

GÖZENEKLİ NİTİ ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POROUS NITI ALLOYS

ŞULE ÇAKMAK

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

MAKİNE Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

ŞULE ÇAKMAK'ın hazırladığı “**Gözenekli NiTi Alaşımların Üretimi ve Karakterizasyonu**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan
(Prof.Dr., Bora YILDIRIM)

Danışman
(Yrd.Doç.Dr., Benat KOÇKAR)

Üye
(Doç.Dr., Bora MAVİŞ)

Üye
(Dr., Bilsay SÜMER)

Üye
(Prof.Dr., M.Recai ELLİALTIOĞLU)

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ANNEM AYSUN ÇAKMAK'A

BABAM MUSTAFA ÇAKMAK'A

KIZ KARDEŞİM ŞEYMA ÇAKMAK'A

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

...../...../2013

Şule ÇAKMAK

ÖZET

GÖZENEKLİ NİTİ ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ŞULE ÇAKMAK

Yüksek Lisans, Makine Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr.Benat KOÇKAR

Haziran 2013, 68 sayfa

%36, %55 ve %60 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ alaşım numuneler boşluk tutucu tekniği ile eksenel pres ve konvansiyonel sinterleme yöntemleri kullanılarak üretilmiştir. Boşluk tutucu olarak saf magnezyum tozları kullanılmış ve numuneler 1100°'de 1 saat ve 1200°'de 2 saat, koruyucu argon atmosferinde sinterlenmiştir. Sinterlenen %36, %55 ve %60 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ numunelere izobarik (sabit gerilim altında) soğutma-ısıtma deneyleri uygulanarak, geri kazanılabilir ve geri kazanılamaz gerinim değerleri ve termal histerisis gibi şekil bellek özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek amacıyla Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleri yapılmıştır. Sinterlenmiş %36 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ alaşımın yüksek mukavemetine bağlı olarak, numuneye uygulanan 100 MPa sabit gerilim sonrasında numunede, %4.5 kadar geri kazanılabilir gerinim gözlenmiştir ve geri kazanılamaz gerinim gözlenmemiştir. Bu numunenin sabit gerilim değerleri altında termal histerisisinin çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Ek olarak, numunelerde gözenek miktarı arttıkça düşük sabit gerilim kademeleri altında geri kazanılamaz gerinim miktarları artmaktadır. %60 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ numunenin mukavemeti düştüğünden nispeten düşük gerilim altında kırılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: NiTi, Şekil Bellekli Alaşımlar, Gözenekli Malzemeler, Martensit Faz Dönüşümü, İzobarik

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POROUS NITI ALLOYS

ŞULE ÇAKMAK

Master of Science, Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assistant Prof.Dr.Benat KOÇKAR

June 2013, 68 pages

Ni_{50.6}Ti_{49.4} specimens with %36, %55 and %60 porosity were produced by using space holder and conventional sintering method. Pure magnesium was used as a space holder and specimens were sintered at 1100°C for 1 hour and at 1200°C for 2 hours. Sintered %36, %55 ve %60 porous Ni_{50.6}Ti_{49.4} specimens were subjected to isobaric (under constant stress) cooling-heating experiments to determine the shape memory properties such as recoverable and irrecoverable strain levels and thermal hysteresis. Besides, Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used for determining the transformation temperatures. Due to the high strength of the sintered 36% porous Ni_{50.6}Ti_{49.4} alloy, recoverable strain up to 4.5% and no irrecoverable strain up to 100 MPa of applied stress levels were observed. Thermal hysteresis of this sample under constant stress levels was determined as very low. Furthermore, as the porosity percentage of the specimens increases, irrecoverable strain levels under low constant stress levels increase. Since the strength of the %60 porous Ni_{50.6}Ti_{49.4} alloy decreases, it fractures at a relatively lower stress level.

Keywords: NiTi, Shape Memory Alloys, Porous Materials, Martensitic Phase Transformation, Isobaric

TEŞEKKÜR

Öncelikle, bütün çalışmalarım boyunca yaptığı katkılardan, engin bilgi birikimi ile yön göstermelerinden ve tükenmez sabrından dolayı danışman hocam Yrd.Doç.Dr.Benat KOÇKAR'a,

Deney çalışmaları sırasında sonsuz desteği ve tez yazımı aşamasında uzaklardan sabırla gösterdiği yardım ve katkılarından dolayı dostum Hande ÖZCAN'a,

Laboratuar arkadaşlarım Ali SARIGEÇİLİ, Halil Onat TUĞRUL, Onur ERDOĞAN, Özak DURMUŞ, Hasan Hüseyin SAYGILI, Vahid ATTARİ, Arif ŞEN, Ali JALALİ ve Abbas PİRSOLTAN'a,

İş arkadaşlarım Özlem DEMİREL, Çisem ERZURUMLUOĞLU, Ceyda BERK KARAKULAK, Zeynep ŞENGEL ve Ayfer KARADENİZ'e,

Müh.Alb.Nebi GÜL ve Em.Müh.Alb.Mahmut BAYRAK'a,

Annem Aysun ÇAKMAK ve babam Mustafa ÇAKMAK'a hayatımın her anında arkamda oldukları ve her alanda bana destek verdikleri için ve her şey için,

Kız kardeşim Şeyma ÇAKMAK'a, bir tanecik olduğu için, her koşulda sınırsız destek ve yardımları için,

sonsuz teşekkür ederim.

Şule ÇAKMAK

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY SAYFASI.....	i
ATIF SAYFASI.....	ii
ETİK	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİ	3
2.1. Şekil Bellek Mekanizması	3
2.2. Martensit Dönüşüm	3
2.3. Şekil Bellek Etkisi ve Süperelastisite	7
2.4 Şekil Bellekli Alaşımlar	12
2.4.1 NiTi Şekil Bellekli Alaşımlar	12
2.4.2 NiTi Şekil Bellek Alaşımların Faz Diyagramı ve Faz Dönüşüm Sıcaklıkları	14
3. YÖNTEM	21
3.1 NiTi Köpükler	21
3.2. NiTi Köpüklerin Üretimi ve Karakterizasyonu	21
3.2.1. Kendi İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS)	22
3.2.2. Sıcak İzostatik Presleme (HIP)	23
3.2.3. Metal Enjeksiyon Kalıplama (MIM).....	23
3.2.4. Konvansiyonel Sinterleme (KS)	24

3.2.5. Spark Plazma Sinterleme (SPS)	24
3.2.6. Boşluk Tutucu Tekniği (SHT)	24
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
4.1. Kullanılan Tozlar	27
4.2. Deneysel Metod	27
4.3. Sinterleme ve Yaşlandırma Deney Düzeneği	29
4.4. Preslenmiş NiTi Sinterlenmesi.....	32
4.5. Sinterlenmiş NiTi Yaşlandırma Isıl İşlemi	34
4.6. Karakterizasyon.....	35
4.6.1. Yoğunluk ve Gözenek Miktarı Ölçümü	35
4.6.2. Mikroyapı İnceleme.....	36
4.6.2.1. X-Işını Kırınımı	36
4.6.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	36
4.6.2.3. Enerji Dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDX)	36
4.6.2.4. NICON Optik Mikroskop ve Clemex Görüntü Analiz Programı	36
4.6.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	37
4.6.4. Mekanik Testler	37
4.6.4.1. Termo-Mekanik Testler	37
5. SONUÇLAR	40
5.1. Yoğunluk ve Gözeneklilik.....	40
5.2. DSC Analizi	41
5.2.1. Yaşlandırmanın martensit dönüşüm sıcaklıklarına etkisi	44
5.3. X-Işını Kırınımı Gözlemleri.....	46
5.4. Mikroyapı ve Gözenek Mimarisi Karakterizasyonu	50
5.5. İzobarik Soğutma-Isıtma Deneyleri.....	51
6. TARTIŞMA	58

KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ	68

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ρ yoğunluk

w ağırlık

Kısaltmalar

A_f Östenit Bitiş

A_s Östenit Başlangıç

DSC Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)

EDX Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi)

HIP Hot Isostatic Pres (Sıcak İzostatik Presleme)

KS Konvansiyonel Sinterleme

M_f Martensit Bitiş

MIM Metal Injection Moulding (Metal Enjeksiyon Kalıplama)

M_s Martensit Başlangıç

ŞBA Şekil Bellekli Alaşım

SEM Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)

SHS Self Propagating High Temperature Synthesis (Kendi İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi)

SHT Space Holder Technique (Boşluk Tutucu Tekniği)

SPS Spark Plasma Sintering (Spark Plazma Sinterleme)

1. GİRİŞ

NiTi alaşımlar, ısıtma-soğutma (şekil bellek) ya da yükleme-boşaltma (süperelastisite) ile başlangıçtaki şeklini geri hatırlama kabiliyeti olan şekil bellekli alaşımlardır (ŞBA). NiTi bazlı alaşımlar şekil bellek ve süperelastisite özelliklerinden dolayı tercih edilen fonksiyonel malzemelerdendir. Bu malzemeler, eşsiz ve orijinal şekil bellek ve süperelastisite özelliklerinden dolayı eyleyici üretimi, biyomedikal stentler, implantlar ve enerji absorbe edici ve titreşim sönümleyici elemanlar gibi birçok mühendislik uygulamalarında kullanılırlar. Şekil bellek ve süperelastisite özellikleri östenit ve martensit fazlar arasındaki dönüşüme bağlıdır. Ayrıca, yukarıda bahsi geçen mühendislik uygulamaları için gerekli olan yüksek süneklik, korozyon ve yorulma direnci, yüksek mukavemet ve tokluk gibi özellikleri de gösterirler.

Son zamanlarda, NiTi köpükler, dokunun gözeneklerin içine büyümesine izin verdiği için, kemikle birlikte hareket etmek sureti ile implant malzemesi olarak kullanılmak üzere yapılan araştırmalar oldukça artmıştır. Süperelastik NiTi %2 gerinim geri kazanım kabiliyeti ve düşük elastik modül gibi insan kemiğine çok benzer mekanik özellik gösterir. Gözenekli NiTi alaşımın düşük rijitlik özelliği, kemik ve implant arasındaki elastik modülünün birbirleriyle uyumsuzluğunu gidererek gerilim koruma etkisini azaltır ve implantın ömrünü uzatır.

NiTi alaşımlar döküm ve toz metalurjisi yöntemleriyle üretilmektedir. Gözenekli NiTi alaşım üretmek için kullanılan pek çok toz metalurji yöntemi vardır. Bunlar: Kendi İlerleyen Sıcaklık Sentezi (SHS), Sıcak İzostatik Presleme (HIP), Metal Enjeksiyon Kalıplama (MIM), Konvansiyonel Sinterleme (CS), Spark Plazma Sinterleme (SPS) ve Boşluk Tutucu Tekniğidir (SHT). Bu üretim tekniklerinden birçoğunda gözenek boyutu, dağılımı ve oranının kontrolünde problemler oluşmaktadır. Ayrıca matris içerisinde Ti_2Ni , $TiNi_3$ ve Ti_4Ni_2O gibi kırılğan intermetalik fazlar ve oksitler oluşmaktadır.

Bu problemleri gidermek için bu çalışmada boşluk tutucu olarak magnezyumun kullanılmış ve koruyucu argon gaz altında konvansiyonel sinterleme yöntemi tercih edilmiştir. Magnezyum, magnezyumoksit oluşturarak atmosferi indirgemekte ve

NiTi'nin oksidasyonunu önlemektedir ve böylece intermetalik fazların ve oksitlerin oluşumunu önüne geçilmektedir [1-6].

Ayrıca bu çalışmada; boşluk tutucu olarak magnezyum kullanılarak konvansiyonel sinterleme tekniğiyle üretilen %36, %55 ve %60 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ alaşımların izobarik soğutma-ısıtma deneyleri yapılmıştır. Geri kazanılabilir ve kazanılamaz gerinim değerleri analiz edilmiştir. Boşluk tutucu olarak magnezyum kullanılan konvansiyonel sinterleme metodunun yüksek gözenek miktarlı NiTi köpük üretmek için uygun bir yöntem olduğu ve %36, %55 ve %60 gözenekli NiTi alaşımların yüksek geri kazanılabilir gerinim ve yüksek gerilim altında boyutsal kararlılık gösterdiği gözlenmiştir.

2. TEORİ

2.1. Şekil Bellek Mekanizması

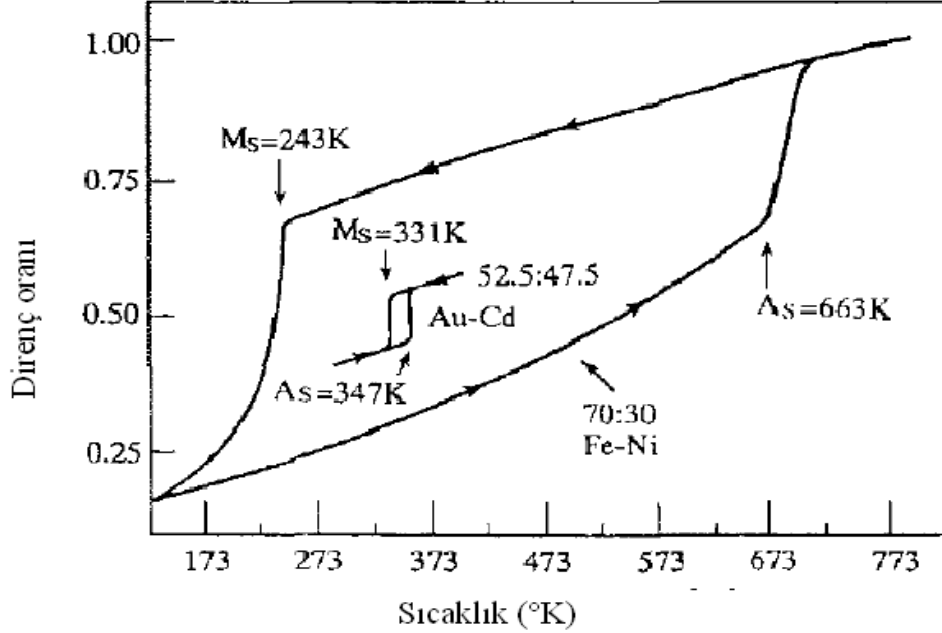
Şekil bellek etkisi martensitik dönüşüm gösteren bazı alaşımların eşsiz özelliğidir. Alaşım düşük sıcaklık fazında (martensit) deforme edildikten sonra dönüşüm sıcaklığının üzerine ısıtılmasıyla ilk şeklini geri kazanır. Bu özelliğe şekil bellek özelliği denir. Şekil bellekli alaşımlar martensit fazda deforme edildikten sonra A_f sıcaklığının üzerine ısıtıldığında ilk şeklini hatırlar ve tekrar martensit faza dönüşmesi için soğutulduğunda deforme edilmiş şeklini geri kazanırsa bu etkiye çift yönlü şekil bellek etkisi denir.

Şekil bellek özelliği ilk olarak 1932 yılında Chang ve Read tarafından Au-Cd alaşımında bulunmuştur. Ti-Ni alaşımlar 1962 yılında Buehler vd. tarafından ABD deniz savaş araçları laboratuvarında (Naval Ordnance Laboratory) keşfedilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda da In-Tl, Cu-Zn ve Cu-Al-Ni gibi birçok başka şekil bellek alaşım bulunmuştur [7].

2.2. Martensit Dönüşüm

Yapısal faz dönüşümleri difüzyonlu ve difüzyonsuz faz dönüşümleri olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Martensitik faz dönüşümü difüzyonsuz faz dönüşümü ile gerçekleşir. Martensit dönüşüm katılarda atomların kayma benzeri mekanizmayla hareket ettiği difüzyonsuz, askeri tipteki faz dönüşümüdür [7]. Martensit dönüşüm termoelastik ve termoelastik olmayan dönüşüm olmak üzere iki gruba ayrılabilir [8]. Termoelastik olmayan dönüşümler başlıca demir alaşımlarında oluşur. Termoelastik martensit dönüşüm, hareketli ikiz ara yüzeylerinden oluşur ve kristalografik olarak geri dönüşüm gösterebilir bir mekanizmadır. Şekil bellekli alaşımlarda martensit dönüşüm termoelastiktir. Bu alaşımlarda, yüksek sıcaklıkta kararlı olan östenit fazı ve düşük sıcaklıkta kararlı olan martensit fazı bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık fazı olan ana faz (östenit) genellikle kübiktir ve düşük sıcaklık fazı olan martensitin ise kristal yapısı daha az simetriktir. Alaşım martensit başlangıç (M_s) sıcaklığının altına soğutulduğunda martensit dönüşüm kayma benzeri mekanizmayla başlar. Sıcaklık artırıldığında, martensit kararsız hale gelir ve ters dönüşüm başlar. Eğer dönüşüm kristalografik olarak tersinirse martensit tekrardan aynı yönelimle ana faza dönüşür.

alaşımlar termoelastik şekil bellek alaşımları temsil eder. Şekil 2.2'den açıkça görüldüğü gibi $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ alaşımının termal histerisisi 400°C kadar büyük bir değerdeyken $\text{Au}_{52.5}\text{Cd}_{47.5}$ 'nin termal histerisisi (A_s-M_s) 15°C kadar küçük bir değerdir.



Şekil 2.2. Termoelastik olan ve termoelastik olmayan martensitler için elektrik direnci-sıcaklık eğrileri [7].

Dönüşüm sıcaklıkları şu şekildedir:

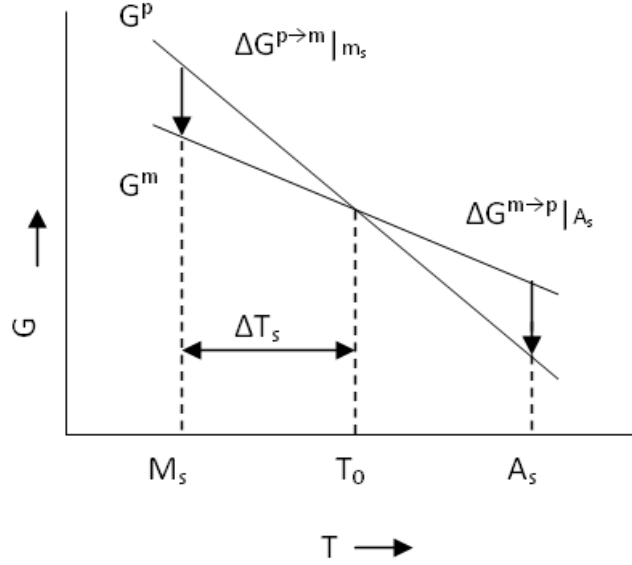
M_s : Martensit ya da ileri dönüşüm başlangıç sıcaklığıdır.

M_f : Martensit ya da ileri dönüşüm bitiş sıcaklığıdır. M_f 'in altında östenit tamamen kararsızdır.

A_s : Östenit ya da ters dönüşüm başlangıç sıcaklığıdır.

A_f : Östenit ya da ters dönüşüm bitiş sıcaklığıdır. A_f 'in üzerinde martensit tamamen kararsızdır.

Şekil 2.3'te ana faz ile martensitin, kararlılık aralıklarını gösteren serbest enerji-sıcaklık doğruları gösterilmiştir [7,10].



Şekil 2.3. Ana ve martensit fazın serbest enerji eğrileri [7,10].

T_0 ; iki faz arasındaki termodinamik denge sıcaklığı, G_m ; martensitin Gibbs serbest enerjisi ve G_p ; ana fazın Gibbs serbest enerjisidir. $\Delta G^{p \rightarrow m} = G_m - G_p$; martensitin çekirdeklenmesi için itici gücü, $\Delta G^{m \rightarrow p} = G_p - G_m$; ters dönüşüm için itici gücü temsil eder. ΔT_s dönüşüm için T_0 'dan itibaren gerekli olan soğutmadır. Martensit dönüşüm sırasındaki sistemin Gibbs serbest enerji değişim denklemi [7,10]:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_{nc} = \Delta G_c + \Delta G_{irr} + \Delta G_e \quad (2.1)$$

ΔG_c ; ana fazla martensit faz arasındaki kimyasal serbest enerji değişimi, ΔG_{irr} ; ana ve martensit faz ara yüzünün dönüşümünü ilerletebilmek için gerekli olan sürtünme enerjisiyle alakalı olan ters çevirilemez enerji terimi ve ΔG_e ; martensit çevresindeki elastik enerji değişimidir. ΔG_{nc} elastik enerji ve tersinir enerji terimlerinin toplamına ($\Delta G_e + \Delta G_{irr}$) eşit olan kimyasal olmayan enerji terimidir.

Önceden ifade edildiği üzere martensitik dönüşümler termoelastik olan ve termoelastik olmayan şeklinde iki kategoride sınıflandırılmıştır. Eğer kimyasal olmayan enerji terimi küçükse, martensit ve östenit ara yüzü hareketli, enerji kaybı düşüktür ve dönüşüm kristalografik olarak tersinirdir ve martensitik dönüşüm termoelastiktir anlamına gelir. Diğer yandan, kimyasal olmayan enerji terimi büyükse, martensit ve östenit ara yüzü hareketsizdir ve enerji kaybı büyüktür ve

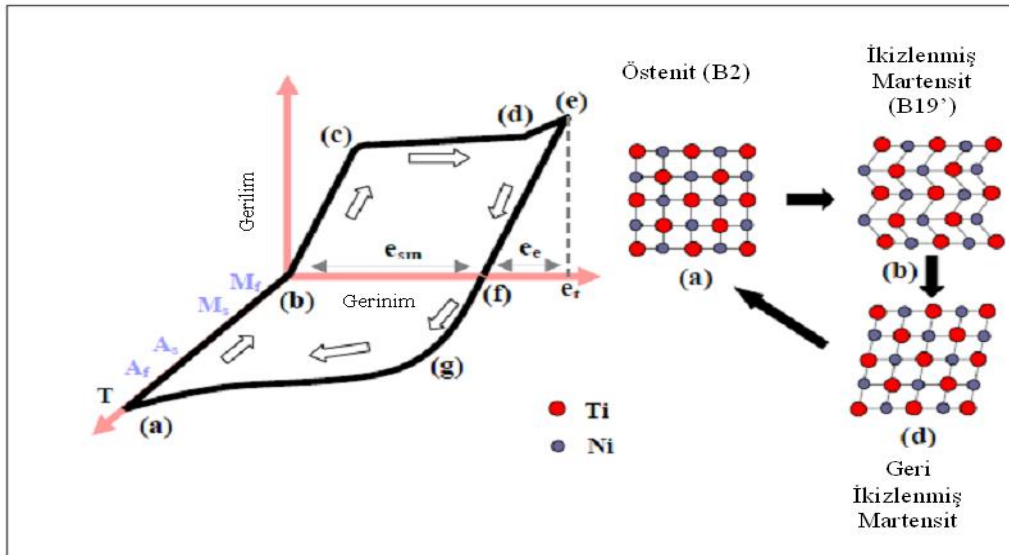
ters dönüşüm östenitin yeniden çekirdeklenmesiyle oluşur ve martensitik dönüşüm termoelastik değildir [11].

Termoelastik martensit dönüşümlerde sürtünme enerjisi (ΔG_{irr}) ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Sonuç olarak, termoelastik dönüşümler için toplam enerji değişimi denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_e \quad (2.2)$$

2.3. Şekil Bellek Etkisi ve Süperelastisite

Şekil bellek etkisi (ŞBE) termoelastik martensit dönüşüme uğrayan şekil bellekli alaşımların gösterdiği özelliktir. Uygulanan deformasyonla malzemede oluşan kalıcı gerinimler sonucunda malzemenin ısıtılmasıyla ilk şeklini hatırlama kabiliyetidir. Östenit fazdaki alaşım soğutulduğunda, dış şekli değişmeden iç yapısı martensite dönüşür. Bu sıcaklıkta malzemeye kalıcı şekil değişimi verilir. Malzemenin ısıtılarak östenite dönüşebilmesi, malzemenin ancak ilk östenit yapıdaki şekline geri dönmesi ile mümkün olur. Bu termomekanik değişim şekil bellek özelliği olarak isimlendirilir. Şekil bellek etkisi Şekil 2.4'de grafik olarak gösterilmiştir [1].



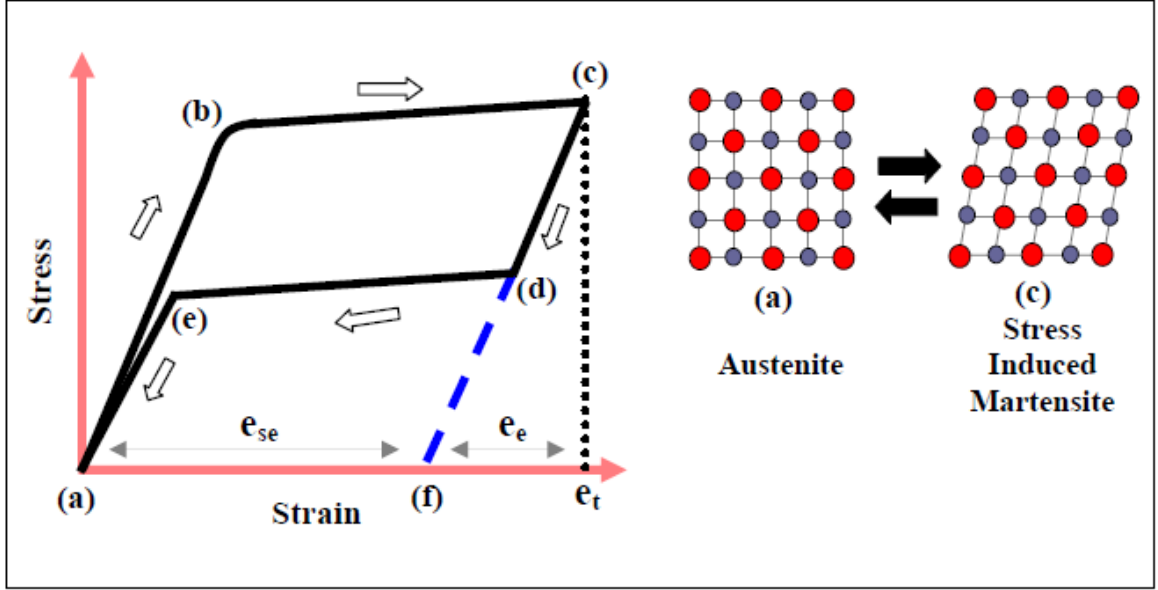
Şekil 2.4. Şekil bellek etkisinin grafiksel gösterimi [1].

A_f sıcaklığının üzerinde şekil bellek alaşım yüksek simetrik formdadır. Şekilde (a) ile gösterilen kübik östenit fazdır. Alaşım, M_f sıcaklığının altına soğutulduğu zaman, düşük simetrik martensit faz olan ikizlenmiş martensite (b) dönüşür. Şekil

bellekli alaşım tamamen martensit haldeyken uygulanan mekanik yükle deforme edilirse önce (b) ve (c) arasında ikizlenmiş martensitin elastik deformasyonu oluşur. (c) noktasından başlayarak ilave uygulanan deformasyon, martensit eşitleri yeniden yönlendirmek ve büyük makroskobik elastik olmayan gerinimlere yol açan tekil çeşide ikizlendirmek için zorlar. Deformasyon (d) ye kadar kayma yerine hareketli ikiz ara yüzler tarafından sağlanan geri ikizlenme mekanizmasıyla ilerler. Eğer yk (e) ye kadar artırılırsa geri ikizlenen martensit elastik olarak deforme olur. Boşaltma sırasında bütün elastik gerinimler hafifletilir, (f). Ardından, A_f sıcaklığının üzerine ısıtmaıyla (g) ve (a) noktaları arasında östenite dönüşen ikizlenmiş martensit aynı kafes yapısını korur. A_s ve A_f sıcaklıkları arasında başlangıçtaki orijinal şekil geri kazanılırken elastik olmayan gerinimler geri alınır [1].

Martensit, A_f üzerine ısıtılmasıyla östenite geri dönüşür. Sıcaklık M_f 'in altında olduğunda, numune tamamen martensit durumdadır. Bundan dolayı, deformasyon, martensit deformasyondur. Fakat sıcaklık M_f 'in üzerindeyse, deformasyonun bir kısmı veya hepsi, gerilim sebepli martensit deformasyondur. Martensit dönüşüm kesme benzeri mekanizma olduğundan, gerilim genellikle martensit dönüşüme yardımcı olur ve böylece M_s sıcaklığının üzerinde bile gerilim uygulanmasıyla martensit oluşumu mümkündür. Bu şekilde oluşan martensit, gerilimle indüklenmiş martensit (GİM) olarak adlandırılır.

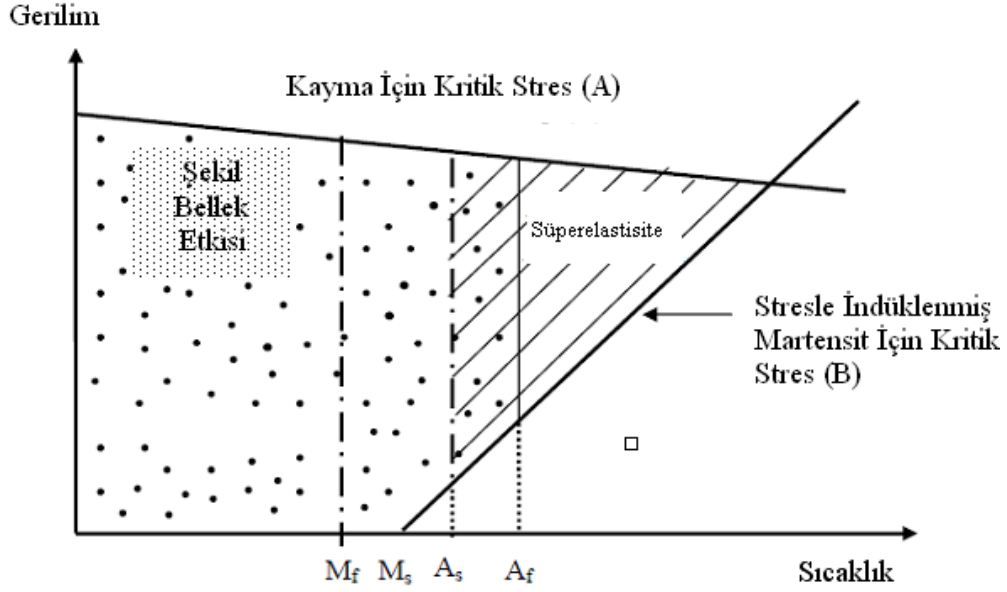
Süperelastisite de aynı zamanda şekil bellek alaşımların karakteristik davranışıdır ve gerilimle indüklenmiş martensitle alakalıdır. Süperelastisite, yükleme sırasında gerilim kaynaklı martensitik dönüşümle ve gerilim geri çekildiğinde ise östenite geri dönüşüm ile oluşur. Süperelastisite şekil bellek alaşımların gerilimi kaldırma sırasında A_f sıcaklığının üzerinde gerilimle indüklenmiş martensite bağlı olan gerininin geri kazanım kabiliyeti olarak tanımlanabilir. şBE'nin aksine süperelastisite, sıcaklıkta bir değişme olmaksızın meydana gelir. Süperelastisite mekanizması 2.5'te şematik olarak gösterilmiştir [1].



Şekil 2.5. Süperelastisitenin grafiksel gösterimi [1].

Süperelastik malzeme tamamen östenit haldeyken yüklenirse öncelikle (a)→(b) boyunca elastik deformasyon oluşur. (b) noktasındaki gerilime tekabül eden kritik gerilim büyüklüğüne (dönüşüm gerilimi) ulaşıldığı zaman, malzeme östenitten gerilimle indüklenmiş martensit faz dönüşümüne ((b)→(c)) uğrar. (c) noktasında mikroyapı tamamen gerilimle indüklenmiş martensittir. Boşaltmayla ilk olarak martensitin elastik gerinimi (d) noktasına kadar geri alınır. (d) noktasından (e) noktasına kadar ters dönüşüm oluşur. Sonuç olarak geri kalan elastik gerinimler (e) ve (a) arasında gerilim geri çekme sırasında geri alınır [1].

Deney sıcaklığına bağlı olarak süperelastisite ve şekil bellek etkisi aynı numunede gözlemlenebilir. Bu durum Şekil 2.6'da gösterilmiştir [9].



Şekil 2.6. Şekil bellek etkisi ve süperelastisitenin grafiksel gösterimi [9].

Şekil 2.6'da (A) kayma için kritik gerilimi, (B) martensit dönüşüm için kritik gerilimi gösterir. Taralı bölge, A_f 'in üzerinde gerilim uygulandığında, gerilimle indüklenmiş martensit için kritik gerilimin üzerinde gerilim sebepli martensit dönüşüm oluşan bölgedir. Yükün boşaltılması ile birlikte A_f 'in üzerinde martensit kararlı değildir ve geri östenite dönüşür. Eğer gerilim A_s 'in altındaki sıcaklıklarda uygulanırsa, yükün boşaltılmasından sonra deforme olmuş martensit kalır ve gerilim, sadece numuneyi A_f 'in üzerine ısıtmakla geri kazanılabilir. Bu nedenle teorik olarak, A_s ve A_f arasındaki bölgede, süperelastisite ve şekil bellek etkisi birlikte bulunurken A_s 'in altında sadece şekil bellek etkisi oluşur ve A_f üzerinde yalnızca süperelastisite gözlenir.

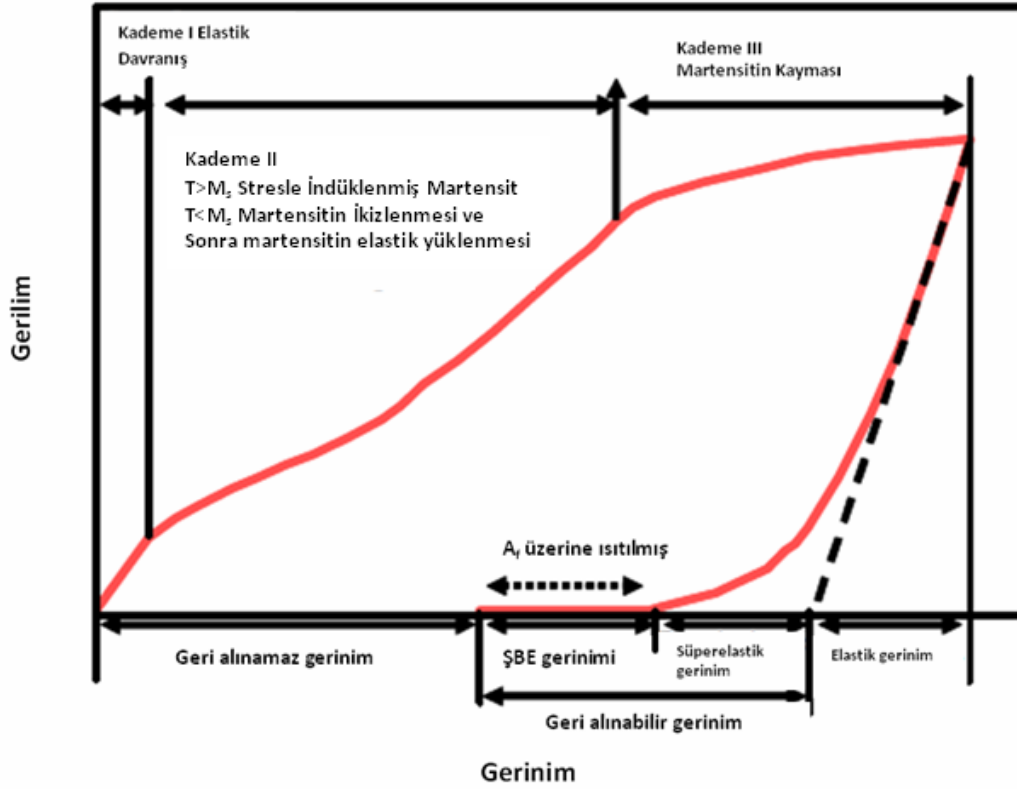
Şekil bellek alaşımların gerilim-gerinim davranışları Şekil 2.7'de şematik olarak gösterilmektedir [12]. Burada, 3 olası deformasyon mekanizması mevcuttur.

1. Durumda eğer malzeme östenit haldeyse, Kademe I'de östenitin elastik deformasyonu oluşur, Kademe II'de gerilimle indüklenmiş martensit oluşur ve Kademe III'te kayma deformasyonu oluşur.

2. Durumda eğer malzeme, martensit durumundaysa, Kademe I'de martensitin elastik deformasyonu oluşur, Kademe II'de martensitin ikizlenmesi ve bazı

varyantların büyümesi ile ilerler, Kademe III'te ise martensitin kayma deformasyonu başlar ve devam eder.

3. Durumda eğer başlangıçta malzeme östenit ve martensit fazın karışımı halinde ise, 1. ve 2. mekanizmaların karışımı oluşmaktadır.



Şekil 2.7. Şekil bellekli alaşımların gerilim-gerinim davranışları [12].

Durum 1 ve Durum 3'te süperelastik gerinim, elastik gerinimi takip eder (martensitten östenite dönüşüm). Sonraki gerinim A_f 'in üzerine ısıtma ile geri alınabilir ve bu davranış şekil bellek etkisi olarak adlandırılır. Kalan gerinim geri alınamaz gerinimdir.

Şekil bellek etkisinde, hatırlanan şekil ana fazın şeklidir. Alaşıma belirli işlemler uygulanması sonucunda, ana ve martensit fazların şekillerini hatırlamak, çift yönlü şekil bellek etkisi olarak bilinir. Bu özelliğin görülebilmesi için soğuma sırasında bazı martensit varyantların diğerlerine tercihen oluşması gerekmektedir. Alaşıma uygulanan termal ve/veya termomekanik işlem sonucunda oluşan dislokasyonlar

martensit plakaların dizilimlerinin sabitlenmesine sebep olur. Alaşım ısıtıldığında martensit faz yok olur ancak dislokasyonlar kaybolmaz. Alaşım tekrardan soğutulduğunda martensit plakalar dislokasyonların oluşturduğu gerilimi karşılayabilmek için aynı dizilimde oluşmayı tercih eder. Termomekanik işlem süresince, alaşım şekil bellek eğitimine tabi tutulur. İstenilen şekli elde etmek için eğitim işleminde alaşıma uygulanan deformasyon gerilimi kaldırılır, alaşım dönüşüm sıcaklığı üzerine ısıtılır ve daha sonra soğutulur. Çift yönlü şekil bellek etkisinin oluşmasında ısıtma ve soğutma sırasında oluşan intermetalik çökeltilerin büyük önemi vardır.

NiTi alaşımların çift yönlü şekil bellek etkisi üzerine ilk çalışmalar Wang ve Buehler [13] tarafından yapılmıştır. Çift yönlü şekil bellek etkisi oluşturabilmek için; plastik deformasyon yöntemi ile dislokasyon oluşturulması [14,15], kısıtlı yaşlandırma ile çökelti oluşturulması [16], ısı çevrim uygulanması sonucu çeşitli hatalar oluşturma [17], ve martensit yaşlandırılması şeklinde termomekanik işlemlerin uygulanması [18] gerekmektedir.

2.4 Şekil Bellekli Alaşımlar

İlk olarak şekil bellek etkisi 1932 yılında Chang ve Read [19] tarafından Au-Cd alaşımlarında gözlenmiştir. 1963'te Buehler ve arkadaşları [20] tarafından ABD Donanma Silah Laboratuvarlarında (Naval Ordnance Laboratory-(NOL)) eş-atomlu NiTi alaşımlarda şekil bellek etkisi belirlenmiştir. Bu arada In-Tl, Cu-Zn ve Cu-Al-Ni gibi birçok şekil bellekli alaşım da keşfedilmiştir [7].

2.4.1 NiTi Şekil Bellekli Alaşımlar

Yaklaşık eş-atomlu nikel-titanyum bazlı bileşikler, şekil bellek ve süperelastisite özelliklerinden dolayı çok fonksiyonel malzemelerdir. Cu bazlı ŞBA'ların tersine NiTi alaşımlar intermetalik bileşenler olmalarına rağmen süneklikleri daha iyidir. Yüksek sünekliğe ilave olarak çok yüksek korozyon direnci ve deformasyondan sonra başlangıç şeklini geri kazanabilme yetenekleri diğer ŞBA'lara göre çok daha yüksektir [7,21]. NiTi ŞBA'ların yüksek sönümlenme kabiliyeti [22-25], yüksek mukavemet ve tokluğunun yanında iyi süneklik, yüksek korozyon ve yorulma direnci gibi özellikler göstermesi, çoğunlukla medikal uygulamalar olmak üzere farklı endüstriyel alanlarda tercih edilmektedirler [26]. Bu özellikler haricinde NiTi

alaşımların biyomedikal uygulamalar için biyouyumluluk özelliği, yapılan birçok çalışma ile kanıtlanmıştır [27-34].

Şekil bellek alaşımların ilk uygulamalarında 1963'te Buehler vd. [20] tarafından keşfedilen NiTi alaşımın şekil bellek özelliğinden faydalanılmıştır. Bu alaşımların ilk başarılı uygulaması, NiTiFe'nin 1970'te ABD Donanması'ndaki bir F14 savaş uçağının titanyum hidrolik boru sistemi bağlantısında kullanılmasıdır [7].

NiTi alaşımlardaki süperelastisite özelliği, ilk kez 1981'de Miyazaki vd. [35-36] tarafından yayınlandı ve NiTi alaşımlar için yeni uygulama alanları doğdu.

Bunlara ilave olarak NiTi şekil bellek alaşımlar, cep telefonları için anten ve robotlar için sensör, uzay uygulamaları ve kontrol sistemleri, güvenlik vanaları, motor ve otomotiv sektörü gibi birçok alanda kullanılmıştır [7, 37-38].

NiTi şekil bellekli alaşımlar yoğun bir şekilde medikal alanlarda kullanılmaktadır. Şekil bellek ve süperelastisite özelliklerinin yanı sıra biyouyumluluk ve MRI (manyetik rezonans görüntüleme) uygunluğundan [39] dolayı NiTi alaşımlar stent, diş teli, ortopedik araçlar, klinik aletler, üst çene ve diş implantları, boyun ve bel omur protezleri gibi bir çok medikal alanda da kullanılmışlardır [7, 34, 38]. Aynı zamanda NiTi şekil bellekli alaşımların eyleyici olarak kullanımı da yaygındır [40-42].

Aslında, şekil bellek ve süperelastisite davranışı sergileyen 10'dan fazla alaşım sistemi (AgCd, CuAlNi, CuSn, InTi, NiAl, FePt, MnCu vb.) vardır. Ancak, sadece NiTi-bazlı ve Cu-bazlı alaşımların (özellikle CuZnAl), uygulamalarda kullanımı elverişlidir [40]. Diğer alaşımlar, maliyet ve performans açısından elverişsiz bulunmuştur. Tablo 2.1 NiTi ve CuZnAl alaşımların özelliklerini gösterir [38].

Çizelge 2.1: NiTi ve CuZnAl şekil bellekli alaşımların kıyaslanması [38].

Özellik	NiTi Alaşım	CuZnAl Alaşım
Geri Alınabilir Gerinim	Max %8	Max %4
Geri Alınabilir Gerilim	Max 400 MPa	Max 200 MPa
Tekrarlama Ömrü	10^5 ($\epsilon=0.02$)	10^2 ($\epsilon=0.02$)
	10^7 ($\epsilon=0.005$)	10^5 ($\epsilon=0.005$)
Korozyon Direnci	İyi	Problemlili, özellikle gerilme korozyon çatlakları
Şekil Bellek İşlemi	Kolay	Çok zor

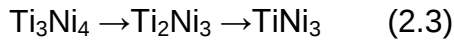
Görülebildiği gibi, NiTi alaşımların performansı CuZnAl alaşımlardan üstündür. Bunun yanında Cu-bazlı şekil bellek alaşımlarının maliyeti düşüktür. Sonuç olarak, tekrarlanan işlemler ve güvenilirlik gerektiren uygulamalarda NiTi alaşımlar tercih edilmelidir.

2.4.2 NiTi Şekil Bellek Alaşımların Faz Diyagramı ve Faz Dönüşüm Sıcaklıkları

Birçok araştırmacı NiTi sisteminin faz diyagramı üzerine çalışmıştır. Laves vd. [43] eş atomlu kompozisyona yakın tek fazlı NiTi üzerine çalışmaları ilk kez bildirmiştir. İlk olarak Duwez ve Taylor tarafından bulunan Ti_2Ni ve $TiNi_3$ içindeki NiTi ayrışmasını Poole ve Hume-Rothery'in çalışmaları doğrulamıştır [44, 45]. İlk olarak Purdy vd. [46] martensit dönüşümün düşük sıcaklıkta difüzyonsuz işlemlerle gerçekleştiğini belirlemiştir ancak martensit dönüşüm terimini kullanmamıştır. 1963 yılında NiTi alaşımlarda martensit dönüşümün bulunmasından sonra Wasilewski vd. [47] Ti_2Ni_3 olan yeni bir fazı belirlemiştir. Düşük yaşlandırma sıcaklıklarında ve kısa yaşlandırma sürelerinde Ti_3Ni_4 fazının belirdiğini, yüksek yaşlandırma sıcaklıkları ve uzun yaşlandırma sürelerinde $TiNi_3$ fazının oluştuğunu ve ortalama yaşlandırma sıcaklıkları ve sürelerinde Ti_2Ni_3 fazının çekirdeklendiğini bulmuşlardır. Ayrıca, önceden var olan Ti_3Ni_4 fazının uzun süre yaşlandırmayla matris içerisinde absorbe edildiği ve Ti_2Ni_3 fazının miktarının ve boyutunun arttığı

belirtilmiştir. Aynı şekilde, önceden var olan Ti_2Ni_3 fazının uzun süre yaşlandırma ile matris içerisinde absorbe edildiği ve $TiNi_3$ fazının sayısının ve miktarının arttığı görülmüştür. Hem Ti_3Ni_4 hem de Ti_2Ni_3 fazlarının ara fazlar olduğu, yaşlandırma sıcaklığı ve süresinin artması ile $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$ sırası ile difüzyonlu dönüşümlerin olduğu, $TiNi_3$ 'ün denge fazı olduğu belirtilmiştir [26]. Bu dönüşümler Şekil 2.8'de verilen TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) eğrileri ile özetlenmiştir [48]. Homojenizasyon işlemi sonrasında, yaşlandırma da alaşımların faz dönüşüm sıcaklığı ve mekanik özelliklerin her ikisini de değiştirmek ve geliştirmek için NiTi alaşımlarda sıkça kullanılmaktadır.

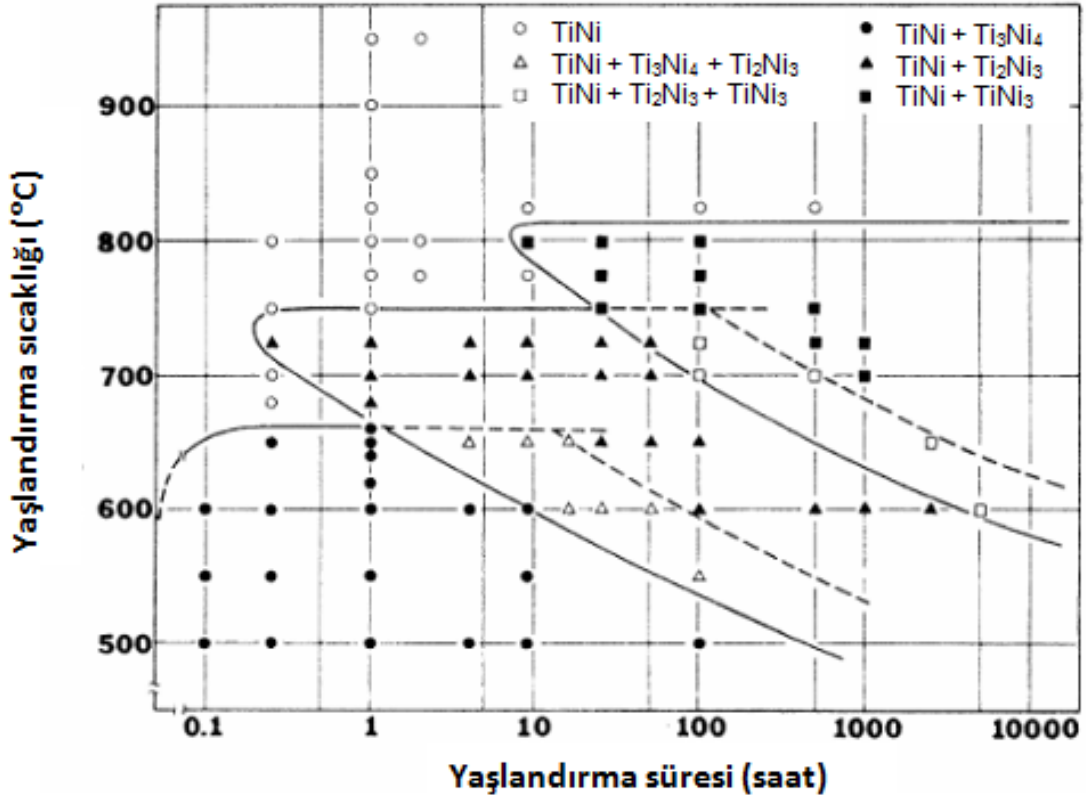
Şekil 2.8'deki TTT diyagramında gösterildiği gibi çökelti bölümü üç sıcaklık bölgesine ayrılabilir. $\sim 750^\circ C$ 'de ve daha uzun yaşlandırma sürelerinde denge $TiNi_3$ fazı oluşurken $\sim 680^\circ C$ 'nin altında kısa yaşlandırma süreleri için yarı dengeli Ti_3Ni_4 çökeltileri görülür. $680^\circ C$ ve $750^\circ C$ arasındaki orta sıcaklıklarda, yarı dengeli Ti_2Ni_3 fazı çöker. Uzatılan yaşlandırma sürelerinde ya da yaşlandırma sıcaklığının artırılmasıyla matristeki orta fazlar absorbe edilir ve sonuç olarak denge $TiNi_3$ çökeltileri elde edilir.



Ti_3Ni_4 çökeltisi dönüşüm sıcaklıklarının ve mekanik özelliklerin ayarlanmasında çok önemli rol oynar. Yaşlandırma sırasında oluşan Ti_3Ni_4 çökelti, matristeki Ni içeriğini azaltarak dönüşüm sıcaklıklarını artırır, NiTi alaşımların martensit dönüşüm yolunu değiştirir ve trigonal yapıda olan R fazı denilen farklı martensit yapıların oluşumunu tetikler.

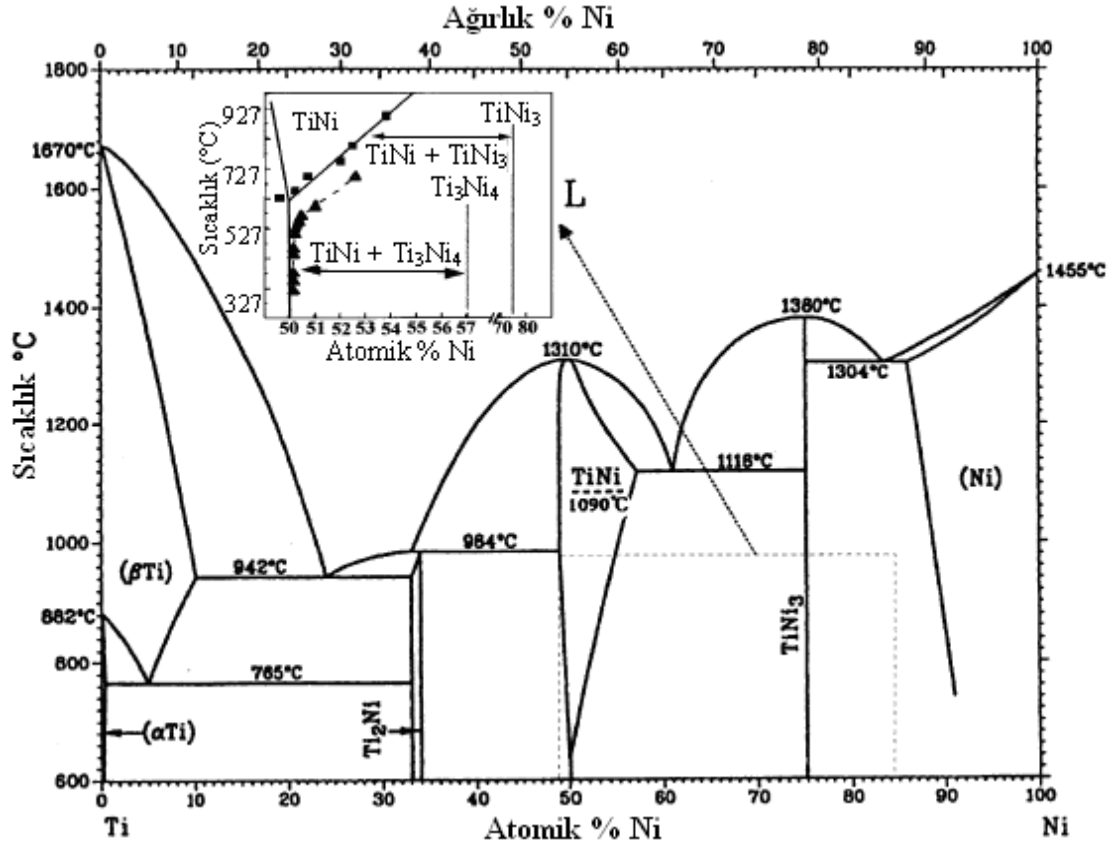
Yaşlandırılmış N-zengin NiTi alaşımların martensitik faz dönüşümü B2-R-B19' şeklinde iki kademeli olarak gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda DSC eğrilerinde iki tepe görülmektedir. B19' oluşmadan önce ortaya çıkan R fazının sebebi yaşlandırma sırasında oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin varlığıdır. Bu çökelti büyük kafes deformasyonundan dolayı B19' oluşumuna karşı büyük direnç gösterirler. R-fazı dönüşümünün kafes deformasyonu küçük olduğundan Ti_3Ni_4 çökeltilerin varlığından çok daha az etkilenir. Bu sebeple yaşlandırma işlemiyle Ti_3Ni_4 parçacıklarının oluşumu B19'a dönüşmeden önce oluşan R-fazının oluşumuna

yardımcı olur. Ve böylece Ni-zengin NiTi alaşımlar iki kademeli B2-R-B19' dönüşümüne uğrarlar [49,50].



Şekil 2.8. Ti₅₂Ni₄₈ alaşımının TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) diyagramı [48].

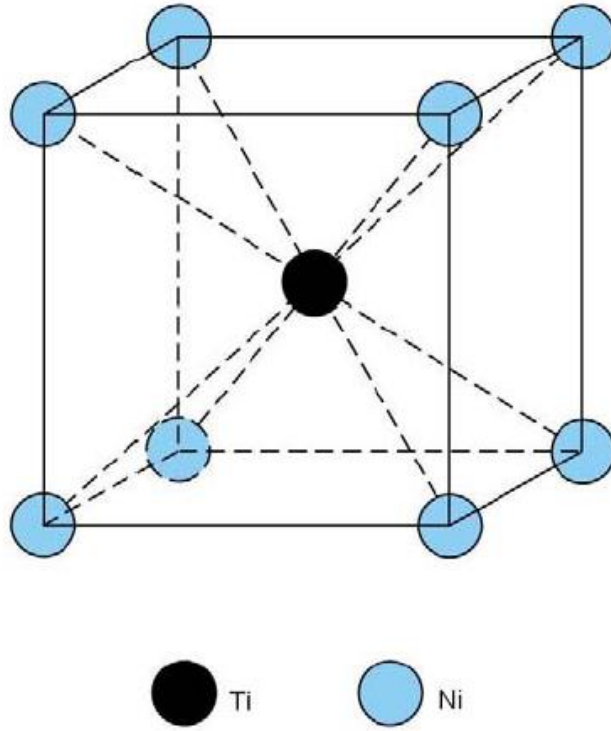
Otsuka ve Ren [26], Massalski [51] tarafından oluşturulan Şekil 2.9'daki Ti-Ni alaşım faz diyagramını en güvenilir faz diyagramı olarak belirlemişlerdir. Eşit oranda titanyum ve nikel atomlarından meydana gelen atomca % 50 nikel bölgesinde intermetalik NiTi oluşumu görülür. Saf titanyum ergime derecesi 1670°C, saf nikel ergime derecesi 1455°C'dir. Eşatomlu NiTi alaşımının ergime derecesi 1310°C'dir. NiTi intermetalik yapıda 630°C'den itibaren NiTi ara fazı oluşur. Faz diyagramında nikelce zengin bölge olarak görülen, atomca %50.5 - %55 nikel oranına sahip bölgede uygulanan yaşlandırma ısı işlemi TiNi₃ ve Ti₃Ni₄ çökeltilerinin oluşmasına neden olmaktadır. Alaşım, 800°C ile 900°C arasında çözündürüldükten sonra, 550°C'nin altında yapılan yaşlandırma işlemi sonucunda elde edilen matris içerisinde Ti₃Ni₄ çökeltileri görülür.



Şekil 2.9. NiTi sisteminin ikili faz diyagramı [51].

Şekil 2.9'daki Ni-Ti ikili faz diyagramında ilave kararlı fazlar da (Ti₂Ni, TiNi₃) gösterilmektedir. Bu ilave fazlar şekil bellek davranışına katkısı yoktur. Fakat bu fazların oluşması sonucu NiTi matrisinin bileşimi değişir. Dolayısıyla, dönüşüm sıcaklığı da değişmiş olur. Düşük sıcaklıkta Ni çözünürlüğü azaldığı için, matriste yarı kararlı Ti₃Ni₄ fazı olarak çökelir. 300°C ile 600°C arasında yaşlandırıldığında bu faz irileşir ve son olarak kararlı TiNi₃ fazına dönüşümü gerçekleşir [52].

NiTi fazı aslında B2 düzenindeki intermetalik bileşendir ve Şekil 2.10'da gösterilmektedir [53]. B2 tipi yapıda, iki tip atomun kimliği ihmal edilirse yapı hacim merkezli kübiktir. BCC kafesi iki iç içe geçen basit kübik kafesten oluşur, bir alt kafes küp köşelerinden ve diğer alt kafes küp merkezlerinden oluşur.



Şekil 2.10. B2 östenit NiTi yapısı [53].

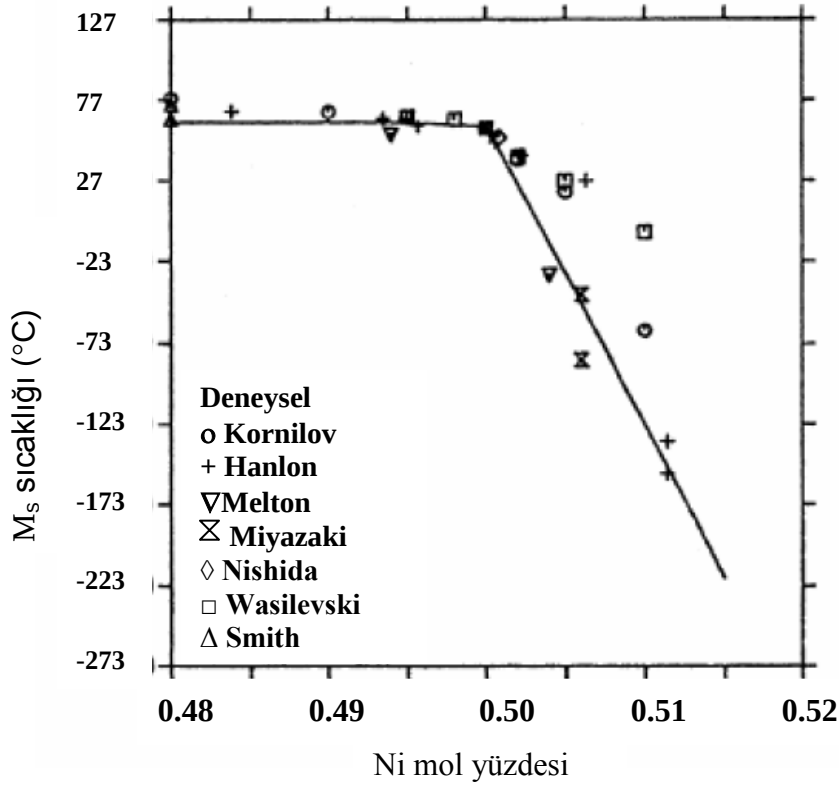
Martensit haldeki NiTi alaşımlar B19' düzenindedirler. Ayrıca Ti_3Ni_4 çöktürler, trigonal yapıda olan R fazı denilen farklı martensit yapıları oluştururlar.

Ni içeriği yaklaşık % 48-52 aralığında olan kompozisyondaki ikili NiTi alaşımlar şekil bellek özellikleri gösterir [33]. B2 fazı şekil bellek ya da süperelastisite davranışı gösterebilen tek fazdır. Ti-zengin, eş atomlu ya da Ni içeriği $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$ kadar olan Ni-zengin NiTi alaşımlar şekil bellek uygulamaları için uygundur, Ni-zengin alaşımlar genellikle süperelastisite gerektiren uygulamalarda kullanılır.

Faz dönüşüm sıcaklığı, sıcaklığın fonksiyonu olarak elektrik direnci ya da ısı akısı gibi fiziksel özelliklerin ölçümüyle belirlenebilir. Malzeme kompozisyonu, safsızlıkların miktarı, deformasyon ve ısı işlem, alaşımların ilgili dönüşüm sıcaklıklarını değiştirerek süperelastisite ve şekil bellek davranışlarını etkiler.

Martensit dönüşüm sıcaklığı Şekil 2.11'de gösterildiği gibi Ti-Ni ikili şekil bellek alaşımında Ni içeriğine bağlıdır [54]. Şekilden kolayca görülebildiği gibi 60°C civarında ve %50'ye kadar Ni konsantrasyonuna kadar (Eş atomlu NiTi alaşım kompozisyonu) M_s neredeyse bağımsızdır. Ti-Ni'nin göz önünde bulundurulmuş faz

diyagramında, Ti-zengin tarafta NiTi fazının çözülebilirlik limiti nerdeyse dik olduğundan Ti-zengin NiTi katı çözeltisi elde etmek mümkün değildir. Sonuç olarak, Ti-zengin NiTi alaşımlar eş atomlu NiTi alaşımlarla aynı davranışlar gösterir çünkü Ti-zengin NiTi alaşımlardaki NiTi fazının Ni içeriği %50 ve sabittir. Diğer yandan, Ni-zengin NiTi alaşımların farklı ve daha düşük M_s sıcaklıkları vardır. Ni içeriğindeki %1'lik artış, dönüşüm sıcaklığında 100°C'den fazla şiddetli bir düşüşle sonuçlanır.



Şekil 2.11. M_s sıcaklığının matristeki Ni içeriğine olan bağımlılığı [54].

İkili NiTi alaşımları üçüncü bir elementle alaşımlamak genellikle dönüşüm sıcaklıklarını büyük miktarda değiştirmektedir. Pd, Pt, Au, Zr ve Hf [55-58] dönüşüm sıcaklıklarını artırırken, Cr, Mn, Fe, V, Co, Al [59] ve Nb dönüşüm sıcaklıklarını düşürmektedir. Üçüncü element olarak Cu'ı Ti-Ni ikili sistemine eklemek dönüşüm sıcaklığını fazla etkilemez ama termal histerisisi düşürür [60-62]. Faz dönüşüm sıcaklıkları bileşik oluşturmayan ve/veya kafes içinde çözünmeyen O, C, H ve N gibi elementlerden fazlasıyla etkilenirler. Bu elementlerin

NiTi matrisi içerisinde farklı fazlar oluşturmaları ve matrisin Ni/Ti oranında değişikliğe sebep olması neticesinde M_s sıcaklıklarında düşme yaşanmaktadır.

NiTi alaşımlar diğer şekil bellek alaşımlar gibi deformasyona karşı fazlasıyla hassastır. Ters dönüşüm için kritik sıcaklıklar (A_s ve A_f) deformasyon miktarının artmasıyla artar. İleri dönüşümün kritik sıcaklıkları (M_s ve M_f) deformasyonla az miktarda azalır. Termoelastik martensit alaşımlarda, soğutma sırasında (ileri dönüşüm), kimyasal serbest enerji değişiminin yarısı (Δg_{ch}) aşağıdaki eşitlikte belirtildiği gibi elastik gerinim enerji olarak depolanır [63].

$$\Delta g_{ch} + 2\Delta g_{el} = 0 \quad (2.4)$$

$\Delta g_{ch} = g_M - g_P$: ana ve martensit faz arasındaki serbest enerji değişimini temsil eder, Δg_{el} : martensit düzlem civarında depolanan elastik gerinim enerjisini gösterir. Bu depolanmış elastik enerji ters dönüşüme yardımcı olur. Elastik enerji deformasyonla rahatlatılırsa A_s ve A_f sıcaklıkları artabilir [64].

Tamamen tavllanmış, eş-atoma yakın NiTi alaşımlar soğutma sırasında B2'den monoklinik B19' fazına martensit olarak dönüşürler. Eğer eş-atoma yakın NiTi alaşımlar termal döngüye uğratılmış ya da termomekanik işleme tabi tutulmuşsa, martensit dönüşüm B2'den R-fazına ve sonra da monoklinik B19' fazına olacak şekilde iki adımda oluşur [65]. B2'den R ye geçiş de aynı zamanda martensitik dönüşümdür. R-fazı ilk olarak tetragonal faz olarak bildirilmiştir ancak rhombohedral çarpıklık daha sonra tanınmıştır [66,67]. Ni-zengin NiTi alaşımlar ve üçlü TiNiFe ve TiNiAl da yapılan bazı işlemler sonrasında iki adımlı faz geçişi gösterebilirler [68-70].

3. YÖNTEM

3.1 NiTi Köpükler

NiTi alaşımların üç temel kullanım alanı vardır. Biyomedikal uygulamalarda biyouyumluluk, düşük tokluk ve şekil geri kazanabilme özelliklerinden dolayı kullanılmaktadırlar [39, 71, 72]. Şekil geri kazanım özelliklerinden dolayı eyleyici olarak da kullanılmaktadırlar [40-42]. Süperelastisite özelliklerinden dolayı sönümleme malzemeleri olarak da tercih edilmektedirler [22, 23].

NiTi bazlı alaşımlar gözenekli hale getirilerek yeni fonksiyonel özellikler elde edilmiştir. Gözenekli NiTi şekil bellekli alaşımlar, gözeneklerinin yaşayan kemik dokusunun içine büyümesine izin verdiğinden implant ve protez olarak kullanılabilirler. Ancak kemik implantlarında, kemikle implantın elastik modülünün uyumsuzluğundan kaynaklanan ve implant kaybına sebep olabilen gerilim koruma etkisi (stress shielding effect) problemi vardır [73, 74]. Gerilim koruma etkisini minimize etmek için implant malzemesinin tokluk değeri kemikle uyumlu hale getirilmelidir. İmplant malzemesinin elastik modülüsünü kemikle aynı seviyeye getirmek için kompozisyonel değişimler ve ısı işlemleri yeterli olmamaktadır. Döküm malzemeyi gözenekli hale getirerek mukavemetini düşürmek bu gerekliliği sağlayabilmektedir. Böylece malzemenin Young's modülü de kolayca kemik dokusuyla uyuşan dereceye düşürülür ve gözenek miktarının ayarlanmasıyla biyomekanik uyumluluk sağlanır. Böylece kemik ve implant arasındaki elastik modül farkından kaynaklanan ve implantın kaybına sebep olan gerilim koruma etkisi azaltılmış olur.

Eyleyiciler için de açık gözenekler köpük içinden akışkan geçişine izin verir ve ısı transferini sağlar. Sönümleme malzemeleri için de gözeneklilik plastik yıkıma sebep olarak absorbe edilen enerjiyi artırabilir [75].

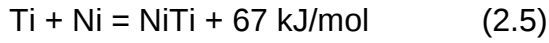
3.2. NiTi Köpüklerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Gözenekli metalik malzeme üretmek için birçok yöntem vardır. NiTi'nin yüksek erime sıcaklığı ve atmosferik gazlarla olan yüksek reaktivitesi sıvı fazda köpük üretmeyi oldukça zorlaştırmaktadır. Toz metalurji teknikleri ile katı sinterleme yöntemi düşük sıcaklıkta işlem yapabilmeyi sağlamaktadır ve kompozisyon kontrolü sağlayabilmek, proses parametreleri ve toz karakteristikleri ayarlanarak

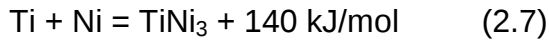
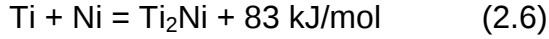
mekanik ve fiziksel özellik modifikasyonları yapabilmek gibi avantajları vardır. NiTi köpükleri üretmek için Kendi İlerleyen Sıcaklık Sentezi (SHS), Sıcak İzostatik Presleme (HIP), Metal Enjeksiyon Kalıplama (MIM), Konvansiyonel Sinterleme (CS), Spark Plazma Sinterleme (SPS) ve Boşluk Tutucu Tekniği (SHT) gibi toz metalurji metodları kullanılmaktadır. Gözeneklilik, mikro yapı, martensit dönüşüm sıcaklıkları, mekanik davranış, şekil bellek ve süperelastisite özellikleri gibi karakteristikler üretim tekniğiyle doğrudan alakalıdır.

3.2.1. Kendi İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS)

Bugüne kadar birçok NiTi alaşım köpük, Kendi Kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi ile üretilmiştir [76-80]. Bu hızlı ve enerji tasarrufu sağlayan metod elemental toz kullanarak üretim yapabilmek için uygun bir yoldur. Karıştırılmış Ni ve Ti tozları istenilen şekilde preslendikten sonra ön ısıtma sıcaklığında ısıtılmış tungsten bobiniyle ateşleme başlatılır. Bir kez başladıktan sonra egzotermik reaksiyon başlar ve tepki veren karışımdan yayılan yanma dalgası oluşur ve saniyeler içinde reaksiyon tamamlanır. Ni ve Ti tozları arasındaki sentez reaksiyon az miktarda da olsa egzotermik (67 kJ/mol) olduğundan ön ısıtma gereklidir.



Sentez sırasında 2.5 reaksiyonunun yanında aşağıdaki iki reaksiyon da oluşur.



Bu üç reaksiyon da egzotermiktir. Sonuç olarak, arzu edilen B2 (NiTi) ya da B19' (NiTi) fazlarının yanı sıra Ti_2Ni ve TiNi_3 fazlarının da oluşması kaçınılmazdır ve her zaman mikro yapıda var olacaklardır. SHS işlemi Ti_3Ni_4 intermetalikliğinin oluşumuyla ve de reaksiyona girmemiş elemental nikellerin varlığı ile de sonuçlanabilir. Oluşan TiNi_3 ve Ti_2Ni fazlarını sinterleme şartlarını değiştirmeden tamamen uzaklaştırmak çok zordur.

Tamamlanamamış difüzyon ve kirlenme ikincil intermetaliklerin (Ti_2Ni , TiNi_3 and Ti_3Ni_4) ve oksitlerin ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$) oluşmasını tetikler. Bütün bunlar şekil bellek ve süperelastisite karakteristiklerini olumsuz olarak etkiler. Buna ilave olarak köpüğü kırılğan ve korozyona karşı daha az dirençli hale getirirler.

SHS ile üretilen gözenekli NiTi alaşımlar genellikle kırılğan davranış gösterirler ve mekanik özellikler olarak düşük mukavemetlidirler [76, 80-82].

Mekanik özellikler, şekil bellek etkisi ve süperelastisitenin geliştirilmesi için istenmeyen fazların elimine edilmesi gerekmektedir. Döküm NiTi alaşımlardaki gibi çözündürme işleminden sonra yaşlandırma işlemiyle faz dönüşüm tipi değişmektedir. Döküm NiTi'deki gibi yaşlandırma sıcaklıklarının artmasıyla dönüşüm sıcaklıkları düşmektedir [83].

3.2.2. Sıcak İzostatik Presleme (HIP)

HIP metodunda, karıştırılmış elemental ya da karışım halindeki ön alaşımlanmış tozlar istenilen şekilde soğuk preslenir ve presleme sırasında malzemenin içine gaz sıkışması sağlanır. Malzeme ısıtılarak (3-24 saat) sıkıştırılmış gazın iç basıncına bağlı olarak metal genleşmesi oluşturulur. Genleşme katı halde oluşur ve aslında bir köpük oluşumu değildir katı hal sürünme işlemidir. Kısmen içten bağlantılı %20-50 gözenekli yapılar elde edilir. Gözenek çapları 10-500 µm arasında değişmektedir [80, 84-86]. Bu teknikte %50'den fazla gözenekli numune üretilmemektedir.

Sinterleme sırasında ön alaşımlanmış tozlar da kullanılmasına rağmen sinterleme sıcaklığında oksijen kısmi basıncı kritik değerin altında tutulmazsa ikincil intermetaliklerin oluşması kaçınılmazdır. SHS yöntemine göre gözenekler daha pürüzsüz, daha izotropik ve daha küreseldir. Aynı zamanda gözenek dağılımı daha homojendir. Sonuç olarak; HIP ile üretilen gözenekli NiTi alaşımlar gözenek miktarına bağlı olarak daha iyi mekanik özellikler ve basmada %4-6'ya kadar süperelastisite göstermektedirler [80, 84-86].

3.2.3. Metal Enjeksiyon Kalıplama (MIM)

Grummon et. al. [87], eş atomlu NiTi ile karıştırılmış polimerik malzemeye metal enjeksiyon kalıplama yaparak ve ardından sinterleyerek %100 açık gözenekli NiTi köpük üretmiştir. Bütün köpük malzemelerde sinterleme sırasında polimer malzemeden dolayı yoğun şekilde kirlenme görülmektedir. Oksijen, karbon, nitrojen ve hidrojen gibi bu kirlenmeler NiTi köpüklerin mekanik özelliklerini düşürürken ŞBE ve süperelastisite özelliklerini de önemli ölçüde etkilemektedir. Ön alaşımlanmış tozlar kullanılmasına rağmen köpükler kırılğandır. Guoxin vd.

[88] MIM’de elemental tozlar da kullanmıştır. NiTi köpüğün gözenek miktarı %75’tir ve gözenekler içten bağlantılıdır ve açık gözenek yapısındadır. MIM yöntemiyle yüksek gözenekli NiTi köpükler üretilmektedir. Üretilen köpükler yük taşıyan uygulamalarda kullanılmak için uygun değildir.

3.2.4. Konvansiyonel Sinterleme (KS)

Konvansiyonel sinterlemede karıştırılmış elemental ya da ön alaşımlanmış tozlar bütünlenir ve daha sonra vakum ya da Ar atmosferi altında artan sıcaklıklarda 2-72 saat aralığında sinterlenir [89-92]. KS metodu ile yüksek gözenekliliğe ve pürüzsüz gözenek şekline ulaşmak zordur. KS ile üretilmiş NiTi alaşımlarda %2’den küçük gerinim uygulandığında süperelastisite etkisi tamamlanmıştır [93]. Uygulanan gerinimlerin artmasıyla kalıcı gerinimler de artar. Döküm NiTi alaşımlarda görülen gerilim düzlemleri gözenekli NiTi alaşımların basma testleri sırasında oluşmamıştır [94]. Konvansiyonel olarak sinterlenen NiTi alaşımların dönüşüm davranışları döküm NiTi alaşımlardan farklıdır ve ısıtma ve soğutma DSC eğrilerinde iki tepe görünmektedir. Bu durum mikro kompozisyonel farklılıklarla alakalı olduğuna dair çalışmalar yapılmıştır [94-95].

3.2.5. Spark Plazma Sinterleme (SPS)

Zhao vd. [96] ön alaşımlanmış tozlarla spark plazma sinterleme yapmıştır. Tozlar grafit kalıba koyulmuş ve 5-25 MPa arasında basınçta preslenmiştir. Daha sonra büyük sinyal akımı kalıba ve sıkıştırılmış toza uygulanmıştır. Sinyal akımının ısıtmasıyla toz parçacıkları yüksek enerji durumunda aktive edilir ve boyun oluşumu 800°C gibi düşük bir sıcaklıkta ve 5 dk gibi kısa sürede kolayca oluşur. Kıvılcım ateşleme etkisi toz parçacıklarının yüzeyini pürüzsüzleştirir, boyun oluşumunu ve yüksek kaliteli sinterlenmiş malzemeleri garantiler. Gözenek dağılımı homojen değildir. SPS ile üretilen NiTi alaşımların gözenek boyutları (100 µm’den küçük) kemik uygulamaları için uygun değildir ve düzensiz gözenek şekilleri gerilim artırıcı gibi davranırlar. Gözenek oranı toz karakteristikleri ile sınırlı olduğundan gözenek miktarını ayarlamak zordur. Bu teknikle iyi süperelastik davranışı gösteren gözenekli NiTi alaşımlar üretilir.

3.2.6. Boşluk Tutucu Tekniği (SHT)

Boşluk tutucu tekniğinde mikro yapıda gözenekler oluşturmak için boşluk oluşturu parçacıklar kullanılır ve bu yöntem NiTi köpükler üretmek için umut

vericidir. Uygun boşluk tutucu malzeme seçildiği zaman arzu edilen gözenek miktarı, şekli ve boyutunu ve buna bağlı olarak mekanik özellikleri elde etmek mümkündür. Alüminyum köpükler için sodyum klorit [97], karbomit [98, 99], bakır köpükler için polimerler [100], potasyum karbonat [101], nikel köpükler için sodyum karbonat [102], titanyum köpükler için amonyum bikarbonat [103], magnezyum [104] kullanılmıştır. SHT toz sıkılaştırılmasıyla başlar. Bundan sonra ya da daha sonra boşluk tutucu ortamdan uzaklaştırılır. İkinci adım sinterlemedir ve sinterleme işlemi HIP yöntemiyle ya da vakum ya da Ar gazı atmosferinde yapılabilir. Geçmiş çalışmalarda NiTi köpükler üretmek için sodyum florid [105], sodyum klorid [106], amonyumbikarbonat (NH_4HCO_3) [107, 108], üre ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) [109] ve magnezyum [2, 110] kullanılmıştır. Boşluk tutucu malzeme NiTi ile kimyasal olarak reaksiyona girmemelidir. Örneğin NiTi içindeki Mg çözünübilirliği önemli miktarda olmadığı için ihmal edilebilir. Mg titanyum içindeki çok düşük miktarda çözünübilirliğinden, sinterleme sıcaklığını magnezyumun kaynama noktasının (1090°C) üzerine çıkararak yapıda bulunan magnezyumun ortamdan uzaklaşması sağlanabilir.

Bütünlenmiş ama sinterlenmemiş numunelerden de ayrışma sıcaklığının üzerine ısıtılarak (NH_4HCO_3 için 270°C ; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ için 250°C) ya da suda çözdürülerek (alkali metal tuzları) boşluk tutucular uzaklaştırılabilir. Boşluk tutucuların tamamen uzaklaşmaması halinde karbon, hidrojen, nitrojen ya da oksijen bileşenleri NiTi ile reaksiyona girer. Benzer şekilde NiTi, NaCl ve NaF ile de reaksiyona girer. Bu elementlerle titanyumun reaksiyona girmesi NiTi matrisindeki Ni/Ti oranını değiştirir. Şekil bellek ve süperelastisite özellikleriyle birlikte faz dönüşüm sıcaklıkları da NiTi matrisindeki nikel içeriğine karşı çok hassastır. Böylece bu özellikler çok fazla etkilenmektedirler.

SHT en iyi şekil bellek [105, 106], süperelastisite [109] ve mekanik özelliği vermektedir. Ti-zengin çözeltiler ve oksidasyon dönüşüm sıcaklıklarını düşürürken Ni-zengin çökelti martensit dönüşüm sıcaklıklarını artırır. Üretim yöntemlerine bağlı olarak ikincil fazların oluşması ve oksidasyon sebebiyle dönüşüm sıcaklıkları üzerine gözenekliliğin etkisinin belirlenmesi imkansız hale gelmektedir.

Bu tez çalışmasında gözenekli NiTi alaşımlar, Aydoğmuş ve Bor'un [2] geliştirmiş olduğu konvansiyonel sinterleme ve boşluk tutucu olarak magnezyumun kullanıldığı boşluk tutucutekniği kullanılarak üretilmiştir. Bu şekilde oksitlenmeden

uzak olarak üretilen farklı gözenek oranlarındaki NiTi alaşımların dönüşüm sıcaklıkları belirlenmiş ve X-ışını kırınımı gözlemleri ve mikroyapı analizleri yapılmıştır. Ayrıca, izobarik soğutma-ısıtma deneyleri yapılarak farklı gözenek oranlarındaki alaşımların geri kazanılabilir ve geri kazanılamaz gerinim değerleri belirlenmiştir.

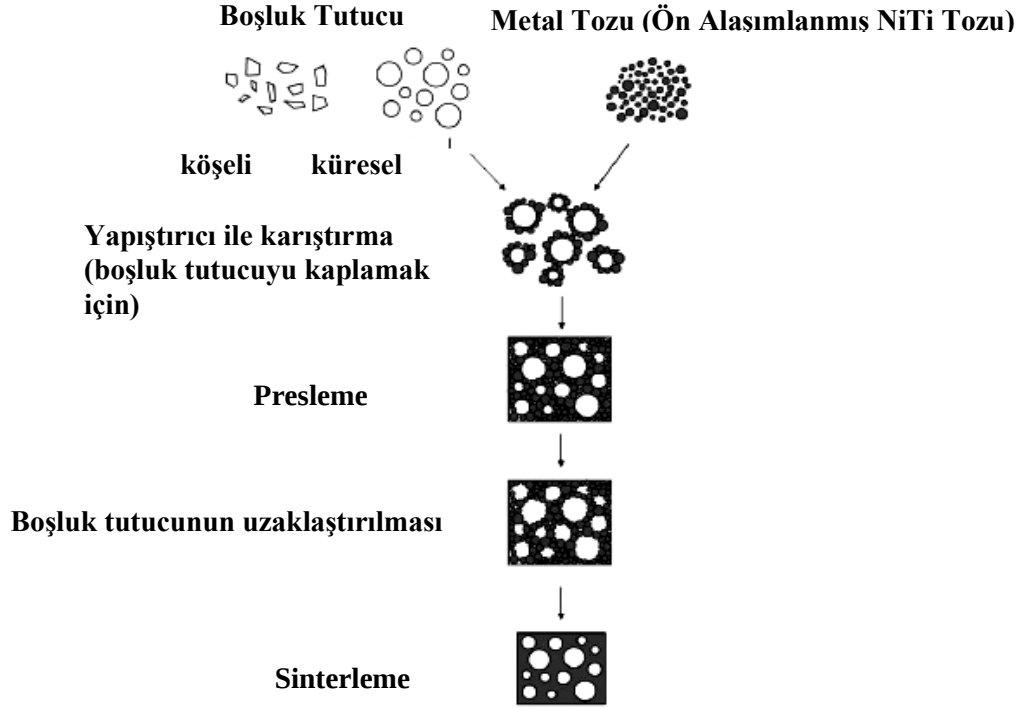
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Tozlar

Bu tez çalışması kapsamında Nanoval GmbH&Co.KG, firmasından tedarik edilen $\text{Ni}_{50,6}\text{Ti}_{49,4}$ toz kullanılmıştır. Toz malzeme, döküm $\text{Ni}_{50,6}\text{Ti}_{49,4}$ alaşımın soy gaz atmosferi altında, oda sıcaklığında atomize edilmesiyle elde edilmiştir ve ortalama 20 μm çapa sahiptir. Ön alaşımlanmış NiTi tozları ikincil kırılmalı ve oksitlenmeyi önlemek için tercih edilmiştir. Ayrıca malzeme içinde gözenek oluşturmasını sağlamak ve oksitlenmeyi önlemek için de %99.8 saflıkta ve 250-600 μm (ortalama 400 μm) çapında elemental magnezyum kullanılmıştır. NiTi ve Mg tozlarının parçacık boyut analizleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan 0.02-2000 μm aralığında tanecik boyutlarını ölçebilen, kuru ve yaş ölçüm yapabilen Malvern Mastersizer 2000 parçacık boyut analiz cihazıyla yapılmıştır. Ölçümlerde dağıtıcı olarak su kullanılmıştır. $\text{Ni}_{50,6}\text{Ti}_{49,4}$ tozunun transformasyon sıcaklıkları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı kullanılarak ve 10°C/dk hızla ısıtılıp soğutularak belirlenmiştir.

4.2. Deneysel Metod

Bu tez çalışması sırasında toz metalurji üretim yöntemlerinden olan geleneksel sinterleme ve boşluk tutucu tekniği (Şekil 4.1) kullanılmıştır [1]. Aydoğmuş'un [1] NiTi gözenekli alaşım üretimi üzerine yaptığı doktora tezi çalışmasında uygulanan üretim yöntemi yüksek gözenek oranlı NiTi köpükleri üretmek için ve mekanik özellik yönünden uygun olduğu için gözenekli NiTi üretim yöntemi olarak tercih edilmiştir. Bu sinterleme metodunda boşluk tutucu olarak küresel saf Mg parçacıkları kullanılmıştır. Mg'un NiTi alaşımı içerisinde çözünürlüğünün ihmal edilebilecek kadar az olması ve bu durumun NiTi alaşımının şekil bellek ve süperelastisite özelliklerini etkilememesi, Mg'un boşluk tutucu olarak tercih edilmesinin sebeplerinden biridir. Bir diğer sebep de sinterleme işlemi sırasında oluşabilecek olası oksitlenmelerin önüne geçebilmek için Mg'un buharlaşıp NiTi içerisinde ayrılırken oksijen ile MgO bileşiği oluşturarak koruyucu atmosfer ortamı yaratmasıdır.



Şekil 4. 1. Boşluk tutucu tekniği [1].

NiTi tozu ile değişik oranlardaki Mg tozu (hacimce %30, %50 ve %60 Mg) yapıştırıcı malzeme olarak %5 wt polivinil alkol (PVA) çözeltisi (%2.5 wt PVA ($[-CH_2CHOH]_n$) + damıtık (saf) su) kullanılarak karıştırılır. Tozlar tartılıp karıştırma kabına alındıktan sonra homojen olacak şekilde karıştırılır daha sonra tozların üzerine PVA çözeltisi eklenerek Mg ve NiTi tozları homojen bir bütün oluşturana kadar bir karıştırıcı yardımıyla yaklaşık 15 dakika harmanlanır. Bu karışım iki ucu açık silindirik çelik kalıba alınır. Karışım kalıba alınmadan önce preslenmiş numunenin kalıptan kolay çıkmasını sağlamak için kalıp iç yüzeyi çinko stearate ($Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$) tozu ile yağlanmıştır. Preslenmiş numune üzerinde kalıntı kalmasını engellemek için toz yağlayıcı kullanılmıştır. Yağlanmış kalıba alınan karışım hidrolik el presinde hızlı bir şekilde 400 MPa'a çıkılarak bu gerilim düzeyinde preslenir. Preslenen numuneler 10 mm çapında 10 mm yüksekliğindedir. Kalıptan çıkan numunelerin bazılarında hidrolik el presinde dengeli yük uygulamadan preslendiğinden dolayı çatlaklar olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.2). Bu numuneler sinterleme yapmak için uygun olmadıkları tespit edilmiştir. Sinterlenme yapmak için uygun olan, çatlak olmayan numuneler Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4. 2. Presleme sonrasında yüzey çatlakları oluşmuş hacimce %50 Mg içeren numune.

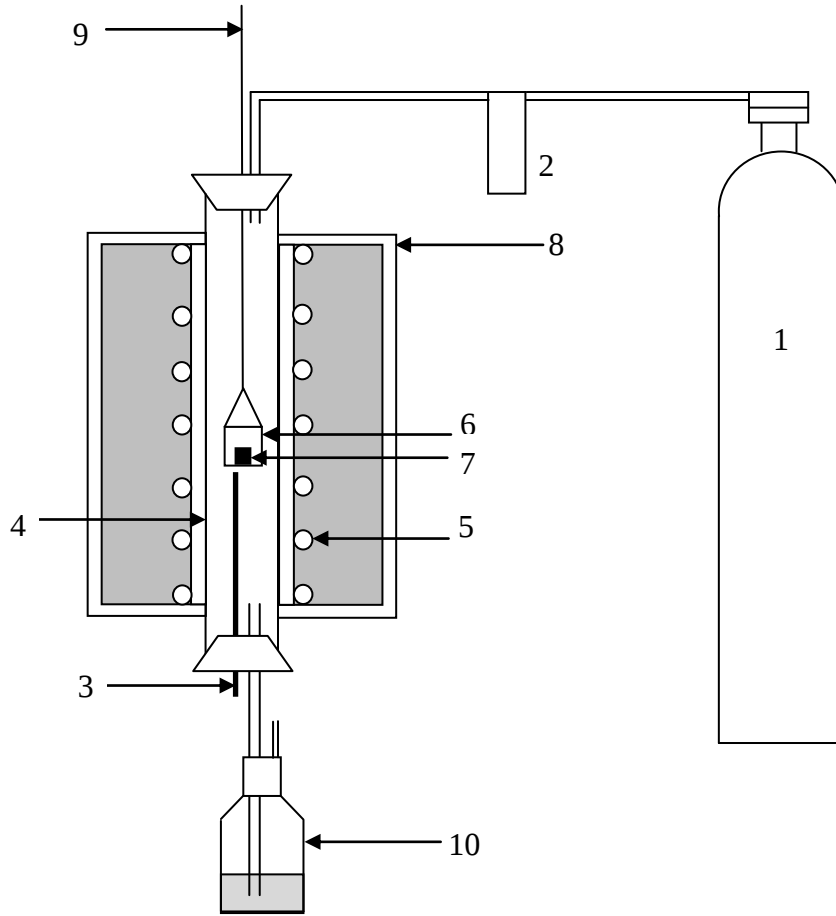


Şekil 4. 3. Preslenmiş, sinterlemeye hazır, hacimce %50 Mg içeren numune.

4.3. Sinterleme ve Yaşlandırma Deney Düzeneği

Deney düzeneği Şekil 4.4'de gösterilen max 1400°C'ye ulaşılabilen dikey tüp şeklinde üretilmiş PROTHERM 1400C kodlu fırından oluşmaktadır. Fırın tüpünün üst kısmı spiral şeklinde bakır boruyla sarılmıştır ve borunun içerisinden soğuk su geçirilerek bu kısımda su soğutması yapılmaktadır. Yüksek saflıkta argon gazı (%99.998 saflık, N₂:8.0 vpm, O₂:2.8 vpm, nem:1.5 vpm) sinterleme işlemleri sırasında fırın içinde koruyucu atmosferi sağlamak için kullanılmaktadır. Argon gazı içerisinde az miktarda bulunan oksijeni tutabilmek için saf Ti süngerler kullanılmakta ve gaz akış miktarı minimumda tutulmaktadır. Çıkan gaz miktarının kontrolü fırından gaz çıkışını sağlayan borunun içi yağ dolu bir kaba yerleştirilip oluşan baloncukların kontrol edilmesiyle sağlanmaktadır. Numune sıcaklığını

kontrol etmek üzere fırın içerisine yerleştirilen ve potaya temas eden K-tipi termokupl kullanılmıştır. Karıştırılmış tozlar 10 ton kapasiteli hidrolik el presinde preslenmektedir. Preslenmiş numuneler Ti6Al4V pota içerisinde sinterlemektedir. Sinterlenmiş numuneler mikro yapı analizleri için hazırlanırken METKON Microcut kesme cihazı ile kesilmiştir. METKON Grinder/Polisher cihazında zımparalama ve parlatma işlemleri yapılarak mikroyapı incelemesi için hazırlanmıştır. SEM analizi öncesinde hazırlanmış numunelerin Clemex Dijital Kameralı NICON Optik Mikroskobunda ön incelemeleri yapılmıştır.



1. Argon Gazısı
2. Akış Ölçer
3. Termokapıl
4. Alüminyum Tüp
5. Isıtıcı
6. Numune Tutucu
7. Numune
8. Fırın Koruyucu Dış Kafes
9. Paslanmaz Çelik Tel
10. Baloncuk Gözleyici

Şekil 4. 4. Fırın düzeneği.

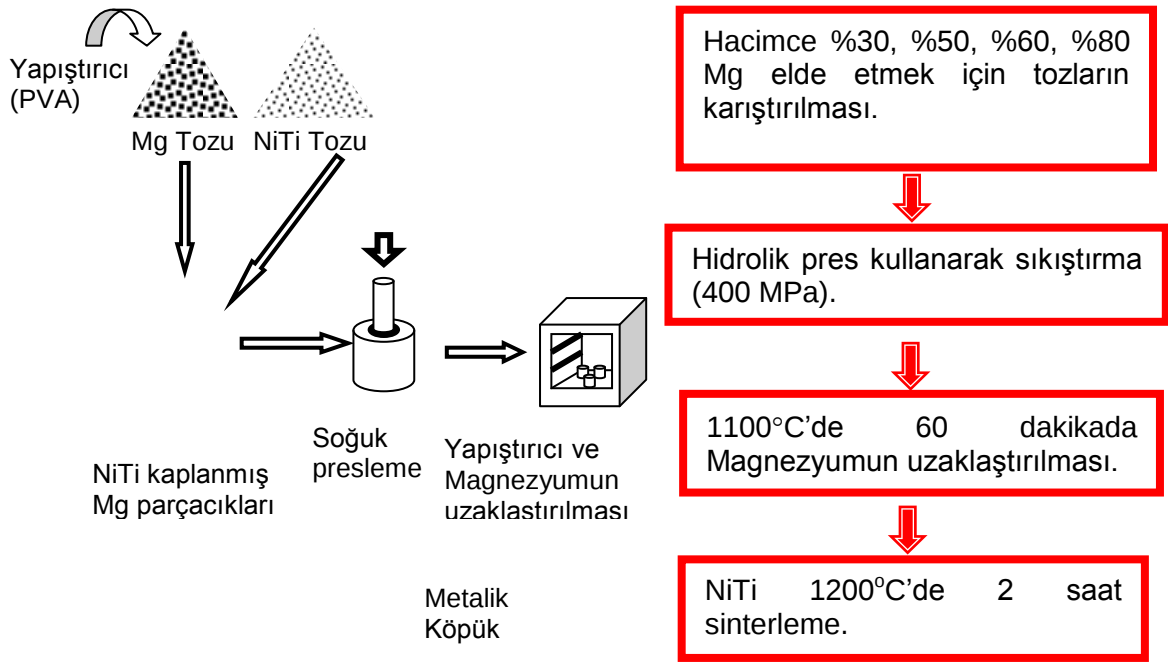
4.4. Preslenmiş NiTi Sinterlenmesi

Preslenmiş numuneler Ti6Al4V pota içerisinde sinterlenmektedir. Ti-Ni ikili faz diyagramına göre NiTi sinterleme sırasında numune ve pota arasındaki olası reaksiyonlarından dolayı erime sıcaklığı 1200°C'nin altına düşmesi ihtimalinin önüne geçilmesi amacıyla sinterleme sırasında numune potaya temas ettirilmemiş ve pota içerisine Yttria (Y_2O_3) kaplı seramikler yerleştirilmiştir. Aynı amaç için MgO de kullanılabilir. Numuneler potaya yerleştirildikten sonra %60'ın altında Mg içeren numunelerin sinterlenmeleri sırasında oksitlenmeyi önlemek için pota içerisine ekstra Mg eklenmiştir. Ayrıca sinterleme sırasında oluşacak oksitlenmeyi önlemek amacıyla numune üzerine yerleştirilen ve numuneyle temas etmeyen gözenekli Ti6Al4V plaka üzerine 3-4 mm çapındaki saf titanyum süngerler yerleştirilmiştir (Şekil 4.5). Sinterleme sırasında oksitlenmeden uzak numuneler üretebilmek için boşluk tutucu olarak magnezyum kullanılarak ortamdaki oksijeni MgO olarak uzaklaştırılması ve argon atmosferi altında sinterleme yapılmasının yanı sıra oksijen tutucu olarak titanyum süngerler kullanılmaktadır.



Şekil 4. 5. 3-4 mm çapında saf titanyum süngerler.

Sinterleme yapmak için hazırlanmış olan pota fırın içerisine termokupl hizasına gelecek şekilde yerleştirilir. Fırın kapağı kapatılır ve kapak çevresi hava/gaz sızdırmaz bir malzeme ile kaplanarak fırın içerisine hava girişinin engellenmesi sağlanır. Fırın yalıtımı sağlandıktan sonra sinterleme işlemi saf argon gazı (%99.998) atmosferi altında gerçekleştirilir. Argon akış miktarı fırın içerisine hava sızmasını engelleyecek derecede yeterli ve minimum miktarda tutulmaktadır. Fırın sıcaklığı PVA ve Mg'un preslenmiş numunenin içinden uzaklaşabilmesini sağlayabilmek için 10°C\dk hızla 1100°C'ye çıkarılır. Numune 1100°C'de 1 saat sinterlenir. Tozların tam birleşiminin sağlanması için 10°C\dk hızla 1200°C'ye çıkılarak 1200°C'de de 2 saat daha sinterlenir. Şekil 4.6'da yukarıda anlatılan üretim basamakları şematik olarak çizilerek gösterilmiştir [1]. Mg, 650°C'de erimeye başlar ancak Mg'un kaynama sıcaklığı olan 1090°C'nin de üzeri olan 1100°C'ye çıkılarak Mg buharlaşması da sağlanmaktadır. NiTi faz diyagramının Ni zengin bölgesinde 1118°C'deki ötektik reaksiyondan dolayı numune, 1200°C'ye direkt maruz bırakılmamaktadır. Uzatılan sinterleme süreleri veya daha yüksek sinterleme sıcaklıkları (1250°C gibi) numunenin oksitlenmesine sebep olmaktadır [1]. Sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra numune, bakır borular yardımıyla dışardan su soğutması yapılan ve 80°C'ye kadar soğutulan fırının üst tarafına alınır ve burada soğuması sağlanır. Soğutma sırasında oluşabilecek oksitlenmeleri önlemek amacıyla argon gazı akışı devam etmektedir. Hacimce %30, 50 ve 60 Mg kullanılarak preslenen ve sinterlenen numuneler Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 6. Boşluk tutucu ve geleneksel sinterleme tekniği ile gözenekli NiTi alaşımın üretim basamakları [1].



Şekil 4. 7. %30, %50 ve %60 Mg kullanılarak preslenmiş ve sinterlenmiş numunelerin dijital görüntüleri.

4.5. Sinterlenmiş NiTi Yaşlandırma Isıl İşlemi

%50 ve 60 gözenekliliğe sahip NiTi numuneler sinterleme işleminden sonra 400°C ve 450°C'de 1 saat argon gazı atmosferinde yaşlandırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Yaşlandırma sıcaklığı ve süresi literatürde bulunan aynı kompozisyondaki döküm NiTi alaşımlarının optimize edilmiş süperelastik özelliklerine göre belirlenmiştir. Yaşlandırma sırasında oluşacak oksidasyonu minimize etmek için saf titanyum süngerler kullanılmıştır. Numuneler önce fırının su soğutması yapılan üst bölgesinde tutulmakta, fırın istenilen sıcaklığa geldiği anda numune sıcak bölgeye indirilmektedir. İstenilen sıcaklıkta 1 saat yaşlandırma işlemi uygulandıktan sonra numune tekrar fırının soğuk bölgesine alınır ve burada

3 dakika soğuması beklenir. Daha sonra fırından çıkarılıp soğuk su içerisine atılarak oda sıcaklığında soğutulması sağlanır.

4.6. Karakterizasyon

4.6.1. Yoğunluk ve Gözenek Miktarı Ölçümü

Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ve gözenek miktarı ölçümleri “sartorius precision balance” ekipmanlı kit kullanılarak yapılmıştır. Açık ve kapalı gözenek miktarı numuneye etanol emdirilerek yapılan ölçümler ve hesaplamalar sonucunda belirlenmiştir. Öncelikle numuneler kuru olarak tartılmıştır (w_{kuru}). Daha sonra vakum altında numunelere etanol emdirilmiş ve sıvı içerisinde askıdayken tekrar tartılmıştır ($w_{asılı}$). Son olarak da numune etanol içerisinden çıkarılarak tartılmıştır ($w_{ıslak}$). Yapılan tartımlar sonucunda aşağıdaki formüle göre numunenin yoğunluğu hesaplanır.

$$\rho_{arşimet} = (w_{kuru} \times \rho_{etanol}) / (w_{ıslak} + w_{askı} - w_{asılı}) \quad (3.1)$$

w_{kuru} : Numunenin kuru ağırlığı.

ρ_{etanol} : Etanol’ün yoğunluğu, 0,7876 g/cm³.

$w_{ıslak}$: Numunenin etanol ile doyurulmuş haldeki ağırlığı.

$w_{askı}$: Numunenin asıldığı askının ağırlığı.

$w_{asılı}$: Etanol emdirilmiş numunenin etanol içinde asılı haldeki ağırlığı.

$$\rho_{kapalı} = (w_{kuru} \times \rho_{etanol}) / (w_{kuru} - w_{asılı} + w_{askı}) \quad (3.2)$$

Numunenin açık ve kapalı gözenekleri aşağıdaki formüllere göre hesaplanır.

$$P_{açık} = [100 \times (w_{ıslak} - w_{kuru})] / (w_{ıslak} - w_{kuru} + w_{askı}) \quad (3.3)$$

$$P_{kapalı} = [V_{numune} - V_{açık} - (w_{kuru} / \rho_{NiTi})] \times (100 / V_{numune}) \quad (3.4)$$

V_{numune} : Numune hacmi.

$V_{açık}$: Açık gözenek hacmi.

ρ_{NiTi} : NiTi teorik yoğunluğu, 6.49 g/cm³.

$$V_{açık} = (w_{ıslak} - w_{kuru}) / \rho_{etanol} \quad (3.5)$$

4.6.2. Mikroyapı İnceleme

4.6.2.1. X-Işını Kırınımı

Sinterlenmiş numunelerde oluşan fazlar ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan 40 kV ve 30 mA de çalışan, Cu K α radyasyonlu ($\lambda=1,54178$ Å) 2 θ dağılımı 20°-90° ve tarama hızı 2°/dk olarak belirlenmiş Rigaku Ultima-IV model X-Işını Kırınım cihazı kullanılarak belirlenmiştir. XRD çalışmaları sırasında ortam sıcaklığı 22±2°C'dir.

4.6.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Numunelerin mikroyapısal gelişimi ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan 30 kV hızlandırıcı voltajla çalıştırılan 1.2 nm çözünürlükte QUANTA 400F Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gözlenmiştir. SEM numuneleri hazırlanırken önce, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 mikronluk zımpara kağıtları sırasıyla kullanılarak METKON Grinder/Polisher cihazında zımparalanmıştır. Daha sonra zımparalanmış numuneler 6, 1 ve 0.25 mikron diamond (elmas) süspansiyon kullanılarak parlatılmıştır. Yüzeyi pürüzsüz olarak hazırlanan numuneler 2 ml hidroflorik asit, 5 ml asetik asit ve 5 ml nitrik asit solüsyonu kullanılarak oda sıcaklığında yaklaşık 5 dk süresince dağlanmıştır. Bunun sonucunda taramalı elektron mikroskobu kullanılarak mikroyapıda görülen fazlar ve makro ve mikro gözenekler ortaya çıkarılmıştır.

4.6.2.3. Enerji Dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDX)

Numunenin elemental kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla SEM analizi yapılırken numunelere EDX analizi de yapılmıştır. EDX analizi sırasında numune SEM içerisinde elektron ışınına maruz bırakılır ve bu elektronlar numune içindeki elektronlarla çarpışarak bazı elektronların yörüngelerinden ayrılmasına sebep olurlar. Boşalan elektronların yerleri X-ışını yayan daha yüksek enerjili elektronlar tarafından doldurulur. Yayılan X-ışınları incelenerek çıkan grafikler sonucunda numunenin çeşitli bölgelerinde elemental kompozisyon belirlenmiştir.

4.6.2.4. NICON Optik Mikroskop ve Clemex Görüntü Analiz Programı

Numunelerin mikro yapısı ön analizleri ile makro gözenek ölçümleri NICON Optik Mikroskop ve Clemex Görüntü Analiz Programı kullanılarak yapılmıştır.

4.6.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Değişik gözeneklilikteki numunelerin dönüşüm sıcaklıkları ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Cihaz içerisindeki numune -60°C ve $+120^{\circ}\text{C}$ aralığında 10°C/dk hızla ısıtılıp soğutulur, soğurulan ve salıverilen enerji miktarının ölçülmesiyle dönüşüm sıcaklıkları belirlenmiştir. Termal dengeye ulaşmak için ısıtma ve soğutma esnasında numuneler -60°C ve $+120^{\circ}\text{C}$ 'de birer dk tutulmuşlardır. Aynı işlem her bir numune için üçer döngü halinde tekrarlanmıştır.

ASTM F2004-05 [111] standardında tanımlanan prosedüre göre faz dönüşüm sıcaklıkları ikinci ısıtma ve soğutma eğrilerine göre belirlenir.

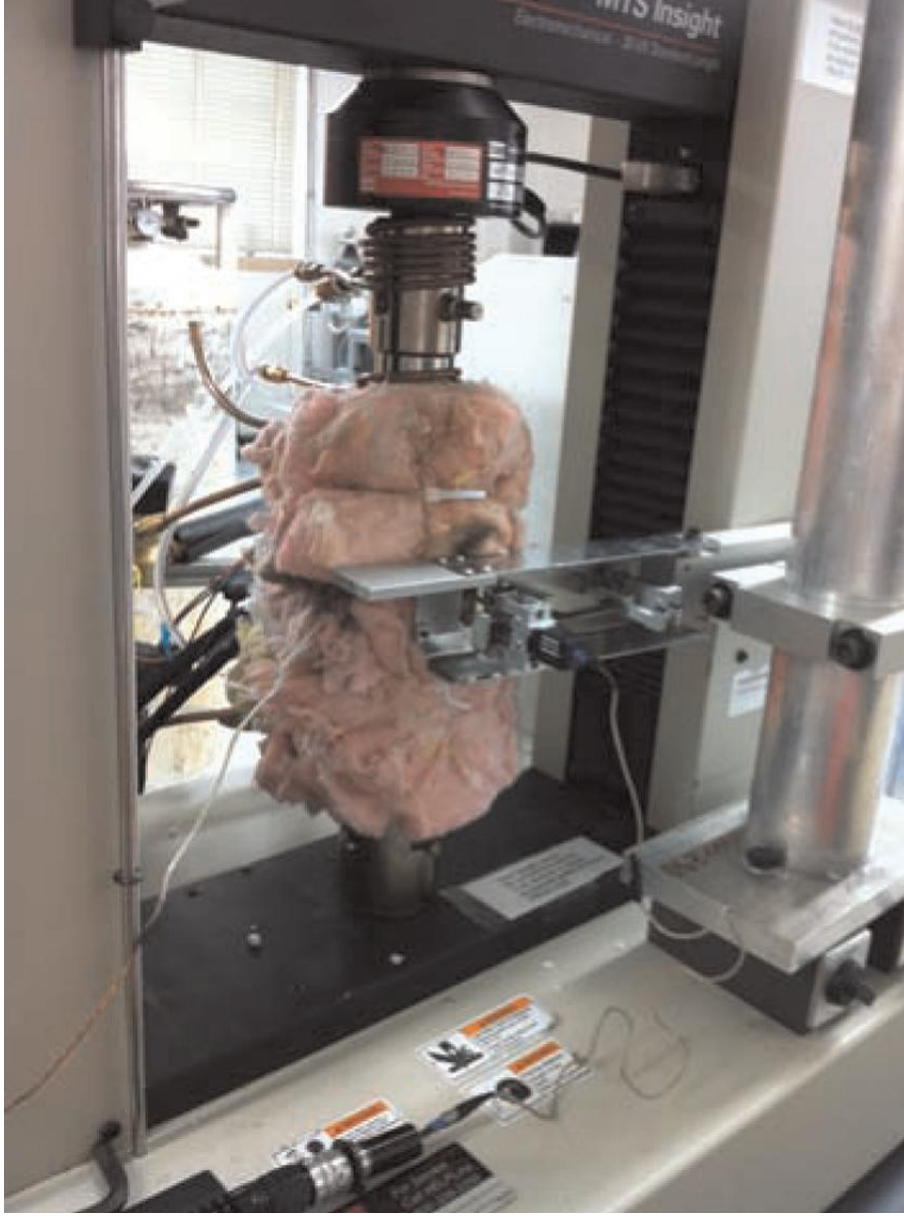
-40°C 'nin altındaki sıcaklıklarda soğutma sırasında programlanmış numune sıcaklıklarında sapma gözlenmektedir. -40°C 'nin altındaki sıcaklıklarda ölçülen dönüşüm sıcaklıkları güvenli değildir. Çünkü kullanılan cihaz mekanik soğutma ile ancak -60°C 'ye kadar zorla indirilmektedir.

4.6.4. Mekanik Testler

4.6.4.1. Termo-Mekanik Testler

10 mm çapındaki sinterlenmiş numunelere Texas A&M Üniversitesinde (ABD) bulunan MTS servomekanik test cihazında termo-mekanik deneyler uygulanmıştır. Numuneler test cihazının kafaları arasına yerleştirilerek 10°C/dk hızla ısıtılmış ve soğutulmuştur. Isıtma işlemi kafalara sarılmış ısıtma bantlarıyla, soğutma işlemi de yine test cihazının kafalarını saran bakır boruların içerisinden sıvı nitrojen geçirilmesi ile sağlanmıştır. Eksenel gerinim, 12.54 mm ağız açıklığı olan yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilen seramik uzatma uçları numuneye direkt olarak değdirilen ekstensometre ile ölçülmüştür. Sıcaklıklar, direkt olarak numuneye, üst kafaya ve alt kafaya temas eden termokupllarla ölçülmüştür. Ancak numuneye değdirilen termokupldan gelen sıcaklık bilgisi esas alınmıştır. İzobarik ısıtma ve soğutma deneyleri %36 gözenekli numuneye 25-125 MPa, %50 gözenekli numuneye 25-100 MPa ve %60 gözenekli numuneye 25-50 MPa arasında, 25 MPa artan gerilim değerlerinde uygulanmıştır. Isıtma soğutma oranı 10°C/dk 'da sabit tutulmuştur. Tüm ısıtma-soğutma deneyleri, numunelerin kırılması ile tamamlanmıştır. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da, sırasıyla, kullanılan mekanik

test düzeneği ve yüksek sıcaklık ekstensometresinin dijital görüntüleri sunulmuştur.



Şekil 4. 8. Isıtma-Soğutma yapabilen mekanik test düzeneğinin dijital görüntüsü.



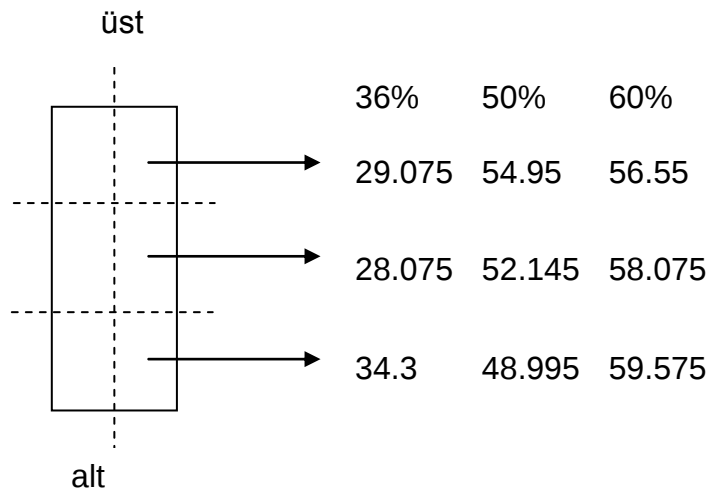
Şekil 4. 9. Yüksek sıcaklık ekstensometresinin dijital görüntüsü.

5. SONUÇLAR

5.1. Yoğunluk ve Gözeneklilik

Boşluk oluşturuıcı olarak % 30, 50 ve 60 Mg tozu kullanılarak preslenen ve 1100°C'de 1 saat, 1200°C'de 2 saat argon atmosferi altında sinterlenen gözenekli NiTi numunelerin gözenek miktarı, Arşimet prensibi kullanılarak yoğunluğunun ölçülmesi yoluyla hesaplanmıştır. Buna ilave olarak numune boyunca üst, orta ve alt kısımlardan olmak üzere 3 bölgede optik mikroskop Clemex Image Analyzer görüntü işleme programı kullanılarak gözenek yüzdeleri hesaplanmış ve bu da Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

%30 Mg tozu kullanılan numunenin gözenek miktarı %36, %50 Mg tozu kullanılan numunenin gözenek miktarı %55 ve %60 Mg tozu kullanılan numunenin gözenek miktarı da %60 bulunmuştur. %30 ve %50 Mg tozu eklenen numunelerde gözenek miktarının daha fazla yani %36 ve %55 olduğu görülmüş, buna rağmen %60 Mg eklenen numunede gözenek miktarı aynı yani %60 kalmıştır. Optik mikroskopla yapılan görüntü analizi sonrasında elde edilen sonuçlar, hesaplanan sonuçlarla uyum göstermektedir.



Şekil.5. 1. %36, %55 ve %60 gözenekli numunelerin optik mikroskop kullanılarak gözenek yüzdesinin hesaplanmasının şematik gösterimi.

NiTi alaşım içerisinde gözenek oluşturmaları için eklenen Mg miktarına göre fazladan oluşan gözenek miktarı, karışımda NiTi ön alaşımlanmış tozun artması

sebebiyle tamamen sinterleme yapılamadığı için makro gözenek duvarları üzerinde kalan mikro gözeneklerden kaynaklanmaktadır. Mg miktarının artmasıyla fazladan gözenek miktarındaki azalmanın sebebi de karışımdaki NiTi toz miktarının azalmasına bağlı olarak, az miktardaki tozun sinterlenmenin daha kolay olmasıdır. Ayrıca NiTi tozu üretilirken içerisinde kalan mikro gözenekler, karışıma eklenen NiTi miktarı azaldığı için fazladan oluşan mikro gözenek miktarı da azalmaktadır.

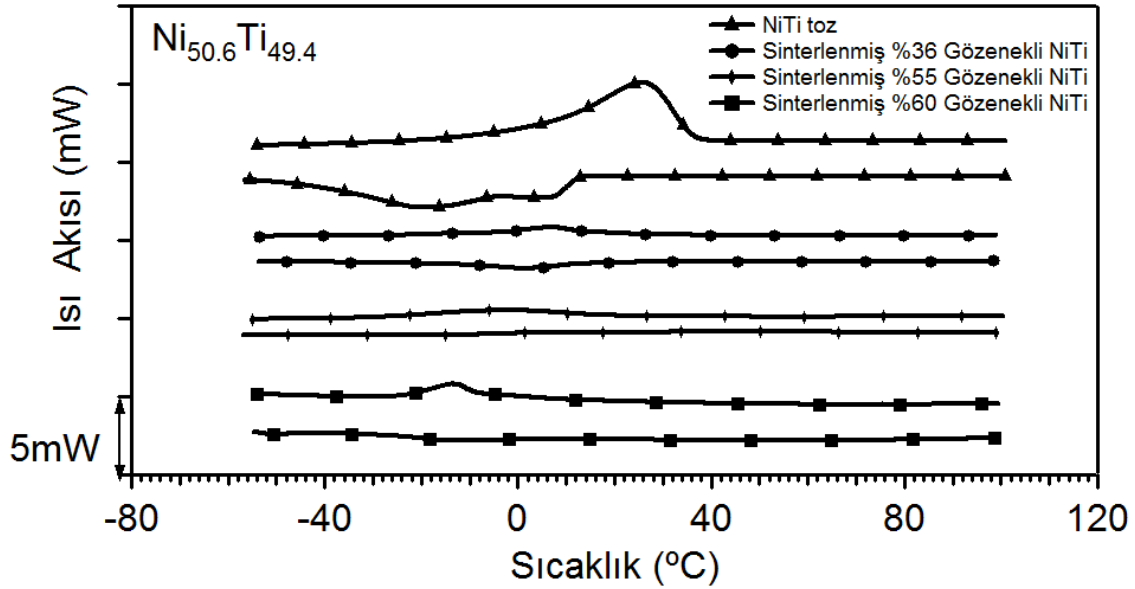
5.2. DSC Analizi

Kompozisyon, deformasyon, ısıtma işlem ve oksidasyon gibi birçok parametre NiTi alaşımların dönüşüm sıcaklıklarını etkileyebilir. Bu parametrelerin dönüşüm sıcaklıkları üzerine etkilerini ayırt etmek oldukça zordur. Ni-zengin çökelti ve yaşlandırma sonuçları, martensit dönüşüm sıcaklıklarını artırırken oksidasyon ve deformasyon gibi işlemler dönüşüm sıcaklıklarının düşmesine sebep olur. Gözenekli NiTi alaşımda DSC numunesi çıkarılması için, numuneyi keserken meydana gelen deformasyon, dönüşüm sıcaklıklarını etkileyen önemli parametrelerden biri olabilir [1]. Bir başka düşünülmesi gereken husus da oksijen miktarında 1000 ppm'lik artışın faz dönüşüm sıcaklıklarının 10-15°C değişmesiyle sonuçlanması durumudur [7].

Sinterleme işlemine başlamadan fırın Ar gazıyla arındırılır. Buna rağmen potanın içinde kalan hava bütün deneylerde aynı olmayabilir ve bu nedenle de numune içinde çözülen oksijen miktarı da aynı olmamaktadır. Buna ilave olarak sinterlenmiş numuneyi fırının soğuk bölgesine alırken de fırının içine hava sızıntısı olabilmektedir. Numuneyi fırının soğuk bölgesinde soğutma da bazı Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşması tetiklenebilmektedir. DSC numuneleri hazırlanırken sabit kesme hızı uygulanmıştır ve bu durum farklı gözeneklilik miktarına sahip malzemelerdeki deformasyon miktarının aynı kalması için kesin bir önlem olmamaktadır.

Ön alaşımlanmış $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ tozunun ve 1100°C'de 1 saat, 1200°C'de 2 saat sinterlenmiş %36, 55 ve 60 gözenekli $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ alaşımlarının DSC sonuçları Şekil 5.2'de gösterilmiştir. DSC sonuçlarına göre belirlenen gerilimsiz dönüşüm

sıcaklıkları (M_s -martensit başlangıç, M_f -martensit bitiş, A_s -östenit başlangıç, A_f -östenit bitiş) Çizelge 5.1.'de özetlenmiştir.

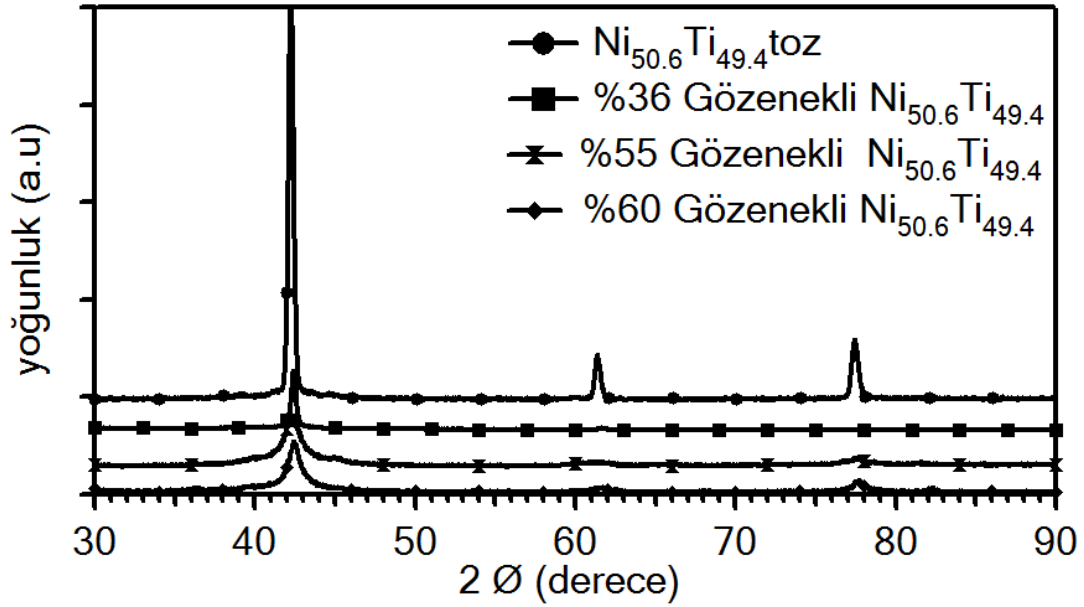


Şekil.5. 2. $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ tozun ve 1100°C'de 1 saat 1200°C'de 2 saat sinterlenmiş %36, %55 ve %60 gözenekli $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ alaşımların DSC sonuçları.

Çizelge 5.1: $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ tozun ve 1100°C'de 1 saat 1200°C'de 2 saat sinterlenmiş %36, %55 ve %60 gözenekli $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ alaşımların Şekil 4.2'de gösterilen DSC sonuçlarından elde edilen dönüşüm sıcaklıklarının özeti.

	M_s (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)
Toz	12.68	-39.82	2.36	38.36
%36 sinterlenmiş	9.47	-18.72	-7.86	22.9
%55 sinterlenmiş	6.1	-33.9	-30.4	21.3
%60 sinterlenmiş	3.01	-27.5	-25.5	11.1

Ön alaşımlanmış $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ tozunun martensit dönüşümü tipik olarak küçük Ti_3Ni_4 çökeltilerine ya da yüksek dislokasyon yoğunluğuna bağlı R-fazı dönüşümü gösteren NiTi alaşımlarda görülen iki kademeli dönüşüm davranışını göstermiştir. Buna rağmen Şekil 5.3'te görülen XRD grafiklerinde Ti_3Ni_4 çökeltisinin karakteristik tepeleri görülmemektedir. Bu nedenle, bu iki aşamalı dönüşümün sebebi atomizasyon işlemi sırasında oluşan kompozisyonel inhomojenite olduğu düşünülmektedir [1,3].



Şekil.5. 3. $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ tozun ve 1100°C'de 1 saat 1200°C'de 2 saat sinterlenmiş %36, %55 ve %60 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ alaşımların XRD analizleri.

Gözenek miktarının artmasıyla M_s ve A_f sıcaklıklarının düştüğü Şekil 5.2 ve Çizelge 5.1.'den görülmektedir. M_f ve A_s sıcaklıkları genel bir düşüş göstermesine rağmen %55 gözenekli numunede daha fazla düşüş gözlenmesinin sebebi sinterleme sırasında oluşan oksidasyon yoğunluğundan dolayı olabilir.

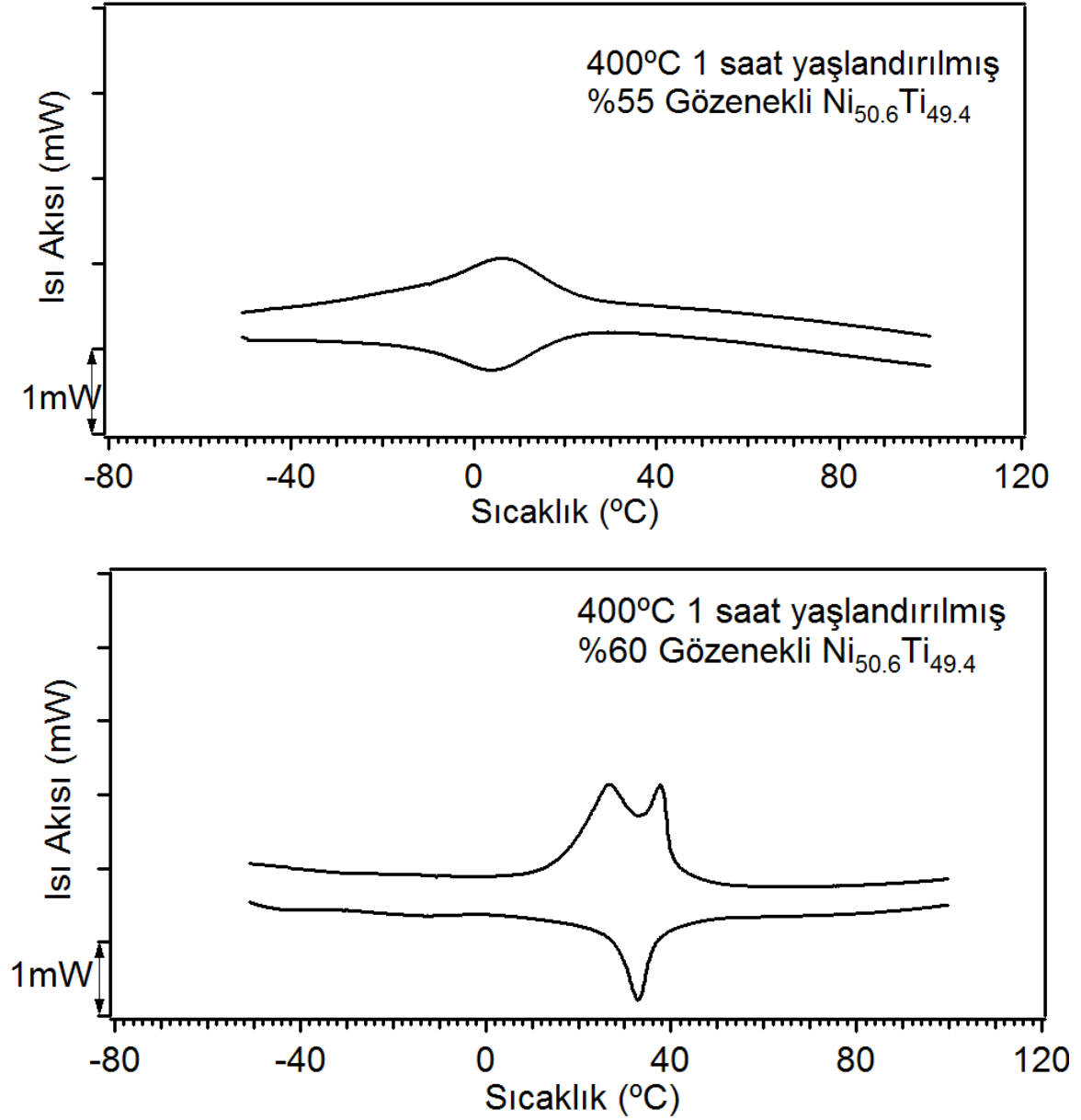
Şekil 5.3'teki XRD eğrilerinden görüldüğü üzere, sinterlenmiş NiTi numuneler, tek faz olan B2 fazını göstermektedir (B2 östenit). Bundan çıkarılacak sonuçlar şunlardır:

- Sinterlenmiş gözenekli NiTi numuneler kimyasal olarak homojendir.
- İkincil intermetalikler mevcut değildir ya da oksidasyona bağlı intermetalikler hacimce düşük bir orana sahiptir.

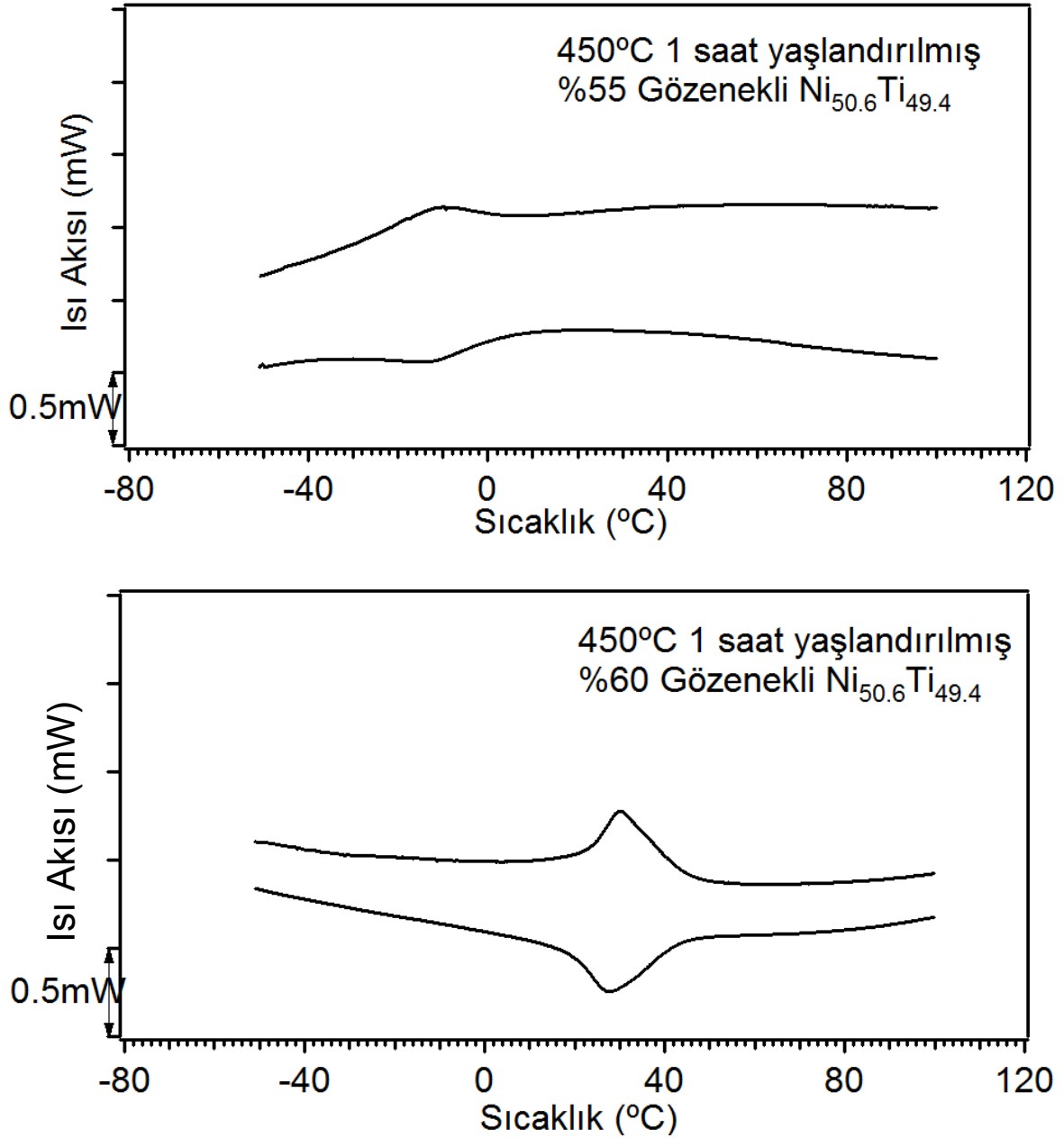
Yukarıdaki sonuçlara rağmen, gözeneklilik derecesinin artmasıyla dönüşüm sıcaklıklarındaki genel düşme eğilimi; gözenek miktarına, numunenin fırının soğuk bölgesinde soğutulurken olası oksitlenmesine ya da uygulanan düşük kesme hızlarına rağmen numune kesilirken oluşan deformasyona bağlı olabilir [1]. DSC sonuçlarına göre belirlenen M_s sıcaklıkları yukarıda belirtilen sebeplerden çok fazla etkilenmemişlerdir.

5.2.1. Yaşlandırmanın martensit dönüşüm sıcaklıklarına etkisi

400°C'de 1 saat yaşlandırılmış %55 ve %60 gözenekli numunelerin DSC eğrileri Şekil 5.4'te, 450°C'de yaşlandırılmış %55 ve %60 gözenekli numunelerin DSC eğrileri Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil.5. 4. 400°C'de 1 saat yaşlandırılmış %55 ve %60 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ alaşımlarının DSC eğrileri.



Şekil.5. 5. 450°C'de 1 saat yaşlandırılmış %55 ve %60 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ alaşımların DSC eğrileri.

Çizelge 5.2.'den görüldüğü üzere, dönüşüm sıcaklıkları yaşlandırma işlemiyle genel itibarla artma eğilimi göstermektedir. 400°C'de yaşlandırılmış %55 gözenekli numunede M_s , M_f ve A_s sıcaklıklarındaki artış 17°C iken A_f sıcaklığındaki artış 3°C'dir. 400°C'de yaşlandırılmış %60 gözenekli numunede M_s sıcaklığındaki artış 33°C, M_f sıcaklığındaki artış 52°C, A_s sıcaklığındaki artış 38°C ve A_f sıcaklığındaki artış 30°C'dir. 450°C'de yaşlandırılmış %55 gözenekli numunede M_s sıcaklığındaki

artış 3°C, M_f sıcaklığındaki artış 1.7°C, A_s sıcaklığındaki artış 0.1°C iken A_f sıcaklığında 15°C düşüş görülmüştür. 450°C sıcaklıktaki yapılan yaşlandırma işlemi sonrasında %55 gözenekli numunenin dönüşüm sıcaklıklarındaki artışın az olması A_f 'deki düşüşün ana nedeni olarak oksitlenme öngörülmektedir. Aslında yaşlandırma ile birlikte oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri ile birlikte, matristeki Ni miktarının azalması ile birlikte, dönüşüm sıcaklıklarındaki artış kaçınılmazdır. Bu durum 400°C'deki yaşlandırma sonrasında gözlemlenmiştir. Ancak yaşlandırma sıcaklığının artması ile birlikte oksitlenme ihtimalinin yüksek olması dönüşüm sıcaklıklarındaki az artışı veya düşüşü tetiklemiştir. Ortamın oksijenden iyi arındırılmamış olması da buna neden olmuştur. Ancak, 450°C'de yaşlandırılmış %60 gözenekli numunede M_s ve M_f sıcaklıklarındaki artış 41°C, A_s sıcaklığındaki artış 43°C ve A_f sıcaklığındaki artış 39°C'dir. Bu deney sırasında, ortam oksijenden iyi bir şekilde arındırılmış ve numunenin oksitlenmemesi sağlanmıştır.

Çizelge 5.2: 1100°C'de 1 saat 1200°C'de 2 saat sinterlenmiş %55 ve %60 gözenekli $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ alaşımların ve 400°C'de 1 saat ve 450°C'de 1 saat yaşlandırılmış %55 ve %60 gözenekli $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ alaşımların dönüşüm sıcaklıklarının kıyaslanması.

	M_s (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)
%55 Sinterlenmiş	6.1	-33.9	-30.4	21.3
%55 400°C 1saat Yaşlandırma	23.82	-16.55	-13.53	24.37
%55 450°C 1 saat Yaşlandırma	9.26	-32.21	-30.29	6.79
%60 Sinterlenmiş	3.01	-27.5	-25.5	11.1
%60 400°C 1saat Yaşlandırma	36.72	25.73	13.66	41.62
%60 450°C 1saat Yaşlandırma	44.90	18.59	18.12	50.08

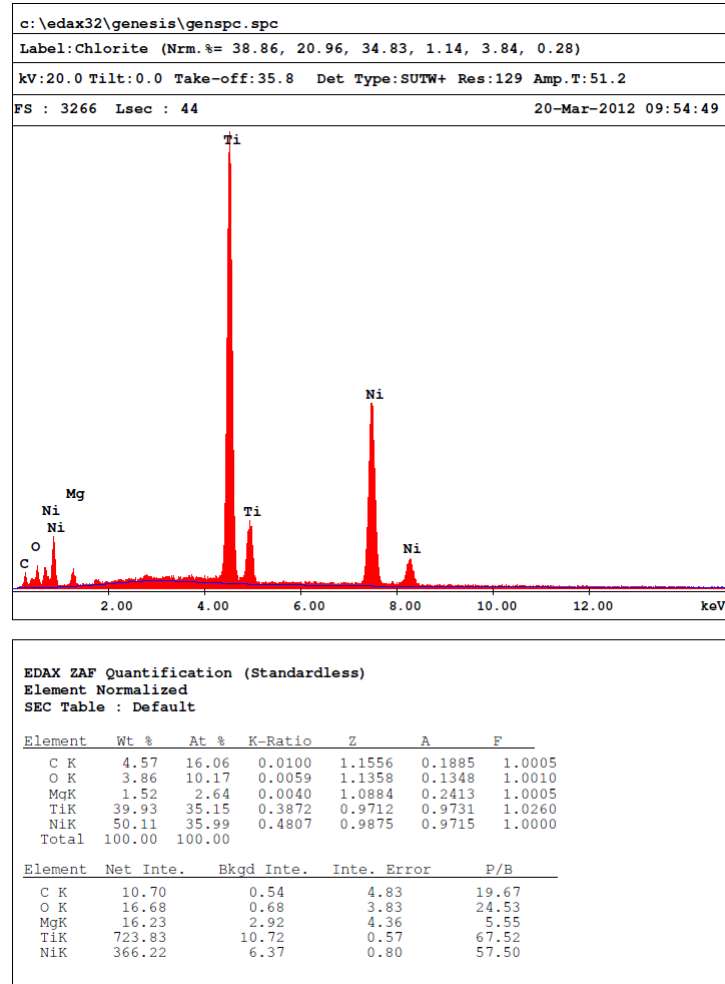
%60 gözenekli numunenin 400°C yaşlandırılmasından sonra yapılan DSC analizinde ısıtma sırasında oluşan iki tepenin numunenin kesilmesi sırasındaki deformasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.3. X-Işını Kırınımı Gözlemleri

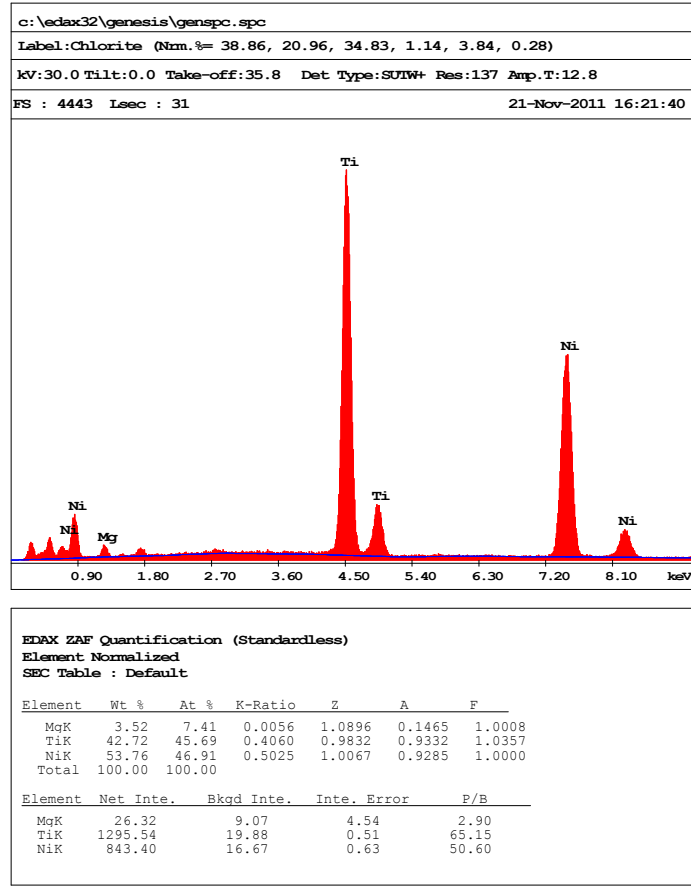
Şekil 5.3, $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ tozunun ve %36, 55 ve 60 gözenekli 1100°C'de 1 saat 1200°C'de 2 saat sinterlenmiş gözenekli $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ alaşımın oda sıcaklığındaki XRD analizini göstermektedir. XRD grafiklerine göre ham tozda, %36, 55 ve 60 gözenekli alaşımda kübik B2 östenit fazı vardır. Grafiklerdeki tepeler sırasıyla B2 fazının (110), (200), ve (211) düzlemlerine (tabakalarına) aittir. Oda sıcaklığında

bütün hepsi tek B2 fazı içerir ve bu durum beklendiği gibi Şekil 5.2'de gösterilen DSC sonuçlarıyla tutarlılık gösterir.

XRD sonuçlarında boşluk tutucu malzeme olarak kullanılan magnezyum ya da magnezyum oksit kalıntıları görülmemiştir. Ancak XRD sonuçlarında magnezyum ya da magnezyum oksit bulunamamış olması tamamen yok olduğunun kanıtı değildir. Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de verilen %36 ve %60 gözenekli numunelere ait EDX grafiklerine göre Mg veya MgO parçacıklarının sinterlenmiş numune üzerinde var olduğu belirlenmiştir. EDX analizlerinde oksijen miktarının ölçülmesi tam olarak mümkün olmadığından bu kalıntıların saf magnezyuma ya da MgO'ya ait olduğu söylenemez. Ancak az miktarda da olsa Mg içerdiği EDX analizlerinde ispatlanmıştır.

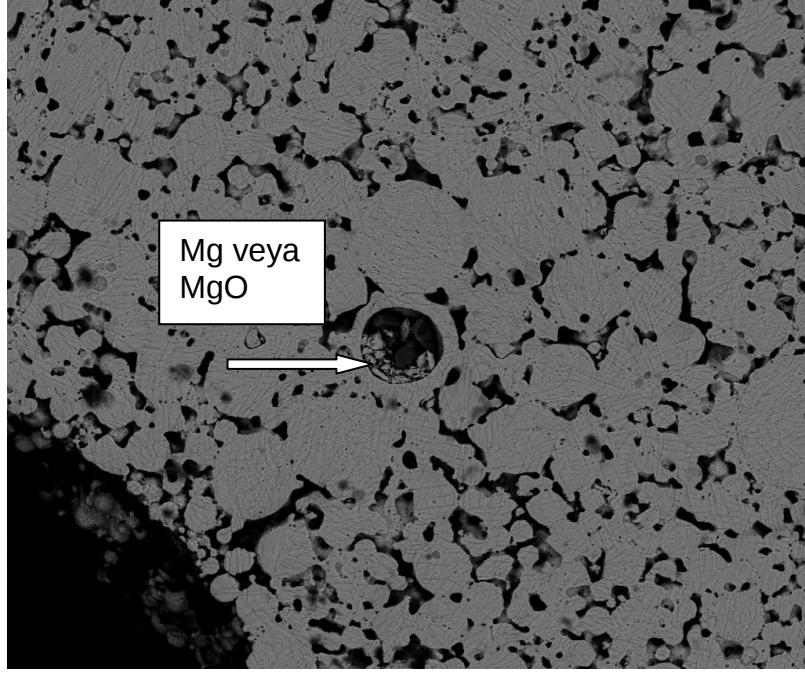


Şekil.5. 6. %36 gözenekli numunenin EDX analizi.

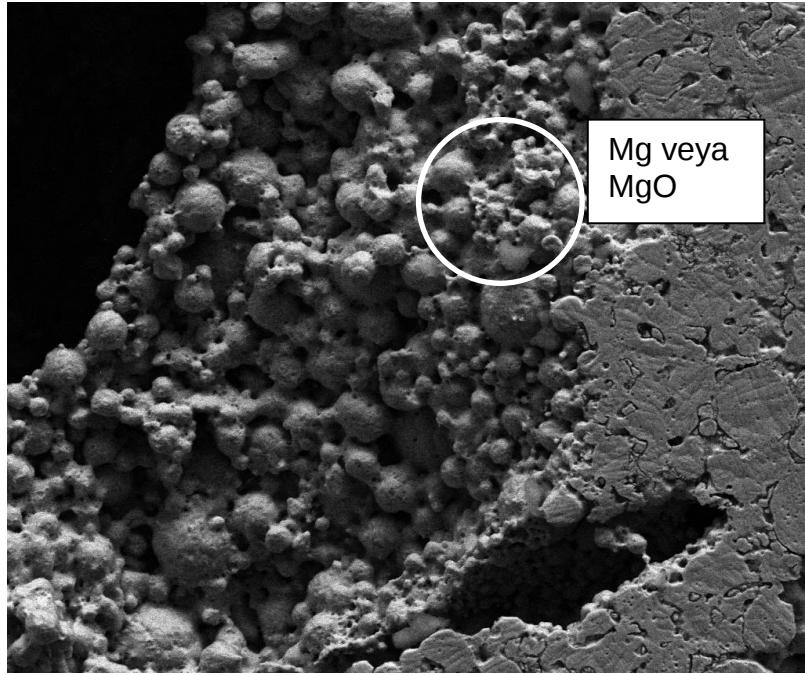


Şekil.5. 7. %60 gözenekli numunenin EDX analizi.

EDX analizlerinin elde edildiği bölgeler, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da verilen %36 ve %60 gözenekli numunelere ait SEM görüntülerinde verilmiştir. Yukarıda da belirtildiği üzere Mg ve/veya MgO parçacıklarının var olduğu tespit edilmiştir.



Şekil.5. 8. %36 gözenekli numunenin SEM görüntüsü.



Şekil.5. 9. %60 gözenekli numunenin SEM görüntüsü.

$\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ tozunun 1100°C 'de 1 saat, 1200°C 'de 2 saat sinterlenmesiyle üretilen gözenekli NiTi alaşımlarda boşluk tutucu olarak Mg kullanılması oksitlenmeyi

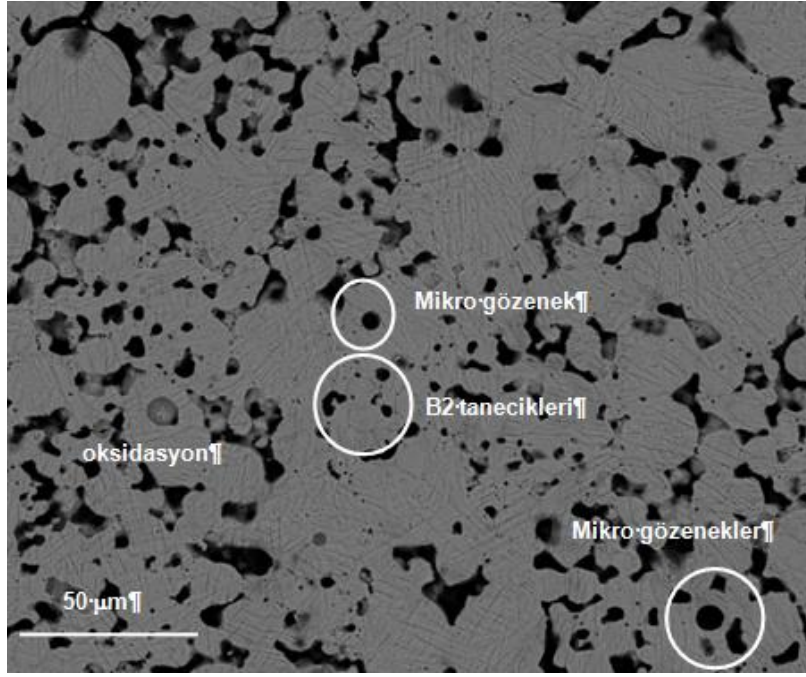
engelleyerek ikincil intermetaliklerden uzak numunelerin elde edilmesini sağlamıştır.

5.4. Mikroyapı ve Gözenek Mimarisi Karakterizasyonu

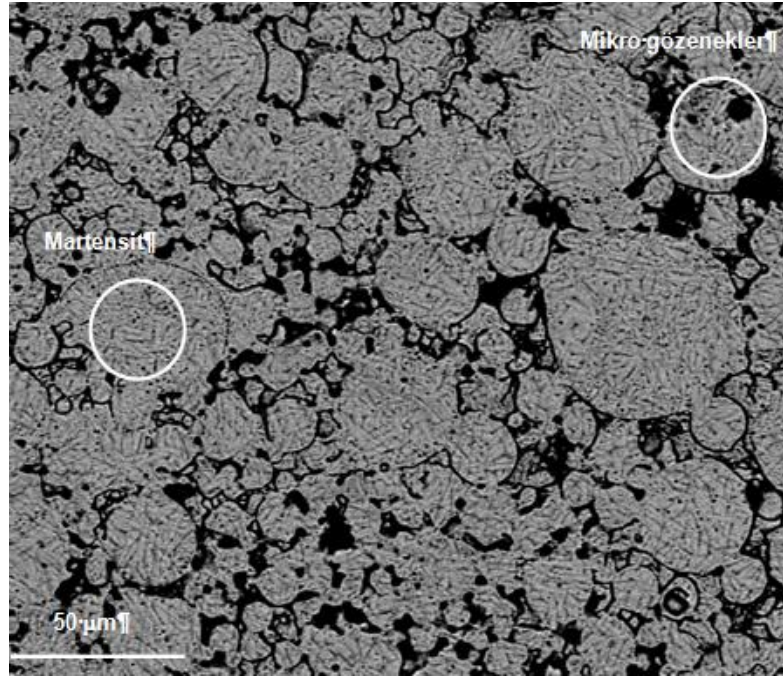
1100°'de 1 saat, 1200°C'de 2 saat sinterlenmiş %36, 55 ve 60 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ alaşımların oda sıcaklığında çekilen taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri Şekil 5.10, Şekil 5.11 ve Şekil 5.16'da gösterilmiştir. Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'de mikro-gözenekler ve atomizasyon işlemi sırasında tozlar içerisinde oluşan boşluklar görülebilmektedir.

$\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ alaşımların dönüşüm sıcaklıkları oda sıcaklığının altında olmasına rağmen sinterlenmiş %36, 55 ve 60 gözenekli numunelerin hepsinde oda sıcaklığında martensit plakalar gözlenmiştir. Martensit yapıların oluşmasına metalografik numune hazırlanması sırasında sebep olunmuş olabilir. Martensit yapılara ek olarak östenit taneler de sinterlenmiş numunelerde görülebilmektedir.

Sinterlenmiş gözenekli NiTi numuneler fırının soğuk bölgesinde soğutulurken oksijenle reaksiyona girebilme kabiliyeti yüksek olduğundan dolayı, numuneler üzerinde küçük miktarlarda oksit bölgeleri görülmektedir. Sinterlemeden sonra numune fırının soğuk bölgesine alınırken fırının içine az miktarda oksijen sızması engellenemeyebilir ve oksijen tutucu olarak kullanılan saf titanyum süngerler bu sırada fırının içerisine giren oksijeni tutarak oksitlenmeyi engellemek için yeterli olmayabilir.



Şekil.5. 10. %36 gözenekli numunenin SEM görüntüsü.

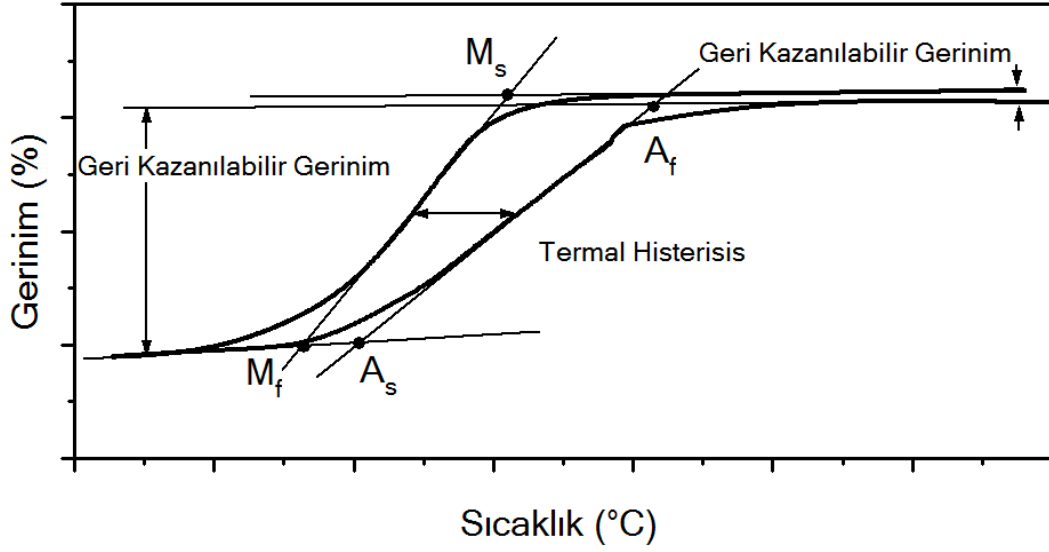


Şekil.5. 11. %60 gözenekli numunenin SEM görüntüsü.

5.5. İzobarik Soğutma-Isıtma Deneyleri

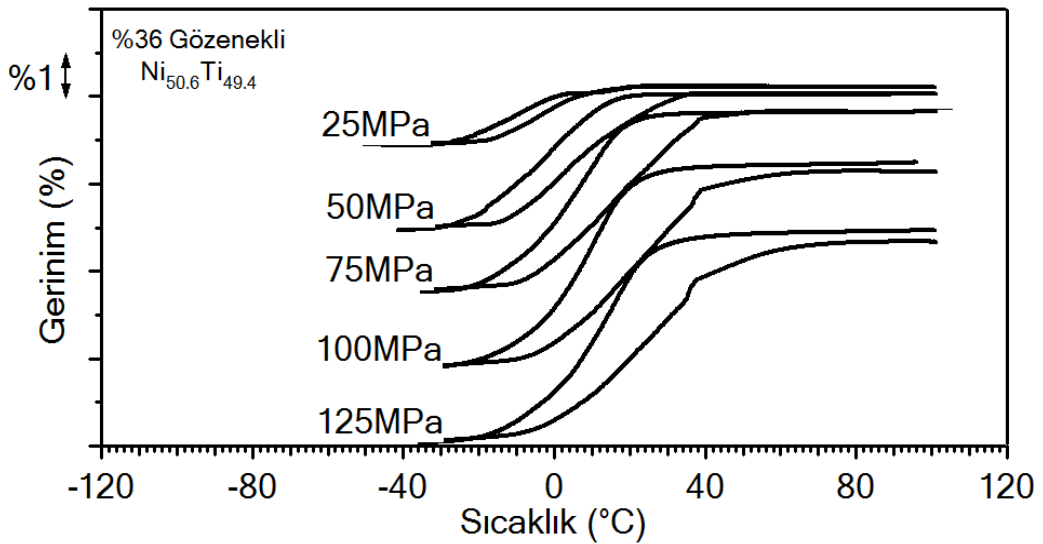
%36, 55 ve 60 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ alaşımların şekil bellek karakteristiklerini belirlemek amacıyla numunelere farklı sabit basma gerilim değerleri altında izobarik (eş basınçlı) soğutma-ısıtma deneyleri uygulanmıştır. Geri kazanılabilir ve geri kazanılamaz gerinim değerleri, dönüşüm sıcaklıkları ve soğutma-ısıtma

eğrilerinden termal histerisisler belirlenmiştir. Bu parametrelerin nasıl ortaya çıkarıldığı Şekil 5.12’de şematik olarak gösterilmiştir.



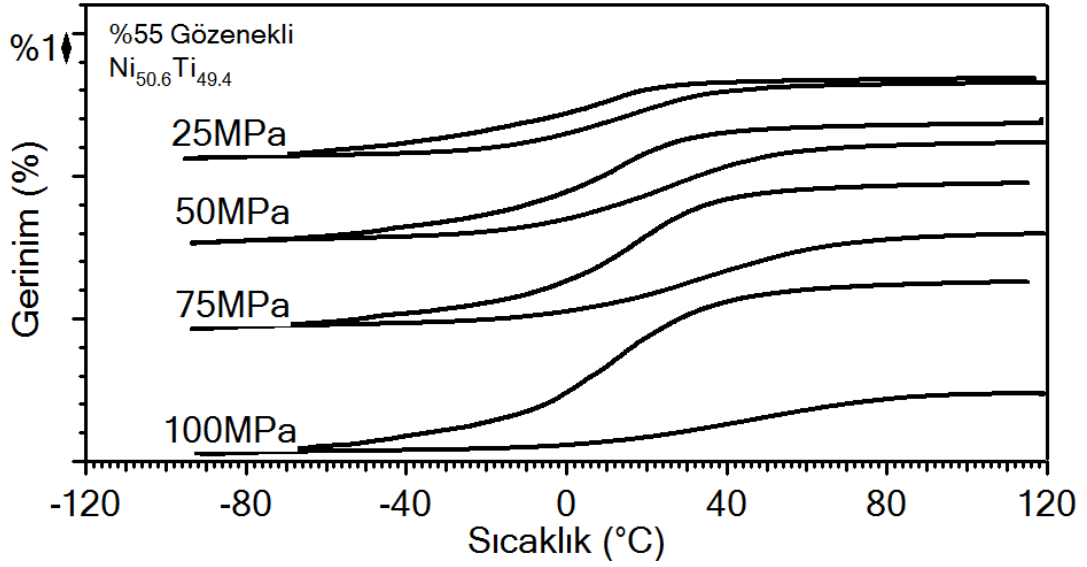
Şekil.5. 12. Şematik geri kazanılabilir ve geri kazanılamaz gerinim, dönüşüm sıcaklıkları ve termal histerisis gösterimi.

Şekil 5.13, %36 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ alaşımının 25 MPa, 50 MPa, 75MPa, 100 MPa ve 125 MPa sabit gerilim değerleri altında gerinim-sıcaklık eğrilerini göstermektedir.



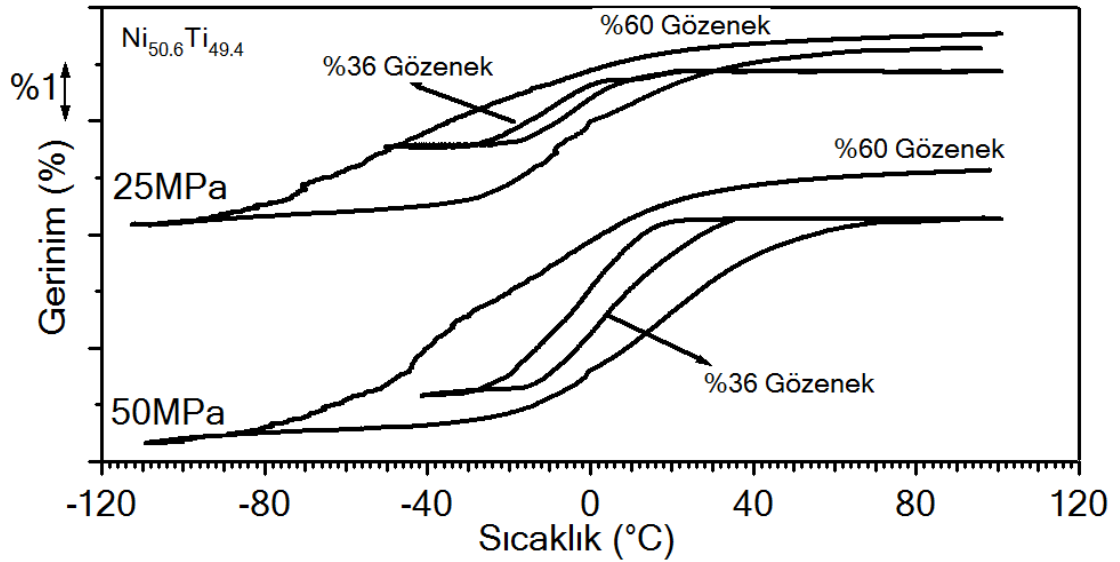
Şekil.5. 13. %36 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ gerinim-sıcaklık diyagramı.

Şekil 5.14, %55 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ alaşımının 25 MPa, 50 MPa, 75MPa ve 100 MPa sabit gerilim değerleri altında gerinim-sıcaklık eğrilerini göstermektedir.



Şekil.5. 14. %55 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ gerinim-sıcaklık diyagramı.

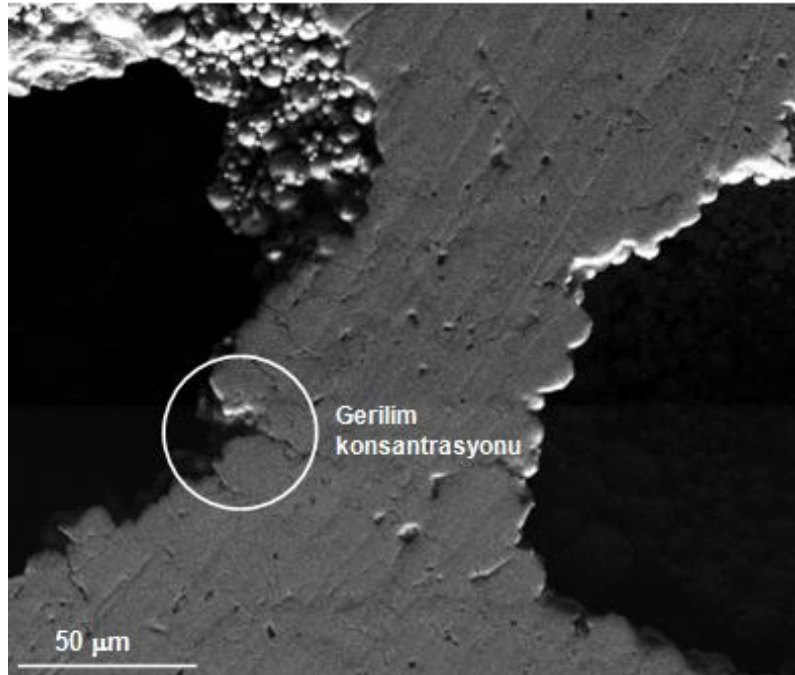
Şekil 5.15'te %36 ve %60 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ alaşımlarının 25 MPa ve 50 MPa altındaki gerinim-sıcaklık değerlerinin kıyaslanması gösterilmektedir.



Şekil.5. 15. %36 ve %60 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ gerinim kıyaslanması.

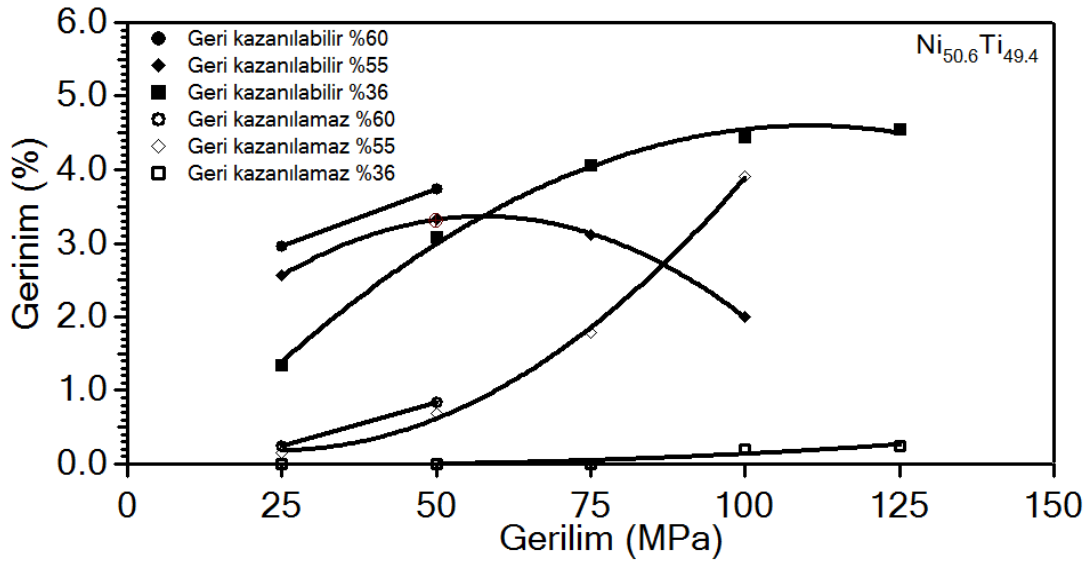
Döngülerin soğutma periyodu sırasında %55 gözenekli numune 125 MPa'da, %60 gözenekli numune 75 MPa'da kırıldığından, 125 MPa'a kadar izobarik (eş basınçlı)

soğutma ve ısıtma deneyleri %55 ve %60'lık gözenekli numunelere uygulanamamıştır. %55 ve %60 gözenekli numuneler, gözenek miktarındaki fazlalığa bağlı olarak yeterince sağlam değildir, öyle ki martensit oluşumu sırasındaki şekil değişimini kompanse edemeyebilir. Ayrıca gözenekler arasındaki köprü bölgelerindeki gerilim konsantrasyonu (yoğunluğunu) Şekil 5.16'da gösterildiği gibidir. Şekil 5.16'da %55 gözenekli numunenin gözenekleri arasındaki köprü bölgesi gösterilmektedir. Bütün numunelerdeki köprü bölgesi yapısı yüksek gözenekli numunelerde gözlenen gerilim konsantrasyon etkisine bağlı düşük gerilim kademelerini açıklar.



Şekil.5. 16. %55 gözenekli numunenin SEM görüntüsü.

Geri kazanılabilir dönüşüm (ϵ_{tr}) ve geri kazanılamaz gerinimler (ϵ_{irr}) Şekil 5.12'ye bağlı olarak izobarik (eş basınçlı) soğutma-ısıtma deneylerine göre belirlenmiştir ve uygulanan gerilim fonksiyonu olarak Şekil 5.17'de gösterilmiştir.



Şekil.5. 17. %36, %55 ve %60 gözenekli $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ gerilim-gerinim diyagramı.

%36 gözenekli numunenin 100 MPa altındaki deneyinde yaklaşık %4.5 geri kazanılabilir gerinim değeri gözlenmiştir ve 75 MPa'a kadar geri kazanılamaz gerinim değerleri görülmemiştir. Gözlemlenen çok yüksek geri kazanılabilir gerinim değerleri ve çok düşük geri kazanılamaz gerinim değerlerinin sebebi numunelerin başarılı bir şekilde sinterlenmiş olmasına bağlı olabilir.

%36 gözenekli sinterlenmiş numune yüksek mukavemet göstermektedir çünkü numune kırılma belirtisi olmadan faz dönüşümü sağlamaktadır. Ayrıca %36 gözenekli numunenin gözenek miktarı düşük olduğu için gerilim konsantrasyon etkisinin de düşük olabileceği düşünülmektedir. Gözenek miktarının artmasıyla yüksek gerilim konsantrasyon faktörlerinin gözlemlendiği köprü bölgeleri de artar. Bu nedenle %55 ve 60 gözenekli numunelerin geri kazanılabilir gerinim değerleri nispeten düşük gerilim değerleri altında yüksek olmasına rağmen sırasıyla 125 MPa ve 75 MPa'da kırılmışlardır. Yaklaşık %59-%65 gözenekli NiTi numunelerin mukavemet değerlerinin sırasıyla 90 ve 60 MPa olduğu belirlenmiştir (Aydoğmuş ve Bor, 2009). Buna ilave olarak aynı araştırma grubunun bir başka çalışmasında %38 ve %59 gözenekli NiTi numunelerin mukavemet değerleri sırasıyla 170 ve 90 MPa olduğunu göstermiştir [4, 5]. Bu çalışmada belirlenen bütün mukavemet değerleri bahsedilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir [2, 4, 5]. Ayrıca, bu çalışmada, aynı numune üzerinde artan gerilim değerlerinde ısıtma-soğutma

döngüleri uygulanmıştır. Döngüsel yüklemelerde kırılmanın aslında prematür olması beklentiler dahilindedir. Ancak bu çalışmada elde edilen mukavemet değerleri (döngüsel yükleme olmasına rağmen) önceki çalışmalarla benzerlik göstermektedir.

Şekil 5.17 aynı zamanda %55 ve %60 gözenekli numuneler için 50 MPa'dan başlayan gerilim değerlerinde, geri kazanılamaz gerinim değerinde hatırı sayılır bir artış olduğunu göstermektedir. Örneğin; 50 MPa gerilimin altında %55 ve 60 gözenekli numunelerin geri kazanılamaz gerinim (ϵ_{irr}) değerleri sırasıyla % 0.6 ve %0.8'dir.

Sabit gerilim değerlerinden belirlenen dönüşüm sıcaklıkları ve termal histerisislerin özeti Çizelge 5.3.'te verilmiştir.

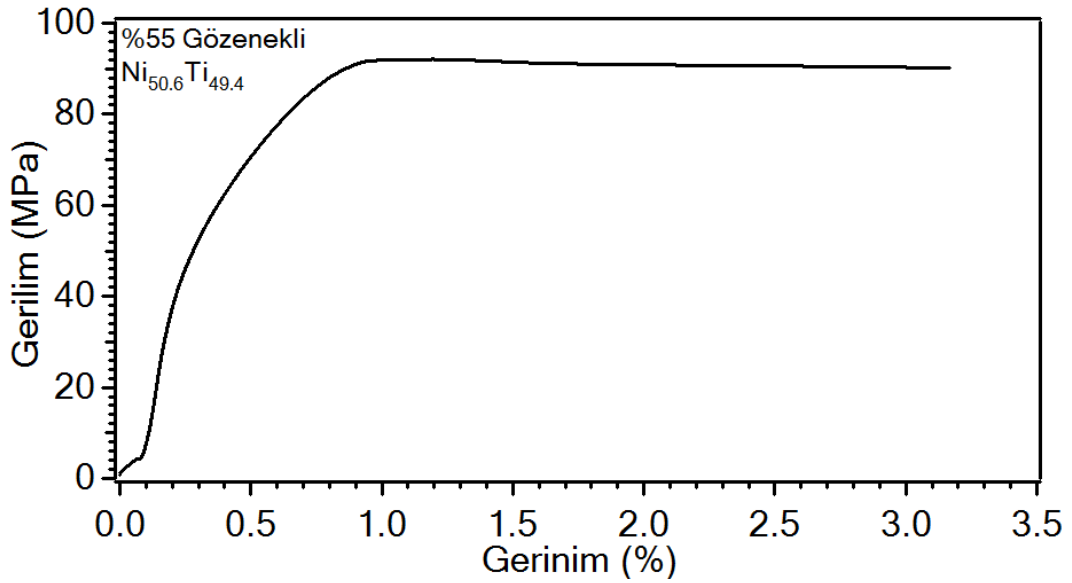
Çizelge 5.3: %36, %55 ve %60 gözenekli numunelerin farklı gerilim değerlerindeki dönüşüm sıcaklıkları ve termal histerisisleri.

Gözeneklilik(%)	Gerilim (MPa)	M_s (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)	Histerisis(°C)
%36	25	3.94	-24.14	-14.5	9.76	6.6
	50	15.57	-20.60	-11.4	24.93	8
	75	20.13	-10.48	-5.2	38.34	11.6
	100	23.41	-7.19	-0.87	44.16	14.2
	125	27.46	-4.91	-0.36	49.21	14
55	25	21.9	-43.4	-12.1	38.8	18
	50	28.3	-25.2	-11.6	53.1	23.2
	75	33.78	-18	3.1	67.8	32
	100	38.4	-15.9	17.9	78	-
60	25	20.02	-75.44	-21.6	21.60	35
	50	24.54	-63.45	-19.34	37.21	42.3

Uygulanan gerilim kademesi arttıkça dönüşüm sıcaklığı artmaktadır, böylece faz dönüşümünü sağlamak için daha fazla soğutma ve/veya ısıtma gerekli olmaktadır. %36 gözenekli numunenin 25 MPa altında termal histerisisi 6.6°C'dir ve uygulanan gerilim 125 MPa'a yükseldiğinde termal histerisis 14°C'ye yükselmiştir. Uygulanan gerilimin artmasıyla termal histerisisin artması durumu anlamlıdır. Gerilimin artması ile dislokasyon miktarının artışı, faz dönüşümünü zorlaştırmaktadır. Bu termal histerisis değerlerinin artışı NiTi ve NiTi alaşımına paladyum eklenmesiyle oluşan üçlü alaşımda da gözlenmiştir [112]. Ancak %36 gözenekli numunedeki termal histerisisin döküm NiTi malzemeye göre çok düşük olması durumu NiTiPd

alaşımlarında da gözlemlenmiştir [112]. Termal histerisisin dar olması östenit ve martensitler arasındaki uyumlu (bağdaşık) sınırlara bağlı olabilir [112]. Buna göre; küçük NiTi tozlarının sinterlenmesinin östenit-martensit ara yüzünün uyumluluğunun sebebi olabileceğine inanılmaktadır. Termal histerisisin dar olmasının sebebi martensit dönüşümü sırasındaki östenit-martensit arasındaki yüzeyin uyumu ile birlikte enerji kaybının az olmasına bağlanabilir. Gözenek miktarının artmasıyla, östenit-martensit sınır uyumluluğu; dönüşümü engelleyen gözeneklerin yeni sınırlar gibi davranmaya başlamasıyla bozulur.

%55 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ numunenin 37°C 'de (vücut sıcaklığında) yapılmış olan kırılma deneyinden elde edilen gerilim-gerinim diyagramı Şekil 5.18'de gösterilmiştir ve şekilden de görüldüğü üzere numunenin yaklaşık 93 MPa'da kırıldığı gözlenmiştir. Kırılmanın tamamı zamanla gerçekleşmiştir. Çünkü gözenekler arasında köprüler, gerilim konsantrasyonu durumuna bağlı olarak kademeli olarak kırılmıştır. İzobarik ısıtma-soğutma deneylerinden elde edilen numunenin mukavemet değeri ile kırılma deneyinden elde edilen mukavemet değeri neredeyse aynı sonucu vermektedir.



Şekil.5. 18. %55 gözenekli $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ alaşımların gerilim-gerinim diyagramı.

6. TARTIŞMA

- 1) Geleneksel sinterleme yöntemiyle üretilen ve boşluk tutucu olarak saf Mg kullanılan değişik gözenek miktarlarındaki NiTi şekil bellek alaşımlarının XRD analizlerinde tekil B2 faz oluşumları gözlenmiştir.
- 2) SEM görüntülerinde B2 fazı ve martensitler aynı anda görülmektedir. SEM görüntülerinde aynı zamanda makro gözenekler gibi mikro gözeneklerin de varlığı tespit edilmiştir.
- 3) %36 gözenekli NiTi alaşımlar %4.5 geri kazanılabilir ve 100–125 MPa gibi nispeten yüksek, sabit gerilim değerleri altında çok düşük geri kazanılamaz gerinim değerleri göstermiştir. Gözenek miktarının %55 ve %60'a ulaşmasıyla gözenekli numunelerin mukavemetleri düşmektedir ve numuneler nispeten daha düşük gerilim değerlerinde kırılmaktadır. Buna rağmen; 50 MPa sabit gerilim değeri altında %55 ve 60 gözenekli numuneler sırasıyla %3.3 ve 3.8 geri kazanılabilir gerinim göstermişlerdir.
- 4) 50 MPa gerilim değerinden sonra %55 ve 60 gözenekli numunelerin geri kazanılamaz gerinim değerleri yükselmeye başlamıştır.
- 5) Döküm NiTi alaşımlardaki gibi uygulanan gerilimin artmasıyla, dislokasyon miktarının artışıyla birlikte dönüşüm sıcaklıkları artmaktadır.
- 6) %36 gözenekli NiTi numunelerin izobarik (eş basınçlı) soğutma-ısıtma deneylerinden belirlendiği üzere termal histerisise çok düşüktür ve bu malzemeler, düşük termal histerisise ihtiyaç duyulan, eyleyici tarzı uygulamalarda kullanılabilir.
- 7) Asıl gereksinimlerinden biri yüksek mukavemet olan eyleyici uygulamalarında düşük ağırlıklı ve nispeten yüksek gözenekli NiTi alaşımlar kullanılabilir.
- 8) İstenilen gözenek miktarına ulaşılabilirdiğinden gerilim koruma etkisi kontrol altında tutulabileceğinden ve biyouyumluluğundan dolayı implant uygulamalarında istenilen mukavemet değerlerine bağlı olarak doku entegrasyonuna izin veren gözenekli NiTi malzemeler kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Aydoğmuş, T., *Processing And Characterization Of Porous Titanium Nickel Shape Memory Alloys*, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2010**.
- [2] Aydoğmuş, T., Bor, Ş., Processing of porous TiNi alloys using magnesium as a space holder, *Journal of Alloys and Compounds* 478, 705–710, **2009**.
- [3] Aydoğmuş, T., Bor, Ş., Production and characterization of porous TiNi shape memory alloys, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 35, 69–82, **2011**.
- [4] Aydoğmuş, T., Bor, Ş., Enhanced sintering of TiNi shape memory foams under Mg vapor atmosphere, *Metallurgical and Materials Transactions, A* 43, 5173–5181, **2012**.
- [5] Aydoğmuş, T., Bor, Ş., Superelasticity and compression behavior of porous TiNi alloys produced using Mg spacers, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 15, 59–69, **2012**.
- [6] Aydoğmuş, T., Bor, E.T., Bor, Ş., Phase transformation behavior of porous TiNi alloys produced by powder metallurgy using magnesium as a space holder, *Metallurgical and Materials Transactions, A* 42, 2547–2555, **2011**.
- [7] Otsuka, K., Wayman, C.K., *Shape Memory Materials*, 1.Baskı, Cambridge University Press, **1998**.
- [8] Otsuka, K., Kakeshita, T., Science and technology of shape-memory alloys: New developments, *MRS Bulletin*, 91-100, **2002**.
- [9] Funakubo, H., *Application of shape memory alloys*, In: *Shape Memory Alloys*, 2.Baskı, Gordon and Breach Science Publishers, **1987**.
- [10] Kaufman, L., Cohen, M., The martensite transformation in the iron-nickel - reply, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical*, 209, 1315-1315, **1957**.
- [11] Kessler, H., Pitsch, W., On nature of martensite to austenite reverse transformation, *Acta Metallurgica*, 15, 401-&, **1967**.
- [12] Otsuka, K., Shimizu, K., Pseudoelasticity and shape memory effects, *International Metals Review*, 31, 93–114, **1986**.
- [13] Wang, F.E., Buehler, W.J., Additional unique property changes observed during TiNi transition, *Applied Physics Letters*, 21, 105-&, **1972**.
- [14] Nagasawa, A., Enami, K., Ishino, Y., Abe, Y., Nenno, S., Reversible shape memory effect, *Scripta Metallurgica*, 8, 1055-1060, **1974**.
- [15] Saburi, T., Nenno, S., Reversible shape memory in Cu-Zn-Ga, *Scripta Metallurgica*, 8, 1363-1367, **1974**.
- [16] Takezawa, T., Sato, S., Proc 1st JIM Int Symp on New Aspects of Martensitic Transformations, *Transactions of the Japan Institute of Metals Supplement*, 17, 233, **1976**.

- [17] Schroeder, T.A., Wayman, C.M., Formation of martensite and mechanism of shape memory effect in single-crystals of Cu-Zn alloys, *Acta Metallurgica*, 25, 1375-1391, **1977**.
- [18] Ren, X., Otsuka, K., Universal symmetry property of point defects in crystals, *Physical Review Letters*, 85, 1016-1019, **2000**.
- [19] Chang, L.C., Read, T.A., Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals- the gold-cadmium beta-phase, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 191, 47-52, **1951**.
- [20] Buehler, W.J., Gilfrich, J.W., Wiley, R.C., Effect of low temperature phase changes on mechanical properties of alloys near composition NiTi, *Journal of Applied Physics*, 34, 1475-&, **1963**
- [21] Melton, K.N., Ni-Ti based shape memory alloys, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, (eds: Duerig, T.W., Melton, K., Stöckel, D., Wayman, C.M.), MA: Butterworth- Heinemann Ltd, Boston, 21–35, **1990**.
- [22] Frenzel, J., Zhang, Z., Somsen, Ch., Neuking, K., Eggeler, G., Influence of carbon on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys, *Acta Materiala*, 55, 1331-1341, **2007**.
- [23] Zhang, Z.H., Frenzel, J., Neuking, K., Eggeler, G., On the reaction between NiTi melts and crucible graphite during vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys, *Acta Materiala*, 53, 3971-3985, **2005**.
- [24] Zhang, X.X., Hou, H.W., Wei, L.S., Chen, Z.X., Wei, W.T., Geng, L., High damping capacity in porous NiTi alloy with biomodal pore architecture, *Journal of Alloys and Compounds*, 550, 297-301, **2013**.
- [25] Van Humbeeck, J., Kustov, S., Active and passive damping of noise and vibrations through shape memory alloys: applications and mechanisms, *Smart Materials & Structures*, 14, S171-185, 2005.
- [26] Otsuka, K., Ren, X., Physical metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloys, *Progress in Materials Science*, 50, 511-678, **2005**
- [27] Ryhanen, J., Niemi, E., Serlo, W., Niemela, E., Sandvik, P., Pernu, H., Salo, T., 1997; Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures, *Journal of Biomedical Materials Research*, 35, 451-457, **1997**.
- [28] Ryhanen, J., Kallioinen, M., Tuukkanen, J., Junila, J., Niemela, E., Sandvik, P., 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, 481-488, **1998**.
- [29] 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, 154-161, **1998**.

- [30] Prokoshkin, S.D., Pushin, V.G., Ryklina, E.P., Khmelevskaya, I.Y., Application of titanium nickelide-based alloys in medicine, *Physics of Metals and Metallography*, 97, S56-S96, **2004**.
- [31] Es-Souni, M., Es-Souni, M., Fischer-Brandies, H., Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381, 557-567, **2005**.
- [32] Ponsonnet, L., Treheux, D., Lissac, M., Jaffrezic, N., B. Grosgeat, B., Review of in vitro studies on the biocompatibility of NiTi alloys, *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 23, 147-151, **2006**.
- [33] Filip, P., Titanium-Nickel shape memory alloys in medical applications, *Titanium in Medicine* (eds: Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P) Springer, 53–86, **2001**.
- [34] Shabalovskaya, S.A., On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 6, 267-289, **1996**.
- [35] Miyazaki, S., Otsuka, K., Suzuki, Y., Transformation pseudo-elasticity and deformation behaviour in a Ti-50.6at-percent Ni-Alloy, *Scripta Metallurgica*, 15, 287-292, **1981**.
- [36] Miyazaki, S., Imai, T., Otsuka, K., Suzuki, Y., Luders-like deformation observed in the transformation pseudoelasticity of a Ti-Ni alloy, *Scripta Metallurgica*, 15, 853-856, **1981**.
- [37] Hartl, D.J., Lagoudas, D.C., Aerospace applications of shape memory alloys, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part G- Journal of Aerospace Engineering*, 221, 535-552, **2007**.
- [38] Suzuki, Y., Shape Memory Alloys, (eds: Funakubo, H.) Gordon and Breach Science Publishers S.A., Amsterdam, 176-267, **1987**.
- [39] Duerig, T., Pelton, A., Stöckel, D., An overview of nitinol medical applications, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 273, 149-160, **1999**.
- [40] Grossmann, C., Frenzel, J., Sampath, V., Depka, T., Eggeler, G., Elementary transformation and deformation processes and the cyclic stability of NiTi and NiTiCu shape memory spring actuators, *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 40A, 2530-2544, **2009**.
- [41] Frenzel, J., Burow, J.A., Payton, E.J., Rezanka, S., Eggeler, G., Improvement of NiTi shape memory actuator performance through ultra-fine grained and nanocrystalline microstructures, *Advanced Engineering Materials*, 13, 256-268, **2011**.
- [42] Van Humbeeck, J., Non-medical applications of shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 273, 134-148, **1999**.

- [43] Laves F, Wallbaum HJ. Zur kristallchemie von titan-legierungen *Naturwissenschaften*, 27, 674-675, **1939**.
- [44] Poole DM, Humerothery, W., Methods for determining the liquidus points of titanium-rich alloys, *Journal of the Institute of Metals*, 82, 490-492, **1954**.
- [45] Duwez P, Taylor JL., The structure of intermediate phases in alloys of titanium with iron, cobalt and nickel, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 188, 1173-1176, **1950**.
- [46] Purdy GR, Parr JG., Study of titanium-nickel system between Ti₂Ni and TiNi, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 221, 631-633, **1961**.
- [47] Wasilewski RJ, Butler SR, Hanlon JE, Worden D., Homogeneity range and martensitic transformation in TiNi, *Metallurgical Transactions*, 2, 229-&, **1971**.
- [48] Nishida, M., Wayman, C.M., Honma, T., Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys, *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials*, 17, 1505-1515, **1986**.
- [49] Ren, X., Miura, N., Zhang, J., Otsuka, K., Tanaka, K., Koiwa, M., Suzuki, T., Chumlyakov, Y.I., Asai, M., A comparative study of elastic constants of ti-ni based alloys prior to martensitic transformation, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 312, 196-206, 2001.
- [50] Fan, G., Chen, W., Yang, S., Zhu, J., Ren, X., Otsuka, K., Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys, *Acta Materialia*, 52, 4351–4362, **2004**.
- [51] Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P.R., Kacprzak, L., Binary Alloy Phase Diagrams, 2. baskı, (eds: H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak), ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 3589, **1990**.
- [52] Bram, M., Ahmad-Khanlou, A., Heckmann, A., Fuchs, B., Buchkremer, H.P., Stover, D., Powder metallurgical fabrication for NiTi shape memory alloy parts, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 337, 254-263, **2002**.
- [53] Callister, Jr. W.D., Materials Science and Engineering An Introduction, Altinci baskı, John Wiley & Sons Inc., New York, 389, **2003**.
- [54] Tang, W., Thermodynamic study of the low-temperature phase B19' and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys, *Metallurgical Transaction*, 28A, 537-544, **1997**.
- [55] Eckelmeyer, K.H., Effect of alloying on shape memory phenomenon in nitinol, *Scripta Metallurgica*, 10, 667,672, **1976**.
- [56] Donkersloot, H.C., Van Vucht, J.H.N., Martensitic transformations in gold-titanium, palladium-titanium a palladium-titanium alloys near equiatomic composition, *Journal Of The Less-Common Metals*, 20, 83-&, **1970**.

- [57] Angst, D.R., Thoma, P.E., Kao, M.Y., The effect of hafnium content on the transformation temperatures of Ni₄₉Ti_{51-x}Hf_x shape memory alloys, *Journal of de Physique*, 5, 747-752, **1995**.
- [58] Lindquist, P.G., Wayman, C.M., Structure of Ti₅₀-(Ni (50-X) Pd_x) and Ti₅₀-(Ni (50-X) Pt_x) alloys, *MRS International Metallurgy on Advanced Materials*, 9, 123-128, **1989**.
- [59] Honma, T., Shape memory alloys, (eds: H. Funakubo), Gordon and Breach Science Publishers S.A., Amsterdam, .61-115, **1987**.
- [60] Nam, T.H., Saburi, T., Shimizu, K., Cu-content dependence of shape memory characteristics in Ti-Ni-Cu alloys, *Materials Transactions*, 31, 959-967, **1990**.
- [61] Nam, T.H., Saburi, T., Nakata, Y., Shimizu, K., Shape memory characteristics and lattice deformation in Ti-Ni-Cu alloys, *Materials Transactions*, 31, 1050-1056, **1990**.
- [62] Melton, K.N., Mercier, O., Deformation-behavior of NiTi-based alloys, *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 9, 1487-1488, **1978**.
- [63] Olson, G.B., Cohen, M., Thermoelastic martensitic transformations, *Scripta Metallurgica*, 9, 1247-1254, **1975**.
- [64] Piao, M., Otsuka, K., Miyazaki, S., Horikawa, H., Mechanism of the A(S) temperature increase by pre-deformation in thermoelastic alloys, *Materials Transactions*, 34, 919-929, **1993**.
- [65] Miyazaki S, Otsuka, K., Deformation and transition behavior associated with the R-phase in Ti-Ni alloys, *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 17, 53-63, **1986**.
- [66] Khachin VN, Paskal YI, Gunter VE, Monasevich AA, Sivokha VP., Structure transformation, physical properties and memory effects in titanium nickelide and its alloys, *Fizika Metallov I Metallovedenie*, 46, 511-520, **1978**.
- [67] Salamon MB, Meichle ME, Wayman CM., Premartensitic phases of Ti₅₉Ni₄₇Fe₃, *Physical Review B*, 31, 7306-7315, **1985**.
- [68] Miyazaki S, Ohmi Y, Otsuka K, Suzuki Y., Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti-Ni alloys, *Journal De Physique*, 43, 255-260, **1982**.
- [69] Miyazaki, S., Otsuka, K., Mechanical behavior associated with the premartensitic rhombohedral phase transition in a Ti₅₀Ni₄₇Fe₃ alloy, *Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 50, 393-408, **1984**.
- [70] Hwang, C.M., Wayman, C.M., Compositional dependence of transformation temperatures in ternary TiNiAl and TiNiFe alloys, *Scripta Metallurgica*, 17, 381-384, **1983**.

- [71] Morgan, N.B., Medical shape memory alloy applications-the market and its products, *Materials Science and Engineering A*, 378, 16-23, **2004**.
- [72] Cai, W., Meng, X.L., Zhao, L.C., Recent development of TiNi-based shape memory alloys, *Current Opinion in Solid State&Materials Science*, 9, 296-302, **2005**.
- [73] Mansour, H.A., Ray, J.D., Mukherjee, D.P., Stress shielding of femoral component with and without collar, *Proceeding Of The Biomedical Engineering Conference*, 53 – 54, 7–9 Nisan, **1995**.
- [74] Mohamed Abdel-Hady Gepreela, M.A.H., Niinomi M., Biocompatibility of Ti-Alloys for long-term implantation, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **2012**.
- [75] Young, M.L., DeFouw, J.D., Frenzel, J., Dunand, D.C., Cast-replicated NiTiCu foams with superelastic properties, *Metalurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 43A, 2939-2944, **2012**.
- [76] Li, B.Y., Rong, L.J., Li, Y.Y., Gjunter, V.E., Synthesis of porous Ni-Ti shape memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure, *Acta Materiala*, 48, 3895-3904, **2000**.
- [77] Chu, C.L., Chung, C.Y., Lin, P.H., Wang, S.D., Fabrication of porous NiTi shape memory alloy for hard tissue implants by combustion synthesis, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 366, 114-119, **2004**.
- [78] Goh, C.W., Gu, Y.W., Lim, C.S., Tay, B.Y., Influence of nanocrystalline Ni-Ti reaction agent on self-propogating high-temperature synthesized porous NiTi, *Intermetallics*, 15, 461-467, **2007**.
- [79] Kim, J.S., Kang, J.H., Kang, S.B., Yoon, K.S., Kwon, Y.S., Porous TiNi biomaterial by self-propagating high-temperature synthesis, *Advanced Engineering Materials*, 6, 403-406, **2004**.
- [80] Yuan, B., Zhang, X.P., Chung, C.Y., Zeng, M.Q., A comparative study of the porous TiNi shape memory alloys fabricated by three different processes, *Metalurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 37A, 755-761, **2006**.
- [81] Chu, C.L. , Chung, C.Y., Lin, P.H., Wang, S.D., Fabrication and properties of porous niti shape memory alloys for heavy load-bearing medical applications, *Journal of Materials Processing Technology*, 169, 103-107, **2005**.
- [82] Chu, C.L., Li, B., Wang, S.D., Zhang, S.G., Yang, X.X., Yin, Z.D., Preparation of TiNi shape memory alloy porosint by SHS, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 7, 84-87, **1997**.
- [83] Chu, C.L., Lin, P.H., Chung, C.Y., Characterization of transformation behavior in porous Ni-rich NiTi shape memory alloy fabricated by combustion synthesis, *Journal of Materials Science*, 40, 773-776, **2005**.

- [84] Greiner, C., Oppenheimer, S.M., Dunand, D.C., High strength, low stiffness, porous NiTi with superelastic properties, *Acta Biomateriala*, 1, 705-716, **2005**.
- [85] Lagoudas, D.C., Vandygriff, E.L., Processing and characterization of NiTi porous SMA by elevated pressure sintering, *Journal of Intelligent Materials Systems and Structures*, 13, 837-850, **2002**.
- [86] B. Yuan, C.Y. Chung, P. Huang, M. Zhu, Superelastic properties of porous TiNi shape memory alloys prepared by hot isostatic pressing, *Materials Science and Engineering A*, 438-440, 657-660, 2006
- [87] Grummon, D.S., Shaw, J.A., Gremillet, A., Low density open-cell foams in The NiTi system, *Applied Physics Letters*, 82, 2727-2729, **2003**.
- [88] Guoxin, H., Lixiang, Z., Yunliang, F., Yanhong, L., Fabrication of high porous NiTi shape memory alloy by metal injection molding, *Journal of Materials Processing and Technology*, 206, 395-399, **2008**.
- [89] Yuan, B., Zhang, X.P., Chung, C.Y., Zeng, M.Q., Zhu, M., A Comparative study of the porous TiNi shape memory alloys fabricated by three different processes, *Metalurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 37A, 755-761, **2006**.
- [90] Zhu, S.L., Yang, X.J., Fu, D.H., Zhang, L.Y., Li, C.Y., Cui, Z.D., Stress-strain behavior of porous NiTi alloys prepared by powders sintering, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 408, 264-268, **2005**
- [91] Zhu, S.L., Yang, X.J., Hu, F., Deng, S.H., Cui, Z.D., Processing of porous TiNi shape memory alloy from elemental powders by Ar-sintering, *Materials Letters*, 58, 2369-2373, **2004**
- [92] Sadrnezhad, S.K., Arami, H., Keivan, H., Khalifezadeh, R., Powder metallurgical fabrication and characterization of nanostructural porous NiTi shape memory alloy, *Materials and Manufacturing Processes*, 21, 727-735, **2006**
- [93] Zhu, S.L., Yang, X.J., Fu, D.H., Zhang, L.Y., Li, C.Y., Cui, Z.D., Stress-strain behavior of porous NiTi alloys prepared by powders sintering, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 408, 264-268, **2005**
- [94] Yuan, B., Chung, C.Y., Zhang, X.P., Zeng, M.Q., Zhu, M., Control of porosity and superelasticity of porous NiTi shape memory alloys prepared by isostatic pressing, *Smart Materials&Structures*, 14, S201-S206, **2005**.
- [95] Li, B.Y., Rong, L.J., Li, Y.Y., Porous NiTi Alloy prepared from elemental powder sintering, *Journal of Materials Research*, 13, 2847-2851, **1998**.
- [96] Zhao, Y., Taya, M., Kang, Y., Kawasaki, A., Compression behavior of porous NiTi shape memory alloy, *Acta Materiala*, 53, 337-343, **2005**.
- [97] Hakamada, M., Kuromura, T., Chen, Y.Q., Kusuda, H., Mabuchi, M., Sound absorption characteristics of porous aluminum fabricated by spacer method, *Journal of Applied Physics*, 100, **2006**.

- [98] Jiang, B., Zhao, N.Q., Shi, C.S., Du, X.W., Li, J.J., Man, H.C., A Novel method for making open cell aluminum foams by powder sintering process, *Materials Letters*, 59, 3333-3336, **2005**.
- [99] Bram, M., Stiller, C., Buchkremer, H.P., Stover, D., Baur, H., High porosity titanium, stainless steel, and superalloy parts, *Advanced Engineering Materials*, 2, 196-199, 2000.
- [100] Zhang EL, Wang B., On the compressive behaviour of sintered porous coppers with low to medium porosities, *The International Journal of Mechanical Sciences*, 47, 744-756, **2005**.
- [101] Zhao, Y.Y., Fung, T., Zhang, L.P., Zhang, F.L., Lost carbonate sintering process for manufacturing metal foams, *Scripta Materialia*, 52, 295-298, **2005**.
- [102] Li, M., Liu, Y., Ye, J.W., Zhang, L.F., Li, J., Tu, M.J., Process and compressive properties of porous nickel materials, *Powder Metallurgy*, 49, 114- 117, **2006**.
- [103] Laptev, A., Bram, M., Buchkremer, H.P., Stover, D., Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape, *Powder Metallurgy*, 47, 85-92, 2004.
- [104] Esen, Z., Bor, Ş., Processing of titanium foams using magnesium spacer particles, *Scripta Materialia*, 56, 341-344, **2007**.
- [105] Bansiddhi, A., Dunand, D.C., Shape-memory NiTi foams produced by solid-state replication with NaF, *Intermetallics*, 15, 1612-1622, **2007**.
- [106] Bansiddhi, A., Dunand, D.C., Shape-Memory NiTi foams produced by replication of NaCl space-holders, *Acta Biomaterialia*, 4, 1996-2007, **2008**.
- [107] Zhang, Y.P., Yuan, B., Zeng, M.Q., Chung, C.Y., Zhang, X.P., High porosity and large pore size shape memory alloys fabricated by using pore-forming agent (NH₄HCO₃) and capsule-free hot isostatic pressing, *Journal of Materials Processing Technology*, 192-193, 439-442, **2007**.
- [108] Li, D.S., Zhang, Y.P., Ma, X., Zhang, X.P., Space holder engineered porous NiTi Shape memory alloys with improved pore characteristics and mechanical properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 474, L1-L5, **2009**.
- [109] Li, D.S., Zhang, Y.P., Eggeler, G., Zhang, X.P., High porosity and high-strength porous niti shape memory alloys with controllable pore characteristics, *Journal of alloys and Compounds*, 470, L1-L5, **2009**.
- [110] Koçkar B., Özcan H., Çakmak Ş., Shape memory behavior of Ni-rich foam with different porosity percentages, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 0, 1-7, **2012**.
- [111] ASTM F2004 - 05(2010) Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis, **2010**.

- [112] Koçkar, B., Atlı, K.C., Ma, J., Haouaoui, M., Karaman, I., Nagasako, M., Kainuma, R., Role of severe plastic deformation on the cyclic reversibility of a Ti50.5Ni33.7Pd16 high temperature shape memory alloy, *Acta Materiala*, 58, 6411-6420, **2010**

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Şule ÇAKMAK
Doğum Yeri : Kayseri
Medeni Hali : Bekar
E-Posta : sscakmak@gmail.com
Adresi : Harbiye Mah.Nisan Sok. 33/17 Dikmen Çankaya/ANKARA

Eğitim

Lise 1996-1999 Kayseri, Nuh Mehmet Baldöktü Anadolu Lisesi
Lisans 1999-2005 Erciyes Üniversitesi Makine Mühendisliği

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce

İş Deneyimi

2006 - : Milli Savunma Bakanlığı

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Koçkar B., Özcan H., Çakmak Ş., Shape Memory Behavior of Ni-rich Foam with Different Porosity Percentages, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 0, 1-7, **2012**.

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar