
Araştırma Makalesi / Research Article

Toz metalurjisi ile Üretilen NiTi Alaşımına Al'un Etkisi

Musa KILIÇ*

*Batman Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine-İmalat Mühendisliği Bölümü, Batman
(ORCID: 0000-0001-5808-6917)*

Öz

Bu çalışmada, Ti-50,5Ni-xAl(x=0, 2, 4) alaşımı toz metalürjisi yöntemlerinden SHS ile üretildi. Üretilen NiTiAl alaşımlarında Al oranının numunelerin mikroyapılarına ve mikrosertliklerine etkileri detaylı bir şekilde incelendi. Mikroyapı analizleri optik mikroskobu(OM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile faz bileşenleri ise Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDX) ve X-Işınları Kırınım Cihazı (XRD) analizi ile tespit edildi. Sertlik ölçüm testleri Vickers (Hv) mikrosertlik ölçüm cihazında yapılmıştır. Ateşleme sonrası ekzotermik reaksiyon sonucunda başlayan yanma reaksiyonu esnasında yüzeyde oluşan sıcaklık değişimi lazer sıcaklık ölçüm cihaz ile tespit edildi. Optik mikroskop(OM) analizleri sonucunda Al içeriğinin artmasına bağlı olarak gözenek oranının arttığı gözlenmektedir. Ayrıca Al ilavesiz NiTi numunesinde ise yanma kanallarının yoğun olduğu görüldü. Hem EDX hem de XRD analiz sonuçlarında alaşımlarda NiTi, NiTi₂ ve Ti₃Al fazlarının varlığı tespit edildi. Yüzey sıcaklık ölçüm sonuçlarında yanma reaksiyonu en düşük 550°C elde edilirken en yüksek ise 1250°C ölçüldü. Mikrosertlik ölçüm sonuçlarında en düşük sertlik değeri 176.8 HV_{0,5} ağı. %4 Al numunesinden elde edilirken, en yüksek değer ise 301.7 HV_{0,5} NiTi numunesinde ölçüldü.

Anahtar kelimeler: Ni-Ti-Al, NiTi-Al, mikroyapı, gözeneklilik, yanma reaksiyonu.

The Effect of Al of NiTi Alloy Fabricated by Powder Metallurgy

Abstract

In this study, Ti-50,5Ni-xAl (x=0, 2, 4) alloy is produced by SHS which is one of the powder metallurgy methods. The effects of Al ratios on the microstructure and microhardness of the samples in the produced NiTiAl alloys are examined in detail. The analysis of microstructure is determined by optical microscope and scanning electron microscope (SEM) and phase components are analysed by Energy Dispersive spectroscopy (EDX) and X-Ray Diffraction Device (XRD). The measurement tests of hardness are carried out by using Vickers (Hv) microhardness test device. The temperature change on the surface during the combustion reaction which started as a result of the exothermic reaction after ignition is measured by a laser temperature measuring device. Based on the results of optical microscope (OM) analysis, the pore ratio has increase with the increase ratio of Al content. Moreover, it is observed that the combustion channels are intense for the NiTi sample without Al content. At both of the results of EDX and XRD analysis, it has been noticed the presence of NiTi, NiTi₂ ve Ti₃Al phases in the alloys. In surface temperature measurement results, the lowest 550 °C combustion reaction was obtained, while the highest 1250 °C was measured. For the microhardness measurement results, the lowest value is observed as 176.8 HV_{0,5} from the %4 Al alloy samples while the highest value is measured 301.7 HV_{0,5} from NiTi sample.

Keywords: Ni-Ti-Al, NiTi-Al, microstructure, porosity, combustion reaction.

1. Giriş

Eş atomik konsantrasyona sahip NiTi şekil hafızalı alaşım, uygulanan deformasyon sonrası orijinal şekline geri dönme yeteneği ile benzersiz özelliklere sahip en önemli şekil hafızalı alaşımlardan(SMA) biridir [1-3]. NiTi alaşımlar şekil hafıza özellikleriyle birlikte yüksek korozyon direnci [4], biyouyumluluk, mükemmel aşınma direnci [5], süper elastiklik gibi eşsiz özelliklere sahiptir. Bu

*Sorumlu yazar: musa.kilic@batman.edu.tr

Geliş Tarihi: 15.12.2020, Kabul Tarihi: 18.02.2021

özellikleri sayesinde makine imalat [6], otomotiv, robotik ve biyomedikal uygulamalar [7], gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Malzeme biliminde alaşımlar birçok yöntem ile üretilmektedir. Bu yöntemler arasında; ergitme, reaktif sinterleme, geleneksel sinterleme [1], sıcak izostatik presleme [8], kıvılcım plazma sinterleme [9] ve SHS(kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi) [10] yöntemleri farklı araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında yer alan SHS yöntemi pahalı ekipmana ihtiyaç duyulmadan ekzotermik reaksiyon sayesinde numunelerin üretimi basit bir şekilde gerçekleşmektedir. Gunter vd. [11] SHS yöntemini kullanarak gözenekli NiTi alaşımını üretmişlerdir. İşlem sonrası SHS reaksiyonunun yüzeysel metalik fazların belirlenmesinde kolaylık sağladığı, gözenekli alaşımın spesifik yüzey katmanı ile yüksek biyoyumluluk sağladığını ifade etmiştir. Nikel-titanyum değişim dönüşüm sıcaklıkları içeriğindeki oranlara göre değişim sergiler, Ni içeriğinde %0.1 oranında bir değişim dönüşüm sıcaklığını 10 °C etkileyebilir. Seçilen alaşım elementleri (demir, kobalt, vanadyum, krom, manganez, alüminyum ve tantal) dönüşüm sıcaklıklarını düşürdüğü bilinmektedir [12]. Dagdelen vd. [13] ergitme tekniğiyle NiTiNb alaşımını üretmişlerdir. Çalışma sonucunda Nb artışını ve Ni oranının azalması faz dönüşümünü arttırdığını, Ms sıcaklığını ise oda sıcaklığının altına düşürdüğü bu nedenle bu malzemenin süper elastik implant olarak kullanılabilirliğini ifade etmişlerdir. Ni-Al-Ti üçlü sistemi nikel esaslı alaşımın önemli bir alt sistemidir. Bu malzemeler yüksek sıcaklık dayanımı, sürünme dayanımı, oksidasyon ve korozyon direnci gibi üstün özellikleri sayesinde havacılık ve yüzey kaplama endüstrisinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir [14, 15]. Farklı Al ilavesine sahip alaşımlar ve Al ilavesindeki artışın, tane inceltmesini desteklediğini ve makro-sertlik değerlerini arttırdığını bulmuşlardır. Ayrıca Al ilavesi, Ni-zengin NiTi alaşımlarının stabilitesini en az 500°C'ye kadar arttırdığı bildirilmiştir [16]. Zhao vd. [17] elektro çöktürme yöntemi ile Ni-xAl-yTi kaplama tabakası üretmişlerdir. Ni-xAl-yTi kaplamaların korozyon direnci ve mikrosertliği artan partikül konsantrasyonu ile arttığını bildirmişlerdir. Kim vd. [18] Al-Ni-Ti amorf alaşımlarının oluşum ve kristalleşme davranışlarını araştırmışlardır. Geliştirilmiş süneklik, yalnızca amorf matrikse birkaç nanometre boyutunda Al kristalinin gömülmesiyle elde edilebilir. Al-Ni-Ti amorf alaşımlarının sünekliğinin alaşıma güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstererek iyi bir süneklik, yani kırılma olmadan 180° bükme sergilediğini ifade etmişlerdir. Ayrıca, bükülme esnekliği olmayan Al-Ni-Ti amorf alaşımı difüzyon kontrollü çekirdeklenme ve fcc-Al ve metastaz fazların büyümesi ile kristalleştiğini belirtmişlerdir. Yapılan literatür araştırması sonucunda NiTi-Al intermetalik bileşiklerinden üretimi üzerine farklı yöntemler ile faz dönüşümleri, kaplama veya sayısal modelleme çalışmaların daha yoğun olduğu belirlenmiştir [19-21].

Bu çalışmada kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (KKIYSS) tekniği ile NiTi-Al intermetalik bileşiği üretilmiştir. Sentez sonrası numuneler optik mikroskop, SEM-EDX ve XRD analizleri yapıldı. Mikrosertlik ölçüm değerleri ve yüzeyde meydana gelen sıcaklık ölçüm sonuçlarıyla mikroyapı sonuçları karakterize edildi.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada Tablo 1'de verilen toz elementlerinden istenilen oranlarda kullanılarak Ti-50,5Ni-xAl(x=0, 2, 4 % ağı.), alaşımları KKIYSS yöntemi ile üretildi.

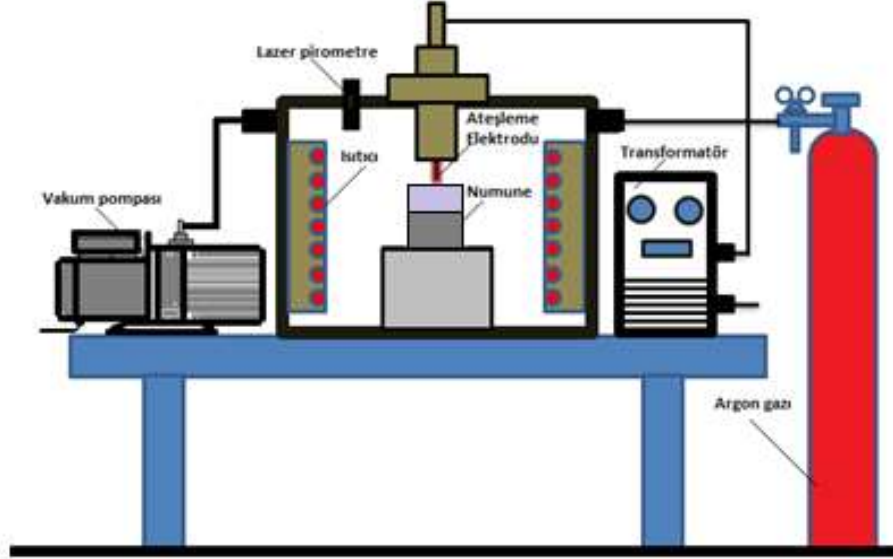
Tablo 1. Ni, Al, Ti tozlarına ait genel özellikler

Malzeme	Ağırlıkça Safılık Derecesi (%)	Toz Boyutu (Mesh)	Erime Sıcaklığı (°C)	Özgül Ağırlık (gr/cm ³)	Atom Kütlesi (gr/mol)
Ni	99.5	-325	1453	8.908	58.71
Al	99.5	-325	660.4	2.7	26.98
Ti	99.5	-325	1680	4.507	47.9

Üretim öncesi hassas terazide Ni'ce azalan Al'ca artan bir oranda tartılan tozlar 12 saat süresince karıştırıldı. Tozlar 150 Mpa basınç altında soğuk olarak preslendi. Hazırlanan briketler 12 lt/dk akış hızında Ar gazı atmosferine sahip ateşleme odasına dik bir şekilde yerleştirildi (Şekil 1). SHS işlemi sonrası üretilen numuneler metalografik incelemeler için hassas kesme makinesinde kesildi. Daha sonra farklı boyutlarda SiC zımparalar ile zımparalama ve son olarak 1 µm'luk elmas pasta kullanılarak

çuha'da parlatıldı. Parlatma işlemi sonrası %30 HNO₃ + %20 HF+ %50 Saf su çözeltisinde 5 sn süreyle dağlandı. Dağlama işlemi sonrası numune mikroyapıları, Nikon marka optik mikroskop (OM) cihazı ve LEO marka EVO 40 VP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelendi.

Numunelerin elementel dağılımları BRUKER125 eV marka EDX cihazı ile faz bileşenleri ise analizi (XRD, Rigako Rad-B D-Max 2000) 10 ila 90 derece tarama aralığı ve 2 theta açısına sahip X-Ray difrakometre kullanılarak belirlendi. Mikrosertlik ölçüm sonuçları EMCO-TEST marka mikrosertlik cihazında gözenek kenarlarından 7 farklı noktadan Vickers (HV_{0,5}) cinsinden ölçüldü. Ark oluşumuyla birlikte yüzeyde oluşan yanma reaksiyonuna ait sıcaklık değerleri 550-1800°C arasında sıcaklık ölçümü yapabilen IMPAC Marka lazer test cihazı ile belirlendi.



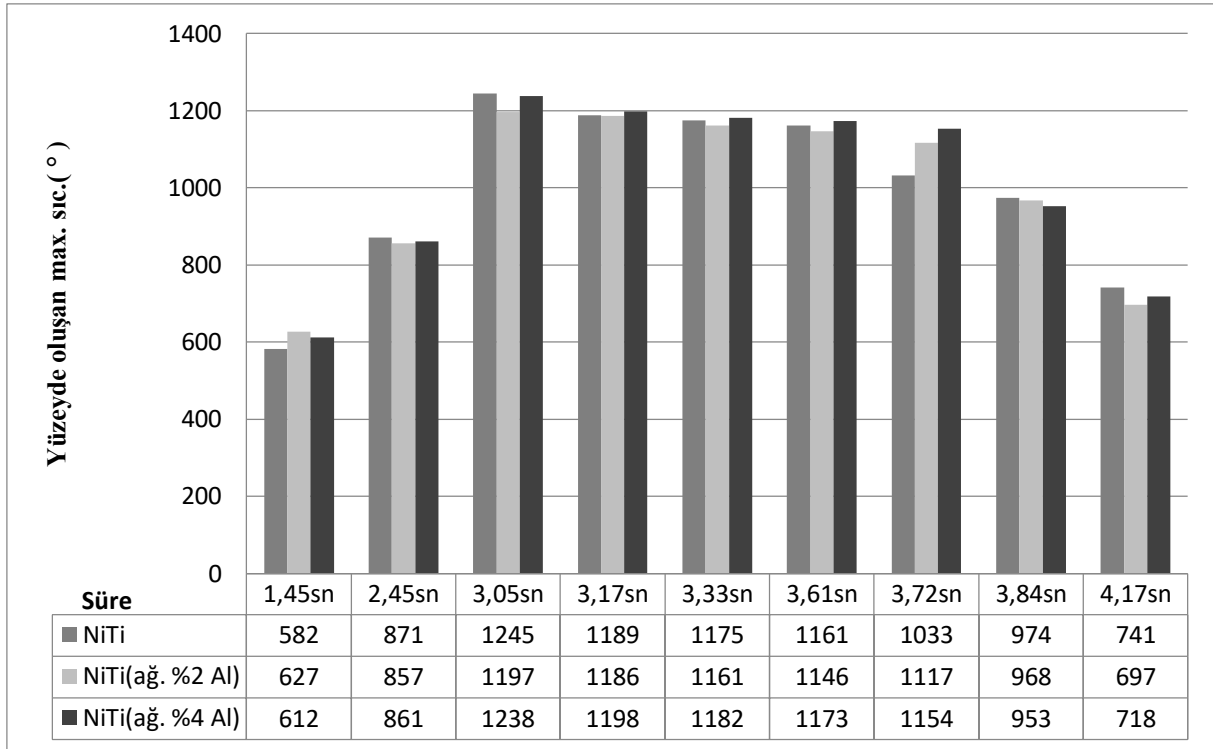
Şekil 1. Ateşleme odası [22].

3. Bulgular ve Tartışma

Yüzeyde oluşan sıcaklık değişimine Şekil 2'de yer verilmiştir. Ateşleme sonrası başlayan yanma ekzotermik reaksiyon etkisi ile numune boyunca ilerledi. Yanma reaksiyonu esnasında ulaşılan başlangıç sıcaklık değerleri sırasıyla minimum 582, 627 ve 612°C olurken maximum sıcaklık değerlerinin ise sırasıyla 1245, 1197 ve 1238°C olduğu tespit edildi.

Ark yardımıyla başlatılan ateşleme ve akabinde oluşan kıvılcım şeklinde başlayan yanma reaksiyonu 550-650 °C sıcaklık aralığında olduğu tespit edildi (Şekil 3). Geleneksel reaksiyon sentezlemesinde genellikle reaksiyon sıcaklığı için (genellikle ötektik sıcaklığı 640°C'nin üzerinde) bir fırın içinde yeşil kompaktların ısıtılmasıyla birlikte, reaksiyon başlar. Oluşan yanma reaksiyonu ergime noktasının üstündeki bir 'adyabatik' sıcaklığa kadar sıcaklığı yükseltir [23].

Reaksiyon max. sıcaklığa ulaştıktan sonra dalga halinde ilerleyen yanma ekzotermik reaksiyon sonucunda tüm numune boyunca kendi kendine ilerler. Sıvı hale geçen bir bölge diğer bölgenin sıcaklığını yükselterek sıvı hale geçirir. Böylece dalganın ön yayılım yanma hızı artar. Nikelin alüminyum sıvısında erimesinden sonra, alüminyumdaki nikel sıvı çözeltisi, ilave ısı salarak yanma dalgası cephesinin sıcaklığını artırır ve oluşan kimyasal reaksiyon mekanizması titanyum ile reaksiyona girmeye başlar [24]. İlerleme, numune boyunca tamamlandıktan sonra sıcaklık düşüşe başlayarak katılma sürecini başlatmış olur. Bu sıcaklık değerlerinin gözenekli bir Ni-Ti-Al üretimi için yeterli olduğu Şekil 4'te verilmiş olan makro resimlerden de görülmektedir.



Şekil 2. Yanma reaksiyonu sırasında yüzey profilinde meydana gelen sıcaklık değişimi

Şekil 3'te ağ. %2 Al ilaveli numuneye ait yanma reaksiyonunun görüntülerine yer verilmiştir. Reaksiyon başlamasıyla birlikte tüm numune boyunca ekzotermik reaksiyon ile dalga halinde ilerleyerek toz kompaktının ürüne dönüşmesini sağladığı gözlenmiştir.

İlk ateşleme ile birlikte kıvılcımların olduğu alev ön hızında bir artışın meydana geldiği gözlenmiştir (Şekil 3). Bunun başlıca nedeni katman katman ısı transferini geliştiren ve yanma dalgasının hızlanmasını sağlayan reaktant parçacıkları arasındaki yakın temasın artmasından dolayıdır [25].

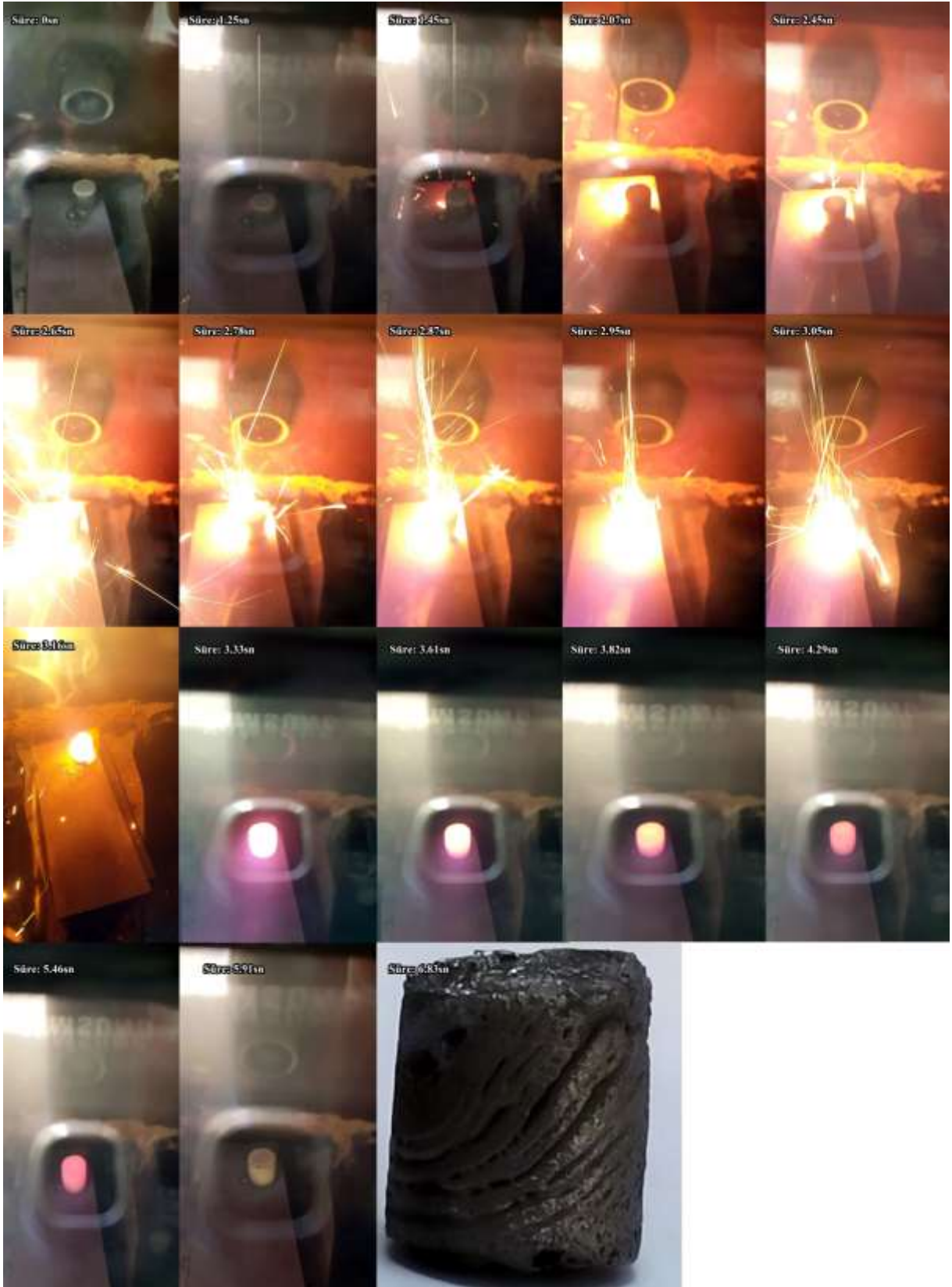
Şekil 3'te görüldüğü üzere 1,45 sn civarında üstten ateşleme işlemi sonrasında yanma reaksiyonu alt yan kısmında kıvılcım şeklinde küçük bir alev ile başlamıştır. Ancak asıl yanma ve reaksiyonun büyümesi 3,05sn civarında gerçekleştiği görüldü. Bu olay esnasında oluşan sıcaklık 900 °C civarında ölçülmüştür. Yanma reaksiyonu 1,45sn ve 3,33sn içerisinde numune boyunca ilerlemiştir. Yanma dalgasının sonlanması ile birlikte 3,61sn-5,91sn aralıklarında hızla soğumaya başlamıştır. Reaksiyonun tamamlanmasıyla birlikte NiTiAl alaşımından oluşan ürün elde edilmiştir.

Ateşleme sonrası üretilen ürünlerin makro görüntüleri Şekil 4(a, b, c)'te verilmiştir. Saf NiTi numunesinin yoğun kanallardan oluştuğu kanalların özellikle orta kısımda daha yoğunlaştığı görülmektedir. Termal dalgaların artmasıyla birlikte meydana gelen ergimeden dolayı numune yüzeyinde yanma kanalları oluşur. Bu da yapının tamamında daha yüksek yoğunluk ve daha az gözenek oluşumunu sağlar [26]. Yanma kanallarının yönü yanma ilerlemesine dik bir şekildedir. Kaya vd. [27] yanma kanalları numune eksenine boyunca veya paralel olduğu zaman numunelerin basma dayanımının maksimum olmasını sağladığını belirtmişlerdir. %2 Al içeriğine sahip Ni-Ti-Al'da ise yanma kanallarıyla birlikte düşük oranda gözeneklerin varlığı gözlemlendi.

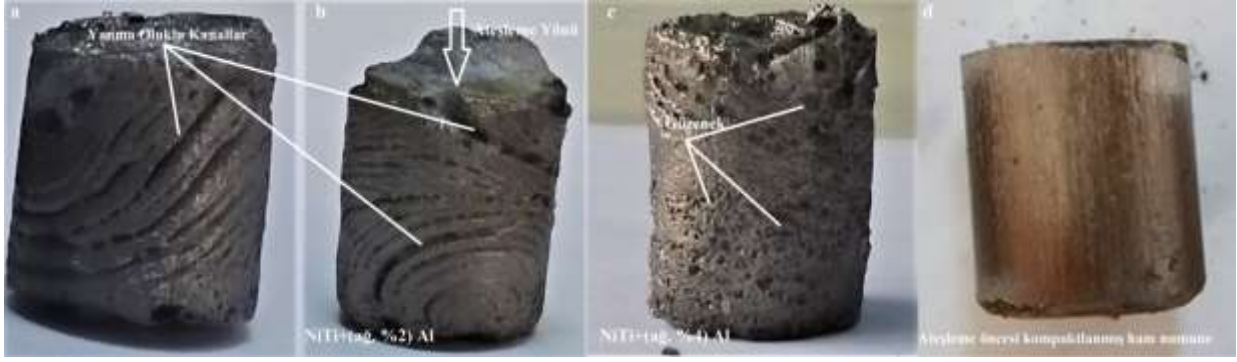
%4 Al içeriğine sahip NiTiAl numune resminden de görüldüğü üzere yapıda kanal oluşumuna kıyasla gözeneklerin yoğun olduğu görülmektedir. Gözeneklerin yoğunluğunun Al oranındaki artışa bağlı olarak artış sergilediği gözlemlenmiştir (Şekil 4). Dong vd. [28] İntermetalik alüminitlerde gözenek oluşumu üzerinde ilave edilen Al içeriğinin etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Mikroyapı resimlerinden anlaşıldığı üzere Al içeriğinin artmasına bağlı olarak gözenek oranında bir artış meydana gelmiştir (Şekil 5). Bununla birlikte gözenek oluşumunun diğer nedenleri arasında: kullanılan tozların saflığı, tozların karışım oranı, toz kompaktlama sırasındaki başlangıç gözenekliliği, ürünün nispi yoğunluğu, kompaktlanmış reaktant içerisinde hapsolmuş gazlar, gözeneklerin termal göçü, sıkıştırma basıncı ve hızı, faz dönüşümleri esnasında hacimsel değişiklikler ve büzülmelelere bağlı oluşan

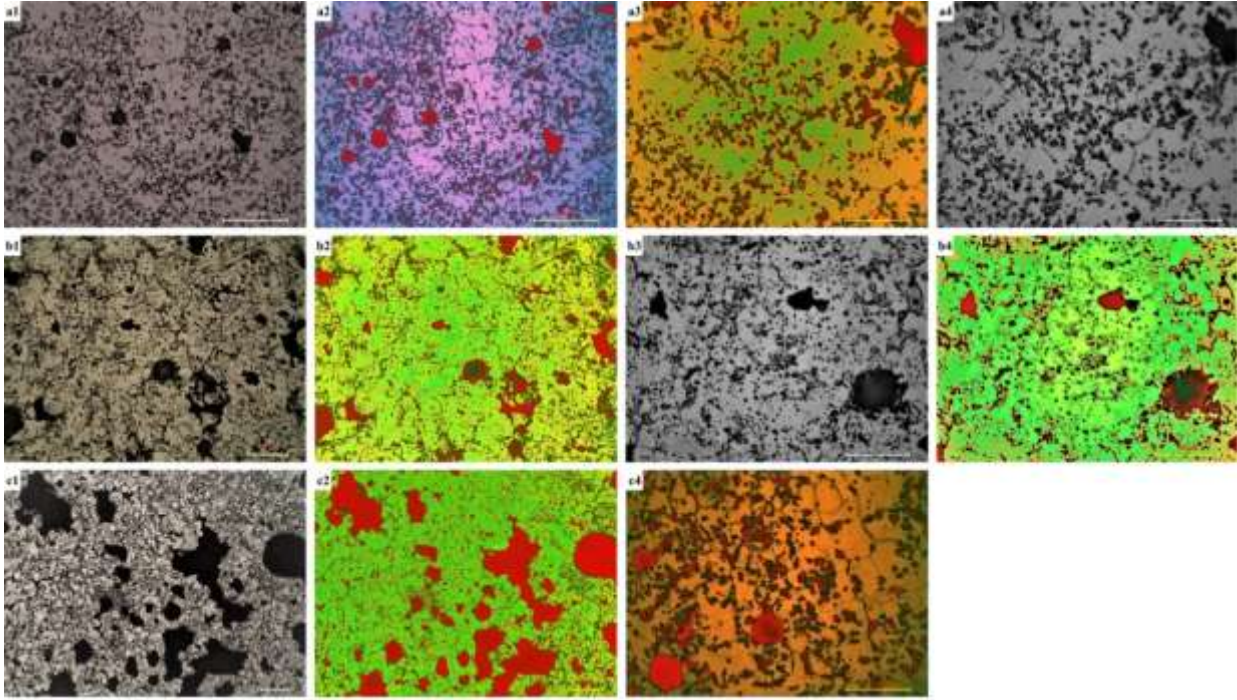
gözenekler ve elementlerin katı hal difüzyonuna (kirkendall etkisi olarak bilinir) bağlı olarak oluşan gözeneklerdir [9,12].



Şekil 3. ağ. %2 Al ilaveli numuneye ait yanma reaksiyonunun görüntüleri ve üretilen numuneye ait makro resim

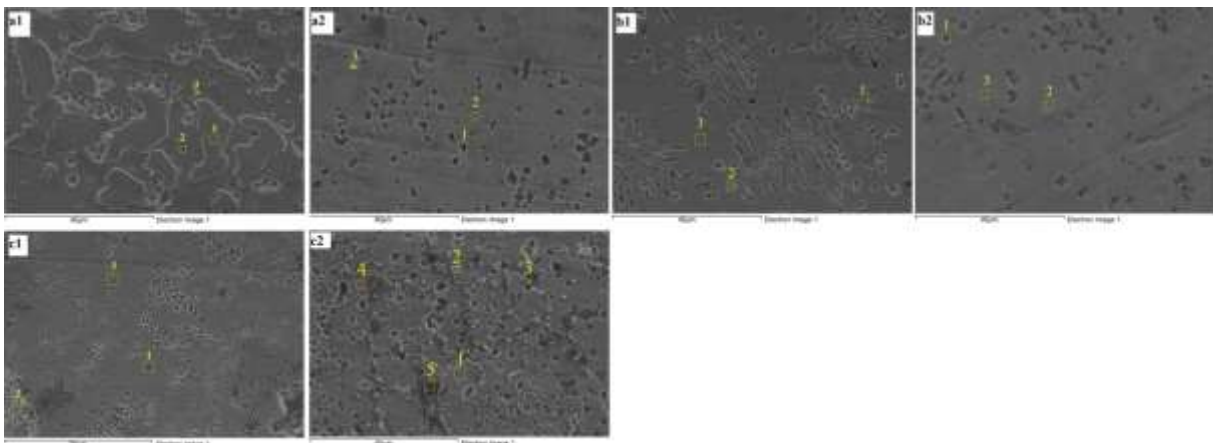


Şekil 4: Ateşleme sonrası üretilmiş numunelere ait resimler



Şekil 5. a) NiTi, b) NiTi-ağ. %2(Al) ve c) NiTi-ağ. %4(Al)

Al ilavesiz saf NiTi numunesine ait mikroyapıda (Şekil 5 a1-a4) gözenek oranının düşük olduğu, oluşan gözeneklerin ağ. %2 Al ve ağ. %4 Al içeriğine sahip numunelere kıyasla küçük boyutlarda olduğu görülmektedir. Ağırlıkça %4 Al içeriğine sahip NiTiAl numunesinde gözenek oranının diğer iki numuneye göre daha fazla olduğu, ayrıca gözenek boyutunun da aynı şekilde daha geniş olduğu görülmektedir (Şekil 5 c1-c4).



Şekil 6. a) NiTi, b) NiTi-wt. %2(Al) ve c) NiTi-wt. %4(Al) numunelerine ait SEM görüntü analizleri

Numunelere ait SEM analiz sonuçlarına Şekil 6 (a1,a2,b1,b2,c1,c2) yer verilmiştir. Ayrıca Şekil 7’de ise EDX analiz sonuçlarına ait grafiğe yer verilmiştir. Numunelerin mikroyapı gelişimi Al içeriğine bağlı olarak farklı yapı sergilediği gözlenmiştir. EDX analiz sonuçları Şekil 8’de verilmiş olan üçlü faz diyagramı yardımıyla değerlendirilerek mevcut fazlar tespit edilmeye çalışılmıştır. Şekil 6(a1)’de yaprak şekilli adacıkların %31.48 Ti, %68.52 Ni elementlerinden oluştuğu bu değerlerin Ni₃Ti+Ni fazına karşılık geldiği üçlü faz diyagramı ile tespit edilmiştir.

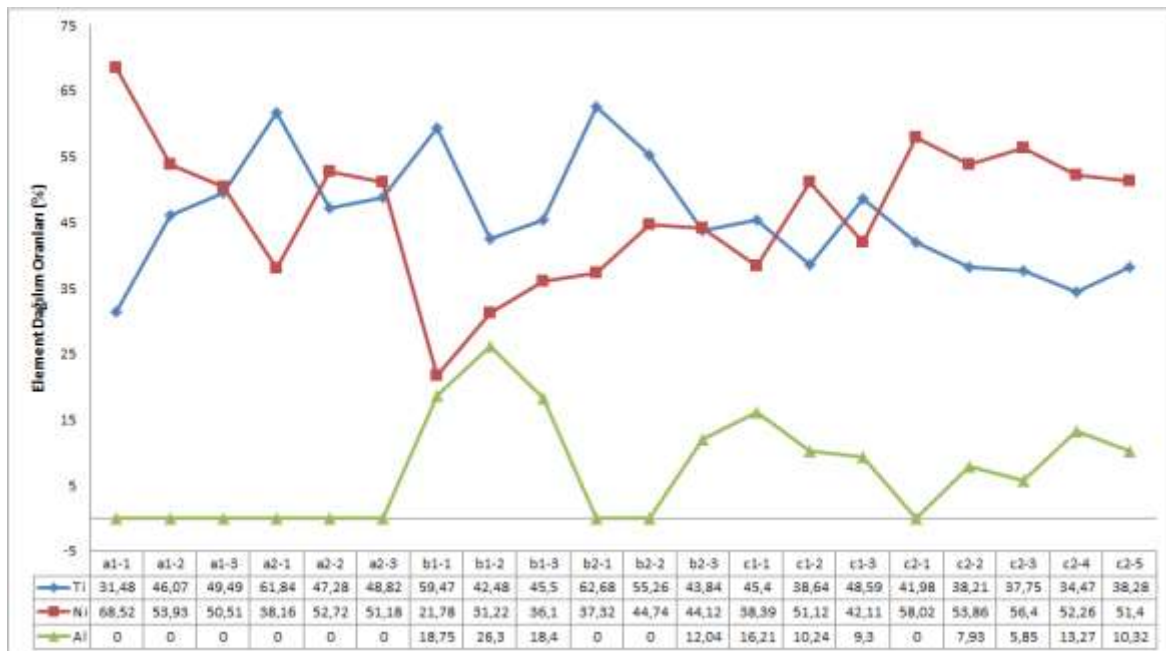
Yaprak şekilli adacıklar arasında alınan EDX sonuçları 2. noktanın NiTi fazından oluştuğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde 3. nokta yapı içerisinde görülen küçük noktalardan alınmış olup %49.49 Ti, %50.51 Ni elementlerinden oluştuğu bu sonucun NiTi fazına ait olabileceği anlaşılmaktadır. Şekil 7a2’de ise büyük ve küçük parçacıklı yapıların oluştuğu görülmektedir.

EDX analiz sonuçlarından bu parçacıkların Ti’ca zengin NiTi₂+NiTi fazından oluştuğu, gri bölgenin ise (2. nokta) Ni’ce zengin NiTi alaşımı olduğuna işaret etmektedir(Şekil 8). Şekil 6 (b1-b2)’de yer verilmiş olan ağ.%2 Al numunesinde mikroyapıda farklı dendrit yapıların oluştuğu gözlenmiştir. Dendrit yapısı ve çevresinden alınan EDX sonuçlarına bakıldığında (Şekil 6b1) 1. noktanın Ti’ca zengin olduğu(Ti %59.47, Ni %21.78, Al %18.75) bu bölgenin Ti₃Al+NiTi₂ fazından oluşabileceği belirlendi. Dendritik yapı üzerinden alınmış olan 2. noktadaki sonuçlara göre dendrit yapının (Şekil 8) Ti₃Al fazın eşit olabileceği düşünülmektedir. 1080°C sıcaklıklarda mikroyapı NiTi matris fazı ve Ti₂Ni, Ni₃Ti güçlendirme fazından oluşur.

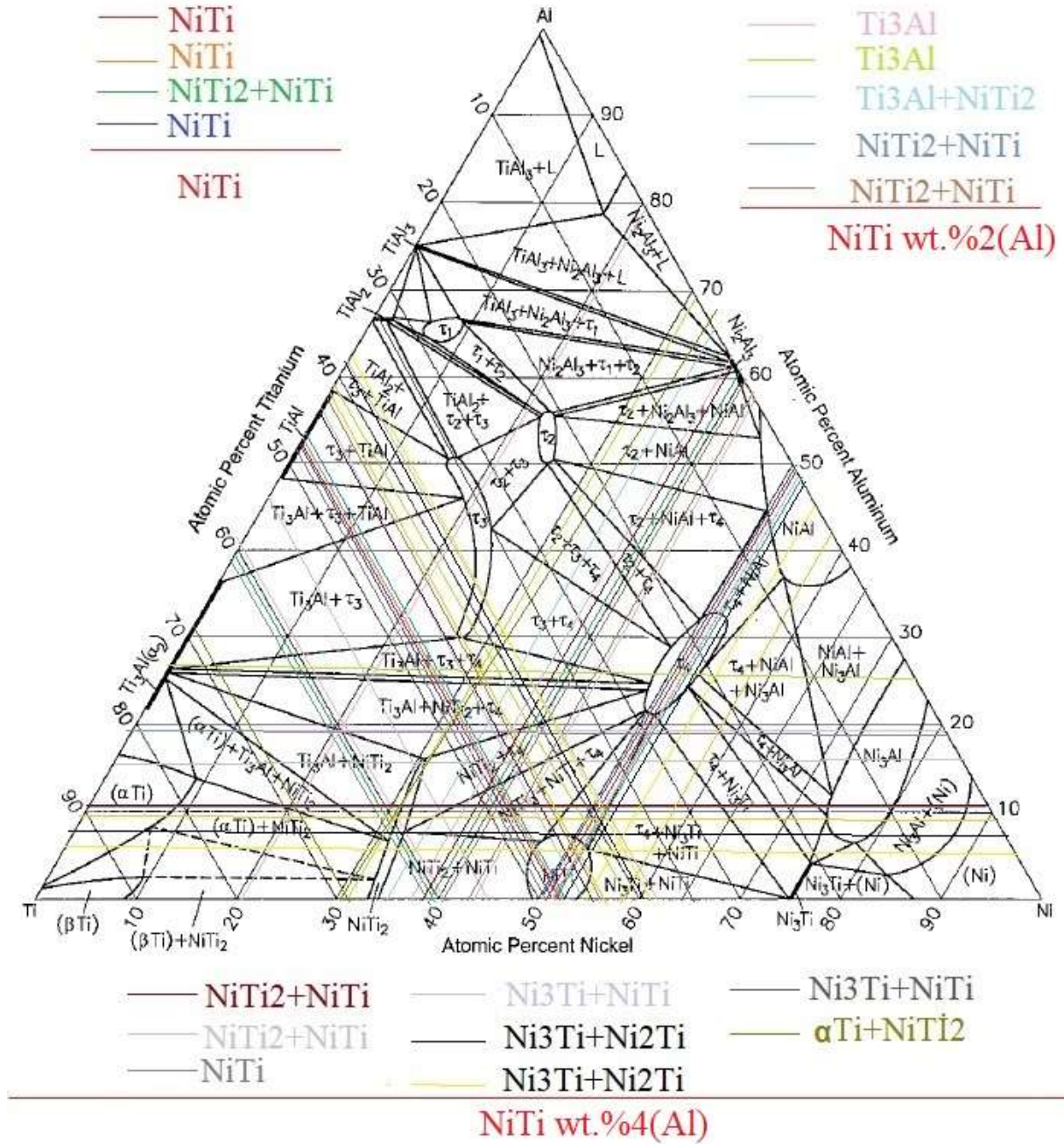
Sıcaklık 1200°C ulaştığında titanyum ve alüminyum açısından zengin üçlü matris fazları Ti₃Al(Ni), NiAl(Ti), NiTi(Al) ve AlNi₂Ti oluşmaya başlar [29, 30]. Şekil 6 (c1,c2)’de ağ.%4 Al ilavesine sahip numuneye ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Gözenek yoğun bir yapıdan oluşmuştur. Gözenekler c2’de daha yoğundur. EDX sonuçları dikkate alındığında 1. nokta NiTi₂(%45.4 Ti, 38.39 Ni, 16.21 Al), 2. nokta Ni₃Ti+NiTi(%38,64 Ti, 51.12 Ni, 10.24 Al), 3. noktanın ise NiTi₂+NiTi(%48,59 Ti, 42.11 Ni, 9.3 Al) fazlarına eşit olabileceği belirlenmiştir.

Şekil 6 (c2)’daki SEM ve EDX analizlerinde ise yapının Ni₃Ti+NiTi ve Ni₃Ti fazlarından oluştuğu belirlenmiştir. Katıhal difüzyonuna bağlı olarak NiTi₂ faz miktarı azalırken Ni₃Ti ve NiTi fazlarının oluşumu gerçekleşir. NiTi ve Ni₃Ti fazlarının oluşmasında önemli rol oynayan katı hal difüzyon hızı ısıtma hızı ve hammaddelerin yoğunluğuna bağlıdır [31-33].

Belirlenen fazlar Şekil 8’de yer verilmiş olan üçlü faz diyagramı ile tespit edilmeye çalışılmıştır. EDX analizi sonucu ve üçlü faz diyagramı ile NiTi, NiTi₂, Ti₃Al ve Ni₃Ti Ni₃Ti fazlarıyla birlikte artık fazların(NiTi₂+NiTi, Ni₃Ti+NiTi, Ti₃Al+NiTi₂) oluşabileceği tespit edilmiştir. Aşağıda yer verilmiş olan üçlü faz diyagramı ile tespit edilmiş olan NiTi, NiTi₂ ve Ti₃Al ana fazlar XRD analiz sonuçlarıyla uyumaktadır. Çalışmamız sonucunda elde etmiş olduğumuz sonuçlar ile literatür sonuçlarının benzer olduğu tespit edilmiştir [9, 34-35].



Şekil 7. NiTi, NiTi-ağ%2Al ve NiTi-ağ%4Al numunelerine ait EDX analizleri

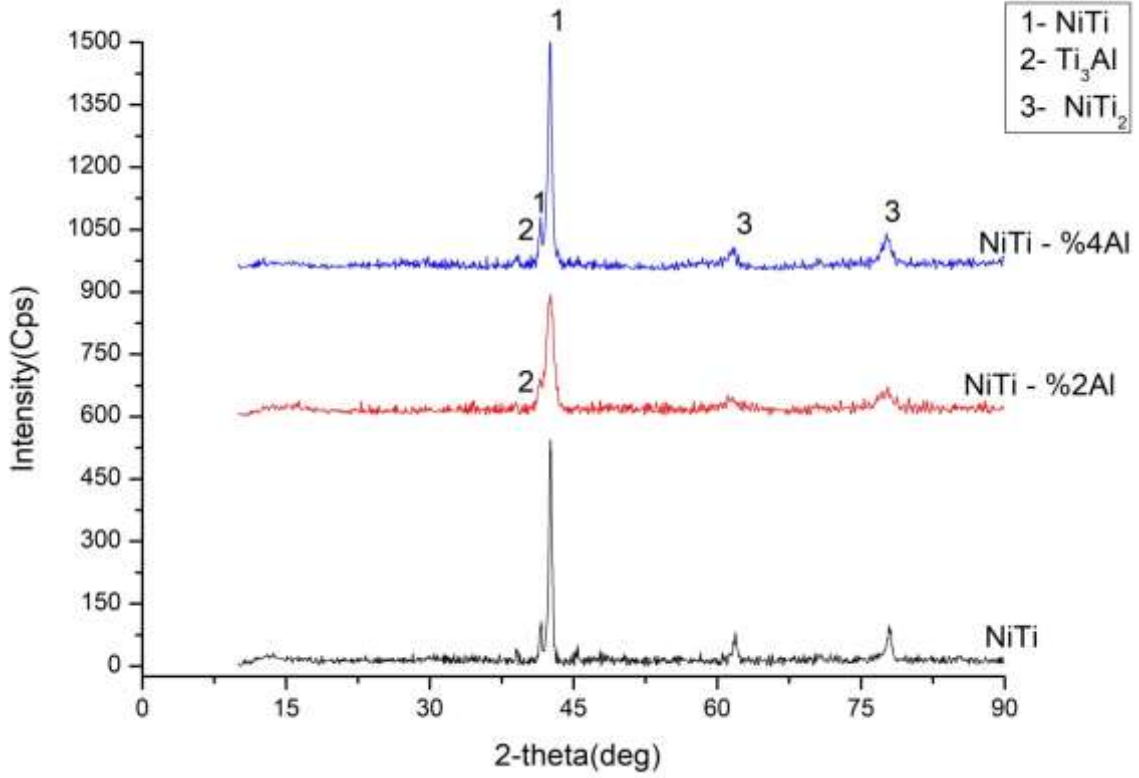


Şekil 8. Al-Ni-Ti diagramı [36]

SHS yöntemi ile üretilmiş numunelere ait XRD analiz sonuçlarına Şekil 9'da yer verilmiştir. Üretilen numunelerin XRD desenlerine incelendiğinde Al ilave edilmeden üretilen NiTi numunesi için ana fazın östenit NiTi fazı olduğu bunun yanında NiTi₂ fazının da ikincil faz olarak varlığı görülmektedir. NiTi içerisine ilave edilen Al oranının artması ile ana faz olan östenit NiTi ve ikincil faz olan NiTi₂ fazlarının yanında Ti₃Al fazının oluştuğu görülmektedir. Al oranının artması ile Ti₃Al fazının da arttığı anlaşılmaktadır. Ayrıca 700°C'de titanyum partiküller çevresinde oluşan ince Al₃Ti fazının ise 850 °C'de Ti₃Al ve AlTi fazına dönüştüğünü belirtilmiştir [29, 37].

Toz metalürjisi ile üretilen NiTi numunelerinin mikroyapılarında austenit NiTi, martensit NiTi ve NiTi₂ fazlarının oluştuğu birçok araştırmacı tarafından belirtilmektedir [31, 38-40]. SHS yönteminde üretilen NiTi malzemede NiTi₂ fazının varlığı kaçınılmaz olmasının temel sebebi bu fazın tercihen oluşmasıyla ilgilidir [41]. Salvatr vd. [12] yapmış oldukları çalışmada 981°C sıcaklıkta oluşan ekzotermik reaksiyon etkisi ile NiTi, NiTi₂, MgNi ve Ni₃Ti fazlarının oluştuğunu, sıcaklık 1097°C ulaştığında ötektik dönüşümün gerçekleştiğini, geri kalan ise 1147°C ise MgNi₂ fazı içerdiğini belirtmişlerdir.

Daha önce yapılan çalışmalarda 1050°C sıcaklıkta oluşan fazların NiTi₂ ve NiTi fazlarına karşılık geldiğini 1200°C ise B₂ TiNi(CsCl yapısı)varlığı doğrulanırken NiTi₂ (Yüzey merkezli kübik yapı) ve Ni₄Ti₃(Rhombohedral yapı) fazlarının ise zayıf piklere sahip olduğunu araştırmacılar tarafından belirtmişlerdir. Bu çalışmada numuneler SHS ile üretildikleri için mikroyapıda oluşan fazların oranları ilave edilen Al ile değişmektedir. Ti₃Al fazı oluşurken diğer fazların azalması beklenirdi ancak XRD piklerinde bu durum belirgin şekilde görülmektedir. Bunun sebebi numune yüzeyindeki kirliliklerden veya pürüzlülüklerden kaynaklanabilir.

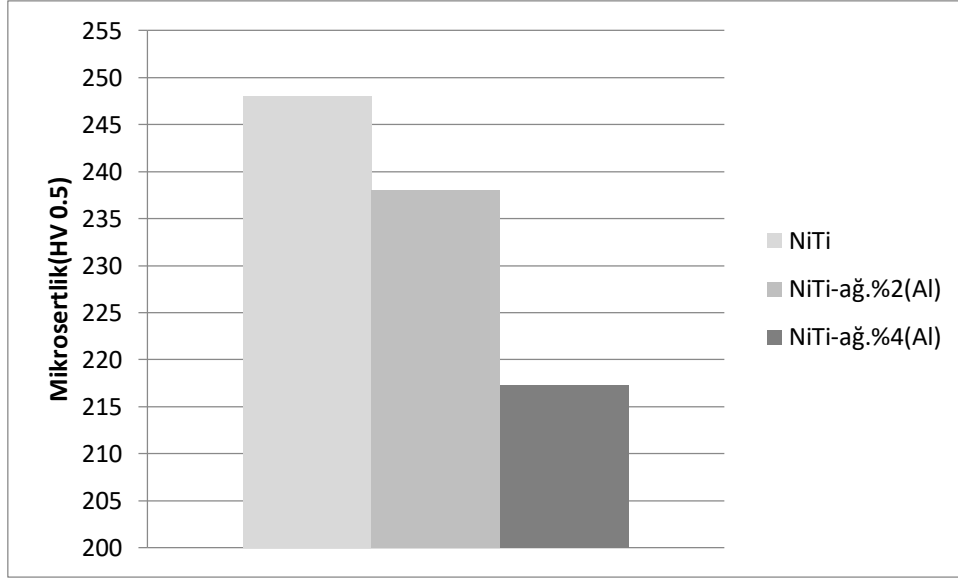


Şekil . NiTi, NiTi a.g. %2Al ve NiTi a.g. %4Al numunelerine ait XRD analiz sonuçları

Şekil 10'da mikrosertlik ölçüm sonuçlarına ait grafiğe yer verilmiştir. Mikrosertlik ölçümlerde elde edilen en yüksek değer 301,2 HV_{0.5} ile saf NiTi'de en düşük değer ise 176,8 HV_{0.5} ile NiTi-a.g.%4(Al) numunesinden ölçülmüştür. Yine aynı şekilde ortalama mikrosertlik değerlerinin ölçüm sonuçlardan görüldüğü üzere en düşük ölçüm değeri 217,3 HV_{0.5} NiTi-a.g.%4(Al) numunesi ait olduğu tespit edilmiştir (Şekil 10).

Gözenek oranı düşük Al ilavesiz NiTi alaşımında en yüksek mikrosertlik ölçüm değeri ile sonuçlanırken, NiTi-a.g.%4(Al) numunesindeki gözenekliliği fazla olması nedeniyle daha düşük mikrosertlik değerleri ile sonuçlanmıştır. Baumann 2004 yılında yapmış olduğu bir çalışmada NiTi alaşımının mikrosertlik değerinin yaklaşık 300 ila 350 Hv arasında olduğunu ifade etmiştir [42].

NiTi ve NiTiAl ile yapılan literatür incelemeleri sonucunda mikrosertlik ölçümlerde elde edilen en yüksek değer 362,4 Hv ile sonuçlanırken en düşük mikrosertlik değerinin ise 81,4 Hv ile sonuçlandığı tespit edilmiştir [43-45]. Bizim elde etmiş olduğumuz mikrosertlik değerleriyle (Şekil 10) uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 10. Mikrosertlik ölçüm sonuçları(HV_{0.5})

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada; eş atomlu NiTi toz karışımına ağ.%2 Al, ağ.%4 Al ilave edilerek SHS yöntemi ile NiTi-Al numuneleri üretildi ve çalışma neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

- Eş atomlu NiTi ve Al ilaveli NiTiAl alaşımları SHS yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir.
- Al içeriğine bağlı olarak gözeneklerin arttığı tespit edilmiştir.
- Yanma kanallarının Al içeriğine bağlı olarak azaldığı, kanalların daha çok numune orta kısımlarında oluştuğu makro resimlerden belirlenmiştir.
- Yanma kanalları ateşleme yönüne dik veya paralel bir şekilde oluşmuştur.
- NiTi, NiTi₂ ve Ti₃Al fazlarının oluştuğu XRD analizi sonucunda tespit edilmiştir
- Yapılan mikrosertlik test ölçüm sonuçlarına göre Al içeriğine bağlı olarak sertliğin düştüğü tespit edilmiştir. Buna göre en yüksek ölçüm değerinin 301,2 HV_{0.5} ile saf NiTi numunesinde elde edilirken en düşük değer ise 176.8 HV_{0.5} ile NiTi - ağ.%4(Al) numunesinden ölçülmüştür.

Yazarların Katkısı

Çalışmada tüm katkı yazara aittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Tosun G., Kilic M., Ozler L., Tosun N. 2018. Characterization of a Porous Nickel-Titanium Alloy Produced with Self-Propagating High-Temperature Synthesis. MTAEC9, 52 (4): 435.
- [2] Shanmugavel R., Mokka P., Jayamani M., Rajini N., Uthayakumar M., Thirumalaikumaran S. 2017. Mechanical and Machinability characteristics of Al-NiTi composites reinforced with SiC particulates. J Aust Ceram Soc., 53: 177-185.
- [3] Velmurugan C., Senthilkumar V., Dinesh S., Arulkirubakaran D. 2018. Review on phase transformation behavior of NiTi shape memory alloys. Mater Today Proc., 5: 14597-14606.

- [4] Yener T., Siddique S., Walther F., Zeytin S. 2015. Effect of Electric Current on the Production of NiTi Intermetallics Via Electric-Current-Activated Sintering. *Materiali In Tehnologije*, 49: 721.
- [5] Farvizi M., Akbarpour R.M., Ahn H-D., Kim S.H. 2016. Compressive behavior of NiTi-based composites reinforced with alumina nanoparticles. *J Alloys Compd.*, 688: 803-807.
- [6] Zhao C., Liang H., Luo S., Yang J., Zemin Wang Z. 2020. The effect of energy input on reaction, phase transition and shape memory effect of NiTi alloy by selective laser melting. *J Alloys Compd* 817: 153288.
- [7] Zeng Z., Cong B.Q., Oliveira J.P., Ke W.C., Schell N., Peng B., Qi Z.W., Ge F.G., Zhang W., Ao S.S. 2020. Wire and arc additive manufacturing of a Ni-rich NiTi shape memory alloy: microstructure and mechanical properties. *Addit Manuf.*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101051>.
- [8] Lou J., He H., Li Y., Zhu C., Chen Z., Liu C., 2016. Effects of high O contents on the microstructure, phase-transformation behaviour, and shape-recovery properties of porous NiTi-based shape-memory alloys. *Materials and Design*, 106: 37-44.
- [9] Xu J.L., Bao L.Z., Liu A.H., Jin X.F., Luo J.M., Zhong Z.C., Zheng Y.F. 2015. Effect of pore sizes on the microstructure and properties of the biomedical porous NiTi alloys prepared by microwave sintering. *J Alloys Compd.*, 645: 137-142.
- [10] Kurt B., I. Somunkiran İ. 2008. Interface microstructure of porous Ni-Ti and Co-Cr-Mo powder alloy couple fabricated by SHS process. *Powder Metallurgy*, 51 (3): 254-256.
- [11] Gunter V., Yasenchuk Y., Gunther S., Marchenko E., Yuzhakov M. 2019. Biocompatibility of Porous SHS-TiNi. *Materials Science Forum*, 970: 320-327.
- [12] Salvetr P., Školáková A., Novák P. 2017. Effect of magnesium addition on the structural homogeneity of NiTi alloy produced by self-propagating high-temperature synthesis. *Kovove Mater.*, 55: 379-383.
- [13] Dagdelen F., Balci E., Qader N.I, Ozen E., Kok M., Kanca S.M., Abdullah S.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.
- [14] Duan S., Shi X., Zhang M., Li B., Dou G., Guo H., Guo J. 2019. Determination of the thermodynamic properties of Ni-Ti, Ni-Al, and Ti-Al, and nickel-rich Ni-Al-Ti melts based on the atom and molecule coexistence theory. *J Mol Liq.*, 294: 111462.
- [15] Shia J., Zheng A., Lin Z., Chen R., Zheng J., Cao Z. 2019. Effect of process control agent on alloying and mechanical behavior of L21 phase Ni-Ti-Al alloys. *J Mater Sci Eng A*, 740-741: 130-136.
- [16] Chen H., Zheng J.L., Zhang X.F., Zhang H. 2017. Thermal stability and hardening behavior in superelastic Ni-rich Nitinol alloys with Al addition. *J Mater Sci Eng A*, 708: 514-522.
- [17] Zhao Y., Wang L., Sun Y., Liu H., Jiang C., Ji V., Li W. 2019. Influences of Al and Ti particles on microstructure, internal stress and property of Ni composite coatings. *J Alloys Compd.*, 793: 314-325.
- [18] Kim D.H., Kim W.T., Kim D.H. 2004. Formation and crystallization of Al-Ni-Ti amorphous alloys. *J Mater Sci Eng A*, 385: 44-53.
- [19] Hsiung L-C., Sheu H-H. 2009. A comparison of the phase evolution in Ni, Al, and Ti powder mixtures synthesized by SHS and MA processes. *J Alloys Compd.*, 479: 314-325.
- [20] Sichani R.H., Salehi M., Edris H., Farani T.M. 2017. The effect of APS parameter on the microstructural, mechanical and corrosion properties of plasma sprayed Ni-Ti-Al intermetallic coatings. *Surf Coat Technol.*, 309: 959-968.
- [21] Hu R., Nash P., Chen Q., Zhang L., Du Y. 2009. Heat capacities of several Al-Ni-Ti compounds. *Thermochimica Acta*, 486: 57-65.
- [22] Kılıç M., Beken M., Özdemir N. 2019. Investigation of the Effect of Sintering Process After Shs Processing on Intermetallic Coating. *Fırat Üniversitesi Müh. Bil. Dergisi*, 31 (1): 167-176.
- [23] Monogenov A.A., Gunther V.E., Ivchenko O.A., Stebluk A.N., Radkewich A.A., Ariamkin A.A., Shtofin S.S. 2017. Structure and Properties of Porous Alloys Based on NiTi Doped by Al, Fabricated by SHS-method, in *Shape Memory Biomaterials and Implants in Medicine*. *KnE Materials Science*, 62-71.
- [24] Morsi K. 2001. Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials. *J Mater Sci Eng A*, 299: 1-15.

- [25] Sina H., Surreddi B.K., Iyengar S. 2016. Phase evolution during the reactive sintering of ternary Al-Ni-Ti powder compacts. *J Alloys Compd.*, 661: 294-305.
- [26] Kaya M., Orhan N., Kurt B. 2009. Effect of solution treatment under load on microstructure and fabrication of porous NiTi shape memory alloy by self-propagating high temperature synthesis. *Powder Metallurgy*, 52 (1): 36-41.
- [27] Kaya M., Orhan N., Tosun G. 2010. The effect of the combustion channels on the compressive strength of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS as implant material. *Curr Opin Solid State Mater Sci.*, 14: 21-25.
- [28] Dong H.X., Jiang Y., He Y.H., Song M., Zou J., Xu N.P., Huang B.Y., Liu C.T., Liaw P.K. 2009. Formation of porous Ni–Al intermetallics through pressureless reaction synthesis. *J Alloys Compd.*, 484: 907-913.
- [29] Novák P., Mejlíková L., Michalčová A., Čapek J., Beran P., Vojtěch D. 2013. Effect of SHS conditions on microstructure of NiTi shape memory alloy. *Intermetallics*, 42: 85-91.
- [30] Liu B., Liu Z., Liu X., Wang W., Wang L. 2013. Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of Ti50Ni50 and Ti47Ni47Al6 intermetallic alloys. *J Alloys Compd.*, 578: 373-379.
- [31] Tosun G., Ozler L., Kaya M., Orhan N. 2009. A study on microstructure and porosity of NiTi alloy implants produced by SHS. *J Alloys Compd.*, 487: 605-611.
- [32] Khanlari K., Ramezani M., Kelly P., Cao P., Neitzert T. 2018. Synthesis of As-sintered 60NiTi Parts with a High Open Porosity Level. *Materials Research*, 21 (5): e20180088.
- [33] Salvetr P., Školáková A., Hudrisier C., Novák P., Vojtěch D. 2018. Reactive Sintering Mechanism and Phase Formation in Ni-Ti-Al Powder Mixture During Heating. *Materials*, 11: 689.
- [34] Xu J.L., Bao L.Z., Liu A.H., Jin X.J., Tong Y.X., Luo J.M., Zhong Z.C., Zheng Y.F. 2015. Microstructure, mechanical properties and superelasticity of biomedical porous NiTi alloy prepared by microwave sintering. *Mater Sci Eng C*, 46: 387-393.
- [35] Mousavi T., Karimzadeh F., Abbasi H.M. 2009. Mechanochemical assisted synthesis of NiTi intermetallic based nanocomposite reinforced by Al₂O₃. *J Alloys Compd.*, 467: 173-178.
- [36] Raghavan V. 2005. Al-Ni-Ti (Aluminum-Nickel-Titanium). *J Phs Eqil and Diff*, 26: 268-272.
- [37] Gashti O.S., Shokuhfar A., Ebrahimi-Kahrizangi R., Nasiri-Tabrizi B. 2010. Synthesis of nanocrystalline intermetallic compounds in Ni–Ti–Al system by mechanothermal method. *J Alloys Compd.*, 491: 344-348.
- [38] Li P., Wang Y., Meng F., Cao L., He Z. 2019. Effect of Heat Treatment Temperature on Martensitic Transformation and Superelasticity of the Ti49Ni51 Shape Memory Alloy. *Materials*, 12: 2539.
- [39] Kilic M., Yenigun B., Bati B., Balalan Z., Kirik İ. 2019. Effect of Cu addition on porous NiTi SMAs produced by self propagating high-temperature Synthesis. *Materials Testing*, 61 (12): 1140-1144.
- [40] Aksöz S. 2017. Microstructural and Mechanical Investigation of NiTi Intermetallics Produced by Hot Deformation Technique. *Arab J Sci Eng.*, 42: 2573-2581.
- [41] Novák P., Školáková A., Pignol D., Průš F., Salvetr P., Kubatík F.T., Perriere L., Karlík M. 2016. Finding the energy source for self-propagating high-temperature synthesis production of NiTi shape memory alloy. *Mater Chem Phys.*, 181: 295-300.
- [42] Baumann A.M. 2004. Nickel–titanium: options and challenges. *Dent Clin N Am*, 48: 55-67.
- [43] Ye N., Ren X., Liang J. 2020. Microstructure and mechanical properties of Ni/Ti/Al/Cu composite produced by accumulative roll bonding (ARB) at room temperature. *J. Mater. Res. Technol.*, 9 (3): 5524-5532.
- [44] Sang C., Cai X., Zhu L., Ren X., Niu G., Wang X., Feng P. 2020. Interfacial microstructure of Ti/Ni joints with Ti–Al interlayer by rapid thermal explosion bonding in vacuum. *Vacuum*, 171: 109028.
- [45] Čapek J., Kučera V., Fousová M., Vojtěch D. 2013. Preparation of The NiTi Shape Memory Alloy By The Te-Shs Method – Influence of the Sintering Time. *METAL 2013-22nd International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings*, 15-17 May, Brno, Czech Republic, E.