

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLARIN
(NİKEL VE DİĞER ELEMENT BAZLI)
ARK ERGİTME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ,
METALURJİK YAPILARININ TAYİNİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elif Zehra EROĞLU

TEMMUZ, 2010

İZMİR

**ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLARIN
(NİKEL VE DİĞER ELEMENT BAZLI)
ARK ERĐTME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ,
METALURJİK YAPILARININ TAYİNİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Metalurji ve Malzeme MühendisliĐi Bölümü**

Elif Zehra EROĞLU

**Temmuz, 2010
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ELİF ZEHRA EROĞLU tarafından **DOÇ. DR. BÜLENT ÖNAY** yönetiminde hazırlanan “**ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLARIN (NİKEL VE DİĞER ELEMENT BAZLI) ARK ERGİTME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ, METALURJİK YAPILARININ TAYİNİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Bülent Önay

Danışman

.....

Jüri Üyesi

.....

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu çalıŐmayı gerçekleŐtirmemde benden bilgi, deneyim ve ilgilerini eksik etmeyen danıŐmanım Doç. Dr. Bülent ÖNAY'a teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans eğitimim süresince ve tez çalıŐmalarım sırasında bana her konuda destek olan ArŐ. Gör. Esra DOKUMACI, ArŐ. Gör. Mustafa EROL ve ArŐ. Gör. Orkut SANCAKOĐLU'na, yardım ve desteklerinden dolayı bölüm arkadaşlarıma ve en önemlisi, iyi ve kötü günümde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme saygı, sevgi ve Őükranlarımı sunarım.

Elif Zehra EROĞLU

ŞEKİL BELLEKLİ ALAŞIMLARIN (NİKEL VE DİĞER ELEMENT BAZLI) ARK ERGİTME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ, METALURJİK YAPILARININ TAYİNİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, NiTi ve Ti-Nb-Al alaşımlarını üretmek ve bunların şekil hafıza özelliklerini incelemektir. Çalışmada, farklı kompozisyonlarda Nikel-Titanyum ve Titanyum-Niyobyum-Alüminyum şekil hafızalı alaşımları vakum ark ergitme metodu ile üretilmiştir. Elde edilen alaşımlardan bazılarında farklı ısıl işlemler uygulanmıştır.

Tüm numunelerin mikroyapı ve kimyasal kompozisyonları sırasıyla, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) incelenmiştir. Ayrıca, X-ışınları difraktometresi (XRD) kullanılarak alaşımların faz yapıları belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Şekil hafızalı alaşımlar, NiTi alaşımları, Ti-Nb-Al alaşımları, Vakum ark ergitme.

PRODUCTION OF SHAPE MEMORY ALLOYS (Ni-BASE AND OTHER ELEMENT-BASE) BY ARC MELTING, INVESTIGATION OF THEIR METALLURGICAL STRUCTURES AND PROPERTIES

ABSTRACT

The aim of this study is to produce NiTi and Ti-Nb-Al shape memory alloys and investigate their behavior. NiTi and Ti-Nb-Al alloys with different elemental compositions were prepared from high purity materials using a vacuum arc melting furnace under a protective environment. Several heat treatment procedures were applied to some of the alloy samples.

Microstructural and compositional properties of the alloys were characterized by optical microscope and energy dispersive X-ray analyzer (EDX) attached to a scanning electron microscope (SEM). In addition, phase structures of the alloys were studied by using a X-ray diffractometer (XRD).

Keywords: Shape memory alloys, NiTi alloys, Ti-Nb-Al alloys, Vacuum arc melting.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|---|--------------|
| YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| ÖZ | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| BÖLÜM BİR – GİRİŞ | 1 |
| BÖLÜM İKİ – ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR VE ŞEKİL HAFIZA ÖZELLİĞİ..... | 3 |
| 2.1 Şekil Hafıza Özelliği ve Martenzitik Faz Dönüşümü | 3 |
| 2.2 Şekil Hafızalı Alaşımların Süperelastik Özelliği | 6 |
| 2.3 Şekil Hafıza Özelliği Gösteren Alaşımlar | 7 |
| BÖLÜM ÜÇ – NİKEL-TİTANYUM ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR VE KULLANIM ALANLARI..... | 9 |
| 3.1 NiTi Faz Diyagramı..... | 9 |
| 3.2 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımın Kristal Yapısı | 10 |
| 3.3 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımların Genel Fiziksel ve Mekanik Özellikleri | 11 |
| 3.4 Alaşımdaki Nikel Oranının Martenzitik Dönüşüm Sıcaklığına Etkisi..... | 12 |
| 3.5 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımların Kullanım Alanları | 13 |

| | |
|--|-----------|
| BÖLÜM DÖRT – Ti-Nb-Al ALAŞIMLARI | 18 |
| BÖLÜM BEŞ –DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 21 |
| 5.1 NiTi İkili Sistemiyle İlgili Çalışmalar..... | 21 |
| 5.1.1 NiTi Sistemiyle İlgili Ön Çalışmalar..... | 21 |
| 5.1.2 Yeni NiTi Alaşımının Üretimi..... | 22 |
| 5.1.2.1 Alaşım Örneklerinin Hazırlanması | 23 |
| 5.1.2.2 Ergitme İşlemi..... | 24 |
| 5.2 Ti-Nb-Al Üçlü Sistemiyle İlgili Çalışmalar | 28 |
| 5.2.1 Ti-Nb-Al Alaşımının Üretimi..... | 29 |
| 5.3 Üretilen Alaşımın Karakterizasyonu..... | 29 |
| 5.3.1 Numune Hazırlama İşlemleri..... | 29 |
| 5.3.2 Zımparalama, Parlatma ve Dağlama..... | 30 |
| 5.3.3 Optik Mikroskop..... | 31 |
| 5.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektrometresi..... | 31 |
| 5.3.5 X-Işınları Difraktometresi | 31 |
| 5.3.6 Diferansiyel Termal Analiz/Termo Gravimetrik Analiz | 32 |
| 5.3.7 Fırınlar | 32 |
| BÖLÜM ALTI –DENEYSEL SONUÇLAR..... | 33 |
| 6.1 Ni-Ti Alaşımının Karakterizasyonu | 33 |
| 6.1.1 Optik Mikroskop Çalışmaları | 33 |
| 6.1.2 SEM/EDS Çalışmalar | 35 |
| 6.2. Alaşımlara Uygulanan Isıl İşlemler..... | 36 |
| 6.3. Alaşımın Isıl İşlem Sonrası Karakterizasyonu | 38 |
| 6.3.1. Optik Mikroskop Çalışmaları | 38 |
| 6.3.2 SEM Çalışmaları..... | 40 |

| | |
|--|-----------|
| 6.3.3 XRD Çalışmaları | 42 |
| 6.4. NiTi Alaşımlarının Şekil Hafıza Özelliğinin İncelenmesi | 48 |
| 6.5. Alaşımların DTA/TG Çalışmaları | 50 |
| 6.6. Titanyum-Niyobiyum-Alüminyum Alaşımlarının Karakterizasyonu | 52 |
| BÖLÜM YEDİ –GENEL SONUÇLAR | 58 |
| KAYNAKLAR | 60 |

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Şekil hafızalı alaşımlar (ŞHA), uygulanan ısı işlem ve mekanik deformasyon sonrasında eski şekline veya boyutuna geri dönebilme yeteneğine sahip, metalik malzemelerdir. Bu alaşımların temel özelliği düşük sıcaklık fazı-martenzit ve yüksek sıcaklık fazı-östenit formunda kararlı, iki farklı faz yapısı göstermeleridir.

Şekil hafızalı dönüşüm ilk defa altın-kadmiyum (Au-Cd) alaşımlarında yapılan araştırmalar sırasında 1932 yılında Chang ve Read tarafından tespit edilmiştir. 1938'de ise, pirinç malzemelerde de olduğu gözlenmiştir. 1951 yılında ise Au-Cd alaşımlı bir çubukta şekil hafıza özelliği tespit edilmiştir. Bundan sonra 1962'de Buehler ve arkadaşları tarafından 50Ni- 50Ti kompozisyonlu nikel-titanyum (NiTi) alaşımlarında şekil hafıza etkisinin olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmaların ardından sözü edilen alaşımların hem ticari kullanımına, hem de metalurjik araştırmalarına hız verilmiştir (Batra, 1999).

Şekil hafızalı alaşımlar, 1960 ve 1970'lerde nikel ve bakır esaslı şekil hafızalı alaşımların keşfine kadar fazla uygulama alanı bulamamıştır. Teknolojinin gelişimine paralel olarak bakır ve nikel esaslı alaşımların üretim yöntemlerinin gelişmesi, alaşımların fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmiş, endüstriyel alanda daha kullanılabilir hale getirmiştir. Bu alaşımlar özellikle son 20 yıl içerisinde ileri teknoloji malzemeler sınıfına girmiştir.

1980'lerde yangın alarmları gibi çok farklı sahalarda kullanılmaya başlanmıştır. Geleneksel çift-metal termostatlardan daha güvenilir ve uzun ömürlü olduğundan; merkezi ısıtma sistemlerinde ve seralarda da kullanılmaya başlanmıştır. Şekil hafızalı alaşımların şekil değiştirme anında oluşturdukları yüksek güçleri Japon Şekil Hafızalı Alaşımlar Birliği tarafından kayaların parçalanmasında kullanılmasını, alaşımların hafifliği ise NASA'nın uzay araştırmalarında aynı işlemi görmek üzere ağır makinelerin yerine şekil hafızalı alaşımların tercih edilmesini sağlamıştır. 1994 yılında Mars gezegenine gönderilen Pathfinder mobil robotu üzerinde güneş

panellerinin kapak hareketini sağlaması için yine şekil hafızalı alaşımlar kullanılmıştır.

Şekil hafızalı alaşımlar, tıp alanında (ortodontik diş telleri, endodontik uygulamalarda kullanılan aletler, damar tıkanıklıklarının ameliyatsız tedavisinde kullanılan stentler, ortopedik bağlantı elemanları), robot ve hareketlendirici teknolojisinde, uzay araçları, sönümlenme elemanları, elektrik bağlantıları ve ince film uygulamaları gibi mikro-elektro-mekanik sistemlerde çok geniş uygulama alanları bulmuştur (Dilibal, 2005).

Bu çalışmanın amacı; uzun süreden beri bilinen Nikel-Titanyum (NiTi) alaşımları ile yakın zamanda çalışılmaya başlanan Titanyum-Niyobyum-Alüminyum (Ti-Nb-Al) alaşımlarını temel alan ŞHA'ı üretmek ve bunların şekil hafıza özelliklerini incelemektir. Çalışmada, farklı kompozisyonlardaki NiTi ve Ti-Nb-Al şekil hafızalı alaşımlar vakum ark ergitme (VAM) metodu ile üretilmiştir. Üretilen alaşımlardan bazılarında farklı ısıl işlemler uygulanmıştır. Tüm numunelerin mikroyapı ve kimyasal kompozisyonları sırasıyla, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) incelenmiştir. Ayrıca, X-ışınları difraktometresi (XRD) kullanılarak alaşımların faz yapıları belirlenmiştir. Seçilmiş bazı örneklerin faz dönüşüm (martenzit-östenit) sıcaklığının belirlenebilmesi için DTA analizleri yapılmıştır.

BÖLÜM İKİ

ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR VE ŞEKİL HAFIZA ÖZELLİĞİ

Şekil Hafızalı Alaşımlar terimi, dış etkenlerden dolayı bozulan geometrisinin, uygun bir ısı işlem uygulanarak eski şekline veya boyutuna geri döndürülebildiği malzemeler için kullanılır. Bu malzemeler kristal yapılarında meydana gelen martenzit ve östenit faz dönüşümleri sonucunda şekil değişimi yapabilirler. Yüksek sıcaklıkta östenit fazında olan malzeme, düşük sıcaklıkta martenzit yapıya sahip olduktan sonra üzerine uygulanan kuvvet altında şekil değiştirir (deformasyon) ve daha sonra tekrar ısıtıldığında yüksek sıcaklık fazı olan östenit fazına geçerek deformasyon öncesi orijinal şekline döner. Sadece ısıtılması sonucunda eski şekline dönebilenler “tek yönlü” şekil hafızaya sahip malzemeler olarak tanımlanırken, hem düşük hem de yüksek sıcaklıktaki şekillerine geri dönüş yapabilenleri “iki yönlü” şekil hafızalı malzemeler olarak tanımlanmaktadır.

2.1 Şekil Hafıza Özelliği ve Martenzitik Faz Dönüşümü

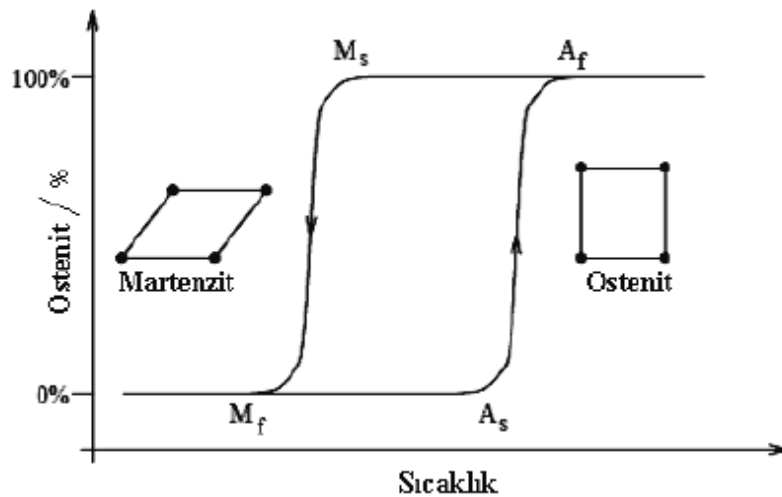
Martenzitik faz dönüşümü, difüzyonsuz bir katı hal faz dönüşümüdür. Bu dönüşüm termoelastik ve süperelastik martenzitik dönüşüm olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

Şekil hafızalı alaşımlarda martenzitik dönüşümün termoelastik olması, alaşımda sıcaklığın düşmesi ile martenzit faz bölgelerinin oluşması ve büyümesi, sıcaklığın artmasıyla da büyüme yönünün tam tersi yönde kaybolması olarak açıklanabilir. Yüksek sıcaklık fazının (östenit fazı) kafes yapısı çoğunlukla kübiktir, martenzit fazının kafes yapısı ise düşük simetri özelliği gösterir. Sözü edilen yapılara ait kafes yapısı gösterimlerine Şekil 2.1’de yer verilmiştir (Dilibal, 2005).

Atomların yer değiştirme miktarı çok büyük olmamasına rağmen, her birinin hacimsel yönde aynı doğrultuda taşınmasından dolayı, dönüşüm sonucunda makroskopik bir şekil değişimi gerçekleşir. Sonuç olarak şekil hafızalı alaşımlar,

normal metal ve alaşımlardan farklı niteliklere sahip olan şekil hafıza etkisi ve süperelastisite gibi özellikler gösterirler (Toptaş ve Akkuş, 2007).

Şekil 2.1’de gösterildiği gibi ŞHA’da östenit ve martenzit fazları arasındaki dönüşümler bir sıcaklık aralığında tamamlanmaktadır. Dönüşüm sırasında östenit fazı oluşumunun başladığı sıcaklık A_s , bittiği sıcaklık da A_f olarak gösterilmektedir. Benzer şekilde, martenzit fazı oluşumunun başladığı sıcaklık M_s , bittiği sıcaklık da M_f olarak isimlendirilmektedir. Faz dönüşümlerinin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının farklı olmalarından dolayı dönüşüm sırasında “histerezis” bölgesi ortaya çıkar. Bu bölgenin şekli ŞHA’ın kompozisyonuna göre değiştiği ve A_s - A_f ve M_s - M_f sıcaklıkları arasında alaşımların martenzit ve östenit fazlarını içeren karışık bir yapıya sahip oldukları gözlenmiştir.

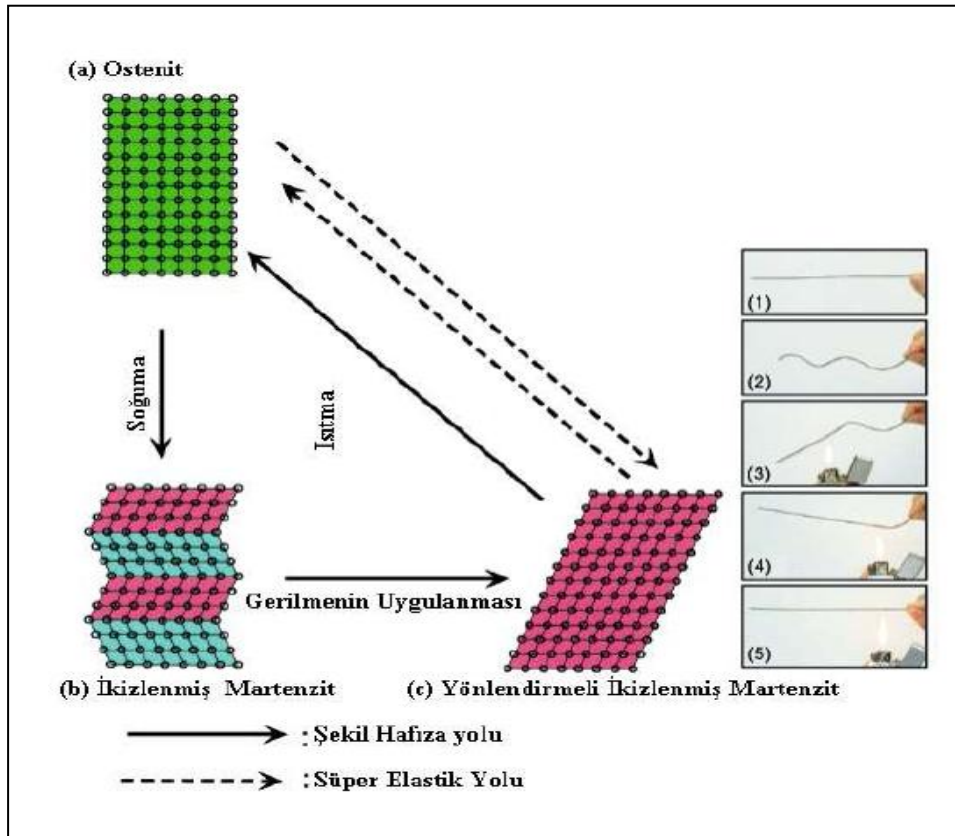


Şekil 2.1 Şekil hafızalı alaşımların faz dönüşüm sıcaklıkları ve oluşan histerezis bölgesi (Toptaş ve Akkuş, 2007).

Kristal yapılı malzemelerde atomların düzgün ve sıralı halde dizilmeleriyle kafes yapıları ve birim hücreler ortaya çıkmaktadır. Malzemelerin mekanik veya termal gerilmeler altında kalmasıyla atom dizilmelerinde değişiklikler oluşur. Atom dizilişlerinin dislokasyonların hareket etmesiyle değil de, atom sıralarının belirli bir düzleme göre olan uzaklıklarına orantılı olarak ilerlemeleri sonucunda oluşan değişiklikler “ikizlenme” olarak bilinir. ŞHA’da östenit fazının martenzit fazına dönüşümü sırasında da “ikizlenmeler” ortaya çıkar. Ayrıca, martenzit fazına mekanik

yüklerin uygulanması sonucunda malzeme yapısı içerisindeki “ikizlenmeler” belli bir şekilde yönlendirilebilirler (Callister, 2003). Dolayısıyla, “yönlendirmeli ikizlenmiş martenzit” oluşumu ŞHA için önemli bir deformasyon mekanizması olarak kabul edilmektedir. Şekil 2.2’de bu deformasyon mekanizması şematik olarak gösterilmiştir.

ŞHA’ın Şekil 2.2’de kalın çizgilerle gösterilen işlemler sırasındaki davranışları “termoelastik” davranışlar olarak bilinmektedir. Aynı şekilde kesik çizgilerle gösterilen işlemler sırasındaki davranışları ise “termoelastik olmayan” veya “süperelastik” davranış olarak bilinir.



Şekil 2.2 Şekil hafıza etkisi (Toptaş ve Akkuş, 2007).

Martenzit, oldukça düşük bir gerilme değerinde dahi bir miktar deformasyon gösterecek şekilde kolaylıkla şekillendirilebilmektedir. Oysa yüksek sıcaklık fazı olan östenit daha fazla akma dayanımına sahip olduğundan, kolayca deforme edilemez. Östenit fazda iken harici bir ısıtma veya deformasyon ile geri kazanılabilir

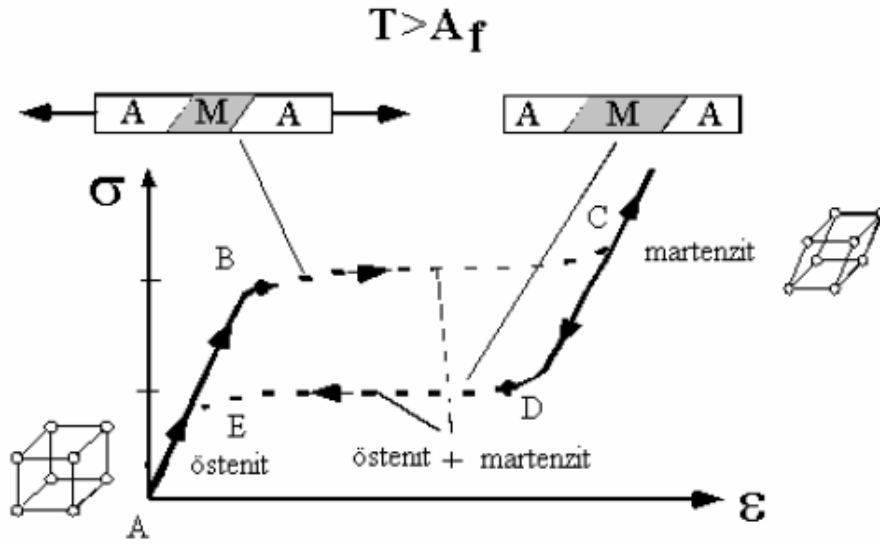
bir şekil değişimi sağlanamaz. Çünkü yapıda faz değişimi meydana gelmemektedir (Toptaş ve Akkuş, 2007).

2.2 Şekil Hafızalı Alaşımların Süperelastik Özelliği

Şekil hafızalı alaşımlarda görülen süperelastik özellik, şekil hafıza özelliğinde olduğu gibi martenzitik faz dönüşümü sonucu oluşan bir özelliktir.

Şekil hafızalı alaşımlarda martenzitik dönüşümün A_f sıcaklığı üzerinde ve mekanik yükler altında oluşması sonunda malzeme yapısında gerilmenin neden olduğu martenzit fazı ortaya çıkar. Dolayısıyla, tümüyle östenitik yapıdaki şekil hafızalı alaşım gerilmeye maruz bırakılırsa, alaşımda martenzitik dönüşüm sırasında deformasyon da meydana gelir. Gerilmenin kaldırılmasıyla malzemede tekrar östenit fazı oluşur ve malzeme elastik olarak tekrar eski haline döner. Bu tür “süperelastik” davranış sonucunda malzemede kalıcı (plastik) değişim olmaksızın % 8’e varan elastik şekil değişimleri görülebilir.

Şekil hafızalı alaşımların süperelastik özelliğinin kullanılabilmesi için alaşımın sıcaklığının östenit sıcaklığı üzerinde olması ön koşuldur. Bu şartı endüstriyel uygulamalarda sağlamak için A_f değeri oda sıcaklığının üzerinde olan alaşımlar seçilir. Örneğin, süperelastik özellikleri nedeniyle diş telleri olarak geliştirilen NiTi alaşımlarının A_f sıcaklığı -5 ile 10°C arasında bulunmaktadır. Böylece ağız içi kullanımlarda alaşım her zaman A_f sıcaklığı üzerinde bulunur. Şekil 2.3’te ŞHA’ların süperelastik özellik gösterdiği $A_f - M_d$ (Gerilmenin neden olduğu martenzit) bölgesi gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Şekil hafızalı alaşımlarda süperelastik özellik

2.3 Şekil Hafıza Özelliği Gösteren Alaşımlar

Şekil hafızalı alaşımlarla ilgili bilinen ilk inceleme 1932 yılında Chang ve Read tarafından Au-Cd alaşımları üzerinde yapılmıştır. Bu çalışmada, alaşımların şekil değişimi döngüsü metalografik inceleme ve öz direnç değişimlerine dayanılarak açıklanmıştır. 46,5-50,0 (at.%) Cd oranına sahip Au-Cd alaşımının martenzitik dönüşüm sıcaklığının 30°C ile 100°C arasında olduğu görülmüştür.

1938'de şekil hafıza özelliği %(at.) 37,8 / 40,6 Zn olan bakır-çinko alaşımlarında görülmüştür. Bunu izleyen yıllarda diğer bakır ve demir alaşımlarında (Cu-Au-Zn, Cu-Al-Ni, Cu-Sn, Cu-Mn, Fe-Mn-Si, Fe-Pt, Fe-Pd) ve 1962 yılında da eşatomik orandaki NiTi alaşımlarında şekil hafıza özelliği tespit edilmiştir.

Günümüzde ticari amaçlarla en fazla kullanılan şekil hafızalı alaşımlar NiTi alaşımları ve bakır esaslı alaşımlarıdır. Bu alaşımların yanında gümüş, altın, alüminyum, çinko gibi farklı elementlerin de bulunduğu birçok şekil hafızalı alaşımlar da bulunmaktadır. Ancak bunların ticari açıdan önemleri yukarıda bahsedilen alaşımlara göre daha düşüktür.

Tablo 2.1 Bazı şekil hafızalı alaşımların bileşimi, martenzitik dönüşüm sıcaklıkları ve sıcaklık histerezisleri (Batra, 1999)

| Alaşım | Bileşim Oranı (at.) | Martenzitik Dönüşüm Sıcaklığı Ms (°C) | Histerezis Af-Ms |
|---------------------|----------------------------|--|-------------------------|
| Ag-Cd | % 44 / 49 Cd | -190 ile -50 arası | ~ 15 |
| Au-Cd | % 46,5 / 50,0 Cd | 30 ile 100 arası | ~ 15 |
| Bakır Esaslı | | | |
| Cu-Zn | % 37,8 / 40,6 Zn | -180 ile -10 arası | ~ 10 |
| Cu-Au-Zn | %23~28 Au , %45~47 Zn | -140 ile 100 arası | ~ 35 |
| Cu-Al-Ni | % 14 Al , % 3,5 Ni (ağ.) | -150 ile 200 arası | ~ 35 |
| Cu-Sn | ~ % 15 Sn | -120 ile 30 arası | ~ 10 |
| Cu-Mn | % 5 / 35 Cu | -250 ile 180 arası | ~ 25 |
| Nikel Esaslı | | | |
| Ni-Ti | % 49-51 Ni | -50 ile 100 arası | ~ 30 |
| Ni-Al | % 36-38 Al | -180 ile 100 arası | ~ 10 |
| Demir Esaslı | | | |
| Fe-Mn-Si | % 32 Mn, % 6 Si | -200 ile 150 arası | ~100 |
| Fe-Pt | % 25 Pt | ~ -130 | ~ 4 |
| Fe-Pd | % 30 Pd | ~ -100 | |

Nikel esaslı alaşımların bakır esaslı alaşımlara göre daha yüksek oranda şekil hafıza ve süperelastik özellik göstermesinden dolayı NiTi şekil hafızalı alaşımlar dünyada ticari açıdan en fazla ilgi uyandıran malzemelerden olmuştur. Bu konuda yapılan literatür araştırmaları, başta A.B.D., Japonya ve Çin olmak üzere birçok ülkede ŞHA'nın üretimi ve endüstriyel kullanımları üzerine oldukça fazla çalışmanın yapıldığını göstermiştir. NiTi şekil hafızalı alaşımların faz diyagramı, fiziksel ve mekanik özellikleri ile alaşımların kullanım alanları Bölüm Üç'te detaylı olarak incelenmiştir (Dilibal, 2005).

BÖLÜM ÜÇ

NİKEL-TİTANYUM ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR VE KULLANIM ALANLARI

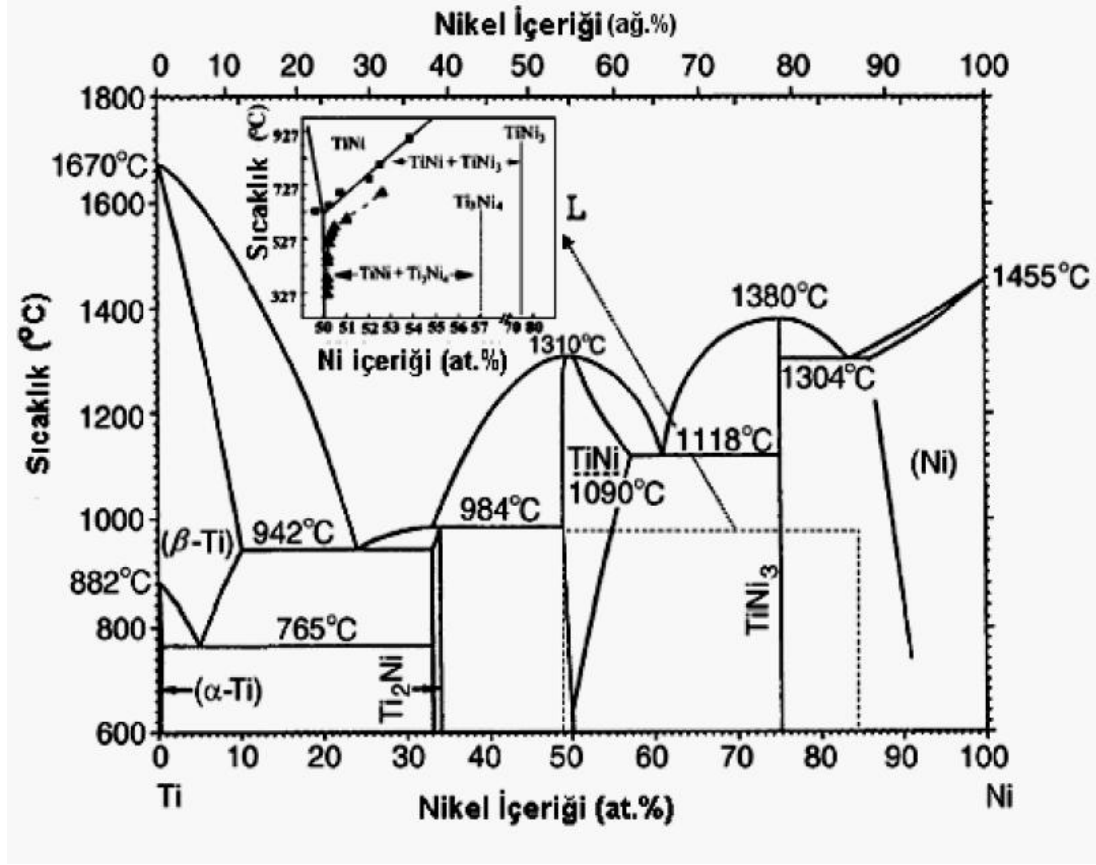
Nikel-Titanyum (NiTi) alaşımlarında şekil hafıza etkisinin keşfi, 1962'de W.J.Buehler ve arkadaşları tarafından A.B.D. Deniz Savaş Araçları Laboratuvarı'nda gerçekleşmiştir. Yüksek mekanik hafıza özelliği gösteren ve ticari ismiyle Nitinol (Ni-Ti Naval Ordnance Laboratory) olarak adlandırılan bu alaşımın faz diyagramı, genel fiziksel, mekanik özellikleri, kristal yapısı ve kullanım alanları bu bölümde incelenmiştir.

3.1 Nikel-Titanyum Faz Diyagramı

Şekil 3.1'deki titanyum-nikel faz diyagramı incelendiğinde at.%50 nikel bölgesinde titanyum ve nikel atomlarından meydana gelen intermetalik NiTi fazının oluştuğu görülür. Saf titanyumun ergime sıcaklığı 1670°C, saf nikelin de 1455°C olmasına karşılık NiTi fazının ergime sıcaklığı 1310°C'dir. NiTi intermetalik yapısı 630°C'den itibaren NiTi ara fazı oluşturur. Bu faz içinde Ni elementinin çözünürlüğü yaklaşık 700°C'den başlayarak artar ve 1183°C'de en yüksek değerine (at.%55) ulaşır. Nitinol olarak bilinen ŞHA'nın yapısında bu intermetallik faz bulunmaktadır.

NiTi fazı içeren ve nikelce zengin olan alaşımlara (at.%50-55) uygulanan yaşlandırma ısıl işlemleri sonucunda NiTi matris fazının içerisinde dağılmış olarak $TiNi_3$ ve Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluştuğu ve bu çökeltilerin malzemenin "şekil hafıza" özelliklerini etkilediği literatürde raporlanmıştır. Örneğin, homojenleşme için 800°C ile 900°C arasında bir süre bekletildikten (çözeltiye alındıktan) sonra, 550°C'nin altında yaşlandırma işlemi yapılmasıyla ortaya çıkan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin NiTi fazının çift yönlü şekil hafıza özelliği göstermesinde önemli rol oynadığı bilinmektedir (Otsuka vd., 2002). Fakat benzer ısıl işlemlerin intermetalik NiTi içeren ve nikelce fakir (at.%49,5-50) alaşımlarda yapılması sonucunda ise, NiTi matris içerisinde oluşan Ti_2Ni çökeltilerinin miktarının oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, faz diyagramında da görüldüğü gibi, Ti elementinin

TiNi fazı içerisindeki çözünürlüğünün Ni gibi sıcaklıkla önemli miktarda artmamasıdır.



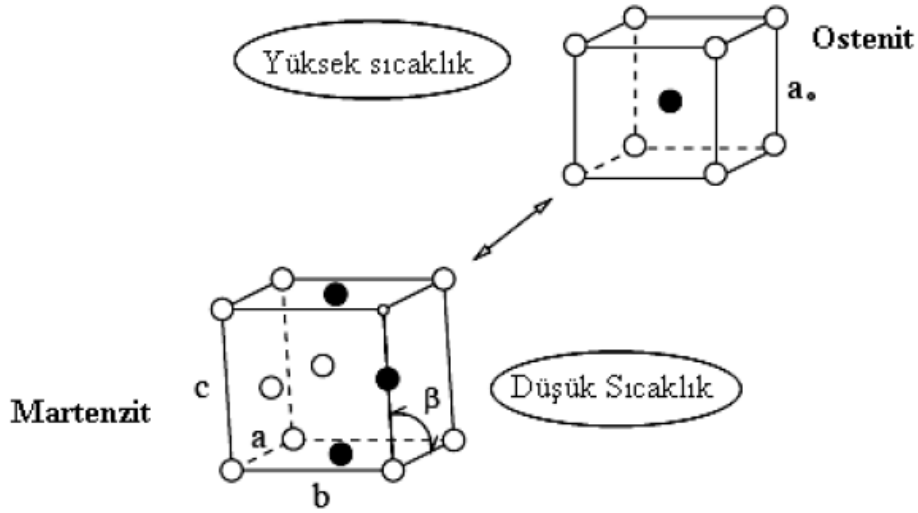
Şekil 3.1 Ti-Ni Faz Diyagramı (Massalski vd., 1990)

3.2 Nikel-Titanyum Şekil Hafızalı Alaşımının Kristal Yapısı

Nikel ve titanyum içeren ŞHA'ları östenit fazındayken hacim merkezli kübik kristal yapıya sahiptirler. Östenit fazından martenzit fazına geçiş sonrası kristal yapı monoklinik yapıya dönüşmektedir. Östenit fazda kafes parametresi $a_0=2.99\text{Å}$ 'dur. Martenzit fazdaki monoklinik yapı için kafes parametreleri ise $a=2.88\text{Å}$, $b=4.12\text{Å}$, $c=4.62\text{Å}$ ve $\beta=96.8^\circ$ dir.

Östenit fazından martenzit fazına geçiş sırasında veya rombohedral yapıda bir ara faz (R fazı) da görülebilir. Rombohedral yapının oluşmasına neden olan faktörler yaşlandırma, alaşımın aşırı nikel içermesi, termomekaniksel işlemler ve termal

döngüler olarak sıralanabilir. Rombohedral fazın yapıda bulunması şekil hafızalı alaşımın histerezis bölgesinde 1–2°C’lik bir artışa sahip olmasını sağlamaktadır. Bu durum çabuk şekil değişimi gerektiren kullanım alanlarında avantaj sağlamaktadır (Vural ve Erdinç, 2008).



Şekil 3.2 Nitinol Alaşımlarında Faz Dönüşümleri

3.3 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımların Genel Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

NiTi şekil hafızalı alaşımların fiziksel ve mekanik özellikleri yüksek değerlere sahiptir. Östenit ve martenzit yapıda olma durumuna göre de sahip oldukları değerler değişmektedir. Bu özelliklerden bazıları Tablo 3.1’de belirtilmiştir.

Seçilen malzemenin sertliğini düşürerek martenzitin deforme edilebilmesini kolaylaştırmak amacıyla uygun ısıl işlemler yapılır ve böylece daha dayanıklı ve kararlı östenitik bir yapı ile hem ısıtma hem de soğutma durumunda iki yönlü şekil hafıza davranışı yaratılabilir (Akdoğan ve Nurveren, 2003).

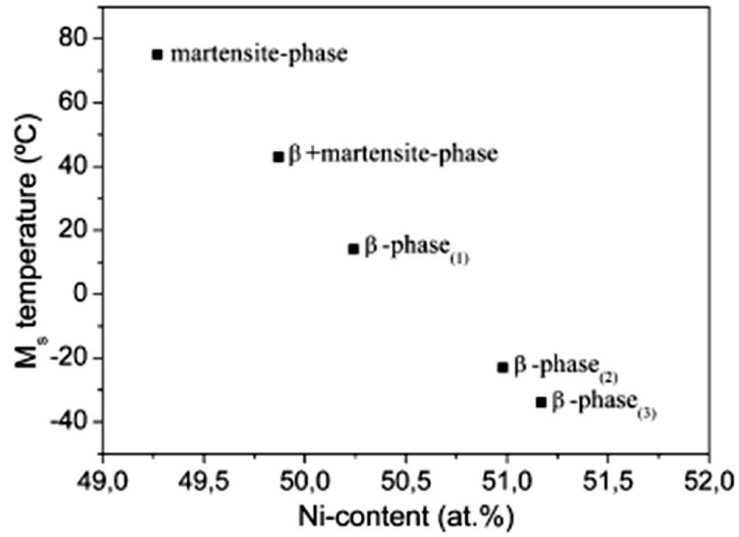
Tablo 3.1 NiTi ŞHA'nın Özellikleri (Akdoğan ve Nurveren, 2003)

| Özellik | Değer | |
|--|---|---------|
| Erime sıcaklığı (°C) | 1300 | |
| Yoğunluk (g/cm ³) | 6.45 | |
| Elektrik direnci (mikro-ohm.cm) | <i>Östenit</i> | 100 |
| | <i>Martenzit</i> | 70 |
| Isıl iletkenlik (W/cm.°C) | <i>Östenit</i> | 18 |
| | <i>Martenzit</i> | 8.5 |
| Korozyon direnci | 300 serisi paslanmaz çeliklere veya titanyum alaşımlarına yakın | |
| Elastisite modülü (GPa) | <i>Östenit</i> | 83 |
| | <i>Martenzit</i> | 28~41 |
| Akma dayanımı (MPa) | <i>Östenit</i> | 195~690 |
| | <i>Martenzit</i> | 70~140 |
| Maksimum çekme dayanımı (MPa) | 895 | |
| Dönüşüm sıcaklığı (°C) | -200~110 | |
| Dönüşüm sırasındaki gizli ısı (kJ/kg.atom) | 167 | |
| Şekil hafıza deformasyon miktarı (%) | Maksimum 8,5% | |

3.4 Alaşımdaki Nikel Oranının Martenzitik Dönüşüm Sıcaklığına Etkisi

NiTi alaşımlardaki nikel ve titanyum oranları alaşımın faz dönüşüm sıcaklığını büyük oranda değiştirmektedir. Özellikle atomik olarak % 48-52 nikel oranının bulunduğu aralıkta, % 0,1'lik bir artış martenzit başlangıç (*Ms*) sıcaklığını 10°C'den fazla azaltmaktadır. Atomca % 50 nikel oranından itibaren nikel oranı arttıkça *Ms* sıcaklığı oda sıcaklığına doğru yaklaşmakta, atomca nikel oranı % 51 ve üzeri oranlara çıktığında ise 0°C ve altı sıcaklıklara düşmektedir.

Şekil 3.3'te, atomik olarak % 49-52 nikel içeren alaşımlar için yapılan deneysel çalışmalarda nikel oranındaki değişimlerin martenzit başlangıç (*Ms*) sıcaklığına olan etkisi gösterilmektedir (Arciniegas, Casals, Manero, Peñna ve Gil, 2007).

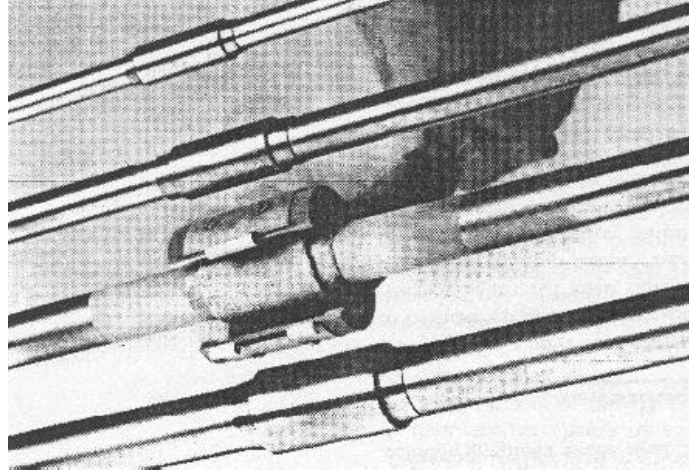


Şekil 3.3 Ms sıcaklığının NiTi alaşımlarındaki Ni oranına bağlı olarak değişimi (Arciniegas, Casals, Manero, Peña ve Gil, 2007)

3.5 Nikel-Titanyum Şekil Hafızalı Alaşımların Kullanım Alanları

Şekil hafızalı alaşımların kullanım alanları genel olarak endüstriyel ve tıp uygulamaları olarak iki grupta incelenebilir. 2005 yılına kadar NiTi ŞHA ile ilgili olarak başta endüstri ve tıp alanı olmak üzere çeşitli alanlarda 15.000'in üzerinde patent alınmıştır.

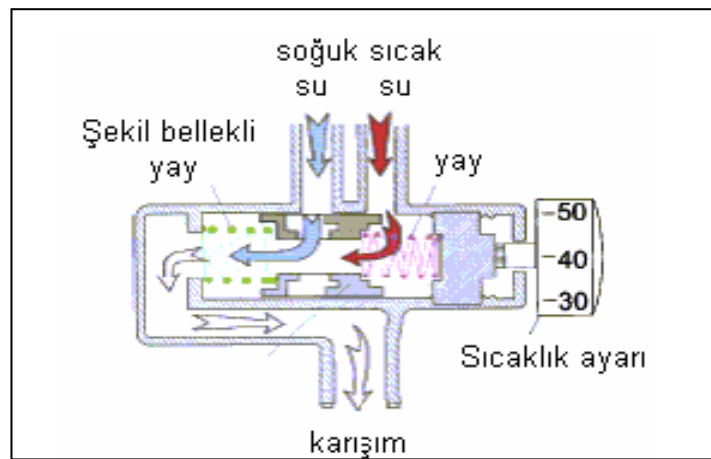
Şekil hafızalı alaşımlardan NiTi alaşımının ilk kullanılma yerlerinden biri, 1969'da F-14 Jet uçaklarında hidrolik boru bağlama bilezikleri olmuştur. Hidrolik borular, bağlantı yapmak için standart kaynak tekniklerinin kullanılması zor olan uçağın alüminyum gövdesine çok yakın bölgelerdedir. Şekil hafıza özelliğine sahip bilezik, sıvı nitrojen içerisinde martenzit fazda bulunurken çıkartılıp hidrolik boru üzerine takıldığında ortam sıcaklığına ulaşmasıyla oda sıcaklığındaki şekline dönerek daralır ve hidrolik boru üzerine sıkı bir şekilde oturur. Endüstride benzer uygulamalar birbirlerine bağlantıları zor olan parçaların birleştirilmesi yapılmaktadır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Hidrolik boru bağlama bileziği olarak Nitinol'un kullanılması (Dilibal, 2005)

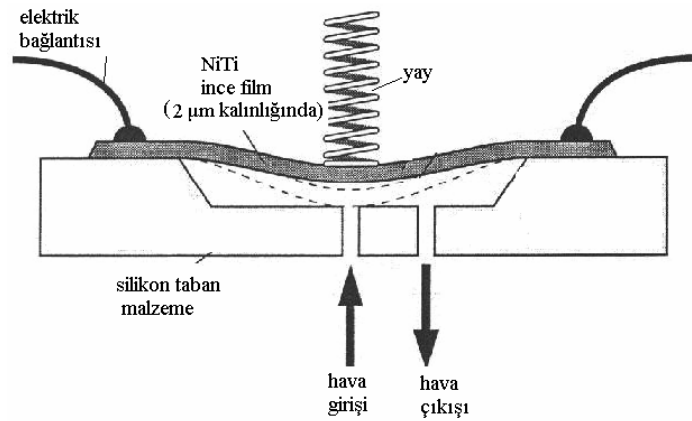
Bu alaşımların uzay anten sistemlerinde kullanımları da bulunmaktadır. Düşük sıcaklıkta şekli değiştirilerek paket olarak belli bir bölgeye ulaştırılan antenin bozuk şekli ısıtılması ile normal anten şekline dönüşebilmektedir.

NiTi alaşımlarının yay malzemesi olarak kullanıldığı endüstriyel uygulamalar da bulunmaktadır. Şekil 3.5'te görüldüğü gibi su gibi bir akışkanın debisini kontrol eden bir valf içerisinde bulunan yaylar, sıvının sıcaklığına bağlı olarak şekil değişimine uğrarlar. Böylece, soğuk ve sıcak su akışı yaya bağlı kayan bir parça vasıtasıyla kontrol edilebilmektedir.



Şekil 3.5 Çıkış sıcaklığı ayarlanabilir akışkan sıvı valfi (Otsuka ve Wayman, 1998)

Küçük ölçekli elektro-mekanik düzeneklerin ve sistemlerin kullanıldığı uygulamalarda da ince film formundaki ŞHA'nın özellikle mikro hareketlendiriciler olarak kullanımı sürekli olarak artmaktadır. Şekil 3.6'da NiTi ince film kullanılarak oluşturulan bir mikro valf gösterilmiştir. NiTi alaşımın termomekanik şekil hafıza özelliğinden yararlanarak hava giriş ve çıkışı düzenli olarak kontrol edilmektedir. İnce filmin A_f sıcaklığı üzerine ısınarak yukarı doğru hareketiyle valf açılmakta, yayın aşağı doğru itme hareketi ile valf tekrar kapanmaktadır. Bu döngü 15 milisaniye gibi kısa bir sürede tamamlanabilmektedir.

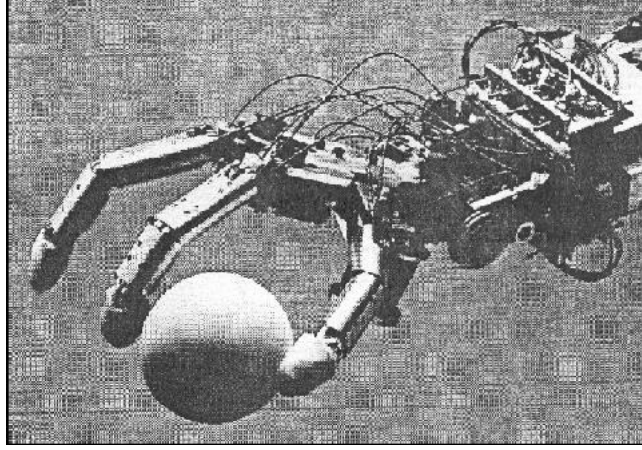


Şekil 3.6 NiTi ince film kullanılarak oluşturulan mikro valf
(Otsuka ve Wayman, 1998)

Şekil hafızalı alaşımların süperelastik özelliğinin de endüstriyel olarak uygulamaları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları, cep telefonu anteni, gözlük çerçevesi gibi kullanımları sırasında kolaylıkla plastik şekil değişimine uğrayabilecek olan parçalardır. Şekil hafızalı alaşımların yapılmasıyla bu ürünlerin daha hafif ve korozyona dayanıklı olmaları sağlanmıştır.

Şekil hafızalı alaşımların, gelişmekte olan robotik uygulamalardaki kullanımları da artmaktadır. Yakın zamanda insan eline benzer biyomekanik robot el tasarımları ve mikro tutucu tasarımları üzerine alınmış çok sayıda patent bulunmaktadır. Bu tasarımlar arasında en tanınmış olanı Hitachi Ltd. tarafından geliştirilen *Hitachi Robot El*'dir (Şekil 3.7). Dört parmaklı olan bu robot elde 0.02 - 0.035 mm çaplarında NiTi teller kullanılmıştır. Her parmak içerisinden dört farklı NiTi tel geçmektedir. Devre kapandığında parmaklar içindeki tellerin ısınması ile şekilleri

değişmekte dolayısıyla parmakların kapanması sağlanmaktadır. Devre açıldığında ise tellerin soğumasıyla parmaklar açılmaktadır.

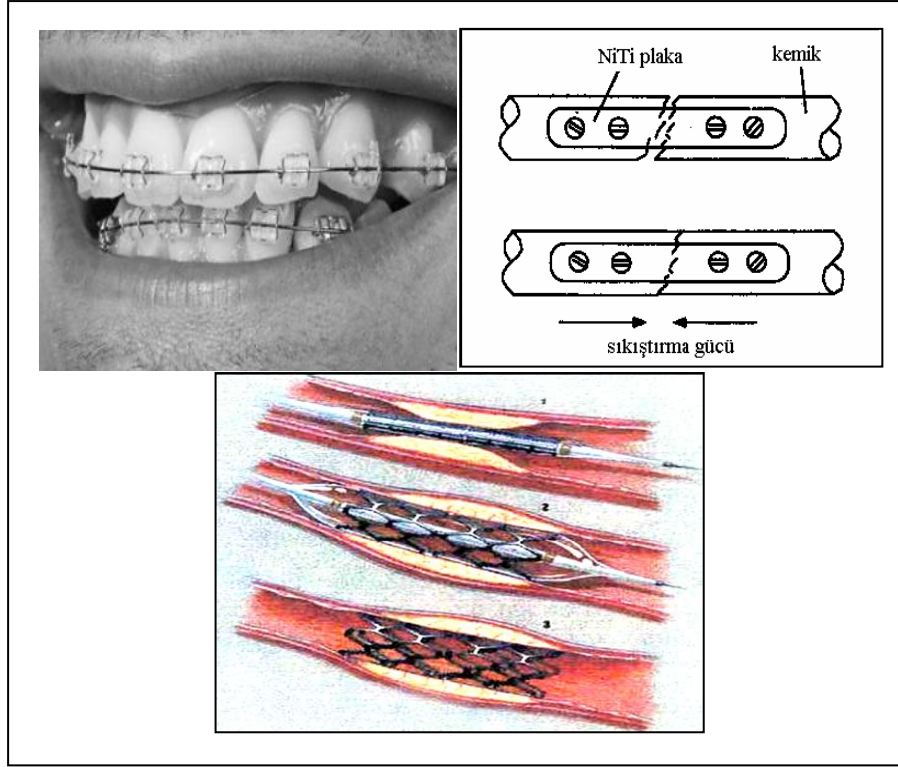


Şekil 3.7 NiTi teller kullanılarak geliştirilen Hitachi Robot El (Dilibal, 2005)

İnsan bedenine biyolojik uyumu yüksek olan NiTi şekil hafızalı alaşımların, diş hekimliğinde ortodontik diş telleri ve endodontik döner kök kanalı aletleri, kardiyolojik uygulamalarda kalp damar tıkanıklığını açan stentler, ortopedide de implantlar olarak kullanımları da sürekli olarak artmaktadır.

Ortodontik diş telleri ŞHA'ların süperelastik özelliğini kullanarak çarpık dişlere düşey doğrultuda kuvvet uygulayarak uygun aralıklara sahip olmaları amacıyla kullanılmaktadır (Kumar ve Lagoudas, 2008). NiTi alaşımlarının diş hekimliğindeki çalışmalara bir başka etkisi de süperelastik davranışından dolayı bu alaşımların döner kök kanalı aletleri olarak kullanılmasıyla endodontik tedavilerin daha hızlı yapılabilir duruma gelmesidir.

ŞHA'ın ortopedik kullanımıyla ilgili bir örnek Şekil 3.8'de gösterilmektedir. Kırılmış olan kemiğe vidalanan NiTi plakalar vücut sıcaklığında şekil değiştirerek kemiğe sıkıştırma yönünde kuvvet uygular ve kırık kemiğin birleşmesini sağlar (Otsuka ve Wayman, 1998).



Şekil 3.8 (a) Ortodontik diş telleri, (b) kemiğe vidalanan NiTi plakalar, (c) damar stent

BÖLÜM DÖRT

TİTANYUM-NİYOBYUM-ALÜMİNYUM ALAŞIMLARI

Şekil Hafızalı Alaşımlar olarak adlandırılan malzemelerin en yaygın bilinen özelliği oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen şekil değişimlerinin yüksek bir sıcaklıkta geri dönüştürülebilmesidir. Termoelastik olarak nitelenen bu davranışın malzeme bilimi açısından açıklaması yukarıda Şekil 2.2’de gösterilmiştir. NiTi ikili sisteminde eşit atom miktarına sahip bazı alaşımlar bu özellikleri nedeniyle uzun süredir endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

Termoelastik davranışın yanı sıra, bazı ŞHA’lar “süperelastik” olarak bilinen bir başka davranış da gösterirler. Kelime anlamının da anlaşılacağı gibi süperelastik bir malzeme üzerine uygulanan kuvvet altında kalıcı (plastik) şekil değiştirmeye uğramadan yüksek oranlarda elastik olarak davranabilen, başka bir deyişle, uygulanan kuvvetin kaldırılmasıyla şekil değişimi öncesindeki boyutlarına geri dönebilen malzemelerdir. NiTi alaşımları süperelastik özellikleri nedeniyle de uzun süredir başta tıp alanındaki araç ve gereçler olmak üzere kullanılmaktadırlar. Son 10 yıl içinde daha farklı metalik sistemlerde de süperelastik özellik gösteren alaşımlara rastlanmıştır.

Aynı dönemde Ni elementinin biyolojik olarak aşırı duyarlılığa neden olduğu konusunda bazı çalışmalar yapılmıştır. Aşırı duyarlılığın insan vücudunda kalıcı olumsuz etkileri olup olmadığı kesinleşmemiş olmasına rağmen, Ni içermedikleri için daha güvenli olacağı düşünülen Ti-6Al-4V gibi titanyum alaşımlarının biyomedikal amaçlı kullanılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır (Inamura, Fukui, Hosoda, Wakashima ve Miyazaki, 2005) . Bu alaşımlar, yapısal olarak kübik kristal yapıya sahip beta fazını içeren Ti alaşımları (β -Ti) olmuş, çalışmalarda alaşımlardan bazılarının şekil hafıza ve süperelastik özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir.

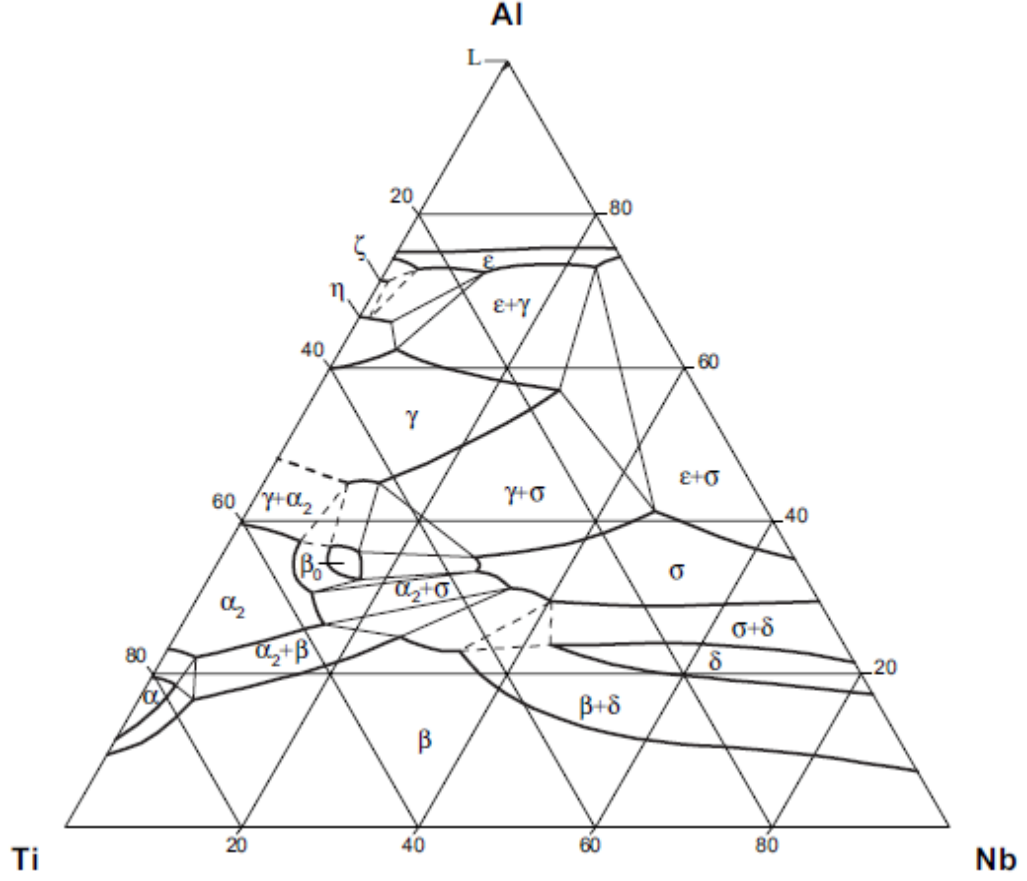
Süperelastiklik, şekil hafıza gibi malzemede farklı şartlar altında kararlı olan iki faz arasındaki dönüşümler sonucunda ortaya çıkan bir davranıştır. Bu fazlardan β -Ti gibi daha düzgün kristal yapılı olana (östenit) kuvvet uygulandığında kristal yapıda

ikizlenmeler oluşarak faz dönüşümü meydana gelir. Yeni faz genellikle “martenzit” olarak adlandırılır. Kuvvetin kaldırılmasıyla martenzit fazı tekrar östenit fazına dönüşür. Bu tekrarlanabilen dönüşüm sırasında malzemenin davranışı elastiktik. Süperelastik olarak nitelendirilen bu davranış malzemenin % 8'e varan oranlarda şekil değişimi yapabildiğini sağlar.

β -Ti yapısındaki Ti alaşımlarında da β (beta) fazının α' (martensitik alfa) fazına dönüşebildiğinin saptanmasından sonra Ni içermeyen süperelastik Ti alaşımlarının geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Masumoto ve diğer., 2006). Yakın zamanda ilgi çeken bu tür bir malzeme grubu da Nb (niyobyum) içeren Ti-Nb alaşımlarıdır. Özellikle Hosoda ve ekibinin 2000 yılından beri yapmakta olduğu çalışmalarda Al içeren Ti-Nb-Al üçlü alaşımlarının iyi süperelastik ve şekil alabilirlik özellikleri olduğu gözlenmiştir. Fakat, bu alaşımların biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılabilmesi için %4-5 civarında olan süperelastik şekil değişimlerinin artırılması gerekmektedir. Dolayısıyla, malzeme kompozisyonunun yanı sıra malzemenin süperelastik davranışını etkileyen içyapısı (çökeltiler, tekstür), mekanik özellikleri (akma direnci, sertlik gibi) ve kimyasal özellikleri (korozyon direnci gibi) üzerine de yapılan çalışmaların sayısı artmaktadır (Hosoda ve diğer., 2006)

Bu YL Tezi kapsamında, Ti-Nb-Al üçlü sisteminden seçilen bir alaşımın üretimi, içyapı ve süperelastik özellikleri konusunda da bazı çalışmalar yapılmıştır. Bu alaşım sisteminin seçilmesinde birinci neden yukarıda da belirtildiği gibi, yakın zamanda bu üçlü sistemdeki bazı alaşımların iyi derecede süperelastik özelliklere sahip olduğuna ilişkin raporların bulunmasıdır. İkinci neden ise, bu YL tezinin danışmanının Ti-Nb-Al üçlü sisteminde Nb elementince zengin olan fakat kullanım alanları süperelastik malzemelerinkinden daha farklı olan alaşımlar üzerinde de çalışmalarının devam etmekte olmasıdır. Dolayısıyla, Ti-Nb-Al üçlü sisteminin incelenmesiyle farklı amaçlara uygun ve farklı kompozisyonlara sahip malzemeler üzerinde yapılan araştırmalara bir bütünlük getirilecek ve farklı kompozisyonlardaki alaşımların içyapıları ve özellikleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesi de mümkün olabilecektir. Aşağıdaki Şekil? de Ti-Nb-Al üçlü sisteminde 1000°C sıcaklıkta kararlı

olan fazları gösteren bir faz diyagramı verilmiştir. Bu çalışma için üretimi yapılan ve özellikleri incelenen alaşım da bu diyagram üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Ti-Nb-Al faz diyagramı

BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu YL Tezi kapsamında yapılan deneysel çalışmalar iki grupta toplanmıştır. Birinci grupta, NiTi ikili sistemi ile ilgili yapılan çalışmalar, ikinci grupta da Ti-Nb-Al üçlü sistemi ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Bu bölümde, her grup çalışma için yapılan deneylerde kullanılan laboratuvar cihazları ile izlenen deneysel yöntemler açıklanmıştır. Deneylerin sonuçları ve yorumları ise Bölüm Altı'da verilmiştir.

5.1 NiTi İkili Sistemiyle İlgili Çalışmalar

5.1.1 NiTi Sistemiyle İlgili Ön Çalışmalar

Bu Yüksek Lisans Tez çalışmasının ilk aşamasında, Bölümümüzde benzer konuda daha önce tamamlanan bir Bitirme Projesi kapsamında elde edilen bazı deneysel verilerin detaylı olarak incelenmesi, ek deneylerin yapılması ve bunların yorumlanması çalışmaları yapılmıştır (Vural ve Erdinç, 2008)

Söz konusu Projede atomik % olarak iki adet 50Ni-50Ti içeren NiTi alaşımı Vakum Ark Ergitme (VAM) metodu ile üretilip, alaşımların mikroyapıları optik mikroskop ve SEM/EDS cihazlarıyla incelenmiştir. Daha sonra, üretilen alaşımların hava ortamındaki yüksek sıcaklık oksitlenme deneyleri yapılmıştır. Tablo 5.1'de, Proje çalışmaları için üretilen alaşımlardan (D-1, D-2) alınan numuneler üzerinde yapılan deneysel işlemlerin özeti verilmiştir. Bu Tablodan da anlaşılacağı gibi Projede NiTi alaşımlarının Şekil Hafıza (ŞH) özellikleri ve davranışları konusundaki çalışmalar sınırlı olmuştur. Dolayısıyla, bu YL Tezi ile ilgili olarak yapılan deneysel çalışmalarda öncelikle Tablo 5.1'deki numunelerin kullanılması kararlaştırılmıştır.

Tablo 5.1. Numunelere yapılan ısıl işlemler ve uygulanan deneyler.

| Numunler | Numune | Yapılan İşlemler |
|---|--------------|--|
| Birinci Alaşım Teorik kompozisyon: 55,22 Ni – 44,78 Ti (% ağı.) 50,18 Ni – 49,82 Ti (% at.) | D-1.1 | Döküm sonrası mikro yapı incelemesi |
| | D-1.2 | Sertlik testi |
| | D-1.3 | 1000°C/40dk tüp fırında, argon atmosferinde oksitlenme ve fırın içinde soğutma |
| | D-1.4 | 1000°C/6 saat hava ortamında oksitlenme |
| İkinci Alaşım Teorik kompozisyon: 55,1 Ni – 44,9 Ti (% ağı.) 50,0Ni –50,0Ti (% at.) | D-2.1 | Döküm sonrası mikro yapı incelemesi |
| | D-2.2 | Sertlik testi |
| | D-2.3 | 1000°C/3 saat tüp fırında, argon atmosferinde oksitlenme ve fırın içinde soğutma |

5.1.2 Yeni Nikel Titanyum Alaşımının Üretimi

NiTi alaşımlarının ŞH özelliklerini belirleyen faz dönüşüm sıcaklıkları alaşımın nikel veya titanyum miktarlarındaki değişimlere önemli derecede duyarlıdır. Ağırlıkça %55'ten daha fazla miktarda Ni içeren alaşımlarda, Ni(veya Ti) miktarında ağırlıkça %1'lik bir değişimin, alaşımın östenit fazından martenzit fazına dönüşüm sıcaklığını yaklaşık olarak 100°C kadar farklılaştıracağı saptanmıştır. Ayrıca, Ni miktarının artmasıyla bu dönüşümün daha düşük sıcaklıklarda olacağı da belirlenmiştir.

Şekil Hafıza özelliklerinin alaşımın kimyasal bileşimine karşı bu derecede duyarlı olması nedeniyle, istenilen dönüşüm sıcaklıklarını elde etmek için Ni ve Ti oranlarının kontrol altında tutulması gerektirmektedir. Yukarıda belirtilen ön çalışmalar sırasında, Bölümümüzde bulunan VAM cihazında üretilen alaşımlarda

istenilen kompozisyonların sağlanabildiği görülmüştür. Dolayısıyla, bu Tez çalışması kapsamında yapılan yeni alaşım üretimlerinde de bu yöntem kullanılmıştır.

5.1.2.1 Alaşım Örneklerinin Hazırlanması

Yeni alaşımı üretimi için de teorik Nikel ve Titanyum oranları %(at.)50 Ni, %(at.)50 Ti olarak belirlenmiştir. Ağırlıkça yüzdeleri ise %(ağ.)55 Ni, %(ağ.)45 Ti olarak hesaplanmıştır. Bu oranlarda ve yaklaşık olarak 12 gr ağırlığında bir Nikel-Titanyum ingotu hazırlamak için nikel tel ve silindirik parçalar (“slug”) ile titanyum plakadan parçalar hazırlanmış, bir beher içinde aseton ile ultrasonik olarak temizlendikten sonra kurutulmuştur. Ağırlıkları 0.1mg hassasiyetindeki bir elektronik terazi ile ölçülmüştür. Bu aşamada yapılan hesaplamalar Tablo 5.2’de gösterilmiştir.

Tablo 5.2 Ni -Ti balyaların ağırlıkları ve kompozisyonları

| | Ti | Ni | |
|------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Balya 1 | $m_{(Ti(6))}=0,3969$ gr | $m_{(slugNi(1))}=0,4327$ gr | Ağ. %45,12 Ti %54,88 Ni |
| | $m_{(Ti(7))}=0,4138$ gr | $m_{(slugNi(5))}=0,4295$ gr | |
| | $m_{(Ti(11))}=0,5369$ gr | $m_{(telNi(1))}=0,7774$ gr | |
| | Toplam= 1,3476 gr | Toplam= 1,6396 gr | Toplam= 2,9872 gr |
| Balya 2 | $m_{(Ti(1))}=0,3220$ gr | $m_{(slugNi(2))}=0,4310$ gr | Ağ. %44,89 Ti %55,11 Ni |
| | $m_{(Ti(4))}=0,4430$ gr | $m_{(slugNi(3))}=0,4305$ gr | |
| | $m_{(Ti(9))}=0,5686$ gr | $m_{(telNi(2))}=0,7758$ gr | |
| | Toplam=1,3336 gr | Toplam= 1,6373 gr | Toplam= 2,9709 gr |
| Balya 3 | $m_{(Ti(2))}=0,3780$ gr | $m_{(slugNi(4))}=0,4307$ gr | Ağ. 44,87 Ti %55,13 Ni |
| | $m_{(Ti(5))}=0,4338$ gr | $m_{(slugNi(6))}=0,4304$ gr | |
| | $m_{(Ti(12))}=0,5204$ gr | $m_{(telNi(3))}=0,7759$ gr | |
| | Toplam= 1,3322 gr | Toplam= 1,6370 gr | Toplam= 2,9692 gr |
| Balya 4 | $m_{(Ti(3))}=0,3733$ gr | $m_{(slugNi(7))}=0,4304$ gr | Ağ. %45,05 Ti %54,95 Ni |
| | $m_{(Ti(8))}=0,3993$ gr | $m_{(slugNi(8))}=0,4310$ gr | |
| | $m_{(Ti(10))}=0,5722$ gr | $m_{(telNi(4))}=0,7789$ gr | |
| | Toplam= 1,3448 gr | Toplam=1,6403 gr | Toplam=2,9851 gr |
| Bütününde | | | Ağ. %45,05 Ti %54,95 Ni |
| | $M_{(Ti(toplam))}=5,3282$ gr | $M_{(Ni(toplam))}=6,5542$ gr | Toplam=11,9124 gr |

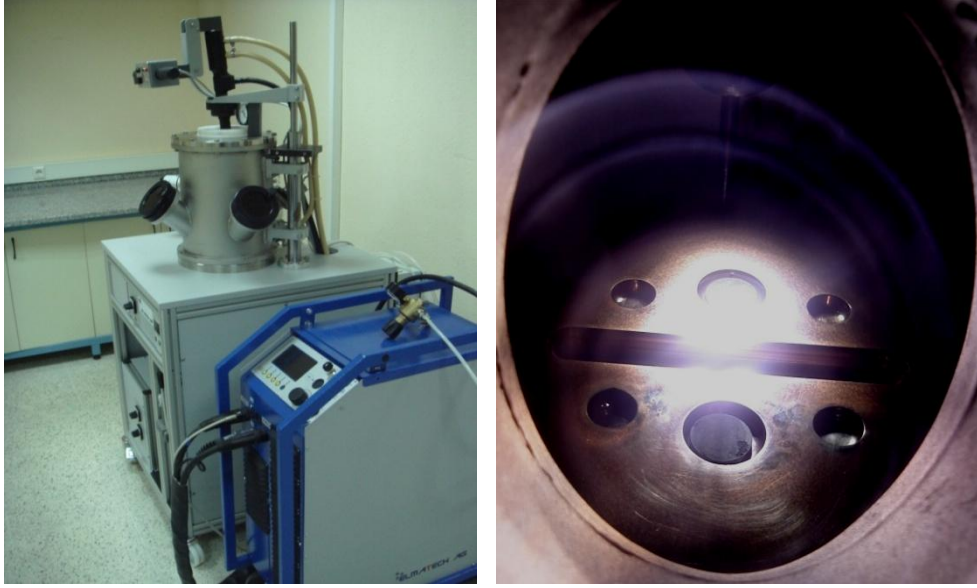
Ergitme sonrasında homojen yapıda bir ingotun ortaya çıkması amacıyla, hazırlanan Ni ve Ti parçaları mümkün olduğu kadar birbirlerine yakın olacak Şekil 5.1’de gösterildiği gibi “balya” halinde bir araya getirilmişlerdir. Yaklaşık olarak 3gr ağırlığındaki bu balyalardan 4 adet hazırlanmıştır. Tablo 5.2’de, balyalardaki metalik hammaddelerin detayları gösterilmiştir.



Şekil. 5.1 Nikel ve titanyum parçalar ile hazırlanan balya

5.1.2.2 Ergitme İşlemi

Hazırlanan hammaddelerin ergitme işlemi, tükenmeyen (nonconsumable) elektrotla çalışan VAM sisteminde yapılmıştır. VAM cihazının dıştan görünüşü, destek ekipmanları ve cihaz içinde ergitmenin yapıldığı su soğutmalı dairesel bakır kalıplar Şekil5.2’deki resimlerde görülmektedir. Balya şeklindeki NiTi metalik hammaddelerin ergitme sırasında potadan kaynaklanan herhangi bir kirlenmeye uğramaları söz konusu değildir. Ayrıca, metallerin oksitlenmesi önlemek için ergitme haznesi yüksek saflıkta argon gazı ile doldurulmaktadır. Döküm potalarının küçük boyutlarda olması bu sistemin bir dejavantajı olarak gösterilebilir. Üretilen ingotların homojenliği, ingotun birkaç kez çevrilerek en az 5 kez ergitilmesiyle sağlanmaya çalışılmıştır.



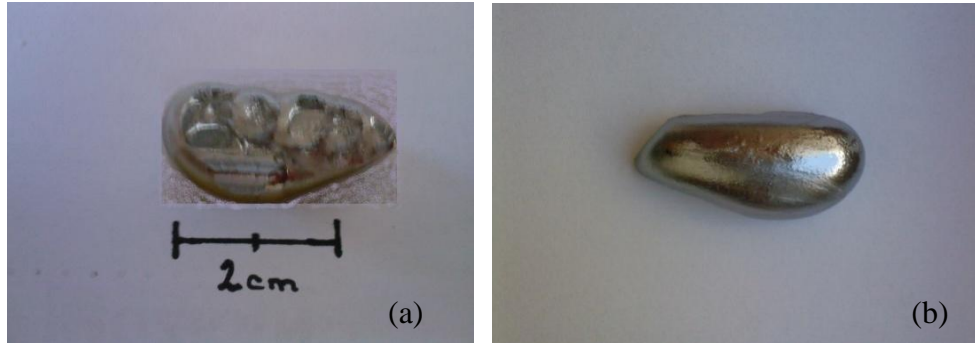
Şekil 5.2 Döküm işleminin yapıldığı vakum ark ergitme cihazının (a) dış görünüşü ile destek ekipmanları, (b) içindeki döküm potaları

5.1.2.2.1 Birinci Ergitme. İngotun homojenliğini artırmak için hazırlanan 4 balya farklı potalara yerleştirilerek ergitilmiştir. Ergitme işleminin başlamasından önce cihaz içindeki havanın boşaltılabilmesi için önce Düşük Vakum “Rotary” pompası (RP) çalıştırılmış ve fırın içindeki basıncın 4×10^{-3} mbar değerine düşmesine kadar beklenmiştir. Daha sonra, RP kapatılmış ve fırın içerisine argon gazı gönderilmiştir. Basıncın 600 mbar olmasından sonra RP ile basınç tekrar düşürülmüştür. Bu fırın içini boşaltma ve gaz ile doldurma (yıkama) işlemi üç kez tekrarlandıktan sonra Yüksek Vakum “Difüzyon” pompası (DP) kullanılarak fırın içi basıncı 1×10^{-5} mbar değerine indirilmiştir. Daha sonra, DP kapatılmış ve fırın içerisi 800 mbar basınca ulaşana kadar argon gazı fırına yollanmıştır. Böylece sistem ergitme işlemine hazır duruma getirilmiştir.

Balyaların ergitilmesinden önce, fırın içindeki (argon gazı) oksitleyici molekülleri yok etmek amacıyla “toplayıcı” (getter) malzemesi olarak sürekli fırında tutulan bir saf Ti parçası 60A akım altında ergitilmiş ve sıvı halde 30sn süreyle tutulmuştur. Sonrasında, NiTi balyaların ergitilmesine başlanmıştır. Ergitme işlemine 30A’de başlanmış, 45A’de devam edilmiş ve ayrı potalardaki her balya toplam bir dakikalık sürelerde ergitilmiştir. Ergitme sonrasında oluşan 4 farklı ingotun ağırlıkları, sırasıyla;

1. ingot için 2,9861 gr (0,0011 gr ağırlık kaybı),
2. ingot için 2,9686 gr (0,0013 gr ağırlık kaybı),
3. ingot için 2,9682 gr (0,0010 gr ağırlık kaybı),
4. ingot için 2,9839 gr (0,0012 gr ağırlık kaybı) olarak ölçülmüştür.

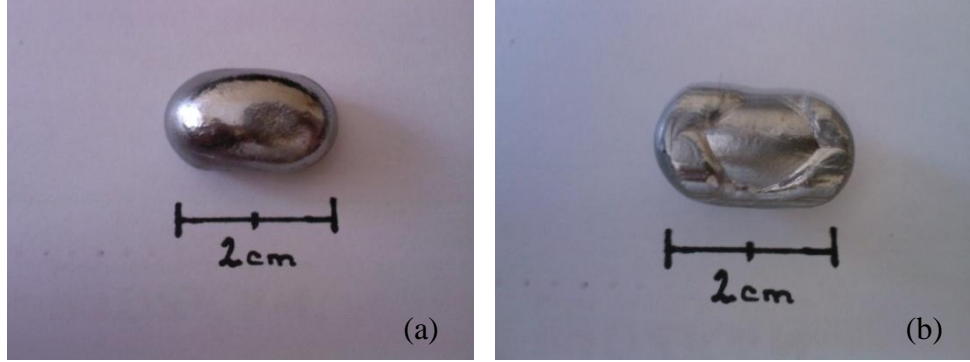
5.1.2.2.2 *İkinci Ergitme.* Birinci ergitme sonrasında oluşan 4 farklı ingot ağırlıkları ölçüldükten ve asetonla temizlendikten sonra ters çevrilerek aynı döküm potası içine yan yana yerleştirilmişlerdir. Fırının argon gazı ile temizleme işlemi birinci ergitmede olduğu gibi yapıp, önce “getter” saf Ti parça 30sn süreyle 60A’de ergitilmiştir. Daha sonra 4 ingot 45A’lik ark altında eriyip birbirleriyle birleşerek tek bir sıvı havuzu oluşturuncaya kadar beklenilmiştir. Ergitme sonrası numune ağırlığı 11,9068 gr olarak ölçülmüştür. Önceki ergitme sonrasında 4 ingotun toplam ağırlığının da 11,9068 gr olması bu aşamada ingotların toplam ağırlığında değişim olmadığını göstermektedir. Fakat Şekil 5.3’te görüldüğü gibi 4 ingotun birlikte erimesi tamamiyle gerçekleşmemiştir.



Şekil 5.3 İkinci ergitmede üretilen ingotun alttan (a) ve üstten(b) görünüşleri

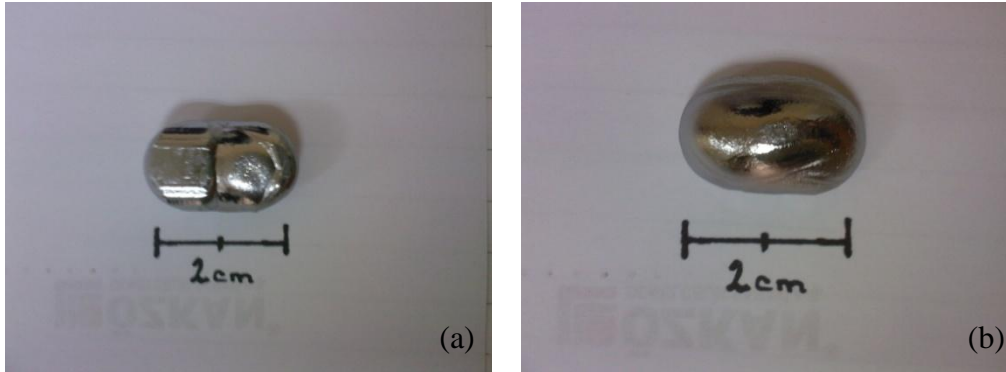
5.1.2.2.3 *Üçüncü Ergitme.* İkinci ergitme sonunda elde edilen tek ingot temizlendikten sonra ters çevrilerek tekrar pota içine yerleştirilmiş, fırın içi argon gazı ile temizlenip doldurulduktan sonra, daha önceki aşamalarda olduğu gibi gene önce “getter” Ti parça ergitilmiştir. Ni-Ti ingotun ergitilmesi ise 45A’lik ark ile yapılmıştır. Bu ergitmede üretilen ingotun alt ve üst taraflarının görüntüleri Şekil 5.4’deki gibidir. Bu resimlerden, ingotun ergimesinin bir önceki aşamaya göre daha düzgün olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan, ingot ağırlığı 11,9063 gr olarak

ölçülmüştür. Bu sonuç ingotun ağırlığının 3. ergitmede 0,0005 gr arttığını göstermiştir.



Şekil 5.4 Üçüncü ergitme sonrası ingotun üstten (a) ve alttan (b) görüntüleri

5.1.2.2.4 Dördüncü Ergitme. Dördüncü ergitme öncesinde daha önceki aşamalarda olduğu gibi temizlenip ters çevrilmiş ve ergitilmiştir. Ergitme için 45A'lık ark 1dk süreyle ingota uygulanmıştır. Ergitme sonrası ingot ağırlığı 11,9066 gr, ağırlıktaki artışın da 0,0003 gr olduğu görülmüştür. Şekil 5.5'te, ingotun bu aşama sonrasındaki görünüşü verilmiştir.



Şekil 5.5 Dördüncü ergitme sonrası ingotun alttan(a) ve üstten (b) görüntüleri

5.1.2.2.5 Beşinci Ergitme. NiTi ingotu son olarak bir sefer daha ergitilmiştir. Bunun için 45A'lık ark 2dk süreyle ingota uygulanmıştır. İngotun son ağırlığı 11,9070 gr olmuştur. Dolayısıyla, bu son ergitmede ingotta 0,0004 gr ağırlık artışı olduğu saptanmıştır.

Yukarıda, VAM cihazındaki üretim aşamaları açıklanan NiTi alaşım ingotu aşağıdaki bölümlerde “E” harfi ile belirtilmiştir. Bu ingottan tel erozyon cihazı kullanılarak çıkartılan iki farklı plaka da E1 ve E2 numuneleri olarak isimlendirilmiştir.

5.2 Ti-Nb-Al Üçlü Sistemiyle İlgili Çalışmalar

Bu YL Tezi kapsamında yapılan ikinci grup çalışmalar da Ti-Nb-Al üçlü sistemi ile ilgilidir. Bu sistemindeki bazı alaşımların iyi derecede süperelastik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Süperelastik özellikteki malzemeler, aynı zamanda, yapısal olarak şekil hafızalı alaşımlara da benzemektedirler. Dolayısıyla, bu üçlü sistemin seçilmesiyle bu tez kapsamında yapılan iki farklı alaşım grubu arasında bir ilişki kurulabilmektedir.

Yakın zamanda diğer grupların yaptıkları çalışmaları da gözönüne alarak, Ti-Nb-Al üçlü sistemiyle ilgili deneysel çalışmaların atomik olarak yaklaşık %10 alüminyum içeren alaşımlar üzerine yapılmasına karar verilmiştir. Bu kompozisyondaki bir Ti-Nb-Al ingotunun hazırlanması için yüksek saflıktaki Ti plakalar ile Nb ve Al silindirik parçalar kullanılmıştır. Aşağıdaki Tablo 5.3'te, kullanılan hammaddelerin miktarları ile alaşımın bu miktarlar için % ağırlık ve atomik olarak hesaplanan teorik kompozisyonlar gösterilmiştir. Al metalinin hammaddeler arasında en düşük ergime sıcaklığına sahip olması nedeniyle ergime sırasında buharlaşacağı düşünülerek istenenden biraz daha fazla miktarda kullanılması uygun görülmüştür.

Tablo 5.3 Ti-Nb-Al alaşım dökümü için kullanılan hammadde miktarları.

| Teorik kompozisyon 5,74 Al- 37,64 Nb- 56,62 Ti (% ağı.) 11,83 Al- 22,44 Nb- 65,73 Ti (% at.) | | Al (gr) | Ti (gr) | Nb (gr) |
|--|---------|---------|---------|---------|
| | 1 | 0,1293 | 2,3074 | 0,4281 |
| 2 | 0,1323 | 0,1704 | 0,4281 | |
| 3 | | 0,1009 | 0,4283 | |
| 4 | | | 0,4295 | |
| Toplam | =0,2616 | =2,5787 | =1,714 | |

5.2.1 Ti-Nb-Al Alaşımının Üretimi

Hazırlanan hammaddelerin ergitme işlemi NiTi ikili alaşımlarının da üretilmesinde kullanılan ve kullanımı yukarıda açıklanan VAM sisteminde yapılmıştır. Üretilen ingotun kompozisyon ve içyapı açısından homojen olmasını sağlamak amacıyla ergime işlemi sırasında ingot, döküm potasında 5 kez kez ters çevrilerek ergitilmiştir. Çevirme işlemi, numuneyi dışarı çıkartmadan dışarıdan kumanda edilebilen çevirici kol ile yapılmıştır.

VAM sisteminin ingotun üretilmesi sırasındaki kullanım şartları daha önce NiTi alaşımları için verilen şartlara benzerdir. Fakat NiTi alaşımları için en fazla 60 A akım kullanılmışken Ti-Nb-Al üçlü sistemindeki Nb metalinin ergime derecesinin bu çalışmada kullanılan diğer elementlerden daha yüksek olması nedeniyle üçlü alaşımlar için ergitme işlemine 60A'de başlanmış, 80 ve 100A'de devam edilmiştir. İşlem sonunda üretilen ingotun ağırlığı 4,5444gr olarak ölçülmüştür.

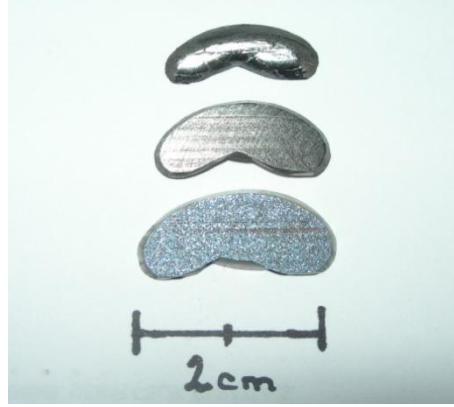
5.3 Üretilen Alaşımların Karakterizasyonu

Malzemelerin davranışlarının anlaşılabilmesi için özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada da üretilen alaşımların metalografik içyapıları (mikroyapı), kimyasal kompozisyonları, içerdikleri fazlar ve bazı termal özellikleri belirlenmiştir. Bunun için Bölüm laboratuvarlarında bulunan optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile X-ışınları difraktometresi (XRD) ve diferansiyel termal analiz/termal gravimetre (DTA/TG) cihazları kullanılmıştır.

5.3.1 Numune Hazırlama İşlemleri

Alaşımların özelliklerinin incelenmesi için öncelikle karakterizasyon cihazlarında kullanılabilen boyutlarda numunelerinin hazırlanması gerekir. Bunun için VAM'da üretilen alaşım ingotları Elektro Deşarj Makinası (EDM) kullanılarak kesilmişlerdir. Tel Erozyon olarak da bilinen bu cihazda ince bir bakır tel ile kesilecek parça

arasında sürekli mikro kıvılcımlar yaratılır ve kıvılcımların metali eritmesiyle kesim işlemi yapılır. Bu şekilde üretilen numunelerin boyutları düzgün olmasına rağmen yüzeyleri kesim sırasında kullanılan sıvı ve oluşan sıcaklık nedeniyle az da olsa hasar görür. Şekil 5.6'da, yukarıda üretimi açıklanan NiTi ingotundan EDM yöntemiyle hazırlanan plaka şeklindeki deney numuneleri görülmektedir.



Şekil 5.6 NiTi ingotundan EDM yöntemiyle kesilen plakalar

5.3.2 Zımparalama, Parlatma ve Dağlama

Kesilen numunelerin karakterizasyon cihazlarında kullanılabilmesi için yüzeylerinin temiz olması istenir. Hazırlanan numuneler 240, 400, 800, 1200 ve 2400 gritlik zımparalar kullanarak ve her farklı zımpara için numuneyi 90 derece döndürerek zımparalanmıştır. Numune yüzeyindeki kesime ait kirlilik ortadan kaldırıldıktan sonra numuneler 3 μ 'luk elmas pasta ile parlatılmıştır. Optik mikroskop altındaki görüntülerini daha belirgin hale getirmek için bazı numunelerin yüzeyleri kimyasal sıvı çözeltiler kullanarak dağlanmıştır. Yapılan literatür araştırmasından NiTi ve Ti-Nb-Al alaşımları için HF:1, HNO₃:4, H₂O:5 kompozisyonuna sahip çözeltilerin uygun olduğu belirlenmiş, parlatılan numuneler HF:10ml, HNO₃:40ml, H₂O:50ml içeren çözeltide 10 sn süre ile dağlanmıştır.

5.3.3. Optik Mikroskop

VAM cihazında döküm yöntemi ile üretilen alaşımların su soğutmalı bakır potalarda soğumaları sırasında içyapılarında oluşan mikroyapılar ile alaşımlara uygulanan ısı işlemlerin mikroyapılara olan etkilerini belirlemek amacıyla çalışmalarda yansıtmalı optik mikroskoptan (Nikon Eclipse ME600) yararlanılmıştır.

5.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektrometresi

Üretilen alaşımların içyapılarında optik mikroskop ile gözlenemeyen yapısal özellikler, optik mikroskoptan daha yüksek çözünürlüğe ve odak derinliğine sahip olan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Bu mikroskopta (JEOL JSM-6060) ikincil elektronlar kullanılarak alınan görüntülerde (SEI) cisimler 3-boyutlu olarak fark edilebilmektedirler. Ayrıca, geri saçınan elektronlarla oluşturulan görüntülerdeki (BEI) bölgelerin parlaklık dereceleri, bölgedeki atomların ağırlılıklarıyla orantılıdır. Bu nedenle SEM ile atomların yapı içerisindeki dağılımları da (kompozisyon kontrastı) incelenebilir.

Malzemelerin kimyasal kompozisyonları da genel olarak veya istenilen bölgeler (tane sınırı, çökeltiler gibi) için SEM'e takılan Enerji Dağılım Spektrometre (EDS) cihazı ile saptanabilir. Bu çalışmada da SEM ile ilgili bu üç yöntem, üretilen ingotların kimyasal homojenliği ile uygulanan ısı işlemlerle alaşımlarda meydana gelen yapısal ve kimyasal değişikliklerin belirlenmesinde sıkça kullanılmıştır.

5.3.5 X-ışınları Difraktometresi

İncelenen NiTi ve Ti-Nb-Al alaşımlarının istenen termomekanik davranışları göstermeleri için uygulanan termal ve/veya mekanik yükler altında alaşımların faz yapılarında değişikliklerin meydana gelmesi gerekir. Dolayısıyla, alaşımlarda döküm sonrasında oluşan fazlar ile ısı işlem sonucunda ortaya çıkan veya kaybolan fazların belirlenmesi önemlidir. Bu amaçla, çalışmada X-ışınları difraksiyon analizi yapan bir

XRD cihazı (Rigaku D/MAX-2200/RC) kullanılmıştır. Difraktometredeki Cu tüpü ile Cu-K_α ışınımı ($\lambda=0,15418$ nm) üretilmiş, analizler genellikle 40 kV voltaj ve 30 mA akım şartlarında yapılmıştır. Alınan difraksiyon desenlerinin değerlendirmeleri cihaza bağlı bilgisayar sisteminde bulunan veritabanı ve yazılımlar kullanılarak yapılmış, numunelerden alınan desenler veritabanındaki desenler ile karşılaştırılarak numunelerdeki kristal yapılar (fazlar) saptanmıştır.

5.3.6 Diferansiyel Termal Analiz / Termo Gravimetrik Analiz Cihazı

Alaşımların faz yapılarında meydana gelen değişiklikler sırasında ısı enerjisi kullanımı veya ortaya çıkışı olmaktadır. Endotermik veya ekzotermik karakterdeki bu değişimlerin sıcaklıklarının belirlenmesi de faz değişimlerinin saptanması açısından önemlidir. Bu amaçla, yapılan çalışmada DSC olarak bilinen Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazının kullanımı gerekli olmasına rağmen, bu cihazın yerine Bölüm laboratuvarlarında bulunan Diferansiyel Termal Analiz (DTA) / Termo Gravimetre (TG) Cihazı (Shimadzu DTG-60H DTA/TG) kullanılmıştır.

5.4 Fırınlr

Çalışmada üretilen alaşımlara, istenilen davranışları gösterebilmeleri için, farklı ısıl işlemler uygulanmıştır. Bunlar için Bölümde bulunan bir kutu fırın ile bir tüp fırın (PROTHERM Marka) kullanılmıştır. Kutu fırın yalnızca hava ortamında çalışırken tüp fırında metalik numunelerin oksitlenmesi önlemek amacıyla asal gaz veya koruyucu gaz karışımları kullanılabilir. Isıl işlemler 600-1000°C arasındaki sıcaklıklarda yapılmış, numunelerin soğutulması fırın içerisinde bırakılarak veya aniden sıvı ortama daldırılarak (quench) yapılmıştır.

BÖLÜM ALTI

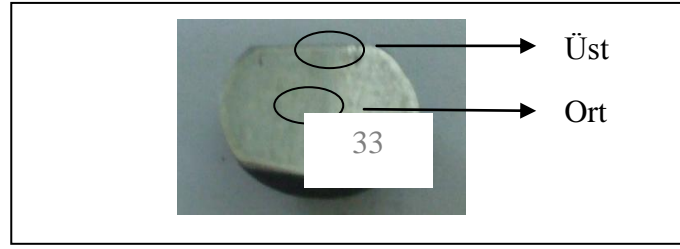
DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Nikel -Titanyum Alaşımlarının Karakterizasyonu

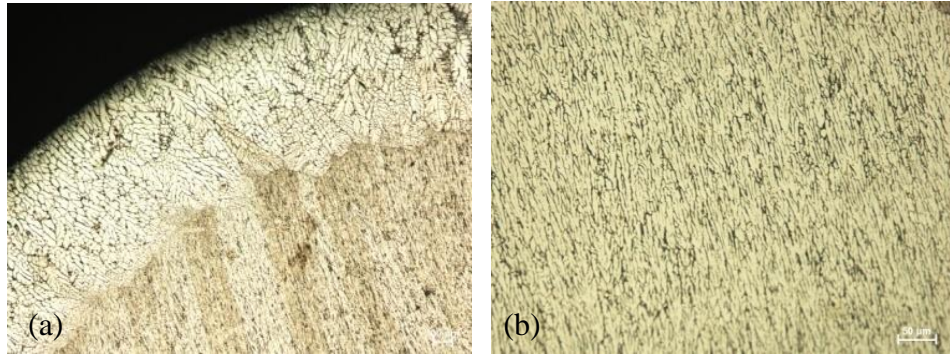
NiTi ikili sistemi üzerinde yapılan ön çalışmalarda üretilen D-1 ve D-2 alaşım ingotları ile yeni üretilen E alaşımının ingotundan alınan numunelerin içyapıları optik mikroskop ile incelenmiştir. Şekil 6.2,6.3 ve 6.4'deki resimlerden anlaşılacağı gibi bütün alaşımlar için döküm sonrasında oluşan içyapıların ingotun yüksekliği (kalınlığı) boyunca değiştiği görülmüştür. Bu değişimlere, VAM cihazında eriyip soğumaları sırasında ingot yüzeylerinden ve ingotun üst kısmından alt kısmına doğru oluşan ısı akışının neden olduğu düşünülmektedir. İşlem sırasında ingotların elektrota yakın üst kısımlarının sıcaklığı su soğutmalı potaya değen geniş tabanlarının sıcaklığından daha yüksek olduğu için sürekli olarak ingot kalınlığı boyunca ısı akışı olmaktadır. Akımın kesilmesiyle ingot soğurken ısının daha çok ingotun tabanına doğru aktığı söylenebilir. Dolayısıyla, soğuma sırasında ingotun yüzeylerinden içeriye doğru ve üst tarafından iç ve alt taraflarına doğru yönelmiş katı bölgelerin oluşması beklenebilir. Ayrıca, VAM cihazından çıkarılması sırasında ingot sıcaklığının oda sıcaklığından daha yüksek olduğu da görülmüştür. Bu nedenle, ingotun VAM içindeki soğumasının “quench” işlemindeki gibi çok yüksek hızlarda olmadığı düşünülmektedir.

6.1.1 Optik Mikroskop Çalışmaları

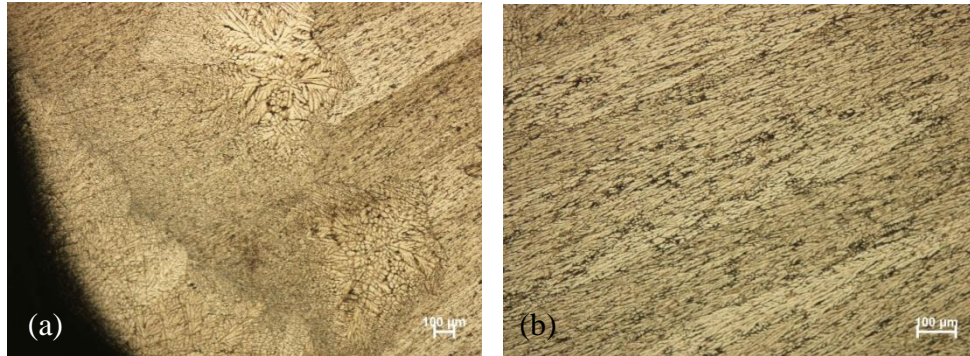
Aşağıda, ingotlar üzerinde yapılan optik mikroskop çalışmaları açıklanmış ve yorumlanmıştır. Bu çalışmalar, aşağıda Şekil 6.1'de gösterildiği gibi ingotların farklı bölgelerinde yapılmıştır.



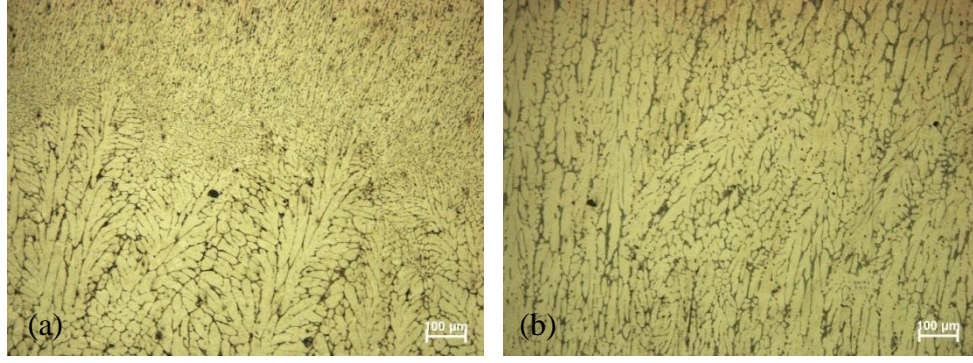
Şekil 6.1 ingotların mikro yapı analizlerinde görüntü alınan farklı bölgeleri



Şekil 6.2 D-1 ingotundan alınan D-1.2 numunesinin (a) üst bölgesi, (b) orta bölgesi mikroskop görüntüleri



Şekil 6.3 D-2 ingotundan alınan D-2.1 numunesinin (a) üst bölgesi, (b) orta bölgesi mikroskop görüntüleri

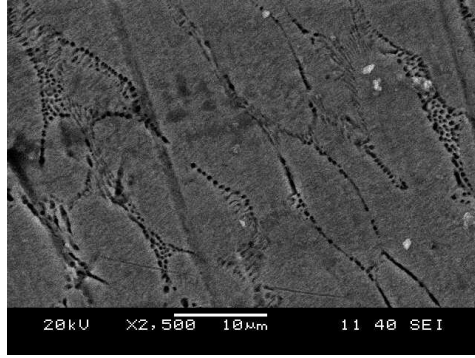


Şekil 6.4 E ingotundan alınan E-2 numunesinin (a) üst bölgesi (b) orta bölgesi mikroskop görüntüleri

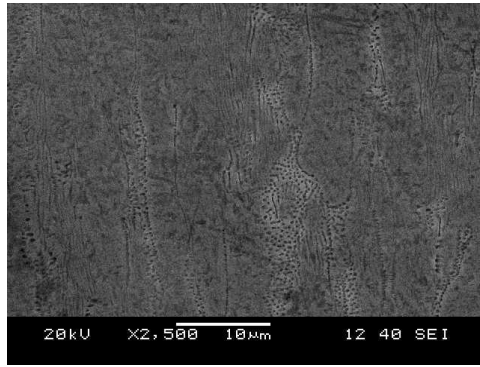
Bu optik mikroskop resimlerinden, döküm sonrasında, üç farklı NiTi ingotta da farklı bölgelerde farklı içyapıların oluştuğu görülmektedir. Yukarıda açıklandığı gibi, ingotların üst kısımlarından orta ve alt kısımlarına doğru olan ısı akışından dolayı üst bölgelerdeki katılaşma daha kaba şekilde oluşurken orta kısımlardaki katılaşmanın daha ince ve homojen olduğu anlaşılmaktadır.

6.1.2 SEM/EDS Çalışmaları

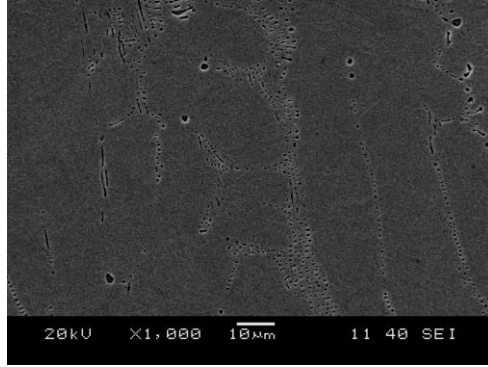
Üretilen NiTi alaşımlarından alınan numuneler üzerinde yapılan SEM/EDS çalışmalarının sonuçları Şekil 6.5’de verilmiştir. Döküm sonrasında oluşan bu içyapılarda kaba taneler arasında mikroporozitenin bulunduğu görülmektedir. Bu durum, döküm sonrasında herhangi bir ısıl işlem uygulanmamış ingotlar için olağandır. İngot içindeki alaşım elementlerinin EDS ile % ağırlık olarak saptanan miktarları da aynı şekilde gösterilmiştir. Bu verilerden, alaşımların kimyasal kompozisyonlarının döküm sonrasında bile teorik kompozisyonlarına çok yakın olduğu anlaşılmaktadır. Aynı ingotun farklı bölgelerinde saptanan element miktarları arasında % 1’den daha düşük farklılıkların bulunmasının nedeninin de, soğuması sırasında ingotun kimyasal homojenliğin tamamen sağlanamaması olduğu söylenebilir.



| D-1.2 | | |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Element | Analiz 1 (% Ağ.) | Analiz 2 (% Ağ.) |
| Ti | 44,813 | 45,619 |
| Ni | 55,187 | 54,381 |



| D-2.1 | | |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Element | Analiz 1 (% Ağ.) | Analiz 2 (% Ağ.) |
| Ti | 45,222 | 45,113 |
| Ni | 54,778 | 54,887 |



| E-2 | | |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Element | Analiz 1 (% Ağ.) | Analiz 2 (% Ağ.) |
| Ti | 45,676 | 45,299 |
| Ni | 54,324 | 54,701 |

Şekil 6.5. D-1.2, D-2.1 ve E-1 numunelerine ait döküm sonrası SEM görüntüleri ile EDS sonuçları

6.2 Alaşımlara Uygulanan Isıl İşlemler

Aşağıdaki Tabloda, alaşımlardan alınan örnek numunelere uygulanan çeşitli ısıl işlemler gösterilmiştir. Isıl işlemlerin yapılmasındaki amaç, uygulanan işlemlerle alaşımların içyapılarında oluşacak değişiklikleri görmek ve bu değişikliklere bağlı olarak alaşımların şekil hafıza özelliği kazanıp kazanmadıklarını belirlemektir.

Numunelere birden fazla ısıl işlem uygulanmışsa da, her işlemin numune içyapısına olan etkisi SEM ve/veya XRD yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Tablo 6.1 Numunelere yapılan ısıl işlemler

| İngotlar | Numune | Yapılan İşlemler |
|--|--------------|---|
| D-1 Alaşımı Teorik kompozisyon: 55,22 Ni – 44,78 Ti (% ağı.) 50,18 Ni – 49,82 Ti (% at.) | D-1.1 | 850°C / 5dk hava ortamında tavlama, soğuk dövme |
| | D-1.2 | 850°C/ 30dk hava ortamında tavlama, buzlu suda soğutma |
| | | 850°C/ 1 saat, hava ortamında tavlama, sıvı azot içinde soğutma |
| | | 850°C’de ısıtılıp sıcak dövme. |
| D-2 Alaşımı Teorik kompozisyon: 55,1 Ni – 44,9 Ti (% ağı.) 50,0 Ni – 50,0 Ti (% at.) | D-2.1 | 1000°C/ 5+24 saat vakumlu kapsül içinde tavlama, oda sıcaklığındaki suda soğutma. |
| | | 500°C/ 2 saat hava ortamında tavlama, fırında soğutma |
| | D-2.2 | 850°C/ 30dk hava ortamında tavlama, buzlu suda soğutma |
| | | 850°C/ 1 saat, hava ortamında tavlama, sıvı azot içinde soğutma |
| | | 850°C’de ısıtılıp sıcak dövme. |
| | | |
| E Alaşımı Teorik kompozisyon: 54,95 Ni - 45,05 Ti (% ağı.) 50,06 Ni - 49,94 Ti (% at.) | E-1 | 950°C/ 5+5 saat Argon ortamında tavlama, fırında soğutma |
| | | 850°C/ 5 saat kutu fırında (hava ortamında) tavlama, soğuk suda (~2°C) soğutma |
| | | 850°C/ 1 saat, hava ortamında tavlama, sıvı azot içinde soğutma |
| | | 850°C’de ısıtılıp sıcak dövme. |
| | E-2 | Isıl işlem uygulanmadı. Döküm sonrası durumda (“as-cast” yapı) |
| | | |

Isıl işlemlerin hemen hepsi numunelerin yüksek sıcaklıktaki bir fırın içerisinde bir süre tutularak tavlama ile başlamıştır. Bunda amaç, numunelerin döküm sonrası

içyapılarının homojenleşmesi ve yaklaşık 600°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bu NiTi alaşımlarında kararlı olan östenit fazının (HMK; β -beta fazı) oluşmasını sağlamaktır. Alaşımların şekil hafıza özelliği kazanmaları ise yüksek sıcaklık fazı östenitin soğuma sırasında martenzitik (genel olarak monoklinik; α -alfa fazı) yapıya dönüşebilmesiyle mümkündür. Bu nedenle, tavlama sonrasında numunelere farklı soğutma rejimleri uygulanmıştır.

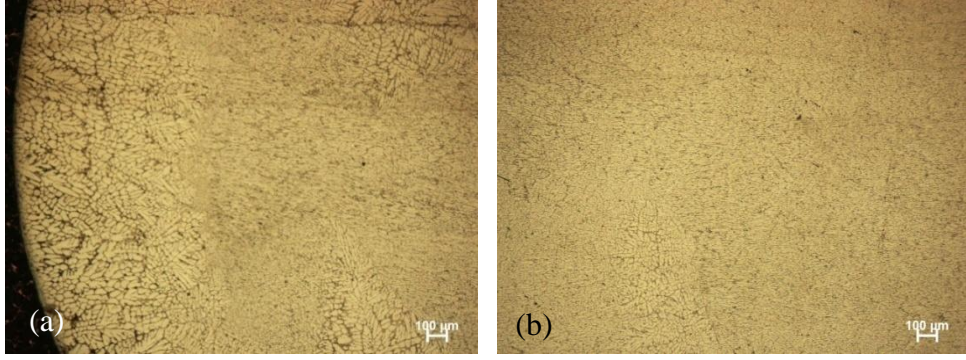
İngotlardan kesilerek hazırlanan numunelerin kalınlıkları 1-2 mm, boy ve enleri de 10mm'den küçük olduklarından kolayca şekil değişimi (deformasyon) vermek amacıyla bazılarında dövme işlemi uygulanmıştır. Fakat D-1.1 numunesi gibi bir kez ısıtıldıktan sonra dövülen numunelerde çatlaklar oluşmaya başlamıştır. Bunun nedeninin işlem sırasında numunenin soğuması (soğuk dövme) olduğu söylenebilir. Literatürde, bu tür alaşımların deformasyon sertleşmelerinin yüksek olduğuna dair bilgiler bulunmaktadır.

Çalışmada üretilen E ingotundan alınan E-2 numunesine ise hiçbir ısıtma işlemi uygulanmamıştır. Ayrıca, basit bir yöntemle şekil değiştirebilecek kalınlıkta olmasından dolayı, döküm sonrası yapıya sahip bu numune üzerinde doğrudan ŞH özelliklerinin saptanmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır.

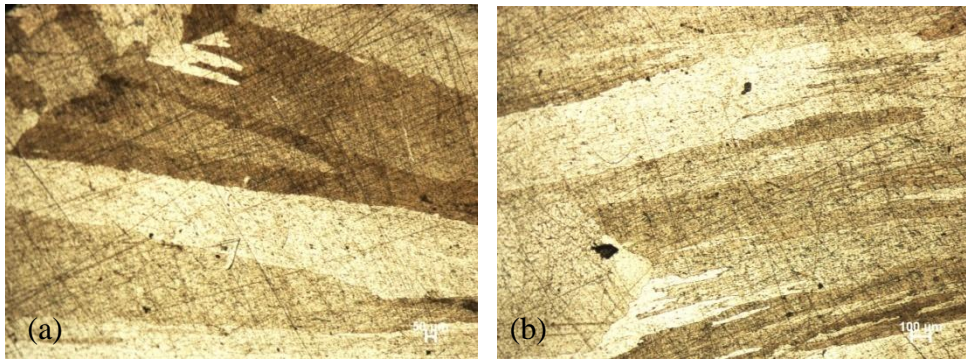
6.3 Alaşımların Isıl İşlem Sonrası Karakterizasyonu

6.3.1 Optik Mikroskop Çalışmaları

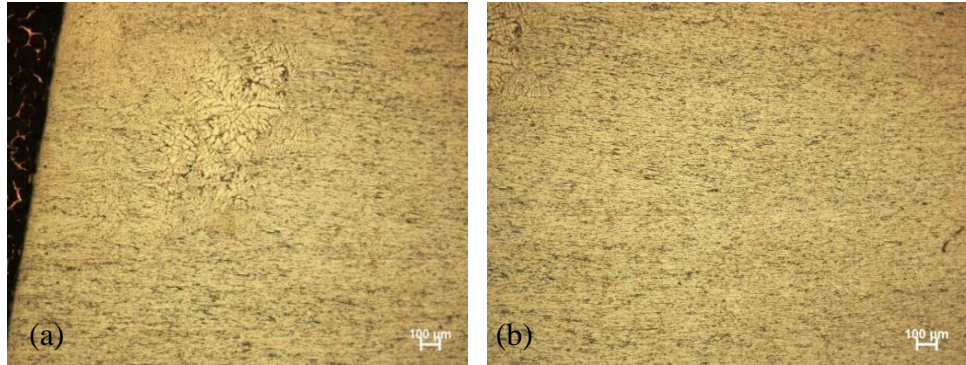
Yukarıda belirtilen ısıtma işlemlerinin uygulanmasından sonra oluşan içyapı değişikliklerini belirlemek amacıyla NiTi numuneler tekrar optik mikroskop ile incelenmiştir. Aşağıda verilen resimlerinden, döküm sonrasında ingotların üst ve orta bölgelerinde gözlenen farklılıkların ısıtma işlemleriyle değiştiği, orta bölgelerinin tamamen, üst bölgelerinin de döküm sonrasına göre daha homojen duruma geldiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, ısıtma işlemi görmüş E alaşımındaki içyapının diğer alaşımlarından daha iri olduğu da görülmektedir.



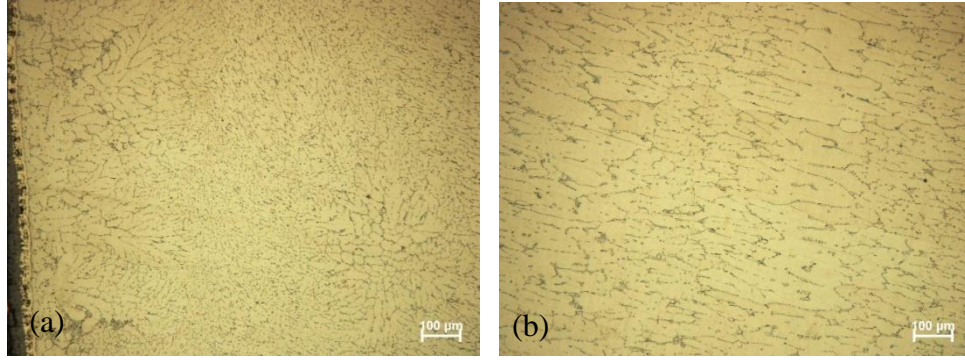
Şekil 6.6 D-1.2 numunesinin 850°C/30dk + buzlu suda soğutma sonrası optik mikroskop görüntüleri



Şekil 6.7 D-2.1 numunesinin 1000°C/29 saat +suda soğutma sonrası optik mikroskop görüntüleri



Şekil 6.8 D-2.2 numunesinin 850°C/30dk + buzlu suda soğutma sonrası optik mikroskop görüntüleri



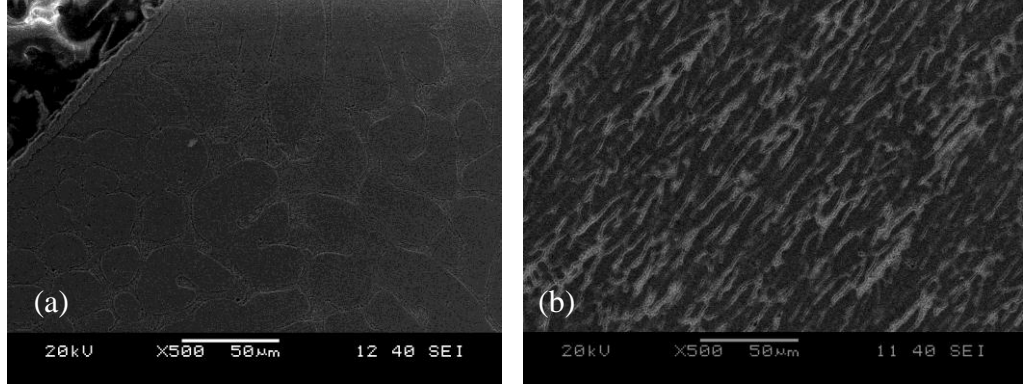
Şekil 6.9 E-1 numunesinin 950°C/10 saat + buzlu suda soğutma sonrası optik mikroskop görüntüleri

D-2.1 numunesi için yukarıda verilen optik mikroskop görüntü, malzemede faz dönüşümlerinin olduğuna işaret etmektedir. Uygulanan ısıl işlem sonrasında parlatılıp, dağlanan bu numunede görülen keskin geometriye sahip birbirine paralel olarak bulunan bölgeler, kristal yapıda ikizlenmelerin oluştuğunu, dolayısıyla soğuma sırasında numunede martenzit yapının oluştuğunu düşündürmektedir.

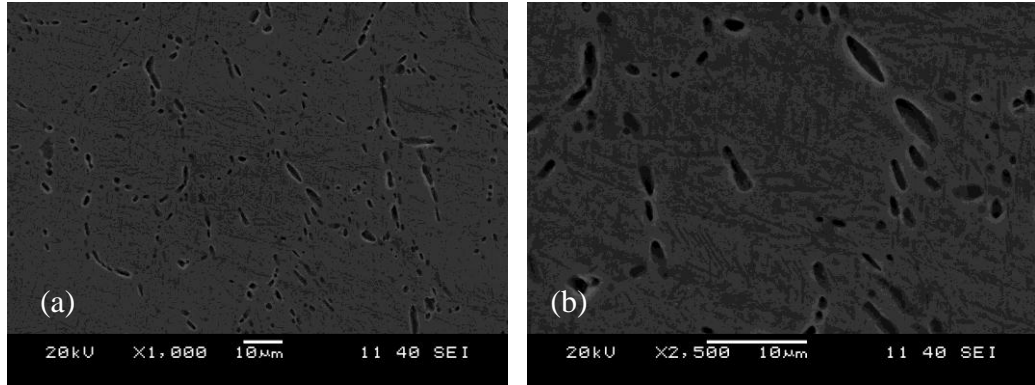
6.3.2 SEM Çalışmaları

NiTi alaşım numunelerinin ısıl işlemler sonrasında içyapılarında meydana gelen değişimler SEM ile daha detaylı olarak gözlenebilmiştir. Şekil 6.10 ve 6.11’de, benzer kompozisyonlara sahip D-1 ve D-2 ingotlarından alınan numunelerin ısıl işlem sonrası içyapıları görülmektedir. 850°C’de 30 dakika bekletilen D-1.2 numunesinde döküm sonrasında gözlenen poroziteler tamamen ortadan kalkmamış olmasına rağmen, 1000°C’de 24 saat bekletilen D-2.1 numunesinde yapıda az miktarda porozitenin kaldığı, bunların tane sınırlarında toplandığı ve bu numunede gözlenen tane boyutlarının D-1.2 numunesine göre daha yüksek olduğu söylenebilir. Şekil 6.12’de görülen E-1 numunesinin farklı ısıl işlem sonrasındaki resimlerinden ise daha değişik sonuçlar elde edilmiştir. 950°C’de 10 saat bekletildikten sonra fırında soğutulan bu numunede çubuksu yapılar görülmüştür. Yapılan EDS analizlerinde nikelce zengin olduğu saptanan bu yapılar, aynı numunenin tekrar 850°C’de 5 saat bekletilip buzlu suya atılarak soğutulması sonucunda kaybolmuşlardır. Buradan, E alaşımının yavaş soğutulmasıyla nikelce zengin bir fazın kararlı hale geldiği

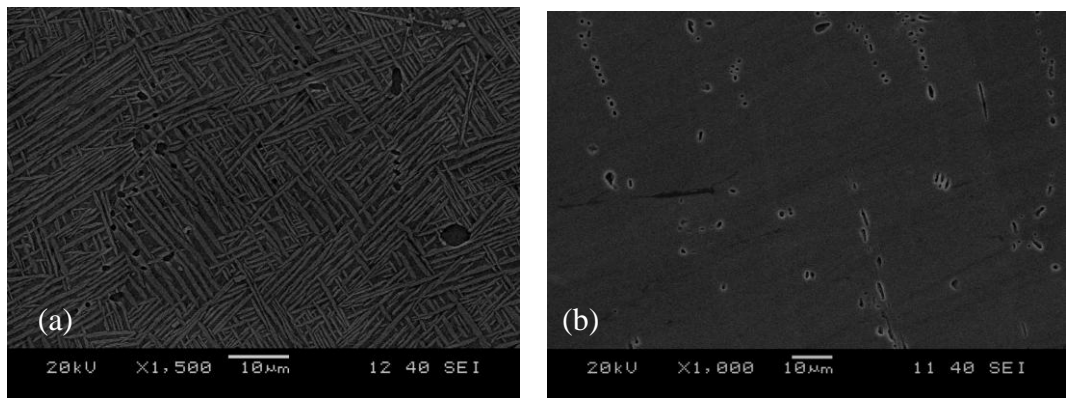
(çökeldiği) söylenebilir. Daha sonra tekrar ısıtılmasına rağmen buzlu suya atılarak hızlı soğutulması nedeniyle bu numunede çökeltilerin oluşması engellenmiştir.



Şekil 6.10 D-1.2 numunesinin 850°C/30dk +suda soğutma sonrası SEM görüntüleri



Şekil 6.11 D-2.1 numunesinin 1000°C/29 saat +suda soğutma sonrası SEM görüntüleri



Şekil 6.12 E-1 numunesinin (a) 950°C/10 saat+fırında soğutma ve (b) 850°C/5 saat +buzlu suda soğutma sonrası SEM görüntüleri

6.3.3 XRD Çalışmaları

Daha önce de belirtildiği gibi NiTi alaşımlarının şekil-hafıza özelliği kazanmaları, içyapılarında oluşacak faz dönüşümleriyle mümkündür. Dolayısıyla, alaşımın bu özelliği kazanıp kazanmadığını belirlemek için kullanılacak deneysel yöntemlerden birisi de XRD ile numunede bulunan fazların saptanmasıdır. NiTi alaşımlarına şekil-hafıza özelliğini veren, yaklaşık 600°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararlı olan östenit fazı (β -beta) ile daha düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığı da dahil) kararlı olan martenzit fazı (monoklinik) arasındaki geri-dönüştürülebilir faz dönüşümleridir.

Bu çalışmada da, üretilen alaşımlardan alınan numunelerin hem döküm sonrasındaki hem de Tablo 6.1'de gösterilen ısıtma işlemlerinden sonraki faz yapıları XRD ile incelenmiştir. Böylece, ısıtma işlemlerinin alaşımların içyapılarına (faz yapısı, çökeltiler gibi) olan etkilerinin yanı sıra, alaşımların şekil-hafıza özelliği kazanıp kazanmadıkları belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmalarda elde edilen deneysel verilerin literatür bilgileriyle karşılaştırılması amacıyla, NiTi sisteminde monoklinik kafes yapısına sahip martenzit fazı ile kübik kafes yapısına sahip östenit fazına ait XRD “piklerinin” görüldüğü açı (2θ) ve şiddetleri (%) ile bunları hangi atomik düzlemler için oluşacağıyla ilgili kaynaklardan yararlanılarak, derlenen bilgiler Tablo 6.2 ve 6.3'te gösterilmiştir.

Tablo 6.2 Üretilen NiTi alaşımlarının içyapısında bulunabilecek fazlara ait literatür verileri (Iijima ve diğer., 2008)

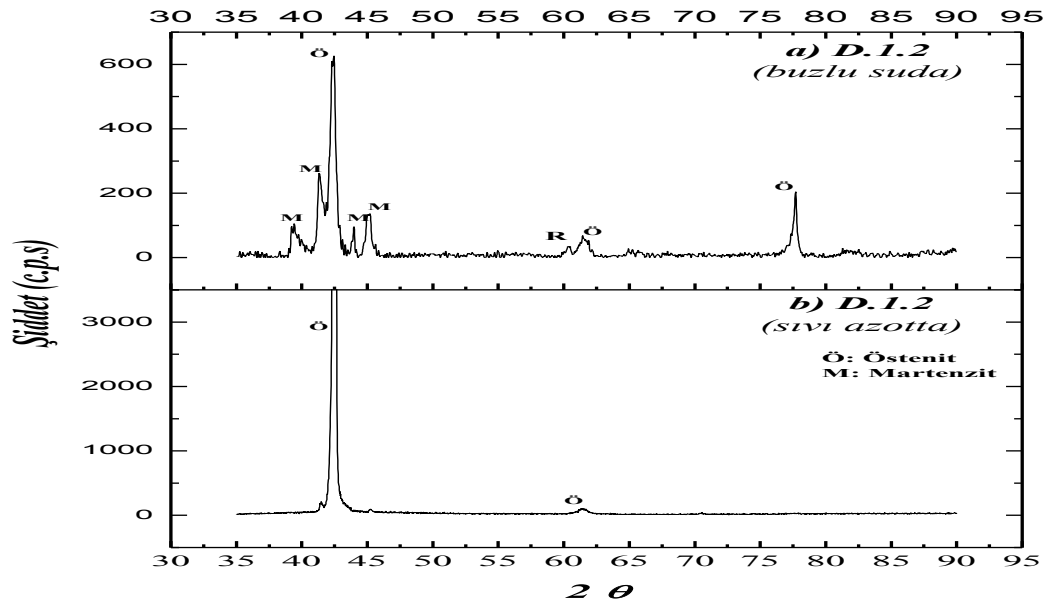
| Östenit fazı (β) | | Martenzit fazı (monoklinik) | | R-fazı (rombohedral) | |
|--------------------------|-----|-----------------------------|-----|----------------------|-----|
| 2 θ | Hkl | 2 θ | Hkl | 2 θ | Hkl |
| 42.80 | 110 | 39.22 | 020 | 42.20 | 112 |
| 61.98 | 200 | 41.36 | 111 | 42.70 | 300 |
| 78.16 | 211 | 43.92 | 002 | 61.58 | 222 |
| | | 44.92 | 111 | 77.82 | 412 |
| | | | | 78.18 | 330 |

Tablo 6.3 Üretilen NiTi alaşımlarının içyapısında bulunabilecek fazlara ait XRD bilgileri (Dilibal, 2005)

| NiTi Martenzit Fazı | | | NiTi Östenit Fazı | | |
|---------------------|------------|------|-------------------|------------|-----|
| 2θ (derece) | Şiddet (%) | hkl | 2θ (derece) | Şiddet (%) | hkl |
| 19,280 | 15 | 001 | 42,803 | 100 | 110 |
| 38,439 | 18 | 110 | 61,982 | 40 | 200 |
| 39,135 | 65 | 002 | 78,153 | 60 | 211 |
| 41,385 | 80 | -111 | 93,335 | 10 | 220 |
| 43,917 | 55 | 020 | 108,692 | 30 | 310 |
| 45,068 | 100 | 012 | 125,887 | 20 | 222 |
| 52,880 | 12 | -112 | 148,071 | 70 | 321 |
| 60,459 | 25 | 003 | | | |

Aşağıdaki şekillerde bazı NiTi numunelerinin XRD analiz sonuçları bulunmaktadır. Sonuçlar, numunedeki fazlara ait “pik”lerin 2θ-şiddet grafikleri (XRD desenleri) şeklinde verilmiştir. Östenit ve martenzit fazlarına ait olduğu düşünülen pikler, sırasıyla Ö ve M harfleriyle işaretlenmiştir. Bazı numunelerde, östenit ile martenzit arasında bir geçiş fazı olarak gözlenen Rombohedral yapıdaki faza rastlanmış, bu pikler de R harfiyle işaretlenmiştir.

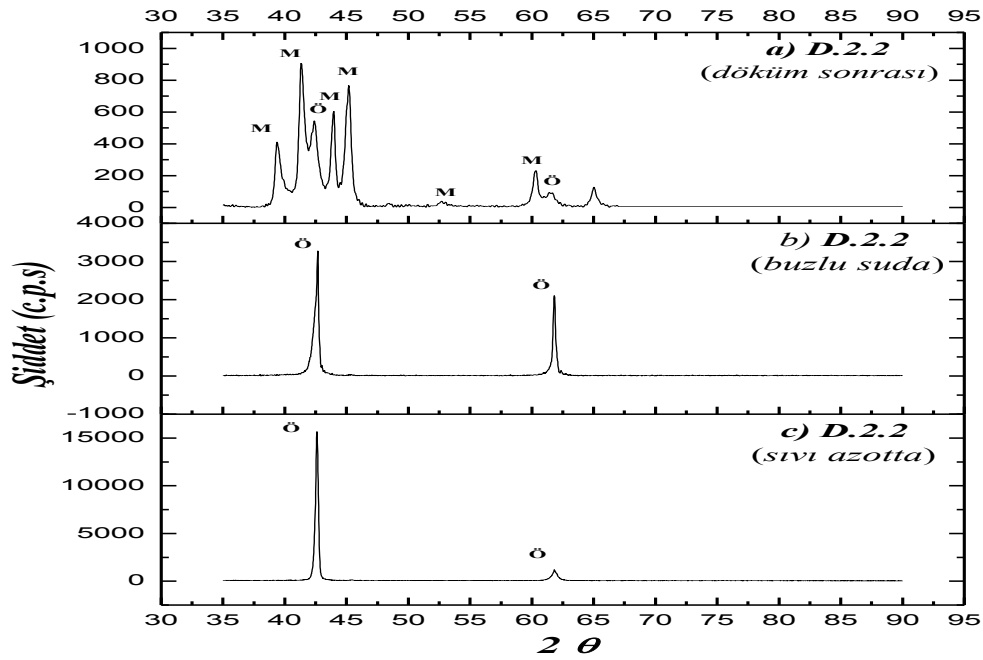
D-1 ingotundan alınan D-1.2 numunesinin döküm sonrasında 850°C’de 30 dakika bekletilip buzlu su içerisine atılarak soğutulması sonrasındaki XRD sonucuna göre numunede martenzit ve östenit fazları bulunmaktadır. Şekil 6.13’teki piklerin şiddetleri karşılaştırıldığında östenit fazının martenzit fazından daha fazla miktarda bulunduğu ileri sürülebilir.



Şekil 6.13 D-1.2 numunesinin XRD sonuçları (a) 850°C/30dk + buzlu suda soğutma sonrası, (b) 850°C/30dk + sıvı azotta soğutma sonrası

Bu numunenin tekrar 850°C’de 30 dakika fırında bekletilip sıvı azot içinde soğutulması sonunda alınan XRD grafiğinde ise östenit fazına ait çok şiddetli bir pik görülmüştür. Bu sonuç, 850°C’den sıvı azot içine atılmasıyla oluşan çok hızlı soğumadan dolayı numunede yüksek sıcaklıkta kararlı olarak bulunan östenit fazının “donarak” oda sıcaklığına kadar dönüşmeden kalmış olduğu şeklinde yorumlanabilir.

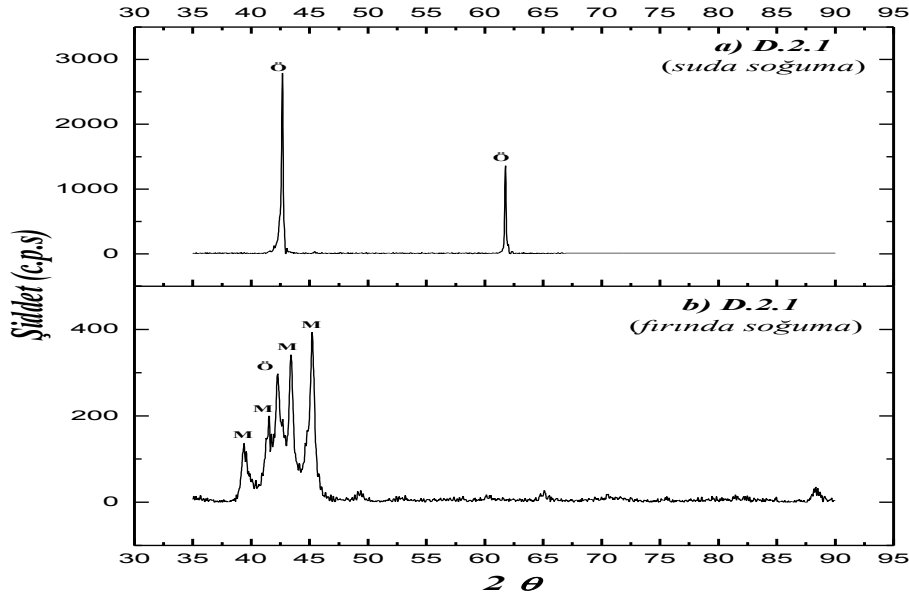
D-2 ingotundan alınan D-2.2 numunesine herhangi bir ısıl işlem uygulanmadan (döküm sonrası durumunda) yapılan XRD çalışmasının sonucu Şekil 6.14’de verilmiştir. Buradan, numunede döküm sonrasında martenzit ve östenit fazlarının bulunduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, bazı martenzit fazlarına ait piklerin şiddetleri östenit fazına ait olanlarından daha yüksektir.



Şekil 6.14 D-2.2 numunesine ait XRD sonuçları (a) Döküm sonrası, (b) 850°C/30dk+ buzlu suda soğutma, (c) 850°C/1 saat+ sıvı azotta soğutma

Bu numune de daha sonra 850°C’de 30 dakika bekletildikten sonra buzlu su veya sıvı azot içine atılarak soğutulmuştur. Bu durumdaki numunenin XRD sonuçlarında ise yalnızca östenit fazına ait pikler görülmüştür. Yukarıda D-1.2 numunesi için ileri sürüldüğü gibi, D-2.2 numunesinde de ısı işlem sıcaklığında kararlı olan östenit fazının hızlı soğuma sırasında martenzite dönüşmeden yapı içinde “donarak” kaldığı düşünülmektedir.

Şekil 6.15’de D-2 ingotundan alınan diğer bir numunenin (D-2.1) XRD sonuçları verilmiştir. Bu numune döküm sonrasında ingottan kesildikten sonra vakum altındaki bir kapsül içine yerleştirilmiş ve 1000°C’de toplam 29 saat bekletildikten sonra buzlu su içinde soğutulmuştur. Bu işlem sonrasında alınan XRD grafiğinde yalnızca östenit fazına ait pikler görülmüştür. Bu sonuç, D-2.2 numunesinin sonuçlarıyla da uyumludur. Ayrıca, D-2.1 numunesi buzlu suda soğutulduktan sonra 500°C’deki bir fırında yaklaşık 2 saat bekletilip fırın içinde soğutulmuştur. Bu ısı işlem sonrasında alınan XRD grafiğinde ise östenit fazına ait piklerinden göreceli olarak daha şiddetli martenzit pikleri görülmüştür.



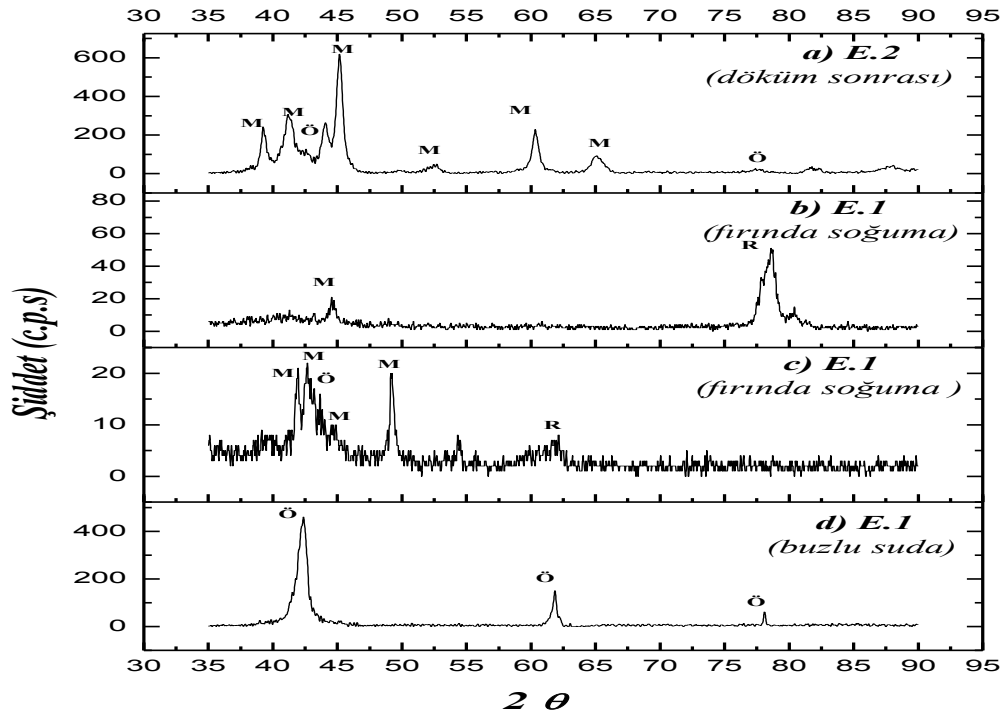
Şekil 6.15 D-2.1 numunesine ait XRD sonuçları (a) 1000°C/29 saat + suda soğutma, (b) 500°C/2 saat + fırında soğutma.

Bu sonuç da, üretilen D-1 ve D-2 alaşımlarının gerek döküm sonrasındaki soğumaları gerekse daha sonra uygulanan ısıl işlemlerde yavaş şekilde (fırın içinde veya havada) soğumaları sırasında içyapılarında östenit fazından martenzit fazına bir dönüşümün olduğunu desteklemektedir. Alaşımların ısıl işlem sonrasında çok hızlı olarak soğumaları durumunda ise östenit fazı martenzite fazına dönüşmeden oda sıcaklığında yarı-kararlı olarak kalabilmektedir.

E ingotundan alınan E-2 numunesinin XRD analizinde de numunenin döküm sonrasındaki yapısında Şekil 6.16'da görüldüğü gibi martenzit fazının bulunduğu saptanmıştır. D-1 ve D-2 NiTi alaşımlarına kıyasla bu numunede döküm sonrasında hemen hemen hiç östenit fazının bulunmadığı görülmektedir. Bu sonuç, E-2 numunesinin martenzit bitiş sıcaklığının oda sıcaklığından daha yüksekte olduğunu göstermektedir.

Aynı E ingotundan alınan E-1 numunesinin numunenin tekrar ısıtıldıktan sonra fırında soğutulması sonrasında da içyapıda martenzit fazı görülmüştür. D-1 ve D-2 numunelerinde olduğu gibi, E-1 numunesinin de yüksek sıcaklıkta bekletildikten

sonra çok hızlı soğutulmasıyla yüksek sıcaklıkta kararlı olan östenit fazının martenzite fazına dönüşmeden oda sıcaklığında yarı-kararlı olarak kalabildiği de görülmektedir. Bu sonulardan E-1 numunesinin martenzit bitiş sıcaklığının oda sıcaklığından yüksek bir sıcaklıkta olduğu öne sürülebilir.



Şekil 6.16 E ingotundan alınan XRD sonuçları (a) Döküm sonrası, (b) 950°C/10+ fırında soğutma, (b) 950°C/10+ fırında soğutma numunenin farklı yerinden alınan (d) 850°C/5 saat +buzlu suda soğutma

Aynı E ingotundan alınan E-1 numunesi ise döküm sonrasında 950°C’de toplam 10 saat bekletildikten sonra fırın içinde soğutulmuştur. Bu işlem sonrasında numunenin iki farklı bölgesinde XRD çalışması yapılmış, sonuçları Şekli 6.16’da gösterilmiştir. Bu sonuçlar da döküm sonrasında uzun süre yüksek sıcaklıkta tutulmasıyla numunede oluşan östenit fazının soğuma sırasında oda sıcaklığına ulaşmadan tekrar martenzit fazına dönüştüğünü göstermektedir. Ayrıca, yukarıda Şekil 6.12’deki SEM resimlerinde bu ısıl işlemde geçen E-1 numunesinin içyapısında çökeltilerin bulunduğu görülmüştü. Numunenin XRD grafiğinde martenzit fazına ait olmadığı düşünülen bazı piklerin nikelce zengin olan Ni_4Ti_3 gibi çökeltilere ait olduğu düşünülmektedir.

E-1 numunesinin tekrar 850°C'ye ısıtılıp 5 saat bekletildikten sonra buzlu suya atılarak soğutulmasından sonra alınan XRD sonuçlarında ise yalnızca östenit fazına ait pikler görülmüştür. Bunun nedeni, daha önce D-1 ve D-2 alaşımlarında da olduğu E-1 numunesinde de ısıtım işlem sıcaklığında kararlı olan östenit fazının hızlı soğuma sırasında martenzit fazına dönüşmeden yapı içinde “donarak” kalmış olmasıdır.

6.4 NiTi Alaşımlarının Şekil Hafıza Özelliğinin İncelenmesi

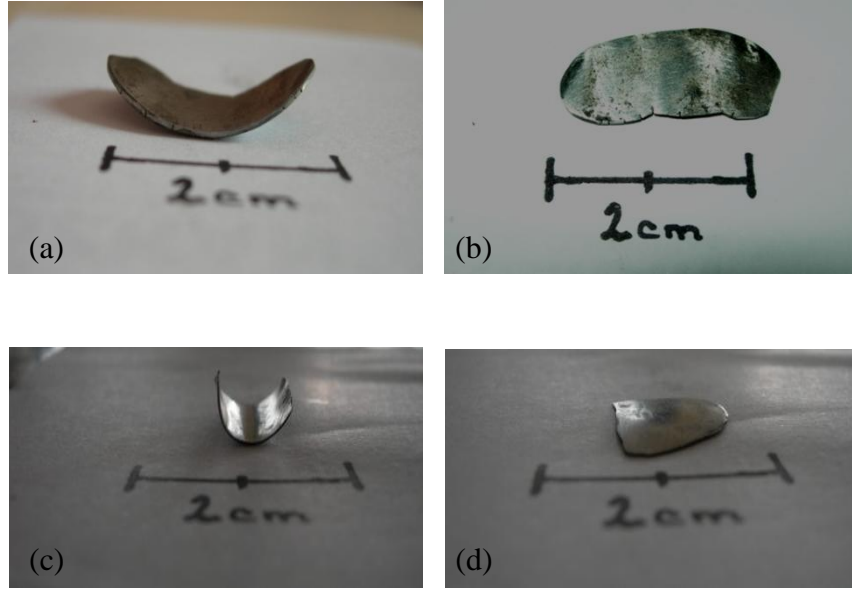
Şekil hafıza özelliğine sahip olan malzemelerin düşük sıcaklıklarda uğradıkları şekil değişimlerinin yüksek sıcaklıkta ortadan kaldırılması mümkündür. Tek yönlü şekil hafıza davranışı gösteren malzemelerde şekil değişiminin geri dönüştürülebildiği sıcaklık östenit başlangıç sıcaklığı olarak bilinir. Bu dönüşüm sıcaklığının belirlenmesinde genellikle DSC cihazı kullanılır.

Bu çalışmada üretilen alaşımların şekil hafıza özelliği kazanıp kazanmadıklarını belirlemek için plaka şeklindeki D-1.2, D-2.2 ve E-1 numuneleri kullanılmıştır. Oda sıcaklığında kolay şekil değişimine uğratılabilmeleri için numunelerin kalınlıklarının azaltılması gerekli bulunmuştur. Bunun için, uygulanan ısıtım işlemlerde en son olarak sıvı azot içinde soğutulan numuneler 850°C'deki bir fırın içinde numune kırmızı renk alana kadar bekletilip çıkartılarak bir çekiçe dövülmüşlerdir. Dövme sırasında soğuyan numuneler tekrar fırında ısıtılmıştır. Bu işlem, numunelerin kalınlıkları yeterli miktarda azalınca kadar tekrarlanmıştır. Daha sonra tüm numuneler 1 saat fırında bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuşlardır.

Dövme işlemiyle inceltelen numuneler oda sıcaklığında pense ile bükülerek şekil değişimine uğratılmıştır. Şekil 6.17'de D-1.2 ve E-1 numunelerinin oda sıcaklığında bükülmüş durumdaki görüntüleri verilmiştir. Bükülmüş D-1.2 numunesinin yaklaşık 80°C'deki su içine atılmasıyla şeklinin değiştiği ve tekrar düz hale geldiği gözlenmiştir.

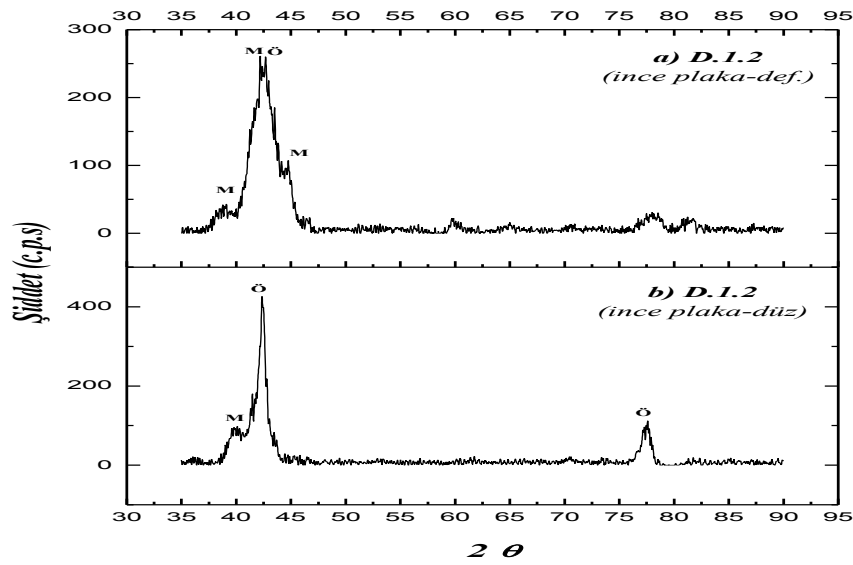
Bükülmüş E-1 numunesi de önce 80°C'deki su içine konmuştur. Fakat bu sıcaklıkta numunenin şeklinde bir değişim olmadığı görülmüştür. Numune daha sonra laboratuvar tipi bir ısıtıcı (hot plate) üzerinde 130°C'ye kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta numunenin şeklinin değiştiği ve eski düz şekline geri döndüğü gözlemlenmiştir.

Ayrıca, hiç ısıl işlem uygulanmamış plaka şeklindeki E-2 numunesi de oda sıcaklığında elle bükülerek deforme edilmiştir. Bu numunenin E-1 numunesi gibi 130°C'de şeklinin değiştiği ve eski düz şekline geri döndüğü gözlemlenmiştir



Şekil 6.17 E-1 numunesi deformasyon sonrası (a), 130°C'de ısıtma sonrası (b), D-1.2 numunesi deformasyon sonrası (c), 80°C 'de ısıtma sonrası (d) görüntüleri.

Bu gözlemlere dayanarak, bu alaşımların oda sıcaklığında martenzit yapıya sahip oldukları, bu yapıdayken şekillerinin değiştirildiği ve 80°C civarındaki bir sıcaklığa ısıtıldıklarında martenzitin östenit fazına dönüşmesiyle numunenin de şekil hafıza özelliği göstererek yüksek sıcaklıktaki düz şekline geri döndüğü söylenebilir. Düz plaka formundaki D-2.2 numunesi için de benzer işlemler yapılmış ve şekil hafıza özelliği gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 6.18 İncelmiş plaka halindeki D-1.2 numunesinin (a)deformasyon sonrası, (b) ısıtıldıktan sonraki XRD sonuçları.

D-1.2 numunesinin Şekil 6.17’de görülen bükülmüş formundaki ve ısıtılarak düz plaka formuna geri dönmüş halindeki alınan XRD analiz sonuçları Şekil 6.18’de görülmektedir. Deformasyon öncesinde D-1.2 numunesinde martenzit ve östenit fazları bulunmaktadır. Numune ısıtıldığında martenzit fazı östenit fazına dönüşmüş plaka eski düz halini almıştır. Bu nedenle ısıtıldıktan sonraki XRD sonucunda Şiddetli östenit pikleri görülmektedir.

6.5 Alaşımların DTA/TG Çalışmaları

Bu çalışmada üretilen alaşımların şekil hafıza özelliği kazandıkları önceki bölümde belirtilmişti. Tek yönlü şekil hafıza davranışı gösteren malzemelerde şekil değişiminin nedeni olan martenzit-östenit dönüşümünün sıcaklık değerlerinin belirlenmesi DTA cihazı kullanılarak yapılmıştır.

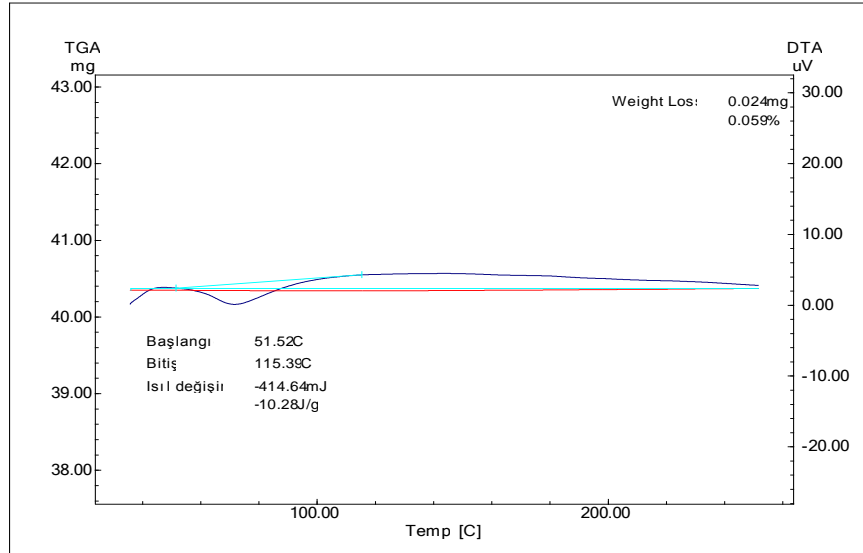
Tablo 6.4 DTA analiz sonuçları

| Alaşım | As | Af | Entalpi (J/gr) |
|--------|---------|----------|----------------|
| D-1.2 | 51,52°C | 115,39°C | 10,28 |
| D-2.2 | 46,83°C | 115,52°C | 24,77 |
| E-1 | 51,03°C | 154,56°C | 22,04 |

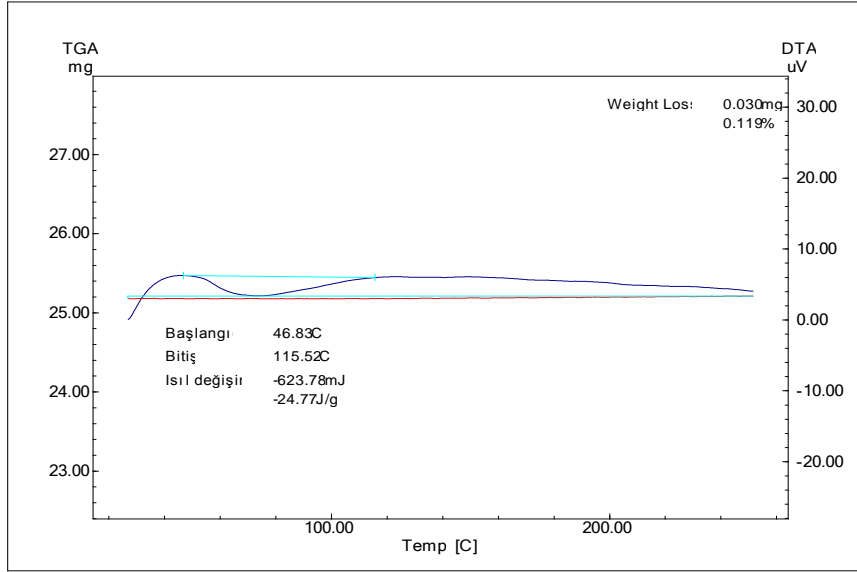
D-1.2 numunesinin Şekil 6.19'deki DTA grafiğinde numunenin ısıtılmasıyla endotermik faz dönüşümünün olduğu görülmüştür ve A_s sıcaklığı $51,52^\circ\text{C}$, A_f sıcaklığı $115,39^\circ\text{C}$ 'de olarak hesaplanmıştır. Entalpi değeri $10,28 \text{ J/gr.}$ olarak belirlenen bu işlemin numunedeki martenzit fazının östenit fazına dönüşümüyle ilgili olduğu anlaşılmıştır.

D-2.2 numunesi için de Şekil 6.20'deki DTA grafiğinde görüldüğü gibi D-1.2 numunesine benzer olarak A_s sıcaklığı $46,83^\circ\text{C}$, A_f sıcaklığı ise $115,52^\circ\text{C}$ 'dir. Bu numune için entalpi değeri $24,77 \text{ J/gr}$ olarak belirlenmiştir.

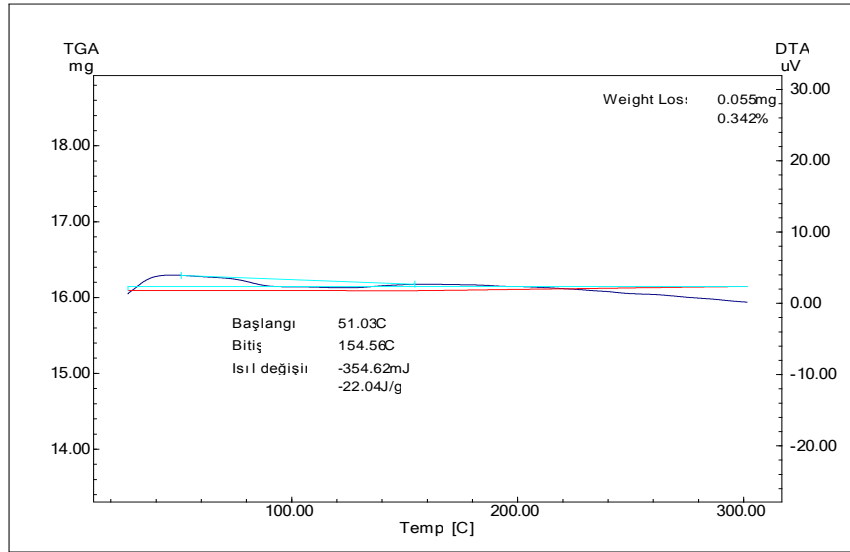
E-1 numunesinin DTA sonuçları da Şekil 6.21'de gösterilmiştir. D-1.2 ve D-2.2 numunelerine kıyasla bu numunenin dönüşümünü incelendiğinde ise A_s sıcaklığı $51,03^\circ\text{C}$, A_f sıcaklığı $154,56^\circ\text{C}$ olduğu tespit edilmiştir. Analiz sonucunda entalpisi de $22,04 \text{ J/gr.}$ hesaplanmıştır.



Şekil 6.19 D-1.2 numunesinin DTA analizi



Şekil 6.20 D-2.2 numunesinin DTA analizi

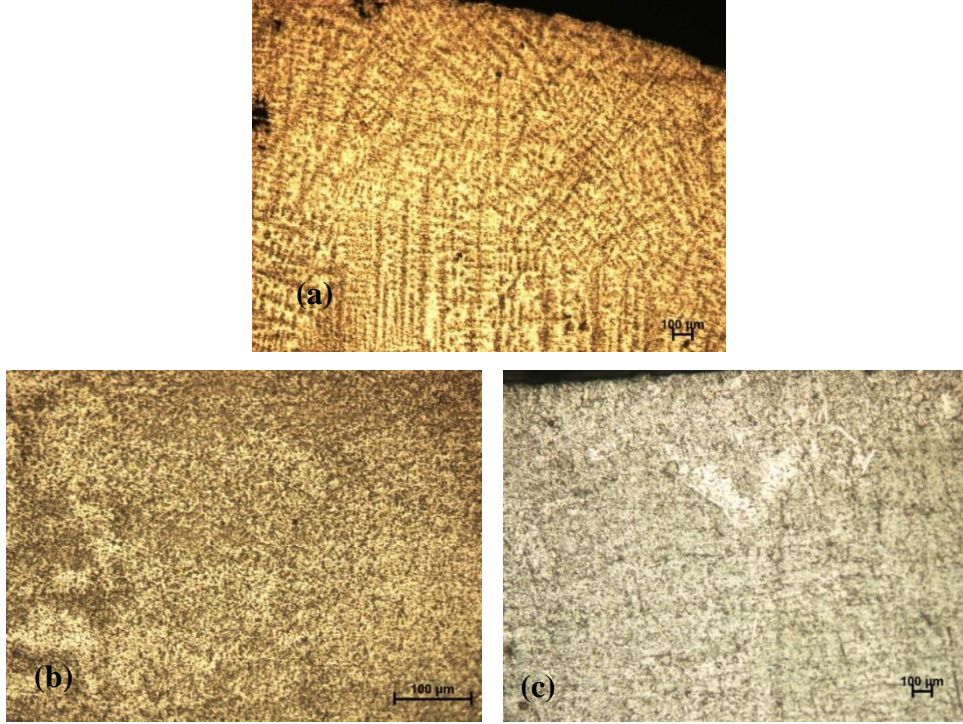


Şekil 6.21 E-1 numunesinin DTA analizi.

6.6 Titanyum-Niyobiyum-Alüminyum Alaşımlarının Karakterizasyonu

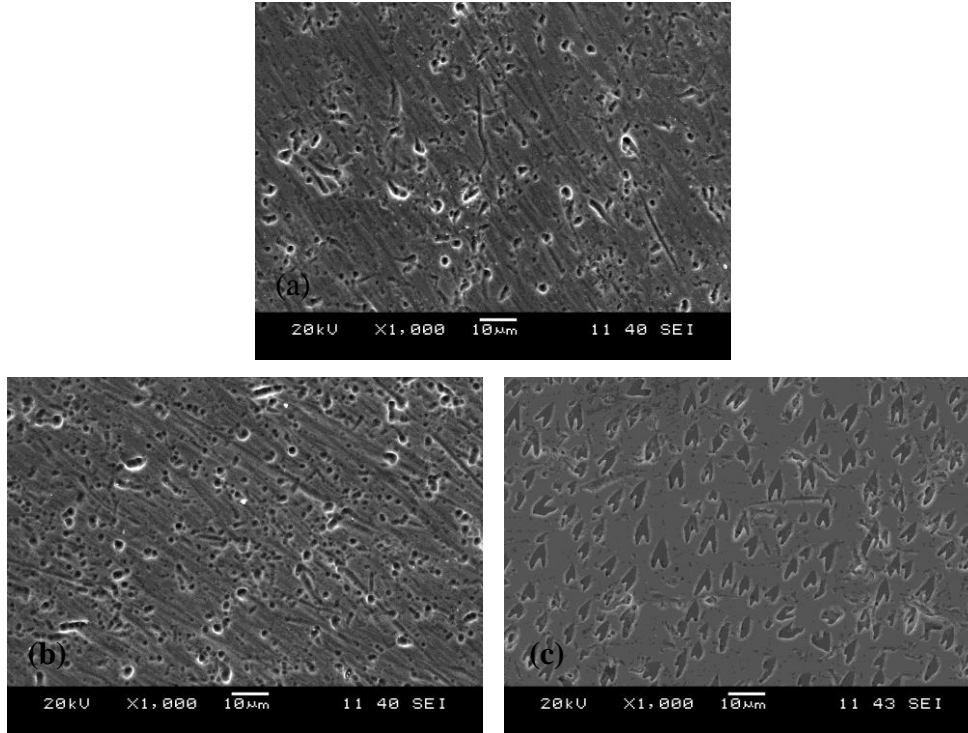
Bu çalışmada üretilen Ti-Nb-Al alaşım ingotunun döküm sonrasındaki içyapısında NiTi ingotlarda olduğu gibi bölgesel farklılıkların olduğu görülmüştür. İngottan kesilerek çıkarılan iki farklı numune üzerinde ısıl işlemler (1000°C/ 2 saat ve 5 saat) uygulanmış sonrasında optik mikroskop ile numunelerin içyapıları gözlenmiştir

(Şekil 6.22). Döküm sonunda ingotta gözlenen dentritik yapıların uygulanan ısıtma işlem sonrasında kayboldukları bu resimlerde görülmektedir.



Şekil 6.22 Ti-Nb-Al alaşımasının içyapı optik mikroskop görüntüleri (a) döküm sonrası, (b) 1000°C/ 2 saat + sıcak dövme, (c) 1000°C/ 5 saat ısıtma işlem

Numunelerin döküm sonrası ile uygulanan ısıtma işlemlerindeki mikroyapıları SEM kullanılarak da yapılmıştır. Şekil 6.23'deki resimlerden döküm sonrası ve 2 saatlik ısıtma işlem sonrası mikroyapıların birbirine benzer oldukları görülmektedir. Fakat ısıtma işleminin daha uzun sürdüğü numunede morfolojik olarak farklılık gösteren bölgelerin oluştuğu görülmektedir. “Kalp” şeklinde oluşmuş bu bölgelerde ve bunların dışında kalan bölgelerde yapılan EDS analizlerinin sonuçları da Tablo 6.4’de gösterilmiştir.



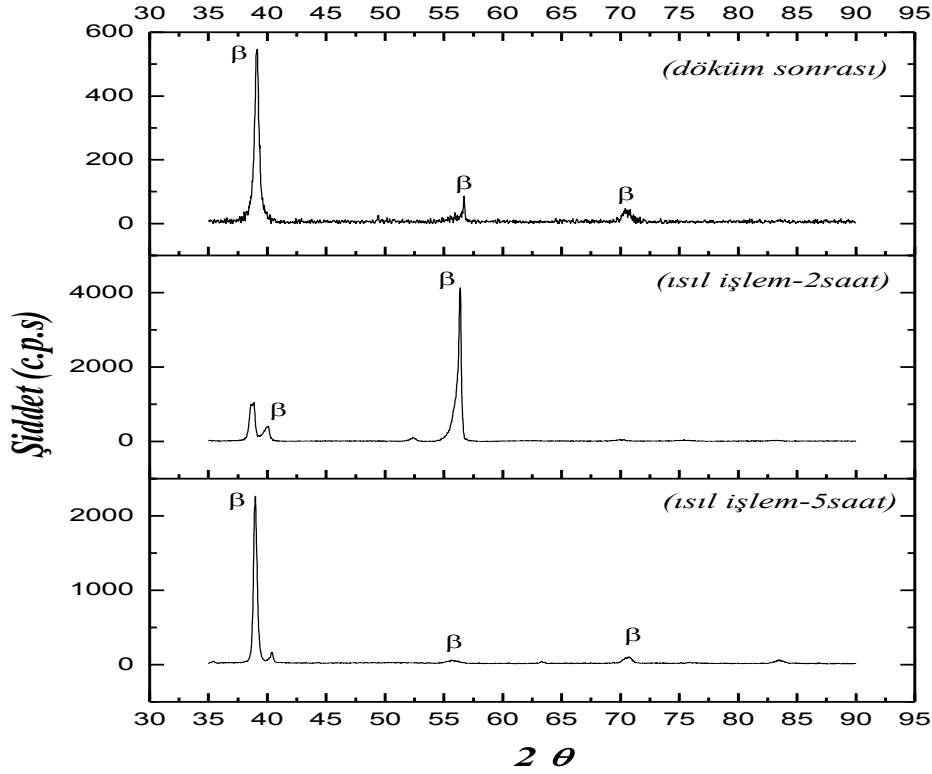
Şekil 6.23 Ti-Nb-Al alaşımının içyapı SEM görüntüleri (a) döküm sonrası, (b) 1000°C/ 2 saat + sıcak dövme, (c) 1000°C/ 5 saat ısıtma işlemi sonrasında gözlenen “kalp” şeklindeki bölgeler.

Tablo 6.4 Ti-Nb-Al Alaşımının EDS Sonuçları

| Element | Döküm Sonrası | | Isıl İşlem Sonrası | | |
|-----------|---------------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | Analiz 1 (% Ağ.) | Analiz 2 (% Ağ.) | Analiz (1+2) (% Ağ.) | Kalp içi (1) (% Ağ.) | Kalp dışı (2) (% Ağ.) |
| Ti | 50,897 | 51,109 | 47,068 | 75,097 | 41,766 |
| Nb | 44,083 | 43,986 | 47,131 | 18,521 | 53,059 |
| Al | 5,020 | 4,904 | 5,124 | 6,381 | 5,175 |

Tablo 6.4’deki EDS sonuçlarından alaşımın döküm sonrasındaki kompozisyonunun teorik kompozisyonuna (57Ti-38Nb-6Al) daha yakın olduğu söylenebilir. Ayrıca, ısıtma işlemi sırasında malzemede meydana gelen atom yayılımının sonucu olarak içyapıda farklı kompozisyonlara sahip bölgelerin oluştuğu görülmektedir. Özellikle “kalp” şeklindeki bölgelerin (1) Ti elementince zengin oldukları saptanmıştır. Fakat (1) ve (2) numaralı bölgelerdeki Ti ve Nb miktarları

önemli farklılıklar göstermesine rağmen, Al miktarındaki değişim göreceli olarak daha azdır. Bu sonuç, yapıda faz ayrışması olduğu, birbiri içerisinde çözünemeyen iki fazın oluştuğuna işaret etmektedir.



Şekil 6.24 Ti-Nb-Al Alaşımının XRD Sonuçları

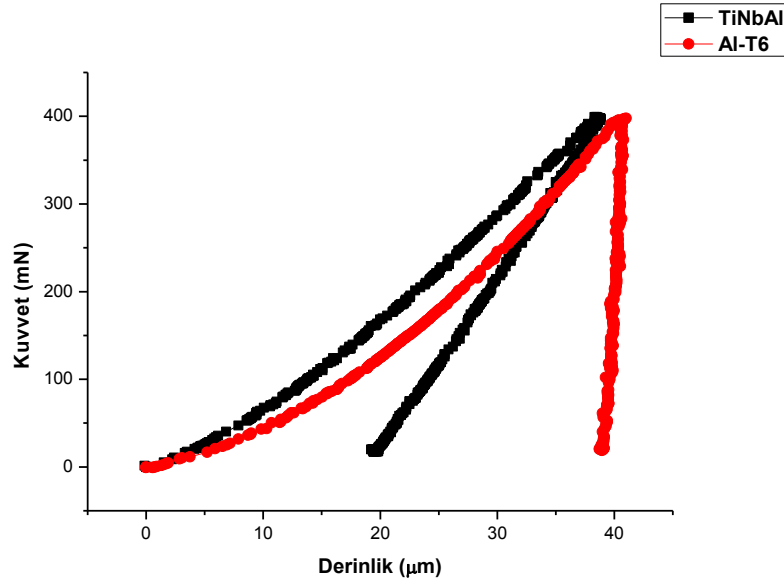
Şekil 6.24'te numunelerin XRD analiz sonuçları verilmiştir. Döküm sonrasında saptanan pikler β fazına aittir. Fakat 2 saat ve 5 saat uygulanan ısıt işlem sonrasında da içyapılarda β fazına ait piklerin yanı sıra başka piklere de rastlanmıştır. Bu piklerin hangi fazlar ait olduğu kesin olarak bilinmemekle beraber, SEM/EDS sonuçlarının da işaret ettiği gibi üçlü alaşımında β fazından başka bir fazın da bulunduğu söylenebilir.

Üretilen Ti-Nb-Al alaşımının süperelastik özelliğe sahip olup olmadığını belirlemek için Dinamik Ultra-mikro Sertlik cihazı kullanarak numunelere 400, 600 ve 800mN kuvvetler altında yükleme-boşaltma testleri yapılmıştır. Test sonuçları aşağıdaki grafiklerde siyah renkli eğriler olarak gösterilmiştir. Grafiklerde gösterilen kırmızı renkli eğriler ise süperelastik özelliğe sahip olmadığı bilinen Al-T6

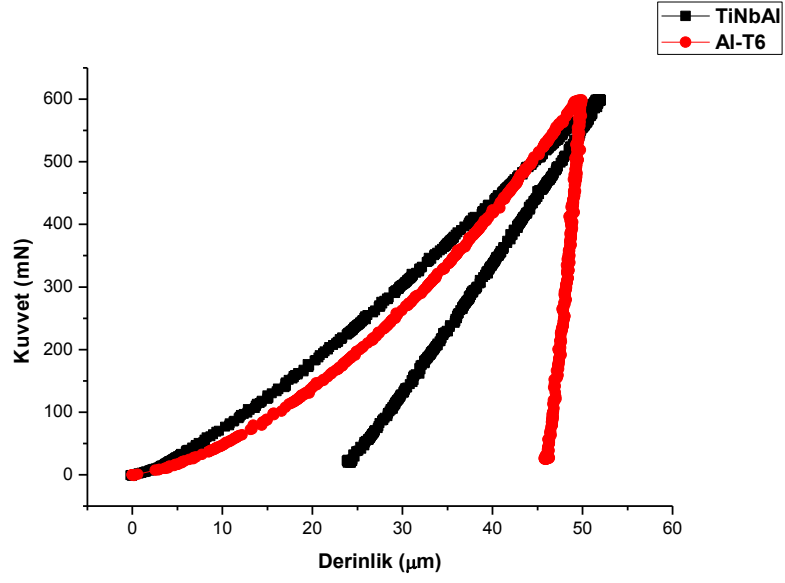
alaşımının numunesine aittir. Ti-Nb-Al numunesinin sonuçları ile Al-T6 alaşımının sonuçları karşılaştırıldığında, iki malzemenin benzer şartlar altında farklı mekanik davranışlar gösterdiği kolayca anlaşılmaktadır.

Grafiklerde, yükleme eğrilerinin maksimum noktalarından aşağıya doğru inen boşaltma eğrilerinin şekli (eğimi), yükün kaldırılmasıyla geri kazanılan elastik enerji ile ilişkilidir. Eğimin yüksek olduğu Al-T6 numunesindeki elastik enerjinin geri kazanımı Ti-Nb-Al numunesine göre daha az, kalıcı şekil değişim (plastik) miktarı ise Ti-Nb-Al numunesine göre daha fazladır.

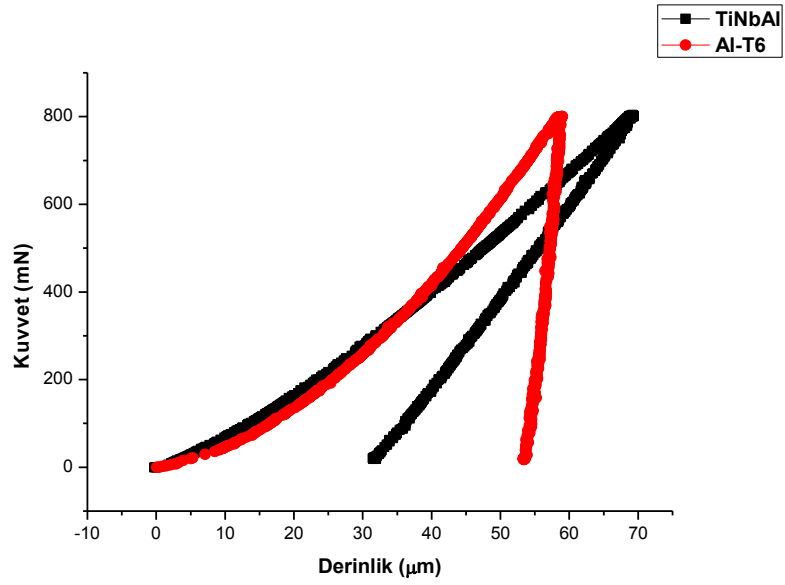
Dolayısıyla her üç yükleme için de elde edilen karakteristik grafiklerden Ti-Nb-Al üçlü alaşımının az da olsa süperelastik özellik gösterdiği söylenebilir. Fakat bu özelliğin oluşmasında malzemenin kompozisyonunun yanı sıra faz yapısının da etkin olduğu düşünüldüğünde, üretilen Ti-Nb-Al alaşımının daha iyi süperelastik özelliklere sahip olması için gerek kompozisyonu gerekse içyapısında bazı değişikliklerin yapılması gerekmektedir.



Şekil 6.25 Ti-Nb-Al alaşımı ve Al-T6 alaşımı için 400mN maksimum yükteki Kuvvet-Derinlik grafiği



Şekil 6.26 Ti-Nb-Al alaşımı ve Al-T6 alaşımı için 600mN maksimum yükteki Kuvvet-Derinlik grafiği



Şekil 6.27 Ti-Nb-Al alaşımı ve Al-T6 alaşımı için 800mN maksimum yükteki Kuvvet-Derinlik grafiği

BÖLÜM YEDİ

GENEL SONUÇLAR

Çalışmanın sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir

- NiTi ikili ve Ti-Nb-Al üçlü alaşımları vakum ark ergitme (VAM) yöntemiyle üretilmiştir.
- Tüm alaşımlar için döküm sonrasında oluşan içyapıların ingotun yüksekliği (kalınlığı) boyunca değiştiği görülmüş, bunun VAM işlemi sırasında ingotta oluşan ısı akışından kaynaklandığı düşünülmüştür.
- EDS analizlerinden üretilen NiTi ingotlarının kimyasal kompozisyonlarının döküm sonrasında bile teorik kompozisyonlarına çok yakın olduğu anlaşılmıştır. İngotlardan alınan numunelerin XRD sonuçları, numunelerde oluşan östenit ve martenzit yapıların miktarlarının uygulanan ısıl işlemlere bağlı olduğunu göstermiştir.
- Oda sıcaklığında şekil değişimine uğratılmış bazı NiTi alaşımlarının kompozisyona bağlı olarak 80°C veya 130°C'ye ısıtılmasıyla eski şekillerine geri döndükleri, dolayısıyla termoelastik şekil-hafıza özelliğine sahip oldukları görülmüştür. DTA analizleriyle de numunelerde oluşan martenzit-östenit faz dönüşümlerine ait termal bilgilere ulaşılmıştır.
- Ti-Nb-Al numunelerinde döküm sonrası ve 2 saatlik ısıl işlem sonrasındaki içyapıları birbirine benzerken daha uzun süren ısıl işlem sonrasında malzemede morfolojik ve kompozisyon olarak farklılık gösteren bölgelerin oluştuğu görülmüştür.
- Üçlü alaşımının XRD sonuçlarında döküm sonrasında malzemede yalnız β fazına ait pikler bulunurken ısıl işlem sonrasında β fazına ait piklerin yanı sıra başka pikler de görülmüştür. SEM/EDS sonuçlarına da dayanarak üretilen üçlü alaşımda iki farklı fazın bulunduğu söylenebilir.

- Üretilen Ti-Nb-Al alaşımı için Dinamik Ultra-mikro sertlik cihazı ile belirlenen karakteristik yükleme-boşaltma eğrilerinden alaşımının az da olsa süperelastik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Fakat bu özelliğin iyileştirilmesi için alaşımın kompozisyonu ve ısıl işlemlerinde bazı değişikliklerin yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Akdoğan, A. ve Nurveren, K., Şekil Hafızalı Alaşımalar, *Mühendis ve Makine*, 2003.

Arciniegas, M., Casals, J., Manero, J.M., Pena, J. Gil, F.J., (2008). Study of hardness and wear behaviour of NiTi shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 460 213–219.

Batra, A. (1999). Shape Memory Alloys An Introduction, *Seminar Report*, Department of Aerospace Engineering Indian Institute of Technology, Bombay.

Callister W. D., (2003), *Materials Science and Engineering:An Introduction*, John Wiley&Sons Inc., Hoboken NJ.

Dilibal, S., (2005). *Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşım Üretimi ve Şekil Bellek Eğitimi*, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 128 sayfa, İstanbul.

Horiuchi, Y., Inamura,T., Hosoda,H., Wakashima,K., Kim, H.Y., Miyazaki,S., (2006). Effect of boron addition on transformation behavior and tensile properties of Ti–Nb–Al alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 438-440, 830-834.

Hosoda, H., Kinoshita, Y., Fukui, Inamura, Y., Wakashima, T. K., Kim, H.Y., Miyazaki, S. (2006). Effects of short time heat treatment on superelastic properties of a Ti–Nb–Al biomedical shape memory alloy, *Materials Science and Engineering A* 438–440 870–874.

Iijima, M., Brantley, W.A., Guo, W.H., Clark, W.A.T., Yuasa, T., MizoguchiI., (2008). X-ray diffraction study of low temperature phase transformations in nickel titanium orthodontic wires, *Dental Materials*, 2 4 1454–1460.

- Inamura, T., Fukui, Y., Hosoda, H., Wakashima, K., Miyazaki, S., (2005). Mechanical properties of Ti–Nb biomedical shape memory alloys containing Ge or Ga, *Materials Science and Engineering: C*, 25, 3, 426-432.
- Inamura, T., Kinoshita, Y., Kim, J.I., Kim, H.Y., Hosoda, H., Wakashima, K., Miyazaki, S. (2006). Effect of $\{0\ 0\ 1\} \langle 1\ 1\ 0 \rangle$ texture on superelastic strain of Ti–Nb–Al biomedical shape memory alloy, *Materials Science and Engineering A* 438–440 865–869.
- Kumar, P. K. and Lagoudas, D. C., (2008), Introduction to Shape Memory Alloys, *Shape Memory Alloys*.
- Masumoto, K., Horiuchi, Y., Inamura, T., Hosoda, H., Wakashima, K., Kim, H.Y., Miyazaki, S. (2006) .Effects of Si addition on superelastic properties of Ti–Nb–Al biomedical shape memory alloys, *Materials Science and Engineering, A* 438–440 835–838.
- Miyazaki,S., Kim,H.Y., Hosoda,H.(2006). Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 438-440, 18-24.
- Otsuka K., Wayman C.M., (1998). *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press,UK.
- Otsuka, K., Kakeshita, T., (2002). Science and technology of shape-memory alloys: New developments, *MRS Bulletin*, February, syf. 91-100.
- Toptaş E., Akkuş N., (2007). Şekil Hafızalı Alaşımlar ve Endüstriyel Uygulamaları, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi* (4) 15-22
- Vural, L., Erdinç. D., (2008). *Şekil Hafızalı Alaşımların Üretilmesi ve Mikroyapı İncelemesi*, DEÜ Mühendislik Fakültesi, Lisans Tezi, 82 sayfa, İzmir.