



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



**Zr İLAVE EDİLMİŞ NiTi ŞEKİL HAFIZALI
ALAŞIMLARIN SICAK İZOSTATİK PRESLEME
İLE ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Doktora Tezi

Ümit ZEYBEK

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

İzmir
2023

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**Zr İLAVE EDİLMİŞ NiTi ŞEKİL HAFIZALI
ALAŞIMLARIN SICAK İZOSTATİK PRESLEME İLE
ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ümit ZEYBEK

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Serdar KARAOĞLU

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Makine Mühendisliği Doktora Programı

İzmir
2023

Ümit ZEYBEK tarafından doktora tezi olarak sunulan “Zr İlave Edilmiş NiTi Şekil Hafızalı Alaşımların Sıcak İzostatik Presleme ile Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 09/02/2023 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Nurşen SAKLAKOĞLU

.....

Raportör Üye:Dr. Öğretim Üyesi Serdar KARAOĞLU

.....

Üye : Doç. Dr. Mehmet SARIKANAT

.....

Üye : Doç. Dr. Sinan KANDEMİR

.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ege Anıl DİLER

.....

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “Zr İlave edilmiş NiTi Şekil Hafızalı Alaşımların Sıcak İzostatik Presleme ile Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

09 / 02 / 2023

Ümit ZEYBEK

ÖZET**Zr İLAVE EDİLMİŞ NiTi ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLARIN SICAK İZOSTATİK PRESLEME İLE ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ZEYBEK, Ümit

Doktora Tezi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Serdar KARAOĞLU

Şubat 2023, 118 sayfa

NiTi bazlı şekil hafızalı alaşımlar mekanik özelliklerinin yanında biyouyumluluğu, şekil geri kazanımı ve süperelastiklik özellikleri sayesinde endüstrinin ilgisini çekmiştir. Uygulamaları 100°C'nin altındaki sıcaklıklarla sınırlı olduğu için özellikle yüksek sıcaklıkların hâkim olduğu havacılık endüstrisinde bu alaşımların dönüşüm sıcaklıklarının artırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. NiTiZr alaşımlar, diğer (Au, Pt, Pd, Hf katkılı NiTi) yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımlara kıyasla daha ucuz ve daha hafif olması nedeniyle önemli bir avantaja sahiptir. Bu alaşımlar mükemmel özelliklerinin yanı sıra zor işlenebilirlik gibi bir dezavantaja da sahiptir.

Çalışma, malzeme karakterizasyonuna odaklanmakta ve farklı oranlarda ilave edilen Zr'un alaşım sistemine olan etkilerini araştırmayı amaçlamaktadır. Ayrıca sıcak izostatik presleme öncesi elementel tozlara uygulanan mekanik alaşımlama prosesinin alaşıma katkısını incelemeyi hedeflemiştir. Mevcut çalışmada net şekle sahip geometriler elde etmede başarılı olan sıcak izostatik presleme yöntemi kullanılarak ikili NiTi (Ni₆₀Ti₄₀ %ağ.) ve üçlü NiTiZr (Ni₆₀Ti₃₀Zr₁₀ %ağ.), (Ni₆₀Ti₂₅Zr₁₅ %ağ.) alaşımları üretilmiştir. Alaşımları farklı kimyasal bileşimlerde oluşturabilmek için elementel tozlar kullanılmıştır. Etkisini araştırmak üzere bazı numune gruplarının toz karışımlarına mekanik alaşımlama uygulanmıştır. Üretilen alaşımların dönüşüm sıcaklıklarının tespiti için DSC analizleri, mikro yapı karakterizasyonu için SEM - optik mikroskop incelemeleri yapılmış ve faz yapılarını belirlemek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Vickers Sertlik ölçümleri ve Arşimet Prensibi ile yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. İlave edilen Zr oranının artmasıyla dönüşüm sıcaklıklarının arttığı görülmüştür.

Mekanik alaşımlama proses süresinin artmasıyla alaşım bileşiminde TiO , TiO_2 (anataz) ve Ti_3O_5 oluşumları meydana gelerek sertlik değerleri oldukça artmıştır.

Tez çalışmasında elde edilen bilgilerin, gelecekteki NiTiZr alaşımları ile yapılacak farklı çalışmalara rehberlik edebileceği, yüksek sıcaklık gerektiren uygulama alanlarında bu alaşımların potansiyelini belirlemeye yardımcı olabileceği düşünülmektedir.

Anahtar sözcükler: NiTi , yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımlar, sıcak izostatik presleme, mekanik alaşımlama, dönüşüm sıcaklığı, martenzitik dönüşüm.



ABSTRACT**PRODUCTION OF Zr ADDED NiTi SHAPE MEMORY ALLOYS BY
HOT ISOSTATIC PRESSING AND INVESTIGATION OF THEIR
PROPERTIES**

ZEYBEK, Ümit

Ph.D. in Mechanical Eng.

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Serdar KARAOĞLU

February 2023, 118 paper

Besides their mechanical properties, NiTi-based shape memory alloys have attracted the attention of the industry due to their biocompatibility, shape recovery, and superelasticity. There is a need to increase the transformation temperatures of these alloys, especially in the aerospace industry where high temperatures dominate, as their applications are limited to temperatures below 100°C. NiTiZr alloys have a significant advantage over other (Au, Pt, Pd, Hf doped NiTi) high-temperature shape memory alloys in that they are cheaper and lighter. These alloys have excellent properties but also the disadvantage of difficult machinability.

Focusing on material characterization, this study aims to investigate the effects of Zr added at different ratios on the alloy system. In addition, it aimed to investigate the contribution of the mechanical alloying process applied to elemental powders before hot isostatic pressing. In the present study, using the hot isostatic pressing method, which is successful in obtaining geometries with clear shapes, binary NiTi (Ni₆₀Ti₄₀ wt%) and ternary NiTiZr (Ni₆₀Ti₃₀Zr₁₀ wt%), (Ni₆₀Ti₂₅Zr₁₅ wt%) alloys were produced. To form alloys with different chemical compositions, elemental powders were used. Mechanical alloying was applied to the powder mixtures of some sample groups to investigate its effect. The alloys produced were subjected to DSC analysis to determine the transformation temperatures, SEM-optical microscope examinations for microstructure characterization, and XRD analysis to determine the phase structures. Vickers Hardness measurements and density measurements by Archimedes Principle were also performed. It was observed that the transformation temperatures increased with increasing Zr content. The hardness values increased considerably with the increase in the mechanical

alloying process time due to the formation of TiO , TiO_2 (anatase) and Ti_3O_5 in the alloy composition.

It is thought that the information obtained in the thesis study can guide future studies with different NiTiZr alloys and help to determine the potential of these alloys in application areas requiring high temperatures.

Keywords: NiTi, high temperature shape memory alloy - hot isostatic pressing, mechanical alloying, transformation temperature, martensitic transformation.



ÖNSÖZ

Birçok alanda kullanımı yaygın hale gelen şekil hafızalı alaşımlar üzerine çalışmalar günden güne artmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklığın hakim olduğu havacılık ve enerji alanlarında yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımlar önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada Zr ilave edilmiş yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımların üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Çalışmada kullanılan malzeme ve karakterizasyon teknikleri için gerekli olan bütçe FDK-2019-20798 numaralı Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi ve KUHızdes2021/47 numaralı Kastamonu Üniversitesi Hızlı Destek Projesi ile karşılanmıştır. Desteklerinden dolayı bu kurumlara teşekkürü borç bilirim.

İZMİR

09/02/2023

Ümit ZEYBEK

İÇİNDEKİLERSayfa

İÇ KAPAK	ii
KABUL ONAY SAYFASI	iii
ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
İÇİNDEKİLER	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
TABLolar DİZİNİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR	2
2.1 Şekil Hafızalı Alaşımların Tarihçesi	2
2.2 Şekil Hafızalı Alaşımlarda Martenzitik Dönüşüm	4
2.3 Şekil Hafıza Etkisi	10

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.3.1 Tek yönlü şekil hafıza etkisi	12
2.3.2 Çift yönlü şekil hafıza etkisi	13
2.3.3 Süperelastiklik.....	14
2.4 Histerezis.....	18
2.5 NiTi Alaşımlar.....	21
2.5.1 NiTi Alaşımlarda martenzitik dönüşüm.....	21
2.5.2 NiTi Alaşımlarda faz dönüşümleri.....	21
2.5.3 NiTi Uygulamaları	27
2.5.4 İmalat Yöntemleri	30
2.5.4.1 Sıcak izostatik presleme	32
2.6 Yüksek Sıcaklık Şekil Hafızalı Alaşımlar.....	33
2.6.1 NiTiZr Alaşımı.....	35
2.7 Literatür Çalışması	36
3. MATERYAL VE METOT	49
3.1 Tozların Karıştırılması, Alaşımlanması ve Kapsülasyon.....	49

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2 Sıcak İzostatik Presleme	53
3.3 Isıl İşlemler ve Analizlere Hazırlık	54
3.4 Arşimet Yoğunluk Ölçümü	57
3.5 Mikroyapı İncelemeleri (SEM, EDS, Optik Mikroskop)	58
3.6 X-Işını Difraktometresi (XRD) İncelemeleri	59
3.7 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) İncelemeleri	59
3.8 Mikrosertlik Ölçümleri	60
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	62
4.1 DSC Analizi Sonuçları	62
4.2 SEM-EDS Analizi Sonuçları ve Optik Mikroskop Görüntüleri	70
4.3 XRD Analizi Sonuçları	84
4.4 Sertlik Ölçüm Sonuçları	90
4.5 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları	93
5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	96
5.1 Sonuçlar	96

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.2 Öneriler.....	98
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	100
TEŞEKKÜR.....	114
ÖZGEÇMİŞ.....	115
EKLER.....	116

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Şekil hafızalı alaşımların kronolojik gösterimi.....	4
2.2 Birim hücrede martenzitik dönüşümün gösterimi	5
2.3 Termal indüklenen martenzitik dönüşüm sırasında atomik düzenin gösterimi .	6
2.4 Martensitik faz dönüşümünün başlaması için gereken kritik sıcaklık ve kritik gerilme arasındaki ilişki.....	7
2.5 NiTi alaşımlarındaki üç farklı dönüşüm	8
2.6 Yaşlandırılmış bir NiTi alaşımında iki aşamalı dönüşümün ifadesi, a) DSC eğrisi b) Gerilme-gerinim eğrisi	9
2.7 Şekil hafıza ve süperelastik etkileri gösteren üç boyutlu gerilim-gerinim-sıcaklık grafiği	12
2.8 Tek yönlü şekil hafıza etkisi şeması	13
2.9 Çift yönlü şekil hafıza etkisi şeması	14
2.10 Süperelastik şeması.....	14
2.11 Süperelastik oluşumun sıcaklık aralığı	15
2.12 Şekil hafızalı alaşımlarda süperelastik davranış	16
2.13 Şekil hafıza ve süperelastik etkilerin olduğu sıcaklık-gerilme bölgeleri	18
2.14 Sabit gerilme altındaki alaşımın sıcaklık dönüşüm grafiği.....	19

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

2.15 Çeşitli şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları ve histerezis karşılaştırması	20
2.16 NiTi alaşıma ait faz diyagramı.....	22
2.17 NiTi alaşımında görülen Ti_3Ni_4 çökeltilerinin homojen dağılımını gösteren TEM görüntüsü	23
2.18 Ti-52Ni alaşımının yaşlandırma davranışını açıklayan TTT diyagramı	25
2.19 Şekil hafızalı alaşımların medikal uygulamaları.....	28
2.20 Şekil hafızalı alaşımların çeşitli uygulamaları	29
2.21 NiTi üretimi için kullanılan çeşitli imalat yöntemlerinin sınıflandırılması ...	31
2.22 Dönüşüm Sıcaklığının Üçüncü Element İçeriği İle Olan İlişkisi.....	34
3.1 Tozların hazırlama işlemleri a) mekanik karıştırma b) mekanik alaşımlama	50
3.2 İzolasyon kutusu görüntüleri.....	52
3.3 Elektron ışın kaynağı ile kapatılmış kapsüller	52
3.4 Sıcak izostatik pres cihazı ve proses görüntüleri	53
3.5 Sıcak izostatik preslenmiş kapsüller	54
3.6 Kuvars tüplere kapatılan numuneler	54
3.7 Kül fırınında gerçekleştirilen homojenleştirme ısı işlemi.....	55

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

3.8 Numune hazırlama aşamaları görüntüsü a) sıcak bakalite alma cihazı b) bakalite alınmış numuneler.....	56
3.9 Hassas kesme cihazı	57
3.10 Hassas terazi ve yoğunluk ölçüm kiti	57
3.11 Mikro yapı incelemeleri için kullanılan a) SEM cihazı b) optik mikroskop cihazı.....	58
3.12 Faz analizi için kullanılan XRD cihazı	59
3.13 DSC cihazı.....	60
3.14 Sertlik ölçme cihazı	61
4.1 İkili NiTi alaşımlarına ait DSC grafikleri a) NiTi-MA10h b) NiTi-MIX	63
4.2 Üçlü NiTiZr alaşımlarına ait DSC grafikleri a) NiTiZr10-MIX ve NiTiZr15-MIX b) NiTiZr10-MA10h c) NiTiZr10-MA20h d) NiTiZr15-MA20h	65-66
4.3 Elementel tozların SEM görüntüleri a) Nikel b) Titanyum c) Zirkonyum.....	70-71
4.4 Mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüleri a) 10 saat mekanik alaşımlanmış NiTi b) 10 saat mekanik alaşımlanmış NiTiZr10 c) 20 saat mekanik alaşımlanmış NiTiZr10 d) 20 saat mekanik alaşımlanmış NiTiZr15.....	72-73

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

4.5 NiTi-MA10h kodlu 10 saat mekanik alaşımlanmış NiTi numunenin (a) optik mikroskop (b) SEM görüntüsü ve EDS alınan bölgeleri	75
4.6 NiTi-MIX kodlu 3 saat harmanlanmış NiTi numunenin (a) optik mikroskop (b) SEM görüntüsü ve EDS alınan bölgeleri	76
4.7 NiTiZr10-MIX kodlu 3 saat harmanlanmış NiTiZr numunenin (a) optik mikroskop (b) SEM görüntüsü.....	79
4.8 NiTiZr10-MA10h kodlu 10 saat mekanik alaşımlanmış NiTiZr numunenin (a) optik mikroskop (b) SEM görüntüsü ve EDS alınan bölgeleri	80
4.9 NiTiZr10-MA20h kodlu 20 saat mekanik alaşımlanmış NiTiZr numunenin (a) optik mikroskop (b) SEM görüntüsü ve EDS alınan bölgeleri	81
4.10 NiTiZr15-MIX kodlu 3 saat harmanlanmış NiTiZr numunenin (a) optik mikroskop (b) SEM görüntüsü.....	82
4.11 NiTiZr15-MA20h kodlu 20 saat mekanik alaşımlanmış NiTiZr numunenin (a) optik mikroskop (b) SEM görüntüsü ve EDS alınan bölgeleri.....	83
4.12 NiTi ikili alaşımların XRD grafikleri (a) NiTi-MA10h kodlu (b) NiTi-MIX kodlu.....	85
4.13 NiTiZr üçlü alaşımların XRD grafikleri (a) NiTiZr10-MIX (b) NiTiZr10-MA10h (c) NiTiZr10-MA20h (d) NiTiZr15-MIX (e) NiTiZr15-MA20h ..	88-89-90
4.14 Numunelerin ortalama sertlik değerleri grafiği.....	91

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 İkili NiTi alaşımlarında oluşan fazların özeti	26
2.2 İmalat yöntemlerinin açıklamaları	31
2.3 NiTi ve NiTiZr ile ilgili yapılan literatürün özetlenmiş tablosu	34
3.1 Alaşım kodları ve sınıflandırılması.....	49
4.1 Alaşımların dönüşüm sıcaklıkları tablosu.....	68
4.2 NiTi-MA10h kodlu numunenin EDS sonuçlarına göre atomik yüzde olarak alaşım elementi oranları ve muhtemel fazların tanımları.....	73
4.3 NiTi-MIX kodlu numunenin EDS sonuçlarına göre atomik yüzde olarak alaşım elementi oranları ve muhtemel fazların tanımları.....	74
4.4 NiTiZr10-MIX kodlu numunenin tüm alandan alınmış EDS sonuçlarına göre atomik yüzde olarak alaşım elementi oranları	79
4.5 NiTiZr10-MA10h kodlu numunenin EDS sonuçlarına göre atomik yüzde olarak alaşım elementi oranları muhtemel fazların tanımları	80
4.6 NiTiZr10-MA20h kodlu numunenin EDS sonuçlarına göre atomik yüzde olarak alaşım elementi oranları muhtemel fazların tanımları	79
4.7 Tablo 4.7 NiTiZr15-MIX kodlu numunenin tüm alandan alınmış EDS sonuçlarına göre atomik yüzde olarak alaşım elementi oranları.....	82
4.8 NiTiZr15-MA20h kodlu numunenin EDS sonuçlarına göre atomik yüzde olarak alaşım elementi oranları muhtemel fazların tanımları	81
4.9 Numunelere ait sertlik değerleri tablosu	90

TABLÖLAR DİZİNİ (devam)TabloSayfa

4.10 Numunelere ait yoğunluk değerleri tablosu.....	94
---	----



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Östenit
M	Martenzit
B2	Östenit faz (kübik kristal kafes yapısı)
B19	Martenzit faz (ortorombik kristal kafes yapısı)
B19'	Martenzit (monoklinik kristal kafes yapısı)
R	R fazı (rombohedral-trigonal kristal kafes yapısı)
A_s	Östenit başlangıç sıcaklığı
A_f	Östenit bitiş sıcaklığı
M_s	Martenzit başlangıç sıcaklığı
M_f	Martenzit bitiş sıcaklığı
K	Kelvin
ΔT	Histerezis
E^A	Östenit fazı elastikiyet (Young) modülü
E^M	Martenzit fazı elastikiyet (Young) modülü
Σ	Tek eksenli gerilim
ϵ_{tr}	Dönüşüm gerinimi
ΔS	Birim hacimdeki dönüşümün entropisi
ΔH	Birim hacimdeki dönüşümün entalpisi
T_0	Denge sıcaklığı

Kısaltmalar

MA	Mekanik alaşımlama
SMA	Şekil hafızalı alaşım
HTSMA	Yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşım
CsCl	Basit kübik yapı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
XRD	X-Işını difraktometresi
EDS	Enerji dağılımı spektrometresi
DTA	Diferansiyel termal analiz
EIGA	İndüksiyon eritmeli gaz atomizasyonu
PM	Toz metalürjisi
MA	Mekanik alaşımlama
EDM	Elektrik deşarj işleme
VAR	Vakum ark yeniden ergitme
VIM	Vakum indüksiyon ergitme
EBM	Elektron ışını ile ergitme
CS	Konvansiyonel sinterleme
SHS	Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi
HIP	Sıcak izostatik presleme

Kısaltmalar (devam)

SPS	Kıvılcım plazma sinterleme
MIM	Metal enjeksiyon kalıplama
DMD	Lazer ile metal kaplama
SLS	Seçici lazer sinterleme
SLM	Seçici lazer ergitme
LENS	Lazer ile tasarlanmış net şekillendirme
HV	Vickers sertlik değeri

1. GİRİŞ

Akıllı malzemeler çevresindeki dış uyaranları (sıcaklık, manyetik alan, elektrik, ışık, nem, kimyasal vb. değişimleri) tanıma ve buna geri dönüşümlü olarak yanıt verme yeteneği sergileyen çok işlevli bir malzeme grubudur. Şekil hafızalı alaşımlar (SMA), dış uyaranlara maruz kaldıklarında işlevselliklerini temel mikroyapısal değişikliklerden kazanan akıllı malzeme sınıfının geniş bir alt kümesidir. (Rao, Ashwin and Srinivasa, Arun Ramaswamy and Reddy, 2015)

NiTi bazlı şekil hafızalı alaşımlar (SMA'lar), onlara iyi hizmet eden ve birçok araştırmacının ve endüstrinin dikkatini çeken yüksek mukavemet, süneklik, korozyon direnci ve biyouyumluluğun iyi bir kombinasyonunu sunmaktadır. Bu gibi özellikler sayesinde NiTi SMA'lar; mühendislik, tıp ve havacılık endüstrileri için birçok uygulama alanında yer almaktadırlar. Ancak bu alaşımların maksimum dönüşüm sıcaklıkları için hala bir üst sınır bulunmaktadır (Wheeler *et al.*, 2019).

Özellikle sürekli gelişmekte olan havacılık endüstrisi için bu sınır önem taşımaktadır. Bu sınırın üzerinde dönüşüm sıcaklıkları sergileyen yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımlara (HTSMA) ilgi günden güne artmaktadır. Önceki araştırmalar, NiTi'ye özellikle Au, Pt, Pd, Hf ve Zr eklenerek, karakteristik faz dönüşümlerinin 150 °C'nin oldukça üzerinde artırılabilceğini göstermiştir (Ma *et al.*, 2010).

Bu elementlerin çoğu üretim maliyetini oldukça artırır ve uygulama alanları için maliyet son derece önemlidir. Bu nedenlerden dolayı son çalışmalar özellikle NiTiHf ve NiTiZr alaşımları üzerine yoğunlaşmıştır. İki alaşımdan NiTiZr tabanlı HTSMA, diğerine göre daha ucuz ve daha hafif olduğu için iyi bir avantaj sahibi olmuştur. Bununla birlikte NiTiZr alaşımlarının işlenmesinin zor olduğu bilindiğinden nispeten daha az çalışılmıştır (Matthew, 2018).

Tez çalışmasının ana hedefi; net şekle yakın parçalar üretimi sağlayan sıcak izostatik presleme prosesi kullanılarak üretilen NiTi ve NiTiZr şekil hafızalı alaşımların incelenmesidir. Zr ilavesinin dönüşüm sıcaklıkları ve mikro yapıya olan etkilerini, alaşımın yoğunluğunu ve sertliğini nasıl değiştirdiğini incelemektir. Ayrıca sıcak izostatik presleme öncesi elementel tozların mekanik alaşımlanmasının bu etkileri nasıl değiştirdiği de gözlemlenmiştir.

2. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR

2.1 Şekil Hafızalı Alaşımların Tarihçesi

Şekil hafızalı alaşımlar, en önemli fonksiyonel malzemelerden biridir. Şekil hafıza etkisi ve süperelastiklik gibi özellikler, şekil hafızalı alaşımlarda görülen martenzitik dönüşümün kristalografik olarak geri dönüşümlü yapısı ile ilgilidir. 1932 yılında Ölander tarafından bulunan Au-Cd alaşımı, şekil hafıza etkisi gösteren ilk alaşım olmuştur (Ölander, 1932a, 1932b). Daha sonraları ise benzer etkileri gösteren In-Tl (Basinski and Christian, 1954), Cu-Zn (Greninger and Mooradian, 1938), Cu-Al (Vintaikin and Nosova, 1997; Britun and Kurdyumov, 2000) alaşımları bulunmuştur. 1958'de Rachinger tarafından CuAlNi alaşımı keşfedilmiştir. Şekil hafızalı alaşımlar alanında bir ilerleme de Buehler ve arkadaşları tarafından 1963 yılında NiTi alaşımlarında şekil hafıza etkisi ve termoelastik martenzitik dönüşümün keşfedilmesinin ardından başlamıştır (Öncel, 2017).

Çok sayıdaki metalik alaşımda şekil hafıza etkisi görüldüğü bilinmekte, ancak bunlardan bazıları mekanik ve süperelastiklik özellikleri sayesinde ticari boyutta ilgi görmüştür. Bunlar; NiTi esaslı alaşımlar, Cu esaslı alaşımlar ve Fe esaslı alaşımlar olmak üzere üç çeşittir (Ziolkowski, 2015).

Bunu takiben 1970'lerin başında yüksek dönüşüm sıcaklıklarına sahip TiPd, TiPt, TiAu alaşımları geliştirilmiştir. 1971 yılında Wayman tarafından Fe₃Pt

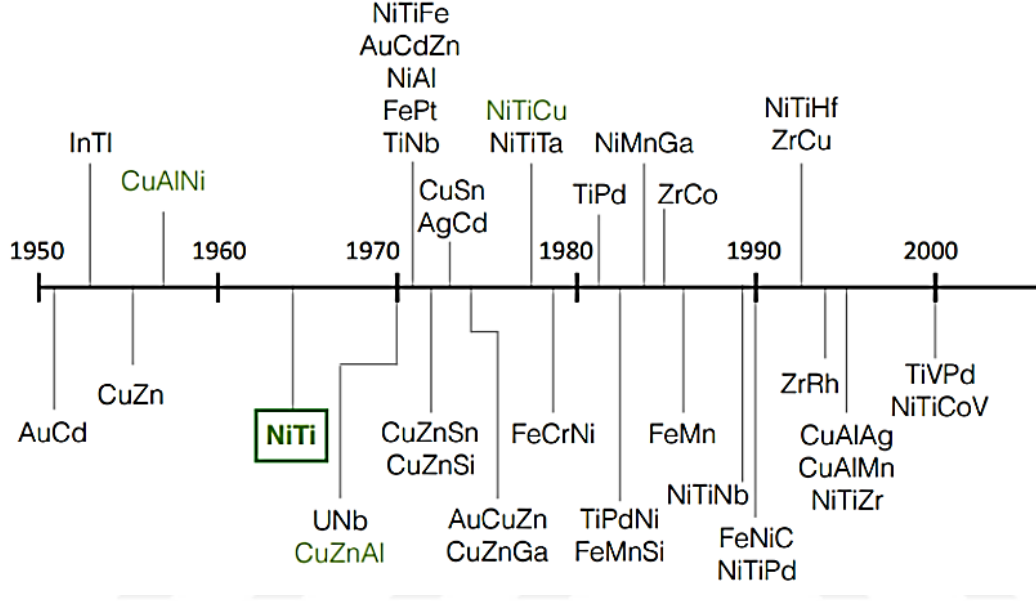
alaşımında şekil hafıza etkileri ilk kez raporlanmıştır. Melton ve Mercier 1978 yılında NiTi alaşımlarının yorulma özelliklerini incelerken alaşıma Cu ilave edilmesinin alaşımların dönüşüm sıcaklığını önemli derecede değiştirmedığını ancak histerezisini daralttığını gözlemlemişlerdir. Sato ve arkadaşları 1982’de FeMnSi alaşımındaki şekil hafıza etkilerini bulurken 1984’de Maki ve diğerleri demir bazlı bir alaşım olan FeNiCoTi’de mükemmel termoelastik martenzit görüldüğünü raporlamışlardır. 1989 yılında da daha büyük sıcaklık histerezise sahip NiTiNb alaşımları geliştirilmiştir. 1999 yılında Miyazaki çalışmasında NiTiCu alaşımının yorulma ömrünün geliştirildiğini göstermiştir. Bununla beraber bu alaşımların düşük maliyetli olması nedeniyle çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılır hale gelmiştir (Lagoudas, 2008).

Yapılan çalışmalarda mevcut NiTi sistemine vanadyum, krom, manganez, demir ve kobalt gibi üçüncü bir alaşım elementinin ilave edilmesiyle şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklıklarında azalma meydana geldiği kanıtlanmıştır (Dilibal, 2005).

Şekil 2.1’de 1950-2000 yılları arasında keşfedilen şekil hafızalı alaşımların kronolojik bir gösterimi sunulmuştur. Bunlardan CuAlNi, NiTi, CuZnAl ve NiTiCu alaşımları ticari olarak satılan gruptadırlar (Gong, 2017).

Nikel; periyodik tablonun 4. periyot 10. grubunda yer alan 28 atom numaralı, 1455°C ergime derecesine ve yaklaşık 8908 kg/m³ yoğunluğa sahip, yüzey merkezli kübik yapıda, oksitlenmeye karşı dirençli bir metaldir. 1.91 elektronegatifliğe ve 1,97Å atom yarıçapına sahiptir. Titanyum; periyodik tablonun 4. periyot 4. grubunda yer alan 22 atom numaralı, yaklaşık 1668°C ergime derecesine ve 4507 kg/m³ yoğunluğa sahip, hegzagonal kristal yapıda, oksitlenmeye karşı dirençli bir geçiş metalidir. 1.54 elektronegatifliğe ve 2,11Å atom yarıçapına sahiptir. Zirkonyum; periyodik tablonun 5. periyot 4. grubunda yer alan 40 atom numaralı, 1855°C ergime derecesine ve yaklaşık 6511 kg/m³ yoğunluğa

sahip, hegzagonal kristal yapıda bir metalidir. 1.33 elektronegatifliğe ve 2,23Å atom yarıçapına sahiptir (ptable, 2022).



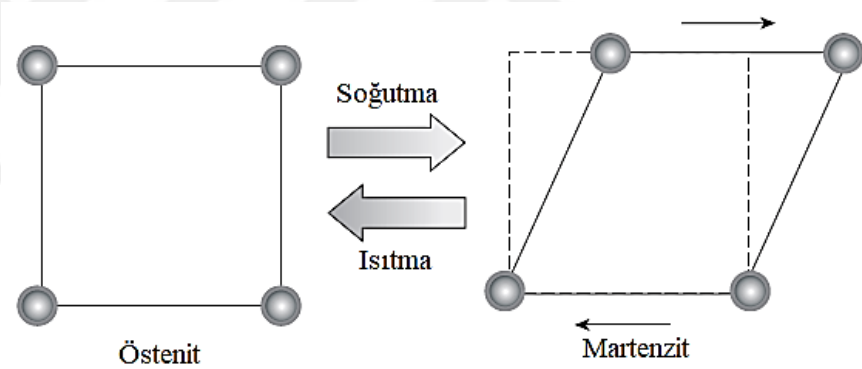
Şekil 2.1 Şekil hafızalı alaşımların kronolojik gösterimi (Gong, 2017)

2.2 Şekil Hafızalı Alaşımlarda Martenzitik Dönüşüm

Çoğu metalik malzemeler ve seramikler, her fazı temsil eden belirli bir kristal yapının oluşturduğu bileşen atomların düzenli olarak üç boyutta dizildiği kristal malzemelerdir. Kristalli malzemelerin yapısı, dış ortamdan uygulanacak sıcaklık, basınç, gerilim vb. gibi bir uyarıcıya karşı vereceği tepki ile değiştirilebilir. Kristalli malzemelerde faz dönüşümü iki kategoriye ayrılır; biri difüzyonel dönüşüm, diğeri ise difüzyonsuz veya kayma ile gerçekleşen dönüşümdür. Difüzyonel dönüşüm durumunda, atomlar difüzyon yoluyla bir kristal yapıdan başka bir yapıya hareket ederler. Bu

nedenle, atomların hareketliliğinin yüksek olmasını sağlamak için genellikle yüksek bir sıcaklık gereklidir, aksi takdirde dönüşüm yavaş gerçekleşir. Ayrıca, atomların, orijinal kristalinden yer değiştirmeden de kristal yapısını değiştirmeleri mümkündür. Bu, atomların uzun menzilli difüzyonunu gerektirmez ve nispeten kısa sürede gerçekleşir.

Martensitik dönüşüm difüzyonsuz dönüşüm kategorisine aittir. Şekil 2.2'de gösterilen atomik yer değiştirme, kayma hareketiyle karakterize edilir. Her bir atomun yer değiştirmesi atomlar arası mesafeden çok daha az olmasına rağmen dönüşüm işlemi büyük bir kesme zorlamasının oluşturduğu görülür. Kesme zorlamasının önemli bir sonucu, dönüşüm sırasındaki hacim değişikliğinin çok küçük olmasıdır (Yamauchi *et al.*, 2011).

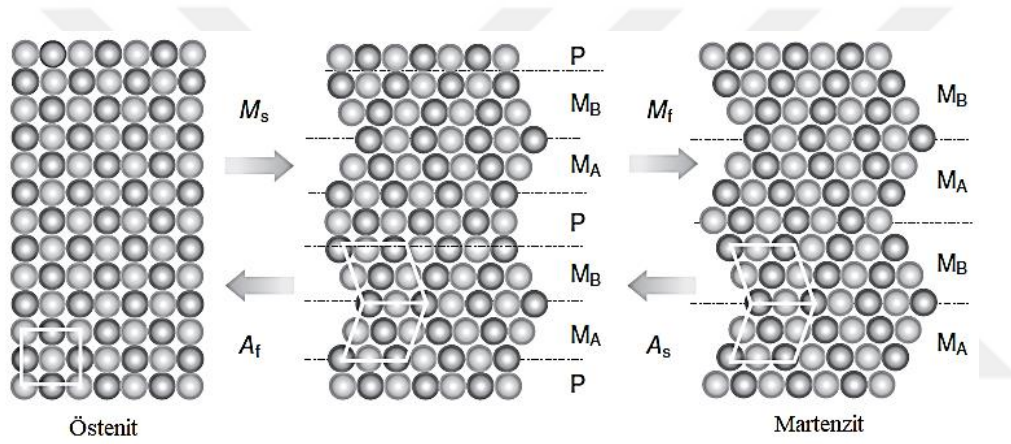


Şekil 2.2 Birim hücrede martensitik dönüşümün gösterimi (Yamauchi *et al.*, 2011)

Şekil hafızalı alaşımlar, kristal yapısı ve özellikleri farklı olan iki kararlı faza sahiptir. Yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip olan yüksek sıcaklık fazına östenit veya ana faz denir. Düşük simetriye sahip düşük sıcaklık fazına martensit denir ve tetragonal, ortorombik veya monoklinik kristal yapıya sahiptir. Martensit yapının ikizlenmiş ve bozulmuş martenzit (detwinned) olmak üzere iki türü vardır. İkizlenmiş martensit, aynı düzenlenmiş martensitik varyantların bir kombinasyonundan oluşurken, ikizlenmemiş martensitte spesifik bir varyant baskındır. Bu iki kristal yapı

arasındaki faz geçişi atom difüzyonu ile gerçekleşmez, ancak kristal kafes içindeki atomların sadece küçük hareketleri söz konusudur ve gelişimi zamandan bağımsızdır.

Martenzitik dönüşüm, birinci dereceden bir faz değişikliği olmasına rağmen, tek bir sıcaklıkta değil, her bir alaşım sistemine göre değişen bir sıcaklık aralığında meydana gelmektedir. Sıcaklığa bağlı dönüşüm mekanizması dört farklı sıcaklık ile karakterize edilmektedir. Bu sıcaklıklar; martenzit başlangıç sıcaklığı M_s , martenzit bitiş sıcaklığı M_f , östenit başlangıç sıcaklığı A_s , östenit bitiş sıcaklığı A_f 'dir.

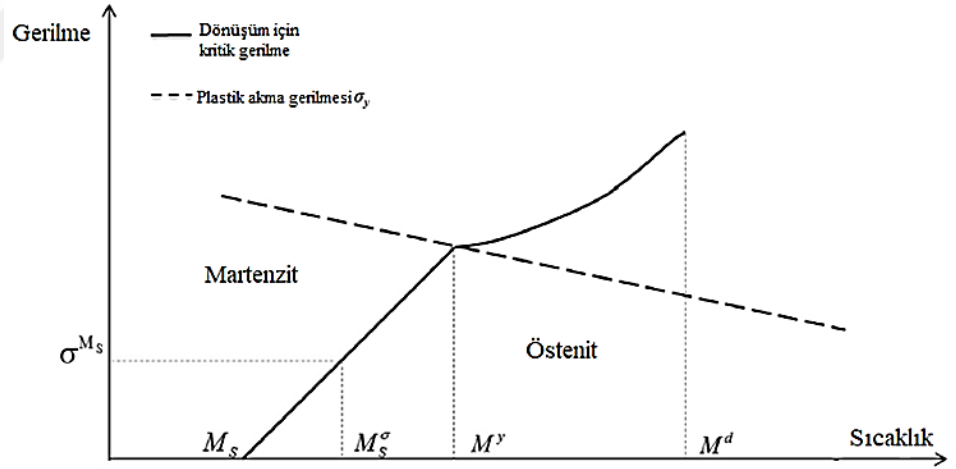


Şekil 2.3 Termal indüklenen martenzitik dönüşüm sırasında atomik düzenin gösterimi
P:Ana faz, M:Martenzit fazı, A ve B: farklı kesme yönlerine sahip martenzit kristalleri
(Yamauchi *et al.*, 2011)

Faz dönüşümleri, sıcaklık değişimlerinin yanı sıra gerilme kaynaklı da gerçekleşebilmektedir. Martenzit fazı, A_f sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklardaki numuneye gerilme uygulanarak da elde edilebilir.

Şekil 2.4 sıcaklığın bir fonksiyonu olarak martensitik faz dönüşümünün başlaması için gereken kritik tek eksenli gerilimi göstermektedir. Numuneye uygulanan yük kritik bir değere σ^{Ms} ulaştıktan sonra numune martenzitik faza dönüşmeye başlayacaktır. Burada oluşacak

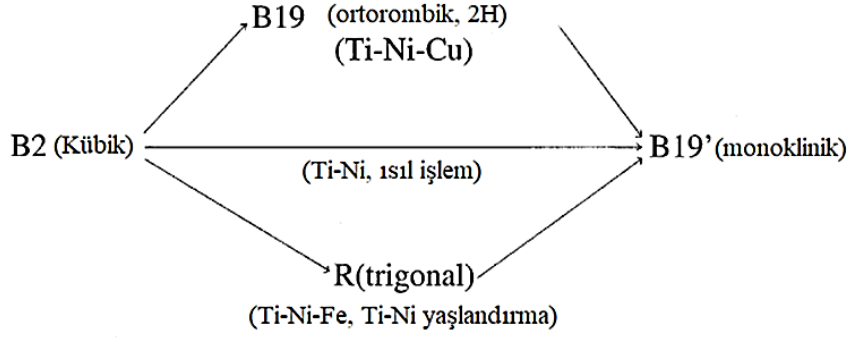
makroskopik deformasyon, östenitten ikizlenmiş martenzite olan faz geçişi ile ilişkilidir. Gerilim kaynaklı martensitik faz dönüşümünün, sıfır gerilim değerinde başladığı kritik sıcaklık M_s ile gösterilmiştir. Sıfır olmayan bir gerilim değeri σ göz önüne alındığında, faz dönüşümünün meydana geldiği kritik sıcaklık M_s^σ ile gösterilmiştir. Sıcaklık M_s 'den M^y 'e ilerlerken martenzit gerilim kaynaklıdır ve dönüşüm için gerekli olan kritik gerilme, sıcaklıkla lineer olarak artar. M^d sıcaklığı, faz dönüşümleri için bir üst sıcaklık sınırıdır. Bu sıcaklığın üzerinde faz dönüşümü gerçekleşmez. Gerilme, martenzitin elastik yüklemesi ile sınırlandırıldığında yükün azalması ile birlikte tersine dönüşüm gerçekleşir (Lecce and Concilio, 2015). Buna malzemenin süperelastikliği denir. Süperelastiklik bölüm 2.5'te daha ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.



Şekil 2.4 Martensitik faz dönüşümünün başlaması için gereken kritik sıcaklık ve kritik gerilme arasındaki ilişki (Lecce and Concilio, 2015)

Eş atomik NiTi şekil hafızalı alaşımı üç farklı faz yapısına sahiptir. Bunlar; CsCl basit kübik kristal yapıya sahip B2 fazı, monoklinik kristal yapıya sahip B19' fazı ve rombohedral kristal yapıya sahip R fazıdır. Burada B2 fazı östenit fazı temsil ederken B19' fazı ise martenzit fazı temsil

etmektedir. NiTi şekil hafızalı alaşımın fazları arasında üç farklı dönüşüm gerçekleşmektedir. Şekil 2.5'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5 NiTi alaşımlarındaki üç farklı dönüşüm (Otsuka and Ren, 2005)

Bunlar;

B2 (Kübik) → B19' (Monoklinik)

B2 (Kübik) → R (Trigonal, Rombohedral) → B19' (Monoklinik)

B2 (Kübik) → B19 (Ortorombik) → B19' (Monoklinik)

Eş atomlu alaşımlar, ana faz olan kübik B2'den monoklinik B19' martenzit fazına (B2 → B19') tek aşamalı dönüşüm sergilerler. Bazı alaşımlarda ise oluşan R-fazı sebebiyle B2 → R-fazı → B19' iki aşamalı faz dönüşümü gerçekleşmektedir (Kim, Liu and Miyazaki, 2004).

B2 ↔ R dönüşümü, 3~5 K gibi çok küçük bir histerezis gösterirken (aktüatör uygulamaları için son derece idealdir) B2 ↔ B19' dönüşümü ~30 K gibi daha büyük bir histerezis göstermektedir (Yoneyama and Miyazaki, 2009).

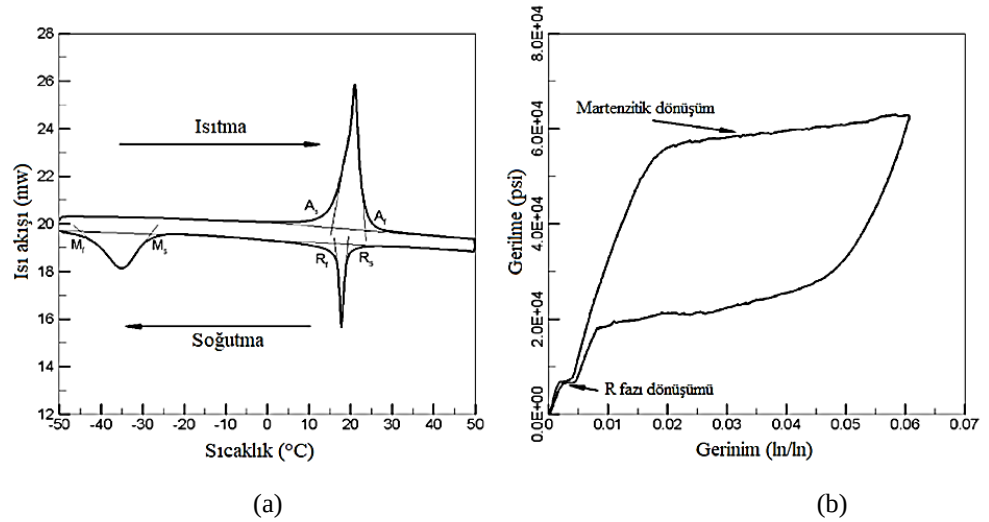
R fazını oluşturan üç farklı durum söz konusudur:

1- Ti-50Ni alaşımında Ni yerine az miktarda Fe veya Al ilave edilmesi,

2- Nikelce zengin NiTi alaşımına uygun sıcaklıkta (örneğin 400°C) yaşılandırma yapılması,

3- Soğuk şekillendirme yapılmış NiTi alaşımını uygun sıcaklıkta tavlama işleminin yapılması (Otsuka and Ren, 2005).

Şekil 2.6 (a)'da görülen DSC eğrisi sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşen iki aşamalı dönüşümü, Şekil 2.6 (b)'de görülen gerilme-gerinim eğrisi ise gerilime bağlı olarak gerçekleşen iki aşamalı dönüşümü göstermektedir. Burada ana faz olan B2'nin, soğuma esnasında R_s sıcaklığında R fazına, M_s sıcaklığında ise martenzit faza dönüşümü gerçekleşir. M_f sıcaklığında ise martenzitik dönüşüm tamamlanmış olur. Tersine dönüşümde ise martenzitik faz doğrudan A_s sıcaklığında ana faz B2 ye dönüşmeye başlayarak A_f sıcaklığında tamamlanır (Zhang and Sehitoglu, 2004). Soğutma sırasında B2 ve B19' martensiti arasındaki R fazı ortaya çıkarken ısıtma sırasında R fazı dönüşümü kaybolur (Yoneyama and Miyazaki, 2009).



Şekil 2.6 Yaşılandırılmış bir NiTi alaşımında iki aşamalı dönüşümün ifadesi, a) DSC eğrisi
b) Gerilme-gerinim eğrisi (Zhang and Sehitoglu, 2004)

2.3 Şekil Hafıza Etkisi

Şekil hafızalı alaşımlar, termal aktivasyon yoluyla programlanan şekline dönme özelliğine sahip alaşımlar olarak bilinirler. Düşük sıcaklık fazının (martensit) yüksek sıcaklık fazına (östenit) difüzyonsuz faz dönüşümü şekil hafızalı alaşımların temel özelliğidir. Martenzitik dönüşüm esnasında ne alaşımın kimyasal bileşimi ne de atomların dizilişi değişir (Czechowicz and Langbein, 2015). Martenzit bitiş (M_f) sıcaklığının altında bir sıcaklıkta uygulanan dış gerilme ile formu değiştirilen alaşım, östenit bitiş sıcaklığı (A_f) üzerine kadar ısıtıldığında martenzit fazdan östenit faza ters dönüşüm gerçekleştirerek eski şeklini tekrar kazanır. Buna şekil hafıza etkisi denilmektedir.

Şekil 2.7’de verilen grafiğe göre:

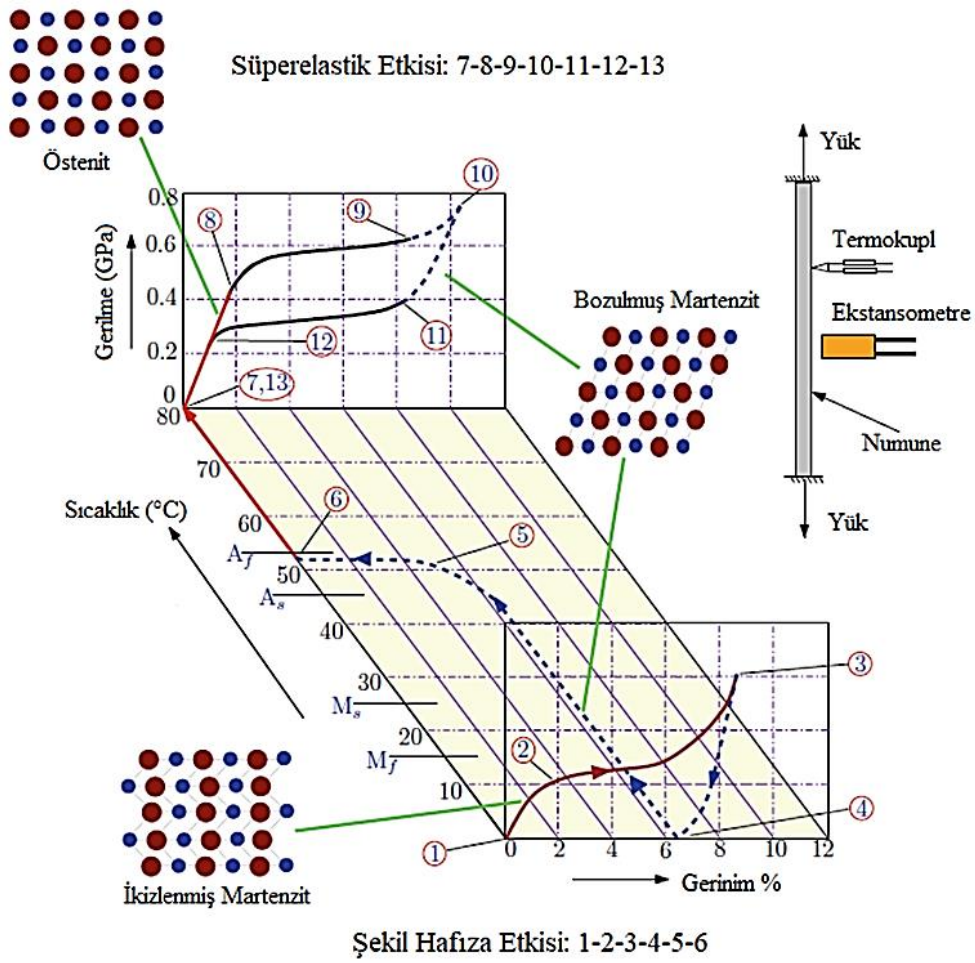
1-2 Aralığı: İkizlenmiş martenzit fazındaki alaşıma gerilim uygulanması neticesinde alaşımda deformasyon meydana gelmektedir. Grafikteki bu bölüm, metal veya alaşım numunelerindeki klasik elastik deformasyona benzemektedir.

2-3 Aralığı: Alaşıma uygulanan yükün artırılması ile kendiliğinden oluşan ikizlenmiş martenzit yeniden yönlenmeye başlar. Makroskopik gerinim (~%6–8) ve şekil değişimine bağlı olarak bozulmuş martenzit oluşur. Eğer mekanik gerilim artırılırsa kalıcı deformasyon oluşabilir.

3-4 Aralığı: Üzerindeki gerilimin kaldırılmasıyla birlikte 4 noktasına gelen ikizlenmiş martenzit durumunu koruyarak sadece elastik gerinimi tekrar kazanır. Burada alaşımın tamamen deforme olmamış (1 noktası) durumuna dönmediğine dikkat edilmelidir. ~%4–6 arasında bir kalıntı gerinimini yapısında muhafaza etmektedir. Şekil hafızalı alaşımlar ısıtıldıkları zaman bu artık deformasyondan kurtulabilirler.

4-5-6 Aralığı: Alaşım 4 noktasından 5 noktasına ısıtıldığında, A_s sıcaklığına ulaşılınca ters martenzitik dönüşüm başlar ve A_f sıcaklığına gelindiğinde martenzitik dönüşüm tamamlanmış olur. Böylece yapı tamamen östenit fazına dönüşür. Deforme edilmiş olan ikizlenmiş martenzit fazının barındırdığı artık gerinim ortadan kalkarak alaşım orijinal şeklini geri kazanır.

6-1 Aralığı: Östenit fazda bulunan alaşım, ortamda herhangi bir gerilme olmadan M_f sıcaklığının altında bir sıcaklığa soğutulursa yapı ikizlenmiş martenzit fazına dönüşür. Bu dönüşüm sistemde herhangi bir gerilme olmadığı için sıcaklığa bağlı faz dönüşümünü gösterir (Rao, Ashwin and Srinivasa, Arun Ramaswamy and Reddy, 2015).

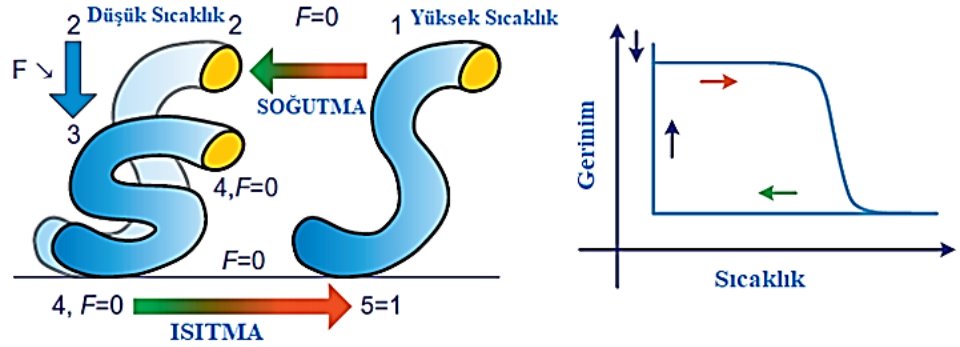


Şekil 2.7 Şekil hafıza ve süperelastik etkileri gösteren üç boyutlu gerilim-gerinim-sıcaklık grafiği (Rao et al., 2015)

2.3.1 Tek yönlü şekil hafıza etkisi

Martenzit fazdaki bir şekil hafızalı alaşım, üzerine gerilim uygulandığı zaman yapıdaki ikizlenmiş martenzit yapısını değiştirir ve alaşımda sahte plastik (pseudo-plastic) deformasyon oluşur. Uygulanan gerilim, alaşım üzerinden kaldırıldıktan sonra içyapısında oluşan gerinim muhafaza edilecektir. Alaşım, östenit bitiş sıcaklığı (A_f) üzerine ısıtılırsa yapı tamamen östenit faza dönerek orijinal şeklini tekrar almaktadır. Bu

dönüşüm tek yönlü şekil hafıza etkisi olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.8’de tek yönlü şekil hafıza etkisi şeması görülmektedir (Ziolkowski, 2015).

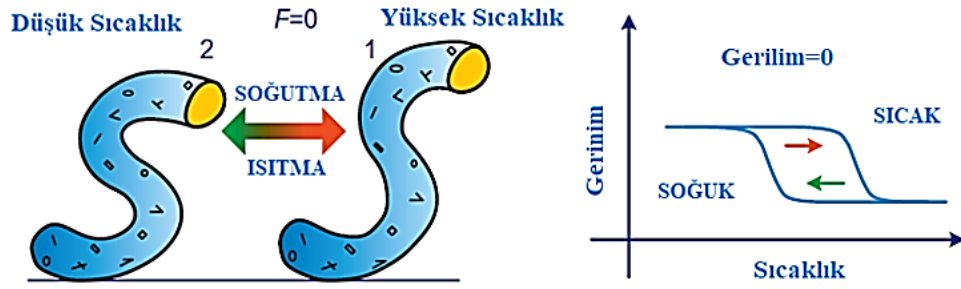


Şekil 2.8 Tek yönlü şekil hafıza etkisi şeması (Ziolkowski, 2015)

2.3.2 Çift yönlü şekil hafıza etkisi

Martenzit fazdaki alaşım, deforme edildikten sonra östenit faza dönüşünceye kadar ısıtılırsa alaşım orijinal şeklini tekrar geri alır. Yani dışarıdan herhangi bir gerilim uygulanmadan alaşımın düşük ve yüksek sıcaklık şekillerini kendiliğinden hatırlaması olayıdır. Çift yönlü şekil hafıza etkisi, martenzitik dönüşüm geçiren alaşımın baskılanan iç gerilmeler tarafından mikroyapısal değişimlerine bağlıdır. Şekil 2.9’da çift yönlü şekil hafıza etkisi şeması görülmektedir (Ziolkowski, 2015).

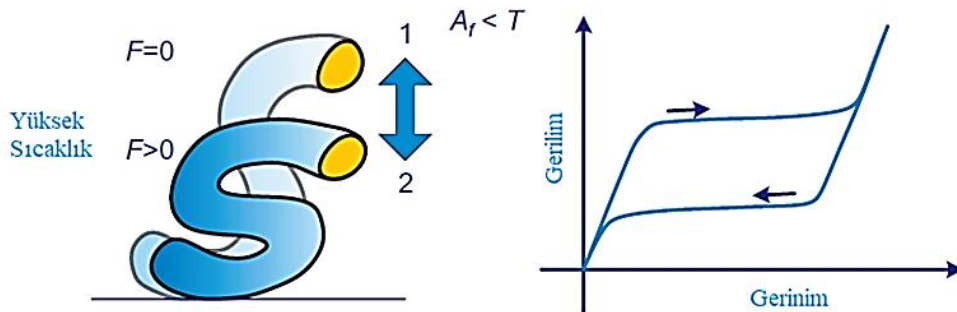
Çift yönlü şekil hafıza etkisi, şekil hafızalı alaşımlarda ancak eğitim olarak adlandırılan özel termomekanik işlemlerden sonra elde edilebilir.



Şekil 2.9 Çift yönlü şekil hafıza etkisi şeması (Ziolkowski, 2015)

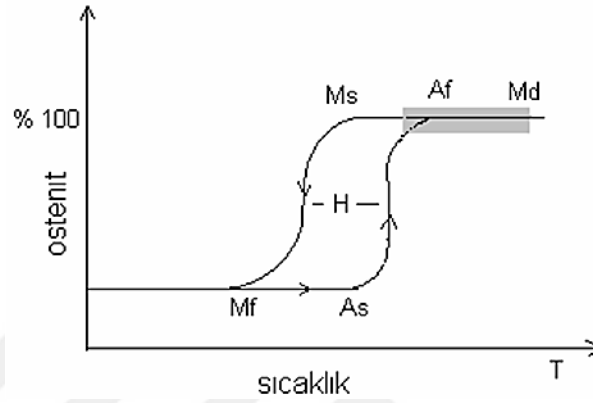
2.3.3 Süperelastiklik

Şekil hafızalı alaşımlarda martenzitik dönüşüm termal etkilerle oluşabileceği gibi gerilim etkisi ile de oluşabilmektedir. Buna 'gerilim kaynaklı martenzit' de denir. Şekil hafızalı alaşıma, östenit bitiş sıcaklığı (A_f) üzerinde sabit bir sıcaklıkta gerilim uygulanırsa alaşımda gerilim kaynaklı östenitten martenzite faz dönüşümü ile birlikte şekil değişimi oluşur. Alaşıma uygulanan gerilim kaldırıldığında martenzit tarafından absorbe edilmiş olan gerilim açığa çıkarak martenzitten tekrar östenite faz dönüşümü gerçekleşir. Bu sayede malzeme eski şeklini tekrar kazanır. Bu olaya süperelastiklik (pseudoelasticity) denir. Şekil 2.10'da süperelastik şeması gösterilmiştir.



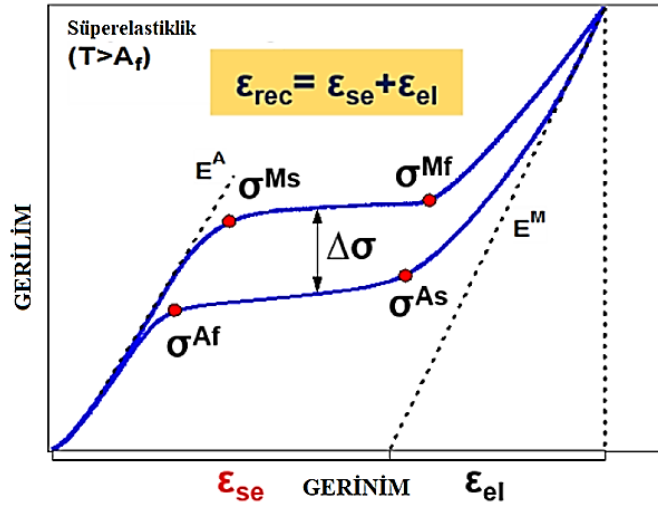
Şekil 2.10 Süperelastik şeması (Ziolkowski, 2015)

Gerilim kaynaklı martenzitik dönüşümün elde edilebilmesi için sıcaklık üst sınırı vardır. Bu sıcaklık M_d ile gösterilir. Şekil hafızalı alaşımların süperelastik özelliği gösterebileceği martenzitik dönüşümün A_f - M_d sıcaklıkları arasında olduğu Şekil 2.11’de gösterilmiştir (Dilibal, 2005).



Şekil 2.11 Süperelastik oluşumun sıcaklık aralığı (Dilibal, 2005)

Süperelastiklik, Şekil 2.12 gerilim-birim uzama eğrisi ile temsil edilmektedir. Östenit fazda iken deforme edilmiş alaşımda stres kaynaklı martenzitik dönüşüm kritik gerilim olan σ^{Ms} ’da başlar ve σ^{Mf} ’de son bulur. Ardından martenzit fazının elastik deformasyonu devam eder. Uygulanan gerilimin kaldırılması ile birlikte yapı tekrar östenite dönerek ilk şekil tekrar kazanılır. Geri kazanılan süperelastik gerilimin toplam miktarı ϵ_{se} ile gösterilir.



Şekil 2.12 Şekil hafızalı alaşımlarda süperelastik davranış

E^A ve E^M sırasıyla ostenit ve martenzit fazları için elastikiyet (Young) modülünü temsil etmektedir. Şekil hafızalı alaşımlarda martenzitik dönüşüme bağlı gerilim-sıcaklık ilişkisini en iyi açıklayan Clausius-Clapeyron bağıntısıdır. Bu bağıntı Denklem 1.1’de verilmiştir.

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta s}{\epsilon_{tr}} = -\frac{\Delta H}{\epsilon_{tr}T_0} \quad (\text{Denklem 1.1})$$

Burada σ tek eksenli gerilim, ϵ_{tr} dönüşüm gerinimi, ΔS birim hacimdeki dönüşümün entropisi, ΔH birim hacimdeki dönüşümün entalpisi, T_0 dönüşümün entropi ve entalpi değişiklikleri ile belirlenen dönüşüm denge sıcaklığıdır.

Termoelastik martensitik dönüşümün denge sıcaklığı Denklem 1.2 ile hesaplanabilir:

$$T_0 = \frac{M_s + A_f}{2} \quad (\text{Denklem 1.2})$$

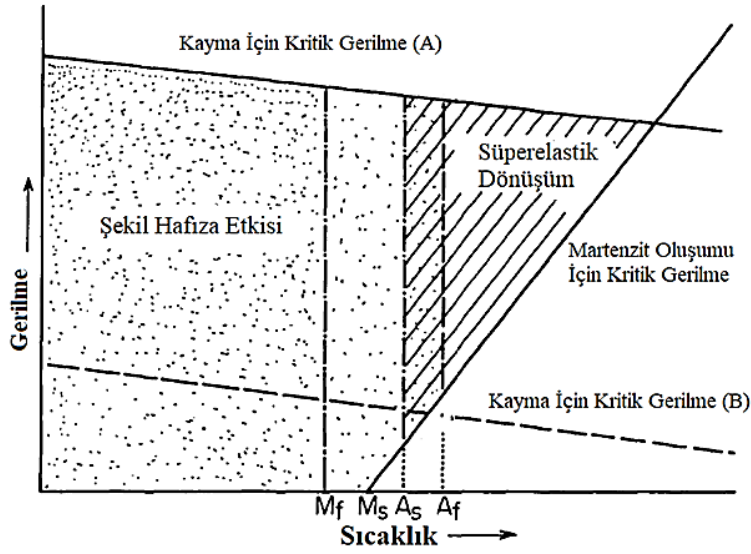
Termoelastik martensitik dönüşümün entropisi Denklem 1.3 ile hesaplanabilir:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{avg}}{T_0} \quad (\text{Denklem 1.3})$$

Bir şekil hafızalı alaşımda hem süperelastik hem de şekil hafıza davranışı sıcaklığa bağlı şekilde oluşabilmektedir. Şekil 2.13’de gerilme-sıcaklık diyagramında kritik gerilme sınırları ile şekil hafıza etkisi ve süperelastiklik bölgeleri görülmektedir. Gerilme kaynaklı martensitik dönüşüm oluşması için kayma hareketinin olmaması gerekmektedir. Kaymanın başladığı kritik gerilme değerleri son derece önem taşımaktadır. Kritik gerilme değerleri arasında kalan bazı alanlarda dönüşüm gerçekleşebilmektedir.

Şekil 2.13’de görüldüğü gibi, alaşıma A_f sıcaklığı üzerinde kayma için kritik gerilme (B) doğrusu ile martensit oluşumu için kritik gerilme doğrusu aralığında bir gerilme uygulanırsa martensit dönüşümü gerçekleşir. A_f sıcaklığı üzerinde ve aynı aralıkta uygulanan gerilme kaldırıldığında martensit, ters dönüşüm gerçekleştirecek östenit faza geçerek eski şeklini geri alacaktır. Bu alanda gerçekleşen tersinir dönüşüm ile süperelastiklik elde edilmektedir.

A_f sıcaklığının altında kayma için kritik gerilme (A) doğrusuna kadar uygulanacak gerilme ile alaşımda kararlı martensit oluşumu gerçekleşir. Alaşıma uygulanan yük ortadan kaldırıldığında alaşımdaki şekil değişimi korunur. Eski şekil ancak alaşımı ısıtıp östenit faza getirerek elde edilebilir. Bu alanda ise şekil hafıza etkisi hâkimdir. A_s ve A_f sıcaklıkları arasında kalan alanda ise hem şekil hafıza etkisi hem de süperelastiklik birlikte görülür (Wu *et al.*, 2002; Otsuka and Ren, 2005).

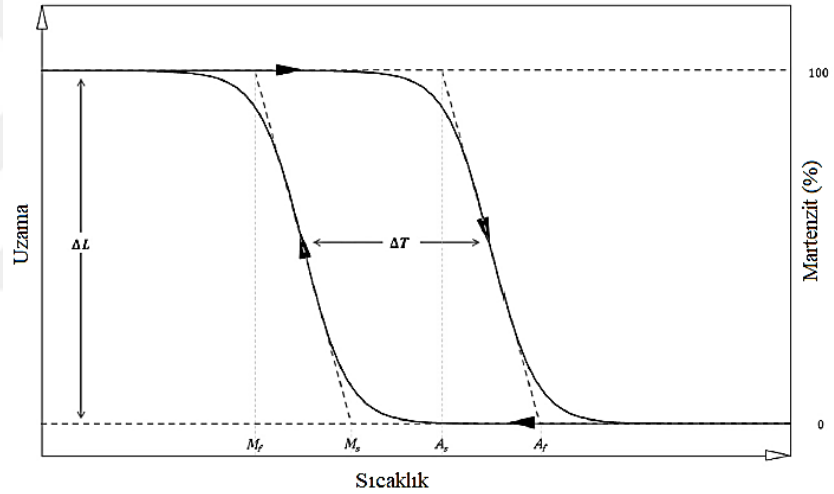


Şekil 2.13 Şekil hafıza ve süperelastik etkilerin olduğu sıcaklık-gerilme bölgeleri (Otsuka and Shimizu, 1986)

2.4 Histerezis

Şekil hafızalı alaşımlarda fazlar arasındaki dönüşüm; sıcaklık, gerilim veya bunların kombinasyonu şeklinde gerçekleşmektedir. Faz dönüşümleri martenzit başlangıç (M_s), martenzit bitiş (M_f), östenit başlangıç (A_s) ve östenit bitiş (A_f) olmak üzere dört dönüşüm sıcaklığı ile karakterize edilmektedir. Faz dönüşümleri tek bir sıcaklıkla değil bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bir dönüşümün başlangıcı ve bitiş arasındaki toplam aralık oldukça büyük olsa da, faz değişikliğinin büyük bölümü çok daha dar bir bantta gerçekleşmektedir. Şekil 2.14’de görüldüğü gibi alaşım, martenzitten östenite, östenitten martenzite dönüşüm gerçekleştirirken aynı yolu izlemez. Alaşım ısıtılırken ve soğutulurken oluşan faz dönüşümlerinin sıcaklıkları arasındaki farka histerezis denir. Başka bir ifadeyle; alaşım ısıtılırken östenit dönüşümün %50’si, soğutulurken martenzitin %50’si tamamlanmış olduğunda arada kalan sıcaklık farkına denir. Xue ve arkadaşları ise histerezisi, bir faz dönüşümü sırasında harcanan enerjinin makroskobik görüntüsü olarak tanımlamışlardır (Xue *et al.*, 2016).

Histerezisin özellikle aktüatör uygulamalarında önemli bir yeri vardır. Şekil hafıza etkisi ile ilişkili olan şekil hafızalı alaşım aktöatörlerinin histerezis davranışı, belirli bir girdiye (örneğin sıcaklık) göre birden fazla çıktı (örneğin gerinim ya da uzama) olması ile karakterize edilir (Luo *et al.*, 2010). Bu değer alaşımdan alaşıma değişiklik göstermektedir (Schiller, 2002). Sabit bir sıcaklık altında (A_f sıcaklığının üzerinde, tamamen östenit fazda) tek eksenli gerilme ile indüklenen dönüşüm süperelastik davranışa yol açarak histerezis döngüsü (Bk. Şekil 2.14) oluşturur (Ortin and Delaey, 2002).



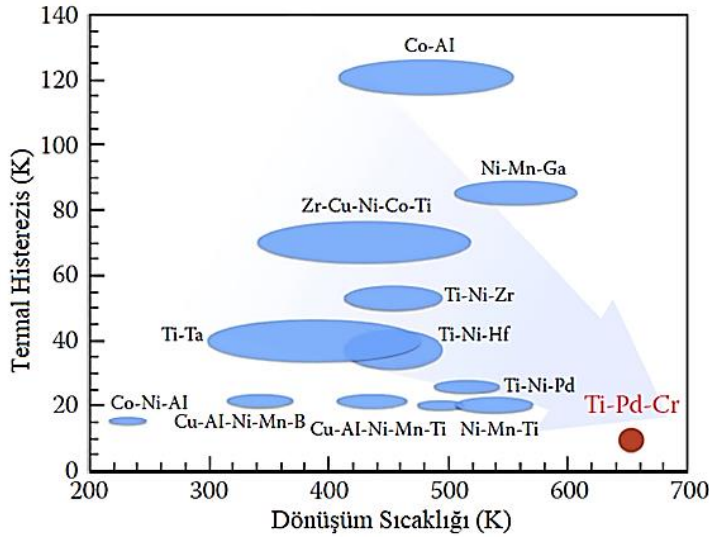
Şekil 2.14 Sabit gerilme altındaki alaşımın sıcaklık dönüşüm grafiği (Lecce and Concilio, 2015) ΔT : Histerezis

SMA'larda mekanik iş, gerilim-gerinim eğrisi altındaki bütünleşik alandır. Bu nedenle daha yüksek dönüşüm gerilimleri ve / veya gerinim bu performans ölçüsünü arttırır. Son olarak, enerji dağıtımı / verimliliği, ileri ve geri faz dönüşümleri sırasında harcanan enerjinin doğrudan bir ölçüsü olan dönüşüm histerezisi tarafından belirlenir. Bu yüzden SMA ömrü ile histerezis arasında bir ilişki vardır. Çünkü küçük histerezis, yüksek derecede

bir tersinir dönüşümün ve faz dönüşümü boyunca plastik deformasyona uğrayarak düşük miktarda hasara uğradığının göstergesidir (Bucsek, 2018).

Histerezisin şekli ve genişliği gibi özellikleri, alaşımın bileşenleri, termomekanik ön işlemler, mekanik yük gibi birçok faktöre bağlıdır (Czechowicz and Langbein, 2015). Sıcaklık histerezi, yüksek sıcaklık uygulamalarının şekil hafızasında önemli bir rol oynar. Şekil hafızalı alaşımlarda martensitik dönüşüm sırasında büyük termal histerezis, şekil hafızalı alaşımların fonksiyonel stabilitesini olumsuz etkiler. Bu nedenle, daha küçük sıcaklık histereziye sahip şekil hafızalı alaşımlar, daha hızlı geri dönüşüm gerektiren aktüatör çalışmaları için daha uygundur.

Şekil 2.15’de çeşitli şekil hafızalı alaşımların histerezis karşılaştırılması görülmektedir. Üçlü Ti-Ni alaşımların histerezi 80 K’den daha düşük seviyelerdedir. Bu da onları yüksek sıcaklıkta çalışmaları için potansiyel alaşımlar olmasını sağlar (Arun *et al.*, 2018).



Şekil 2.15 Çeşitli şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları ve histerezis karşılaştırması (Arun *et al.*, 2018)

2.5 NiTi Alaşımlar

2.5.1 NiTi Alaşımlarda martenzitik dönüşüm

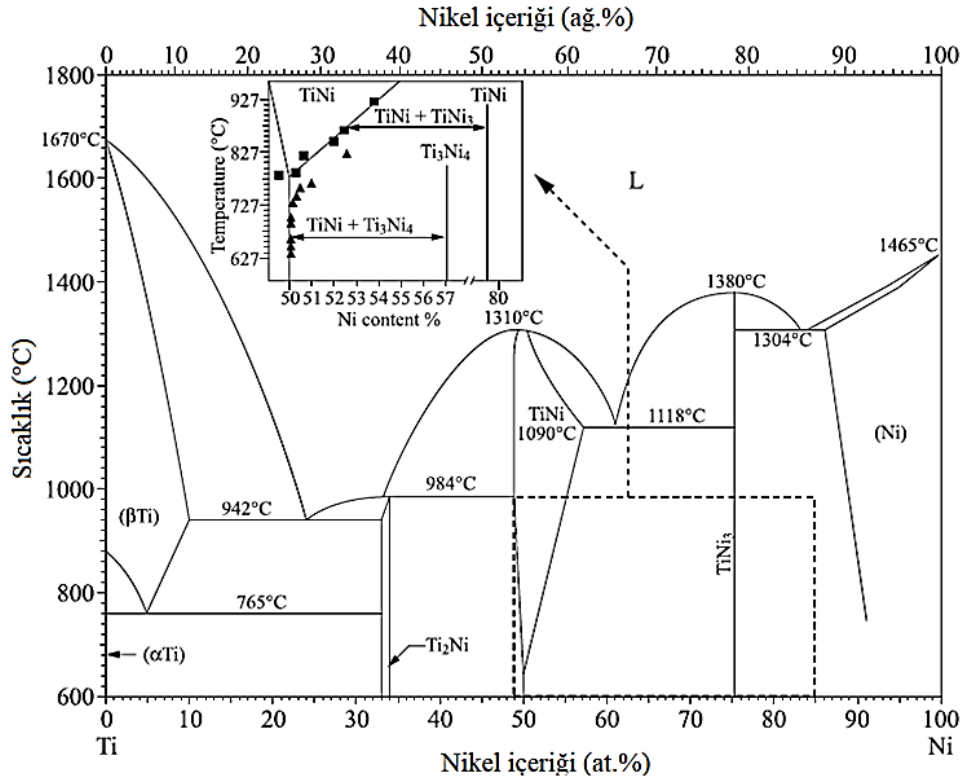
NiTi bazlı şekil hafızalı alaşımların mikroyapısı genellikle martenzit ve östenit olmak üzere iki baskın fazdan oluşmaktadır. Düşük sıcaklık fazı olan martenzit (B19'), tipik olarak monoklinik bir yapı sergiler ancak ortorombik ve tetragonal formlarda da gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklık fazı olan östenit (B2) ise genellikle daha simetrik kübik bir kristal yapıya sahiptir. Bu iki kristal yapı arasındaki faz dönüşümü atomik difüzyon yerine kafes distorsiyonlarının kesilmesi ile oluşmaktadır. Bu bir difüzyonsuz dönüşüm olup sıcaklık kaynaklı, stres kaynaklı ya da ikisinin bir kombinasyonu şeklinde olabilmektedir (Otsuka and Ren, 2005).

NiTi şekil hafızalı alaşımda stres kaynaklı bir faz dönüşümü gerçekleşirse bu psödoelastik etki olarak bilinir. Malzemeye gerilim uygulandığında, ana östenit fazı martensit fazına dönüşür ve gerilim kaldırıldığında tekrar östenite dönüşür. Bu yalancı elastik etki genellikle "süper" elastik etki olarak da adlandırılır. Aynı alaşım sıcaklığına bağlı bir faz dönüşümü yaşadığında, bu, şekil hafıza etkisi olarak bilinir. Martensit fazında bir NiTi alaşıma stres uygulandığında malzeme farklı martensitik yönlerle "ayrıştırılacaktır". Alaşım, sisteme ısı verilene kadar kalıcı deforme olarak kabul edilir; bu noktada, çözülen martenzit östenit fazına dönüşecektir. Alaşım soğutulduğunda, östenit orijinal martensit yönelimine geri döner, böylece malzeme deformasyondan önceki orijinal şeklini geri alır (Avery, 2018).

2.5.2 NiTi Alaşımlarda faz dönüşümleri

Faz diyagramları, alaşıma ait faz dönüşümlerini açıklayarak alaşımın mikro yapısını kontrol etmemizi sağlar. Alaşıma yapılacak olan ısı işlemler ile süperelastiklik ve şekil hafıza özelliklerinin geliştirilmesi bu faz diyagramları aracılığı ile yapılabildiği için son derece önem taşımaktadır.

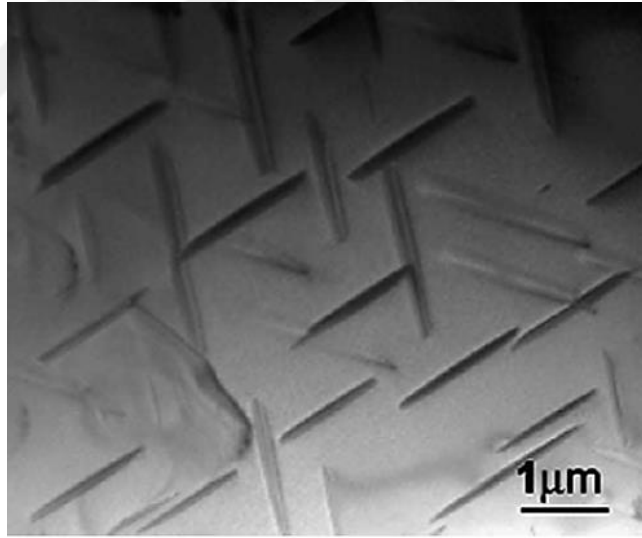
1980'li yıllara kadar NiTi şekil hafızalı alaşımın faz diyagramı önemli bir tartışma konusu olmuştur (Otsuka et al., 1971). Şekil 2.16 daki faz diyagramı bilim dünyası tarafından kabul edilerek hala kullanılmaktadır.



Şekil 2.16 NiTi alaşıma ait faz diyagramı (Lexcelent, 2013)

NiTi faz diyagramı incelenecek olunursa; titanyumun 1670°C'de nikelin ise 1465°C'de ergidiği görülmektedir. Yaklaşık 630°C'den itibaren ise NiTi ara fazı oluşmaya başlamaktadır. Yaklaşık %33-%74 nikel oranları arasında Ti₂Ni ve TiNi₃ intermetalikleri oluşmaktadır. 550°C sıcaklık altında yapılan yaşlandırma ısıtılmasının ardından mikroyapıda ince dağılmış Ti₃Ni₄ çökeltileri görülmektedir (Dilibal, 2005).

NiTi ikili alaşımında elde edilebilecek maksimum M_s dönüşüm sıcaklığı 70°C civarındadır. Nikel içeriğinin hafif bir artışı bu sıcaklığın azalmasına neden olmaktadır. İçeriği yaklaşık %50 (at.%) nikelin altında olan alaşımlarda M_s sıcaklığı kompozisyondan bağımsızdır ve en yüksek değerde sabit kalır (Lexcelent, 2013). Nikel içeriği at.%50.5'den düşük olduğunda çekirdeklenme oranı yavaştır. Çökelme işlemi tane sınırlarından etkilenir. Çünkü çökelti çekirdeklenmeye tane iç kısımlarından ziyade tane sınırlarında başlarlar. Bu nedenle, çökelme oluşumu homojen bir dağılım göstermez. Yüksek nikel içerikli alaşımlarda ise, tane sınırları ve tane içlerindeki çekirdeklenme oranları benzerdir. Bu yüzden de çökelme oluşumu mikroyapıda homojen bir şekilde gerçekleşir. Şekil 2.17'deki geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsünde Ni_4Ti_3 çökeltilerinin homojen dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 2.17 NiTi alaşımında görülen Ti_3Ni_4 çökeltilerinin homojen dağılımını gösteren TEM görüntüsü (Yang et al., 2005)

Nikelce zengin alaşımlarda, nikelce zengin yarı kararlı fazlar ve kararlı ikincil fazlar sırasıyla: Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 ve Ni_3Ti çökeltileri oluşabilir. Bu tür nikel bakımından zengin çökeltilerin oluşumu, matrisin nikel içeriğini de azaltır ve böylece dönüşüm sıcaklıklarının artmasına neden olur (Saedi, 2017).

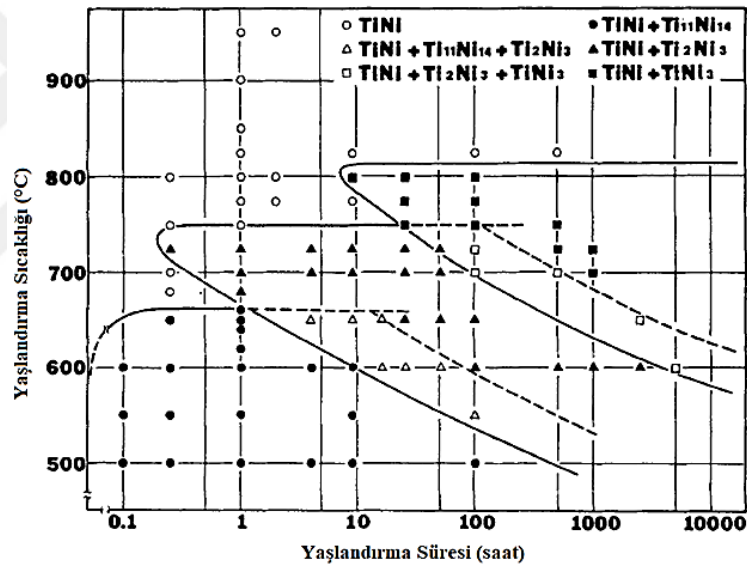
NiTi alaşımlarında faz dönüşüm sıcaklıkları, alaşımın içerdiği Ti/Ni oranı ile önemli derecede değişiklik göstermektedir. Örneğin alaşımın içeriğindeki at. %0.1 lik nikel artışı dönüşümün sıcaklığını yaklaşık 10°C düşürmektedir. Alaşımda bulunan at.%50 Ni ve civarındaki bileşimlerde şekil hafıza özelliği ve süperelastiklik özelliği görüldüğü için faz diyagramının bu bölgesini incelemek gerekmektedir. Bu bölge Ti_2Ni ve Ni_3Ti fazlarının sınırladığı alan olarak görülmektedir (Aydoğan, 2009). Ti_2Ni ve Ni_3Ti fazlarının arasında kalan alan, TiNi fazını içeren ve martenzitik olarak B2 den B19' a dönüşümün gerçekleştiği bölgedir (Arın, 2008).

TiNi fazının, Ti içeriğinin zengin olduğu bölgeye olan sınırında çözünürlüğün çok düşük olduğu görülmektedir. Nikelce zengin bir NiTi alaşımının yaşlandırılması ile yapıda Ni_4Ti_3 ve Ni_3Ti_2 fazlarının çökeldiği gözlemlenmiştir. Bu fazlar yarı kararlı yapıda fazlardır (Aydoğan, 2009). Boyut, hacim oranı ve tanecikler arası mesafe gibi özellikler alaşımın mukavemetini ve dönüşüm sıcaklıklarını büyük ölçüde etkilemektedir. Bunları etkileyen bir başka mekanizma ise çökeltilerin etrafında oluşan lokal gerilim alanlarıdır. Bu gerilim alanları taneler arası mesafenin küçük olduğu ince çökelti etrafında olduğu zaman martenzitik dönüşüme engel oluşturur ve dönüşümün oluşmasına karşı direnirler. Bu yüzden de dönüşüm sıcaklıkları azalır. Isıl işlemde kaynaklanan tüm bu mekanizmalar, NiTi alaşımının mukavemetini, şekil hafızası özelliklerini ve dönüşüm sıcaklıklarını belirler (Carroll et al., 2004).

Bileşiminde nikel oranı yüksek olan NiTi alaşımlarına (Ni oranı > at.%50.5) 300-550°C aralığında bir sıcaklıkta ısıl işlem uygulamak Ni_4Ti_3 çökeltilerinin oluşmasına neden olur. Bu çökelti ise matristeki nikelin azalmasına ve dönüşüm sıcaklığının yükselmesine neden olmaktadır. At.% 50.5Ni'nin altında nikel içeriğine sahip NiTi alaşımları, bu durumda hiçbir Ni_4Ti_3 çökeltisi oluşturmadığından, yaklaşık 550°C'lik yeniden kristalleşme sıcaklığının altındaki bir ısıl işleme duyarlı değildir (Kohl, 2004).

NiTi alaşımlarına düşük sıcaklıkta ve kısa süreli yaşlandırma işlemi uygulanması ile Ni_4Ti_3 fazının oluşumu, orta sıcaklıkta ve orta süreli yaşlandırma işlemi uygulanması ile Ti_2Ni_3 fazının oluşumu, yüksek sıcaklıkta ve uzun süreli yaşlandırma işlemi uygulanması ile Ni_3Ti fazının oluşumu görülmüştür (Kaya, 2008).

Detaylı çalışmalar sonucu oluşturulan TTT diyagramlarında (Şekil 2.18), $TiNi_3$ fazının denge fazı, Ti_3Ni_4 ve Ti_2Ni_3 fazlarının ise ara faz olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca yaşlanma süresine göre $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$ dönüşümün gerçekleştiği gösterilmektedir (Otsuka and Ren, 1999).



Şekil 2.18 Ti-52Ni alaışımının yaşlandırma davranışını açıklayan TTT diyagramı (Nishida et al., 1986)

Nikelce zengin NiTi alaşımlarında bulunan Ni_4Ti_3 çökeltileri R fazının oluşumunu etkilediği için büyük önem taşımaktadır. Aynı zamanda alaşımların şekil hafıza ve süperelastik özelliklerini geliştirmede etkili bir rol oynar. R fazı dönüşümünde sıcaklık histeresizinin düşük olmasından kaynaklanan küçük entalpi değeri, endüstriyel uygulamalarda avantajlı hale gelmiştir (Stróž, 2002).

Ni_4Ti_3 dışındakiler şekil hafıza davranışı göstermezler. Ancak bu fazların meydana gelmesiyle birlikte NiTi matrisinin bileşimi değişmektedir. Değişen bileşim oranı ile dönüşüm sıcaklığı da değişmektedir. Düşük sıcaklıkta nikelin çözünürlüğünün azalması, matriste ince dağılmış yarı kararlı Ni_4Ti_3 fazının çökmesi için uygun ortamı sağlamış olur. 300 °C ile 600 °C sıcaklıkları arasında tavlama işlemi yapıldığında Ni_4Ti_3 fazı irileşir ve ardından kararlı Ni_3Ti fazına dönüşümü sağlanır. Özellikle ince dağılmış Ni_4Ti_3 çökeltileri austenit↔martensit dönüşümü üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir (Bram *et al.*, 2002).

Tablo2.1’de NiTi alaşımlarda görülen faz tipleri ve özellikleri özetlenmiştir.

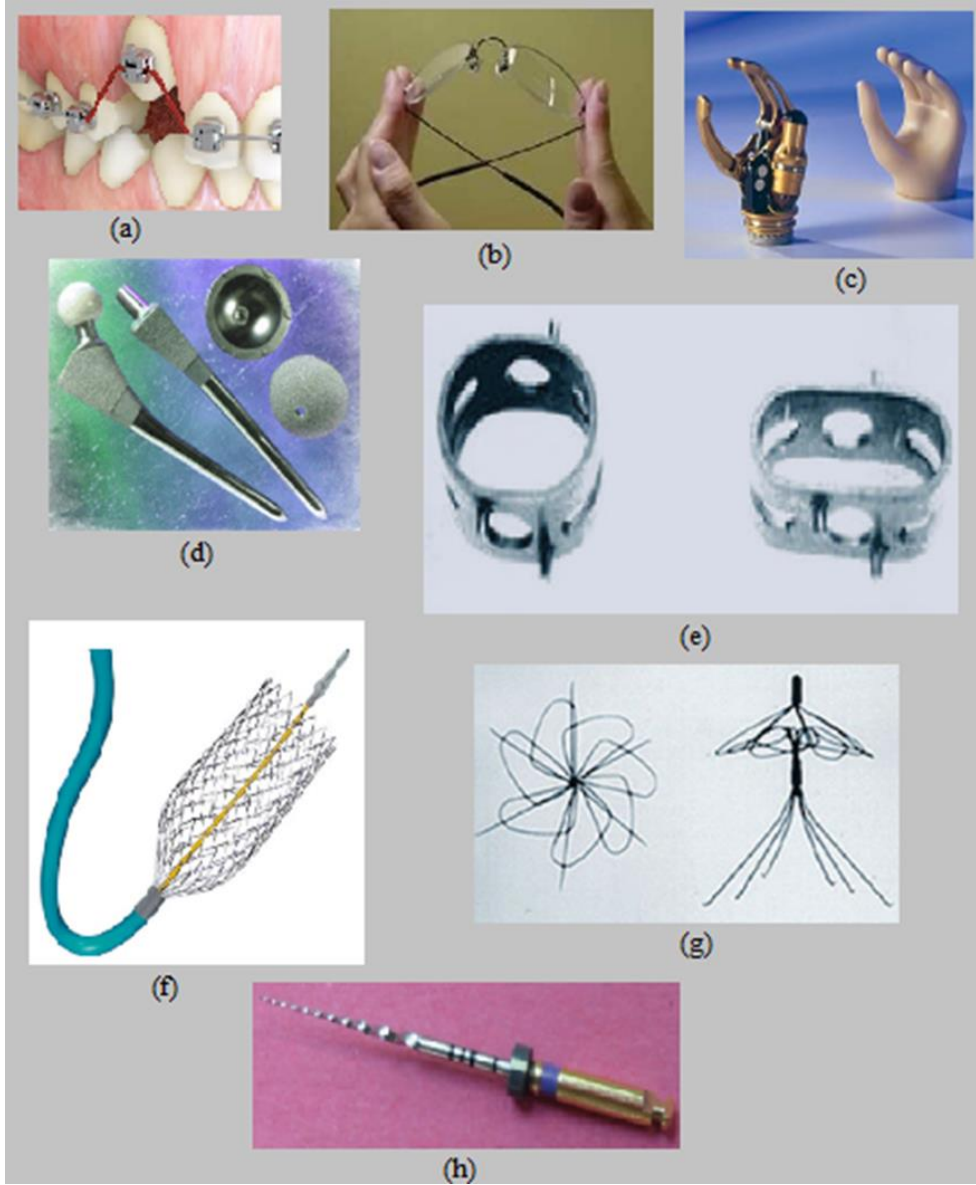
Tablo 2.1 İkili NiTi alaşımlarında oluşan fazların özeti

Faz	Kafes Tipi	Kafes Parametresi	Nerede Görüldüğü	Ref.
B2 (Östenit)	Kübik	$a=0.3015\text{ nm}$		(Matthew, 2018)
B19' (Martenzit)	Monoklinik	$a=0.2892\text{ nm}$ $b=0.4108\text{ nm}$ $c=0.4646\text{ nm}$ $\beta=97.78^\circ$	NiTi alaşımlarında B2 fazının hızlı soğutulmasıyla	(Matthew, 2018)
B19 (Martenzit)	Ortorombik	$a= 0.2881\text{ nm}$ $b= 0.4279\text{ nm}$ $c= 0.4514\text{ nm}$	50Ti-(50-x)Ni-(x)Cu	(Odum, 2010)
R	Rombohedral Trigonal	$a=0.738\text{ nm}$ $c=0.532\text{ nm}$	Nikelce zengin NiTi, soğuk işlenmiş veya yaşlandırılmış NiTi	(Odum, 2010)
Ti_2Ni	Kübik	$a=1.132\text{ nm}$		(Matthew, 2018)
$TiNi_3$	Hegzagonal	$a=0.5101\text{ nm}$ $c=0.8307\text{ nm}$		(Matthew, 2018)
Ti_2Ni_3	Tetragonal Ortorombik	$a_t = 0.3095\text{ nm}$ $c_t = 1.3585\text{ nm}$ $a_o = 0.4398\text{ nm}$ $b_o = 0.4370\text{ nm}$ $c_o = 1.3544\text{ nm}$		(Matthew, 2018)
Ti_3Ni_4	Rombohedral	$a = 0.6704\text{ nm}$ $\alpha = 113.8^\circ$		(Matthew, 2018)

2.5.3 NiTi Uygulamaları

Şekil hafızalı alaşımların ilk endüstriyel uygulaması, 1971 yılında F-14 uçaklarının hidrolik boru bağlantılarında kullanılan kaplin olmuştur. Bu alaşımların ilk piyasası, yüksek maliyeti fazla önemsemeyen savunma, havacılık ve medikal sektörü olmuştur. Günümüzde endüstrinin çeşitli dallarına yayılmış olmasına rağmen en büyük ilgiyi medikal sektörü göstermiştir. Bununla beraber ortodontik teller, gözlük çerçeveleri, cep telefonu antenleri, bağlantı elemanları, konnektörler, çeşitli cerrahi aletleri, implantlar, vasküler stentler, titreşim amortisörleri, sıcaklık sensörleri, musluk kapama valfleri, yangın söndürme cihazları, aktüatörler ve mikroeletromekanik sistemler (MEMS) gibi birçok alanda kullanımı yaygınlaşmıştır (Ziolkowski, 2015).

Yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımların geliştirilmesi özellikle havacılık endüstrisinde ihtiyaç duyulan uygulama alanları ile birlikte önem kazanmıştır. Uçak gaz türbin motorlarında katı hal aktüatörü olarak, havacılık uygulamalarının bazı hidrolik sistemlerinde, dizel ve jet türbin motoru uygulamalarında basınç transdüseri (çevirici), petrol ve gaz uygulamalarında kuyu içi akış kontrolü gibi alanlarda kullanılmışlardır (Ma et al., 2010). Şekil 2.19 ve Şekil 2.20’de şekil hafızalı alaşımların uygulamalarına örnekler verilmiştir.



Şekil 2.19 Şekil hafızalı alaşımların medikal uygulamaları: (a) diş teli uygulaması (nanografi, 2020) (b) gözlük çerçevesi uygulaması (nipponsteel, 2020) (c) miyoelektrik el uygulaması (Cornell Üniversitesi, 2020) (d) biyomühendislik uygulamaları (Washington Üniversitesi, 2020) (e) Spinal omur ara parçası uygulaması (Petrini and Migliavacca, 2011) (f) Stent uygulaması (Cordis, 2020) (g) Venöz filtresi uygulaması (Petrini and Migliavacca, 2011) (h) Endodontik kanal aleti uygulaması (Petrini and Migliavacca, 2011)



Şekil 2.20 Şekil hafızalı alaşımların çeşitli uygulamaları : (a) Boeing değişen geometrili chevron uygulaması (Arun *et al.*, 2018) (b) otomobillerde havalandırma panjuru uygulaması (Mohd Jani *et al.*, 2014) (c) NASA'nın NiTi esnek tekerleği (The Register, 2020) (d) Mini termostat uygulaması (Czechowicz and Langbein, 2015) (e) Valf uygulamalarında kullanılan şekil hafızalı alaşım aktüatörleri (Czechowicz and Langbein, 2015) (f) Robot Sinek (BionicOpter) (Arun *et al.*, 2018)

Ayrıca Karaman ve arkadaşları, jet motorlarında çalışabilecek yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımlar geliştirmişlerdir. Bir jet motorunda, yakıt tüketimi açısından en verimli yöntem türbin kanatları ile gövde arasındaki boşluğun en aza indirilmesidir. Ancak bu boşluğun aynı zamanda çalışma koşullarını da karşılayabilmesi gerekmektedir. Araştırmacılar türbin gövdesine dahil edilen yüksek sıcaklıkta şekil hafızalı alaşımlar ile tüm uçuş rejimlerinde minimum açıklığın korunmasına izin vererek özgül yakıt

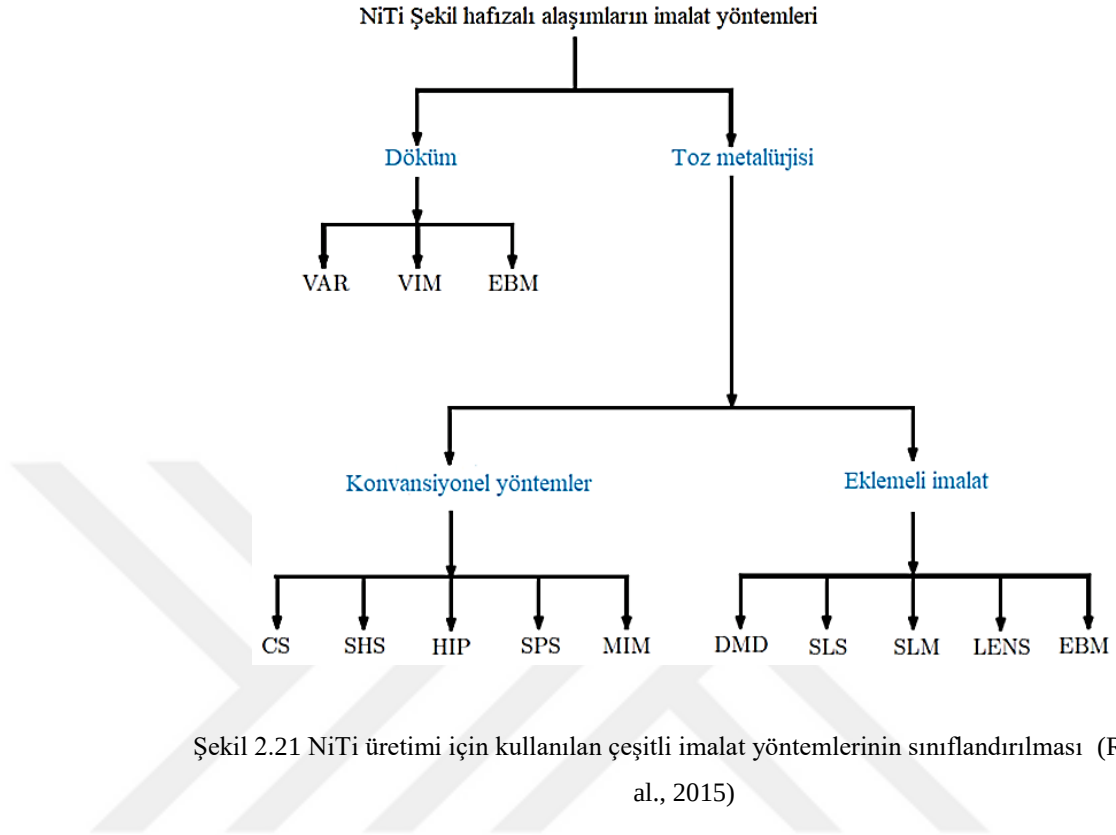
tüketimini iyileştirebileceğini bildirmişlerdir. Yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımların bir başka uygulaması ise uçakların havaalanına gelişte gürültüsünün azaltılması ile ilgilidir. Geniş çaplı egzoz ağzına sahip uçaklar sessiz olmaları ile birlikte havada daha az verimlidirler. Yüksek sıcaklıkta şekil hafızalı alaşımlar uçuşta veya inişte olmasına bağlı olarak egzoz nozulunun boyutunu değiştirerek havadayken verimli çalışma ve iniş sürecinde sessiz çalışma sağlayabileceği belirtilmektedir (Asminternational, 2020).

NASA ve ekibi, yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımlar gurubunda olan NiTiHf alaşımı ile rulman bilyeleri üretimi üzerinde çalışmışlardır. Çalışmada yüksek saflıktaki bileşen tozlarını sıcak izostatik presleme yöntemi ile silindirik çubuklar haline getirilmiştir. Gereken ölçülerde kesilen parçalar küre haline getirilerek ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu sayede diğer alaşım ve çeliklere kıyasla, daha hafif, darbeye ve yüksek korozyona dayanıklı, aşındırıcı olmayan, sert ve yüksek elastikiyete sahip rulmanlar geliştirilmiştir (Nasa, 2020).

2.5.4 İmalat Yöntemleri

NiTi alaşımlarının imalat sürecinde bileşim kontrolünü sağlamanın güçlüğünden dolayı üretimleri oldukça zordur. NiTi'nin yapısal ve fonksiyonel özellikleri büyük ölçüde üretim şekli ve işlem parametrelerine bağlıdır. Çünkü bu özellikler, nikel ve titanyumun bileşim oranlarına, oluşan çökelti ve ikincil fazlara oldukça duyarlıdır. Ayrıca alaşımın süper esnek yapısı ve zayıf ısı iletkenliğinden dolayı işlenmesi son derece zordur. Bu yüzden ürünün performansı ve kalitesine etkilerini göz önünde bulundurarak en uygun imalat yöntemi tercih edilmelidir (Saedi, 2017).

NiTi alaşımları için en yaygın imalat yöntemleri Şekil 2.21 de gösterilmiştir.



Tablo 2.2 İmalat yöntemlerinin açıklamaları

Yöntem	Açıklama
VAR	Vakum ark yeniden ergitme
VIM	Vakum indüksiyon ergitme
EBM	Elektron ışını ile ergitme
CS	Konvansiyonel sinterleme
SHS	Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi
HIP	Sıcak izostatik presleme
SPS	Spark plazma sinterleme
MIM	Metal enjeksiyon kalıplama
DMD	Lazer ile metal kaplama
SLS	Seçici lazer sinterleme
SLM	Seçici lazer ergitme
LENS	Lazer ile tasarlanmış net şekillendirme

2.5.4.1 Sıcak izostatik presleme

Sıcak izostatik presleme elementel tozlardan NiTi üretmek için kullanılan toz metalürjisi yöntemlerinden birisidir. Net şekle yakın geometriler elde edildiği için oldukça cazip hale gelmiştir. Bu sayede kırılğan ve işlenmesi oldukça zor bir malzeme olan şekil hafızalı alaşımların üretildikten sonra ikinci bir işlem prosedürü ortadan kaldırılmış olur. Ayrıca toz partiküllerinin rastgele yönlenmesi, toz metalürjisi ile üretilmiş numunelerde tanelerin de rastgele yönlenmesine yol açar. Bu da döküm ile üretilen numunelere kıyasla daha fazla izotropik mekanik özelliklere sahip numuneler elde edilmesini sağlar. Bu yöntem ile numunelerde oluşabilecek gözenekler, döküm işlemine kıyasla daha az küresel olma eğilimindedir. Küresel gözeneklerin giderilmesinin çok daha zor olduğu gerçeği göz önüne alındığında başka bir avantaj daha sunar. Titanyumun yüksek reaktivitesinden dolayı toz partiküllerin yüzey oksidasyonu sıcak izostatik presleme işleminde yaygın bir sorundur. Yüzeyde minimum oksitlenme oranını yakalamak için yüksek kalitede tozların kullanması gerekmektedir (Khanlari et al., 2018). Ön alaşımlı tozların kullanılabileceği gibi elementel saf tozlar da kullanılabilmektedir. Sıcak izostatik presleme prosesinde elementel saf tozlar kullanılmasıyla karşılaşılabilecek zorluklardan birisi istenmeyen ikincil fazların (Ti_2Ni ve Ni_3Ti) oluşmasının yanı sıra NiTi fazının kimyasal bileşiminde nikelce zengin ve titanyumca zengin alanların oluşabilmesidir. Ön alaşımlı tozların kullanılması daha homojen bir mikroyapı ve daha iyi mekanik özellikler elde edilmesini sağlar.

Sıcak izostatik presleme prosesinde genellikle tozlar sinterlenmeden önce vakum altında veya asal gaz atmosferi altında kapsülленir. Gözenekli bir yapı elde edilmek isteniyorsa kapsülleme işlemine gerek duyulmayabilir. Numunenin kapsüle alınması, numunenin atmosferde bulunan gazlardan korunmasını sağlayarak proses sırasında oluşabilecek oksidasyonu ve buna bağlı meydana gelebilecek çökeltileri minimize etmektedir. Proses

eşzamanlı olarak izostatik basınç ve sıcaklık altında gerçekleştirilir (Elahinia, 2015).

Sıcak izostatik presleme yöntemi diğer imalat prosedürleri ile karşılaştırılacak olunursa; döküm ile üretimde işlem mutlaka vakum altında yapılmalıdır. Proseste kullanılan grafit potadan kaynaklı safsızlıklar meydana gelebilmektedir. Döküm işleminin süresi ve gerek duyulan yüksek sıcaklık nedeniyle daha fazla zaman ve enerji sarfıyatı olmaktadır. Ayrıca ergime yöntemlerinin; gaz emilimi, ayrışma ve pota kontaminasyonları gibi olumsuz yanları da bulunmaktadır. Elektron ışıını ile ergitme yöntemi; yüksek ergime derecelerine ulaşması, minimum karbon kirliliği ve oksidasyon gibi avantajlar sunarken yüksek vakum koşulları altında kimyasal bileşimin kontrolü, VIM veya VAR teknikleriyle karşılaştırıldığında oldukça zordur ve ayrıca bileşen buharlaşması gibi nedenlerden dolayı daha düşük verimle sonuçlanabilir (Rao et al., 2015).

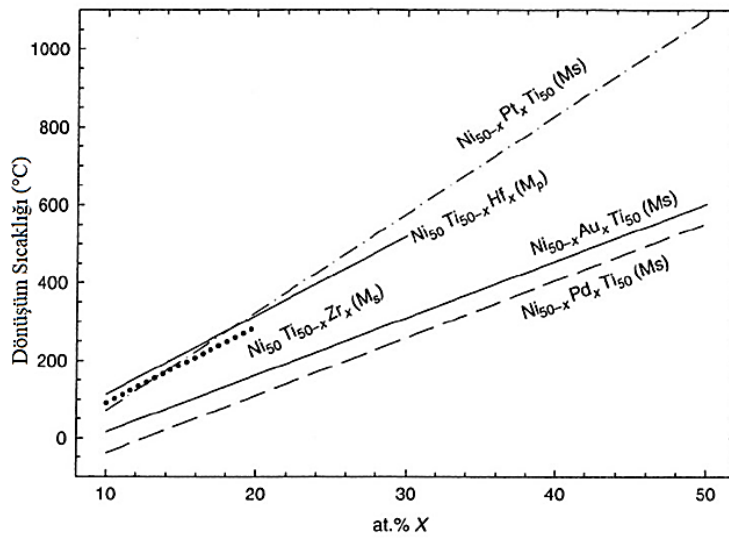
2.6 Yüksek Sıcaklık Şekil Hafızalı Alaşımlar

Eşatomik NiTi alaşımlara benzer özelliklere sahip, yüksek mukavemetli ve 100°C'nin üzerinde dönüşüm sıcaklıklarına sahip yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımların gelişimi havacılık, otomotiv ve petrol gaz endüstrilerinde geniş bir uygulama alanı yaratmıştır. Yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımların üzerine genel ilgi katı hal aktüatörü (solid-state actuator) olarak kullanılması olmuştur. Çünkü bu alaşımlar, hidrolik-pnömatik veya diğer mekanik tahrikli sistemlere kıyasla daha verimli, daha hafif ve sürtünmesiz çalışma gibi birçok avantaja sahiptirler (Ma et al., 2010). Ayrıca akış kontrol aktüatörlerinde, rotor çalıştırma tüplerinin giriş ve çıkış konfigürasyonlarında, lineer aktüatörlerde ve havacılıkta sızdırmazlık elemanlarında, otomotivde ve birçok endüstride büyük ilgi görmüştür (Yi et al., 2019).

NiTi alaşıma üçüncü eleman ilavesi sadece dönüşüm sıcaklığını arttırmakla kalmayıp alaşımın mekanik özelliklerini iyi bir şekilde korumalıdır (Firstov *et al.*, 2006). NiTi alaşıma Hf, Zr, Pd, Pt ve Au elementlerinin ilave edilmesinin alaşımın dönüşüm sıcaklıklarını arttırdığı bilinmektedir. Bu elementlerden Pd ve Pt, NiTi alaşımında nikelin yerine geçerler. Çünkü periyodik cetvelde aynı grup elementleridirler. Yine aynı sebepten ötürü Hf ve Zr da NiTi alaşımında titanyum yerine geçer (Saghaian, 2015).

NiTi (nitinol) şekil hafızalı alaşımlar içinde en yaygın tür olarak kullanılmasına karşın, daha farklı gereksinimler için gereken açığı doldurmak üzere NiTi esaslı üçlü alaşımların geliştirilmesine çalışılmaktadır. Üçlü Ti-Ni-X alaşımları, sadece daha yüksek dönüşüm sıcaklıkları sergilemeleriyle kalmayıp aynı zamanda iyi mekanik özellikler sergileyen ve gerinimi geri kazanma özelliklerini koruyan en umut verici ticari yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımlar olmuştur (Yi *et al.*, 2019).

Şekil 2.22’de NiTi alaşıma ilave edilen üçüncü elementlerin, dönüşüm sıcaklıkları, martenzit başlangıç sıcaklığı (M_s) ve martenzit tepe sıcaklığı (M_p) üzerine olan etkileri görülmektedir.



Şekil 2.22 Dönüşüm sıcaklığının üçüncü element içeriği ile olan ilişkisi (Zarycz, 2006)

2.6.1 NiTiZr Alaşımı

NiTiZr yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımlar daha ucuz ve daha hafif oldukları için havacılık ve uzay endüstrisinin ilgisini çekmiştir. Zr; Pd, Pt ve Hf'a kıyasla daha düşük maliyetlidir. NiTi alaşımına Zr ilave edilmesinin olumlu etkileri ilk olarak 1976'da Eckelmeyer (Eckelmeyer, 1976), ardından Abu Jodom ve ark. (AbuJodom *et al.*, 1992) tarafından çalışılmış, daha sonra da Hsieh ve Wu (S F Hsieh and Wu, 1998a, 1998b) karakteristik östenit-martensit faz dönüşümünün muhafaza edilmesini sağlayan çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Önceki araştırmalar, daha yüksek dönüşüm sıcaklıkları nedeniyle Ti açısından zengin bileşimlere odaklanmıştır. Sonraki araştırmalarda ise çok kırılğan, düşük termal stabilite sergileyen NiTiZr Laves fazı, $Ni_7(Ti,Zr)_2$, $Ni_{10}(Ti,Zr)_7$, NiZr gibi birçok intermetalik fazların oluştuğu kanıtlanmıştır (S F Hsieh and Wu, 1998a, 1998b) (Tseng and Wu, 1995).

Daha sonra Sandu ve ark. nano ölçekteki çökeltilerin oluşumundan dolayı nikelce zengin bileşikler denemişlerdir (Sandu *et al.*, 2006, 2007). Evirgen ve arkadaşları, nikelce zengin NiTiZr alaşımın mikroyapısını ve şekil hafıza etkilerini inceleyerek sadece dönüşüm sıcaklıklarının değil aynı zamanda şekil hafıza özellikleri ile termal stabilitenin de artabileceğini göstermişlerdir (Evirgen *et al.*, 2013, 2016). Ancak bileşimde Zr konsantrasyonu %20 (at.)'den düşük olduğu zaman B2 fazı soğutma sırasında B19' 'a dönüşürken, %20 (at.) 'den daha fazla Zr içerdiğinde martenzit yapısı B19 olarak değişir (Ma *et al.*, 2010). Sandu ve diğ. NiTiZr alaşımında görülen Ni_4Ti_3 çökeltisinin alaşımın süperelastik özelliklerini önemli ölçüde artırdığını belirterek alaşımın kristal yapısını incelemişlerdir (Sandu *et al.*, 2006, 2007).

NiTiHf alaşımlarına oranla NiTiZr alaşımları ile daha az çalışma yapıldığı için gelecekteki araştırmalar ve iyileştirmeler için büyük fırsatlar sunmaktadır. NiTiZr alaşımlarının mekanik davranışları hakkında çok fazla çalışma bulunmamaktadır. (Evirgen *et al.*, 2013, 2016)

2.7 Literatür Çalışması

Daha önce yapılmış olan NiTi ikili ve NiTiZr üçlü alaşımlar ile ilgili önemli çalışmalar Tablo 2.3’de özetlenmiştir. Tabloda üretim yöntemlerine, ikili ve üçlü alaşım sınıflarına ve bileşim çeşitlerine göre sınıflandırma yapılmış olup konu başlıkları ve bulgulardan oluşan bir özet tablo sunulmuştur.

NiTi’ye Zr ilavesinin faydalı etkileri ilk olarak Eckelmeyer ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır (Matthew, 2018). İşlenmesi oldukça güç olan NiTiZr alaşımının sıcak izostatik presleme yöntemi ile üretilerek net şekle yakın geometriler elde edilmesi büyük bir avantajdır. Literatürde oldukça az çalışmış olan NiTiZr yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımların sıcak izostatik presleme ile üretilerek diğer yöntemlere göre özelliklerindeki değişiklikleri inceleyecek olan bu çalışmanın literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Tablo 2.3 NiTi ve NiTiZr ile ilgili yapılan literatürün özetlenmiş tablosu

Yayın Yılı	Yazarlar	Yayın Adı	SMA Bileşimi	Üretim Yöntemi	Bulgular
2021	Akbarpour et al.	Microstructural characterization and enhanced hardness of nanostructured Ni ₃ Ti– NiTi (B2) intermetallic alloy produced by mechanical alloying and fast microwave-assisted sintering process	Ni ₅₀ Ti ₅₀	MA+ Mikrodalga sinterleme	Bu çalışmada, titanyum ve nikel tozlarından mekanik alaşımlama ve ardından farklı sıcaklıklarda yapılan mikrodalga destekli sinterleme işlemi yoluyla hızlı sentezi araştırılmıştır. Numunenin yoğunluğu, gözenekliliği ve mikrosertliği sinterleme işlemine göre değişiklik göstermiştir. 1100°C sinterleme sıcaklığında en yüksek yoğunluk ve mikrosertliğin (~750 H V) elde edildiği bildirilmiştir.
2021	Li et al.	Local formation of Ni ₄ Ti ₃ in non-equilibrium state and its influence on the transformation temperature of Ti-rich NiTi alloys	Ni _{49.4} Ti _{50.6}	MIM	Herhangi bir çözelti veya yaşlandırma işlemi olmadan metal enjeksiyonlu kalıplama (MIM) ile hazırlanan Ti bakımından zengin Ni _{49.5} Ti _{50.6} alaşımında yerel Ni ₄ Ti ₃ çökmesi gözlemlenmiştir. Ni ₄ Ti ₃ 'ün çökmesi için Ni bakımından zengin bir bölgenin oluşumuna yol açan C ve O safsızlıklarından kaynaklandığı, ön alaşımlı tozların sinterleme sırasında sıvı fazın oluşmaması da bu olgunun başka bir nedeni olduğu savunulmuştur.
2020	Shen et al.	Mechanical and elastocaloric effect of aged Ni-rich TiNi shape memory alloy under load-controlled deformation	Ti _{49.6} Ni _{50.4} (at.%)	-	Yaşlandırmanın elastokalorik özellikler üzerindeki etkilerini incelemek için alınan çubuklara, 300 C'de 1 saat ve 275 C'de 125 saat yaşlandırma ısıtıl işlemi yapılmıştır. Bu numuneler 1200 MPa ve 1500 MPa'lık sabit stres altında eğitilmiştir. Psödoelastik eğitimin B2→B19' dönüşümünü bastırdığını, ancak plastik deformasyonun eklenmesi nedeniyle B2→R dönüşümünü stabilize ettiğini göstermiştir.

Tablo 2.3 NiTi ve NiTiZr ile ilgili yapılan literatürün özetlenmiş tablosu (devam)

2020	Zhang and Xu	Transformation Temperature Predictions Through Computational Intelligence for NiTi-Based Shape Memory Alloys	-	-	Çalışmada NiTi bazlı SMA'ların dönüşüm sıcaklığı ile alaşım elementlerinin dokuz ilgili fiziksel parametresi arasındaki istatistiksel korelasyonları bulmak için Gauss proses regresyon (GPR) modeli geliştirilmiştir.
2020	Canbay vd.	Lagging temperature problem in DTA/DSC measurement on investigation of NiTi SMA	48.84Ni–51.16Ti (at.%)	Ark ergitme	Üretilen NiTi alaşımının DSC-DTA'daki ölçümleri sırasında, gecikmeli sıcaklık sorunu tespit edilmiş ve bu olgunun nedenleri tartışılmıştır.
2020	Bolokang et al.	Investigating the heat resistant properties of the TiNi shape memory alloy on the B19'→B2 phase transformation using the alloy powder	Ti ₅₀ Ni ₅₀	-	TiNi alaşım tozlarının B19'→B2 faz dönüşüm bölgesinin yüksek sıcaklık direnci davranışı incelenmiştir. Farklı sıcaklık ve sürelerde tavlanan alaşımlı tozlar için sonuçlar; tozun 500 °C'nin üzerinde tavlama sıcaklığının B19'→B2 faz dönüşümünü bastırırken zayıf yoğunlukta endotermik pik göstermiştir. Tavlama sıcaklığının artması kristal boyutunu azaltırken, sabit sıcaklıkta değişen tavlama süreleri kristal boyutunu arttırmıştır.
2020	Derakhshandeh et al.	Effects of high-pressure torsion treatment on the microstructural aspects and electrochemical behaviour of austenitic NiTi shape memory alloy	Ti-56 wt%Ni	HIP	Bu çalışmada, yüksek basınçlı burulma uygulanmış östenitik NiTi alaşımının mikroyapısal yönleri ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. İşleminin martensitik fazı ağırlıkça %8,22'den %71,31'e yükselttiği bulunmuştur. NiTi'nin amorf/nanokristalin östenitik ve martensitik fazlarının bir kombinasyonunu ortaya çıkarmıştır. Ayrıca bu işlem numunenin daha yüksek korozyon direnci göstermesini sağlamıştır.
2019	Kaya et al.	Effects of deformation temperature and amount on the two-way shape memory effect of solutionized alloys	Ni _{50.8} Ti _{49.2} (at.%)	-	Alaşımların sıcaklığa bağlı sıkıştırma tepkisi ve iki yönlü şekil hafıza etkisi incelenmiştir. Çözülmüş alaşımların martensit ve östenit içinde plastik olarak deformasyon olmaları durumunda iki yönlü şekil hafıza etkisi gösterebileceği bulundu. Yüksek sıcaklıktaki deformasyonun, uygulanan yüke zıt yönde iç gerilmelere neden olduğu ve bunların R-fazı varyantlarının yönelimini etkilediği öne sürülmüştür.

Tablo 2.3 NiTi ve NiTiZr ile ilgili yapılan literatürün özetlenmiş tablosu (devam)

2019	Wei et al.	Microstructure and properties of NiTi foams with 69% porosity	Ni _{50.5} Ti _{49.5}	Sinterleme	Boşluk tutucu olarak NaCl içeren elementel Ni ve Ti tozlarının sinterlenmesiyle %69 gözenekli Ni _{50.5} Ti _{49.5} köpük üretilmiştir.Östenit ve martensit durumlarında köpüğün sönümlene kapasitesi sırasıyla 0.031 ve 0.044 bulunmuştur. Ni ₃ Ti'nin küreselleşmesi ve pürüzsüzlüğü nedeniyle yaşlandırma işleminden sonra maksimum gerilme %7,6'dan %25'e yükselir. Bu da malzemenin kemik implantı ve enerji absorpsiyon uygulamaları için iyi bir aday olacağını işaret etmiştir.
2019	Paryab (2019)	The Effect of Heat Treatment on the Microstructural and Superelastic Behavior of NiTi Alloy with 58.5 wt. % Ni	NiTi 58.5 wt. % Ni	VIM	NiTi alaşımı, 400°C-800°C sıcaklık 30dk - 8saat süre aralıklarında yaşlandırma işlemine maruz bırakarak süperelastiklik ve sertlik üzerine etkileri araştırılmıştır. Maksimum süperelastisite sonuçlarının 400°C'de yaşlandırılmış numunelerde elde edildiği bildirilmiştir.
2019	Aksöz (2019)	Wear Behavior of Hot Forged NiTi Parts Produced by PM Technique	-	PM	Toz metalürjisi ile üretilen NiTi alaşımlarına dövme işlemi uygulanmıştır. Dövme işlemi uygulanmış ve uygulanmamış numunelerin aşınma davranışları incelenerek karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak %30 dövme oranına sahip alaşımı için aşınma ve sürtünme katsayısı açısından en iyi değerlerin elde edildiği bildirilmiştir.
2019	Nobuki et al.	Fast synthesis of TiNi by mechanical alloying and its hydrogenation properties	NiTi	MA	TiNi'nin mekanik alaşımlama ile hızlı sentezi ve hidrojenasyon özellikleri araştırılmıştır. Uzun süreli mekanik alaşımlamanın amorfizasyon ve kontaminasyonu tetiklediği; 20 dk lık mekanik alaşımlama, dikkate değer hidrojenasyon özelliklerine sahip yüksek saflıkta TiNi tozlarının sentezi için hızlı ve enerji açısından verimli bir yol olduğunu bildirilmiştir.
2019	Rostami et al.	Microstructure and thermodynamic investigation of NieTi system produced by mechanical alloying	Ni ₅₀ Ti ₅₀	MA+ sinterleme	Mekanik alaşımlamanın NiTi mikroyapısına etkileri ve tane sınırı enerjileri araştırılmıştır. Alaşımlama süresinin artması ile daha homojen bir morfoloji elde edildiği bildirilmiştir.

Tablo 2.3 NiTi ve NiTiZr ile ilgili yapılan literatürün özetlenmiş tablosu (devam)

2018	Zhao et al.	Mechanical activation of pre-alloyed NiTi ₂ and elemental Ni for the synthesis of NiTi alloys	Ni-50 at.%Ti	PM - MA	Ön alaşımlı NiTi ₂ ve elementel Ni tozlarının (NiTi ₂ -Ni) mekanik aktivasyonunu; ardından bir pres ve sinter adımını içeren NiTi alaşımlarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Buradaki amaç; mekanik aktivasyon prosesini daha verimli kılmak için NiTi ₂ 'nin kırılğan yapısından yararlanmaktır. Elementel Ni ve Ti tozlarını kullanarak üretilen alaşım ile de karşılaştırılması yapılmıştır.
2018	Özkul (2018)	The effect of aging time on at.%Ti _{59,27} Ni _{40,73} shape memory alloy	NiTi Tel (0.8mm)	-	400°C yapılan farklı sürelerdeki yaşlandırma işlemlerinin etkileri araştırılmıştır. Özellikle fırında 1 saat yaşlandırıldıktan sonra numunelerin mikro yapısında gerilme azalması gözlemlenmiş ve katı hal dönüşümleri için gerekli enerji değerleri azaltılmış, bu da entalpi grafiği ile desteklenmiş ve enerji kaymalarının grafiklere yansıtıldığı görülmüştür. Alaşım üzerinde çekirdeklenme aşamasındaki gerilmelerin varlığının yüksek sıcaklıkta (400 °C) etkilendiğinin ne kadar ciddi bir faktör olduğu ortaya konmuştur.
2017	Dilibal (2017)	Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşımların Süperelastik Davranışına Isıl İşlemin Etkisi	Ni _{50,8} Ti (at.%)	VIM	Alaşımlara uygulanan çözeltiye alma ve yaşlandırma ısı işlemlerinin, numunenin östenitik ve martenzitik faz dönüşüm sıcaklıklarında 10 °C'den fazla bir artışa neden olduğu; yaşlandırma ısı işleminin % 4 oranında uygulanan deformasyon sonrası kalıcı şekil değiştirme oranını % 0.67'ye indirdiği gözlemlenmiştir.

Tablo 2.3 NiTi ve NiTiZr ile ilgili yapılan literatürün özetlenmiş tablosu (devam)

2017	Jun et al.	Phase transformation of NiTi alloys during vacuum sintering	NiTi	Vakum sinterleme	Çalışmanın amacı, vakumlu sinterleme sırasında NiTi alaşımlarının faz dönüşümünü tespit etmektir. Sinterleme süresinin artmasıyla Ni ₃ Ti ve NiTi ₂ fazlarının yoğunluğunun azaldığı ve sinterleme sıcaklığının artmasıyla NiTi'ye dönüşümün desteklenebileceği bildirilmiştir. 900° 'de sinterlenen numunelerin gözenekliliği, sinterleme süresinin artmasıyla biraz azalacağı da kaydedilmiştir.
2015	Wang et al.	Effect of aging temperature and time on the transformation behavior of a Ti-50.8 at.% Ni alloy with small grains	Ti-50.8 at.% Ni	-	Ortalama tane boyutu 1.8 µm olan bir Ti-50,8 at.% Ni alaşımı, çeşitli yaşlandırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Küçük taneli numunelerde çok aşamalı martensitik dönüşümün olmadığı; tane boyutunun yaşlanan mikro yapıyı ve ilgili dönüşüm davranışını etkileyebileceği bildirilmiştir. Bunu da küçük taneli numunelerin yaşlandırma işleminden sonra homojen çökelti dağılımı elde edilebilir olmasına atfetmişlerdir.
2015	Farvizi et al.	Effect of High-Pressure Torsion on the Microstructure and Wear Behavior of NiTi Alloy	Ti-56 wt%Ni	HIP	Çalışmada özellikle yüksek basınçlı burulma işleminin, NiTi alaşımının aşınma özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. İşlemden sonra numunede tane incelmeye bağlı sertlik artışı ve aşınma performansının arttığı kaydedilmiştir.
2010	Kim and Jeon	Shape memory characteristics of powder metallurgy processed Ni ₅₀ Ti ₅₀ alloy	Ni ₅₀ Ti ₅₀	VIM - SPS	Kıvılcım plazma sinterleme ile üretilen Ni ₅₀ Ti ₅₀ alaşımın dönüşüm sıcaklıkları ve mikro yapıları incelenmiştir. Dönüşüm sıcaklıklarının arttığını ve bu artışı kıvılcım plazma sinterleme işlemi sırasında uygulanan baskı kuvvetinin neden olduğu streslere atfedilmiştir.

Tablo 2.3 NiTi ve NiTiZr ile ilgili yapılan literatürün özetlenmiş tablosu (devam)

2009	Kaya vd.	The effect of solution treatment under loading on the microstructure and phase transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS	NiTi 50.5 at.%Ni	SHS	SHS ile üretilen gözenekli NiTi alaşımlara yük altında çözeltiye alma işlemi uygulanmıştır. Numunelerin kimyasal bileşiminin, yükleme altında çözelti işlemi ile önemli ölçüde değiştiği, Ti ₂ Ni ve Ni ₄ Ti ₃ gibi intermetalik fazların kaybolduğu, B2(NiTi) fazının yoğunluğunun arttığı ve faz dönüşüm sıcaklıklarının keskin bir şekilde azaldığı kanıtlanmıştır.
2008	Wu et al.	Phase transformation behavior of porous NiTi alloys fabricated by capsule-free hot isostatic pressing	Ni ₅₀ Ti ₅₀	HIP	Kapsülsüz sıcak izostatik preslenerek üretilen gözenekli NiTi alaşımlarının dönüşüm karakteristikleri incelenmiştir. Üretim esnasında uygulanan sıkıştırma basıncının artması dönüşüm sıcaklıklarını azalttığı sonucunu bulmuşlardır.
2008	Yuan et al.	Forming and control of pores by capsule-free hot isostatic pressing in NiTi shape memory alloys	Ni ₅₀ Ti ₅₀	HIP	Kapsülsüz sıcak izostatik preslenerek üretilen gözenekli NiTi alaşımları, farklı üretim parametreleri kullanılarak incelenmiştir. Gözenek şekli, boyutu ve dağılımı gibi karakteristik gözenek parametreleri, ısıtma hızı, kalıp basıncı, soğuk basınç ve sıcak basınç gibi işleme parametreleri ayarlanarak kontrol edilebileceği bildirilmiştir.
2008	Mentz et al.	Powder metallurgical processing of NiTi shape memory alloys with elevated transformation temperatures	Ni _{49.5} Ti _{50.5}	HIP	Çalışmada sıcak izostatik presleme ile üretilen Ti bakımından zengin NiTi alaşımının mikro yapısının, daha sonraki işlem aşamalarında toplanan oksijeni çözmek için kullanılacak Ti ₂ Ni tipi çökelti içerdiklerini göstermişlerdir.
2006	Yuan et al.	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	Ti-50.8 at.% Ni	HIP	Kapsülsüz sıcak izostatik presleme ile farklı gözenek oranlarındaki NiTi alaşımlarının faz dönüşüm davranışları araştırılmıştır. Faz dönüşüm davranışları, geleneksel döküm yöntemi ile üretilen alaşımlara benzerken; martensitik dönüşümünün karakteristik dönüşüm sıcaklıkları artan gözeneklilik oranı ile azaldığı bulunmuştur.

Tablo 2.3 NiTi ve NiTiZr ile ilgili yapılan literatürün özetlenmiş tablosu (devam)

2022	Karakoc et al.	Actuation fatigue performance of NiTiZr and comparison to NiTiHf high temperature shape memory alloys	Ni _{50.3} Ti _{29.7} Zr ₂₀ (at.%)	VIM	NiTiZr alaşımasının 200-500 Mpa arasında sabit yükler altında termal döngü uygulanarak yorulma testleri gerçekleştirilmiştir. Ni _{50.3} Ti _{29.7} Zr ₂₀ alaşımı ile karşılaştırılmıştır. NiTiZr'nin, uygulanan tüm stres seviyelerinde NiTiHf alaşımından daha düşük geri kazanılabilir gerinim seviyeleri ile daha kısa bir yorulma ömrü sergilediğini kanıtlamışlardır.
2021	Oliveira et al.	Laser welding of H-phase strengthened Ni-rich NiTi-20Zr high temperature shape memory alloy	Ni _{50.3} Ti _{29.7} Zr ₂₀ (at.%)	VIM	Başlangıç ana malzemesine 550°C de 3 saat yaşlandırma işlemi yapılarak H fazı indüklenmesi için havada soğutulmuştur. Alaşıma lazer kaynağı yapılmıştır. Isıdan etkilenen bölgelerin mikro yapısının değiştiği, bu bölgelerde H fazı çözünmesi nedeniyle kısmen sertliğin azaldığı bildirilmiştir.
2021	Kornegay et al.	Influence of H-phase precipitation on the microstructure and functional and mechanical properties in a Ni-rich NiTiZr shape memory alloy	Ni _{50.8} Ti _{34.2} Zr ₁₅ (at.%)	VIM	Farklı sıcaklıklarda yaşlandırılmış yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımın martenzitik dönüşüm sıcaklıkları, sertlikler ve çökelti davranışlarını incelemiştir.
2016	Pérez-Sierra et al.	Stability of a Ni-rich Ni-Ti-Zr high temperature shape memory alloy upon low temperature aging and thermal cycling	Ni _{50.3} Ti _{29.7} Zr ₂₀	VIM	Çalışmada Ni-zengin Ni-Ti-Zr yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımın düşük sıcaklıkta yaşlanma ve termal çevrim üzerine kararlılığı araştırılmıştır. Uzun süreli yaşlanma altında martenzitik dönüşümün stabilitesini incelenmiştir. Düşük sıcaklıklarda B2 fazının kararsız oluşunun, martenzit oluşumunu baskılaması neticesinde alaşımın fonksiyonel özellikleri üzerinde çarpıcı etkiler sergilediği bildirilmiştir.
2019	Yi et al.	The crystallization process, microstructure, martensitic transformation and mechanical properties of Ti-Ni-Zr alloy ribbons	Ti _{50-x} Ni ₅₀ Zr _x (x = 10, 15, 20, 25, 30 at.%)	VAM	Çeşitli Zr içeriklerine sahip tavllanmış Ti-Ni-Zr alaşım şeritlerinin mikroyapısal değişimi, martenzitik dönüşüm davranışı, mekanik özellikleri ve şekil hafıza etkisi üzerine kristalizasyon işlemi ve tavlama işlemlerinin etkisi incelenmiştir.

Tablo 2.3 NiTi ve NiTiZr ile ilgili yapılan literatürün özetlenmiş tablosu (devam)

2019	Zuo et al.	High temperature internal friction in $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Zr}_{20}$ shape memory alloy	$\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Zr}_{20}$ (at.%)	VAM	$\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Zr}_{20}$ (%at.) yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımında 980 K'e kadar olan sıcaklıktaki iç sürtünme incelenmiştir. $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ (at.%) alaşımı ile karşılaştırılmıştır.
2019	Bigelow et al.	Effect of Composition and Applied Stress on the Transformation Behavior in $\text{Ni}_x\text{Ti}_{80-x}\text{Zr}_{20}$ Shape Memory Alloys	$\text{Ni}_x\text{Ti}_{80-x}\text{Zr}_{20}$ (X = 50–51 at.%)	VAM	Farklı Ni içeriğine sahip şekil hafızalı alaşımların homojenleştirme ve yaşlandırma işlemleri sonrası mikro yapı, sertlik ve dönüşüm sıcaklıkları incelenmiştir.
2018	Yi et al.	Crystallization process and microstructural evolution of as-spun Ti-Ni-Zr alloy ribbon	$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ (at.%)	VAM	Alaşımların farklı tavlama sıcaklıklarında sergilediği dönüşüm sıcaklıkları, termal kararlılığı ve faz bileşenlerini incelemişlerdir.
2013	Evirgen et al.	Effect of precipitation on the microstructure and the shape memory response of the $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Zr}_{20}$ high temperature shape memory alloy	$\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Zr}_{20}$	VIM	Yüksek Zr içeriğine sahip hafif Ni bakımından zengin NiTiZr HTSMA'nın mikro yapı ve şekil hafıza özellikleri arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Farklı ısı işlemleri sonrasında çökelti boyutlarının martenzit mikro yapısında değişikliklere neden olduğunu ve bunun da şekil hafıza özelliklerinde önemli farklılıklar oluşturduğunu bildirmişlerdir.
2016	Pérez-Sierra et al.	Stability of a Ni-rich Ni-Ti-Zr high temperature shape memory alloy upon low temperature aging and thermal cycling	$\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Zr}_{20}$	VIM	Çalışmada Ni-zengin Ni-Ti-Zr yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımların düşük sıcaklıkta yaşlanma ve termal çevrim üzerine kararlılığı araştırılmıştır. Uzun süreli yaşlanma altında martenzitik dönüşümün stabilitesini incelenmiştir. Düşük sıcaklıklarda B2 fazının kararsız oluşunun, martenzit oluşumunu baskılaması neticesinde alaşımların fonksiyonel özellikleri üzerinde çarpıcı etkiler sergilediği bildirilmiştir.

Tablo 2.3 NiTi ve NiTiZr ile ilgili yapılan literatürün özetlenmiş tablosu (devam)

2018	Carl et al.	In Situ Synchrotron Radiation X-ray Diffraction Study on Phase and Oxide Growth during a High Temperature Cycle of a NiTi-20 at.% Zr High Temperature Shape Memory Alloy	Ni ₅₀ Ti ₃₀ Zr ₂₀	Ar-Arc Melt	NiTiZr alaşımlarının normal atmosfer ortamlarında işlenebilirliğine izin veren bir sıcaklık aralığı bulmak ve işleme sırasındaki başarısızlığın nedenini anlamak amacıyla, bir NiTi-20 at.% Zr değişen bir termal döngüye tabi tutulmuştur. Hem ısıtma hem de soğutma sırasında seçili sıcaklıklarda tutarken, aynı anda yüksek enerjili senkrotron radyasyonu X-ışını kırınım ölçümleri yapılmıştır. Çökelme ve oksit oluşumunun kinetiği ve bunun işleme ile ilişkisi hakkında bilgiler elde edilmiştir.
2017	Carl et al.	Effect of Ni-Content on the Transformation Temperatures in NiTi-20 at. % Zr High Temperature Shape Memory Alloys	Ni _{49.8} Ti _{30.2} Zr ₂₀ Ni ₅₀ Ti ₃₀ Zr ₂₀ Ni _{50.2} Ti _{29.8} Zr ₂₀	Ar-Arc Melt	NiTiZr alaşımında Ni içeriği değişimin dönüşüm sıcaklıklarına etkisi araştırılmıştır. Farklı oranlardaki alaşımlar, farklı sıcaklıklar ve sürelerde yaşlandırılmıştır. Faz dönüşüm davranışına etkileri SEM, TEM, XRD, DSC analiz sonuçları ile tartışılmıştır.
2017	Khan et al.	Development and Characterization of Nickel–Titanium–Zirconium Shape Memory Alloy for Engineering Applications	Ni ₅₀ Ti ₅₀ Ni ₅₀ Ti ₄₅ Zr ₅ Ni ₄₀ Ti ₅₀ Zr ₁₀	Arc Melt	Nitinol'e Zr ilavesinin etkileri araştırılmıştır. Mikro yapı, dönüşüm sıcaklıkları, şekil hafıza özellikleri, sertlik değerleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca Zr ilavesinin alaşımın korzyon direncini de iyileştirdiği gözlenmiştir.
2016	Evirgen et al.	Role of nano-precipitation on the microstructure and shape memory characteristics of a new Ni _{50.3} Ti _{34.7} Zr ₁₅ shape memory alloy	Ni _{50.3} Ti _{34.7} Zr ₁₅	VIM	Alaşımların mikro yapısı ve şekil hafıza özellikleri DSC, TEM ve yüke dayalı termal döngü analizleri ile karakterize edilmiştir. Çökeltili boyutunun martenzitik dönüşümü güçlü bir şekilde etkilediği bulunmuştur.
2014	Evirgen, A., vd.	Microstructural characterization and superelastic response of a Ni _{50.3} Ti _{29.7} Zr ₂₀ high-temperature shape memory alloy	Ni _{50.3} Ti _{29.7} Zr ₂₀	VIM	Çalışmanın amacı, yüksek dönüşüm sıcaklıklarına sahip NiTiZr alaşımlarında çökeltilerin süperelastiklik üzerine etkilerini araştırmaktır. Yazarlar, 550 C'de 3 saat boyunca yaşlandırılmış numunelerde nano boyutlu çökeltilerin oluşmasının malzemenin süperelastik tepkisini önemli ölçüde iyileştirdiğini bildirmişlerdir.

Tablo 2.3 NiTi ve NiTiZr ile ilgili yapılan literatürün özetlenmiş tablosu (devam)

2012	HSU et al.	The Effect of Aluminum Additions on the Microstructure and Thermomechanical Behavior of NiTiZr Shape-Memory Alloys	$\text{Ni}_{48.5}\text{Ti}_{31.5-x}\text{Zr}_{20}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$)	Arc Melt	NiTiZr alaşıma Al ilavesinin sonuçları incelenmiştir. Sonuçlar, dönüşüm davranışının alaşım kimyası ve termal döngüye güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermiştir. Alüminyum ilaveleri, dönüşüm davranışlarını 351 K'dan 596 K'ya (78 C ila 323 C) düşürmeye ve termal kararlılığı azaltmaya neden olmuştur. Ayrıca iri taneli intermetalik fazların oluşumunun ise mikro yapının gevrekleşmesine neden olarak sünekliğini azalttığı gösterilmiştir.
2006	Sandu et al.	Influence of isothermal ageing on mechanical behaviour in Ni-rich Ti-Zr-Ni shape memory alloy	Ti-6 mol.%Zr-52 mol.%Ni	Arc Melt	İzotermal yaşlandırmanın martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve mikro yapı üzerindeki etkisi Ti-6 mol.%Zr-53 mol.%Ni alaşımı için araştırılmıştır. Uzun süreli yaşlanma işlemi çökeltilerin kabalaşmasına yol açtığı, bunun da azalan bir güçlendirme etkisine neden olduğu ve martensit plakalarının büyümesini engellediği bildirilmiştir.
2017	Hong et al.	Influence of Zr content on phase formation, transition and mechanical behavior of Ni-Ti-Hf-Zr high temperature shape memory alloys	$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{38-x}\text{Hf}_{12}\text{Zr}_x$ $x = 0, 1, 3, 5, 7, 10$ and 15 at.%	Arc Melt	Yazarlar NiTiZrHf dörtlü alaşımı ark ergitme ile hazırlamışlardır. Alaşıma ilave edilen Zr' nin, B19' martenzit faz parametrelerini etkileyerek kristal kafeste değişikliklere neden olduğunu, Zr içeriğinin artması ile faz dönüşüm sıcaklıklarının ve akma mukavemetinin kademeli olarak arttığını bildirmişlerdir.
1998	Hsieh et al.	A Study on Ternary Ti-rich TiNiZr Shape Memory Alloys	$\text{Ti}_{50.5-x}\text{Ni}_{49.5}\text{Zr}_x$ $\text{Ti}_{51.5-x}\text{Ni}_{48.5}\text{Zr}_x$ ($X = 0-25\text{at.}\%$)	Arc Melt	Titanyumca zengin NiTiZr alaşımlarının dönüşüm davranışlarını, mikro yapılarını ve soğuk şekillendirmenin etkilerini araştırmışlardır.
1998	Hsieh et al.	A study on lattice parameters of martensite in $\text{Ti}_{50.5-x}\text{Ni}_{49.5}\text{Zr}_x$ shape memory alloys	$\text{Ti}_{50.5-x}\text{Ni}_{49.5}\text{Zr}_x$ ($x = 5, 10, 15, 20$ at%)	Arc Melt	Farklı oranlarda Zr ilave edilmiş NiTiZr alaşımlarında oluşan martenzit fazının kafes parametrelerini incelemiştir.

Tablo 2.3 NiTi ve NiTiZr ile ilgili yapılan literatürün özetlenmiş tablosu (devam)

2001	Sivokha et al.	Shape memory effect in $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$ alloys	$Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$ (x=1,4, 6, 10 at%)	Ergitme	B2-B19' martenzitik dönüşümünde NiTiZr alaşımlarında faz bileşimi, mekanik özellikler ve şekil hafıza davranışları araştırılmıştır. Zr ilavesinin alaşımların kırılma dayanıklılığını ve fark edilir miktarda ikincil fazların orataya çıkmasına neden olduğunu bildirmişlerdir.
2020	Karakoc et al.	Effects of training on the thermomechanical behavior of NiTiHf and NiTiZr high temperature shape memory alloys	$Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf_{20}$ $Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr_{20}$	VIM	Bu alaşımların sabit yük altında termomekanik davranışları karşılaştırılmıştır.
2018	Evirgen et al.	H-Phase Precipitation and Martensitic Transformation in Ni-rich Ni-Ti-Hf and Ni-Ti-Zr High-Temperature Shape Memory Alloys	$Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf_{20}$ $Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr_{20}$	VIM	Alaşımların farklı yaşlandırma sıcaklıkları ve süreleri sonucunda mikroyapıları ve termal martenzitik dönüşümü üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalı çalışma, NiTiZr alaşımında NiTiHfye göre daha hızlı çökelti-kabalaşma kinetiği olduğunu ortaya koymuştur.
2016	Evirgen et al.	Relationship between crystallographic compatibility and thermal hysteresis in Ni-rich NiTiHf and NiTiZr high temperature shape memory alloys	$Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf_{20}$ $Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr_{20}$	VIM	Araştırmacılar bu iki alaşımın ostenit ve martenzit fazlarının kristalografik uyumunu ve termal histeresizleri arasındaki ilişkiyi DSC, TEM, XRD analizleri ile incelemişlerdir.
2013	Santamarta et al.	TEM study of structural and microstructural characteristics of a precipitate phase in Ni-rich Ni-Ti-Hf and Ni-Ti-Zr shape memory alloys	NiTiZr NiTiHf	Arc Melt	Farklı oranlarda NiTiZr ve NiTiHf alaşımları üretilmiştir. Alaşımdaki Ni içeriğinin artırılması, çökeltilerin daha hızlı büyümesine neden olduğu izlenmiştir. Çökelmiş fazların her iki alaşımda da benzer olduğu belirtilmiştir. Eşit oranlardaki alaşımlar kıyaslandığında; Ni-Ti-Zr alaşımlarındaki martenzit plakaları, Ni-Ti-Hf alaşımlarından daha kalın ve çok daha fazla sayıda çökeltiyi kapsadığı bildirilmiştir.

Tablo 2.3 NiTi ve NiTiZr ile ilgili yapılan literatürün özetlenmiş tablosu (devam)

2013	Hsieh et al.	EDM surface characteristics and shape recovery ability of $\text{Ti}_{35.5}\text{Ni}_{48.5}\text{Zr}_{16}$ and $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{24.5}\text{Fe}_{15.5}$ ternary shape memory alloys	$\text{Ti}_{35.5}\text{Ni}_{48.5}\text{Zr}_{16}$ $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{24.5}\text{Fe}_{15.5}$	Arc Melt	Çalışmada işlenmesi bir hayli zor olan NiTiX alaşımlarının talaşlı imalat özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. EDM ile işlenen alaşımların yüzey özellikleri ile birlikte yüzey pürüzlülükleri incelenmiştir.
2020	Peltier et al.	Investigation and Composition Characterization of a “NiTi-like” Alloy Combining High Temperature Shape Memory and High Entropy	NiCuTiHfZr	VAM	Bu çalışma, yüksek sıcaklık şekil hafızası etkisi ile yüksek entropi etkisi özelliklerini birleştiren NiCuTiHfZr alaşımının karakterizasyonu ile ilgilidir. Faz dönüşümleri ve termal yorulma sırasında şekil hafıza etkisi, üçlü bir alaşım NiTiZr ile karşılaştırılmıştır.
2004	Firstov et al.	High-temperature shape memory alloys Some recent developments	Zr–Cu–Ni–Co– Ti Ti–Ni–Zr Ti–Ni–Hf	Arc Melt	Ti–Ni–Zr ve Ti–Ni–Hf alaşımları ile yeni Zr–Cu bazlı HTSMA sistemlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. HTSMA'larda homojenliğin yanı sıra martensitik dönüşüm sıcaklıkları stabilitesi ve oksidasyon direnci de karşılaştırılarak incelenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Tozların Karıştırılması, Alaşımlanması ve Kapsülasyon

Sıcak izostatik presleme ile farklı oranlarda alaşımlar oluşturulabilmesi için elementel tozların kullanılması gerekmektedir. Çalışmada kullanılan elementel tozlar Ti (>99.8 saflık oranında, 20-63 μ m boyutlarında ve küresel geometride), Ni (>99.7 saflık oranında, 20-63 μ m boyutlarında ve küresel geometride), Zr (>99.8 saflık oranında, 15-50 μ m boyutlarında ve küresel geometride) TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG (Almanya) firmasından satın alındı. Toz boyut dağılımları Ti için Ek-1, Ni için Ek-2 ve Zr için Ek-3 de verilmiştir. Tozlar, elektrot indüksiyon ergitme gaz atomizasyon (Electrode Induction Melting Gas Atomization EIGA) yöntemi ile üretilmiştir.

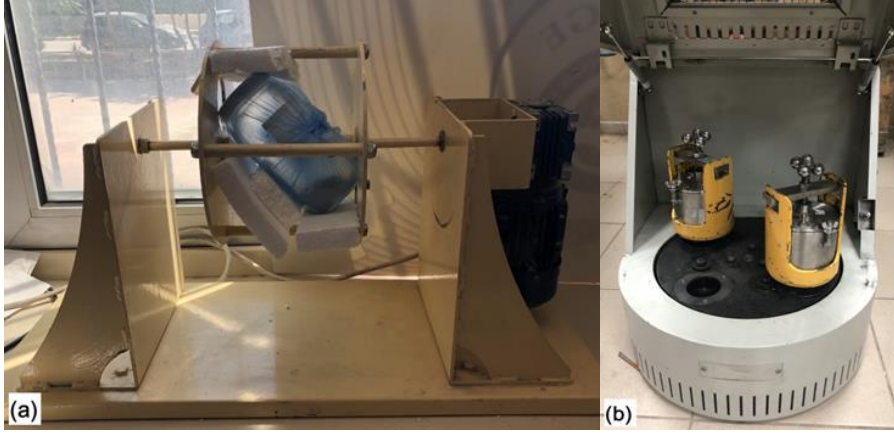
Alaşımların ağırlıkça oranları, karıştırılma türü ve kodları Tablo 3.1’de verilmiştir. Alaşımlar, tezin bundan sonraki bölümlerinde alaşım kodu sütununda yazılan kısaltmalar ile anılacaktır.

Tablo 3.1 Alaşım kodları ve sınıflandırılması

Alaşım Kodu	Ni oranı (%wt)	Ti oranı (%wt)	Zr oranı (%wt)	Karıştırma Türü	Süre
NiTi-MA10h	60	40	-	Mekanik Alaşımlama	10 saat
NiTi-MIX	60	40	-	Mekanik Karıştırma	3 saat
NiTiZr10-MIX	60	30	10	Mekanik Karıştırma	3 saat
NiTiZr10-MA10h	60	30	10	Mekanik Alaşımlama	10 saat
NiTiZr10-MA20h	60	30	10	Mekanik Alaşımlama	20 saat
NiTiZr15-MIX	60	25	15	Mekanik Karıştırma	3 saat
NiTiZr15-MA20h	60	25	15	Mekanik Alaşımlama	20 saat

Öncelikle istenilen oranlarda oluşturulmak üzere tozlar hassas terazide tartılmıştır. Tartılan tozlardan mekanik olarak karıştırılacak gruplar, cam kavanozlara ayrı ayrı doldurularak kapakları sıkıca kapatılmıştır. Mekanik alaşımlama yapılacak gruplar ise ayrı ayrı paslanmaz çelik kaplara doldurulmuştur. Ayrıca kapların içerisine %2 oranında stearik asit ve Ø10 mm paslanmaz çelik bilyeler, ağırlıkça toz/bilye oranı 1/10 olacak şekilde doldurulmuştur. Ağzı sıkıca kapatılan kapların içerisindeki gaz argon gazı ile süpürüldükten sonra argon gazı ile doldurulmuştur.

Şekil 3.1 (a)'da gösterilen mekanik karıştırma işlemi 25 rpm hızda 3 saat süre boyunca gerçekleşmiştir.



Şekil 3.1 Toz hazırlama işlemleri a) mekanik karıştırma b) mekanik alaşımlama

Mekanik alaşımlama işlemleri için Şekil 3.1 (b)'de gösterilen Deco-pbm-v-2l-ba model planet tipi bir öğütme cihazı kullanılmıştır. Alaşımlama, Tablo 3.1'de gösterilen farklı sürelerde 200 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. İşlem, 30 dk çalışma 30 dk sistemin soğuması için bekleme şeklinde ilerlemiştir.

Mekanik karıştırma ve mekanik alaşımlama sonrasında elde edilen toz karışımlar kapsüllere doldurulmuştur. Kapsüllere doldurulma işlemi önce mekanik el presi aracılığıyla ile sıkıştırılmış daha sonra hidrolik preste yaklaşık 6MPa basınç ile soğuk preslenerek kapakları kapatılmıştır. Kapsüller 316L paslanmaz çelik malzemeden CNC tezgahlarda işlenmiştir.

Kapsül boyutları $\text{Ø}18\text{mm} \times 55\text{mm} \times 2\text{mm}$ olarak tasarlanmıştır. Tozlar kapsüllere doldurulmadan önce kapsüller alkol ile iyice temizlenmiştir.

Tozların tartılması, karıştırma kaplarına doldurulması, karıştırma işlemlerinden sonra kapların açılarak tozların boşaltılması, tozların kapsüllere doldurulması ve mekanik el presi ile preslenmesi işlemlerinin hepsi Şekil 3.2’de gösterilen izolasyon kutusu içerisinde gerçekleştirilmiştir. İşlemler esnasında tozların oksitlenmemesi ve dış ortam kirliliğinden etkilenmemesi için izolasyon kutusu önce vakumlanıp daha sonra argon gazı ile doldurulmuştur.



(a)



(b)

Şekil 3.2 (a) ve (b) İzolasyon kutusu görüntüleri

Buraya kadar yapılan işlemlerin hepsi Ege Üniversitesi Makina Mühendisliği Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Tozların kapsüllere sıkı preslenip ağızlarının kapatılmasından sonra kapsül kapakları elektron ışın kaynağı ile kaynatılmıştır. Elektron ışın kaynağı işlemi $1,3 \times 10^{-6}$ mbar vakum altında gerçekleşmiştir. Kaynaklanan kapsüller Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Elektron ışın kaynağı ile kapatılmış kapsüller

3.2 Sıcak İzostatik Presleme

Kapsülasyon işleminin tamamlanmasından sonra numuneler yaklaşık 1065°C sıcaklıkta 100MPa basınçta 3 saat süre boyunca sıcak izostatik preslenmiştir. Proses basıncı argon gazı tarafından sağlanmıştır. İşlem parametreleri belirlenirken yapılan çalışmalardan yararlanılmıştır (Krone et al., 2004; Wu et al., 2008; Yuan et al., 2008).

Proses için Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezi'nde bulunan AIP marka HP630 model sıcak izostatik presleme (HIP) cihazı kullanılmıştır. Cihaz ve üretim prosesi görüntüsü Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Şekil 3.5'de ise proses sonrası sıcak izostatik preslenmiş kapsüllerin görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 3.4 Sıcak izostatik pres cihazı ve proses görüntüleri



Şekil 3.5 Sıcak izostatik preslenmiş kapsüller

3.3 Isıl İşlemler ve Analizlere Hazırlık

Sıcak izostatik preslenmiş numunelere ısı işlem uygulamak ve ardından analizlere hazırlamak için kapsüller tel erozyon ile kesilerek istenilen ölçülerde numuneler elde edilmiştir. Tel erozyon yöntemi ile oldukça hassas ölçülerde ve yüzey kalitesinde kesimler yapılabildiği için proses sonrası herhangi bir ek işleme ihtiyaç duyulmamıştır.

İstenilen boyutlarda kesilen numuneler, homojenleştirme ısı işlemi esnasında ortam kirliliğinden etkilenmemesi ve olası oksitlenmeyi önlemek için kuvars tüplere kapatılmıştır. Bu işlem Ankara'da bulunan Çalışkan Laboratuvar Ürünleri firmasında 5×10^{-3} mbar vakum altında yapılmıştır. Şekil 3.6'da tüplere kapatılan numune görüntüleri bulunmaktadır.



Şekil 3.6 Kuvars tüplere kapatılan numuneler

Kuvars tüplere kapatılmış numunelere Şekil 3.7’de gösterilen Nüve MF 120 marka/model kül fırını içerisinde 1000°C de 1 saat süre ile homojenleştirme ısıt işlemleri yapılmıştır. Homojenleştirme ısıt işleminin ardından numuneler tuzlu buzlu suda soğutulmuştur.



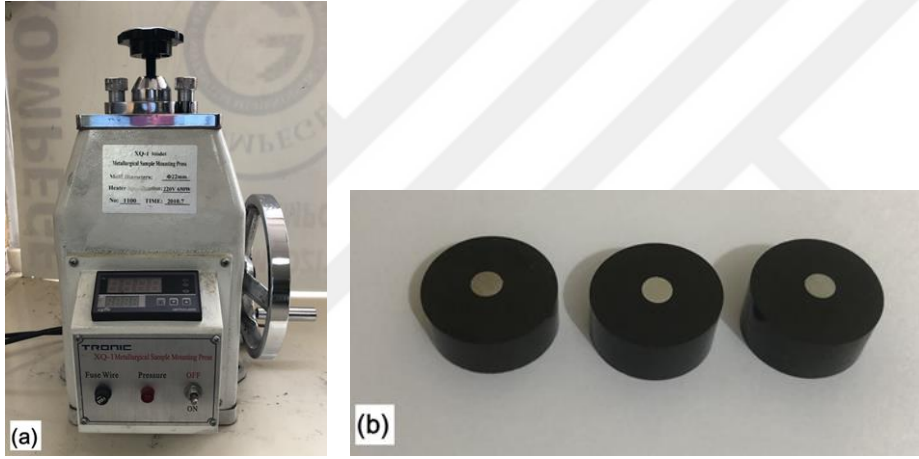
Şekil 3.7 Kül fırınında gerçekleştirilen homojenleştirme ısıt işlemleri

Oda sıcaklığına ulaşan numunelere 550°C sıcaklıkta 3 saat boyunca argon gazı atmosferinde yaşlandırma ısıt işlemleri yapılmıştır. Yaşlandırma ısıt işlemleri sonrası numuneler buzlu suda soğutulmuştur.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı incelemesi, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile elementel kompozisyon analizi ve X-ışını difraktometresi (XRD) ile fazların kristal yapılarını incelemek için numuneler Şekil 3.8 (a)’daki cihaz kullanılarak sıcak bakelite alınmıştır. Şekil 3.8 (b)’de görülen bakelite alınmış numuneler 400, 600, 800, 1200 mesh zımparalar ile zımparalanmıştır. Ardından elmas solüsyon ile keçede

parlatma işlemi yapılmıştır. Her işlemten sonra numuneler alkol ile temizlenmiştir. Yüzey parlaklığından emin olunduktan sonra ikili alaşımlar 5 dakika, üçlü alaşımlar ise 20 saniye boyunca dağlanmıştır. Dağlama işlemi %5 HF, %5 NH_4OH , %90 H_2O oranına sahip çözelti ile yapılmıştır.

Yapılan ısıtma işlemleri ile sıcak bakalit alma, zımparalama ve parlatma gibi numune hazırlık işlemleri Ege Üniversitesi Makina Mühendisliği Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8 Numune hazırlama aşamaları a) Sıcak bakalit alma cihazı b) bakalit almış numuneler

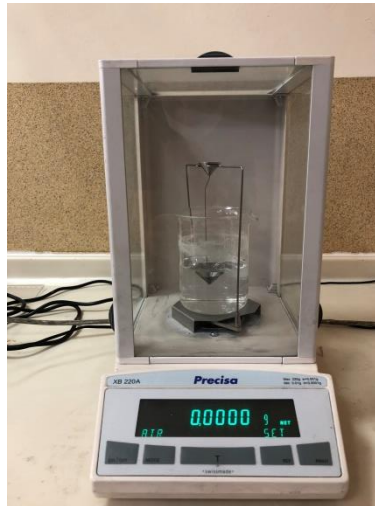
Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile faz dönüşüm sıcaklığı incelemeleri için numuneler Kastamonu Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarında bulunan Mecatome T180 marka elmas aşındırıcılı hassas kesme cihazı (Şekil 3.9’da görülen) ile kesilmiştir. Kesme işlemi düşük devirde ve soğutma sıvısı kullanılarak yapılmıştır. Numuneler ortalama 30 mg ağırlığında ve taban yüzeyleri düz olacak şekilde kesilmiştir.



Şekil 3.9 Hassas kesme cihazı

3.4 Arşimet Yoğunluk Ölçümü

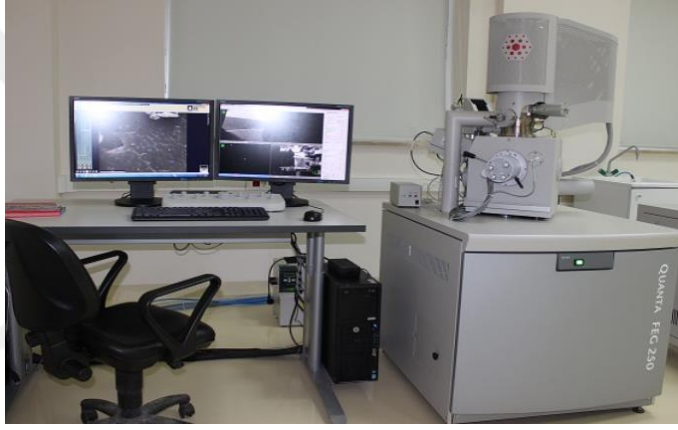
Sıcak izostatik presleme işleminden sonra tel erozyon ile kesilen numunelerin yoğunluk ölçümleri Şekil 3.10’da görülen Presica XB 220A model bir hassas terazide Arşimet kiti kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.10 Hassas terazi ve yoğunluk ölçüm kiti

3.5 Mikroyapı İncelemeleri (SEM, EDS, Optik Mikroskop)

SEM ve EDS incelemeleri, Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan FEI Quanta FEG 250 marka taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.11 (a)). Taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleme yüksek vakumda altında ve 10 kV voltajda yapılmıştır. Noktasal ve bölgesel kompozisyon analizleri için taramalı elektron mikroskobuna bağlı Peltier Stage modülü kullanılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.11 Mikro yapı incelemeleri için kullanılan a) SEM cihazı b) optik mikroskop cihazı

Optik mikroskop incelemeleri ise Kastamonu Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümünde bulunan cihaz ile yapılmıştır (Şekil 3.11 (b)).

3.6 X-Işını Difraktometresi (XRD) İncelemeleri

Farklı bileşimlerde ve farklı karıştırma yöntemleri ile üretilmiş alaşımların mikroyapılarında oluşan fazların kristal yapıları X-ışını difraktometresi ile belirlenmiştir. Her numuneden beş farklı noktaya odaklanılarak faz analizi yapılmıştır. Analizler, Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Bruker D8 Advance XRD cihazında $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.12). Ölçümler oda sıcaklığında, 2θ aralığı 20° - 90° ve tarama hızı $2^\circ/\text{dak}$ olarak yapılmıştır.



Şekil 3.12 Faz analizi için kullanılan XRD cihazı

3.7 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) İncelemeleri

Diferansiyel taramalı kalorimetre bir numunenin sıcaklığını referans olan başka bir numuneye göre arttırmak için gereken ısı akısındaki farkı ölçen termo-analitik bir yöntemdir. Bu yöntem, kristalizasyon sıcaklıkları,

ergime sıcaklıkları, camsı geçiş gibi birçok uygulama için kullanılmaktadır. Şekil hafızalı alaşımlarda dönüşüm sıcaklıklarını karakterize etmek için birincil yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu ölçümler yapılırken dikkat edilmesi gereken konulardan birisi de numune geometrisidir. Isı geçişlerinin ölçüldüğü kaplara konulan numuneler, ölçümlerin doğru ve hassas yapılabilmesi için kaplara çok düzgün bir şekilde temas etmelidir.

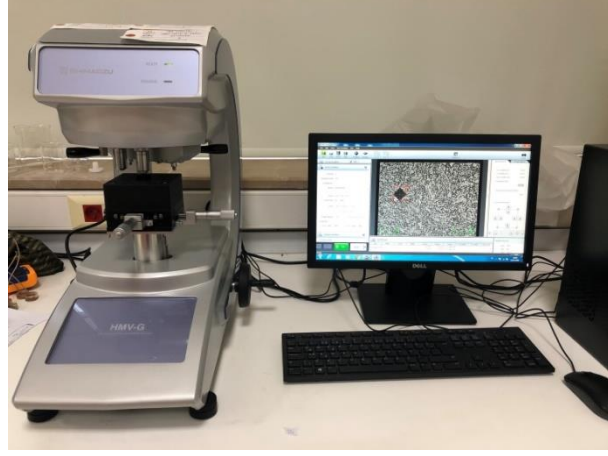
Tüm alaşımlarda dönüşüm sıcaklıklarının karakterizasyonu Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan DSC cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 DSC cihazı

3.8 Mikrosertlik Ölçümleri

SEM, EDS ve XRD analizlerinden sonra bakalite alınmış ve parlatılmış numunelere Vickers sertlik ölçümleri yapılmıştır. Mikrosertlik ölçümleri Kastamonu Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümü laboratuvarında bulunan SHIMADZU HMV-G21D model cihaz ile yapılmıştır. Ölçümlerde numunelere 300 g yük 10 saniye süre ile uygulanmıştır. Her numunede 10'ar adet ölçüm yapılarak ölçümlerin aritmetik ortalaması numunenin sertlik değeri olarak belirlenmiştir.

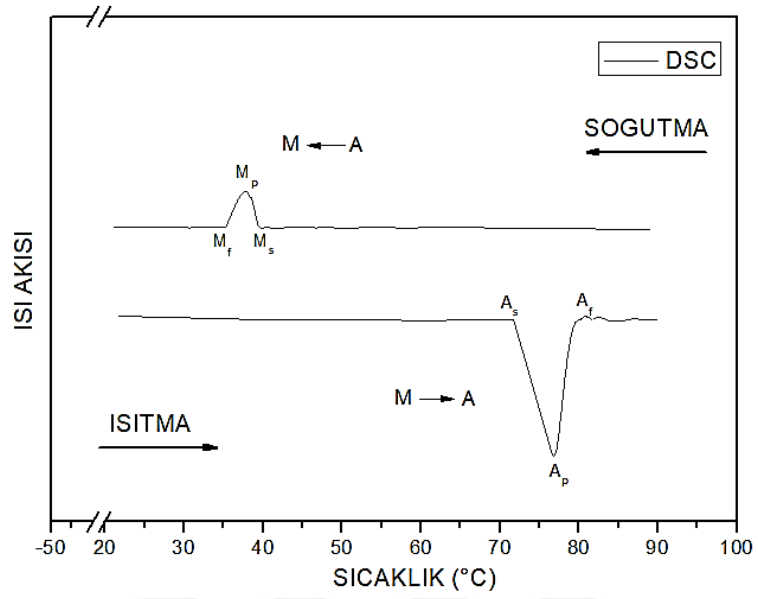


Şekil 3.14 Sertlik ölçme cihazı

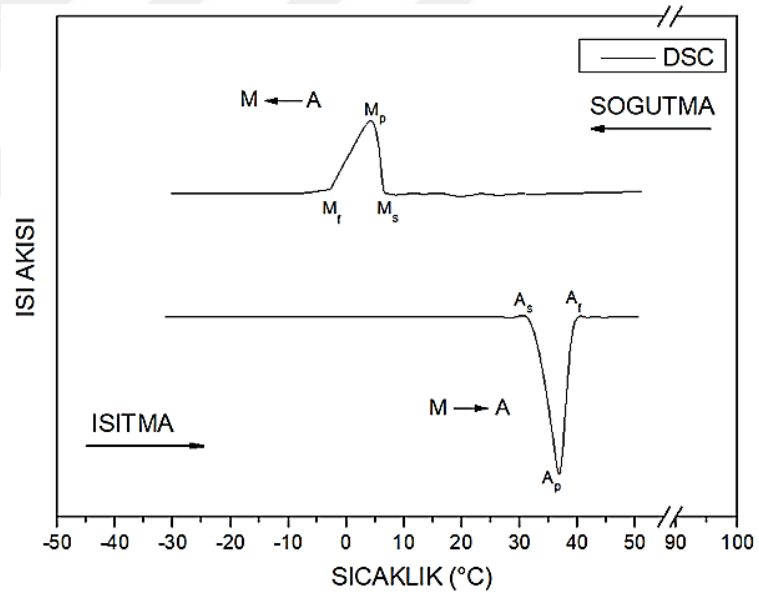
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 DSC Analizi Sonuçları

Şekil hafızalı alaşımların kullanım alanları dikkate alındığında alaşımların faz dönüşüm sıcaklıkları ve histerezisleri oldukça önemlidir. Nikelce zengin NiTi ikili alaşımında, mekanik alaşımlamanın dönüşüm sıcaklıkları üzerine etkileri incelenmiştir. Nikelce zengin NiTi alaşımına Zr ilavesiyle oluşan farklı oranlardaki NiTiZr üçlü (heusler) alaşımlarında mekanik alaşımlamanın dönüşüm sıcaklıkları üzerine etkileri incelenmiştir. Numunelerdeki endotermik ve egzotermik reaksiyonla ilgili değişiklikler, diferansiyel ısı akışında bir değişikliğe sebep olur ve bu değişiklik grafikte tepe olarak kaydedilir. Grafikte iki farklı tepe oluşur. Numunenin ısıtılması esnasında gözlemlenen tepe martenzitten östenite ($M \rightarrow A$) geçişi temsil ederken soğutulması esnasında gözlemlenen tepe östenitten martenzite ($A \rightarrow M$) geçişi temsil etmektedir. Grafiklerden kesişim yöntemi yardımıyla östenit başlangıç, östenit bitiş, martenzit başlangıç, martenzit bitiş (A_s , A_f , M_s , M_f) olarak ifade edilen dönüşüm sıcaklıkları belirlenmektedir. Her numune için 3 döngü olarak yapılan DSC analizlerinde en belirgin tepeler ilk döngüde gözlemlenmiştir. Bu yüzden grafiklerde ilk döngü tepeleri gösterilmiştir. İkili NiTi alaşımların dönüşüm sıcaklıkları -50°C ile 100°C aralığında, üçlü NiTiZr alaşımların dönüşüm sıcaklıkları 100°C ile 550°C aralığında incelenmiştir. Buna bağlı olarak grafikler birbirinden bağımsız olarak gösterilmiştir. Bu yüzden grafiklerde ısıtma soğutma yönlerinde farklılıklar bulunmaktadır.



(a)

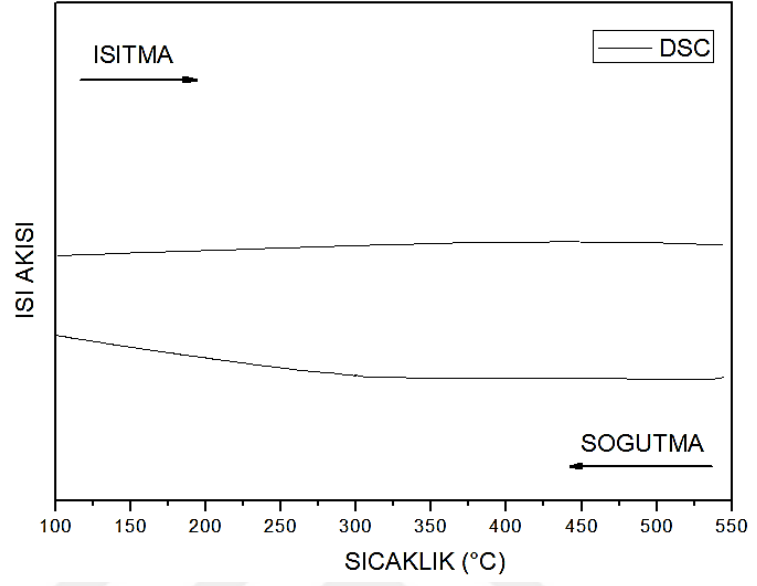


(b)

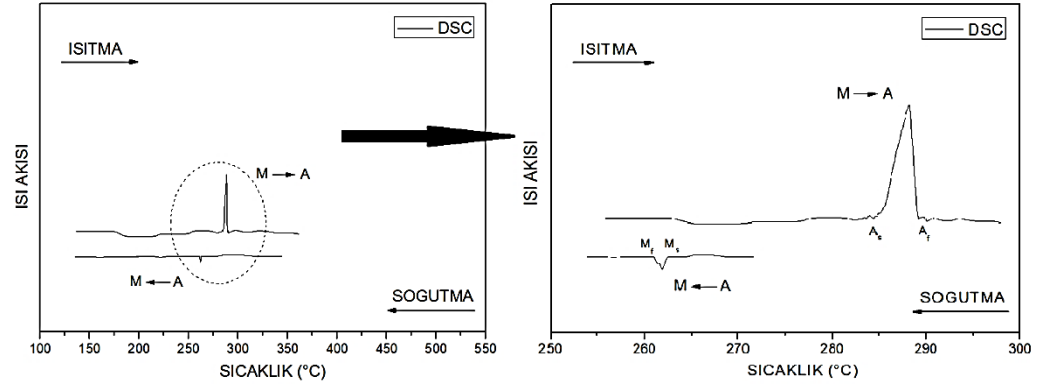
Şekil 4.1 İkili NiTi alaşımlarına ait DSC grafikleri a) NiTi-MA10h b) NiTi-MIX

Şekil 4.1’de yük uygulanmadan analizi gerçekleştirilmiş ikili NiTi alaşımlara ait DSC grafikleri görülmektedir. Kesişim metodu ile belirlenen dönüşüm sıcaklıkları mekanik alaşımlanmış NiTi-MA10h kodlu numune için (Şekil 4.1 (a)); $M_s = 39^\circ\text{C}$, $M_f = 35^\circ\text{C}$, $A_s = 72^\circ\text{C}$, $A_f = 79^\circ\text{C}$, sadece harmanlanmış NiTi-MIX kodlu numune için (Şekil 4.1 (b)); $M_s = 8^\circ\text{C}$, $M_f = -3^\circ\text{C}$, $A_s = 32^\circ\text{C}$, $A_f = 39^\circ\text{C}$ olarak kaydedilmiştir. Grafiklerde ısıtma ve

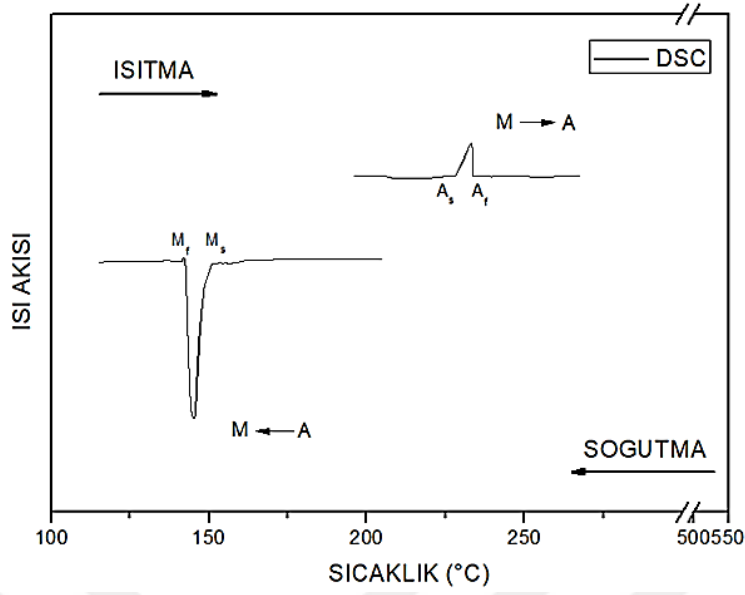
soğutma DSC eğrilerinden görüldüğü gibi tersinir ostenit-martensit ($A \rightarrow M$) ($B2 \rightarrow B19'$) dönüşümü tek aşamalı olarak gerçekleşmiştir. Grafiklerde iki aşamalı $A \rightarrow R \rightarrow M$ ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$) dönüşümü gözlenmemiştir. Ni_4Ti_3 çökeltisinin çevresinde stres alanlarının oluşması sonucunda R fazının gözlemlendiği bilinmektedir (Yuan, Chung and Zhu, 2004). Çökelti boyutunun, çökelti arasındaki mesafenin ve çökeltinin homojen dağılıp dağılmadığının da R fazının oluşumunda etkili olduğu Kaya vd. (Kaya *et al.*, 2020) tarafından bildirilmiştir. Aynı zamanda Wang ve ark. (Wang *et al.*, 2015) yaşlandırılmış nikelce zengin NiTi alaşımlarının çok aşamalı dönüşümünün küçük taneli örneklerde olmadığını bildirmişlerdir. İlerleyen bölümlerde açıklanacak olan XRD ve EDS analizleri sonuçlarında alaşımların mikroyapılarında Ni_4Ti_3 çökeltisi gözlenmiş ancak R fazı oluşumu için yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Her iki alaşımların dönüşüm eğrilerinin ve dönüşüm karakteristiklerinin oldukça benzer olduğu görülmektedir. Her iki numunenin de kimyasal bileşimleri aynı olmasına rağmen HIP öncesi mekanik alaşımlanmış NiTi numunesi daha yüksek dönüşüm sıcaklıkları sergilemiştir. Nikelce zengin NiTi alaşımında oluşan Ni_4Ti_3 ve Ni_3Ti çökeltilerinin matristeki Ni oranını düşürdüğü ve buna bağlı olarak dönüşüm sıcaklıklarının arttığı bilinmektedir (Shamimi *et al.*, 2018). Aynı zamanda Ni_4Ti_3 çökeltisinin mikroyapı içerisinde homojen olarak dağılmaması da dönüşüm sıcaklıklarını artırmaktadır (Li *et al.*, 2021). Dönüşüm sıcaklığının artışı bu sebeplere bağlanabilir. Çökelti boyutlarını ve dağılımlarını incelemek için bu çalışma dışında TEM analizi ile detaylı bir inceleme yapılabilir.



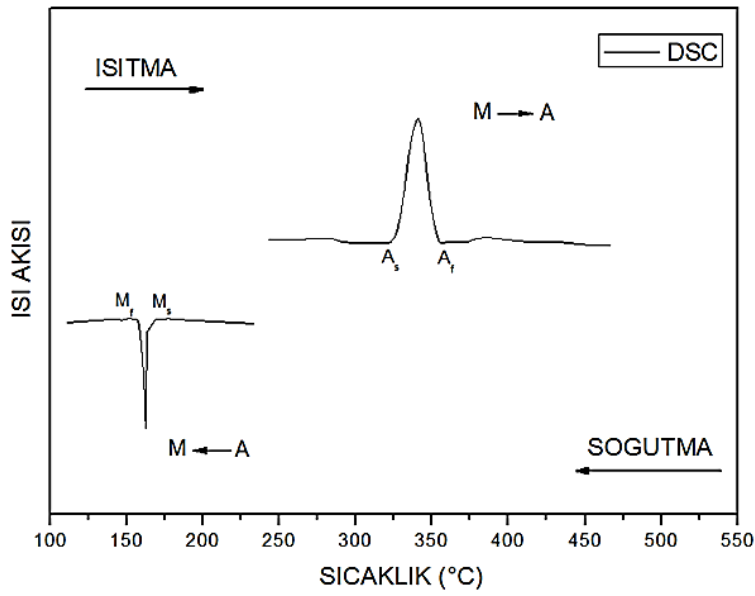
(a) NiTiZr10-MIX ve NiTiZr15-MIX



(b) NiTiZr10-MA10h



(c) NiTiZr10-MA20h



(d) NiTiZr15-MA20h

Şekil 4.2 Üçlü NiTiZr alaşımlarına ait DSC grafikleri a) NiTiZr10-MIX ve NiTiZr15-MIX
b) NiTiZr10-MA10h c) NiTiZr10-MA20h d) NiTiZr15-MA20h

Şekil 4.2’de yük uygulanmadan analizi gerçekleştirilmiş üçlü NiTiZr alaşımlarına ait DSC grafikleri görülmektedir. Harmanlanmış NiTiZr10-MIX ve NiTiZr15-MIX numunelerinin grafiklerine (Şekil 4.2 (a)) bakıldığında alaşımların martenzitik dönüşüm sergilemediği görülmektedir. Mekanik alaşımlama yapılmamış bu numunelerin XRD ve EDS analizlerinde NiTi

ara fazına rastlanılmıştır. Ancak bu dönüşüm için yeterli miktarda olmayabilir. Bunun nedenlerine XRD sonuçlarında değinilmiştir. Nb (%5 ve %10 at) ilave edilen NiTi alaşımlarında, şekil hafızalı özelliklerine rastlanılmayan çalışmalar da bulunmaktadır (Keskin, 2022).

Kesişim metodu ile belirlenen dönüşüm sıcaklıkları NiTiZr10-MA10h kodlu numune için (Şekil 4.2 (b)); $M_s = 263^\circ\text{C}$, $M_f = 261^\circ\text{C}$, $A_s = 284^\circ\text{C}$, $A_f = 289^\circ\text{C}$, NiTiZr10-MA20h kodlu numune için (Şekil 4.2 (c)); $M_s = 150^\circ\text{C}$, $M_f = 142^\circ\text{C}$, $A_s = 228^\circ\text{C}$, $A_f = 234^\circ\text{C}$, NiTiZr15-MA20h kodlu numune için (Şekil 4.2 (d)); $M_s = 164^\circ\text{C}$, $M_f = 158^\circ\text{C}$, $A_s = 321^\circ\text{C}$, $A_f = 353^\circ\text{C}$ olarak kaydedilmiştir. Tüm alaşımlara ait dönüşüm sıcaklıkları Tablo 4.1’de özetlenmiştir.

Mekanik alaşımlanmış $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{40-x}\text{Zr}_x$ üçlü alaşımlarında dönüşüm sıcaklıklarının mekanik alaşımlanmış ikili $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{40}$ alaşımının dönüşüm sıcaklıklarından oldukça yüksek olduğu görülmektedir. NiTi alaşımlarına Zr ilave edilmesinin dönüşüm sıcaklıklarını artırdığı daha önceki çalışmalardan bilinmektedir (Kornegay *et al.*, 2021).

On saat mekanik alaşımlanarak sıcak izostatik preslenen numuneler karşılaştırıldığında; %10 (ağırlıkça) Zr eklenerek oluşturulan NiTiZr10-MA10h kodlu $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{10}$ üçlü alaşımının dönüşüm sıcaklıkları, NiTi-MA10h ikili ($\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{40}$) alaşımının dönüşüm sıcaklıklarından ortalama 200°C daha yüksek çıkmıştır. Ancak Şekil 4.2 (b)’de görüldüğü üzere pik seviyeleri oldukça düşüktür. Bu üçlü alaşımın yirmi saatlik mekanik alaşımlanması ile oluşturulan NiTiZr10-MA20h kodlu numunenin dönüşüm sıcaklıkları NiTiZr10-MA10h kodlu numuneye göre biraz düşmüştür. Burada aynı orana sahip üçlü alaşımlarda mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla dönüşüm sıcaklığının azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedenine XRD analiz sonuçlarında değinilecektir. Yirmi saat mekanik alaşımlanarak sıcak izostatik preslenen numuneler karşılaştırıldığında; Zr oranının (ağırlıkça) %10’dan (ağırlıkça) %15’e çıkması A_s ve A_f sıcaklıklarının yaklaşık 100°C artmasıyla sonuçlanmıştır.

Daha yüksek dönüşüm sıcaklıkları, daha yüksek Zr içeriği ile kolayca açıklanabilir. Bu Kornegay ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarla uyumludur (Kornegay *et al.*, 2021). Ayrıca çökeltilerin Ni bakımından zengin olduğu ve bu çökeltilerin matris içerisindeki Ni oranını tüketerek dönüşüm sıcaklıklarını yükselttikleri bildirilmiştir (Evirgen and Karaman, 2014; Bigelow *et al.*, 2019).

Tablo 4.1 Alaşımların dönüşüm sıcaklıkları

Alaşım Kodu	A _s (°C)	A _f (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)
NiTi-MA10h	72	79	39	35
NiTi-MIX	32	39	8	-3
NiTiZr10-MIX	-	-	-	-
NiTiZr10-MA10h	284	289	263	261
NiTiZr10-MA20h	228	234	150	142
NiTiZr15-MIX	-	-	-	-
NiTiZr15-MA20h	321	353	164	158

NiTiZr alaşımlarında Zr oranının artmasıyla görülen NiZr ve Ni₁₀Zr₇ çökeltilerinin dönüşüm sıcaklıklarını artırdığı Yi ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir (Yi *et al.*, 2019). Bu sebeple NiTiZr10-MA10h, NiTiZr10-MA20h ve NiTiZr15-MA20h numaralı alaşımların XRD analizlerinde varlığı görülen NiZr çökeltisinin de dönüşüm sıcaklıklarının değişiminde etkisi olduğu söylenebilir.

Yapılmış diğer bir çalışmada ise farklı oranlarda hazırlanmış NiTiZr alaşımları arasından en yüksek Zr içeriğine sahip olan Ni_{50.3}Ti_{30.1}Zr_{19.6} alaşımının yapılan DSC analizi sonucunda östenit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları sırasıyla A_s =303°C, A_f=320°C olarak ölçülmüştür (Tseng and Wu, 1995).

Katuna ve arkadaşları hazırladıkları $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{15}$ alaşımın ilk kristalleşme sıcaklığını 807K (534°C) olarak ölçmüşlerdir (Katuna *et al.*, 2017).

Yi ve arkadaşları alaşım içeriğindeki Zr'nin ekzotermik pike karşılık gelen kristalleşme sıcaklığı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{50}\text{Zr}_x$ ($x= 10, 15, 20, 25, 30$ at.%) alaşımlarının DSC analizleri sonucunda; Zr içeriği %10'dan %30'a yükseltildiğinde, kristalleşme sıcaklığı başlangıçta 502°C'den 528°C'ye yükselmekte ve daha sonra 506°C'ye düşmektedir (%20Zr için 528°C). Bu durumu kristalleşme aktivasyon enerjisinin Zr içeriğine bağımlılığını Kissinger denklemi ile hesaplamışlardır. Hesaplamalar sonucu %20 oranındaki Zr içeriğine sahip alaşımın maximum kristalleşme aktivasyon enerjisine sahip olduğunu ispatlamışlardır (Yi *et al.*, 2019).

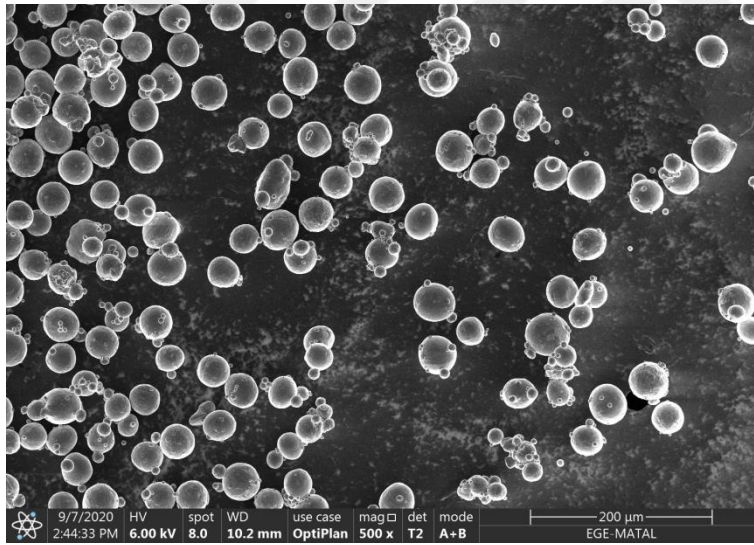
Karakoç ve arkadaşları yaptıkları çalışmada $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Zr}_{20}$ HTSMA'nın ilk DSC döngüsündeki Af sıcaklığını 162°C kaydetmişlerdir. (Karakoc *et al.*, 2020).

Sonuç olarak martenzitik dönüşüm sergileyen alaşımlar kıyaslandığında Zr içeriğinin artmasıyla martenzitik dönüşüm sıcaklıklarının artışı ispatlanmıştır. Üçlü NiTiZr alaşımlarında mekanik alaşımlama süresinin artması ile dönüşüm sıcaklıklarında azalışın meydana geldiği de dikkat çekmektedir. Dönüşüm sıcaklıkları, alaşımın bileşimsel etkilerinin yanı sıra matriste meydana gelen artık gerilmeden etkilenebildiği gibi bu gerilme seviyesini de çökeltilerin tutarlılığı, uyumsuzluğu, çökelti boyutu ve çökeltiler arası aralığın bir fonksiyonu olarak kontrol edebilir (Kornegay *et al.*, 2021).

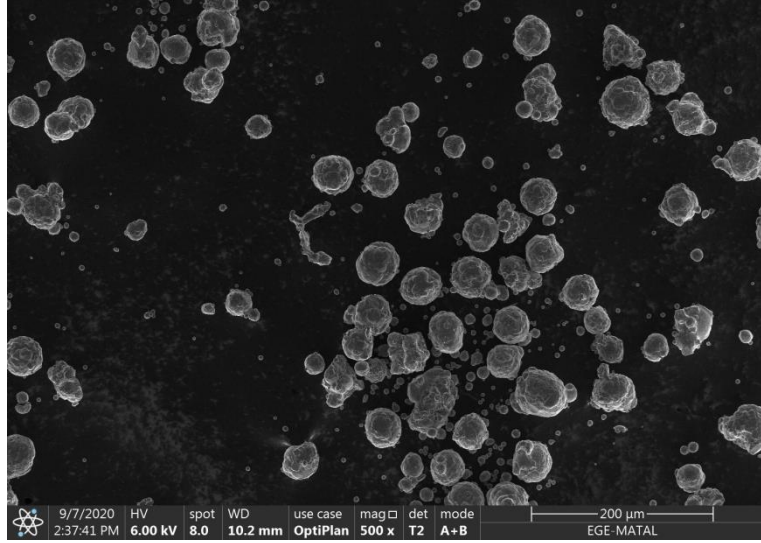
Literatürdeki bu açıklamalar, tez çalışmasında elde edilen dönüşüm sıcaklıklarının önceki çalışmalarla uyumlu olduğunu göstermektedir. SEM ve XRD sonuçlarında tekrar ele alınacaktır.

4.2 SEM - EDS Analizi Sonuçları ve Optik Mikroskop Görüntüleri

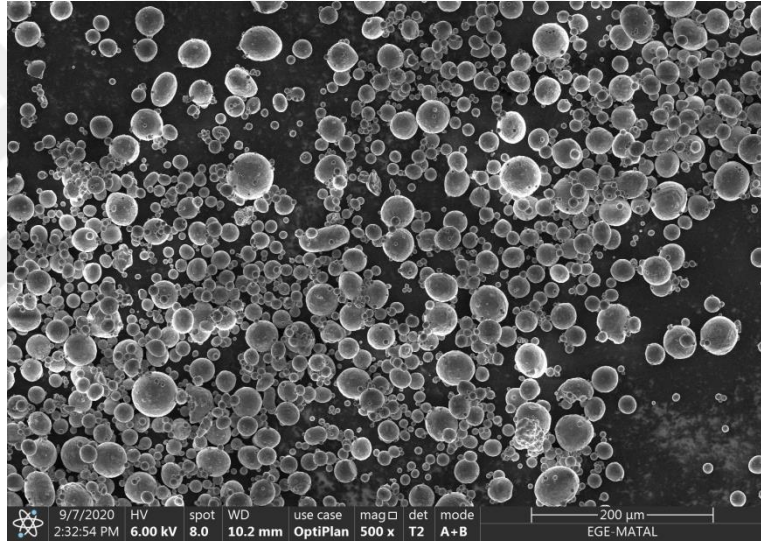
TLS Teknik firmasından alınan elementel tozların elektron mikroskop görüntüsü Şekil 4.3 (a), (b) ve (c)'de görülmektedir. Şekillerde görüldüğü gibi gaz atomizasyonu ile üretilen tozların geometrileri küresel olup pürüzsüz bir yapıya sahiptir. Toz boyutları kendi içerisinde ortalama olarak birbirine yakın büyüklüktedir. Bazı toz tanelerinde, parçacıklar arasındaki çarpışmanın neden olduğu uyduları bulunmaktadır. Firmadan temin edilen elementel tozlara ait boyut dağılımları Ek-1, Ek-2, Ek-3'de verilmiştir.



(a) Ti



(b) Ni

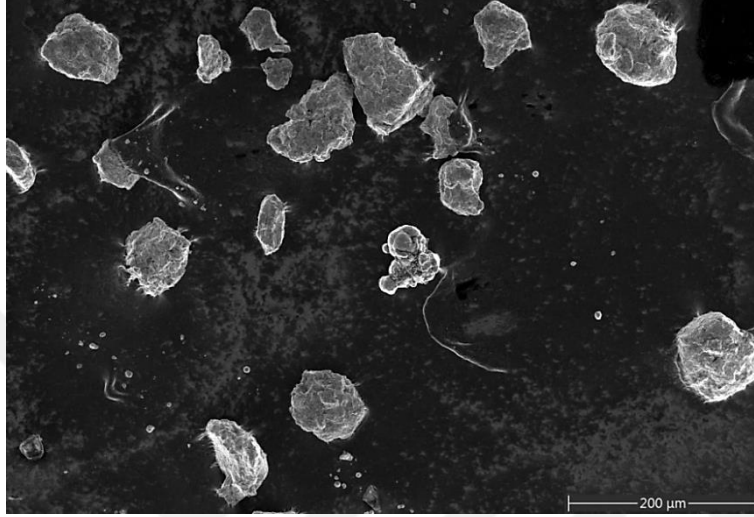


(c) Zr

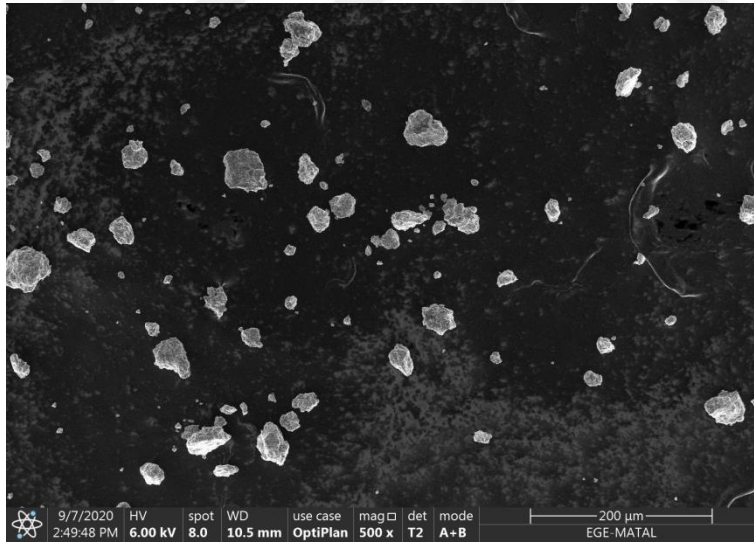
Şekil 4.3 Elementel tozların SEM görüntüleri a) Nikel b) Titanyum c) Zirkonyum

Şekil 4.4’de mekanik alaşımlanmış ikili (NiTi) ve üçlü (NiTiZr) tozların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Elementel tozlar yukarıda açıklandığı gibi daha küresel ve pürüzsüz bir yüzeye sahip iken mekanik alaşımlanma sonrasında geometrilerinin bozulduğu ve daha düzensiz hale geldiği görülmektedir. Ayrıca mekanik alaşımlama sonrası toz boyutlarının, elementel toz boyutlarından bir miktar büyük olduğu gibi görülse de toz boyut ölçümü yapılmadığı için net bir ifade kullanmak mümkün değildir. Mekanik alaşımlama ile toz tanecikleri, bilyeler ve

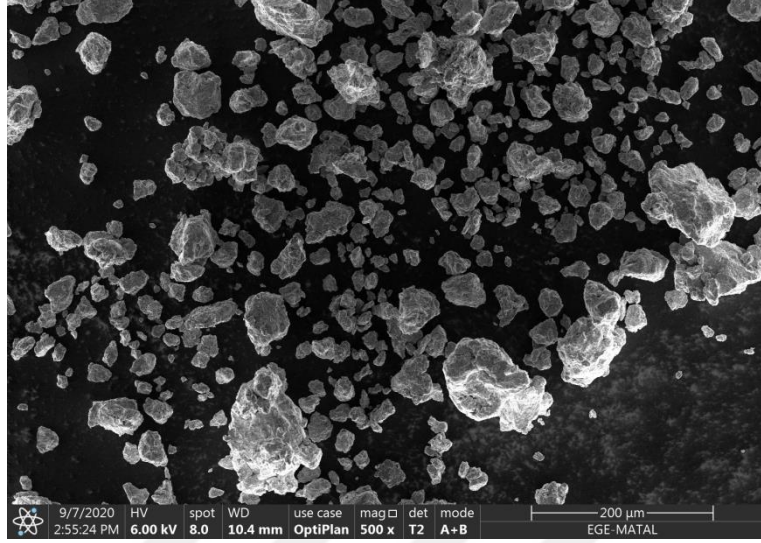
kariştırma kabı duvarı arasında gerçekleşen çarpışmalar neticesinde tozlar ezilir, birbirlerine soğuk kaynaklanır, kırılır ve yeniden kaynaklanır. Bu olayların tekrarlanması toz parçacıklarında yeni yüzeyler oluşmasına neden olmakta bu da parçacık boyutunda artışa neden olmaktadır (şelte, 2012).



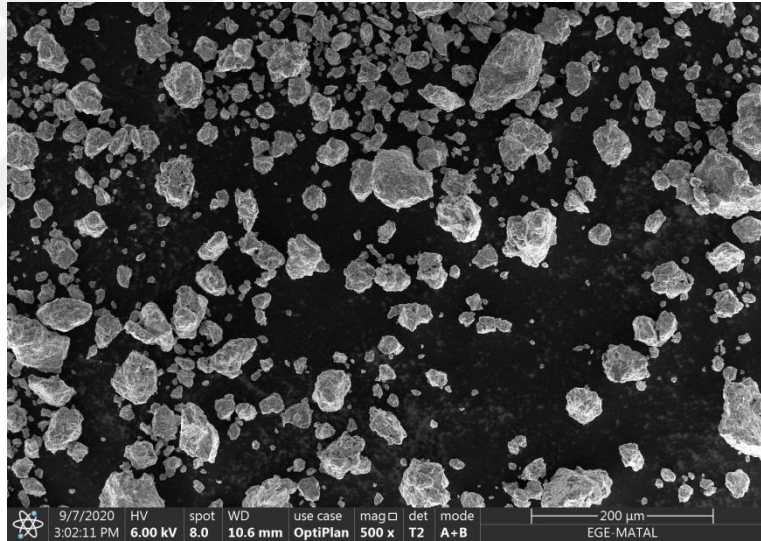
(a) NiTi-MA10h



(b) NiTiZr10-MA10h



(c) NiTiZr10-MA20h



(d) NiTiZr15-MA20h

Şekil 4. 4 Mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüleri a) 10 saat mekanik alaşımlanmış NiTi b) 10 saat mekanik alaşımlanmış NiTiZr10 c) 20 saat mekanik alaşımlanmış NiTiZr10 d) 20 saat mekanik alaşımlanmış NiTiZr15

Sıcak izostatik preslenmiş ve ardından homojenleştirme ve yaşlandırma ısıt işlemleri geçirmiş numunelere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, enerji dağılım spektroskopisinden elde edilen elementel kompozisyon tanımlarını içeren tablolar ve optik mikroskop

görüntüleri aşağıda yer almaktadır. İncelemeler ikili ve üçlü gruplar için ayrı ayrı yapılmış olup daha sonra karşılaştırılmıştır.

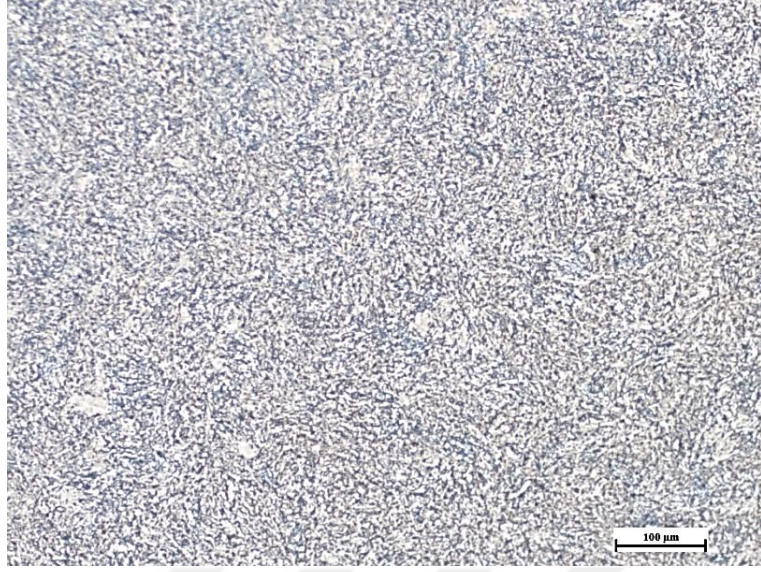
Mikroyapı görüntülerinde (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6) işaretlenmiş spot alanların EDS analizi sonucunda elde edilen atomik oranlara göre belirlenen faz tipleri Tablo 4.2 ve Tablo 4.3’de belirtilmiştir. Alanların atomik oranlarına göre yapılan faz tanımları literatürdeki çalışmalardan eşleştirilmiştir (Sadrnezhaad and Selahi, 2004; Jiang *et al.*, 2013; Wang and Hu, 2017). Özellikle çökmüş zeminleri andıran bölümlerdeki orta gri alanlar NiTi fazını temsil etmektedir. Açık gri alanlar Ni₃Ti fazı olarak belirlenmiştir ve bu fazın genel olarak NiTi fazı etrafında çökeldiği açıkça görülmektedir. Ni₃Ti çökeltisinin çoğunlukla tane sınırlarında meydana geldiğini bildirilmiştir (Khamei and Dehghani, 2010).

İnce-uzun ve iğnemsî oluşumlar Ni₄Ti₃ fazıdır. Bu aşama Şekil 4.6 (b)’de oldukça belirgindir. Koyu gri alanlar Ti₂Ni, siyah alanlar ise zengin-Ti olarak kabul edilmiştir. Literatürdeki örneklerle dayanarak bu çalışmadaki koyu gri alanların Ti₂Ni olduğu varsayılmıştır (Wang and Hu, 2017).

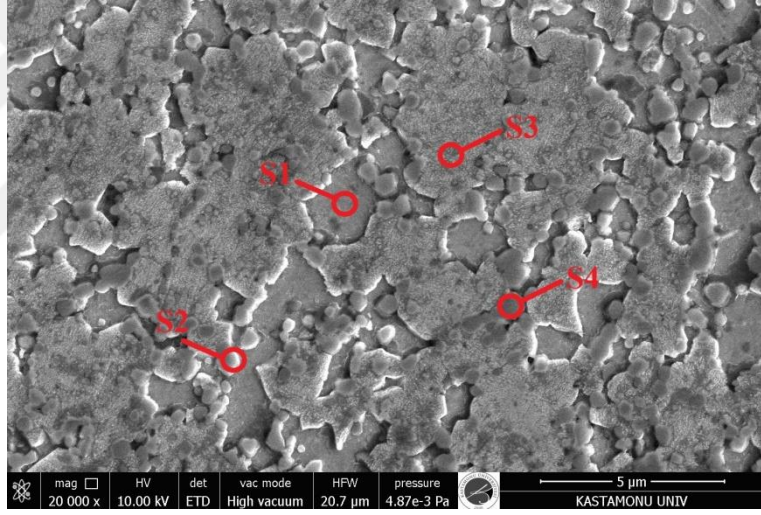
Her iki mikroyapı görüntüsü karşılaştırıldığında (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6) NiTi-MA10h numunesinin daha homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir. NiTi-MIX numunesinin mikro yapısında (Şekil 4.6) özellikle Ni₄Ti₃ fazının belirli alanlarda biriktiği ve genellikle daha düzensiz ve gözenekli bir oluşum gösterdiği söylenebilir. NiTi-MIX numunesinde Ti bakımından zengin koyu bölgeler gözlenmiştir.

Tablo 4.2 NiTi-MA10h kodlu numunenin EDS sonuçlarına göre atomik yüzde olarak alaşım elementi oranları ve muhtemel fazların tanımları

Spot	Ni Konsantrasyonu (at.%)	Ti Konsantrasyonu (at.%)	Muhtemel Fazlar
S1	49.3	50.7	NiTi
S2	72.61	27.39	Ni ₃ Ti
S3	40.67	59.33	Ti ₂ Ni
S4	55.98	44.02	Ni ₄ Ti ₃



(a)

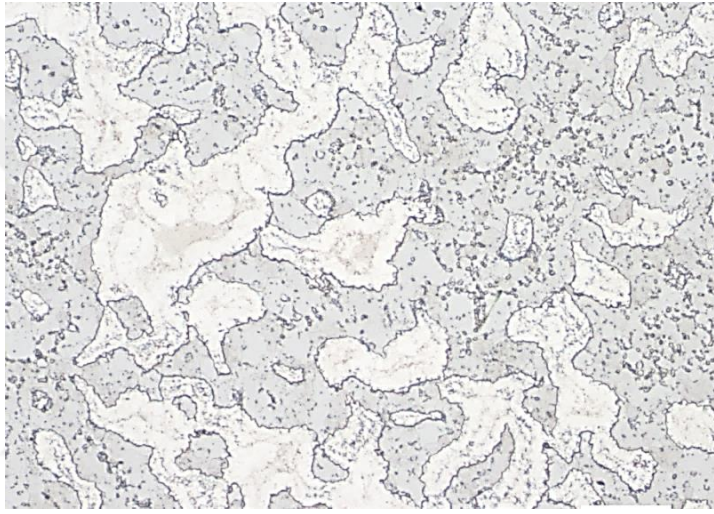


(b)

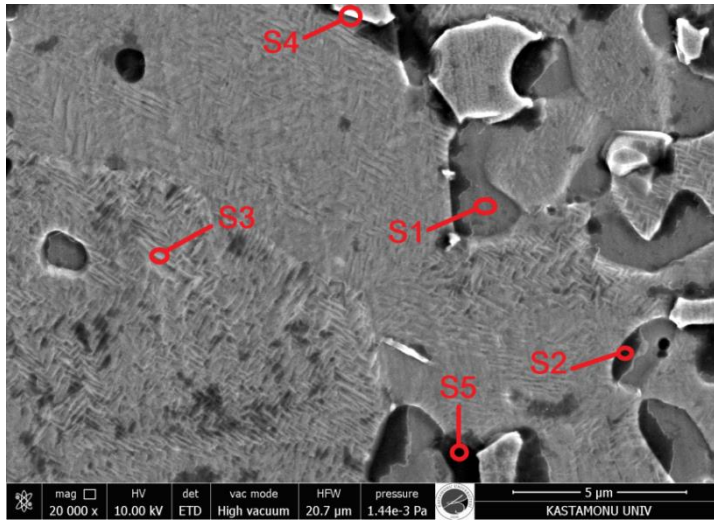
Şekil 4.5 NiTi-MA10h kodlu 10 saat mekanik alaşımlanmış NiTi numunenin (a) optik mikroskop (b) SEM görüntüsü ve EDS alınan bölgeleri

Tablo 4.3 NiTi-MIX kodlu numunenin EDS sonuçlarına göre atomik yüzde olarak alaşım elementi oranları ve muhtemel fazların tanımları

Spot	Ni Konsantrasyonu (at.%)	Ti Konsantrasyonu (at.%)	Muhtemel Fazlar
S1	49.73	50.27	NiTi
S2	45.27	54.73	Ti ₂ Ni
S3	54.32	45.68	Ni ₄ Ti ₃
S4	73.73	26.27	Ni ₃ Ti
S5	16.49	83.51	Ti-zengin



(a)



(b)

Şekil 4.6 NiTi-MIX kodlu 3 saat harmanlanmış NiTi numunenin (a) optik mikroskop (b) SEM görüntüsü ve EDS alınan bölgeleri

DSC analizi sonucu martenzitik dönüşüm tepeleri gözlenmeyen NiTiZr10-MIX ve NiTiZr15-MIX numaralı numunelerin optik mikroskop ve SEM görüntülerinde görüleceği üzere (Şekil 4.7 ve Şekil 4.10) çökelti fazlarının ayırt edilemediği düz bir yüzey elde edilmiştir. Bu yüzden alaşımların EDS analizleri tüm alan olarak yapılmıştır. EDS tablolarında (Tablo 4.4 ve Tablo 4.7) belirtildiği gibi bu alaşımlarda Fe ve Cr elementlerine rastlanılmıştır. Bunun nedeni, üretim aşamasında paslanmaz çelik kapsüllere doldurulan tozların sıcak izostatik presleme esnasında kapsül malzemesi ve mekanik alaşımlama ortamında bulunan alaşımlı çelik bilyalar ile kontamine olmuş olma olasılığıdır (Maziarz et al., 2004; Nobuki et al., 2019; Novak et al., 2016). NiTiZr10-MA10h, NiTiZr10-MA20h ve NiTiZr15-MA20h numaralı numunelerden alınan beşer adet EDS alanları, SEM görüntüleri üzerinde işaretlenmiştir (Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.11). Her numuneye ait EDS sonuçlarından elde edilen alaşım elementleri oranları ilgili numunenin optik ve SEM görüntüleri altında tablolar halinde gösterilmiştir (Tablo 4.5, Tablo 4.6, Tablo 4.8). Muhtemel fazların tanımları literatürde yapılmış çalışmalar referans alınarak belirlenmiştir (Rao et al., 2018).

Alaşımlardaki kimyasal bileşimin haricinde meydana gelen birçok mikro yapısal kavramlar şekil hafızalı alaşımların dönüşüm davranışlarını etkilemektedir (Nurveren, 2008). Çalışmalarda NiTi alaşımına Zr eklenmesiyle yapıda birden fazla faz gözlenebileceği vurgulanmıştır (Khan et al., 2017).

NiTiZr10-MA10h numaralı 10 saat mekanik alaşımlanmış üçlü NiTiZr numunenin mikro yapı görüntülerine bakıldığında (Şekil 4.8), NiTi-MA10h numaralı 10 saat mekanik alaşımlanmış ikili NiTi numunenin mikro yapılarında benzerlik söz konusudur. EDS analizi sonuçlarından elde edilen faz yapıları ile örtüştüğü gibi Ni_3Ti 'nin özellikle tane sınırları etrafına dağıldığı dikkat çekmektedir. Alaşıma Zr eklenmesi ile NiTiZr fazının (EDS alınan bölgeler için) varlığı tespit edilmiştir. NiTiZr10-MA20h numaralı 20 saat mekanik alaşımlanmış üçlü NiTiZr numunesine Zr ilave edilmesiyle

(%10 wt.) Ti_2Zr gibi intermetalik fazlar (EDS alınan bölgeler için) gözlenmiştir. $NiTiZr$ alaşımlarında Zr konsantrasyonu arttıkça çok sayıda ikincil faz oluşmaya başladığı, Zr konsantrasyonu %10'un üzerine çıktığında $Ni(Ti,Zr)_2$, $Ni_7(Ti,Zr)$, $Ni_{10}(Ti, Zr)_7$ ve $NiZr$ intermetalik fazların oluştuğu bildirilmiştir (Achuthankutty, 2017).

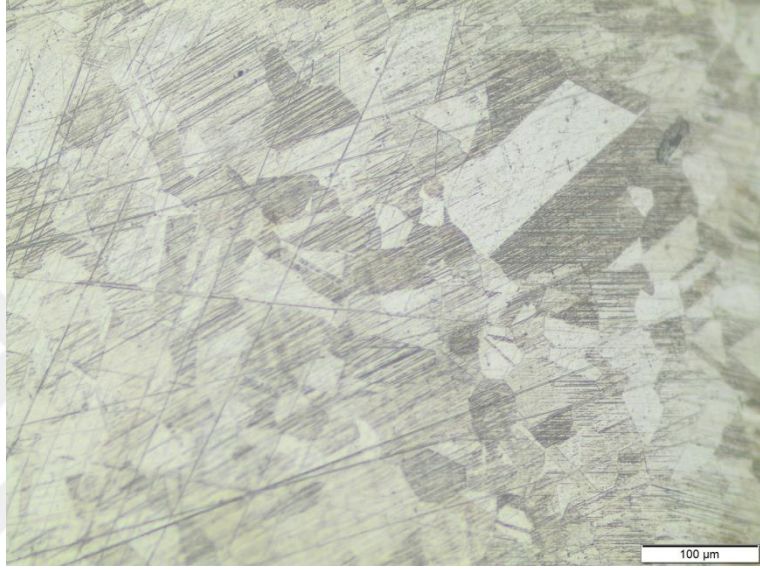
Salvetr ve arkadaşları yaptıkları araştırmada $Ni_{53.5}Ti_{45.5}Zr_1$ ve $Ni_{52.4}Ti_{44.6}Zr_3$ alaşımları üretmişler ve bu alaşımlarda $NiTi$ (kübik), $NiTi$ (monoklinik), Ti_2Ni , Ni_4Ti_3 ve $NiTiZr$ fazlarının oluşumu tespit etmişlerdir. Ayrıca istenmeyen Ti_2Ni fazının varlığı, ergitme metalurjisi ve toz metalurjisinde de ortaya çıkan bir problem olduğuna ve alaşıma üçüncü elementlerin eklenmesinin bu sorunu tamamen çözmeyeceğine değinmişlerdir (Salvetr *et al.*, 2018).

Numunede mekanik alaşımlamanın etkisinden kaynaklandığı düşünülen TiO_2 ve Ti_3O_5 çökeltilerinin varlığı XRD analizleri ile tutarlıdır. Bu çökeltilerin ayrıntılarına XRD analizi sonuçlarında tekrar değinilecektir.

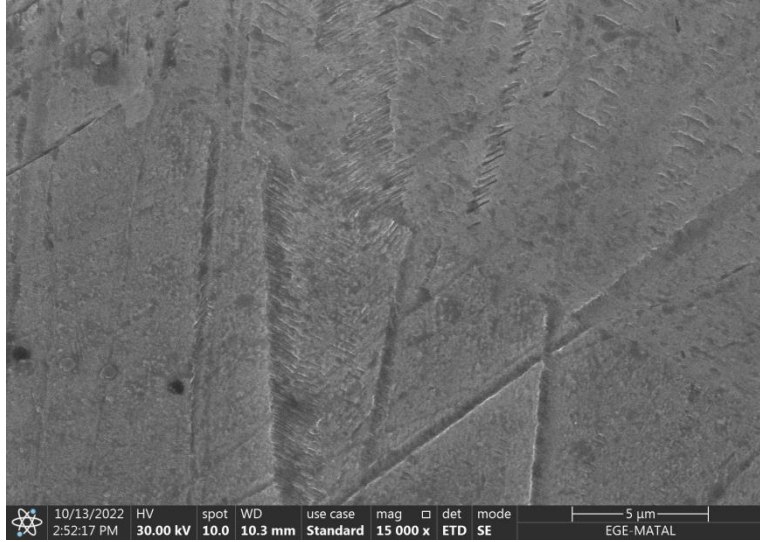
Yapılan çalışmalarda Ni zengin $NiTiHf$ ve $NiTiZr$ alaşımlarında uygun yaşlandırma koşullarında nano ölçekli H-fazı olarak belirtilen bir çökelti fazının oluşabileceği keşfedilmiştir. Uygun yaşlandırma koşulları ile bu H-fazının boyutunu ve dağılımını ayarlayarak martenzitik dönüşüm sıcaklıklarının arttırılmasının söz konusu olduğu belirtilmiştir. Nano ölçekli H-fazının, alaşımların şekil hafıza özelliği ve dönüşüm sıcaklıkları üzerinde büyük etkiye sahip olduğuna değinilmiştir (Bigelow *et al.*, 2019; Zuo *et al.*, 2019b).

Tablo 4.4 NiTiZr10-MIX kodlu numunenin tüm alandan alınmış EDS sonuçlarına göre atomik yüzde olarak alaşım elementi oranları

Spot	Ni Konsantrasyonu (at.%)	Ti Konsantrasyonu (at.%)	Zr Konsantrasyonu (at.%)	Fe Konsantrasyonu (at.%)	Cr Konsantrasyonu (at.%)
Tüm Alan	45.19	24.73	7.22	13.79	9.07



(a)

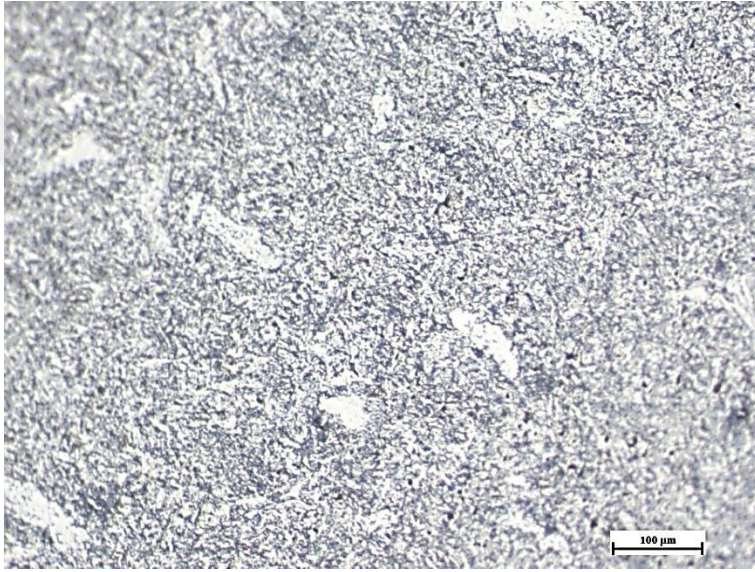


(b)

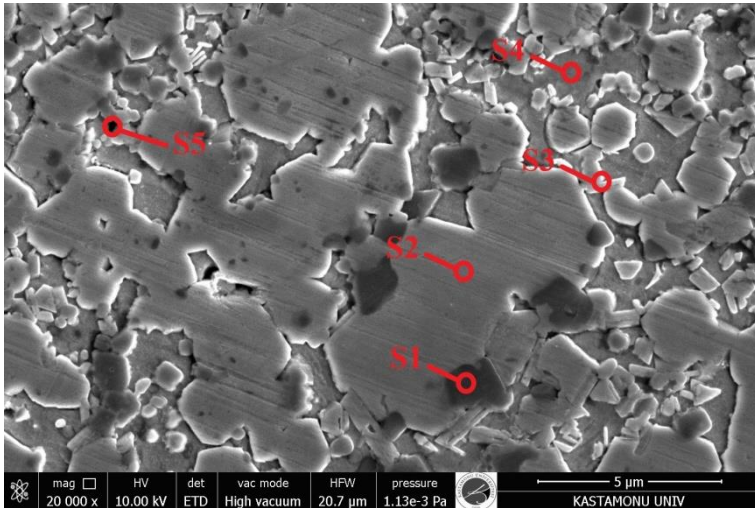
Şekil 4. 7 NiTiZr10-MIX kodlu 3 saat harmanlanmış NiTiZr numunenin (a) optik mikroskop (b) SEM görüntüsü

Tablo 4.5 NiTiZr10-MA10h kodlu numunenin EDS sonuçlarına göre atomik yüzde olarak alaşım elementi oranları muhtemel fazların tanımları

Spot	Ni Konsantrasyonu (at.%)	Ti Konsantrasyonu (at.%)	Zr Konsantrasyonu (at.%)	Muhtemel Fazlar
S1	45.87	38.43	15.7	NiTiZr
S2	54.13	39	6.87	Ni ₄ Ti ₃
S3	75.82	24.73	2.05	Ni ₃ Ti
S4	51.64	47.01	1.35	NiTi
S5	3.89	90.3	5.81	TiO



(a)

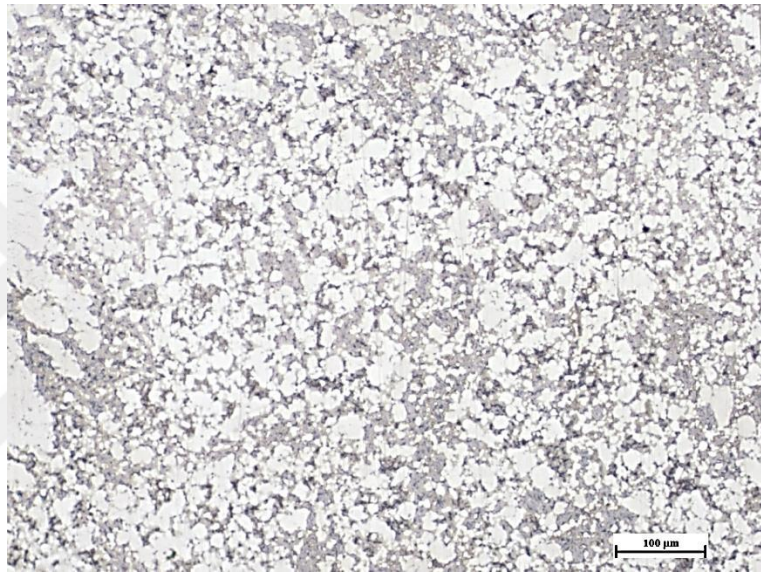


(b)

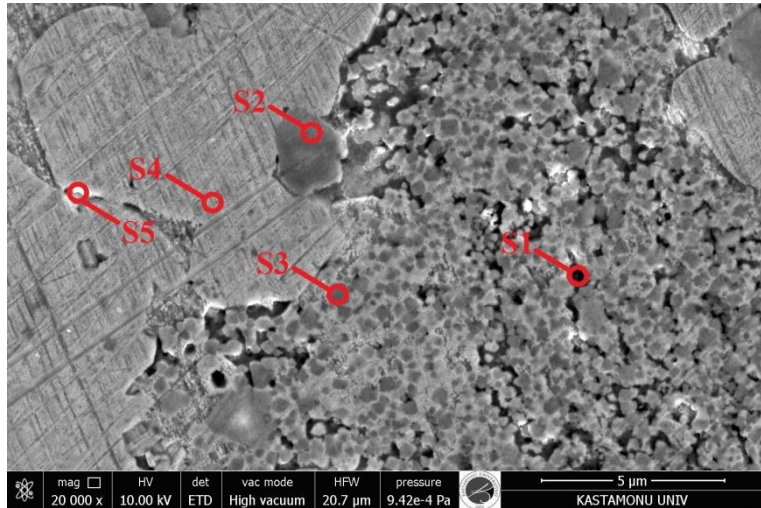
Şekil 4.8 NiTiZr10-MA10h kodlu 10 saat mekanik alaşımlanmış NiTiZr numunenin (a) optik mikroskop (b) SEM görüntüsü ve EDS alınan bölgeleri

Tablo 4.6 NiTiZr10-MA20h kodlu numunenin EDS sonuçlarına göre atomik yüzde olarak alaşım elementi oranları muhtemel fazların tanımları

Spot	Ni Konsantrasyonu (at.%)	Ti Konsantrasyonu (at.%)	Zr Konsantrasyonu (at.%)	Muhtemel Fazlar
S1	16.86	76.83	6.31	TiO ₂ - Ti ₃ O ₅
S2	29.09	49.73	21.18	NiTiZr
S3	36.21	57.1	6.68	NiTi
S4	72.98	24.46	2.56	Ni ₄ Ti ₃
S5	27.06	63.93	9	Ti ₂ Zr



(a)

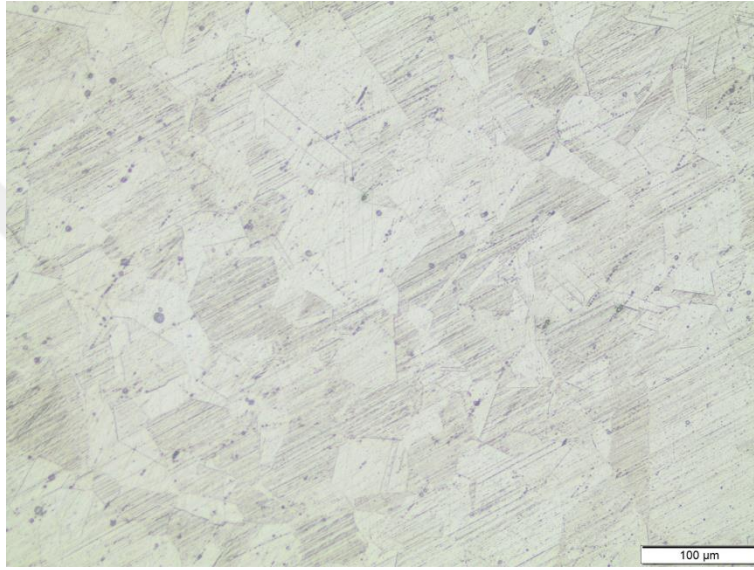


(b)

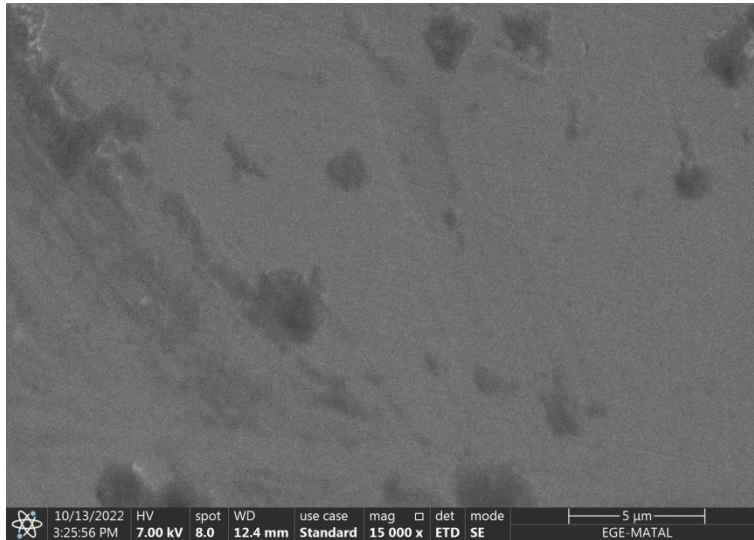
Şekil 4.9 NiTiZr10-MA20h kodlu 20 saat mekanik alaşımlanmış NiTiZr numunenin (a) optik mikroskop (b) SEM görüntüsü ve EDS alınan bölgeleri

Tablo 4.7 NiTiZr15-MIX kodlu numunenin tüm alandan alınmış EDS sonuçlarına göre atomik yüzde olarak alaşım elementi oranları

Spot	Ni Konsantrasyonu (at.%)	Ti Konsantrasyonu (at.%)	Zr Konsantrasyonu (at.%)	Fe Konsantrasyonu (at.%)	Cr Konsantrasyonu (at.%)
Tüm Alan	43.36	17.88	10.4	16.31	12.05



(a)

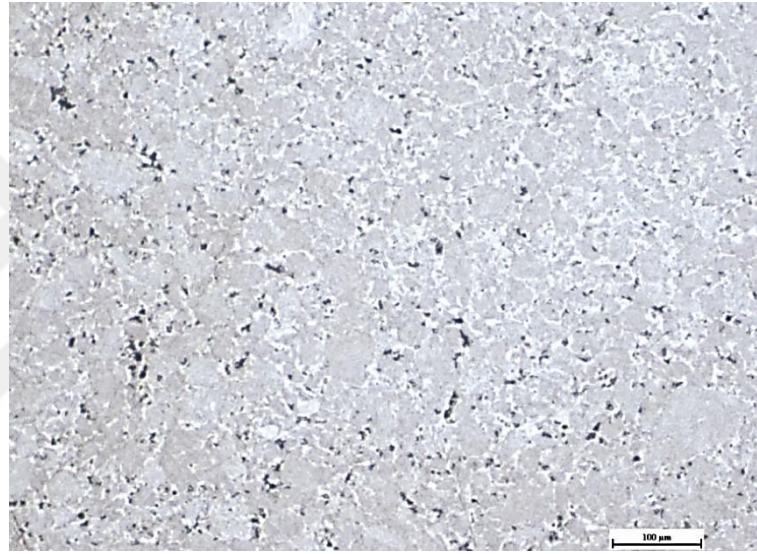


(b)

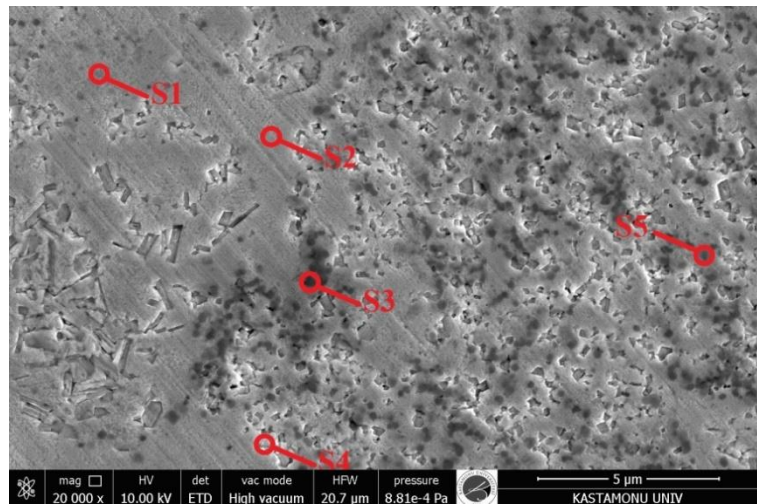
Şekil 4.10 NiTiZr15-MIX kodlu 3 saat harmanlanmış NiTiZr numunenin (a) optik mikroskop (b) SEM görüntüsü

Tablo 4.8 NiTiZr15-MA20h kodlu numunenin EDS sonuçlarına göre atomik yüzde olarak alaşım elementi oranları muhtemel fazların tanımları

Spot	Ni Konsantrasyonu (at.%)	Ti Konsantrasyonu (at.%)	Zr Konsantrasyonu (at.%)	Muhtemel Fazlar
S1	53.78	34.15	12.07	NiTi
S2	74.17	22.84	3	Ni ₄ Ti ₃
S3	26.52	63.83	9.65	Ti ₂ Zr - Ti ₃ O ₅
S4	60.56	22.64	16.79	Ni ₃ Ti
S5	44.87	37.09	18.04	NiTiZr



(a)



(b)

Şekil 4.11 NiTiZr15-MA20h kodlu 20 saat mekanik alaşımlanmış NiTiZr numunenin (a) optik mikroskop (b) SEM görüntüsü ve EDS alınan bölgeleri

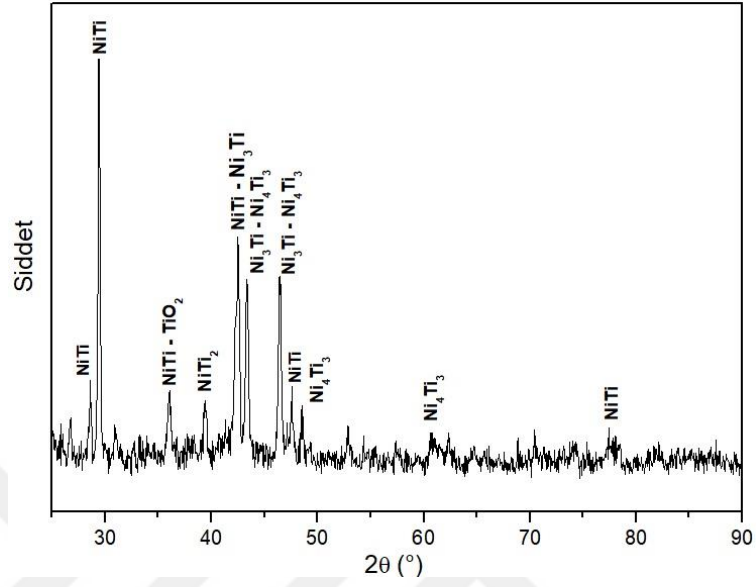
4.3 XRD Analizi Sonuçları

Sıcak izostatik presleme sonrası homojenleştirme ve 550°C sıcaklıkta 3 saat süre ile yaşlandırma ısıtma işlemi yapılmış numunelerde oluşan faz bileşenlerini belirlemek ve kristal yapılarını araştırmak için XRD yöntemi kullanılmıştır. Aşağıdaki grafiklerde oda sıcaklığında NiTi ve NiTiZr alaşımlarının X-ışını kırınım modelleri görülmektedir. Grafiklerde oluşan fazlar Match programı kullanılarak analiz edilmiştir.

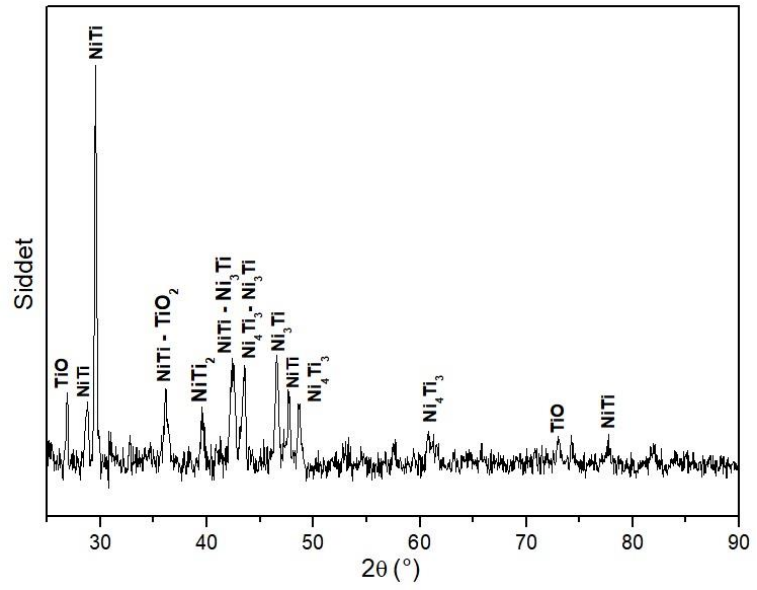
Şekil 4.12 (a) ve (b)'de sırasıyla NiTi-MIX ve NiTi-MA10h kodlu (NiTi) numunelerin XRD grafikleri görülmektedir. Mekanik alaşımlanmış ve harmanlanmış ikili NiTi alaşımların faz tiplerinin ve grafik yapılarının benzer olduğu açıktır. Her iki grafikte de en yüksek tepe noktası $2\theta=29.6^\circ$ civarında olup $2\theta=42.5^\circ$ ve $2\theta=77.5^\circ$ civarındaki pikler kübik yapıya sahip NiTi (B2) fazını göstermektedir. Ayrıca ana NiTi (B19') fazı ve çökeltme fazları Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti pikleri de görülmüştür. TiO pikleri Şekil (a)'de görülmezken Şekil (b) 'de $2\theta = 26.8^\circ$ ve $2\theta = 73^\circ$ civarında görülmüştür. TiO oluşumu, titanyumun mekanik alaşımlama sırasında oksijen ile reaksiyona girdiğinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Her iki alaşımların grafikleri benzer olmasına rağmen, kübik NiTi, Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti fazlarının $2\theta = 40^\circ$ - 50° arasında kırınım piklerinin gücünde belirgin bir fark olduğu görülmektedir. Bu bölgede NiTi-MA10h numune piklerinin kırınım yoğunlukları NiTi-MIX numune piklerine göre daha düşüktür. Bunun nedeni, mekanik alaşımlama işlemi sırasında kullanılan bilyelerin mekanik enerjisinin oluşturduğu yüksek gerilimler nedeniyle tozların tane boyutlarının küçülmesi ve kafes distorsiyonlarının artması olarak belirtilmiştir (Maziarz *et al.*, 2004).

Burada mekanik alaşımlama ile pik şiddetinin azalarak daha amorf bir yapı elde edildiği söylenebilir. Ni_3Ti ve Ti_2Ni kararlı çökeltiler olduğu için katı hal difüzyonu ile tamamen ortadan kaldırılmaları zordur (McNeese *et al.*, 2000). NiTi tozlarının mekanik alaşımlama esnasında temas ettiği alaşımlama kabı ve bilyeler ile uzun süreli temasından dolayı Fe ve Cr

kontaminasyonu meydana gelebilmektedir (Novák *et al.*, 2015; Nobuki *et al.*, 2019).



(a) NiTi-MIX



(b) NiTi-MA10h

Şekil 4.12 NiTi ikili alaşımların XRD grafikleri (a) NiTi-MIX (b) NiTi-MA10h

HIP işlemi sırasında paslanmaz çelik kapsülle kontaminasyon olasılığı da mümkündür. Ancak ikili NiTi alaşımlarının XRD analiz sonuçlarında görüldüğü gibi böyle bir kirlilik gözlemlenmemiştir.

Şekil 4.13 (a), (b) ve (c)'de sırasıyla NiTiZr10-MIX, NiTiZr10-MA10h ve NiTiZr10-MA20h kodlu ($\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{10}$) numunelerin XRD grafikleri görülmektedir. Sırasıyla harmanlanmış, 10 saat mekanik alaşımlanmış ve 20 saat mekanik alaşımlanmış üçlü $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{10}$ alaşımların faz tipleri ve grafik yapıları incelenmiştir. Harmanlanmış NiTiZr10-MIX numaralı numunenin XRD grafiğinde en yüksek pik B19' (NiTi-monoklinik) fazına ait olup düşük yoğunlukta B2 (NiTi-kübik) fazı da görülmektedir. Titanyum ve zirkonyum oksijen ile tepkimeye girerek Ti_3O_5 ve ZrO_2 bileşenlerini oluşturmuştur. Ayrıca faz analizinde nikel demir tepkimesi ile de FeNi bileşeni görülmüştür. 10 saat mekanik alaşımlanmış NiTiZr10-MA10h numaralı numunenin XRD grafiğinde en yüksek pik B2 (NiTi-kübik) fazına aittir. 20 saat mekanik alaşımlanmış NiTiZr10-MA20h numaralı numunenin XRD grafiğinde ise en yüksek pik B19' ardından B2 fazlarına aittir. Mekanik alaşımlanmış bu numunelerin (NiTiZr10-MA10h ve NiTiZr10-MA20h) kristalografik yapılarında ortak olarak NiZr, $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$, Ni_4Ti_3 , Ni_2Zr ikili fazları ve NiTiZr üçlü fazının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca alaşımlarda titanyumun oksijen ile reaksiyonu sonucu TiO, TiO_2 (anataz) ve Ti_3O_5 oluştuğu görülmektedir. Mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla B2 ana faz piki ortalama olarak değişmezken oluşan ikincil fazların ve oksit fazların şiddetleri artmaktadır. Şekil 4.13 (b) ve (c)'deki XRD grafiklerinden görüleceği gibi mekanik alaşımlama süresinin artması ile $2\theta=40^\circ-50^\circ$ aralığındaki kırınım piklerinin şiddetlerinde artış görülmektedir. Her iki grafikte de yaklaşık $2\theta = 29^\circ$ civarında olan B2 (NiTi-kübik) fazına ait pik şiddetinin mekanik alaşımlama süresinin artması ile azaldığı ve yaklaşık $2\theta = 45^\circ$ civarında B19' (NiTi-monoklinik) fazına ait yeni bir pik belirlemiştir. Achuthankutty yapmış olduğu çalışmada, yapıdaki B2 (NiTi-kübik) yapının B19' (NiTi-monoklinik) yapıya dönüşmesinin dönüşüm sıcaklıklarını azattığını bildirmiştir (Achuthankutty, 2017).

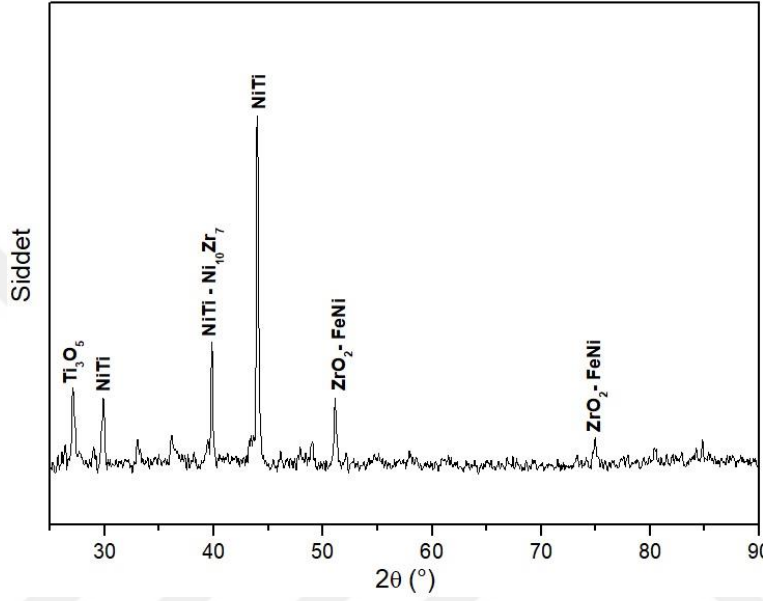
NiTiZr10-MA20h numunesinin dönüşüm sıcaklığında görülen düşüş bu nedene atfedilebilir.

Şekil 4.13 (d) ve (e)'de sırasıyla NiTiZr15-MIX ve NiTiZr15-MA20h numaralı ($\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{15}$) numunelerin XRD grafikleri görülmektedir. Sırasıyla harmanlanmış ve 20 saat mekanik alaşımlanmış üçlü $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{15}$ alaşımların faz tipleri ve grafik yapıları incelenmiştir. Her iki numunenin XRD grafiğinde en yüksek pikin B2 (NiTi-kübik) ana fazına ait olduğu görülmektedir. Harmanlanmış NiTiZr15-MIX numunesinde NiTi (B2, B19') fazlarının yanında $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ fazının oluştuğu görülmektedir. Titanyum ve zirkonyumun oksijen ile reaksiyona girmesiyle Ti_3O_5 , Ti_2O_3 ve ZrO_2 bileşikler meydana gelmiştir. Ayrıca nikelin demir ile reaksiyonu sonucu FeNi bileşikler oluşmuştur. Sadece mekanik alaşımlama yapılmayan NiTiZr10-MIX ve NiTiZr15-MIX numaralı alaşımlarda FeNi görülmesinin nedeni alaşım tozlarının sıcak izostatik presleme esnasında paslanmaz çelik kapsüllerle kontamine olduğu düşünülmektedir. NiTiZr15-MA20h numaralı numunede ise NiTiZr10-MA20h numaralı numuneye çok benzer şekilde $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$, Ni_4Ti_3 , Ni_2Zr ikili fazları ve NiTiZr üçlü fazının pikleri, bunlara ilave olarak da Ni_3Ti , NiZr , Ti_2Zr fazlarının pikleri görülmektedir.

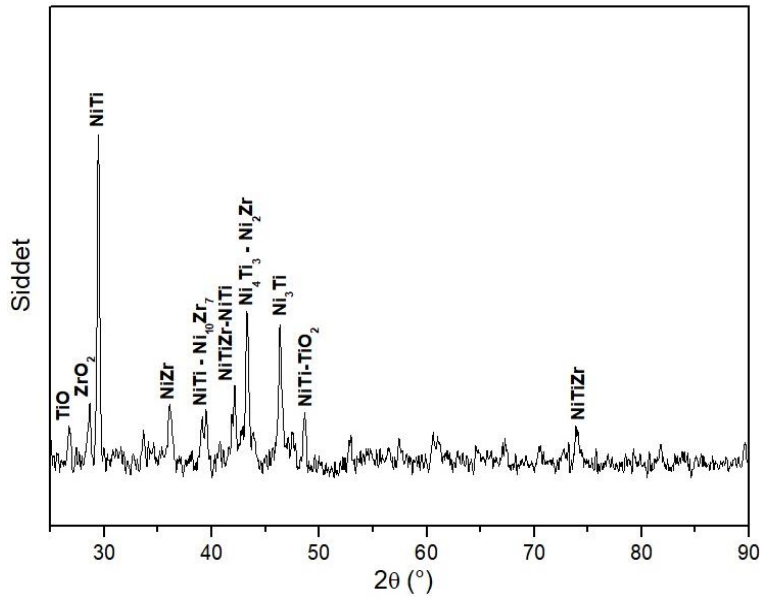
Ayrıca DSC analizleri sonucunda endotermik ve egzotermik tepelikleri sergilemeyen NiTiZr10-MIX ve NiTiZr15-MIX numaralı alaşımların XRD grafiklerinde (Şekil 4.13 (a) ve (d)), yaşlandırma ısı işlemi ve ardından uygulanan hızlı soğutma ile oluşması beklenen Ni_4Ti_3 çökelti fazının pikleri görülmemektedir. Bu fazın martenzitik dönüşümü tetiklediği hatta yaşlandırma ısı işlemi yapılmayan numunelerin martenzitik dönüşüm sergilemediği yapılan çalışmalarda görülmektedir. Her ne kadar NiTi faz piklerine rastlanılmış olsa da martenzitik dönüşümün gerçekleşmesi için yeterli miktarda olmadığı da düşünülebilir (Li *et al.*, 2021, Xu *et al.*, 2021, Motemani *et al.*, 2009).

Alaşımında Zr içeriğinin artmasıyla önemli ölçüde amorf fazın oluşum yeteneğini geliştirdiği yapılan çalışmalarda kanıtlanmıştır. B2 östenit fazına

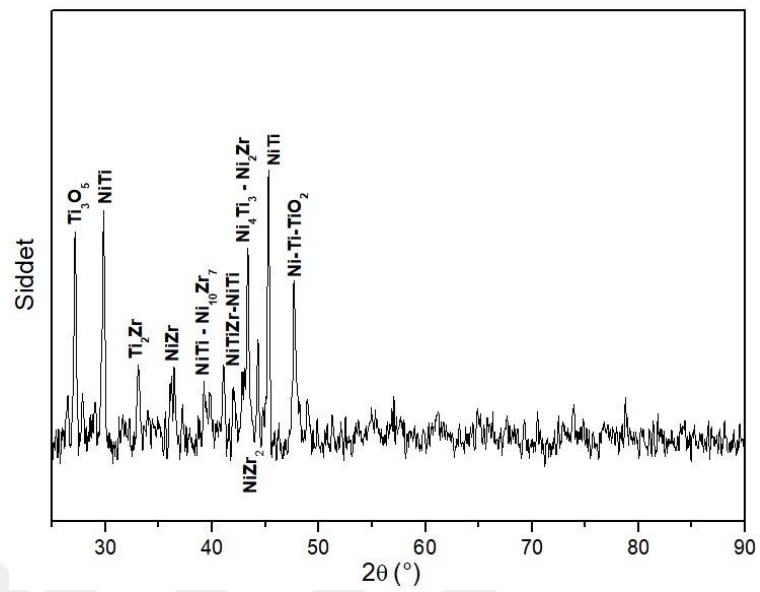
karşılık gelen kırınım pikleri, Zr içeriğinin artmasıyla alt kırınım açısına doğru kaymaktadır. Bunun sebebi; Zr atomunun Ti atomununkinden daha büyük atom yarıçapına sahip olması sebebiyle kafes distorsiyonlarının neden olduğu kristal düzlemler arası boşluğun Zr içeriği ile artması olarak açıklanmıştır (Yi *et al.*, 2019).



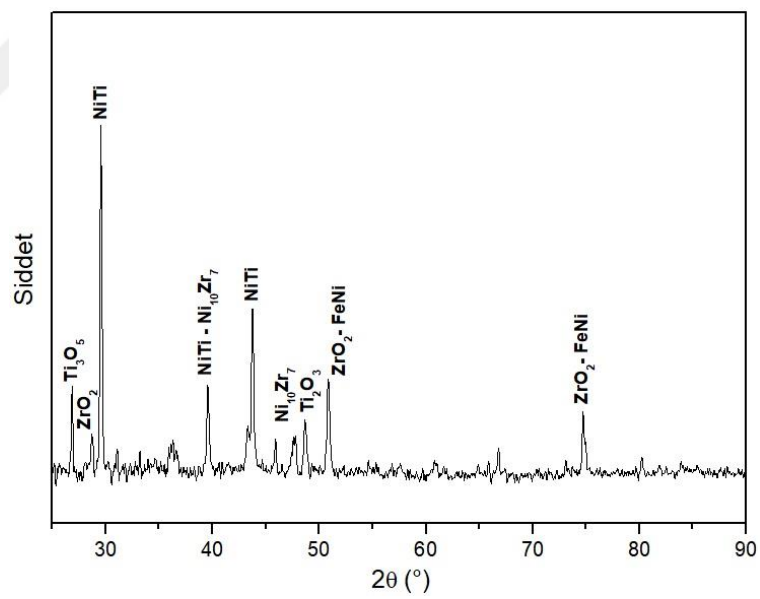
(a) NiTiZr10-MIX



(b) NiTiZr10-MA10h



(c) NiTiZr10-MA20h



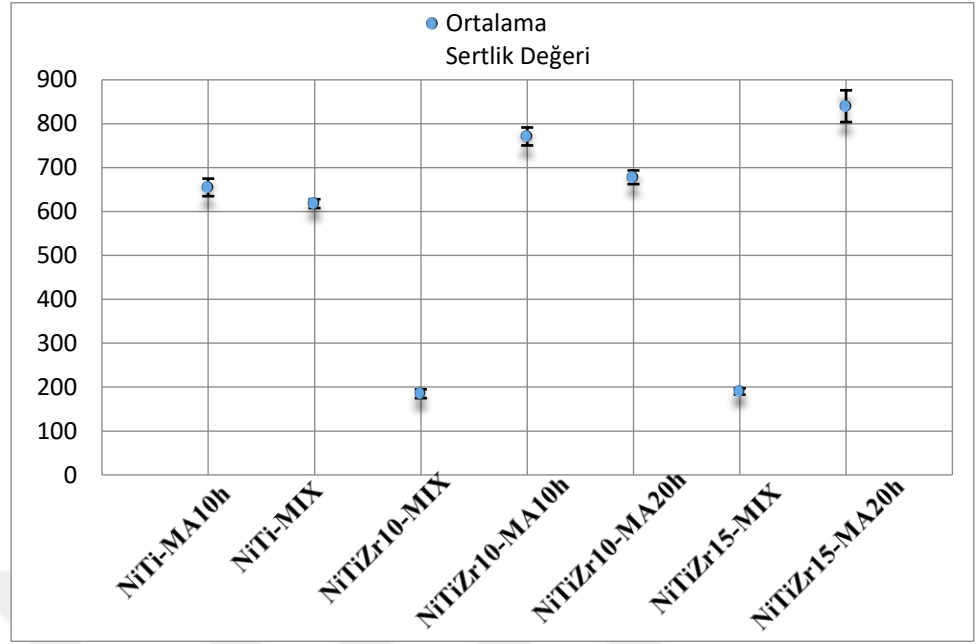
(d) NiTiZr15-MIX



4.4 Sertlik Ölçüm Sonuçları

Tablo 4.9 Numunelere ait sertlik değerleri tablosu

Sertlik Değerleri	
Numune Kodu	Ortalama
NiTi-MA10h	655 ±20 HV
NiTi-MIX	618 ±10 HV
NiTiZr10-MIX	185,2 ±10,04 HV
NiTiZr10-MA10h	771 ±20,49 HV
NiTiZr10-MA20h	678 ±15,52 HV
NiTiZr15-MIX	190,3 ±7,1 HV
NiTiZr15-MA20h	840,6 ±36,19 HV



Şekil 4.14 Numunelerin ortalama sertlik değerleri grafiği

NiTi-MA10h ve NiTi-MIX numunelerinin ortalama mikrosertlik değerleri sırasıyla 655 ± 20 HV ve 618 ± 10 HV olarak ölçülmüştür. Khanlari ve arkadaşları Ni bakımından zengin NiTi alaşımlarında yüksek oranda çökelen nano ölçekli Ni_4Ti_3 çökeltisinin alaşımların sertliğini önemli ölçüde arttırdığını bildirmiştir (Khanlari, Ramezani and Kelly, 2018). Çünkü bu nano ölçekli çökelti sert bir yapıya sahiptir ve mikro yapıda önemli gerilmelere neden olurlar. Çözelti işleminden sonra suyla söndürülen numunelerde en yüksek sertlik olan 644 HV'nin %55 Ni (at.) alaşımlarından elde edildiğini bildirmişlerdir. Ancak bu çalışmada mekanik alaşımlı MA-HIP numunelerinin sertlik değerleri daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni içerdiği TiO olabilir. Ayrıca bunun nedeni, oda sıcaklığında 600 HV'den fazla sertliğe sahip Ti_2Ni çökeltilerinin mikroyapı oluşumuna atfedilebilir (Ye *et al.*, 1998).

Üçlü alaşımların sertlik değerleri incelendiğinde, mekanik alaşımlanmış NiTi ikili alaşımlara Zr ilavesinin sertlik değerlerini arttırdığı görülmektedir. Aynı oranlarda bileşime sahip NiTiZr10-MA10h ve NiTiZr10-MA20h alaşımları karşılaştırıldığında mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla sertlik değerinde bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun

nedeni ,XRD grafikleri (Şekil 4.13 (c)) incelendiğinde mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla $2\theta = 45^\circ$ civarında beliren pikin monoklinik NiTi olması ve istenmeyen çökelti faz piklerinde düşüş görülmesine bağlanabilir. Ayrıca mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla birlikte az miktarda da olsa yoğunluğun azalması sertlik düşüşüne neden olmuş olabilir. NiTiZr15-MA20h alaşımının bileşimindeki Zr oranının artmasıyla sertliğin daha da yükseldiği görülmektedir.

Kornegay ve arkadaşları vakum indüksiyon ergitme ile ürettikleri $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{34.2}\text{Zr}_{15}$ (at.%) alaşımına 550°C de ve farklı sürelerde yaşlandırma işlemi uygulamışlardır. Yaptıkları araştırmada bu alaşım için max sertliği 550°C de 4 saat yaşlandırmadan sonra 566 ± 7 HV olarak kaydetmişlerdir. Yüksek sertlik, Ni-zengin bileşim nedeniyle NiTiZr alaşımındaki daha yüksek hacimli çökelti fazına atfedilmiştir. Ayrıca NiTiZr alaşımlarında daha kısa yaşlandırma sürelerinde elde edilen yüksek sertlik değerinin sebebi, hızlı çökelti irileşmesine de bağlanmıştır (Kornegay *et al.*, 2021).

Bigelow ve arkadaşları yaptıkları çalışmada $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{29}\text{Zr}_{20}$ alaşımını 3 saat, 500°C yaşlandırmaları sonucunda 570 HV değerinde bir sertlik elde ederek bunu homojenleştirme esnasında oluşan ‘çökelti güçlendirme etkisi’ne bağlamışlardır (Bigelow *et al.*, 2019).

Khan ve arkadaşları ise ürettikleri alaşımları 5 saat 900°C de homojenleştirerek eş atomlu $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ alaşımı için 194HV, $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Zr}_5$ için 359HV, $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$ için 535HV olarak kaydetmişlerdir. Sertlik artışının sebebini öncelikle Zr varlığına ve oranının artışına; daha sonra üçlü NiTiZr alaşımlarında çok fazlı bir yapıdan dolayı çökelti sertleşmesine atfetmişlerdir (Khan *et al.*, 2017).

Yapılan bir diğer çalışmada ise ark ergitme ile üretilen $\text{Ti}_{35.5}\text{Ni}_{48.5}\text{Zr}_{16}$ alaşımının EDM ile işlenmesi üzerine yüzey karakteristikleri incelenmiştir. Numunenin dış yüzeye yakın sertliğinin 730HV’ye ulaşabildiğini

bildirmişlerdir. Bu sertleşme etkisinin yüzeyde oluşan TiO , NiO ve ZrO_2 oksitlerinden kaynaklanabileceğini vurgulamışlardır (Hsieh *et al.*, 2013).

NiTiZr10-MIX ve NiTiZr15-MIX numuneleri, XRD ve SEM analizlerinde değinildiği üzere diğer numunelerin mikroyapısal ve faz türleri gibi farklılıklardan kaynaklandığı düşünülen oldukça düşük sertlik değerleri sergilemişlerdir. Bu numunelerin DSC analizi sonucunda martenzitik dönüşüm sergilemedikleri düşünülecek olursa daha detaylı bir araştırma yapılarak düşük sertlik değerlerine sebep olan nedenlere ulaşılabilir.

4.5 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

Tablo 4.10'da her numunenin farklı türden yoğunluk değerleri özetlenmiştir. Numunelerin bağıl yoğunlukları oldukça birbirine yakındır. Mekanik alaşımlama işleminde toz taneciklerinin gerek bilyelerle gerekse kendi aralarındaki çarpışma kinetiği nedeniyle birbirine kaynaklanması ve ezilmesi birçok kez tekrarlanır. Bu işlemde tozların partikül boyutu değişir ve gerinim sertleşmesi meydana gelir. Mekanik alaşımlı tozlarda meydana gelen gerinim sertleşmesi, sıcak izostatik presleme işleminde tozların sıkıştırılabilirliğini azaltabilir. Mekanik alaşımlanmış numunelerin daha düşük bağıl yoğunluğu gerinim sertleşmesine bağlanabilir. Mekanik alaşımlama işleminde kullanılan stearik asidin alaşım yoğunluğunu azalttığı da bilinmektedir (M. Karaşoğlu; S. Karaoğlu, 2014).

Mekanik alaşımlama süresinin belirli bir süreye kadar artması yoğunluğu da arttırmaktadır. Bunun nedeni, alaşımı oluşturan saf bileşenlerin NiTi oluşumu için negatif molar hacim değişikliğidir. Uzun süren mekanik alaşımlama, uzun süre boyunca yüksek oranda reaktif kararsız yapıya sahip farklı fazların değişiminin eşlik ettiği kimyasal reaksiyonlar nedeniyle yoğunluk azalmasından sorumlu olabilir. Bununla birlikte mekanik alaşımlama süresinin artması, tozların oksijen ile reaksiyona girerek titanyum oksit oluşum ihtimalini artırmaktadır (Sadrnezhad and Selahi, 2004).

Tablo 4.10 Numunelere ait yoğunluk değerleri tablosu

Yoğunluk Değerleri			
Numune Kodu	Arşimet (g/cm ³)	Teorik (g/cm ³)	Bağlı (%)
NiTi-MA10h	7.008	7.148	98.05
NiTi-MIX	6.998	7.148	99.10
NiTiZr10-MIX	7.198	7.348	97.71
NiTiZr10-MA10h	7.207	7.348	97.46
NiTiZr10-MA20h	7.163	7.348	97.07
NiTiZr15-MIX	7.314	7.448	97.77
NiTiZr15-MA20h	7.292	7.448	97.13

Elementel tozlardan karıştırılarak sıcak izostatik presleme ile üretilen NiTi (%50.0 at.% Ni) alaşımının bağlı yoğunluğu %99.8, 50.6 at.% Ni içeren NiTi alaşımının bağlı yoğunluğu %98.7 bulunmuştur (McNeese et al., 2000). Yapılan başka bir çalışmada ise Ti51Ni49 oranında karıştırılan tozlar sinterleme ve sıcak izostatik presleme yöntemleriyle ayrı ayrı üretilerek alaşım haline getirilmiş, bunlardan sıcak izostatik presleme ile üretilen alaşımların bağlı yoğunluğu %99.9 olarak kaydedilmiştir (Yen and Hwang, 2011).

Çözelti ve yaşlandırma ısıtma işleminin, sıcak izostatik presleme ile üretilen 60NiTi'nin mikroyapıları ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini inceleyen bir araştırmada; ön alaşımlı tozlar kullanılarak sıcak izostatik presleme ile %99.88 bağlı yoğunluğa sahip neredeyse tamamen yoğun 60NiTi numunesi üretildiği bildirilmiştir (Zhou et al., 2022).

Maziarz ve arkadaşları Ni-49.7Ti (at.%) 1000°C'de 35MPa altında tek eksenli sıcak kalıp presleme ile konsolide edilen Ni-49.7Ti (at.%) alaşımdan %98 bağlı yoğunluğa sahip numuneler elde etmişlerdir (Maziarz et al., 2004).

HIP ile yapılan (ikili NiTi) çalışmalarda bu değerler farklı bileşimdeki NiTi alaşımlarının yoğunluğuna yakındır. Çok az da olsa, mekanik alaşımlama yapılan alaşımların yoğunluğunda azalma görülmektedir. Mekanik alaşımlanmış NiTi tozu, alaşımlama işleminde aşırı gerinim değerlerine ulaşmakla birlikte presleme işlemi esnasında daha fazla gerinmeye ve plastik deformasyona maruz kalmaktadır. Sahip olunan bu yüksek mikro gerinim ve enerjiye sahip kristal parçacıkların oluşumunu sağlar. Bu parçacıklar termodinamik açıdan metastabil bir yapı haline gelmektedir (Akbarpour et al., 2021). Dolayısıyla bu durum, tozların sıkıştırılabilirliğini ve aynı zamanda numunelerin yoğunluğuna etki ettiği düşünülmektedir.

Çalışmadaki üçlü (NiTiZr) alaşımların yoğunluklarına bakıldığında; mekanik alaşımlanarak oluşturulan numunelerin mekanik karıştırılarak oluşturulan numunelere kıyasla daha düşük yoğunluk değerleri sergilemesi, ikili NiTi alaşımlara benzer şekilde soğuk deformasyon ve pekleşmeye bağlanabilir. NiTiZr10-MA10h ve NiTiZr10-MA20h numuneleri karşılaştırıldığında mekanik alaşımlama süresinin artması ile yoğunluğun az miktarda da olsa düştüğü görülmektedir. Bunun sebebi olarak mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla birlikte tozların yüzey pürüzlülüğünün artması ve daha fazla deformasyon sertleşmesinin tozların sıkıştırılabilirliğini azaltmasına atfedilebilir (Şimşek., 2017; Yavuzer., 2019).

5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada elementel (ön alaşımsız) tozlar kullanılarak sıcak izostatik presleme yöntemi ile NiTi ve NiTiZr alaşımları üretilmiştir. Farklı oranlarda eklenen Zr ilavesinin ve ayrıca sıcak izostatik presleme öncesi elementel tozların mekanik alaşımlanmasının üretilen numuneler üzerinde etkileri araştırılmıştır. Dönüşüm sıcaklıkları DSC analizi ile mikro yapı incelemeleri SEM, optik mikroskop ve EDS analizleri ile faz ve çökelti incelemeleri XRD analizi ile karakterize edilmiş olup sertlik ve yoğunluk değişimleri de araştırılmıştır. Tez çalışmasında yapılan bu analizler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiş olup gelecek çalışmalarda yapılması tavsiye edilen öneriler sunulmuştur.

- Mekanik alaşımlama sonrası alınan SEM görüntüleri neticesinde mekanik alaşımlama işlemi sonucunda oluşan parçacık boyutlarının başlangıç toz boyutlarından büyük olduğu ve başlangıç tozlarının sahip olduğu küresel geometrinin bozulduğu görülmüştür.
- Elementel tozların mekanik alaşımlanması ve harmanlanarak karıştırılması ile sıcak izostatik presleme tekniği kullanılarak NiTi ikili ve NiTiZr üçlü alaşımları üretilmiştir.
- 550°C sıcaklıkta 3 saat süre ile yaşlandırılan ikili NiTi numuneler karşılaştırıldığında 10 saatlik mekanik alaşımlama prosesinin alaşımlama östenit başlangıç ve östenit bitiş sıcaklıklarında ortalama 100°C'lik bir artışa neden olmuştur.
- İkili NiTi alaşımların mikroyapıları karşılaştırıldığında mekanik alaşımlama prosesinin, numunenin daha homojen bir iç yapı oluşumuna neden olduğu görülmüştür.

- Ağırlıkça %10 Zr ilavesiyle 10 saat mekanik alaşımlama yapılarak üretilen NiTiZr üçlü alaşımın östenit bitiş sıcaklığı yaklaşık 100-110°C artırmıştır.
- Ağırlıkça %10 Zr ilavesiyle 10 saat ve 20 saat mekanik alaşımlama yapılarak üretilen NiTiZr üçlü alaşımlar karşılaştırıldığında mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla östenit bitiş sıcaklığının yaklaşık 50°C civarında azaldığı görülmüştür.
- Üretilen numunelerin hiçbirinde iki fazlı martenzitik dönüşüm gözlenmemiştir.
- Mekanik alaşımlama yapılmadan sıcak izostatik preslenen NiTiZr üçlü alaşımlar martenzitik dönüşüm sergilememiştir.
- 20 saatlik mekanik alaşımlama prosesi geçirmiş alaşımlarda; ilave edilen Zr oranının ağırlıkça %10'dan %15'e çıkmasıyla östenit bitiş sıcaklığında yaklaşık 353°C ile maksimum değer gözlenmiştir.
- İkili NiTi numunelerin XRD analizleri sonucunda alaşımlarda NiTi (B2), NiTi (B19'), Ni₄Ti₃, Ni₃Ti fazları görülmüştür. Sıcak izostatik presleme öncesi mekanik alaşımlama yapılan ikili NiTi numunesinde TiO piki görülmüştür.
- Mekanik alaşımlama yapılan üçlü NiTiZr numunelerin XRD analizleri sonucunda oldukça amorf bir yapı olduğu ortaya çıkmıştır. Alaşımlara Zr ilavesi ile birlikte yukarıdaki fazlara ilave olarak NiZr, Ni₁₀Zr₇, Ni₂Zr ikili fazları, NiTiZr üçlü fazı, TiO, TiO₂ (anataz) ve Ti₃O₅ meydana gelmiştir.
- Mekanik alaşımlama yapılan üçlü NiTiZr numunelerde mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla B2 ana faz piki ortalama olarak değişmezken oluşan ikincil fazların ve oksit fazların şiddetleri artmıştır.

- Oda sıcaklığında yapılan Vickers sertlik ölçümlerinin sonuçlarına göre; 20 saat mekanik alaşımlanmış ağırlıkça %15 Zr içeren alaşımdan 840,6 HV ile en yüksek sertlik değeri elde edilmiştir.

- Arşimet Prensibi kullanılarak gerçekleştirilen yoğunluk ölçümleri sonucunda mekanik alaşımlama prosesinin yoğunluk azalmasına neden olduğu görülmüştür. Bu etkiden mekanik alaşımlama ile oluşan ‘uzun süre boyunca yüksek oranda reaktif kararsız yapıya sahip farklı fazların değişiminin eşlik ettiği kimyasal reaksiyonların’ sebep olmuş olabileceği ve matriste oluşan gerinim sertleşmesinden kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır.

5.2 Öneriler

- Tez çalışmasında üretilmiş olan numunelere TEM analizi yapılarak nano boyuttaki çökelti, çökelti arası mesafeler ve yayılma düzenleri incelenebilir.

- Tez çalışmasında üretilmiş olan numunelerde gözlemlenen fazların ANSYS programının HIP modülü aracılığı ile matematiksel analizi yapılarak çıkan sonuçlar ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması yapılabilir.

- Tez çalışmasında üretilmiş olan numunelere termo-mekanik işlemler uygulanarak numunelerin süperelastik özellikleri incelenebilir. Termo-mekanik işlem öncesi ve sonrası faz dönüşüm sıcaklıkları karşılaştırılabilir.

- Yaşlandırma sıcaklıkları ve süreleri farklı opsiyonlarda yapılarak alaşımla yapısına etkileri incelenebilir. Ayrıca çekme veya basma gerilmeleri altında yaşlandırma işlemi uygulanarak dönüşüm sıcaklıklarına etkisi araştırılabilir.

- Tozların mekanik alaşımlanması 0-100 saat aralığında onar saatlik periyotlarda karakterize edilerek mekanik alaşımlama süresinin etkileri daha detaylı bir şekilde incelenebilir.
- Zr içeriği alaşımlara %1-%15 aralığında, ağırlıkça %2'şer oranında ilave edilerek matrise olan etkileri daha geniş bir skalada izlenebilir.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- AbuJdom, D. N., Thoma, P. E., Kao, M. Y., and Angst, D. R.**, 1992, High transformation temperature shape memory alloy, Patent No.: US 5,114,504, 55, 10p.
- Achuthankutty, A.**, 2019, Deposition Kinetics of Titanium and Zirconium Diffusion Coatings on Nickel Microwires via Pack Cementation, MSc Thesis, University of Cincinnati, 81p.
- Akbarpour, M. R., Alipour, S., Najafi, M., Ebadzadeh, T., and Kim, H. S.**, 2021, Microstructural characterization and enhanced hardness of nanostructured Ni₃Ti– NiTi (B2) intermetallic alloy produced by mechanical alloying and fast microwave-assisted sintering process, *Intermetallics*, **131**, 107119p.
- Aksöz, S.**, 2019, Wear behavior of hot forged NiTi parts produced by PM technique, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, **72**(7), 1949–1957p.
- ARIN, T.**, 2008, Şekil bellekli NiTi alaşımlarında kimyasal bileşim-ısıtım işlem koşullarının optimizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 69s.
- Arun, D. I. ., Chakravarthy, P., Arockiakumar, R., and Santhosh B.**, 2018, *Shape Memory Materials*, CRC Press, 164p.
- Avery, W.**, 2018, A study on NiTiSn low-temperature shape memory alloys and the processing of NiTiHf high-temperature shape memory alloys, MSc Thesis, University of North Texas, 68p.
- Aydoğan, Ö.**, 2009, Elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilmiş NiTi ince-şekilli filmlerin faz yapılarının ve optik özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 95p.
- Basinski, Z. S., and Christian, J. W.**, 1954, Experiments on the martensitic transformation in single crystals of Indium-Thallium alloys, *Acta Metallurgica*, **2**, 148–166p.
- Bigelow, G. S., Benafan, O., Garg, A., Lundberg, R., and Noebe, R. D.**, 2019, Effect of composition and applied stress on the transformation behavior in Ni₅₀Ti₅₀–XZr₂₀ shape memory alloys, *Shape Memory and Superelasticity*, **5**(4), 444–456p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bolokang, A. S., Mathabathe, M. N., Chikosha, S., and Motaung, D. E.,** 2020, Investigating the heat resistant properties of the TiNi shape memory alloy on the B19'→B2 phase transformation using the alloy powder, *Surfaces and Interfaces*, **20**, 100608.
- Bram, M., Ahmad-khanlou, A., Heckmann, A., Fuchs, B., and Buchkremer, H. P.,** 2002, Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts, *Materials Science and Engineering A*, **337**, 254–263p.
- Britun, V. F., and Kurdyumov, A. V.,** 2000, Mechanisms of martensitic transformations in boron nitride and conditions of their development, *High Pressure Research*, **17**(2), 101–111p.
- Bucsek, A. N.,** 2018, Elucidating deformation mechanisms in shape memory alloy using 3d x-ray diffraction, PhD Thesis, Colorado School of Mines, 156p.
- Canbay, C. A., Karaduman, O., and Özkul, İ.,** 2020, Lagging temperature problem in DTA/DSC measurement on investigation of NiTi SMA, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31**, 13284–13291p.
- Carl, M., Smith, J., Van Doren, B., and Young, M.,** 2017, Effect of Ni-content on the transformation temperatures in NiTi-20 at. % Zr high temperature shape memory alloys, *Metals*, **7**, 511p.
- Carl, M., Van Doren, B., and Young, M. L.,** 2018, In situ synchrotron radiation X-Ray diffraction study on phase and oxide growth during a high temperature cycle of a NiTi-20 at.% Zr high temperature shape memory alloy, *Shape Memory and Superelasticity*, **4**, 174–185p.
- Carroll, M. C., Somsen, C., and Eggeler, G.,** 2004, Multiple-Step martensitic transformations in Ni-Rich NiTi shape memory alloys, *Scripta Materialia*, **50**, 187–192p.
- Czechowicz, A., and Langbein, S.,** 2015, Shape Memory Alloy Valves: Basics, Potentials, Design, *Springer International Publishing Switzerland*, 214p.
- Dai Hsu, D. H., Sasaki, T. T., Thompson, G. B., and Manuel, M. V.,** 2012, The effect of aluminum additions on the microstructure and thermomechanical behavior of NiTiZr shape-memory alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, **43**, 2921–2931p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Derakhshandeh, M. R., Farvizi, M., and Javaheri, M.,** 2021, Effects of high-pressure torsion treatment on the microstructural aspects and electrochemical behaviour of austenitic NiTi shape memory alloy, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **25**, 279–290p.
- Dilibal, S.,** 2005, Nikel-Titanyum şekil bellekli alaşım üretimi ve şekil bellek eğitimi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 115s.
- Dilibal, S.,** 2017, Nikel-Titanyum şekil bellekli alaşımların süperelastik davranışına ısı işlemin etkisi, *Politeknik Dergisi*, **20**(3), 623–627s.
- Eckelmeyer, K.,** 1976, The effect of alloying on the shape memory phenomenon in nitinol, *Scripta Metallurgica*, **10**, 667–672p.
- Elahinia, M. H.,** 2015, Shape memory alloy actuators: design, fabrication and experimental evaluation, *John Wiley & Sons, Ltd.*, 283p.
- Evirgen, A., Karaman, I., Noebe, R. D., Santamarta, R., and Pons, J.,** 2013, Effect of precipitation on the microstructure and the shape memory response of the Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr₂₀ high temperature shape memory alloy, *Scripta Materialia*, **69**, 354–357p.
- Evirgen, A., Karaman, I., Santamarta, R., Pons, J., and Noebe, R. D.,** 2014, Microstructural characterization and superelastic response of a Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr₂₀ high-temperature shape memory alloy, *Scripta Materialia*, **81**, 12–15p.
- Evirgen, A.,** 2014, Microstructural characterization and shape memory response of Ni-Rich NiTiHf AND NiTiZr high temperature shape memory alloys, PhD Thesis, Texas A&M University, 232p.
- Evirgen, A., Karaman, I., Santamarta, R., Pons, J., Hayrettin, C., and Noebe, R. D.,** 2016, Relationship between crystallographic compatibility and thermal hysteresis in Ni-Rich NiTiHf and NiTiZr high temperature shape memory alloys, *Acta Materialia*, **121**, 374–383p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Evirgen, A., Karaman, I., Pons, J., Santamarta, R., and Noebe, R. D.**, 2016, Role of nano-precipitation on the microstructure and shape memory characteristics of a new Ni_{50.3}Ti_{34.7}Zr₁₅ shape memory alloy, *Materials Science and Engineering A*, **655**, 193–203p.
- Evirgen, A., Pons, J., Karaman, I., Santamarta, R., and Noebe, R. D.**, 2018, H-Phase precipitation and martensitic transformation in Ni-Rich Ni–Ti–Hf and Ni–Ti–Zr high-temperature shape memory alloys, *Shape Memory and Superelasticity*, **4**, 85–92p.
- Firstov, G. S., Van Humbeeck, J., and Koval, Y. N.**, 2004, High-temperature shape memory alloys some recent developments, *Materials Science and Engineering A*, **378**, 2–10p.
- Firstov, G. S., Van Humbeeck, J., and Koval, Y. N.**, 2006, High temperature shape memory alloys problems and prospects, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **17**, 1041–1047p.
- Gong, Y.**, 2017, Microscale phase transformation in shape memory alloy Actuators, PhD Thesis, The University of Michigan, 116p.
- Greninger, A.B., Mooradian, V.G.**, 1938, Strain transformation in metastable beta copper–zinc and beta copper–Ti alloys, *AIME TRANS*, **128**, 337–69p.
- Hong, S. H., Kim, J. T., Park, H. J., Kim, Y. S., Suh, J. Y., Na, Y. S., Lim, K. R., Shim, C. H., Park, J. M., and Kim, K. B.**, 2017, Influence of Zr content on phase formation, transition and mechanical behavior of Ni–Ti–Hf–Zr high temperature shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **692**, 77–85p.
- Hsieh, S. F., and Wu, S. K.**, 1998a, A Study on ternary Ti-Rich TiNiZr shape memory alloys, *Materials Characterization*, **41**, 151–162p.
- Hsieh, S. F., and Wu, S. K.**, 1998b, A study on lattice parameters of martensite in Ti_{50.5}-XNi_{49.5}Zrx shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **270**, 237–241p.
- Hsieh, S. F., and Wu, S. K.**, 1998, Room-Temperature phases observed in Ti₅₃-XNi₄₇Zrx high-temperature shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **266**, 276–282p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hsieh, S. F., Hsue, A. W. J., Chen, S. L., Lin, M. H., Ou, K. L., and Mao, P. L.**, 2013, EDM Surface characteristics and shape recovery ability of Ti 35.5 Ni 48.5 Zr 16 and Ni 60 Al 24.5 Fe 15.5 ternary shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **571**, 63–68p.
- Jiang, H., Cao, S., Ke, C., Ma, X., and Zhang, X.**, 2013, Fine-Grained bulk NiTi shape memory alloy fabricated by rapid solidification process and its mechanical properties and damping performance, *Journal of Materials Science and Technology*, **29**, 855–862p.
- Karakoc, O., Atli, K. C., Evirgen, A., Pons, J., Santamarta, R., Benafan, O., Noebe, R. D., and Karaman, I.**, 2020, Effects of training on the thermomechanical behavior of NiTiHf and NiTiZr high temperature shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A*, **794**, 139857.
- Karakoc, O., Atli, K. C., Benafan, O., Noebe, R. D., and Karaman, I.**, 2022, Actuation fatigue performance of NiTiZr and comparison to NiTiHf high temperature shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A*, **829**, 142154.
- Katuna, Y., Lisnichuk, M., Saksl, K., Girman, V., Gamcová, J., Balga, D., Durišin, M., Kováč, J., and Sovák, P.**, 2017, The structural characterization of Ni-Ti-Zr metallic glass, *Acta Physica Polonica A*, **131**, 750–752p.
- Kaya, I., Karaca, H. E., Nagasako, M., and Kainuma, R.**, 2020, Effects of aging temperature and aging time on the mechanism of martensitic transformation in Nickel-Rich NiTi shape memory alloys, *Materials Characterization*, **159**, 110034.
- Kaya, I., Acar, E., and Karaca, H. E.**, 2019, Effects of deformation temperature and amount on the two-way shape memory effect of solutionized Ni_{50.8}Ti_{49.2} alloys, *Intermetallics*, **114**, 106607.
- Kaya, M.**, 2008, Toz metalurjisi ile üretilen NiTi şekil hatırlamalı alaşımların metalurjik ve mekanik karakteristiklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, 122s.
- Kaya, M., Orhan, N., Kurt, B., and Khan, T. I.**, 2009, The effect of solution treatment under loading on the microstructure and phase transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS, *Journal of Alloys and Compounds*, **475**, 378–382p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Keskin, B.**, 2022, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ile şekil hafızalı Ni-Ti-X (X= Cu, Nb, Fe vb.) alaşımların üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 121s.
- Khamei, A. A., and Dehghani, K.**, 2010, A study on the mechanical behavior and microstructural evolution of Ni60 Wt%-Ti40 Wt% (60Nitinol) intermetallic compound during hot deformation, *Materials Chemistry and Physics*, **123**, 269–277p.
- Khan, A. N., Muhyuddin, M., and Wadood, A.**, 2017, Development and characterization of nickel–titanium–zirconium shape memory alloy for engineering applications, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, **58**, 509–515p.
- Khanlari, K., Ramezani, M., and Kelly, P.**, 2018, 60NiTi: A Review of recent research findings, potential for structural and mechanical applications, and areas of continued investigations, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, **71**, 781–799p.
- Kim, J. I., Liu, Y., and Miyazaki, S.**, 2004, Ageing-induced two-stage R-Phase transformation in Ti - 50.9at.%Ni, *Acta Materialia*, **52**, 487–499p.
- Kim, Y. W., and Jeon, K. S.**, 2010, Shape memory characteristics of powder metallurgy processed Ti 50Ni50 alloy, *Physics Procedia*, **10**, 17–21p.
- Kohl, M.**, 2004, *Shape Memory Microactuators*, Springer-Verlag Beflin Heidelberg, 247p.
- Kornegay, S. M., Kapoor, M., Chad Hornbuckle, B., Tweddle, D., Weaver, M. L., Benafan, O., Bigelow, G. S., Noebe, R. D., and Thompson, G. B.**, 2021, Influence of H-Phase precipitation on the microstructure and functional and mechanical properties in a Ni-Rich NiTiZr shape memory alloy, *Materials Science and Engineering A*, **801**, 140401.
- Krone, L., Schüller, E., Bram, M., Hamed, O., Buchkremer, H.-P., Stöver, D.**, 2004, Mechanical behaviour of NiTi parts prepared by powder metallurgical methods, *Materials Science and Engineering A*, **378**, 185-190p.
- Lagoudas, D. C.**, 2008, *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*, Springer, 435p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lecce, L., and Concilio, A.**, 2015, Shape Memory Alloy Engineering for Aerospace, Structural and Biomedical Applications, *Elsevier*, 422p.
- LExcellent, C.**, 2013, Shape-Memory Alloys Handbook, *John Wiley & Sons, Ltd.*, 379p.
- Li, D., He, H., Lou, J., He, Z., Luo, F., Li, Y., and Shu, C.**, 2021, Local formation of Ni₄Ti₃ in non-equilibrium state and its influence on the transformation temperature of Ti-Rich NiTi alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **852**, 0–5p.
- Luo, H., Liao, Y., Abel, E., Wang, Z., and Liu, X.**, 2010, Hysteresis behaviour and modeling of sma actuators, *Shape Memory Alloys*, 61–80p.
- Karaşoğlu, M. ve Karaoğlu, S.**, 2014, Investigations of the effects of process and material factors on microstructure and mechanical properties in aluminum matrix composites, produced by powder metallurgy, *Mühendis ve Makina*, **55**(649), 17–23s.
- Ma, J., Karaman, I., Noebe, R. D., Ma, J., Karaman, I., and Noebe, R. D.**, 2010, High temperature shape memory alloys, *International Materials Reviews*, **55**(5), 257–315p.
- Matthew, A. C.**, 2018, Alloy development and high-energy x-ray diffraction studies of nitizr and nitihf high temperature shape memory alloys, PhD Thesis, University of North Texas, 157p.
- Maziarz, W., Dutkiewicz, J., Van Humbeeck, J., and Czeppe, T.**, 2004, Mechanically alloyed and hot pressed Ni-49.7Ti alloy showing martensitic transformation, *Materials Science and Engineering A*, **375–377**, 844–848p.
- McNeese, M. D., Lagoudas, D. C., and Pollock, T. C.**, 2000, Processing of TiNi from elemental powders by hot isostatic pressing, *Materials Science and Engineering A*, **280**, 334–348p.
- Mentz, J., Frenzel, J., Wagner, M. F. X., Neuking, K., Eggeler, G., Buchkremer, H. P., and Stöver, D.**, 2008, Powder metallurgical processing of NiTi shape memory alloys with elevated transformation temperatures, *Materials Science and Engineering A*, **491**, 270–278p.
- Mohd Jani, J., Leary, M., Subic, A., and Gibson, M. A.**, 2014, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials and Design*, **56**, 1078–1113p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Motemani, Y., Nili-Ahmadabadi, M., Tan, M. J., Bornapour, M., and Rayagan, Sh.,** 2009, Effect of cooling rate on the phase transformation behavior and mechanical properties of Ni-rich NiTi shape memory alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, **469**, 164–169p.
- Nishida, M., Wayman, C. M., and Honma, T.,** 1986, Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys, *Metallurgical Transactions A*, **17**, 1505–1515p.
- Nobuki, T., Crivello, J. C., Cuevas, F., and Joubert, J. M.,** 2019, Fast synthesis of TiNi by mechanical alloying and its hydrogenation properties, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 10770–10776p.
- Novák, P., Moravec, H., Salvetr, P., Průša, F., Drahokoupil, J., Kopeček, J., Karlík, M., and Kubatík, T. F.,** 2016, Preparation of nitinol by non-conventional powder metallurgy techniques, *Materials Science and Technology*, **31**, 1886–1893p.
- Nurveren, K.,** 2008, NiTi Alaşımında şekil hafıza etkisinin iyileştirilmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 141s.
- Odum, N. L. H.,** 2010, The characterization of thin film nickel titanium shape memory alloys, PhD Thesis, Auburn University, 126p.
- Oliveira, J. P., Shen, J., Escobar, J. D., Salvador, C. A. F., Schell, N., Zhou, N., and Benafan, O.,** 2021, Laser welding of H-Phase strengthened Ni-Rich NiTi-20Zr high temperature shape memory alloy, *Materials and Design*, **202**, 109533.
- Ortin, J., and Delaey, L.,** 2002, Hysteresis in shape-memory alloys, *International Journal of Non-Linear Mechanics*, **37**, 1275–1281p.
- Otsuka, K., Sawamura, T., and Shimizu, K.,** 1971, Crystal structure and internal defects of equiatomic TiNi martensite, *Physica Status Solidi (a)*, **5**, 457–470p.
- Otsuka, K., and Shimizu, K.,** 1986, Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys, *International Metals Reviews*, **31**, 93–114p.
- Otsuka, K., and Ren, X.,** 1999, Recent developments in the research of shape memory alloys, *Intermetallics*, **7**, 511–528p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Otsuka, K., and Ren, X.**, 2005, Physical metallurgy of Ti-Ni-Based shape memory alloys, *Progress in Materials Science*, **5**, 511–678p.
- Ölander, A.,(a)** 1932, An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys, *Journal of the American Chemical Society*, **54**, 3819–3833p.
- Ölander, A.,(b)** 1932, The crystal structure of AuCd, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **83**, 145–148p.
- Öncel, L.**, 2017, Şekil hafızalı implant malzemelerinin vücut içi uygulamalara yönelik olarak geliştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 148s.
- Özkul, I.**, 2018, The effect of aging time on at.%Ti59.27Ni40.73 shape memory alloy, *Physica B: Condensed Matter*, **545**, 228–232p.
- Paryab, M.**, 2019, The effect of heat treatment on the microstrutural and superelastic behavior of NiTi alloy with 58,5 %wt Ni, *Association of Metallurgical Engineers of Serbia*, **16**, 23–27p.
- Peltier, L., Lohmuller, P., Meraghni, F., Berveiller, S., Patoor, E., and Laheurte, P.**, 2020, Investigation and composition characterization of a ‘NiTi-like’ alloy combining high temperature shape memory and high entropy, *Shape Memory and Superelasticity*, **6**, 273–283p.
- Pérez-Sierra, A. M., Pons, J., Santamarta, R., Karaman, I., and Noebe, R. D.**, 2016, Stability of a Ni-Rich Ni-Ti-Zr high temperature shape memory alloy upon low temperature aging and thermal cycling, *Scripta Materialia*, **124**, 47–50p.
- Petrini, L., and Migliavacca, F.**, 2011, Biomedical applications of shape memory alloys, *Journal of Metallurgy*, 1–15p.
- Rao, Ashwin and Srinivasa, Arun Ramaswamy and Reddy, J. N.**, 2015, Design of Shape Memory Alloy (SMA) Actuators, *Springer*, 130p.
- Rao, P. R., Bhatnagar, A. K., Majumdar, B., and Bysakh, S.**, 2018, Brazing studies of Ti- joint using Ti20Zr20Cu60-xNix (x = 30, 40, and 50) metallic glass ribbon as filler metal, **2**, 1–28p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Rostami, A., Bagheri, G. A., and Sadrnezhaad, S. K.**, 2019, Microstructure and thermodynamic investigation of Ni–Ti system produced by mechanical alloying, *Physica B: Condensed Matter*, **552**, 214–220p.
- Sadrnezhaad, S. K., and Selahi, A. R.**, 2004, Effect of mechanical alloying and sintering on Ni–Ti powders, *Materials and Manufacturing Processes*, **19**, 475–486p.
- Saedi, S.**, 2017, Shape memory behavior of dense and porous NiTi alloys fabricated by selective laser melting, PhD Thesis, University of Kentucky, 170p.
- Saghaian, S. M.**, 2015, Shape memory behavior of single crystal and polycrystalline Ni-Rich NiTiHf high temperature shape, PhD Thesis, University of Kentucky, 179p.
- Salvetr, P., Školáková, A., Šulcová, L., Kačenka, Z., Kadlecová, B., and Novák, P.**, 2018, Effect of zirconium, niobium and chromium on structure and properties of Ni-Ti alloy, *Manufacturing Technology*, **18**, 817–820p.
- Sandu, A. M., Tsuchiya, K., Yamamoto, S., Todaka, Y., and Umemoto, M.**, 2006, Influence of isothermal ageing on mechanical behaviour in Ni-Rich Ti-Zr-Ni shape memory alloy, *Scripta Materialia*, **55**, 1079–1082p.
- Sandu, A. M., Tsuchiya, K., Tabuchi, M., Yamamoto, S., Todaka, Y., and Umemoto, M.**, 2007, Microstructural evolution during isothermal aging in Ni-Rich Ti-Zr-Ni shape memory alloys, *Materials Transactions*, **48**, 432–438p.
- Santamarta, R., Arróyave, R., Pons, J., Evirgen, A., Karaman, I., Karaca, H. E., and Noebe, R. D.**, 2013, TEM Study of structural and microstructural characteristics of a precipitate phase in Ni-Rich Ni-Ti-Hf and Ni-Ti-Zr shape memory alloys, *Acta Materialia*, **61**, 6191–6206p.
- Schiller, E. H.**, 2002, Heat Engine Driven by Shape Memory Alloys : Prototyping and Design, MSc Thesis, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, 72p.
- Shamimi, A., Amin-Ahmadi, B., Stebner, A., and Duerig, T.**, 2018, The effect of low temperature aging and the evolution of R-Phase in Ni-Rich NiTi, *Shape Memory and Superelasticity*, **4**, 417–427p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Shen, J. J., Lu, N. H., and Chen, C. H.**, 2020, Mechanical and elastocaloric effect of aged Ni-Rich TiNi shape memory alloy under load-controlled deformation, *Materials Science and Engineering A*, **788**, 139554.
- Sivokha, V. P., and Meisner, L. L.**, 2001, Shape memory effect in Ti50Ni50-xZrx alloys, *Physica B*, **296**, 329–333p.
- Stróz, D.**, 2002, Studies of the R-Phase transformation in a Ti-51at.%Ni alloy by transmission electron microscopy, *Scripta Materialia*, **47**, 363–369p.
- Şimşek, İ.**, 2017, Toz metalürjisi ile üretilen titanyum alaşımı biyomalzemelerin korozyon ve aşınma davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi, 107s.
- Şelte, A.**, 2012, Mekanik alaşımlama yönteminin sızdırma tekniğiyle üretilen WC-Cu sisteminin yoğunlaşma davranışına etkileri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 81s.
- Tseng, H., and Wu, K.**, 1995, Martensite transformation and shape memory effect of NiTi-Zr high temperature shape memory alloys, *Smart Materials and Structures*, **2441**, 171–178p.
- Vintaikin, E. Z. I., and Nosova, G. I.**, 1997, The founder of the theory of diffusionless (martensite) transformations in metallic alloys, *Metal Science and Heat Treatment*, **39**, 70–76p.
- Wang, J., and Hu, K.**, 2017, Phase Transformation of NiTi alloys during vacuum sintering, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **204**, 1–6p.
- Wang, X., Verlinden, B., and Van Humbeeck, J.**, 2015, Effect of aging temperature and time on the transformation behavior of a Ti-50.8 at.% Ni alloy with small grains, *Materials Today: Proceedings*, **2**, 565–568p.
- Wei, L., Zhang, X., and Geng, L.**, 2019, Microstructure and properties of NiTi foams with 69% porosity, *Vacuum*, **162**, 15–19p.
- Wheeler, R. W., Benafan, O., Calkins, F. T., Gao, X., Ghanbari, Z., Hommer, G., Lagoudas, D., Martin, D., Nicholson, D. E., Petersen, A., Phillips, F. R., Stebner, A. P., and Turner, T. L.**, 2019, Engineering design tools for shape memory alloy actuators:

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- CASmart Collaborative best practices and case studies, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **30**, 2808–2830p.
- Wu, D., Crone, W. C., Perepezko, J., Program, M. S., and Program, E. M.**, 2002, Mechanical behavior of nanostructured melt spun NiTi shape memory alloy, *SEM Annual Conference Proceedings*, 8–11p.
- Wu, S. L., Liu, X. M., Chu, P. K., Chung, C. Y., Chu, C. L., and Yeung, K. W. K.**, 2008, Phase transformation behavior of porous NiTi alloys fabricated by capsule-free hot isostatic pressing, *Journal of Alloys and Compounds*, **449**, 139–143p.
- Xue, D., Yuan, R., Zhou, Y., Xue, D., Lookman, T., Zhang, G., Ding, X., and Sun, J.**, 2016, Design of high temperature Ti-Pd-Cr shape memory alloys with small thermal hysteresis, *Scientific Reports*, **6**, 1–7p.
- Xu, S., Santamarta, R., Karaman, I., Benafan, O., Noebe, R. D.**, 2021, Strain glass state in Ni-rich Ni-Ti-Zr shape memory alloys, *Acta Materialia*, **218**, 117232p.
- Yamauchi, K., Ohkata, I., Tsuchiya, K., and Miyazaki, S.**, 2011, Shape Memory and Superelastic Alloys: Technologies and Applications, *Woodhead Publishing Limited*, 208p.
- Yang, Z., Tirry, W., and Schryvers, D.**, 2005, Analytical TEM investigations on concentration gradients surrounding Ni₄Ti₃ precipitates in Ni-Ti shape memory material, *Scripta Materialia*, **52**, 1129–1134p.
- Yavuzer, B.**, 2019, Mekanik alaşımlama ile üretilen AISI 304 östenitik paslanmaz çeliklere alaşım elementlerinin etkisi, Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi, 110s.
- Ye, L. L., Liu, Z. G., Raviprasad, K., Quan, M. X., Umemoto, M., and Hu, Z. Q.**, 1998, Consolidation of MA amorphous NiTi powders by spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering A*, **241**, 290–293p.
- Yen, F. C., and Hwang, K. S.**, 2011, Shape memory characteristics and mechanical properties of high-density powder metal TiNi with post-sintering heat treatment, *Materials Science and Engineering A*, **528**, 5296–5305p.
- Yi, X., Wang, J., Sun, B., Cui, B., Liu, J., Meng, X., Gao, Z., Cai, W., and Zhao, L.**, 2018,

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Crystallization process and microstructural evolution of as-spun Ti-Ni-Zr alloy ribbon, *Journal of Alloys and Compounds*, **762**, 62–66p.
- Yi, X., Wang, H., Sun, B., Sun, K., Gao, W., Liu, J., Meng, X., Cai, W., and Zhao, L.**, 2019, The crystallization process, microstructure, martensitic transformation and mechanical properties of Ti-Ni-Zr alloy ribbons, *Journal of Alloys and Compounds*, **778**, 542–553p.
- Yoneyama, T., and Miyazaki, S.**, 2009, Shape Memory Alloys for Biomedical Applications, *Woodhead Publishing Limited*, 347p.
- Yuan, B., Zhang, X. P., Chung, C. Y., and 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 and Engineering A*, **438–440**, 585–588p.
- Yuan, B., Zhu, M., Gao, Y., Li, X., and Chung, C. Y.**, 2008, Forming and control of pores by capsule-free hot isostatic pressing in NiTi shape memory alloys, *Smart Materials and Structures*, **17**, 025013.
- Yuan, B., Chung, C. Y., and Zhu, M.**, 2004, Microstructure and martensitic transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy prepared by hot isostatic pressing processing, *Materials Science and Engineering A*, **382**, 181–187p.
- Yuan, B., Chung, C. Y., and Zhu, M.**, 2008, Superelastic properties of porous TiNi shape memory alloys prepared by hot isostatic pressing *Materials Science and Engineering A*, **438–440**, 657–660p.
- Zarycz, N.**, 2006, Advanced structural materials; properties, design optimization, and applications, Taylor & Francis Group, 492p.
- Zhang, X., and Sehitoglu, H.**, 2004, Crystallography of the $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ phase transformations in NiTi, *Materials Science and Engineering A*, **374**, 292–302p.
- Zhang, Y., and Xu, X.**, 2020, Transformation temperature predictions through computational intelligence for NiTi-Based shape memory alloys, *Shape Memory and Superelasticity*, **6**, 374–386p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhao, X., Neves, F., Correia, J. B., Liu, K., Braz Fernandes, F. M., Koledov, V., von Gratoski, S., Xu, S., and Huang, J., 2018, Mechanical activation of pre-alloyed NiTi₂ and elemental Ni for the synthesis of NiTi alloys, *Journal of Materials Science*, **53**, 13432–13441p.

Ziolkowski, A., 2015, Pseudoelasticity of Shape Memory Alloys: Theory and Experimental Studies, *Elsevier*, 246p.

Zuo, S., Wu, R., Pang, G., Yang, Y., and Jin, M., 2019, High temperature internal friction in Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr₂₀ shape memory alloy, *Intermetallics*, **109**, 174–178p.

Şekil hafızalı alaşımların uygulama alanları;

[\(https://nanografi.com/blog/shape-memory-alloys/\)](https://nanografi.com/blog/shape-memory-alloys/)

<https://www.nipponsteel.com/en/product/railway-automotive-machinery-parts/list/19.html>

<https://people.ece.cornell.edu/land/courses/eceprojectsland/STUDENTPROJ/2005to2006/bsm24/index.htmSpinal>

https://depts.washington.edu/matseed/mse_resources/Webpage/Memory%20metals/applications_for_shape_memory_al.htm

<https://emea.cordis.com/emea/endovascular/carotid.html>

https://www.theregister.co.uk/2017/11/20/nasa_nickel_titanium_spring_tires/

https://www.asminternational.org/web/savannah-river-chapter/asm-industry-news/-/journal_content/56/10180/35575127/NEWS

<https://technology.nasa.gov/patent/LEW-TOPS-129>

<https://ptable.com/?lang=tr#%C3%96zellikler/Dizi>

TEŞEKKÜR

Tez çalışmama katkı sağladıkları için başta danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Serdar KARAOĞLU'ya, tez izleme komisyonunda bulunan hocalarım Sayın Prof. Dr. Nurşen SAKLAÇOĞLU ve Sayın Doç. Dr. Mehmet SARIKANAT'a, tez savunma jürisinde bulunan hocalarım Sayın Doç. Dr. Sinan KANDEMİR ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ege Anıl DİLER'e teşekkür ederim.

Bu Doktora Tez Çalışması, Ege Üniversitesi Rektörlüğü BAP Koordinatörlüğü FDK-2019-20798 numaralı proje ve Kastamonu Üniversitesi Rektörlüğü BAP Koordinatörlüğü KUHzdes2021/47 numaralı proje ile finansal olarak desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı bu kurumlara teşekkür ederim.

Tabii ki aileme ve en çok da sabrım, emeğim ve özverim için kendime teşekkür ederim...

ÖZGEÇMİŞ

İzmir doğumlu olan Ümit ZEYBEK, Afyon Kocatepe Üniversitesi Uşak Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği lisans eğitiminden sonra Uşak Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimini tamamlamıştır. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine devam etmektedir. Lisans eğitiminden sonra İzmir’de özel sektörde ‘Makine Mühendisi’ olarak çalışmıştır. 2013 yılından itibaren Kastamonu Üniversitesi’nde ‘Öğretim Görevlisi’ olarak çalışmaktadır.

Tezden Türetilen Yayın:

ZEYBEK Ü., KARAOĞLU S., 2022, Effects of Mechanical Alloying on Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys Produced by Hot Isostatic Pressing, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 3, 336-343p.

EKLER

Ek-1: Nikel Tozlarının Boyut Dağılımları



Korngrößenmessung CILAS 990 Naß

Meßbereich : 0.20 µm - 500.00 µm / 70 Klassen

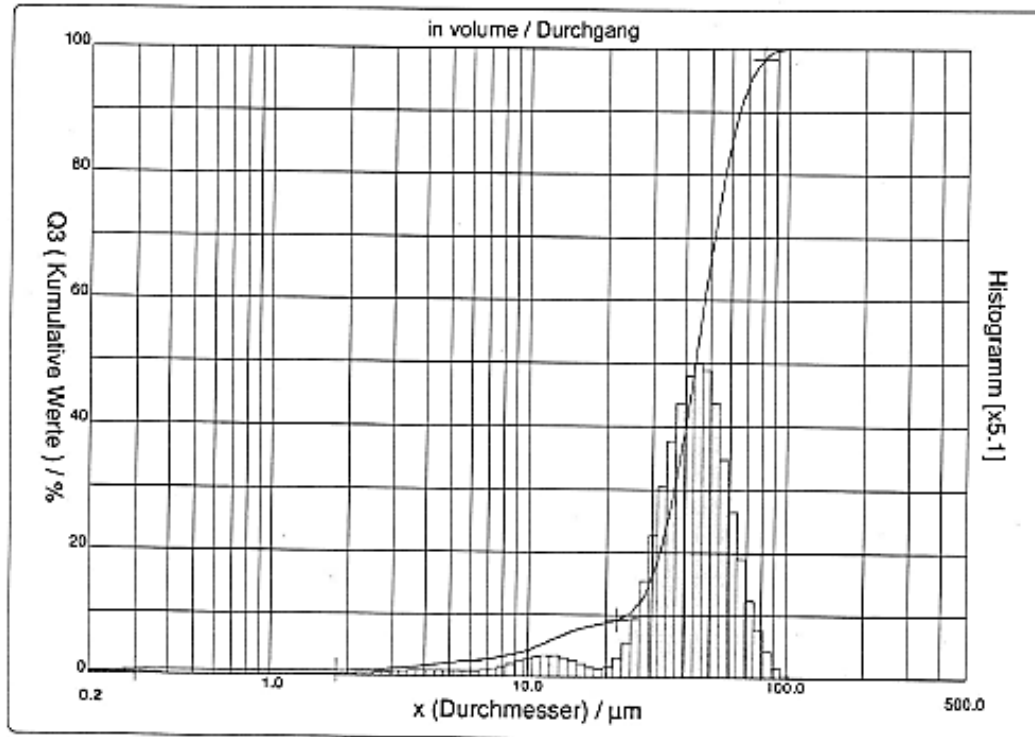
Bezeichnung : V-1070/1/1
 Produkt : Ni 99,7%
 Kunde : PROLÜKS
 Kommentar : 20 - 63 µm
 Flüssigkeit : Wasser
 Dispergiermittel :
 Benutzer 1 : TLS
 Firma : TLS Technik
 Ort : Bitterfeld
 Datum : 23.07.2019 Zeit : 05:23:48
 Messung Nummer : 7867 (7815)
 Database name : CilasDB1

Ultraschall : 60 s (+M.)
 Obscuration : 13 %
 Durchmesser 10% : 23.97 µm
 Durchmesser 50% : 43.70 µm
 Durchmesser 90% : 64.13 µm
 Fraunhofer :
 Dichte/Formfaktor : -----
 Spez. Oberfläche : -----
 Verdünnung : Nein / Nein
 Mess./Spülz. : 30s/60s/9
 SOP name : 990L 5.00

Benutzerdefinierte Durchmesser						in volume / Durchgang				
x	0.20	0.50	1.00	2.00	3.20	4.00	5.00	6.00	8.00	10.00
Q3	0.36	0.81	0.81	0.90	1.35	1.77	2.22	2.58	3.27	4.37

x	15.00	20.00	32.00	45.00	63.00	112.0	224.0	315.0	400.0	500.0
Q3	7.50	8.78	19.38	53.50	88.94	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

x : Durchmesser / µm Q3 : kumulative Werte / % q3 : density distribution



Ek-2: Titanyum Tozlarının Boyut Dağılımları



Korngrößenmessung

CILAS 990 Naß

Meßbereich : 0.20 µm - 500.00 µm / 70 Klassen

Bezeichnung : V - 0256 / 4
 Produkt : Ti Gd1
 Kunde : PROLÜKS
 Kommentar : 20 - 63µm
 Flüssigkeit : Wasser
 Dispergiermittel :
 Benutzer 1 : TLS
 Firma : TLS Technik
 Ort : Bitterfeld
 Datum : 25.07.2019 Zeit : 08:41:36
 Messung Nummer : 7910 (7907)
 Database name : CilasDB1

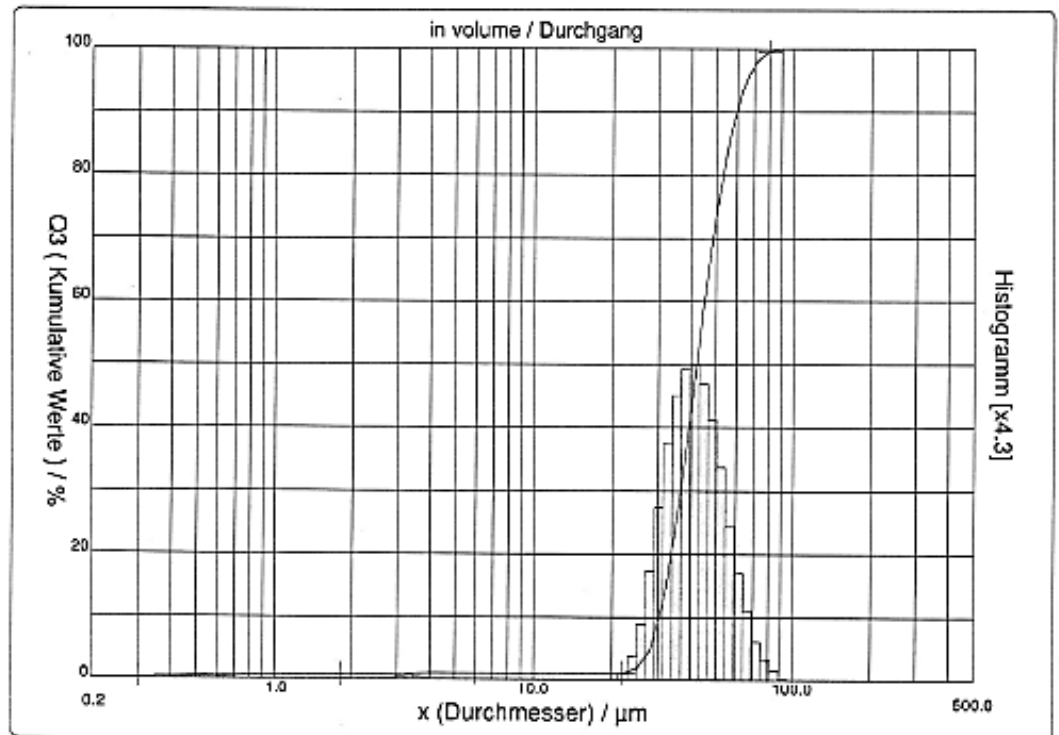
Ultraschall : 60 s (+M.)
 Obscuration : 12 %
 Durchmesser 10% : 30.28 µm
 Durchmesser 50% : 42.20 µm
 Durchmesser 90% : 59.98 µm
 Fraunhofer
 Dichte/Formfaktor : -----
 Spez. Oberfläche : -----
 Verdünnung : Nein / Nein
 Mess./Spülz. : 30s/60s/9
 SOP name : 990L 5.00

Benutzerdefinierte Durchmesser

in volume / Durchgang

x	0.20	0.50	1.00	2.00	3.20	4.00	5.00	6.00	8.00	10.00
Q3	0.21	0.61	0.81	0.81	0.88	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
x	15.00	20.00	32.00	45.00	63.00	112.0	224.0	315.0	400.0	500.0
Q3	1.15	1.15	13.67	59.54	93.26	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

x : Durchmesser / µm Q3 : kumulative Werte / % q3 : density distribution



Ek-3: Zirkonium Tozlarının Boyut Dağılımları



Korngrößenmessung

CILAS 990 Naß

Meßbereich : 0.20 µm - 500.00 µm / 70 Klassen

Bezeichnung : V-0238/4
 Produkt : Zr 702
 Kunde : PROLÜKS
 Kommentar : 15 - 50 µm
 Flüssigkeit : Wasser
 Dispergiermittel :
 Benutzer 1 : TLS
 Firma : TLS Technik
 Ort : Bitterfeld
 Datum : 23.07.2019 Zeit : 08:07:26
 Messung Nummer : 7866 (7816)
 Database name : CilasDBI

Ultraschall : 60 s (+M.)
 Obscuration : 15 %
 Durchmesser 10% : 10.64 µm
 Durchmesser 50% : 28.20 µm
 Durchmesser 90% : 45.88 µm
 Fraunhofer
 Dichte/Formfaktor :
 Spez. Oberfläche :
 Verdünnung : Nein / Nein
 Mess./Spülz. : 30s/60s/9
 SOP name : 990L 5.00

Benutzerdefinierte Durchmesser

in volume / Durchgang										
x	0.20	0.50	1.00	2.00	3.20	4.00	5.00	6.00	8.00	10.00
Q3	0.06	0.25	0.51	0.74	1.14	1.58	2.30	3.24	5.70	8.89

x	15.00	20.00	32.00	45.00	63.00	112.0	224.0	315.0	400.0	500.0
Q3	17.69	27.71	61.45	89.06	99.45	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

x : Durchmesser / µm Q3 : kumulative Werte / % q3 : density distribution

