

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ (SHS) İLE ŞEKİL
HAFIZALI Ni-Ti-X (X= Cu, Nb, Fe vb.) ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Berk KESKİN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora Programı

AĞUSTOS 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ (SHS) İLE ŞEKİL
HAFIZALI Ni-Ti-X (X= Cu, Nb, Fe vb.) ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

**Berk KESKİN
(506132402)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora Programı

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Cevat Bora DERİN

AĞUSTOS 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506132402 numaralı Doktora Öğrencisi Berk KESKİN ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ (SHS) İLE ŞEKİL HAFIZALI Ni-Ti-X (X= Cu, Nb, Fe vb.) ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. C. Bora DERİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mustafa Lütfi ÖVEÇOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Feray BAKAN MISIRLIOĞLU
Sabancı Üniversitesi

Dr. Öğr. Üye. Gül İpek SELİMOĞLU
Eskişehir Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **05 Temmuz 2022**
Savunma Tarihi : **04 Ağustos 2022**





Babama...



ÖNSÖZ

Bu tez aşamasında yanımda olan aileme, tezin her aşamasında beni motive eden ve yardımcı olan danışmanım Prof. Dr. Bora DERİN'e içtenlikle teşekkürü bir borç bilirim. Kendisi bana danışmandan öte bir aile büyüğü gibi davranmış ve zor dönemlerimde bile beni yalnız bırakmamıştır.

Tez çalışmamda hiçbir beklentisi olmadan ek laboratuvar ortamı sunması ve yardımları nedeniyle Prof. Dr. İsmail DUMAN'a ve Meltem BOLLUK'a teşekkür ederim.

SEM ve TEM çalışmalarında bize yardımcı olan Sabancı Üniversitesi ekibinden Dr. Feray BAKAN MISIRLIOĞLU'na ve Dr. Meltem SEZEN'e teşekkür ederim. Son olarak çalışmalarımda çeşitli karakterizasyon ve yorumlarıyla bize İtalya'dan yardımcı olan Dr. Paola BASSANI'e teşekkür ederim.

Temmuz 2022

Berk KESKİN
(Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	5
2.1 Nitanol (NiTi) Şekil Hafızalı Alaşımlarının Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları	5
2.1.1 Şekil hafızalı alaşımların kısa tarihi.....	5
2.1.2 NiTi alaşımlarının tanımı ve genel özellikleri	5
2.1.3 ŞHA'a dönüşüm mekanizmaları.....	8
2.1.4 Şekil hafızalı alaşımların kullanım alanları	10
2.2 NiTi ve NiTiX(X=Cu, Fe, Nb) Alaşımlarının Faz Diyagramları.....	14
2.2.1 Ni-Ti faz diyagramı	14
2.2.2 Ni-Ti-Cu faz diyagramı.....	15
2.2.3 Ni-Ti-Nb faz diyagramı.....	17
2.2.4 Ti-Ni-Fe faz Diyagramı.....	19
2.3 Alaşım Elementleri ve Ara Fazların NiTi İntermetaliğine Etkisi	20
2.3.1 NiTi esaslı alaşımlarda kararlı ve kararsız kristal yapılar ve fazları	20
2.4 Kararlı ve Yarı Kararlı İntermetalikler ve Alaşım İlavelerinin Etkileri	22
2.4.1 TiNi ₃ ve Ti ₂ Ni kararlı fazları ve ısıtma işlemi.....	24
2.4.2 Ni ₄ Ti ₃ yarı-kararlı çökelti fazı ve ısıtma işlemi	27
2.5 Alaşım Elementlerinin NiTi İntermetaliğine Etkileri	29
2.6 Kendinden İlerleyen Yanma Sentezi (SHS) ve Sentez Parametrelerinin Etkisi.....	32
2.6.1 SHS prosesi	32
2.6.2 Ön ısıtma sıcaklığı ve hızının etkisi.....	33
2.6.3 Toz boyutu.....	38
2.6.4 Presleme porozite ilişkisi	42
2.7 NiTi Reaksiyon Mekanizması	47
2.8 NiTi Yüzey Modifikasyonu	49
3. TERMODİNAMİK İNCELEMELER.....	51
3.1 NiTi-X ŞHA'nın Termodinamik Özelliklerinin Hesaplanması Üstüne Teoriler.....	52
3.2 NiTi İzole Koşullarda Yapılan Termodinamik Benzetimler	54
3.3 Eş Atomik Olmayan Koşullar İçin NiTi Termodinamik Benzetimler	58
3.4 NiTi-Cu Üstüne Termodinamik Benzetimler	61
3.5 NiTi-Fe Üstüne Termodinamik Benzetimler.....	62
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	65
4.1 Deneylerde Kullanılan Ekipmanlar	65
4.2 Deneylerin Yapılışı.....	66
4.3 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler ve Morfolojisi	69

4.4	Karakterizasyon için Kullanılan Cihazlar	69
4.5	Deneysel Sonuçları ve İrdelemeler	70
4.5.1	NiTi-Cu sistemi deneyleri	71
4.5.1.1	NiTi-Cu sistemine ait XRD incelemeleri	75
4.5.1.2	NiTi-Cu sistemine ait DSC incelemeleri	78
4.5.1.3	NiTi-Cu sistemine ait SEM incelemeleri	81
4.5.1.4	NiTi-Cu sistemine ait TEM incelemeleri	91
4.5.2	NiTi-Fe sistemi deneyleri	93
4.5.2.1	NiTi-Fe sistemine ait XRD incelemeleri	97
4.5.2.2	NiTi-Fe sistemine ait DSC incelemeleri	98
4.5.2.3	NiTi-Fe sistemine ait SEM incelemeleri	99
4.5.2.4	NiTi-Fe sistemine ait TEM incelemeleri	101
4.5.3	NiTi-Nb sistemi deneyleri	103
4.5.3.1	NiTi-Nb sistemine ait XRD incelemeleri	104
4.5.3.2	NiTi-Nb sistemine ait DSC incelemeleri	106
4.5.3.3	NiTi-Nb sistemine ait SEM incelemeleri	106
4.5.3.4	NiTi-Nb sistemine ait TEM incelemeleri	110
5.	GENEL SONUÇLAR	113
	KAYNAKLAR	117
	ÖZGEÇMİŞ	121

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : B19' Martenzitik yapısının özellikleri a) Otsuka ve arkadaşları b) Hehmann ve Sandroock c) Michal ve Sinclair d) Kudoh ve arkadaşları.	21
Çizelge 2.2 : Değişen ön-basınç, ön-sıcaklığın yanma sentezi ve porlar üstüne etkisi.	36
Çizelge 2.3 : Nikel tane boyutunun dönüşüm sıcaklıkları ve entalpiler üstünde etkisi	39
Çizelge 4.1 : Deneylerde kullanılan elementel tozların özellikleri.	69
Çizelge 4.2 : Bakır ilaveli numunelerin deney parametreleri.	72
Çizelge 4.3 : %10 Cu içeren NiTi numunesine ait DSC çalışmaları.	80
Çizelge 4.4 : %15-25 Cu içeren NiTi numunesine ait DSC çalışmaları.	81
Çizelge 4.5 : d47 nolu numunenin EDS analizi.	83
Çizelge 4.6 : d64 nolu numunenin EDS analizi.	84
Çizelge 4.7 : d50 nolu numunenin EDS analizi.	85
Çizelge 4.8 : d49 nolu numunenin EDS analizi.	86
Çizelge 4.9 : d58 nolu numunenin EDS sonuçları.	88
Çizelge 4.10 : d60 nolu numunenin EDS sonuçları	90
Çizelge 4.11 : %5 ve %10 Fe içeren numunelerin özellikleri.	94
Çizelge 4.12 : d37 nolu %5 Fe içeren numuneye ait DSC çalışmaları.	99
Çizelge 4.13 : d37 nolu %5 Fe içeren numunenin EDS analizi.	100
Çizelge 4.14 : %5 ve %10 Nb içeren numunelerin özellikleri.	103
Çizelge 4.15 : %5 Nb içeren d52 nolu numunelerin EDS sonuçları.	107
Çizelge 4.16 : d54 nolu numunenin EDS sonuçları.	109



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Sıcaklığın NiTi histerisiz ö-m dönüşüm eğrisi.....	6
Şekil 2.2 : Süperelastik NiTi histerisiz ö-m dönüşüm eğrisi.....	7
Şekil 2.3 : Süperelastik davranış ve kritik kayma.....	8
Şekil 2.4 : Tek yönlü dönüşüm.	9
Şekil 2.5 : a) Tek yönlü M-A dönüşüm b) Çift yönlü M-A dönüşüm.....	9
Şekil 2.6 : Östenit-Martenzit yapılarının mekanik ve sıcaklık etki karşısındaki dönüşümleri.....	10
Şekil 2.7 : Etkin mekanizmanın birim şekil değiştirme olduğu durum.....	11
Şekil 2.8 : Etkin mekanizmanın gerilim olduğu durum.	11
Şekil 2.9 : Etkin mekanizmanın martenzitik birim şekil değiştirme olduğu durum....	12
Şekil 2.10 : Soldan sağa sırayla stent, diş teli, omurga eğriliği ve damar yolu için NiTi'den üretilmiş malzemeler	12
Şekil 2.11 : Çeşitli malzeme gruplarının gerilim-genleme diyagramında ki histerisiz davranışları.....	13
Şekil 2.12 : Şekil hafızalı termal-değişken-oranlı yaylar.....	13
Şekil 2.13 : ŞHA uçak kanadı uygulaması.....	14
Şekil 2.14 : Motor türbinlerinde ŞHA kullanımı.	14
Şekil 2.15 : NiTi faz diyagramı.....	15
Şekil 2.16 : Ni-Ti-Cu 3'lü faz diyagramı.	16
Şekil 2.17 : Ni-Ti-Cu 2'li pseudo faz diyagramı.....	17
Şekil 2.18 : Ni-Ti-Nb 3'lü faz diyagramı	18
Şekil 2.19 : NiTi-Nb 2li pseudo faz diyagramı.....	18
Şekil 2.20 : Ni-Ti-Fe 3'lü faz Diyagramı	19
Şekil 2.21 : NiTi-Fe 2li pseudo faz diyagramı	20
Şekil 2.22 : Monoklinik B19' kristal yapısı.....	21
Şekil 2.23 : NiTi alaşımlarında martenzitik dönüşümler	21
Şekil 2.24 : B2, B19 ve B19' kristografik yapıları ve kayma düzlemleri	22
Şekil 2.25 : a) Nikelin Ms üstüne etkisi b) Titanyumun Ms üstüne etkisi	23
Şekil 2.26 : Nikel konsantrasyonu artışının farklı ön sıcaklıklarda a) Ti_2Ni b) Ni_4Ti_3 üstünde etkisi.....	23
Şekil 2.27 : a) SHS Sonrası b) 1050 °C 4 saat çözeltiye alından sonraki XRD paternleri ($\diamond$: Ni_4Ti_3 $\circ$: NiTi $\triangle$: Ti_2Ni ∇ : B19')	24
Şekil 2.28 : Ni-Ti intermetaliklerinin TTT diyagramı	25
Şekil 2.29 : Çözeltiye alma süresinin basma a) gerilmesi b) genlemesi üstüne etkisi	25
Şekil 2.30 : a) İşlem görmemiş b) 1050 °C çözeltiye alınmış c) 1050 °C çözeltiye alınmış+450 °C 4 saat yaşlandırılmış SHS numunelerinin XRD grafikleri.....	26
Şekil 2.31 : Ni_4Ti_3 Ms dönüşüm sıcaklığına etkisi.	27
Şekil 2.32 : Çözeltiye alma ve yaşlandırma işlemlerinin Ni_4Ti_3 çökeltilerinin büyütmesi sonucu çekme diyagramına etkisi.	28
Şekil 2.33 : a) 713 K'de yaşlandırmanın Rs ve Ms dönüşümlerine etkisi b) Sıcaklık artışının Rs dönüşümüne etkisi.....	29
Şekil 2.34 : Alaşım elementlerinin Ms sıcaklığına etkisi.....	29

Şekil 2.35 : NiTi'de Cu artışının dönüşüme etkisi a) Sıcaklık b) Entalpi.....	30
Şekil 2.36 : Termal ısıtma ve soğutma esnasındaki martenzitik dönüşümün yerinde XRD ile belirlenmesi	31
Şekil 2.37 : SHS reaksiyonun temsili gösterimi.	32
Şekil 2.38 : a) Süre, adyabatik sıcaklık ilişkisi b) Genel Akım Şeması.....	33
Şekil 2.39 : NiTi a) Ön-ısıtma-yanma sıcaklığı termogramı b) Süre-yanma sıcaklığı termogramı.	34
Şekil 2.40 : Artan ön sıcaklıklarda porozite oluşum fotoğrafları a) Boyuna b) Enine	35
Şekil 2.41 : 473 ve 573 K ön ısıtmada poröz yapı oluşumu.	35
Şekil 2.42 : 300 °C 2 aşamalı yanma sentezi.	36
Şekil 2.43 : 100 °C tek aşamalı poroz	37
Şekil 2.44 : Farklı ön ısıtmalarda zamana bağlı olarak reaksiyonun oluşturduğu geçiş sıvı oranları.	38
Şekil 2.45 : 900 ve 1020 °C'da toz boyutuna bağlı dönüşüm entalpisi değişimi.	39
Şekil 2.46 : Toz boyutu-yanma sıcaklığı ilişkisi $d_1 < d_2 < d_3$	40
Şekil 2.47 : Toz boyutunun aynı ön-ısıtma sıcaklığında, yanma sıcaklığına etkisi..	40
Şekil 2.48 : Tane boyutu son ürün ilişkisi	41
Şekil 2.49 : a) 63-90(sol) ve 10-20(sağ) µm aralığındaki tozların SEM görünleri b) 10-20 _(a) , 63-90 _(b) ve 125-149 _(c) µm nikel toz boyutunun dönüşüm sıcaklığına etkisi	42
Şekil 2.50 : a) İlk yoğunluk, yanma sentezi sonrası yoğunluk ilişkisi b) Yoğunluk ve yanma sıcaklığı ilişkisi.	43
Şekil 2.51 : Ön ısıtmanın SHS sıcaklık dalga hızına etkisi	43
Şekil 2.52 : Preslenen ürünün ilk çapı ile a) Adyabatik sıcaklık b) Isının ilerleme hızı ilişkisi.....	44
Şekil 2.53 : SHS prosesinde üretilen numunelerin boyuna SEM mikroyapılarına ön sıcaklık ve önpreslemenin etkisinin (a) 473 K, 70 MPa, (b) 473 K, 140 MPa, (c) 473 K, 210 MPa, (d) 573 K, 70M Pa, (e) 573 K, 140 MPa (f) 573 K, 210MPa	45
Şekil 2.54 : a-b) Ön sıcaklık-pres, c) Presleme-yoğunluk ilişkileri.	46
Şekil 2.55 : Üretilen NiTi numuneleri için a)Ön presleme b)Ön ısıtma etkisi (■ : Ti ₂ Ni)	46
Şekil 2.56 : 200 °C ön sıcaklıkta ilk yoğunluğun yanma sıcaklığına etkisi.	47
Şekil 2.57 : Titanyum zengini bölgede NiTi çökeltilerinin oluşumu	48
Şekil 2.58 : Nikel zengini bölgede NiTi çökeltilerinin oluşumu	49
Şekil 2.59 : XPS sıçratma metodu ile farklı derinliklerdeki elementlerin atomik konsantrasyonları	50
Şekil 3.1 : Ni-Ti faz diyagramı.	55
Şekil 3.2 : Eş-atomik durumda NiTi intermetalığının oluşturduğu adyabatik sıcaklık ve katı-sıvı oranları.	56
Şekil 3.3 : a) Ön sıcaklık-adyabatik sıcaklık ilişkisi (NiTi ergime noktasında) b) Adyabatik sıcaklık-geçiş sıvı miktarı ilişkisi (ergime noktası civarında).	57
Şekil 3.4 : Makro boyutta ön sıcaklık-adyabatik sıcaklık ilişkisi.	57
Şekil 3.5 : Sıcaklık değişiminde NiTi ŞHA'da düzensizlik miktarı.	58
Şekil 3.6 : %45-%55 (at.) nikel aralığında 150-600 °C ön sıcaklıkta NiTi'nin ulaştığı adyabatik sıcaklık	59
Şekil 3.7 : a) %45-%55 Ni aralığında 150-600 °C ön sıcaklıkta ulaşılan sıvı/katı oranlar b) 25 °C için değişen nikel oranlarına karşın hesaplanmış molar serbest enerji değerleri	60
Şekil 3.8 : NiTi-Cu pseudo faz diyagramı	61
Şekil 3.9 : a) Eklenen %Cu molar miktarına karşı adyabatik sıcaklık ve b) Sıvı/Katı oranı	62

Şekil 3.10 : NiTi-Fe 2'li pseudo faz diyagramı üstüne yerleştirilmiş ön sıcaklığa karşı adyabatik sıcaklıklar	63
Şekil 4.1 : Yanma Sentezi ile ŞHA üretimi için kurulumu tamamlanmış deney düzeneği 1) Reaktör 2) Kuvartz gözlem camı 3) Vakum ve Ar gaz giriş vanaları 4) Elektrot güç besleme konektörü 5) Termociftler ve aydınlatma için güç ve veri konektörü 6) Termociftler için dijital okuyucu 7) Vakum cihazı 8) Dijital vakum ölçer 9) Gözlemlerin ve verilerin kaydedildiği bilgisayar 10) Elektrotlara güç sağlayan varyaklar.	65
Şekil 4.2 : Reaktörün iç görünüm detayları a) genel iç görünüm b) peletlenmiş numune ve tungsten reaksiyon direnci c) termoçift yerleşimi.	66
Şekil 4.3 : Numune hazırlamada kullanılan aparatlar. a) vakum eldiven odası, b) cam toz karıştırma kabı, c) turbula mikser, d) pelet kalıbı, e) hidrolik pres	67
Şekil 4.4 : ŞHA yanma sentezi akış şeması	68
Şekil 4.5 : a) Bruker™ D8 marka XRD b) Seiko 220 C marka DSC.	70
Şekil 4.6 : %10 Cu içeren NiTi-Cu numunelerinin a) arayüzey ve b) yüzey makro görüntüleri. Sırayla 230, 320, 410 °C.	73
Şekil 4.7 : (a-b). %15 Cu içeren NiTi-Cu numunelerinin a) arayüzey ve b) yüzey makro görüntüleri. Sırayla 230, 320, 410 °C.	73
Şekil 4.8 : %20 Cu içeren NiTi-Cu numunelerinin a) arayüzey ve b) yüzey makro görüntüleri. Sırayla 230, 320, 410 °C.	73
Şekil 4.9 : %25 Cu içeren NiTi-Cu numunelerinin arayüzey ve yüzey makro görüntüleri. Sırayla 230, 320, 410 °C.	74
Şekil 4.10 : Sırayla 330 °C ve 420 °C'da üretilen %10 Cu içeren numunelerin makro görüntüleri.....	74
Şekil 4.11 : 330 °C üretilmiş olan %10 Cu içeren uzun numunenin makro görüntüsü.	75
Şekil 4.12 : %10 Cu içeren NiTi numunelerinin (a) d45 b) d46 c) d47) 25 °C ve 200 °C sıcaklıkta in-situ XRD paternleri	76
Şekil 4.13 : %20 Cu içeren NiTi numunelerinin a) Oda sıcaklığı b) 200 °C sıcaklıkta in-situ XRD paternleri.	77
Şekil 4.14 : %25 Cu içeren numunelerin oda sıcaklığındaki XRD spektrumları.	77
Şekil 4.15 : a) d60 nolu numunenin oda sıcaklığı ve b) 200 °C sıcaklıkta in-situ XRD paternleri.	78
Şekil 4.16 : a) %10 Cu içeren d45, d46, d47 nolu ve b) %15 Cu içeren d64 nolu numunelerin DSC analizi.	79
Şekil 4.17 : %20 Cu içeren d48, d49, d50 nolu numunelerin DSC analizi.	79
Şekil 4.18 : %25 Cu içeren d59 nolu numunenin DSC analizi.....	80
Şekil 4.19 : %25 Cu içeren d60 nolu numunenin DSC analizi.....	81
Şekil 4.20 : d46 nolu numunenin 50-200x arası SEM-Kompozisyon modu görüntüleri.....	82
Şekil 4.21 : %10 Cu içeren d47 nolu numunenin a) 500, b) 2500 büyütme, c-d) EDS analiz noktaları.	83
Şekil 4.22 : %15 Cu içeren d64 nolu numunenin SEM ve EDS analizi.	84
Şekil 4.23 : %20 Cu içeren d50 nolu numunenin SEM ve EDS analizi.	85
Şekil 4.24 : %20 Cu içeren d49 nolu numunenin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları.....	86
Şekil 4.25 : %20 Cu içeren d49 nolu numunenin EDS haritası.	87
Şekil 4.26 : d58 nolu numunenin görüntüleri SEM ve EDS analiz noktaları.	87
Şekil 4.27 : %25 Cu içeren d59 nolu numunenin SEM analizi (1000x).	89
Şekil 4.28 : %25 Cu içeren d59 nolu numunenin SEM analizi (2200x).	89
Şekil 4.29 : %25 Cu içeren d60 nolu numunenin SEM ve EDS analiz noktaları.....	90

Şekil 4.30 : d47 nolu ŞHA malzemesi için TEM analizlerinde kullanılacak iğne şeklinde tomografi numunesinin FIB-SEM yapılandırması ile hazırlama aşamaları.	91
Şekil 4.31 : d47 numunesinden alınan FIB kesiti üzerinde yapılan SEM-EDS haritalama çalışması.	92
Şekil 4.32 : d59 numunesinden alınan FIB kesiti üzerinde yapılan SEM-EDS haritalama çalışması.	92
Şekil 4.33 : a) Aydınlık alan b-c) STEM-ADF d) d47 nolu numunenin difraksiyon paterni	93
Şekil 4.34 : Çift yanma gözlenen %10 Fe içeren 320 °C ön sıcaklıkta gerçekleştirilen d32 kodlu numune.	94
Şekil 4.35 : 230 °C ön sıcaklıkta % 5 Fe içeren d36 numunesinin sıcaklık-süre rejimi ve numune yanma fotoğrafları	95
Şekil 4.36 : %10 Fe içeren sırasıyla 230, 320, 410 °C ön sıcaklıkta sentezlenmiş d30, d32, d31 nolu numuneler ve arayüzeyleri.	95
Şekil 4.37 : % 5 Fe içeren sırasıyla 230, 320, 410 °C ön sıcaklıkta sentezlenmiş d36, d37, d38 nolu numuneler ve arayüzeyleri.	96
Şekil 4.38 : d30 nolu numunenin bakalıte alınmış hali.	96
Şekil 4.39 : %10 Fe içeren NiTi numunesi ve karşılaştırma için küçük numune örneği.	97
Şekil 4.40 : %10 Fe içeren d30, d32, d31 numunelerine ait XRD spektrumları.	97
Şekil 4.41 : %5 Fe içeren d36, d37, d38 kodlu numunelerin XRD spektrumları.	98
Şekil 4.42 : a) d37 ve b) d32 nolu numunenin DSC analizi.	98
Şekil 4.43 : d37 nolu %5 Fe içeren numunenin a-b) alt c-d) orta e-f) üst kısımdan alınan çeşitli büyütmedeki SEM görüntüleri, g) EDS analizi Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
Şekil 4.44 : %10 Fe içeren d32 kodlu numunenin a) 300x b-c) 1000x d) 2000x SEM analizi.	100
Şekil 4.45 : d37 nolu ŞHA malzemesi için TEM analizlerinde kullanılacak iğne şeklinde tomografi numunesinin FIB-SEM yapılandırması ile hazırlama aşamaları.	101
Şekil 4.46 : d37 nolu ŞHA numunesinden hazırlana iğne şeklindeki üç boyutlu TEM numunesinin farklı faz içeren bölgelerinden alınan TEM-EDS spektral ölçümleri ve difraksiyonu.	102
Şekil 4.47 : d32 nolu numunenin TEM-EDX analizi haritası yönelimi.	102
Şekil 4.48 : %5 Nb içeren NiTi numuneleri, sırasıyla 230, 320, 410 °C.	103
Şekil 4.49 : %10 Nb içeren NiTi numuneleri, sırasıyla a) 230, 320 °C arayüzey b) sırayla 230, 320 °C yüzey, c) 410 °C yüzey ve arayüzey görüntüleri.	104
Şekil 4.50 : %5 Nb içeren a) d52 ve d54 nolu numunelerin, b) d53 nolu numunenin 25/-100/200 °C in-situ XRD spektrumları.	105
Şekil 4.51 : %10 Nb içeren d67 nolu numunenin 25/-100/200 °C in-situ XRD spektrumları.	105
Şekil 4.52 : a) %5 Nb içeren d53 ve b) %10Nb içeren d67 nolu numunenin DSC analizi.	106
Şekil 4.53 : %5 Nb içeren d52 nolu NiTi numunelerin a) SEM, b-c) EDS görüntüleri	107
Şekil 4.54 : a) ve b) %5 Nb içeren d54 nolu NiTi numunelerin SEM görüntüleri. ..	108
Şekil 4.55 : d67 nolu %10 Nb içeren numune.	109
Şekil 4.56 : FIB ile kesin d67 nolu numune.	110
Şekil 4.57 : d67 nolu %10 Nb içeren numunenin TEM aydınlık alan ve difraksiyon analizi sonuçları.	110
Şekil 4.58 : d67 nolu numuneye ait TEM-EDS haritalama analizi.	111

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ (SHS) İLE ŞEKİL HAFIZALI Ni-Ti-X (X= Cu, Nb, Fe vb.) ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Şekil hafızalı alaşımlar, deformasyona uğratıldığında, uygulanan sıcaklık ve gerilmelere bağlı olarak daha önceki şekil veya boyutuna geri dönebilme özelliği gösteren bir grup metalik malzemedir. Şekil hafıza özelliği ve süperelastik özellik, şekil hafızalı alaşımların en önemli iki termomekanik özelliğidir. Şekil hafızalı alaşımların temel karakteristiği, alaşıma giren elementlerin oranlarıyla belirlenebilen bir dönüşüm sıcaklığının üzerinde ve altında farklı iki şekil ve kristal yapısına sahip olabilmeleridir. Bu belirlenebilen sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda östenitik yapı (ana faz), altındaki sıcaklıklarda ise martenzitik yapı oluşmaktadır.

İlgili çalışmada şekil hafızalı alaşım özelliklerine sahip Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Nb ve Ni-Ti-Fe sistemlerinin çok hızlı, düşük maliyetli ve yüksek katma değere sahip bir üretim yöntemi olan kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (Self-Propagating High-Temperature Synthesis - SHS) ile üretimi ve bu ürünlerin morfolojik ve termal özelliklerin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu bağlamda öncelikle referans oluşturulacak şekilde Ni-Ti alaşımlarının üretimi ve üçüncü bir element (Cu, Nb ve Fe) ilavesinin (Cu için at. %25'a kadar, Fe ve Nb için at. %10 a kadar) SHS sentezine ve nihai ürüne olan etkilerinin sistematik şekilde araştırılması hedeflenmiştir. İlk defa SHS senteziyle üretilmesi ve bakırın nikel yerine yüksek miktarlarda kullanımının (at.% 25 e kadar) ürün üzerindeki etkilerinin araştırılmıştır.

Çalışmada mikroanaliz, faz değişimi ve diğer kimyasal kompozisyon belirleme işlemleri XRD, DSC, SEM/EDS ve TEM cihazlarında gerçekleştirilmiştir.



PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SHAPE-MEMORY Ni-Ti-X (X= Cu, Nb, Fe etc.) ALLOYS BY SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS (SHS)

SUMMARY

Shape Memory Alloys (SMAs) are a group of metallic materials, which recover their shapes and dimensions after deformation according to the temperature and strain applied. Shape memory effect and super elasticity are the main two thermomechanical properties of shape memory alloys. Fundamental characteristics of shape memory alloys are achieving two different shape and crystalline structures above a transformation temperature that is determined by the proportion of the alloying elements. At the temperatures above this specific temperature: austenitic structure (matrix phase); above this specific temperature: martensitic structure is formed.

In this study; in which, Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Nb ve Ni-Ti-Fe systems that have shape memory alloy properties are planned to be produced by self-propagating high temperature synthesis (SHS) process which is a rapid, low cost and high efficiency production method. Morphological and thermomechanical properties of the ultimate products will be investigated via different characterization methods. Firstly, it is planned to produce various composition of the ternary $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$, $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Nb}_x$ and $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_x$ alloys. Secondly, the effects of addition of a ternary element to the SHS process and to the ultimate products will be systematically investigated.

Microstructural, phase and other chemical composition analysis of the ultimate products will be examined using XRD, SEM/EDS techniques. Moreover, in order to determine the inner structures and to examine the structural, chemical and morphological distribution of the products at micro and nano scale, it is planned in the proposed project to carry out FIB slice and view and SEM/TEM analyses respectively.

The SHS experiments were carried out with a specially designed reactor. Before the SHS process started, in order to minimize the oxygen partial pressure, the reactor chamber was vacuumed to a pressure of 10^{-3} mbar and then flushed by high purity argon two times. Two manually-controlled variacs were employed for the process. While the first one was used to keep the preheating temperature of the samples stable, the second one was used to ignite the SHS reaction.

In the first trials, It has been understood that the mixing process of raw material powders is very important because the powders do not perfectly touch each other. Therefore, the combustion reaction does not take place completely, and besides the formation of high amounts of NiTi_2 , Ni_3Ti , by-products such as unreacted free Ni and Ti or their oxide forms may occur. For this reason, the mixing was carried out using ZrO_2 balls. The trigger voltage-current values and duration of the W wire are also very important parameters. Heating the W wire at a slow rate or heating it more or less can cause differences in porosity results and errors in preheating temperature, cause the sample to collapse by melting deform or stick to the sample as a result of rupture. In each experiment, the W trigger wire should be of fixed dimensions (20 turns in 2.5 mm diameter, 28 mm total length), stay 4-5 mm away from the sample in

the reactor and in parallel. The power was kept nearly constant (650-700 W) for the ignition wire, until the reaction was started (3-8 seconds for low at.% alloyed NiTiX.).

In the section of NiTiCu; the substitution of copper for nickel in Ni-Ti system in order to obtain a molar ratio of $\text{Ni}_{40-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x=10, 15, 20, 25$). Effects of preheating temperature were studied to understand the morphology, phase transformation, and microstructure of the samples by using Self Propagating High-Temperature Synthesis (SHS). Therefore, three distinct preheating temperatures (230 °C, 320 °C and 410 °C) were used for the experiments. The thermochemical calculations performed with FactSage presented similar results with the experimental data in terms of solid-liquid ratios and adiabatic temperature during the reactions. The samples (%10 to %25 (at.) Cu) were successfully produced under preheating temperatures of 230, 320 and 410 °C, and it was observed that all of them had shape memory effects as a result of DSC analysis.

It was observed that the reaction could not easily propagate with high copper ratio (>%10 Cu, at.), therefore the trigger wire was driven for a longer time. As a result, the structure was denser at the lower preheating temperatures. The propagation rate of the flame was also quite slow. Up to 18 times the rate difference was determined between the sample produced at 230 °C and the sample produced at 410 °C for the %25 Cu atomic ratio.

In the DSC analyses, an increase in the preheating temperature slightly changed the transformation temperature, but it was shown to be insignificant. Martensite start temperature was increased, when atomic ratio of the copper that was substituted for nickel position, was slightly increased. The temperature was not clearly identified after adding %15 (at.) Cu to the B2 phase for the some samples due to the broadening. Because inhomogeneities were occurred in the microstructure. The samples (>%15 Cu) showed nearly no porosities for any preheating temperature.

In the XRD analyses, the peaks show broadening by increasing Cu ratio in B2 phase. The increase in micro strains may be the reason for it. The propagation rate of the flame was too slow and it was not propagated by itself, therefore the ignition wire was continuously driven. It proved that Cu reduced driven force the propagation of the reaction. B2 crystal structure was found as the main phase besides a small amount of martensite, $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{Cu})$, and $\text{Ni}(\text{Cu})_2\text{Ti}-\text{Ni}(\text{Cu})_3\text{Ti}$ by various characterization methods. In the sample that contains %25 Cu (at.), Ti_2Ni phase was increased. The monoclinic twinned martensitic (B19') structure was encountered for $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{10}$ in Transmission Electron Microscopy (TEM) analyses.

In the section of NiTiFe; two compositions were selected. $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_5$ and $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{10}$ and successfully synthesized, starting from elemental Ni, Ti and Fe powders. Three preheating temperatures (230, 320, and 410 °C) were investigated.

The reactions were triggered with W wire in the experiments as the NiTiCu experiments, and it was proved that triggered time was also an important parameter for the sustainability of the synthesis. In the literature, instead of the ignition wire, single shot charged arc or laser equipped system can be used for the NiTi system, but it is not suitable for alloyed NiTi(Fe) system because the reaction is weakly sustained by itself. It needs more energy. Therefore, the triggered wire should be ignited for longer time to supply more heat energy for the propagation. In the $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{10}$ (S230d10) sample operated at 230 °C, the preheating temperature was not somehow sufficient and the system was needed to be triggered twice for 15 seconds each. Therefore, the shrink is greater than the samples with the same iron atomic ratio. It was proved that the trigger wire was very important parameter for the ternary (NiTiFe) alloyed system.

Selected samples were further analysed by various characterization techniques. X-Ray diffraction (XRD) analyses demonstrated the presence of B→R phase for the composition of $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_5$. In specimens with the lower Fe content, whilst in specimen with higher Fe content, martensitic transformation was suppressed. The Ti_2Ni phase was reduced as instantaneous temperature increased, according to scanning electron microscopy (SEM) and XRD analysis.

In the section of NiTiNb ; two compositions were selected, Nb was substituted for Ti atomic position, and the samples ($\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Nb}_5$ and $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Nb}_{10}$) were synthesized for the 3 distinct preheating temperatures (230, 320 and 410 °C). In all of these samples, the reaction propagation was smooth and rapid. However, no shape memory effect was observed in any of the %5 (at.) and %10 (at.) addition samples containing Nb. In the SEM analysis, Nb enrichment was found at grain boundaries. Although no clear shape memory effect was found in DSC analyses of Nb-containing samples, B19' was observed in TEM analyses and vaguely XRD analyse.

As a result of this thesis, it has been understood that the production of these ternary systems is possible by SHS. However, the mechanical properties of the products should be examined in detail. This study topic still needs to be developed. In the next study, it is necessary to transfer more extensive information to the literature by obtaining products with optimized ratios and performing detailed tests such as dilatometry and mechanical test.



1. GİRİŞ

Şekil hafızalı alaşımlar, deformasyona uğratıldığında, uygulanan sıcaklık ve gerilmelere bağlı olarak daha önceki şekil veya boyutuna geri dönebilme özelliği gösteren bir grup metalik malzemedir. Şekil hafıza özelliği ve süperelastik özellik, şekil hafızalı alaşımların en önemli iki termomekanik özelliğidir. Şekil hafızalı alaşımların temel karakteristiği, alaşıma giren elementlerin oranlarıyla belirlenebilen bir dönüşüm sıcaklığının üzerinde ve altında farklı iki şekil ve kristal yapısına sahip olabilmeleridir. Bu belirlenebilen sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda östenitik yapı (ana faz), altındaki sıcaklıklarda ise martenzitik yapı elde edilir. Alaşım martenzitik yapıda iken deformasyona uğradıktan sonra dönüşüm sıcaklığı üzerine ısıtıldığında ana faza dönüşürken ilk şekline geri döner. Şekil hafızalı alaşımların bu özelliğine şekil hafıza özelliği denir. 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 (Jani, Leary, Subic, ve Gibson, 2014).

Şekil hafızalı alaşımların kullanım alanları genel olarak endüstriyel ve tıp uygulamaları olarak iki grupta incelenebilir. Şekil hafızalı alaşımlardan NiTi alaşımının ilk kullanıma yerlerinden biri, 1969’da F-14 Jet uçaklarında hidrolik boru bağlama bilezikleri olmuştur. Endüstride benzer uygulamalar birbirlerine bağlantıları zor olan parçaların birleştirilmesi için de yapılmaktadır. Ayrıca NiTi esaslı şekil hafızalı alaşımların endüstriyel uygulamalarından bazıları şunlardır:

- Uzay anten sistemlerinde,
- Sıcak ve soğuk akışkanların debisini kontrol eden valflerde,
- Küçük ölçekli elektro-mekanik düzeneklerin ve sistemlerin kullanıldığı uygulamalarda ince film formunda mikro hareketlendiriciler olarak
- Robotik tasarımlarda
- Diş hekimliğinde ortodontik diş telleri ve endodontik döner kök kanalı aletleri, kardiyolojik uygulamalarda kalp damar tıkanıklığını açan stentler, ortopedide de implantlar olarak kullanılmaktadır (Jani ve ark., 2014).

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.

NiTi alaşımlarına eklenen üçüncül katkıları, yığın NiTi içerisinde dönüşüm sıcaklığını yükseltici (Pt, Pd, Hf, Mo and Zr), düşürücü (Fe, Nb, V, Cr, Mn) ve/veya sıcaklık histerisizini değiştirmek üzere, faz dönüşüm sıcaklık bölgesini modifiye etmek (Nb, Mo Cu) üzere kullanılmaktadır. Uygun üçüncül element ilavesinin, dönüşüm sıcaklığını ayarlayarak, NiTi bileşenlerinin kusursuza yakın şekillerde üretimi için gereklidir (Kazuhiro Otsuka ve Ren, 2005). NiTi içerisine Cu katkısı bilimsel ve endüstriyel uygulama amaçları için detaylı olarak çalışılmıştır. Bunun en önemli nedeni, yüksek Cu miktarı için bile alaşımların şekil hafıza karakteristiklerini koruyabilmesidir. Özellikle, Ni yerine kısmi Cu ilavesi (atomik olarak %20 Cu değerlerine kadar) ile hazırlanmış alaşımlar şekil hafıza etkisini muhafaza etmektedir (Nespoli, Villa, ve Besseghini, 2011). NiTi içerisine Cu ilavesi; Ni dönüşüm sıcaklığı hassasiyetinin düşürülmesi, Ti_3Ni_4 fazının çökmesinin azaltılması, termal histerisizin düşürülmesi ve termal dönüşüm davranışının geliştirilmesi gibi avantajlar sağlaması açısından önemlidir. Küçük histeris gerektiren aktivatör cihazların aksine, bazı cihazların geniş sıcaklık aralıklarında minimum değişimi göstermeleri beklenir. Bu koşullar NiTi alaşımlarında histeris bölgesinin genişletilmesiyle elde edilebilir. Bu amaçla Nb şekil hafızalı alaşımlarda ilk olarak 1986 yılında kullanılmıştır. Geniş histeris, malzemeye düşük sıcaklıklarda deforme olma ve oda sıcaklığında sorunsuz olarak eski haline dönme olanağı tanınması açısından önemlidir (Piao, Miyazaki, Otsuka, ve Nishida, 1992). Alaşımı oluşturan bileşikler yalnızca geçiş sıcaklığını değiştirmeyip, aynı zamanda dönüşüm ürünlerini de değiştirebilir. Bunun tipik bir örneği, TiNi'nin doğrudan B2'den B19'a geçmesine rağmen, alaşıma Fe ilavesiyle TiNiFe alaşımının iki aşamalı B2-R-B19 geçişine sebep olduğu ve artan Fe miktarıyla B2-R dönüşümünün R-B19 dönüşümünden ayrıldığı bildirilmiştir (Choi, Ogawa, Fukuda, ve Kakeshita, 2006; Nishida ve Honma, 1982).

İlk olarak Rusya'daki (ISMAN) ve daha sonraları dünya üzerindeki birçok üniversite ve laboratuvar, 1967 yılından beri SHS tekniğinin araştırılması ve geliştirilmesiyle ilgilenmişlerdir. Şimdiye kadar 600 üzerinde bileşik SHS yöntemiyle sentezlenebilmiştir. Yanma sentezi reaksiyonları, reaksiyona giren maddelerin fiziksel durumuna göre katı-katı, katı-sıvı ve katı-gaz reaksiyonları şeklinde

sınıflandırılabilir. SHS prosesi, çeşitli uygulamalar için malzeme üretmek amacıyla geliştirilen, reaksiyona giren maddelerin kimyasal enerjilerinin en üst seviyede kullanımı prensibine dayanan bir yöntemdir. Reaksiyon karışımları; metal-metal, metal-metal dışı, metal dışı-metal dışı veya bunların bileşikler şeklinde olabilmektedir. SHS sentezinde kullanılan bu karışımların en önemli özelliği, etkileşim ile birlikte yüksek ısı açığa çıkarabilmeleridir. NiTi de birçok farklı araştırmacı tarafından bu yöntemle sentezlenmiştir. SHS prosesindeki yanma sıcaklığı, reaksiyona girenler ile ürünler arasındaki entalpi değişimi ile ilgilidir. Yanma sentezi reaksiyonu esnasındaki dört önemli sıcaklık şu şekilde tanımlanabilmektedir (B. Li, Rong, LJ, Li, ve Gjunter, 2000; J. J. Moore, Yi, H. C., 1990; Yeh ve Sung, 2004).

- Başlangıç sıcaklığı (T_0) : Tutuşma gerçekleşmeden önceki, reaksiyona giren tüm tozların ortalama sıcaklığıdır.
- Tutuşma sıcaklığı (T_{ig}) : Reaksiyonun başladığı sıcaklıktır. Reaksiyonun kinetik karakteristiklerine bağlıdır (reaksiyon türü gibi; ör : katı-katı, katı-gaz, katı-sıvı, sıvı-gaz reaksiyonları v.s.).
- Adiyabatik sıcaklık (T_{ad}) : Adiyabatik şartlar altında çıkılabilen en yüksek sıcaklıktır. Bu değer, termodinamik (ekzotermik durum) ve başlangıç sıcaklığı ile alakalıdır.
- Gerçek yanma sıcaklığı (T_c) : Adiyabatik olmayan koşullar altındaki çıkılabilen en yüksek sıcaklıktır ve reaksiyon cephesinde meydana gelen ısı kaybı ile alakalı olduğundan kinetik olarak kontrol edilebilmektedir.

T_0 , T_{ig} ve T_c sıcaklıkları genellikle SHS deneysel çalışmalarıyla ölçülürken, T_{ad} sıcaklığı başlangıç sıcaklığından yararlanılarak termodinamik hesaplamalar yardımıyla belirlenmektedir. Reaksiyon esnasında kimyasal dönüşüm 1-100 mm/s hızları arasındaki bir yanma dalgası ile ilerlemektedir. Sürecin kontrol parametreleri (adyabatik yanma sıcaklığı, yanma hızı), kimyasal ve faz kompozisyonları, SHS ürünün makro ve mikroyapıları ve diğer özellikleri, sisteme giren başlangıç karışımlarının kompozisyonuna, tane boyutuna ve diğer harici etkilere (girdi reaksiyon sıcaklığı, gaz basıncı, santrüfuj/ivme kuvveti, manyetik ve elektrik alan, mekanik basınc vs) bağlıdır.

Bu tezin konusunu elementel malzemelerden hareketle düşük maliyetli ve yüksek hızda üretim olanağı sağlayan SHS yöntemiyle şekil hafızalı alaşım özelliklerine sahip Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Nb ve Ni-Ti-Fe sistemlerinin üretimlerinin detaylı incelenmesi

ve bu ürünlerin morfolojik ve termomekanik özelliklerinin incelenmesi oluşturmaktadır.



2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Nitinol (NiTi) Şekil Hafızalı Alaşımlarının Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları

2.1.1 Şekil hafızalı alaşımların kısa tarihi

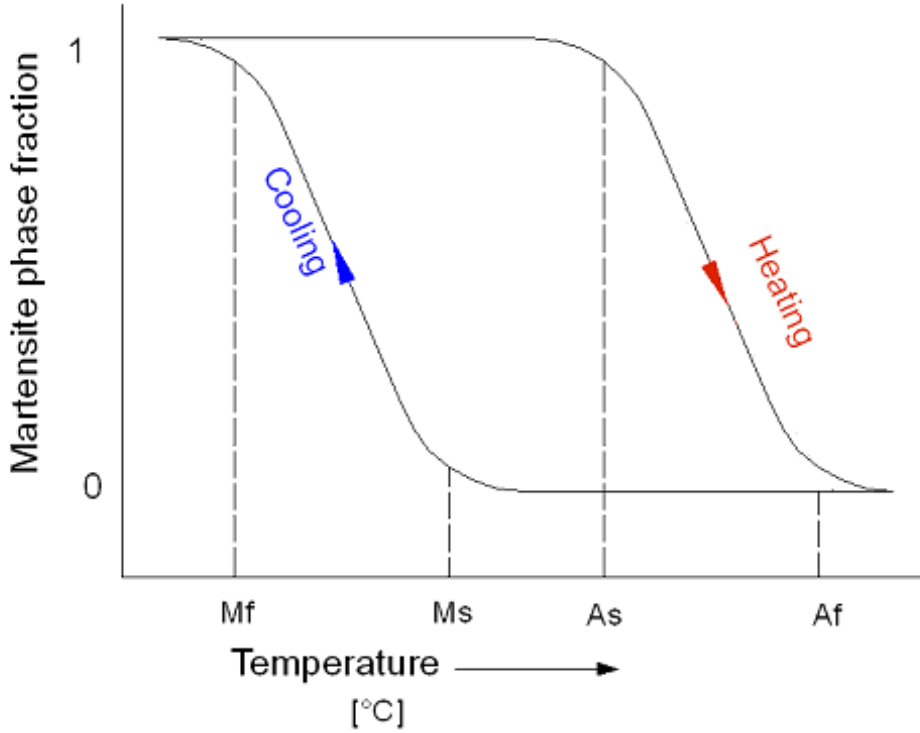
Şekil Hafızalı Alaşımlar (ŞHA) ilk olarak 1932’de, İsveçli fizikçi Ölander tarafından Au-Cd alaşımları ile keşfedilmiştir. Bu alaşımın su verme sonrası şekil verilip, ısıtıldığında ilk şekline geri döndüğü görülmüştür. Ardından 1938’de Greninger ve Mooradian ilk defa Cu-Zn ve Cu-Sn alaşımlarında martenzitik yapının termoelastik davranış ile şekil hafıza olayının gerçekleştiği keşfedilmiştir. 1949’da Kurdjumov ve Khandros ve 1951’de Chang ve Read aynı sonucu çok daha kapsamlı olarak açıklamıştır. 1950’de In-Ti ikili ve Cu-Al-Ni üçlü alaşımlarında da şekil hafızası olayının gerçekleşebildiği görülmüştür. NiTi alaşımları ise ancak 1959 tarihinde William Buehler tarafından keşfedilmiştir. Bu alaşımların ticarileşmesi 1962’den sonra yine William Buehler ve Frederick Wang’ın alaşımı geliştirmesi ile gerçekleşebilmiştir. Nitinol diğer şekil hafızalı alaşımlara göre ucuz, kolay üretilen ve kolayca saklanabilmesi sayesinde ün kazanmıştır (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

2.1.2 NiTi alaşımlarının tanımı ve genel özellikleri

NiTi (Nitanol), Ti-Ni faz diyagramında atomik oranda nikelin % 50-57 aralığında sağlanmasıyla oluşan kristalografik açıdan NaCl yapısına benzeyen düzenli bir intermetalik bileşiktir. Bu bileşik kararlı olarak yaklaşık 630 °C üzerinde var olabilmekte, bu sebeple üretilikten hemen sonra su verilerek yüksek sıcaklık yapısı korunmalıdır. Aksi halde NiTi fazı yerine, düşük sıcaklıkta kararlı fazları olan Ni₃Ti ve NiTi₂ oluşmaktadır (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

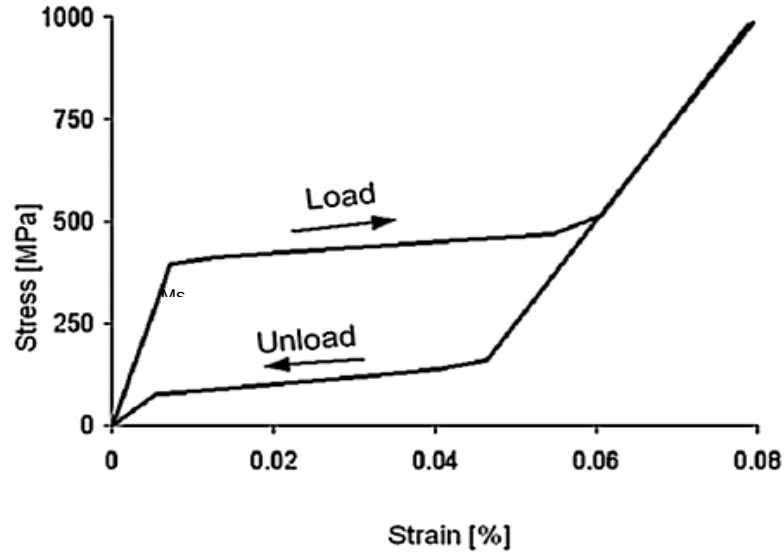
Bu bileşiğin en önemli özelliği, belli bir sıcaklık aralığında farklı bir kristal yapıya yayınmasız olarak dönüşerek hacimsel değişim olmaksızın şeklini değiştirebilmesidir. Bu kristalografik dönüşüme martenzitik dönüşüm denmektedir. Yapının en önemli özelliği termoelastik karaktere sahip olmasıdır ve yüksek oranda elastik olarak deforme edilebilmektedir (John J Moore ve Feng, 1995a; Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

NiTi ŞHA üretildikten sonra martenzitik dönüşümün başlama sıcaklığı olan “Ms” sıcaklığının altına düşürülür ve ikizlenme mekanizması ile martenzitik dönüşümün gerçekleşebileceği son noktaya yani “Mf” sıcaklığına kadar deforme edilerek şekil alabilmektedir. Alaşım özelliklerine göre değişen östenit başlama sıcaklığına (As) ısıtıldığında düzenli B2 (düzenli-kubik) yapısına tekrardan dönerek verilen ilk şeklini yeniden kazanmaktadır. Yapının geri kazanımı ancak östenit yapısının korunabildiği son sıcaklık noktası olan “Af” sıcaklığına kadar devam edebilmektedir (Şekil 2.1). Bu sebeple bu alaşımlar “şekil hafızalı alaşım (ŞHA)” olarak isimlendirilmiştir (John J Moore ve Feng, 1995a; Zanaboni, 2008).



Şekil 2.1 : Sıcaklığın NiTi histerisiz ö-m dönüşüm eğrisi [John J Moore ve Feng, 1995a; Zanaboni, 2008].

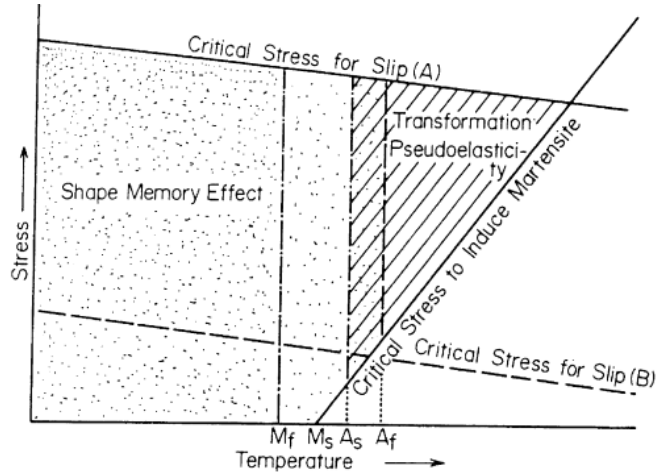
Şekil 2.2’de görüleceği gibi, yük durumunda Ms noktasından sonra martenzitik yapıya dönüşen B2 yapısı, % 8’e kadar deforme edilebilir ve yük çekildiğinde tekrardan eski şekline dönebilmektedir. Dikkat edilmesi gereken nokta ise ilk duruma ulaşılan gerilim-genleme davranışının aynı olmaması fakat aynı genleme noktasına dönmesi, yani kapalı bir eğri çizmesidir. Bu dönüşüme “süperelastik davranış” ismi verilir (Zanaboni, 2008).



Şekil 2.2 : Süperelastik NiTi histerisiz ö-m dönüşüm eğrisi (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

NiTi malzemesi dislokasyon hareketleriyle yüksek oranda plastik olarak deformasyona uğrayabilmektedir. Bu durum Şekil 2.3 'de görülen düşük kritik kayma gerilmesiyle ilgilidir. Düşük kayma gerilmesinin altında yatan sebep ise kristal yapının c_1' ve c_{44} elastik sabitlerinde yumuşama görülmesidir. Belirtilen sabitlerin, bilinen intermetaliklerin 1/3-2/3 arasında olduğu bilinmektedir fakat süperelastik davranışın görülebilmesi için gerekli kritik kayma gerilmesinin altında kalınmalıdır. Aksi halde malzeme kalıcı olarak şekil değiştirmektedir (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

Şekil 2.3 'de "A" ve "B" olmak üzere 2 adet kritik kayma gerilmesi gösterilmiştir. Burada çalışma rahatlığı açısından A mekanizması tercih edilmelidir. Çünkü sadece burada martenzitik yapıyı deforme edebilmek için yeterli gerilim alanı (taralı alan) sağlanabilmektedir. Oysaki B kritik gerilimi çok düşüktür ve martenzitik yapıya süperelastik olarak şekil verebilmek için gerekli kritik gerilme alanı yok denecek kadar az olduğu görülmektedir. Yani yapının deforme edilmesi durumunda dislokasyon hareketi ile martenzitik yapıya kalıcı şekil verme noktası olan "Md" noktasına ulaşılır ve şekil kalıcı olur. B gerilmesinin, A bölgesine çıkması ve dislokasyonların kesilmesinin önlenmesi gerekmektedir. Malzemenin mukavemetini arttırmak için için çökelti sertleşmesi, ısıtma işlemi, yer alan atomlarıyla katkılendirme bilinen metodlar arasındadır. Uygulanabilecek süperelastik genleme maksimum %8,5 civarındadır (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).



Şekil 2.3 : Süperelastik davranış ve kritik kayma (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

Bir alaşımanın şekil hafızasına sahip olabilmesi için Otsuka ve ark. tarafından 3 adet gereklilik ortaya koyulmuştur[4]. Bunlar :

- Termoelastik davranış
- Düzenli östenit (B2) yapısına dönüşebilme ve
- İkizlenmedir.

Burada, termoelastik davranış, sıcaklık ile geri dönüşümü ifade etmektedir. Her martenzitik dönüşüm şekil hafızalı değildir. Örneğin demir alaşımlarında (Fe-Ni) su verme sonrası oluşan martenzitik yapıda hacimsel değişim olmaktadır, kalıcıdır ve sonraki ısıtma sürecinden bağımsızdır. Isıtma süreci temperleme teknik adını alır ve bu ısıtma işlemi sadece martenzitik yapının sünekleşmesine sebep olmaktadır. Bu tip martenzitik yapılara atermal martenzitik yapı ismi verilir. Oysa ki şekil hafıza olayında termo-elastik davranış gereklidir. Yani üretilen martenzitik yapı sıcaklık yardımıyla düzenli östenit (B2) yapısına dönüşebilmelidir. Bu yapılarda deformasyon mekanizması ikizlenmedir. Yani ŞH olayı için martenzitik yapıyı ikizlenmeler oluşturmaktadır ve yine bu ikizlenmeler gerilim ile tekrardan şekillendirilebilmelidir (David A. Porter ve Kenneth E. Easterling, 2009).

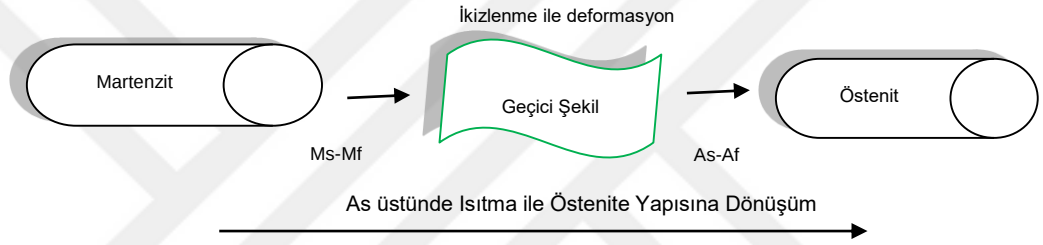
2.1.3 ŞHA'a dönüşüm mekanizmaları

Şekil hafızalı alaşımlar temelde 3 farklı yapıdan oluşmaktadır. Bunlar; östenit, martenzitik ve de-martenzitik (toparlanmış martenzitik) yapılarıdır. Östenit; alaşıma ve sentez yöntemine göre değişen spesifik bir östenit sıcaklık noktasında (A_s) kararlı olur ve bu kararlılığı A_f sıcaklığına kadar sürmektedir. Martenzitik yapı ise M_s - M_f aralığında kararlıdır ve bu sıcaklık aralığında deforme edilebilmektedir. Deforme edilerek ikizlenme yönleri değiştirilen martenzitik yapıya de-martenzitik

yapı ismi verilmektedir. Deforme edilebilme ancak M_d noktasına kadar sürebilmektedir. M_d noktasının üstünde martenzitik yapıya şekil verilirse, östenite döndüğünde eski halini koruyamaz, yani yeni bir şekil kazanmış olmaktadır. Şekil hafızası kazanma metodları;

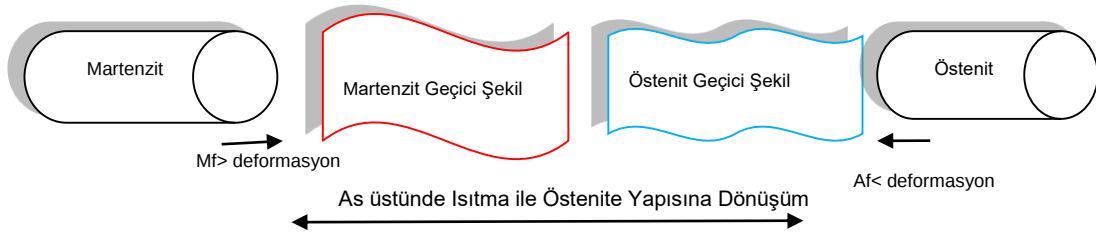
- Tek yönlü
- Çift yönlü
- Süperelastik

olarak sınıflandırılabilir (Jani ve ark., 2014). Tek yönlü ŞHA bilinen ve popüler olarak kullanılan alaşımlardır. Bu alaşımlar, B2 yapısı kazanıldıktan sonra, düşük sıcaklıkta martenzitiğe dönüştürüp, şekil verilebilir ve ancak sıcaklık yardımıyla B2'e geri dönerek eski şeklini kazanır (Şekil 2.4) (Jani ve ark., 2014).



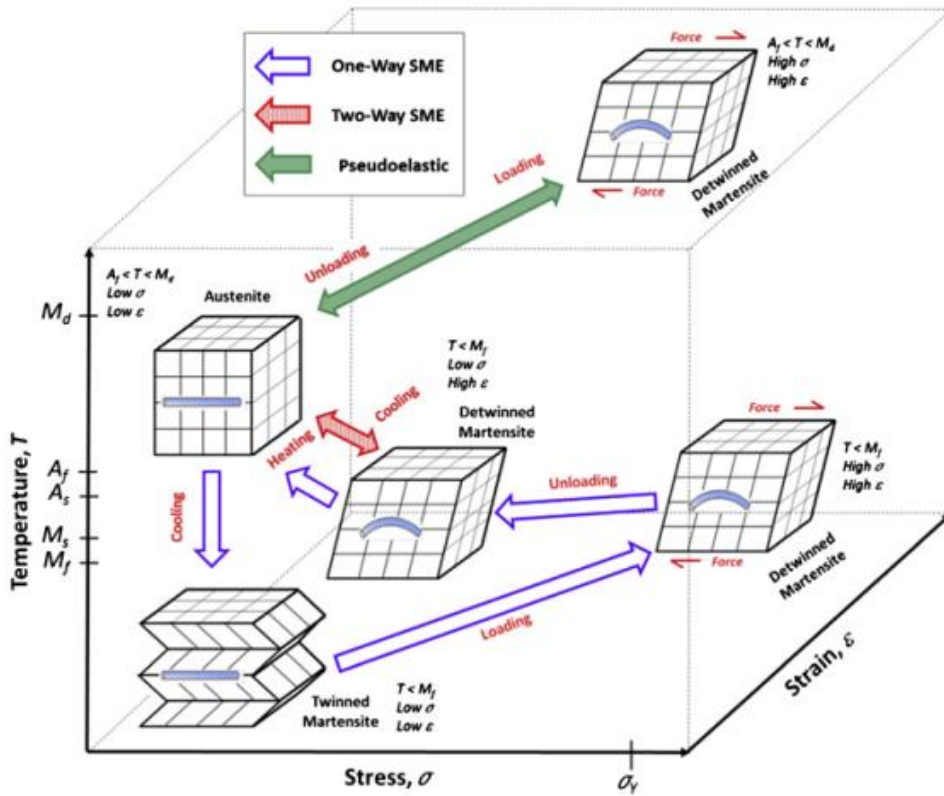
Şekil 2.4 : Tek yönlü dönüşüm.

Çift yönlü ŞHA'lar düşük veya yüksek sıcaklıklarda verilen şeklini hatırlayabilir. Bunu da M_f altındaki sıcaklıkta yüksek plastik deformasyon ile şekil alarak sağlayabilir. Yani sahip olduğu orjinal şekle dislokasyon hareketi ile deforme olduğu geri dönemez, sadece kısmi olarak östenit yapısına geri dönebilmektedir (Şekil 2.5). Bu sayede her 2 sıcaklıkta da şeklini hatırlamış olur (Zanaboni, 2008).



Şekil 2.5 : a) Tek yönlü M-A dönüşüm b) Çift yönlü M-A dönüşüm.

Süperelastik ŞHA ise sıcaklık kullanılmadan Af- M_d arasında uygulanan kuvvet ile de de-martenzitik dönüşüm özelliği kazanır ve üzerindeki kuvvet kaldırıldığında tekrardan B2 düzenli yapısına dönüşür (Şekil 2.6) (Jani ve ark., 2014).

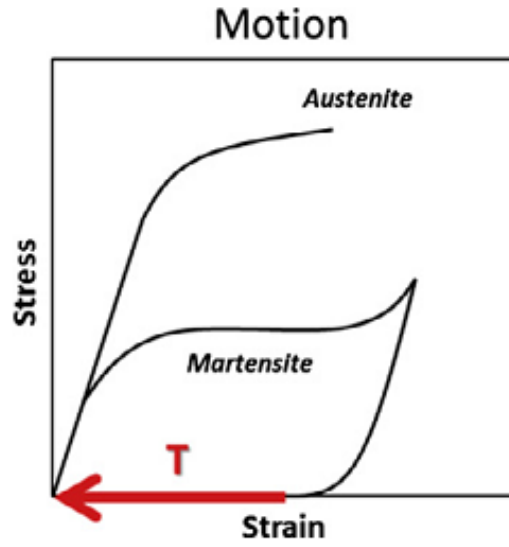


Şekil 2.6 : Östenit-Martenzit yapılarının mekanik ve sıcaklık etki karşısındaki dönüşümleri (Jani ve ark., 2014).

2.1.4 Şekil hafızalı alaşımların kullanım alanları

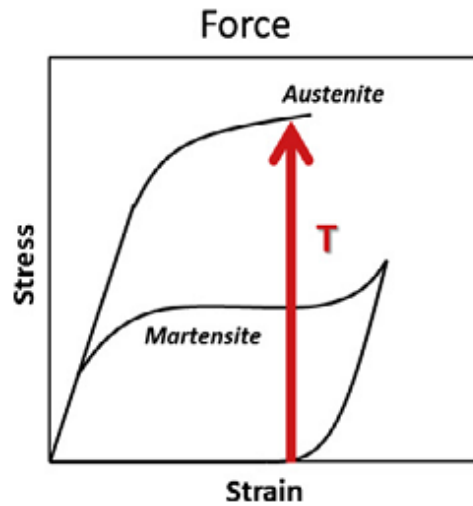
ŞHA en popüler iki kullanım alanı biyomalzeme ve aktuatör olarak sınıflandırılabilir. Çünkü NiTi alaşımları şekil değişimine karşı oldukça duyarlıdır, yorulma, titreşim soğurma, sürtünme dirençleri oldukça yüksektir, bu sayede; motor, pnömatik ve hidrolik de değişen çevresel koşullara tepki vererek aktuatör olarak kullanım olanağı vermekte, yani, akıllı sistemlerde kullanılabilir. Aynı şekilde korozyona yüksek dayanım, biyo-uyumlulukları sayesinde insan dokularında kullanılabilir (Jani ve ark., 2014).

Örneğin, yeni nesil gözlük camı çerçevelerinde gerinim prensibi kullanılmaktadır. Bu çerçeveler, kendilerine uygulanan gerilimde şekil değiştirirler, uygulanan sıcaklık ile birlikte esas şekillerine geri dönerler. Davranışın gerilim-genleme grafiği verilmiştir. Şekil 2.7’de ok işareti şeklin ilk boyutuna döndüğü noktayı göstermektedir (Jani ve ark., 2014).



Şekil 2.7 : Etkin mekanizmanın birim şekil değiştirme olduğu durum (Jani ve ark., 2014).

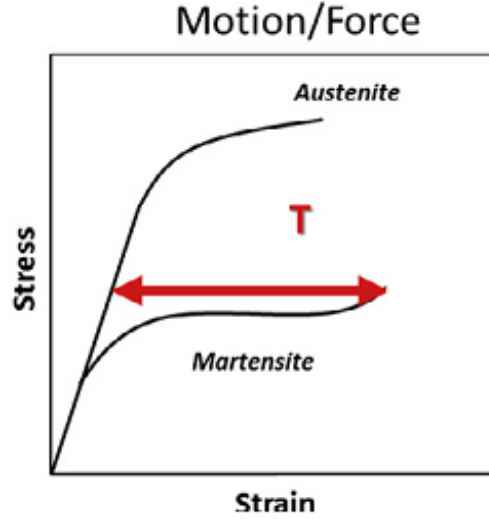
Bir diğer uygulama alanı gerilim ile karşı koymadır. Bu uygulamalarda martenzitik yapıya dönüştürülmüş alaşım koyulacak bölgeye boyutunda sıkıştırılarak ilgili bölgeye koyulur. Ardından sıcaklık ile martenzitik yapıdan östenitik yapıya dönüşümü gerçekleştirilir, oluşan östenitin boyutu artmadığı için ilgili bölgeye yüksek miktarda gerilim uygulayarak sıkıştırır. İlgili gerilme-genleme grafiği Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Görüldüğü üzere, dönüşüm sonucu genleme aynı kalmış fakat yüksek miktarda gerilim oluşmuştur. Bu tip uygulamalara hidrolik çiftler, perçinler, bağlantı elemanları örnek gösterilebilir (Jani ve ark., 2014).



Şekil 2.8 : Etkin mekanizmanın gerilim olduğu durum (Jani ve ark., 2014).

Bir diğer uygulama alanı ise aktuatörlerdir. Aktuatörler de ani şekil değiştirme özelliğinden yararlanılır. Aynı gerilim altında, sıcaklık değiştiğinde martenzitik yapı

östenite dönüşerek şekil değiştirir, bu sayede ilgili alandaki iletkenlik kesilir veya isteğe göre iletkenlik sağlanır. Kenetlemeler, ortodontik uygulamalar örnek gösterilebilir (Şekil 2.9). Örneğin 1970'lerde yangın önleyici olarak elektrik kontaklarına NiTi ŞHA yerleştirilmiştir, yangın anında, sıcaklık artışıyla iletkenliği sağlayan kontak bölgesinde şekil değişimi oluşturulmuş ve elektriği kesmesi sağlanmıştır. Çalışmalar genellikle oluşabilecek bir yangının başlama sıcaklığı ile ŞHA dönüşüm sıcaklık aralığının uyumu üstüne olmuştur (Eckelmeyer, 1976).

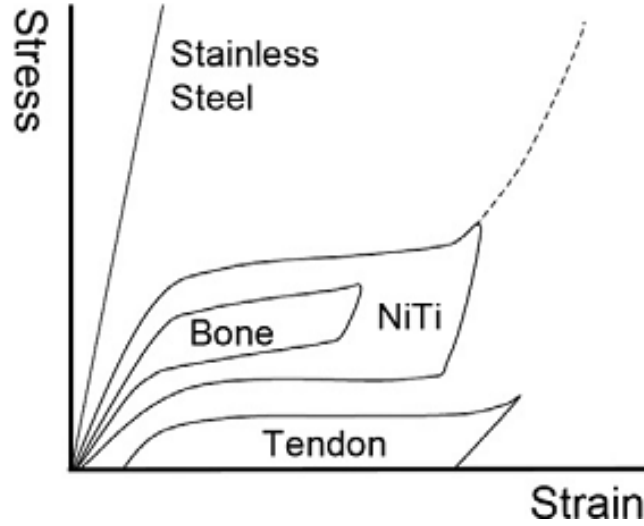


Şekil 2.9 : Etkin mekanizmanın martenzitik birim şekil değiştirme olduğu durum (Jani ve ark., 2014).

Biomedikal endustrisinde de insan dokusuna uyumu, anti-korozif olması, magnetik özellik taşıması ve mekanik açıdan gerilim-genleme davranışlarının insan kemiğine benzemesi sebebiyle uygun malzemelerden biridir. Bunlara verilebilecek en iyi örnekler, kalp arter damarları için stentler, diş eğriliği için diş telleri, omurganın şeklinin düzeltilmesi için gerekli metal-korse uygulamaları, bio-kemik uygulamalarıdır (Şekil 2.10) (Jani ve ark., 2014). Çeşitli malzeme gruplarının gerilim-genleme diyagramında ki histerisiz eğrileri Şekil 2.11'de verilmiştir.



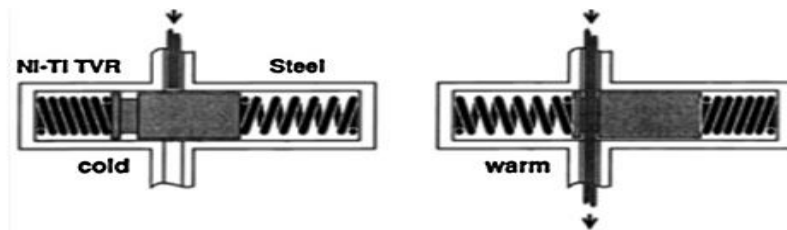
Şekil 2.10 : Soldan sağa sırayla stent, diş teli, omurga eğriliği ve damar yolu için NiTi'den üretilmiş malzemeler (Jani ve ark., 2014).



Şekil 2.11 : Çeşitli malzeme gruplarının gerilim-genleme diyagramında ki histerisiz davranışları (Jani ve ark., 2014).

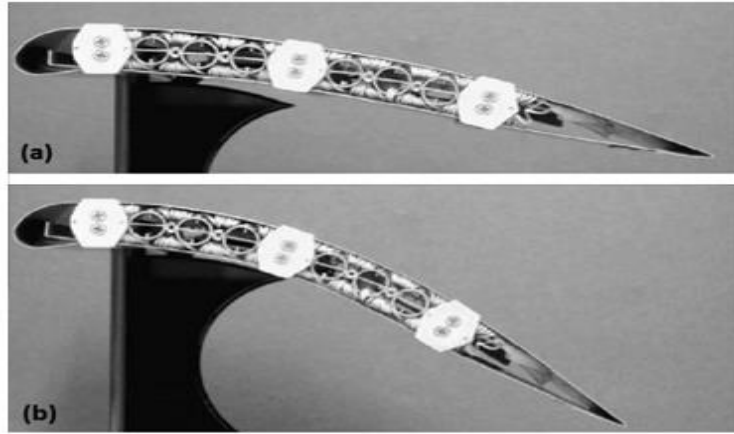
Otomotiv endüstrisinde en önemli kullanım alanlarından biri termal-değişken-oranlı yaylardır. Bu yaylar kapıların açılması, kendini temizleyen ocak, sıcak su iletimi ve zararlı gazların uzaklaştırılmasında kullanılır. Tasarımda; yaylar, martenzitik olarak sıkıştırılır ve vanaya monte edilir. Sıcaklık arttığında yay genişlererek eski halini alır bu sayede tersi tarafa sıkışma sağlar, bu sıkıştırma işlemi ile bir hareket döngüsü başlatılmış olur. Böylece gazların çıkışı veya sıcak su akışı belirli bir sıcaklık aralığında kendinden kontrollü olarak sağlanabilmektedir (Jani ve ark., 2014).

ŞHA'nın çeşitli kullanım alanları verilmiştir. Örneğin Şekil 2.12'de görüldüğü bir iletim vanası mevcuttur. Gelen sıcak veya soğuk sıvı aktarımına göre vana açılıp kapanarak iletimi sağlamaktadır (Jani ve ark., 2014).



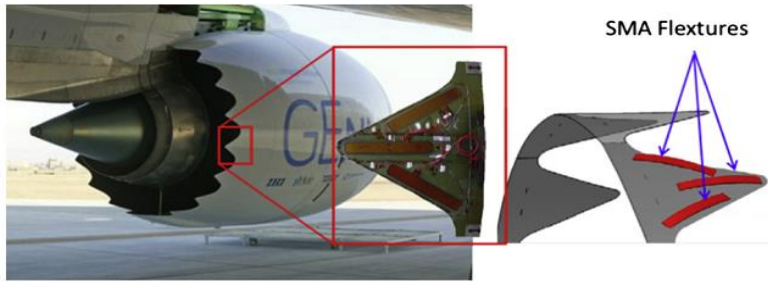
Şekil 2.12 : Şekil hafızalı termal-değişken-oranlı yaylar (Jani ve ark., 2014).

Şekil 2.13'de uçak kanadının şekil değiştirmesine bir örnek verilmiştir. Burada kanatlar, eğilme ve çarpılma ile yani "eğik" hareketlerde şeklini değiştirmektedir. Bu durum da uçak kanadının aerodinamik performansını arttırmaktadır (Jani ve ark., 2014).



Şekil 2.13 : ŞHA uçak kanadı uygulaması (Jani ve ark., 2014).

Bir diğer uygulaması gürültü sönümlleme davranışdır. Uçaklarda kalkış esnasında yüksek sıcaklıkta türbinlerindeki zigzag yapının sapmasını minimize ederek, şeklin değişmesine ve gürültüyü azaltmada kullanılırlar (Şekil 2.14). Bu uygulamalar yüksek sıcaklıklarda dönüşüm gerektirdiği için NiTiPt gibi yüksek sıcaklık alaşımlarını gerektirir (Firstov, Van Humbeeck, ve Koval, 2004; Jani ve ark., 2014).



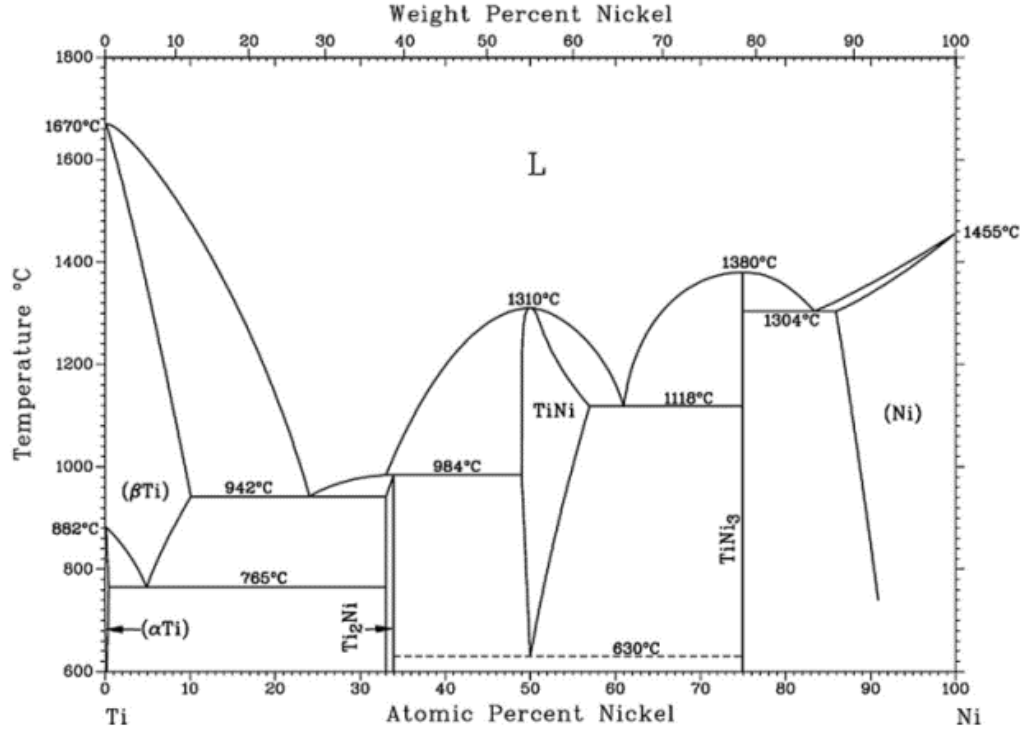
Şekil 2.14 : Motor türbinlerinde ŞHA kullanımı (Jani ve ark., 2014).

2.2 NiTi ve NiTiX(X=Cu, Fe, Nb) Alaşımlarının Faz Diyagramları

2.2.1 Ni-Ti faz diyagramı

Ni-Ti faz diyagramı alfa-Ti, beta-Ti ve nikel elementleri ile NiTi₂, NiTi ve NiTi₃ intermetalik yapılarını içermektedir. Titanyum 1870 °C, nikel ise 1450 °C'a ergimektedir. Yaklaşık olarak %50 Ti oranında NiTi intermetalığının alanı başlar ve bu intermetalik 630 °C üstünde nikel tarafına doğru lineer olarak %50'den %57'e kadar genişleyerek kendine alan yaratır. Faz diyagramında Şekil 2.15'de görüldüğü gibi %33, %74 Ni oranlarında NiTi₃ ve Ti₂Ni intermetalikleri bulunur (Tang, Sandström, Wei, ve Miyazaki, 2000; Zhu, Duarte, ve Leinenbach, 2014).

NiTi_3 984 °C'da NiTi +Sıvıya dönüşür, yani düzensiz ergime gösterir. 942 °C, NiTi ve NiTi_2 ötektik noktalarına sahiptir. İleri ki bölümler de açıklanacağı üzere bu noktalar NiTi SHS ile üretilmesindeki önemli ara fazlardır. Ni_3Ti ise 1380 °C düzgün olarak ergiyen bir intermetaliktir. 1118 °C'a NiTi ve Ni_3Ti intermetalikleri, 1304 °C'a ise Ni , Ni_3Ti ötektik noktaya sahiptir ve tek bir noktada ergimektedir (Tang ve ark., 2000; Zhu ve ark., 2014).

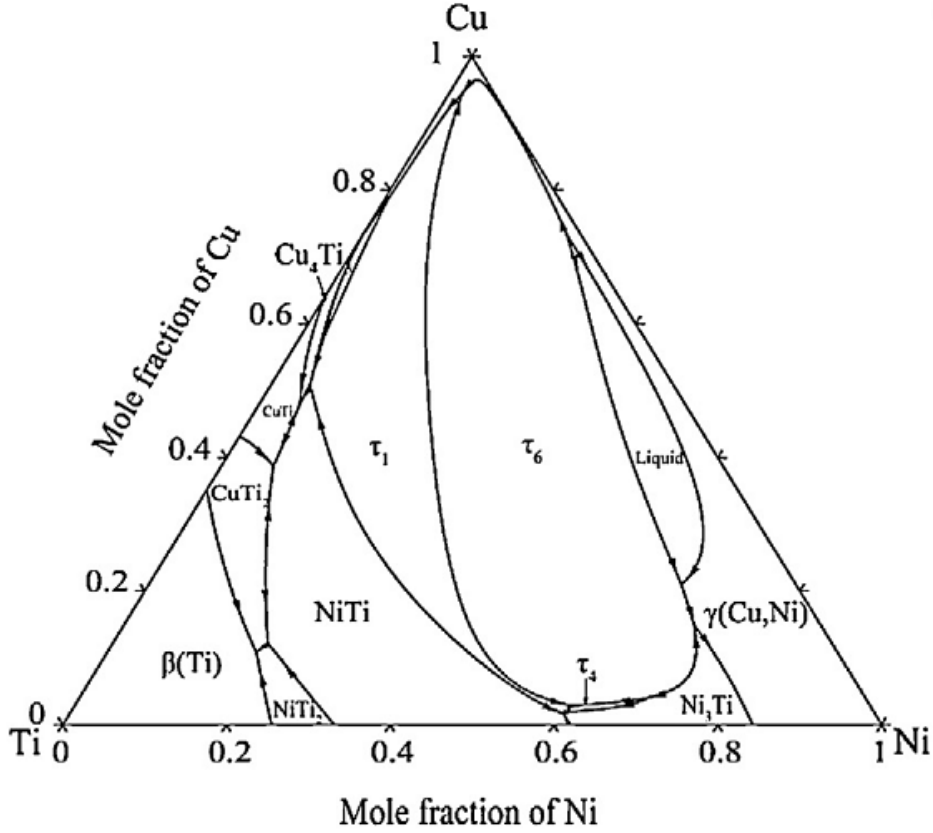


Şekil 2.15 : NiTi faz diyagramı (Zhu ve ark., 2014).

2.2.2 Ni-Ti-Cu faz diyagramı

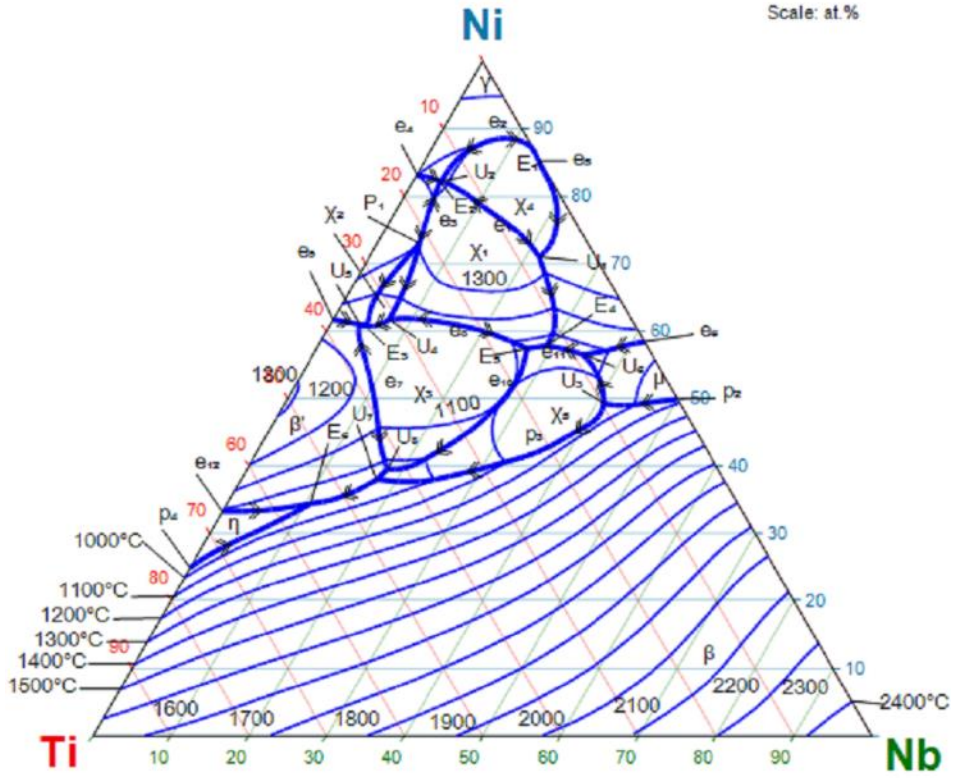
Ni-Ti-Cu faz diyagramı 1960'dan 2004 tarihine kadar yapılan difüzyon çubuklarının DSC, XRD, TEM ile paternleme, metalografik inceleme deneysel metotları ve CALPHAD yaklaşımıyla hesaplanmasıyla oluşturulmuştur. Diyagramda halen bilinmeyen ve çalışılmamış birçok bölge mevcuttur. 800-900 °C arasında diyagram çeşitli izotermal aralıklarda bilinse de halen sıvı projeksiyonu yapılamamıştır. Fakat genel olarak faz bölgeleri belirlenmiştir. Şekil 2.16 'da görüldüğü gibi NiTi 'e ek olarak CuTi , Cu_4Ti , CuTi_2 , Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , NiTi_3 intermetalikleri ile $\tau_1 : \text{Ti}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_2$, TiNiCu , $\tau_2 : \text{Ti}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3$, $\tau_3 : \text{Ti}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3$, $\tau_4 : \text{Ti}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}$, $\tau_6 : \text{TiNi}_2\text{Cu}$ 3'lü intermetalikleri bulunur. NiTi üretiminde önemli bölge yaklaşık diyagramda görülmektedir (Url-2). Diyagramda NiTi sınırında Ti bölgesine yaklaşıldıkça CuTi_2 ve NiTi_2 , Cu tarafına yaklaşıncı τ_1 - τ_1 3'lü ve Cu_4Ti 2'li, Nikel bölgesine yaklaşıldıkça Ni_3Ti 2'li intermetalik

sınırlarına girilir. Temel olarak NiTi üretiminde bu fazlar istenmemektedir (Zhu ve ark., 2014).



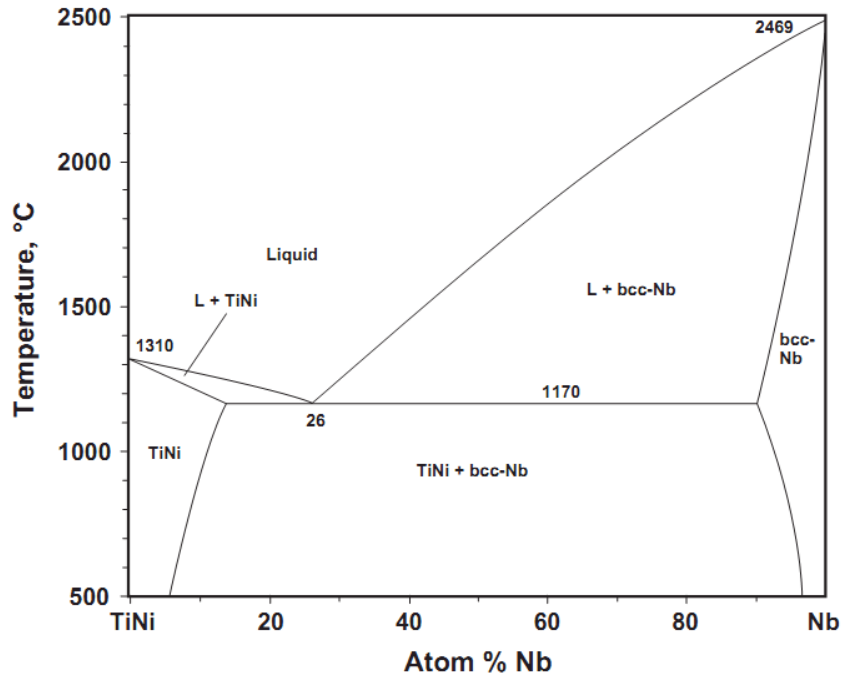
Şekil 2.16 : Ni-Ti-Cu 3'lü faz diyagramı (Zhu ve ark., 2014).

NiTi ŞHA'da titanyum metali %50 oranında tutulurken bakır miktarı nikel'e karşılık artırılır. Bunun sebebi bakır atomlarının yer alan atomları olarak nikel ile yer değiştirmesidir ve diyagramda α olarak ifade edilmiştir. $[\text{Ti}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cu}_x)]$. İlgili alaşımın faz diyagramı Şekil 2.17'de gösterilmiştir. Katkısız NiTi intermetalığının ergime noktası 1310 °C'dır ve Cu eklenmesi NiTi intermetalığının ergime noktasını düşürürken, katı-sıvı bölgesi oluşturur. Bu SHS esnasında sıvı fazın, saf NiTi'e göre artacağını tek fazın daha düşük sıcaklıklarda oluşabileceğini de göstermektedir. Diyagramda sadece kararlı fazlar değil, aynı zamanda kararsız fazlar da gösterilmiştir. Önceki bölümlerde de bahsetildiği gibi α' , B19 ortorombik martenzitik yapısını; α'' , B19' monoklinik martenzitik yapısını gösterir. Sıcaklık 90 °C altına hızla soğutulduğunda α'' yapısına ulaşılır ve bakır miktarının artmasıyla birlikte aynı anda 2 farklı martenzitik yapı karışımı elde edilir. %16'nın üstüne Cu eklentisi 2. bir intermetalik olan CuTi intermetalığını ortaya çıkartmaktadır. Bu oranın üstünde NiTi-CuTi yapıları birlikte bulunur. NiTi-CuTi 2li intermetalığı %46 Cu ile 960 °C'da ötektik olarak ergimektedir (Url-2).



Şekil 2.18 : Ni-Ti-Nb 3'lü faz diyagramı (Url-2).

Ni-Ti-Nb için çizilen pseudo-2li diyagrama göre NiTi ancak, %5 Nb ilavesinde 5000 C'e kadar var olabilmektedir (Şekil 2.19). Artan Nb oranı 3lü faz diyagramında da görüleceği gibi Nb çökeltilerine sebep olmaktadır (Shi ve ark., 2014).

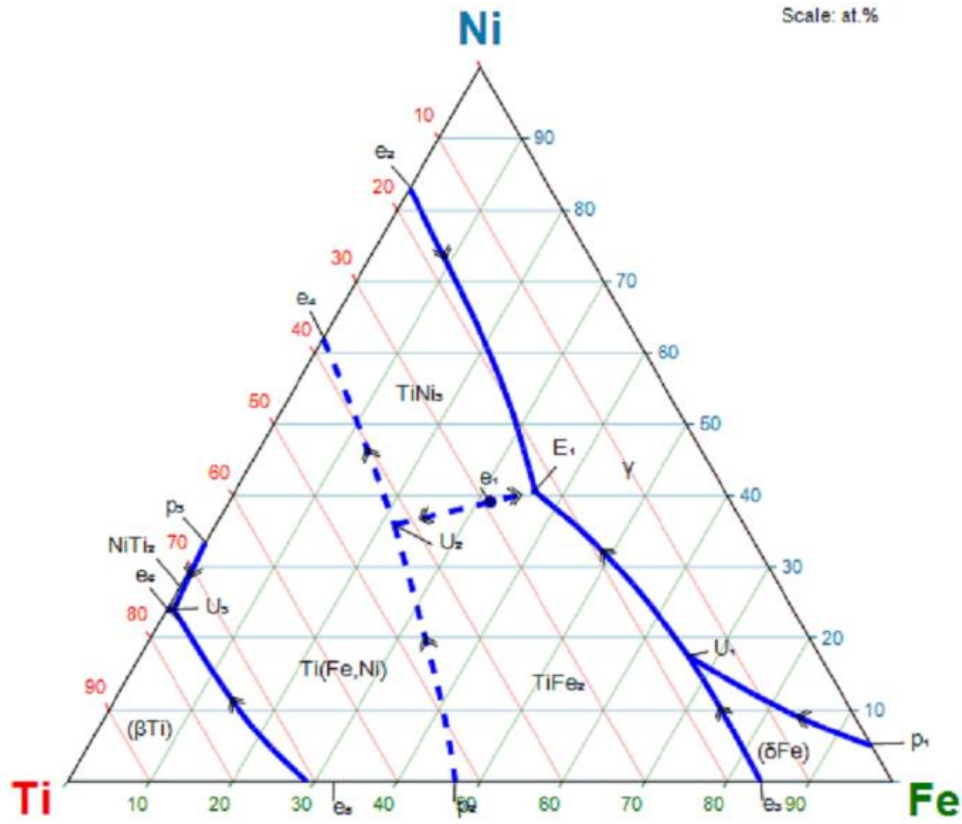


Şekil 2.19 : NiTi-Nb 2li pseudo faz diyagramı (Shi ve ark., 2014).

2.2.4 Ti-Ni-Fe faz Diyagramı

Ni-Ti-Fe faz diyagramı 1938'den 2008 tarihleri arasında DSC, XRD, TEM ile paternleme, metalografik inceleme deneysel metodları ve CALPHAD yaklaşımı ile hesaplanmasıyla oluşturulmuştur. Faz diyagramında TiFe_2 , Ti(Fe,Ni) , TiFe , Ti_2Ni , TiNi , TiNi_3 gibi 2'li ara bileşikler mevcuttur. Yapılan çalışmalarda halen likudus eğrileri tam olarak çizilememiş ve 3lü intermetalikler belirtilmemiş veya bulunamamıştır. e5, U2 ve U3 noktaları katılaşmanın tamamlanacağı en yakın bölgelerdir (Şekil 2.20). U2 ve e5 deneysel olarak halen ispatlanamamıştır Url-2).

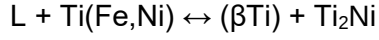
$L + \text{Ti(Fe,Ni)} \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$ parçalanır. $T=960^\circ\text{C}$



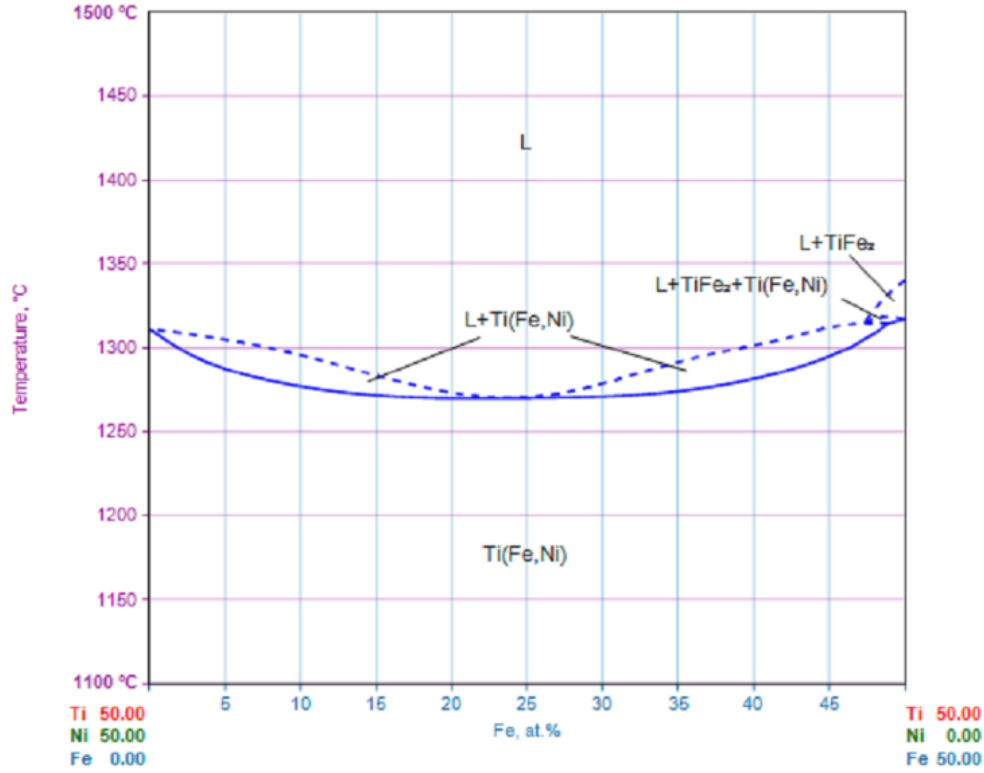
Şekil 2.20 : Ni-Ti-Fe 3'lü faz diyagramı (Url-2).

3lü faz diyagramı 2li sisteme taşındığında net bir NiTi bölgesinin oluştuğu görülmektedir (Şekil 2.21). Sisteme %25'e kadar Fe eklenmesi ergime noktasını düşürürken, katı-sıvı bölgesi oluşturur. Yaklaşık %50Ti, %25 Ni, %25 Fe bölgesinde ise bir ötektik bir nokta bulunur ve 1275°C 'da katılaşır. Demir ile daha fazla alaşımla yapılırsa, ergime noktası tekrardan yükselir. TiFe(Ni) olarak katılaşan bu intermetalik, 1100°C 'a kadar kararlı yapısını korur (Url-2).

Çalışılacak %Fe oranına göre sisteme 1100 °C üstünde su verilmesi gerekir. Aksi halde SHS prosesinde oluşabilecek dengesiz katılaşma ve toz karışımındaki dalgalanmalar sebebiyle;



U3 dönüşümüne göre 960° C'a Ti_2Ni ve βTi 'e parçalanır ve yapıya Ti_2Ni girebilir.



Şekil 2.21 : NiTi-Fe 2li pseudo faz diyagramı (Url-2).

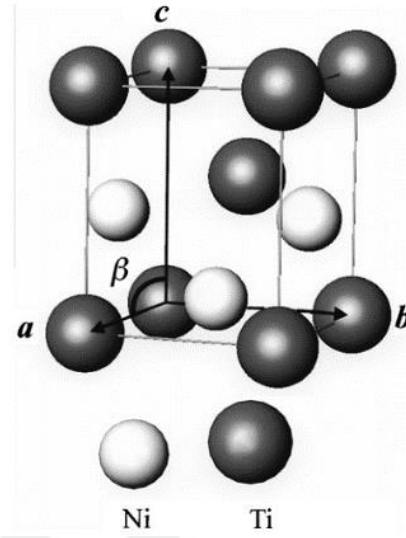
2.3 Alaşım Elementleri ve Ara Fazların NiTi İntermetaliğine Etkisi

2.3.1 NiTi esaslı alaşımlarda kararlı ve kararsız kristal yapılar ve fazları

NiTi 630 °C üstünde B2 düzenli yapısına sahiptir, su verme sonrası çeşitli martenzitik yapılar görülebilir. Herhangi bir alaşım elementi ile alaşımlandırılmamış, atomik oranda %50Ti-%50Ni'e sahip alaşımda dönüşüm monoklinik (B19') olur (Şekil 2.22). Nokta simetrisi P2/c ve varyasyonları olan bu yapının tam kristal yapısı 1961'den bu yana ancak analiz edilebilmiştir. En başta hegzagonal ve triklinik olarak düşünülse de 1971 itibariyle Otsuka ve ark. tarafından monoklinik olduğu ispat edilmiştir. Benzer çalışmaları yapan bilim adamları Çizelge 2.1 'de gösterilmiştir (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005)

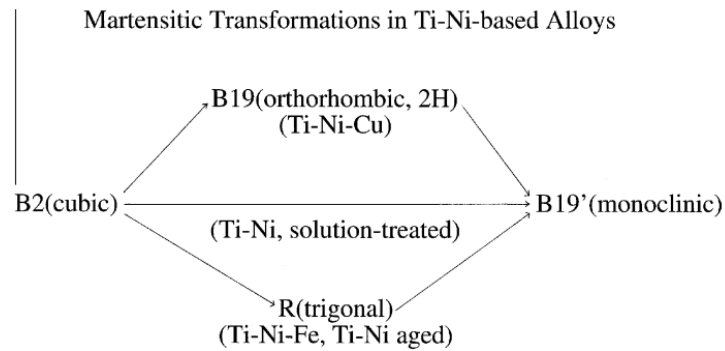
Çizelge 2.1 : B19' Martenzitik yapısının özellikleri a) Otsuka ve arkadaşları b) Hehmann ve Sandrock c) Michal ve Sinclair d) Kudoh ve arkadaşları (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

	OSS ^a	HS ^b	MS ^c	KTSO ^d
<i>a</i> (nm)	0.2889	0.2883	0.2885 (4)	0.2898 (1)
<i>b</i> (nm)	0.4120	0.4117	0.4120 (5)	0.4108 (2)
<i>c</i> (nm)	0.4622	0.4623	0.4622 (5)	0.4646 (3)
β (°)	96.8	96.8	96.8 (1.0)	97.78 (4)
<i>V</i> (nm ³)	0.05463	0.05449	0.05455	0.05479 (4)
Atoms per unit cell	4	4	4	4
Space group	P2/c	P2 ₁ /m	P2 ₁ /m	P2 ₁ /m



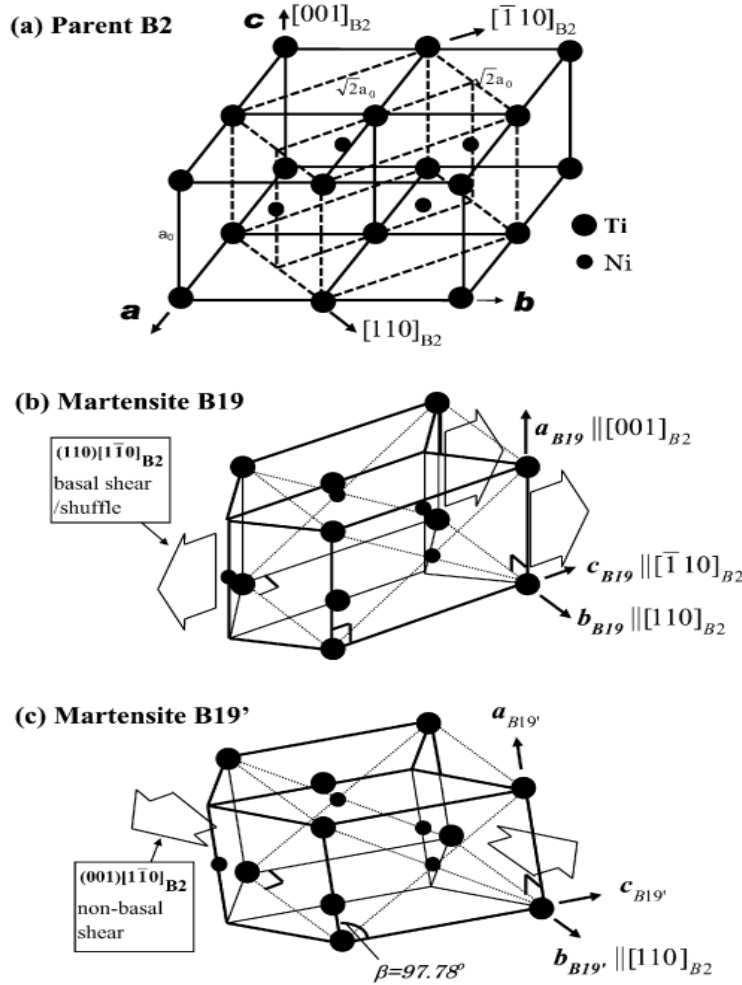
Şekil 2.22 : Monoklinik B19' kristal yapısı (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

Bir diğer ara kristalografik yapı (R) trigonal'dır. Trigonal yapısı genellikle nikel miktarının fazla olması veya yer alan atomu olarak nikel yerine bakır veya demir ilave edilmesi durumunda görülür. Bu yapı, bir ara kristalografik yapıdır. Trigonal martenzitik yapıya dönüşüm ilk olarak Wang ve arkadaşları tarafından süperlatis yapısının bu sistemde görülmesiyle ispat edilmiştir (Şekil 2.23) (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).



Şekil 2.23 : NiTi alaşımlarında martenzitik dönüşümler (Otsuka ve Xiabing, 2005).

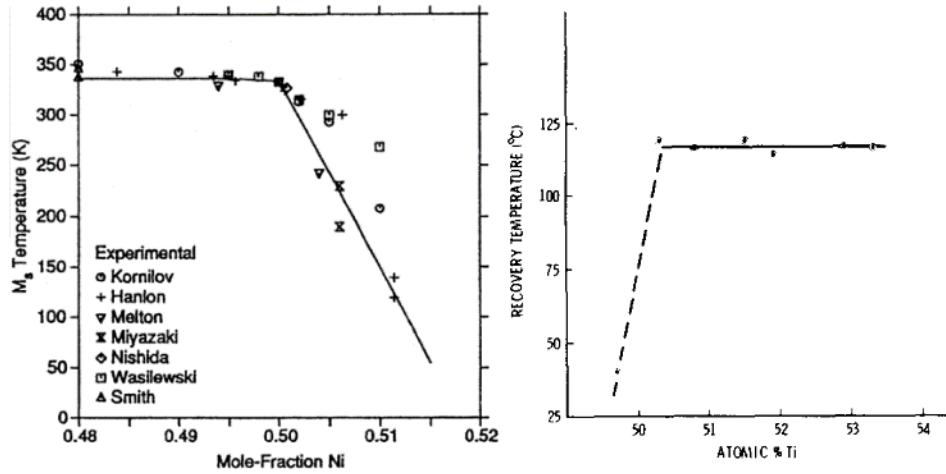
Bir diğerkristalografik yapı ise tetragonal B19 yapısıdır. İlk detaylı analiz Potapov ve arakdaşları tarafından nikel yerine %25 bakır eklenen şerit ergiyiklerde görülmüştür. Yapı 500 °C 5 dk ısıtıldıktan sonra su verilmiş ve elektron difraksiyonu ile incelenmiştir. Uzay grubu Pmmb olarak bulunmuştur. Bu yapı da ağırlıklı olarak bakır eklenmesi durumunda ortaya çıkar (Şekil 2.24) (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).



Şekil 2.24 : B2, B19 ve B19' kristografik yapıları ve kayma düzlemleri (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

2.4 Kararlı ve Yarı Kararlı İntermetalikler ve Alaşım İlavelerinin Etkileri

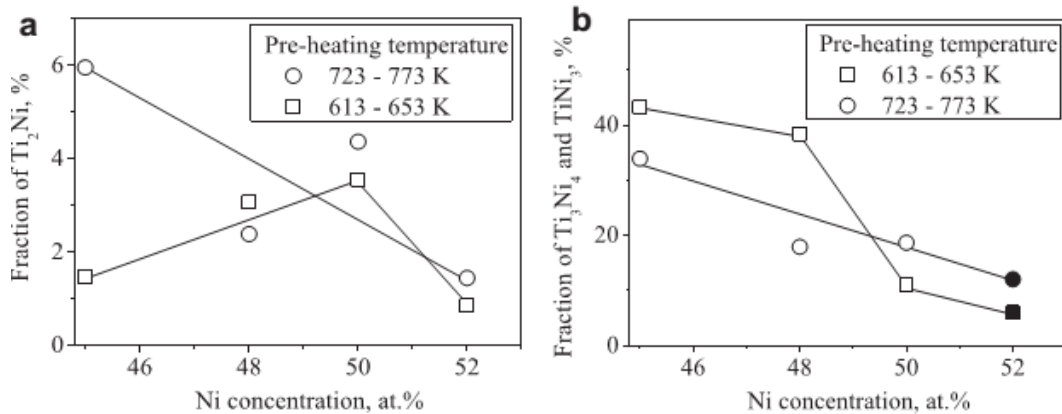
Titanyum ve nikelin Ms sıcaklığı üstüne etkisi birbirinden farklıdır. nikel fazlası Ms sıcaklıklarını en başta sabit tutup, ardından düşürürken, titanyum tam tersi bir etki yaparak en başta yükseltip, ardından sabitleştirir (Şekil 2.25) (Eckelmeyer, 1976; Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).



Şekil 2.25 : a) Nikelin Ms üstüne etkisi b) Titanyumun Ms üstüne etkisi (Eckelmeyer, 1976; Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

Nikelin miktarının artmasının farklı etkileri de mevcuttur. Hassas bir aralıkta artırılan nikel oranı; Ms sıcaklığını düşürmesi haricinde oluşan martenzitik yapının miktarını ve oluşan NiTi alaşımının toplam hacim oranını da değiştirir. Örneğin yapılan bir çalışmada 40 μm boyutlarında küresel şekilli Ni, Ti elementleri 12 saat boyunca karıştırılmış ve 613-773 °K sıcaklık aralıklarında kuartz tüpün içinde 20 C/dk hızında ısıtılmış ve sonuçlar incelenmiştir. nikel oranının atomik olarak %45'den %52'e artması NiTi alaşımının hacimsel olarak %60'dan %90'a artacağını fakat martenzitik dönüşümün %60'dan %10'a düşeceğini göstermiştir.

Şekil 2.26'da görüldüğü gibi nikel oranı arttıkça Ti_2Ni alanından uzaklaşılacağı için bu bileşiğin azalacağı ve Ni_4Ti_3 kararsız ara fazında da düşmeye sebep olacağı gösterilmiştir (Resnina, Belayev, ve Voronkov, 2013).

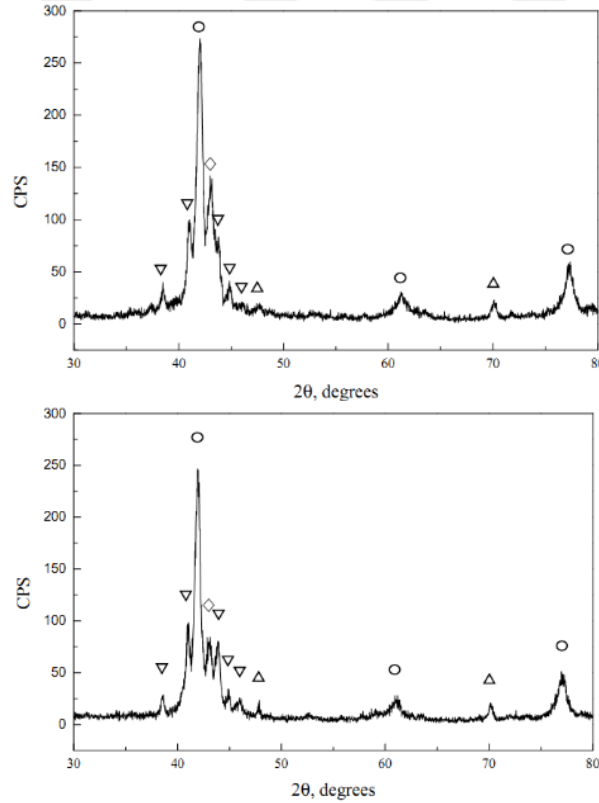


Şekil 2.26 : Nikel konsantrasyonu artışının farklı ön sıcaklıklarda a) Ti_2Ni b) Ni_4Ti_3 üstünde etkisi (Resnina ve ark., 2013).

2.4.1 TiNi₃ ve Ti₂Ni kararlı fazları ve ısıt işlemleri

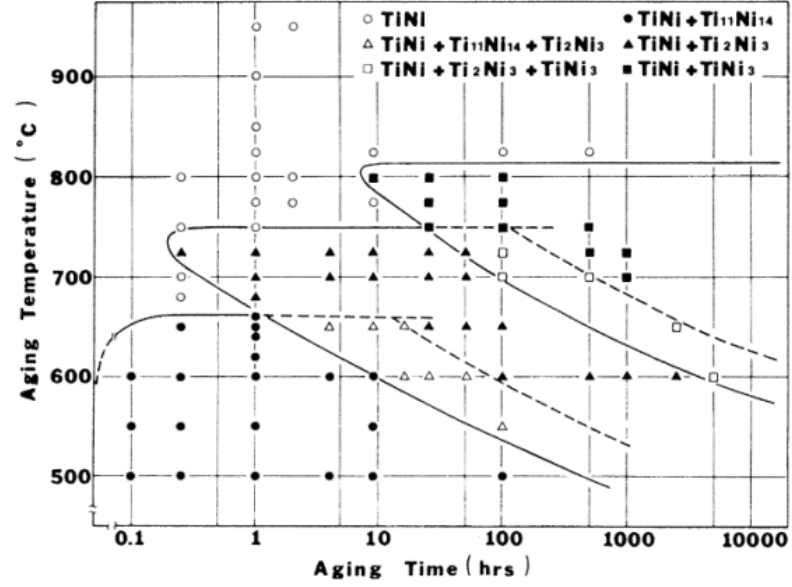
NiTi üretiminde en kritik aşama soğutma aşamasıdır. Genellikle su verme sonrası çeşitli ara fazlar da görülebilir. Teorik olarak beklenmeyen bu yapıların en büyük sebebi toz özellikleri ve homojen olmayan karışım durumudur. Literatürde yapılan birçok çalışmada bu ara fazlar elimine edilmeye çalışılmış fakat tam anlamıyla başarılı olunamamıştır (C. L. Chu, Chung, Lin, ve Wang, 2004).

Örneğin Şekil 2.27 'deki XRD grafiklerinde üçgen Ti₂Ni yapısını göstermektedir. Sağdaki yapı NiTi sentezlendikten sonra alınmıştır, soldaki yapı ise 1050°C ısıt işlem uygulandıktan sonra alınmıştır. Görüldüğü üzere Ti₂Ni yapısında değişim olmamış, sadece Ni₄Ti₃ kararsız fazında azalma gözlemlenmiştir. Bu durum Ti₂Ni'nin termodinamik olarak kararlı bir faz olması sebebiyle, yapı içinde tekrardan çözünmemesine bağlanmıştır (C. L. Chu ve ark., 2004).



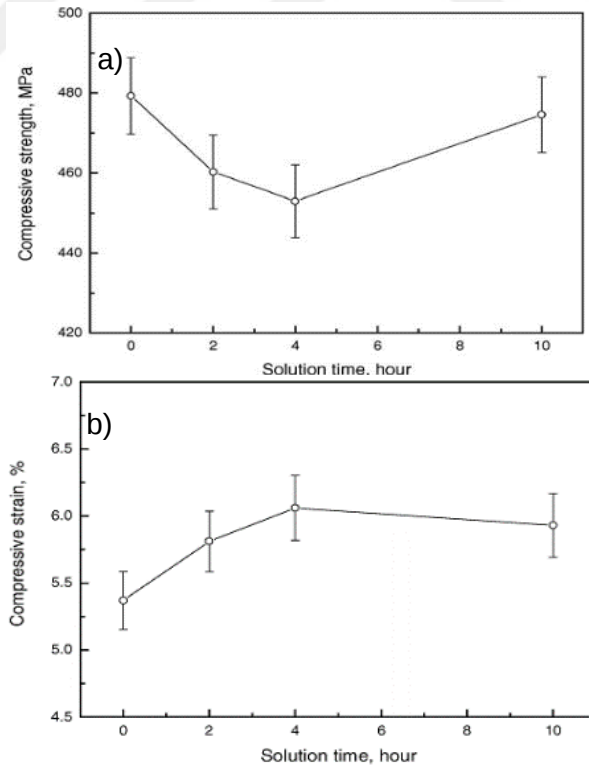
Şekil 2.27 : a) SHS Sonrası b) 1050 °C 4 saat çözeltiye alındıktan sonraki XRD paternleri (◇ : Ni₄Ti₃ ○ : NiTi △ : Ti₂Ni ▽ : B19') (C. L. Chu ve ark., 2004).

Yapılan bir başka çalışma da NiTi, Ti₂Ni, Ni₃Ti ve Ni₄Ti₃ TTT grafikleri çizilmiştir. Bu grafikte görülebileceği gibi 600 °C altına soğutulduğunda, her durumda kararlı veya kararsız fazla ortaya çıkmaktadır. NiTi kararlı yapısı ancak 600 °C üzerinde tek başına var olabilmektedir (Şekil 2.28) (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).



Şekil 2.28 : Ni-Ti intermetaliklerinin TTT diyagramı (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

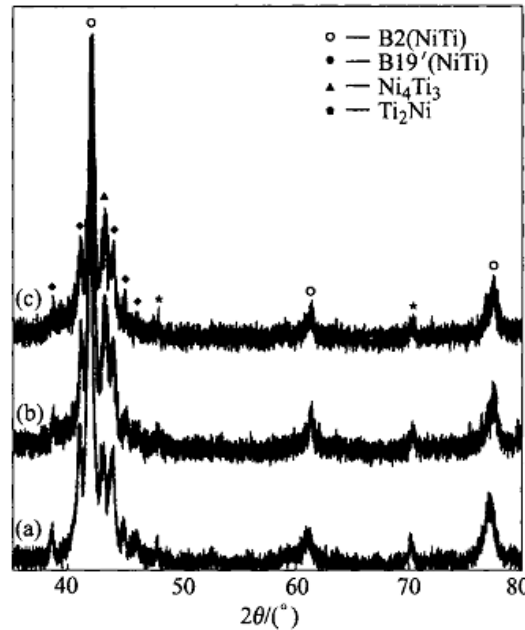
Çözeltiye alma işleminin basma gerilimine ve birim şekil değiştirmeye de etkisi vardır. Şekil 2.29'da görüldüğü gibi 1050 °C'a artan süre, basma gerilmesini azaltırken, uzama miktarını artırmıştır (C. L. Chu ve ark., 2004).



Şekil 2.29 : Çözeltiye alma süresinin basma a) gerilmesi b) genlemesi üstüne etkisi (C. L. Chu ve ark., 2004).

Ti_2Ni yapısının kırılğan olmasından dolayı, NiTi alaşımının dikkatli oluşturulması gerektiği belirtilmiştir. Ti_2Ni varlığında bölgesel olarak artan elastik modül 79,9 GPa'dan 87,8 GPa'a yükseltmiştir, bu artışın bölgesel olarak martenzitik dönüşümü kolaylaştıracağı belirtilmiştir fakat elastisiteyi azaltabilmektedir Ayers ve Yi ve ark. da benzer şekilde artan Ti_2Ni 'nin sıcak deformasyonu zorlaştırdığını belirtmişlerdir (Ayers, Ferguson, Belk, ve Moore, 2007; Yi ve Moore, 1988).

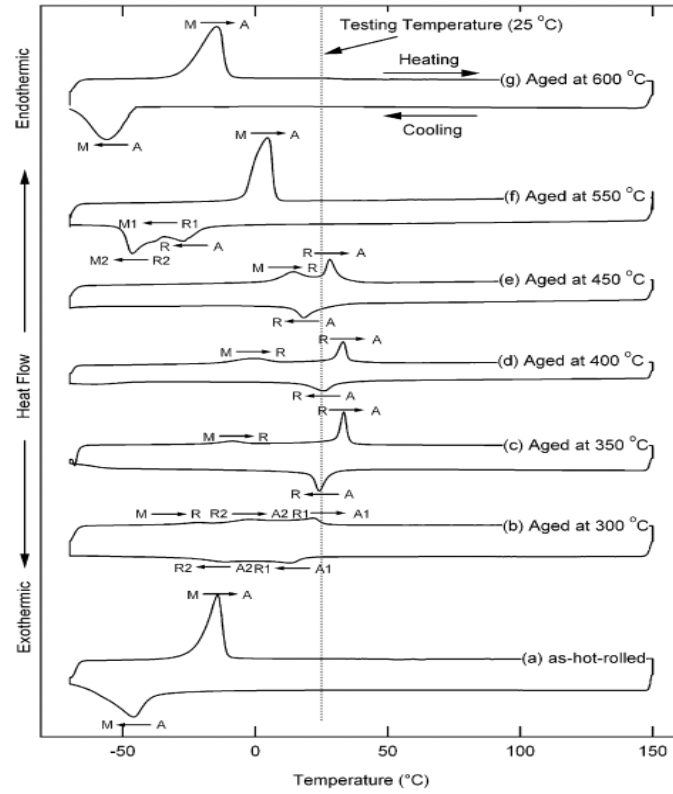
Chu ve ark.'da NiTi alaşımlarına yaptıkları çözeltiye alma ve çözeltiye alma+yaşlandırma işlemlerinde sadece 1050 °C çözeltiye almada basma mukavemetinde 208 Mpa'dan 173 Mpa'a gerileme fakat basma birim şekil değiştirme davranışında %4,8'den %6,2'e artış ile iyileşme gözlemlenmiştir. Çözeltiye alma+450 °C 4 saat yaşlandırma ile ise çökeltilerin irileşmesi ile 173 Mpa'dan 190 Mpa basma mukavemetinde artış fakat %6,2'den %5,7'e gerileme gözlemlenmiştir. Yaşlandırma işleminde tane sınırlarında $NiTi_2$ yapısına rastlanmıştır, hiç işlem yapılmamış numuneye göre herhangi bir azalma görülmemiştir. Bu işlem ile Ni_4Ti_3 de bir miktar azalmakla birlikte halen yapıda bulunmaktadır. Çözeltiye alma sonrası ise iğnemsiz BN19' martenzitik fazı ve Ni_4Ti_3 çökeltileri tanelerde büyüyerek basma mukavemetini arttırmada itici güç olmuştur (Şekil 2.30) (C.-l. Chu, Chung, ve Chu, 2006; C. L. Chu, Chung, Lin, ve Wang, 2005).



Şekil 2.30 : a) İşlem görmemiş b) 1050 °C çözeltiye alınmış c) 1050 °C çözeltiye alınmış+450 °C 4 saat yaşlandırılmış SHS numunelerinin XRD grafikleri (C. L. Chu ve ark., 2005).

2.4.2 Ni_4Ti_3 yarı-kararlı çökelti fazı ve ısı işlemleri

Ni_4Ti_3 , NiTi faz diyagramında bulunan bir faz değildir, ancak Ni oranının istemli veya istemsiz olarak yüksek olması durumunda, oluşabilen bir çökelti fazıdır. Diğer kararlı fazların aksine, ilk bölümde bahsedildiği üzere dislokasyonlar ile kaymayı zorlaştırmak ve süperelastik davranışı kolaylaştırmak için istenebilen çöktürmelerdendir (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005). Bu yapı sentez sonrası ısı işlem ile kontrol edilebilir (C.-l. Chu ve ark., 2006). Chu ve ark. da SHS prosesi ile ürettikleri numuneleri 1050 °C'da 4 saat boyunca solüsyona alıp, ardından Ni_4Ti_3 'ün oluşumunu incelemişlerdir. Ni_4Ti_3 'ün çözeltiye alındıktan sonra azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu durum kararsız bir arayüz olduğu için tekrardan çözölebildiğini doğrulamaktadır. Aynı çalışma da kararlı olan NiTi_2 yapısında fazla bir değişim olmadığı görülmüştür (C.-l. Chu ve ark., 2006).

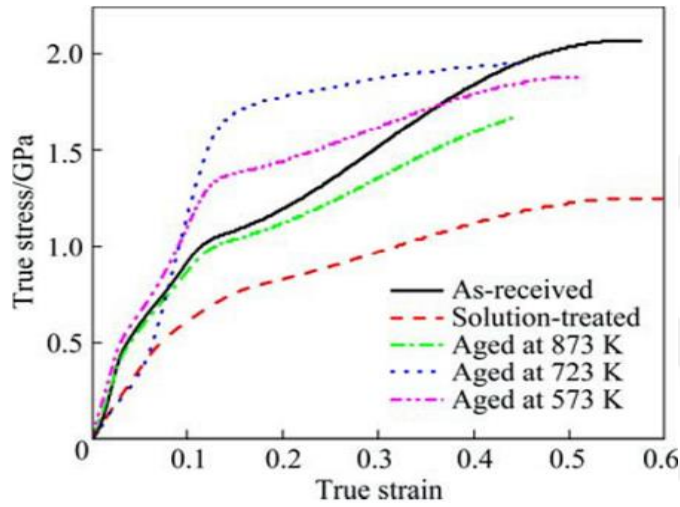


Şekil 2.31 : Ni_4Ti_3 Ms dönüşüm sıcaklığına etkisi (Frick ve ark., 2005).

Ni_4Ti_3 , 3. bir ara kristalografik yapı olan R martenzitik yapısını aktive eder. Jiang ve ark. da TEM ile detaylı çalışmaları göstermiştir ki Ni_4Ti_3 yapısının yaşlandırılması arayüzde uyumsuzluğu artırır ve R yapısının kolay çekirdeklenmesine sebebiyet verirken B19 martenzitiğinin çekirdeklenmesini zorlaştırır (Şekil 2.31). Yapı gereğinden fazla yaşlandırılırsa R yapısının oluşması için gerekli şartlar uyumsuzluğun oluşması ile ortadan kalkar. Bir başka çalışma da bu arayüzde

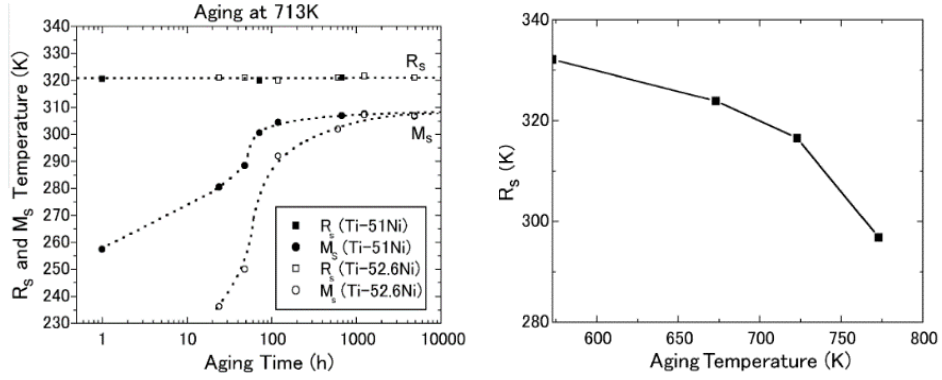
uyumsuzluğun artması M_s dönüşüm sıcaklığını da yükselttiği görülmüştür (Frick ve ark., 2005). Yükselen sıcaklık oda sıcaklığında da dönüşümü olağan kılmaktadır (Jiang, Zhao, Zhang, Hu, ve Liang, 2013).

Çökeltiler yaşlandırma ile süperelastik davranışta da iyileşme sağlayabilir. Jiang ve ark. 450 °C yaşlandırma sonucu ideal bir gerilim-genleme aralığı yakalamışlardır. Şekil 2.32'de görüldüğü üzere Ni_4Ti_3 çözeltiye almayla büyük ölçüde yok edilebilir fakat bu durumda akma noktası ciddi miktarda düşmektedir. Yaptıkları çalışma da uyumsuz arayüzey ile 600 °C'da gerilimin düştüğü, 350 °C'da ise daha iyi sonuç alındığı görülmüştür (Jiang ve ark., 2013).



Şekil 2.32 : Çözeltiye alma ve yaşlandırma işlemlerinin Ni_4Ti_3 çökeltilerinin büyütmesi sonucu çekme diyagramına etkisi (Jiang ve ark., 2013).

Şekil 2.33'de atomik olarak %51'den %52,6 oranına artan nikelin, 713 K de M_s ve R_s 'in zamana bağlı değişimini göstermektedir. NiTi matriksi dengeye ulaştıktan sonra M_s lineer olarak hızla artar ve ardından sabitlenir. Bu durum Ni_4Ti_3 çökeltilerinden dolayı olmaktadır. Çünkü bu çökelti R-B19' dönüşümünü zorlaştırır. B2→R dönüşümü çökeltilerin yoğunluğundan, boyutundan bağımsızdır ve ağırlıklı olarak NiTi kompozisyonuna bağlıdır. Sonuç olarak yaşlanma süresinin artışı ya da azalması R yapısına dönüşümü etkilemez. Çünkü Ni_4Ti_3 dönüşüme engel teşkil ederek yüksek miktarda direnç sağlar. R-B19' dönüşümü ise yüksek miktarda deformasyonu gerektirir. Ni_4Ti_3 ne kadar çok ise bu deformasyon miktarı o kadar artacaktır. Bu durum neden R-B19' dönüşümünün yaşlanma sıcaklığına bağlı olduğunu açıklamaktadır (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

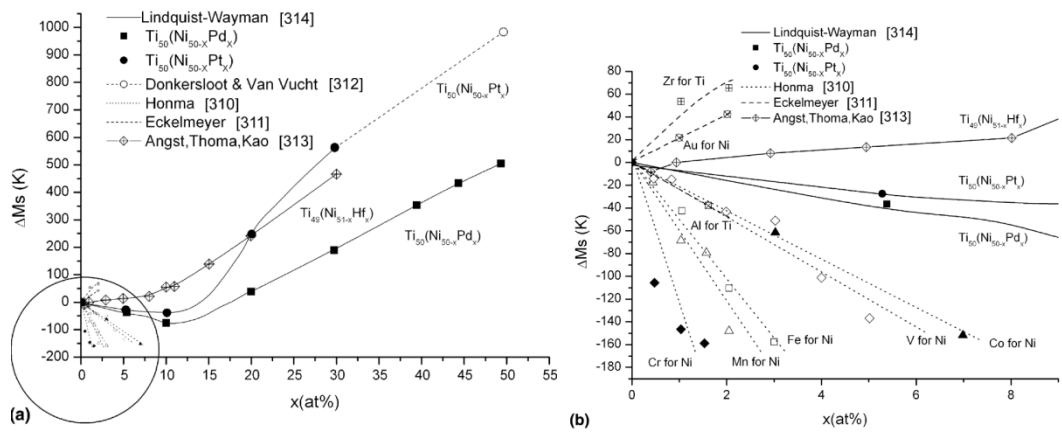


Şekil 2.33 : a) 713 K'de yaşlandırmanın Rs ve Ms dönüşümlerine etkisi b) Sıcaklık artışının Rs dönüşümüne etkisi (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

2.5 Alaşım Elementlerinin NiTi İntermetalğine Etkileri

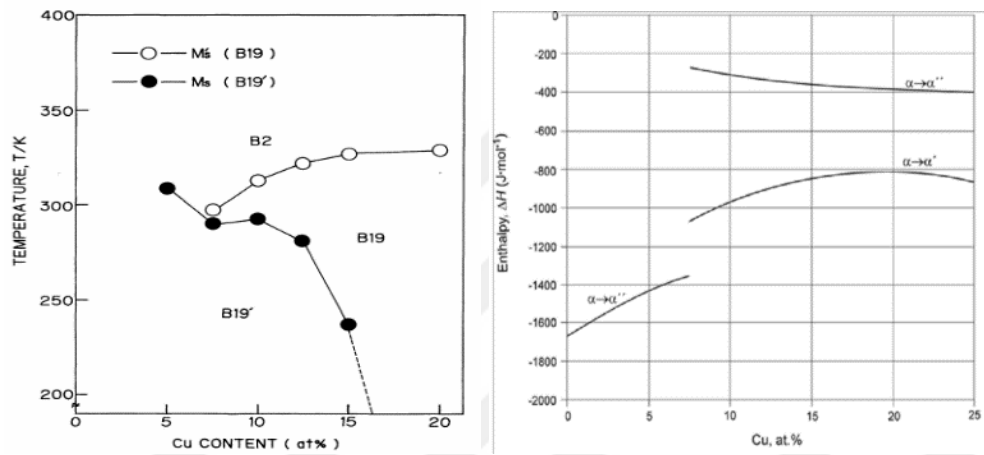
NiTi özelliklerinin geliştirilmesi için birçok element eklenmiş bu elementlerin üretim ve üretim sonrası özellikleri Şekil 2.34'de gösterilmiştir. Alaşım elementleri martenzitik dönüşüm noktasını şiddetli şekilde etkilemektedir. Eklenen 3. element; kafes yapısında Ti veya Ni ile yeralan atomu olarak yer değiştirir. Pd, Pt, Au, Zr, Hf'un Ti ile yer değiştirerek dönüşüm sıcaklıklarını büyük oranda arttırdığı görülmektedir. Bu sebeple “yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımları” olarak bilinirler (Firstov ve ark., 2004; Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

Eklenen alaşım elementleri Ms noktasını değiştirmesi haricinde ara martenzitik yapılara da sebep olabilir. Örneğin Fe eklentisi B2-R-B19' dönüşümüne sebep olmaktadır. Artan Fe oranıyla birlikte R ara martenzitik yapısı daha da aktif hale gelir ve hatta çalışılacak sıcaklık aralığında B19' fazı hiç oluşmayabilir ve etkin son yapı R olabilir (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).



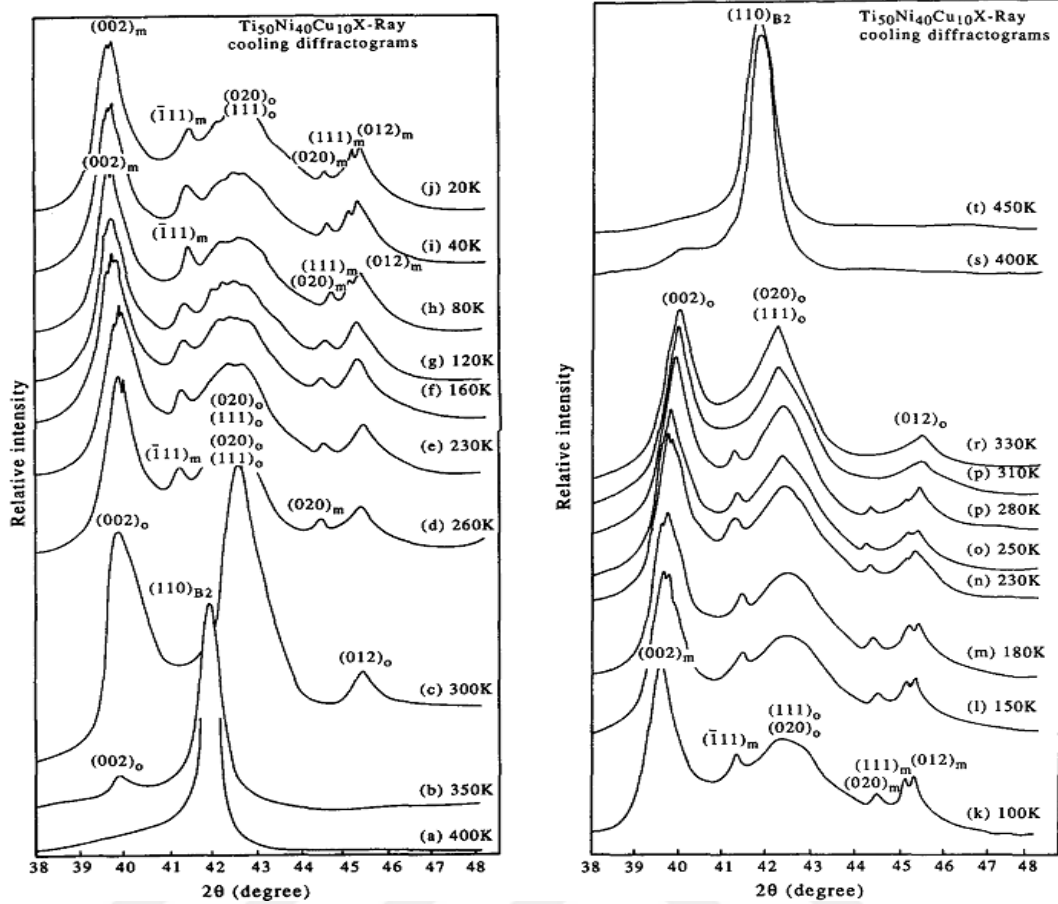
Şekil 2.34 : Alaşım elementlerinin Ms sıcaklığına etkisi (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).

Bir diğer alaşımlama elementi Cu'dur. Eklenen Cu atomları kafeste Ni ile yer değiştirir. Ms sıcaklığına Ti yeralanlarına oranla daha az etki etmektedir. Özellikle oda sıcaklığında kullanılacak şekil hafızalı alaşımlarda etkin bir alaşımlama metalidir. Bakırın %15'den az olması halinde B19' ara geçiş yapısı gözlemlenmiştir. Ancak %15 üstüne çıkıldığında direkt B19 yapısına direkt geçilebilmektedir. Aynı şekilde bakır oranının artması Ms sıcaklıklarını düşürmekte, As sıcaklığını ise yükseltmektedir (Nam, Saburi, ve Shimizu, 1990). Şekil 2.35'de görüleceği gibi destekleyici benzer bir çalışma NiTiCu alaşımlarının martenzitik dönüşümü sırasında gerekli olan karışım entalpileri üstüne yapılmıştır (Tang ve ark., 2000).



Şekil 2.35 : NiTi'de Cu artışının dönüşüme etkisi a) Sıcaklık b) Entalpi (Nam ve ark., 1990; Tang ve ark., 2000).

Bakır ilavesi konusunda LO ve ark. ani soğuma esnasında %10 Cu ilaveli NiTi alaşımlarında XRD ile dönüşüm mekanizmasını incelemişlerdir (Şekil 2.36). Amaçlanan NiTi-Cu alaşımlarındaki çift yönlü mekanizması ispatlayabilmektir. Üretilen numune öncelikle 400 K'den, 20 K'e soğutulmuş, ardından 100 K'den 450 K'e ısıtılarak dönüşümler incelenmiştir. Yapılan analizde soğutma esnasında başlangıçta bulunan B2 düzenli yapısı 260 K'de (002) düzleminde keskin bir B19 piki verir, B2 düzenli yapısı ise kalıntı östenit olarak kalmaktadır. Artan sıcaklıkla (111) düzleminde büyüyen ara B19' yapısı görülür. Soğutma 20 K'e kadar bu tutumunu korumaktadır. d-h bölgesi arasında her martenzitik yapı da birlikte var olmaktadır (Lo, Wu, ve Horng, 1993). Isıtma esnasında ise 100 K'de her iki martenzitik pikinin de birlikte olduğu görülmektedir, 150 K'den sonra B19 piki sağa kayarak özelliğini yitirmeye, (111) düzleminde bulunan kalıntı östenit piki 230 K'den sonra keskinleşmeye başlamakta ve 400 K itibarıyla dönüşüm tamamlanmaktadır. Sonuç olarak B2 yapısı ortaya çıkmaktadır (Lo ve ark., 1993).



Şekil 2.36 : Termal ısıtma ve soğutma esnasındaki martenzitik dönüşümün yerinde XRD ile belirlenmesi (Lo ve ark., 1993).

Bu inceleme ile Cu eklentisi ile $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ çift yönlü termoelastik yapıdaki dönüşüm ispatlanmıştır. B19 ile B19' arasında her zaman bir rekabet vardır ve bu dönüşümde kazananı üstte bahsedildiği gibi Cu oranı belirlemektedir. B19' yapısı tek başına ancak %5'den az Cu olması durumunda elde edilebilir. %5-15 arasında ise 2 yapı birlikte var olmaktadır (Lo ve ark., 1993). %27'den fazla soğuk deformasyona uğrayan %9 Cu içeren NiTi alaşımlarında $B19 \rightarrow B19'$ dönüşümünün de engellendiği görülmüştür. Yani yapı tek yönlü olarak B2'den B19'a ilerler. Çift yönlü özelliğini kaybeder (Lo ve ark., 1993). Bakır eklentisinin aynı zamanda histerisiz eğrisine de etkisi olduğu görülmüştür. Artan Cu oranı, histerisiz eğrisinin aralığını düşürmektedir (Nam ve ark., 1990).

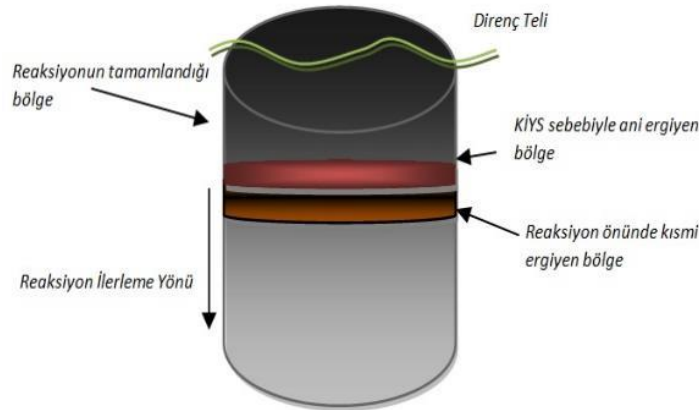
Nb bir önceki bölümde faz diyagramlarında açıklandığı üzere oldukça yüksek sıcaklıkta ergiyen refrakter bir metaldir. Ancak %7-9 oranında NiTi içinde çözünürlük göstererek Ti metali yerine geçebilir. Yüksek oranda Nb katılması, alaşımda segregasyonlara sebep olabilir. Yapılan çalışmalarda %8'e kadar Nb katılmaktadır. %3 oranında katılan düşük Nb alaşıma daha iyi şekil hafıza kazandırır. Alaşım %8

gibi yüksek bir süperelastik karakter gösterir. Dönüşüm oranı %100'dür. Yumuşak bir karaktere sahip olan β -Nb oranının sistemde artması, alaşıma %24'lere kadar birim şekil değiştirme özelliği kazandırır da bunun geri dönüşümü, yani süperelastik karakter göstermesi çok mümkün değildir ve toplam şekil hafızasında azalma görülmektedir. NiTi(Nb) alaşımları geniş bir histerise sahip olabilmektedir. Nb ile alaşımlama NiTi ŞHA'a tek veya çift yönlü dönüşüm kazandırılabilir. Oluşan β -Nb yumuşak partikülleri çift yönlü ŞHA özelliklerine yeni karakterler kazandırabilmektedir. Örneğin β -Nb'un yüksek sıcaklıkta kararlı olması ve deforme olarak dislokasyonları durdurabilmesi ile termal dönüşüm esnasında çift yönlü şekilde hafıza "ÇYŞH" durumunda NiTi(Nb) alaşımları termal kararlılık gösterir. Bunlar yanında sönümlenme karakteri saf NiTi alaşımlarına göre daha yüksektir. Buna β -Nb yumuşak taneciklerinin oluşturduğu arayüz sebep olur. Bu arayüzde dislokasyonların hareketi kısıtlanmaktadır (Cai, Meng, ve Zhao, 2005).

2.6 Kendinden İlerleyen Yanma Sentezi (SHS) ve Sentez Parametrelerinin Etkisi

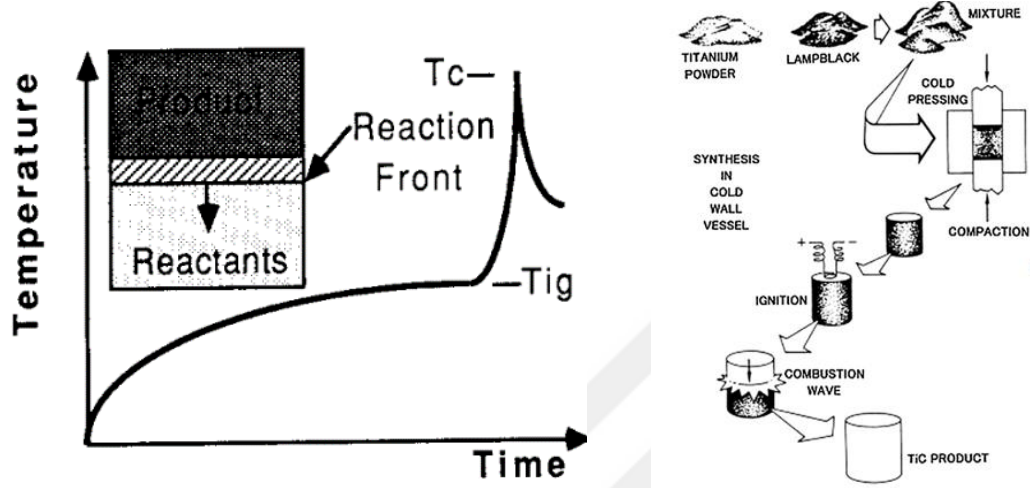
2.6.1 SHS prosesi

Kendinden ilerleyen yanma sentezinin temeli, ekzotermik karakterli bileşiğin reaksiyonu sürdürebilmesine bağlıdır. Ekzotermik karaktere sahip toz karışımı tepesinden direnç teli veya lazer gibi bir ani ısı kaynağı ile reaksiyon başlatılır. Reaksiyonun sağladığı ısı ile başlama yönünün tersine yatay ısı dalgalarıyla reaksiyon ilerler ve son noktada durur. Bu esnada Şekil 2.37'de görüldüğü gibi yanma sıcaklığının yeterli seviyeye ulaşması durumunda tam ergiyen ve bunu takip eden kısmi ergiyen bölgeler bulunur. Reaksiyon ilerledikçe ani katılaşma ile poroziteli bir ürün oluşur (John J Moore ve Feng, 1995a).



Şekil 2.37 : SHS reaksiyonunun temsili gösterimi.

Tipik SHS proseslerinde reaksiyon, toz karışımı ile gerçekleşir. Reaksiyonun ilerlemesi, ulaştığı sıcaklık, cüruf miktarı, sıçrama ile cüruf veya malzeme kaybı; toz boyutu, toz dağılımı, presleme basıncı, ön sıcaklık, ısıtma hızı ile birebir ilgilidir (Şekil 2.38).



Şekil 2.38 : a) Süre, adyabatik sıcaklık ilişkisi b) Genel Akım Şeması (Yi ve Moore, 1988).

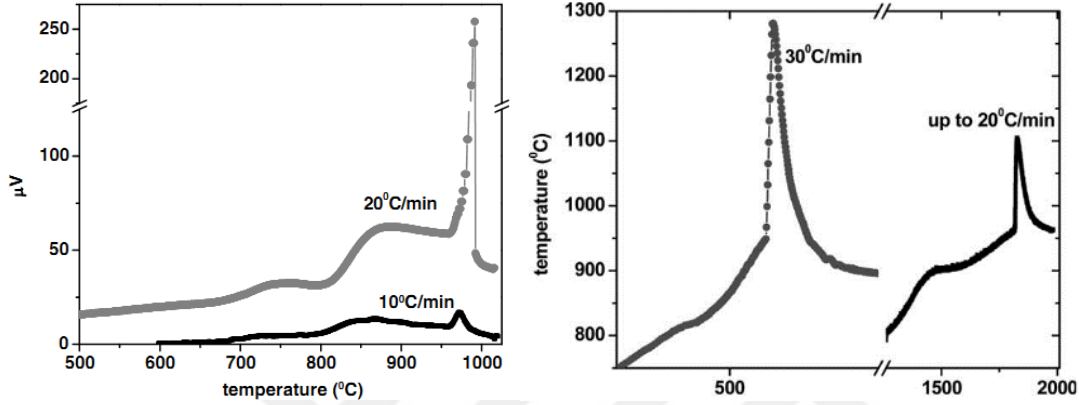
Bazı reaksiyonların ekzotermik karakterli oldukça negatif, yani güçlü olabileceği gibi bazılarının zayıf olabilir. Örneğin NiTi esaslı alaşımlarda reaksiyon bir ön ısıtma olmadan ani bir ısı kaynağı ile başlayamaz. Bu sebeple kinetik bariyerin aşılması için ön ısıtmayla, tozların belli bir sıcaklığa gelmesi gerekir. Örneğin NiTi ŞHA'nın entalpi değeri 67 kJ/mol'dür ve kendi kendine ön ısıtmasız başlaması oldukça zordur (Yi ve Moore, 1988).

2.6.2 Ön ısıtma sıcaklığı ve hızının etkisi

Ön ısıtma ile ulaşılabilecek sıcaklık ve bu sıcaklığa ulaşma hızı oluşacak son ürünün porozite miktarını, oluşacak sıvı miktarını ve şeklini öncelikli olarak etkilemektedir, (Biswas, 2005; B. Li, Rong, Li, ve Gjunter, 2000) Biswas tozları belirli ısıtma hızlarında sentezlemiş ve oluşan ürünleri birbiriyle kıyaslamıştır. Yaptığı bu çalışmada kritik ısıtma hızını 15 C/dk olarak belirlemiştir. Bu sıcaklığın üstünde kısmi ergimelerin olduğunu belirtmiştir (Biswas, 2005).

Kısmi ergimeler ve sıvı oluşumu; belli bir ısıtma hızına kadar yapıdaki porozite azalmakta ve tek fazlı bir yapıya izin vermektedir (Şekil 2.39). Farklı ısıtma hızlarında temel olarak 2 farklı pik oluşur. Düşük ısıtma hızlarında 1. pik daha şiddetlidir, çünkü tozlar reaksiyona girebilecek daha fazla zaman bulur ve katı-hal

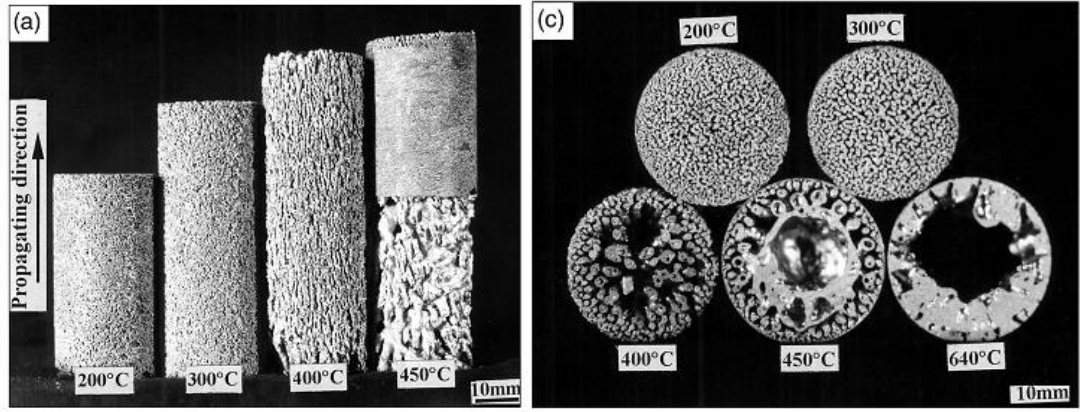
difüzyonu ile reaksiyon gerçekleşir. Bu durumda 2. pikin şiddeti düşmektedir. Yüksek ısıtma hızlarında ile 1. pikin şiddeti düşüktür, reaksiyon şiddetli olarak daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve bununla birlikte reaksiyona girmemiş Ni, Ti ve NiTi_2 gibi intermetaliklerin de oluşmasına sebebiyet verir. Her 2 ısıtma hızının her 2 pikinde NiTi fazı oluşmakta fakat reaksiyonun tamamı ağırlıklı olarak 2. pikte tamamlanmaktadır. Artan ısıtma hızı reaksiyonun daha erken tetiklenmesine de sebep olmaktadır.



Şekil 2.39 : NiTi a) Ön-ısıtma-yanma sıcaklığı termogramı b) Süre-yanma sıcaklığı termogramı (Biswas, 2005).

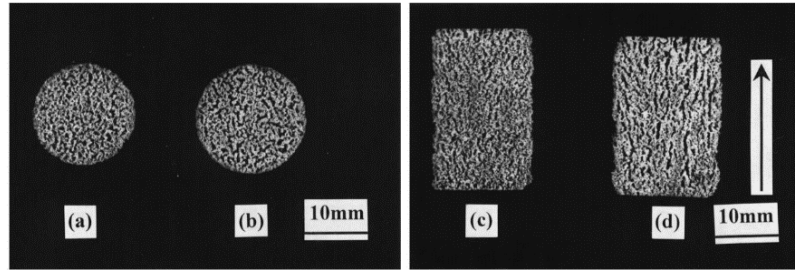
Novak ve ark. reaktif sinterleme ile $20^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'a karşı $300^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında çalışmışlar ve artan hızda porozitenin azaldığını görmüşlerdir. Bu durumu yavaş ısıtmada nikel'in veya izostatik presleme sebebiyle sıkışan gazların kaçması için daha fazla süre bulması sonucu porozitenin artması olarak açıklamışlardır (Novák ve ark., 2013).

Resnina ve ark. da ön ıstmanın önce poroziteyi arttırdığını ardından azalttığını savunmuştur. Tam anlamıyla lineer bir ilişki yoktur. Bunun sebebi de açık ve kapalı porlardır. Bazı bölgelerde yoğun ve poröz yapı elde edilirken, yoğun sıvılaşma bölgelerinde boşluklu bir bölgenin elde edilmesidir. Bu durumu deneysel olarak en güzel ispat eden çalışma Li ve ark. Şekil 2.40'da görüldüğü gibi, artan ön sıcaklık dalga ilerleyiş yönünde çizgileri belirginleştirmiş, porozite önce azalmış, ardından artmıştır. 200°C 'da yapının ilk hali bozulmazken 450°C 'da, geçiş sıvısı yüzünden orta kısımda kısmi ergimeler oluşmuş ve poröz yapı neredeyse yok olmuştur. Bu ön sıcaklığın daha da üstüne çıkıldığında, orta kısımlar ergiyerek yanlara sıvanır ve yoğun bir yapı oluşturur. Bu durum orta kısımda boşluk oluşumuna neden olmaktadır. Bu sebeple ön sıcaklığın dikkatli belirlenmesi esastır. Başka bir çalışma da $250\text{-}300^{\circ}\text{C}$ porozitenin azaldığı gösterilmiştir (Y.-h. Li, Rong, ve Li, 2001; Resnina ve ark., 2013; Tosun, Ozler, Kaya, ve Orhan, 2009).



Şekil 2.40 : Artan ön sıcaklıklarda porozite oluşum fotoğrafları a) Boyuna b) Enine (B. Li ve ark., 2000).

Benzer bir çalışmayı Li ve ark. yapmış ve destekler sonuçlar bulmuştur. Artan sıcaklık ile porların birleştiği ve kabalaşma sonucu anizotropik şekil aldığı sonucunu bulmuşlardır. Artan sıcaklık ile 0,35 ve 0,45 mm boyutundaki porlarında oranında artan sıcaklıkla azalma görülürken, 0,55’de artış gözlemlenmiştir. Toplam porozitede %2 gibi bir artış mevcuttur, fakat deney sayısının az olması, artışın düşük olması ve bazı por boylarında yüksek sıcaklıkla azalma görülmesi sebebiyle ön sıcaklığın direkt olarak por miktarını arttırdığı savunulamamaktadır (Şekil 2.41) (B. Li ve ark., 2000).



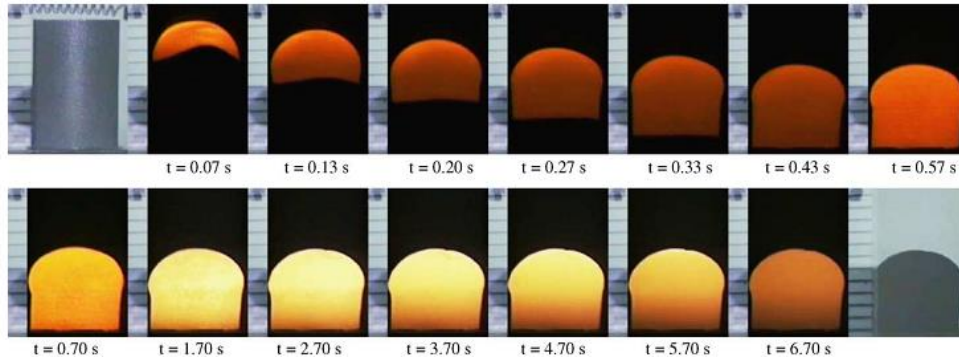
Şekil 2.41 : 473 (a) ve 573 (b) K ön ısıtmada poröz yapı oluşumu (Y.-h. Li ve ark., 2001).

Wisutmethangoon ve ark. da yaptığı çalışmada da artan ön ısıtmanın poroziteyi doğrudan azalttığı gösterilmiştir. 12 saat karıştırdıkları %50Ni-%50 Ti toz karışımını Ar atmosferinde 200, 250 ve 300 °C ön sıcaklıklarda yanma sentezi ile üretmişlerdir. Artan ön basıncın poroziteyi azaltması üstüne etkisi yüksek sıcaklıklarda kendini daha çok belli ettiği savunulmuştur. Aynı zamanda artan ön presleme basıncı Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi yanma sıcaklıklarını arttırmıştır (Wisutmethangoon, Denmud, ve Sikong, 2009).

Çizelge 2.2 : Değişen ön-basınç, ön-sıcaklığın yanma sentezi ve porlar üstüne etkisi (Wisutmethangoon ve ark., 2009).

Presleme (MPa)	Ön Sıcaklık (°C)	Yanma Sıcaklığı (°C)	Ortalama por boyutu (µm)	Toplam porozite (%V)	Açık porozite oranı
8	200	703 ± 13	497 ± 20	57,9	0,96
	250	730 ± 18	488 ± 22	56,8	0,98
	300	749 ± 11	463 ± 21	56,2	0,93
16	200	776 ± 13	441 ± 25	47,7	0,88
	250	796 ± 12	432 ± 26	46,5	0,88
	300	813 ± 17	416 ± 20	42,6	0,87
64	200	843 ± 12	368 ± 21	37,4	0,90
	250	861 ± 15	357 ± 25	35,8	0,94
	300	894 ± 14	337 ± 22	31,8	0,88

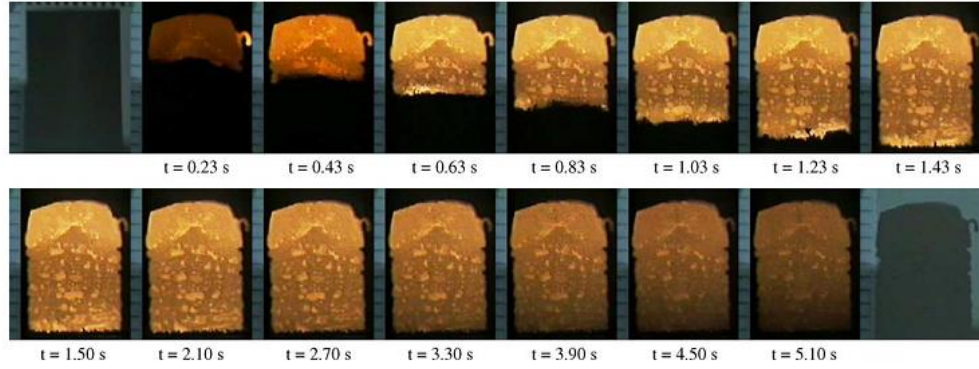
Li ve ark. yaptığı çalışmaya göre daha düşük boyutlarda numunelerle çalışan Yeh ve arkadaşları %45'lik porozite ile yanma sentezini kameraya çekip, sıcaklığın ilerleyiş davranışını incelemişlerdir. Bu çalışmalarda 7x12 mm boyutlarında numuneler kullanmışlardır. Gördükleri ise belli sıcaklık üstüne çıkıldığında 2 aşamalı yanma gözlemlenmiştir ve artan ön sıcaklığın son yoğunluğu arttırdığı, alaşımda büzülmenin olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.42) (B. Li ve ark., 2000; Yeh ve Sung, 2004).



Şekil 2.42 : 300 °C 2 aşamalı yanma sentezi (Yeh ve Sung, 2004).

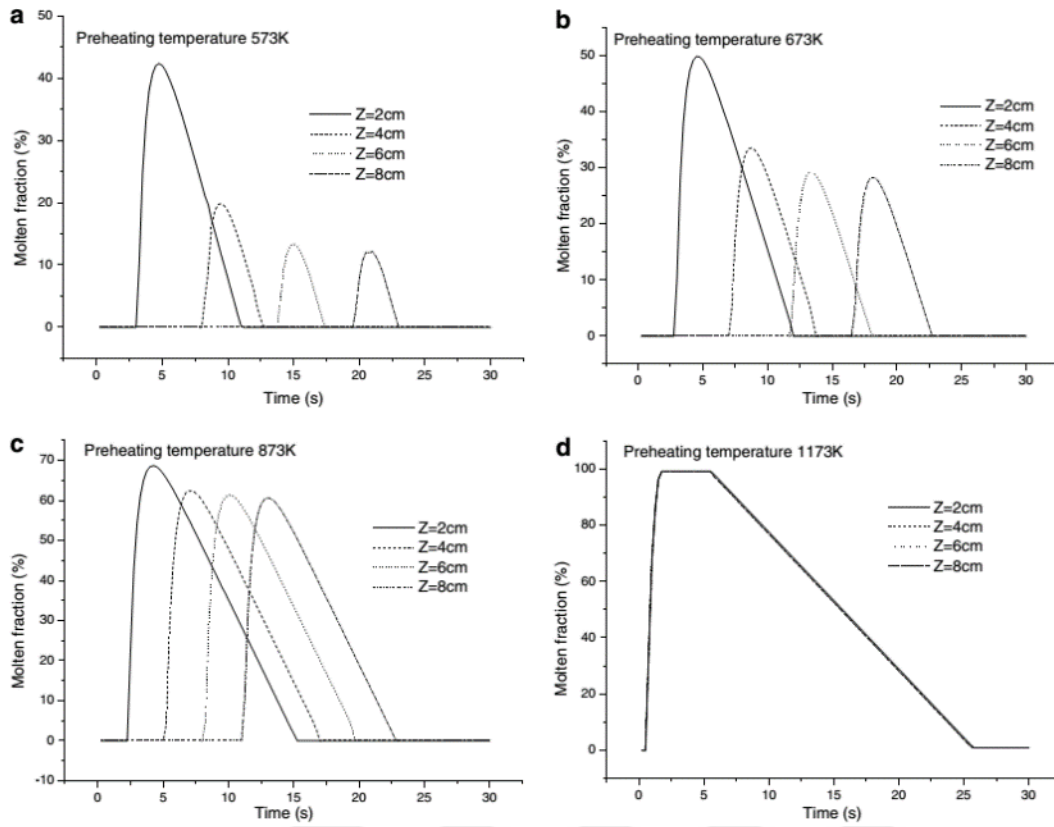
Aynı çalışma 100 °C ön sıcaklıkta da yapılmış, fakat yapıda sıvı bir faz oluşmamıştır (Şekil 2.43). Düşük sıcaklıklarda yanma sentezinin tek aşamalı olduğunu ve hatta başlamayabileceğini belirtmişlerdir. Başlaması halinde yapının şekli ilk halini korumakta ve poröz bir yapı olur fakat küçülme görülmemektedir. Bu durum Li ve arkadaşlarının çalışmaları ile de paralellik göstermektedir. 2 makalede ki en önemli ayırım, son yoğunluklar arasında bir ilişki bulunsa da bazı açılardan birbirlerinden

ayrılmaktadır. Çünkü Yeh ve Biswas yaptıkları birbirinden bağımsız çalışmalarda, yanma sıcaklığının artması durumunda yoğunluğun arttığı fakat kısmi ergime fazlalaşırsa alaşımın şeklinin bozulabileceği düşüncesi mevcuttur. Yani kısmi olarak ergiyip katılaştan bölgeler oluşmaktadır. Bu bölgeler belli bir sınır değerinin üstüne kadar yoğunluk artışı sağlar. Oysa ki Li ve ark. tam yoğun bir son üründen bahsetmektedir. 3 makalenin ortak düşüncesi düşük ön ısıtmalarda geçiş sıvı bölgesinin oluşmadığıdır ve bu yüzden katı-hal difüzyonunun etkin mekanizma olmaktadır. Bir miktar geçiş sıvısının oluşması dahi porları birbirine ergitmesi sebebiyle yoğunluğu arttırmaktadır. Bu sonuçların farklılığında üretim koşulların farklılığı, SHS prosesinin hızlı ilerleyen kararsız bir proses olması ve preslenen ilk malzeme boylarının farklılığı etkin mekanizma olabilir. Örneğin Yeh ve ark. yaptıkları deneylerde, Li ve ark.'a göre oldukça büyük numunelerle çalışmıştır (Biswas, 2005; B. Li ve ark., 2000; Yeh ve Sung, 2004).



Şekil 2.43 : 100 °C tek aşamalı poroz (Yeh ve Sung, 2004).

Bu sonuçlara paralel olarak Zhang ve ark. Fourier Isı İletiminin kararsız radyasyon rejimi eşitliğine göre kinetik bir çalışma yapmış ve oluşan gizli ısının sebep olduğu ergiyik miktarı ile ön sıcaklık arasında bir ilişki bulmuşlardır. Bu çalışmada tozların homojen olduğu kabul edilmiştir. Yapılan çalışmada simülasyonda kullanılan hayali numunenin farklı noktalarından (Z) ölçümler alınmıştır. 573-673-873-1173 K ön sıcaklıkta yapılan simülasyon çalışmaları Şekil 2.44'de görünmektedir (L. Zhang ve Wang, 2008).



Şekil 2.44 : Farklı ön ısıtılarda zamana bağlı olarak reaksiyonun oluşturduğu geçiş sıvı oranları (L. Zhang ve Wang, 2008).

Artan ön sıcaklık ile bütün simülasyonlarda NiTi ergime noktası olan 1310 °C'e ulaşılmıştır fakat gizli ergime ısısı sebebiyle sıvılaşma %100 değildir. Görüldüğü gibi artan ön sıcaklık ani ergiyen sıvı miktarını artıran reaksiyon ısısı sebebiyle arttırmıştır. Hatta 897 °C çıkılmasıyla, yanma sıcaklığı ergime noktasının da üstüne çıkıp, ürünü kısmi geçiş ergimesinden tam ergimeye geçirerek, %100 sıvı oluşumuna sebep olmuştur. İleri ki bölümlerde yapılan Factsage Termodinamik çalışmalarında benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Buradaki en önemli fark zamana bağlı bir çalışma yapılmasıdır. Simüle edilen parçanın farklı bölümlerinde de sıcaklık dalgalanmaları olmakta ve sıcaklık devamlı azalmakta, son nokta da reaksiyonun ısı iletmemesi ile sonucu konveksiyon ve radyasyon ile ısı yayılarak azalmaktadır. Makalede deney sonuçlarında geçiş sıcaklıklarının biraz daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Bu da toz karışımındaki homojensizlik ve ara reaksiyonların bir sonucu olarak belirtilmiştir (L. Zhang ve Wang, 2008).

2.6.3 Toz boyutu

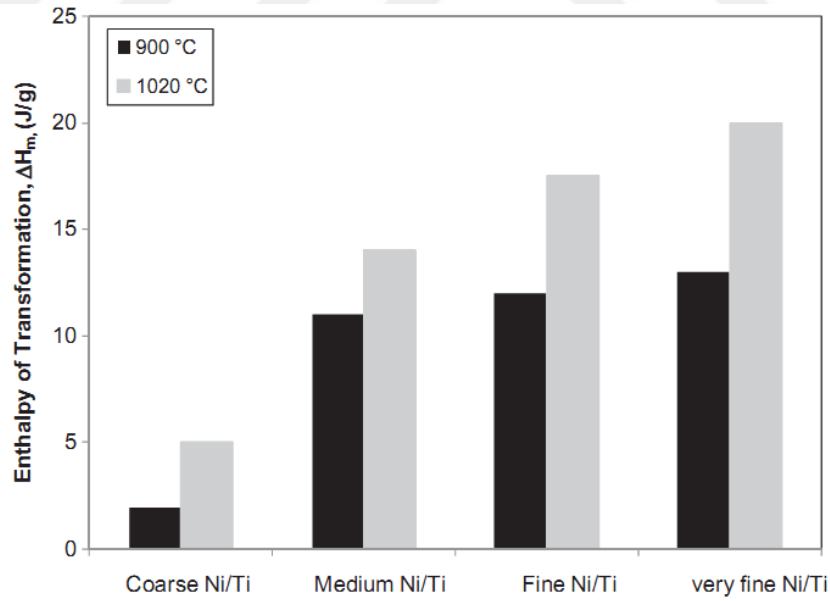
YKM yapılarda atomik paketlenme boyutu en fazla 0,74 olarak bilinmektedir. Bu sebeple mükemmel küreselliğe sahip nano boyuttaki toz karışımlarında teorik olarak

en fazla 0,74'e yaklaşılabılır. Birçok çalışmada 0,5-0,7 aralığında yoğunluğa sahip olabildiği rapor edilmiştir (John J Moore ve Feng, 1995a, 1995b).

Toz boyutunun küçülmesi açığa çıkacak enerji açısından çok önemlidir (Çizelge 2.3). Yapılan bir çalışmada 900 ve 1020 °C sinterleme yapılmış, Ni ve Ti'nin reaksiyona girmesi ile açığa çıkan entalpi değerleri incelenmiştir. Düşen toz boyutu ile birlikte enerjide büyük artış çıkmıştır, bu da yanma sıcaklıklarını yükseltmiştir. Artışın entalpileri ve martenzitik dönüşüm sıcaklıklarını etkilediği gösterilmiştir (Şekil 2.45) (Cluff ve Corbin, 2010).

Çizelge 2.3 : Nikel tane boyutunun dönüşüm sıcaklıkları ve entalpiler üstünde etkisi (Cluff ve Corbin, 2010).

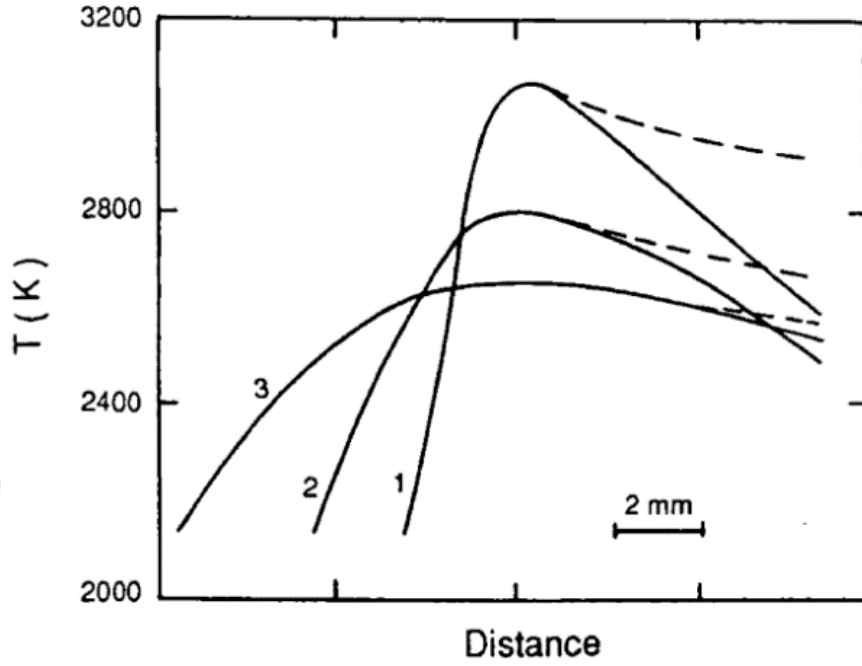
Toz Karışımı	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	As (°C)	Ap (°C)	Af (°C)	H _A (J/g)	Ms (°C)	Mp (°C)	Mf (°C)	H _M (J/g)
Kaba Ni/Ti	900	25	69	92	3	65	47	6	2
	1020	69	96	100	7	67	60	53	5
Orta Kaba Ni/Ti	900	71	92	103	14	66	59	52	11
	1020	85	94	102	18	67	62	55	14
İnce Ni/Ti	900	67	86	102	14	65	57/62	49	12
	1020	86	94	103	21	68	62	57	18,5
Çok İnce Ni/Ti	900	73	85	102	16	65	57/62	48	13
	1020	84	94	102	23	68	61	54	20



Şekil 2.45 : 900 ve 1020 °C'da toz boyutuna bağlı dönüşüm entalpisi değişimi (Cluff ve Corbin, 2010).

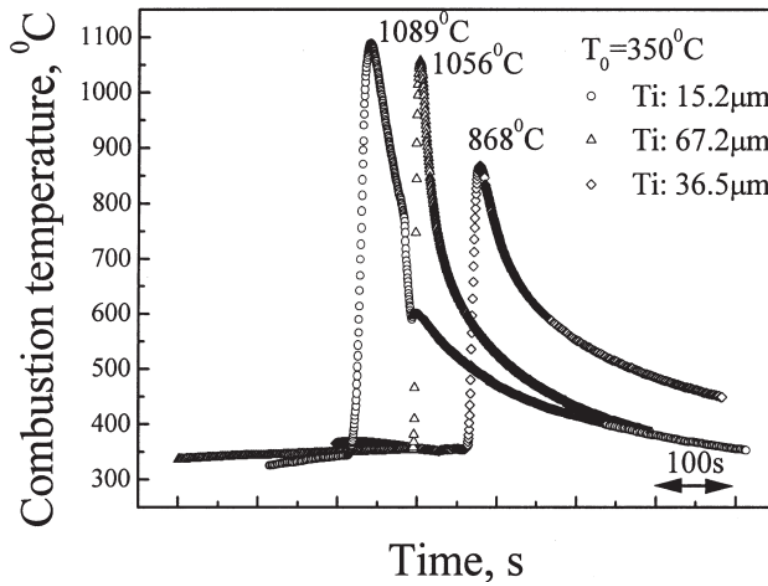
Toz boyutu düştükçe partiküller birbirine daha çok yaklaşır ve ısı iletimi hızlanır. Bu da yanma hızını artırır. Örneğin Şekil 2.46'da görüldüğü gibi tane boyutu arttıkça ulaşılan maksimum sıcaklık düşmüştür. Bu da kinetik bariyerin toz boyutu ile birlikte

düşüğünü gösterir (Mossino, 2004). Biswas da benzer sonucu bulmuştur (Biswas, 2005).



Şekil 2.46 : Toz boyutu-yanma sıcaklığı ilişkisi $d_1 < d_2 < d_3$ (Mossino, 2004).

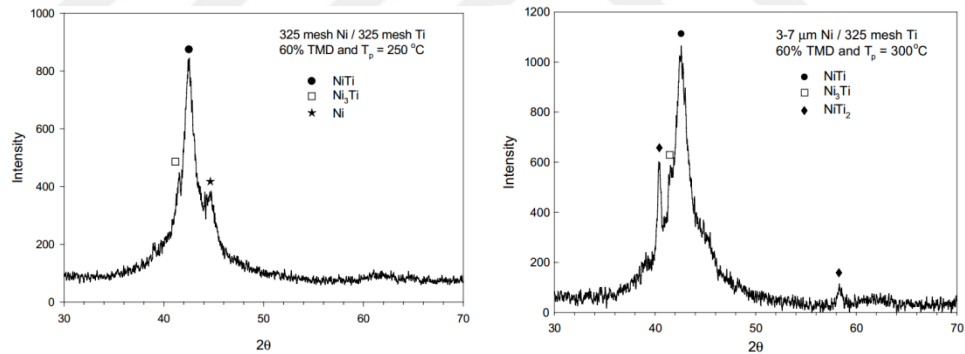
Li ve ark.'nın yaptıkları çalışmalarda, düşük titanyum toz boyutu ile ulaşılabilecek maksimum sıcaklıkları deneysel olarak göstermişlerdir. 350 °C ön sıcaklık da düşen toz boyutu ile ulaşılan maksimum adyabatik sıcaklık artmıştır (Şekil 2.47) (B. Li ve ark., 2000).



Şekil 2.47 : Toz boyutunun aynı ön-ısıtma sıcaklığında, yanma sıcaklığına etkisi (B. Li ve ark., 2000).

Toz boyutu özellikle Ni, Ti gibi oksijene afinitesi farklı olan metallerde büyük öneme sahiptir. NiTi çalışmalarının bir çoğunda Ti toz boyutu daha büyük seçilirken, Ni toz boyutu daha düşük seçilir. Çünkü Ti oldukça çabuk oksitlenen bir metaldir. Fakat farklı boyutlarda karıştırılan tozların daha homojen karışabildiği bilinmektedir. Yapılan birçok çalışma da titanyumda daha düşük tane boyutu seçilirken, nikel de daha büyük tane boyutu seçilmektedir (Yeh ve Sung, 2004).

Şekil 2.48’de verilen XRD ürününde 325 mesh Ni-Ti tozları 250 °C ön ısıtma da %50-%50 karıştırılarak sentezlenmiştir. Tozların ilk yoğunlukları aynıdır. Oluşan üründe reaksiyona girmemiş Ni tozları yanında bir miktar Ni_3Ti gözlemlenmiştir. nikel boyutu 3-7 mikrona düşürüldüğünde, reaksiyona girmemiş Ni görülmemekte NiTi oranı artmakta (şiddet 900’den 1100’e artmıştır), beklenen ara fazlar olan Ni_3Ti ve NiTi_2 yapıları oluşmakta ve yoğunluk yüksek Ni toz boyutu kullanımına göre artmaktadır. İstenmeyen ara fazların oluşumu tozların, ne kadar istense de tam karışmamış olma ihtimaline ve ön sıcaklığın düşük olmasına bağlanmıştır (Yeh ve Sung, 2004). Honma ve ark. tarafından NiTi yapısının 1090 °C civarında düzensizden düzenli yapıya geçiş yaptığını düşünmüştür fakat bu durum 2006 tarihinde J. Zhang ve arkadaşları tarafından çürütülmüştür (Honma ve ark., 1979).

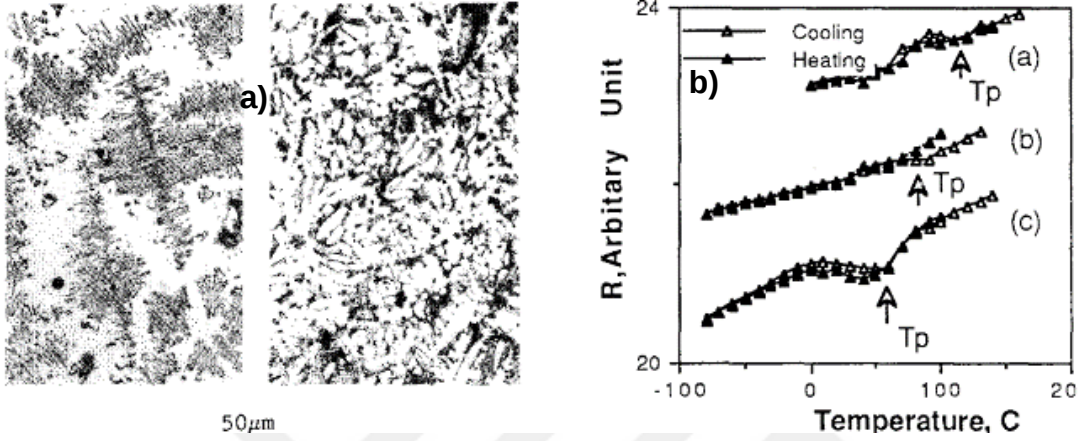


Şekil 2.48 : Tane boyutu son ürün ilişkisi (Yeh ve Sung, 2004).

Oksitlenmeye izin vermeyecek şartlarda yapılan deneylerde 1090 °C oluşan yapının TiO_2 olduğu ve bu oluşumun 1090°C üstünde NiTi dönüşümünü zorlaştırdığı gösterilmiştir (Honma, Matsumoto, Shugo, ve Nishida, 1979; Jian Zhang ve ark., 2007; J. Zhang ve ark., 2006).

NiTi alaşımları genellikle hızlı soğutulduğu için yapısal aşırı soğuma sebebiyle dengesiz olarak katılaşmakta, bu da mikroyapıda dendritlere sebep olmaktadır. Toz boyutunun daha düşük olması oluşan mikroyapıdaki dendritik yapıların da daha ince olmasına sebep olmaktadır. Örneğin 125-149 μm yerine 10 μm toz kullanılmasının ateşlemenin başlayacağı sıcaklığı arttırdığı ve oluşan mikroyapıların

daha ince dendritik yapıya ve daha az NiTi_2 ara bileşiğine sebep olduğu belirtilmiştir (Yi ve Moore, 1988). Bu sonuçları destekleyen bir çalışma Moore ve ark. tarafından yapılmıştır. Şekil 2.49'da görüldüğü gibi, artan toz boyutu dendritik yapıları belirgin hale getirmiştir. Ayrıca martenzitik dönüşüm sıcaklıklarında da değişimlere rastlanmıştır. Artan nikel toz boyutu, dönüşüm sıcaklıklarını daha düşük sıcaklık değerlerine taşımaktadır (John J. Moore ve Yi, 1990).

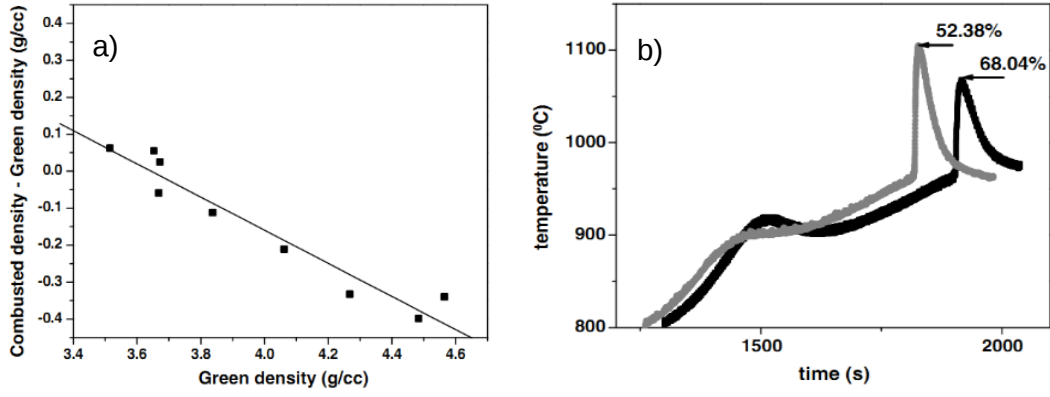


Şekil 2.49 : a) 63-90(sol) ve 10-20(sağ) μm aralığındaki tozların SEM görünleri b) 10-20_(a), 63-90_(b) ve 125-149_(c) um nikel toz boyutunun dönüşüm sıcaklığına etkisi (John J. Moore ve Yi, 1990).

Novak ve ark. reaktif sinterleme ile Ni toz boyutuna karşı Ti toz boyutunun farklı ısıtma hızlarında silika tüpün içinde 700-1100 °C arasında son ürüne etkisi incelenmiştir. Artan titanyum toz boyutu daha az poroziteye sahiptir. Bunu da kaba partiküllerin arayüzeyde kimyasal reaksiyonun hızını ve sıcaklığını düşürmesi olarak açıklamışlardır. Kaba Ti partikül kullanılması aynı zamanda oluşan NiTi_2 'nin de oranını düşürmektedir (Novák ve ark., 2013).

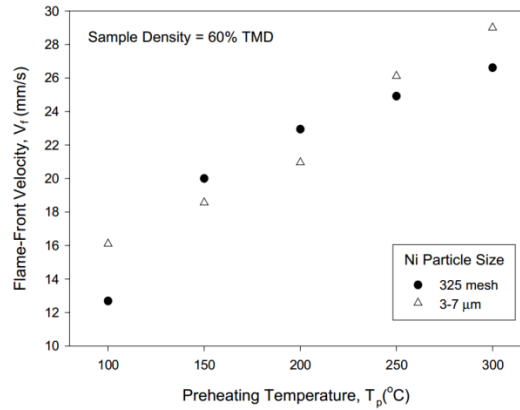
2.6.4 Presleme porozite ilişkisi

Presleme ile son porozite arasında da doğrudan bir ilişki olduğu görülmüştür. Artan ilk presleme sonucu ile porozite ters orantılı olarak değişmektedir. Çünkü gözeneklerin azalması, reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda geçiş-ergiyik sıvı oluşturması ile ilgilidir. Bu sıvı, porları doldurarak ve ergiterek birbirine yapıştırır ve daha yoğun bir ürün elde edilmesine olanak vermektedir. Artan presleme ise partikülleri birbirine yaklaştırmakta ve Şekil 2.50 b'de görülen 1. pike sebep olmaktadır. Çünkü düşük sıcaklıklarda katı-hal difüzyonu ile reaksiyonun bir kısmının gerçekleşmesine neden olmaktadır, kalan miktar ise daha düşük şiddette ve sıcaklıkta 2. pike sebep olmakta, bu da poroziteyi arttırmaktadır (Biswas, 2005).



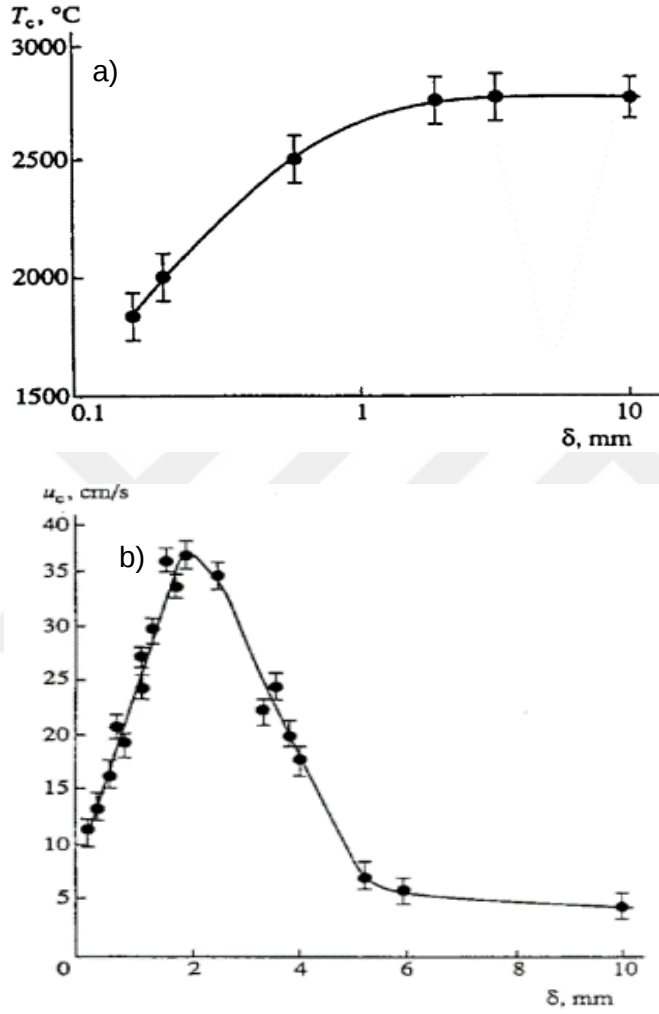
Şekil 2.50 : a) İlk yoğunluk, yanma sentezi sonrası yoğunluk ilişkisi b) Yoğunluk ve yanma sıcaklığı ilişkisi (Biswas, 2005).

Presleme miktarı, parçacıkları birbirine daha çok yaklaştırır bu da termal iletkenliği artırır. Eğer üretilen parça boyutu belli bir kritik çapın altındaysa, üretilen ısı radyal olarak dağılır ve bu da adyabatik sıcaklığın parçanın son noktasına ulaşmadan hızla düşmesine sebep olur. SHS esnasında saçılmanın, yanma sentezinin ilerleme hızı ters orantılıdır. Yani reaksiyon ne kadar yavaş ilerlerse, o kadar çok saçılma olması beklenmektedir. WO₃-Zn SHS prosesi için yapılan bir çalışmada uçucu bileşiklerin reaksiyona etkisi incelenmiştir. Zn gibi uçucu metaller mevcut ise malzemede ilk yoğunluk arttıkça, adyabatik sıcaklığın düşebileceği de belirtilmiştir. Bunun da esas sebebi Çinko'nun yüksek yanma ısısında buharlaşmasıdır. SHS esnasında ısı ilerledikçe, yanma sıcaklığı ve yanma hızı, geçirgenliğin azalması sebebiyle azalır. Yan yüzey, yüksek yoğunluğa sahip iken yanma sonucu boşluklar gözlemlenir. Bu proseste ilerleme hızı, saçılma oranına ters orantılı olarak belli bir değere kadar artar, ardından ise azalır (Mossino, 2004). Yeh ve ark. da yaptığı çalışmada da benzer bir sonuç görülmüştür. Artan ön sıcaklık ile SHS sıcaklık dalgasının hızı önce artmakta, ardından yavaşça sabitlenmeye başlamaktadır (Şekil 2.51) (Yeh ve Sung, 2004).



Şekil 2.51 : Ön ısıtmanın SHS sıcaklık dalga hızına etkisi (Yeh ve Sung, 2004).

Çalışılan numelerin çapının boyutu da önemlidir. Ti-B üstüne yapılan bir çalışmada kritik çapın 2 mm olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.52). 2 mm kalınlık altında yanma sentezinin ilerleme hızının ve adyabatik sıcaklığın ulaştığı maksimum noktanın düşük olduğu görülmüştür. Maksimum verime 2 mm çapta ulaşılır, bu noktaya kadar hız ve sıcaklık lineer olarak artar, bu noktadan sonra ise yanma sıcaklığı sabit kalırken, ilerleme hızı hızla düşer (Mossino, 2004).

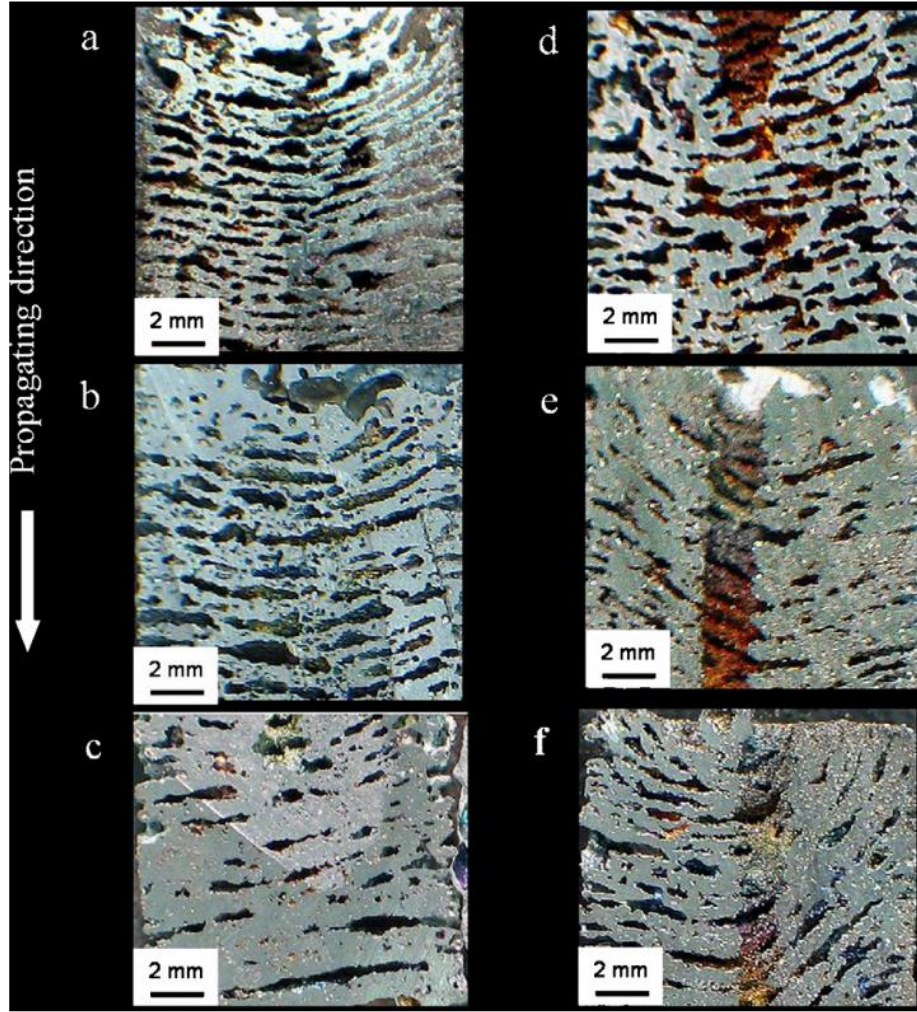


Şekil 2.52 : Preslenen ürünün ilk çapı ile a) adyabatik sıcaklık b) ısının ilerleme hızı ilişkisi (Mossino, 2004).

Bir başka çalışmada sıcaklık ile ön preslemenin SHS dalgasını nasıl etkilediği incelenmiştir. SHS ürünlerinde oluşan malzemenin porozitesi ve anizotropik davranışı doğrudan SHS prosesinin karakteriyle ilgilidir. Etkileyen birçok parametre yanında özellikle sıcaklık dalgasının ilerleyen ki davranışı oldukça önemlidir. Şekil 2.53’de SEM fotolarında yatay olarak aynı “sıcaklık-farklı ön basınç”, dikey olarak “aynı ön basınç-farklı sıcaklık” etkileri incelenmiştir. Yapılan deneylerde sabit sıcaklıkta ön preslemenin artması oluşan yatay boşluklar arasındaki mesafeyi

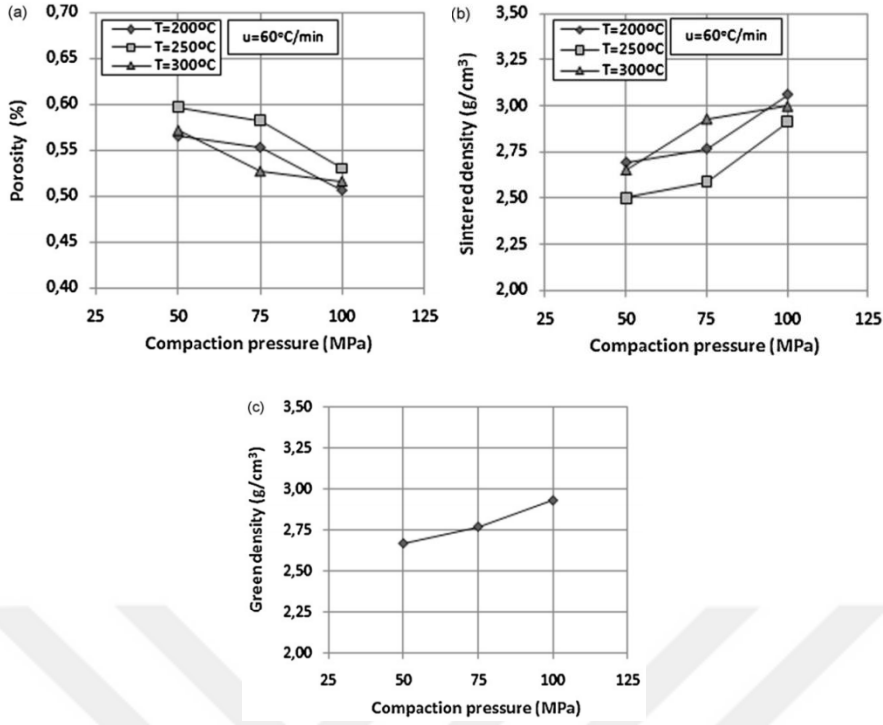
arttırmış ve oluşan dalga çizgilerin eğimi azalmıştır. Bu da poroziteyi azaltır (Tay ve ark., 2008).

Bu sonucu aşağıda da irdelenecek olan Li ve ark, Biswas ve ark. ve Türkiye’de yapılmış bir çalışma olan Tosun ve ark. da desteklemektedir. İlginç şekilde üstte de incelendiği gibi, Biswas çalışmalarında ön-presleme ilişkisi farklı sıcaklık bölgelerinde bu sonucun değiştiğini, tam tersine artan ilk yoğunluğun yanma sentezi sonrasında son yoğunluğu azalttığını savunmaktadır (Biswas, 2005).



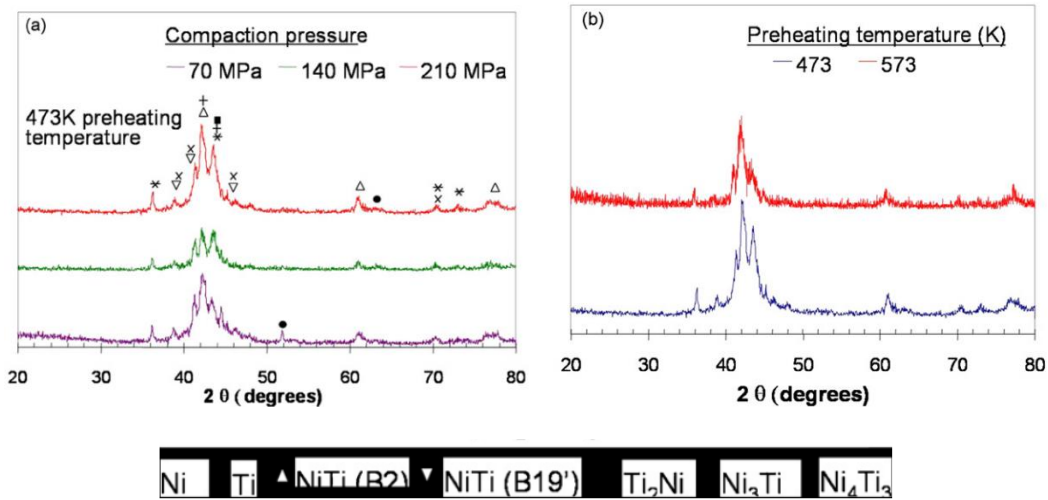
Şekil 2.53 : SHS prosesinde üretilen numunelerin boyuna SEM mikroyapılarına ön sıcaklık ve önpreslemenin etkisinin (a) 473 K, 70 MPa, (b) 473 K, 140 MPa, (c) 473 K, 210 MPa, (d) 573 K, 70 MPa, (e) 573 K, 140 MPa (f) 573 K, 210 MPa (Tay ve ark., 2008).

Yine Tosun ve ark.’da Şekil 2.54’de görüldüğü gibi 325 mesh’er Ni-Ti toz karışımında 200-300 °C arası ön sıcaklıklarda yaptıkları SHS prosesi ile ön presin son yoğunluğu arttırdığını bulmuşlardır. (Biswas, 2005; B. Li ve ark., 2000; Tosun ve ark., 2009).

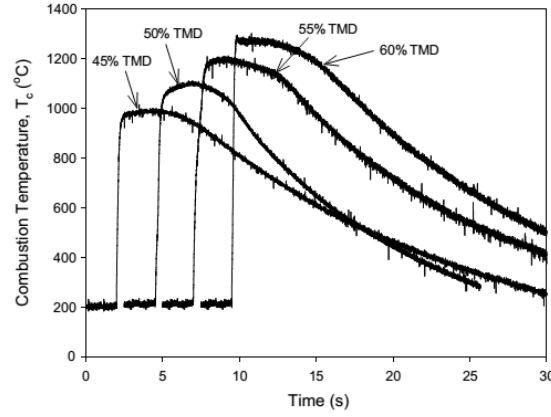


Şekil 2.54 : a-b) Ön sıcaklık-pres, c) Presleme-yoğunluk ilişkileri (Tosun ve ark., 2009).

Tay ve ark. çalışmasında üretilen ürünlerde sıcaklığın artmasıyla Biswas'ın da desteklediği gibi tek faza daha yakın bir mikroyapının oluşmasına sebep olur. Şekil 2.55-b'de Ti_2Ni oranı düşmüştür. Yalnız ön-preslemenin oluşan fazlarda direkt bir etkisinin bulunmadığına karar vermişlerdir (Biswas, 2005; Tay ve ark., 2008). Artan yoğunluğun yanma sıcaklığına etkisi yüksektir. Şekil 2.56'da görüldüğü gibi artan ilk yoğunluk, yanma sıcaklıklarını arttırmaktadır (Yeh ve Sung, 2004).



Şekil 2.55 : Üretilen NiTi numuneleri için a) Ön presleme b) Ön ısıtma etkisi (Tay ve ark., 2008).



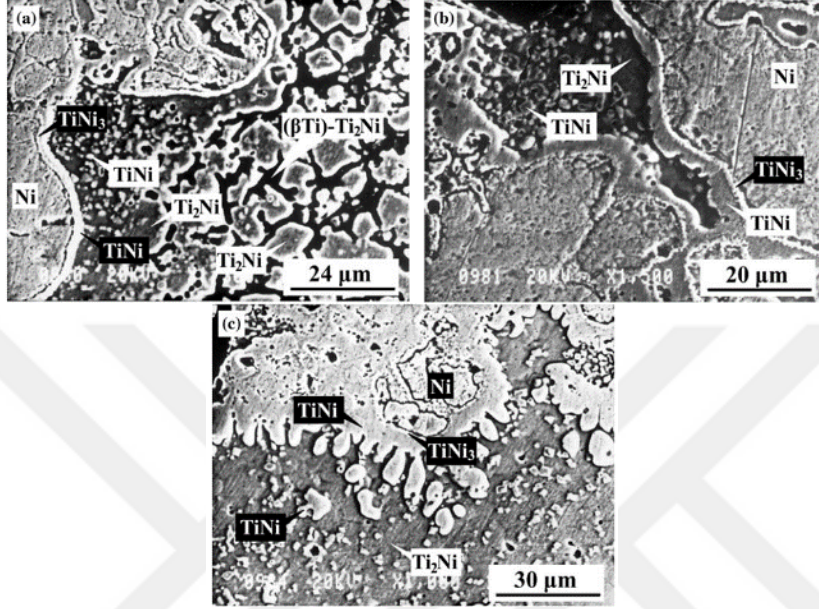
Şekil 2.56 : 200 °C ön sıcaklıkta ilk yoğunluğun yanma sıcaklığına etkisi (Yeh ve Sung, 2004).

2.7 NiTi Reaksiyon Mekanizması

NiTi intermetaliklerinin üretilmesinde birçok araştırma yapılmış ve reaksiyon mekanizmaları incelenmiştir (Biswas, 2005; Dey, 2003; Y.-h. Li ve ark., 2001). Örneğin Biswas'ın ısıtma hızına dayalı ön ısıtma sonrası ateşleme içermeyen SHS deneylerinde, reaksiyonun katı hal difüzyonu sonrası kısmi ergimelerle reaktif-sıvı difüzyonuna bağlı olarak reaksiyonların gerçekleştiğini savunmuştur. Li ve ark. yaptığı ön sıcaklık sonrası ateşlemeye dayanan SHS çalışmalarında, difüzyon ile kapiler kuvvetlerin etkin mekanizma olduğu savunulmuştur. Dey ise ön ısıtmazsız olarak yürüttüğü SHS çalışmalarında nikelin ilk olarak ergiyerek titanyum tarafından yutulduğunu ve NiTi reaksiyonunun tetiklenmesine sebep olduğu savunulmuştur. Oluşan ürünler nikel tarafından başlatıldığı için, öncelikle yarı-kararlı olan Ni_4Ti_3 fazı oluştuğu, zengileşen Ti yapısı Ni ile Ti_2Ni_3 'e evrildiği ve en son yine Ti yapısı ile Ti_2Ni_3 'den NiTi'un oluştuğu savunulmuştur (Biswas, 2005; Dey, 2003; Y.-h. Li ve ark., 2001)..

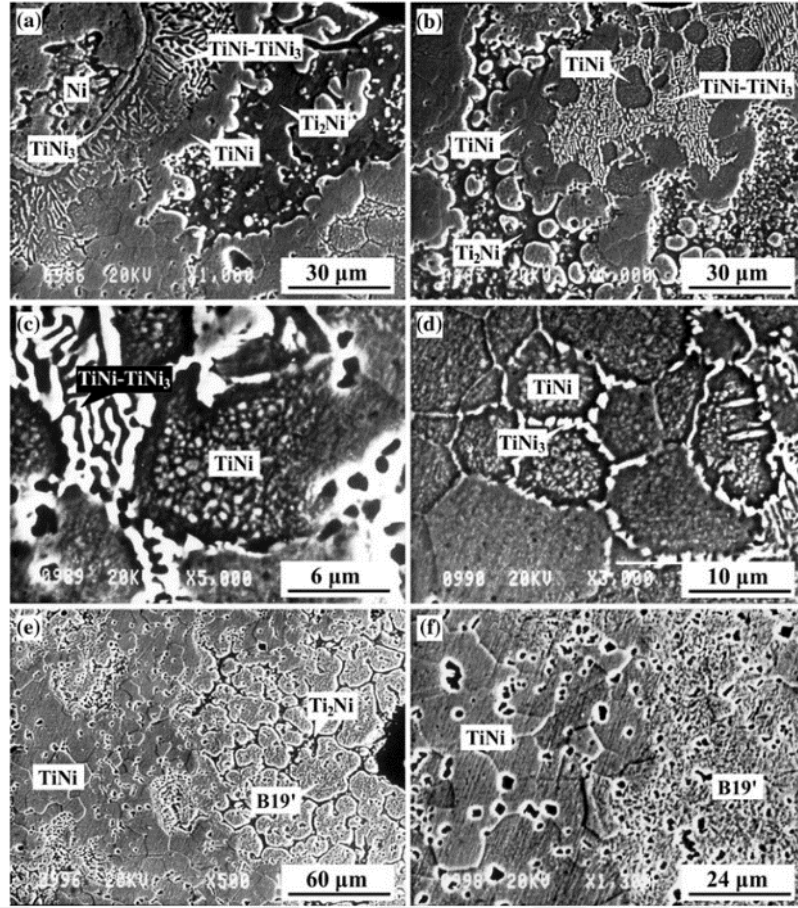
Che ve ark. ise SHS sonrası ani soğutma ile fazları inceleyerek reaksiyon mekanizması üstüne ayrıntılı bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmaya göre Ni-Ti toz karışımı katı-hal difüzyonu ile etkileşime geçmeye başlamaktadır. Çözünme, çökelme reaksiyonları ile ara intermetalikler oluşur. Ti partikülleri Ni eklenmesiyle beklenen sıcaklıktan daha önce ergir ve nikel partikülleri zengin Ti ergiyiğinin içinde çözünmektedir. Böylece NiTi çökelerek oluşmaya başlar. Bu reaksiyonun gerçekleşmesinden önce Ni_3Ti difüzyon katmanlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. NiTi intermetaliklerinin Ni ve Ti zengini bölgelerde oluşum mekanizması birbirinden farklıdır. Örneğin Ti zengini bölgede, NiTi partikülleri, nikelin titanyum içinde ergidiği bölgelerde Ti_2Ni ile çevrilidir. Nikel ergiyip, doyma noktasına geldiğinde 2 belirgin

difüzyon katmanı oluşmaktadır. Nikle doyan bölgede bu sebeple Ni_3Ti yapısı görülmektedir. Ni zenginleşmesi sebebiyle Sıcaklık 984°C 'a ulaştığında için NiTi_2 'de çözünmüş ve Ni_3Ti 'e evrilmiştir. Şekil 2.57'de görüldüğü gibi NiTi yanında TiNi_3 zengini bir bölge ve etkileşime geçmeyen aşırı doymuş nikel elde edilir (Che, Ma, ve Fan, 2010).



Şekil 2.57 : Titanyum zengini bölgede NiTi çökeltilerinin oluşumu (Che ve ark., 2010).

NiTi 'nin nikel zengini bölgedeki davranışı ise NiTi-TiNi_3 ötektik yapısıyla başlamaktadır. Doyum noktasındaki nikel üstünde NiTi-TiNi_3 yapısı arasında katı-hal difüzyonu görülmektedir. Bu esnada Ti atomları Ni içine eş zamanlı olarak difüze olmayı sürdürmektedir. Bu sefer nikel sıvısı titanyum tarafından doymuş hale gelir ve metaller arası difüzyon ile daha fazla NiTi çökmeye başlar. Şekil 2.58-d'de görüldüğü gibi Ni_3Ti tane sınırlarına itelenmeye başlamıştır ve titanyumun sistemde artmasıyla birlikte NiTi 'e dönüşmektedir fakat titanyum'a aşırı doyan nikel bölgesi tekrardan NiTi_2 'i de (e) çöktirmeye başlamıştır. Ani soğumanın devam etmesi ile iğnemsî görüntüdeki (e) B19' martenzitik yapı görülmeye başlanır. Nikel ve titanyum zengini bölgelerdeki kapiler kuvvetin de etkisiyle ergimeyen NiTi tabakası 2 bölgeye ayrılır, böylece titanyum zengini bölgede kalan NiTi , NiTi_2 'i oluşturur. Ani soğuma sebebiyle fazlar arası katı hal difüzyonu oldukça azdır, bu sebeple NiTi_2 'nin hepsi çözünemez ve tane sınırlarında kalabilir (Che ve ark., 2010). Tane sınırlarında NiTi_2 ve Ni_3Ti 'nin oluşumu Wisutmethangoon ve ark. tarafından da desteklenmektedir (Wisutmethangoon ve ark., 2009).

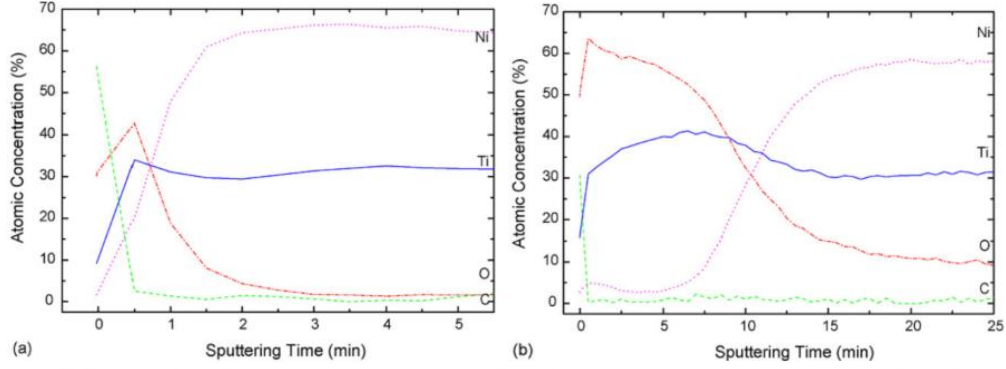


Şekil 2.58 : Nikel zengini bölgede NiTi çökeltilerinin oluşumu (Che ve ark., 2010).

2.8 NiTi Yüzey Modifikasyonu

NiTi ŞHA'ı her ne kadar biyouyumluluğa sahip olsa da yapıdaki homojen olmayan dalgalanmalar, literatürde belirtildiği gibi reaksiyona girmemiş nikel elementi yüzünden vücutta çeşitli problemlere sebep olabilmektedir. Nikel elementinin alerjik karaktere sahip, toksik bir metal olması bu durumun temel sebebidir. Bu yüzden vücuda implant olarak yerleştirilen NiTi içindeki fazla nikel iyonunun salınımının engellenmesi gerekir. Literatürde lazerle yüzey ertitmesi, termal oksitleme, elektrokimyasal işlemler, nitritleme, sol-jel kaplama, plazma iyon implantasyonu gibi çeşitli metodlar geliştirilmiştir Yüzey modifikasyonu için NiTi intermetalığının sıcaklığını çok yükseltmeden 300 °C altında yüzeyde yapılması gereklidir. Amaç yüzeyi modifiye ederken, çekirdek kısmının karakterinin değişmeden korunmasıdır (Wong, Cheng, Pang, ve Man, 2007). Yapılan bir çalışmada hem mekanik olarak 1500 gritte yüzey parlatılmış hem de Nd-YAG lazer kaynağı ile ani olarak laser ile ısıtılmıştır. Yüzey parlatmada ki amaç mekanik aşındırma ile yüzey atomlarının oksitlenmesini hızlandırmaktır. Nd-YAG lazer işlemi ile ani ısıtma-soğuma ile nikel

atomlarına hareketlilik kazandırılmış ve yüzeydeki titanyum oksitlenmiştir. Bu sayede nano seviyede yüzeyde olabilecek reaksiyonlar incelenmiştir. İşlem sonucunda yüzeydeki Ni ve Ti atomlarının kompozisyonu XPS ile incelenmiş ve Şekil 2.59'da ki sonuçlar ortaya çıkmıştır (Wong ve ark., 2007).



Şekil 2.59 : XPS sıçratma metodu ile farklı derinliklerdeki elementlerin atomik konsantrasyonları (Wong ve ark., 2007).

XPS de Ar^+ iyon bombardımanı nano seviyede yüzeyi katmanlara ayırarak Ni-Ti-O kompozisyonu incelenmiştir. Lazer ile oksidasyonda nikel, 25nm içeri doğru itilerek atomik konsantrasyonu azaltılmış ve Ti atomları ise ani sıcaklık artışı ve Ni yoksunluğu sebebiyle oksitlenmiştir. Oksijen miktarı yüzeyde yüksek iken derinlik arttıkça azalmaktadır. Mekanik zımparalama da ise etkinlik daha düşüktür, fakat birkaç nanometre yüzeyde nikel metali elimine edilebilmiştir. Mekanik parlatmada Ni/Ti oranı 0,3 iken, lazer ile oksidasyon da bu oran 0,17 olarak bulunmuştur. Ayrıntılı XPS sonuçlarında yüzeyden içeri doğru titanyumun çeşitli oksitli bileşiklerine rastlanılmıştır (Wong ve ark., 2007).

3. TERMODİNAMİK İNCELEMELER

Bu proje kapsamında Factsage 6.4 Termokimyasal Hesaplama Yazılımına ait mevcut veritabanlarından yararlanılarak öncelikle NiTi, ardından NiTi'e Cu, Fe eklenerek çeşitli benzetimler yapılmıştır. NiTi-Nb ile ilgili çalışmalar, simülasyon için kullanılan programa ait veritabanlarındaki yetersiz termodinamik veriler sebebiyle gerçekleştirilememiştir.

Yapılan benzetimlere öncelikle katkısız NiTi alaşımları ile başlanmıştır. Çünkü 3. elementin eklenmesi durumunda da sentezlenen faz yine NiTi olmalıdır. Bu sebeple NiTi'nin sentezlenmesi esnasındaki termodinamik benzetimler bütün çalışmalara ışık tutmaktadır. NiTi'e eklenen 3. element NiTi yapısı içinde çözünmekte ve ağırlıklı olarak martenzitik dönüşüm sıcaklığı, ısı iletimi, süperelastik davranış gibi fiziksel özelliklerine etmektedir. Yapılan benzetimler de malzemeye kazandırılan fiziksel özelliklerden ziyade reaksiyon karakteri hakkında bilgi vermektedir.

Yapılan termodinamik benzetimlerde FactSage 6.4 programı kullanılmıştır. Bu program Windows işletim sistemi tabanında çalışabilen bir termokimyasal hesaplama programıdır. Bünyesinde Reaction, Eh, Predom, Equilibrium ve Phase gibi modülleri bulundurmaktadır. Program önceden oluşturulmuş ve devamlı güncellenen veritabanları sayesinde istenilen hesaplamaların yapılmasını sağlamaktadır ve bunu görsel olarak işleyebilen post modüllere sahiptir (Url-1).

NiTi düşük ekzotermik karaktere sahip, öncesinde kontrollü olarak ısıtılması gereken bir intermetalik malzemedir. Faz diyagramında %50Ti-Ni bölgesinde bulunur, sınırlar Ni_3Ti ve Ti_2Ni intermetallikleridir. Yapılan benzetimlerde SGTE (2011) ve FactPS veritabanları kullanılmıştır. Çalışmalar 2 ana bölüme ayrılmıştır. İlki, NiTi'nin tam ve tam olmayan stokiometride Argon atmosferinde veya havasız ortamda; kayıpsız, kapalı adyabatik koşullarda ısı oluşumu, ısı oluşumunun katı ve sıvı oranlarına nasıl etki ettiği, malzemenin muhtemel son yapısı üzerindedir. İkincisi ise NiTi-X; X: Cu, Fe, Nb eklenmesi durumunda Pseudo 2li Faz bölgelerinin çizilmesi ve adyabatik koşullarda yanma sıcaklıkları için öngörüler üzerinedir.

3.1 NiTi-X ŞHA'nın Termodinamik Özelliklerinin Hesaplanması Üstüne Teoriler

Factsage çalışmalarında yanma simülasyonları yapılmadan önce faz bölgeleri belirlenmiş ve Factsage ile ilgili faz diyagramları çizilmiştir. Oluşturulan faz diyagramında Fact-Ps ve SGTE(2011) veritabanlarındaki termodinamik verilerden yararlanılmıştır. Alaşımların ve sıvıların kompozisyon-sıcaklık faz eğrileri Gibbs Enerji Minimizasyonu tekniği ile minimize edilerek bulunmuştur. Yapılan simülasyonlarda eğrilere ait toplam serbest enerji miktarı aşağıdaki formülasyona göre hesaplanmıştır (Matsumoto ve ark., 2005; Zhu ve ark., 2014).

$$G_m^{toplamlam} = \sum_i^n x_i^0 G_i + RT \sum_i^n x_i \ln x_i + G_m^{xs} + G_{mag} \quad (3.1)$$

Burada;

$\sum_i^n x_i^0 G_i$: Saf termodinamik serbest enerji toplamını,

$RT \sum_{k=0}^n x_i \ln x_i$: İdeal haldeki serbest enerji toplamını,

G_m^{xs} : İdeal olmayan durumdan gelen, sıvı ve alaşımlar için sub-latis enerji formasyonunun kullanıldığı aşırı serbest enerji toplamını,

G_{mag} ise magnetik dönüşüm esnasındaki katkıdan dolayı oluşan serbest enerji miktarını göstermektedir.

İntermetalik gibi düzenli bileşikler CEF (compound energy formalism) modeli olarak bilinen yöntemle hesaplanır (Hillert, M., 2001). Burada kararsız olan, gerçek sistemlerde görünmeyen fakat serbest enerji miktarını değiştiren yan ürünler olduğu düşünülür. Örneğin latis 50-50 atomik oranda (Ni,Ti)¹(Ti,Ni)²'den oluşuyorsa alttaki gibi açılır. X terimi molar oranı, (1) ve (2) latis bölgelerini ifade eder.

$$G_m^{toplamlam} = x_{Ni}^{(1)} x_{Ni}^{(2)} G_{Ni:Ni}^0 + x_{Ti}^{(1)} x_{Ti}^{(2)} G_{Ti:Ti}^0 + x_{Ni}^{(1)} x_{Ti}^{(2)} G_{Ni:Ti}^0 + x_{Ti}^{(1)} x_{Ni}^{(2)} G_{Ti:Ni}^0 \\ + 0.5RT(x_{Ni}^{(1)} \ln x_{Ni}^{(1)} + x_{Ti}^{(1)} \ln x_{Ti}^{(1)} + x_{Ni}^{(2)} \ln x_{Ni}^{(2)} + x_{Ti}^{(2)} \ln x_{Ti}^{(2)}) + G_m^{xs} \quad (3.2)$$

Aşırı serbest enerji terimi 2 element için Redlick-Kister polinomu ile açılması durumunda şöyle ifade edilebilir:

$$G_m^{xs} = x_{Ni} x_{Ti} \sum_i^n L_{(Ti,Ni)}^i (x_{Ni} - x_{Ti})^i \quad (3.3)$$

Buradaki L, atomlar arası etkileşim parametresini ifade etmektedir. Polinom "i" terimi kadar açılabilir. Gerçeğe yakın sonuçlar polinom olabildiği kadar açılmalıdır fakat 3. Terimden sonrası yalnız çok yüksek sıcaklıklarda anlamlı sonuçlar vermektedir, aksi durumda katkısı çok düşük olmaktadır. L parametresinin yüksek derecelerde

belirlenmesi aynı zamanda daha çok deneysel çalışma anlamına gelmektedir. Yapılan termodinamik benzetimlerde “i” terimi genellikle 2 terim için açılmaktadır. L_1 terimi eklendiğinde kompozisyonlara da bağlı olur ve daha gerçekçi sonuçlar alınır. Genellikle L_0 ve L_1 değerlerini bilmek yeterli olmaktadır (Matsumoto ve ark., 2005; Zhu ve ark., 2014).

$$L = L_0 + L_1(X_a - X_b) \quad (3.4)$$

veya

$$L = a + bT + cT \ln T + \dots \quad (3.5)$$

NiTi alaşımına 3. bir element katılması ve düzenli kristal yapılar için 2’li sub-latis metodu ile polinom $(Ni,a,Va)^1(Ni,Ti,a)^2$ latis düzeni için şu şekilde ifade edilebilmektedir.

$$\begin{aligned} G_m^{toplamlam} &= \sum_i^3 x_i^{(1)} \sum_j^3 x_j^{(2)} G_{i,j}^o \\ &+ 0,5RT \left(x_{Ni}^{(1)} \ln x_{Ni}^{(1)} + x_a^{(1)} \ln x_a^{(1)} + x_{Va}^{(1)} \ln x_{Va}^{(1)} \right) \\ &+ 0,5RT \left(x_{Ni}^{(2)} \ln x_{Ni}^{(2)} + x_a^{(2)} \ln x_a^{(2)} + x_{Ti}^{(2)} \ln x_{Ti}^{(2)} \right) \\ &+ x_{Ni}^1 x_{Va}^1 x_{Ni}^2 \sum_i^n L^{NiTi}_{(Ni,Va:Ni)} (x_{Ni}^1 - x_{Va}^1)^i \\ &+ x_{Ni}^1 x_{Va}^1 x_{Ti}^2 \sum_i^n L^{NiTi}_{(Ni,Va:Ti)} (x_{Ni}^1 - x_{Va}^1)^i \\ &+ x_{Ni}^1 x_{Ni}^2 x_{Ti}^2 \sum_i^n L^{NiTi}_{(Ni:Ni,Ti)} (x_{Ni}^2 - x_{Ti}^2)^i \\ &+ x_{Va}^1 x_{Ni}^2 x_{Ti}^2 \sum_i^n L^{NiTi}_{(Va:Ni,Ni)} (x_{Ni}^2 - x_{Ti}^2)^i \\ &+ x_{Ni}^1 x_a^2 x_{Ti}^2 \sum_i^n L^{NiTi}_{(Ni,a:Ti)} (x_a^2 - x_{Ti}^2)^i + x_{Ni}^1 x_a^2 x_{Ni}^2 x_{Ti}^2 x_{Ni}^2 x_{Ti}^2 L^{NiTi}_{Ni:a,Ni,Ti} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Burada $L_{i,j:k}^{NiTi}$ sub-latis modelin etkileşim parametresini ifade etmektedir. 1 ve 2 numaraları sub-latiste ki 1. ve 2. bölgeleri gösterir. “a” ise Nb, Cu veya Fe olabilir. $i=0$ (L için) ise sistem düzenli çözelti olur. $i=1$ için L parametresi kompozisyon değişimlerine de üstte de bahsedildiği gibi hassas hale gelmektedir. Literatürde değişen stokiometrilere için örneğin $(Ni:Ti:a)_m^1$; $(Ni:Ti:a)_n^2$ gibi farklı latis bölgelerine ayıran çalışmalara da rastlamak mümkündür. Burada m ve n atomik oranları ifade eder (Matsumoto ve ark., 2005; Zhu ve ark., 2014).

Serbest enerjiye son katkı ise magnetik etkiden ötürü gelir.

$$G_{mag} = RTf(\tau)\ln(\beta + 1) \quad (3.7)$$

Burada;

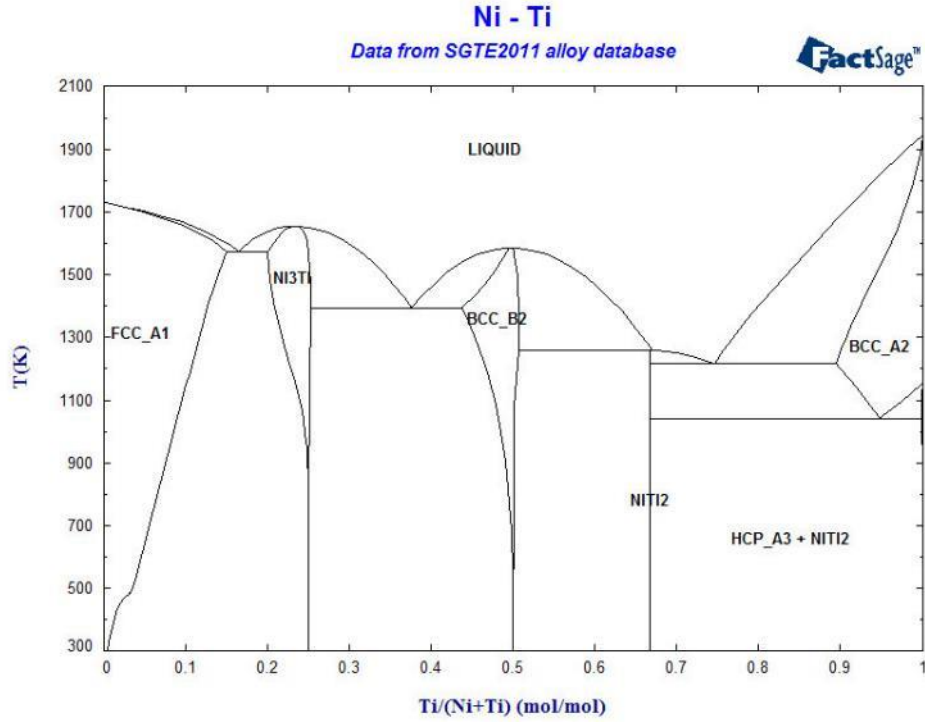
- T : Sıcaklık
- R : Gaz sabiti
- τ : T/Tc; yani ilgili sıcaklığın manyetik dönüşümün gerçekleştiği andaki sıcaklığa olan oranıdır.
- β : Atomik ilerleme, yani Bohr magnetronu anlamına gelmektedir.

Bu bölümdeki modellemelerin amacı reaksiyon mekanizması hakkında ön fikir vermesi olduğu için deneysel çalışmalarla (difüzyon çifti oluşturma, aktivite belirleme, termal analiz ile entalpi belirleme vb.) bilinmeyen termodinamik parametrelerin bulunması metoduna gidilmemiştir ki oldukça zor bir süreçtir. Bunun yerine güvenilir veritabanlarındaki güncel verilerle ilgili alaşımlara ait yakın faz diyagramları oluşturulmuş ve eksikleri belirtilmiştir.

3.2 NiTi İzole Koşullarda Yapılan Termodinamik Benzetimler

NiTi için yanma sentezi üstüne benzetimler yapılmadan önce faz bölgelerinin belirlenmesi ve öngörülerde bulunabilmek için SGTE (2011) veritabanı kullanılarak Factsage programı ile NiTi faz diyagramı çizilerek NiTi (B2) bölgesi belirlenmiştir. Çizilen faz diyagramı literatürdeki çalışmalar ile birebir uymaktadır. Buradan NiTi adına yapılacak termodinamik benzetimlerin oldukça yakın sonuçlar vereceği sonucuna ulaşılabilir (Şekil 3.1).

Yapılan ilk yanma sentezi benzetimlerinde %100 saflıktaki Ti ve Ni'nin 0.5 mol atomik oranda değişen ön sıcaklıklarda adyabatik olarak birbiriyle reaksiyona girdiği düşünülmüştür. NiTi alaşımı düşük bir ekzotermik karaktere sahip olduğu ve sadece ateşleme yardımıyla ilerleyemediği için ön ısıtmalara ihtiyaç duymaktadır. Bu ön sıcaklıklar malzemenin son şekli ve porozite miktarı açısından büyük öneme sahiptir (Biswas, 2005; B. Li ve ark., 2000).

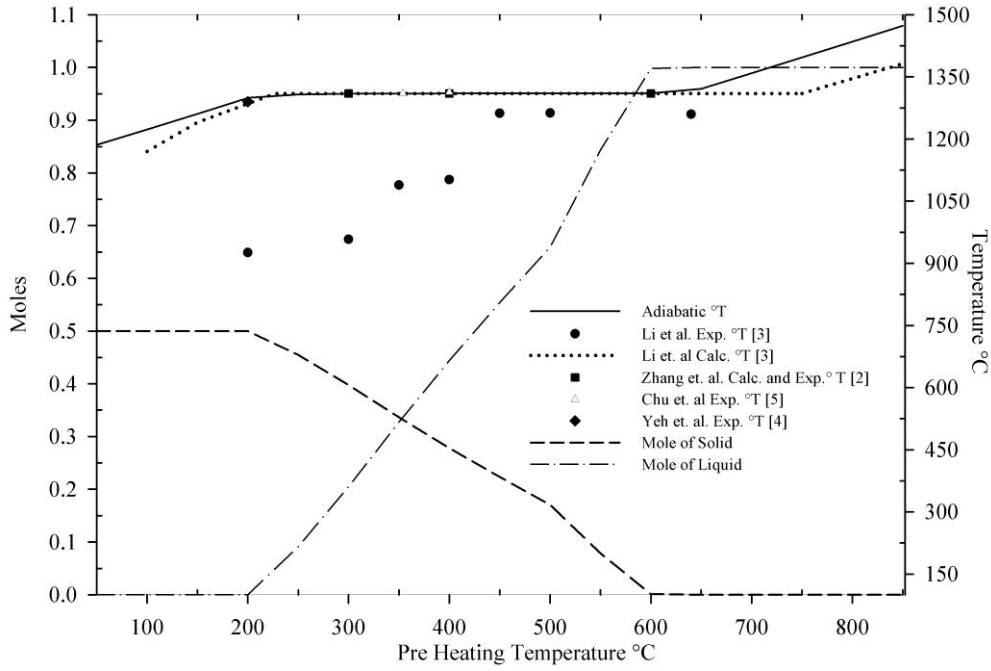


Şekil 3.1 : Ni-Ti faz diyagramı (Url-1).

Yapılan Factsage çalışmalarında SGTE (2011) veritabanı kullanılmıştır. Şimdiye kadar literatürde yapılan çalışmalarda temel termodinamik denklıkların kabulü ile yapılmıştır. NiTi saf bir bileşik olarak düşünülmüştür, yine oluşabilecek ara kademeler hesaplamalarda ihmal edilmiştir(B. Li ve ark., 2000). Bu çalışmada ise NiTi₂ 2'li sub-latis modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Bu modelde mevcut kristal yapıdaki atomların 2 farklı bölgeye herhangi bir kombinasyonda yerleşebileceği düşünülür. Örneğin Ni:Ti:Boşluk, Ti:Ni:Boşluk, Ni:Ni:Boşluk, Ti:Ti:Boşluk olmak üzere 4 elemana sahiptir.

Görüldüğü gibi Ni:Ti düzenli yapısının olduğu bölge haricinde Ni veya Ti zengini bölgeler de bulunabilmektedir. Burada boşluk, atom boşluklarını ifade eder. Kısacası bu metod ile atomların kristal yapı içinde en kararlı oldukları bölgeler hesaplanabilmektedir. Bu bölge de Ni:Ti'dir, diğerleri kararsızdır, deneysel çalışmalardan bulunamazlar ve sadece bu yöntemle hesaplanabilirler. Yapılan kapalı sistem adyabatik çalışmada 0.5 mol Ni ve Ti ile hesaplamalar yapılmıştır. Ortaya çıkan ısıнын tamamının NiTi tarafından kullanıldığı varsayılmıştır. Yani ortamda ısı kaybı yoktur. Koşullar mükemmeldir. Toz boyutu etkisi ihmal edilmiştir. Kap basıncı 1 atm kabul edilmiştir. Şekil 3.2'de ön ısıtma durumunda ortaya çıkabilecek katı B2, sıvı oranları ile oluşacak adyabatik sıcaklıklar hesaplanmıştır.

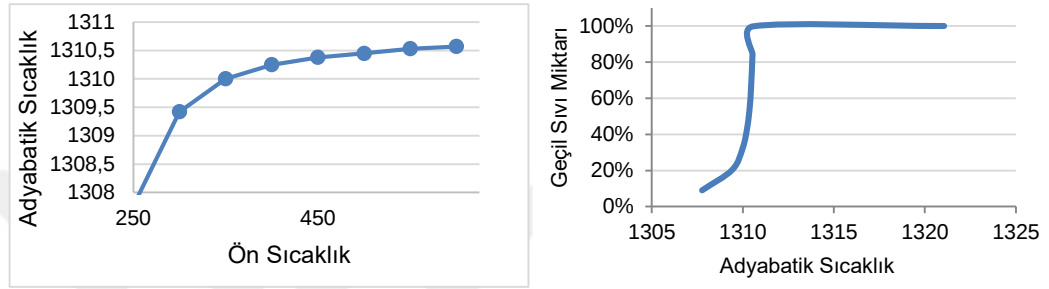
Soldaki y eksenini oluşan ürünlerde molar miktarları, sağdaki y eksenini adyabatik sıcaklıkları göstermektedir.



şekil 3.2 : Eş-atomik durumda NiTi intermetaliliğinin oluşturduğu adyabatik sıcaklık ve katı-sıvı oranları.

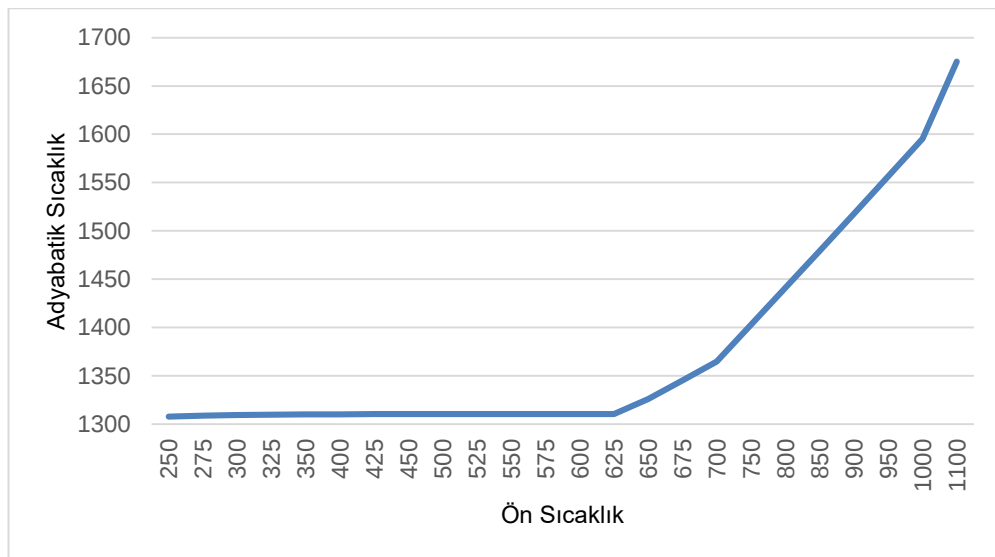
Literatürde 200 °C altındaki düşük sıcaklıklar için reaksiyonun rahat gerçekteşmediği belirtildiği için minimum ön ısıtma sıcaklığı 200 °C olarak belirlenmiştir (Biswas, 2005). Belirlenen alt limit olan 200 °C'da 0.5 mol katı oluşurken, sıvılaşma görölmemiştir ki bu da literatürü desteklemektedir. Adyabatik sıcaklık bu ön sıcaklıkta 1299,39 °C derece olarak belirlenmiştir. Bu durumda reaksiyonun tamamen katı-hal difüzyonu ile oluştuğu ve daha düşük sıcaklarda reaksiyonun çok daha zor ilerleyebileceği söylenebilir (Biswas, 2005). 250 °C ön sıcaklığına ısıtılan malzeme de 1307,76 °C ulaşılmış 0.09 mol sıvı oluşmuştur. Reaksiyon kontrolü geçiş sıvısı miktarı ile kontrol edilir. Yani bu sıcaklıktan itibaren sıvı oluşmaya başlamaktadır. 350 °C ulaşılan ön ısıtma ile NiTi ergime noktası olan 1310 °C ulaşılır fakat ergime gizli ısı sebebiyle NiTi'nin tamamında ergime görölmez. Artan ön sıcaklık sadece gizli ergime ısını arttırmaktadır. Bu da oluşan sıvı miktarını arttırır. Reaksiyonun yaklaşık olarak 625 °C ulaşmasıyla NiTi'nin tamamında ergime görölür ve %100 sıvıya ulaşılır. Bu noktada literatür çalışmasında da belirtildiği gibi ürün kendi şeklini koruyamaz ve birçok bölgede geniş boşluklara rastlanmaktadır. Yapılan simölasyon çalışması 250-625 °C aralığında kısmi ergimenin giderek arttığını göstermektedir. Artışın literatürde yapılan teorik çalışmalar gibi lineer olmadığı görölmüştür. Bunun da esas sebebi kullanılan termodinamik modeldir. Yine

yapılan literatür çalışmalarında ergime noktasına ulaşıldıktan sonra sıcaklığın sabit kaldığı kabul edilmiştir. Oysaki sıcaklık sabit kalmamakta ondalık olarak düşük seviyelerde artmaktadır. Şekil 3.3 a'da görüleceği gibi 350 °C sonrasında sıcaklık tam ergime noktasına ulaşılana kadar ondalık olarak artmaktadır. Şekil 3.3 b'de ise artan adyabatik sıcaklığın oluşan geçiş sıvısı miktarına oranı gösterilmiştir. Bulunan geçiş sıvı miktarı, adyabatik sıcaklıklar; Li ve ark., Novak ve ark. yaptığı çalışmalarda ile oldukça paralel sonuçlar göstermektedir (John J. Moore ve Yi, 1990; Novák ve ark., 2013).



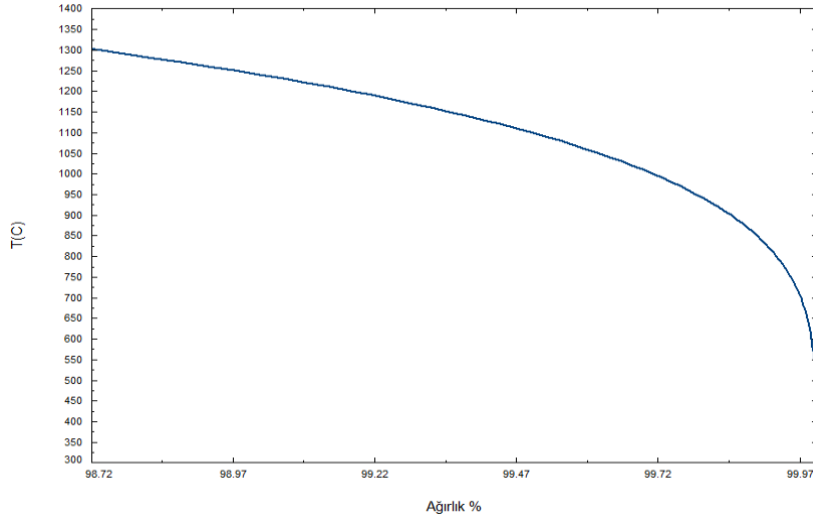
Şekil 3.3 : a) Ön sıcaklık-adyabatik Sıcaklık ilişkisi (NiTi ergime noktasında)
b) Adyabatik sıcaklık-geçiş sıvı miktarı ilişkisi (ergime noktası civarında).

Daha yüksek ön sıcaklıklar ile çalışılırsa Şekil 3.4'deki gibi adyabatik sıcaklık hızla artmaktadır. Çünkü NiTi intermetaliği tamamen ergimiştir. Toplam adyabatik sıcaklık değişiminde 1100 °C'da doğrunun eğimi değişmektedir. Dikkat çeken bir diğer nokta ise ergimenin tam olarak 1310 °C başlamamasıdır. Ergime 1302 °C başlar, bu da %50Ni+%50Ti (atomik) miktarının tam olarak NiTi ergime noktasına denk gelmediğini göstermektedir.



Şekil 3.4 : Makro boyutta ön sıcaklık-adyabatik sıcaklık ilişkisi.

Yapılan çalışmalar ile sub-latis metodu sayesinde sıcaklığın B2 yapısındaki düzenlilik de hesaplanmıştır. Bir önceki bölümde belirtildiği gibi Gibbs Enerji Minimizasyonu ile alaşım içindeki en kararlı bölgeler de bulunabilmektedir. B2 yapısında beklenen esas bölge Ni:Ti:Va'dır. Diğer bölgeler Ni ve Ti zengini kararsız bölgelerdir ve düzensizliği ifade etmektedir. Şekil 3.5'te görüldüğü gibi izotermal olarak artan sıcaklıklarda ergime noktasına yaklaşıldıkça düzensizlik artmaktadır. Grafik % ağırlık cinsinden ifade edilmiştir. Yani B2 yapısı içinde bir bölüm atom, ağırlık cinsinden NiTi düzenliliğine sahip değildir, tesadüfi olarak yerleşim gösterir. En düşük oranda %98,5 düzenlilik tespit edilmiştir. Düşen sıcaklık ile yapı kararlı hale gelir ve B2 düzenliliği %100'e ulaşır. Bu davranış CuZn tipi 1. seviye düzenli dönüşümlere uymaktadır. Yani sıcaklık arttıkça düzensizlikte hafif değişimler görülmektedir (David A Porter, Easterling, ve Sherif, 2011). Honma'nın belirttiği gibi B2'de ara bir düzensiz->düzenli geçiş bölgesi görülmemiştir (Honma ve ark., 1979). Termodinamik açıdan Zhang ve arkadaşlarının yaklaşımını destekler sonuçlar bulunmuştur (J. Zhang ve ark., 2006).

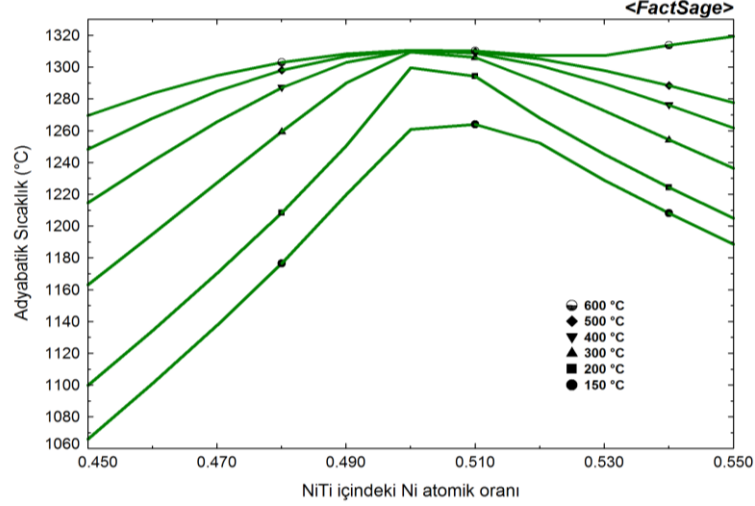


Şekil 3.5 : Sıcaklık değişiminde NiTi ŞHA'da düzensizlik miktarı.

3.3 Eş Atomik Olmayan Koşullar İçin NiTi Termodinamik Benzetimler

Bir diğer yaklaşım ideal olmayan durumlarda reaksiyonun davranışdır. Genellikle toz karışımlarında %50Ni-%50Ti oranlarından hafif sapmalar görülebilmektedir. Bu durum reaksiyonda oluşabilecek adyabatik sıcaklıklarda farklılıklara ve geçiş sıvı miktarında değişimlere sebep olabilmektedir. Sonuç olarak Ti_2Ni ve $TiNi_3$ ve hatta kararsız Ni_3Ti_2 gibi ara bileşiklere yol açmaktadır. Geçiş sıvısı miktarı son ürünün morfolojisini birebir etkilediği için kontrol edilebilmesi gerekir. Şekil 3.6'da farklı ön sıcaklıklar için %45-%55 değişen nikel atomik oranlarında adyabatik sıcaklıklar

hesaplanmıştır. Geri kalan miktar titanyumdur ve 100'e tamamlanmaktadır. Artan oranlara karşı sıvı ve katı oranları için çizilmiştir. Eş atomik orana ulaşana kadar adyabatik sıcaklıkların ön sıcaklık ve nikel oranıyla arttığı, ardından düştüğü görülmüştür.

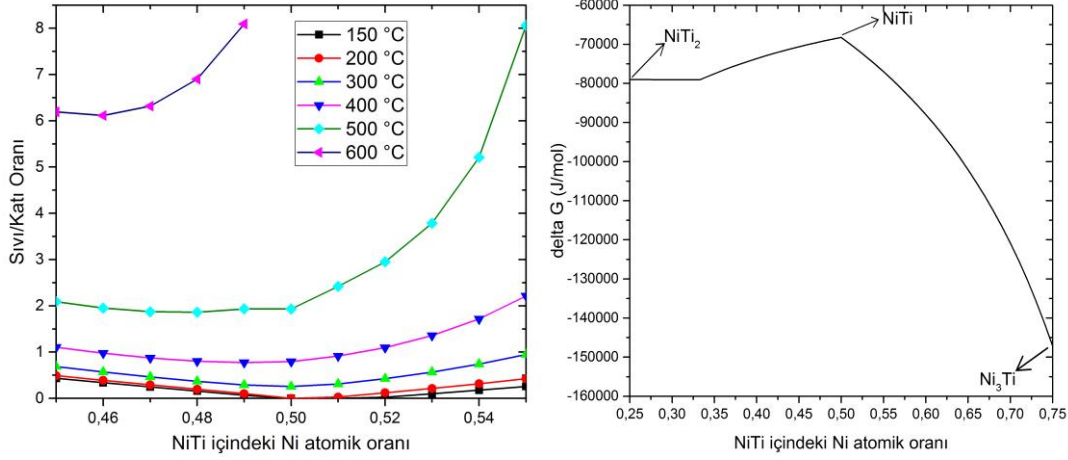


Şekil 3.6 : %45-%55 (at.) nikel aralığında 150-600 °C ön sıcaklıkta NiTi'nin ulaştığı adyabatik sıcaklık.

Nikelce fakir bölgenin adyabatik sıcaklığı düşüktür, bu karışımın C_p 'si yaklaşık olarak aynı kabul edildiğinde entalpi değerinin düşük ve reaksiyonun ilerleme ihtimalinin de az olduğu rahatlıkla söylenebilir. Eş atomik bölgede entalpi ve adyabatik sıcaklık değeri artmaktadır. Benzer şekilde nikelce zenginleşen kafesin de hem entalpi hem de adyabatik sıcaklıkları artmaktadır. Çünkü NiTi yanında Ni_3Ti 'nin oluşması sistemin enerjisini arttırmaktadır. Hesaplamalara göre artan Ni oranı, B2 kafesinde Ni zengini Ni:Ni:Va bölgesinde de artışa; Ti zengini Ti:Ti:Va bölgesinde ise azalmaya sebep olmuştur. B2 düzenli yapısından uzaklaştıkça nikel veya titanyum zengini bölgelerin oluştuğu görülmektedir. Nikel oranının yeterli seviyede olması ile önce nikel zengini bölgeler (Ni:Ni:Va) artar, ardından da Ni_3Ti yapısı oluşur. Yani tozlardaki homojensizlikler yapıda nikel zengini bölgelerin oluşmasına NiTi düzenli yapısından uzaklaşmaya ve Ni_3Ti veya Ti_2Ni intermetaliklerinin oluşmasına sebep olur. Literatür bölümünde de (Bölüm 2.4) açıklandığı gibi toz karışımları ile sentezleme de bu çökeltilerin oluşmasını engellemek çok zordur.

Şekil 3.7 a'da artan atomik nikel oranına karşı oluşan sıvı/katı (g/g) oranları, b'de ise molar serbest enerji değişimleri verilmiştir. Nikelce fakir bölgede sıvı/katı oranları düşükken, zengin bölgede daha yüksektir. Oluşan adyabatik sıcaklık faz diyagramında sıvı-katı (solidüs-liküdüs arası) bölgesine girilmesine neden olmuştur. Oysaki 50-50 atomik oranda tek bir ergime noktası mevcuttur ve 150-200 °C gibi ön

sıcaklıklarda sıvı oluşmamakta buna rağmen nikelce fakir ve zengin bölgere göre yüksek adyabatik sıcaklıklara ulaşılmakta zor da olsa reaksiyon ilerlemektedir.



Şekil 3.7 : a) %45-%55 (at.) Ni aralığında 150-600 °C ön sıcaklıkta ulaşılan sıvı/katı (g/g) oranlar b) 25 °C için değişen nikel oranlarına karşın hesaplanmış molar serbest enerji değerleri.

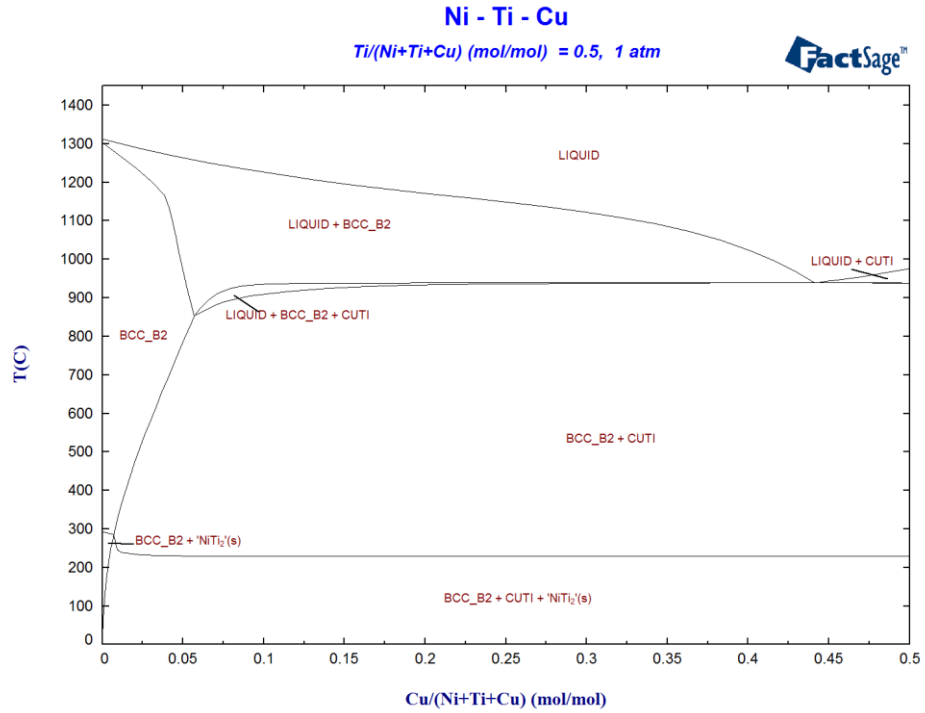
Sıvı oluşumu son ürünün porozitesinin kontrolü için önemlidir. NiTi üretiminde tetikleme öncesi ön sıcaklıkla birlikte S/K oranı ayarlanarak poröz ürünler üretilebilmektedir. Oysaki stokiometriden sapmalar olduğunda adyabatik sıcaklıklar düşmekte ve beklenmeyen sıvı oluşumları reaksiyonun ilerleyişini zorlaştırmaktadır. Bir diğer dikkat çeken durum ise serbest enerjilerdir. Şekil 3.7 b'de en kararlı bileşiklerin sırayla Ni₃Ti, Ti₂Ni ve NiTi olduğudur. Bu da ikinci fazların NiTi'nin üretiminde neden kaçınılmaz olarak oluşabildiğini açıklamaktadır. Başka bir ifadeyle stokiometriden sapmalar NiTi yanında ikincil fazları da oluşturacaktır. Dikkat edilirse NiTi₂ bileşiğinin molar serbest enerjisi Ni(mol)=0,333 değerine kadar değişmemiştir çünkü stokiometrik olarak oluşan NiTi₂ yanında reaksiyona girmemiş titanyum oluşmaktadır. Örneğin girenlerde 0,25 Ni + 0,75 Ti mevcutsa NiTi₂ için 0,5 Ti reaksiyona girer, geri kalan 0,25 Ti serbesttir, fakat 0,333'te sonra Ti, B2 yapısında NiTi oluşturduğu için serbest enerjide artış gözlemlenir. Benzer durum Ni=0,5 oranından sonra Ni₃Ti oluşmasıyla da görülür ve toplam serbest enerji değişimi Ni₃Ti'nin daha kararlı olması nedeniyle düşer.

Reaksiyonun ön sıcaklığa ihtiyaç duymadan ilerlemesi üzerine literatürde teorik yaklaşımlar geliştirilmiştir, bunlardan birisi $\Delta H_{(298\text{ K})}/\Delta C_{p(298\text{ K})} > 2000$ olma koşuludur (J. J. Moore, Yi, H. C., 1990). Factsage ile bu da hesaplanmıştır ve NiTi için 1335, NiTi₂ için 1070 ve Ni₃Ti için 1478 olarak hesaplanmıştır. Bu değer yardımıyla Ni₃Ti > NiTi > NiTi₂ ürünlerinin oluşacağını söyleyebiliriz. Özellikle zengin nikel olan

bölgelerde Ni_3Ti oluşması kaçınılmazdır. Gibbs serbest enerji değişimleri de bunu doğrular.

3.4 NiTi-Cu Üstüne Termodinamik Benzetimler

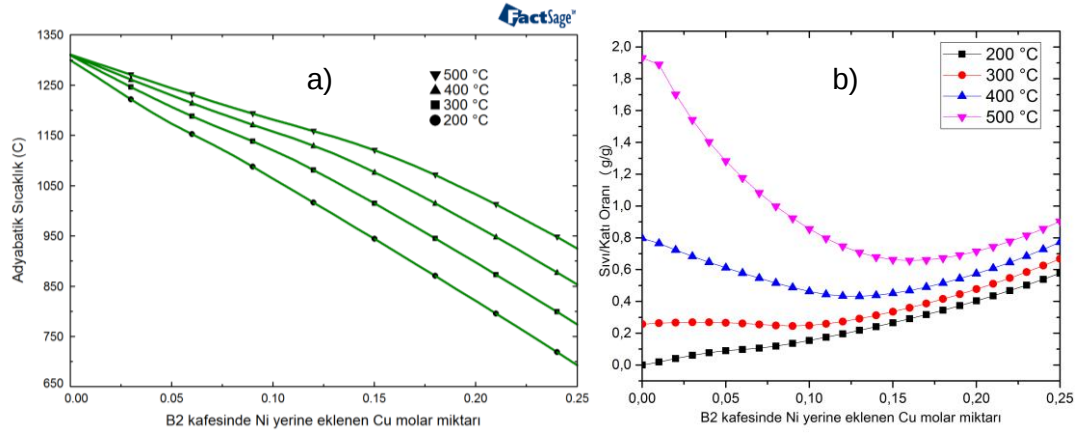
NiTi-Cu üstüne yanma sentezi çalışmaları öncesinde bir önceki bölümde anlatılan metod ile NiTi (B2) içeren bölgede 2li pseudo faz diyagramı çizilmiştir. Çalışmalarda Fact-Ps ve SGTE (2011) veritabanı kullanılmıştır. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi çizilen faz diyagramı literatürde çalışılmış olan deneysel çalışmalara oldukça yakındır. Fakat (Ni-Ti-Cu) 3'lü atomlar arası etkileşim parametresinin SGTE veritabanında muhtemelen olmayışı ve bazı verilerin eksik olması sebebiyle ufak tefek farklılıklar mevcuttur. Örneğin BCC-B2 (NiTi) yapısı içinde Cu çözünürlüğü daha düşük görülmektedir. NiTi yapısına %1'den %25'e kadar atomik olarak Cu eklenmiş ve oluşabilecek ürünler ve adyabatik sıcaklıklar hesaplanmıştır.



Şekil 3.8 : NiTi-Cu pseudo faz diyagramı.

Toz karışımlarının homojen olmayacağı düşünülerek Cu_4Ti_3 intermetalikliğinin de oluşabileceği hesaba katılmıştır. Çalışmalarda eklenen %Cu miktarı kadar Ni sistemden çıkartılmış ve stokiometri korunmuştur. Şekil 3.9 a'da eklenen % atomik/molar Cu oranına karşı maksimum adyabatik sıcaklıklar, b'de ise sıvı/katı (g/g) oranı çizilmiştir ve bu sıcaklıklar 4 farklı ön sıcaklık için hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda faz diyagramı modellemelerinden farklı olarak bakırın ayrı bir

intermetalik ürün oluşturması engellenmiş ve B2 kafesine girmesi için zorlanmıştır. Artan %Cu oranının adyabatik sıcaklığı dūřurduęu gözlemlenmiştir. Modellemeye göre rneęin %4 Cu eklenmesi halinde 200  C n sıcaklıkta ~1195  C adyabatik sıcaklığa ulaşılır. Faz diyagramına bakıldığında B2+Sıvı bölgesine çok yakın bir bölgede olduğu, yaklaşık %7.7 sıvı oluşturduğu grlr. Yani reaksiyon ancak katı-hal difüzyonu ile ilerleyebilir, o da yeterli enerjisi varsa mümkündür. Bu sebeple daha yüksek n sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Aynı senaryoda 500  C n sıcaklıkta adyabatik sıcaklık yaklaşık olarak 1260  C'a ulaşmaktadır fakat sıvı/katı oranı 1.4'e ulaşır. Bu da reaksiyonun geçiş sıvısı ile gerçekleştiğini ve porozitenin azalacağını gösterir. Özetle Cu ile SHS prosesinin devamlılığının zor bir süreç olduğu ve beklenmedik sonuçlara yol açabileceği n görüsüne ulaşılabilir.



şekil 3.9 : a) Eklenen %Cu molar miktarına karşı adyabatik sıcaklık ve b) Sıvı/Katı oranı

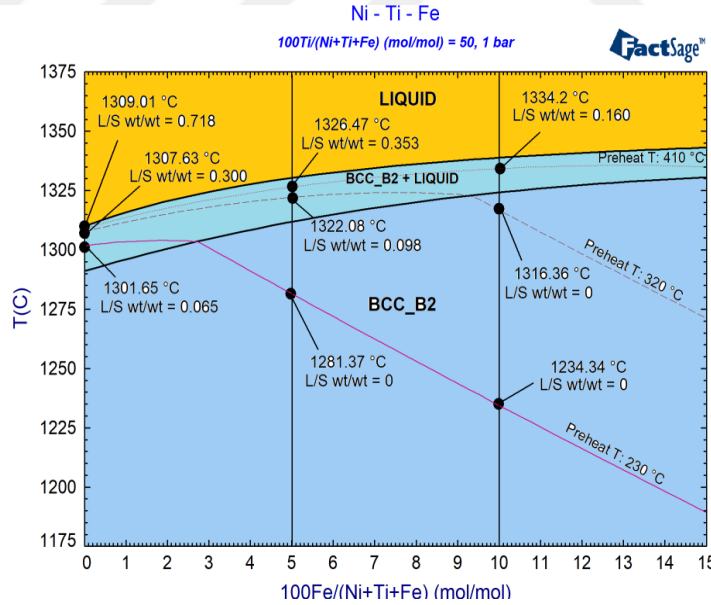
NiTi (B2) için hesaplanan $\Delta H_{(298\text{ K})}/\Delta C_{p(298\text{ K})} > 2000$ koşulu bu alaşım için de kontrol edilmiştir çünkü adyabatik sıcaklıklar oldukça dūřktr. Yine Cu'nun ayrı bir intermetalik oluşturması engellenerek B2 yapısına girmesi için zorlanmıştır. Modelleme sonunda B2 kafesinde Ni:Ti:Va, Ti:Cu:Va bölgelerinin kararlı olduğu görülmüştür. Deęerler $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ ile $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$ aralığında lineer değişmiştir. $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{10}=1068,4$; $\text{Ni}_{35}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{15}=927,9$; $\text{Ni}_{30}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}=781,3$; $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}=628,3$ değerlerine ulaşılmıştır. Yani artan bakır reaksiyonun ilerlemesini zorlaştırır ve sistem daha yüksek n sıcaklıklara veya uzun tetikleme sürelerine ihtiyaç duyar.

3.5 NiTi-Fe stne Termodinamik Benzetimler

SGTE 2017 veritabanı kullanılarak Gibss Enerji Minimizasyonu ile NiTi-Fe 2li Pseudo faz diyagramı çizilmiş, titanyum (50 at.) sabit tutulmuş, toplam 50 (at.) olacak şekilde nikelin yeralan pozisyonuna demir geçecek şekilde hesaplama

yapılmıştır ve üstüne adyabatik sıcaklıklar yerleştirilmiştir (Şekil 3.10). Sistemin herhangi bir noktasında Ni, Ti ve Fe toplamı 100 etmektedir. Yapılan çalışmada literatüre oldukça yakın sonuçlar elde edilmiştir. Factsage yardımıyla hesaplanan faz diyagramlarında 300 °C üstünde Fe'nin NiTi içinde tam çözünür durumda olduğu görülmüştür. Literatürden en büyük fark eklenen Fe'nin liküdüs noktasını arttırmasıdır. Diğer bölgeler oldukça yakındır. Bölüm 2.2'de açıklandığı üzere NiTi-Fe 3lü ve NiTi-Fe Pseudo 2'li faz diyagramları da tam olarak modellenememiştir, literatürdeki deneysel çalışmalarda da büyük eksiklikler göze çarpmaktadır. Hesaplamalar artan eğimli liküdüs sıcaklıkları vermiştir.

Deneysel bölümdeki çalışmalarda nikel yerine geçen %5 Fe ve %10 Fe atomik oranlarıyla çalışılmıştır ve görüleceği gibi %5 Fe içeren B2 kafesinin 230 °C'da SHS yöntemi ile üretilmesi zordur çünkü sıvı oluşmamaktadır ve adyabatik sıcaklığı nispeten düşüktür. Yani reaksiyon aniden durabilir. B2 kafesinin %10 Fe içermesi durumunda işlem daha da zorlaşmaktadır, hatta ön sıcaklığın 320 °C'da çıkartılması durumunda bile yetersiz gelebilmektedir. 410 °C ön sıcaklıkta ise 2 oran içinde sıvı bölgesine girilmekte ve reaksiyon kolay ilerlemektedir. Detayları deneysel bölümde açıklanacaktır fakat reaksiyonun ilerleyişinin zor olacağı ön görüşüyle tetikleme teli devamlı devamlı olarak açık bırakılmıştır.



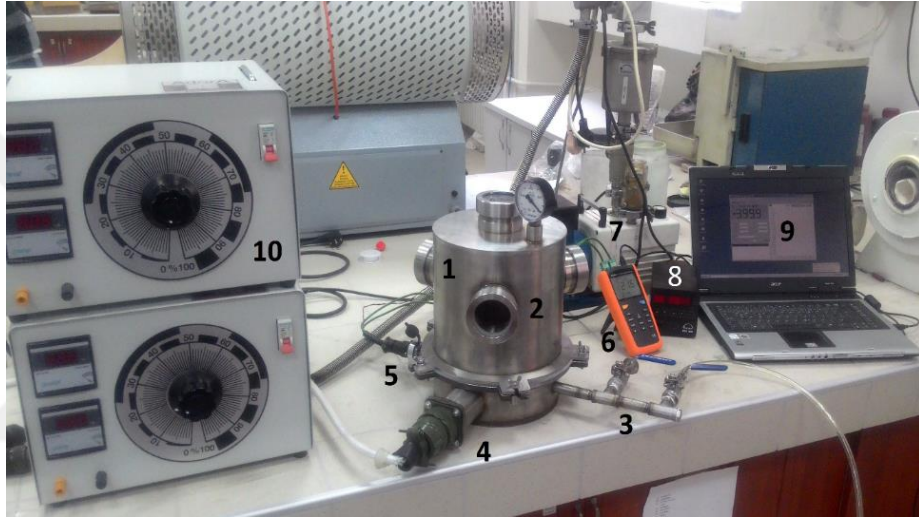
Şekil 3.10 : NiTi-Fe 2'li pseudo faz diyagramı üstüne yerleştirilmiş ön sıcaklığa karşı adyabatik sıcaklıklar.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Deneylerde Kullanılan Ekipmanlar

Yanma Sentezi ile ŞHA üretimleri için kurulumunu tamamladığımız deney düzeneği Şekil 4.1'de ayrıntısıyla gösterilmektedir. Deneylerin tümü tez esnasında tasarlanan reaktörde gerçekleşmiştir.

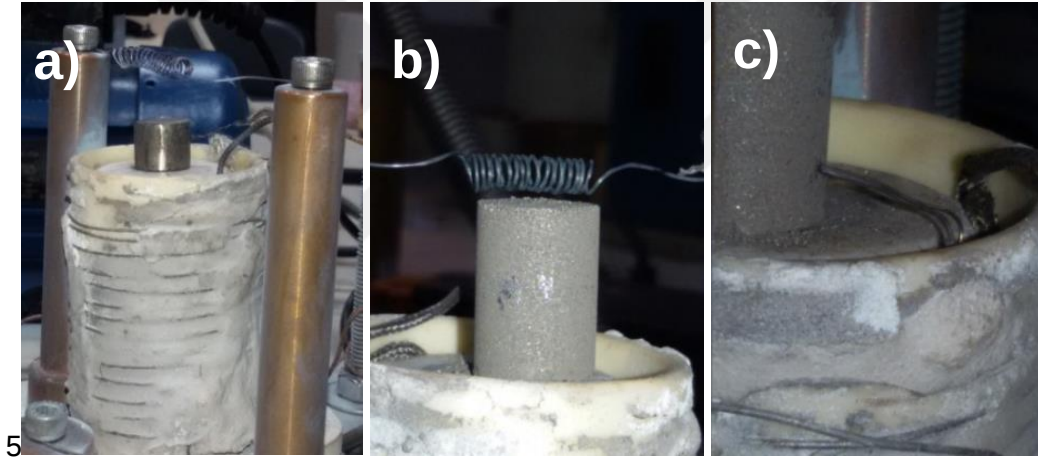


Şekil 4.1 : Yanma Sentezi ile ŞHA üretimi için kurulumu tamamlanmış deney düzeneği 1) Reaktör 2) Kuvartz gözlem camı 3) Vakum ve Ar gaz giriş vanaları 4) Elektrot güç besleme konektörü 5) Termociftler ve aydınlatma için güç ve veri konektörü 6) Termociftler için dijital okuyucu 7) Vakum cihazı 8) Dijital vakum ölçer 9) Gözlemlerin ve verilerin kaydedildiği bilgisayar 10) Elektrotlara güç sağlayan varyaklar.

Deneyisel çalışmalarda özel üretim çift valfli reaktör (1) içerisindeki ortam basıncı vakum pompası (7) vasıtasıyla düşürüldükten sonra yüksek safiyette argon ile doldurulabilmektedir. Reaktör içerisinde bulunan, ön ısıtma ve yanma reaksiyonun başlaması için gerekli direnç telleri, iki farklı varyak (10) tarafından analog olarak kontrol edilmektedir. Ayrıca, içerideki sıcaklık değişimleri iki adet termokupl ile ölçülebilmekte ve bilgisayar yardımıyla sıcaklık profili kayıt edilebilmektedir (6 ve 9). Gerekli olması halinde reaktörün iç aydınlatılması sağlanmıştır. Çok düşük iç basınç değerlerini gösterebilen dijital vakum kontrolörü (8) haricinde, reaktör tepesinde bir adet de analog basınç göstergesi mevcuttur. Reaktörde gözlem için dört adet saf silika (SiO_2) cam pencere (2) bulunmaktadır. Bu sayede numune pozisyonu ve

reaksiyon olayları takip edilebilmekte, aksiliklerin önüne geçilebilmektedir. Reaksiyon sonucu oluşan yanma ilerlemesi kamera çekimi ile izlenebilmektedir.

Reaktörün iç görünüm detayları Şekil 4.2 (a-c) de verilmektedir. Numunelerin ön ısıtma işlemlerinin gerçekleştirilebilmesi için, 120 mm yükseklik ve 54 mm çaplı bir alümina potanın çevresine yaklaşık 4 milimetre aralıklarla toplam 20 sarımlık Ni-Cr (Kantal A) tel sarılmıştır. Numuneler bu pota içerisine yerleştirilmiş seramik bir kaidenin üzerine konmaktadır (Şekil 4.2a). Varyak sayesinde potanın sıcaklığı değiştirilebilmekte (700 °C'a kadar) ve termoçift ile sıcaklık ölçümü yapılabilmektedir. Kaide üzerine yerleştirilmiş numunenin yaklaşık birkaç milimetre üzerinde yaklaşık 20 sarımlı tungsten (W) tel mevcuttur (Şekil 4.2 b). Bu tel, ön ısıtılmış numunenin yanma reaksiyonun gerçekleşmesini sağlayan başlangıç sıcaklığını (tetikleme) vermektedir. Sıcaklık ölçümleri için termoçiftler numunenin alt ve orta kısmına yerleştirilmektedir (Şekil 4.2 c).



Şekil 4.2 : Reaktörün iç görünüm detayları a) genel iç görünüm b) peletlenmiş numune ve tungsten reaksiyon direnci c) termoçift yerleşimi.

4.2 Deneylerin Yapılışı

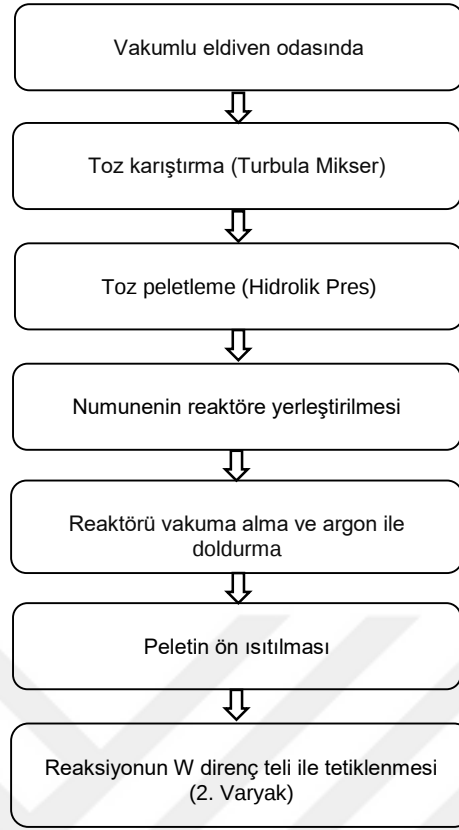
Deneylerde argon eldiven odasında (glove box, Şekil 4.3 a. elementel tozlar istenilen miktarlarda hassas tartıda tartılarak (0.001 g, Sartorius) bir cam kaba konmaktadır. Tozları karıştırmada kullanılan, sızdırmazlık özelliğine sahip 150 gram toz karışımı alabilen ve 250 ml. hacimli bu cam kap Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Bu sayede tozlar yüzeye tutunmamaktadır. Argon eldiven odasından çıkartılan cam kaplar ayrıca sızdırmaz özellikli kilitli poşete korunmakta ve bu şekilde karıştırma yapılmaktadır. Peletlenme esnasına kadar cam kutular poşetinden dahi çıkartılmamaktadır. Turbula karıştırıcıda (Şekil 4.3 c) farklı sürelerde (3-17 saat) karıştırıldıktan sonra tozlar, bir kalıp (Şekil 4.3 d) içerisine konarak yaklaşık hidrolik

pres cihazında (MSE Mp-0710 10 Ton) yaklaşık 65-70 MPa basınç altında peletlenmektedir. Yaklaşık 11,75 mm çapında ve gramajına göre farklı uzunluklarda hazırlanan numuneler Şekil 4.2 a da görüldüğü gibi yerleştirilmektedir. Reaktör üst kapağı kapatıldıktan sonra numune içerisindeki Ti, Ni ve Fe gibi oksijene afinitesi yüksek elementel tozların ön ısıtma, yanma reaksiyonu ve sonrasındaki oksidasyonunun önlenmesi için reaktörün iç basıncı yaklaşık 5×10^{-3} atm.'e kadar (2 defa) düşürülmektedir. Daha sonra sisteme %99.999 saflıkta argon gazı verilerek iç basınç tekrardan 1 atm.'e çıkarılmaktadır. Bu sayede argon atmosferi altında ve çok düşük oksijen basınçlarında deney yapılabilmektedir. Numune üzerindeki tungsten tel akım verilerek tetiklenmekte, böylelikle yanma reaksiyonu numunenin yüzeyinden başlatılmaktadır. Yukarıda belirtilen adımlara ait akış çizelgesi Şekil 4.3'te verilmektedir.

Bütün deneyler; 720p çözünürlükte, 60 kare/sn hızla kayıt edilmiştir. Görüntülerin net olması için polarize filtre kullanılmış ve W telinin parlamasını önlemek için cam önüne blokaj koyulmuştur. Bu sayede tetikleme, ilerleme ve toplam süreler kayıt edilmiş ve termočiftlerin kontrolü sağlanmıştır.



Şekil 4.3 : Numune hazırlamada kullanılan aparatlar. a) vakum eldiven odası, b) cam toz karıştırma kabı, c) turbula mikser, d) pelet kalıbı, e) hidrolik pres.



Şekil 4.4 : ŞHA yanma sentezi akış şeması.

Deneyler temel olarak iki kısımda toplanmıştır. “Ön deneyler” ve “deneyler”. Ni-Ti ve Ni-Cu için sadece ön deneyler; Ni-Ti-Cu ve Ni-Ti-Fe sistemleri için ön deney ve deneyler gerçekleştirilmiştir. Ön deneyler laboratuvarında hâlihazırda mevcut elementel Ni, Ti, Cu ve Fe tozlarıyla birkaç defa gerçekleştirilmiş fakat tezde yer verilmemiştir. Bu aşamada sistem optimize edilmiş ve yeni tozlar kullanılmadan önce karşılaşılabilecek sorunlar öngörülmüştür. Ön deneyler sayesinde;

- Ön sıcaklık ve ısıtma hızı
- Karışım süresi
- W (Tungsten) telin tetikleme süresi, tel-numune pozisyonu, tel sarımı vs
- Peletleme etkisi gibi parametreler belirlenebilmiştir.

İkinci kısımda ise tamamen yeni tozlarla, ön deneyler sonucu belirlenen parametreler kullanılarak, uygun değer koşullarda Ni-Ti-Cu ve Ni-Ti-Fe sistemleri çalışılmıştır.

4.3 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler ve Morfolojisi

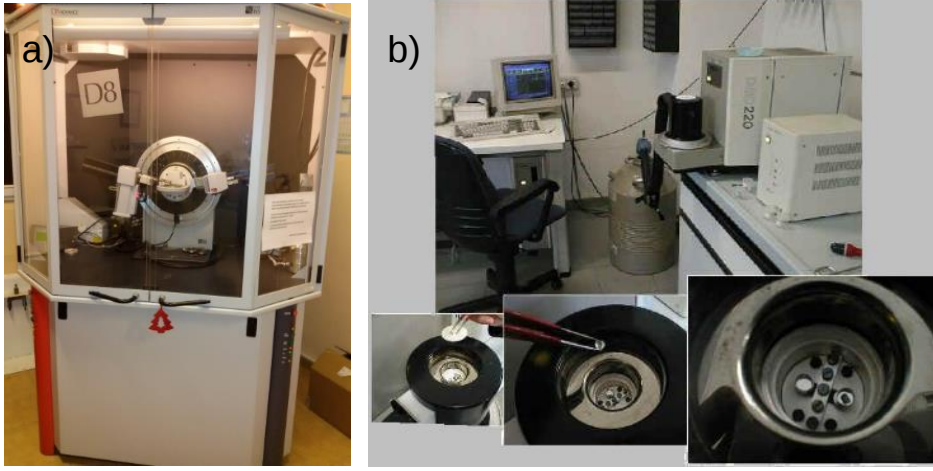
Deneyler için kullanılan yeni ve yüksek safiyetteki tozlara ait marka, saflık ve boyutlar Çizelge 4.1’de verilmektedir. Ancak, bu tozlar kutusundan yeni açıldığı için morfolojik özellikleri için ayrıca bir çalışma yapılmamıştır.

Çizelge 4.1 : Deneylerde kullanılan elementel tozların özellikleri.

Element	Marka	Safiyet	Morfoloji
Ni	Alfa Aeser	> 99.9	3-7 μm , dendritik
Ti	Alfa Aeser	> % 99.9	-150 mesh (<106 μm), küresel
Cu	Alfa Aeser	> % 99.9	10 μm , küresel
Fe	Alfa Aeser	> % 99.9	<10 μm , küresel

4.4 Karakterizasyon için Kullanılan Cihazlar

Elde edilen numuneler karakterizasyon öncesi elmas veya silisyum karbür kesici disklerle istenilen boyutlarda getirilmiştir. Karakterizasyonda XRD analizleri için Bruker™ D8 Advance X-Işınları Difraktometresi kullanılmıştır. Bazı numunelerin XRD analizleri İtalya’da Panalytical XRD (Philips) cihazında oda sıcaklığında ve 150 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ve ısı akışı dönüşümlerinin incelenmesi için yaklaşık 50 mg numuneler hazırlanıp DSC cihazında (İtalya) (Differential Scanning Calorimetry, Seiko 220 C) 10 °C/dk ısıtma hızında -100 ve 150 °C aralığında ölçümler yapılmıştır. (Şekil 4.5 a-b). Bu sayede farklı sıcaklıklarda oluşan faz dönüşümlerinin başlama ve bitiş sıcaklıklarının yanı sıra ile soğuma esnasındaki faz geri dönüşüm sıcaklıkları bulunabilmektedir. Sabancı Üniversitesi SUNUM’da kesit alınmış ve metalografik süreçten geçmiş numunelerin içyapıları JEOL JIB-4501 MultiBeam Focused Ion Beam- Scanning Electron Microscope (FIB-SEM) ile görüntülenmiş hem SEM görüntüsü hem de EDS analizleri yapılabilmektedir. Ayrıca bazı numunelerden FIB ile ince kesit alınarak TEM analizine hazırlık yapılmıştır.



Şekil 4.5 : a) Bruker™ D8 marka XRD b) Seiko 220 C marka DSC.

Sabancı Üniversitesi SUNUM 'da TEM analizleri için JEM ARM 200CF (Jeol LTD, Tokyo/Japon) cihazı kullanılmıştır. Analizlerde taramalı-TEM modülü (STEM), karanlık ve aydınlık alan görüntülemesi, kimyasal analiz ve haritalama için STEM-EDX modülünden yararlanılmıştır. Analizlerde 200 keV'de elektronlar hızlandırılmış, 2Å'luk açıklıktan gönderilmiştir. Uç akımı 700 pA olarak seçilmiştir. Seçilmiş difraksiyon bölgesi analizinde kamera uzunluğu 30 cm'dir.

4.5 Deneysel Sonuçları ve İrdelemeler

Deneylerde genel olarak şu parametrelere dikkat edilmiştir:

- Yüksek safiyetteki tozlar tamamen argon atmosferinde hazırlanmış ve karıştırılmıştır.
- Isıtma hızları 2 kata kadar arttırılmıştır, sistem olabildiği kadar yakın ısıtma hızları ile çalışılmıştır.
- Turbula mikserde cam şişede ZrO_2 seramik bilyalarla birlikte 12 saat karıştırma süresi uygulanmıştır.
- Oksitlenme ve nemin mümkün mertebe önüne geçebilmek için peletleme işleminden hemen sonra deneyler bekletilmeksizin gerçekleştirilmiştir.
- W telinin her deney için sabit miktarda sarılmasına, aynı uzunlukta ve kalınlıkta olmasına ve yakın miktarda güç kullanılmasına karar verilmiştir (650-700 watt).
- 230 °C daha altında bir ön sıcaklığın özellikle alaşımlı numunelerde kullanılmamasına karar verilmiştir.
- W telinin numuneyi ön sıcaklık harici ısıtmasını engellemek amacıyla W teli kontrol eden varyağın sabit voltaj-akım değerinde olması sağlanmıştır.

- Reaksiyon ilerleyişini net olarak görebilmek ve sonraki karakterizasyon işlemleri için her numune başına her set için 9-10 g toz karışımı kullanılması sağlanmıştır.

4.5.1 NiTi-Cu sistemi deneyleri

NiTi-Cu sistemi deneyleri üretilen malzeme grubu içinde en geniş oranlarda çalışılan malzeme grubu olmuştur. NiTi'nin Cu ile alaşımlanmasına %10 atomik oranla başlanmış ve 5'er 5'er arttırmayla %25 'e kadar çıkılmıştır. NiTi-Cu fazının %100 stokiometriyi koruması için artan bakır oranı kadar nikel azaltılmıştır. Bütün numuneler silindirik formatta 11,75 mm çapa sahip olacak şekilde, yakın kütleli miktarlarda ve 65-70 MPa ile preslenmiştir.

Bakır ile yapılan deneylerde artan bakır oranı ile ilerlemenin zorlaştığı gözlemlenmiştir. %10 bakır oranında W tel açıldıktan kısa süre sonra reaksiyon kendi kendine hızla ilerlerken artan bakır oranlarında ilerleme hızı yavaşlamaktadır.

%10 ve üstündeki Cu oranlarda reaksiyonun başlaması ardından W telin kapatılması halinde reaksiyonun ilerleyemediği görülmüştür. Bu sebeple reaksiyon süresinde %10 ve üstündeki bakır oranlarında üretilen numunelerde W teli olabildiği kadar açık bırakılmıştır. Bunun sonucunda reaksiyon ürünlerinde düşük ön sıcaklıklarda bile porozite ciddi miktarda azalmaktadır. %20 ve %25 Cu içeren numunelerde beklenenin aksine yüksek ön sıcaklıklarında (~400 °C) çökme azalmakta ve porozite yok olmaktadır. Burada W telinin açık kalma süresi de önem kazanır. Bu durum bakırlı numunelerde sonucunda ortaya çıkmış farklı bir sonuçtur.

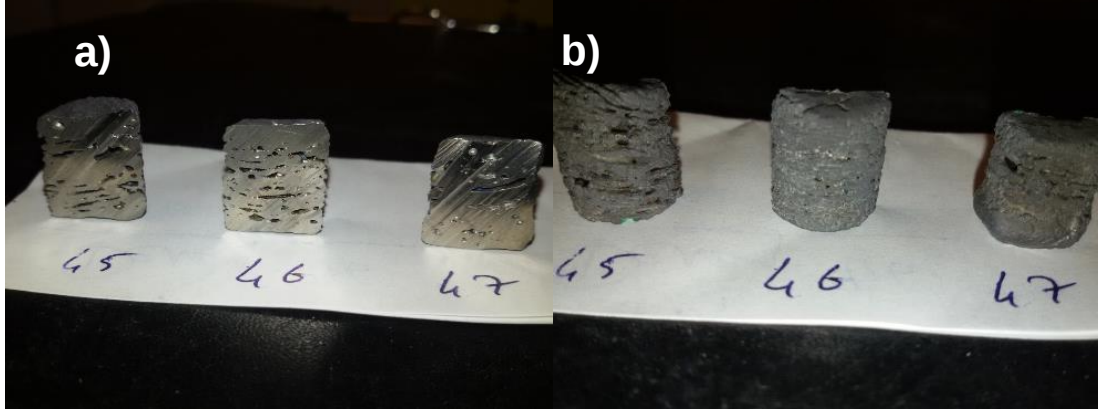
Geleneksel NiTi üretiminde bu sonucun tam tersi gözlemlenmektedir. Düşük ön sıcaklıklarda porozite oluşmaktadır çünkü reaksiyon tetikleme sonrası rahat ilerler fakat %20-%25 (at.) Cu üretiminde düşük sıcaklıklarda kısa tetikleme süresiyle ilerleme ve katı hal difüzyonu sonucu ürün oluşumu mümkün değildir, tetik teli açık bırakılmalıdır, bu da poroziteyi azaltır. Aynı zamanda tetikleme süresinin uzun olması ısı işlem etkisi yapmasıyla homojenlik sağlanmaktadır. Üretilen numunelerin görüntüleri ve makro arayüzeyleri Şekil 4.6-4.11 arasında gösterilmiştir. Çalışılan numunelerin genel özellikleri Çizelge 4.2'da listelenmiştir.

Üretilen numunelerde HD kamera görüntülerinden tetikleme, ilerleme ve toplam süreler hesaplanmıştır. Reaksiyonun ilerleme süresi ve tetikleme süreleri toplamı toplam süreye eşit olmak zorunda olmadığına dikkat edilmelidir. Yani tetikleme içinde reaksiyon başlamış olabilir. Bu yüzden ayrıca toplam süre de verilmiştir.

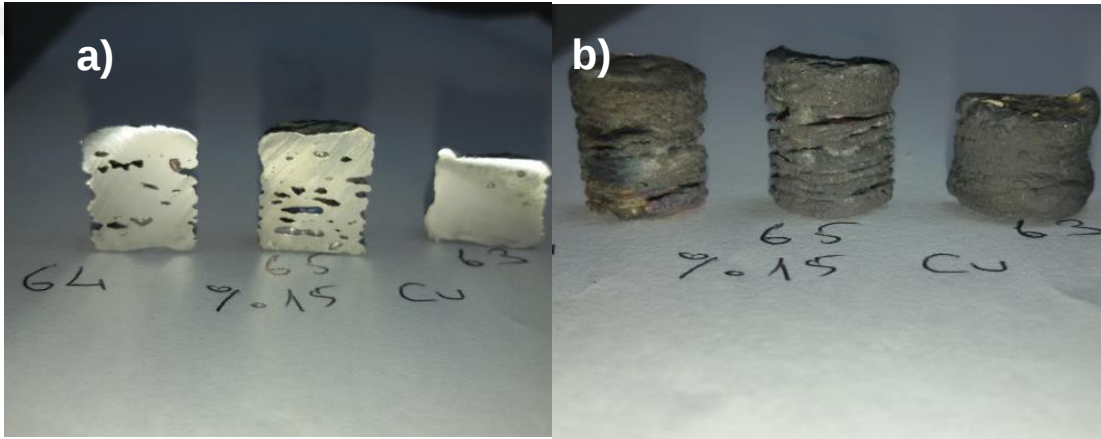
Çizelge 4.2 : Bakır ilaveli numunelerin deney parametreleri.

Numune	Kompozisyon (%at)	Yükseklik (mm)	Kütle (g)	Tetikleme ve Reaks. İlerleme Süresi (sn)	Toplam Süre (sn)	Ön Sıcaklık (°C)
d45	10 Cu	15.65	8.2	8,25/6,5	8,25	230
d46	10 Cu	15.78	8.3	4,5/3	4,5	320
d47	10 Cu	15.60	8.2	3/1,4	3	410
d64	15 Cu	15.70	8.4	14/9,6	15,6	230
d65	15 Cu	15.63	8.5	9/6	9,5	320
d63	15 Cu	15.56	8.6	6,75/2,25	6,75	410
d48	20 Cu	15.70	8.4	29,5/24,3	29,5	230
d49	20 Cu	15.35	8.4	18,5/24	25	320
d50	20 Cu	15.55	8.6	6,6/13,1	15	410
d58	25 Cu	15.54	8.6	35/25	35	230
d59	25 Cu	15.52	8.6	20,5/19,5	23	320
d60	25 Cu	15.50	8.6	20/18	24	410

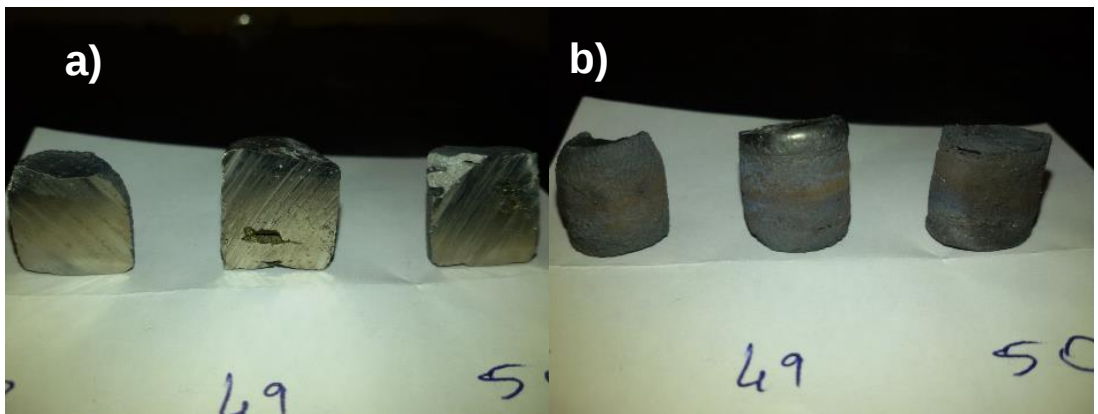
Reaksiyonların çoğu tamamlanana kadar geçen süre boyunca tetikleme teli açık bırakılmıştır. Görüldüğü gibi bakır oranı arttıkça reaksiyonun ilerleme hızı düşmüştür. Ön sıcaklık ise bunu arttırmıştır. En düşük süre 3 sn ile %10 bakır içeren ve 410 °C'da üretilen numunede en yüksek süreye ise 35 sn ile %25 bakır içeren ve 230 °C ön sıcaklığa sahip numunede ulaşılmıştır. Bunun nedeni eklenen bakırın reaksiyonun ilerlemesi için gerekli olan entalpiyi düşürmesidir. Termodinamik incelemeler bölümü Şekil 3.9'da da görüldüğü gibi artan bakır oranıyla birlikte adyabatik sıcaklıklar düşer. Literatürde reaksiyonun kendi kendile ilerlebilmesi için $\Delta H_{(298\text{ K})}/\Delta C_{p(298\text{ K})} > 2000$ olması gerektiği belirtilmiştir (J. J. Moore, Yi, H. C., 1990). Factsage ile yapılan hesaplamalarda NiTi CEF'e göre 1335 olarak hesaplanmıştır. Bakırlı numunelerde ise %10, %15, %20 ve %25 için sırayla 1068,4; 927,9; 781,3; 628,3 bulunmuştur. Bu nedenle eklenen bakır ile reaksiyonun kendi başına ilerleme ihtimali düşer. Deneysel çalışmalar da artan reaksiyon ilerleme süreleriyle bu durumu ispatlamaktadır.



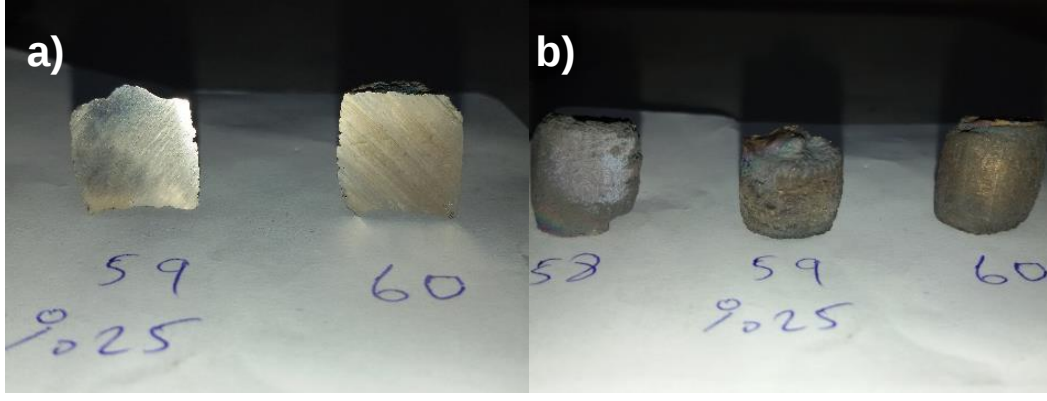
Şekil 4.6 : %10 Cu içeren NiTi-Cu numunelerinin a) arayüzey ve b) yüzey makro görüntüleri. Sırayla 230, 320, 410 °C.



Şekil 4.7 : (a-b). %15 Cu içeren NiTi-Cu numunelerinin a) arayüzey ve b) yüzey makro görüntüleri. Sırayla 230, 320, 410 °C.

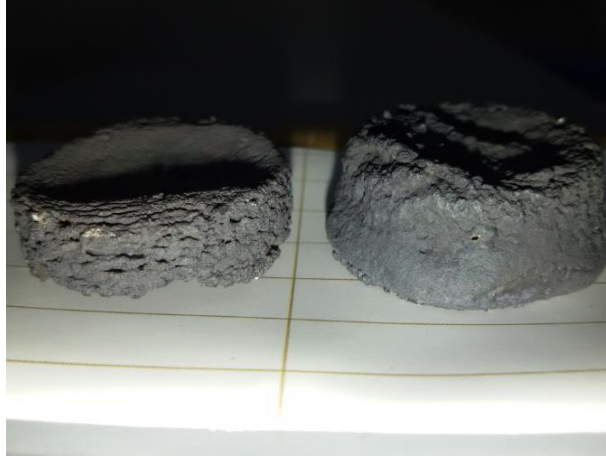


Şekil 4.8 : %20 Cu içeren NiTi-Cu numunelerinin a) arayüzey ve b) yüzey makro görüntüleri. Sırayla 230, 320, 410 °C.



Şekil 4.9 : %25 Cu içeren NiTi-Cu numunelerinin arayüzey ve yüzey makro görüntüleri. Sırayla 230, 320, 410 °C.

11,75 mm çapında üretilen ürünler harici büyük boyutta da çalışmalar yapılmıştır. İlk yapılan çalışmalarda %10 Cu ilaveli, 24 mm çap, 10,25 mm ve 14,18 mm yükseklikte peletler üretilmiştir. Literatürde benzer bir çalışma daha önce yapılmamıştır. Burada amaç, genel makro morfolojinin görümesi, ilerleyiş davranışının saptanmasıdır. Peletler başarıyla sentezlenmiş ve küçük boyutlu çalışmalara benzer yapılar gözlemlenmiştir. Şekil 4.10'da görüldüğü üzere düşük ön sıcaklıkta (320 °C) sentezlenen numune de yer yer dairesel yanma ilerlemesi çizgileri görülürken, daha yüksek sıcaklıkta (410 °C'da) sentezlenen numune de daha yoğun bir yapı elde edilmiştir. Bu tip yapılar özellikle biyo uyumluluk gerektiren dar bölgelerde kullanılmak için elverişli olacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.10 : Sırayla 320 °C ve 410 °C'da üretilen %10 Cu içeren numunelerin makro görüntüleri.

Yapılan dar pelet çalışmalarından sonra, yüksek numune de üretilmiştir. %10 Cu ilaveli bu numune de çap 24 mm, yükseklik ise 28 mm olarak seçilmiştir. Ön sıcaklığı 320 °C seçilen bu numunenin makro görüntüsü Şekil 4.11'de görülmektedir. Nispeten yoğun ve rijit bir yanma sentezi gerçekleşmiştir. Üst

katmanda bir miktar çökme gözlemlenmemiştir. Artan numune boyutuyla birlikte tetikleme telinden etkilenen bölgede de azalma gözlemlenmiştir. İlerleme çizgileri ise çok daha belirgin hale gelmiştir.



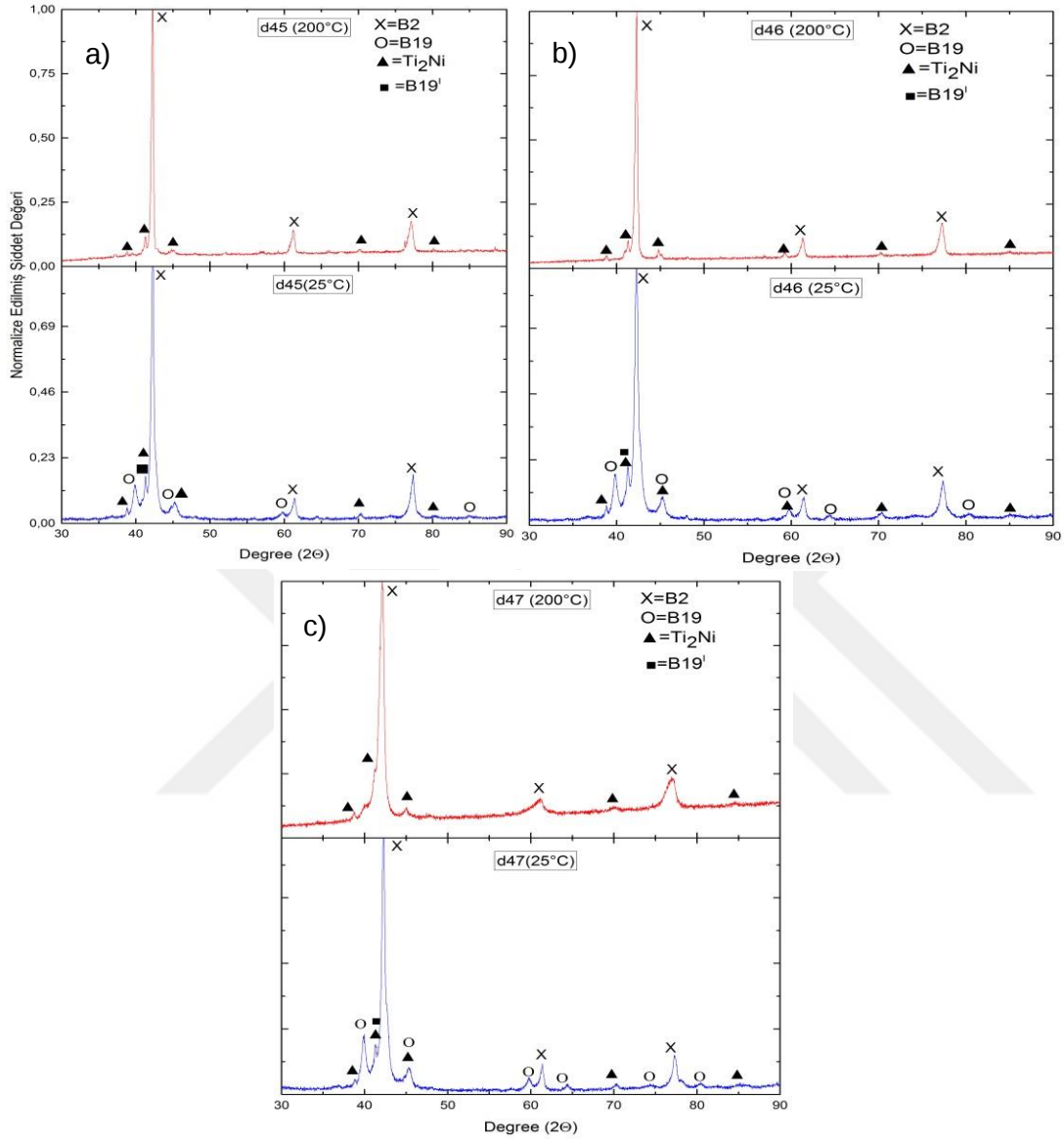
Şekil 4.11 : 320 °C üretilmiş olan %10 Cu içeren uzun numunenin makro görüntüsü.

4.5.1.1 NiTi-Cu sistemine ait XRD incelemeleri

%10 Cu içeren numunelere yapılan XRD incelemelerinde net olarak NiTi ve Cu etkisiyle ortaya çıkan ve 40° lik 2 teta açısı civarında gözlemlenen B19 martenzit fazına rastlanmıştır (Şekil 4.12 a). Ana faz B2 fazıdır. Bu çekimlere ek olarak 200 °C sıcaklıkta in-situ (yerinde) XRD çekimleri yapılmış ve fazların değişimi incelenmiştir. Şekil 4.12 b'de görüldüğü üzere 40,1° açıda gözlemlenen B19 martenzit fazı, yüksek sıcaklıkta B2 yapısına dönüşerek yok olmuştur. 41,1°, 44,09°, 45,1°de gözlemlenen $Ti_2(Ni,Cu)$ ve B19' piklerinin bir kısmı kaybolmuştur, kaybolmayanlar ise şekil hafıza özelliği göstermeyen $Ti_2(Ni,Cu)$ çökeltileridir. B19' ile Ti_2Ni fazları üst üste binmekte ve tam ayırt edilememektedir. Bu durum 4.5.1.4 bölümünde TEM analizlerinde araştırılacaktır. Yine Ni_3Ti ($(NiCu)_3Ti$) fazı Ti_2Ni fazıyla ~45° civarında üst üste binebilmektedir. $(NiCu)_3Ti$ fazı SEM analizlerinde (Bölüm 4.5.1.3) kısmında doğrulanmıştır.

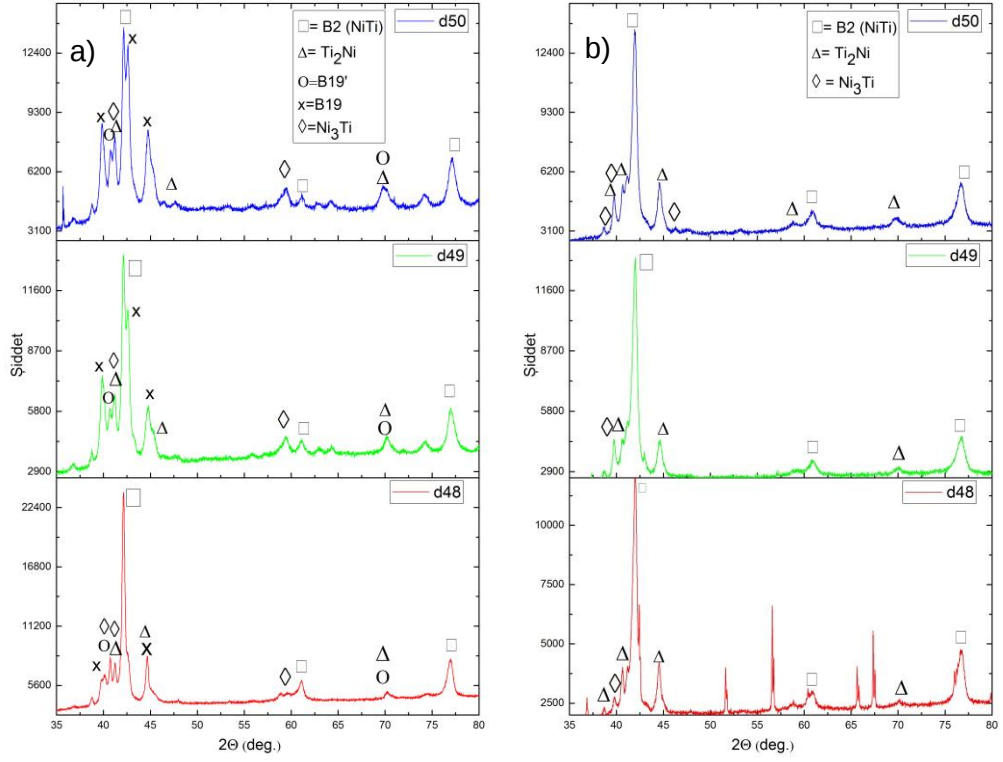
Ti_2Ni gibi ikincil fazlar ark melter ile üretilen numunelerde de görülebilmektedir. Sonuç olarak SHS üretimi ile ilk defa gerçekleştirilen bu deneylerde klasik yöntemlere yakın sonuçlar gözlemlenmiştir. Lo ve ark.'nın bulgularıyla yakın

sonuçlar elde edilmiştir. Atomik oranda %7,5 Cu ve üstündeki oranlar itibariyle B19 fazı B19' yerine gözlemlenmekte ve yanında kalıntı olarak B19' fazı oluşmaktadır. Bu fazla yüksek sıcaklıkta kaybolmuştur (Lo ve ark., 1993).



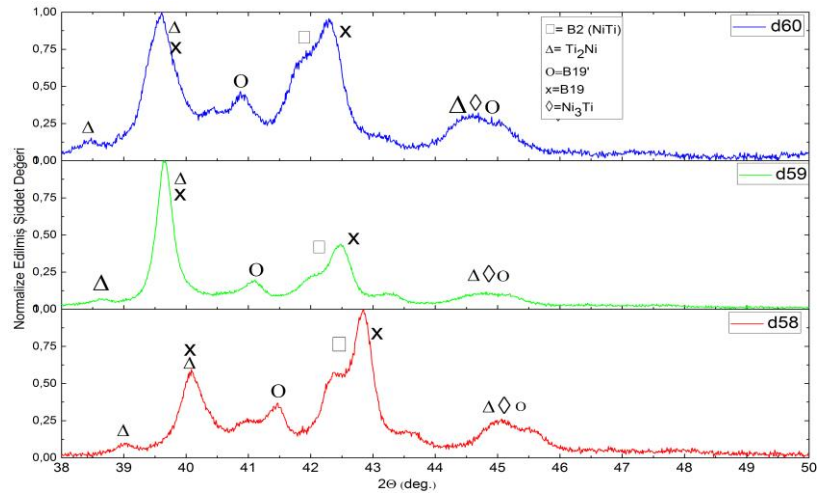
Şekil 4.12 : %10 Cu içeren NiTi numunelerinin (a) d45 b) d46 c) d47) 25 °C ve 200 °C sıcaklıkta in-situ XRD paternleri.

%20 (at.) Cu içeren numunelerde 39-42° arası piklerde (B19, B19' ve Ti_2Ni) artış mevcuttur. 200 °C sıcaklıktaki yerinde XRD çalışmasında kalıntı B19 ve B19' martenzit ve Ti_2Ni fazı görülebilmektedir. Bazı fazlar üst üste bindiği için ayırt edilememiştir. 42,7° civarında özellikle yüksek sıcaklıkta ortaya çıkan martenzit faz, 200° XRD yapısında görüldüğü üzere ters orantılı olarak yok olmuştur (Şekil 4.13). D48 nolu numunede yüksek sıcaklıklarda faz dışı kristallenmeler saptanmıştır. Bunların numune ile ilgisi yoktur. Optik bir hatadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

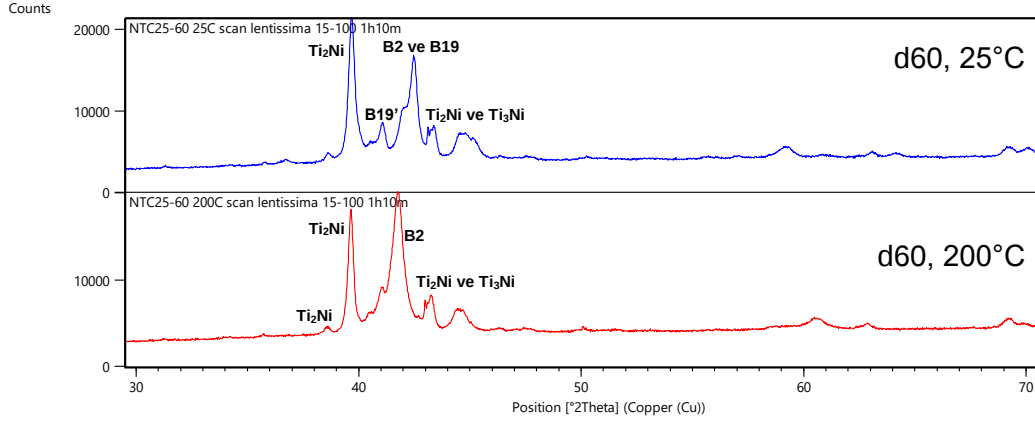


Şekil 4.13 : %20 Cu içeren NiTi numunelerinin a) oda sıcaklığı b) 200 °C sıcaklıkta in-situ XRD paternleri.

%25 Cu içeren numunelerde yine 39-45° arası piklerde B19, B19' ve Ti_2Ni fazları görülmektedir (Şekil 4.14). Bazı pikler birbiriyle üst üste geldiği için tam olarak ayırt edilememiştir fakat d60 nolu numunenin oda sıcaklığı ve 200 °C in-situ XRD sonucu Şekil 4.15'de gösterilmektedir. B2 ve B19 üst üst geldiği için yüksek sıcaklıkta B19 yok olmuş, yine 41,1° civarında oluşan B19' fazı B2 fazına dönüşmüştür. Azalan nikel oranı nedeniyle güçlü bir Ti_2Ni oluşumu göze çarpmaktadır.



Şekil 4.14 : %25 Cu içeren numunelerin oda sıcaklığındaki XRD spektrumları.



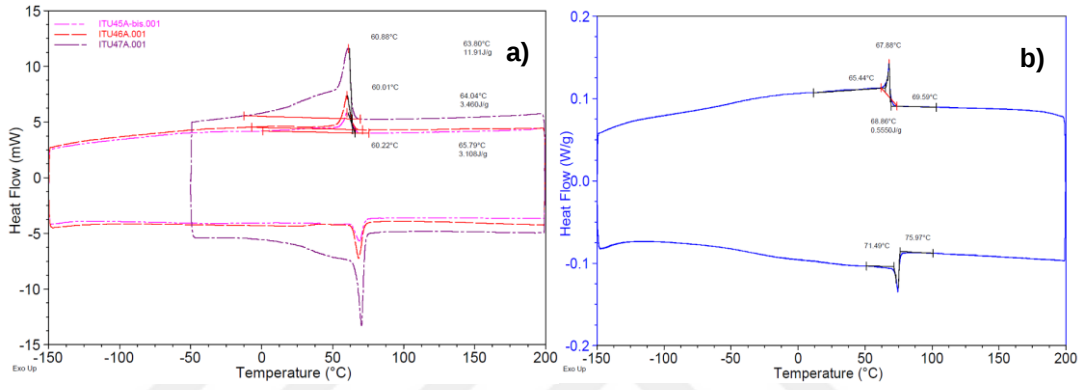
Şekil 4.15 : a) d60 nolu numunenin oda sıcaklığı ve b) 200 °C sıcaklıkta in-situ XRD paternleri.

XRD analizlerinden fark edileceği üzere artan bakır ile $Ti_2(NiCu)$ fazı artmıştır çünkü B2 yapısı içine Cu girememektedir, bu da ikincil intermetaliklere neden olmaktadır. Bunun yanısı B19 fazı oda sıcaklığında bile rahatça ayrıt edilebilmektedir. Artan bakır oranı nedeniyle piklerde bir miktar genişlemeler de dikkat çekmektedir, bunun muhtemelen nedeni bakırın B2 yapısına yüksek miktar girmesi sonucunda mikrogenleme oluşmasıdır.

4.5.1.2 NiTi-Cu sistemine ait DSC incelemeleri

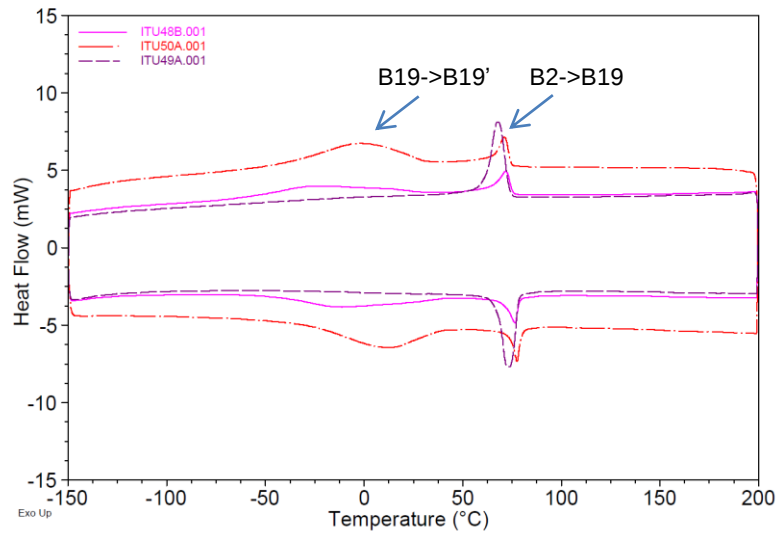
Şekil 4.16 a'da %10 Cu içeren numunelerin DSC analizleri yapılmıştır. %10 Cu içeren NiTi alaşımlarında B19→B2 dönüşümü gözlemlenmiştir. Dönüşüm bölgelerinin birbirine yakınlığı dikkat çekmektedir. Numunelerde B19 ve B2 fazlarının maksimumları arasında; 240, 330, 410 °C ön sıcaklar için yaklaşık Ap 68,5 ve yaklaşık Mp 60,1 bulunmuştur. As-Mf arasında ise sırayla 6,1, 7,6 ve 8,9 °C fark görülmüştür. Yani histerisiz eğrileri arasında maksimum 2,9 °C fark vardır. En yüksek martenzitik dönüşüm entalpisi en yüksek sıcaklıkta üretilen numune de saptanmıştır (11,9 J/g). Numunelerde aynı miktarda bakır olması sebebiyle ciddi bir farkın oluşmaması ve histerisizin benzer olması beklenen bir sonuçtur (Yuan, Zhang, Chung, ve Zhu, 2006). Oluşan farkın alınan miligram seviyesinde kesilen kısımda bulunan kompozisyon farklılıklarından veya ön sıcaklık yüzünden reaksiyonun hızının değişmesi nedeniyle ortaya çıkan mikro düzeydeki hatalardan veya değişen kristalit boyutundan olduğu düşünülmektedir. Özellikle d47 nolu yüksek sıcaklıkta üretilen numunede görülen B2→B19→B19' dönüşümünün daha net görülmesinin nedeni düşük miktarda mikro düzeyde hatalar ve nispeten daha büyük kristalit boyutu olabilir (Ryklina, Polyakova, ve Resnina, 2022; Školáková ve ark., 2017).

%15 (at.) Cu içeren numunelerden XRD analizleri sonucunda sadece d64 nolu numuneye DSC analizi yapılmasına karar verilmiştir. Buna göre numune de ısıtma evresinde 71,5 °C’da B19->B2 dönüşümü başlarken soğutma çevriminde 69,6 °C civarında B2->B19 dönüşüm tespit edilmiştir (Şekil 4.16 b). Dönüşüm sıcaklıklarında düşük oranlı Cu’lu numunelere göre artış mevcuttur. %10 ve %15 (at.) Cu içeren numunelerin hepsinde 2li dönüşüm görülmeme nedeni DSC’nin B19->B19’ dönüşümü esnasında ortaya çıkan düşük enerjiyi algılayamaması olabilir. Literatürde dönüşümün net anlaşılması için elektriksel direnç ölçüm yöntemleri önerilmiştir (Nespoli ve ark., 2011).



Şekil 4.16 : a) %10 Cu içeren d45, d46, d47 nolu ve b) %15 Cu içeren d64 nolu numunelerin DSC analizi.

%20 Cu içeren NiTi numunelerinin DSC analizi Şekil 4.17’de görülmektedir. Artan bakır oranıyla birlikte bakırda görünen B19’ martenzitik fazı yanında B19 yapısı da etkinlik kazanmıştır. 2 numunede düşük entalpili çift dönüşüm gözlemlenirken (d49 ve d50), bir numunede yüksek entalpili tek bir değişim görülmüştür.



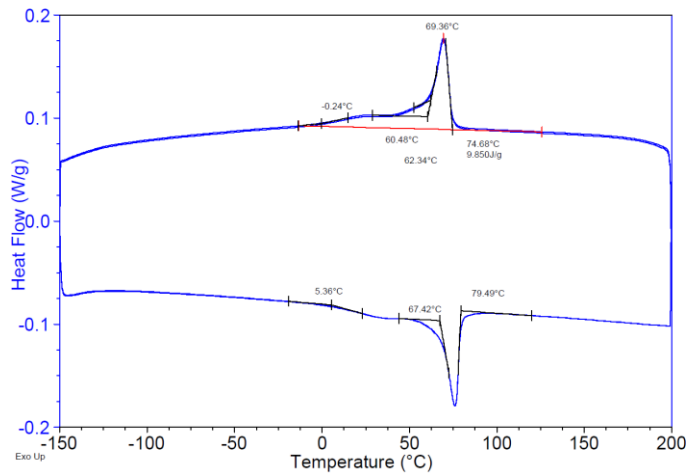
Şekil 4.17 : %20 Cu içeren d48, d49, d50 nolu numunelerin DSC analizi.

Diğerinde ise XRD analizlerinde de B19' yüksek miktarda artış görülmektedir. En şiddetli martenzitik dönüşüm d49 nolu 410 °C ön sıcaklıkta üretilen numune de gözlemlenmiştir. Üstte açıklandığı gibi bunun nedeni sıcaklıkla birlikte azalan hatalar olabilir. Bir numunede B19'→B19 dönüşümü gözlemlense de DSC bu dönüşümleri iyi saptayamamaktadır. Yine üstte açıklandığı gibi elektriksel ölçüme ihtiyaç duyulmaktadır.

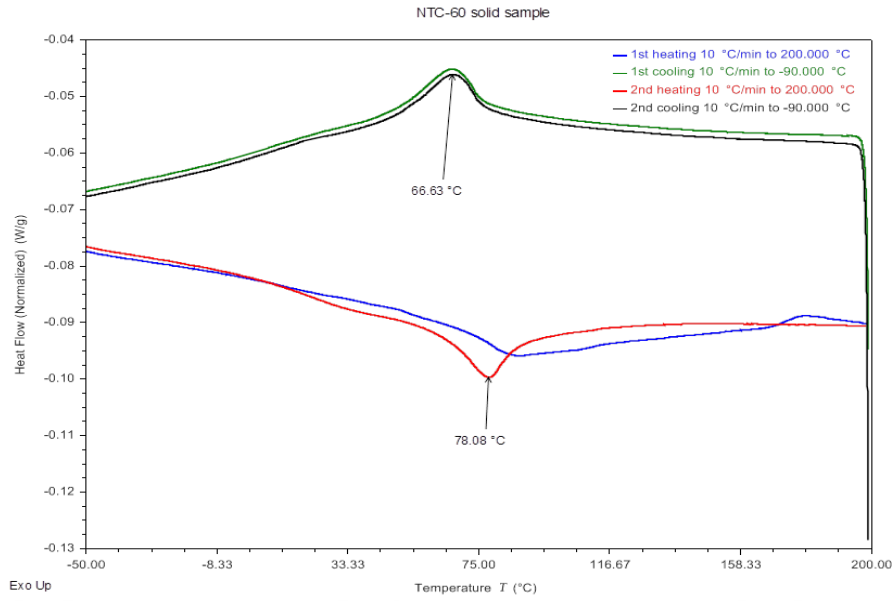
Üsteki sonuçlardan ve XRD analizlerinden hareketle en homojen olduğu düşünülen %25 Cu içeren d59 ve d60 nolu numunelere DSC analizi yapılmıştır (Şekil 4.18-4.19). Buna göre 330 °C ön sıcaklıkta üretilen d59'un Mp noktası 69,4; Ap noktası ise 71,2 °C olarak bulunmuştur. d60 nolu numunede ise Mp 66,6 °C; Ap 78 olarak bulunmuştur. Aynı orana rağmen östenit sıcaklığı yüksek çıkmıştır, bunun nedeni şekilde de görüleceği gibi 2. ısıtma evresindeki kayma olabilir. Yukarıda bahsi geçen %10 Cu içeren numunelere ait DSC sonuçları Çizelge 4.3'de, tamamı ise Çizelge 4.4 verilmiştir. Genel olarak artan bakır oranıyla birlikte Ms sıcaklığı da artmıştır. Özellikle yüksek Cu içeren bazı numunelerde pikler numunelerin homojen olmaması nedeniyle genişlemiştir ve As-Af aralığı hassas şekilde belirlenememiştir.

Çizelge 4.3 : %10 Cu içeren NiTi numunesine ait DSC çalışmaları.

Ön Sıcaklık (°C)	Dönüşüm Sıcaklıkları (°C)	Af-Ms (°C)	Dönüşüm Entalpileri (J/g)
230	Ms= 66,4 Mp=60,3 Mf=56,6 As=63,1 Ap=68,5 Af=72,5	6,1	3,11
320	Ms=64,9 Mp=60,0 Mf=55,3 As=64 Ap=68,3 Af=72,6	7,6	3,46
410	Ms=64,2 Mp=60,3 Mf=54,6 As=65,5 Ap=69,2 Af=73,1	8,9	11,91



Şekil 4.18 : %25 Cu içeren d59 nolu numunenin DSC analizi.



Şekil 4.19 : %25 Cu içeren d60 nolu numunenin DSC analizi.

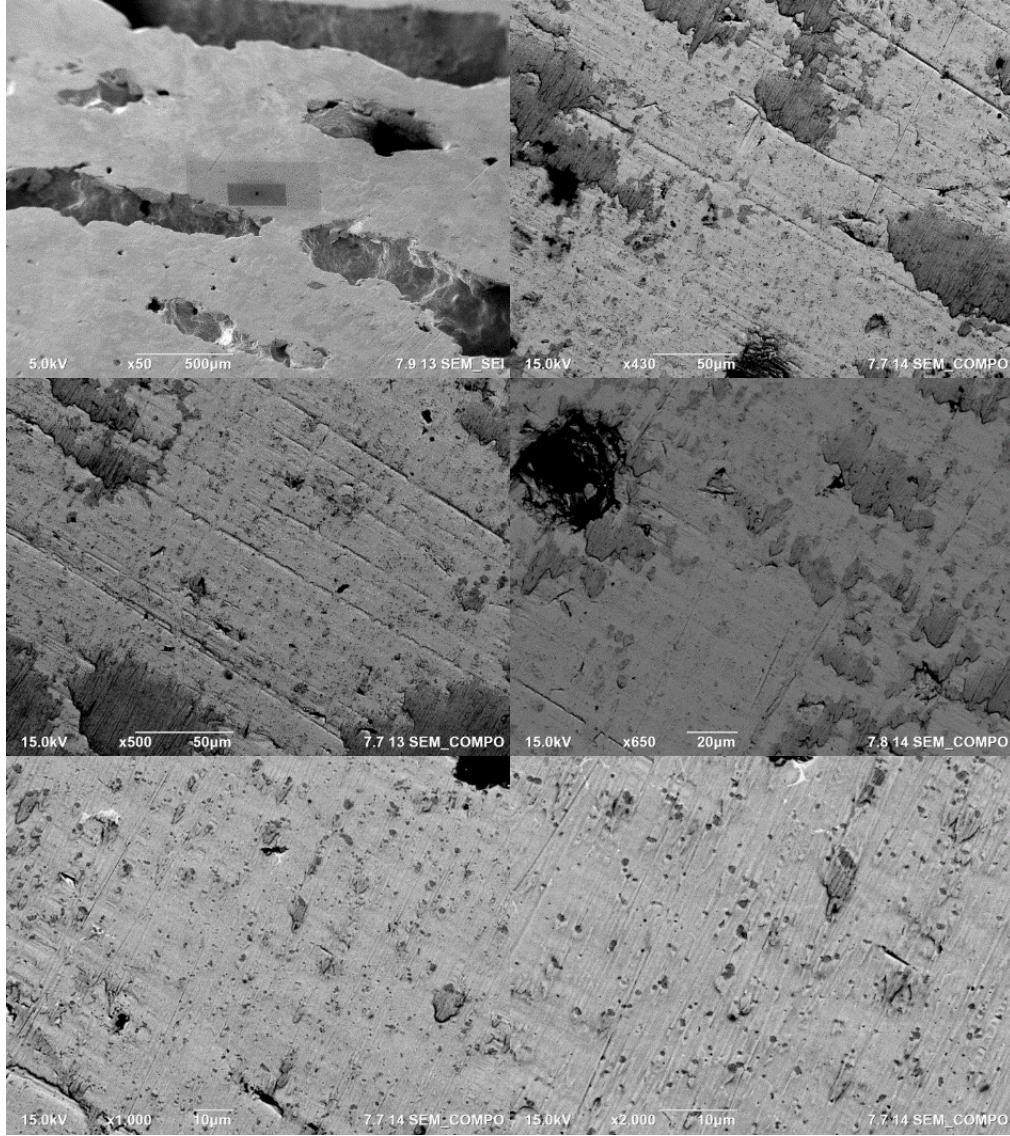
Çizelge 4.4 : %15-25 Cu içeren NiTi numunesine ait DSC çalışmaları.

Kompozisyon (atomik)	Ön Isıtma Sıcaklığı (°C)	Dönüşüm Sıcaklıkları (°C)	Dönüşüm Entalpisi (J/g)
NiTiCu %15	320-330	Ms:69,6; Mp:67,9; Mf:65,4 As: 71,5; Af: 75,9	0,6
NiTiCu %20	230-240	Ms:75,3; Mp:71,9; Mf:54,1 As:-44,7; Ap:-12,3; Af:38,5	2,2
NiTiCu %20	320-330	Ms:73,7; Mp:67,8; Mf:61,5 As:67,5; Ap:72.85; Af:78.5	7.3
NiTiCu %20	410-420	Ms:74,4; Mp:71.2; Mf:64.3 As:-26,8; Ap:11,2; Af:38,6	1,4
NiTiCu %25	320-330	Ms:74,7; Mp:69,4; Mf:60,5 As:67.4; Af:79,5	9,85

4.5.1.3 NiTi-Cu sistemine ait SEM incelemeleri

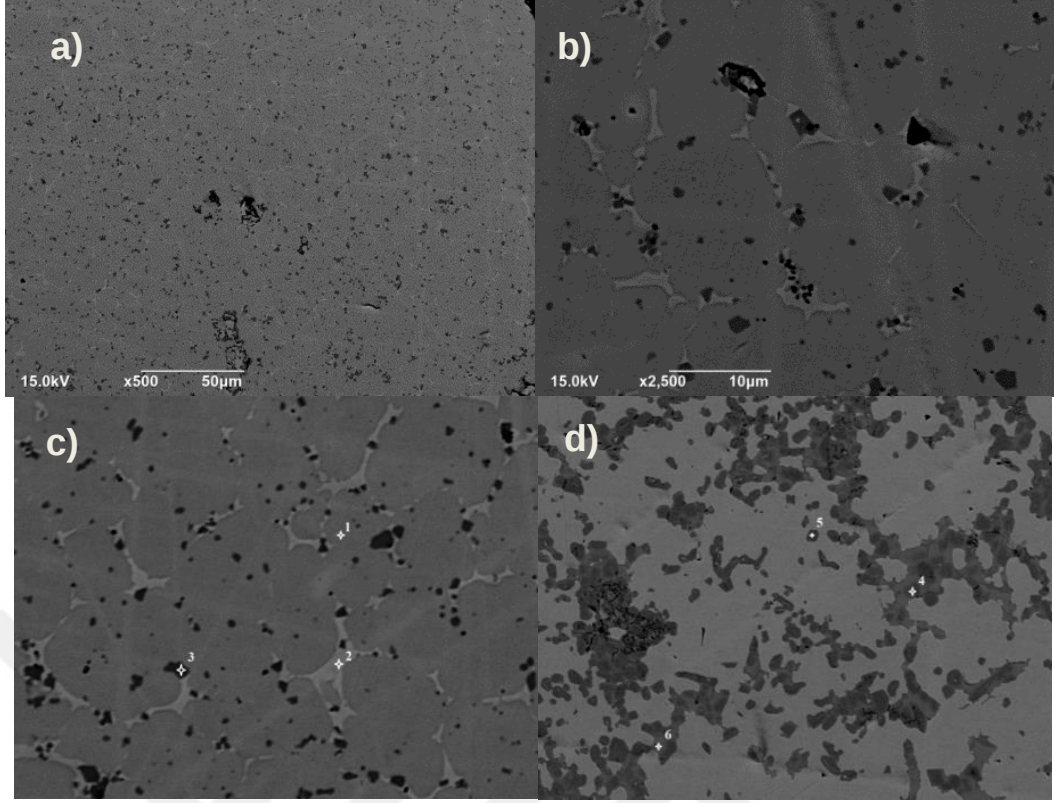
Seçilen çeşitli numuneler için SEM görüntüleme, SEM-EDS ve TEM-EDS analizleri yapılmıştır. Yapılan SEM çalışmalarında özellikle morfolojinin gelişimini anlamak için çeşitli büyütmelerde yapılmıştır. Şekil 4.20'de d46 nolu numunenin 50-2000x arası SEM-Kompozisyon modu görüntüleri verilmiştir. Örneğin %10 Cu içeren d46 nolu numune de x50 büyütmede yapıdaki poroziteler çok daha net olarak görülmektedir. 320 °C ön sıcaklıkta bu tip mikro porozitelerin olması beklenen bir durumdur. Kompozisyon moduna geçilmesiyle birlikte ana faz gri bir renk almakta ve yapının matriksini oluşturduğu görülmektedir. 430-650x arasında koyu gri olarak görülen bölgeler titanyumca zengin $Ti_2Ni(Cu)$ bölgelerdir. x1000 ve x2000 büyütmelerde

matrikse yakından bakıldığında bu bölgelerin dairesel formda ve küçük boyutlarda dağıldığı görülmektedir.



Şekil 4.20 : d46 nolu numunenin 50-200x arası SEM-Kompozisyon modu görüntüleri.

Şekil 4.21 c'de D47 nolu %10 Cu içeren numunede beyaz hatlarla homojen olarak çevrelenmiş %10 Cu içeren matris görünmektedir. Bu beyaz bölgelerin Ni_3Ti olduğu, tozların çeşitli homojensizliklerinden dolayı bölgesel olarak görülen koyu gri bölgelerin içinde daha da koyu bölgelerin çökelti olduğu ve çökeltilerin %3 kadar Cu çözünmüş Ti_2Ni faz olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.5). Tamamen siyah görünen bölgeleri dikkatle ayırt etmek gerekmektedir. Bir bölümü poroziteyken, daha karesel formda olanları atomik oranda Ti(%57 at.), Cu(%15 at.) ve Ni(%24 at.) olan bölgeler olarak ayırt edilmiştir.

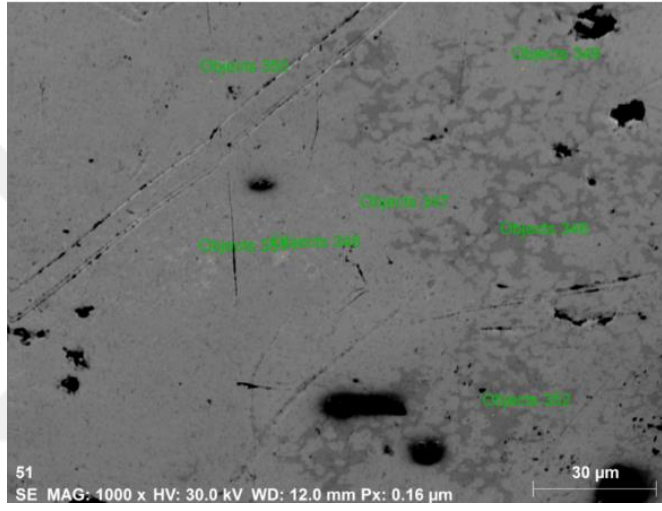
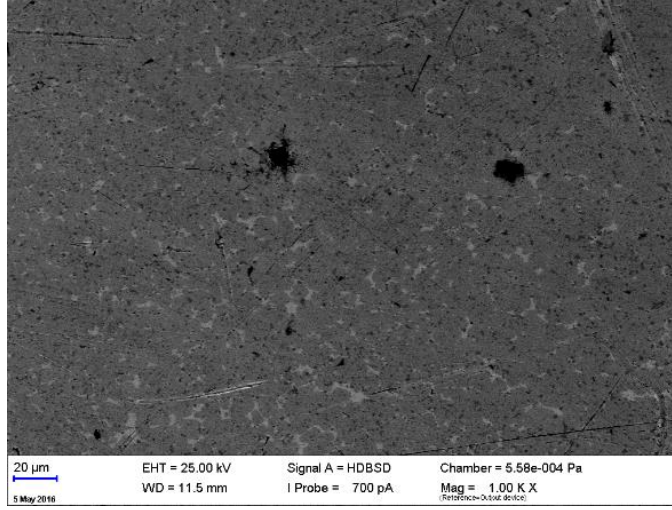


Şekil 4.21 : %10 Cu içeren d47 nolu numunenin a) 500, b) 2500 büyütme, c-d) EDS analiz noktaları.

Çizelge 4.5 : d47 nolu numunenin EDS analizi.

Bölge	Ti (%at)	Ni (%at)	Cu (%at)
1	47,81	41,13	11,05
2	34,8	31,94	33,27
3	57,41	24,51	15,08
4	66,57	30,11	3,32
5	67,21	30,35	2,44
6	50,28	39,91	9,81

%15 Cu içeren d64 nolu numunede oldukça homojen bir yapı ortaya çıkmıştır. Nikel ağırlıklı beyaz bölgeler ve bazı boşluklar görülmektedir. Örneğin "348" ve "352" ile belirlenen gri-bölge $(\text{CuNi})_3\text{Ti}$ olarak tespit edilirken, "351" $\sim \text{Ni}_3\text{Ti}_2$ 'dir. (Şekil 4.22 ve Çizelge 4.6).

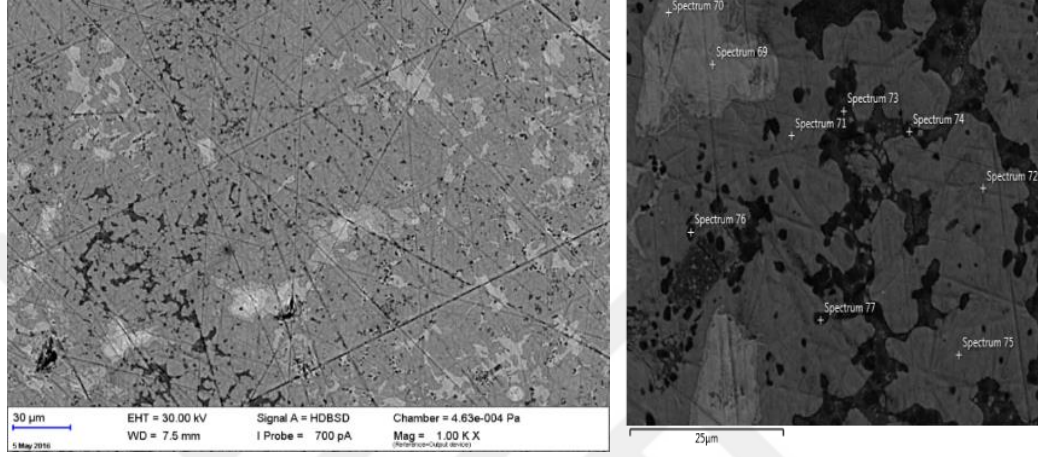


Şekil 4.22 : %15 Cu içeren d64 nolu numunenin SEM ve EDS analizi.

Çizelge 4.6 : d64 nolu numunenin EDS analizi.

Bölge	Ti (%at)	Ni (%at)	Cu (%at)
346	32,94	45,49	21,56
347	42,51	39,59	16,9
348	28,22	51,68	20,1
349	51,79	36,63	11,58
350	44,16	47	8,84
351	36,62	36,7	26,68
352	24,71	50,68	24,61

Şekil 4.23'de d50 nolu numunenin SEM görüntüsü görülmektedir. Yapıda ana faz hakimken bölgesel olarak $Ti_2(NiCu)$ ve $(CuNi)_3Ti$ içeren çökeltilere rastlanmıştır. Burada gri (Spektrum 71) olan anafaz bölgesi beklendiği üzere atomik olarak %19-20 civarında Cu içermekteyken, siyah faz (Spektrum 73) %10 civarında Cu içeren, Ti zengini $Ti_2(NiCu)$ fazı, beyaz bölge (Spektrum 69) ise %2 Cu içeren Ni_3Ti bölgesidir (Çizelge 4.7). Yapıda metalografiden kaynaklı çiziklere karbon içeren epoksinin yerleştiği görülmektedir.



Şekil 4.23 : %20 Cu içeren d50 nolu numunenin SEM ve EDS analizi.

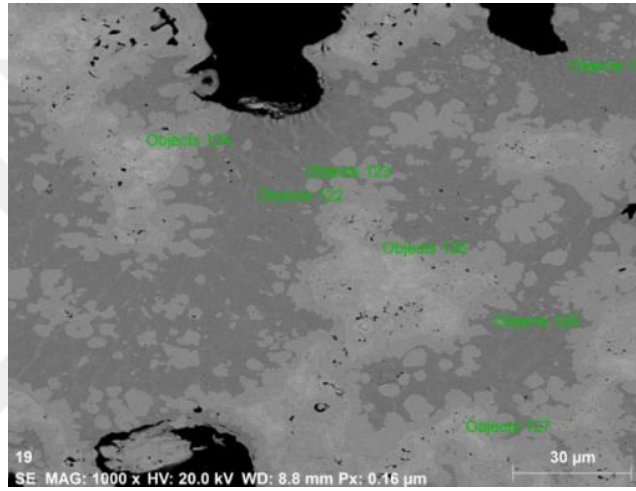
Çizelge 4.7 : d50 nolu numunenin EDS analizi.

Bölge	Ti (% at)	Ni (% at)	Cu (% at)
69	25,18	72,67	2,15
70	21,01	76,85	2,14
71	48,16	24,16	27,69
72	48,31	25,87	25,82
73	63,84	20,87	15,29
74	64,12	22,14	13,74
75	48,18	26,96	24,84
76	63,39	22,22	14,39

330 °C ön sıcaklıkta sentezlenen d49 nolu numunede de benzer görüntüler görülmektedir (Şekil 4.24). Ana faz %20 (at.) oranında Cu içerirken segregasyon olmuş (beyaz) 2. faz dikkat çekmektedir. EDS analizlerinde görüldüğü üzere ana beyaz faz

(CuNi)₃Ti iken, üstünde nikel zengini bir tabaka oluşmuştur, nadiren oluşan bu bölgede en tepededir ve “124” nolu noktada görüldüğü gibi reaksiyona girmemiş Cu içermektedir. Bu durum EDS analizleri yanısıra yapılan EDS haritalamada da net olarak görünmektedir. Genel olarak beyaz bölgelerin Ni ve Cu zengini olduğu söylenebilir ki içinde değişen oranlarda Cu çözünmüş olarak Ni₃Ti olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.8).

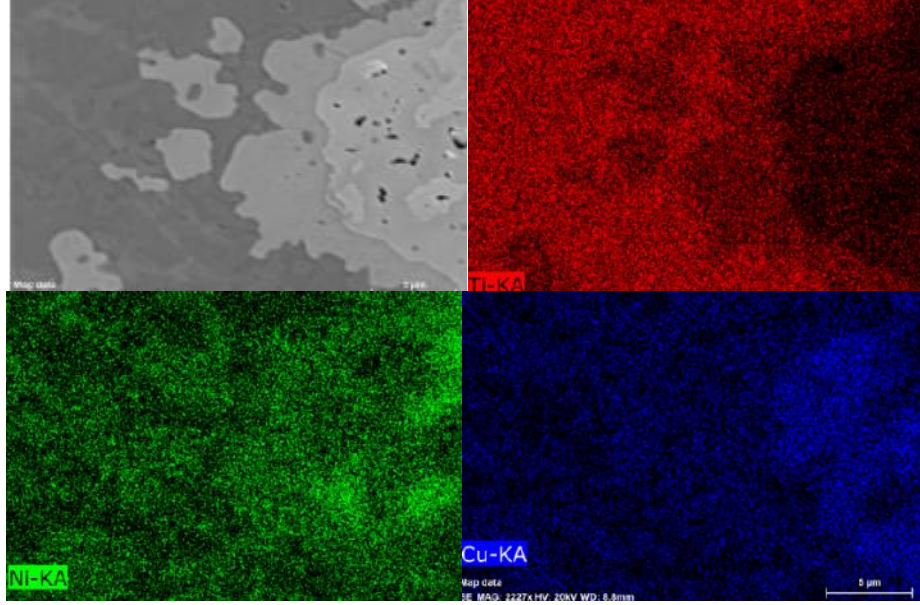
Yine bu yapı da matriksin üstünde belirli-belirsiz geniş beyaz yapraksı fazlara rastlanmıştır. Yani yer yer nikel ve bakır oranının değiştiği bölgeler mevcuttur. EDS haritalamada matriksin zaman zaman istenilen stokiyometriden sapmalara neden olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.25).



Şekil 4.24 : %20 Cu içeren d49 nolu numunenin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları.

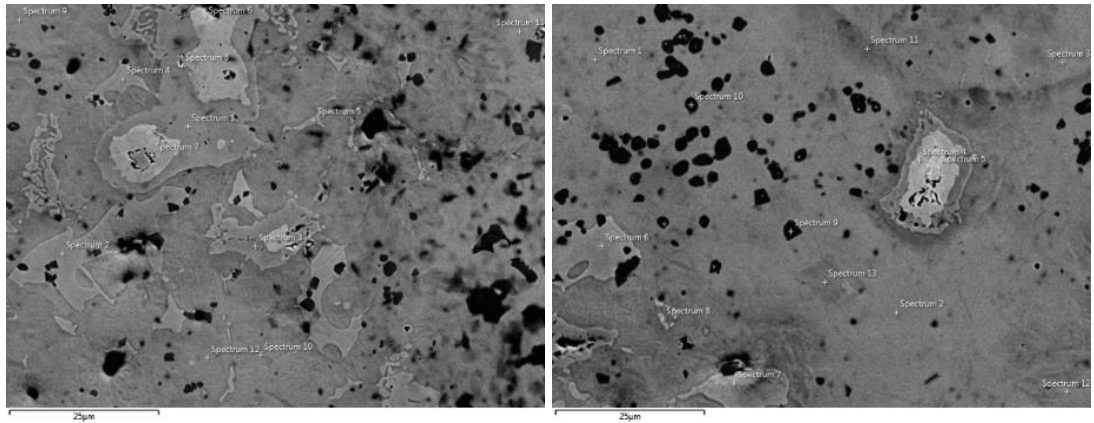
Çizelge 4.8 : d49 nolu numunenin EDS analizi.

Bölge	Ti (%at)	Ni (%at)	Cu (%at)
122	61,68	13	21,68
123	45,85	27	23,19
124	0,88	3,37	88,64
125	5,11	35,33	51,87
126	59,82	26,5	6,27
127	21,87	66,81	6,32
128	60,18	20,5	13,18



Şekil 4.25 : %20 Cu içeren d49 nolu numunenin EDS haritası.

D58 kodlu %25 Cu içeren numunede titanyum ve nikelce zengin bölgeler tespit edilmiştir. Bunun yanında az miktarda reaksiyona girmemiş nikelce rastlanmıştır (Spektrum 5). Azalan titanyum (atomik olarak %25) sebebiyle nikel reaksiyona girememiştir. Bu sebeple nikel zengini bölgeler oluşmuştur. Siyah olarak görünen bölgeler $Ti_2(NiCu)$ olarak belirlenmiştir. Ana fazda değişen oranda $NiTi$ 'a rastlanmıştır. Anafaz %25-30 (at.) Cu oranında değişen bir matrisle sahiptir ve bu durum SHS prosesi olduğu da düşünüldüğünde oldukça normaldir (Şekil 4.26). Sebebi d49 nolu numune de açıklandığı gibi matris üzerinde görünen matris rengine çok yakın beyaz yapraksı nikel zengini dağılımdır. 6-7 nolu bölgelerde yüksek bakır içeren B2 fazına girmemiş kuma yaratmış bölgeler dikkat çekmektedir. XRD analizlerinde bu bölgeler nedeniyle yüksek oranda Ti_2Ni ve Ni_3Ti olduğu görülmüştür (Çizelge 4.9).

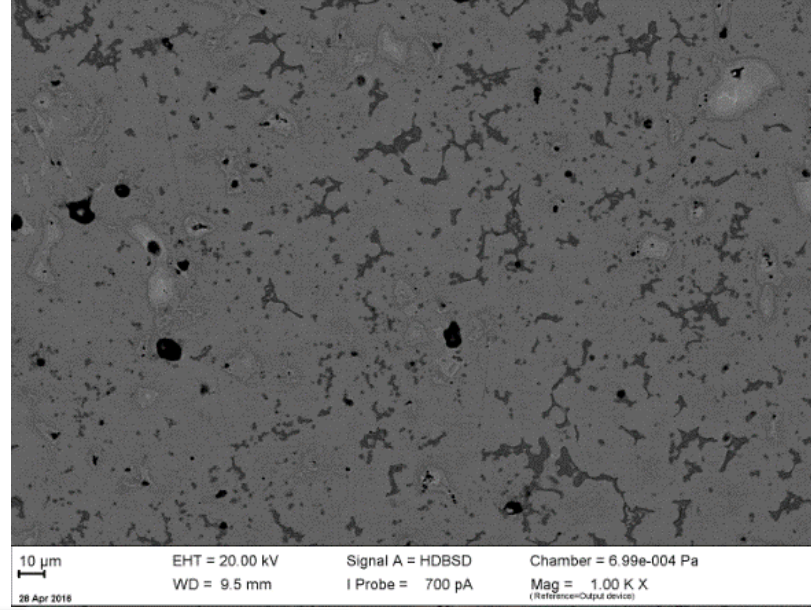


Şekil 4.26 : d58 nolu numunenin görüntüleri SEM ve EDS analiz noktaları.

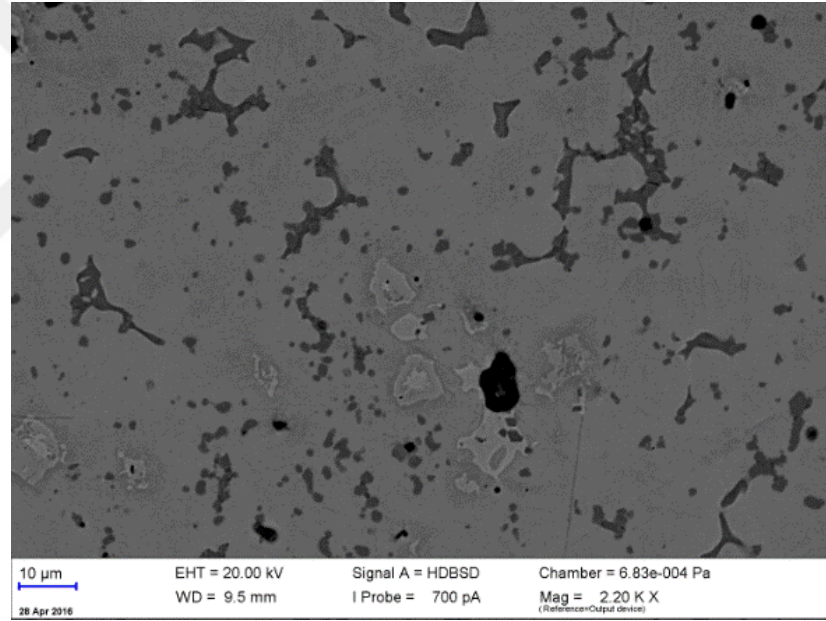
Çizelge 4.9 : d58 nolu numunenin EDS sonuçları.

Bölge	Ti (%at)	Ni (%at)	Cu (%at)
1	47.61	23.09	29.31
2	48.03	24.31	27.66
3	47.42	22.02	30.57
4	25.61	71.31	3.08
5	1.82	98.18	0
6	32.09	20.19	47.72
7	31.46	16.33	52.21
8	35.00	31.05	33.95
9	65.68	21.29	13.03
10	64.21	21.92	13.86
11	46.69	23.64	29.66
12	47.66	27.63	24.70

d59 nolu %25 Cu içeren numune ana faz ile birlikte kendini iyice belli eden çökeltilere rastlanmaktadır. Artan fazların yoğunluğu kendini diğer numunelerden ayırmaktadır. Ana faz yaklaşık olarak %26-28 arası Cu içermekteyken, siyah bölgelerde $Ti_2(NiCu)$ olması muhtemel intermetaliklere rastlanmıştır, beyaz bölgeler ise yaklaşık olarak %10 bakır içermekle birlikte nikel zengindir. Beyaz bölgelerde katmanlarla rastlanmıştır. Artan beyazlık ile nikel miktarının arttığı, Cu ve Ti miktarlarında ise azalma olduğu EDS analizlerinde görülmüştür. Yüksek miktarda tetiklemeye ihtiyaç duyduğu için porozite mikroyapıda da azdır. Siyah epoksi kaplı bölgelerde belirgin azalma vardır, yani porozite azalmıştır, yapıdaki faz dağılımı genel olarak interdendritiktir (Şekil 4.27 ve 4.28).



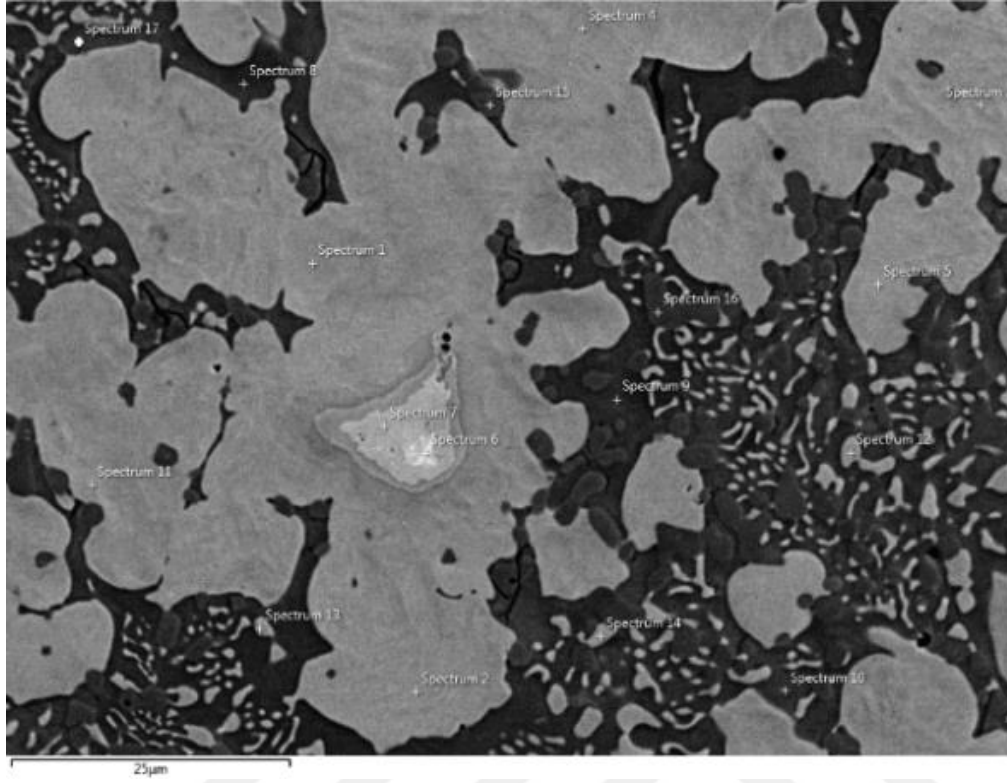
Şekil 4.27 : %25 Cu içeren d59 nolu numunenin SEM analizi (1000x).



Şekil 4.28 : %25 Cu içeren d59 nolu numunenin SEM analizi (2200x).

%25 Cu içeren d60 nolu numune de matris yanında iç içe siyah-beyaz faz alanı yoğunluktadır (Şekil 4.29). Siyah motif ötektide benzer bir mikroyapıya sahiptir. Yapı da genel olarak 2 faz görülmektedir. “1” ile gösterilen siyah bölge $Ti_2(CuNi)$ yapısıdır. 3 ve 4 ile gösterilen beyaz bölgelerde Ni ve Cu atomik oranları yaklaşık olarak sırasıyla %48-%24 civarında, üst katmanında bulunan daha da beyaz olarak görünen kısım Cu’nun nispeten az olduğu sırasıyla Ni ve Cu’nun yaklaşık olarak %50-%10 (at.) olduğu bölgedir. Bu bölgenin $Ni(Ti,Cu)$ intermetalik olduğu

söylenbilir. Artan sıcaklık ötektik benzeri Ti_2Ni-Ni_3Ti bölgesini ortaya çıkartmıştır (Çizelge 4.10).



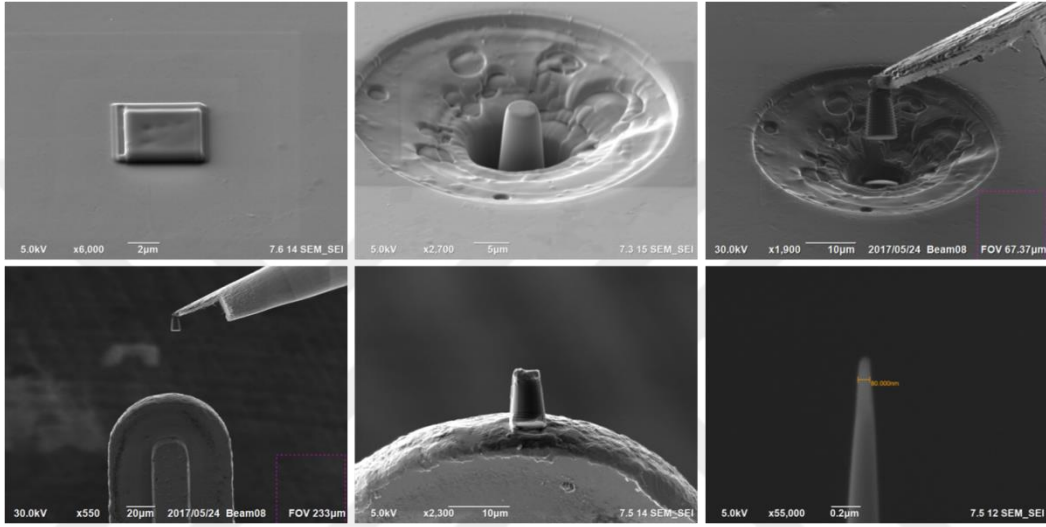
Şekil 4.29 : %25 Cu içeren d60 nolu numunenin SEM ve EDS analiz noktaları.

Çizelge 4.10 : d60 nolu numunenin EDS sonuçları.

Bölge	Ti (%at)	Ni (%at)	Cu (%at)
1	48.63	23.60	27.77
2	48.23	23.13	28.65
3	48.16	26.10	25.74
4	48.36	26.11	25.53
5	48.35	22.97	28.68
6	4.48	11.36	84.16
7	25.79	66.47	7.74
8	63.67	9.43	26.90
9	62.87	9.91	27.22
10	64.01	9.81	26.18
11	48.61	21.71	29.68
12	48.74	23.12	28.15

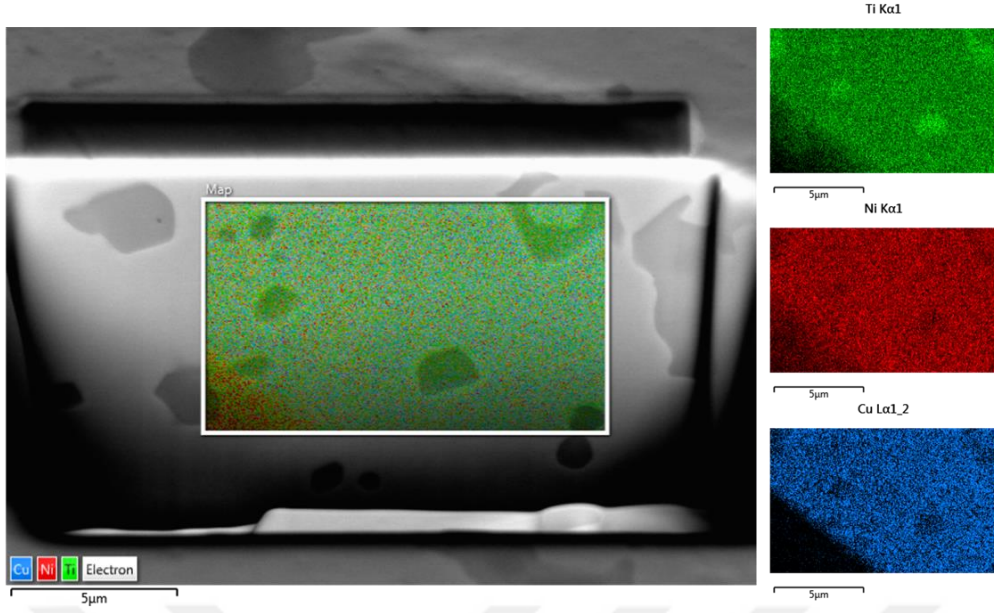
4.5.1.4 NiTi-Cu sistemine ait TEM incelemeleri

FIB-SEM tomografi çalışması için öncelikle %10 Cu içeren d47 numunesinde seri kesitleme-görüntüleme işlemi gerçekleştirmiş olup, spesifik bir hacim içerisindeki morfolojik farklılıkları görsel olarak gözlenmesi amaçlanmıştır. İki faz arasındaki kontrast farklılığı, geri saçılımlı elektron (BSE) dedektörü ile tespit edilebileceği için, belirli bir hacimde galyum iyonlarıyla alınan her bir kesitten, BSE fotoğrafı kaydedilmiştir. Aynı işlemler d59 nolu %25 (at.) Cu içeren numune için de yapılmıştır (Şekil 4.30 ve 4.31).

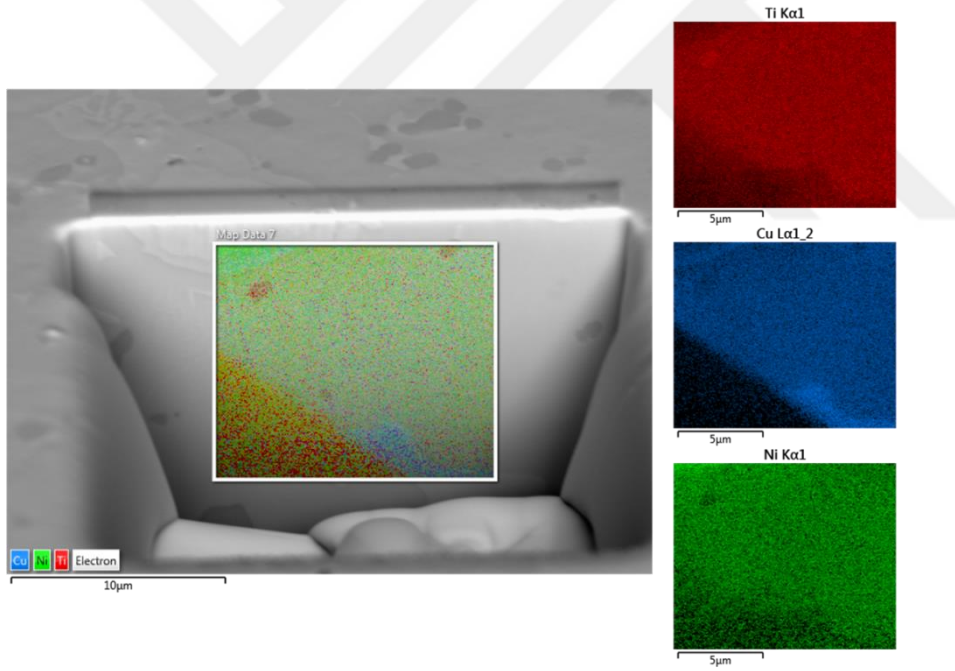


Şekil 4.30 : d47 nolu ŞHA malzemesi için TEM analizlerinde kullanılacak iğne şeklinde tomografi numunesinin FIB-SEM yapılandırması ile hazırlama aşamaları.

D47 numunesinde yer yer titanyumca zengin çökeltilerin olduğu görülmüştür (Şekil 4.31). XRD analizinden de görüleceği gibi bunlar Ti_2Ni fazıdır, yapı homojendir. D59 numunesinde ise nikelce ve titanyumca zengin bölgelere ve bakırın ayrıştığı bölgeler fark edilmiştir. SEM ve XRD analizlerinden de görüleceği gibi bakır atomları yer yer çok zengindir ve yine Ti_2Ni ve Ni_3Ti gibi intermetaliklerin olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.32).



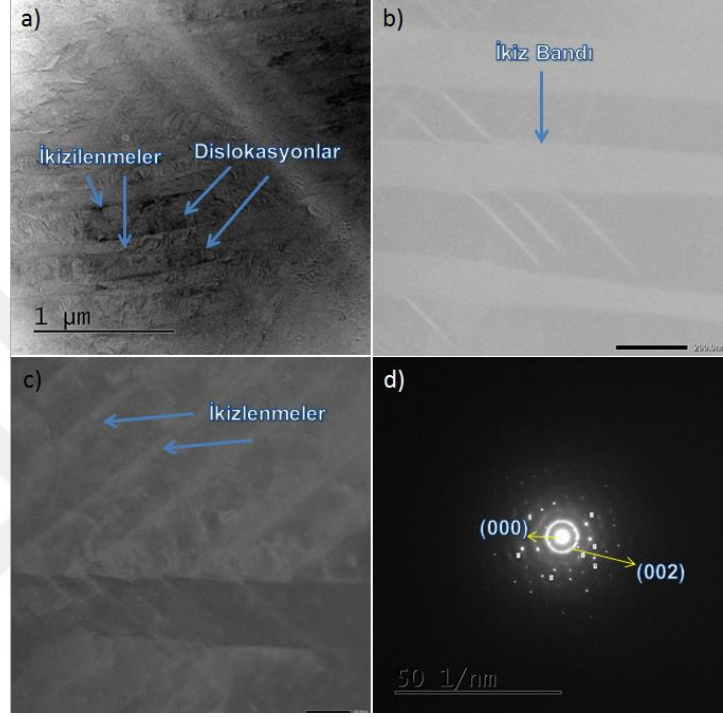
Şekil 4.31 : d47 numunesinden alınan FIB kesiti üzerinde yapılan SEM-EDS haritalama çalışması.



Şekil 4.32 : d59 numunesinden alınan FIB kesiti üzerinde yapılan SEM-EDS haritalama çalışması.

Yapılan TEM analizi sonucunda oluşan difraksiyon paterni Şekil 4.33'de görülmektedir. TEM numunesi FIB-SEM çift demet sisteminde yığın malzeme üzerinden bölgesel kesit alınarak eş-incelikte lamel şeklinde hazırlanmıştır. Difraksiyon paterni matriksten alınmıştır polikristalin bir patern gözlemlenmiştir ve fazın B19' olduğunu doğrulamaktadır. Benzer şekilde bunu doğrulayacak ikiz

bantları görülmektedir. Bu bantlar özellikle B2->B19 dönüşümünde değil, B19' martenzitik yapıya dönüşümde gözlemlenmektedir. Çünkü B19 martenzitik yapısı hatasız ve martenzit-ikizi içermeyen bir yapıdır ve ikizlenme için gerekli bir mekanizma olan sabit kafes kayma sistemlerine ihtiyaç duymaz. B19 ile B19' arasında da yerleşik (habit) düzlem bulunmamaktadır. Difraksiyon piklerinde birçok difüzyif pike rastlanmış fakat ayırt edilememiştir.



Şekil 4.33 : a) Aydınlik alan b-c) STEM-ADF d) d47 nolu numunenin difraksiyon paterni.

4.5.2 NiTi-Fe sistemi deneyleri

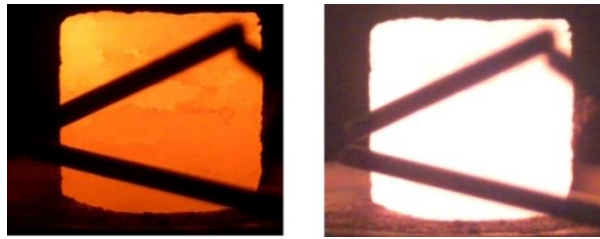
Bakır deneylerinin ardından demir içeren numunelerin yeni hammaddelerle deneyleri için %5 ve %10 oranlarında Fe ile 230, 320 ve 410 °C ön sıcaklıklarında, 65-70 MPa 11,75 mm çapında presleyerek çalışılmıştır. Deneylerin çalışma şartları Çizelge 4.11'de detaylarıyla verilmiştir. Deneylerde hem tetik telinin açık kalma süresi hem de ilerleme süreleri eklenmiştir, eğer tetikleme teli reaksiyon sonrasında açıksa “+” ifadesiyle süresi koyulmuştur.

Deneylerin tümünde başarıyla yanma ilerlemesi sağlanmıştır. %10 Fe içeren numunelerden; D30 nolu numunede ilerlemede zorluk yaşamış ve 2 defa tetikleme teli açılmıştır. D32 nolu numunede “çift yanma” gözlemlenmiştir. Bunun nedeni tetikleme telinin çizelgede “+” ile belirtildiği gibi 4 sn daha açık olması olabilir. Bu oldukça önemlidir çünkü daha yoğun bir yapı eldesine sebep olmaktadır. Şekil

4.34'de durumun görseli verilmiştir. İki yanma arasında 20 sn fark bulunmaktadır. Tamamıyla ürünün kendi ısısı ile reaksiyon tekrardan başlamıştır. Benzer bir durumda Yeh ve ekibinin çalışmasında görülmüştür (Yeh ve Sung, 2004). %5 Fe içeren numunelerde; d36'da problemle karşılaşılmazken, d37 ilerlemede zorlanmış yine 2 defa (7 ve 3 sn olmak üzere) tetiklenmiştir, d38 sorunsuz ilerlemiştir. Şekil 4.36-4.37' bakıldığında 410 °C'da üretilen numunelerde porozite neredeyse yok olmuştur fakat numuneler hala şeklini korumaktadır, yani adyabatik sıcaklık numuneleri tamamen ergitecek kadar yüksek değildir. Kontrollü bir sıvı oluşumu gözlemlenmiştir ve her 2 kompozisyon için de tamamlanma 1 sn'nin altındadır. Termodinamik incelemeler bölümünde Şekil 3.10'da da görüldüğü gibi 230 °C sıvı oluşumu yoktur ve reaksiyonun adyabatik sıcaklıkları düşüktür. Özellikle 320 °C'da %10 Fe içeren numunede de sıvı oluşumu yoktur. Bu da neden rahat ilerleyemediğini açıklamaktadır. 410 °C ön sıcaklıkta ise katı-sıvı bölgesine girilir, tek noktada ergime olmadığı için ürün tamamen ergimemiştir. Tabii ki teorik termodinamik sonuçlarına göre sapmalar görülebilir çünkü toz boyutu, presleme miktarı ve tetikleme telinin açık kalması sonuçları etkilemektedir.

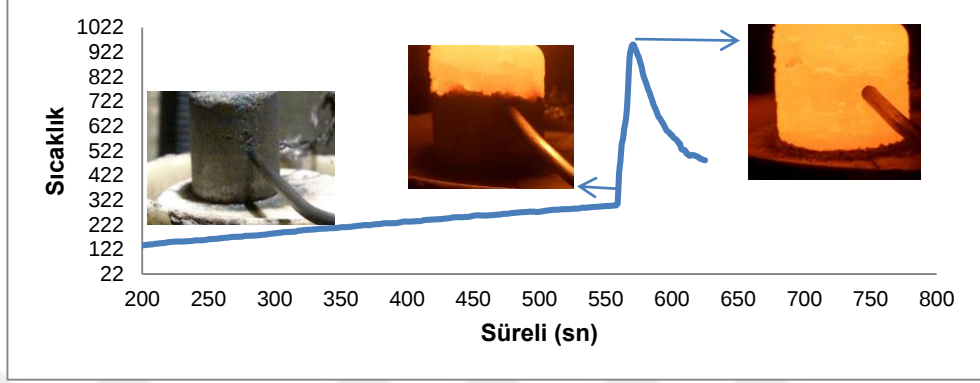
Çizelge 4.11 : %5 ve %10 Fe içeren numunelerin özellikleri.

Numune	Kompozisyon (%at)	Yükseklik, (mm)	Kütle (g)	Tetikleme ve Reaks. İlerleme Süresi (sn)	Ön Sıcaklık (°C)
d30	10 Fe	11,83	6,3	29,5/2,6	230
d32	10 Fe	12,01	6,4	5,5/1+4	320
d31	10 Fe	11,7	6,2	7/-	410
d36	5 Fe	12,1	6,5	6,32/3	230
d37	5 Fe	11,5	6,2	11,5/1	320
d38	5 Fe	11,78	6,3	4/0,5+2	410



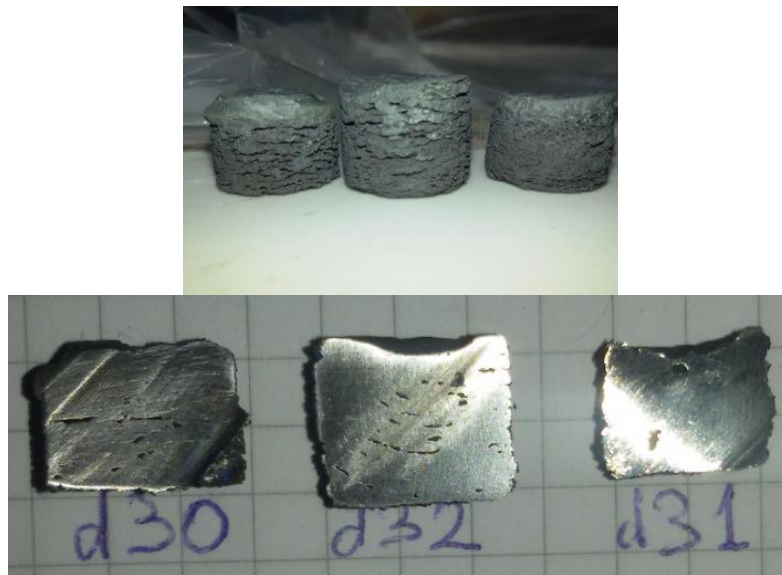
Şekil 4.34 : Çift yanma gözlenen %10 Fe içeren 320 °C ön sıcaklıkta gerçekleştirilen d32 kodlu numune.

d31 nolu 410 °C ön sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyde de benzer bir durum gerçekleşmiştir. Yanma oldukça hızlıdır ve reaksiyon sönme sürecinde iken kendini tekrarlayan lokal yanma reaksiyonları gözlenmiştir. Şekil 4.35'de %5 Fe içeren ve 230 °C de ön sıcaklıkla çalışılan d36 nolu numunenin sıcaklık-süre profili ve video çekiminden alınmış görüntüler bulunmaktadır.



Şekil 4.35 : 230 °C ön sıcaklıkta % 5 Fe içeren d36 numunesinin sıcaklık-süre rejimi ve numune yanma fotoğrafları.

Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de farklı demir ilaveleri için ortaya çıkan makro ve arayüzey görüntüleri verilmiştir. Artan ön sıcaklığın yüzey porozitesini engellediği, ilerleme reaksiyonunun belirtisi olan boşluklar üzerinde çökmeye başladığı açıkça görülmektedir. Kesilmemiş numunelerde ısı dalgasının sebep olduğu çizgilerde azalma net olarak görülmektedir. Aynı şekilde kesilen numunelerin ara kesitlerinde de iç porozitenin düşük sıcaklıkta fazla olduğu yüksek sıcaklıkta ise azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.36 : %10 Fe içeren sırasıyla 230, 320, 410 °C ön sıcaklıkta sentezlenmiş d30, d32, d31 nolu numuneler ve arayüzeyleri.



Şekil 4.37 : % 5 Fe içeren sırasıyla 230, 320, 410 °C ön sıcaklıkta sentezlenmiş d36, d37, d38 nolu numuneler ve arayüzeyleri.

D30 nolu numune kesme-zımparalama-parlatma (120 numara SiC zımparadan, 1 mikrona kadar) çevriminden sonra bakalite alınmış hali Şekil 4.38’de görülmektedir. Burada W telin reaksiyonu nasıl etkilediği görülmektedir. Reaksiyonun başladığı ısı etki altındaki (1) bölgesi daha yoğun iken alt bölgelere doğru porozite (2) artmaktadır. Bunun en büyük sebebi reaksiyonun tepede sıvı halde yüksek sıcaklıktaki W telin uzun süre açık kalması (~29,5 sn) ve enerjiyi iletirken katılaşmasıdır.



Şekil 4.38 : d30 nolu numunenin bakalite alınmış hali.

Çalışmalar esnasında büyük boyutta numune de üretilmiştir. %10 Fe içeren başlangıç numunesinin çapı 24 mm, yüksekliği 28 mm ve miktar 51 g olarak belirlenmiş, özelliklerin değişmemesi için 65 MPa değerinde pres uygulanmıştır.

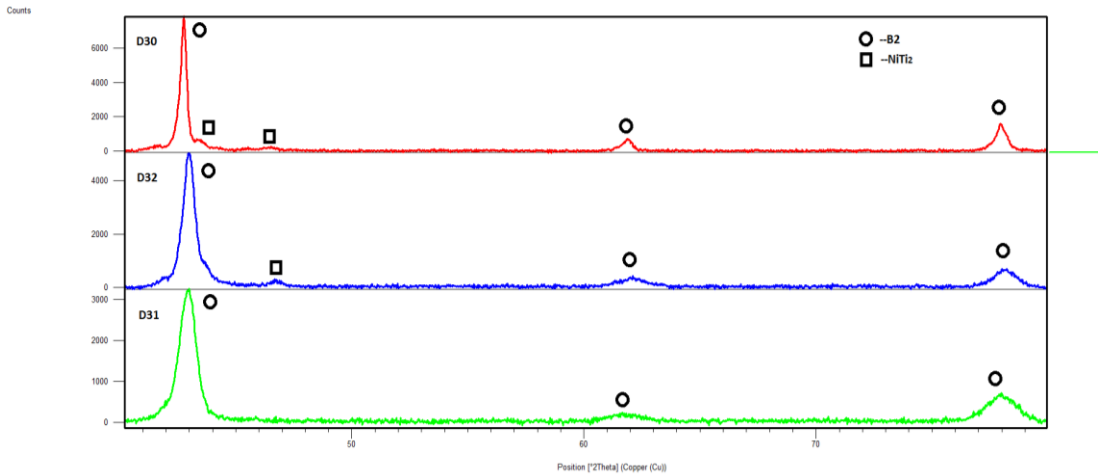
Şekil 4.39'da karşılaştırma için 320 °C'da üretilmiş büyük numune küçük numune ile aynı fotoğraf karesine koyulmuştur. Yapının genel olarak dış porozitesi düşüktür. Küçük numuneden farklı olarak tetik teli dar geldiği için çökme içeri doğru gerçekleşmiştir.



Şekil 4.39 : %10 Fe içeren NiTi numunesi ve karşılaştırma için küçük numune örneği.

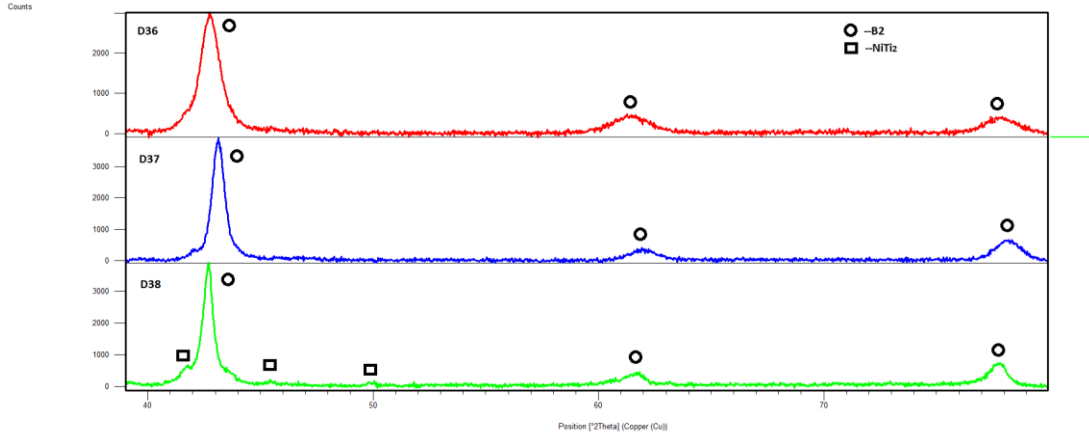
4.5.2.1 NiTi-Fe sistemine ait XRD incelemeleri

Şekil 4.40'daki XRD sonuçlarına göre artan ön sıcaklıkla birlikte %10 Fe içeren numunelerde 61,7° ve 78,1° 2 teta açılarındaki piklerde çok hafif azalma ve yayılma görülmektedir. Yine artan sıcaklıkla B2 pikinin etrafında bulunan Ti₂Ni'i gösteren 41,7° ve 45,3° artan ön sıcaklık ile birlikte bir miktar azalmış B2 yapısı baskın hale gelmiştir. Buna sebep olarak ön sıcaklık sebebiyle difüzyonun artması gösterilebilir. Artan ön sıcaklık Ti₂Ni partiküllerini yine artan yüksek ekzotermik ısı sonucu oluşan adyabatik sıcaklık nedeniyle çözerek daha da homojenleştirmiş olabilir. Benzer şekilde artan pik genişliğinden mikro genlemelerin arttığı düşünülebilir.



Şekil 4.40 : %10 Fe içeren d30, d32, d31 numunelerine ait XRD spektrumları.

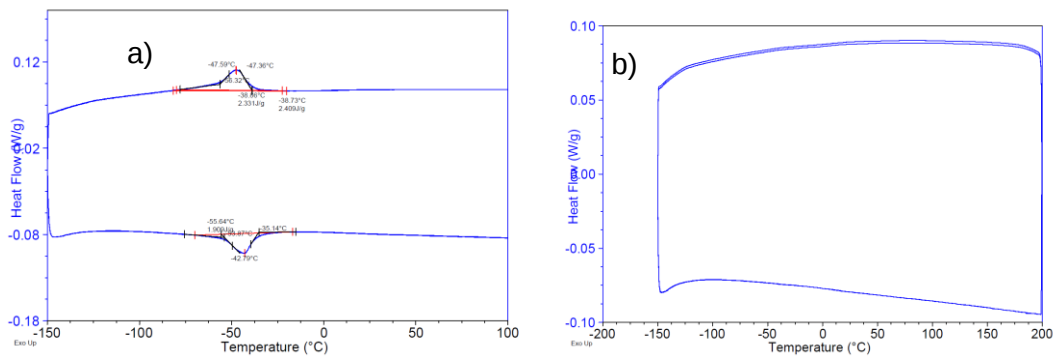
Atomik oranda %5 Fe içeren numuneler de ürün bazında %10 Fe içeren numunelere benzemektedir. Bu numunelerde de oda sıcaklığında ağırlıklı B2 fazına rastlanmıştır. (Şekil 4.41).



Şekil 4.41 : %5 Fe içeren d36, d37, d38 kodlu numunelerin XRD spektrumları.

4.5.2.2 NiTi-Fe sistemine ait DSC incelemeleri

Şekilde %5 Fe içeren d37 kodlu numune görülmektedir. Bu numune de şekil hafıza etkisi yakalanmıştır. Muhtemelen bu fazlar dönüşmüştür. Fe eklenmesi dönüşüm sıcaklıklarını oda sıcaklığının altına taşımıştır. Histerisiz aralığı (Af-Ms) 3,6 °C olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.42). Oluşan fazın R fazı olduğunu düşünülmektedir çünkü bu tip alaşımlarda B2->R->B19' dönüşümü beklenir fakat Nishia ve Honma'nın da yaptığı çalışmada %3,2 Fe atomik oranında B19' ortaya çıkmamaktadır (Nishida ve Honma, 1982). Yani B19' bastırılmıştır.



Şekil 4.42 : a) d37 ve b) d32 nolu numunenin DSC analizi.

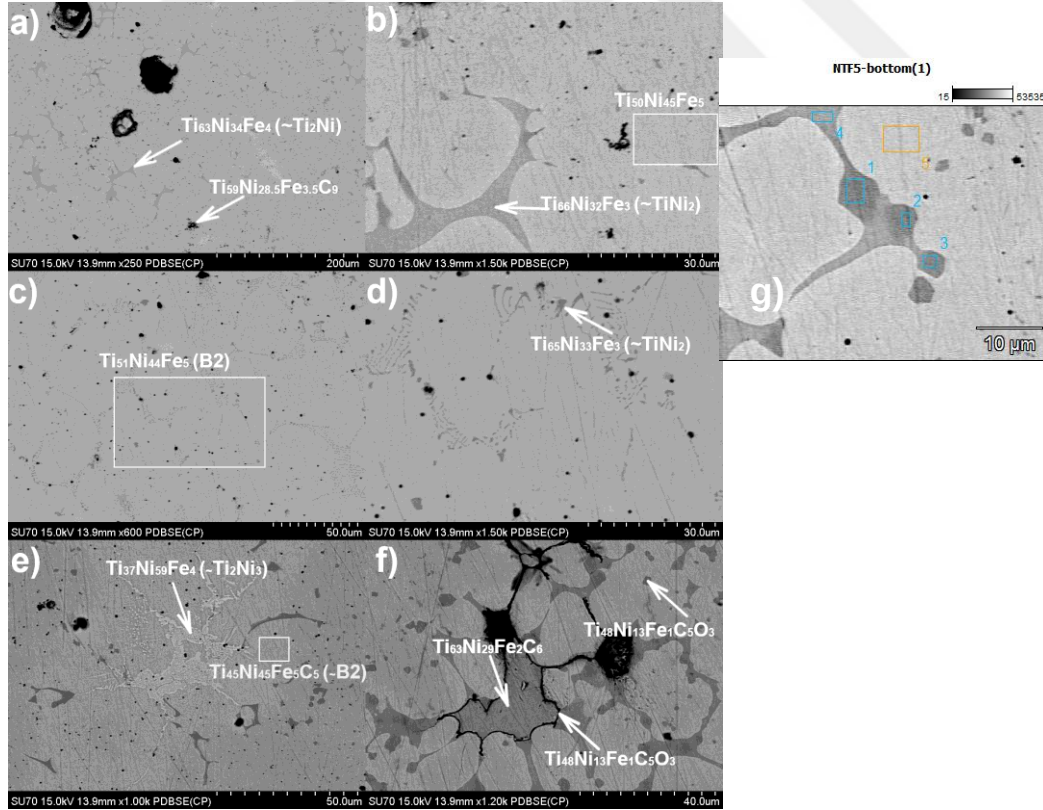
Şekilde %10 Fe içeren d32 numunesi görülmektedir. Artan Fe ile birlikte şekil hafıza etkisi kaybedilmiştir veya fark edilemeyecek kadar düşük sıcaklara ilerlemiştir. İlgili numunelere ait DSC sonuçları Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12 : d37 nolu %5 Fe içeren numuneye ait DSC çalışmaları.

Kompozisyon	Ön ısıtma (°C)	Dönüşüm Sıcaklıkları (°C)			Dönüşüm Entalpisi (J/g)
Ni ₄₅ Ti ₅₀ Fe ₅	320	Ms -38,7	Mp -47,4	Mf -56,3	2,4
		As -55,6	Ap -42,8	Af -35,1	

4.5.2.3 NiTi-Fe sistemine ait SEM incelemeleri

Şekil 4.43'de %5 Fe içeren 320 °C ön sıcaklıkta sentezlenmiş numunenin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekildeki yapı yaklaşık olarak orta bölgeden alınmıştır ve oldukça homojen bir yapıya rastlanmıştır. EDS analizinden ana iskelet fazın %5 Fe içerdiği saptanmıştır. Bunun yanında görünen gri fazda ortalama %3 oranında Fe'e saptanmıştır. Siyah olarak görünen dairesel bölgeler genel olarak porozitedir. W teline ait karbon koruma kaplaması yüzünden üst ve alt kısımda az miktarda TiC çöktürmesine rastlanmıştır. Yapıda tane sınırları ve bölgesel ötektik mikroyapılara rastlanmıştır (Çizelge 4.13).

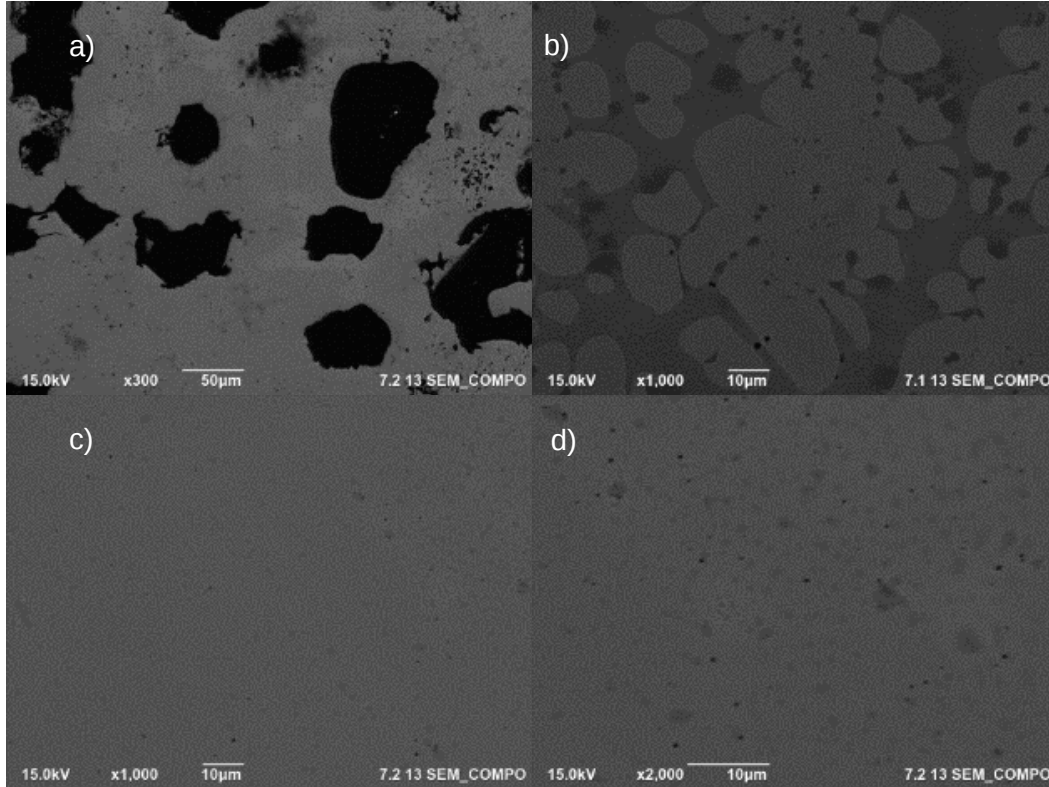


Şekil 4.43 : d37 nolu %5 Fe içeren numunenin a-b) alt c-d) orta e-f) üst kısımdan alınan çeşitli büyütmedeki SEM görüntüleri, g) EDS analizi.

Çizelge 4.13 : d37 nolu %5 Fe içeren numunenin EDS analizi.

Bölge	Ti (% at)	Fe(% at)	Ni(% at)
1	60,95	2,93	36,12
2	61,23	2,87	35,90
3	61,84	2,78	35,38
4	62,15	3,21	34,63
5	45,64	5,07	49,29

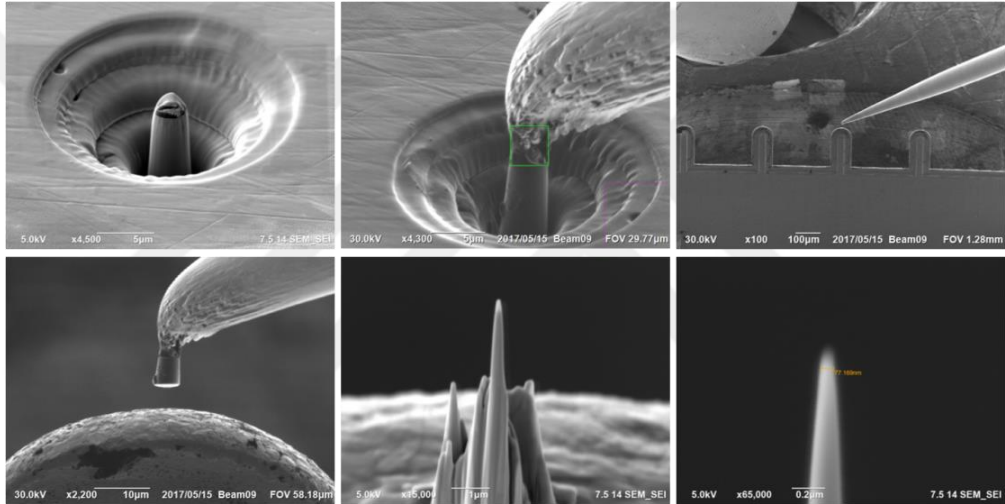
%10 Fe içeren d32 nolu numune ait SEM görüntüleri Şekil 4.44'de görülmektedir. Genel yapıyı anlamak için çeşitli bölgelerden SEM görüntüleri alınmıştır. a) ve b) de görüleceği gibi çeşitli poroziteler mevcuttur ve yer yer ötektik yapılara rastlanmaktadır. c) de yapının geneli homojenken b'de 1000x büyütmede ötektik yapılar net olarak görülmektedir. Yani yer yer büyük interdendritik Ti_2Ni fazlarına rastlanmıştır. Diğer şekillerde dairesel Ti_2Ni esaslı çökeltiler dikkat çekmektedir.



Şekil 4.44 : %10 Fe içeren d32 kodlu numunenin a) 300x b-c) 1000x d) 2000x SEM analizi.

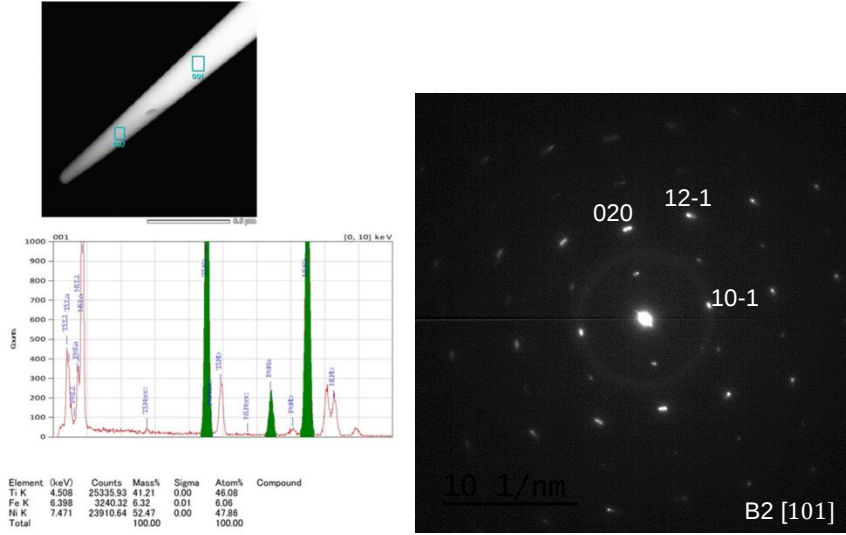
4.5.2.4 NiTi-Fe sistemine ait TEM incelemeleri

D37 numunesinden TEM görüntülenmesi ve difraksiyon analizi çalışması için, ince çubuk şeklinde tomografi numunesi hazırlanması işlemleri FIB-SEM platformlarında nanoyapılandırma uygulamaları eşliğinde yürütülmüştür. İğne şeklinde numunenin avantajı TEM’de farklı açılarda döndürülerek istenilen difraksiyon paterninin yakalanmasının kolaylığıdır. TEM incelemeleri için hazırlanan iğnenin 100 nm altında olması elektronların malzemelerin içinden geçmesi bakımından önemlidir. Ayrıca yığın numuneden alınan örnek, ana malzemenin tüm özelliklerini taşımalıdır. Bu nedenle FIB-SEM platformlarında yapılan işlemler, hassas çalışılan, minimum iyon hasarı yaratacak ve amorflaşmayı engelleyecek uzun süreçler gerektirmektedir (Şekil 4.45).



Şekil 4.45 : d37 nolu ŞHA malzemesi için TEM analizlerinde kullanılacak iğne şeklinde tomografi numunesinin FIB-SEM yapılandırması ile hazırlama aşamaları.

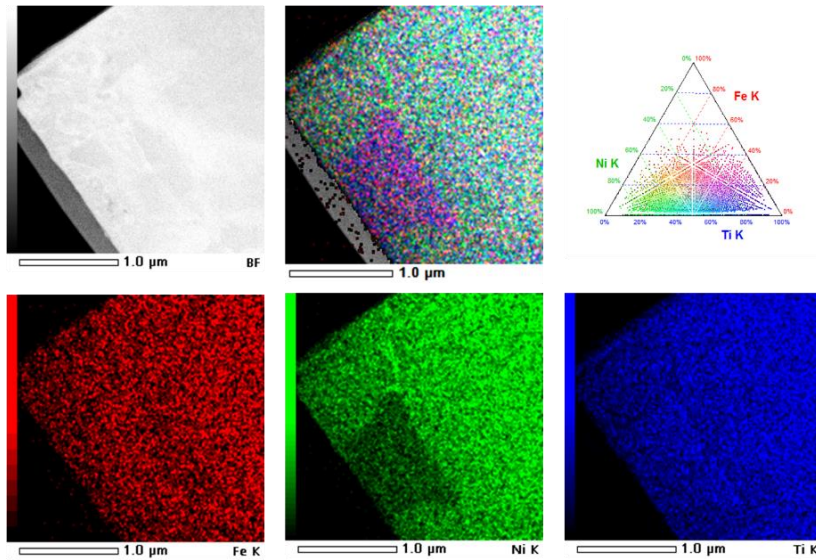
Yapılan TEM analizlerinde B2 fazına rastlanmış olup, şekildeki gibi indekslenmiştir. EDS analizinden de atomik oranlar $Ti_{46,06}Ni_{47,86}Fe_{6,06}$ olarak belirlenmiştir. Bu durum B2 fazına Fe'nin yerleştiğini ve bu fazı stabilize ettiğini gösterir. Şekil 4.46'da bu fazın B2 olduğu saptanmış ve indekslenmiştir. Atomların yanında ortaya çıkan ikincil noktalar, SHS'in hızlı ve mikro-genleme üretmeye yatkın bir proses olması nedeniyle yüksek tane sınırları oluşturduğu ve bu yüzden ortaya çıktığı düşünülmektedir. Yapı martenzitik değildir. XRD ve DSC analizlerinde de martenzitik yapıyla, özellikle B19' yapısıyla karşılaşılmamıştır. R martenzitik yapısı da olamaz çünkü bu yapı genellikle B2 ters kafesinin 1/3 bölgelerine denk gelen süperlatis pozisyonlarında görülmektedir. Oldukça karakteristiktir (Kazuhiro. Otsuka ve Xiabing, 2005).



Şekil 4.46 : d37 nolu ŞHA numunesinden hazırlana iğne şeklindeki üç boyutlu TEM numunesinin farklı faz içeren bölgelerinden alınan TEM-EDS spektral ölçümleri ve difraksiyonu.

Şekil 4.47’de görüldüğü gibi %10 Fe içeren D32 no’lu NiTi şekil hafıza alaşımına ait FIB çalışması ile özellikle matriksin bulunduğu ana fazdan numune alınmıştır.

TEM’de yürütülen EDS analizinden elde edilen elementer dağılım haritalarına göre TEM numunesi üzerinde incelenilen bölge üzerinde genellikle homojen bir dağılım tespit edilmiştir. Sadece belirli bölgelerde elementer olarak ana fazdan farklı dağılımlar görülmüş olup, bu bölgeler Ti ve Fe elementlerince zengin olup, Ni eksikliği olduğu belirlenmiştir. Yani Fe, Ni yerine geçerek $\sim\text{Ti}_2(\text{NiFe})$ oluşturmuştur.



Şekil 4.47 : d32 nolu numunenin TEM-EDX analizi haritası yönelimi.

4.5.3 NiTi-Nb sistemi deneyleri

Nb çalışmalarında %5 ve %10 olmak üzere 2 farklı set deney yapılmıştır. Sıcaklık ve ön presleme miktarları Cu ve Fe sistemleriyle aynıdır. Diğer deneylerden farklı olarak literatürden yararlanılarak artan Nb'un Ti ile yer değiştirmesi amaçlanmıştır. Bu yüzden artan atomik Nb oranı kadar Ti azaltılmıştır, yine tetikleme ve ilerleme süreleri verilmiştir (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.14 : %5 ve %10 Nb içeren numunelerin özellikleri.

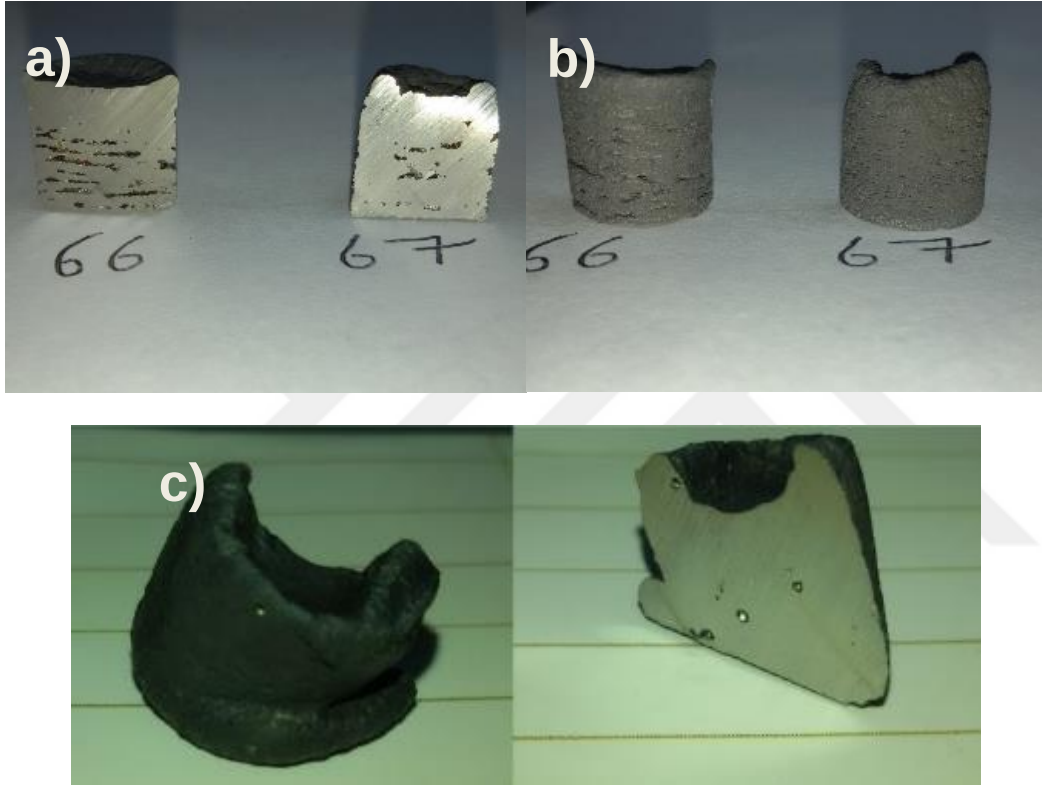
Numune	Kompozisyon (at.)	Boy (mm)	Kütle (g)	Tetikleme ve Reaks. İlerleme Süresi (sn)	Ön Sıcaklık (°C)
d52	5 Nb	16,15	8.8	4/3	230
d53	5 Nb	16,37	8.8	2,5	320
d54	5 Nb	16,46	8.8	7/0,9	410
d66	10 Nb	16,78	9.1	15.55/3,5	230
d67	10 Nb	16,65	9.1	5/2	320
d71	10 Nb	16,65	9.1	6/0.8	410

%5 Nb içeren deneylerin makro görüntüleri Şekil 4.48'de görülmektedir. %5 Nb sonuçları sadece NiTi sonuçlarına benzerdir. Artan sıcaklık poroziteyi azaltır ve yoğunluğu artırır. XRD sonuçları da %5'e kadar atomik oranda eklenen Nb elementinin B2 yapısının içine girdiğini ispatlamıştır. Reaksiyonlar içinde en uzun tetikleme süresi yüksek Fe ve düşük ön sıcaklık nedeniyle d66 nolu numunede görülmüştür. 410 °C'da 1 sn içinde tamamlanmış ve hatta şekil bozukluğuna rastlanmıştır. Nb numuneleri genel olarak kolay ve hızlı ilerlemiştir.



Şekil 4.48 : %5 Nb içeren NiTi numuneleri, sırasıyla 230, 320, 410 °C.

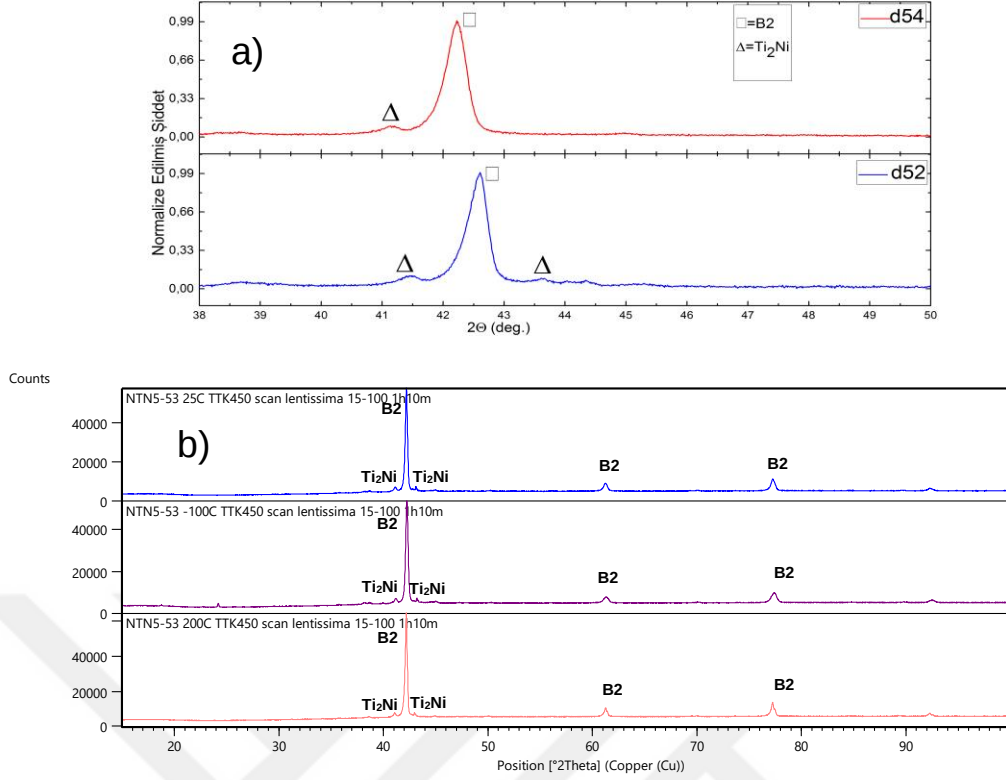
Benzer şekilde %10 (at.) Nb içeren numunelerde B2 fazının tam olarak oluştuğu gözlemlenmiştir. 230 °C sıcaklıkta üretilen d66 nolu numunede reaksiyon başta ilerlemekte zorluk çektiği için W teli reaksiyon ortaya ilerleyene kadar açık bırakılmıştır. Bu sebeple üst kısımdan orta kısma kadar porozite miktarında (hem arayüzey hem dış yüzey) azalma görülmüştür. Bunun nedeni tetikleme telinin üst kısmı aşırı ısıtması olarak açıklanabilir (Şekil 4.49). Benzer durum aynı koşullarda üretilen %5 (at.) Nb içeren d52 nolu numunede mevcut değildir. Tepeden itibaren SHS reaksiyonunun bıraktığı çizgiler görülebilir.



Şekil 4.49 : %10 Nb içeren NiTi numuneleri, sırasıyla a) 230, 320 °C arayüzey b) sırayla 230, 320 °C yüzey, c) 410 °C yüzey ve arayüzey görüntüleri.

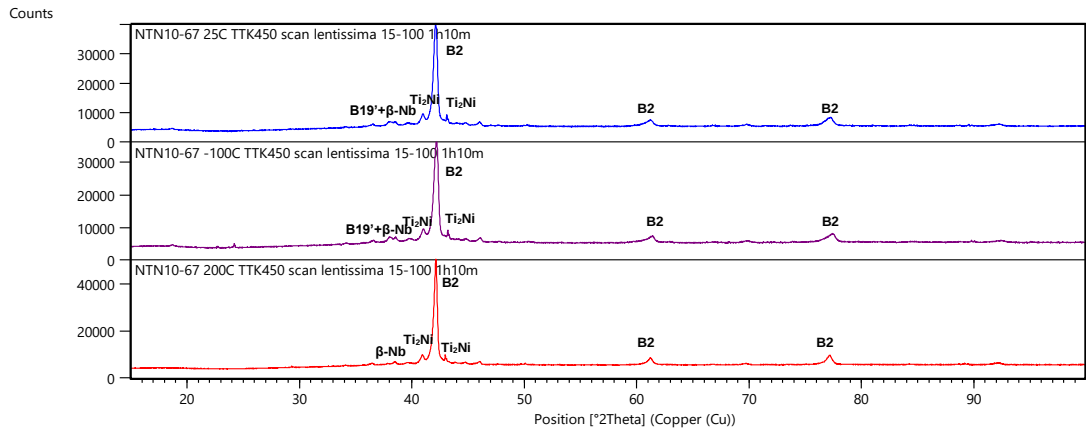
4.5.3.1 NiTi-Nb sistemine ait XRD incelemeleri

%5 Nb içeren d52 ve d54 nolu numunelerin piklerin geneli NiTi (B2)'e aittir. Nb elementinin B2 kafesine girdiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.50). %5 Nb içeren numunede $\sim 41,1^\circ$ civarındaki pikler net şekilde ayırt edilememektedir. $41,1^\circ$ 'nin kalıntı B19' martenzit veya Ti_2Ni fazı olduğu fakat d53'e yapılan yüksek sıcaklık XRD çekimlerinde bu piklerin yok olmadıkları için Ti_2Ni 'e ait oldukları görülmüştür.



Şekil 4.50 : %5 Nb içeren a) d52 ve d54 nolu numunelerin, b) d53 nolu numunenin 25/-100/200 °C in-situ XRD spekturumları.

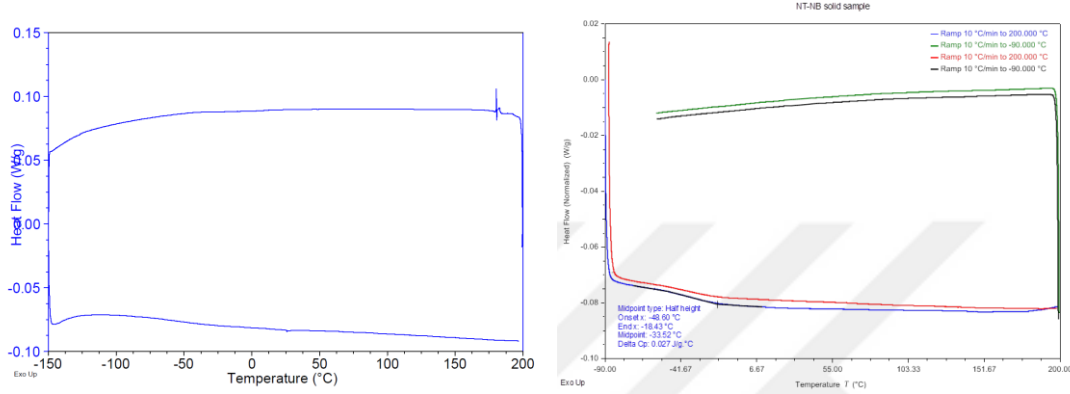
%10 Nb içeren d67 nolu numune de ise %5 Nb'a benzer pikler fark edilmiştir (Şekil 4.51). Yapıda genel olarak B2 fazı etkindir. Bunun yanında β -Nb yanında bir miktar B19' fazından şüphelenilmiştir çünkü sıcaklık artışıyla birlikte sadece β -Nb kalmıştır. B19' yapısının az olması ve sıcaklığa karşı tepki vermemesi sebebiyle DSC analizlerinde dönüşüm beklenmemektedir. %5 Nb oranından sonra kafes dışına Nb kusmasına literatürde de rastlanmıştır (Piao ve ark., 1992).



Şekil 4.51 : %10 Nb içeren d67 nolu numunenin 25/-100/200 °C in-situ XRD spekturumları.

4.5.3.2 NiTi-Nb sistemine ait DSC incelemeleri

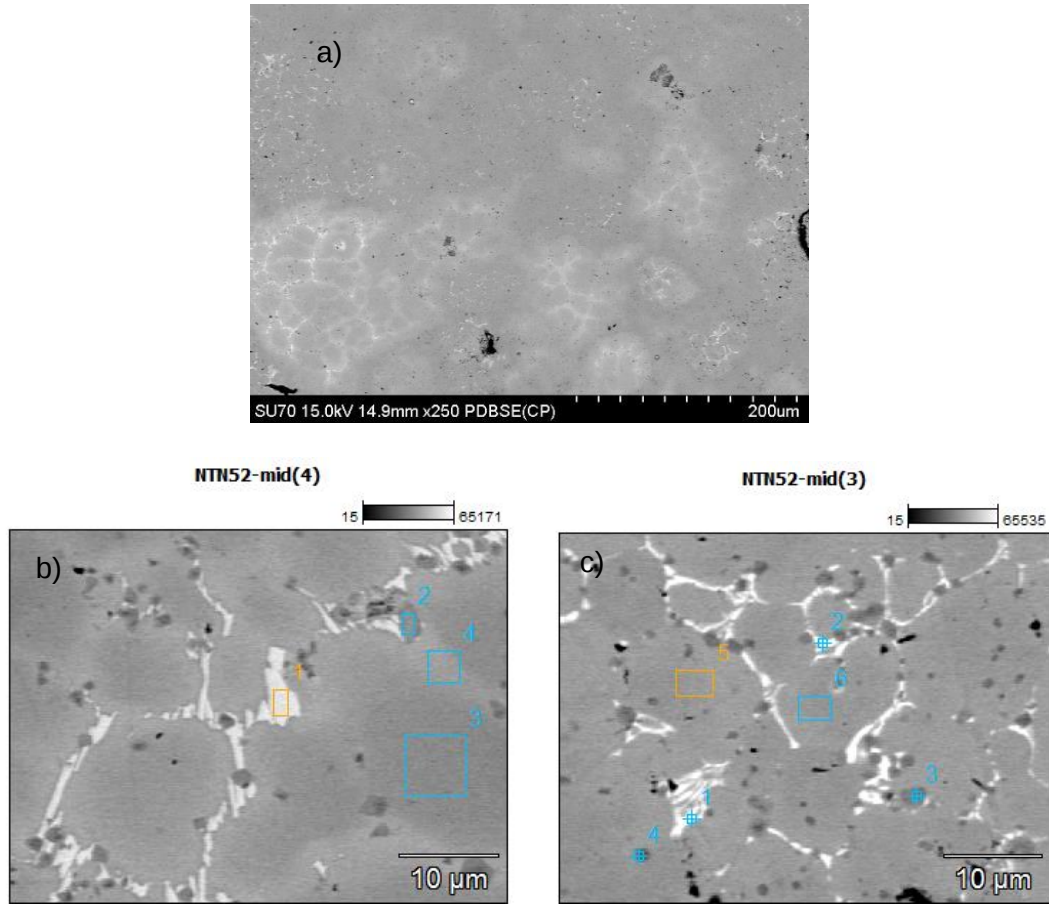
Şekil 4.52 (a-b) de Nb (%5 ve %10 at) içeren NiTi numunelerinde şekil hafıza özelliklerine rastlanılmamıştır fakat XRD ve TEM analizlerinde martenzit fazları görülmüştür. Dönüşüme rastlanmamasının muhtemelen nedeni titanyum oranının sabit bırakılmasıdır, örneğin literatürde sıklıkla nikel ve titanyum yakın oranda azaltılarak veya sadece nikel yerine Nb eklenmesiyle şekil hafıza etkisi görülmüştür (Piao ve ark., 1992 ve Dagdelen ve ark., 2020).



Şekil 4.52 : a) %5 Nb içeren d53 ve b) %10Nb içeren d67 nolu numunenin DSC analizi.

4.5.3.3 NiTi-Nb sistemine ait SEM incelemeleri

%5 Nb içeren numunelerde ana fazın haricinde, bölgesel olarak beyaz bir ağa rastlanmıştır. Bu yapı Cu ve Fe esaslı numunelerde görülmemektedir. Anafaz genel olarak %5 Nb içerse de ana fazda bölgesel olarak ayırt edilmesi güç, atomik kontrasyon gradyandı şeklinde kendini gösteren yoğun Nb'li bölgelere rastlanmıştır. Bu bölgelerde kontrasyonu yaklaşık olarak (atomik olarak) %3-%8 Nb olarak kendini göstermektedir. Yapıyı kapsayan beyaz ağ Nb esaslıdır. Tane sınırı diyebileceğimiz bu yapıda %36,95 (at.) oranında Nb görülmektedir (Şekil 4.53 b ve c, 1 nolu kısım.). Faz diyagramları açılırken bahsedilmiş olan " η : (Ti,Nb)₂Ni" fazıdır. Bu yapı aynı Ti₂Ni'e benzer ve genellikle tane sınırlarında çöker. Ti ve Nb zengini olabilir. Çevresinde de NiTi esaslı ana faza doğru konsantrasyon gradyandı yaratır. Gri-siyah olarak görünen çökeltiler ise Ti₂Ni (Nb) esaslıdır. Benzer yapı Fe, Cu esaslı bileşiklerde de bulunmaktadır. Bölge bölge ve çok az miktarda olan bu faz, XRD paternlerinde de kendini belli etmektedir. Siyah bölgeler yine porozitedir ve içlerine kalıp malzemesi olan karbon esaslı termoset dolmuştur (Şekil 4.54 ve Çizelge 4.15)



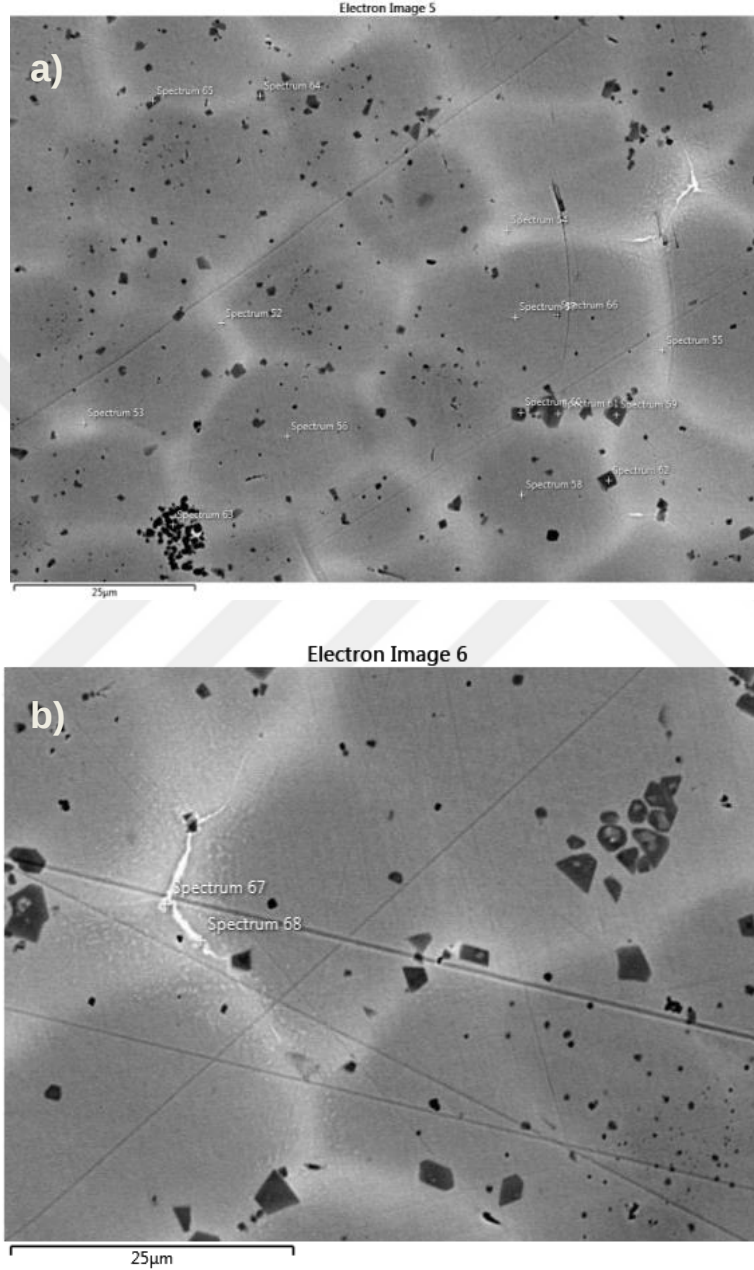
Şekil 4.53 : %5 Nb içeren d52 nolu NiTi numunelerin a) SEM, b-c) EDS görüntüleri.

Çizelge 4.15 : %5 Nb içeren d52 nolu numunelerin EDS sonuçları.

b)	Ti (% at)	Ni (% at)	Nb (% at)	c)	Ti (% at)	Ni (% at)	Nb (% at)
1	15,33	47,72	36,95	1	41,37	37,77	20,86
2	47,18	34,05	18,78	2	27,00	16,08	37,10
3	41,12	51,25	7,62	3	60,07	34,14	5,79
4	37,29	50,84	11,87	4	64,23	34,13	1,64
				5	47,46	49,28	3,26
				6	48,33	49,46	2,21

d54 nolu numuneye yapılan EDS analizinde ana fazın yaklaşık %4-%5 (at.) arasında atomik oranda Nb'a sahip olduğu ve eksilen miktarı öngörülen şekilde titanyum'dan alındığı görülmüştür. SEM ve EDS analizleri 320 °C gibi orta ön sıcaklıkta homojen şekilde anafazın oluştuğu görülmektedir. Bunun yanında %10

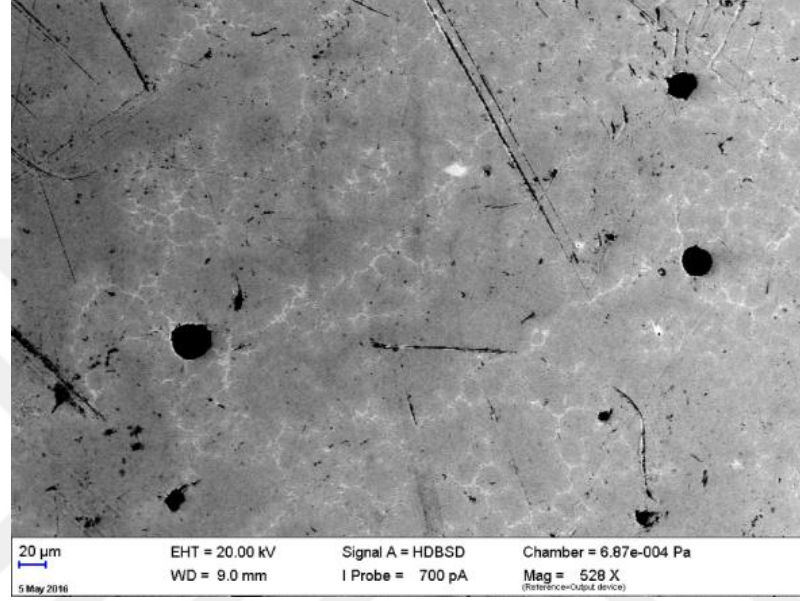
(at.) oranında Nb zengini tane sınırları(52 ve 53 nolu beyaz bölge) olan 50Ti-40Ni-10Nb ve Nb zengini ve çökeltilerin görüldüğü (62, 63, 64, 65 nolu siyah çökeltiler) bölgeler mevcuttur. Siyah çökeltiler kompozisyon olarak beyaz tane sınırlı bölgelere yakındır. Bunun yanısıra az miktarda tane sınırlarına çökmüş olan %27 Nb atomik oranlarını gören Nb çökeltilerine de rastlanmıştır (Şekil 4.55) ve (Çizelge 4.16).



Şekil 4.54 : a) ve b) %5 Nb içeren d54 nolu NiTi numunelerin SEM görüntüleri.

67 nolu %10 Nb içeren 320 °C ön sıcaklıkta üretilmiş numunede belirgin bir tane sınırı yapısı görünmektedir. EDS incelemelerinde tane sınırı olarak belirlenen beyaz kısımların %5 Nb'a benzer şekilde Nb esaslı olduğu, iç kısmında ise %9-10

oranında Nb içeren 41Ti-50Ni-9Nb oranlarına sahip beklenen yapı olduğu görülmüştür. Yine %5 Nb'a benzer şekilde beyaz tane sınırlarında aşırı beyaz bölge %30 Nb içeren çökelti bölgeleridir. Siyah dairesel ve uzun kesikler şeklinde görünen kısımlar epoksi ile kaplanmış boşluklu bölgelerdir. Bunun muhtemel sebebi Nb'nin ağır bir metal olması nedeniyle segrege olması olabilir. (Şekil 4.55). Benzer SEM görüntüleri literatürde de mevcuttur (Dagdelen ve ark., 2020; Piao ve ark., 1992; Wang, Jiang, Liao, Guo, ve Zhao, 2012).



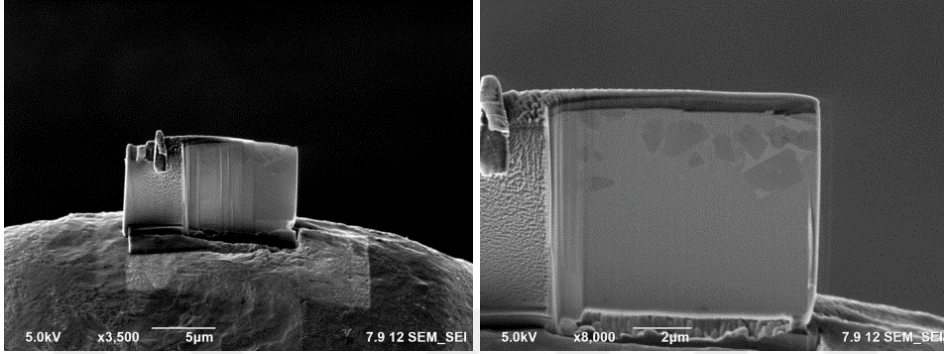
Şekil 4.55 : d67 nolu %10 Nb içeren numune.

Çizelge 4.16 : d54 nolu numunenin EDS sonuçları.

Bölge	Ti (% at)	Ni (% at)	Nb (% at)	Bölge	Ti (% at)	Ni (% at)	Nb (% at)
52	39,62	51,18	9,19	61	50,23	39,58	10,19
53	39,17	52,11	8,72	62	50,67	37,84	11,49
54	37,68	51,7	10,62	63	46,05	45,26	8,69
55	39,42	51,28	9,3	64	41,82	51,63	6,55
56	44,06	51,56	4,37	65	44,33	49,44	6,23
57	45,06	50,98	3,96	66	44,67	51,4	3,96
58	44,75	51,32	3,93	67	23,23	49,43	27,34
59	58,34	34,46	7,2	68	30,35	52,49	17,16
60	42,49	50,08	7,43				

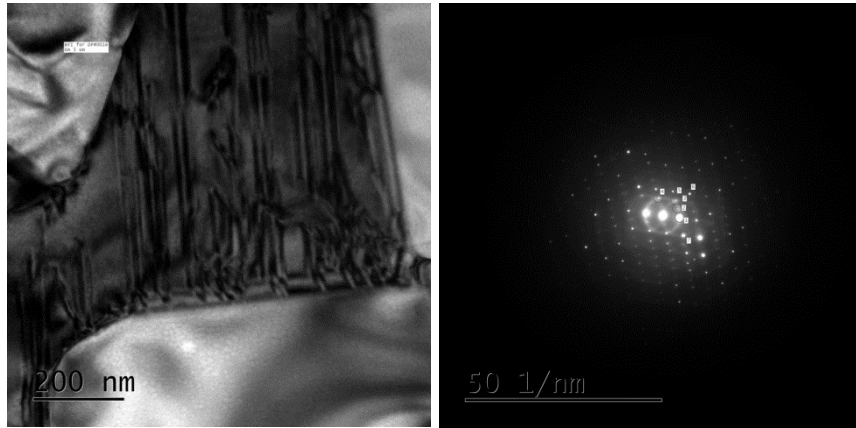
4.5.3.4 NiTi-Nb sistemine ait TEM incelemeleri

%10 (at.) Nb içeren d67 nolu numuneye TEM incelemesi yapılmıştır. Şekil 4.56'da FIB ile kesilen bölge görülmektedir. Kesilen yapıda matriks fazının yanında çöktiller dikkat çekmektedir. SEM analizlerinde de görünen tane sınırları bu yapıları desteklemektedir.



Şekil 4.56 : FIB ile kesin d67 nolu numune.

%10 Nb içeren d67 no'lu NiTi şekil hafıza alaşımında TEM difraksiyon paterni Şekil 4.57'de görülmektedir. Yapıya dikkat edildiğinde yapının kesintisiz dizilmiş atomlardan oluştuğu görülmektedir. Şekilde karakteristik ikizlenme yapısına rastlanmıştır. Yani B19' martenzitik yapısı olduğu söylenebilir. Piao ve ekibi bu oranda martenzitik dönüşüm gözlemlenmiştir. Bu nedenle şaşırtıcı değildir (Piao ve ark., 1992). Üretim tekniği sonucu oluşan mikro hatalar nedeniyle DSC analizinde B2→B19' dönüşümü baskılanmış veya çok düşük sıcaklıklara taşınmış olabilir.

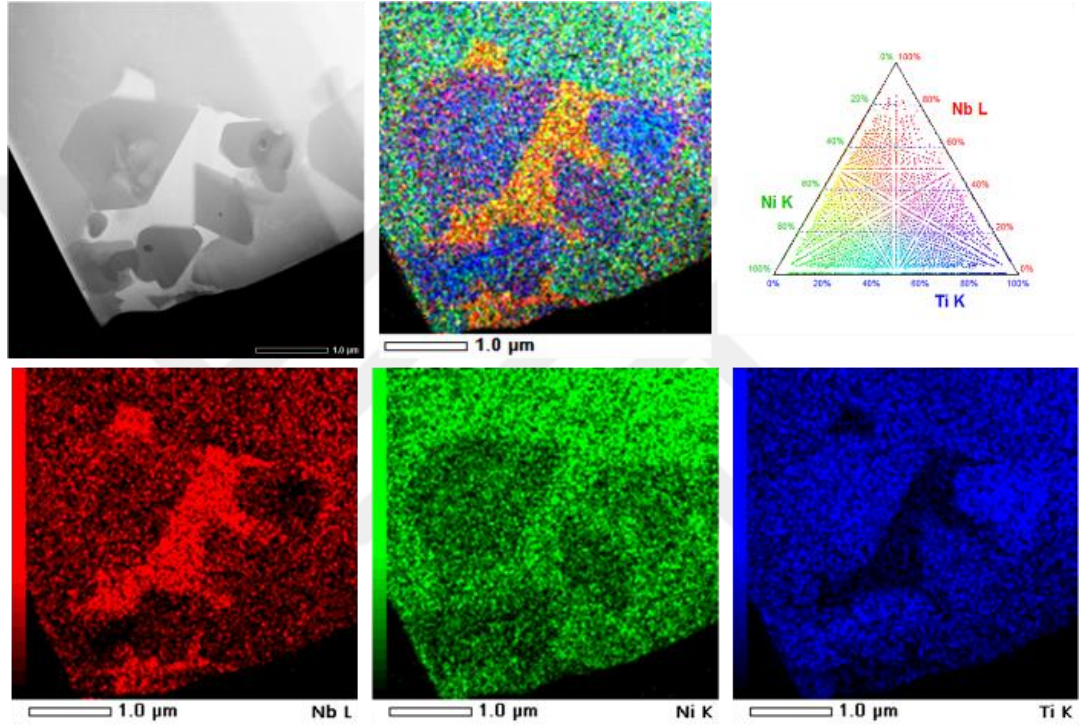


Şekil 4.57 : d67 nolu %10 Nb içeren numunenin TEM aydınlık alan ve difraksiyon analizi sonuçları.

%10 Nb içeren d67 no'lu NiTi şekil hafıza alaşımında farklı bölgelerde yapılan EDS analizinden elde edilen elementer dağılım haritalarına göre alaşımlarda bölgesel heterojen kimyasal dağılım tespit edilmiştir. Haritalarda farklı tanelerdeki elementer

bileşimin farklı olduğu görülmektedir (Şekil 4.58). Bu şekil hafıza alaşımının diğer alaşımlardan daha farklı morfolojik ve kimyasal dağılıma sahip olduğu gözlemlenmiştir. SEM analizlerine benzer şekilde siyah çökeltiler titanyum ağırlıklıyken, beyaz bölgeler nikel ağırlıklı olarak tespit edilmiştir. Difraksiyon paterni alınan ve çeşitli çökeltiler barındıran bu bölge beklenildiği gibi çok homojen değildir.

EDS analizleri de yüksek nikel oranı ile bunu desteklemektedir. Aynı şekilde Şekil 4.58'de EDS haritalamasından anlaşıldığı üzere titanyum ağırlıklı bir bölge de gözlemlenmektedir.



Şekil 4.58 : d67 nolu numuneye ait TEM-EDS haritalama analizi.



5. GENEL SONUÇLAR

1. Şekil hafızalı alaşım özelliklerine sahip Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Nb ve Ni-Ti-Fe sistemlerinin çok hızlı, düşük maliyetli ve yüksek katma değere sahip bir üretim yöntemi olan kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (Self-Propagating High-Temperature Synthesis - SHS) ile üretimi ve bu ürünlerin morfolojik ve termal özelliklerin incelenmesi amaçlanmıştır.
2. Bu tez kapsamında Factsage 6.4 Termokimyasal Hesaplama Yazılımına ait mevcut veritabanlarından yararlanılarak NiTi, NiTi-Cu ve NiTi-Fe sistemlerine ait termokimyasal benzetimler yapılmıştır. İkili ve üçlü faz diagramlarının yanısıra yanma süreçleri esnasında oluşabilecek adyabatik sıcaklık, ürün kompozisyonu ve sıvı/katı oranlarının tahmini yapılmıştır.
3. Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Nb ve Ni-Ti-Fe üçlü sistemler literatürde yanma senteziyle ilk defa bu tez çalışmasında üretilmiştir.
4. Hammadde tozlarının karıştırma sürecinin oldukça önemli olduğu anlaşılmıştır. Düşük karıştırma sürelerinde Ni ve Ti'nin yan yana gelmemesi sebebiyle yanma reaksiyonu tam gerçekleşmemekte, yüksek miktarda NiTi₂, Ni₃Ti oluşumlarının yanı sıra reaksiyona girmemiş serbest Ni ve Ti veya bunların oksit formları gibi yan ürünler oluşabilmektedir. Bu nedenle ZrO₂ topları kullanılarak karıştırılma yapılmıştır. %20-25 (at.) Cu harici serbest Ni ve Cu'ya rastlanmamıştır. Bu ürünlerde rastlanma nedeni de düşük Ti oranıdır.
5. Ön deneyler sayesinde numuneleri "ısıtma süreleri", tozların "karıştırma süreleri", "W telin yerleşimi ve boyutu", termoçift seçimi ve yerleştirilmesi gibi parametreler standardize edilmiştir.
6. W telin tetik voltaj-akım değerleri ve süresinin çok önemli olduğu anlaşılmıştır. W telin yavaş hızda kızdırılması veya az veya çok ısıtılması porozite sonuçlarında farka ve ön sıcaklıklarda hatalara sebep olabilmekte, numuneyi ergiterek çökmesine, şeklinin bozulmasına veya kopma sonucu numune üstüne yapışmasına sebep olabilmektedir.
7. Her deneyde W tetik telin sabit ölçülerde (2,5 mm çapta 20 sarım, 28 mm toplam uzunluk) olmasına, reaktör içinde numuneden 4-5 mm uzakta ve paralel olarak durmasına, gücün aniden verilmesine (650-700 W), reaksiyon

başlayana kadar yakın sürelerde tutulmasına (3-8 sn) özen gösterilmiştir. Bu durum yüksek Cu içeren numuneler için geçerli değildir.

8. Tozların safiyeti ve reaksiyon öncesinde oksitlenmemiş olması reaksiyonun başlaması için oldukça yüksek bir itici güce sahiptir. Yüksek safiyette ve deney anına kadar argon atmosferinde muhafaza edilen tozlar, oldukça kolay şekilde W tel tarafından tetiklenebilmektedir.
9. Artan ön sıcaklık ile NiTi-X numunelerinde porozite azalmakta, tetiklenen yöndeki ısı dalgaları belirsizleşmektedir. Yüksek ön sıcaklıkta (320 °C ve üstü) sentezlenen bazı ürünlerde çift yanma gözlemlenmiştir. Yanmaya yüksek ön sıcaklık yanında W telinin aşırı ısıtılması ve tutulmasının da sebep olabileceği düşünülmüştür. İkinci yanma numunenin üstündeki ısıyı uzaklaştıramaması kalan NiTi veya yan intermetalikler sebebiyle olmaktadır.
10. Artan ön sıcaklıklar reaksiyonun ilerleyişini kesin olarak hızlandırmaktadır. Ti_2Ni az miktarda da olsa ürünlerin genelinde bulunmaktadır, bazı numunelerde artan ön sıcaklıkla birlikte azalmıştır.
11. NiTi-Cu deneylerinde %10'dan sonra artan Cu ile reaksiyonun kolaylıkla ilerleyemediği ve bu sebeple tetikleme telinin daha uzun süre açık bırakılması gerektiği gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıkta tetikleme teli daha uzun süre açık olması gerektiği için yapı düşük ön sıcaklıklarda da yoğundur ve ilerleme hızı oldukça yavaştır. 230 °C'da üretilen numune ile 410 °C'da üretilen numune arasında 18 kata kadar yanma ilerleme hız farkı tespit edilmiştir. Örneğin atomik olarak %25 Cu içeren ve 230 °C'da sentezlenen numunede tetikleme teli tamamen açık olmasına rağmen reaksiyonun ilerleme süresi 25 saniyeyi bulmuştur. Oysaki atomik olarak %10 Cu içeren ve 410 °C'da üretilen numunede 1,4 saniyede ilerleme tamamlanmıştır.
12. NiTi-Cu deneylerinde başarıyla %10'dan %25'e kadar numuneler 230, 320 ve 410 °C ön sıcaklıklar altında üretilmiş ve DSC analizi sonucunda hepsinde şekil hafıza etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Cu miktarının artmasıyla histerisiz aralığı az miktarda düşmüştür. Dönüşüm sıcaklıkları ciddi değişim göstermemiştir, 320 °C'da üretilen numuneler kıyaslandığında Ms sıcaklığı artmıştır. Artan Cu ile birlikte XRD'de B19 fazında artış görülmüştür. Bu artış sebebiyle yüksek Cu içeren bazı numunelerde çift dönüşüm ($B2 \rightarrow B19' \rightarrow B19$) görülmüştür.
13. NiTi-Cu deneyler ürünleri mikroyapıda değişkenlik göstermektedir. Artan Cu oranı ve ön sıcaklık ile yapı inter-dendritik yapıdan daha dairesel hatta ötektik benzeri yapıya dönmektedir. Bu bölgeler B2 ve ötektik ($B2 + ikincil$

fazlar) olarak ayrıışmaktadır. Genellikle NiTi ana fazı görünse de %25 oranında Cu eklenmesiyle titanyum zengini bölgelerin ötektik benzeri yapılar oluşturduğu tespit edilmiştir. Bunun muhtemel nedeni serbest nikelin reaksiyona girecek oranda titanyumu bulamamasıdır. SEM-EDS incelemelerinde atomik olarak %20 ve %25 Cu içeren numunelerde ana fazın üstünde belli-belirsiz kümelenmiş reaksiyona girmemiş nikel-bakır zengini fazlara rastlanmıştır.

14. Artan bakır oranıyla numunelerde homojensizlikler, stokiometriden zaman zaman büyük şaşmalar gözlemlenmiştir.
15. Demir içeren numunelerin yeni hammaddelerle deneyleri için %5 ve %10 (at.) oranlarında Fe ile 230, 320 ve 410 °C ön sıcaklıklarında çalışılmıştır. Atomik olarak %10 Fe içeren ve 230°'da sentezlenen numunede tetikleme zor olmuştur, 29,5 sn boyunca tetikleme teli açık bırakılmıştır.
16. Demir içeren numunelerde ilerleme süreleri bütün numuneler için 230, 320 ve 410 °C ön sıcaklık için sırayla yaklaşık olarak 3, 1 ve ~0,5 sn bulunmuştur.
17. Fe içeren %5 ilaveli numunelerde oda sıcaklığı altında şekil hafıza etkisi gözlemlenmiştir. Ancak %10 Fe ile üretilen numunelerde herhangi bir dönüşüm görülmemiştir. Bütün numunelerde genel olarak kararlı B2 fazına rastlanmıştır. DSC analizinde düşük entalpili R fazına rastlanmıştır.
18. Niobyum içeren numunelerin yeni hammaddelerle deneyleri için %5 ve %10 oranlarında Nb ile 230, 320 ve 410 °C ön sıcaklıklarında çalışılmıştır. Bu numunelerin hepsinde reaksiyon ilerlemesi sorunsuz ve hızlı olmuştur. Sadece %10 Nb içeren ve 230 °C ön sıcaklıkta üretilen numunede tetikleme süresi 12,2 saniyeyi görmüştür.
19. Nb içeren %5 ve %10 ilaveli numunelerin hiçbirinde şekil hafıza etkisi gözlenmemiştir. SEM analizlerinde tane sınırlarında Nb zenginleşmesine rastlanmıştır.
20. Nb içeren numunelerin DSC analizlerinde net bir şekil hafıza etkisine rastlanmasa da TEM analizlerinde ve belli-belirsiz şekilde XRD analizlerinde B19' görülmüştür.
21. Porozite miktarı 230 ve 320 °C ön sıcaklıklarda ve düşük alaşım (atomik olarak %10'a kadar) ilaveli numunelerde görülmüştür. Özellikle Cu miktarı yükseldikçe porozite miktarı azalmıştır. Yüksek ön sıcaklıkta (410 °C) porozitesiz numuneler edilmiş olup, tepe noktasında çökme görülmüştür.

Tetik telinin boyutu da çökmede etkindir. Büyük numularda çökme içeri, küçük numunelerde dışarı doğrudur.

22. Cu ve Fe içeren büyük boyutta numuneler de üretilmiştir. %10 Cu ve Fe içeren başlangıç numunelerinin çapı 24 mm, yüksekliği 28 mm ve miktar 51 gr olarak belirlenmiş, özelliklerin değişmemesi için 65 MPa değerinde pres uygulanmıştır. Öncekine benzer şekilde başarılı yanma sentezi numuneleri üretilmiştir. Tetik teli bütün numuneye veya sadece tepeye etkidiği için ilerleme çizgileri net şekilde ayırt edilebilmiştir.
23. Bu tez sonucunda bu üçlü sistemlerin üretiminin yanma senteziyle mümkün olduğu anlaşılmıştır. Ancak ürünlerin mekaniksel özelliklerinin detaylı şekilde incelenmesi gerekmektedir. Bu sebeple bu çalışma konusunun halihazırda geliştirilmeye ihtiyacı vardır. Bir sonraki çalışmada optimize edilmiş oranlarda ürünler elde edilerek özellikle dilatometre ve basınç-uzama gibi detaylı testlerin gerçekleştirilerek literature daha geniş bilginin aktarılması gerekliliği vardır.

KAYNAKLAR

- Ayers, R., Ferguson, V., Belk, D., ve Moore, J. J.** (2007). Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Porous Nickel-Titanium. *Materials Science Forum*, 561-565, 1643-1648. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.561-565.1643.
- Biswas, A.** (2005). Porous NiTi by thermal explosion mode of SHS: processing, mechanism and generation of single phase microstructure. *Acta Materialia*, 53(5), 1415-1425. doi:10.1016/j.actamat.2004.11.036.
- Cai, W., Meng, X. L., ve Zhao, L. C.** (2005). Recent development of TiNi-based shape memory alloys. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 9(6), 296-302. doi:10.1016/j.cossms.2006.07.002.
- Che, H.-Q., Ma, Y., ve Fan, Q.-C.** (2010). Investigation of the mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of TiNi. *Journal of Materials Science*, 46(8), 2437-2444. doi:10.1007/s10853-010-5090-3.
- Choi, M.-S., Ogawa, J., Fukuda, T., ve Kakeshita, T.** (2006). Stability of the B2-type structure and R-phase transformation behavior of Fe or Co doped Ti-Ni alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 438-440, 527-530. doi:10.1016/j.msea.2006.02.059.
- Chu, C.-I., Chung, J.-C. Y., ve Chu, P.-K.** (2006). Effects of heat treatment on characteristics of porous Ni-rich NiTi SMA prepared by SHS technique. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16(1), 49-53. doi:10.1016/s1003-6326(06)60009-5.
- Chu, C. L., Chung, C. Y., Lin, P. H., ve Wang, S. D.** (2004). Fabrication of porous NiTi shape memory alloy for hard tissue implants by combustion synthesis. *Materials Science and Engineering: A*, 366(1), 114-119. doi:10.1016/j.msea.2003.08.118.
- Chu, C. L., Chung, C. Y., Lin, P. H., ve Wang, S. D.** (2005). Fabrication and properties of porous NiTi shape memory alloys for heavy load-bearing medical applications. *Journal of Materials Processing Technology*, 169(1), 103-107. doi:10.1016/j.jmatprotec.2005.03.002.
- Cluff, D., ve Corbin, S. F.** (2010). The influence of Ni powder size, compact composition and sintering profile on the shape memory transformation and tensile behaviour of NiTi. *Intermetallics*, 18(8), 1480-1490. doi:10.1016/j.intermet.2010.03.043.
- Dagdelen, F., Balci, E., Qader, I. N., Ozen, E., Kok, M., Kanca, M. S., . . . Mohammed, S. S.** (2020). Influence of the Nb Content on the Microstructure and Phase Transformation Properties of NiTiNb Shape Memory Alloys. *Jom*, 72(4), 1664-1672. doi:10.1007/s11837-020-04026-6.
- Dey, G. K.** (2003). Micropyretic synthesis of NiTi in propagation mode. *Acta Materialia*, 51(9), 2549-2568. doi:10.1016/s1359-6454(03)00055-7.
- Eckelmeyer, K.** (1976). The effect of alloying on the shape memory phenomenon in nitinol. *Scripta Metallurgica*, 10(8), 667-672.

- Firstov, G. S., Van Humbeeck, J., ve Koval, Y. N.** (2004). High-temperature shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 378(1-2), 2-10. doi:10.1016/j.msea.2003.10.324.
- Frick, C. P., Ortega, A. M., Tyber, J., Maksound, A. E. M., Maier, H. J., Liu, Y., ve Gall, K.** (2005). Thermal processing of polycrystalline NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 405(1), 34-49.
- Honma, T., Matsumoto, M., Shugo, Y., ve Nishida, M.** (1979). Research Report of the Laboratory of Nuclear Science. *Tohoku Univ*, 12, 183.
- Hillert, M.** (2001). The compound energy formalism. *Journal of Alloys and Compounds*, 320(2), 161-176. doi:10.1016/S0925-8388(00)01481-X.
- Jani, J. M., Leary, M., Subic, A., ve Gibson, M. A.** (2014). A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials ve Design*, 56, 1078-1113. doi:10.1016/j.matdes.2013.11.084.
- Jiang, S.-y., Zhao, Y.-n., Zhang, Y.-q., Hu, L., ve Liang, Y.-l.** (2013). Effect of solution treatment and aging on microstructural evolution and mechanical behavior of NiTi shape memory alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(12), 3658-3667. doi:10.1016/s1003-6326(13)62914-3.
- Li, B., Rong, L., Li, Y.-Y., ve Gjunter, V.** (2000). Synthesis of porous Ni–Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure. *Acta Materialia*, 48(15), 3895-3904.
- Li, B., Rong, L.J., Li, Y.-Y., ve Gjunter, V.** (2000). Synthesis of porous Ni–Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure. *Acta Materialia*, 48(15), 3895-3904.
- Li, Y.-h., Rong, L.-j., ve Li, Y.-y.** (2001). Pore characteristics of porous NiTi alloy fabricated by combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 325(1), 259-262.
- Lo, Y., Wu, S., ve Horng, H.** (1993). A study of $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ two-stage martensitic transformation in a Ti 50 Ni 40 Cu 10 alloy. *Acta metallurgica et materialia*, 41(3), 747-759.
- Matsumoto, S., Tokunaga, T., Ohtani, H., ve Hasebe, M.** (2005). Thermodynamic analysis of the phase equilibria of the Nb-Ni-Ti system. *Materials transactions*, 46(12), 2920-2930.
- Moore, J. J., ve Feng, H.** (1995a). Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. *Progress in Materials Science*, 39(4), 243-273.
- Moore, J. J., ve Feng, H.** (1995b). Combustion synthesis of advanced materials: Part II. Classification, applications and modelling. *Progress in Materials Science*, 39(4), 275-316.
- Moore, J. J., ve Yi, H. C.** (1990). Combustion Synthesis and Its Application in Producing Intermetallic Shape Memory Alloys. *Materials Science Forum*, 56-58, 637-642. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.56-58.637.
- Moore, J. J., Yi, H. C.** (1990). Combustion Synthesis and Its Application in Producing Intermetallic Shape Memory Alloys. *Materials Science Forum*, 56-58, 637-642. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.56-58.637.

- Mossino, P.** (2004). Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. *Ceramics International*, 30(3), 311-332. doi:10.1016/s0272-8842(03)00119-6.
- Nam, T. H., Saburi, T., ve Shimizu, K. i.** (1990). Cu-content dependence of shape memory characteristics in Ti–Ni–Cu alloys. *Materials Transactions, JIM*, 31(11), 959-967.
- Nespoli, A., Villa, E., ve Besseghini, S.** (2011). Characterization of the martensitic transformation in Ni₅₀–xTi₅₀Cu_x alloys through pure thermal measurements. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(3), 644-647. doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.145.
- Nishida, M., ve Honma, T.** (1982). PHASE TRANSFORMATIONS IN Ti₅₀Ni₅₀–xFex ALLOYS. *Le Journal de Physique Colloques*, 43(C4), C4-225-C224-230. doi:10.1051/jphyscol:1982429.
- Novák, P., Mejzlíková, L., Michalcová, A., Čapek, J., Beran, P., ve Vojtěch, D.** (2013). Effect of SHS conditions on microstructure of NiTi shape memory alloy. *Intermetallics*, 42, 85-91. doi:10.1016/j.intermet.2013.05.015.
- Otsuka, K., ve Ren, X.** (2005). Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, 50(5), 511-678.
- Otsuka, K., ve Xiabing, R.** (2005). Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in materials science* 50.5, 511-678.
- Piao, M., Miyazaki, S., Otsuka, K., ve Nishida, N. J. M. T., JIM.** (1992). Effects of Nb addition on the microstructure of Ti–Ni alloys. 33(4), 337-345.
- Porter, D. A., Easterling, K. E., ve Sherif, M.** (2011). *Phase Transformations in Metals and Alloys, (Revised Reprint)*: CRC press.
- Resnina, N., Belayev, S., ve Voronkov, A.** (2013). Influence of chemical composition and pre-heating temperature on the structure and martensitic transformation in porous TiNi-based shape memory alloys, produced by self-propagating high-temperature synthesis. *Intermetallics*, 32, 81-89. doi:10.1016/j.intermet.2012.08.009.
- Ryklina, E. P., Polyakova, K. A., ve Resnina, N. N.** (2022). Role of Structural Heredity in Aging-Induced Microstructure and Transformation Behavior in Ni-rich Titanium Nickelide. *Shape Memory and Superelasticity*. doi:10.1007/s40830-022-00378-x.
- Santhy, K., ve Kumar, K. H.** (2015). Thermodynamic reassessment of Nb–Ni–Ti system with order–disorder model. *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 733-747.
- Shi, H., Frenzel, J., Martinez, G., Van Rompaey, S., Bakulin, A., Kulkova, S., . . . Schryvers, D.** (2014). Site occupation of Nb atoms in ternary Ni–Ti–Nb shape memory alloys. *Acta Materialia*, 74, 85-95.
- Školáková, A., Novák, P., Salvetr, P., Moravec, H., Šefl, V., Deduytsche, D., ve Detavernier, C.** (2017). Investigation of the Effect of Magnesium on the Microstructure and Mechanical Properties of NiTi Shape Memory Alloy Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *Metallurgical and materials transactions A*, 48(7), 3559-3569. doi:10.1007/s11661-017-4105-y.
- Tang, W., Sandström, R., Wei, Z., ve Miyazaki, S.** (2000). Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Ti–Ni–Cu shape memory alloys. *Metallurgical and materials transactions A*, 31(10), 2423-2430.

- Tay, B. Y., Goh, C. W., Gu, Y. W., Lim, C. S., Yong, M. S., Ho, M. K., ve Myint, M. H.** (2008). Porous NiTi fabricated by self-propagating high-temperature synthesis of elemental powders. *Journal of Materials Processing Technology*, 202(1-3), 359-364. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.09.037.
- Tosun, G., Ozler, L., Kaya, M., ve Orhan, N.** (2009). A study on microstructure and porosity of NiTi alloy implants produced by SHS. *Journal of Alloys and Compounds*, 487(1-2), 605-611. doi:10.1016/j.jallcom.2009.08.023.
- Wang, M., Jiang, M., Liao, G., Guo, S., ve Zhao, X.** (2012). Martensitic transformation involved mechanical behaviors and wide hysteresis of NiTiNb shape memory alloys. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(2), 130-138. doi:10.1016/j.pnsc.2012.03.010.
- Wisutmethangoon, S., Denmud, N., ve Sikong, L.** (2009). Characteristics and compressive properties of porous NiTi alloy synthesized by SHS technique. *Materials Science and Engineering: A*, 515(1-2), 93-97. doi:10.1016/j.msea.2009.02.055.
- Wong, M., Cheng, F., Pang, G., ve Man, H.** (2007). Characterization of oxide film formed on NiTi by laser oxidation. *Materials Science and Engineering: A*, 448(1), 97-103.
- Yeh, C. L., ve Sung, W. Y.** (2004). Synthesis of NiTi intermetallics by self-propagating combustion. *Journal of Alloys and Compounds*, 376(1-2), 79-88. doi:10.1016/j.jallcom.2003.12.016.
- Yi, H., ve Moore, J.** (1988). A novel technique for producing NiTi shape memory alloy using the thermal explosion mode of combustion synthesis. *Scripta metallurgica*, 22(12), 1889-1892.
- Yuan, B., Zhang, X. P., Chung, C. Y., ve Zhu, M.** (2006). The effect of porosity on phase transformation behavior of porous Ti-50.8at.% Ni shape memory alloys prepared by capsule-free hot isostatic pressing. *Materials Science and Engineering: A*, 438-440, 585-588. doi:10.1016/j.msea.2006.02.141.
- Zanaboni, E.** (2008). *One Way and Two Way-Shape Memory Effect: Thermo-Mechanical Characterization of Ni-Ti wires*. Dissertation, Università Degli Studi Di Pavia,
- Zhang, J., Fan, G., Zhou, Y., Ding, X., Otsuka, K., Nakamura, K., . . . Ren, X.** (2007). Does order-disorder transition exist in near-stoichiometric Ti-Ni shape memory alloys? *Acta Materialia*, 55(8), 2897-2905. doi:10.1016/j.actamat.2006.12.028.
- Zhang, J., Fan, G., Zhou, Y., Ding, X., Ren, X., Sun, J., . . . Otsuka, K.** (2006). The nonexistence of an order-disorder transition in near-stoichiometric TiNi alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 438-440, 608-611. doi:10.1016/j.msea.2006.02.128.
- Zhang, L., ve Wang, Z.** (2008). Thermal investigation of fabricating porous NiTi SMA by SHS. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 32(6), 1255-1263. doi:10.1016/j.expthermflusci.2008.02.006.
- Zhu, W. J., Duarte, L. I., ve Leinenbach, C.** (2014). Experimental study and thermodynamic assessment of the Cu-Ni-Ti system. *Calphad*, 47, 9-22. doi:10.1016/j.calphad.2014.06.002.

Url-1 <<http://www.factsage.com>>, son erişim 10.07.2022.

Url-2 <<http://www.msi-eureka.com/selectElements>>, son erişim 10.07.2022.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Berk KESKİN

ÖĞRENİM DURUMU

- **Lisans** : Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : İstanbul Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR, PATENTLER

- **Keskin Berk**, Bassani Paola, Bakan Feray, Sezen Meltem, Derin Bora. 2022. Synthesis and Microstructure Investigation of Ni₄₀Ti₅₀Cu₁₀ Intermetallic Shape Memory Alloys by Self-Propagating Combustion Method, *Transactions of The Indian Institute of Metals*, doi :10.1007/s12666-022-02657-8
- Bassani Paola, Bassani Enrico, **Keskin Berk**, Derin Cevat Bora. 2018. SHS as Possible Alternative Production Route for Ni₅₀-XTi₅₀Cu_X SMA : Advantages and Limitations (Invited Lecture), *IMMC 2018 19th International Metallurgy Materials Congress*, Vol. 1, 25 Ekim 2018, İstanbul, Turkey.
- **Keskin Berk**, Derin Cevat Bora, Sezen Meltem, Bakan Feray, Bassani Paola, 2016. NiTi Cu Shape Memory Alloys Produced by Combustion Synthesis, *IMMC 2016- 18th International Metallurgy ve Materials Congress*, İstanbul, Turkey.
- Derin Cevat Bora, **Keskin Berk**, Sezen Meltem, Bakan Feray, Bassani Paola. 2015. Thermochemical Calculations of SHS Produced NiTi SMAs by Factsage, *XIII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 12 Ekim 2015, Antalya, Turkey.
- Derin Cevat Bora, **Keskin Berk**, Güner Elanur. 2015. “Mücevherat Sektöründe Şekil Hafızalı Alaşımlar”. Lidya ‘Altın Ülke’ Uluslararası Katılımlı Altın, Kuyumculuk ve Gemoloji Sempozyumu, Manisa, Türkiye.
- Derin Cevat Bora, Rüşen Aydın, **Keskin Berk**, Bassani Paola. 2015. University Based Research Studies aided by FactSage Simulation Program II, *GTT Annual Workshop 2015*, 1 Temmuz 2015, Herzogenrath, Almanya.