekzotermik reaksiyondan dolayı oluşmaktadır [82-83-84].

TM tekniği ile NiTi alaşım uygulamalarında deneysel olarak ön alaşımlı ve elementel Ni ve Ti tozları ile çok fazla çalışma gerçekleştirilmiştir. Mekanik alaşımlama [85], pülverizasyon [86] ve gaz atomizasyonu [87] yöntemleri, ön alaşımlı NiTi alaşım tozlarının üretilminde kullanılmaktadır [88].

Bu üretim yöntem ile istediğimiz ölçüde son şekli ile oluşturulabilmekte ayrıca istenen oranda ve bileşimde nikel - titanyum tozlarının kompozisyonu ile sağlanabilmektedir. Mesela 45 µm den küçük boyuttaki nikel ve titanyum tozları 1050°C'de 195 Mpa basınç altında 5 saat bekletilerek üretimi gerçekleştirilmiştir. Devamında 850°C'de 60 dakika bekletilerek çözeltiye alma ısıl işleminin sonrasında 500°C'de 60 dakika bekletilip suda soğutma ısıl işleminden sonra nihai parça üretilmiştir [89].

Gün geçtikçe toz metalurjisi ile üretim, sahip olduğu eşsiz özellikler sebebiyle kullanım alanları yaygınlaşmaktadır. Sahib ve arkadaşları tarafından ortaya çıkan çalışmada Ni ve Titozlarının 800 MPa basınçta preslenmiş ve devamında 950°C'de 9 saat süreyle sinterleme işlemine tabi tutarak parça üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir [90].

Değişik üretim yönteminin araştırılması ve geliştirilmesinde bir etken olarak yapıda görülen C, O ve N, biyomedikal uygulamaları için NiTi alaşımları kompozisyondaki

miktarları, Amerikan Test ve Malzeme Kurumu ((ASTM) F-2063-05) standardında belirtilmiştir [91]. Bu nedenle standartlara göre üretimi için çeşitli türde ergitme tekniği ile uygun bir kimyasal kompozisyona ve homojenliğe sahip malzemeler üretilmiştir [92].

# 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmada NiTi ön alaşımlı tozuna ağırlıkça %2, 4, 6, 8, 10 oranında Cu tozu ilave edilerek 3,5 saat mekanik alaşımla yapılmıştır. Elde edilen toz numuneleri çekme kalıbında belirlenen sıcaklıkta preslenmiştir. Preslenmiş numunelerin ham yoğunluk ölçümü yapılmıştır. Numuneleri sinterleme fırınında argon koruyucu gaz ortamında sinterlenmiştir. Sinterleme sonrasında numunelerin her birinin yoğunluğu belirlenmiştir. Sonrasında numunelere mikroyapı karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Yapı içerisinde farklı oranlardaki Cu'nun dönüşüm sıcaklığına bağlı olarak fazlar üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Nihai numunelere sırası ile zımparalama, parlatma ve dağlama işlemleri yapıldıktan sonra Leica marka optik mikroskop, SEM, Emcotes marka sertlik, GNR APD marka XRD, DSC ve Çekme Testi karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

#### 4.1. Tozların Hazırlanması ve Mekanik Alaşımlama

Deneyde kullanılan ön alaşımlı metal tozları Nanoval GmbH & Co. KG şirketinden tedarik edilmiştir. Bu ön alaşımlı NiTi tozlarının optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. NiTi tozlarının optik mikroskop görüntüsü Resim 4.1.'de verilmiştir.



Resim 4.1. Al, Fe ve Cu tozlarına ait optik mikroskop görüntüsü



Resim 4.2. Ön alaşımlı NiTi tozlarına ait optik mikroskop görüntüsü

Ön alaşımlı NiTi tozuna ait atomik ve ağırlıkça oranları Çizelge 4.1.'de gösterilmiştir. NiTi tozları ergitme potasında eritildikten sonra gaz atomizasyonu tekniği ile üretilmiştir. Bu teknik sayesinde küresel şekilli tozlar elde edilir. Küresel şekle sahip olan bu tozlar sinterleme ve presleme işlemlerinin etkin olarak gerçekleşmesini sağlamaktadır (Resim 4.2).

Element Adı	Ti	Ni
Ağırlıkça % Oranı	45,5	54,5
Atomik % Oranı	49,4	50,6

Çizelge 4.1. Ön alaşımlı NiTi tozuna ait ağırlıkça ve atomik oranları

Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'de bulunan Spex tipi öğütücü cihazında (Resim 4.3) hazırlanan numunelere mekanik alaşımlama işlemi yapılmıştır. Spex tipi öğütücülerde yaklaşık toz/bilya oranı 1/10 olarak literatürde belirtilmiştir. Kısmi fazların oluşma süresini etkileyen toz/bilya oranı önemli bir faktördür.

Bu çalışmada hazırlanan her bir 6 g toz karışım numunesine yaklaşık 40 g ağırlığında bilya konulmuştur. Hazne hacminin yarıya yakın kısmını değişik adet ve ölçülerde 8 adet bilya

kullanılmıştır. Hazırlanan 35 µm boyutunda ön alaşımlı NiTi karışım tozları ile Çizelge 4.2'de belirtilen değişik oranlardaki Cu tozu 0,1 mg hassasiyetli terazi ile hazırlanıp atmosfer ortamında yaklaşık 1450 devir/dakika kapasitesine sahip motor ile 3,5 saat mekanik alaşımla işlemi uygulanmıştır.



Resim 4.3. Spex Tipi Alaşımlama Cihazı

Çizelge 4.2. Hazırlanan toz karışımlarının ağırlıkça oranları

Numune	Toplam Toz	NiTi Ön Alaşımlı	Cu Tozu Miktarı
No	Miktarı (g)	Toz Miktarı (g)	(g) (%)
1	6	5,88	0,12 (%2)
2	6	5,76	0,24 (%4)
3	6	5,64	0,36 (%6)
4	6	5,52	0,48 (%8)
5	6	5,40	0,60 (%10)

# 4.2. Presleme İşlemi

Mekanik alaşımlama işlemi tamamlanan toz numunelerinin her birinden 2,5 g alınarak presleme kalıbına doldurulmuştur. Presleme işlemine başlamadan önce pres kalıbına çinko stearat ( $C_{36}H_{70}O_4Zn$ ) yağlayıcı ile yağlanmıştır. Bu işlemleri Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü bünyesinde bulunan Hidroliksan marka hidrolik pres ile sıcak presleme yöntemi ile yapılmştır.

Hidrolik presi öncelikle 200°C'ye kadar ısıtılmış ve 200°C sıcaklığa gelindiğinde kalıbın içine koyulan 2,5 gram ağırlığındaki tozlara yaklaşık 660 MPa basınç uygulanarak preslenmiştir. Sırası ile diğer numunelere de benzer işlemler uygulanmıştır. Hidrolik pres makinası ve pres kalıbı Resim 4.4.'te verilmiştir.



Resim 4.4. Presleme prosesindeki teçhizatlar: a) Numunelerin preslendiği hidrolik ekipman, b) Pres kalıbı

# 4.3. Ham Yoğunluk Ölçümleri

Presleme işlemi tamamlanan numuneler Precisa XB 220 A markalı hassas tartıda tartılmış ve kütleleri gram olarak belirlenmiştir. Hassasiyetli kumpas yardımı ile numunelerin çap ve yükseklik ölçüleri belirlenerek aşağıdaki formülle; yoğunlukları hesaplanmıştır (Eş.4.1-4.2).

$$d = m/V$$
 veya yoğunluk = kütle / hacim (4.1)

Çalışmadaki numuneler için;

 $d_{ham} = m / \pi r^2$ . h formülüyle bulunmuştur. (4.2)

d: yoğunluk, m: kütle, r: yarı çap ve h: yüksekliktir. Yoğunluk g/cm<sup>3</sup> cinsinden hesaplanmıştır.

# 4.4. Sinterleme İşlemi

Yapılan çalışmada preslenmiş numunelerin sinterleme firininda 30 dakikada 1100°C'ye ısıtıldıktan sonra 1100°C'de 1,5 saat sinterlenmiştir. Sinterleme PROTHERM marka tüp firinda yapılmıştır (Resim 4.5).

Fırının sinterleme öncesi sıcak bölgesi tespit edilip ( $\pm 3^{\circ}$ C) kontrollü bir ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Koruyucu atmosfer gazı olarak argon gazı atmosfer altında sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra numuneleri tüp fırın içinde serbest soğumaya bırakılmıştır.



Resim 4.5. Sinterlemenin yapıldığı tüp firini

# 4.5. Yoğunluk Ölçümü

Sinterleneme işleminden sonra numuneler hassas tartıda tartılarak kütleleri belirlenmiştir. Kumpas yardımı ile ölçümleri alınan numunelerin yukarıdaki formül kullanarak hacim ve buna bağlı olarak yoğunlukları hesaplanmıştır. Bulunan bu yoğunlukları teorik yoğunluğa oranlayarak gözeneklilik oranı hesaplanmıştır.

#### 4.6. Metalografik İşlemler ve Optik Mikroskop İncelemeleri

Numunelerin optik mikroskop altında görüntülerinin detaylı incelenebilmesi geneksel metalografik işlemler yapılmıştır. Zımparalama ve parlatması tamamlanan numunelerin dağlanmasından sonra hassas merceklerle odaklanmış ışık, numune üzerine düşürülerek gözlem yapılır. Optik mikroskop sayesinde meydana gelen farklı fazlar ve bu fazların dağılımı, tane sınırı ve boyutu, ikizlenmeler, porozite, çatlak ve kalıntılar gözlemlenebilmektedir (Resim 4.6).

Numunelerin optik mikroskop altında görüntülerinin alınabilmesi için ATA Saphir 330 marka cihazda sırasıyla 400, 600, 800 ve 1200'lük zımparalar ile zımparalanması tamamlanmıştır.

Yüzeyi alkolle temizlenip kurutulan numuneler sonrasında 6 ve 3  $\mu$ 'luk keçeler ile parlatılmıştır. Örneklerin mikro yapıları belirgin çıkana kadar parlatma işlemine devam edilmiştir. Dağlayıcı çözeltisi %90 H<sub>2</sub>O, %5 HF ve %5 HNO<sub>3</sub> çözelti karışımı ile 3 sn aralıklarla numuneler dağlanmıştır. Optik mikroskop altında incelenerek numunelere uygun sürede dağlama işleminin (numune karışımına bağlı olarak 20 – 30 s arasında değişir) yapıldığı tespitinden sonra optik mikroskop görüntüleri elde edilmiştir. Oksitlenebilirliği yüksek olan Ti elementinin dağlama işleminden sonra optik mikroskopta görüntüler kaydedilmiştir.



Resim 4.6. Optik mikroskop

## 4.7. XRD Analizleri

XRD tekniği malzeme yapısındaki element ve bileşiklerin analizinde kullanılan önemli bir karakterizasyon tekniğidir. Vakum altında bulunan iki elektrottan meydana gelen X ışınları farklı açılarda malzeme yüzeyine çarpması sağlanır. Yüzeyden yansıyan bu ışınlar dedektörler vasıtası ile toplanır ve sonuçların analizi yapılır.

XRD analizleri Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümü, Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan, APD 2000 PRO XRD marka X-ray cihazıyla gerçekleştirilmiştir (Resim 4.7). XRD ölçümleri her bir analiz için 20-90° yansıma, 0,004 adım aralığında CuKα kaynağı kullanılarak yapılmıştır. X-ışını kırınım metodu sayesinde numunelere hiçbir şekilde zarar gelmesi söz konusu değildir. Başlangıç tozlarından meydana gelen fazlardan, sinterlemenin bitiminde ve çözündürme ile gerçekleşen faz dönüşümlerinin belirlenmesine ve farklılıkların incelenmesine kadar, pek çok basamakta etkin olan XRD analizleri tez çalışmasında oldukça önemlidir.



Resim 4.7. XRD analiz cihazı

Mekanik alaşımlama ve sinterlemeden sonra toz numunelerin XRD analizi yapılmıştır. Bu sayede mekanik alaşımlamada Cu ilavesinin etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

## 4.8. DSC Analizi

Diferansiyel tarama kalorimetre cihazı (Resim 4.8) olarak tanımladığımız DSC referans bir numuneye bağlı olarak diğer numunenin ısıtma ve soğutma sırasında soğurulan ve açığa çıkan enerji miktarını ölçümünü sağlar. Şekil bellekli alaşımların dönüşüm sıcaklığını belirlemede kullanılan yaygın bir metottur. Deney sırasında numunenin araştırılmak istenen özelliğine göre argon, oksijen, hava, nitrojen ya da vakum gibi değişik atmosfer tercih edilir.



Resim 4.8. DSC analiz cihazı

Özellikle korozif olmayan malzemelerin analizi oldukça hassas bir şekilde yapılabilmektedir. İnorganik malzemelerde, camsı ya da plastik malzemelerde, metal alaşımlarda ve bilinmeyen malzemenin cinsinin belirlenmesinde kullanılabilmektedir.

## 4.9. SEM-EDS Analizi

Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan JEOL marka JSM-6060LV Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Noktasal ve bölgesel element analizleri için tarama elektron mikroskobuna bağlı IXRF marka EDS(enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi) cihazı kullanılmıştır. Enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS), IXRF marka elektron mikroskobu 1-40 kV enerji kapasiteli elektronlar ile numuneye bombardıman edilerek saçılan X ışınlarının analizini gerçekleştirir. Elementin yüzeyinden yayılan X ışını miktarı o elemente ait voğunluk değerini verir. Numuneye ait elementel bileşiminin bilgisini, numunenin büyütülmüş görüntüsünün üstüne daha önceden yapılmış X-ışını haritalaması yerleştirilerek elde edilir. Bu sayede bölgelerde hangi elementlerin daha yoğun olduğu belirlenir. Boyut olarak 1 µm ve daha küçük boyuttaki örneklerin analizleri yapılabilir. Elementel analiz yalnızca EDS ile mümkündür.



Resim 4.9. SEM - EDS cihazı ve analiz ünitesi

SEM-EDS analizleri için Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan JOELJSM-6060LV marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır (Resim 4.9).

### 4.10. Sertlik Analizi

Numunelerin sertlik ölçümleri EMCOTEST marka sertlik cihazında HV 1 sertlik değerinde yapılmıştır. Ölçüm cihazı aşağıda verilen formülleri kullanarak otomatik olarak hesaplamaktadır. Toz numunelerinin en önemli sorunu olan boşluk ve gözeneklere gelmesi durumunda ölçüm tekrarlanır. Her bir örnekten alınan yaklaşık 10 adet sertlik değerinin ortalaması hesaplanmıştır. Vickers sertlik ölçümünün temel mantığı yüzeyi temiz ve parlatılmış numuneye tepe açısı 136° olan bir kare piramit elmas uç kullanılır. Bu kare piramit uç ile numune üzerine bırakılan izin köşegenlerin ölçülmesine ile hesaplanır Uygulanan yük süresi 10-15 saniyedir. İz alanı hesaplanır.

[d = (d1 + d2 / 2)]

Vickers sertlik formülü:

HV=P/(A) veya HV=1,854 (P/d<sup>2</sup>) , kg/mm<sup>2</sup>

 $HV = Vickers sertlik, kg/mm^2$ 

- P = Yükleme kuvveti
- A = Numune üzerindeki izin yüzey alanı,  $mm^2$
- d = Numune üzerindeki kare izin köşegen boyu, mm



Şekil 4.1. Vickers sertlik ölçümünün şematik gösterimi [93]

#### 4.10. Çekme Testi

Çekme testini malzemelerin statik yük altındaki elastik ve plastik davranışlarının (mekanik özelliklerinin) belirlenmesi, mekanik davranışlarına göre sınıflandırılması ve malzeme seçimini bu elde edilen veriler ile yapılır. Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan INSTRON 3369 marka çekme cihazında daha önce çekme kalıbında hazırladığımız çekme numunelerin testleri yapılmıştır (Resim 4.10).



b)



Resim 4.10. (a) Çekme Cihazı ve (b) çekme numunesi şekillendirme kalıbı

# **5. DENEYSEL BULGULAR**

Deneysel bulgular bölümünde NiTi ve Cu tozlara mekanik alaşımlama, presleme, sinterleme ve bu işlemlere bağlı olarak deneysel numuneler üzerinde meydana gelen dönüşümler bu bölümde verilmiştir. Yapılan çalışmalarda deney numunelerine verilen kodları Çizelge 4.2.'de açık olarak gösterilmiştir. Belirlenen oranlarda hazırlanan numuneler yaklaşık 1400 rpm devirde çalışan Spex cihazı ile 3,5 saat koruyucu gaz kullanılmadan mekanik alaşımla yapılmıştır. Mekanik alaşımlananın sonrasında deney numunelerine presleme, sinterleme ve karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır.

### 5.1. Yoğunluk Ölçümleri

Deneylerde yoğunluk ölçümleri presleme sonrası ham yoğunluk ölçümleri ve sinterleme sonrası olmak üzere iki adımda yapılmıştır. Alınan sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir. Sinterleme işleminden önce alınan ham yoğunluk değerinin sinterleme aşmasından sonra alaşımın teorik yoğunluğuna yaklaşması beklenir [94]. Yapılan çalışmada sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası yoğunlukları ölçülerek numunelerin sinterlenme durumları incelenmiştir. NiTi ön alaşımlı tozların teorik yoğunluğu 6,75 g/cm<sup>3</sup>'tür.

Numuneler	Ham yoğunluk	Tam yoğunluk	Gözeneklilik
	$(g/cm^3)$	$(g/cm^3)$	Miktarı
NiTi	5,088	5,155	0,2403
NiTi+%2 Cu	5,114	5,13	0,2503
NiTi+%4 Cu	5,17	5,20	0,2448
NiTi+%6 Cu	5,21	5,27	0,2394
NiTi+%8 Cu	5,237	5,32	0,2370
NiTi+%10 Cu	5,26	5,35	0,2374

Çizelge 5.1. 1100°C'de 1,5 saat sinterlenen numunelerin ham ve tam yoğunlukları

Çizelge 5.1 de verilen 1100°C'de 1,5 saat sinterlenen numunelerin ham ve sinterleme sonrası tam yoğunlukları incelendiğinde Cu oranında artışa bağlı olarak numunelerin yoğunluklarında artışa sebep olduğu görülmüştür. Meydana gelen bu artışın yüksek sıcaklıkla beraberinde artan Cu miktarı ile numunelerde boyun büyüme noktalarını artması ve tanelerin birleşmesi oranlarında da artış olduğu belirlenmiştir.

Burada karmaşık şekilli tozlara göre küresel şekilli tozların preslenebilmesi özelliğinin daha iyi olduğu ortaya konmuştur. Spekste karıştırılan tozlar yüksek enerji ile birlikte birbiri içinde homojen bir karışım oluşmasını katkı sağlamıştır. Yoğunluklarının yakın değerde ortaya çıkması bize preslenebilme kabiliyetine pozitif etki göstereceği yönünde bilgi vermektedir.

Sinterleme ile birlikte tam yoğunluğun ham yoğunluğa göre daha yüksek değerde olması beklenirken titanyumun oksitlenme davranışı baskın olması tane sınırlarında görülen titanyum oksitlerin numunelerin bazılarında yoğunlukları düşürücü etkide bulunmuştur.

#### 5.2. Mekanik Alaşımlanmış Tozların XRD Analizi

Önalaşımlı NiTi tozlarına ilave edilen Cu toz miktarına bağlı olarak mekanik alaşımlamanın faz oluşumuna etkisinin incelenmesi için mekanik alaşımlama işleminden sonra XRD analizi yapılmıştır. Şekil 5.1.'de sırasıyla ağırlıkça %2, 4, 6, 8 ve 10 Cu tozu içeren toz karışımlar Spex cihazında 3,5 saat mekanik alaşımlandıktan sonra alınan XRD sonuçları görülmektedir.



Şekil 5.1. Mekanik alaşımlanmış tozların XRD sonuçları

Mekanik alaşımlanmış tozların XRD ölçümleri 10° – 100° yansıma, 0,05 tarama aralığında yapılmıştır. Yapılan XRD analizinin önemli iki parametresi olan tarama hızı ve tarama

aralığının önemi bu bölümde görülmüştür. Şekil 5.1.'e göre aynı sürede mekanik alaşımlanmış toz karışımları arasında ağırlıkça %10 Cu oranına sahip numunenin maksimum şiddette Ni<sub>48</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>2</sub> piki verdiği gözlenmektedir. Cu oranındaki artışa bağlı olarak Ni<sub>48</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>2</sub> fazındaki artışın, Cu katkısının Ni<sub>48</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>2</sub> fazının yönelimini ve kristal kafes yapısına homojen dağılması olarak yorumlanabilir. XRD analizinde elementel fazların bulunmaması mekanik alaşımlama süresi ve miktarının Ni<sub>48</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>2</sub> bileşiği oluşturmak için yeterli olduğunu göstermektedir. Alaşımlamanın ilerleyen sürelerinde diğer fazlara dönüşüm stokiyometrik olarak değişiklik gösterebileceği gibi ilave edilen Cu'nun bozulmalarda belirleyici faktör olacağı söylenebilir. Bu durum yapılan diğer çalışmalarda ilave edilen alaşım elementi kadar mekanik alaşımlamanın diğer faktörlerinin de etkin olacağı söylenebilir [95].

#### 5.3. Sinterleme Sonrası Sertlik Sonuçları

Mekanik alaşımlama sonrası tozlar uygun koşullarda desikatörde saklanarak korunmuştur. Mekanik alaşımlanmış tozlardan metalografik işlemler, sertlik testleri için istenilen boyutlara sahip sinterlenebilir toz kütleler elde edilmiştir. Bunun için pres kalıbı 200 °C'ye ısıtılmış ardından mekanik alaşımlanmış tozlar ayrı ayrı hidrolik pres kullanılarak yaklaşık 660 MPa basınçla preslenmiştir. Resim 5.1.'de presleme sonrası 1 no'lu numunenin ham hali görülmektedir.



Resim 5.1. Preslenmiş numuneye ait görüntü

Preslenmiş numuneler sinterleme işlemi için tüp fırınına alınmıştır. Numuneler sinterleme fırını içerisinde 30 dakikada 1100 °C'ye çıkarıldıktan sonra 1,5 saat sinterlenmiştir. Sinterlemenin ardından alınan sertlik değerleri (HV1) Şekil 5.3.'te görülmektedir. Şekildeki veriler, her bir numunenin yüzeyinden rastgele seçilen 10 farklı bölgenin sertlik değeri alınarak belirlenmiştir.



Şekil 5.2. NiTi sertlik değeri



Şekil 5.3. %6 oranındaki Cu sertlik değeri

Alaşım elementi ilavesi olmadanuygulanan sinterleme işleminde NiTi'nin karakteristik özelliği olarak sinterleme işlemi oldukça iyi sonuç vermektedir [96]. Bunun asıl nedeni Ni ve Ti atomik oranda kendi içinde stokiyometrik açıdan oldukça uyum içinde olup sinterleme işleminin verimini artırır.

## 5.4. Sinterleme Sonrası XRD Analiz Sonuçları

Numuneleri  $1100^{\circ}$ C'de 1,5 saat sinterlenmesi sonrası eklenen Cu oranındaki değişimin, oluşan fazlar üzerinde etkisinin incelenebilmesi amaçlı XRD analizi yapılmıştır. Yapılan analizde CuKa ışını kullanılmıştır. XRD ölçüm değerleri  $10^{\circ} - 100^{\circ}$  yansıma, 0,05 s tarama aralığında geçekleştirilmiştir.

1 ve 2 no'lu numunelerin XRD sonuçları sırasıyla Şekil 5.4. ve 5.5.'te verilmiştir. Buna göre her iki numunede de NiTi (B2), NiTiCu piklerine ait şiddetlere rastlanılmıştır. Oluşan bu fazların varlığı ise NiTi alaşımlarında oluşturulmak istenen şekil bellek özelliğinin elde edilmesi açısından önemlidir. Numunelerde NiTi (B2) fazı bulunmasının yanı sıra NiTi (B19') fazı görülmemiştir. İlave edilen Cu miktarının artması ile birlikte NiTi (B2) fazının pik şiddetinde düşüş gözlemlenmiştir (Şekil 5.4. yüksek- Şekil 5.5. düşük).



Şekil 5.4. NiTi+%2 Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası XRD sonucu

Kullanılan ön alaşımlı NiTi tozunda Ni oranı Ti oranından fazladır. Fazla Ni alaşımdaki Ni çözünürlük sınırının üstünde olmasından dolayı alaşım içerisindeki fazla Ni; Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> ve Ni<sub>3</sub>Ti gibi çökeltilerin oluşması sayesinde yapı içindeki Ni yoğunluğunun dengeye ulaştığı yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur [97]. NiTi alaşımına Cu ilavesi dönüşüm sıcaklığını azaltmasının yanı sıra beraberinde dönüşüm basamağını da değiştirir. Cu ilavesi R fazının ortaya çıkmasına yardımcı olarak dönüşümün sırasıyla B2 $\rightarrow$ R $\rightarrow$ B19' şeklinde oluşmasını sağlar. Ayrıca Cu miktarı arttıkça B2 – R dönüşümü ile R – B19' dönüşüm sıcaklıkları arasındaki değerde artış görülür [98]. R fazının meydana gelebilmesi için alaşım yapısında Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> çökeltilerinin ortaya çıkması gerekir. 1 ve 2 no'lu numunelerin XRD sonuçlarına bakıldığında Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> fazı yapı içerisinde olası bir faz olarak görünmektedir.



Şekil 5.5. NiTi+%4 Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası XRD sonucu



Şekil 5.6. NiTi+%6 Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası XRD sonucu

Şekil 5.4. ve 5.5.'te farklı yönlenmiş birçok Ti<sub>2</sub>Ni taneleri belirlenmiştir. Ti<sub>2</sub>Ni fazı, Ti'ce zengin alaşımlarda görülen bir fazdır. Şekil hafıza özelliğine etkisi olmamakla birlikte alaşımdaki Ni oranını değiştirdiğinden dönüşüm sıcaklığını dolaylı olarak etkilemektedir.



Şekil 5.7. NiTi+%8 Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası XRD sonucu

Tüm numunelerde Ni<sub>48</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>2</sub> fazının XRD pikleri (002), (020) ve (012) düzlemlerindeki pikleri tam eşleşmektedir. Şekil 5.5., Şekil 5.6., Şekil 5.7. ve Şekil 5.8 incelendiğinde Ni<sub>48</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>2</sub> faz şiddetinde bir dalgalanma görülmesine rağmen genel olarak incelendiğinde Cu oranındaki artışın Ni<sub>48</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>2</sub> fazının şiddetinde bir artışa sebep olduğu görülmektedir.



Şekil 5.8. NiTi+%10 Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası XRD sonucu

Ni<sub>3</sub>Ti dönüşüm sıcaklığını direkt olarak değiştiren bir faz değildir. Sadece alaşımdaki Ni oranını değiştirerek dönüşüm sıcaklığını dolaylı olarak değiştiren bir fazdır. Mekanik alaşımlama süresindeki artışın Ni<sub>3</sub>Ti fazında artışa sebep olduğu yapılan çalışmalar ile tespit edilmiştir [99]. Ayrıca sinterleme sonrası fırının yavaş soğuması Ni<sub>3</sub>Ti faz oluşumuna sebep olabilmektedir [100,101]. Şekil 5.6., Şekil 5.7. ve Şekil 5.8. incelendiğinde Ni<sub>3</sub>Ti fazında belirgin bir düşüş görülmektedir.

#### 5.5. DSC Analizi

Numunelerin faz dönüşümlerinin gerçekleştiği sıcaklığın tespit edilmesi için DSC analizi yapılmıştır. DSC analizi her bir numuneden birkaç mg ağırlığında örnek alınarak yapılmıştır. Yapılan DSC analizi esnasında sıcaklık tarama aralığı -50 °C ile +500 °C arasında gerçekleştirilmiş olup, +50°C'den sonra herhangi bir pike rastlanmadığından, tüm deneyler -50°C ile +50°C aralığından tamamlanmıştır. Deneylerde tarama hızı 10 °C/dak.'dır.

Şekil 5.9'da NiTi+%2Cu içeriğine ait numunenin sinterleme sonrası DSC verisi yer almaktadır. DSC verisi incelendiğinde, Martenzitten Östenite dönüşüm sıcaklığı -19.36°C'

de başlayıp, -0.61°C'de sonlanmaktadır. Şekil 5.10'da NiTi+%4Cu içeriğine ait DSC eğrisi incelendiğinde ise, dönüşüm -20.14°C'de başlayıp, +0.54°C'de son bulmaktadır. Şekil 5.11'de NiTi+%6Cu içeriğine ait DSC eğrisi incelendiğinde ise, dönüşüm -29.60°C'de başlayıp, +1.74°C'de son bulmaktadır. Şekil 5.12'de NiTi+%8Cu içeriğine ait DSC eğrisi incelendiğinde ise, dönüşüm -27.31°C'de başlayıp, +5.48°C'de son bulmaktadır. Şekil 5.13'te NiTi+%10Cu içeriğine ait DSC eğrisi incelendiğinde ise, herhangi bir dönüşüm pikine rastlanılmamıştır.



Şekil 5.9. NiTi+%2Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası DSC analiz sonuçları



Şekil 5.10. NiTi+%4Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası DSC analiz sonuçları



Şekil 5.11. NiTi+%6Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası DSC analiz sonuçları



Şekil 5.12. NiTi+%8Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası DSC analiz sonuçları



Şekil 5.13. NiTi+%10Cu ilaveli numunenin sinterleme sonrası DSC analiz sonuçları

Şekil 5.9-13 de belirtilen grafikleri sırasıyla 1, 2, 3, 4 ve 5 no'lu numunelerin DSC analiz sonuçlarıdır. Her bir dönüşüm grafiği incelendiğinde numunelerde belirgin bir dönüşüm görülmemektedir. Numunelere ısıl işlem uygulanmadığı için martenzit fazının oluşamadığı dolayısıyla B2 - B19' ya da B19' - B2 dönüşümünün gerçekleşmediği düşünülmektedir. Isıl işlemle birlikte alaşımdaki Cu oranının martenzit fazının oluşmasında etkili olduğu yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Diğer taraftan DSC ölçüm aralığının uygun olmamasından doğan belirsizlik de dönüşümün tespit edilememesine etken faktörlerden birisi olduğu düşünülmektedir.

#### 5.6. Optik Mikroskop Analizi

Ön alaşımlı NiTi tozlarını ilave edilen Al, Fe ve Cu miktarına bağlı olarak pek çok yapı ve özellik değişiklik göstermiştir. Bu değişiklikleri mikro yapısal açıdan değerlendirebilmek için numunelerin optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Optik mikroskop görüntülerinin alınabilmesi için numuneler bir dizi metalografik işlemden geçirilmiştir. Ardından numunelerin optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Resim5.2.'de NiTi-%2Al, NiTi-%4Fe ve NiTi-%8Cu numunelerin x50 büyütmeli optik mikroskop görüntüleri bulunmaktadır.



Resim 5.2 a) NiTi-%2Al b) NiTi-%4Fe c) NiTi-%8Cu numunenin optik mikroskop görüntüsü

Resim 5.2.a'da koyu renkli faz özellikle tane sınırlarında bulunmaktadır. Koyu renkli bölgelerin Ti'ce zengin, açık renkli bölgelerin ise Ni'ce zengin bölgeler olduğu EDS nokta analizleriyle belirlenmiştir.



Resim 5.3. a) 1 no'lu b) 2 no'lu c) 3 no'lu d) 4 no'lu e) 5 no'lu numunenin optik mikroskop görüntüsü

Artan Cu oranındaki artışın yüzey mikro yapısındaki değişimleri incelemek amacıyla 1, 2, 3, 4 ve 5 no'lu numunelerin de optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Resim 5.3.'de diğer 5 numunenin optik mikroskop görüntüleri görülmektedir. Aynı şekilde bu görüntülerde de koyu ve açık renkli fazlar bulunmaktadır. Resim 5.3.'de 1, 2, 3, 4 ve 5 no'lu numunelerin 50 kat büyütülmüş optik mikroskop görüntüleri görülmektedir. 5 no'lu numunenin diğer numunelere göre gözeneklerinin daha kapalı olduğu görülmektedir. Burada Cu oranındaki artışın sinterleme işlemine olumlu katkısı olduğu sonucu çıkarılabilir. Ayrıca Cu

oranındaki artış tane içerisinde Ni<sub>48</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>2</sub> fazı artırırken diğer taraftan tane sınırında oksit fazlarının artmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Metalografik işlemler sonucunda tane sınırındaki oksit faz renk değiştirmiştir (kahverengi bölgeler). Oksit fazın 5 no'lu numunede maksimum olduğu görülmektedir.

#### 5.7. SEM – EDS Analizi

Numunelerin yüzey morfolojisinin ve mikro yapısının detaylı incelenebilmesi için SEM-EDS analizi yapılmıştır. 1, 2, 3, 4 ve 5 no'lu numunelerin genel, 1 no'lu numunenin noktasal, 3 ve 5 no'lu numunelerin element dağılım haritası (MAP) analizleri yapılmıştır. EDS analizi XRD sonuçları ile birleştirilerek hangi fazların hangi bölgelerde yoğunlaştığı yorumlanmıştır. 3 ve 5 no'lu numunelerin analizi karşılaştırılarak Ni, Ti ve Cu elementinin yapıda dağılımı hakkında yorumlanmıştır.



Şekil 5.14. NiTi+%2Cu ilaveli numunenin genel SEM - EDS analizi a) genel SEM görüntüsü b) genel EDS analizi

Şekil 5.14.a'da NiTi+%2Cu ilaveli numunenin genel SEM görüntüsü, Şekil 5.14.b.'de NiTi+%2Cu ilaveli numunenin genel EDS analiz sonucu görülmektedir. SEM görüntüsünde tanelerin boyun oluşumunun başladığı, bu sebepten numunelerin sinterleme sıcaklığının ve süresinin yeterli olduğu görülmektedir.

Şekil 5.14.b'de yer alan EDS analiz verileri incelendiğinde, yapıya ilave edilen Cu içeriğinin 1.977 wt.% çıkması homojen bir dağılım olduğunu gösterir niteliktedir. Bu durum numune içerisindeki ağırlıkça Ti, Ni ve Cu oranlarının oluşturması muhtemel pikleri oluşturduğu ve XRD piklerinde yer alan NiTiCu yapısını destekler niteliktedir (Şekil 5.14).

Şekil 5.15.'te ağırlıkça %2 Cu katkılı numunenin noktasal SEM – EDS analizi görülmektedir. SEM görüntüsünde açık gri, koyu gri ve beyaz bölgelerin olduğu tespit edilmiştir. Açık ve koyu gri bölgeler tane üzerinde, beyaz bölgeler tane sınırında yoğunlaşmış halde bulunmaktadır. Açık gri bölge SEM görüntüsü üzerinde 1 ile işaretlenmiş olup koyu gri bölge ise 2 ile işaretlenmiştir. Şekil 5.15.b ve Şekil 5.15.c'de 1 ve 2 no'lu noktaların EDS analiz sonuçları incelendiğinde açık gri bölgelerin Ni'ce zengin, koyu gri bölgelerin Ti'ce zengin bölgeler olduğu görülebilmektedir.

Şekil 5.15.b'de NiTi+%2Cu ilaveli numunenin EDS analiz sonucunda Ni/Ti oranı göz önünde bulundurularak 1. noktanın Ni<sub>3</sub>Ti fazına ait olduğu düşünülmektedir. Aynı şekilde elementel oranları incelendiğinde Şekil 5.15.c'de 2. noktanın Ni<sub>48</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>2</sub> fazına ait olduğu düşünülmektedir. Daha önce toz NiTi kullanılarak benzer yöntemle üretilmiş 900 °C'de 5 saat sinterlenmiş numunelerin SEM – EDS analizinde beyaz bölgelerin oluştuğu bu bölgelerin oksit bileşiklerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir [96].

Oksit fazlar şekil hafiza etkisini olumsuz yönde etkilemektedir ayrıca O, C, N gibi impüriteler dönüşüm sıcaklığını değiştirmektedir. Örneğin atomik olarak %1 oranında oksijen impüritesi dönüşüm sıcaklığını 92,6 K düşürmekte ve ana fazı gevrekleştirmektedir [102].


Şekil 5.15. NiTi+%2Cu ilaveli numunenin noktasal SEM – EDS analizi a) SEM görüntüsü b) 1.noktanın c) 2. noktanın d) 3. noktanın EDS analizi

Ağırlıkça %4 Cu katkılı numunenin gözenek ve tane boyutunun %2 Cu katkılı numunelere göre nispeten daha büyük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.16.a). Bu sebepten Cu katkısının sinterleme üzerinde olumlu bir etkiye sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.16. NiTi+%4Cu ilavelinumunenin genel SEM - EDS analizi a) SEM görüntüsü b) EDS analizi

Şekil 5.17.NiTi+%6Cu ilaveli numunenin SEM – EDS analizi görülmektedir. Ti'nin oksitlenebilirliği yüksek olduğundan tane sınırı üzerinde oksit fazlarının yoğunlaştığı söylenebilir. Yapıda element dağılımı oranları incelendiğinde 5.862 wt.% olarak görülmesi homojen olarak dağıldığını göstermektedir

Bölgesel olarak değişimin incelenebilmesi NiTi+%6Cu ilaveli numunenin çizgisel analizi yapılmıştır. Şekil 5.17.a.'da NiTi+%6Cu ilaveli numunenin SEM görüntüsü bulunmaktadır. Burada tane üzerinden alınan çizgisel EDS analizi Şekil 5.17.b.'de görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre tane sınırlarında Ti miktarının arttığı diğer taraftan

Cu ve Ni miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Daha önce ön alaşımlı toz NiTi ile farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerinde yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar görülmüştür [96]. Çalışmalar kıyaslandığında Cu katkısının Ti'nin tane sınırındaki davranışını değiştirmediği söylenebilmektedir. Tane içerisinde Ni ve Cu'nun oranındaki artış göze çarpmaktadır. Söz konusu elementlerin tane sınırına göre nispeten homojen dağıldığı söylenebilir. Bu sebepten bölgesel olarak Ni ve Ti inhomojenitesi Cu'nun homojen dağılımını olumsuz yönde etkilemektedir.



Şekil 5.17. NiTi+%6Cu ilaveli numunenin noktasal SEM – EDS analizi a) SEM görüntüsü b) EDS analizi

Şekil 5.18.'de NiTi+%8Cu ilaveli numunenin genel SEM – EDS analizi görülmektedir. Ağırlıkça %8 Cu katkılı numunenin genel EDS analizinde, ölçüm hassasiyeti de göz önünde bulundurularak alaşımdaki Ni, Ti ve Cu oranlarının doğru tespit edildiği belirlenmiştir. Cu oranındaki artışın numunenin yüzey morfolojisinde gözenekliliğin azaldığı yönde değişimlere neden olduğu belirlenmiştir. Ağırlıkça %7.409 oranında çıkması homojen olarak dağıldığını göstermektedir.



Şekil 5.18. NiTi+%8Cu ilaveli numunenin genel SEM - EDS analizi a) SEM görüntüsü b) EDS analizi

Şekil 5.19.'daNiTi+%10Cu ilaveli numunenin genel SEM – EDS analizi görülmektedir. Şekil 5.19.a'daki SEM görüntüsü incelendiğinde tane üzerindeki gözenekliliğin Şekil 5.18'e göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ağırlıkça 9.062 olarak gözükmesi yapıda homojen olarak dağıldığını gösterir.

Şekil 5.19.'da NiTi+%10Cu ilaveli numunenin genel SEM – EDS analiz sonucu görülmektedir. Cu oranının arttıkça gözenek ve tane boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Genel EDS analiz sonuçlarına göre ölçüm hassasiyeti de göz önünde bulundurularak alaşımdaki elementel Ni, Ti ve Cu oranları doğru tespit edilmiştir.



Şekil 5.19. NiTi+%10Cu ilaveli numunenin genel SEM – EDS analizi a) SEM görüntüsü b) EDS analizi

Numune içerisindeki elementel dağılımın karşılaştırılması ve gözenek boyutunun numunelerin Cu oranına bağlı değişimin gözlenebilmesi için SEM-EDS MAP görüntüleri alınmıştır. Şekil 5.20.'de sırasıyla NiTi+%6Cu ve NiTi+%10Cu ilaveli numunelerin SEM – EDS MAP sonuçları görülmektedir.

Şekil 5.20.a. ve Şekil 5.20.b. karşılaştırıldığında, Cu oranının artmasıyla tane ve gözenek boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Diğer taraftan kısmi bölgesel yoğunlaşmalara rağmen Cu'nun matris içerisinde homojen bir şekil dağıldığı söylenebilir. Bundan dolayı yapılan çalışmada mekanik alaşımlama süresi ve sürecinin uygun olduğu ayrıca sinterleme işleminin Cu tozlarının yapıda homojen dağılımı için uygun olduğu söylenebilir. Böylece yapıda oluşması muhtemel NiTiCu fazlarının varlığı ve Cu içeriğinin etkileri XRD verileri ve DSC eğrilerinde gözlemlenebilmiştir.







(b) FastMapl



Şekil 5.20. SEM – EDS MAP görüntüleri a) NiTi+%6Cu ilaveli numunenin b) NiTi+%10Cu ilaveli numunenin SEM – EDS MAP görüntüsü

### 5.8. Çekme Testi

Çekme testi için ISO 6892-1:2016 VE ASTM E8:2016 standartları uygun olarak hazırladığımız numuneler Resim 5.4'te verilmiştir. Çekme testi için kafalara sabitlenen numunelerimiz yeterli mukavemete sahip olmadıklarından dolayı kısa süre kopma meydana geldiği görülmüştür (Resim 5.5.).



Resim 5.4. Çekmetesti öncesi numunelerin görüntüsü



Resim 5.5. Çekme testi sonrası numunelerin görüntüsü

Sonrasında kopan yüzeylere ait SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.21).



Şekil 5.21. Kırık Yüzeylerin SEM görüntüsü

Çekme testine bağlanan numune 1 için uygulanan yüke bağlı olarak test sonucu pek anlamlı olmasada Şekil 5.22'de aşağıdaki tabloda verilmiştir.

64



Şekil 5.22. Çekme Testi 1 no'lu numune için elde edilen sonuç

# 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, ön alaşımlı NiTi şekil bellekli tozlarına Fe, Al ve Cu tozlarını mekanik alaşımlama yöntemi kullanarak bu tozların üretiminde tozun şeklinin, kimyasal kompozisyonunun presleme ve sinterlemeye olan etkisi araştırılmıştır. Elde edilen deneysel bulgular ve değerlendirme aşamaları neticesinde aşağıda verilen sonuçlar ve öneriler sunulmuştur.

#### 6.1. Sonuçlar

- Yapılan sıcak preslemelerde Speks'de öğütülen ve deforme edilen karmaşık şekilli tozların preslenebilme kabiliyetinin küresel taneli NiTi tozlarının preslenme kabiliyetine göre daha iyi olduğu görülmüştür.
- Numunelerde ham yoğunluğun Cu oranı ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Bu durum paketlenme kabiliyetinin Cu oranı ile beraber arttığını göstermektedir. NiTi numunelerinde %8 Cu ilaveli olan en iyi preslenmenin meydana geldiği gözlenmiştir. Hesaplanan ham yoğunluk sonuçları bu bulguyu doğrulamıştır.
- Yapının sahip olduğu kimyasal komposizyon içine bakır gibi NiTi tozlarına göre daha yumuşak yapıdaki tanelerin katılması ile NiTi şekil bellekli alaşım tozlarının preslenebilirliğine büyük katkı sağlamıştır.
- 4. Yapılan SEM ve EDS analizleri sonucunda oksitlenme miktarının Cu'lu numunelerde Cu içermeyen numunelere göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Artan Cu oranı ile birlikte oksitlenme miktarında artış gösterdiği saptanmıştır.
- 5. %6 Cu içeren numune ile Cu içermeyen NiTi alaşımının sertlik değerleri karşılaştırıldığında Cu içermeyen NiTi alaşımının sertlik değerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Bu duruma Cu'lu numunler içerisindeki oksitlerin sebep olduğu saptanmıştır.

- 6. XRD analizleri incelendiğinde NiTiCu fazının pik şiddetinin artan Cu oranı ile arttığı sonucuna varılmıştır. Saf halde bulunan NiTi numuneleri üzerinde yapılan XRD analizlerinde şekil bellek etkisi için gerekli olan B2 östenitik fazının ve B19' martenzitik fazının meydana gelmesi sıcaklık ve süreyle birlikte arttığını ortaya koymuştur.
- 1100° C de 1,5 saat sinterlenen numunelerde yoğunluk %10 Cu ilaveli malzemede maksimuma ulaşmış olup gözeneklilikle değerlendirildiğinde ise en iyi sonucun %8 Cu katkılı numunede elde edilmiştir.
- 8. Gözeneklilik oranı %8'e kadar Cu ilavesine bağlı olarak düşüş göstermekte olup %8'den sonra bu etkinin kaybolduğu tespit edilmiştir.
- Mekanik alaşımlamanın oluşan fazların dönüşümlerini etkilediği tespit edilmiştir. Bu etki, artan Cu oranı (oluşan faz şeklinde meydana gelip burada en etkili durumun stokiyometrik oran) ile açıklanabilir.
- 10. Artan Cu miktarının %2, %4, %6 ve %8'de oluşan Ni3Ti ve NiTiCu fazlarının pik şiddetlerini hemen hemen aynı etkiyi gösterirken bu oranın %10'a çıkması ile birlikte maksimuma ulaştığı tespit edilmiştir.
- 11. DSC analizlerinde Cu artışına bağlı olarak 0°C altı sıcaklıklarda bir dönüşüm tespit edilmek ile birlikte bu dönüşüm kayda değer bulunmamaktadır. Yüksek sıcaklıklarda yapılacak analizler ile Östenit Martenzit Dönüşümün literatüre bağlı olarak söylenebilir.
- 12. Ölçülen yoğunluklara benzer sonuçlar optik mikroskop görüntülerinde de elde edilmiş olup artan Cu oranına bağlı olarak gözeneklilik azalmakla birlikte dağılımı ve boyutlarıda hetorejenlik göstermektedir.
- 13. Yapılan SEM ve EDS analizleri sonucuna bakıldığında ilave edilen Cu'nun hemen hemen tüm oranlarda homojen karıştığını söyleyebiliriz. Bu homojenlikte en etkin parametrenin speks ile yapılan işlem olduğu söylenebilir.

- 14. Yapılan EDS MAP görüntüleri de homojenliği destekler durumda olup bazı numunelerde kontaminasyona bağlı farklı fazlar tespit edilmiştir.
- 15. Çekme test sonuçları yeterli numune üretilemediği için değerlendirmeye alınabilecek kadar sonuç elde edilememiş olup kırık yüzeylerden alınan SEM görüntüleri ise sinterlemenin ve yapısal oluşumun morofolojisi hakkında bilgi vermiştir.

## 6.2. Öneriler

- İleride yapılacak olan çalışmalarda preslenebilirliğin değişimini görmek için farklı presleme yöntemleri uygulanabilir.
- 2. Yapılan deneysel çalışmada sinterlemenin daha uzun süre ve sıcaklıklarda sinterleme işlemi yapılarak tam yoğunlukları ile ilgili ilişkisi tespit edilebilir.
- 3. Alaşıma katılan Cu elementinin miktarı faz diyagramında şekil bellek bölgesi içinde kalarak arttırılabilir veya azaltılabilir ve bu bağlamda faz oluşumunun ve oksitlenme miktarında yaptığı etki incelenebilir.
- 4. Cu elementi haricinde Fe, Al gibi farklı olarak şekil bellek özelliği gösteren diğer alaşım elementleri ilave edilerek yapı üzerinde preslenme ve sinterleme etkisi araştırılabilir.

#### KAYNAKLAR

- 1. Suryanarayana, C.(2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.
- 2. Dilibal, S. (2005). *Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşım Üretimi ve Şekil Bellek Eğitimi*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 3. Lagoudas, D.C. (2007). Shape Memory Alloys -Introduction to Shape Memory. Department of Aerospace Engineering Texas A&M University College Station TX, USA, 1-51.
- 4. Orhan A., Gür, A. K., Çalıgülü, U.(2007). Al Matrisli B<sub>4</sub>C Takviyeli Kompozitlerin Sıcak Presleme Yöntemiyle Üretimi, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4, 8-13.
- 5. Reddy, B. S. B., Karabi D., Pabi, S. K., Siddhartha, D. (2007). Mechanical-thermal synthesis of Al-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powders. *Materials Science and Engineering*, A 445-446 341-346.
- 6. Tjong, S. C., Ma, Z. Y. (2000). Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. *Materials Science and Engineering*, 29, 49-113.
- 7. Khakbiz, M., Akhlaghi, F.(2009). Synthesis and structural characterization of Al-B<sub>4</sub>C nano-composite powders by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compunds*, 479, 334-341.
- 8. Abenojar, J., Velasco, F., Martinez, M. A. (2007). Optimization of processing parameters for the Al+10% B<sub>4</sub>C system obtained by mechanical alloying. *Journal of Materials Processing Technology*, 184, 441-446.
- 9. Arzt, E. (1988). High temperature properties of dispersion strengthened materials produced by mechanical alloying current theoretical understanding and some practical implication., *Conference Of New Materials by MA Technolgy*, 185-200.
- 10. Hendrich, H.D. (1988). Properties and applications of İron Base-ODS alloys. *New Material by Mechanical Techniques*, 217-230.
- 11. Benjamin, J.S., and Schelleny, R.D. (1981). Dispersion strengthened aluminum made by MA. *Metallurgy Transactions*, 12, 1827-1832.
- 12. Fair, G. H. I. and Wood, J. U. (1993). MA of iron-aluminum intermetallics. *Powder Metallurgy*, 36, 123-128.
- 13. Kobayashi, K.F., Tachibana, N., and Shingu, P.H.(1983). Formation of amorphous Al-Cr alloys by mecahanical alloying. *Journal Of Metallurgy Science*, 25, 3149-3154.
- 14. Koch, C.C., Cavin, O.B., Mc Kamey, C.G. and Scabrough, J.O. (1983). Preparation of amorphous Ni60Nb40 by MA. *Applied Physics Letter*, 43, 1017-1019.

- 15. Hausner, H.H. and Smith, W.E. (1973). Modern developments in powder metallurgy. *Metal Powder International Federation*, 6(1-4), Princeton.
- 16. Koch, C.C. (1970). Materials synthesis by mechanical alloying. *Annual Review Material Science*, 1, 2943-2951.
- 17. Bostan, B. (2003). Alüminyum-Karbon Tozlarından Mekanik Alaşımlama ve Sonrası İşlemlerle Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> Sentezlenmesi. Doktora Tezi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- 18. Akira, Y., Yasuaki, N. and Tianming, W. (2000). Effect and behavior Al-B-C system antioxidants added to MgO-C refractory. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 39(4), 381-386.
- 19. Szczepanik, S. And Sleboda, T. (1996). The influence of the hot deformation and heat treatment on the properties of P/M Al-Cu composit. *Journal Of Metalurgical Process*, 60, 729-733.
- 20. Sivasankaran, S., Sivaprasad, K., Narayanasamy, R.,Satyanarayana, P.V. (2011). X-ray peak broadening analysis of AA 6061<sub>100-x</sub>-x wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite prepared by mechanical alloying. *Materials Characterization*, 62, 661-672.
- Khaghani-Dehaghani M.A., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Setoudeh N., Nasiri-Tabrizi B. (2011). Mechanochemical synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiB<sub>2</sub> nanocomposite powder from Al-TiO<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> mixture. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29, 244-249.
- 22. Borges, F.C.N. (2013). Iron based shape memory alloys: mechanical and structural properties, in shape memory alloys-processing, characterization and applications. *IntechOpen*, 3(2), 115-128.
- 23. Ölander, A.J.J.o.t.A.C.S. (1932). An electrochemical investigation of solid cadmiumgold alloys. 54(10), 3819-3833.
- 24. Greninger, A. B. and V.G.J.A.T. Mooradian (1938). Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-Ti alloys. 128, 337-369.
- 25. Chang, L. C., Read, T. A. (1951). Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals-the gold-cadmium beta phase. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 3(1), 47-52.
- 26. Adharapurapu, R. R. (2007). *Phase transformations in nickel-rich nickel-titanium alloys: influence of strain-rate, temperature, thermomechanical treatment and nickel composition on the shape memory and superelastic characteristics*. Doctoral Thesis, University of San California, Material Science and Engineering, San Diego, 60-115.
- 27. Jani, J.M., et al. (2014). A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials and Design*, 56, 1078-1113.
- 28. Lagoudas, D.C. (2008). *Shape memory alloys: modeling and engineering applications*. Springer.

- 29. Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thompson P. (2001). *Titanium in Medicine Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications.* Springer Science and Business Media.
- 29. Babayev Y. (2011). The Effect of Sintering Temperature and Duration on Wear Characteristics of Iron Based Powder Metal Parts. *Material and Manifacturing Processes*.
- 30. Kevenlik, O.F. (2011). Toz Metalurjisi Yöntemi ile SiC Takviyeli Al 2014 Esaslı Kompozit Üretimi ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale Üniversitesi.
- 31. Kaya, M. (2008). Toz Metalurjisi İle Üretilen NiTi Şekil Hatırlamalı Alaşımların Metalurjik ve Mekanik Karakteristiklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- 32. Otsuka, K. and Kakeshita, T. (2002). Science and technology of shape-memory alloys: new developments. *Mrs Bulletin*, 27(2), 91-100.
- 33. Mabe, J. H., Calkins, F. T., Butler, G. W. (2006). Boeing's variable geometry chevron, morphing aerostructure for jet noise reduction in: 47th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, American Institue of Aeronautics and Astronautics, Newport, RI, 2142, 1-19.
- 34. Otsuka, K., Ren, X. (2005). Physical Metallurgy of Ti–Ni-Based Shape Memory Alloys. *Progress in Materials Science*, 50(5), 511–678.
- 35. Es-Souni, M., Es-Souni, M., Fischer-Brandies, H. (2005). Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications. *Journal of Analitical and Bionalitical Chemistry*, 381, 557-567.
- 36. Assad, M., Yahia, L.H., Rivard, C.H., Lemieux, N. (1998). In vitro biocompatibility assessment of a nickel-titanium alloy using electron microscopy in situ end-labeling (EM-ISEL). *Journal of Biomedical Materials Research*, 41, 154.
- 37. Ryhanen, J., Niemi, E., Serlo, W., Niemela, E., Sandvik, P., Pernu, H., Salo, T. (1997). Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures. *Journal Biomedical Materials Research*, Jun 15, 35(4), 451-7.
- 38. Porter, D.A., Easterling, K.E. (1992). *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Second Edition, Chapman & Hall, London, 353.
- 39. Verhoeven, J.D. (1975). *Fundamentals of Physical Metallurgy*. First Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 459.
- 40. Aydoğmuş, T. (2010). Processing and Characterization of Porous Titanium Nickel Shape Memory Alloys. Doktora Tezi Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- 41. Yaşar, F. (2006). *Thermomechanical Characterization of Ti-Rich TiNi Shape Memory Alloys.* Phd Thesis, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Ankara.
- 42. Arın, T. (2008). Şekil Bellekli NiTi Alaşımlarında Kimyasal Bileşim-Isıl İşlem Koşullarının Optimizasyonu. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 43. İnternet:URL:http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Ftr.wikipedia. org%2Fwiki%2F%25C5%259Eekil\_haf%25C4%25B1zal%25C4%25B1\_ala%25C5% 259F%25C4%25B1m%23.C5.9Eekil\_haf.C4.B1za\_mekanizmas.C4.B1&date=2015-11-16. Erişim Tarihi: 10-05-2015.
- 44. Söylemez, B. (2009). *Design and Analysis of a Linear Shape Memory Alloy Actuator*. Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- 45. Han, Y., Xing, D., Xiao, E. and Li, A. (2005). Ni-Ti Wire Shape Memory Alloy Dampers to Simultaneously Damp Tension, Compression, Torsion. *Journal of Vibration and Control*, 11, 1007-1022.
- 46. Khan, M.M., Lagouda, D.C., Mayes, J.J., and Handerson, B.K. (2004). Pseudoelastic Shape Memory Alloy Spring Elements for Passive Vibration Isolation. *Journal of Intelligent Material Systems and Structure*, 15, 6, 415-441.
- 47. Aiken, I.D., Nims, D.K., Whittaker, A.S., Kelly, J.M. (1990). Testing of Passive Energy Dissipation Systems. *Earthquake Spectra*, (9) 3, 335-370.
- 48. Durkaya, F. (2010). Fe-%18,97Mn-%1,92V Alaşımında Martensitik Dönüşümler ve Şekil Hatırlama Özelliğinin Termal ve Mekanik Etkiler Altında İncelenmesi. Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- 49. Canbay, C.A. (2010). Bakır Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşım Üretimi ve Alaşımların Yapısal, Termal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- 50. Miyazaki S. (1998). Medical and Dental Applications of Shape Memory Alloys, in Shape Memory Materials. Cambridge University Press, Cambridge, 267-281.
- 51. Kaufman, L., Cohen, M. (1958). Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations. *Progress in Metal Physics*, 7, 165.
- 52. Funakubo, H. (1987). Shape Memory Alloys. Gordon and Breach Science Publishers.
- 53. Ryhanen, J., Kallioinen, M., Tuukkanen, J., Junila, J., Niemela, E., Sandvik, P.,Serlo, W. (1998). In vivo biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy: muscle and perineural tissue responses and encapsule membrane thickness. *Journal of Biomedical Materials Research*, 41, 481.

- 54. Wu, H.M., Schetky, L. (2000). Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technolgies. Pacific Grove, California, 171-182.
- 55. Kurdjumov, G.V., Khandros, L.G. (1949). First reports of the thermoelastic behaviour of the martensitic phase of Au-Cd alloys. *Doklady Akademi, Nauk SSSR66*, 211–213.
- 56. Chang, L.C. (1951). Plastic deformation and diffusionsless phase changes in metals. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 189, 47.
- 57. Buehler, W.J., Gilfrich, J.W. and Wiley, R.C. (1963). Effects of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys Near Composition TiNi. *Journal of Applied Physics*, 34(5), 1475-1477.
- 58. Melton, K.N. (1998). General applications of SMA's and smart materials. In: Shape Memory Materials. Cambridge University Press, Cambridge, 220-239.
- 59. Marattukalam, J.J., Singh, A.K., Datta, S., Das, M., Balla, V.K., Bontha, S.,Kalpathy, S.K. (2015). Microstructure and corrosion behavior of laser processed NiTi alloy. *Materials Science and Engineering*, C 57, 309–313.
- 60. Wang, K. Y., Shen, T. D., Wang, J. T., and Quan, M. X. (1993). Characteristics of the mechanically-alloyed Ni60Ti40 amorphous powders during mechanical milling in different atmospheres. *Journal of Materials Science*, 28(23), 6474-6478.
- 61. Zhu, S. L., Yang, X. J., Hu, F., Deng, S. H., and Cui, Z. D. (2004). Processing of porous TiNi shape memory alloy from elemental powders by Ar-sintering. *Materials Letters*, 58(19), 2369-2373.
- 62. Sadrnezhaad, S., Arami, H., and Keivan, H. (2006). Powder Metallurgical Fabrication and Characterization of Nanostructured Porous NiTi Shape-Memory Alloy. *Materials and Manufacturing Processes*, 21(8), 727-735.
- 63. Artyukhova, N.V., Yasenchuk, Yu. F. (2015). Reaction sintering of porous shapememory titanium-nickelide-based alloys. *Russian Physics Journal*, 57(10), 1313-1320.
- 64. Duarte, L. I., Klotz, U. E., Leinenbach, C., Palm, M., Stein, F., and Löffler, J. F. (2010). Experimental study of the Fe–Ni–Ti system. *Intermetallics*, 18(3), 374-384.
- 65. Bozzolo, G., Noebe, R. D., and Mosca, H. O. (2005). Site preference of ternary alloying additions to NiTi: Fe, Pt, Pd, Au, Al, Cu, Zr and Hf. *Journal of Alloys and Compounds*, 389(1-2), 80-94.
- 66. Koskimaki, D., Marcinkowski, M.J., Sastri, A.S. (1969). Nature of the NiTi martensite transformation. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 245, 1883.
- 67. Nishida, M. and Honma, T. (1984). All-round shape memory effect in Ni-Rich TiNi alloys generated by constrained aging. *Scripta Metallurgica*, 18, 1293-1298.

- 68. Yuan, B., Chung, C.Y., Zhu, M. (2004). Microstructure and martensitic transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy prepared by hotisostatic pressing processing. *Materials Science and Engineering A*, 382, 181–187.
- 69. Xiong, J.Y., Li, Y.C., Wang, X.J., Hodgson, P.D., Wen, C.E. (2008). Titanium–nickel shape memory alloy foams for bone tissue engineering. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1, 269 273.
- 70. Zheng, Y., Jiang, F., Li, L., Yang, H., Liu, Y. (2008). Effect of ageing treatment on the transformation behaviour of Ti–50.9 at.% Ni alloy. *Acta Materialia*, 56, 736–745.
- 71. Nishida, M., Hara, T., Ohba, T., Yamaguchi, K., Tanaka, K., Yamauchi, K. (2003). Experimental Consideration of Multistage Martensitic Transformation and Precipitation Behavior in Aged Ni-Rich Ti-Ni Shape Memory Alloys. *Materials Transactions*, 44, 12, 2631-2636.
- 72. Ryan, G., Pandit, A., Apatsidis, D.P. (2006). Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. *Biomaterials*, 27, 2651–2670.
- 73. Zhu, S.L., Yang, X.J., Fu, D.H., Zhang, L.Y., Li, C.Y. and Cui, Z.D. (2005). Stress-Strain Behavior of Porous NiTi Alloys Prepared by Powders Sintering. Materials *Science and Engineering A*, 408, 264-268.
- 74. Bertheville, B. (2006). Porous single-phase NiTi processed under Ca reducing vapor for use as a bone graft substitute. *Biomaterials*, 27, 1246–1250.
- 75. Zhao, Y., Taya, M., Kang, Y.S. and Kawasaki, A. (2005). Compression Behavior of Porous NiTi Shape Memory Alloy. *Acta Materialia*, 53, 337-343.
- 76. Lagoudas, D.C. and Vandygriff, E.L. (2002). Processing and Characterization of NiTi Porous SMA by Elevated Pressure Sintering. *Journal of Intelligent Materials Systems and Structures*, 13, 837-850.
- 77. Yuan, B., Zhang, X.P., Chung, C.Y., Zhu, M. (2006). The effect of porosity on phase transformation behavior of porous Ti–50.8 at.% Ni shape memory alloys prepared by capsule-free hot isostatic pressing. *Materials Science Engineering A*, 438, 585–588.
- 78. Yen, F.C., Hwang, K.S., Wu, S.K. & Wu, S.H. (2011). TiNi shape memory alloys with high sintered densities and well-defined martensitic transformation behavior. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42(8), 2431-2441.
- 79. Bram, M., Ahmad-Khanlou, A., Heckmann, A., Fuchs, B., Buchkremer, H.P., Stöver, D. (2002). Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts. *Materials Science and Engineering A*, 337, 254-263.
- 80. Lekston, Z., Zubko, M., Prusik, K., Stroz, D. (2014). Microstructure, Phase Transformations, and Properties of Hot-Extruded Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23, 2362–2367.

- 81. Elahinia, M.H., Hashemi, M., Tabesh, M. and Bhaduri, S.B. (2012). Manufacturing and processing of NiTi implants: a review. *Progress in Materials Science*, 57, 911–946.
- 82. Es-Souni, M., Es-Souni, M., Fischer-Brandies, H. (2005). Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications. *Journal of Analitical and Bionalitical Chemistry*, 381, 557-567.
- 83. Krishna, B. V., Bose, S., Bandyopadhyay, A. (2007). Laser processing of net-shape NiTi shape memory alloy. *Journal of Metal and Materials Transactions A*, 38, 1096–1103.
- 84. Hang, N. Z., Khosrovabadi, P.B., Lindenhovius, J. H., Olster, B.H.K. (1991). Assessment of the duration of time required for conventional Ti–Ni sintering. *Journal de Physique IV.*, 1, 163–168.
- 85. Da Silva, M.C.A., Da Silva, L.C., Filho, F.A. (2008). High energy milling and hot extrusion of equiatomic NiTi shape memory alloy. *Advances Science and Technology*, 59:18–23.
- 86. Wipf, H., Dietz, M., Aslanisdis, D., Serneels, A., Mooreleghem, W. V. (1999). *Proceedings, International Conference on Shape Memory and Superelasticity Technologies.* Antwerp, Belgium, 375.
- 87. Johnson, W. A., Domingue, J. A., Reichman, S.H. (1982). P/M processing and characterization of controlled transformation temperature NiTi. *Le Journal de Physique Colloques*, 43. C4-285–290.
- 88. Wu, M.H. (2001). Fabrication of NiTi materials and components. In Proceedings of the International conference on shape memory and superelastic Technologies. *Kunming, China*, 285–292.
- 89. Bram, M., Ahmad-Khanlou, A., Heckmann, A., Fuchs, B., Buchkremer, H.P., Stöver, D. (2002). Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts. *Materials Science and Engineering A*, 337, 254-263.
- 90. Özgün, Ö. (2012). Nikel Esaslı Süperalaşım Malzemelerin Toz Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi İle Üretilmesi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- 91. ASTM F2063-05 "Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants", ASTM International, United States.
- 92. Kramer George, M. (2009). A Comparison of Chemistry and Inclusion Distribution and Morphology Versus Melting Method of NiTi Alloys, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 18(5-6), 479-483.
- 93. İnternet.URL:http://www.megep.meb.gov.tr/mte\_program\_modul/moduller\_pdf/Sertlik %20%C3%961%C3%A7me%20Y%C3%B6ntemleri.pdf. Erişim Tarihi: 04.11.2019.

- 94. Uslan G. (2011). *Toz Metalurjisi Üretim Teknikleri*. Yüksek Lisans Ders Notları, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- 95. Liu C. (2002). Chemicaly cross-linked polycyclooctene: synthesis, characterization and shape memory behavior. *ASC Publications*, 35(27), 9868-9874.
- 96. Tanış, N. A. (2015). NiTi Şekil Hafizalı Alaşımların Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretilebilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 8-27.
- 97. Elahinia, M., Moghaddam, N. S., Andani, M. T., Amerinatanzi, A., Bimber, B. A., and Hamilton, R. F. (2016). Fabrication of NiTi through additive manufacturing: a review. *Progress in Materials Science*, 83(5), 630-663.
- 98. Otsuka, K., Ren, X. (2005). Physical Metallurgy of Ti–Ni-Based Shape Memory Alloys. *Progress in Materials Science*, 50(5), 511-678.
- 99. Sadrnezhaad, S., Selahi, A.R. (2004). Processes, effect of mechanical alloying and sintering on Ni–Ti powders. *Materials and Manufacturing Processes*, 19(3), 475-486.
- 100. Shin, H. S., Park, K., Kim, J. H., Kim, J. J., Han, D. K., Moon, M. W., and Shin, J. H. (2009). Biocompatible PEG grafting on DLC-coated nitinol alloy for vascular stents. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 24(4), 316-328.
- 101. Sattar, N., Alaa A. (2018). Sintering of incorporated shape memory alloys into functionally graded materials. *Materials and Manufacturing Processes*, 32(1), 69-77.
- 102. Bram, M., et al. (2002). Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts. *Materials Science and Engineering: A*, 337(1-2), 254-263.
- 103. Coco,V. Di, Locaviello, F., Maletta, C., Natali, S. (2014). Cyclic microstructural transitions and fracture micromechanisms in a near equiatomic NiTi alloy. *International Journal of Fatique*, 58, 136-143.

# ÖZGEÇMİŞ

# Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: ELVERİŞLİ, Ekrem Emre	
Uyruğu	: T.C.	
Doğum tarihi ve yeri	: 05.12.1983, Ankara	
Medeni hali	: Bekâr	
Telefon	: 0(312)394 52 58	
Faks	: 0(312)394 15 78	
e-mail	: ekrem.emre@yahoo.com.tr	
Eğitim	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Makine Mühendisliği	2007
İş Deneyimi		
Yıl	Yer	Görev
-	-	-
Yabancı Dil	İngilizce	

### Yayınlar

- 1. Altınışık, G., Aksöz S., Elverişli E. E., Bostan B. (2018). Investigation of Synthesis Effects of Pure Fe in the Pre alloyed NiTi SMAs. Current Academic Studies in Engineering Sciences, Cilt (2), 1235-1239.
- Aksöz S., Altınışık, G., Elverişli E. E., Bostan B. (2018). Ön alaşımlı NiTi ŞBA Tozlarında B19 – R – B2 ve B19 – B2 Dönüşümlerine Sıcaklık ve Deformasyonun Etkileri. GU J Sci, Part C, 6(3): 570-580.

### Hobiler

Yüzme, Yan Flüt, Dans

# DİZİN

formül · 20, 25

#### $\boldsymbol{G}$

Giriş · 2, 4, 5, 9, 29, 31, 80 Görüntü · 4 grafik · 4, 20, 25

# H

Harita · 9 Haritalar · 27

### İ

İlkkontrol · 3 indis · 6 İspat · 11

#### K

Kabul ve Onay  $\cdot$ Kaynak  $\cdot$ Kenar Boşlukları  $\cdot$ *KeyWords*  $\cdot$  25, 65, 66 Kılavuz  $\cdot$ 

#### L

Lemma · 11 literatür · 11, 14, 29

#### N

Numaralandırılma · 9, 11, 20

#### 0

Onay · 2, 9 Ondalık Sayılar · 19

#### Ö

Özet · 10, 25, 64, 68 Özgeçmiş · 10, 49, 69, 76

# P

patent · 5 pdf · 1, 3, 4 program · 4, 47 punto · 6, 9, 10, 18, 24, 25, 26

### R

Referans · 5, 18 resim · 2, 4, 20, 21, 28, 47 Resimle · 27 Resimlemelerin Açıklamaları · 21

# S

savunma · 1 sembol · 25, 40 simge · 6, 25, 28 Simgeler ve kısaltmalar · 28, 75 Simgeler ve Kısaltmalar · 9, 19 Sonuç ve öneriler · 31

# Ş

şekil · 4, 20, 21, 23, 25, 28, 47 Şekil · 27, 68, 71 Şekille · 9, 27

# T

Tanım · 11, 19 Teşekkür · 9, 10, 26, 67, 68, 70, 71, 73, 74 Tetkik · 75 *TimesNewRoman* · 6

#### U

 $Unvan\cdot 34$ 

### Y

yazar · 13, 14, 15, 16, 34, 38, 42

### A

Abstract  $\cdot$  25, 66, 68 Alıntılar  $\cdot$ Alt Bölümler  $\cdot$ APA  $\cdot$  35, 45 Araştırma  $\cdot$ *Arial*  $\cdot$ 

# B

Bakınız · 23 Baskı · 36, 42 başlık · 10, 15, 20, 29, 31, 34, 40, 47 bölüm · 6, 31, 47

## С

 $\begin{array}{c} CD \cdot 3 \\ Cilt \cdot 8 \end{array}$ 

# Ç

çizelge · 4, 19, 20, 21, 23, 25, 28, 47, 81 Çizelge · 9, 27, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77

# D

Dipnot · 18 Dizin · 50 Doğrudan aktarma · 15 Dolaylı aktarma · 16

### E

EKLER · 6, 20, 47, 49, 51, 69 Eşitlik · 20, 21 Etik · 9, 25

### F

Format · 4, 5



GAZİ GELECEKTİR...