

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI**

**NİTİ+ND VE NİTİ+LA TOZLARININ MEKANİK ÖĞÜTME
SONRASI BORO-SİNERLEME YÖNTEMİ İLE NUMUNE
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CEYLAN KARABUDAK

DENİZLİ, HAZİRAN - 2023

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI**



**NİTİ+ND VE NİTİ+LA TOZLARININ MEKANİK ÖĞÜTME
SONRASI BORO-SİNERLEME YÖNTEMİ İLE NUMUNE
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CEYLAN KARABUDAK

DENİZLİ, HAZİRAN - 2023

**Bu tez çalışması PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL
ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNASYON BİRİMİ tarafından
2022FEBE025 nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

CEYLAN KARABUDAK

ÖZET

**NİTİ+ND VE NİTİ+LA TOZLARININ MEKANİK ÖĞÜTME SONRASI
BORO-SİNERLEME YÖNTEMİ İLE NUMUNE ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
CEYLAN KARABUDAK
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. SİNAN AKSÖZ)
(EŞ DANIŞMAN:DR. ÖĞR. ÜYESİ NİMET KARDEŞ SEVER)
DENİZLİ, HAZİRAN - 2023**

Günümüzde, sahip oldukları benzersiz özellikler nedeniyle, şekil hafızalı alaşımların (ŞHA) kullanımı farklı teknik alanlarda giderek yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu çalışmada; ŞHA'dan NiTi tozlarına, nadir toprak elementlerinden olan Neodimyum (Nd) ve Lantanyum (La) tozları MA yöntemi ile eklenmiştir. Numune üretimlerinde NiTi + ağ. %7, %10, %13 oranlarında Nd tozları ve NiTi + ağ. %1, %3, %5 oranlarında La tozları 300dk sürede mekanik öğütme ile ilave edilmiştir. Öğütülen tozlar ise NiTi+Nd toz karışımı için ~600 MPa basınç altında oda sıcaklığında preslenmiştir. Pres işleminden sonra numuneler kademeli olarak boro-sinterleme yöntemi kullanılarak, nihai sinterleme işlemi 1000°C'de 60dk olarak yapılmıştır. NiTi + La tozları ise ~450MPa basınçta oda sıcaklığında preslenmiş, kademeli olarak yapılan boro- sinterleme işlemi sonrasında nihai sinterleme 900°C 'de 60dk sürede yapılmıştır. Tozların ve üretilen numunelerin sonrasında mikroyapı analizleri ve karakterizasyonu için Optik Mikroskop, FESEM, EDS, XRD ve DSC analizleri kullanılmıştır. NiTi + Nd numunelerinde ilave edilen Nd artışı ile martenzit başlangıç sıcaklığında ve sertlikte artış gözlenmiştir. Ayrıca NiTi + La tozlarına ilave edilen La oranının artması ile dönüşüm sıcaklığının kaybolduğu ve artan La oranına bağlı olarak sertlikte artışın olduğu gözlenmiştir. Boro-sinterleme yöntemiyle numuneler bor tuzunun içine yerleştirilerek, numunelerin oksitlenmeden ve homojen olarak sinterlenmesi sağlanmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: Şekil Hafızalı Alaşımlar, NiTi Alaşımı, Boro-Sinterleme, Neodimyum, Lantanyum. Mekanik Öğütme

ABSTRACT

SAMPLE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF NITI+ND AND NITI+LA POWDERS BY BORO-SINTERING METHOD AFTER MECHANICAL GRINDING

MSC THESIS

CEYLAN KARABUDAK

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING**

**(SUPERVISOR:ASSOC.PROF.DR SİNAN AKSÖZ)
(CO-SUPERVISOR:ASSIST. PROF. DR. NİMET KARDEŞ SEVER)
DENİZLİ, JUNE 2023**

Nowadays, due to the unique properties they have, the use of shape memory alloys has become increasingly widespread in different technical fields. In this study; Neodymium (Nd) and Lanthanum (La) powders, which are rare earth elements, were added to NiTi powders from SMA by MA method. In sample productions, NiTi+ wt 7%, 10%, %13 Nd powders and NiTi+wt 1%, 3%, 5% La powders added by mechanical grinding with 300 min. The ground powders were pressed at room temperature under ~600 MPa pressure of NiTi+Nd powder alloy. After pressing, the samples were boro-sintered gradually, and the final sintering process took 60 minutes at 1000°C. NiTi+La powders were pressed at room temperature at ~450MPa pressure, and after the gradual boro-sintering process, the final sintering took 60 minutes at 900°C. Optical Microscope, FESEM, EDS, XRD,DSC analyzes were used for microstructure analyses and characterization of powders and samples. An increase in martensite starting temperature and hardness was observed with the increase of Nd added in NiTi+Nd samples. In addition, it was observed that the transformation temperature dissappeared with the increase of La ratio added to NiTi+La powders, and an increase in hardness was observed depending on the increasing La ratio. By placing the samples in boron salt with boro-sintering method, the samples were sintered homogeneously and without oxidation.

**KEYWORDS: Shape Memory Alloys, NiTi Alloys, Boro-Sintering
,Neodymium, Lanthanum, Mechanical Grinding**

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. TOZ METALURJİSİ (T/M).....	4
2.1 Toz Metalurjisi	4
2.1.1 T/M'nin Avantaj ve Dezavantajları	5
2.2 Toz Üretim Yöntemleri	7
2.2.1 Mekanik Üretim Yöntemleri.....	7
2.2.2 Kimyasal Toz Üretim Yöntemleri	9
2.2.3 Atomizasyon Yöntemleri.....	11
2.3 Tozun Sıkıştırılması	14
2.4 Sinterleme.....	15
3. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR.....	19
3.1 Şekil Hafıza Etkisi.....	19
3.2 Şekil Hafıza Özelliği Gösteren Alaşımlar	19
3.3 Şekil Hafızalı Alaşımlarda Martenzitik Dönüşüm Termodinamiği ...	21
3.4 Şekil Hafızalı Alaşımlarda Süperelastiklik Özelliği.....	23
3.5 Nikel-Titanyum Faz Diyagrı	25
3.6 Nikel-Titanyum Şekil Hafızalı Alaşımın Kristal Yapısı	26
3.7 Şekil Hafızalı Alaşımların Kullanım Alanları	28
4. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ.....	34
4.1 Nadir Toprak Elementlerinin Özellikleri.....	34
4.2 Neodimyum (Nd)	36
4.3 Lantanyum (La).....	37
5. BORLAMA	39
5.1 Katı Ortamda Borlama	39
5.2 Sıvı Ortamda Borlama	40
5.3 Gaz Ortamda Borlama	40
5.4 Boro-Sinterleme	40
6. TEZ ÇALIŞMASI VE ÖZGÜN DEĞERLER.....	41
6.1 Ni-Ti-Nd Alaşımı Literatür Çalışması	41
6.2 Ni-Ti-La Literatür Çalışması.....	41
6.3 Çalışmanın Literatüre Katkısı.....	41
7. MATERYAL VE METOT	43
7.1 Kullanılan Malzemeler	44
7.1.1 Önalaşımli NiTi Tozları.....	45
7.1.2 Nd Tozları	45

7.1.3	La Tozları.....	46
7.2	Mekanik Öğütme İşlemleri.....	47
7.2.1	NiTi + Nd Tozların Mekanik Alaşımlama Süreci	49
7.2.2	NiTi+La Tozlarının Mekanik Alaşımlama Süreci	57
7.2.3	NiTi+Nd Alaşımının Preslenmesi.....	65
7.2.4	NiTi+La Tozların Preslenmesi.....	67
7.3	Boro-Sinterleme	70
7.3.1	Preslenen NiTi+Nd ve NiTi+La Numunelerinin Boro- sinterlenmesi	71
7.4	Sertlik Ölçümleri	74
7.5	Metalografik İşlemler	74
7.6	Üretilen Numunelerin Karakterizasyonları	76
8.	BULGULAR	79
8.1	Boro-Sinterleme Sonrasında NiTi+Nd Alaşımının Karakterizasyonu	79
8.1.1	FESEM ve EDS Analizi	79
8.1.2	XRD Analizi	82
8.1.3	DSC Analizi.....	83
8.1.4	Sertlik Analizi	86
8.2	Boro-Sinterleme Sonrasında NiTi+La Alaşımının Karakterizasyonu	87
8.2.1	FESEM ve EDS Analizi	87
8.2.2	XRD Analizi	91
8.2.3	DSC Analizi.....	91
8.2.4	Sertlik Analizi	94
9.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	96
10.	KAYNAKÇA	99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: T/M ile parça üretimi işlem basamakları (Orhan ve diğ. 2007).	5
Şekil 2.2: Bilyalı öğütme cihazıyla mekanik toz üretim tekniği (Ayata 2014)...	9
Şekil 2.3: Isıl karbonil bozunması yöntemi ile üretilen Ni tozları(Taramalı elektron mikroskop görüntüsü) (Cerit 2016).....	10
Şekil 2.4: Gaz atomizasyonu yöntemi (German 1984).	11
Şekil 2.5: Su ve sıvı atomizasyonu yöntemi (German 1984).....	12
Şekil 2.6: Döner elektrot ile savurmalı atomizasyon şematik gösterimi (German 1984).	13
Şekil 2.7: Ergiyik patlatma yöntemi (German 1984).	13
Şekil 2.8 : Toz presleme işlemi (German 1984).	14
Şekil 2.9: Pres kalıbı şematik gösterimi (German 1984).	15
Şekil 2.10: Sıvı faz sinterlemesi (German 2009).	16
Şekil 2.11: Sinterleme aşamaları (Cerit 2006).	18
Şekil 3.1: Tek yönlü (a) ve çift yönlü (b) şekil hafıza etkisi (Söylemez 2009)	19
Şekil 3.2: Şekil hafıza ve süperelastiklik özelliği(Otsuka ve Kakeshita 2002).	21
Şekil 3.3: Östenit ve martenzit faz arasındaki dönüşüm (Yaşar 2006).	22
Şekil 3.4: Östenitik-martenzitik faz dönüşümünü gösteren histerezis eğrisi (Söylemez 2009).	23
Şekil 3.5: ŞHA'da süperelastiklik özelliği (Söylemez 2009).....	24
Şekil 3.6: Sabit yük altında şekil bellek etkisi ve sabit sıcaklıkta ideal süperelastisite eğrisi (Söylemez 2009).....	25
Şekil 3.7: B ₂ ve Ti ₃ Ni ₄ fazlarını içeren TiNi faz diyagramı (Dilibal 2005).	26
Şekil 3.8: Martenzit dönüşüm öncesine ait kristal yapı (Ryhanen ve diğ. 1998).	27
Şekil 3.9: Monoklinik kafes yapısı (Ryhanen ve diğ. 1998).....	28
Şekil 3.10: Hidrolik bağlantı bileziği (Gilbertson 2000).	29
Şekil 3.11: NiTi ince film ile üretilen mikrovalf (Otsuka ve diğ. 1998).....	30
Şekil 3.12: Ni-Ti otomatik yağ seviyesi ayarlama parçası (Otsuka ve diğ,1998).	30
Şekil 3.13: Ni-Ti yay kullanılan mikro tutucu (Janocha 1999).....	31
Şekil 3.14: Stentlerde kullanılan Ni-Ti teller (Otsuka ve diğ. 1998).	31
Şekil 3.15: Biyomalzeme olarak ortodontide kullanılan Ni-Ti plakalar (Otsuka ve diğ,1998).	32
Şekil 3.16: Diş tedavisinde kullanılan Ni-Ti diş eğeleri (Dilibal 2016).	32
Şekil 3.17: Diş tellerinde kullanılan şekil hafızalı Ni-Ti alaşımı (Akgün 2003).	33
Şekil 3.18: Uçak tekerlerinde kullanılan ŞHA'lar (Lecce ve Concilio 2021). 33	
Şekil 4.1: Periyodik tabloda nadir toprak elementlerinin yerleşimi (Tenmak Naten NTE Araştırma Enstitüsü 2023).....	35
Şekil 4.2: Neodimyum elementi (Yang ve diğ. 2017).	36
Şekil 4.3: Lantanyum elementi (Yang ve diğ.2017).	37
Şekil 7.1: Yapılan deneysel çalışmalara ait iş akış şeması.....	43
Şekil 7.2: a) NiTi tozu, b) Nd tozu, c) La tozu.....	44
Şekil 7.3: 41,3µm önalaşımli NiTi tozlarına ait FESEM görüntüsü a) 1000X büyütme b) 2000X büyütme.....	45

Şekil 7.4: Nd Tozu, a) 400X büyütme, b) 2000X büyütme	46
Şekil 7.5: La Tozu a) 400X büyütme b) 2000X büyütme.....	47
Şekil 7.6: a) Gezegen tipi öğütücü, b) Bilyalar, c) Seramik kaplar ile birlikte.	48
Şekil 7.7: Mekanik alaşımlanan NiTi+Nd Tozları, a) 30dk öğütme, b) 60dk öğütme, c) 60dk alkollü öğütme, d)120dk öğütme, e) 180dk öğütme, f) 240dk öğütme, g) 300dk öğütme, h) 360dk öğütme ...	49
Şekil 7.8: a) NiTi+Nd 30dk öğütmeye ait FESEM görüntüsü, b) EDS analizi verileri.....	50
Şekil 7.9: a) NiTi+Nd 60 dk öğütmeye ait FESEM görüntüsü, b) EDS analizi verileri.....	51
Şekil 7.10: a) NiTi+Nd 120dk öğütmeye ait FESEM görüntüsü, b) EDS analizi verileri.....	52
Şekil 7.11: a) NiTi+Nd 180dk öğütmeye ait FESEM görüntüsü, b) EDS analizi verileri.....	53
Şekil 7.12: a) NiTi+Nd 240dk öğütmeye ait FESEM görüntüsü, b) EDS analizi verileri.....	54
Şekil 7.13: a) NiTi+Nd 300dk öğütmeye ait FESEM görüntüsü, b) EDS analizi verileri.....	55
Şekil 7.14: a) NiTi+Nd 360dk öğütmeye ait FESEM görüntüsü, b) EDS analizi verileri.....	56
Şekil 7.15: MA ile üretilen NiTi+Nd tozlarına ait XRD grafikleri.....	57
Şekil 7.16: MA uygulanan NiTi+La tozları a) 30dk öğütme, b) 60dk öğütme, c) 120dk öğütme, d) 180dk öğütme, e) 240dk öğütme, f) 300dk öğütme, g) 360dk öğütme.....	58
Şekil 7.17: a) NiTi+La 30dk öğütme sonrasına ait FESEM görüntüsü, b)FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS verileri.....	59
Şekil 7.18: a) NiTi+La 60dk öğütme sonrasına ait FESEM görüntüsü, b)FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS verileri.....	60
Şekil 7.19: a) NiTi+La 120dk öğütme sonrasına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS verileri.....	60
Şekil 7.20: a) NiTi+La 180dk öğütme sonrasına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS verileri.....	61
Şekil 7.21: a) NiTi+La 240dk öğütme sonrasına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS verileri.....	62
Şekil 7.22: a) NiTi+La 300dk öğütme sonrasına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS verileri.....	63
Şekil 7.23: a) NiTi+La 360dk öğütme sonrasına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS verileri.....	64
Şekil 7.24: MA ile üretilen NiTi+La tozlara ait XRD grafikleri	65
Şekil 7.25: NiTi+Nd tozlarının preslenmesi	66
Şekil 7.26: Preslenmiş ağ. NiTi+ %7 Nd içeren ham numuneler	66
Şekil 7.27: Preslenmiş ağ NiTi+ %10Nd içeren ham numuneler	67
Şekil 7.28: Preslenmiş ağ. NiTi+ %13Nd içeren ham numuneler	67
Şekil 7.29: NiTi+La tozlarının preslenmesi	68
Şekil 7.30: Preslenmiş ağ. NiTi+ %1La içeren ham numuneler	68
Şekil 7.31: Preslenmiş ağ. NiTi+ %3La içeren ham numuneler	69
Şekil 7.32: Preslenmiş ağ. NiTi+ %5La içeren ham numuneler	69
Şekil 7.33: Sinterleme fırını	70
Şekil 7.34: NiTi+Nd alaşımına ait boro-sinterleme reçetesi.....	71

Şekil 7.35: Seramik krozelere yerleştirilen NiTi+Nd ve NiTi+La numunelerinin görüntüsü.....	72
Şekil 7.36: Sinterleme fırınına yerleştirilen NiTi+Nd ve NiTi+La numunelerinin görüntüsü.....	72
Şekil 7.37: NiTi+La alaşımına ait boro-sinterleme reçetesi.....	73
Şekil 8.1: NiTi+ ağ. %7Nd alaşımına ait 250X FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri	79
Şekil 8.2: NiTi+ ağ. %7Nd alaşımına ait FESEM görüntüsü b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri	80
Şekil 8.3: NiTi+ %10Nd alaşımına ait FESEM görüntüsü b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri	80
Şekil 8.4: NiTi+%10Nd alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri	81
Şekil 8.5: NiTi+%13Nd alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri	81
Şekil 8.6: NiTi+%13Nd alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri	82
Şekil 8.7: NiTi+Nd numunelerine ait XRD grafiği.....	83
Şekil 8.8: Önalaşımli NiTi alaşım tozlarına ait DSC grafiği	84
Şekil 8.9: %7Nd içeren NiTi+Nd alaşımına ait DSC grafiği	84
Şekil 8.10: %10Nd içeren NiTi+Nd alaşımına ait DSC grafiği	85
Şekil 8.11: %13Nd içeren NiTi+Nd alaşımına ait DSC grafiği	85
Şekil 8.12: NiTi+Nd alaşımına ait sertlik değerleri (HRC)	86
Şekil 8.13: NiTi+%1La alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri	87
Şekil 8.14: NiTi+%1La alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri	88
Şekil 8.15: NiTi+%3La alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri	89
Şekil 8.16: NiTi+%3La alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri	89
Şekil 8.17: NiTi+%5La alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi	90
Şekil 8.18: a) NiTi+%5La alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri	90
Şekil 8.19: NiTi+La alaşımına ait XRD grafiği	91
Şekil 8.20: Önalaşımli NiTi tozuna ait DSC grafiği	92
Şekil 8.21: %1La içeren NiTi+La alaşımına ait DSC grafiği	92
Şekil 8.22: %3La içeren NiTi+La alaşımına ait DSC grafiği	93
Şekil 8.23: %5La içeren NiTi+La alaşımına ait DSC grafiği	94
Şekil 8.24: NiTi+La alaşımına ait sertlik değerleri grafiği	95

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Şekil hafızalı alaşımlara ait martenzit dönüşüm sıcaklıkları ve histerezis değerleri (Funakubo 1987).....	20
Tablo 4.1: Nadir toprak elementleri (Gupta ve diğ. 2004).....	34
Tablo 7.1: NiTi+Nd alaşımı toz oranları.....	46
Tablo 7.2 : NiTi+La alaşımı toz oranları	47
Tablo 7.3: NiTi+Nd alaşımı toz oranları.....	49
Tablo 7.4 : NiTi+La alaşımı toz oranları	57
Tablo 8.1: NiTi+Nd numunelerine ait sertlik değerleri	86
Tablo 8.2: NiTi+La numunelerine ait sertlik değerleri	94

SEMBOL LİSTESİ

ŞHA	:	Şekil Hafızalı Alaşım
Ni	:	Nikel
Ti	:	Titanyum
Nd	:	Neodimyum
La	:	Lantanyum
MA	:	Mekanik Alaşımlama
FESEM	:	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	:	X-Işını Difraktometresi
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDS	:	Enerji Dağılım Spektroskopisi
HRC	:	Rockwell Sertlik
T/M	:	Toz Metalurjisi Yöntemi
Au	:	Altın
Cd	:	Kadmiyum
Fe	:	Demir
C	:	Karbon
Co	:	Kobalt
Mo	:	Molibden
Sn	:	Kalay
Mg	:	Magnezyum
Al	:	Alüminyum
Mn	:	Mangan
Si	:	Silisyum
Pt	:	Platin
Pd	:	Paladyum
Cu	:	Bakır
Be	:	Berilyum
NiTiM	:	Nikel Titanyum Martenzit Fazı
NiTiA	:	Nikel Titanyum Östenit Fazı
Mf	:	Martenzit Bitiş Sıcaklığı
Ms	:	Martenzit Başlangıç Sıcaklığı
As	:	Östenit Başlangıç Sıcaklığı

Af	:	Östenit Bitiş Sıcaklığı
°C	:	Derece
µm	:	Mikrometre
MPa	:	Megapaskal
Nm	:	Nanometre
Tm	:	Ergime Sıcaklığı
Dk	:	Dakika



ÖNSÖZ

Tez çalışmamı yapabilmek adına malzeme ve hizmet alımlarında bana yardımcı ve destek olan Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeler Koordinatörlüğü birimine teşekkürlerimi sunarım.

Tezin başlangıcından itibaren bana yol gösteren, önüme çıkan her engeli karşı pozitif bakış açısıyla bakmamı sağlayan, gerek maddi gerekse manevi desteklerini esirgemeyen çok sayın ve kıymetli hocam ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Sinan AKSÖZ'e büyük bir minnetle en içten teşekkürlerimi sunarım.

İkinci eş danışmanım olan, her durumda desteğini hissettiğim ve her durumda yol gösteren, farklı bakış açısıyla durumlara bakabilmemi sağlayan çok değerli hocam Sayın Dr. Öğretim Üyesi Nimet Kardeş SEVER hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi yaparken karşılaştığım sorunlarda yardımını benden esirgemeyen ve değerli vaktini ayıran sayın Doç. Dr. Yavuz KAPLAN hocama teşekkürlerimi sunarım.

Bütün tez süresince, hiçbir zaman desteğini ve değerli yardımlarını benden esirgemeyen ve aile gibi hissettiren sevgili arkadaşlarım Rıdvan ARSLAN'a, Hasan DURAN'a, Ahmet Semih KIŞLA'ya ve Nurcihan KISAOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, bana her daim kapılarını açık tutan, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen AKSÖZ ARGE'ye, çalıştığım şirketim ERİKOĞLU ENDÜSTRİ HOLDİNG'e, kalıp aşamasında desteğini esirgemeyen SAĞLAM METAL'e en büyük teşekkürlerimi sunarım.

Tezime en ufak noktada bir katkısı bulunan, her türlü yardımını desteğini esirgemeyen, bu hala gelmesine vesile olan herkese en içten teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Son olarak, her durumda yanımda olan ve bana destek veren, beni bugünlere getirmek için elinden gelenin en iyisini yapan, umutsuzluğa kapıldığımda varlığıyla güç bulduğum sevgili aileme teşekkürlerimi sunar, onları çok sevdiğimi bir kez daha söylemek isterim.

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknolojiyle beraber üretilen ürünler de bu doğrultuda değişim ve dönüşüm geçirmektedir. Üretilen ürünlerin daha az maliyetli olması bir yana, daha kaliteli ve hassas, ürünler ortaya çıkarmak için farklı üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Bu üretim yöntemleri ile daha yüksek mukavemete sahip malzemeler elde edilmektedir. İki veya daha fazla sayıda metal tozunu birleştirerek alaşımlandırma yöntemiyle mikron boyutlarında tozların yeni ürün oluşturması farklı kullanım alanları yaratmaktadır. T/M yöntemi de bu yöntemlerden birisi olup, metal tozlarının üretimi ve bu tozların istenilen parça şekline dönüştürülmesi işlemidir. Bu yöntemde tozlar, farklı toz üretim yöntemleri ile üretilerek, tozların karıştırılması, preslenmesi ve sinterleme işlemleri ile istenilen parçanın elde edilmesiyle son bulmaktadır (Kaya 2008).

T/M döküm, sprey biriktirme gibi geleneksel yöntemlere göre daha hassas bir yöntemdir. Geleneksel yöntemlerle üretim yapılırken kullanılan ex-sitü (dış kaynak) yöntemi, malzemelerde kimyasal reaksiyon gerçekleşmeden meydana gelir. T/M’de in-sitü yöntemi (iç kaynak) ise malzemeler arasında kimyasal reaksiyon gerçekleşerek üretim yapmaya olanak verdiği için dolayısı ile, daha mukavemetli, hassas, karmaşık parçalar üretmeye elverişlidir (Reddy ve diğ. 2007).

T/M ile toz üretiminde birçok yöntem mevcuttur. Bu yöntemler mekanik, kimyasal ve atomizasyon olarak kendi içinde ayrılmaktadır. Mekanik işlemlerde toz , bilya ve cidar arasında sürekli olarak kırılma ve parçalanma ile toz üretimi gerçekleştirilir. Kimyasal yöntemlerde daha çok metal tozları arasında kimyasal tepkimler gerçekleştirilerek üretim sağlanır. Atomizasyon yönteminin mantığı ise, ergimiş metale bir püskürtücü yardımı ile su, hava veya gaz püskürtülerek toz taneciklerinin oluşmasını sağlamaktır (Koch 1970).

Yaygın olarak kullanılan mekanik alaşımlama (MA) yöntemi iki veya daha fazla tozun bir arada alaşımlanmasına olanak sağlar. Bu yöntemle teknoloji bakımından üstün özelliklere sahip malzeme üretimi gerçekleştirilir. MA yönteminde farklı tiplerde öğütücüler (yatay, spex, gezegen) kullanılır. Alaşımlama işlemi yapılırken toz-yüzey-

bilya arasında oluşan çarpışmalar sayesinde, devam eden kırılma ve soğuk kaynaklanma sonucunda kompozit toz yapıları meydana gelir. (Hausner ve Smith 1973). Mekanik alaşımlama yönteminde, malzemelerin presleme ve sinterlenme kabiliyetlerini arttırmak için farklı boyutta tozlar kullanılmaktadır. Bu şekilde tozlar daha yüksek paketleme yoğunluğuna ulaşabilmektedir (Cerit 2016).

Yaygın T/M uygulamalarından olan Nikel-Titanyum (NiTi) alaşımları farklı oranlarda ve farklı metal tozlarıyla birleştirilerek, birçok uygulama alanında yarar sağlamaktadır. Tek bir malzemenin farklı ihtiyaçları tek seferde karşılaması için Şekil Hafızalı Alaşımlar (SHA) olarak adlandırılan ve belirli sıcaklıklar arasında dönüşüm gösteren bu alaşımlar metalik malzeme grubunu oluşturmaktadır. Şekil hafıza özellikleri düşük sıcaklıkta plastik olarak deforme edildikten sonrasında daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ilk şeklini hatırlayarak dönüşüm gösterme eğilimindedir (Borges 2013).

Şekil hafızalı NiTi alaşımlarında ilk keşif 1980 yılında Adolf Martens adlı bilim adamı tarafından çelik malzemelerde martenzitik faz dönüşümü olarak saptanmıştır. Bu malzemeler üzerindeki ilk metalürjik incelemeler 1900'lü yılların başlarında yapılmaya başlanmıştır. 1930'lu yıllara gelindiğinde sıcaklık ve uygulanan gerilimin etkisiyle daha fazla oranda şekil değiştiren malzemeler keşfedilmiştir. 1932'li yılların başlarında, A. Ölander tarafından altın kadmiyum (Au-Cd) alaşımına uygulanan ısı işlemler sırasında fark edilen ve sonrasında büyük oranda şekil değişimi göstererek pseudoelastik özellik gösteren bu malzemenin, belirli sıcaklık aralıklarında olduğunu keşfetmiştir. 1937 yılında A.Greninger ve V. Mooradian, CuSn ve CuZn alaşımları için ilk martenzitik faz dönüşümünü gözlenmiştir. 1949 yılında Kurdjumov&Kandros tarafından Altın-Kadmiyum (Au-Cd) alaşımı için termoelastik martenzitik faz dönüşümü raporlanmıştır. 1951 yılına gelindiğinde Chang and Read tarafından Au-Cd alaşımında yapılan çalışmalarda difüzyonsuz dönüşüm gözlenmiştir. Aynı zamanda ilk kez histeresiz eğrisi raporlanmıştır. 1967 yılında ise W.J. Buehler and F. Wang tarafından Deniz Harp Laboratuvarında (Naval Ordnance Laboratory) Nikel-Titanyum alaşımının şekil hafıza özelliği keşfedilmiştir. NiTi SHA'lar Nitinol ismini keşfedilen bu laboratuvardan (Naval Ordnance Laboratory) almaktadır (Borges 2013).

1968’li yıllarda H. Schuerch tarafından uzay uygulamaları alanında çalışmalar yapılmıştır. Medikal alanda süperelastik ortodontik ilk implant çalışması ile 1969 yılında G. Andreasen tarafından yapılmıştır. 1970’li yıllarda F-14 savaş uçaklarında kullanılan şekil hafızalı kaplinler üretilmiştir. 1986 yıllarında elektroniklerde kullanılan ilk şekil hafızalı aktüatörlerin üretimi gerçekleştirilmiştir (Benefan 2020).

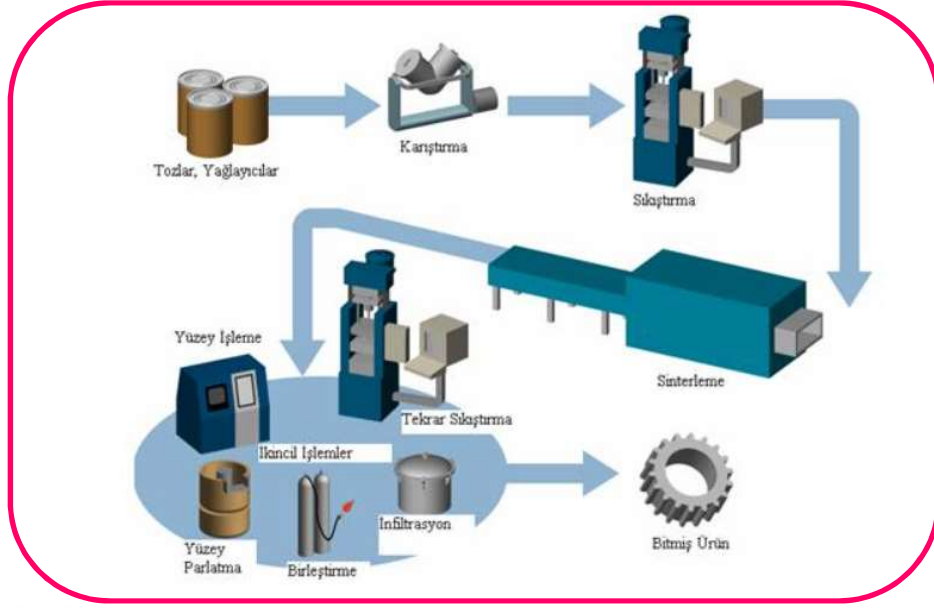
On bölüm olarak hazırlanan bu tez çalışmasında, ilk bölüm olan giriş kısmında T/M ve ŞHA hakkında genel bir bilgi verilmiştir. İkinci bölümde, T/M’den ve toz üretim yöntemlerinden bahsedilmiştir. T/M’nin avantajları ve dezavantajları hakkında bilgi verilmiş olup, toz metalürjisi işlem basamaklarından olan presleme ve sinterleme aşamaları açıklanmıştır. Üçüncü bölümde tezin ana konusu olan ŞHA, şekil hafıza etkisi, ŞHA’da martenzitik faz dönüşümü, süperelastiklik, NiTi ŞHA ve ŞHA’nın kullanım alanlarına yer verilmiştir. Dördüncü bölümde, teze eklenen nadir toprak elementlerinden olan Nd ve La hakkında genel bilgilere değinilmiştir. Beşinci bölümde borlama işleminden bahsedilmektedir. Altıncı bölüm literatürde yapılan çalışmalar ve bu tezde yapılmış olan çalışmanın literatüre olan katkısına değinilmiştir. Tezin yedinci bölümü materyal ve methodu açıklamakta olup, mekanik alaşımlama, presleme, boro-sinterleme aşamaları hakkında bilgiler vermektedir. Ayrıca tozlara ait ve ham numunelere ait karakterizasyon hakkında da bilgilere yer verilmiştir. Sekizinci bölüm, numunelerin boro-sinterleme aşamalarından sonraki karakterizasyon ile elde edilen verilerin ve bulguların yorumlanmasını içermektedir. Dokuzuncu bölümde sonuçlar ve tartışma kısmına yer verilmiştir. Onuncu bölümde kaynakçaya yer verilmiştir.

2. TOZ METALURJİSİ (T/M)

2.1 Toz Metalurjisi

T/M, iki veya daha fazla miktarda tozun birleştirilmesiyle oluşan ve tarih öncesinden beri var olan uygulamalara dayanan bir yöntemdir. Delhi’de bulunan demir sütunlar, eski Mısır uygulamaları buna örnektir. Modern T/M yöntemi 1920’li yıllarda tungsten karbür üretimi ile başladı ve yatak malzemesi olarak kullanılan ve gözenekli yapıda olan bronz burç üretimiyle devam etti. İkinci Dünya Savaşı yıllarında, demir ve demirdışı metallerde ve hatta kompozit malzemeler için yüksek çeşitlilikte önemli oranda ilerleme kaydedildi ve bu ilerleme 1960’lı yılların sonlarına kadar devam etti. O dönemde T/M yönteminin yüksek oranda ilerleme kaydetmesinde önemli olan üç etken ekonomik üretim, eşsiz özellikler ve sınırlandırılmış proseti. İlk olarak T/M süreci hızlı, ekonomik ve yüksek hacimde üretime olanak vermektedir. Bununla beraber, bir çok konsolidasyon tekniği vardır ve tozlar bu yöntemle levha haline getirilebilir, extrüzyon ile bar haline getirilebilir, farklı şekillerde ve geometride parça üretimi gerçekleştirilebilir. Son yüzyıllarda gelişen toz dövme teknolojisinde, geleneksel dövme işlemleriyle karşılaştırıldığında daha hassas parçalar ortaya çıktığı görülmüştür (Suryanarayana 2001).

Son yıllarda gelişen ve yüksek oranda ilerleme gösteren T/M’de, toz üretim yöntemleri ile ilgili önemli gelişmeler olmuştur. Üstün özelliklere sahip yeni tip tozlar, daha büyük boyutlarda ve daha yüksek mukavemetli parça üretimine olanak sağlamaktadır. Üretilmiş olan orijinal yapıdaki tozların karakterizasyonlarının kontrol edilmesi, sinterlenmiş parçaların yapısında daha akıllı sinterlemeyi mümkün kılmıştır. Yüksek yoğunluğa sahip malzemelerdeki üretim zorlukları, T/M yöntemi ile daha homojen bir yapıda mikroyapı elde etmeyi sağlamıştır. Çok fazlı kompozit malzemeler geniş kombinasyonlar ile T/M yöntemi kullanılarak ekonomik olarak üretilebilir. Amorf, mikrokristal ve yarı kararlı yapıda dengede olmayan malzemeler de T/M yöntemiyle üretilebilir. Günümüzde, boyutu yüksek ve büyük miktarda parça üretimi de bu yöntemle kolay bir şekilde üretilmektedir. Aynı zamanda geleneksel yöntemlerle üretilemeyen malzemeler, T/M yöntemi ile üretilebilir. Şekil 2.1’de T/M yöntemi ile parça üretiminin şematik gösterimi verilmiştir (Orhan ve diğ. 2007).



Şekil 2.1: T/M ile parça üretimi işlem basamakları (Orhan ve diğ. 2007).

Günümüzde T/M parçalarının en büyük tüketicisi otomotiv endüstrisidir Upadhyaya(2002). Bununla beraber, uzay sanayii, tıp sanayii, elektronik ve magnetik malzemeler, kimya endüstrisi gibi pek çok kullanım alanı bulunmaktadır (Ulutaş 2014).

2.1.1 T/M'nin Avantaj ve Dezavantajları

T/M, geleneksel yöntemlerle üretilen parçalara alternatif bir yöntem olarak keşfedilmiş ve geliştirilmiştir. Bu geleneksek yöntemler, talaşlı imalat, dövme ve döküm veya sıcak presleme, soğuk presleme işlemleri olabilir. T/M'de, üretimi zor ve karmaşık olan parçaların, toz halinde hammadde kullanılarak daha yüksek toleranslara sahip ve mukavemeti daha yüksek parçalar elde edilmektedir. Farklı bir şekilde açıklamak gerekirse, üretimi gerçekleştirilen tozların presleme işlemi ile istenilen parçanın formuna getirilerek, sonrasında ergime sıcaklığı $0.75-0.86 T_m$ olan koruyucu bir gaz atmosferinde veya vakum ortamında sinterlenerek asıl parçanın üretilmesi toz metalürjisi olarak tanımlanmaktadır (Babayev 2007).

Toz metalürjisi ile üretilen ürünler iki çeşittir. Bunlar kompakt ve gözenekli ürünlerdir. Üretimi gerçekleştirilen malzemedeki gözenek oranı % 10-60 arasında ise bu malzemeye gözenekli malzeme denir. Eğer %1-10 arasında gözenek var ise bu malzemeler kompakt malzeme olarak adlandırılmaktadır. T/M yöntemiyle üretilen parçalarda, döküm yöntemiyle üretilen parçada oluşan segregasyon, alaşımda homojensizlikler, gaz absorpsiyonu gibi birçok üretim hataları ortadan kaldırılmaktadır (Babayev 2007).

İstenilen oranlarda karıştırılan metal tozları, oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda, parçanın istenilen şekle gelmesi için kalıp yardımı ile preslenir. Elde edilen ham parça (green olarak da adlandırılır), gereken metalik bağın oluşması için belirlenen sıcaklıkta sinterlenir. Parça son şekilde veya son şekline yakın halde üretilir (Babayev 2007).

T/M yönteminin avantaj ve dezavantajları için bazı önemli parametreler bulunmaktadır. Bunlar şeklin karmaşıklığı, parça boyutları , malzeme sistemleri, fiziksel ve mekanik özellikler, boyutsal toleranslar, maliyet şeklinde sıralanmaktadır. Bütün bu parametreler göz önünde bulundurulduğunda, toz metalürjisinin geleneksel yöntemlere göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. T/M yönteminin avantajları aşağıda sıralanmıştır (Ayata 2014).

- Makinede işleme özelliğini azaltması veya ortadan kaldırması
- Yüksek üretim hızları
- Kompleks şekle sahip parça üretimi
- Farklı kompozisyon üretiminde geniş çeşitlilik
- Geniş varyasyon özellikleri
- Hurdaları azaltması veya ortadan kaldırması
- Sünekliği düşük malzemelerle yüksek dayanımlı parça üretimi
- Kolay mikroyapı kontrolü
- Düşük proses ile yüksek toleranslarda parça üretimine imkan vermesi

Üretilen parçaların yüksek mukavemete sahip olması ve üretim hızının yüksek olması T/M yöntemini, diğer yöntemlere göre avantajlı kılmaktadır. Fakat bu avantajların yanı sıra bazı dezavantajlar da mevcuttur. T/M'nin dezavantajları aşağıdaki şekildedir:

- Yüksek işleme maliyeti
- Yüksek malzeme maliyeti
- Boyut ve şekil sınırlamaları
- Sinterleme sırasında boyutsal değişiklikler
- Yoğunluk varyasyonları
- Toz boyutları sebebiyle sağlık ve güvenlik zararları
- Yapıda oluşabilecek porozite ve düşük süneklik sebebiyle mukavemeti düşürmek
- Kırılma tokluğunun düşük olma ihtimali
- Dövme alaşımlarda benzer kompozisyonlarda düşük mukavemet ve sertlik (Kevenlik 2011).

2.2 Toz Üretim Yöntemleri

T/M ile üretilen parçaların özellikleri, yüksek oranda başlangıç tozlarının karakteristik özelliklerine bağlıdır. Bu karakteristik özellikler, kimya ve safsızlık özellikleri, partikül boyutu, tane boyut dağılımı, yüzey tekstürü olabilir (Sayuti 2015). Tozun üretim yönteminin bilinmesi, o tozun karakteristik özellikleri hakkında bilgi edinmeye yardımcı olur. Tozun tane boyutu, tozun şekli gibi birçok özellik parça üretimini etkilemektedir. Neredeyse birçok malzeme toz olarak üretilir ancak üretilen tozun üretim yöntemi maliyet, gerçekleşecek tepkimeler ve istenilen özelliklerin ortak noktada buluşmasına bağlıdır. Toz üretiminde kullanılan temel yöntemler, mekanik öğütme, kimyasal tepkime yöntemi, elektrolitik biriktirme, sıvı atomizasyonu ve buharı yoğunlaştırmadır (Cerit 2016).

2.2.1 Mekanik Üretim Yöntemleri

Metal tozları üretilirken mekanik üretim yöntemleri genelde ilk sırada tercih edilmezler. Mekanik işlemler, ufalama, darbeleme, aşınma, kesme, sıkıştırma gibi

yöntemler kullanılarak toz üretimi gerçekleştirilen yöntemlerdir. Mekanik üretim yöntemleri darbe, aşındırma ve öğütme, kesme ve basma olarak dörde ayrılır. Metal tozlarının üretimi, bu dört temel mekanik yöntemin kombinasyonu ile oluşur. Belirli durumlarda bu yöntem birincil yöntem olarak kullanılmaktadır. Bu durumlar;

- Saf antimon gibi kırılması nispeten kolay olan malzemeler ve bizmut gibi nispeten sert ve kırılğan metal alaşımları ve seramikler
- Berilyum ve metal hidridler gibi reaktif malzemeler
- Bazı durumlarda pul tozu gerektiren demir ve alüminyum gibi yaygın metaller

Aşındırarak öğütme ve MA yönteminde, aşındırıcı malzemelerin birbirleri üzerinde sürtünme hareketi yardımıyla toz elde edilir. Oksitlerle beraber mukavemeti arttırılmış malzemeler gibi parçacık takviyeli kompozitler yüksek sıcaklıkta sürtünme dayanımı sebebiyle uzun yıllardır kullanılmaktadır. Bu kompozitler üretilirken, ana yapının her bölgesinde homojen bir yapı elde etmek zordur. Öğütme teknikleri kompozit malzemelerin üretimini kolaylaştırmak için geliştirilmiştir (Cerit 2016) (Sadrnezhad ve diğ. 2006).

Kesme ile üretim yöntemi, talaşlı imalat ile benzer bir yöntem olup, kesme işlemi ile malzemenin parçalanmasıdır. Ortodontide diş dolgu malzemeleri olarak kullanılan gümüş gibi birçok metal tozu önceden tornalama ile elde edilmekteydi. Kesme ile üretilen tozlar büyük şekilli olarak üretilir (Cerit 2016).

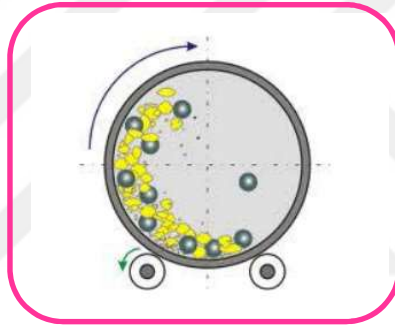
Pul metal tozları, farklı bir yöntem olan eş eksenli parçacıkların düzleştirilmesiyle üretilir. Eş eksenli toz üretimi yönteminde, bilyalı, çekiçli veya merdaneli değirmenler kullanılabilir. Öğütme sırasında tozların birbirine yapışması ve kaynaklanmasını önlemek için yağlayıcı eklenerek öğütme yapılır. Bu yöntemde ticari olarak alüminyum, bakır, bronz, gümüş, altın, demir, paslanmaz çelik tozları üretilir.

Basma kuvvetleri ile malzeme, kırma noktasına kadar deformasyona uğratarak toz haline getirilir.

Darbe, malzemeye çekiç ile vurma gibi yüksek hızda ve ani uygulamaları içerir ve malzeme küçük boyutlu parçalara ayrılır (Sadrnezhaad ve diğ.2006).

Mekanik toz üretim yöntemlerinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bir tanesi dönen bir tamburdan oluşan ve aşınmaya dayanıklı bilyalı değirmenle öğütme yöntemidir. Bu yöntemde kritik faktörler rotasyon ve tamburun hızıdır. Çok yüksek hızda çalışırsa, bilyaların ve tozların preslenmesine sebep olur. Düşük hız ise yetersiz miktarda harekete sebep olmaktadır. Optimum hız, topların malzemeleri yeteri miktarda öğütmesine yardımcı olmaktadır. Tozlar için mekanik yöntemin dezavantajlarından birisi, bilyalardan ve değirmen duvarlarından kaynaklanan potansiyel kirliliktir (Cerit 2016).

Şekil 2.2’de bilyalı öğütme cihazı ile toz öğütme işlemi gösterilmektedir.

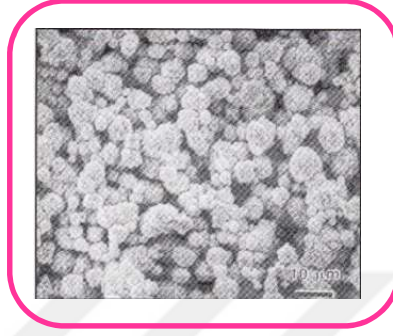


Şekil 2.2: Bilyalı öğütme cihazıyla mekanik toz üretim tekniği (Ayata 2014).

2.2.2 Kimyasal Toz Üretim Yöntemleri

Metal tozlarının kimyasal yöntemlere üretiminin gerçekleştirilmesi, metal oksitlerin (demir, bakır, molibden, tungsten), karbon monoksit (CO) veya hidrojen (H_2) yardımı ile indirgenerek üretilmesi yöntemidir. Kimyasal olarak toz üretim yöntemleri ısı bozunma, sıvıda çökeltme ve gazda çökeltme olarak 3’e ayrılmaktadır (Sadrnezhaad ve diğ.2006). Isıl bozunma, toz parçacıklarının buhar bozunması ve yoğunlaştırmanın beraber kullanılarak üretildiği yöntemdir. En yaygın örnekler, demir karbonil ($Fe(CO)_5$ ve nikel karbonil ($Ni(CO)_4$ öncülerdir. Nikel karbonil üretmek için, biçimlendirilebilir nikel ve karbonmonoksit ısı ve basınç yardımıyla eş zamanlı olarak

bir tepkimeye sokulur. Sonrasında, karbonil molekülü 43°C'ye soğutularak, sıvı hale getirilir ve kısmi damıtma yardımı ile safsızlaştırılır. Sıvı bir katalizör yardımıyla tekrar ısıtma gerçekleştiğinde, buhar bozunması ile toz elde edilir. Elde edilen nikel tozları, düzensiz, yuvarlak ya da zincir şeklinde olup %99.5 saflıktadır. Şekil 2.3'de ısıl karbonil yöntemi ile üretilmiş olan nikel tozlarının görüntüsü verilmiştir (Tanış 2015).



Şekil 2.3: Isıl karbonil bozunması yöntemi ile üretilen Ni tozları (Taramalı elektron mikroskop görüntüsü) (Cerit 2016).

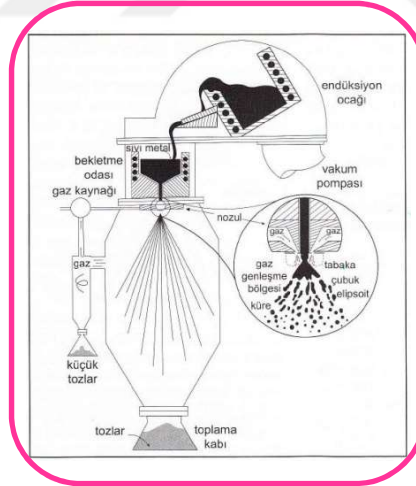
Sıvıda çökeltme yönteminde, nitrat, klorür veya sülfat gibi çözülmüş bileşikler kimyasal işleme tabii tutularak çökeltilmiş parçacıklar üretilebilir. Elde edilen çökeltilmiş parçacıklar, öğütülerek toz haline getirilir. Alternatif olarak metal iyonları ve hidrojen tepkimeye sokularak metal çökeltirleri oluşturulur. Yaygın örnekleri %99.8 saflıktaki bakır, nikel ve kobalt tozlarıdır. Kapasitörler ve yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan tantalyum ve benzeri ısıya dayanıklı metaller bu yöntem kullanılarak üretilir (Cerit 2016).

Gazda çökeltme yöntemi, küçük tozların az kirlilik ile üretilmesi amacıyla kullanılır. Örnek olarak molibden oksit (MoO_3) hidrojen ile tepkimeye girerek, molibden tozu üretilir. Kompozit tozları ya da ısıya dayanıklı kaplamaların oluşturulmasında buhar fazı tepkimeleri oluşturulur. Maliyeti yüksek bir toz üretim yöntemi olmasına rağmen parçacık boyutu, saflığı, şekli ve topaklanması buhar tepkimesi koşullarıyla ayarlanabilir.

2.2.3 Atomizasyon Yöntemleri

Atomizasyon yöntemi, sıvı halde bulunan ergitilmiş bir metali, damlacıklara dönüştürme tekniğidir. Damlacıklar donarak, toz parçacığı haline gelir. Bu yöntem daha çok metaller, alaşımlar, ve intermetalikler için kullanılmakla birlikte, son zamanlarda polimer ve seramikler için de tercih edilen bir yöntem olmuştur. Atomizasyon yöntemi, istenilen tozlar için kontrol edilebilirlik ve farklı türlerdeki malzemelere uygulanabilmesi sebebiyle cazip bir yöntemdir. Bu yöntem kendi içinde, gaz atomizasyonu, sıvı ve su atomizasyonu, savurma atomizasyon plazma ve diğer atomizasyon yöntemleri, ve buharlaştırma teknikleri olarak 5 bölüme ayrılmaktadır.

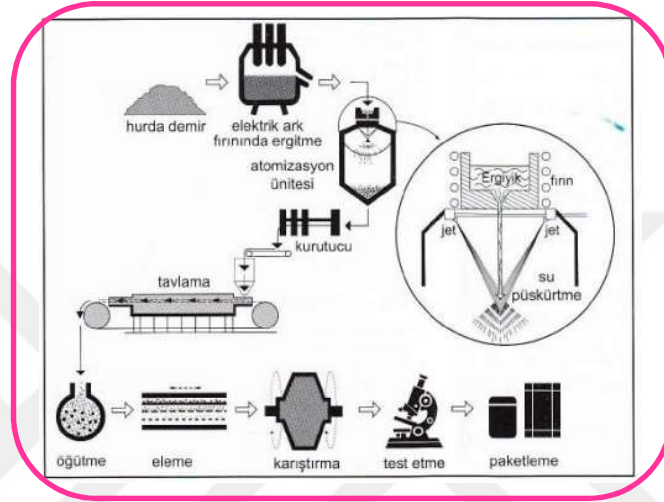
Gaz atomizasyonu yöntemi Şekil 2.4’de verilmiş olup, sıvı metal demetini parçalayan argon, hava, azot ve helyum gazları kullanılarak toz üretimi gerçekleştirilen bir yöntemdir. Sıvı malzeme, püskürtülerek ortaya çıkan hızlı gaz genişlemesi sayesinde parçalanır. Yüksek sıcaklıkta ergiyen metaller için, oksitlenmeyi önlemek amacıyla asal gaz doldurulmuş bir oda kullanılmaktadır. Bu sayede yüksek saflıkta alaşım tozu üretilir. Parçacık şekli küresel olup, geniş boyut dağılımına sahiptir ve çoğunlukla 10µm üzeri boyutlarla sınırlıdır (Lexcellent 2013) (German 1984).



Şekil 2.4: Gaz atomizasyonu yöntemi (German 1984).

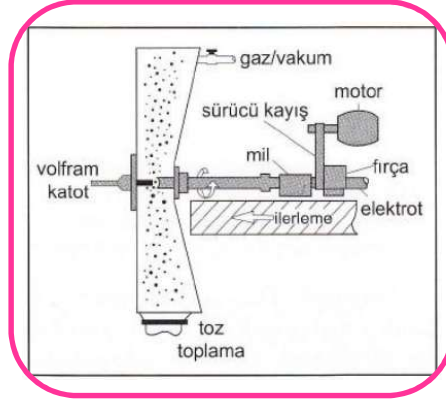
Şekil 2.5’de bulunan sıvı ve su atomizasyonu yönteminde, ergimiş metal bir gaz yardımıyla değil de bir sıvı yardımıyla parçacıklara ayrılır. Sıvılar yağ ya da su olabilir. Ergime sıcaklığı 1600°C’den daha düşük olan malzemeler için su kullanımı daha

yaygındır. Yüksek basınçlı su jetleri, ergiyik demetine yönlendirilerek, onun parçalanmasını ve hızlı bir şekilde katılaşma işleminin gerçekleşmesini sağlamaktadır. Su genellikle birden fazla jetten yönlendirilmektedir. Gaz atomizasyonu yöntemine göre, parçacıklar daha hızlı bir şekilde soğumaktadır ve su jetlerinin hızı yüksek miktarda verimle parçacıklara aktarılmaktadır. Ana kontrol değişkeni basınç olup, daha yüksek su basıncı daha küçük parçalar elde edilmektedir (Cerit 2016) (German 1984).



Şekil 2.5: Su ve sıvı atomizasyonu yöntemi (German 1984).

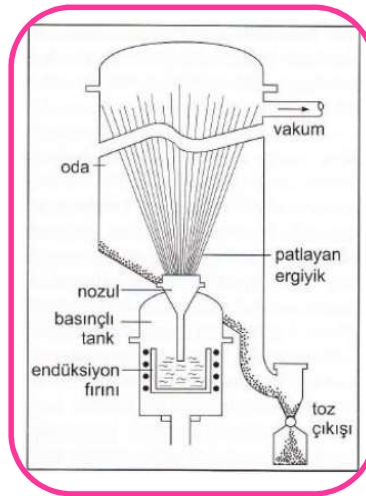
Şekil 2.6’da verilmiş olan savurma atomizasyon yönteminde, ergitilmiş olan metal mekanik bir kuvvet yardımı ile damlacıklara parçalanır ve katılaşır. Ana yöntemi oluşturulan merkezkaç kuvveti ile erimiş malzeme parçacıklar halinde savrularak katılaşma sağlayan bu yöntemin de farklı çeşitlerde uygulamaları mevcuttur. Yüksek sıcaklık malzemeleri ve reaktif malzemeler için yaygın tercih edilen bir yöntemdir (Bram 2002).



Şekil 2.6: Döner elektrot ile savurmalı atomizasyon şematik gösterimi (German 1984).

Plazma atomizasyon tekniğinde, tel veya iri tozlar plazma püskürtme haznesine beslenerek burada ergime ve ani ivmelendirmeye tabi tutulur. Ergiyen malzeme, hazneden dışına püskürtülerek, katılaştan toz parçacıklarına dönüştürülür. Bu yöntemde 30-80µm arasında besleme tozları kullanılır ve küresel toz üretiminin optimizasyonu sağlanır (Bram 2002).

Diğer bir atomizasyon yöntemi olan ve Şekil 2.7’de verilen ergiyik patlatma yönteminde, hidrojene doymuş sıvı metalden hızlıca hidrojenden ayrılarak vakum altında püskürtme damlacıkları oluşturmak için kullanılır. Hidrojen ile ergiyik üzerine 1-3 MPa basınç uygulanır. Bir boru yardımı ile vakum odasına taşınan sıvı metal, basınç, hız ve vakum yardımıyla ergiyiğin patlatılmasına sebep olur. Süper alaşım tozlarının üretilmesinde kullanılan bir tekniktir (Lexcelent 2013).

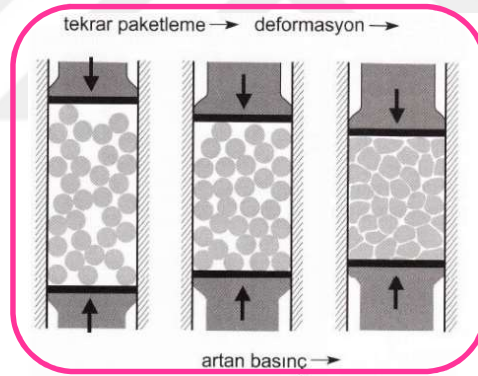


Şekil 2.7: Ergiyik patlatma yöntemi (German 1984).

Buharlaştırma yönteminde, buhar fazından homojen çekirdeklenme yardımı ile toz üretimi gerçekleştirilir. Atmosfer basıncının %10'u kadar düşük basınçlı argon gazı içinde malzeme buharlaştırılır. Bu yöntem, nano boyutta tozların oluşturulması için avantajlıdır. Günümüzde 10 nm (0,01 μm) boyuta kadar farklı tozların üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Yüksek saflıkta ve küçük boyutlu parça üretimi sağlar (Cerit 2016) (German 1984).

2.3 Tozun Sıkıştırılması

Tozlar karıştırıldıktan sonrasında belirli bir mukavemet değerine ulaşabilmek için bu tozlara basınç uygulanır. Bu basınç yardımıyla tozlar öncesinde birbiri üzerinde kayarak, ve daha sonrasında yüksek basınç uygulaması ile yoğunlaştırılır. Yoğunluğun artması, düşük basınçlarda hızlıdır fakat daha yüksek basınçlar uygulandığında, öncesinde tozlar sıkışmış olup gözenek sayısı daha azdır. Bu noktada toz daha fazla yoğunlaşmaya karşı artan bir ivme ile direnç gösterir (Cerit 2016).

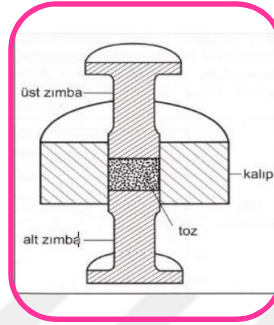


Şekil 2.8 : Toz presleme işlemi (German 1984).

Şekil 2.8’de toz presleme işlemine ait görüntüye yer verilmektedir.

Görünür yoğunluğa sahip tozlar, ilk başta 4-6 adet komşu atom ile temas halindedir. Başlangıç aşamasında tozlar arasında herhangi bir bağ mukavemeti yoktur. Basınç yardımıyla tozlar sıkışmaya, şekil değiştirmeye ve bağ oluşturmaya başlar. Şekil değiştirme aşamasında tozların sertliği yükseldiği için, daha fazla basınç uygulanarak sıkıştırma miktarı arttırılır (Cerit 2016) (German 1984).

Preslemede kullanılan kalıp, toz malzemenin doldurulup sıkıştırılacağı alanı sağlar. Tozu ekleme sırasında, alt zımbanın bulunduğu konum doldurma konumu olarak tanımlanmaktadır ve kalıbın içine eklenecek toz miktarını belirler. Tozun sıkıştırılması, iki zımba tarafından kalıbın merkezine iletilen kuvvet sayesinde sağlanır. Sonrasında, üst zımba çıkarılır ve alt zımba tarafından malzeme itilerek çıkartılır (Cerit 2016) (Lexcellent 2013).



Şekil 2.9: Pres kalıbı şematik gösterimi (German 1984).

Sıkıştırılmış toz ham parça olarak adlandırılmaktadır. Bu durumda toz tam olarak gerçek yoğunluğa ulaşmamış ve malzemeler arasında metalik bağ oluşmamıştır. Toz malzemeye basınç her iki zımba tarafından uygulanırsa bu yönteme çift taraflı presleme adı verilir. Eğer bir zımba sabit ve kuvvet tek bir zımba tarafından uygulanıyorsa bu yönteme tek taraflı presleme denir. Yapılan bu çalışmada tek yönlü presleme yöntemi kullanılmıştır.

Sıkıştırılmış parçanın kalıptan kolay ayrılabilmesi için, yağlayıcı malzeme kullanılır. T/M’de çinko stearat, stearik asit gibi malzemelerin kullanımı yaygındır. Yapılmış olan bu çalışmada, numuneyi kalıptan ayırabilmek için yağlayıcı olarak çinko stearat kullanılmıştır.

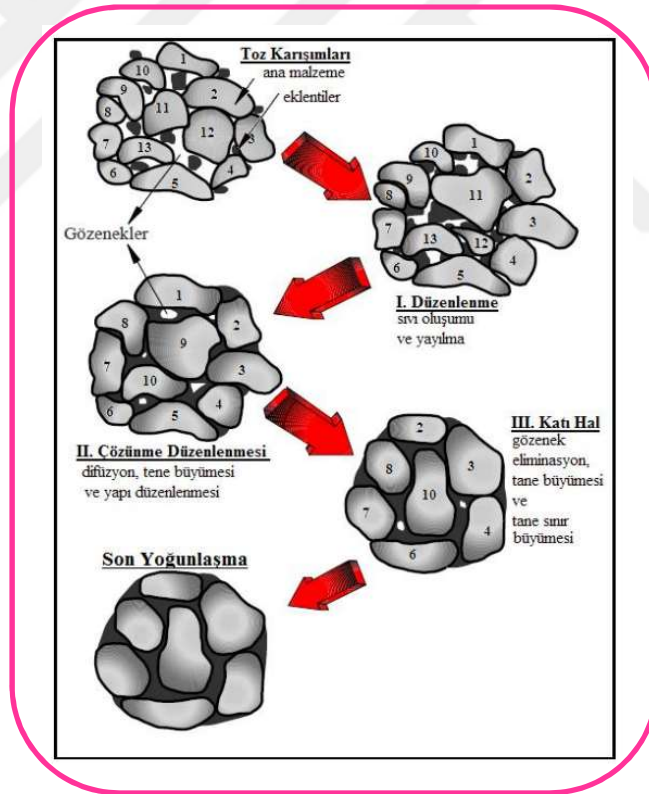
2.4 Sinterleme

Sinterleme parçayı oluşturmak için atomlar arası gerekli bağın oluşmasını ve mukavemet artışı ile malzeme özelliklerini iyileştirmeye yarayan ısıtma işlemidir. Sinterleme sırasında parça içindeki gözenekler kapanarak, atomlar arasında metalik bağ oluşumu sağlanır. Bu bağlanma, atomların ergime sıcaklığı altında katı halde de

oluşabilir. Fakat birçok durumda bu bağlanma sıvı faz oluşmasıyla gerçekleşmektedir (Özgün 2012).

Katı faz sinterlemesinde, saf kristale sahip tozlar bir atmosfer ortamında sıkıştırıldığında veya yüksek sıcaklıklarda sıvı faza geçmeden sinterlenir. Tozun erime sıcaklığı altında meydana gelen bu sinterlemeye katı faz sinterlemesi denir (Okuyama 2007) (German 1996).

Sıvı faz sinterlemesi, yaygın olarak kullanılan bir sinterleme şeklidir. Bu yöntem, belirli bir ergime sıcaklığına sahip alaşım veya kompozit malzemeler için kullanılır. Sıvı faz sinterleme, kimyasal reaksiyonlar içerdiği için atomlar arasında bağ oluşumunu ve sinterleme hızını önemli ölçüde artırır. Oluşan sıvı fazlar atom hareketliliğini kolaylaştırarak difüzyon hızını arttırmaktadır. Sıvı faz sinterlemesi aşağıda bulunan Şekil 2.10'da gösterilmiştir (German ve diğ. 2009).



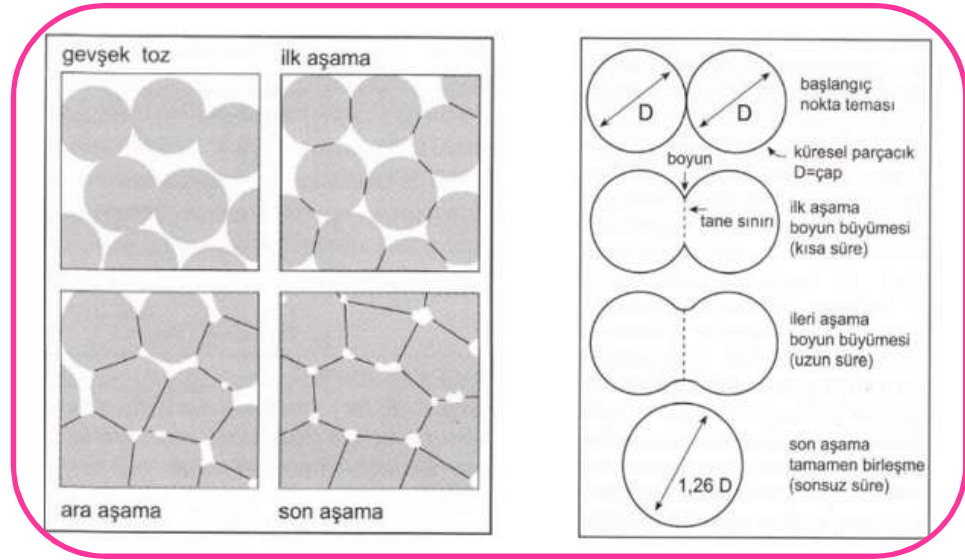
Şekil 2.10: Sıvı faz sinterlemesi (German 2009).

Sinterleme aşaması, yüksek sıcaklıklarda atomların hareketlerinden dolayı, yüzey enerjilerinde azalmayla beraber yayılım hareketi gerçekleştirilmesiyle oluşur. Toz

metalurjisinde toz üretilirken tozların sürekli kırınım ve çarpışmasıyla oluşan bu yüzey enerjisi, sinterleme aşamasında düşürülür. Toz boyutu küçüldükçe yüzey enerjisi artar. Bu yüzey enerjisi sinterlemenin tamamında kullanılmaz. Kristal yapıya sahip olan katılarda, parçacık temas noktaları, yüzey enerjisi daha yüksek olan tane sınırlarını oluşturur (Aksöz 2017).

Bununla birlikte, sinterleme esnasında malzemenin ısı, elektriksel, mekanik özelliklerinde değişimler meydana gelir. Bu sebeple sinterleme sırasında sıcaklık ve zamana bağlı olarak hacimsel değişiklikler meydana gelmektedir. Eğer toz üretilirken veya presleme aşamasında bağlayıcı veya yağlayıcı eklemesi yapıldıysa, bunların sinterleme öncesinde giderilmesi gerekir. Bağlayıcı ve yağlayıcılar genellikle karbon-karbon, karbon-hidrojen, karbon-oksijen gibi aynı bağları içerdiği için yapıdan uzaklaştırılması genellikle 350-400°C arasında gerçekleştirilir (German 2009).

Sinterleme aşamaları Şekil 2.11’de verilmiştir. Sinterlemenin ilk aşamasında her toz için bir veya birden fazla noktada boyun büyümesi görülür. Oluşan bu boyunların hepsi farklı şekillerde büyür ve birbirinden bağımsızdır. Başlangıç aşamasında oluşan gözenekler düzenli bir yapıya sahip olmayıp, köşeli şekillerdedir. Boyun büyüdükçe bu kavisler ve köşeler azalır. Ara aşamaya gelindiğinde ise, oluşan gözenekler yuvarlak şekil alır ve hala dışarıya açıktırlar. Bu aşamada yoğunluk artışı gözlemlenir. Sinterleme ilerledikçe tane büyümesi gerçekleşir ve gözenekler küçülür. Son aşamaya gelindiğinde ise gözenekler kapalı ve küresel şekildedir.



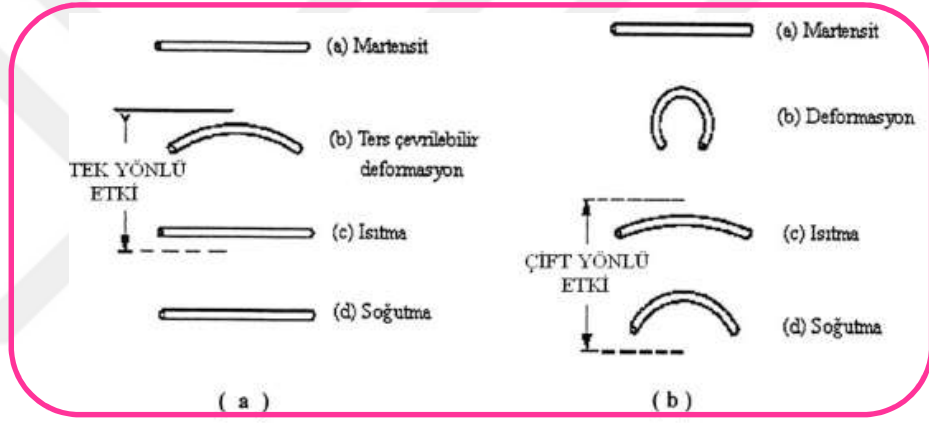
Şekil 2.11: Sinterleme aşamaları (Cerit 2006).

Bir tozun sinterlenmesi, sıcaklık, zaman, toz boyutları, ham yoğunluk, ısıtma hızı ve atmosfer gibi parametrelere bağlı olarak değişkenlik gösterir. Ham yoğunluğun ve sıkıştırma basıncının yüksek olması istenir (Cerit 2016) (German 1996).

3. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR

3.1 Şekil Hafıza Etkisi

Şekil hafıza etkisi, alaşım üretilecek metal tozlarının oranlarıyla belirlenebilen bir dönüşüm sıcaklığında, malzemelerin iki farklı kristal yapıya sahip olmasını temsil eder. Bu dönüşüm sıcaklığının üzerinde malzeme ana faz olan östenit yapıda, dönüşüm sıcaklığının altında ise martenzit yapıda bulunmaktadır. Malzemeye dönüşüm sıcaklığının altında olan martenzit yapıda, kalıcı bir deformasyon yaratacak gerilme uygulandığında, sonrasında malzeme ısıtıldığında östenit (ana faz) yapısına geri döner. Malzemenin bu özelliği şekil hafıza etkisi olarak adlandırılır. Bu özellik çift yönlü veya tek yönlü olarak gerçekleşebilmektedir (Özgün 2012).



Şekil 3.1: Tek yönlü (a) ve çift yönlü (b) şekil hafıza etkisi (Söylemez 2009)

3.2 Şekil Hafıza Özelliği Gösteren Alaşımlar

ŞHA'lar, yüksek performansa sahip olmaları sebebiyle, kullanım alanları da giderek artmaktadır. Bu alaşımlar, üretilirken iki veya daha fazla metal tozu kullanılabilir. Bununla ilgili ilk çalışmaları 1932 yılında Chang ve Read tarafından AuCd alaşımı üzerinde yapılmıştır. %46.5 ile %50 oranları arasında Cd bulunan AuCd alaşımında, martenzitik faz dönüşüm sıcaklığının 30 °C ile 100 °C arasında olduğu görülmüştür (Chang 1951).

1937 yılında A.Greninger and V. Mooredian tarafından Zn oranı %38-41 (ağırlıkça) olan CuZn alaşımı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Çalışma sırasında ilk kez martenzitik faz dönüşümü gözlenmiştir. 1951 yılında AuCd alaşımında difüzyonsuz dönüşüm görülmüş ve ilk histerezis eğrisi çizilmiştir. Devam eden yıllarda demir ve demir dışı alaşımlarla (CuSn-CuMg,CuAlNi,FeMnSi,FePt,FePd) çalışmalar yapılmıştır (Funakubo 1987).

Tablo 3.1: Şekil hafızalı alaşımlara ait martenzit dönüşüm sıcaklıkları ve histerezis değerleri (Funakubo 1987).

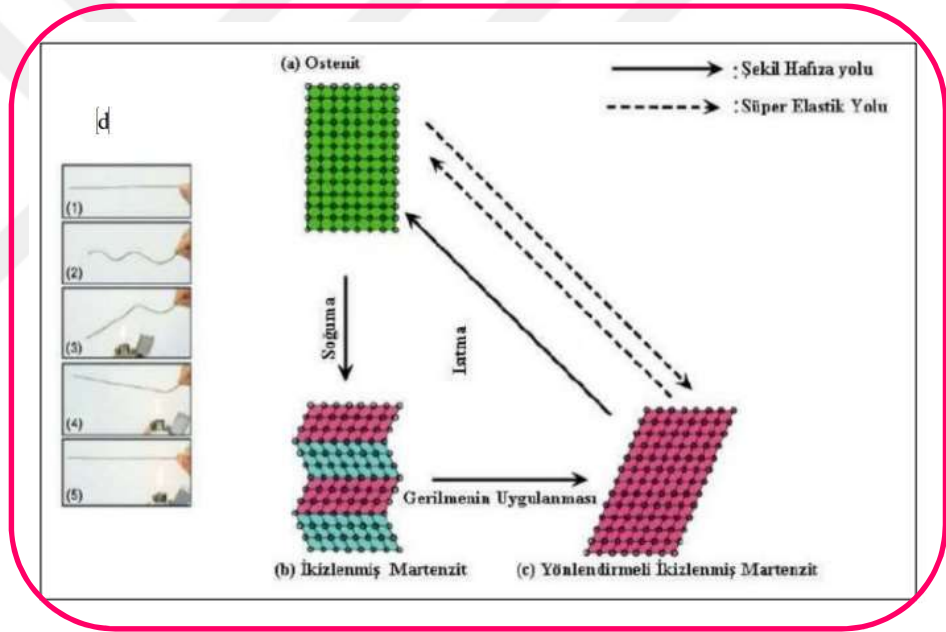
Alaşım	Bileşim Oranı	Martenzitik Dönüşüm Sıcaklığı Ms (°C)	Histeresis
AgCd	% 44/49 Cd (at.)	-190 ile -50 arası	~ 15
AuCd	% 46.5/50 Cd (at.)	30 ile 100 arası	~ 15
Bakır Esaslı			
CuZn	% 38.5 / 41.5 Zn (ağ.)	-180 ile -10 arası	~ 10
CuAuZn	% 23~28 Au , % 45~47 Zn (at.)	-140 ile 100 arası	~ 35
CuAlNi	% 14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

Tablo 3.1’de bazı ŞHA’a ait martenzit dönüşüm sıcaklıkları ve histerezis değerleri verilmiştir (Funakubo 1987).

3.3 Şekil Hafızalı Alaşımlarda Martenzitik Dönüşüm Termodinamiği

Toz metalürjisiyle üretilen alaşımlarda kütleli dönüşüm ve martenzitik dönüşüm olmak üzere iki çeşit dönüşüm tipi vardır. Kütleli dönüşümde kesin olan bir yönelim bağı bulunmaksızın kısa mesafeli bir dönüşüm gerçekleşir. Ana fazlar ile oluşan fazlar arasındaki ara faz sınırlarının hareketi oluşabilecek diğer fazların büyümesine imkan sağlar. Oluşan bu atom hareketliliği, her atomun farklı şekilde hareketinden sebep oluşur (Mabe ve diğ. 2006).

Martenzitik faz dönüşümünde, atom hareketleri daha düzenli olduğu için oluşan fazlar daha hızlı hareket ederek, difüzyon hızının artmasına sebep olur. Artan difüzyon hızı ile birlikte büyüme hızı da artmaktadır. Fazların arasında oluşan değişim martenzitik faz ile ana faz arasındaki gerçekleşen kristalografik bir dönüşümü içerir.



Şekil 3.2: Şekil hafıza ve süperelastiklik özelliği (Otsuka ve Kakeshita 2002).

Martenzitik faz dönüşümünde makaslama mekanizması adı verilen ve difüzyonsuz olarak gerçekleşen bir faz dönüşümü görülür. Yüksek sıcaklık fazı olan (genellikle kübik yapıdadır) ve Şekil 3.2 (a)'da belirtilen ana fazın soğumasıyla birlikte başlayan ve M_s diye belirtilen martenzit fazına dönüşür. Ana fazın simetrisi daha yüksek olduğu için Şekil 3.2 (b)'de gösterildiği gibi farklı yönlenmelere sahip ve aynı yapıda

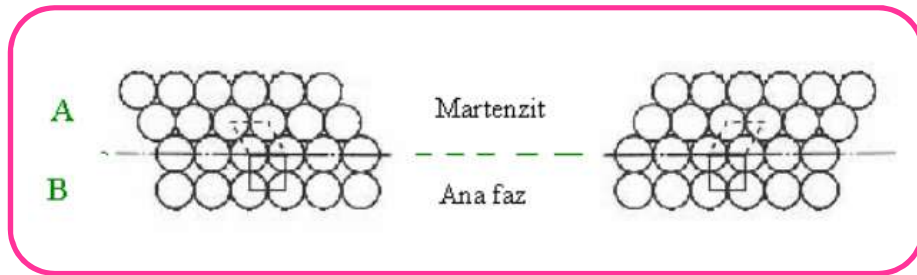
martenzit fazı oluşmaktadır. Pembe ve mavi renklerle gösterilen bu fazlar martenzit yapının değişkenleridir. Şekil 3.2’de verildiği gibi martenzit fazların çevresinde gerilmeyi uyumlu bir şekilde organize etmek için, iki veya dört değişkenli yapılar çoğunlukla yan yana oluşur. Bu oluşum kendiliğinden uyum olarak adlandırılır. Birbirine komşu olan iki varyans, birbiri arasında deformasyon altındaki stres ve ikiz ilişkisiyle birbirine katkı sağlar (Otsuka ve Kakeshita 2002).

Martenzitik dönüşümdeki kesme mekanizması, ana ve üretilen fazlar arasındaki uyum ilişkisi ve martenzit kristalin etrafında bulunan yüzey yatıklığı ile kontrol edilmektedir. Dönüşümde bulunan difüzyon eksikliği nedeniyle ana faz olan östenit kompozisyonu ve martenzit üretimi aynıdır (Yaşar 2006).

Difüzyonsuz bir katı hal dönüşümü olan martenzitik faz dönüşümü termoelastik ve termoelastik olmayan dönüşüm olmak üzere ikiye ayrılır. Termoelastik martenzit dönüşümü, hareketli ikiz arayüzeylerden oluşan ve kristalografik olarak geri dönüşüm gösterebilen bir mekanizmadır (Otsuka ve diğ. 2002).

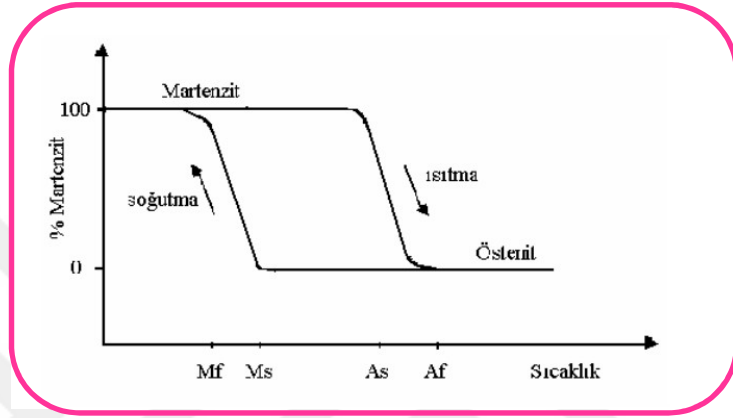
Termoelastik dönüşüm, malzemede bulunan martenzit fazın, düşük sıcaklıklarda oluşması ve yüksek sıcaklıklarda sıcaklık artışı ile birlikte bu martenzit yapının kaybolmasıyla açıklanmaktadır. Östenit faz (ana faz) kübik ana yapıya sahiptir, malzeme martenzit fazda iken düşük simetri özelliğine sahiptir (Yaşar 2006).

ŞHA’da, malzeme dönüşüm sıcaklığının altına düştüğünde, martenzit fazı başlangıç sıcaklığı olarak adlandırılır ve bu noktada kayma mekanizmalarıyla martenzit fazı oluşmaya başlar. Kafes yapısı martenzit fazda düşük simetri özelliği gösterdiğinden dolayı, farklı kristalografik yapılarda gerçekleşir (Yaşar 2006).



Şekil 3.3: Östenit ve martenzit faz arasındaki dönüşüm (Yaşar 2006).

Östenit ve martenzit fazı arasındaki dönüşüm bir çevrim olarak nitelendirildiğinden dolayı, bu çevrimi göstermek adına histerezis eğrisi Şekil 3.4’de verilmiştir. Bu eğri, her alaşım için değişkenlik göstermektedir. Sıcaklık düşüşü ile birlikte başlayan martenzit fazı M_s , martenzit faz dönüşümünün tamamlanması M_f ; sıcaklık artışı ile başlayan A_s ve östenit faz dönüşümünün bitmesiyle A_f fazları Şekil 3.4’de verilen histerezis eğrisinde gösterilmiştir (Dilibal 2005).



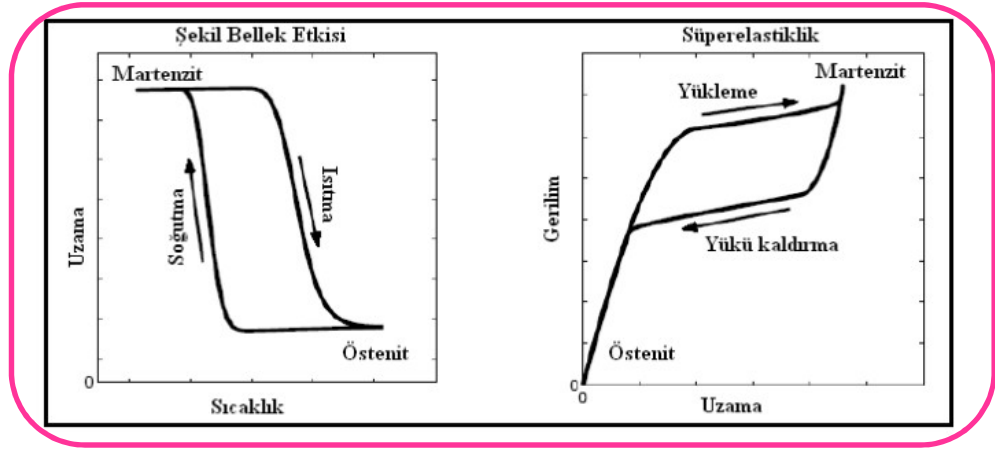
Şekil 3.4: Östenitik-martenzitik faz dönüşümünü gösteren histerezis eğrisi (Söylemez 2009).

3.4 Şekil Hafızalı Alaşımlarda Süperelastiklik Özelliği

ŞHA’lar, martenzitik yapıya sahip olan malzemeye dışarıdan uygulanan bir kuvvet sonucunda değişen orijinal şekillerini, östenit faz yapısına geçtiğinde önemli ölçüde geri kazanabilen alaşımlardır. Malzeme östenit faz yapısında iken uygulanan yükün ortadan kaldırılmasıyla, sıcaklık değişimi olmadan malzemenin eski haline geri dönebilmesi süperelastisite olarak adlandırılmaktadır (Dilibal 2005).

Alaşıma A_f sıcaklığı üzerinde olmak üzere sabit bir T sıcaklığında uygulanan gerilmeyle beraber Şekil 3.5’de belirtilen bir eğri elde edilir. Şekil 3.5’de belirtilen egride, A-B arasındaki bölgede elastik deformasyon gerçekleşir. B noktasıyla birlikte başlayan martenzit plakalar, B-C arasında artan martenzit oranıyla beraber devam eder. C noktasına ulaşıldığında bu martenzit dönüşümü tamamlanmıştır. C noktasından sonrasında gerilme oranının artmasıyla birlikte az miktarda bir elastik deformasyon gerçekleşir ve martenzit plastik akma noktasına ulaşılır ve malzemede

Aynı zamanda deprem altında histerezis amortisman yapısı kullanılarak pasif enerji dağıtıcı malzemeler geliştirilmiştir. Burada bahsi geçen histerezis, ŞHA'yı ayırt eden bir özellik olmakla beraber, ileri ve geri dönüşüm bağlantıları arasındaki fark olarak tanımlanabilir. Şekil 3.6'da bulunan histerezis eğrileri incelendiğinde sabit bir yük altında sıcaklık etkisiyle şekil hafıza etkisini ve sabit bir sıcaklıkta süperelastisite bölgesi gösterilmiştir (Söylemez 2009).



Şekil 3.6: Sabit yük altında şekil bellek etkisi ve sabit sıcaklıkta ideal süperelastisite eğrisi (Söylemez 2009).

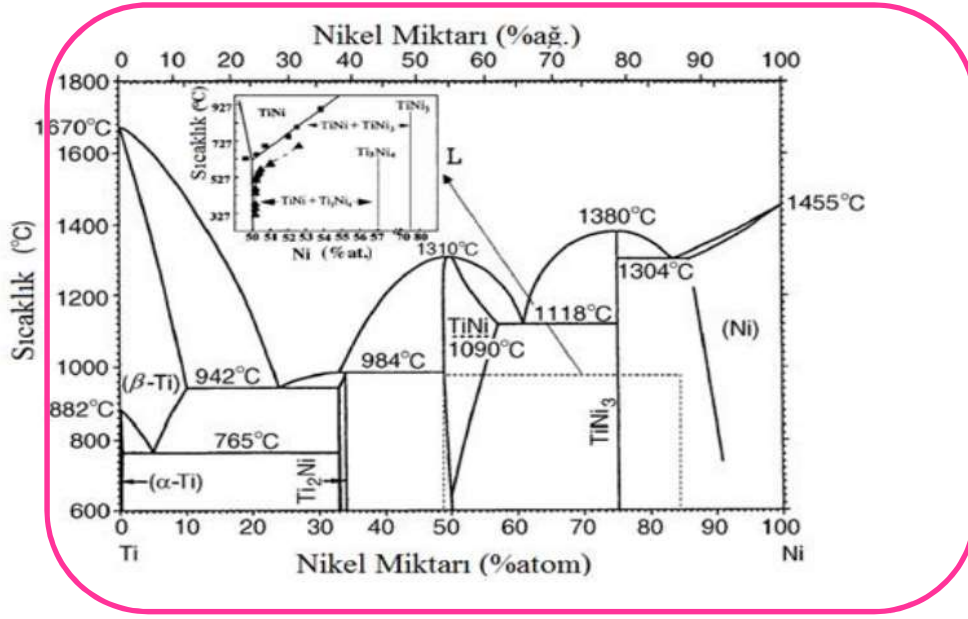
3.5 Nikel-Titanyum Faz Diyagrarı

Neredeyse eşit veya eşit olarak nikel ve titanyum atomlarından oluşan ve nikel bölgesinde %50 intermetalik bileşik olan NiTi alaşımı görülür. Saf nikelin erime derecesi 1455°C iken saf titanyumun erime derecesi 1670°C'dir. İntermetalik bileşik olan NiTi alaşımının ergime derecesi ise 1310°C'dir. Bu bileşik, 610°C'den itibaren NiTi ara fazı oluşturur. Matrisin içerisinde dağılmış olan Ti_3Ni_4 ve $TiNi_3$ çökeltileri, faz içerisinde %50-55 oranında bulunan nikelce zengin bölgede yaşlandırma ısı işlemi uygulanarak oluşur (Kaya 2008).

Şekil 3.7'de bulunan faz diyagramında Ni miktarının arttığı bölgeye doğru gidildikçe, sıcaklıkla beraber TiNi içindeki çözünübilirlik oranı da değişiklik göstermektedir. Bu veriyle birlikte Ni miktarının arttığı bölgede çökelti sertleşmesi uygulanabilmektedir. Bu kısımda kararlı olan faz $TiNi_3$ olmakla birlikte, Ti_3Ni_4 (Mabe ve diğ. 2006) ve Ti_2Ni_3 (Otsuka ve Ren 2005) fazları yarı kararlı bir şekilde oluşmaktadır. Burada oluşan Ti_3Ni_4 fazı, düşük yaşlandırma süresinde ve sıcaklığında meydana gelmektedir (Essouni ve diğ. 2005). Bu faz şekil hatırlatma özelliği ve sertleştirme özelliği için önemli bir konumda olup, çökelti oluşturmada kullanılır. Bu faz, dönüşüm sıcaklığını ayarlama da kullanılan bir fazdır. Böylece, dönüşüm sıcaklığı alaşımdaki %1'lik bir değişim ile M_s sıcaklığında 375°C'den daha fazla değişime sebep olabilir (Assad ve diğ. 1998). Bu neden ile Ti_3Ni_4 ve $TiNi$ fazları arasında bulunan ve yarı kararlı fazların

oluşması gereklidir. Titanyumca zengin bölgede çözünübilirlik sınırı dik olmaya yakın olması sebebiyle çökelti sertleşmesinde kullanmaya uygun değildir (Ryhanen ve diğ. 1997).

Alaşım, çözeltiye 850-900°C sıcaklık aralığında alındıktan sonra, 550°C sıcaklığın altında yaşlandırma işlemi uygulandıktan sonra, elde edilen alaşımın içinde önemli ölçüde bulunan Ti_3Ni_4 fazları çökelti şeklinde görülür. Bu çökelti, alaşımın çift yönlü şekil hafıza özelliği göstermesinde önemli ölçüde role sahiptir (Dilibal 2005).



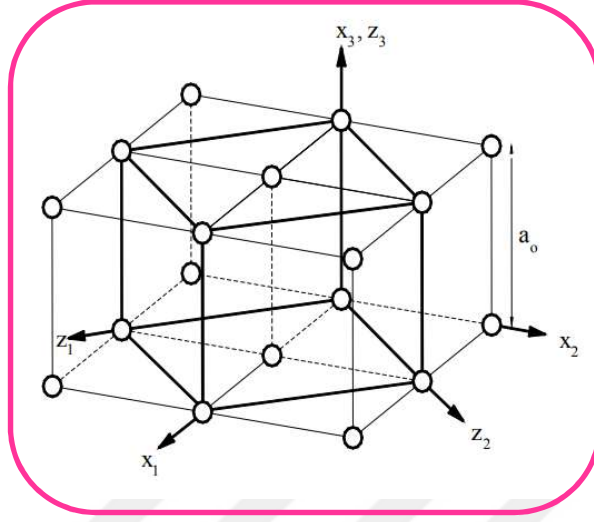
Şekil 3.7: B_2 ve Ti_3Ni_4 fazlarını içeren $TiNi$ faz diyagramı (Dilibal 2005).

Şekil 3.7’de gösterilen $TiNi$ faz diyagramında nikel-titanyum ara fazının titanyum bakımından zengin olan ve atomca %49,5-50 nikel oranı içeren bölgede çözünürlük neredeyse aynı oranlarda dikey olarak takip ettiği için ana yapı içerisinde Ti_2Ni çökelti oluşumu çok azdır (Dilibal 2005).

3.6 Nikel-Titanyum Şekil Hafızalı Alaşımın Kristal Yapısı

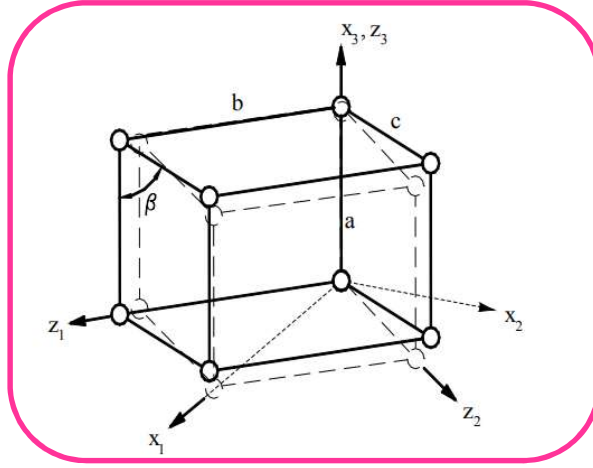
NiTi ŞHA’da gerçekleşen östenitik ve martenzitik dönüşümdeki faz yapıları birbirinden farklıdır. Ana faz olan östenit fazı kübik yapıya sahip iken, martenzit fazı monoklinik yapıda bulunmaktadır. Östenit fazda bir adet bulunan kafes parametresi

$a_0=0.99$ 'dur. Martenzit faz ise dört adet kafes parametresine sahip olup bunlar $a=2.88$ °A, $b=4.12$ °A, $c=4.62$ °A ve $\beta=96.8$ °A'dır (Ryhanen ve diğ. 1998).



Şekil 3.8: Martenzit dönüşüm öncesine ait kristal yapı (Ryhanen ve diğ. 1998).

Şekil 3.8'de verilen östenit fazına ait kristal yapı ve bu hücrelerin oluşturmuş olduğu tetragonal yapıdaki hücre (z_1 , z_2 , z_3) verilmiştir. Östenit faza ait olan bu hücre şekilde bulunan x_1 , x_2 ve x_3 eksenleri referans alınarak tanımlanmıştır. Martenzitik dönüşüm gerçekleşirken şekilde verilen tetragonal yapı birim şekil değiştirerek Şekil 3.9'da verilmiş olan monoklinik kafes yapısına dönüşür. Bu durumda yapıda 12 adet monoklinik hücre oluşur. Oluşan bu hücreler, martenzit yapının varyantlarını göstermektedir (Otsuka ve Ren 2005).



Şekil 3.9: Monoklinik kafes yapısı (Ryhanen ve diğ. 1998).

Bazı durumlarda kübik kafes yapısından monoklinik kafes yapısına dönüşüm gerçekleşirken, yapıda rombohedral faz oluşabilir. Bu faz R-faz olarak belirtilir. Bahsi geçen fazın oluşması için ;

1. Soğuk şekil verme sırasında alaşım 400-500°C arasında tavlama işlemine tabii tutulursa
2. Döküm sırasında eklenecek üçüncü elementler yapıya eklenirse
3. Alaşımda bulunan nikel oranının %50.5 veya daha üzerinde olduğu bölgede 900-1050°C arasında çözeltiye alma işleminde 400-500°C arasında yaşlandırma ısı işlemi uygulanırsa R-fazı oluşumu gözlenir.

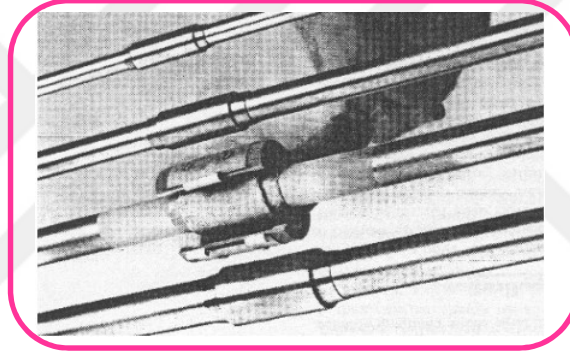
Yapıda oluşan R-fazı sıcaklık histerisis çevriminin 1-3°C gibi dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu çevrim, çok küçük sıcaklık değişiminde bile çok az bir zamanda malzemede şekil değişiminin gözlenmesiyle sonuçlanır (Otsuka ve Ren 2005).

3.7 Şekil Hafızalı Alaşımların Kullanım Alanları

ŞHA, eşit veya neredeyse eşit atomik yapıya sahip alaşımlardır. NiTi alaşımları ise üstün mekanik özellikleri ve süperelastiklik özellikleri sebebiyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemeler yüksek yorulma direnci, yüksek korozyon direnciyle beraber iyi süneklik özellikleri göstermektedir. Bununla birlikte yüksek mukavemet

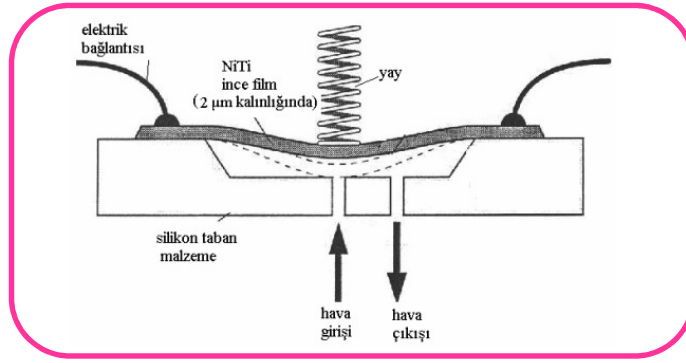
ve tokluğa sahip olmaları, yüksek sönümleme kapasiteleri bu malzemelerin farklı ticari ve endüstriyel alanlarda kullanımını arttırmıştır. Özellikle tıp sektöründe biyouyumlulukları ve korozyon dirençleriyle tercih edilirler. Bu sebeple biyomedikal alanlarda kullanım oranları oldukça yüksektir (Melton 1998) (Marattukalam ve diğ. 2015).

ŞHA’da ilk kullanım 1969 yılında F-14 uçaklarında hidrolik boru bağlantı bileziklerinde olmuştur (Dilibal 2005, Gilbertson 2000). Şekil 3.10’da gösterilen hidrolik bağlantı bilezikleri, kaynak yapmak için oldukça zor bölgelerde bulunan alüminyum gövdeye çok yakındır. Bu yüzden şekil hafızası verilmiş bilezik, sıvı nitrojen içerisinde martenzitik fazda bulunur, ve borunun üzerine takılmasıyla beraber sıcaklık vasıtasıyla borunun şeklini alarak kilitlenir (Gilbertson 2000).



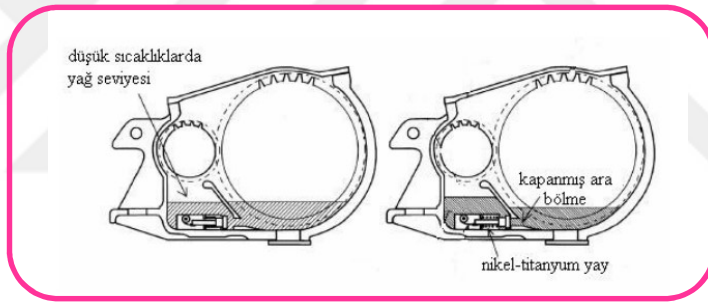
Şekil 3.10: Hidrolik bağlantı bileziği (Gilbertson 2000).

Şekil 3.11’de gösterilen Ni-Ti ince film kullanılarak oluşturulan mikrovalf, ince film östenit sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtıldığında yukarıya doğru açılmaktadır ve yayın aşağı yönde itme hareketi ile birlikte valf tekrar kapanmaktadır. 15 milisaniye gibi kısa bir sürede, hava sirkülasyonu sağlanmaktadır (Otsuka ve diğ. 1998).



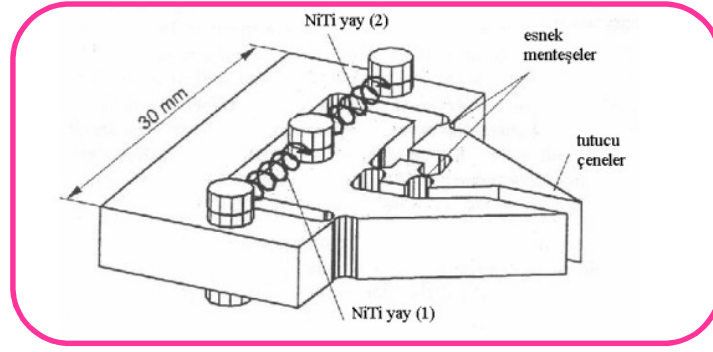
Şekil 3.11: NiTi ince film ile üretilen mikrovalf (Otsuka ve diğ. 1998).

Şekil 3.12’de gösterilen otomatik yağ seviyesi ayarlama parçası, Japonya’da yüksek hızlı trenlerde kullanılmaktadır. Sistemde bulunan NiTi yay yardımıyla, tren yüksek hızlara ulaştığında, ana şaftın bulunduğu bölgede yağ oranı azaltılarak, yağın devir daiminden kaynaklanan sıcaklık artışı engellenmektedir. Bu da şaftın hızlı ısınmasına engel olmaktadır (Lagoudas 2007).



Şekil 3.12: Ni-Ti otomatik yağ seviyesi ayarlama parçası (Otsuka ve diğ,1998).

Şekil 3.13’de bulunan mikro tutucuda kullanılan Ni-Ti şekil hafızalı yaylar, karşılıklı olarak parça üzerine yerleştirilmiştir. Ni-Ti yay (1) üzerinden elektrik akımı geçirildiğinde dönüşüm sıcaklığının üzerinde çıkıldığında tutucu çeneleri kapanır, aynı akım Ni-Ti yay (2) üzerinden geçirildiğinde yay çeneleri açılmaktadır (Janocha 1999).



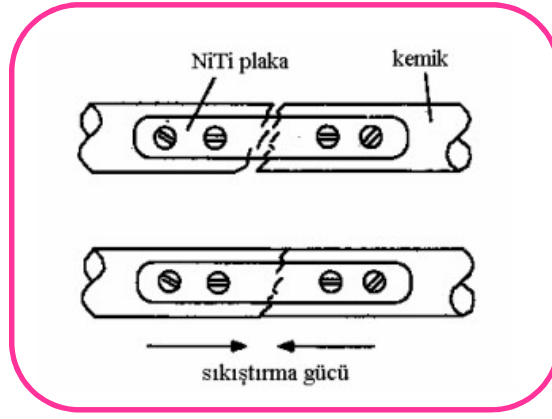
Şekil 3.13: Ni-Ti yay kullanılan mikro tutucu (Janocha 1999).

Şekil 3.14’de verilen Ni-Ti şekil hafızalı stentler, damar tıkanıklığının olduğu bölgeye martenzit fazda bir baloncuk vasıtası ile yerleştirilirler. Baloncuk geri çekildikten sonra, vücut sıcaklığına ulaşan stent, şekil hafızası sayesinde östenit faza dönüşerek genişler. Bu işlem damarın iç cidarının genişlenmesini sağlayarak, tıkanık olan damarın ameliyatsız olarak açılmasına yardımcı olur (Dilibal 2016).



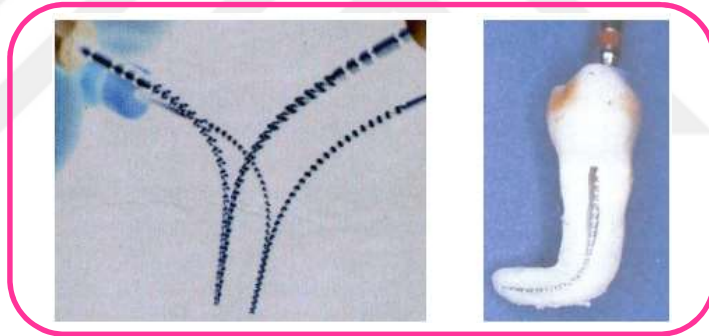
Şekil 3.14: Stentlerde kullanılan Ni-Ti teller (Otsuka ve diğ. 1998).

Şekil 3.15’de verilmiş olan Ni-Ti plakalar, kırılmış olan kemiğe vidalanarak, vücut sıcaklığına ulaştığında iki ayrı parçayı sıkıştırarak kırık kemiğin birleşmesine yardımcı olur (Otsuka ve diğ. 1998).



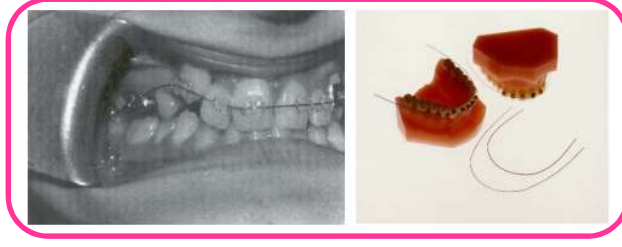
Şekil 3.15: Biyomalzeme olarak ortodontide kullanılan Ni-Ti plakalar (Otsuka ve diğ,1998).

Şekil 3.16’da verilmiş olan ve diş tedavisinde kullanılan Ni-Ti diş eğeleri, yüksek elastiklik sayesinde ortodontide kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Aynı zamanda biyomalzeme olup, vücut ile uyumluluk göstermesi sebebiyle de, paslanmaz çeliklerin yerine tercih edilmektedir (Dilibal 2016).



Şekil 3.16: Diş tedavisinde kullanılan Ni-Ti diş eğeleri (Dilibal 2016).

Şekil 3.17’de verilmiş olan ve diş tellerinde kullanılan Ni-Ti teller, çarpık olan dişlerin uygun bir şekilde düzeltilmesini sağlamak için kullanılmaktadır. Ağızda dişlerin üzerine tutturulan bu diş telleri, dişlerin hareketiyle uygulanan kuvvetin azalmasıyla ölçülebilir (Akgün 2003).



Şekil 3.17: Diş tellerinde kullanılan şekil hafızalı Ni-Ti alaşımı (Akgün 2003).

Şekil 3.18’de verilmiş olan Ni-Ti şekil hafızalı alaşımından oluşan tellerle yapılmış olan uçak tekeri, gerilmeye maruz kaldığında esnek olarak şekil değiştirebilmektedir. Bu şekilde teker ile ilgili oluşabilecek riskler en aza indirilmiştir (Lecce ve Concilio 2021).



Şekil 3.18: Uçak tekerlerinde kullanılan ŞHA’lar (Lecce ve Concilio 2021).

4. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ

4.1 Nadir Toprak Elementlerinin Özellikleri

Nadir toprak elementleri kimyasal açıdan belirli ortak özelliklere sahip itriyum, skandiyum ve lantanit grubu elementlerini tanımlamaktadır. Lantanit grubu elementlerin atom numaraları 57 ile 71 arasında bulunur ve prometyum adlı element hariç doğada bulunabilir elementlerdir. Lantanit grubu elementler için itriyum ve skandiyumun eklenmesiyle beraber nadir toprak elementleri tanımlaması 1968 yılında IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından yapılmıştır (Gupta ve diğ. 2004).

Tablo 4.1: Nadir toprak elementleri (Gupta ve diğ. 2004).

Element	Atom Numarası	Sembol
Lantan	57	La
Seryum	58	Ce
Praseodimiyum	59	Pr
Neodimyum	60	Nd
Prometyum	61	Pm
Samaryum	62	Sm
Eropyum	63	Eu
Gadolinyum	64	Gd
Terbiyum	65	Tb
Disprosiyum	66	Dy
Holmiyum	67	Ho
Erbium	68	Er
Tulyum	69	Tm
İtterbiyum	70	Yb
Lütestum	71	Lu
Skandiyum	21	Sc
İtriyum	39	Yb
Toryum	90	Th

İyon yarıçapları dikkate alınarak yapılmış olan gruplandırmada, nadir toprak elementleri iki alt grupta incelenmiştir (Gupta ve diğ. 2004). Şekil 4.1’de nadir toprak elementlerine ait alt grupların sınıflandırılmış şekli periyodik tabloya göre gösterilmiştir.

İtiryum Grubu

Seryum Grubu

İtiryum Grubu

Şekil 4.1: Periyodik tabloda nadir toprak elementlerinin yerleşimi (Tenmak Naten NTE Araştırma Enstitüsü 2023).

En alt grupta belirtilen seryum ve itiryum grubu 57-63 atom numaraları arasında bulunan elementler yer almaktadır. Belirtilen bu alt grup sıralaması kesin bir şekilde olmayıp, Th-Ce ve La-Gd alt grubu, Tb-Lu ve Sc itiryum alt grubu olarak da değerlendirilmektedir (Gupta ve diğ. 2004).

Mineraller içerisinde birlikte bulunan ve kimyasal açıdan benzerlik gösteren nadir toprak elementleri, tek bir kimyasal yapı özelliği göstermektedir. Bu kimyasal benzerlik, karakterizasyon incelemesinin 160 yılda tamamlanmasına neden olmuştur. Bu sebeple endüstriyel alanda teknik ve maliyet açısından soruna sebep olmuştur. (Gupta ve diğ. 2004).

Bütün lantan grubu metalleri, yüksek ergime derecesi, iyi termal iletkenlik ve elektriksel özellikler ve yüksek yoğunluklarıyla karakterize edilmektedir (Kul 2003).

İlerleyen teknolojiyle birlikte nadir toprak elementleri ve bileşikleri günümüzde yüksek saflıkta üretilabilmektedir ve bu sebeple ileri teknoloji malzemeleri uygulamalarında gittikçe artarak söz sahibi olmaktadır. Nadir toprak elementleri, metalik ürün veya saf bileşik olarak değerlendirildiğinde yüksek oranlarda katma değer sağlamaktadır. Kullanım alanlarının artması ve katma değerinin artmasıyla birlikte, nadir toprak elementlerinin bulunduğu kaynaklar giderek önem kazanmakta ve bu elementlerin bulunduğu maden yataklarını faaliyete geçirme konusunda çalışmalar hızlanmaktadır (Kul 2003).

4.2 Neodimyum (Nd)

Nd elementi, Viyana’da 1885 yılında Carl Auer von Welsbach tarafından keşfedilmiştir. İsmi yunan kökenli olup, yeni ikiz anlamına gelen “neos didymos” olarak bilinmektedir (Yang ve diğ. 2017).



Şekil 4.2: Neodimyum elementi (Yang ve diğ. 2017).

Nd, periyodik tabloda seryum grubunda bulunan ve atom numarası 60, yoğunluğu 7,01 gr/cm³, ergime derecesi 1016°C ve Vickers sertliği 37 kg/mm² olan nadir toprak elementlerinden biridir. Kimyasal sembolü “Nd” olarak gösterilmektedir. Nd, havada kararan ve gümüş renkte yumuşak bir metaldir. Doğada direkt olarak metalik formda veya lantanitlerle birlikte bulunmamakla beraber, genellikle rafine edilir. Nd, nadir toprak elementi olarak tanımlansa da oldukça yaygın bir elementtir (Yang ve diğ. 2017).

Nd, yaygın olarak Nd-Fe-B mıknatısların üretiminde kullanılmaktadır. Günümüzde bu mıknatıslar için 20'den fazla kullanım alanı bulunmaktadır. Bu mıknatıslar, bilgisayarların sabit disklerinde, elektrikli ev aletlerinde, elektronik cihazlarda, telefonlarda, mikrofonlarda, hibrit ve elektrikli araçların motorlarında, rüzgar türbinlerinde kullanılmaktadır. Rüzgar türbinlerinde kullanılan mıknatısların ağırlığı 1100-1200 kg'a kadar çıkmaktadır (Yang vd. 2017).

4.3 Lantanyum (La)

La elementi, 1839 yılında Carl Gustav Mosander tarafından keşfedilmiştir. İsmi yunan kökenli olup, gizlenmek anlamına gelen “lanthanein” olarak bilinmektedir (Yang ve diğ. 2017).

La, periyodik tabloda seryum grubunda bulunan ve atom numarası 57, yoğunluğu 6,15 gr/cm³, ergime derecesi 920 °C ve Vickers sertliği 37 kg/mm² olan nadir toprak elementlerinden biridir. Kimyasal sembolü “La” ile gösterilmektedir. Europium'dan sonra ikinci en reaktif metaldir. Havada kolayca oksitlenebilir ve La₂O₃ bileşiğini oluşturur (Yang ve diğ. 2017).



Şekil 4.3: Lantanyum elementi (Yang ve diğ.2017).

La'nın saf olarak özel bir kullanım alanı bulunmamakla beraber, alaşımları için birçok kullanım alanı mevcuttur. La-Ni alaşımları, hidrojen ile çalışan araçlarda, hidrojen

gazını depolamak için kullanılmaktadır. Lantan, hibrit arabalarda kullanılan nikel metal hidrit pillerin anodunda da bulunmaktadır. Ayrıca, çakmaklar için ‘‘çakmaktaşı’’ olarak nitelendirilen mischmetal alaşımının %20 oranı ile önemli bir bileşenidir. Lantan (III) oksit, camın optik özelliklerini ve alkali direncini iyileştirdiği için özel optik camların yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca kanser tedavisi kullanımı için test edilmiştir (Yang ve diğ. 2017).



5. BORLAMA

Borlama işlemi, standartlara göre termokimyasal olan bir işlem yardımıyla parça yüzeyinin bor atomları ile zenginleştirilmesidir. Bu işlem termodifüzyonel bir yüzey işlemidir. Termodifüzyonel işlem, ısı enerjisi yoluyla işlenecek parça yüzeyine bor atomlarının gönderilmesi, bu atomların kafes içinde yayınması ve parçadaki atomlarla bor elementinin birleşerek borür oluşturmaktır (Fichtl ve diğ. 1998).

Borlama işlemi 700°C - 1050°C arasında ve 1-12 saat arasında farklı atmosfer ortamlarında yapılabilir. Borlama ortamı katı, sıvı veya gaz olabilir. Bor kaynağı B₄C, Na₂B₄O₇ ve H₂B₆ olabilir (Erdemir ve Bindal 1995).

Borlama işlemi çeliklere, gri ve sfero dökme demirlere, sinterlenmiş metal tozlarına, karbürlerle, nikel, titanyum kobalt molibden gibi demir dışı alaşımlara da uygulanmaktadır (Erdemir ve Bindal 1995).

Yapılmış olan bu çalışmada numuneler sinterlenirken susuz Boraks (Na₂B₄O₇) tuzu kullanılmıştır. Yoğunluğu 1.73 g/cm³ olan bu malzeme 75°C'de erimeye başlar. Kaynama derecesi 200°C'dir. Sinterleme aşaması tamamlandığında, malzemenin dış yüzeyinde jelimsi bir yapıda bulunmaktadır (Erdemir ve Bindal 1995).

Borlama üç ana grupta incelenmektedir. Bunlar; katı, sıvı, ve gaz ortamda yapılan borlama ortamlardır.

5.1 Katı Ortamda Borlama

Borlama işlemine tabi tutulacak parça, toz halindeki bor verici ortam içinde genellikle 900-1000°C sıcaklıkta 4-10 saat bekletilerek borlama işlemi gerçekleştirilir. Bir tür kutu sementasyona benzeyen bu yöntem, soy gaz atmosferinde yapılabileceği gibi sıkı kapatılmış kutularda olmak şartı ile normal atmosferde de yapılabilir. Borlanacak yüzeylerin etrafında elde edilmek istenen borür tabakasının özelliklerine göre tozların tane büyüklükleri 5-10µm olmalıdır (Bozkurt 1984).

5.2 Sıvı Ortamda Borlama

Bor verici ortam sıvıdır. Borlanacak malzeme, 800 - 1000°C sıcaklıktaki bu ortamda 2 - 6 saat bekletilerek bor yayınımlı gerçekleştirilir. Normal sıvı borlamasında, ortamın esas bileşeni boraktır. Aktivatör olarak BC, SiC, Zr, B kullanılır. Çalışma sıcaklığı 800 - 1000°C ve borlama süresi 2 - 6 saattir (Bozkurt 1984).

Elektroliz ile borlama işlemi, yüksek sıcaklıkta tuz banyosu olarak elektrolit kullanılıp yapılan bir elektroliz uygulamasına benzer. Katot olarak iş parçası, anot olarak grafit kullanılır. Akım yoğunluğu 0.2-0.7 A/cm, gerilim 2-14 volt olarak uygulanır. İşlem 800 - 1000°C sıcaklıkta 0.5 - 5 saat süreyle yapılır (Bozkurt 1984).

5.3 Gaz Ortamda Borlama

Gaz ortam borlamasında kullanılan maddelerin çoğu oldukça hassastır. Bunlar; BFe , BCl , B H , (C H) B dir. Bunlardan di boran (B H), H ile beraber uygulandığında çok olumlu sonuçlar alınabilmektedir (Bozkurt 1984).

5.4 Boro-Sinterleme

Boro-sinterleme işlem süreci borlama ve sinterleme işleminin eş zamanlı olarak gerçekleştiği bir süreçtir. Özellikle T/M yöntemi ile yapılarda kullanımı yer almakta olup, giderek yaygınlaşan bir yöntemdir. Bu çalışmada bor tuzu kullanılarak Boro-sinterleme yapılmıştır. Numuneler, seramik krozelerde bulunan bor tuzunun içine yerleştirilerek sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bor tuzu, numunelerin etrafında jel kıvamında bulunarak, numunelerin oksitlenmesini engellemiştir.

6. TEZ ÇALIŞMASI VE ÖZGÜN DEĞERLER

6.1 Ni-Ti-Nd Alaşımı Literatür Çalışması

NiTi alaşımına Nd elementinin eklenmesi 2016 yılında yapılmıştır. Çalışma yapılırken Ni, Ti ve Nd elementleri ayrı ayrı olarak birleştirilmiştir. Nd %ağ. %0, %1, %3, %5, %7 oranlarında eklenmiştir. $[Ni_{50}Ti_{50-x}Nd_x (x=0,0.1,0.3,0.5,0.7)]$. Alaşım, ark ergitme fırınında 4 kez ergitilerek, kompozisyonun homojenliği sağlanmıştır. Alaşımında $NiTi_M$, $NiTi_{12}$, $NiNd$, $NiTi_A$ fazları tespit edilmiştir. Çalışmada tek yönlü martenzitik dönüşüm gözlenmiştir. Ve eklenen Nd oranıyla beraber, martenzitik dönüşüm sıcaklığının M_s arttığı gözlenmiştir (Maasha ve diğ. 2016).

6.2 Ni-Ti-La Literatür Çalışması

NiTi alaşımına La elementinin eklenmesi 2016 yılında yapılmıştır. Çalışma yapılırken Ni, Ti ve La elementleri ayrı ayrı olarak birleştirilmiştir. La % ağ. %0, %1, %3, %5, %7, %9 oranlarında ilave edilmiştir. $[Ni_{50}Ti_{50-x}La_x (x=0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.9)]$ Alaşım, ark ergitme fırınında 4 kez ergitilerek, kompozisyonun homojenliği sağlanmıştır. Alaşımında $TiNi_M$, $LaNi$, $TiNi_A$ fazları tespit edilmiştir. Çalışmada tek yönlü martenzitik dönüşüm gözlenmiştir. İlave edilen La oranıyla beraber, martenzitik dönüşüm sıcaklığının M_s azaldığı gözlenmiştir (Zhao 2016).

6.3 Çalışmanın Literatüre Katkısı

Daha öncesinde yapılan çalışmalarda, elementler ayrı ayrı birleştirilerek bir alaşım oluşturulmuştur. Çalışmalar ark ergitme fırınında yapılmıştır ve sonrasında numunelerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan Ni, Ti ve ilave elementleri Nd ve La bulk halde kullanılmıştır (Zhao 2016) (Maasha ve diğ. 2016).

Şekil hafıza özelliğini geliştirerek daha fazla uygulama alanında kullanılmak üzere yapılan bu çalışmada Nd ve La için geleneksel toz metalürjisi adımları izlenerek numune üretimleri gerçekleştirilmiştir. İşlem basamakları deneysel kısımda da belirtildiği gibi, mekanik alaşımlama, presleme, sinterleme ve karakterizasyon şeklinde olmuştur.

Daha önce yapılan literatür incelendiğinde kütle halindeki NiTi yapısına La ve Nd elementlerinin ark ergitme yöntemi ile ilave edildiği görülmüştür. Bu çalışmada ilk T/M yöntemi kullanılarak önalaşımı NiTi yapısının içine Nd ve La elementel tozları mekanik öğütme tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Zhao 2016) (Maasha ve diğ. 2016).

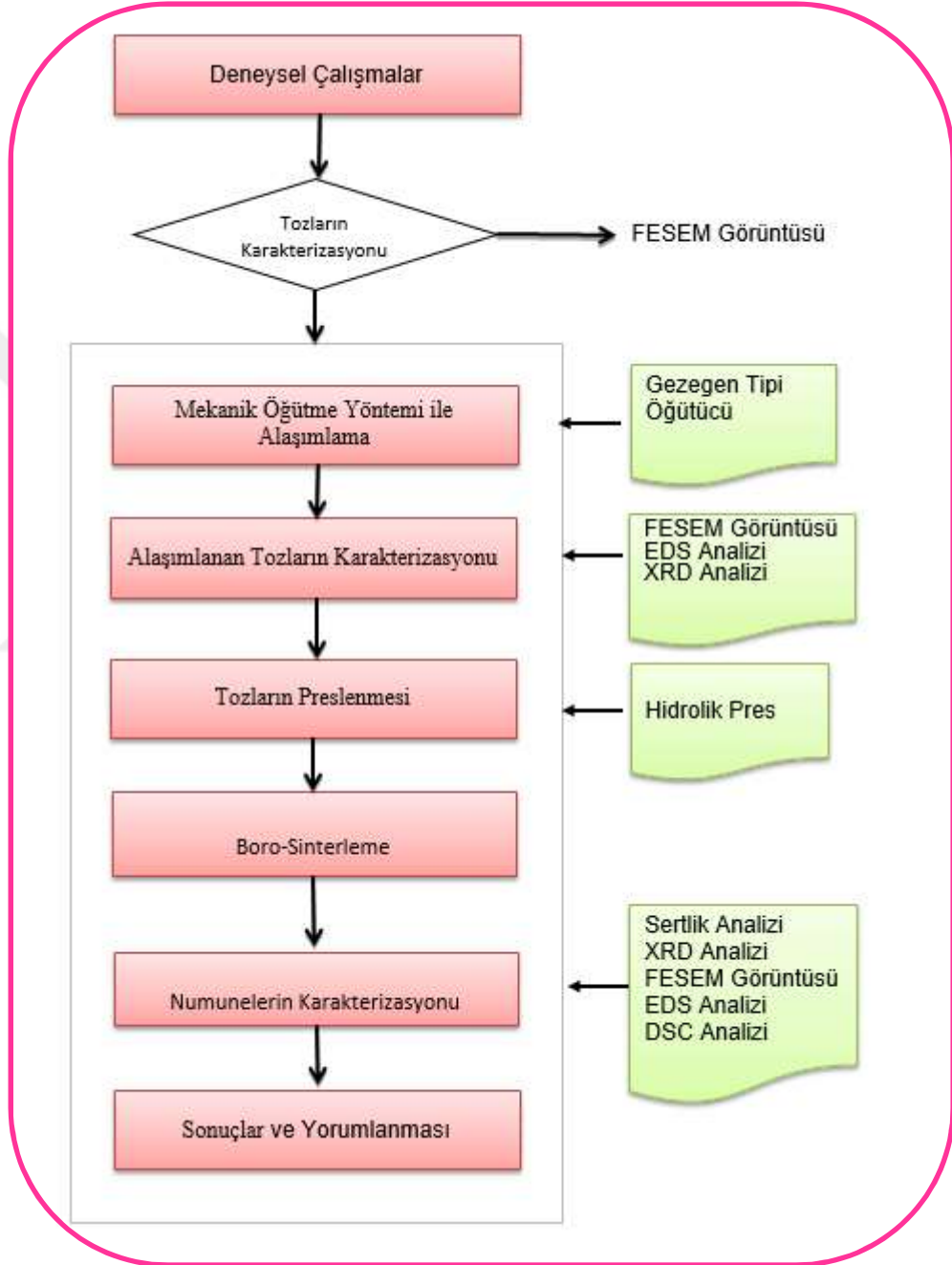
Nd için, daha önce yapılan çalışmalardan farklı olarak geleneksel toz metalurjisi yöntemi kullanılarak üretilen numunelerin dönüşüm sıcaklığına olan etkisi incelenmiştir. Üretilen numuneler, hem nadir toprak elementlerinin kullanım alanının artırılması, hem de birçok üstün özelliklere sahip olan ŞHA için farklı bir kullanım alanına yer açabilmek adına yapılmıştır (Maasha ve diğ. 2016).

La için Ni-Ti alaşımına eklenmesi konusunda yapılan çalışmalar kısıtlıdır. Bu yüzden, La, Ni-Ti'ye ilave edildiğinde mikroyapı ve martenzit dönüşüme olan etkisi kesin bir şekilde saptanamamıştır. Bu sebeple, geleneksel T/M yöntemi ile üretilen numunelerin dönüşüm sıcaklığı üzerindeki etkisi ve farklı bir kullanım alanına yer açılıp açılmayacağı hakkında incelemeler yapılmıştır (Zhao 2016).

NiTi-Nd ve NiTi-La alaşımlarında kısıtlı literatür çalışması olması nedeniyle bu alandaki eksiklik giderilmeye çalışılmıştır. Özellikle alanda T/M yönteminin olmayışı ve geleneksel yöntemlerden farklı olarak bu alandaki boşluk giderilmeye çalışılmıştır.

7. MATERYAL VE METOT

Çalışmada kullanılan ŞHA'nın üretiminde, geleneksel T/M yöntemi kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar yapılırken, izlenen proses adımları aşağıda bulunan Şekil 7.1'de yer almaktadır.



Şekil 7.1: Yapılan deneysel çalışmalara ait iş akış şeması

7.1 Kullanılan Malzemeler

Çalışmalarda 41,3µm ortalama tane boyutuna sahip NiTi tozları kullanılmıştır. Önalaşımli NiTi tozuna, ağı. %7, %10, %13 oranlarında 74µm ortalama tane boyutuna sahip Nd tozu ve 41,3µm ön alaşımlı NiTi tozuna ağı. %1,%3,%5 oranlarında 74µm ortalama tane boyutuna sahip La tozu eklenmiştir. Kullanılan NiTi tozları gaz atomizasyonu yöntemi ile üretilmiştir. MA işlemi SFM-1 Desk-Top Planetary Ball Miller gezegen tipi öğütücü ile gerçekleştirilmiştir. Öğütülen tozlar 10 mm ince çapa sahip kalıpta soğuk prese tabii tutularak numuneler elde edilmiştir. Presleme işlemi Denizli Erbakır’da bulunan Hürsan MBHP01 Hidrolik Pres’te gerçekleştirilmiş, nihai ürünü üretmek için Denizli Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi’nde bulunan PLF 120/27 Protherm fırın kullanılarak numuneler sinterlenmiştir. Ön alaşımlı NiTi tozları Nanoval (NANOVAL GmbH&Co.KG Kienhorststraße 61-65 D-13403-Berlin) isimli firmadan ön alaşımlı olarak temin edilmiştir. Nd ve La tozları ISM Dış Ticaret Pazarlama Ltd. Şti’den temin edilmiştir. Şekil 7.2’de sırasıyla NiTi, Nd ve La tozlarına ait görüntüler yer almaktadır.



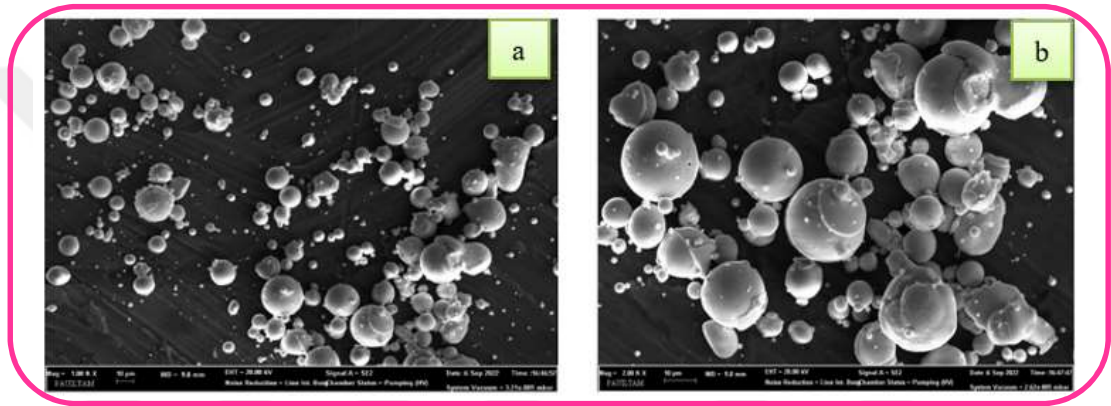
Şekil 7.2: a) NiTi tozu, b) Nd tozu, c) La tozu

Üretilen alaşımların karakterizasyon işlemleri için Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi’nde bulunan Optik Mikroskop(OM), Rockwell Sertlik Cihazı, İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan ZEISS marka SUPRA 40VP model markalı Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), FESEM cihazına entegre Elementel Dağılım Spektrometresi (EDS) ve X-Ray Difraktometresi (XRD) analizleri Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi; Metalurji ve Malzeme laboratuvarında bulunan D8 ADVANCE model ve markalı cihazda

gerçekleştirilmiştir. X-Ray analizleri 20-90° açı aralıklarında, 2536 adımda gerçekleştirilmiştir.

7.1.1 Önalışım NiTi Tozları

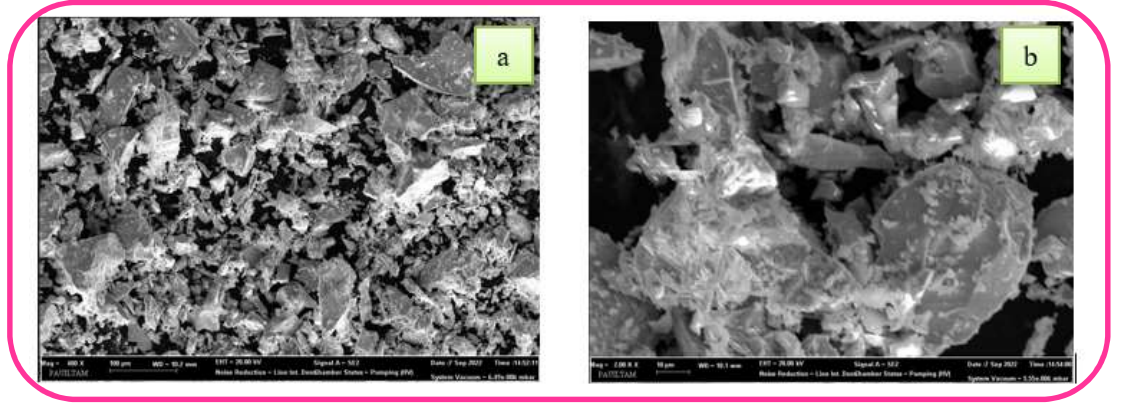
Çalışmada kullanılan önalışım NiTi tozlarına ait FESEM görüntüleri Şekil 7.3.a ve 7.3.b’de görülmektedir. Tozların FESEM görüntülerinden küresel yapıya sahip oldukları görülmektedir. Küresel şekle sahip olması, tozların üretim metodunun gaz atomizasyon olduğunu göstermektedir. Tozların ortalama tane boyutu ortalama 41,3 μm ’dir. Tozların yoğunluğu 6,5 g/cm³’tür.



Şekil 7.3: 41,3 μm önalışım NiTi tozlarına ait FESEM görüntüsü a) 1000X büyütme b) 2000X büyütme

7.1.2 Nd Tozları

ISM Dış Ticaret Pazarlama Ltd. Şti’den temin edilen Nd tozların boyutu 74 μm ’dir. (200 mesh). Tozlar %99 saflığa ve 74 μm ortalama tane boyutuna sahip olup FESEM görüntüleri, Şekil 7.4’de verilmiştir. FESEM görüntülerinden, toz yapıları keskin ve köşeli olarak görülmektedir. NiTi tozlarına eklenen Nd tozlarının ilave oranları Tablo 7.1’de verilmektedir.



Şekil 7.4: Nd Tozu, a) 400X büyütme, b) 2000X büyütme

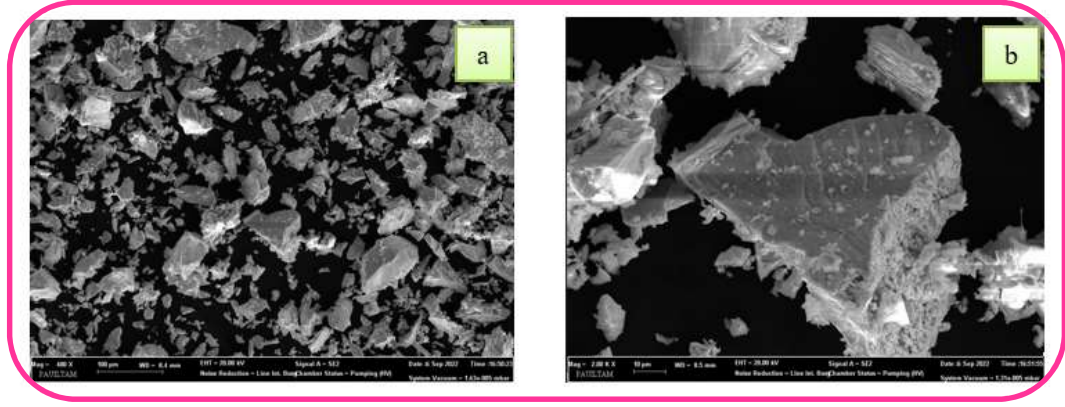
Tablo 7.1: NiTi+Nd alaşımı toz oranları

% Oranlar	NiTi Toz Miktarı (gr)	Nd Toz Miktarı (gr)
% 7 Nd	9.3 gr	0.7 gr
% 10 Nd	9.0 gr	1.0 gr
% 13 Nd	8.7 gr	1.3 gr

Tablo 7.1’de %7, %10, %13 oranlarında eklenen Nd için ağırlıkça oranlar verilmiştir. %7 oranında eklenen Nd tozu için, 9.3 gr ön alaşımlı NiTi tozu ve 0.7 gr Nd tozu kullanıştır. %10 oranında eklenen Nd tozu için, 9.0 gr ön alaşımlı NiTi tozu ve 1.0 gr Nd tozu kullanılmıştır. %13 oranında eklenen Nd tozu için, 8.7 gr ön alaşımlı NiTi tozu ve 1.3 gr Nd tozu kullanılmıştır.

7.1.3 La Tozları

La tozları ISM Dış Ticaret Pazarlama Ltd. Şti’den 74µm (200 mesh) ortalama tane boyutunda temin edilmiştir. Tozlara ait FESEM görüntüleri Şekil 7.5’ de verilmiştir. FESEM görüntüleri incelendiğinde tozların keskin hatlı ve köşeli yapıda oldukları görülmektedir. Önalaşımlı NiTi alaşımına ağı. %1, %3 ve %5 oranlarında eklenen La tozlarının ağırlıkça oranları Tablo 7.2’de verilmektedir.



Şekil 7.5: La Tozu a) 400X büyütme b) 2000X büyütme

Tablo 7.2 : NiTi+La alaşımları toz oranları

% Oranlar	NiTi Toz Miktarı (gr)	La Toz Miktarı (gr)
% 1 La	9.9 gr	0.1 gr
% 3 La	9.7 gr	0.3 gr
% 5 La	9.5 gr	0.5 gr

Tablo 7.2’de %1, %3, %5 oranlarında eklenen La için ağırlıkça oranlar verilmiştir. %1 oranında eklenen La tozu için, 9.9 gr ön alaşımlı NiTi tozu ve 0.1 gr La tozu kullanıştır. %3 oranında eklenen La tozu için, 9.7 gr ön alaşımlı NiTi tozu ve 0.3 gr La tozu kullanılmıştır. %5 oranında eklenen La tozu için, 9.5 gr ön alaşımlı NiTi tozu ve 0.5 gr La tozu kullanılmıştır.

7.2 Mekanik Öğütme İşlemleri

Tozların öğütme ve alaşımlama işlemi için Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Mekatronik Mühendisliği Bölümü’nde bulunan SFM-1 Desk-Top Planetary Ball Miller gezegen tipi öğütücü kullanılmıştır. Şekil 7.6 a’da öğütücünün boş halini, 7.6 b’de öğütücüye ait seramik kapları ve seramik bilyaları ve 7.6 c’de ise tozların

öğütmeye hazır halde bulunduğu durumu göstermektedir. Öğütücü 400 Rpm devirde iki yönlü olarak çalıştırılmıştır. Her alaşımlama işlemi için 30dk, 60dk, 120dk, 180dk, 240dk, 300dk, 360dk öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimum süre 300dk olarak belirlenmiştir. Bilya toz oranı ön denemelerde 1/10 oranında bulunmuş ve çalışmalarda bu şekilde kullanılmıştır. Gezegen tipi öğütücü hem kendi tablasında dönerek hem de farklı yönlerde dönme özelliğine sahiptir. Her süre için öğütücü, sürenin yarısı bir yöne doğru, diğer yarısı için tersi yönde olacak şekilde çalışmıştır.



Şekil 7.6: a) Gezegen tipi öğütücü, b) Bilyalar, c) Seramik kaplar ile birlikte

7.2.1 NiTi + Nd Tozların Mekanik Alaşımlama Süreci

Ön alaşımlı NiTi tozuna Nd ağı. %7, %10, %13 oranlarında ilave edilerek Tablo 7.3’de yer alan alaşım toz oranında öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlem sürecinde; 30dk, 60dk, 120dk, 180dk, 240dk, 300dk, 360dk ve çift taraflı olarak öğütme yapılmıştır. Tozların oranları ve ağırlıkça oranları Tablo 7.3’de yer almaktadır. Şekil 7.7’de ise MA ile elde edilen NiTi+Nd tozlarına ait görüntüler yer almaktadır. Şekil 7.7’de verilen 1 numaralı alaşım 30dk öğütme, 2 numaralı alaşım 60dk öğütme, 3 numaralı alaşım 60dk alkollü öğütme, 4 numaralı alaşım 120dk öğütme, 5 numaralı alaşım 180dk öğütme, 6 numaralı alaşım 240dk öğütme, 7 numaralı alaşım 300dk öğütme, 8 numaralı alaşım 360dk öğütme olarak gösterilmektedir.

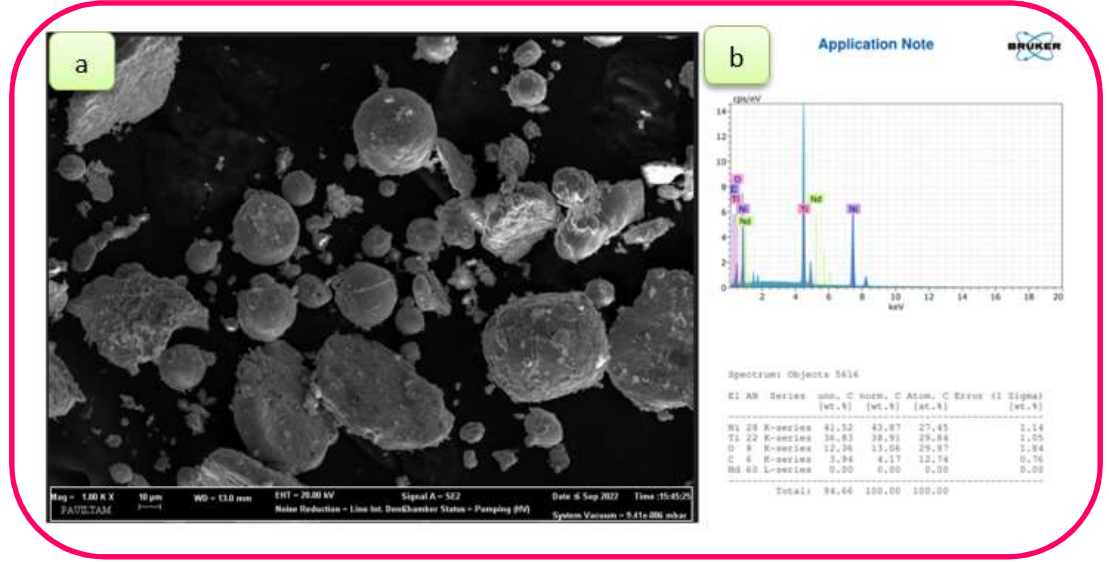
Tablo 7.3: NiTi+Nd alaşımı toz oranları

% Oranlar	NiTi Toz Miktarı (gr)	Nd Toz Miktarı (gr)
% 7 Nd	9.3 gr	0.7 gr
% 10 Nd	9.0 gr	1.0 gr
% 13 Nd	8.7 gr	1.3 gr



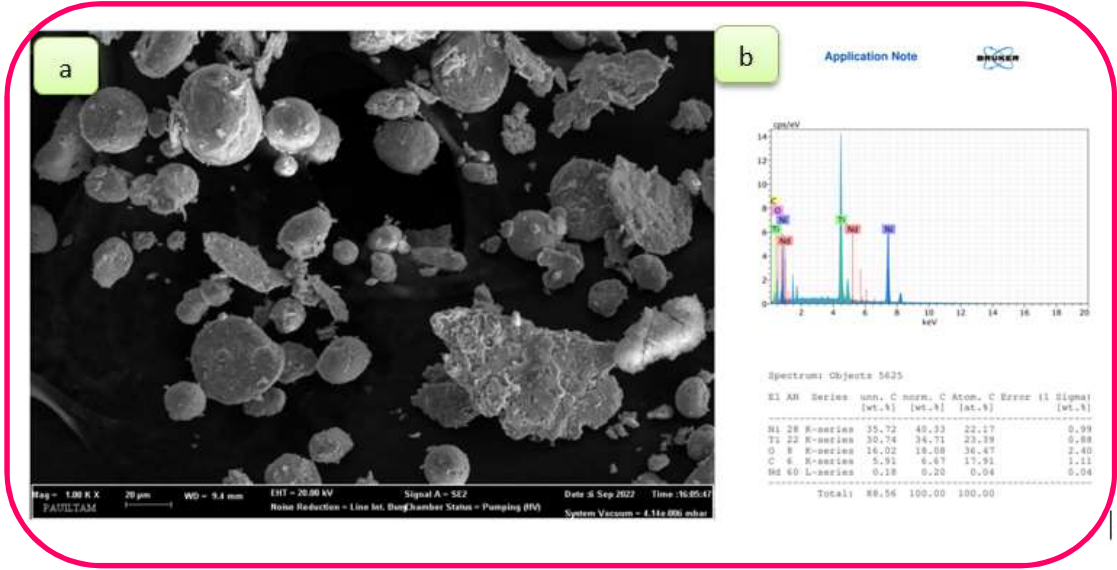
Şekil 7.7: Mekanik alaşımlanan NiTi+Nd Tozları, a) 30dk öğütme, b) 60dk öğütme, c) 60dk alkollü öğütme, d)120dk öğütme, e) 180dk öğütme, f) 240dk öğütme, g) 300dk öğütme, h) 360dk öğütme

Şekil 7.8.a'da 30dk öğütme işlemine tabii tutulan NiTi+Nd tozlarına ait FESEM görüntüleri, Şekil 7.8.b'de ise FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analiz verileri yer almaktadır. FESEM görüntüleri incelendiğinde, tozların öğütme sonrası alaşımlamanın yeterli seviyede olmadığı, NiTi tozlarının şeklini bozmadığı görülmektedir. NiTi ve Nd tozlarının ayrı oldukları görülmektedir.



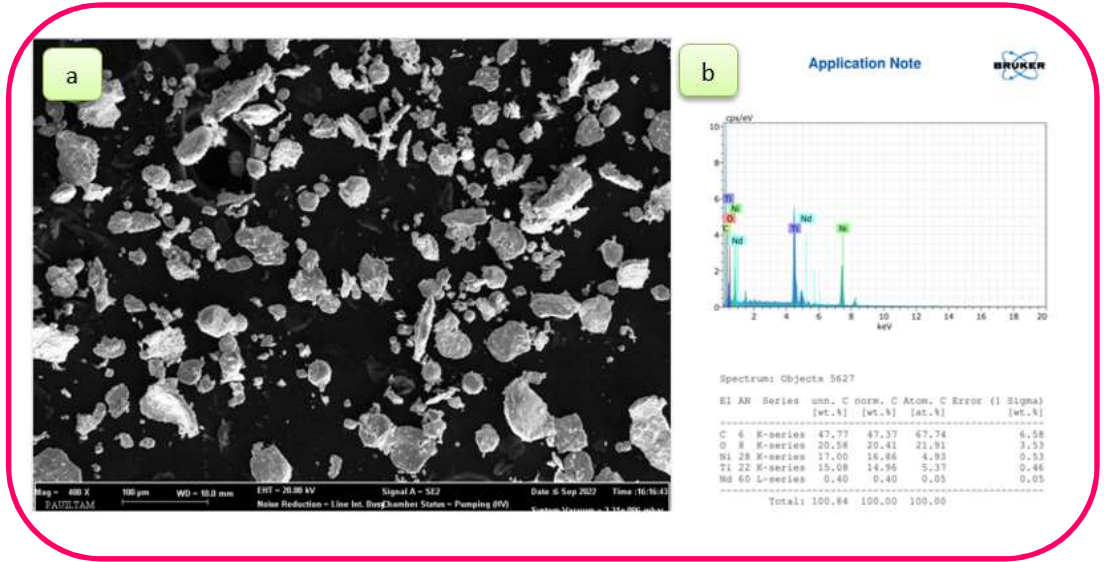
Şekil 7.8: a) NiTi+Nd 30dk öğütmeye ait FESEM görüntüsü, b) EDS analizi verileri

Şekil 7.9.a'da 60dk öğütme işlemine tabi tutulan NiTi+Nd tozlarına ait FESEM görüntüleri, Şekil 7.9.b'de ise FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analiz verileri yer almaktadır. FESEM görüntüsü incelendiğinde, yuvarlak şekle sahip tozların NiTi ve daha köşeli hatlara sahip olan tozların Nd olduğu görülmektedir. Analiz sonucunda Nd ağırlıkça oranının %0.18 olduğu görülmektedir. Yapıda ilave edilen Nd tozları öğütme sonrası tespit edilebilmiştir. 60dk öğütme sonrasında tozların öğütme süresinin yeterli olmadığı görülmektedir.



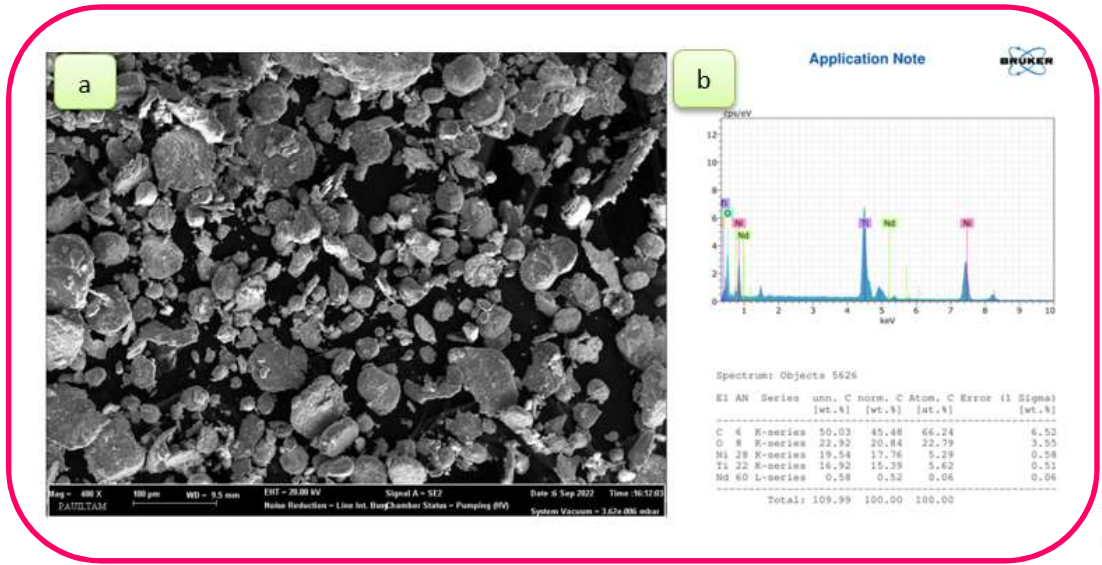
Şekil 7.9: a) NiTi+Nd 60 dk öğütmeye ait FESEM görüntüsü, b) EDS analizi verileri

Şekil 7.10.a'da 120dk öğütme işlemine tabi tutulan NiTi+Nd tozlarına ait FESEM görüntüleri, Şekil 7.10.b'de ise FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analiz verileri yer almaktadır. FESEM görüntüsü incelendiğinde, NiTi tozlarının üzerinde Nd element oranının arttığı görülmektedir. Analiz sonucunda Nd ağırlıkça oranının % 0.40 olduğu görülmektedir. Yapıda öğütme işlemi ile tozların şeklinin küreselden yassı hale dönüşmeye başladığı görülmektedir. Öğütme ile birlikte tozların küresel formdan yassı forma geçeceği yapılan çalışmalarda incelenmiştir.



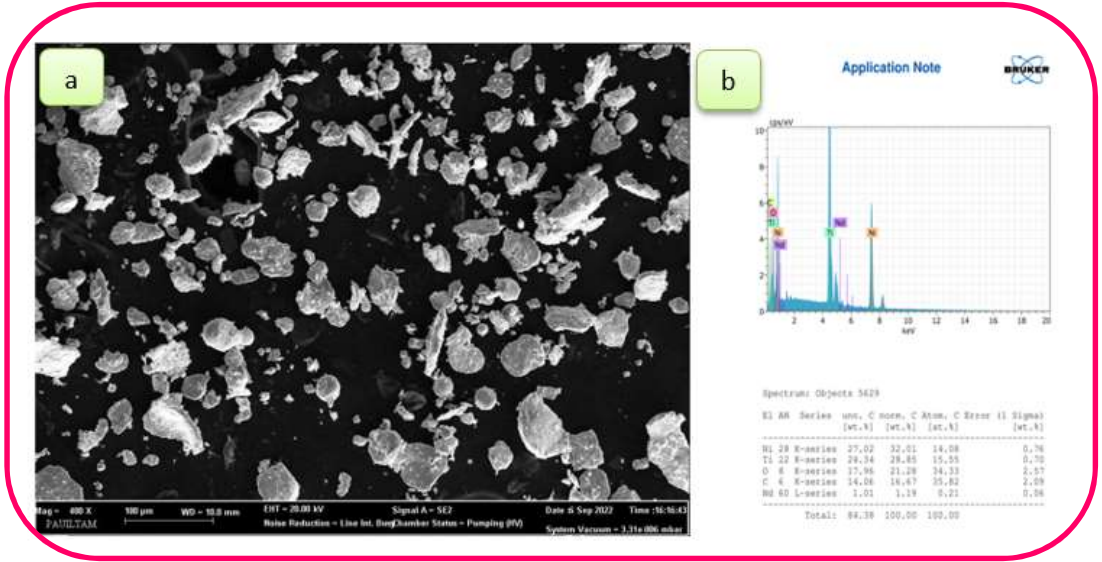
Şekil 7.10: a) NiTi+Nd 120dk öğütmeye ait FESEM görüntüsü, b) EDS analizi verileri

Şekil 7.11.a’da 180dk öğütme işlemine tabi tutulan NiTi+Nd tozlarına ait FESEM görüntüleri, Şekil 7.11.b’de ise FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analiz verileri yer almaktadır. FESEM görüntüsü incelendiğinde, yuvarlak şekle sahip tozların NiTi ve daha köşeli hatlara sahip olan tozların Nd ile alaşımlama oranının arttığı görülmektedir. Analiz sonucunda Nd ağırlıkça oranının %0.58 olduğu görülmektedir. Yapıda ilave edilen Nd tozları öğütme sonrası tespit edilebilmiştir. 180dk öğütme sonrasında tozların öğütme süresinin yeterli olmadığı görülmektedir.



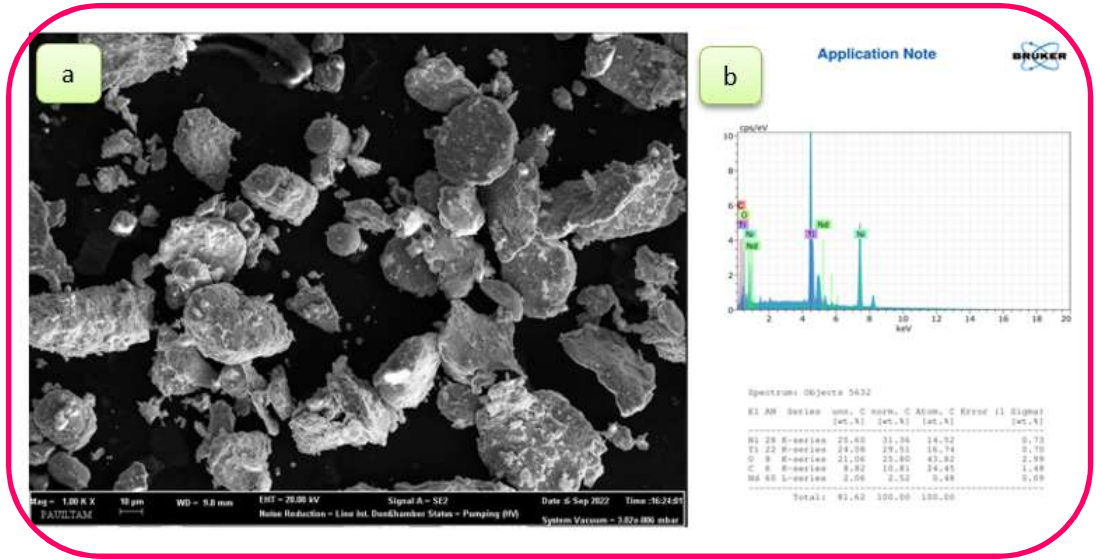
Şekil 7.11: a) NiTi+Nd 180dk öğütmeye ait FESEM görüntüsü, b) EDS analizi verileri

Şekil 7.12.a'da 240dk öğütme işlemine tabi tutulan NiTi+Nd tozlarına ait FESEM görüntüleri, Şekil 7.12.b'de ise FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analiz verileri yer almaktadır. FESEM görüntüsü incelendiğinde, yuvarlak şekle sahip tozların NiTi ve daha köşeli hatlara sahip olan tozların Nd ile alaşımlama oranının arttığı görülmektedir. Analiz sonucunda Nd ağırlıkça oranının %1.01 olduğu görülmektedir. Yapıda ilave edilen Nd tozları öğütme sonrası tespit edilebilmiştir. 240dk öğütme sonrasında tozların halen yassılaşıma eğiliminde olduğu anlaşılmaktadır. Bu sebeple öğütme işlemine devam edilmiştir.



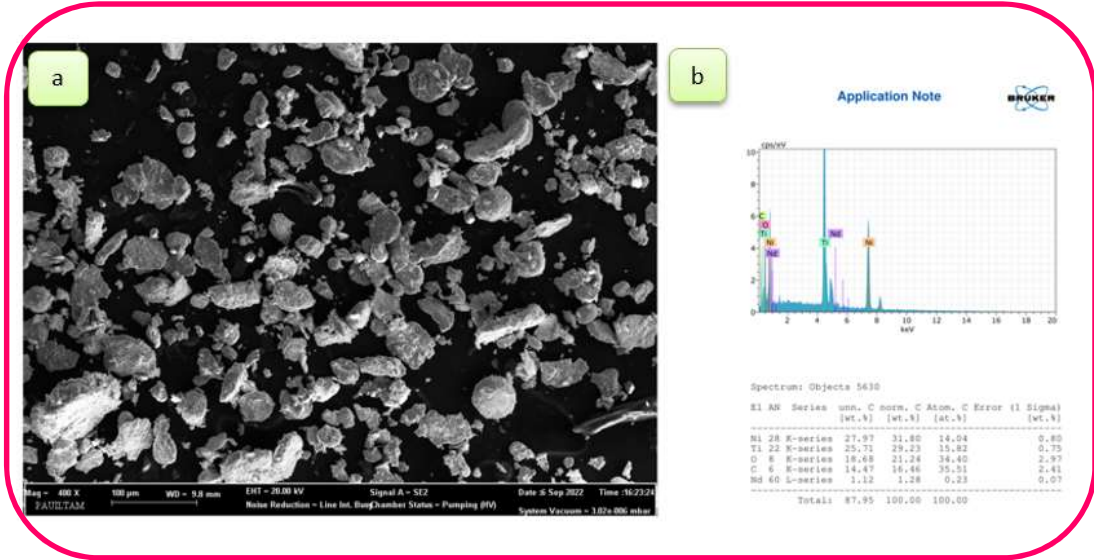
Şekil 7.12: a) NiTi+Nd 240dk öğütmeye ait FESEM görüntüsü, b) EDS analizi verileri

Şekil 7.13.a'da 300dk öğütme işlemine tabi tutulan NiTi+Nd tozlarına ait FESEM görüntüleri, Şekil 7.13.b'de ise FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analiz verileri yer almaktadır. FESEM görüntüsü incelendiğinde, tozların öğütme sonrası yassı hal almaya başladığı görülmektedir. EDS analiz sonucu incelendiğinde Nd ağırlıkça oranının %2.06 olduğu görülmektedir. FESEM görüntüsü ve EDS analizi incelendiğinde 300dk öğütme süresinin yeterli olduğu görülmüş, bu süre diğer çalışmalar için de optimum süre olarak alınmıştır.



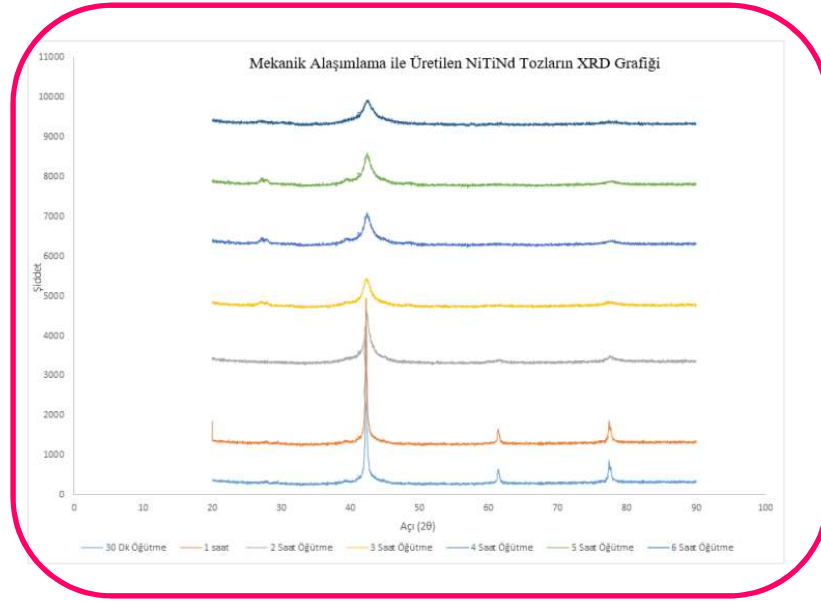
Şekil 7.13: a) NiTi+Nd 300dk öğütmeye ait FESEM görüntüsü, b) EDS analizi verileri

Şekil 7.14.a'da 360dk öğütme işlemine tabi tutulan NiTi+Nd tozlarına ait FESEM görüntüleri, Şekil 7.14.b'de ise FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analiz verileri yer almaktadır. Yapıda ilave edilen Nd tozları öğütme sonrası tespit edilebilmiştir. 360dk öğütme sonrasında tozların genel karakteristik yapısında önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu sebeple tozların öğütme süresi 300dk olarak alınmıştır.



Şekil 7.14: a) NiTi+Nd 360dk öğütmeye ait FESEM görüntüsü, b) EDS analizi verileri

Tozların FESEM görüntüleri incelendikten sonra ilave edilen Nd elementinin tespiti amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.15’de sırasıyla aşağıdan yukarıya doğru olarak 60dk öğütme süresinden başlayarak 300dk arasında gerçekleştirilen öğütme sonrasına ait XRD analiz verileri yer almaktadır. X-Ray analizleri Cu_k alfa tüp ile, 30-80 arasında açı mesafesi ve 2536 adımda gerçekleştirilmiştir. 2 teta açısının 40 olduğu yerde en yüksek piki NiTi tozlarına eklenen Nd alaşımında, artan öğütme saati ile birlikte optimizasyonun 300dk öğütme sonrasında sağlandığı görülmüştür.



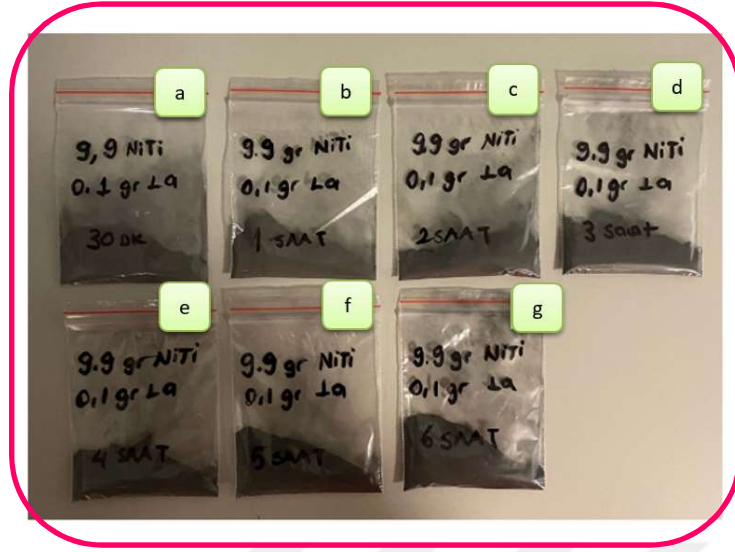
Şekil 7.15: MA ile üretilen NiTi+Nd tozlarına ait XRD grafikleri

7.2.2 NiTi+La Tozlarının Mekanik Alaşımlama Süreci

Ön alaşımlı NiTi tozuna ağırlıkça %1, %3, %5 oranlarında La ilave edilerek Tablo 7.4’de yer alan alaşım toz oranına sahip yapıların mekanik öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlem sürecinde sırasıyla ; 30dk, 60dk, 120dk, 180dk, 240dk, 300dk, 360dk ve çift taraflı olarak öğütme yapılmıştır. Tozların oranları ve ağırlıkça oranları Tablo 7.4’de yer almaktadır. Şekil 7.16’da ise MA ile elde edilen NiTi+La tozlarına ait görüntüler yer almaktadır. Şekil 7.16’da verilen 1 numaralı alaşım 30dk öğütme, 2 numaralı alaşım 60dk öğütme, 3 numaralı alaşım 120dk öğütme, 4 numaralı alaşım 180dk öğütme, 5 numaralı alaşım 240dk öğütme, 6 numaralı alaşım 300dk öğütme, 7 numaralı alaşım 360dk öğütme olarak gösterilmektedir.

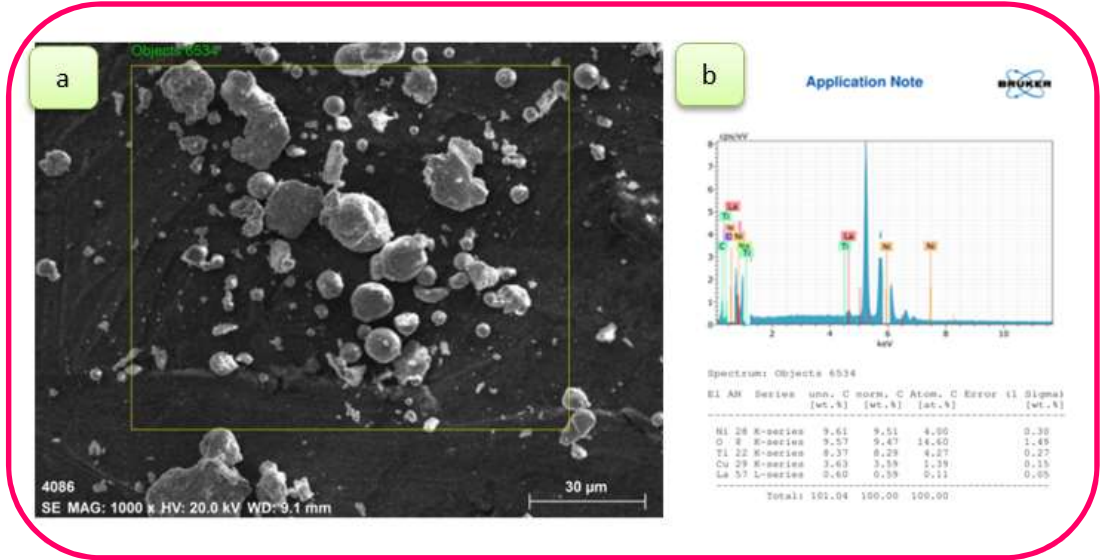
Tablo 7.4 : NiTi+La alaşımı toz oranları

% Oranlar	NiTi Toz Miktarı (gr)	La Toz Miktarı (gr)
% 1 La	9.9 gr	0.1 gr
% 3 La	9.7 gr	0.3 gr
% 5 La	9.5 gr	0.5 gr



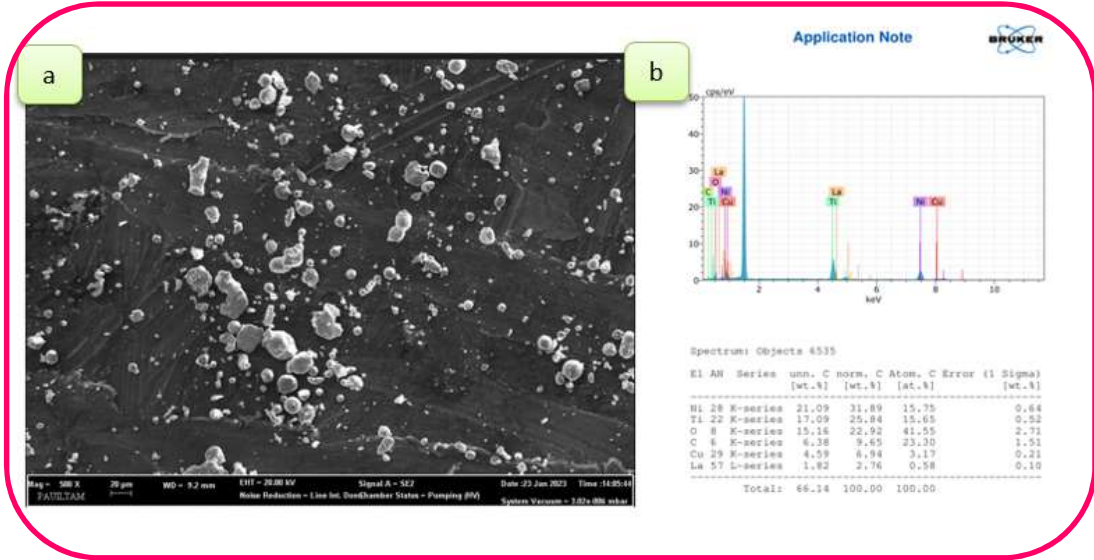
Şekil 7.16: MA uygulanan NiTi+La tozları a) 30dk öğütme, b) 60dk öğütme, c) 120dk öğütme, d) 180dk öğütme, e) 240dk öğütme, f) 300dk öğütme, g) 360dk öğütme

Şekil 7.17.a'da 30dk öğütme işlemi uygulanan NiTi+La tozlarına ait FESEM görüntüsü, Şekil 7.17.b'de ise FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analiz verileri yer almaktadır. Yapıda ilave edilen La tozları öğütme sonrası tespit edilebilmiştir. 30dk öğütme sonrasında tozların FESEM görüntüleri incelendiğinde istenilen forma ulaşmadığı görülmüş ve öğütme süresinin devam etmesi gerektiği anlaşılmıştır.



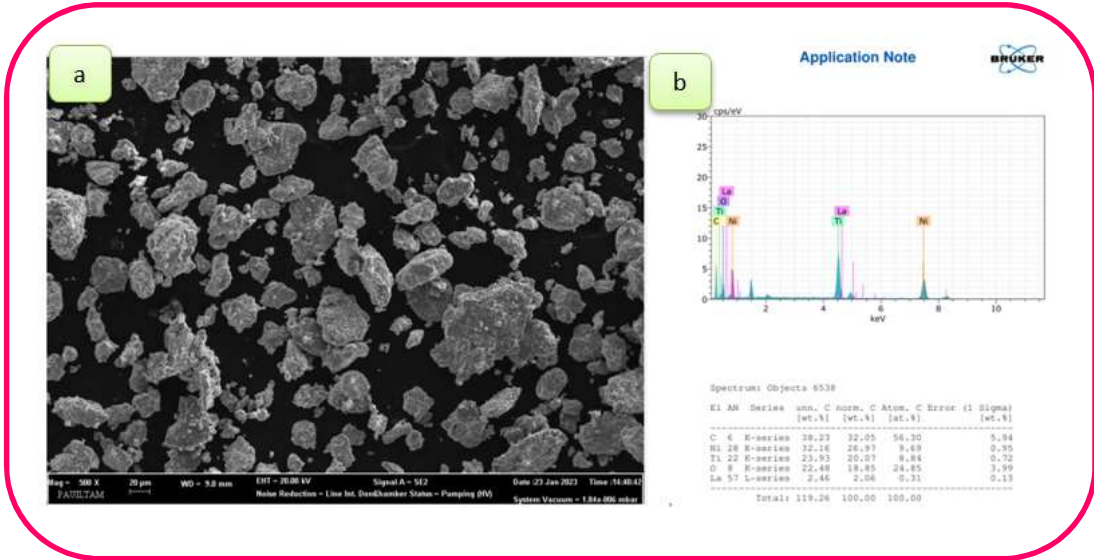
Şekil 7.17: a) NiTi+La 30dk öğütme sonrasına ait FESEM görüntüsü, b)FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS verileri

Şekil 7.18.a'da 60dk öğütme işlemine tabi tutulan NiTi+La tozlarına ait FESEM görüntüsü, Şekil 7.18.b'de ise FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analiz verileri yer almaktadır. FESEM görüntüsü incelendiğinde, yuvarlak şekle sahip tozların NiTi ve daha köşeli hatlara sahip olan tozların La olduğu görülmektedir. Analiz sonucunda La ağırlıkça oranının %1.82 olduğu görülmektedir. Yapıda ilave edilen La tozları öğütme sonrası tespit edilebilmiştir.



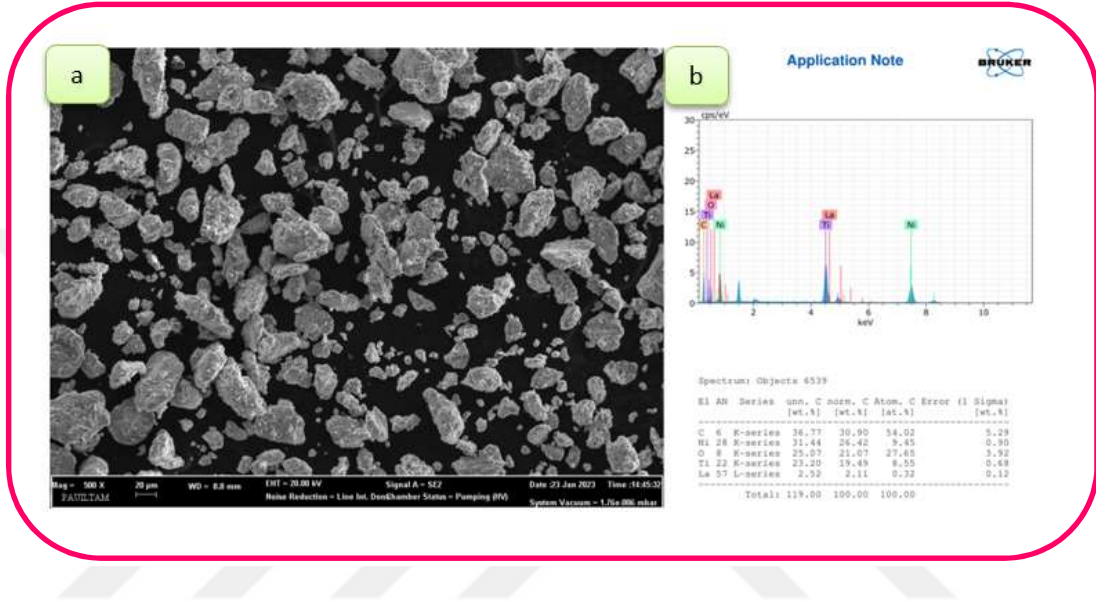
Şekil 7.18: a) NiTi+La 60dk öğütme sonrasında ait FESEM görüntüsü, b)FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS verileri

Şekil 7.19.a'da 120dk öğütme işlemine tabii tutulan NiTi+La tozlarına ait FESEM görüntüsü, Şekil 7.19.b'de ise FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analiz verileri yer almaktadır. Öğütme sonrasında tozlarda La elementi tespit edilmiş olup, yapıda ağı. %2.46 olduğu görülmüştür. Tozların formunda değişiklik belirginleşmiş ve tozların birbiri ile alaşım oluşturmaya başladığı anlaşılmaktadır.



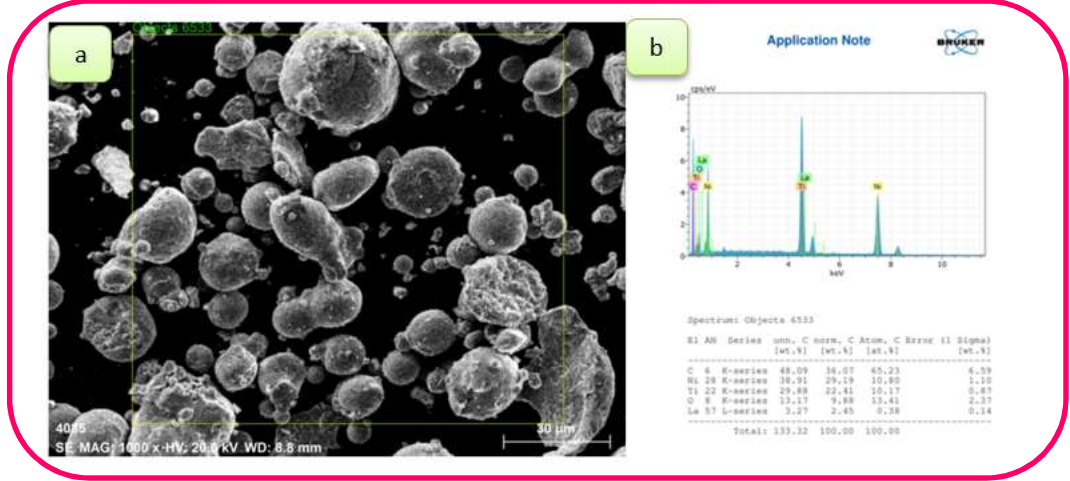
Şekil 7.19: a) NiTi+La 120dk öğütme sonrasında ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS verileri

Şekil 7.20.a'da 180dk öğütme işlemine tabii tutulan NiTi+La tozlarına ait FESEM görüntüsü, Şekil 7.20.b'de ise FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analiz verileri yer almaktadır. Yapıda ilave edilen La tozları öğütme sonrası tespit edilebilmiştir. 180dk öğütme sonrasında tozların yassı hale geldiği görülmektedir.



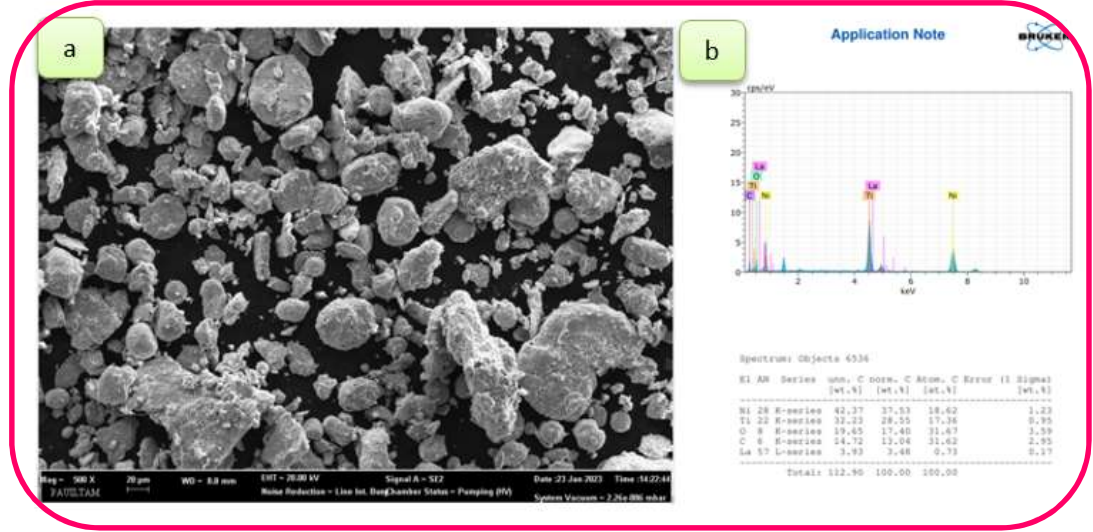
Şekil 7.20: a) NiTi+La 180dk öğütme sonrasına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS verileri

Şekil 7.21.a'da 240dk öğütme işlemine tabii tutulan NiTi+La tozlarına ait FESEM görüntüsü, Şekil 7.20.b'de ise FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analiz verileri yer almaktadır. Yapıda ilave edilen La tozları öğütme sonrası ağ. oranı %3.27 olarak tespit edilmiştir.



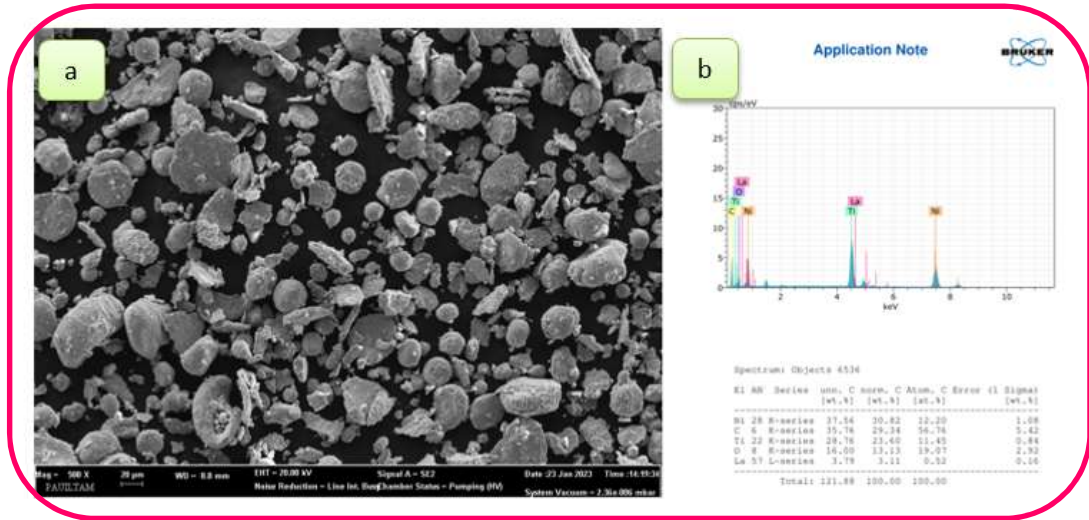
Şekil 7.21: a) NiTi+La 240dk öğütme sonrasına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS verileri

Şekil 7.22.a’da 300dk öğütme işlemine tabii tutulan NiTi+La tozlarına ait FESEM görüntüsü, Şekil 7.22.b’de ise FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analiz verileri yer almaktadır. FESEM görüntüsü incelendiğinde, tozların öğütme sonrası yassı hal almaya başladığı görülmektedir. EDS analiz sonucu incelendiğinde La oranının ağırlıkça %3.93 olduğu görülmektedir. FESEM görüntüsü ve EDS analizi incelendiğinde 300dk öğütme süresi optimum süre olarak belirlenmiştir.



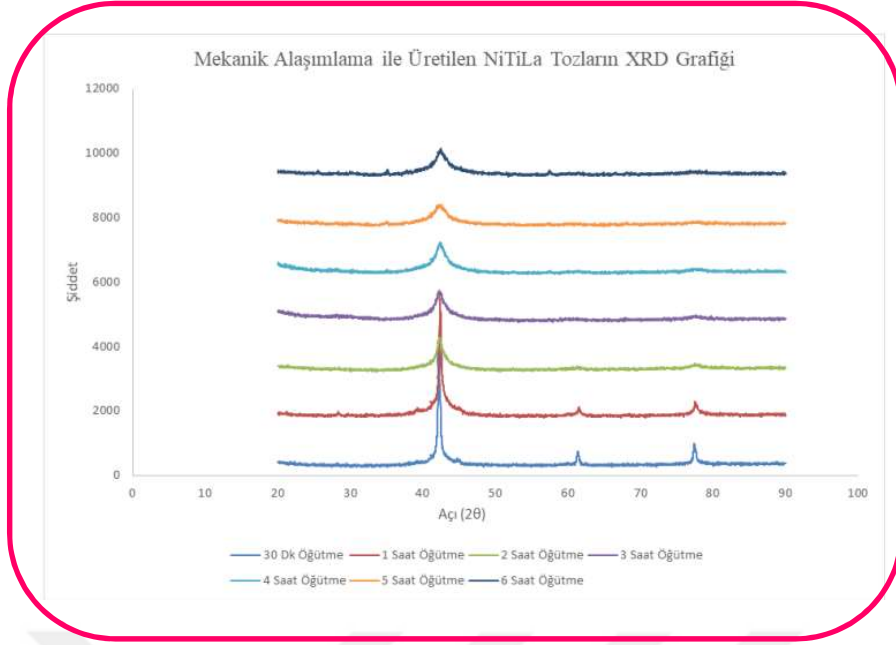
Şekil 7.22: a) NiTi+La 300dk öğütme sonrasına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS verileri

Şekil 7.23.a'da 360dk öğütme işlemine tabii tutulan NiTi+La tozlarına ait FESEM görüntüsü, Şekil 7.23.b'de ise FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analiz verileri yer almaktadır. Yapıda ilave edilen La tozları öğütme sonrası ağırlık oranı %3.79 olarak tespit edilmiştir. 360dk öğütme sonrasında tozların formları incelendiğinde, 300dk öğütmeden farklı olmadığı anlaşılmaktadır. Öğütme süresinin artması ile birlikte tozların kirlenmeye başlaması nedeni ile öğütme süresi 300dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.23: a) NiTi+La 360dk öğütme sonrasına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS verileri

Öğütme sonrasında NiTi+La tozların FESEM görüntüleri detaylı bir şekilde incelendikten sonra, yapıda ilave edilen La içeriğinin etkilerinin incelenmesi için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.24’de sırasıyla aşağıdan yukarıya doğru olarak 30dk öğütme süresinden başlayarak 360dk öğütme sonrası XRD analiz verileri yer almaktadır. NiTi+La tozlarının XRD analizlerinde Cu_k alfa tüp kullanılmış olup, 20-90 arasında açı mesafesi ve 2536 adımda gerçekleştirilmiştir. 2 teta açısının 40 olduğu yerde en yüksek piki veren NiTi tozlarına eklenen La alaşımında, artan öğütme saati ile birlikte optimizasyonun 300dk öğütme sonrasında sağlandığı görülmüştür.



Şekil 7.24: MA ile üretilen NiTi+La tozlara ait XRD grafikleri

Tozların presleme aşamasında Denizli Erbakır’da bulunan Hürsan MBHP01 Hidrolik Pres kullanılmıştır. Sık olarak kullanılan pres ölçüsü tonajdır. Kuvvet, zımbanın basma yönüne dik kesit alanı ile sıkıştırma basıncının çarpımıyla hesaplanmaktadır. Toz preslemesi 10 mm çapında bir kalıp kullanılarak yapılmıştır.

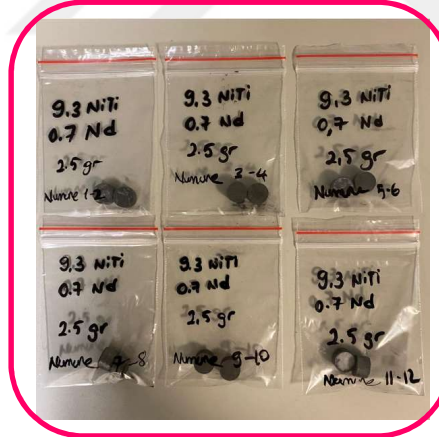
7.2.3 NiTi+Nd Alaşımının Preslenmesi

NiTi+Nd alaşımının preslenmesi sürecinde kullanılan pres Şekil 7.25’de yer almaktadır. Öğütülen NiTi+Nd tozları soğuk olarak preslenmiştir. Her bir numune 2.5 gr olacak şekilde tartılmış ve 10 mm çapa sahip kalıpta yağlayıcı olarak çinko stearat tozları kullanılmıştır. Tozların preslenme sürecinde yaklaşık 600 (± 50) MPa basınç kullanılmıştır. Tüm öğütülen tozların preslenme sürecinde standart basınç kullanılmıştır.



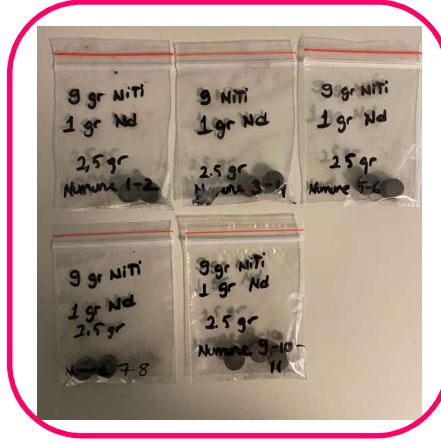
Şekil 7.25: NiTi+Nd tozlarının preslenmesi

Şekil 7.26’da ağ. NiTi+ %7Nd içeren numunelerin presleme sonrası görüntüleri yer almaktadır. Presleme basıncının uygun olduğu numunelerin görüntülerinden anlaşılmaktadır. Basınç değerleri farklı denemeler sonrasında elde edilmiştir.



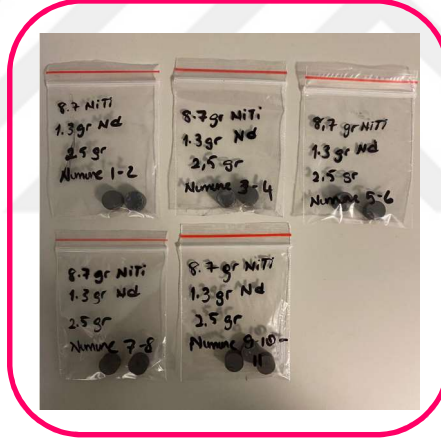
Şekil 7.26: Preslenmiş ağ. NiTi+ %7 Nd içeren ham numuneler

Şekil 7.27’de bulunan ve ağ. NiTi+ %10Nd içeren numunelerin presleme sonrası görüntüleri yer almaktadır. Presleme basıncının uygun olduğu numunelerin görüntülerinden anlaşılmaktadır. Basınç değerleri farklı denemeler sonrasında elde edilmiştir.



Şekil 7.27: Preslenmiş ağ NiTi+ %10Nd içeren ham numuneler

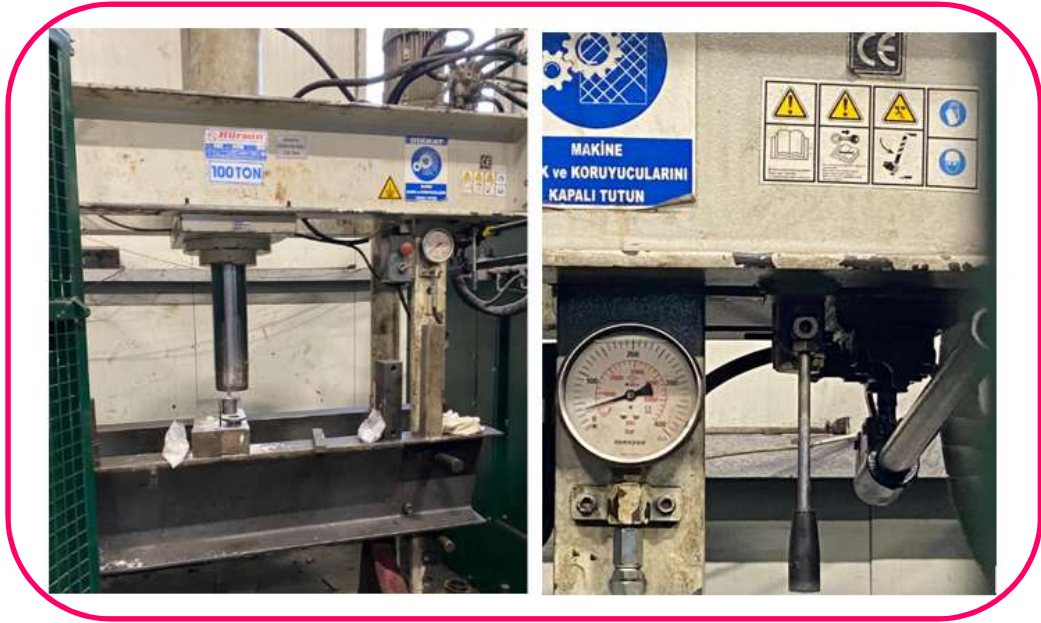
Şekil 7.28’de bulunan ve ağ. NiTi+ %13Nd içeren numunelerin presleme sonrası görüntüleri yer almaktadır. Presleme basıncının uygun olduğu numunelerin görüntülerinden anlaşılmaktadır. Basınç değerleri farklı denemeler sonrasında elde edilmiştir.



Şekil 7.28: Preslenmiş ağ. NiTi+ %13Nd içeren ham numuneler

7.2.4 NiTi+La Tozların Preslenmesi

NiTi+La tozlarının preslenmesi sürecinde Şekil 7.29’da yer alan pres tertibatı kullanılmıştır. Öğütülen NiTi+La tozları soğuk olarak preslenmiştir. Her bir numune 2.5 gr olacak şekilde tartılmış ve 10 mm çapa sahip kalıpta yağlayıcı olarak çinko stearat tozları kullanılmıştır. Tozların preslenme sürecinde yaklaşık 500 (± 50) MPa basınç kullanılmıştır. Tüm NiTi+La alaşım tozlarının presleme sürecinde bulunan basınç kullanılmıştır.



Şekil 7.29: NiTi+La tozlarının preslenmesi

Şekil 7.30’da ağ. NiTi + %1La içeren numunelerin presleme sonrası görüntüleri yer almaktadır. Presleme basıncının uygun olduğu numunelerin görüntülerinden anlaşılmaktadır. Basınç değerleri farklı denemeler sonrasında elde edilmiştir.



Şekil 7.30: Preslenmiş ağ. NiTi+ %1La içeren ham numuneler

Şekil 7.31’de bulunan ve ağ. NiTi + %3La içeren numunelere presleme sonrasına ait görüntüleri yer almaktadır. Presleme basıncının uygun olduğu numunelerin görüntülerinden anlaşılmaktadır. Basınç değerleri farklı denemeler sonrasında elde edilmiştir.



Şekil 7.31: Preslenmiş ağ. NiTi+ %3La içeren ham numuneler

Şekil 7.32’de bulunan ve ağ. NiTi + %5La içeren numunelerine ait presleme sonrası görüntüleri yer almaktadır. Presleme basıncının uygun olduğu numunelerin görüntülerinden anlaşılmaktadır. Basınç değerleri farklı denemeler sonrasında elde edilmiştir.



Şekil 7.32: Preslenmiş ağ. NiTi+ %5La içeren ham numuneler

7.3 Boro-Sinterleme

Boro-sinterleme süreci Denizli Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi'nde bulunan ve Şekil 7.33'de gösterilen PLF 120/27 Protherm fırın kullanılmıştır. Fırın ayarlanabilir sıcaklık artış kontrol ünitesine sahip olup, 1300°C sıcaklığa kadar sinterleme işlemine uygundur.

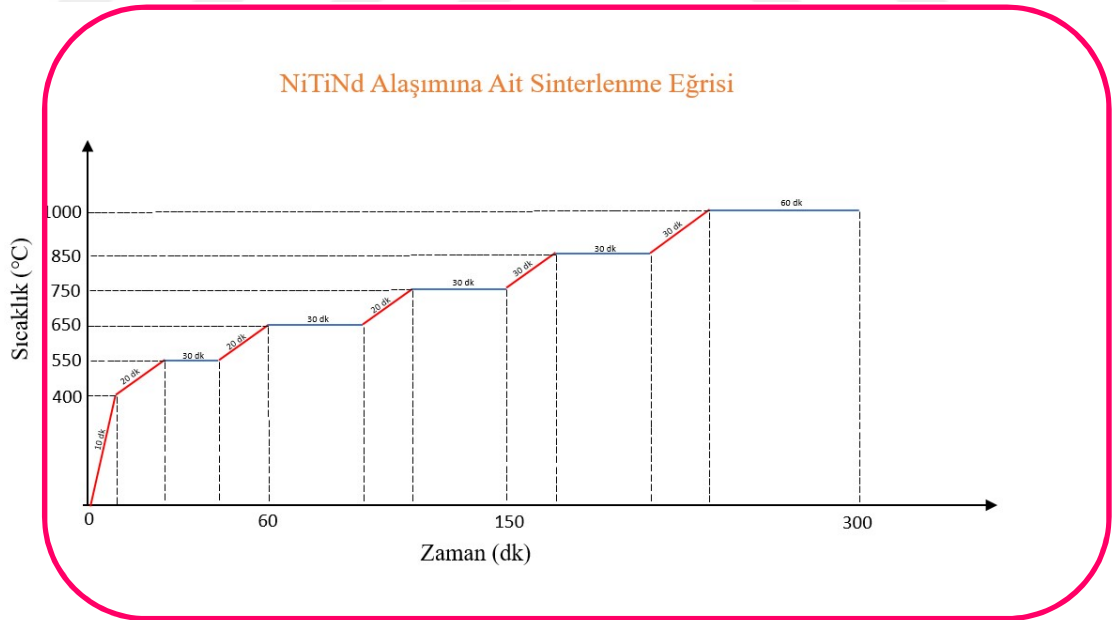


Şekil 7.33: Sinterleme fırını

Numunelerin üretiminde gerekli Boro-sinterleme işlemlerinde susuz Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) tuzu kullanılmıştır. Tozların yoğunluğu, 1.73 g/cm^3 olan bu malzeme 75°C 'de erimeye başlar. Kaynama derecesi 200°C 'dir. Malzemeler seramik krozelere, altında ve üstünde boraks olacak şekilde yerleştirilmiştir. Boraks artan ısıyla birlikte jel kıvamını almaktadır.

7.3.1 Preslenen NiTi+Nd ve NiTi+La Numunelerinin Boro- sinterlenmesi

NiTi+Nd alaşımı sinterlenirken ağırlık %7, %10 ve %13 oranlarında Nd içeren numuneler ayrı ayrı olarak boro-sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Fırına yerleştirilen numunelere Şekil 7.34’de yer alan reçetede sıcaklıklar uygulanmıştır. Süreçte reçeteler oluşturmak için ön denemeler yapılmıştır ve şekildeki kademeler elde edilen numune özellikleri incelenerek optimize edilmiştir. Sinterleme aşamaları, Şekil 7.34’de yer alan eğride gösterilmiştir. Fırın, 400°C’ye 10dk süresince ısıtılmıştır. Bu süre zarfında, seramik krozelerin nemini uzaklaştırmak için krozeler de fırında ısıtılmıştır. Numuneler Şekil 7.35’de görüldüğü gibi boraks tuzunun içine yerleştirilmiştir ve Şekil 7.36’da verildiği şekilde fırına yerleştirilmiştir. Sonrasında fırının sıcaklığı 450°C’den 550°C’ye 20 dakikada çıkmıştır, 550°C’de numuneler 30dk bekletilmiştir. 550°C’den 650°C’ye 20dk çıkan numuneler, 650°C’de 30dk bekletilmiştir. Fırının sıcaklığı 650°C’den 750°C’ye çıktıktan sonra, 30dk 750°C’de bekletilmiştir. Numuneler, 750°C’den 850°C’ye 30dk çıkarak, 850°C’de 30dk bekletilmiştir. Nihai işlem olarak 850°C’den 1000°C’ye 30dk süresince sıcaklık yükselmiş, 1000°C’de 60dk bekletilerek sinterleme işlemi tamamlanmıştır. Sonrasında numune fırın içinde soğuması gerçekleştikten sonra çıkarılmıştır.



Şekil 7.34: NiTi+Nd alaşımına ait boro-sinterleme reçetesi



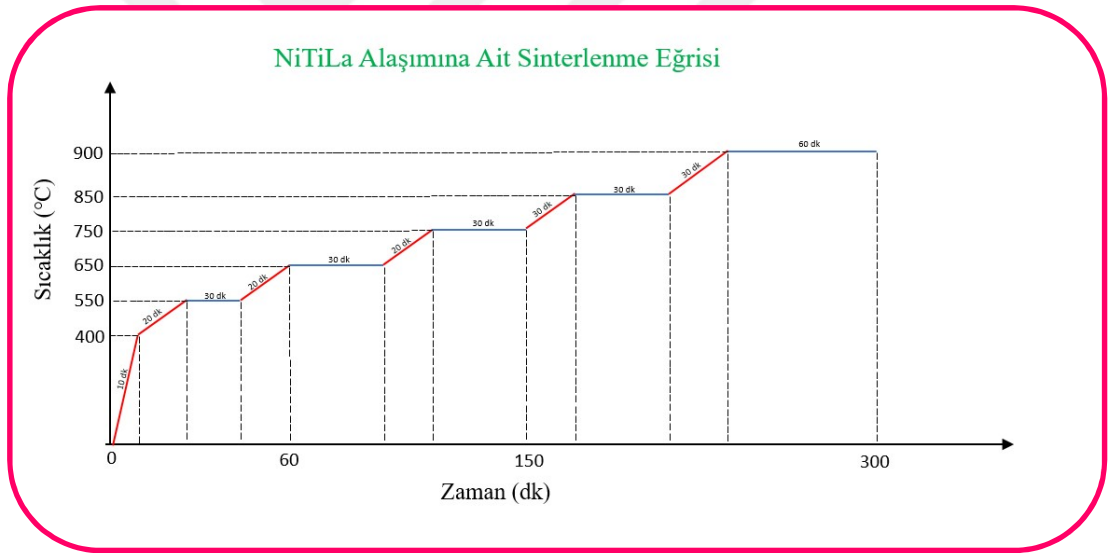
Şekil 7.35: Seramik krozelere yerleştirilen NiTi+Nd ve NiTi+La numunelerinin görüntüsü



Şekil 7.36: Sinterleme fırınına yerleştirilen NiTi+Nd ve NiTi+La numunelerinin görüntüsü

NiTi+La alaşımı sinterlenirken ağı. NiTi +%1, %3 ve %5 oranlarında La içeren numuneler ayrı ayrı olarak boro-sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Fırına yerleştirilen numunelere Şekil 7.37’de yer alan reçetedeki sıcaklıklar uygulanmıştır. Süreçte reçeteler oluşturmak için ön denemeler yapılmıştır ve reçete oluşturulmuştur. Sinterleme aşamaları, Şekil 7.37’de yer alan eğride gösterilmiştir. NiTi+La alaşımı ağı.

NiTi + %1, %3 ve %5 oranlarında La içeren numuneler ayrı ayrı olarak boro-sinterlenmiştir. Sinterleme yapılırken, Şekil 7.37'deki eğride gösterildiği gibi, fırında 400°C'ye 10dk süresince ısıtılmıştır. Bu süre zarfında, seramik krozelerin nemini uzaklaştırmak için fırında ısıtılmıştır. Sonrasında Şekil 7.35'de görüldüğü gibi boraks tuzunun içine yerleştirilmiştir ve Şekil 7.36'da görüldüğü gibi fırına yerleştirilmiştir. Sonrasında fırının sıcaklığı 450°C'den 550°C'ye 20dk sürede çıkmıştır, 550°C'de numuneler 30dk bekletilmiştir. 550°C'den 650°C'ye 20dk sürede çıkan numuneler, 650°C'de 30dk bekletilmiştir. Fırının sıcaklığı 650°C'den 750°C'ye çıktıktan sonra, 30dk 750°C'de bekletilmiştir. Numuneler, 750°C'den 850°C'ye 30dk çıkarak, 850°C'de 30dk bekletilmiştir. Nihai işlem olarak 850°C'den 900°C'ye 30dk sıcaklık yükselmiş, 900°C'de 60dk bekletilerek boro-sinterleme işlemi tamamlanmıştır. Sonrasında numune fırın içinde soğutulurak, çıkarılmıştır. Boro-Sinterlenme için oluşturulan sinterleme reçetesi Şekil 7.37'da verilmiştir.



Şekil 7.37: NiTi+La alaşımına ait boro-sinterleme reçetesi

7.4 Sertlik Ölçümleri

Numunelerin sertlik sonrası sertlik değerleri Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Laboratuvarı'nda yer alan ve Şekil 7.38'de bulunan Rockwell Sertlik Cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sertlik cihazı Matsuzawa Rockwell Type Hardness Tester marka ve modeldir. Her bir numuneden 5 sertlik değeri alınmış ve ortalama sertlik verileri kullanılmıştır.



Şekil 7.38: Rockwell sertlik cihazı görüntüsü

7.5 Metalografik İşlemler

Numunelerin sinterleme işlemi sonrasında metalografik işlemler için Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Metalografi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin zımparalama işlemi ve parlatma işlemi için Şekil 7.39.a'da bulunan METKON markalı cihaz kullanılmıştır. Zımparalama işlemleri sırasıyla; 180, 240, 400, 600, 800, 1200 mesh (Şekil 7.39.b) zımpara kağıtları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüzey parlatma işlemleri için 3 mikron parlatma çuhası (Şekil 7.39.c) ve 3 mikron parlatma (Şekil 7.39.d) solüsyonu kullanılmıştır. Parlatılan

yüzeylerin dağlama sürecinde Şekil 7.39.e’de bulunan çeker ocak kullanılmıştır. Dağlama işlemi için %3 HCl , %5 HNO₃ ve %90 oranında dağlayıcı solüsyon kullanılmıştır. 30sn dağlama süresi kullanılarak istenilen yüzey görüntüsü elde edilmiştir.



Şekil 7.39: Metalografik İşlemler, a) Otomatik zımparalama ve parlatma cihazı ,b) Zımpara kağıtları, c) Parlatma çuhası,d) Parlatma solüsyonu, e) Dağlama işleminin yapıldığı çeker ocak

7.6 Üretilen Numunelerin Karakterizasyonları

Tozların ve boro-sinterlenen numunelerin karakterizasyon işlemleri için Şekil 7.40’da gösterilmiş olan Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), ayrıca FESEM cihazından alınan görüntülerden Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) , X-Ray Difraktometresi (XRD) analiz cihazı, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analiz cihazı kullanılmıştır.



Şekil 7.40 FESEM cihazı görüntüsü

Pamukkale Üniversitesi İLTAM’da bulunan FESEM cihazı, elektronların yüksek bir voltaj ile numune üzerine gönderilerek, yüzeyi taramasıyla görüntü alınan bir cihazdır. Numunede bulunan atomlar ile yüzeye gönderilen elektronlar arasında bir etkileşim oluşturarak, yüzey topografisi ve bileşimi ile ilgili bilgi elde edilmesini sağlar. Numunelere ait tane boyutları, tane şekilleri, tane sınırları, mikroyapı dağılımları hakkında bilgi edinmek için yapılır. EDS analizi ise, FESEM cihazından alınan görüntülerle beraber, malzemede bulunan elementler hakkında bilgi vermektedir. (İltam 2019)



Şekil 7.41: DSC analiz cihazı görüntüsü

Gazi Üniversitesi Temel ve Mühendislik Bilimleri Merkez Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan ve Şekil 7.41'de gösterilen DSC analiz cihazı ile faz dönüşümleri hakkında bilgi almak için ölçüm yapılmaktadır. Cihaz, $-150/600^{\circ}\text{C}$ arasında N, Ar ve hava atmosferlerinde ölçüm yapabilmektedir. Üretilen numunelerden 10 mg temsili örnek alınarak, $-50/150^{\circ}\text{C}$ arasında ve $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olmak üzere Ar gaz atmosferinde ısıtma ve soğutma işlemleri ile analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.42: XRD analiz cihazı görüntüsü

Şekil 7.42’de yer alan ve Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği’nde bulunan APD 2000 PRO markalı XRD analiz cihazı, numune yüzeyinde bulunan atomlarda veya arada bulunan atomlardan gelen toplam X-ışını yansıması prensibine dayanmaktadır. Çok katmanlı yapılara ait kalınlık, yoğunluk ve pürüzlülük hakkında bilgi elde etmeyi sağlar. Amorf malzemeler, kristal malzemeler, organik ve organik olmayan malzemeler için kullanılır. X-Işını kırınımı, X-Işınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi elde etmeyi sağlar. Numunelerde bulunan fazların tespitinde kullanılmıştır.

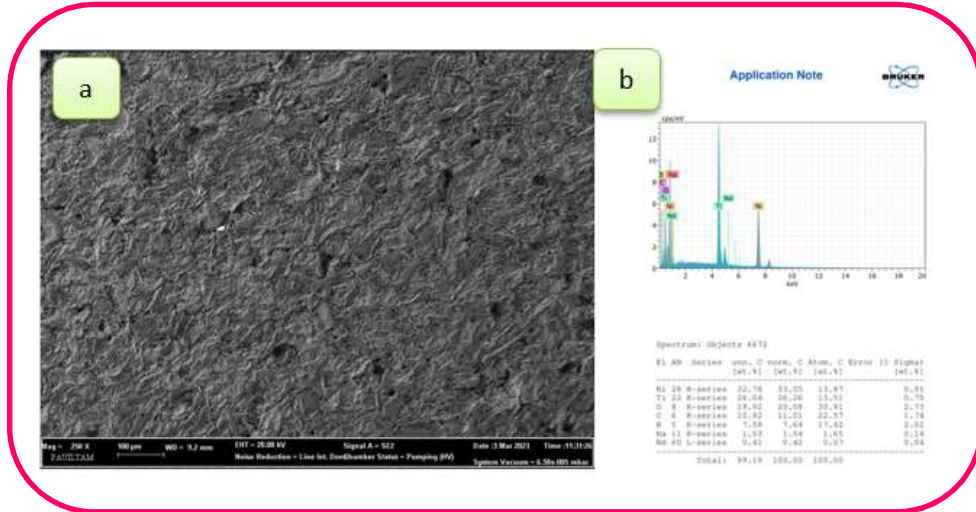
8. BULGULAR

8.1 Boro-Sinterleme Sonrasında NiTi+Nd Alaşımının Karakterizasyonu

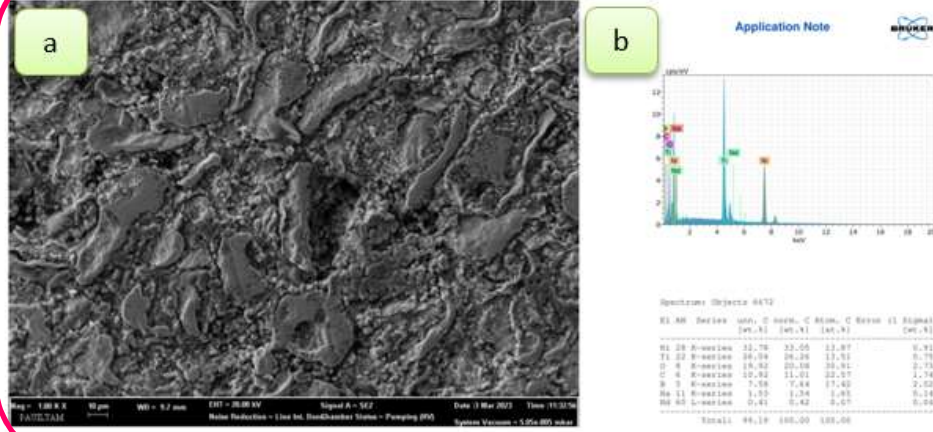
NiTi tozlarına ilave edilen ağı. %7, %10 ve %13Nd numunelerinin presleme sonrasında Boro-sinterleme işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında yapısal incelemeleri ve mikroyapıları incelenmiştir. Üretimleri gerçekleştirilen numunelerin mikroyapı değişimlerini gözlemek için FESEM ve EDS analizi, oluşan fazları belirlemek için XRD analizi faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için DSC analizleri yapılmış, elde edilen veriler yorumlanmıştır.

8.1.1 FESEM ve EDS Analizi

Şekil 8.1 ve 8.2’de, ağı. NiTi + %7Nd alaşımına ait, Boro-sinterleme sonrası alınan 250X ve 1.00KX büyütmeledeki FESEM görüntüleri ve FESEM görüntüleri üzerinden alınmış EDS analizleri verilmiştir. FESEM görüntüleri incelendiğinde, alaşımlandırmanın homojen bir şekilde gerçekleştiği anlaşılmıştır. Boro-sinterleme işlemi boraks tuzunun içinde yapıldığından dolayı, EDS analizinde Na ve B elementleri de yer almaktadır. Yapıdaki elementler incelendiğinde; Ni, Ti, O, C, B, Na ve Nd elementlerine ait piklerin ve EDS analiz verilerinin yer aldığı görülmektedir.

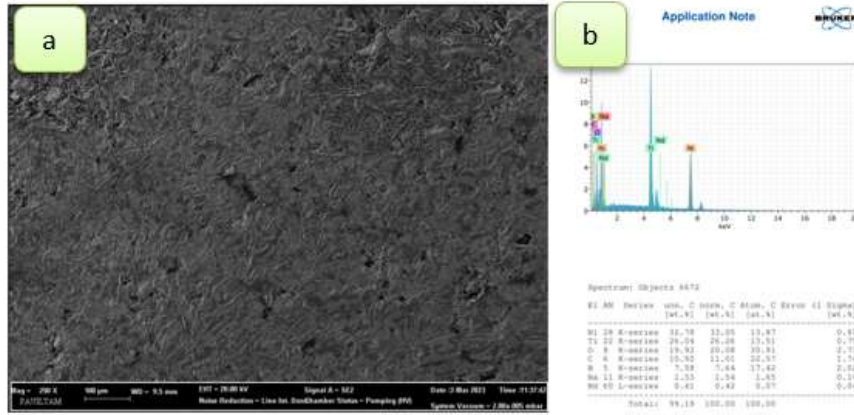


Şekil 8.1: NiTi+ ağı. %7Nd alaşımına ait 250X FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri

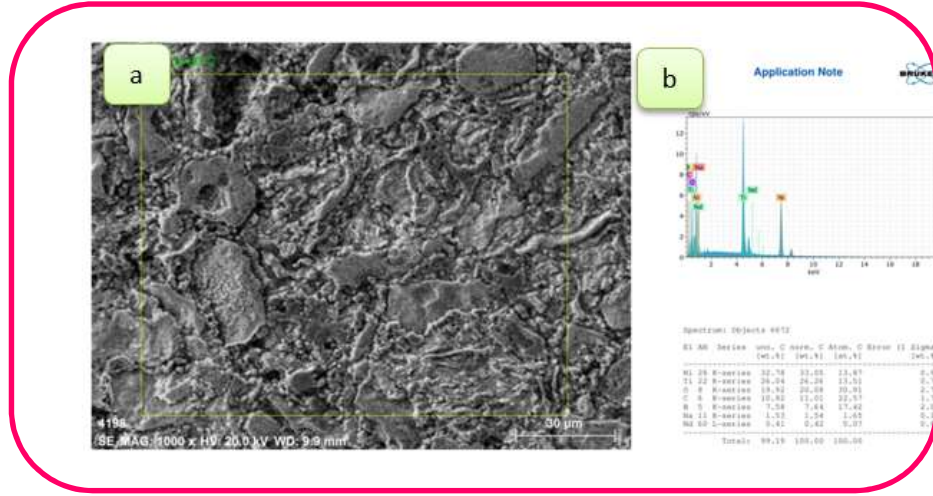


Şekil 8.2: NiTi+ ağ. %7Nd alaşımına ait FESEM görüntüsü b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri

Şekil 8.3 ve Şekil 8.4’de ise NiTi+%10Nd alaşımına ait 250X ve 1.00KX büyütme oranıyla FESEM görüntüleri ve EDS analizleri verilmiştir. FESEM analizi incelendiğinde, alaşımlamanın homojen bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Boro-sinterleme işlemi boraks tuzunun içinde yapıldığından dolayı, EDS analizinde Na ve B elementleri çıkmıştır. Yapıda mekanik öğütmenin etkisi ile oluşan faz yapısının yer aldığı ve homojen olarak dağılmış elementler tespit edilmiştir.

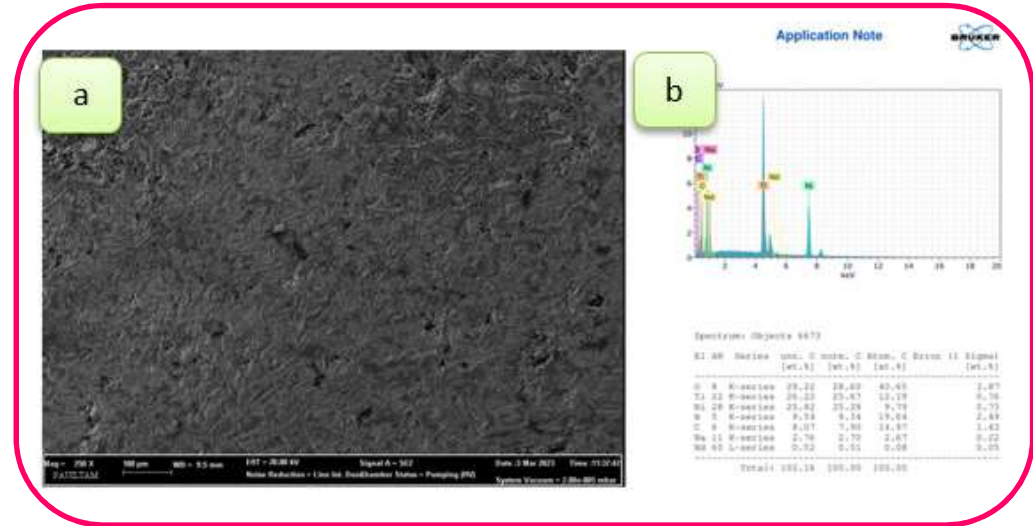


Şekil 8.3: NiTi+ %10Nd alaşımına ait FESEM görüntüsü b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri

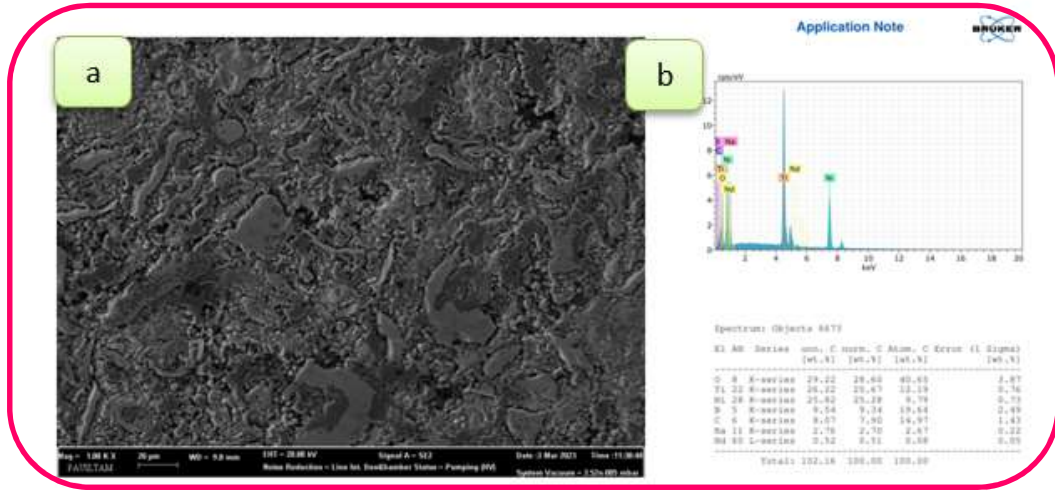


Şekil 8.4: NiTi+%10Nd alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri

Şekil 8.5 ve Şekil 8.6’da ise NiTi+%13Nd alaşımına ait 250X ve 1.00 KX büyütme oranıyla FESEM görüntüleri ve EDS analizleri verilmiştir. FESEM analizi incelendiğinde, alaşımlamanın homojen bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Boro-sinterleme işlemi boraks tuzunun içinde yapıldığından dolayı, EDS analizinde Na ve B elementleri çıkmıştır.



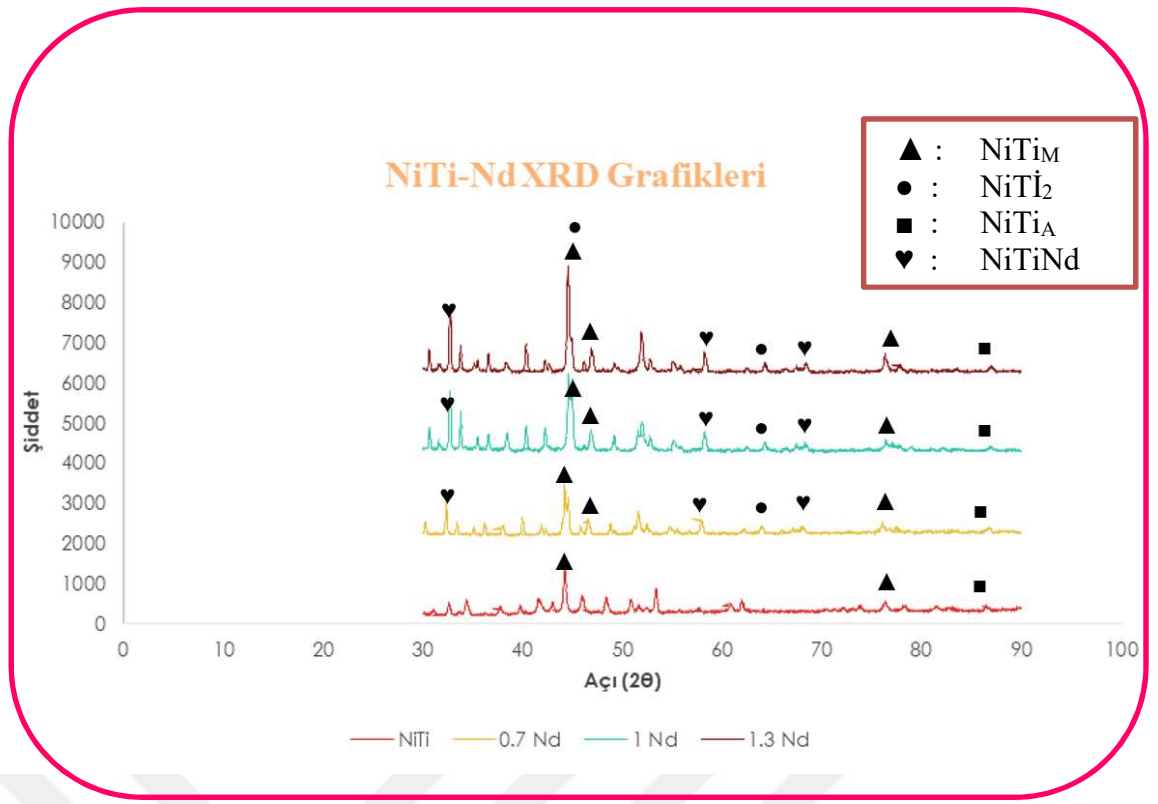
Şekil 8.5: NiTi+%13Nd alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri



Şekil 8.6: NiTi+13Nd alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri

8.1.2 XRD Analizi

Üretimi gerçekleştirilen numunelerdeki faz oluşumunu görebilmek için, XRD analizi yapılmıştır. Şekil 8.7’de oluşan grafik incelendiğinde, NiTiM, NiTiA, NiTi₂ ve NiTiNd fazlarının olduğu görülmüştür. Yapıda oluşturulmak istenen Nd içeriğinin difüzyon olduğu görülmüştür.

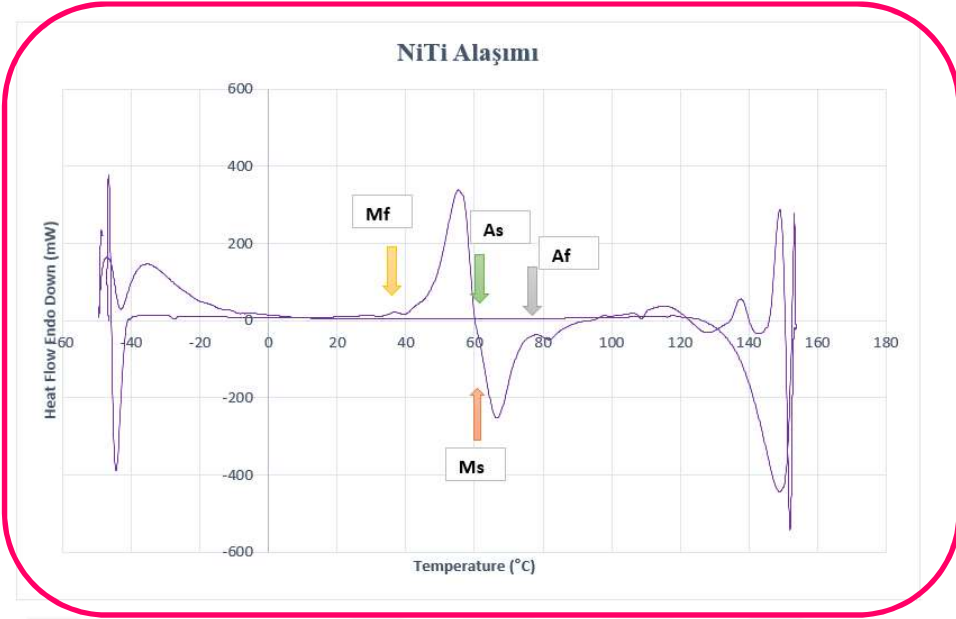


Şekil 8.7: NiTi+Nd numunelerine ait XRD grafiği

8.1.3 DSC Analizi

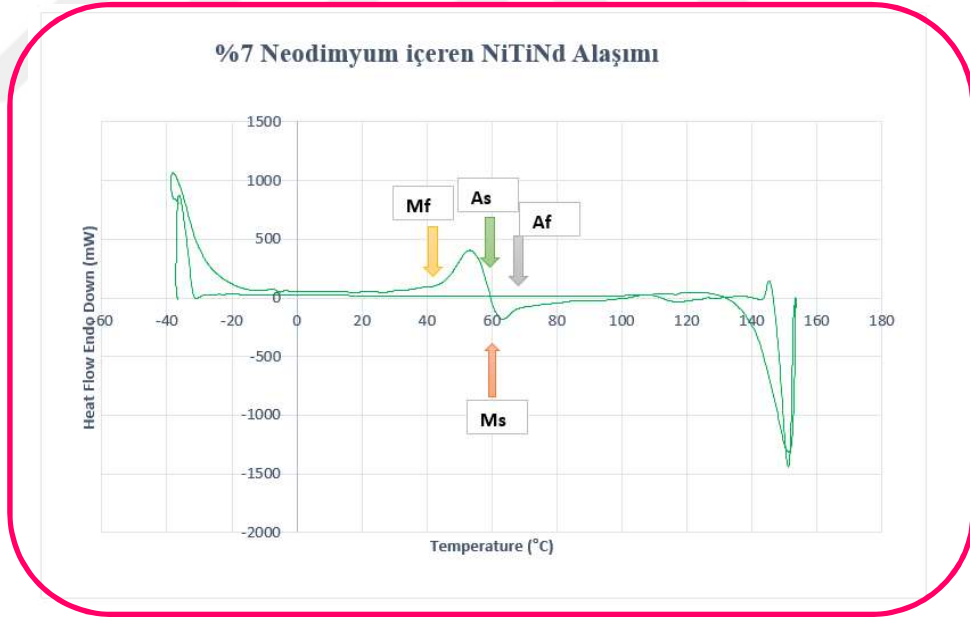
Numunelere ait faz dönüşümlerini incelemek için DSC analizi yapılmıştır. Sıcaklık aralığı -50°C ve 150°C olmakla beraber, 10 °C/dk ile ısıtma ve soğutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, artan Nd fraksiyonu ile birlikte M_s sıcaklığında artış gözlemlenmiştir.

Şekil 8.8’de NiTi alaşımına ait DSC grafiği verilmiştir. M_f sıcaklığı 40°C civarındadır. M_s sıcaklığı 60°C olup, A_s sıcaklığı 61°C ve A_f sıcaklığı ise 80°C’dir.



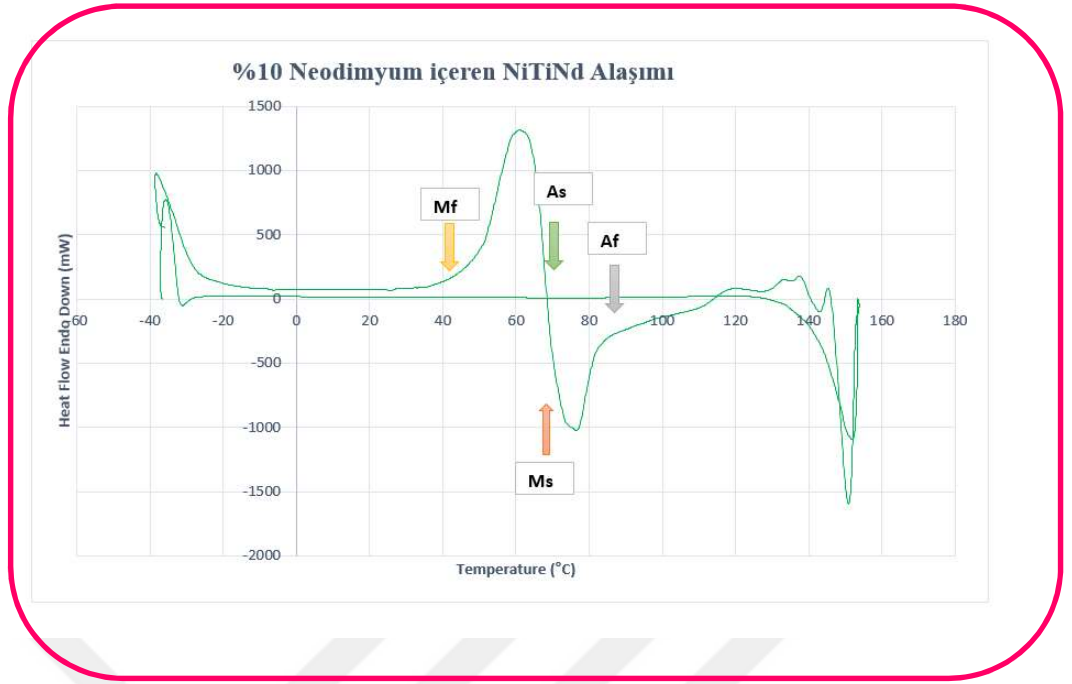
Şekil 8.8: Önalaşımli NiTi alaşım tozlarına ait DSC grafiği

Şekil 8.9’da NiTi+Nd alaşımına ait DSC grafiği verilmiştir. M_f sıcaklığı 45°C civarındadır. M_s sıcaklığı 60°C olup, A_s sıcaklığı 61°C ve A_f sıcaklığı ise 68°C ’dir.



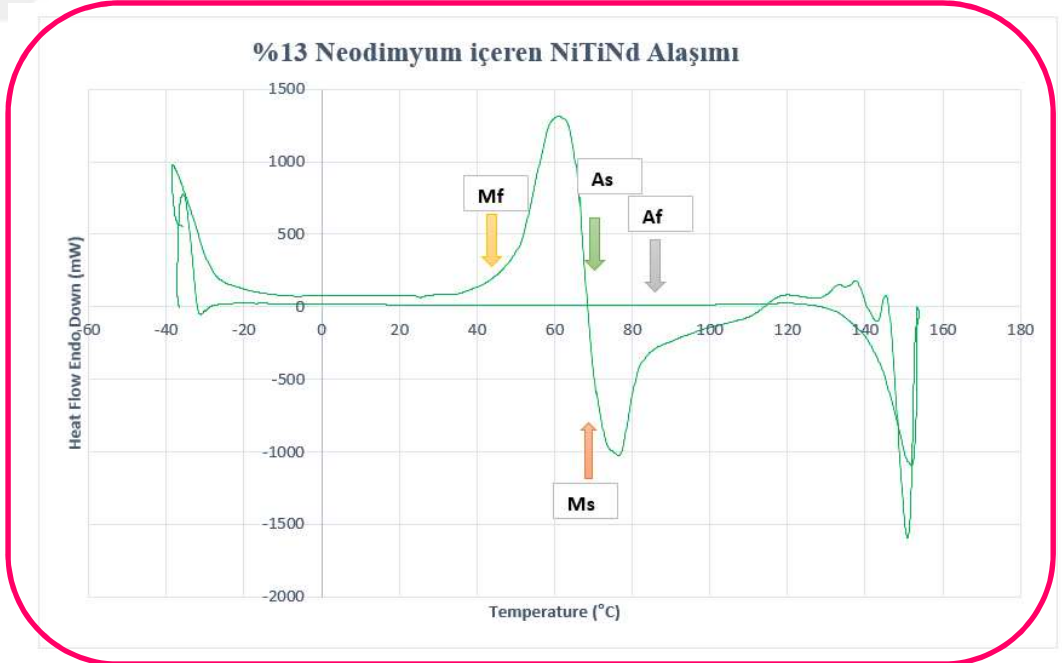
Şekil 8.9: %7Nd içeren NiTi+Nd alaşımına ait DSC grafiği

Şekil 8.10’da NiTi+Nd alaşımına ait DSC grafiği verilmiştir. M_f sıcaklığı 45°C civarındadır. M_s sıcaklığı 69°C olup, A_s sıcaklığı 69°C ve A_f sıcaklığı ise 83°C ’dir.



Şekil 8.10: %10Nd içeren NiTi+Nd alaşımına ait DSC grafiği

Şekil 8.11’de NiTi+Nd alaşımına ait DSC grafiği verilmiştir. M_f sıcaklığı 45°C civarındadır. M_s sıcaklığı 70°C olup, A_s sıcaklığı 71°C ve A_f sıcaklığı ise 85°C ’dir.



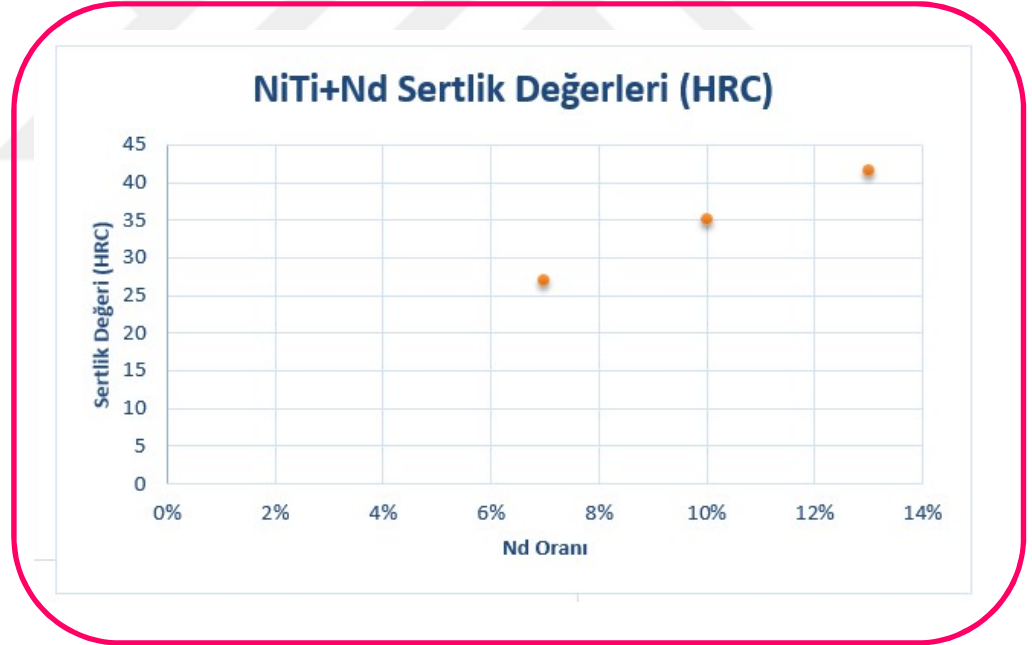
Şekil 8.11: %13Nd içeren NiTi+Nd alaşımına ait DSC grafiği

8.1.4 Sertlik Analizi

Boro-sinterleme sonrasında alınan sertlik verileri incelenerek, ilave edilen katmanlara etkisi incelenmiştir. Ortalama değerler HRC cinsinden verilmiş olup aşağıdaki Tablo 8.1’de ve Şekil 8.12’de verilen grafikte veriler gösterilmiştir. Artan Nd oranı ile birlikte, sertlikte artış olduğu görülmektedir. Her numuneden 5 ölçüm alınarak, Tablo 8.1’de veriler ortalama değer olarak verilmiştir.

Tablo 8.1: NiTi+Nd numunelerine ait sertlik değerleri

Nd Oranı	Ortalama Ölçüm Sonucu (HRC)
7%	27
10%	35
13%	41,6



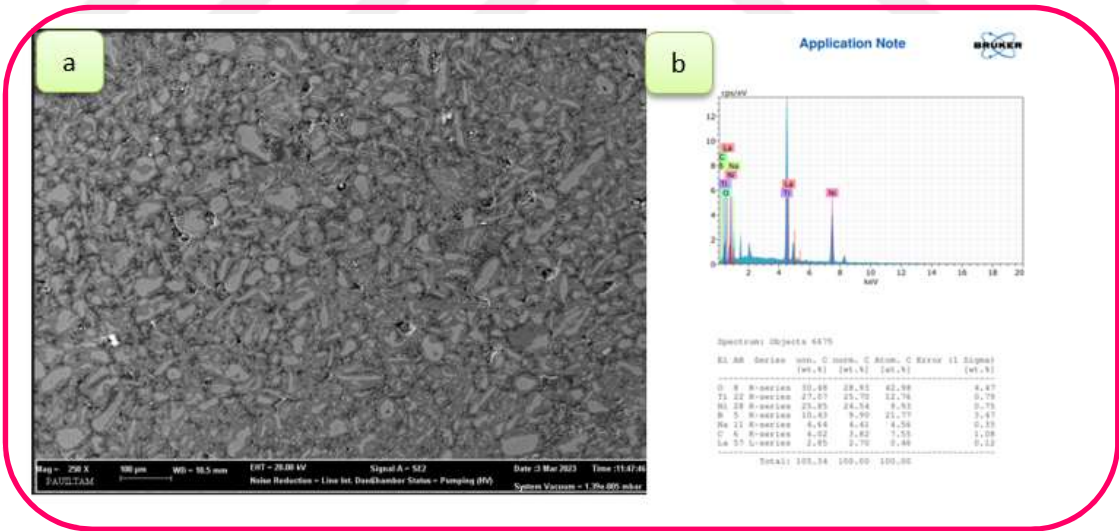
Şekil 8.12: NiTi+Nd alaşımına ait sertlik değerleri (HRC)

8.2 Boro-Sinterleme Sonrasında NiTi+La Alaşımının Karakterizasyonu

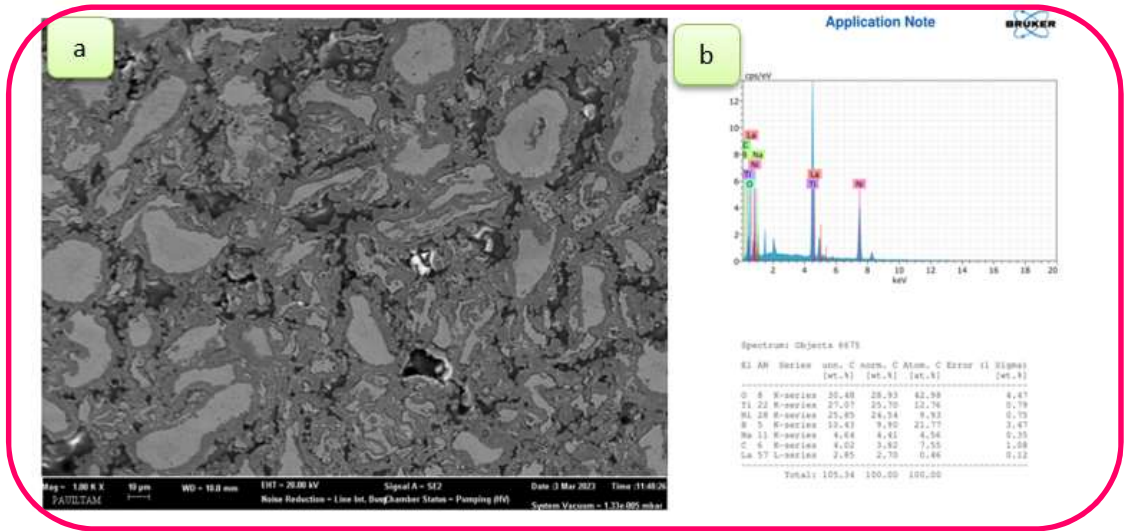
Önalışımli NiTi tozlarına MA ile ilave edilen La numunelerinin boro-sinterleme sonrasında, oluşan yapıdaki değişimleri saptamak amacıyla karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerde mikroyapı değişimlerini gözlemlemek için FESEM ve EDS analizi, oluşan fazları belirlemek için XRD analizi, faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için DSC analizleri yapılmış, elde edilen veriler yorumlanmıştır.

8.2.1 FESEM ve EDS Analizi

Şekil 8.13 ve 8.14’de ön alaşımlı NiTi tozuna MA yöntemi ile %1 oranında eklenen La’a ait FESEM görüntüleri Şekil 8.13.a’da ve Şekil 8.13.b’de EDS analizleri verilmiştir. 250X ve 1.00KX büyütme oranıyla FESEM analizi incelendiğinde, alaşımlamanın homojen bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Boro-sinterleme işlemi boraks tuzunun içinde yapıldığından dolayı, EDS analizinde Na ve B elementlerine ait pikler çıkmıştır. Açık gri şekilde görülen noktalar, NiTiLa fazı olup, bu faz yapısının sertlik artışı sağladığı görülmüştür.

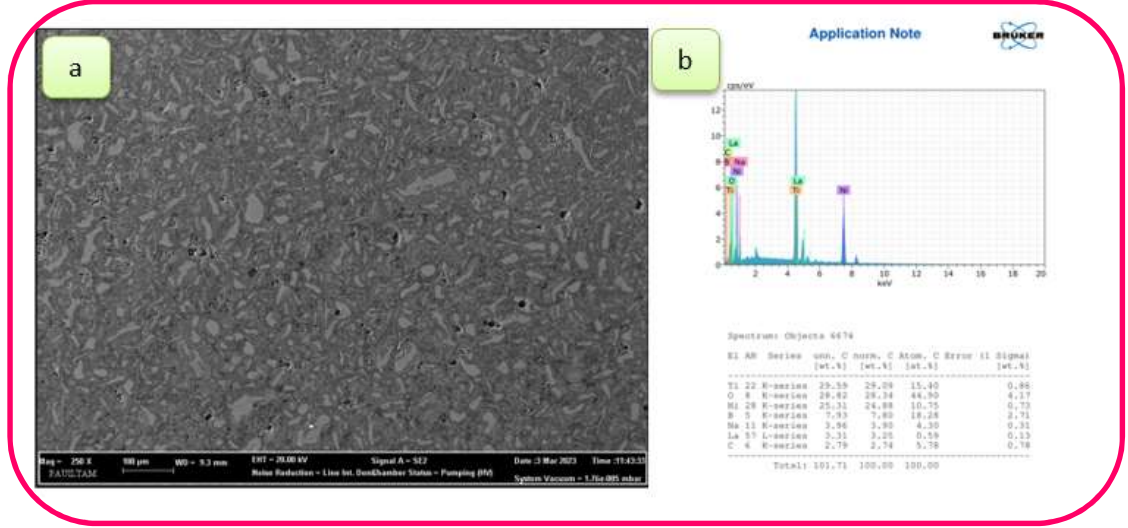


Şekil 8.13: NiTi+%1La alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri

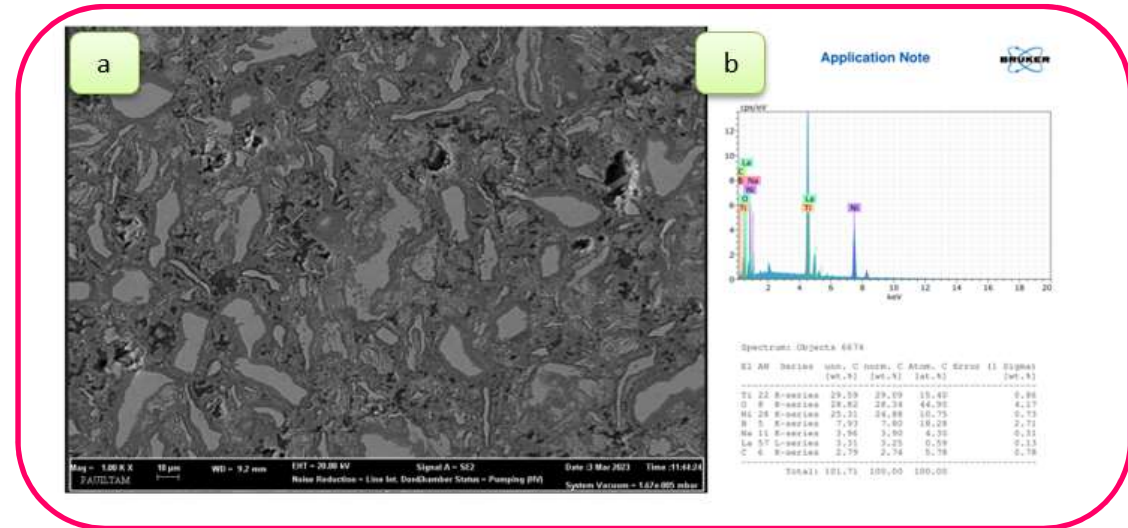


Şekil 8.14: NiTi+1La alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri

Şekil 8.15 ve Şekil 8.16'da NiTi tozuna öğütme ile %3 oranında eklenen La'a ait 250X ve 1.00 KX büyütme oranıyla Şekil 8.15 a'da FESEM görüntüleri ve Şekil 8.15.b'de EDS analizleri verilmiştir. FESEM analizi incelendiğinde, alaşımlamanın homojen bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Boro-sinterleme işlemi boraks tuzunun içinde yapıldığından dolayı, EDS analizinde Na ve B elementlerine ait pikler çıkmıştır. Açık gri şekilde görülen noktalar, NiTiLa fazı olup, numunelerde sertlik artışına neden olmuştur.



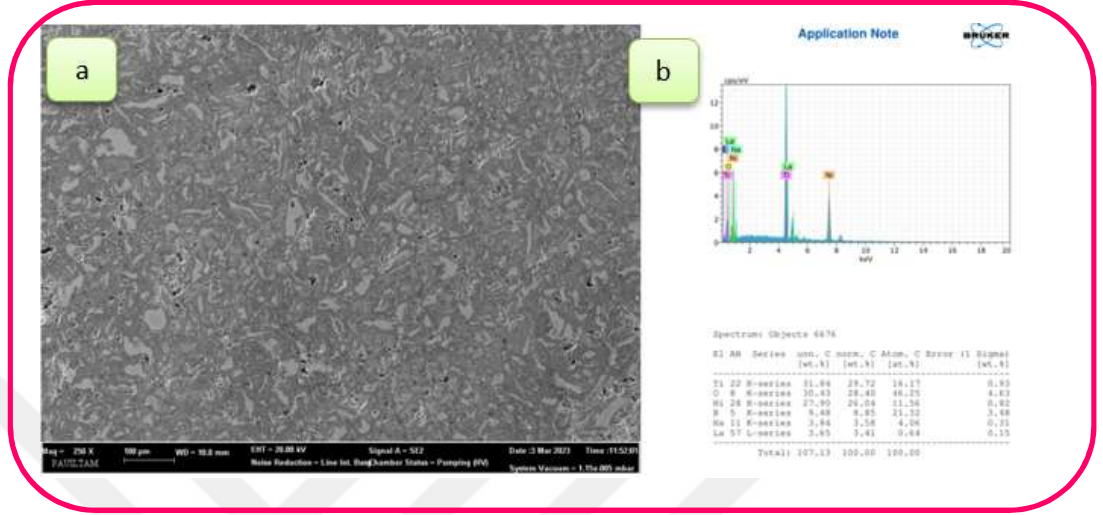
Şekil 8.15: NiTi+3%La alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri



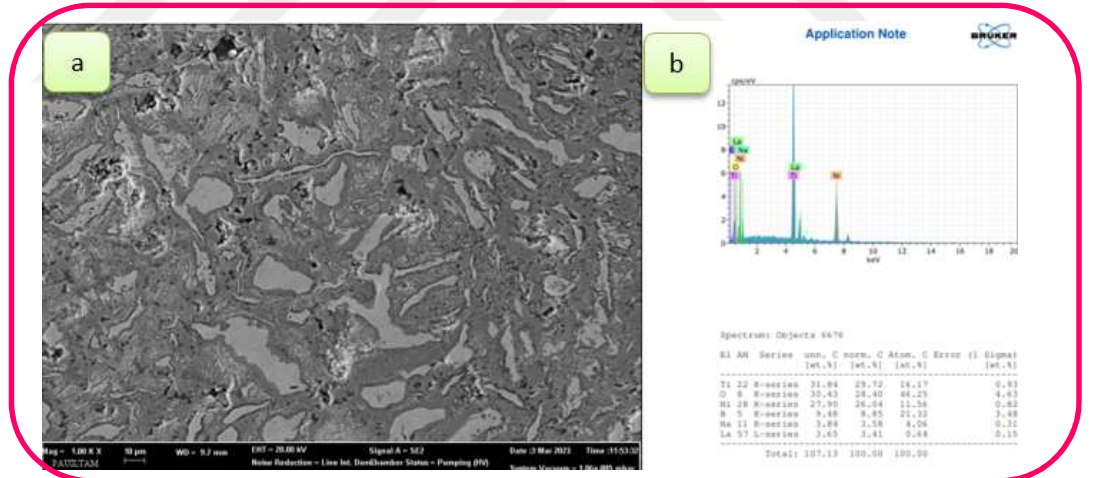
Şekil 8.16: NiTi+3%La alaşımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri

Şekil 8.17 ve Şekil 8.18’de NiTi tozuna öğütme yöntemi ile %5 oranında eklenen La’a ait 250X ve 1.00 KX büyütme oranıyla Şekil 8.17.a.’da FESEM görüntüleri ve Şekil 8.17.b’de EDS analizleri verilmiştir. FESEM analizi incelendiğinde, alaşımlamanın homojen bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Boro-sinterleme işlemi

boraks tuzunun içinde yapıldığından dolayı, EDS analizinde Na ve B elementlerine ait pikler çıkmıştır. Açık gri şekilde görülen noktalar, NiTiLa fazı olup, numunelerde sertlik artışına neden olmuştur. La oranı arttıkça, alaşımlama daha homojen bir yapıda görülmüştür.



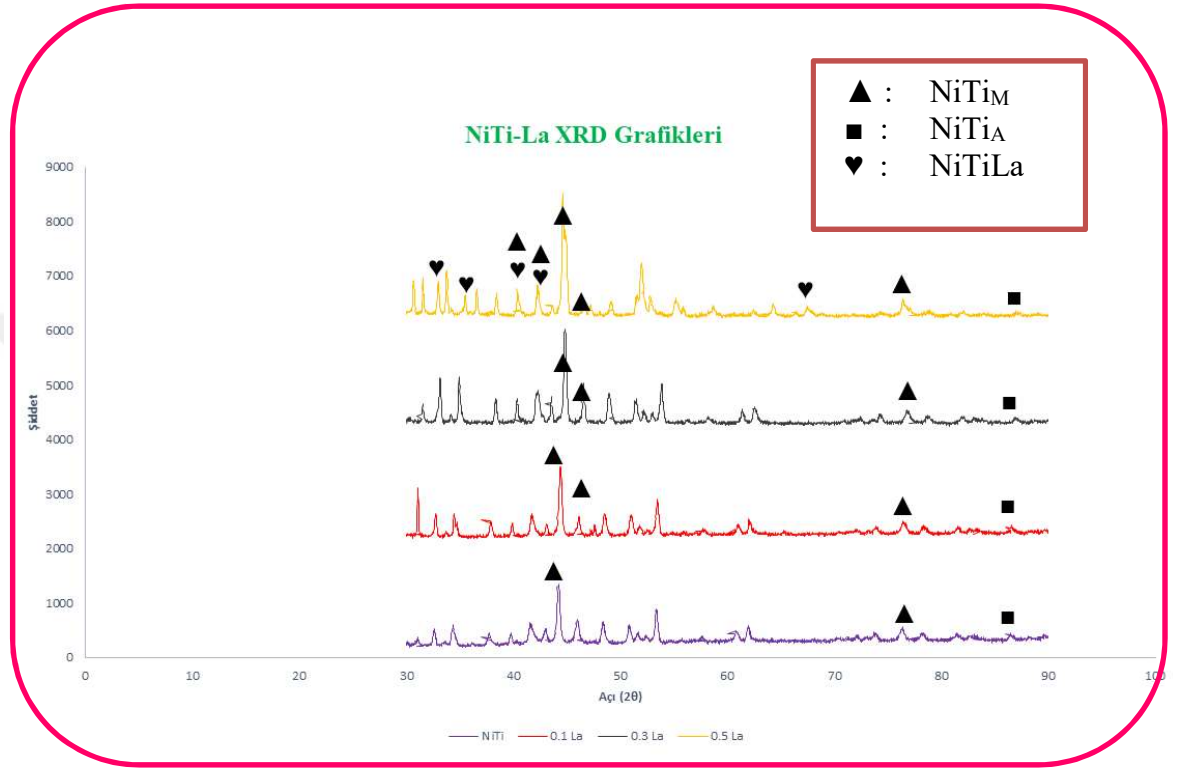
Şekil 8.17: NiTi+%5La alaışımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi



Şekil 8.18: a) NiTi+%5La alaışımına ait FESEM görüntüsü, b) FESEM görüntüsü üzerinden alınmış EDS analizi verileri

8.2.2 XRD Analizi

Üretimi gerçekleştirilen numunelerdeki faz oluşumunu görebilmek için, XRD analizi yapılmıştır. Şekil 8.19’da oluşan grafik incelendiğinde, NiTi_M, NiTi_A, ve NiTiLa fazlarının oluştuğu görülmüştür.

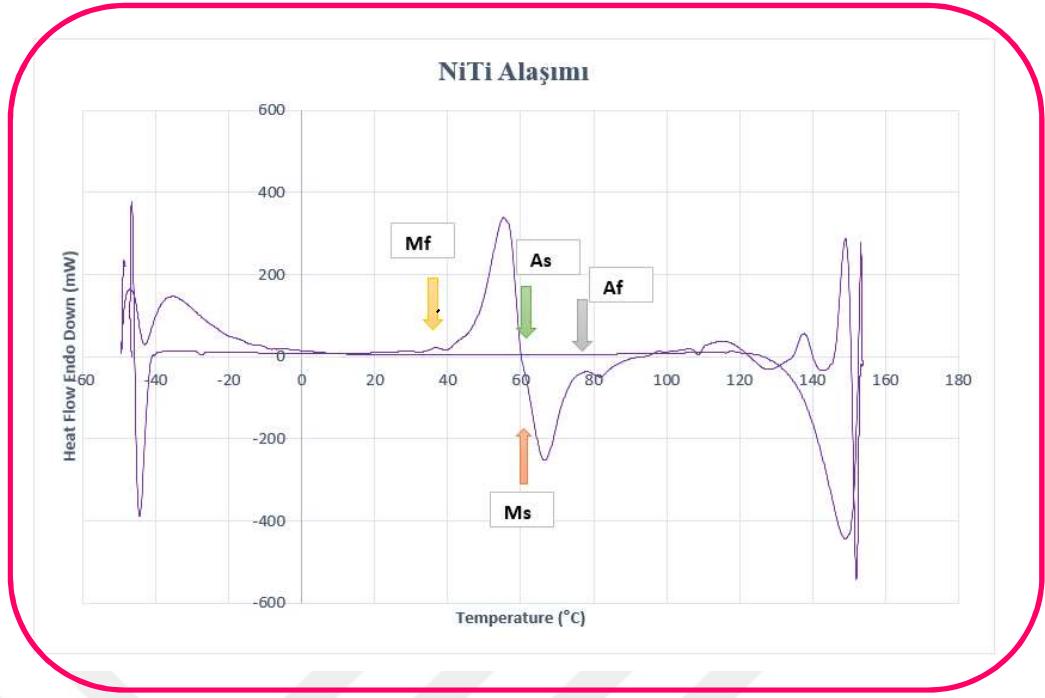


Şekil 8.19: NiTi+La alaşımına ait XRD grafiği

8.2.3 DSC Analizi

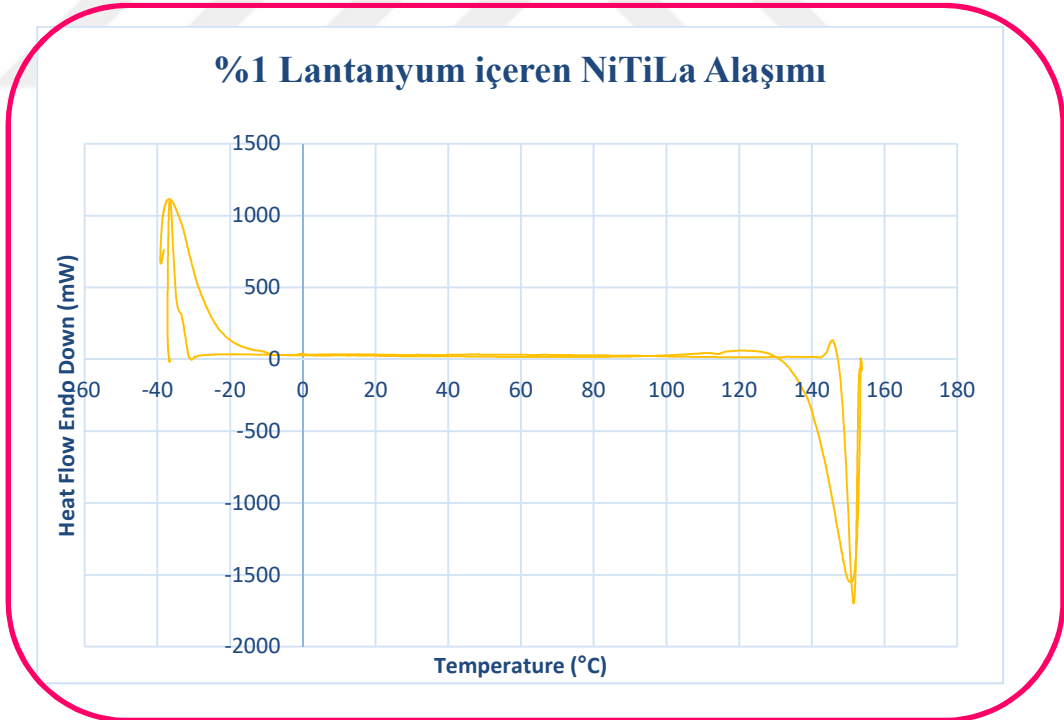
Numunelere ait faz dönüşümlerini incelemek için DSC analizi yapılmıştır. Sıcaklık aralığı -50°C ve 150°C olmakla beraber 10°C/dk ile ısıtma ve soğutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, artan La fraksiyonu ile birlikte, herhangi bir faz dönüşüm gözlenememiştir.

Şekil 8.20’de NiTi alaşımına ait DSC grafiği verilmiştir. M_f sıcaklığı 40°C civarındadır. M_s sıcaklığı 60°C olup, A_s sıcaklığı 61°C ve A_f sıcaklığı ise 80°C’dir.



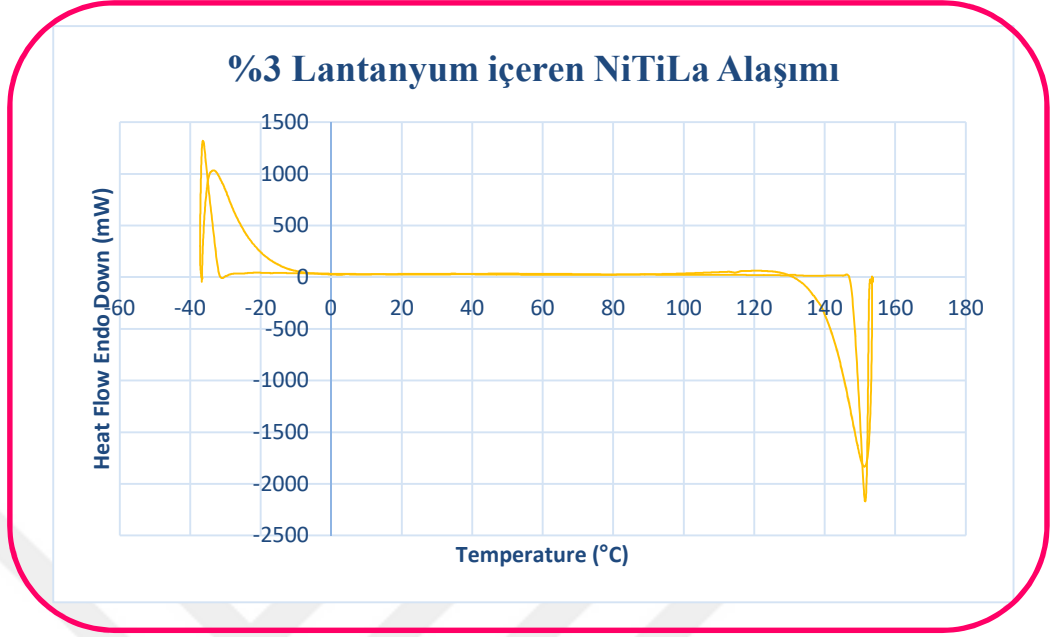
Şekil 8.20: Önalaşım NiTi tozuna ait DSC grafiği

Şekil 8.21’de NiTi+%1La alaşımına ait DSC grafiği verilmiştir. Alaşımda herhangi bir dönüşüm sıcaklığı gözlenmemiştir.



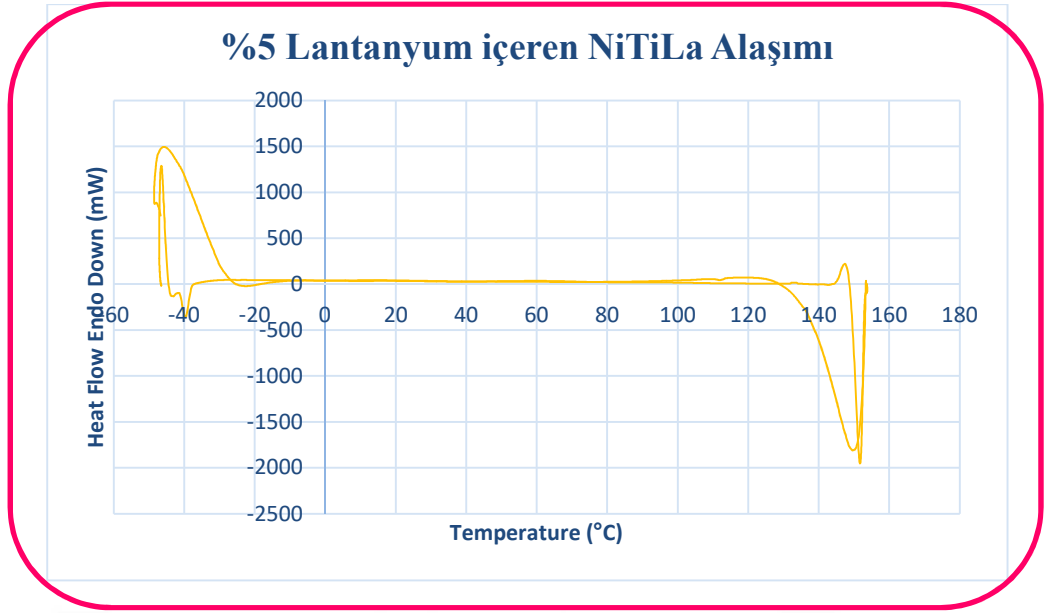
Şekil 8.21: %1La içeren NiTi+La alaşımına ait DSC grafiği

Şekil 8.22’de NiTi+%3La alaşımına ait DSC grafiği verilmiştir. Alaşımda herhangi bir dönüşüm sıcaklığı gözlenmemiştir.



Şekil 8.22: %3La içeren NiTi+La alaşımına ait DSC grafiği

Şekil 8.23’de NiTi+%5La alaşımına ait DSC grafiği verilmiştir. Alaşımda herhangi bir dönüşüm sıcaklığı gözlenmemiştir. Bunun sebebi, dönüşümü tetikleyecek faz oluşumunun gerçekleşmemesi olabilir. Bununla beraber, oluşan NiTiLa fazının dönüşüm göstermemesi etken olabilir. La oranını daha fazla miktarlarda eklenip, dönüşüm sıcaklığına etkisi gözlemlenebilir.



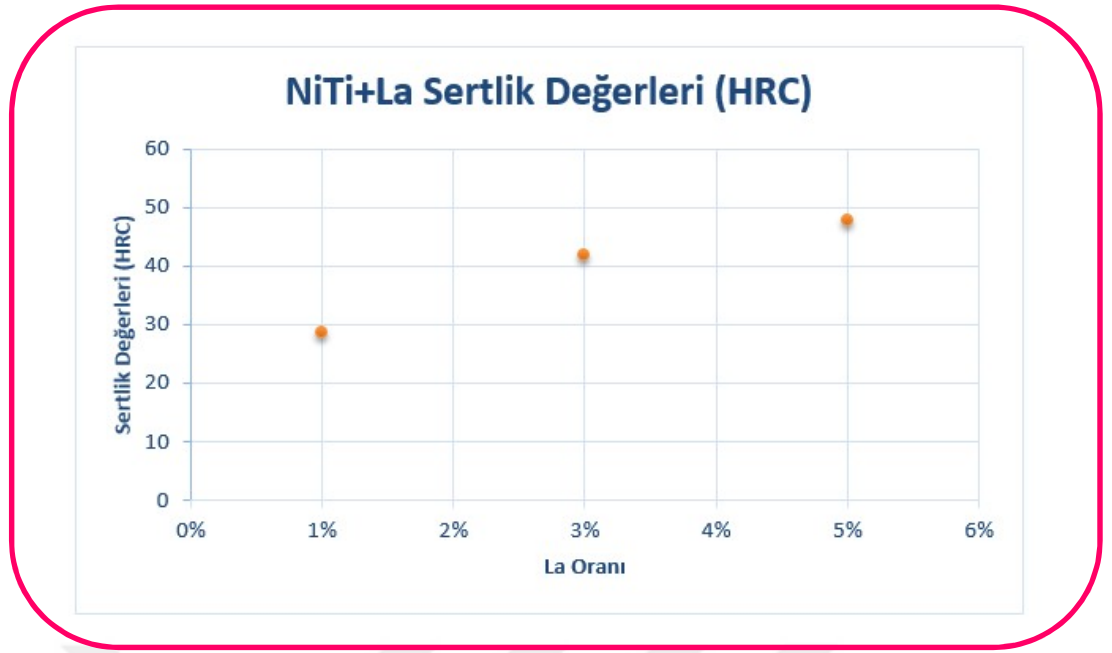
Şekil 8.23: %5La içeren NiTi+La alaşımına ait DSC grafiği

8.2.4 Sertlik Analizi

Boro-sinterleme sonrasında alınan sertlik verileri incelenerek, ilave edilen katmanlara etkisi incelenmiştir. Değerler HRC cinsinden verilmiş olup aşağıdaki Tablo 8.2’de ve Şekil 8.24’de verilen grafikte veriler gösterilmiştir. Artan La oranı ile birlikte, sertlikte artış olduğu görülmektedir. Her numuneden 5 ölçüm alınarak, Tablo 8.2’de veriler ortalama ölçüm sonucu olarak verilmiştir.

Tablo 8.2: NiTi+La numunelerine ait sertlik değerleri

La Oranı	Ortalama Ölçüm Sonucu (HRC)
1%	28,6
3%	41,8
5%	47,8



Şekil 8.24: NiTi+La alaşımına ait sertlik değerleri grafiği

9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

MA yöntemi kullanılarak NiTi ön alaşımlı tozlarına ağ. %7, %10 ve %13 oranlarında Nd tozları ve ağ. %1, %3, %5 oranlarında La tozları ilave edilmiş, sonrasında presleme ve boro-sinterleme işlemlerine tabi tutularak numuneler elde edilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

Nd Üzerine Sonuçların Değerlendirilmesi:

- MA yöntemi ile önalaşımlı NiTi alaşımına ağ. %7, %10 ve % 13 oranlarında ilave edilen Nd, farklı sürelerde öğütme ile yapıya homojen olarak dağılım sağlamıştır. Optimum öğütme süresinin ise 300dk olduğu görülmüştür.
- Üretilen alaşım tozlarına ait FESEM görüntüleri ve EDS analizleri incelendiğinde en yüksek homojen alaşımlama ağırlıkça %2.06 Nd oranıyla 300dk sonucunda elde edilmiştir.
- Üretilen tozlara, presleme sonrası boro-sinterleme uygulanmış ve yüzeyinde bor katmanı ve iç bölgelerde ise NiTiNd fazlarının tespiti yapılmıştır. Bu yapı içerikleri EDS analizi ve XRD ile teyit edilmiştir.
- Boro-sinterleme sonrasında yapıda Ni, Ti, Nd elementlerinin yanında borlama tuzundan gelen B ve Na elementlerine ait pikler tespit edilmiştir.
- Boro-Sinterleme yapılan numunelere ait DSC analizleri incelendiğinde, artan Nd oranına bağlı olarak M_s sıcaklığının arttığı görülmüştür. Nd ilavesinin dönüşüm sıcaklığına artış olarak etkilediği görülmüştür.
- XRD analizleri incelendiğinde yapıda NiTi_M, NiTi_A, NiTi₂ ve NiTiNd fazları gözlenmiştir. Bu fazlar literatürde yer alan fazlarla birlikte, uygulanan borlama sayesinde yüzey katmanı oluşturabileceği görülmüştür.
- Alaşımda Nd oranı artışıyla birlikte, doğru orantılı olarak sertlik artışı görülmüştür. En yüksek sertliğin 42 HRC ile ağ. %13 oranında Nd ilavesinde olduğu saptanmıştır.
- Üretilen numunelerin, mıknatıs ile etkileşim gerçekleştirmesi için testler yapılmış ve %13 oranında eklenen Nd alaşımında mıknatıslanabilirlik görülmüştür.

La Üzerine Sonuçların Değerlendirilmesi :

- Mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen önalaşımli NiTi alaşımına ağ. %1, %3 ve % 5 oranlarında La eklenebilmiştir.
- Üretilen alaşım tozlarına ait FESEM görüntüleri ve EDS analizleri incelendiğinde en iyi alaşımlamanın ağırlıkça % 3.93La oranıyla 300dk sonucunda elde edilmiştir.
- Öğütülen tozlara ait FESEM görüntüleri ve EDS analizleri incelendiğinde, MA'ın etkileri ve alaşımlamanın gerçekleştiği görülmüştür. Boro-sinterlenen numunelerde ise, açık gri şeklinde görülen yerlerde NiTiLa fazına ait olduğu, yapılan EDS ve XRD analizi ile teyit edilmiştir.
- Boro-sinterleme sonrasında yapıda Ni,Ti,La elementlerinin yanında borlama tuzundan gelen B ve Na elementlerine ait pikler tespit edilmiştir.
- DSC analizleri incelendiğinde, artan La oranı yüzdesiyle beraber herhangi bir dönüşüm görülmemiştir. Bunun sebebi , La elementi ile birlikte dönüşüme etki edecek NiTi₂ fazının oluşmaması muhtemeldir.
- XRD analizleri incelendiğinde yapıda NiTi_M, NiTi_A ve NiTiLa fazları gözlenmiştir. Bu fazlar literatürde yer alan fazlarla birlikte, uygulanan borlama sayesinde yüzey katmanı oluşturabileceği görülmüştür.
- Alaşımda La oranı artışıyla birlikte, doğru orantılı olarak sertlik artışı görülmüştür. En yüksek sertliğin 45 HRC ile %5 oranında La ilavesinde olduğu saptanmıştır.

Öneriler :

Nd Üzerine Öneriler:

- Nd için, alaşım oranında bulunan miktarı arttırılarak, daha belirgin fazlar oluşturulabilir.
- Artan oranla beraber, dönüşüm sıcaklığının ne kadar artabileceği araştırılabilir.
- %'ce artan Nd ağırlık oranı ile birlikte, mıknatıslanabilirlik arttırılabilir. Manyetik özelliklerin incelenmesi yapılabilir.
- Üretilen alaşıma ait aşınma davranışları hakkında literatürde bilgiye rastlanmamıştır. Aşınma davranışları hakkında inceleme yapılabilir.

La Üzerine Öneriler:

- La için, alaşım oranında bulunan miktarı arttırılarak, daha belirgin fazlar oluşturulabilir.
- Yapılan çalışmada, dönüşüm sıcaklığı hakkında veri elde edilememiştir. Artan La oranıyla beraber, malzemede dönüşüm sıcaklığının olup olmayacağı incelenebilir.
- Üretilen alaşıma ait aşınma davranışları hakkında literatürde bilgiye rastlanmamıştır. Aşınma davranışları hakkında inceleme yapılabilir.

10.KAYNAKÇA

- Akgün, B., “NiTi döner kök kanalı aletleri”, Dentalife, sayı: 4, 14-22, (2003).
- Assad, M., Yahia, L.H., Rivard, C.H., Lemieux, N. “In vitro biocompatibility assessment of a nickel–titanium alloy using electron microscopy in situ end-labeling (EM-ISEL)”, Journal of Biomedical Materials Research, 41:154, (1998).
- Borges, F.C.N., “Iron based shape memory alloys: mechanical and structural properties, in shape memory alloys-processing, characterization and applications. ” IntechOpen, 3(2), 115-128, (2013).
- Bozkurt,N., “Bor Yayınımıyla Çeliklerde Yüzey Sertleştirme”, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bil. Enst., İstanbul., (1984).
- Bram, M., et al., “Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts. ” ,Materials Science and Engineering: A, 337(1-2), 254-263, (2002).
- Dilibal, S., “Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşım Üretimi ve Şekil Bellek Eğitimi”. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2005).
- Erdemir,A.,Bindal, C., “Formation and Self-Lubrication Mechanism of Boric Acid on Borided Steel Surfaces”, Surf Coat. Technol.,76-77, pp.443-449,(1995).
- Es-Souni, M., Es-Souni, M., Fischer-Brandies, H., “Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications”, Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry, 381:557-567, (2005).
- Fichtl,W.,Tausner,N.,Matuschka, A.G., “Boroznizing with Ekabor” ESK GmbH, 02,(1998).
- German R.M., “Powder metallurgy science, second ed.,metal powder industries federation”, S. 100-167, (1984).
- German, R.M., “Sintering Theory and Practice”, Wiley-Interscience Publications. New York , 558, (1996).

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

Gilbertson R.G., (2000), Muscle wires project book, Mondo-tronics Inc., USA.

Girgin, İ., Gündüz, M., Yazgan, E., Temel, A., Ata, S. ve Yörükoğlu, A., “beylikahır (eskişehir) kompleks cevherlerinden nadir toprak elementi eldesi olanaklarının araştırılması”, Research Report, TÜBİTAK, Ankara, Türkiye, (1993).

Gupta, C. K. ve Krishnamurthy, N., “Extractive metallurgy of rare earths”, CRC Press,(2004).

Hausner, H.H. and Smith, W.E., “Modern developments in powder metallurgy. Metal Powder International Federation”, 6(1-4), Princeton, (1973).

Kaya, M. “Toz metalurjisi ile üretilen NiTi şekil hatırlamalı alaşımların metalürjik ve mekanik karakteristiklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, (2008).

Kevenlik, O.F., “Toz metalurjisi yöntemi ile SiC takviyeli al 2014 esaslı kompozit üretimi ve mekanik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale Üniversitesi, (2011).

Koch, C.C. “Materials synthesis by mechanical alloying”. Annual Review Material Science, 1, 2943-2951, (1970).

Kul, M., “Hydrometallurgical treatment of beylikahır rare earth preconcentrate”, Doktora Tezi, Middle East Technical University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, Türkiye, (2003).

Lagoudas, D.C., “Shape memory alloys -introduction to shape memory”. Department of Aerospace Engineering Texas A&M University College Station TX, USA,1-51, (2007).

Lecce L. and Concilio A., “Shape memory alloy engineering” 609-623, (2021).

Lexcellent C., “Shape memory alloys handbook”, (2013).

Maasha D., “Investigation on microstructure and martensitic transformation of neodymium-added NiTi shape memory alloys” , Department of Mathematics, Physics and Information Technology, School of Engineering and Technology, Mongolian University of Life Sciences, 17024 Zaisan, Khan-Uul District, Ulaanbaatar, Mongolia,(2016).

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

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

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

Okuyama, K., “Sintering”. Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Japan, (2007).

Orhan A., Gür, A. K., Çalgılı, U. “Al matrisli B4C takviyeli kompozitlerin sıcak presleme yöntemiyle üretimi”, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 4, 8-13 ,(2007).

Otsuka, K. and Kakeshita, T., “Science and technology of shape-memory alloys: new developments”, Mrs Bulletin, 27(2), 91-100 ,(2002).

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

Özgün, Ö. “Nikel esaslı süperalaşım malzemelerin toz enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmesi ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, (2012).

Reddy, B. S. B., Karabi D., Pabi, S. K., Siddhartha, D., “Mechanical-thermal synthesis of Al-Ce/Al₂O₃ nanocomposite powders”. Materials Science and Engineering, A 445-446 341-346, (2007).

Robertson, M., “Lanthanum [online]”, <https://www.rsc.org/periodic-table/element/57/lanthanum>, (2018).

Robertson, M., “Neodymium [online]”, <https://www.rsc.org/periodic-table/element/60/neodymium>, (2018).

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

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

Sadrnezhaad, S., Arami, H., and Keivan, H., “Powder Metallurgical Fabrication and Characterization of Nanostructured Porous NiTi Shape-Memory Alloy.”, Materials and Manufacturing Processes, 21(8), 727-735,(2006).

Sayuti M., “ Powder Metallurgy”, (2015).

Söylemez, B., “Design and analysis of a linear shape memory alloy actuator”, Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2009).

Suryanarayana, C., “Mechanical alloying and milling”, Progress in Materials Science, 46, 1-184.(2001).

Tanış, N. A., “NiTi Şekil Hafızalı Alaşımların Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretilebilirliğinin İncelenmesi. ”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 8-27, (2015).

Tenmak Naten NTE Araştırma Enstitüsü., “Nadir toprak elementleri [online]”, <https://naten.tenmak.gov.tr/tr/nte-hakkinda/nadir-toprak-elementleri.html>, (2020).

The Editors of Encyclopaedia Britannica, “Lanthanum [online]” <https://www.britannica.com/science/lanthanum> (2018).

Tjong, S. C., Ma, Z. Y., “Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites”, Materials Science and Engineering, 29, 49-113, (2000).

Upadhyaya G.S., “Powder metallurgy technology”, S. 170, (2002).

Yang, Y., Walton, A., Sheridan, R., Guth, K., Gauß, R., Gutfleisch, O., Buchert, M., Steenari, B.M., Gerven, T. V., Jones, P. T. and Binnemans, K. “REE recovery from end-of-life NdFeB permanent magnet scrap”, A critical review Journal of Sustainable Metallurgy, 3, 122-149, (2017).

Yaşar, F., “Thermomechanical characterization of Ti-Rich TiNi shape memory alloys”, Phd Thesis, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Ankara, (2006).

Zhao C. , Li W., Zhao S., Yongjun Jin Y., Meng X., Hou O. “Effect of La addition on the microstructure and martensitic transformation of Ni-Ti-La alloys” a a College of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China b College of Arts and Sciences, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, Chin, (2016).