

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TOZ METALURJİSİ YÖNTEMİYLE NİKEL TİTANYUM
ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Burcu DİKİCİ**

Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Murat BAYDOĞAN

OCAK 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TOZ METALURJİSİ YÖNTEMİYLE NİKEL TİTANYUM
ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Burcu DİKİCİ
(521071020)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Ocak 2010

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI (İTÜ)
Prof. Dr. Mehmet KOZ (MÜ)**

OCAK 2010

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, farklı bakış açıları kazanmamı sağlayan, disiplinli olduğu kadar özgür de olabildiğim keyifli çalışma ortamını sağlayan değerli hocam Yrd. Dç. Dr Murat BAYDOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans eğitimimin başlangıcından itibaren içten desteklerini esirgemeyen ve tez çalışmalarım sırasında görüş ve önerilerinden faydalandığım çok kıymetli hocalarım Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU ve Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI'ya sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında birlikte aynı çalışma ortamını paylaştığım, içten yardımlarını benden esirgemeyen ve arkadaşlık adına da güzel paylaşımlarda bulunduğum araştırma görevlisi Y.Müh. Onur MEYDANOĞLU'na içtenlikle teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında desteklerini gördüğüm araştırma görevlisi Y.Müh. Mert GÜNYÜZ'e çok teşekkür ederim. Deneylerimin yürütülmesinde hem bilgileriyle, hem de güzel arkadaşlıklarıyla bana destek olan mekanik metalurji ve toz metalurjisi laboratuvarı üyelerine de en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca beni her yönden destekleyen ve her daim yanımda olan sevgili AİLEME içten teşekkürlerimi sunarım.

OCAK 2010

Burcu DİKİCİ

Metalurji Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
GİRİŞ	1
2. BİYOMALZEMELER	3
2.1 Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler.....	4
2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması.....	5
2.2.1 Seramik biyomalzemeler.....	6
2.2.2 Polimerik biyomalzemeler.....	8
2.2.3 Kompozit biyomalzemeler.....	9
2.2.4 Metalik biyomalzemeler.....	9
2.2.4.1 Paslanmaz çelikler.....	10
2.2.4.2 Kobalt alaşımları.....	11
2.2.4.3 Titanyum ve titanyum alaşımları.....	12
2.2.4.4 Nikel-titanyum alaşımları.....	13
3. NİKEL-TİTANYUM ALAŞIMLARI	15
3.1 Şekil Hafıza Etkisi ve Süperelastiklik Özelliği.....	17
3.2 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımlarda Yapı ve Dönüşümler.....	21
3.3 NiTi Alaşımının Faz Diyagramı.....	23
3.4 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımın Üretim Yöntemleri.....	25
3.5 NiTi Alaşımlarının Biyomedikal Uygulamaları.....	30
4. TOZ METALURJİSİ	33
4.1 Başlangıç Malzemeleri.....	34
4.2 Karıştırma.....	34
4.2.1 Mekanik alaşımlama.....	34
4.3 Presleme.....	37
4.4 Sinterleme.....	48
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
5.1 Partikül Boyut Analizi.....	42
5.2 Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	42
5.2.1 Tozların karıştırılması.....	42
5.2.2 Toz karışımlarının preslenmesi.....	43
5.2.3 Sinterleme çalışmaları.....	44
5.3 Fiziksel, Yapısal ve Mekanik Karakterizasyon Çalışmaları.....	44
5.3.1 Yoğunluk ölçümleri ve porozitenin hesaplanması.....	44
5.3.2 Yapısal karakterizasyon çalışmaları.....	45
5.3.3 Mekanik karakterizasyon çalışmaları.....	46

	<u>Sayfa</u>
6.DENEYSEL SONUÇLAR.....	49
6.1 Toz Boyutu Analizi.....	49
6.2 Toz Bileşimlerinin Belirlenmesi.....	50
6.3 Yoğunluk ve Porozite Ölçüm Sonuçları.....	53
6.4 Basma Deneyi Sonuçları.....	55
6.5 Sinterleme Sıcaklığının Fiziksel, Mekanik ve Yapısal Özelliklere Etkisi.....	56
GENEL SONUÇLAR.....	63
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	69

KISALTMALAR

KYM	: Kübik Yüzey Merkezli
ASM	: Amerikan Malzeme Topluluğu (American Society of Materials)
XRD	: X-ışını Difraksiyonu
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : İmplant cihazlarda kullanılan çeşitli doğal ve sentetik malzemeler..	6
Çizelge 3.1 : NiTi ve 300 serisi paslanmaz çeliklerin özelliklerinin karşılaştırılması.....	21

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : Tipik sabit gerilme altında malzemenin ısıtma ve soğutma ile meydana gelen dönüşüm-sıcaklık grafiği.....	18
Şekil 3.2 : Şekil hafıza etkisi mekanizması.....	19
Şekil 3.3 : $M_s < T < A_s$ sıcaklığında gerilme – birim şekil değiştirme diyagramı....	19
Şekil 3.4 : Şekil bellekli alaşımlarda süperelastik özellik.....	20
Şekil 3.5 : Ni-Ti sisteminde B2 fazının kristal yapısı.....	22
Şekil 3.6 : Ni-Ti sisteminde B19' düşük sıcaklık fazının kristal yapısı.....	22
Şekil 3.7 : NiTi alaşımın faz diyagramı.....	23
Şekil 3.8 : NiTi şekil hafızalı alaşımların üretim prosesleri.....	25
Şekil 3.9 : Ortodontide kullanılan NiTi diş telleri.....	30
Şekil 3.10 : Damar tıkanıklığında kullanılan NiTi stent örnekleri.....	31
Şekil 3.11 : Kan pıhtılarını yakalamak için geliştirilen NiTi filtre.....	31
Şekil 3.12 : NiTi alaşımının ortopedideki kullanımının şematik gösterimi.....	32
Şekil 4.1 : a) Tipik Spex™ karıştırıcı, b) Spex™ cihazına ait mekanik alaşımlama kabı.....	36
Şekil 4.2 : Tek yönlü presleme işlemi basamakları.....	38
Şekil 4.3 : Gevşek durumdaki küresel bronz parçacıklarında sinterleme ile boyun oluşumunun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	39
Şekil 4.4 : Boyun Bölgesinde Gerçekleşen Muhtemel Sinterleme Mekanizmaları: 1)Yüzey Difüzyonu, 2) Buharlaştırma ve Yoğunlaştırma, 3) Kütle Difüzyonu, 4) Tane Sınır Difüzyonu.....	39
Şekil 5.1 : Deneysel çalışmaların akış şeması.....	41
Şekil 5.2 : Malvern™ Mastersizer 2000–S Partikül Boyut Analiz cihazı.....	42
Şekil 5.3 : (a) Turbula® marka Kuru karıştırıcı ve (b) Retsch™ MM400 model mekanik alaşımlama cihazı.....	43
Şekil 5.4 : Hidromode™ hidrolik pres.....	43
Şekil 5.5 : (a) Nabertherm™ marka elektrik fırını ve (b)Nabertherm™ marka atmosfer kontrollü fırın.....	44
Şekil 5.6 : Yoğunluk Ölçümlerinde Kullanılan Precisa™ XB220A Tartım Cihazı.....	45
Şekil 5.7 : (a)Leica™ marka optik mikroskop, (b)Hitachi™ marka masaüstü taramalı elektron mikroskobu.....	46
Şekil 5.8 : X-ışınları difraksiyon analizinde kullanılan GBC™ MMA027 model XRD cihazı.....	46
Şekil 5.9 : Shimadzu™ marka universal deney cihazı.....	47
Şekil 6.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan (a) Ti, (b) Ni ve (c) üre tozlarının boyut analiz sonuçları.....	49
Şekil 6.2 : NiTi alaşımın faz diyagramı.....	50
Şekil 6.3 : (a) %49.5 Ni, (b) % 50 Ni, (c) %50.5 Ni ve (d) % 51 Ni atomik Ni oranlarındaki tozlardan hazırlandıktan sonra 200MPa basınçta preslenmiş ve 1000°C'de 3 saat sinterlenmiş numunelerin	

XRD paternleri.....	52
Şekil 6.4 : 200 MPa ve 625 MPa basınç değerinde preslendikten sonra 1000°C’de 3 saat süreyle sinterlenen numunelerin porozite oranının üre oranına bağlı olarak değişimi.....	54
Şekil 6.5 : 200 MPa ve 625 MPa basınçla preslendikten sonra 1000°C’de 3 saat süreyle sinterlenen numunelerin basma dayanımının üre oranına bağlı olarak değişimi.....	55
Şekil 6.6 : Farklı presleme basınçlarında ve 1000 °C sinterleme sıcaklığında meydana gelen porozite ve basma dayanımı sonuçları.....	56
Şekil 6.7 : %50.5 atomik Ni oranına sahip numunelerin (a) 200 MPa ve (b) 625 MPa basınç altında preslendikten sonra 900°C’de 3 saat sinterleme sonrası XRD paternleri.....	57
Şekil 6.8 : Farklı sinterme sıcaklığı ve presleme basınçları ile meydana gelen porozite oranının değişimi.....	58
Şekil 6.9 : Farklı sinterme sıcaklığı ve presleme basınçları ile meydana gelen basma dayanımlarının değişimi.....	58
Şekil 6.10 : (a) 200 MPa ve (b) 625 MPa basınç değerlerinde preslendikten sonra 900°C’de 3 saat sinterlenen numunelerin optik mikroskop fotoğrafları.....	59
Şekil 6.11 : (a) 200 MPa ve (b) 625 MPa basınç değerlerinde preslendikten sonra 1000°C’de 3 saat sinterlenen numunelerin optik mikroskop fotoğrafları.....	59
Şekil 6.12 : (a) 200 MPa ve (b) 625 MPa basınç değerlerinde preslendikten sonra 900°C’de 3 saat sinterlenen numunelerin taramalı elektron mikroskop fotoğrafları.....	60
Şekil 6.13 : (a) 200 MPa ve (b) 625 MPa basınç değerlerinde preslendikten sonra 1000°C’de 3 saat sinterlenen numunelerin taramalı elektron mikroskop fotoğrafları.....	60
Şekil 6.14 : (a) 200 MPa ve (b) 625 MPa basınç değerlerinde preslendikten sonra 900°C’de 3 saat sinterlenen numunelerin taramalı elektron mikroskop fotoğrafları.....	61
Şekil 6.15 : (a) 200 MPa ve (b) 625 MPa basınç değerlerinde preslendikten sonra 1000°C’de 3 saat sinterlenen numunelerin taramalı elektron mikroskop fotoğrafları.....	61

TOZ METALURJİSİ YÖNTEMİYLE NİKEL TİTANYUM ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ

ÖZET

Nikel titanyum alaşımları, iki elementin eşit veya neredeyse eşit atomik oranda buldukları metallere arası bileşikleridir. Gözenekli yapıda olan nikel titanyum alaşımları biyomedikal uygulamalar için ümit verici biyomalzemeler olarak dikkat çekmektedir. Bu malzemeler; şekil hatırlatma özellikleri, süperelastiklikleri, iyi korozyon dirençleri, yüksek darbe sönümlenme kapasiteleri, canlı dokuların büyümesini sağlayan eşit dağılmış gözenekli yapıları ve özellikle biyouyumlulukları nedeniyle biyomedikal alanda tercih edilmektedir. Buna ek olarak NiTi alaşımları hafifdir ve kemiğe yakın mekanik özellikler göstermektedir.

Toz metalurjisi, farklı boyut, şekil ve paketlenme özelliğine sahip metal tozlarının, sağlam, hassas ve yüksek performanslı parçalara dönüştürülmesi kademelerini kapsayan bir üretim yöntemidir. Bu işlem sırasında; karıştırılmış veya ön alaşımlanmış tozlar bir kalıba doldurulur, belirli bir basınçla istenen şekilde preslenir ve daha sonra parçacıkların atmosfer kontrollü bir fırında sinterleme yolu ile ısıl bağlanması sağlanır. Toz metalurjisi yöntemiyle alaşımın kimyasal bileşiminin kontrol edilebilmesinin yanı sıra daha sonraki talaşlı işlem kademelerini büyük ölçüde ortadan kaldıracak şekilde parça son şekliyle ya da son şekline yakın bir şekilde üretilebilmektedir. Ayrıca, kontrol edilebilir gözenekli yapıya sahip parçalar da toz metalurjisi yöntemiyle seri olarak üretilebilir ve döküm sırasında segregasyon nedeniyle meydana gelebilecek hatalar önlenir.

Bu çalışmada biyomalzeme amaçlı olarak yaygın kullanılan eşit atomik orandaki NiTi alaşımının toz metalurjisi yöntemiyle en iyi porozite oranında ve basma dayanımında üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla hazırlanan titanyum tozları ile nikel tozları, uçucu toz olarak belirli oranlarda üretilen kuru karıştırma ve mekanik alaşımlama teknikleriyle karıştırılmış ve karıştırılma sonrası preslenip sinterlenmiştir. Daha sonra pres basıncının, sinterleme sıcaklığının ve uçucu toz oranının, alaşımının fiziksel, yapısal ve mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla yoğunluk ölçümü yapılmış ve porozite oranı hesaplanmıştır. Mikroyapı incelemeleri sırasında fazların analizi için XRD (X-Ray Diffraction), noktasal faz analizi için EDS, porların dağılımı ve morfolojisini belirlemek amacıyla da taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Mekanik özelliklerin incelenmesi amacıyla basma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

MANUFACTURING OF NiTi ALLOYS BY THE POWDER METALLURGY METHOD

SUMMARY

The porous NiTi alloys are promising biomaterials for biomedical applications, This kind of material retains the excellent properties of bulk NiTi alloys, such as shape memory effect, superelasticity, good corrosion resistance and high-damping capacity, and exhibits unique porous structure which facilitates the tissue in-growth, exchange of nutrition and medicament transportation. In addition, lightweight, superelasticity and adjustable mechanical properties of the porous NiTi alloys can decrease stress concentration in weight bearing area and thus reduce the risk of fracture of the adjacent bones due to the mismatch of mechanical properties between porous NiTi alloys and human bones.

Powder metallurgy is a process whereby metal parts in large quantities can be made by the compressing and sintering metal powders that different sizes and shapes. During the process, elemental or prealloyed powders mixture compacted in a die and then the resultant shapes are sintered in a controlled atmosphere furnace to bond the particles metallurgically. Throughout the last decade powder metallurgy processing routes have gained considerable interest for NiTi fabrication. The powder metallurgy route can avoid problems associated with casting, like segregation or extensive grain growth. Moreover, it can allow an exact control of the chemical composition and offers the ability to produce a variety of component shapes minimizing subsequent machining operations.

In this study, nickel and titanium powders with volatile urea powders are used. In powder metallurgy process, mixture of powder is blended by shaker mixer and mechanical alloying method; powders are compacted and finally sintered by heating to predefined temperatures. After sintering; physical, microstructural and mechanical properties are examined. The porosity of the fabricated samples was measured by the relative density method. Pore features and phase components were characterized with an optical microscope, XRD, SEM and EDS analysis techniques. Mechanical properties of the porous samples were evaluated by compression tests.

1. GİRİŞ

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da yapay malzemelerdirler. Biyomalzemelerden beklenen temel özellikler biyouyumlu olmaları, kemiğe yakın elastik ve mekanik özellikler göstermeleri, korozyon dayanımı ve uygun tasarımda olmalarıdır. Bu tür malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır.

Son 20 yıldır gözenekli yapıda olan nikel titanyum alaşımları biyomedikal uygulamalar için ümit verici biyomalzemeler olarak ortaya çıkmıştır. Bu malzemeler; şekil hatırlatma özellikleri, süperelastiklikleri, iyi korozyon dirençleri, yüksek darbe sönümlenme kapasiteleri, canlı dokuların büyümesini sağlayan eşit dağılmış gözenekli yapıları ve özellikle biyouyumlulukları nedeniyle biyomedikal alanda tercih edilmektedirler. Buna ek olarak NiTi alaşımları hafiflik, süperelastiklik ve gözenekli yapının ayarlanabilir mekanik özellikleri sayesinde örneğin sert doku implantlarında yük binen bölgedeki gerilimi azaltarak kemikle arasındaki uyumun sağlanmasıyla komşu kemikteki çatlama riskini azaltır.

NiTi alaşımlarının üretimi için plazma arkı ile ergitme, elektron hüzmesi ile ergitme ve vakum indüksiyonu ile ergitme ticari olarak uygulanan yöntemlerdir. Ticari NiTi şekil hafızalı alaşımların üretimi sırasında bazı problemler mevcuttur. Bunların en önemlileri alaşım kompozisyonu kontrolü ve soğuk şekillendirmedir. Daha önceki yapılan çalışmalar NiTi alaşımının kimyasal kompozisyonunun önemli olduğunu ortaya koymuştur. Çünkü, martenzit↔östenit dönüşüm sıcaklığı alaşımdaki nikel oranına bağlıdır. Her ne kadar NiTi alaşımı soğuk şekillendirilebilir eşsiz bir intermetalik bileşiği olarak bilinse de bu işlem zordur.

Son zamanlarda uygulanan metodlar arasında toz metalurjisi (TM) ile üretilen gözenekli NiTi alaşımları dikkate değer bulunmuştur. TM yöntemiyle alaşımın kimyasal kompozisyon kontrolü sağlanabilmektedir. Bununla birlikte bu yöntem ile sonraki talaşlı işlemleri büyük ölçüde ortadan kaldırılarak, son şekil veya son şekle yakın olan karmaşık şekillerde, kontrol edilebilir gözenekli yapıya sahip parçaların

seri üretimi sağlanır, döküm sırasında segregasyon nedeniyle meydana gelebilecek hatalar ise önlenmiş olur.

Yapılan bu çalışmada; NiTi alaşımının toz metalurjisi yöntemiyle en iyi dayanım ve porozite oranına sahip olarak üretilmesi amaçlanmıştır.

2. BİYOMALZEMELER

Biyomalzemeler, insan vücudundaki herhangi bir hasarlı organ, doku veya fonksiyonel kısmın onarılması ya da değiştirilmesi amacıyla belirli bir süre rahatlıkla, bozulmadan kullanılabilen doğal olabildiği gibi yapay olarak da üretilen malzemelerdir. Biyomalzemeler, insan vücudunun çok değişken koşullarına sahip olan ortamlarında kullanılırlar. Vücut özelliğini, dokusunu, organını veya fonksiyonunu değiştirmek veya onarmak için iyi fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip olmalıdırlar.

Biyomalzeme kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bu durumu açıklamaya yönelik en iyi kanıtlardır. Çinliler ve Aztekler tarafından altının diş hekimliğinde kullanımı 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. 19.yüzyıl ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir. Örneğin 1880’de fildişi protezler vücuda yerleştirilmiştir. İlk metal protez vitalyum 1938’de üretilmiştir. Fakat daha sonraları bu protez, ciddi anlamda metal korozyonuna uğramış ve canlı organizmalar için tehlike oluşturmuştur. 1950’lerde kan damarlarının değişimi ve yapay kalp vanalarının geliştirilmesi, 1960’larda kalça protezleri, 1970’lerde ise alumina ve zirkonya esaslı implantların kullanılmaya başlanması gibi birçok gelişmeler olmuştur. Özellikle son 30 yıl içerisinde meydana gelen gelişmeler sayesinde günümüzde biyomalzemeler kalça bağlantı implantı, böbrek diyaliz makinesi ve yapay kalp gibi hastalanmış ve hasar görmüş bir organın veya parçanın işlevini yerine getirmek, kemik vidaları ve dikiş ipleri gibi iyileşmeye yardımcı olmak, kalp pilleri ve göz lensleri gibi bir organın işlevini arttırmak, sonda ve probalar gibi tanı ve iyileştirmek amaçlı kullanılabilirler [1,2].

Biyomalzemeler, vücut ortamında biyolojik etkiler oluşturabilmektedir. Gösterdikleri bu etkilere göre biyotolerant , biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur malzemeler olarak ayrılırlar.

Biyoinert malzemeler kimyasal açıdan oldukça kararlıdırlar ve bu malzemelerle bu malzemeleri çevreleyen doku arasında hiçbir bağlanma olmaz. Bu sınıf malzeme için

alümina ve zirkonyayı örnek olarak verebiliriz. Biyotolerant malzemelerle onu çevreleyen doku arasında istenmeyen ancak vücut tarafından tolere edilebilecek bir etkileşim oluşur. Bu tür malzemelerden yapılan implant, lifli bir doku tabakası içinde tamamen çevrelenmiş hale gelir. Metaller ve polimerlerin büyük bir kısmı bu tür bir ara yüzey reaksiyonuna yol açar. Biyoaktif malzemeler ise vücut içinde vücut ile reaksiyona girerek malzeme üzerinde vücut dokusu veya hücreleri oluşturabilir. Biyoaktif cam ve biyoaktif cam-seramik bu özelliği gösteren malzemelere örnek olabilir. Dördüncü tür etkileşimdeyse, implant malzeme, onarım işlemi tamamlandıktan sonra çözünür ve kendisini çevreleyen doku tarafından emilerek yok edilir. Bu nedenle emilebilir cinsteki biyomalzeme kullanıldığında, bu malzemenin vücut sıvılarınca kimyasal açıdan parçalanabilir yapıda olmasına dikkat edilmelidir. Bozunma ürünleri de zehirli olmamalı ve hücrelere zarar vermeden dokudan uzaklaştırılmalıdır [2-4].

2.1 Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler

Biyomalzemelerin çok değişken koşullara sahip vücutla ve vücut sıvısıyla birlikte temas halinde olmalarından dolayı bazı özellikleri bünyelerinde barındırmaları gerekmektedir. Biyomalzemelerden beklenen temel özellikler biyouyumlu olmaları, kemiğe yakın elastik ve mekanik özellikler göstermeleri, korozyon dayanımı ve uygun tasarımda olmalarıdır.

Biyouyumluluk özelliği gösteren malzeme yani “vücutla uyuşabilir” bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal gelişimine engel olmamakta ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb) meydana getirmemektedir. Bu nedenle biyomalzemelerden beklenen en önemli özellik biyouyumlu olmalarıdır. İmplant malzeme vücuda yerleştirildiğinde, doku implant malzemesini ya tam anlamıyla kabul eder, ya tam anlamıyla reddeder ya da bazı komplikasyonlar ile bünye içerisinde tutar. Ancak hedef, hiç bir komplikasyon ya da kötü etkiye meydan vermeksizin implant malzemesinin bünye tarafından kabul edilmesidir [3].

Biyomalzemelerin tasarımı için biyolojik uyumluktan sonra en önemli özellik kemiğe yakın elastik ve mekanik özellikler göstermesi gereğidir. Kemiğin işlevini gören bir biyomalzemenin elastisite modülü, mukavemet ve tokluk gibi mekanik özellikleri kemik dokusuyla benzer olmalıdır. Elastisite modülü kemiğinkinden fazla

olursa zamanla kemiğe gelen yük miktarı azalacak ve kemik dokusunun zaman içinde zayıflamasına sebep olacaktır. Bu olaya gerilme yoğunlaşması adı verilir. Tam tersi durumda kemiğin elastite modülü malzemeninkinden çok yüksek olursa malzeme zaman içerisinde kırılma olasılığı artacaktır. Bu özellikler en çok yüke maruz kalan ortopedik implantlar ve diş implantları uygulamaları için önemlidir [5,6].

Vücut; içerdiği çözülmüş gazlar, elektrolitler, hücreler ve proteinlerle birlikte korozif bir ortam oluşturduğundan dolayı biyomalzemelerde olması gereken diğer bir özellik korozyon direncidir. Metaller bu ortama yerleştirildiklerinde korozyona uğrayabilmektedirler. Korozyonun elektrokimyasal reaksiyonları sırasında metalik biyomalzemelerden iyonlar serbest bırakılır. Bu ürünler malzemenin biyouyumluluğunu azalttığı gibi vücutta alerjik reaksiyonlara da sebep olabilir. Cerrahi nakil öncesinde metallerde meydana gelen oksidasyon sonucu metal yüzeyinde seramik yapıda oksit film meydana gelebilmektedir. Oksit kararlılığına bağlı olarak bu tabaka korozyonu engelleyici bir özellik sergileyebilir [6].

Yukarıda saydığımız kriterleri sağlayan mükemmel bir malzeme bile uygun tasarlanmadığı takdirde beklenmedik hasarlara neden olabilir. Biyomalzemeler vücudun fizyolojisine uyum sağlaması için karmaşık şekillerde üretilebilecekleri için biyomalzemelerin kolay şekillenebilir ve işlenebilir karakterde olmaları gerekmektedir.

2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler genel olarak biyolojik biyomalzemeler ve sentetik biyomalzemeler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Mevcut biyomedikal uygulamalarda kullanılan sentetik malzemeler ise seramikler, polimerler, kompozitler ve metaller olarak sınıflandırılabilirler. Bu malzemeler, sahip oldukları özelliklere bağlı olarak biyomedikal alanda farklı yerlerde kullanılmaktadır. Çizelge 2.1'de implantlarda kullanılan doğal ve sentetik biyomalzemeler verilmiştir [4].

Çizelge 2.1: İmplant cihazlarda kullanılan çeşitli doğal ve sentetik malzemeler [2].

UYGULAMA ALANI	MALZEME SEÇİMİ
İskelet Sistemi Eklemler Kırık kemik uçlarını tespit için kullanılan ince metal levhalar Kemik dolgu maddesi Kemikte oluşan şekil bozukluklarının tedavisinde Yapay tendon ve bağlar Diş implantları	<i>Titanyum</i> <i>Titanyum-Alüminyum-Vanadyum alaşımları</i> <i>Paslanmaz çelik,kobalt-krom alaşımları</i> <i>Poli (metilmetakrilat)(PMMA)</i> <i>Hidroksiapatit</i> <i>Teflon,poli(etilen teraftalat)</i> <i>Titanyum, alümina,kalsiyum fosfat</i>
Kalp-damar Sistemi Kan damarı protezleri Kalp kapakçıkları Kataterler	<i>poli(etilen teraftalat),teflon,poliüretat</i> <i>Paslanmaz çelik,karbon</i> <i>Silikon kauçuk,teflon,poliüretan</i>
Organlar Yapay kalp	<i>Poliüretan</i>
Duyu Organları İç kulak kanalında Göz içi lensler Kontakt lensler Kornea bandajı	<i>Platin elektrotlar</i> <i>PMMA,silikon kauçuk,hidrojeller</i> <i>Silikon-akrilat,hidrojeller</i> <i>Kolajen,hidrojeller</i>

2.2.1 Seramik biyomalzemeler

Milyonlarca yıl öncesinde ateşin keşfiyle, kilden çanak çömleğe dönüştürülerek, insan topluluklarının göçebe avcılıktan yerleşik tarımsal yaşama geçişinde en büyük faktör olan seramikler, geçtiğimiz 40 yıldan beri vücudun zarar gören veya işlevlerini

ytiren parçaların tamiri, yeniden yapılandırılması ya da yerini alması için kullanılmaktadırlar [2].

Seramik biyomalzemeler, polikristalin yapılu seramik (alümina ve hidroksiapatit), biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya biyoaktif kompozitler şeklinde hazırlanabilmektedirler. İnorganik malzemelerin önemli bir grubunu oluşturan bu malzemeler biyomedikal uygulamalarda sert doku implantı, kalça implantı ve kalp kapakçığı, dişçilikte dolgu ve kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadırlar[2].

Seramik biyomalzemeler doku ile etkileşimlerine göre biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. Biyoinert seramiklerin doku ile etkileşimleri mekanik bağ şeklindedir. Mekanik bağ biyoinert seramiğin dokuyu değiştirmeden doku ile bir arada bulunması anlamına gelmektedir. Biyoaktif seramikler, kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile implant arasında kimyasal bağ oluşumuna izin veren seramiklerdir. Biyobozunur seramikler ise biyolojik olarak bozunarak zamanla doku ile yer değiştirir [7].

Biyoinert seramiklerin en önemli örnekleri alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2) dır. Alüminyum oksit ve zirkonyum oksit seramikleri vücutta korozyona uğramadığı için iskelet kısımlarının onarımında kullanılırlar. Biyoaktif seramikler kemik dolgu malzemesi olarak kullanılır. Hidroksiapatit (HA) ve biyoaktif cam-seramikler biyoaktif seramiklerdir. Hidroksiapatit hızlı kemik oluşumunu ve kemiksi dokulara güçlü biyolojik bağlanmayı arttırmaktadır ve göz yuvarlağı olarak, bebek bekleyen annelerde diyet için kalsiyum eklemesi olarak, orta kulaktaki küçük kemikleri değiştirmek için kullanılmaktadır. Cam seramikler dişe estetik görünüm vermeleri ve dişteki plak oluşumunu azaltmalarından dolayı diş köprüsünde kullanılmaktadırlar. Cam seramikler ayrıca omuru değiştirmek için de kullanılır. Biyobozunur madde biyolojik olarak parçalanabilir anlamına gelmektedir. Biyobozunur seramiklerin doku ile etkileşimleri şu şekilde olmaktadır; kemikte kırığın oluşturduğu boşluk kan pıhtısı ile dolar. Kemikteki boşluğa implant yerleştirildiğinde orijinal doku ve implant arasında biyoaktif bir ara yüzey oluşur. Biyoaktif ara yüzeyin özelliği doğal doku gibi zamanla değişmesidir. Bu değişim yeterince hızlı olduğunda implant çözünür ya da bozunur ve doku ile yer değiştirir. Biyobozunur seramiklere örnek olarak trikalsiyum fosfat ve düşük sıcaklıkta sinterlenmiş HA verilebilir [2,7].

Görüldüğü gibi seramik biyomalzemeler iskeletteki sert bağ dokusunun tamiri veya yenilenmesinde kullanılabilirler. Seramiklerin biyomalzeme olarak kullanılmalarındaki en büyük sorun kırılabilirlikleri ve çekme dayanımlarının düşük olmasıdır. Seramikler, basma dayanımlarının çok iyi olmasına karşın eğme ve burma yüklerine maruz kaldıklarında düşük yüklemelerde dahi kırılabilirler. Örneğin seramik biyomalzemelerin arasında en iyi mekanik özelliklere sahip olan alüminanın çekme dayanımı metalik biyomalzemelerden daha düşüktür [7].

2.2.2 Polimerik biyomalzemeler

Polimer, monomer denilen küçük basit kimyasal hücrelerin tekrar etmesi sonucu oluşan makro moleküllerdir. Polimerler çok değişik bileşimlerde ve şekillerde hazırlanabilmeleri nedeniyle biyomalzeme olarak çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Kemik dolgu ve onarımı, ilaç salım sistemleri, diyaliz membranı, yara örtü materyali, kornea koruyucusu, bel kemiği cerrahisi, sinir hücre rejenerasyonu, üç boyutlu hücre kültürü, hemostatik ajan, hücre kültürü için taşıyıcı gibi pek çok uygulamada kullanılmaktadırlar. Polietilen(PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polietilenteraftalat (PET), polimetilmetakrilat (PMMA) ve silikon kauçuk (SR) en çok kullanılan polimerik biyomalzemelerdir [6].

Vücudun büyük bir yüzdesi sudur ve dokular oldukça esnek (viskoelastik) bir yapıya sahiptir. Sentetik polimerler, yoğunluklarının dokunun değerine çok yakın olması ve içinde çok su tutabilen ancak mekanik gücü çok düşük hidrofilik polimerler (hidrojeller) ile hiç su tutmayan, yük kaldırmaya uygun, yüksek yoğunluklu polimerler arasında çok geniş bir özellikler spektrumu sunabilmektedirler. Ayrıca polimerlerin birçok değişik kimyasal kompozisyonda yapılabilmesi, çok değişik kaynaklardan elde edilebilmeleri (petrokimya ürünü, mikrobiyolojik kökenli, canlı dokusu kökenli), üretim teknolojisinin çok gelişmiş olması, ikincil işlemin kolay yapılabilmesi, fiyat uygunluğu, çok sayıda ve çok karmaşık tasarımların kolaylıkla gerçekleştirilebilmesi bunların yapay doku, organ veya cihazların yapımında tercih edilmesine yol açar [6].

Polimerlerin olumsuz yanı ise vücut ortamının etkisiyle, sıcaklık ve pH gibi nedenlerle bozunmalarını için üretimi sırasında konan kimyasalların, yine üretimi sırasında içeride kalabilen bazı reaksiyon başlatıcı ürünlerin zaman içinde vücut ortamına sızma potansiyeli taşımalarıdır. Polimerler, metal ve seramiklerle

kıyaslandığında çok daha düşük mekanik dayanımda olsalar da birçok biyomedikal uygulama için yeterli mekanik özelliklere sahiptirler [2].

2.2.3 Kompozit biyomalzemeler

Kompozit, farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla sayıda malzemenin, sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturduğu çok fazlı malzeme olarak tanımlanabilir. Dolayısıyla kompozit malzeme, kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olamadığı özelliklere sahip olur. Kompozit malzeme, matris olarak adlandırılan bir malzeme içerisine çeşitli güçlendirici malzemelerin katılmasıyla hazırlanır. Matris olarak çeşitli polimerler, güçlendirici olarak ise çoğunlukla cam, karbon ya da polimer lifler, bazen de mika ve çeşitli toz seramikler kullanılır [2]. Bunun yanı sıra kemik, dentin, deri ve kıkırdak gibi doğal biyolojik malzemeler de kompozit malzemelerdir.

Ortopedik cerrahide karşılaşılan en önemli problemlerden biri, kemikle metal ya da seramik implantın sertlik derecesinin birbirini tutmamasıdır. Kemik ve implanta binen yükün paylaşılması doğrudan bu malzemelerin sertliğiyle ilgilidir. İmplantın sertlik derecesinin, temasta olduğu dokularla aynı olacak şekilde ayarlanması kemikte oluşacak deformasyonları engeller. Kullanımdaki bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak amacıyla, liflerle güçlendirilmiş polimerik malzemeler, yani polimer kompozitler alternatif olarak sunulmaktadır [2].

Kompozit malzemeler homojen malzemelerle kıyaslandığında sahip olduğu avantajlara bakıldığında homojen bir malzemede sertlik, rijitlik, elastiklik ve hafiflik gibi özellikleri bir arada bulmak imkansızken, kompozit malzemelerde bu özelliklerin bir arada bulunabilmesidir [7].

2.2.4 Metalik biyomalzemeler

Kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikleri taşıyan metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı büyüktür. Metaller; sağlamlıkları, şekillendirilebilir olmaları ve yıpranmaya karşı dirençli olmaları nedeniyle biyomedikal malzeme olarak tercih ediliyorlar. Metallerin olumsuz yanları ise, biyoyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salınımı gibi özellikleridir [2].

İnsanlarda kullanılmak için geliştirilen ilk metal alaşımı olan vanadyum çeliği kırık kemiklerin tedavisinde vida ve plaka olarak kullanılmıştır. Ayrıca, demir(Fe), krom(Cr), kobalt(Co), nikel(Ni), titanyum(Ti), tantalyum(Ta), niyobyum(Nb), molibden(Mo) ve tungsten(W)'den imal edilmiş olan alaşımları vücut içerisinde belli bir süre kullanımı uygun görülmüştür [3].

Temel biyouyumlu metalik malzemeler; östenitik paslanmaz çelikler, kobalt esaslı alaşımlar, titanyum ve titanyum esaslı alaşımlar olarak sınıflandırılabilir. Son zamanlarda; titanyum alaşımları, özellikle Ti-6Al-4V, korozyon direnci, mukavemeti, elastiklik modülü ve Co-Cr ve paslanmaz çeliklerden farklı olarak üstün biyouyumlulukları nedeniyle ortaya çıkmıştır [1].

Bir yandan ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme protezi olarak kullanılırken ,diğer yandan yüz ve çene cerrahisinde, örneğin diş implantı gibi ya da kalp-damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, kateter, vana, kalp kapakçığı olarak da kullanılırlar. Metallerin biyomalzeme pazarında en büyük payınıysa teşhis ve tedavi amaçlı cihazların metalik aksamaları oluşturur [2].

2.2.4.1 Paslanmaz çelikler

Paslanmaz çelikler, özellikle çeşitli ortamlarda gösterdikleri mükemmel korozyon dirençleri nedeniyle seçilen mühendislik malzemeleridir. Paslanmaz çeliklerin korozyon direncinin nedeni, içerdikleri yüksek krom miktarıdır. Paslanmaz çeliğin paslanmaz olması için çeliğin en az %12 Cr içermesi gerekir. Bilinen kurama göre ,krom bir yüzey oksit filmi oluşturarak alt taraftaki demir-krom alaşımını oksitlenmeden korumaktadır . Koruyucu oksitin oluşması için paslanmaz çeliğin oksitleyici maddelerle karşılaşması gerekmektedir [8].

Ortopedide kullanılan birçok metalik bileşen östenitik paslanmaz çelikten yapılır. Östenitik paslanmaz çelikler aslında bir demir-krom-nikel alaşımıdır. Bu alaşımlara östenitik denmesinin nedeni, yapılarının normal ısı işlem sıcaklıklarında östenitli (KYM, γ demiri türü) olmasıdır. Kübik yüzey merkezli kristal yapısındaki nikel, KYM yapısının oda sıcaklığında bile varolabilmesini sağlar. Östenitik paslanmaz çeliklerin yüksek şekillenebilirliği KYM kristal yapısı nedeniyledir. Korozyon dayancı yüksektir. Bu tür çelikler vücuda yerleştirilemeyen tıbbi cihazlarda geniş olarak kullanılır. Örneğin; deri altı şırıngaları ve sterilizatörlerde kullanılmaktadırlar [8].

Paslanmaz çelikler kırık tedavisinde yaygın olarak kullanılır. Ortopedik cerrahide kullanılan diğer malzemelerle karşılaştırıldığında, paslanmaz çelikler yüksek elastik modül ve çekme mukavemeti gösterirler. Ayrıca bu tür çeliklere iyi süneklilikleri nedeniyle soğuk işlem de yapılabilir. Bu pratikte oldukça önemli bir noktadır. Çünkü cerrahlar çoğu zaman plakaları kemiğin anatomik yapısına uygun hale getirmek için eğmektedirler. Yapay bağlantılarda ise paslanmaz çeliklerin kullanımı yorulma problemi nedeniyle pek uygun değildir. İnsanın bir yılda ortalama bir milyon adım attığı ve kalça bağlantılarına vücudun iki üç katı kadar yükün baskı kurabildiği düşünülürse yorulma probleminin önemi ortaya çıkar [11].

Paslanmaz çeliklerin biyolojik uyumluluğu zayıf olduğundan kemik veya yumuşak bir doku ile tamamen birleşmesi mümkün değildir. Örneğin paslanmaz çelik vücutta kemiğe yakın bir yere yerleştirildiğinde kemik ile metal arasında mikroskopik seviyede ince bir lifsi doku oluşur. Bu olay, implantın başarısının doku ile bütünleşmesine bağlı olduğu uygulamalarda paslanmaz çeliğin kullanımını engeller [11].

Östenitik paslanmaz çeliklerin yapısında bulunan Ni elementi bazı hastalarda alerjik reaksiyonlara sebep olur. Çoğunlukla düşük Mo ve N içeren çelikler, insan vücudundaki yerel korozyona karşı (özellikle aralık korozyonu) hassastır [9].

2.2.4.2 Kobalt alaşımları

Temel olarak kobalt-krom-molibden alaşımı ve kobalt-nikel-krom-molibden alaşımı olmak üzere iki tür alaşımdan söz edilir. Kobalt alaşımlarından biyomedikal amaçlı malzemeler üretebilmek için döküm, dövme ve toz metalurjisi yöntemleri kullanılmaktadır [11].

Kobaltın döküm alaşımları yeterli korozyon direnci, biyoyumluluk ve iyi mekanik özellikleri nedeniyle çok uzun zamandan beri biyomalzeme olarak kullanılmaktadırlar [12].

Kobaltın dövme alaşımları, plastik şekillenebilir özelliğiyle diğerlerine göre daha yakın zamanda ortaya çıkmıştır. Bu alaşımlar bir de nikel içermeleri ile bilinirler. Kobaltın dövme alaşımlarının kullanmanın avantajları; iyi mekanik özellikler ve iyi korozyon dayancısıdır. Dezavantajları ise; yüksek maliyet, kompleks ve pahalı teknoloji ile üretim ve nikel içermesidir [11].

Karmaşık şekilli parçaların üretimine alternatif olarak toz metalurjisi yöntemi kullanılmaktadır. Malzeme izostatik presleme ile 10000 MPa, 1100°C’de kompaktlanır. Bu yöntem yüksek maliyeti nedeniyle sadece kalça protezlerinin gövde kısmı gibi yüksek yüke maruz kalacak implantlarda kullanılır [10].

Kobalt-krom-molibden alaşımı uzun yıllardan beri dişçilikte ve son zamanlarda yapay eklemlerin üretiminde kullanılmaktadır. Kobalt-nikel-krom-molibden alaşımı ise fazla yük altındaki diz ve kalça eklemlerinde ve protezlerde kullanılmaktadır. Kalça protezleri maksimum dayanıklılık ve tokluk için dövülme yöntemiyle üretilmektedir [2].

2.2.4.3 Titanyum ve titanyum alaşımları

Metalik biyomalzemeler arasında titanyum ve titanyum alaşımları biyomedikal uygulamalarda kullanılan en uygun biyomalzemedir. Nispeten hafif bir metal olan titanyum (Yoğunluk = 4,54 g/cm³), çok pahalı olmasına rağmen, yüksek dayanımı nedeniyle tercih edilir. Ti alaşımlarının biyomedikal uygulamalarda tercih edilmesinin diğer nedenleri düşük elastiklik modülü, üstün biyouyumluluk ve korozyon direncidir. Ti alaşımları kendisini çevreleyen doku ile çok az reaksiyona girer. Korozyon direnci, kararlı yüzey TiO₂ oksit tabakasından kaynaklanır [8].

Günümüzde, saf Ti ve Ti-6Al-4V biyomedikal alanda en çok kullanılır. Fakat, saf Ti’nin mekanik özellikleri, alaşımına göre daha düşüktür. Ti-6Al-4V alaşımında ise, vanadyumun zehirli olduğuna işaret edilir. Bundan dolayı Ti-6Al-4V alaşımındaki β fazını dengeleyici V elementi yerine daha güvenli olan Fe veya Nb elementleri kullanılmış, Ti-6Al-7Nb ve Ti-5Al-2,5Fe gibi alaşımlar biyomedikal uygulamalar için geliştirilmiştir. Bu alaşımlar başarısız sert doku yerine geçmesi için kesinlikle uygundur [11].

Ortopedik cerrahide yük taşıyıcı implantların elastik modülü, oluşan gerilme yoğunlaşması olayı nedeniyle oldukça önemlidir. Normal yüklemelerde kemik ve implant malzeme arasındaki yük paylaşımı, kemik ile implant malzemenin elastik modüllerinin birbirine göre oranının bir fonksiyonu olarak meydana gelir. Eğer implant malzemenin elastik modülü kemiğinkinden daha yüksekse, kemiğin üzerine gelen yük daha az olacaktır ve bu da gerilme yoğunlaşmasına sebep olarak kemiğin zamanla bozunmasına sebep olabilmektedir. Titanyum alaşımları, paslanmaz çelik

ve kobalt-krom alaşımlarına göre daha düşük gerilme yoğunlaşmasına neden olacaktır.

2.2.4.4 Nikel-titanyum alaşımları

Gözenekli yapıda olan nikel titanyum alaşımları biyomedikal uygulamalar için mit verici biyomalzemelerdir. Bu malzemeler; Şekil hatırlatma etkileri, süperelastikliği, iyi korozyon direnci ve yüksek darbe sönümleme kapasiteleri, canlı dokuların büyümesini sağlayan eşit dağılmış gözenekli yapıları ve özellikle biyouyumlulukları nedeniyle sert doku implantı olarak tercih edilmektedirler. Buna ek olarak NiTi alaşımları hafiflik, süperelastiklik ve gözenekli yapının ayarlanabilir mekanik özellikleri sayesinde yk binen bölgedeki gerilimi azaltarak kemikle arasındaki uyumun sağlanmasıyla komşu kemikteki çatlama riskini azaltır [14,15].

3. NİKEL-TİTANYUM ALAŞIMLARI

Nikel-titanyum alaşımları; iki elementin eşit veya neredeyse eşit atomik oranda buldukları intermetalik bileşiklerdir. Bu intermetalik bileşik şekil hafıza özelliği ve süperelastiklik özelliği nedeniyle olağanüstüdür.

İntermetalikler, iki veya daha fazla metalin birbiriyle karıştırılıp farklı kombinasyonlarda şekillendiği, belli oranda katı fazda oluşumu gerçekleşen ve başlangıç elementlerinden farklı özellik gösteren bileşiklerdir [21].

Saf elementler ve katı eriyiklerde, atomlar birbirine metalik bağ ile bağlanır. İntermetalik bileşenlerde kimyasal bağlanma, atomların birbirine doğada kovalent olacak şekilde gerçekleşir. Bu da kristal yapıda, kimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklerde yenilikler sunar [21].

İntermetalikler yeni ve önemli bir malzeme grubudur. Bunlar genellikle kristal yapıları başlangıç elementlerinden farklı olan metalik bileşiklerdir. Birbirine benzemeyen atomların (Ti-Al vs.) yaptığı bağlar, birbirine benzeyen atomların (Ti-Ti, Al-Al vs.) yaptığı bağlardan daha kuvvetlidir. Kristal yapılarında düzenli atom dizilişi gösterirler ve bu özelliklerine göre metaller ve seramikler arasında orta bir kısımda yer alırlar. Bu konuda derinlemesine araştırmalar, yüksek sıcaklık uygulamalarında, özellikle de jet motorlarında servis sıcaklığını artırmak ve ağırlığı düşürmek amacıyla en önemli alternatif olacağı görüşüyle 1970'li yılların ortalarında başlamıştır [22].

Şekil hafızalı alaşımların dikkat çekici özellikleri 1930'lu yıllardan beri bilinmektedir. Buna rağmen, teknolojik alanda 1960'lı yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. 1962 yılında, Buehler ve meslektaşları A.B.D. Deniz Savaş Araçları Laboratuvarı'nda eşit atomik oranda olan şekil hafıza özelliği gösteren NiTi alaşımını keşfetmişlerdir. Bu alaşıma NİTİNOL adı verilmiştir. NİTİ alaşımının bileşenlerini, NOL ise bu alaşımın bulunduğu laboratuvarın (Naval Ordnance Laboratory) baş harflerini temsil etmektedir [15,16,18].

NiTi alaşımlarının tıbbi alandaki uygulamaları için yapılan araştırmalar 60'lı yılların sonunda başlamıştır. NiTi alaşımları bilhassa hafıza özellikleri nedeniyle biyomalzeme uygulamaları için ilgi çekici olmuştur. Neredeyse %10'a varan deformasyon sonrası NiTi parçalarının orijinal şekline geri dönebilmesi çok sayıda tıbbi uygulamalar için gelişmeye sebep olmuştur. Örneğin kemik parçalarının tespitinde veya sabitleştirilmesinde (kısa kemik parçaları, kırılmış çene kemiği parçaları ve kafatası kırıklarının parçaları gibi) fiksatorler bu geri dönüşümlü deformasyon özelliği sayesinde kolaylıkla kullanılabilir. İmplant bağlantılarında (diş kökü, bağlantı implantlarında vb) , canlı doku protezlerinde, dokuya yerleştirmede (yanlış hizalanmış dişlerin veya omurgaların yerleştirilmesinde, daralmış damarların açılmasında veya idrar yolu sistemlerinde) şekil hafıza özellikli NiTi alaşımları kullanılabilir. Bu parçalar tarafından açığa çıkan kuvvetler kontrol edilebilmektedir. Şekil hafızalı malzemelerin harekete geçirme kabiliyetleri kas ve tendonların yer değiştirmesini veya desteklenmesini sağlamaktadır. Eşsiz hafıza özellikleri sayesinde kontrol edilebilir ve esnek özelliklerde eşsiz tıbbi malzeme tasarımı sağlanmaktadır [16].

Şekil hafıza özelliklerine ek olarak NiTi alaşımları dikkat çekici biçimde, biyomalzeme olarak kullanılan diğer alaşım ve seramik malzemelere göre daha iyi ve dokuyla daha uyumlu mekanik özellikler sergilemektedir. NiTi alaşımlar mükemmel korozyon dayanımı, aşınma dayanımı, darbe sönümleme kapasitesi, MRI (Manyetik Rezonans Görüntüleme) görünürlük özelliği ve yeterli X ışınlarına karşı şeffaf olmama özelliği göstermektedir [16].

NiTi biyomalzemelerden Ni iyonu salınımı önemli bir konudur. Çünkü Ni iyonu vücutta alerjik reaksiyonlara sebep olduğu için tehlikelidir. Uygun yüzey işlemleri ve yüzeyde pasif bir tabakanın oluşturulması klinik uygulamalar için gereklidir [16].

Andreasen'e göre NiTi alaşımının ortodontideki ilk klinik uygulaması 1972'de görülmüştür. Son 30 yılda NiTi alaşımının birçok başarılı tıbbi uygulaması olmuştur. 70'li yılların ikinci yarısında NiTi implantı insanda denenmiştir. Her yıl 200.000'den fazla NiTi implantı kullanılmaktadır. Ayrıca 800'den fazla özel uygulamanın Rusya tarafından patenti alınmıştır. NiTi implantının insan vücudunda en uzun kalıcı olarak yerleştirilme süresi 20 yıldır. Almanya'da tam 19 yıldır vücudunda kalıcı olarak NiTi implantını barındıran hastalar bulunmaktadır. Çin'de de çok çeşitli NiTi cihazları geliştirilmiştir. Japonya Sağlık ve Sosyal Yardım Bakanlığı tarafından 1983 yılında

NiTi'nin diş implantı olarak kullanımı kabul edilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve Alkol Kurulu tarafından kan filtreleri ve stentleri kullanımı kabul edilmiştir. Fransız ve ek Cumhuriyeti bilim adamları da insan vucudunda NiTi implantı kullanımını rapor etmişlerdir. Bu alaşımların geleneksel malzemelere göre daha zor olan üretim ve talaşlı imalat gibi işlemleri nedeniyle daha birçok uygulamada kullanılması gecikmiştir [16].

3.1 Şekil Hafıza Etkisi ve Süperelastiklik zelliği

Şekil hafızalı alaşım terimi, uygun ısı işlemlerle önceden tanımlı Şekil veya boyutuna dönebilme özelliğine sahip bir grup metalik malzemeler için kullanılır [14]. Şekil hafızalı alaşımların teknolojik nemi, Şekil hafıza etkisi ve süperelastik özellik göstermelerinden kaynaklanmaktadır. Bu zellikler sıcaklık ve gerilmeye bağlı olarak kristal yapının düşük sıcaklık fazı martenzit ve yüksek sıcaklık fazı östenit fazlarına dönüşümü ile oluşur [15]. Nispeten düşük sıcaklıklarda deforme edilebilen bu malzemeler, daha yüksek sıcaklıklarda deformasyon ncesi Őekillerine dönebilmektedirler. Bu zelliğine Şekil hafıza etkisi denir. Bu alaşımların diğer eşsiz özelliği ise; yüksek sıcaklıklarda gerilme uygulandığında büyük miktarda (yaklaşık olarak %8) Şekil değişiminin meydana gelmesi ve gerilmenin ortadan kalkmasıyla eski Şekline dönmeyi sağlayan süperelastiklik veya sözde elastiklik etkisidir [17].

Yukarıda da bahsedildiği gibi Şekil hafızalı alaşımların sergilediği termomekanik davranışlar, bir yönde ve iki yönde olmak üzere Şekil hafıza etkisi ve süperelastiklik özellikleridir [18]. Şekil hafızalı alaşımların sahip oldukları bu sıradışı özelliklerini anlayabilmek için öncelikle termoelastik martenzitik faz dönüşümlerinin anlaşılması gereklidir.

Martenzitik dönüşüm katılarda difüzyon olmadan gerçekleşen bir faz dönüşümüdür. Bu dönüşümde genellikle kayma mekanizması ile atomlar birlikte hareket ederler [17]. Bilindiği gibi martenzit, oldukça düşük bir gerilme değerinde dahi birkaç yüzde gerinim üretecek Şekilde kolaylıkla deforme edilebilebilir. Şekil değişim miktarı yaklaşık %8 gibi büyük miktarda olabilmektedir. Oysa yüksek sıcaklık fazı olan östenit daha fazla akma dayanımına sahip olduğundan kolaylıkla deforme edilemez özellik gösterir. Bu alaşımlarda dönüşüm tipine bağlı olarak martenzitin kristal yapısı monoklinik veya ortorombik olabilmektedir. Östenit yapı ise düşük sıcaklıklarda karardır ve hacim merkezli kübik kristal yapıda olmak üzere tek bir eşitir.

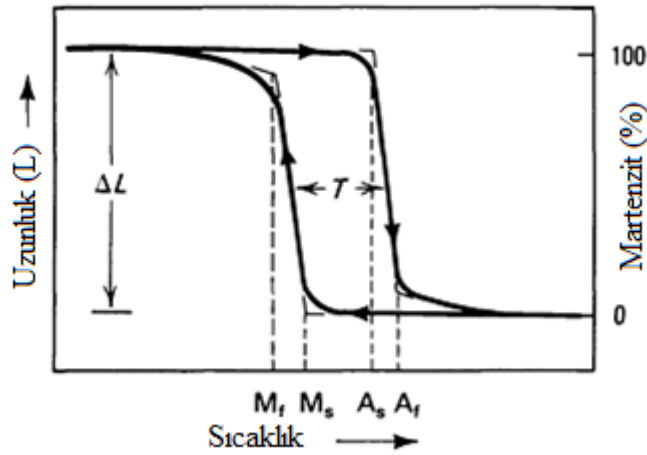
Şekil hafıza etkisi ve süperelastikliğin martenzitik ve tersi dönüşümlerle olduğu anlaşılınca, karakteristik dönüşüm sıcaklıkları şu şekilde tanımlanmıştır (Şekil 3.1):

M_s : Soğutma ile birlikte martenzit fazının oluşumunun başlangıç sıcaklığı,

M_f : Soğutma ile birlikte martenzit fazının oluşumunun bitiş sıcaklığı,

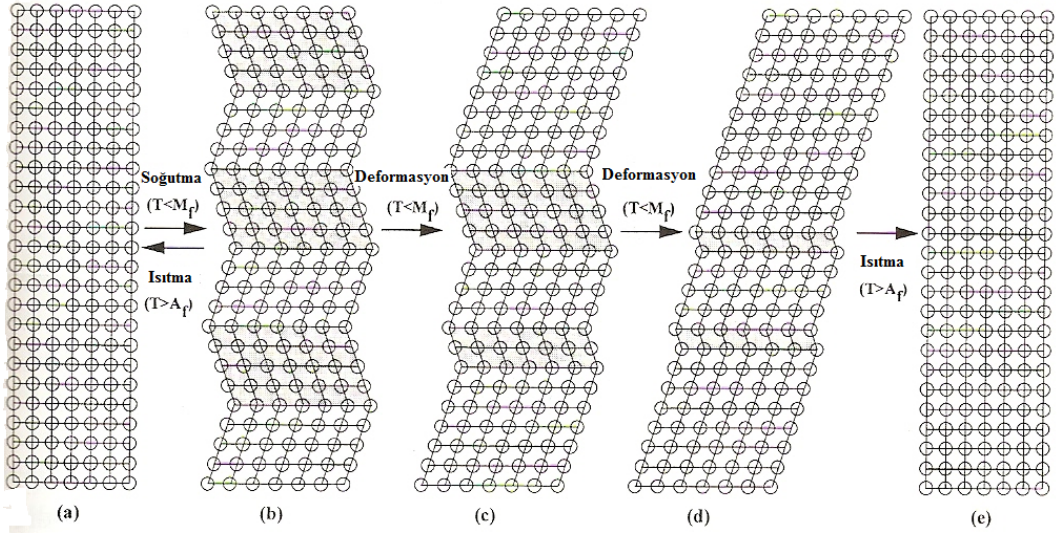
A_s : Isıtma ile ters dönüşümün başlama sıcaklığı,

A_f : Isıtma ile ters dönüşümün bitiş sıcaklığı [19].



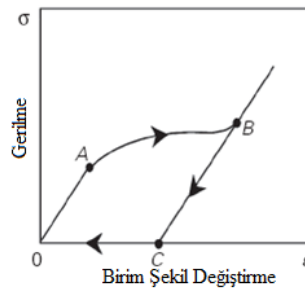
Şekil 3.1 : Tipik sabit gerilme altında malzemenin ısıtma ve soğutma ile meydana gelen dönüşüm-sıcaklık grafiği,(T dönüşüm histerisizi. M_s martenzit başlangıç, M_f martenzit bitiş, A_s östenit başlangıç, A_f östenit bitiş) [14].

Dönüşümün gerçekleştiği sıcaklıklar -150 ve 200°C aralığı arasından seçilebilir ve kimyasal bileşime bağlı olarak değişir [20]. Şekil hafıza etkisi A_s sıcaklığının altında plastik şekil değiştirmeye görülen ve A_f sıcaklığının üzerine ısıtılmasıyla ters bir kristalografik dönüşümle ilk şekline dönme olayıdır. Bu olayı daha iyi anlaşılması için şekil 3.2'ye bakabiliriz. Tek kristalli ana fazı M_f sıcaklığının altına soğutalım (a). İkizlenme mekanizması ile martenzitik dönüşüm meydana gelir (b). Dışarıdan bir gerilme uygulandığında uygulanan gerilmeye uyum sağlamak için ikizlenme düzlemleri hareket eder (c,d). Şekil 3.2 (d)' de görülen yapıdaki malzeme A_f sıcaklığının üzerine ısıtıldığında tersi dönüşüm başlar ve malzeme orijinal şekline döner (e) [17].



Şekil 3.2 : Şekil hafıza etkisi mekanizması [17].

Şekil hafıza etkisini gerilme-birim şekil değiştirme eğrisinde şekil 3.3'teki gibi görebiliriz. Bu eğrinin oluştuğu sıcaklık; M_f 'den daha düşük ve sadece martenzitin kararlı olduğu sıcaklıktır. Burada ikizlenmiş martenzit yapılar oluşur. Malzemeye mekanik bir yükleme uygulandığında gerilme kritik bir değere ulaşıncaya (yani A noktası), bu noktadan itibaren ikizlenmiş martenzitin ikizlenmemiş martenzite dönüşümü başlar ve B noktasında bu dönüşüm biter [18]. Uygulanan deformasyon bir gerilme, basma veya eğme olabilir [17]. Yükleme ve yükü kaldırma işi bitince, C noktasındayken şekil hafızalı alaşım malzemesinde kalıntı gerilme gözlenir. Bu kalıntı gerilme ısıtma ile giderilebilir ve bu ısıtma da tam tersi bir faz dönüşümüne sebep olur. Buna şekil hafıza etkisi denir ve bu aynı zamanda tek yönlü şekil hafıza etkisi olarak bilinir [18].

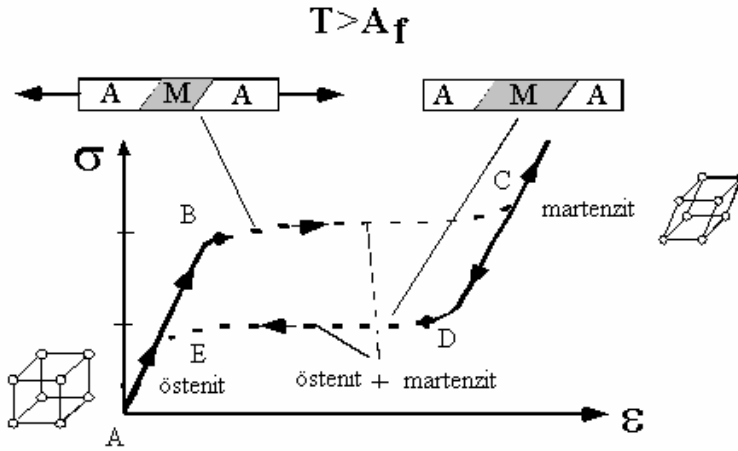


Şekil 3.3 : $M_s < T < A_s$ sıcaklığında gerilme – birim şekil değiştirme diyagramı [18].

Bazı şekil hafızalı alaşımlarda iki yönlü şekil hafıza etkisi görülmektedir. Bu durumda şekil değişimi hem ısıtma hem soğutma ile meydana gelebilir. Bir başka deyişle malzeme östenitik fazdayken bir şekle, martenzitik fazdayken bir başka

şekle sahiptir. Tek yönlü şekil hafıza etkisinin tersine burada düşük sıcaklıkta bir gerilme uygulayarak malzeme şeklini değiştirmeye gerek yoktur. İki yönlü şekil hafıza etkisi ile meydana gelen şekil değişim miktarı belirgin olarak bir yönlü etkiye göre daha azdır. İki yönlü şekil hafıza etkisinin elde edilebilmesi için birçok ısıl ve ıslah işlemlerine ihtiyaç duyulur [14,18].

Süperelastiklik özelliği ise A_f sıcaklığının üzerinde gerçekleşir ve martenzitik dönüşümün uygulanan gerilmeyle meydana gelmesi ve tersi bir dönüşümle tekrar eski haline dönmesi olayıdır [19].



Şekil 3.4 : Şekil bellekli alaşımlarda süperelastik özellik [15].

A_f sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta şekil hafızalı alaşımdan oluşan malzemeye mekanik yükleme yapıldığında oluşan makroskobik davranış şekil 3.4'teki gibidir. Mekanik yükleme sonucu gerilme değeri kritik bir noktaya ulaşıncaya kadar elastik şekil değişimi görülür (A-B arası) [18]. B noktasından itibaren östenit fazı martenzit fazına dönüşmeye başlar ve ilk martenzitik plakalar oluşur. C noktasına gelindiğinde martenzitik dönüşüm tamamlanmış olur. Bu noktadan itibaren gerilme artırıldığında düşük oranda bir elastik deformasyondan sonra, martenzit plastik akma noktasına ulaşılır ve numune kopma gerçekleşinceye kadar plastik deformasyona uğrar. Alaşım C noktası üzerinde plastik deformasyona uğramadan gerilme bırakılırsa şekil değişimi geri dönüşümlü olarak telafi edilir. C-D arasındaki bölgede elastik geri dönüşüm gerçekleşir. D-E arasında ise martenzitik yapı oranı giderek azalarak ana faz oluşumu başlar. E-A arasında ana faza ait elastik geri dönüşümün olmasıyla toplam şekil değişimi giderilmiş olur [15].

NiTi şekil hafızalı alaşımların şekil hafıza etkisi ve süperelastik özelliğinin sağladığı avantajlar birçok alanda geleneksel kullanımı bulunan 300 serisi paslanmaz çeliklerin yerini almasını sağlamıştır. Çizelge 3.1’de NiTi ve 300 serisi paslanmaz çeliklerin özelliklerinin karşılaştırılması gösterilmektedir.

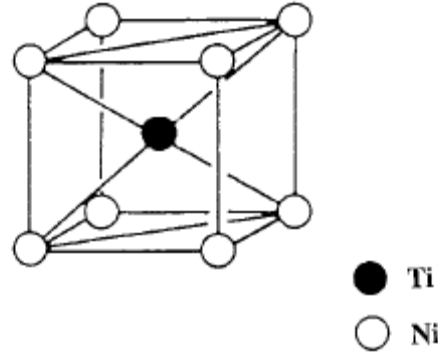
Çizelge 3.1: NiTi ve 300 serisi paslanmaz çeliklerin özelliklerinin karşılaştırılması [47,48].

Özellik	NiTi	Paslanmaz Çelik
Geri dönüşümlü uzama	%8	%0,8
Çekme Dayanımı	Martenzit 103-1100 MPa Östenit 800-1500 MPa	yaklaşık 760 MPa
Elastisite Modülü	Martenzit 28-41 GPa Östenit 83 GPa	Yaklaşık 193 GPa
Yoğunluk	6,45 g/cm ³	8,03 g/cm ³
Özdirenci	Martenzit 80 µ.Ω.cm Östenit 100 µ.Ω.cm	72 µ.Ω.cm
Isıl Genleşme Katsayısı	Martenzit 6.6 x 10 / °C Östenit 11 x 10 / °C	17.3 x 10 / °C

Birçok alaşım sisteminin, polimerlerin ve seramiklerin şekil hafıza davranışı sergilediği bilinmektedir. Fakat bunlar büyük miktarda şekil değişimi sonucu yeniden eski şekline dönemedikleri veya büyük kuvvetler açığa çıkaramadığı için ticari olarak sadece şekil hafızalı alaşımlar ilgi çekmektedir. Uygulamada şekil hafıza etkisi gösteren çok sayıda alaşımların olduğu bilinmekle birlikte bunlar arasında en çok ilgi görenler Ni-Ti alaşımları, Cu-Zn-Al and Cu-Al-Ni olmak üzere bakır esaslı alaşımlarıdır. Bunlardan Ni-Ti alaşımları, hem daha iyi şekil hafıza etkisi hem de daha iyi mekanik özellikler göstermesi nedeniyle ticari uygulamalarda daha fazla kullanılmaktadır [16-18].

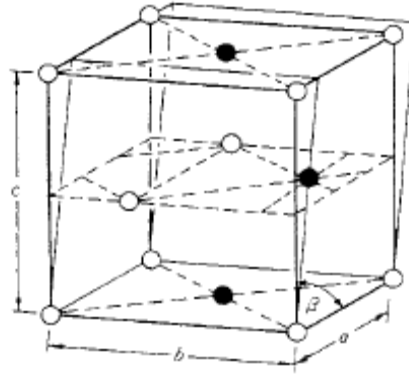
3.2 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımlarda Yapı ve Dönüşümler

Yaklaşık olarak eşit atomik oranda olan Ni-Ti alaşımlarında şekil hafıza etkisi ve sözde elastiklik özellikleri termoelastik martenzitik dönüşümleri ile ilişkilidir. Martenzitik dönüşüm sırasında; B2 yapısına sahip ana fazdan (β), B19’ yapısına dönüşüm gerçekleşir [17]. Burada yüksek sıcaklık fazı (östenit) şekil 3.5’te görüldüğü gibi CsCl kristal yapısına sahiptir [16].



Şekil 3.5 : Ni-Ti sisteminde B2 fazının kristal yapısı [52].

Ni-Ti martenzitinin kristal yapısı ise yıllarca tartışıldıktan sonra 1961 yılında, tek kristalli X ışını difraksiyon metodu ve bazı uygun analizlerle şekil 3.6’da da görülen monoklinik yapı olarak (Örneğin AuCd) tespit edildi [19].



Şekil 3.6 : Ni-Ti sisteminde B19’ düşük sıcaklık fazının kristal yapısı [52].

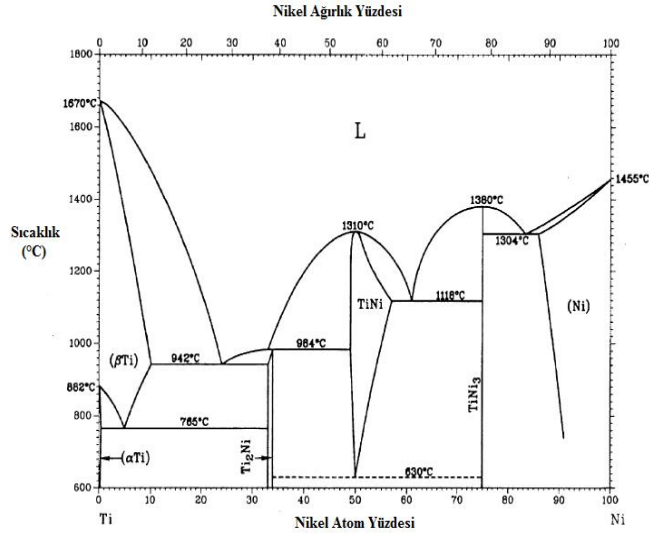
Bazen dönüşüm iki aşamalı gerçekleşmekte ve rombohedral yapıda sözde R fazı, B19’ yapısından önce $M_s < T_R$ olduğu şartlarda, T_R sıcaklığına soğutma ile meydana gelir. Dönüşüm sıcaklıkları kimyasal kompozisyon ve NiTi alaşımının yapısına bağlıdır. Kararsız B2 yapısı ve orantısız faz, R fazı oluşumundan daima önce meydana gelir [16]. R fazının oluştuğu dönüşüm daha çok aküatör uygulamaları için idealdir [19]. Buna göre meydana gelen dönüşümleri özetlersek;

- i. B2 \rightarrow orantısız faz \rightarrow R \rightarrow B19’ veya
- ii. B2 \rightarrow B19’ [16].

3.3 NiTi Alaşımının Faz Diyagramı

Ti-Ni ikili sistemi katı eriyikler ve intermetaliklerden oluşmaktadır. Bunların arasında, eşit atomik oranda olan NiTi intermetalik bileşik şekil hafıza özelliği göstermektedir [16].

1941'den beri birçok Ti-Ni faz diyagramı ortaya çıkmıştır. Bu belirsizliğin sebebi; titanyumun oksijen, azot, hidrojen ve karbona olan çok yüksek afinitesi ve ara sıcaklıklarda birkaç yarı fazın bulunmasıdır. ASM tarafından basılan ikili Ti-Ni faz diyagramı yakın zamanda da Otsuka tarafından en gerçekçi yaklaşım olarak kabul edilmiştir [16].



Şekil 3.7 : NiTi alaşımının faz diyagramı [14].

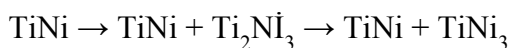
Ti-Ni alaşım sisteminin denge faz diyagramında yapılan bazı araştırmalara göre B2 fazı çok dar bir bölgede ve 650 °C sıcaklığı altında görülmektedir. Şekil 3.7'deki faz diyagramında 650 °C sıcaklığının altı gösterilmese de B2 bölgesinin atomik Ni oranının % 50 ve % 50,5 arasında olduğu kabul edilir [17].

Nikel oranının % 50,5 'u geçtiği Ti-Ni alaşımları yüksek sıcaklıktan soğutulmuş veya 700 °C sıcaklığın altındaki sıcaklıkta yaşlandırıldığında;

a) 680 °C sıcaklığın altındaki sıcaklıklara yaşlandırıldığında;



b) 680 °C ve 750 °C sıcaklıkları arasındaki sıcaklıklarda yaşlandırma ile,



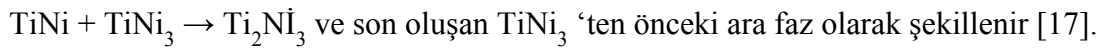
c) 750 °C ve 800 °C sıcaklıkları arasındaki sıcaklıklarda yaşlandırma ile,



kararlı fazları meydana gelir. Ti_3Ni_4 ve Ti_2Ni_3 fazları yarı kararlıdır [5]. Ni_3Ti oluşumu gevrek bir yapıya sebep olur [16].

Ti_3Ni_4 yarı kararlı fazı düşük sıcaklıktaki yaşlandırmanın erken aşamalarında meydana gelir. Rombohedral kristal yapısındaki faz ince plakalar şeklinde ve matrisle uyumludur. Bu fazın çevresinde yarattığı gerinimler şekil hafıza etkisinin oluşması açısından önemlidir. Örneğin 400°C gibi küçük sıcaklıklarda yaşlandırıldıklarında B2 yapısındaki matrisin mukavemetini artırır ve şekil hafıza etkisindeki iyileşme veya geri dönüşüme yardımcı olur [17,19].

Ti_2Ni_3 fazı peritektoid bir reaksiyon ürünüdür;



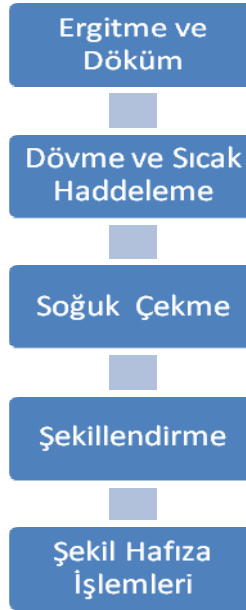
Hazırlama yönteminden bağımsız olarak TiNi şekil hafızalı alaşım yapısı daima içerisinde bir miktar Ti_2Ni veya $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O,N})_x$ çökeltisi bulundurur. Oksijen ve azotun Ti_2Ni içerisinde çözülmesiyle $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O,N})_x$ partikülleri meydana gelir. Ti_2Ni veya $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O,N})_x$ partiküllerinin varlığı alaşımın sünekliğini kötü yönde etkilemektedir ve Ti miktarını azaltarak TiNi'nin stokiometrik dengesini bozmaktadır. Oksijenin TiNi içerisinde çözünürlüğünün %0,045'ten daha yüksek olmadığı tahmin edilmektedir. Azot ve titanyum sık sık TiN inklüzyonlarını oluşturmak için etkileşime girmektedir [16].

NiTi alaşımında karbon katışkısı değeri % 0,5'ten daha azdır ve karbon daha çok TiC veya $\text{Ti}(\text{C,N})$ olarak bulunur. Hidrojenin difüzyonu B2 yapısında yüksektir. Hidrojenin NiTi içerisinde absorpsiyonu ile maksimum konsantrasyonlu $\text{TiNiH}_{1,4}$ katı eriyiği oluşur. Yüksek oranda hidrojen konsantrasyonu dönüşüm sıcaklığını değiştirmekte ve NiTi sünekliğini azaltmaktadır [16].

NiTi ikili sisteminde dönüşüm sıcaklıkları Ti/Ni oranına bağlıdır ve %0,1 Ni konsantrasyonu artışıyla yaklaşık 10 °C'lik bir azalma gerçekleşir. NiTi sisteminde Cr, Mn, Fe, V ve Nb ile alaşımlandırma Ms sıcaklığını düşürmekteyken, Au, Pt, Pd, Hf ve Zr ile alaşımlandırma Ms sıcaklığını arttırmaktadır. Bunlar aynı zamanda histerisizi de değiştirmektedir [16].

3.4 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımın Üretim Yöntemleri

NiTi alaşımlarının tipik üretim prosesleri şekil 3.8’de gösterilmektedir. Bu alaşımlarda üretilirken titanyum reaktif olduğu için tüm ergitme işlemleri vakumda veya durağan bir atmosferde olmalıdır. Plazma arkı ile ergitme, elektron hüzmesi ile ergitme ve vakum indüksiyonu ile ergitme ticari olarak uygulanan yöntemlerdir. İngotlar ergitildikten sonra, standart sıcak şekillendirme prosesleri örneğin dövme, haddeleme ve ekstrüzyon uygulanabilmektedir. Bu alaşımlar havada yavaş reaksiyon vermektedir. Dolayısıyla hava ortamında yapılan sıcak şekillendirme başarılı olmaktadır. Birçok soğuk şekillendirme prosesi de bu alaşımlara uygulanabilmektedir. Fakat bu alaşımlar aşırı derecede hızlı sertleşebilmektedir ve sık sık tavlama işlemlerine ihtiyaç duymaktadır. Soğuk şekillendirme yöntemlerinden en çok tel çekme yöntemi uygulanmaktadır ve mükemmel yüzey özelliklerine sahip ve 0,05 mm gibi küçük parçalar elde edilmektedir [14].



Şekil 3.8 : NiTi şekil hafızalı alaşımların üretim prosesleri [17].

Ticari NiTi şekil hafızalı alaşımların üretimi sırasında bazı problemler mevcuttur. Bunlar alaşım kompozisyonu kontrolü, soğuk şekillendirme ve şekil hafıza işlemleri olarak sıralanabilir. Bilindiği gibi NiTi alaşımları eşit atomik oranda intermetalik bir bileşiklerdir. Kompozisyonlarındaki bir değişiklik büyük oranda alaşım özelliklerini etkilemektedir. Özellikle, dönüşüm sıcaklıkları kompozisyondan aşırı derecede etkilenmektedir. Ni içeriğindeki %1’lik değişim dahi Ms ve Af sıcaklığında 100°K değişime neden olmaktadır. Her ne kadar NiTi alaşımı soğuk şekillendirilebilir eşsiz

bir intermetalik bileşiği olarak bilinse de bu işlem zordur. Soğuk şekillendirme ile öncelikle tel veya levha şeklinde ürünler elde edildikten sonra sarmal yay gibi son şekline getirilmektedir. Fakat bu son şekillendirme sonrası elde edilen ürün şekil hafıza özelliği göstermemektedir [17].

Özel ısı işlemler, yani sözde “şekil hafıza işlemleri” istenilen şekil hafıza etkisini elde etmek için uygulanmalıdır. NiTi alaşımları için en çok uygulanan yöntem sözde “orta sıcaklık işlemleri” olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntem çok basittir. Şekillendirilmiş yay iş bağlama düzeneği ile sabitleştirilir ve 350- 450°C aralığında bir sıcaklığa şekli ezberlemesi için ısıtılır. Sabitleştirme işlemi ısı işlem sırasınca yayın şeklinin değişmemesi için önemlidir. Isıl işlem süresi ürün boyutuna göre 10 ile 100 dk arasında değişmektedir. Bu işlem için en önemli nokta telin son şekillendirmeden önceki işlemler sırasında yeterince sertleşmiş olmasıdır. Telin çekme mukavemeti 1000 MPa’dan az ise yeterli şekil hafıza etkisi elde edilemez. Tel son şekline getirilmeden önce çekme mukavemeti kontrol edilmelidir [17].

Isıl işlem sıcaklığı ürünün detaylarına göre ayarlanabilmektedir. Yüksek sıcaklıktaki ve düşük sıcaklıktaki akma dayanımları arasındaki farkın artması isteniyorsa ısı işlem sıcaklığı 400°C üzerinde seçilir. Bunun yanı sıra, Af sıcaklığının üstünde geri kazanılan kevvetin artması isteniyorsa sıcaklık 400°C altında seçilir. İşlem sıcaklıkları, dönüşüm sıcaklıklarını ve şekil hafıza özelliklerini etkilemektedir. Fırın sıcaklığı kontrol edilmektedir ve fırındaki hava dolaşımı sıcaklığın homojen olarak dağılmasını sağlamaktadır. Hava dolaşımı ısıtma hızını da arttırmaktadır. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra ürün dışarı çıkartılır ve soğutulur [17].

Orta sıcaklık işlemlerine ek olarak başka şekil hafıza işlemleri de geliştirilmiştir. Örneğin “Düşük sıcaklık işlemi” olarak adlandırılan bir yöntem vardır fakat bu eskimiş bir yöntemdir. Bu yöntem sırasında 800 ve 1000°C sıcaklık aralığında normalizasyon tavlama yapıldıktan sonra malzeme oda sıcaklığında istenilen şekle getirilir. Daha sonra 200°C-300°C sıcaklık aralığında bir sıcaklığa ısıtılır ve 1-2 saat tutulur. Bu şekilde elde edilen şekil hafıza özellikleri ilk yönteme göre daha kötüdür [17].

Diğer bir yöntem yaşlandırma yöntemidir. Yüksek oranda nikel içeren, örneğin atomik Ni oranı %50,5 olan alaşımlara uygulanmaktadır. Bu yöntemde alaşım yüksek sıcaklıkta çözeltiye alınır ve 400°C sıcaklıkta 1-5 saat kadar yaşlandırılarak

çökelti sertleştirilmesi sağlanır. Yaşlandırılmış alaşım orta sıcaklık işlemleri sonucu elde edilene benzer şekil hafıza etkisi göstermektedirler. Yaşlandırma işlemi çok yönlü şekil hafıza etkisini açığa çıkarmak için de uygulanmaktadır [17].

Süperelastiklik özelliği için ise aynı ısıl işlemler geçerlidir. Bu özelliği açığa çıkarmak için genellikle orta sıcaklık işlemi, bazen de yaşlandırma işlemi uygulanmaktadır. İki özellik için tek fark dönüşüm sıcaklıklarıdır [17].

NiTi alaşımlarının talaşlı imalatları bazı özel takımlar ve yeterli tecrübe ile yapılmadığında zordur. Kaynak ve lehimleme genellikle zordur [14].

Gözenekli yapıda olan nikel titanyum alaşımları biyomedikal uygulamalar için ümit verici biyomalzemelerdir. Bu malzemeler; şekil hatırlatma etkileri, süperelastikliği, iyi korozyon direnci ve yüksek darbe sönümlenme kapasiteleri, canlı dokuların büyümesini sağlayan eşit dağılmış gözenekli yapıları ve özellikle biyoyumlulukları nedeniyle sert doku implantı olarak tercih edilmektedirler. Buna ek olarak NiTi alaşımları hafiflik, süperelastiklik ve gözenekli yapının ayarlanabilir mekanik özellikleri sayesinde yük binen bölgedeki gerilimi azaltarak kemikle arasındaki uyumun sağlanmasıyla komşu kemikteki çatlama riskini azaltır [12,13].

Son zamanlarda uygulanan metodlar arasında yukarıda bahsedilen üretim yöntemlerinden farklı olarak toz metalurjisi (TM) ile üretilen gözenekli NiTi alaşımları dikkate değer bulunmuştur. Daha önceki yapılan çalışmalar NiTi alaşımının kimyasal kompozisyonunun önemli olduğunu ortaya koymuştur. Çünkü, martenzit↔östenit dönüşüm sıcaklığı alaşımdaki nikel oranına bağlıdır [23]. Faz dönüşüm sıcaklığı, Ni %50,5 atomik oranında olduğu zaman vücut sıcaklığına yakın olur ve Ni oranının artması ile daha da düşer. TM yöntemiyle alaşımın kimyasal kompozisyon kontrolü sağlanabilmektedir [23]. Bununla birlikte bu yöntem ile sonraki talaşlı işlemleri büyük ölçüde ortadan kaldırılarak, son şekil veya son şekle yakın olan karmaşık şekillerde ,kontrol edilebilir gözenekli yapıya sahip parçaların seri üretimi sağlanır, döküm sırasında segregasyon nedeniyle meydana gelebilecek hatalar ise önlenmiş olur. [24]. Gözenekli NiTi alaşımlarını üretmek için kullanılan TM yöntemleri şu şekilde sıralanabilir; geleneksel sinterleme (CS: Conventional Sintering), sıcak izostatik presleme (HIP: Hot Isostatic Pressing), kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS: Self-Propagating High-Temperature Synthesis), kıvılcım plazma sinterleme (SPS: Spark Plazma Sintering) ,ön-alaşımlama toz

metalurjisi (Pre-alloy Powder Metallurgy) ve element toz metalurjisi (EPM: Element Powder Metallurgy). Farklı üretim yöntemleri ile farklı özellikte gözenekler elde edilse de biyomedikal uygulamalar için henüz tatmin edici bir üretim yapılamamıştır [25].

NiTi alaşımlarının biyomedikal uygulamalarda kullanılabilmesi için dokuların büyüyebileceği ve yeniden düzenlenebileceği ayarlanabilir gözenek özellikleri ve oranı elde edilmelidir [12]. Minimum gözenek oranı %40 olmalı [12], gözenek boyutu ise 300-500 µm arasında olmalıdır [25,26]. Gereğinden fazla büyük gözenek boyutu mekanik özellikleri ve süperelastikliği azaltır [25]. Ti_2Ni ve Ni_3Ti gibi ikincil fazlar oyuk korozyonuna neden olduğu için oluşumu engellenmelidir. Sinterlenmiş alaşımdaki oksit oranının yüksek olması ise gevrekliğe sebep olmaktadır [27].

Kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi gözenekli NiTi alaşımlarını üretmek için ideal olan bir alternatif yöntemdir. Chu ve arkadaşları, SHS ile %70 oranında ve homojen olarak dağılmış küresel gözeneklere sahip NiTi alaşımı elde etmişlerdir. Bunun yanı sıra elde edilen bu alaşımın basma dayanımı 100 MPa'dır ve çoğu gözenekler açık değildir [28]. Li ve arkadaşları SHS ile anizotropik gözeneklere sahip NiTi alaşımını başarılı bir şekilde elde etmişlerdir. Üretilen bu NiTi alaşımlarındaki birbiri ile bağlantılı olan gözenek oranı %57-68 arasındadır. Fakat yine bu alaşımların basma dayanımı çok düşüktür (80 Mpa'dan daha düşük) [24]. Dolayısıyla bunlar yüksek yük taşıyan uygulamalarda sert doku implantları olarak kullanılamazlar. Çünkü kemiğe paralel yönde kuvvet uygulandığında basma dayanımı 170-193 MPa, dik yönde uygulandığında ise 133 Mpa'dır [28]. Dolayısıyla SHS yöntemi ile anizotropik gözenek dağılımı ve yetersiz mekanik özellikler elde edilmektedir [25].

Sıcak izostatik presleme, doğal toz karışımından NiTi üretmek için kullanılan ümit verici TM yöntemlerinden biridir. Çünkü izostatik koşullar ve yüksek basınç eldesi son alaşım geometrisinin ve yoğunluğunun kontrolünü sağlamaktadır. Bunlar diğer presleme ve sinterleme yöntemlerinin en büyük eksikleridir. HIP yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları neredeyse son şekil eldesi, şekle zarar vermeden sıkıştırılmış tozların ergitilmesi, sonraki HIP ısıl işleminin düşük maliyetli olmasıdır. Dezavantajları ise yüksek maliyetli HIP makineleri ve konteyner sağlama gerekliliğidir. Mc Neese ve arkadaşları yaptığı çalışmalar sonucu doğal toz

karışımlarıyla kısmen daha homojen numuneler elde etmişlerdir, fakat yine de bunlar bir miktar NiTi₂ içermektedir [29].

Zhao ve arkadaşları diğer yöntemlerle üretilenlerden daha yüksek süneklilikte gözenekli NiTi alaşımı elde edebilmek için SPS yöntemini kullanmayı tercih etmişlerdir. Bu çalışmada kıvılcım ateşlemesinin toz partiküllerinin yüzeyini saflaştırılmasıyla boyun oluşumu ve sinterlenmiş malzemelerin yüksek kalitesini garantilenmiştir. Ön-alaşımlandırılmış NiTi tozları ile küçük gözenekler ve düşük gözenek oranı elde edilmiştir [30].

Mentz ve arkadaşları araştırmaları sırasında, katışkı oranı doğal toz karışımlarına oranla daha düşük olduğu için ön-alaşımlandırılmış tozları kullanmışlardır. Ayrıca Bu toz karışımı kullanımıyla NiTi fazı oluşurken diğer istenmeyen intermetaliklerin oluşumu engellenir. Fakat ön-alaşımlandırma sonucu oluşan gözenek oranı daha düşüktür [31].

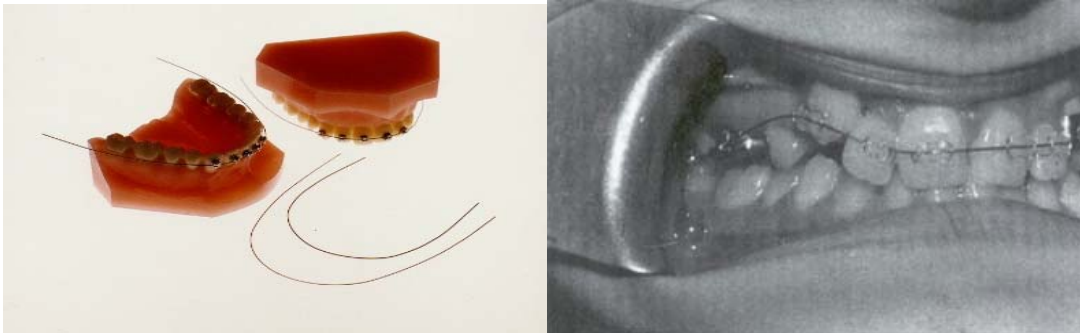
2007 yılında Zhang ve arkadaşları geleneksel sinterleme metodunu kullanarak NiTi alaşımı üretmeye çalışmışlardır. Kemik yapısında gözenek yapısı ve yoğunluğu bölge bölge değişmektedir. Bu nedenle derece derece değişen gözenek oranı ve geniş gözenek boyutu elde etmeye çalışmışlar. Geçici boşluk tutucu olarak NH₄HCO₃ ‘ün kullanıldığı bu çalışma sonucu kullanılan geçici boşluk tutucu miktarının artışına bağlı olarak % 32,8-% 61,3 arasında değişen gözenek oranı ve 202-416 µm arasında değişen gözenek boyutları elde edilmiştir [25].

Zhang ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada geçici boşluk tutucu olarak bu sefer küresel üre partiküllerini (CO(NH₂)₂) kullanmışlardır. Yine Geleneksel sinterleme yöntemiyle gözenekli NiTi alaşımı üretilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen alaşımların gözenek oranları, farklı üre katkılarına göre %31,2’den %47,7’ye kadar değişmektedir. Elde edilen birincil gözeneklerin boyutları ise 620-966 µm arasında değişmektedir [12].

3.5 NiTi Alaşımlarının Biyomedikal Uygulamaları

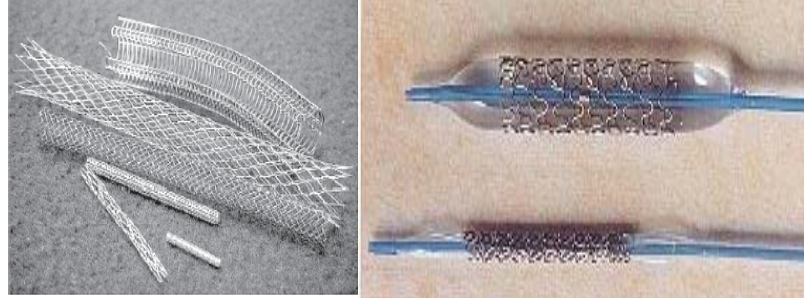
NiTi şekil hafızalı alaşımları başarılı bir şekilde ortodontide, ortopedide, tıbbi cihazlarda, damar cerrahisi uygulamalarında (stentler) kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra kemikler ve ilaç salınım sistemleri gibi farklı uygulamalar için gelişmeler bulunmaktadır [20].

Bu alaşımların ilk biyomedikal uygulamaları ortodontik diř telleridir (şekil 3.9). Ortodontik diř telleri çarpık dişleri diř kuvvet uygulayarak dűşey mesafede uygun aralığa yerleştirmekte kullanılmaktadır. Ağızda dişlerin űzerine tutturulan bu tellerin performansı, dişlerin hareket etmesi ile uygulanan kuvvetin azalmaması ile ۆlűlebilir. Geleneksel olarak kullanılan paslanmaz elik teller, elastik bۆlgede şekil değişimi neticesinde kuvvet uygulama ۆzellięini kaybetmekte olup tekrar değiştirilmeleri gerekir. Paslanmaz çeliğe oranla kuvvet uygulama ۆzellięi sayesinde diř tellerinin değiştirilme sıklığını son derece azaltmaktadır [15,20]. Aynı maksimum gerilme altında depo edilen elastik enerji sűperelastik malzemede çeliklere gۆre daha fazladır. Diř tellerinin yanı sıra şekil hafıza etkili ۆzel kemik implantları da geliştirilmiştir [20].



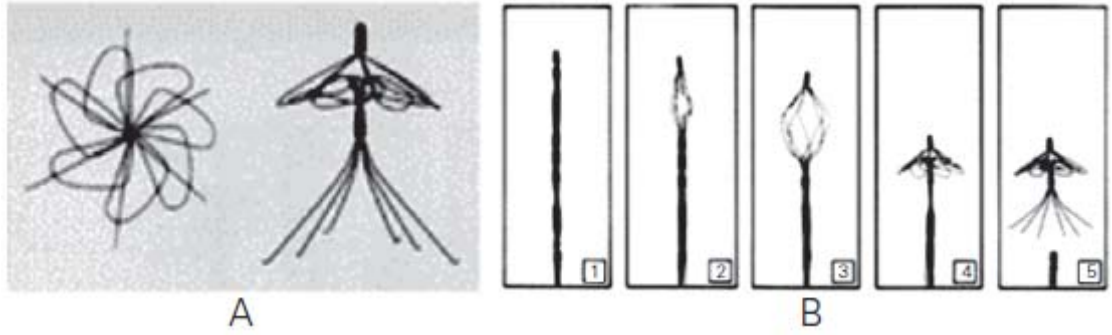
şekil 3.9 : Ortodontide kullanılan NiTi diş telleri [15]

NiTi alařımlarının biyomedikal alanda en yeni geliřtirilen űrűnleri stentlerdir (řekil 3.10). Kalp damar tıkanıklarının ameliyatsız tedavisinde kullanılan bu cihazların son 10 yıldır dikkat çekici bir biçimde kullanılmaktadır. Stentler, radyal bir yay řekline sahip olup, damar tıkanıklıęının bulunduęu bۆlgeye, martenzitik yapıda bűzűlműş olarak bir baloncuk vasıtasıyla yerleřtirilirler. Baloncunun çekilmesi ile vűcut sıcaklıęına ulařan stent řekil bellek etkisi ile, dۆnűřűm gۆstererek, bűzűřtűrűlmeden ۆnceki çapına geniřlemek ister ve damara geniřleme yۆnűnde bir kuvvet uygular. Damar çeperinin geniřlemesi ile neticelenen bu sűre, tıkanık olan damarın yűksek oranda açılmasını saęlar [15,20].



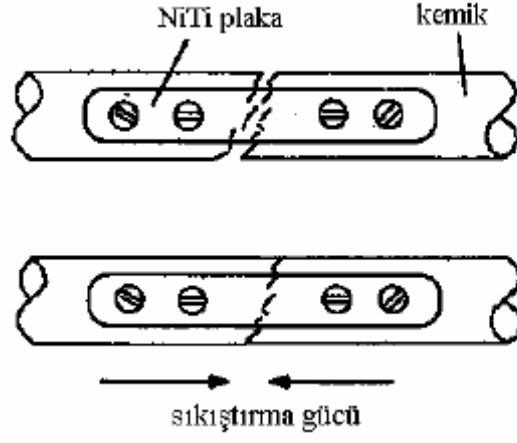
Şekil 3.10 : Damar tıkanıklığında kullanılan NiTi stent örnekleri [15,18].

Kalp damar cerrahisindeki diğer bir uygulama damarlar içindeki kan pıhtılarını yakalamak için geliştirilen filtrelerdir (Şekil 3.11). NiTi alaşımli telden yapılmış çapa şeklindeki filtre damar içine sokulmadan önce düz bir tel haline getirilir. Damar içine yerleştirildikten sonra tel, vücut ısısı ile harekete geçerek filtre fonksiyonu sağlayacak orijinal şekline döner ve toplar damarın içinden geçmekte olan pıhtıları tutar.



Şekil 3.11: Kan pıhtılarını yakalamak için geliştirilen NiTi filtre. A- Filtrenin martenzitik durumdaki orijinal şekli. B- Filtrenin martenzitik yapıdayken deforme olduktan sonra östenitik sıcaklığındaki orijinal şekline dönme aşamaları [18].

NiTi alaşımı ortopedik alanda da kullanılmaktadır (Şekil 3.12). NiTi plakalar kırılmış olan kemiğe vidalanarak bağlandığında iki parçayı sıkıştırma yönünde uyguladığı kuvvetle birleştirmektedir [15].



Şekil 3.12 : NiTi alaşımının ortopedideki kullanımının şematik gösterimi [15].

4. TOZ METALURJİSİ

Daha önce de bahsedildiği gibi NiTi alaşımlarının üretiminde son zamanlarda yaygın olarak kullanılan yöntem toz metalurjisidir. Toz metalurjisi (TM), çeşitli metal işleme teknolojileri arasında en farklı üretim tekniğidir. TM farklı boyut, şekil ve paketlenme özelliğine sahip metal tozlarını sağlam, hassas ve yüksek performanslı parçalara dönüştürülmesidir. Bu işlem sırasında; karıştırılmış veya ön alaşımlanmış tozlar bir kalıba doldurulur, istenilen şekilde preslenir ve daha sonra parçacıkların sinterleme yolu ile atmosfer kontrollü bir fırında ısıl bağlanması sağlanır [32].

TM ve parçacıklı malzeme işlemleri, dökümde olduğu gibi net şekilli parça üretimine imkan tanır. Yüksek kaliteli ve karmaşık parçaların ekonomik olarak üretilebilmesi, toz metalurjisini cazip kılmaktadır. Bu yöntem uygulanabilir ürün oluşturmak için gözeneklerin veya fazların istenilen yere konulmasına imkan sağlar. TM ile tekrar tekrar aynı ürünü kopyalamaya izin veren boşlukları sayesinde çok sayıda üretim yapılabilmektedir. Sahip olunan bu özellikler ile TM verimlilik, enerji ve hammadde gibi günümüz kaygılarını ortadan kaldırır. Bunların sonucu olarak, TM konusu sürekli gelişmekte ve geleneksel metal şekillendirme operasyonlarının yerini almaktadır [32,33].

TM otomobiller, bilgisayarlar, ev gereçleri gibi birçok farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanılabildiği gibi tıbbi amaçlı uygulamalarda da kullanılmaktadır. Yüksek kaliteli ve karmaşık şekildeki biyomalzemelerin üretilmesinde, TM yönteminin kullanılması ayrıca biyolojik uyumluluk, aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklerin de iyi olmasını mümkün kılar. Bu yöntemin biyomalzemeler için kazandırdığı en önemli avantaj biyomalzemenin gözenekli yapıda üretilebilmesi imkanındır. Gözenekli yapıdaki protezler, titreşimleri absorbe edilebilme özelliklerinin yanı sıra, protezle temas yüzeyi oluşturan kemik doku için güçlü bir tutunma yüzeyi ve kolay kaynaşma imkanı sağlar [33,34].

4.1 Başlangıç Malzemeleri

Toz metalurjisi teknolojileri parçacıkların bir araya gelmesiyle oluşan tozlarla başlar. Yoğunlaştırma işleminde önemli bir girdi olması nedeniyle tozun iyi anlaşılması gerekir. Teknik detaylar oluşturulurken işlem kontrolünün sürdürülmesinde toz özelliklerinin belirlenmesi ve bu özelliklerin ürün performansını nasıl etkilediğinin bilinmesi önemlidir. Toz özelliklerini ise tozların kimyası, saflığı, partikül boyutu ve dağılımı, partiküllerin yüzey alanı ve partikül şekli gibi özetlenebilmektedir [32].

4.2 Karıştırma

Uygun malzeme seçimi sağlandıktan sonraki aşama bu malzemeleri karıştırmaktır. Bu basamak çok önemlidir çünkü TM nihai ürünlerinin mekanik özelliklerini önemli biçimde etkiler. Karıştırma ve harmanlama işlemleri; özel parçacık boyut dağılımı hazırlanması, sinterleme esnasında yeni alaşımların oluşturulması amacıyla tozların birleştirilmesi, sıkıştırma için yağlayıcıların eklenmesi ve şekillendirme için toz-bağlayıcı karışımın hazırlanması için gereklidir. Ancak segregasyon ve kümelenme gibi günümüzün karıştırma veya harmanlama metodlarıyla ilgili bazı problemler vardır. Bu problemlerin sebepleri metal tozu ve takviye partikülleri arasındaki farklı akış karakteristiklerini ve partiküllerin yüzey enerjilerini azaltmak amacıyla topaklanma eğilimini içerir. Farklı boyuttaki partiküllerin segregasyon davranışları incelendiğinde büyük partiküllerin yukarı çıktıkları görülmektedir, çünkü küçük partiküller aralarındaki boşlukları doldururken büyük partiküller yukarı doğru hareket ederler. Partikül boyutunda olan bu tür ayrışma, sıkıştırma ve sinterlemede düzensizlikler yaratır. Ayrıca aynı boyuttaki partiküller ve metal tozları arasındaki farklı yoğunlukların etkisi de oldukça önemlidir. Ağır partiküller dibe çökerken hafif olanlar yukarı doğru hareket ederler. ‘Mekanik Alaşımlama (MA)’ tekniğiyle bu ayrılma ve kümelenme problemlerinin üstesinden gelmek mümkündür [32,35].

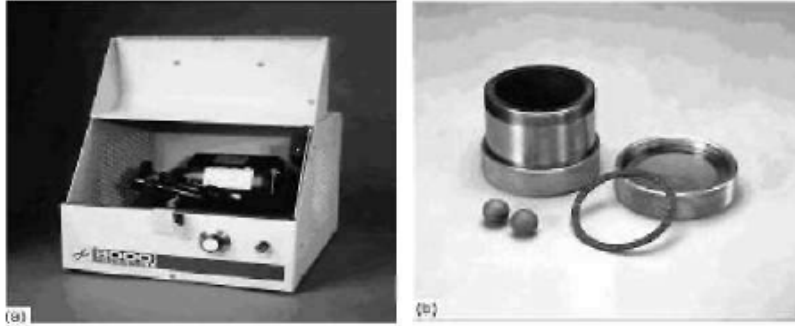
4.2.1 Mekanik alaşımlama

Mekanik Alaşımlama (MA), kompozit metal tozlarının yüksek enerji top değirmeninde tekrar eden soğuk kaynama, kırılma ve yeniden kaynama işlemleri ile kontrollü ince mikro yapıda üretilmesini sağlayan TM tekniği işlemleri olarak tanımlanabilir. Yüksek enerjili basınç kuvvetine maruz kalan farklı karışımlar için

çeşitli öğütme cihazları mevcuttur. MA yöntemi ile ticari olarak kullanışlı ve bilimsel olarak ilginç denge fazları ile yarı kararlı fazların da sentezlenmesi mümkündür [40-45].

MA basit ve çok yönlü bir yöntem olmakla birlikte pek çok avantajı olan ekonomik açıdan uygun bir yöntemdir. MA' nın en önemli avantajlarından biri soy elementlerin sentezinde hiçbir teknik ile başarısız olan, normal koşullarda karışmaz elementlerin alaşımlandırılmasıdır. Bunun nedeni MA' nın tamamen katı hal prosesi yöntemi olması ve faz diyagramlarının bu işlemde geçersiz olması ile limitlerin ortadan kalkmasıdır [40]. MA yönteminde geleneksel öğütme prosesinden farklı olarak başlangıç partikül boyutlarının homojenliği etkilemediği malzemeler üretilmektedir. 50–100 µm ortalama başlangıç çaplarındaki toz boyutlarından 1 µm partiküller arası aralığa sahip mekanik alaşımlanmış dispersiyonların elde edilmesi bu şartlarda genel olmayan bir durum değildir [43].

Mekanik olarak alaşımlandırılmış tozların üretiminde yüksek enerjili Spex™ karıştırıcı öğütücüler, gezegen top öğütücüler, atritör öğütücüler ve ticari öğütücüler kullanılmaktadır. Bunlar farklı kapasitelere, öğütme verimlerine, ek soğutma veya ısıtma düzeneklerine sahiplerdir [43,44]. Spex™ karıştırıcı öğütücüler laboratuvar araştırmalarında en genel kullanılan yöntemdir ve bu öğütücüler başlangıç bileşenlerinin yoğunluğuna bağlı olarak belli sürede 10±20 gram toz öğütebilir [45]. Bu öğütücülerin genel farkı numuneyi ve topları içerisinde bulduran bir kaba sahip olmasıdır. Bu kap sıkıca bağlanarak öğütücü kabı üç yönlü dikey hareket ile 1200 rpm ile sallayarak bu süre içerisinde toz mikroyapısının incelmelerini sağlar [43,44]. Top–top ve top–kap çarpışmaları sürekli olarak toz yapıları yakalar ve küçülterek süre ile birlikte homojen bir mikroyapı oluşmasını sağlar [43]. Spex™ öğütücü kaplar için sertleştirilmiş çelik, alumina, tungsten karbür, zirkonya, paslanmaz çelik, silikon nitrit, akik, plastik ve metakrilat gibi değişik malzemeler kullanılabilir [44]. Şekil 4.1' de tipik bir Spex™ öğütücü ve kavanoz seti görülmektedir.



Şekil 4.1 : a) Tipik Spex™ karıştırıcı, b) Spex™ cihazına ait mekanik alaşımlama kabı (kap,kapak,conta ve toplar) [44].

MA işleminin sonuçlarını etkileyen farklı değişkenler mevcuttur. Bunlar; öğütücü tipi, öğütme kabının malzemesi, öğütme ortamı, top/güç oranı, öğütme atmosferi, öğütme süresi, proses kontrol ajanı kullanımı, vs. olarak belirtilebilir [44].

Öğütme kabı malzemesi önemli bir değişkendir çünkü öğütücü malzemenin iç duvarlara çarpması öğütücü kaptaki küçük kırılmaları neden olmaktadır ve bu parçacıklar kompozit toza karışmaktadır. Eğer öğütme kabı malzemesi tozdan farklı ise bu parçacıklar tozu kirletebilir veya iki malzeme de aynı ise tozun kimyası değişebilir [43,44]. MA prosesinin tipi dikkate alınmadan, uygun öğütme kabı ve öğütme araçları seçilmelidir. Genel olarak üretilen malzeme ile aynı öğütme araçları seçilerek, işlem süresince kirlenmenin önlenmesi istenir [43]. Ek olarak, kullanılan öğütme araçlarının hacmi gerekli darbe kuvvetini toz üzerinde sağlayacak şekilde yüksek olmalıdır [44].

Diğer bir önemli konu top/toz oranıdır (TTO). Bu değer çoğu araştırmacılar için 1:1 ile 220:1 arasında değişmektedir. Genel olarak Spex™ öğütücüler gibi küçük kapasitelerde toz öğütme işlemlerinde 10:1 oranı kullanılmaktadır. TTO, öğütülen tozda kısmi fazların elde edilmesi için gerekli süreyi doğrudan etkilemektedir. TTO arttıkça, gerekli süre azalmaktadır [44].

Öğütme atmosferi, MA işleminde önemli bir değişkendir. Öğütme atmosferinin en önemli etkisi tozun kirlenmesi üzerinedir. Bu nedenle tozlar genellikle vakumlanmış, argon veya helyum gibi inert gazlar içeren kaplarda öğütülürler. Yüksek saflıktaki argon, oksitlenmeyi ve kirlenmeyi engellemek için en genel kullanılan gazdır [44]. Kap içerisinde kalan hava, özellikle tozlar doğada reaktif ise içeride oksit veya nitritlerin oluşmasına neden olur. Bu nedenle tozların kaba konması ve çıkarılması atmosfer kontrollü bir eldivenli kutu içerisinde yapılmalıdır [44,46].

Öğütme süresi en önemli parametredir. Çoğu durumda, iç yapının düzenlenmesi (partikül boyutu, kristalit boyutu, lamel dizilimi vs.) proses süresi ile logaritmik değişim gösterir ve burada partiküllerin başlangıç boyutları önemsizdir. Birkaç dakikadan bir saate, lamel yerleşimi genellikle küçüktür ve kristalit (veya tane) boyutları nanometre mertebesine inmiştir. Normal olarak süre, toz partiküllerinin kırılması ve soğuk kaynaması arasında denge durumunu sağlayacak şekilde seçilmelidir. Bunun yanında proses için gerekli süre; kullanılan öğütücünün tipine, öğütme şiddetine, top/güç oranına ve öğütme sıcaklığına bağlıdır. Süreler bu belirtilen parametrelerin kombinasyonları için kararlaştırılmalıdır. Fakat bilinmelidir ki eğer gerekenden uzun süre işlem devam ettirilirse kirlenme oranı artacak ve beklenmeyen fazlar oluşacaktır. Sonuç olarak toz gerektiğinden fazla öğütülmemelidir [44].

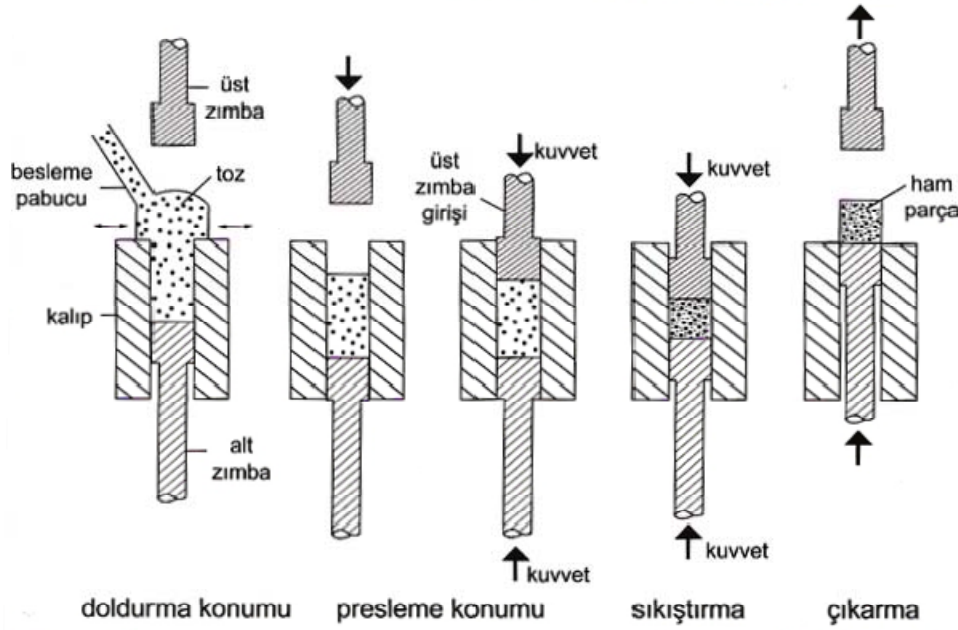
Proses kontrol ajanı (PKA) kullanımı da MA işleminde ayrı bir özellikli durumdur. Genellikle sünek toz partikülleri öğütme işlemi sırasında yüksek plastik deformasyondan dolayı birbirlerine soğuk kaynama gösterirler. Aslında gerçek alaşımlandırma, soğuk kaynama ve parçaların kırılması denge haline geldiğinde gerçekleşir. Sonuç olarak PKA, toz karışımına soğuk kaynamayı azaltmak için katılır [41,44]. PKA katı, sıvı veya gaz olabilir. Genellikle organik bileşik olan PKA' lar, toz partiküller üzerine yayınarak aktif yüzey ajanları olarak davranır ve toz partiküller arasındaki soğuk kaynamayı azaltırlar, böylece aglomerasyonu engellerler [44].

4.3 Presleme

Toz karışımının en yaygın şekilde şekillendirilmesi ve yoğunluk kazandırılması yöntemi kalıpta sıkıştırma"dır. Tozlar basınç uygulandığında; önce partiküller birbiri üzerinden kayarak ve daha sonra da yüksek basınçlarda partiküllerin şekil değiştirmesiyle yoğunlaştırılırlar. Presleme işleminden sonra parça elle tutulabilir bir mukavemet kazanmış olmaktadır. Presleme işleminin diğere bir görevi istenilen gözeneklilik miktarını vermektir [32].

Preslemede pek çok seçenek vardır; sert ve yumuşak kalıplar, kalıbın ve tozun ısıtılması, tozun veya yalnız kalıbın yağlanması ve uygulanan üst basıncın, gerinim hızının veya basınçta bekleme zamanının değiştirilmesidir. Genel uygulama ise sert kalıplarda oda sıcaklığında tek eksen yönünde tozun preslenmesidir [32]. Bunun için

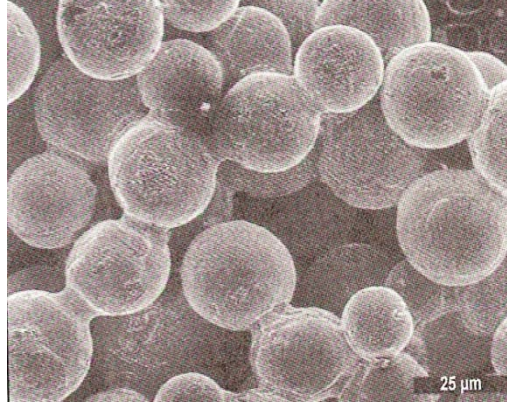
çoğunlukla, mekanik ve hidrolik presler ve rijit kalıplar kullanılmıştır [36]. Şekil 4.2’de tek yönlü presleme işleminin basamakları şematik olarak görülmektedir.



Şekil 4.2 : Tek yönlü presleme işleminin basamakları [32].

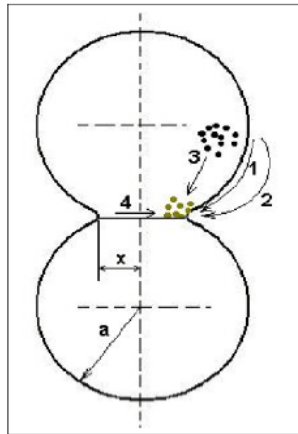
4.4 Sinterleme

Sinterleme, parçacıkların birbirine bağlanmasını sağlayarak önemli ölçüde mukavemet artışına ve özelliklerin iyileşmesine sebep olan ısıtma işlemidir. Birbirine temas eden parçacıkların yüksek sıcaklıklarda birbirine bağlanması, ergime sıcaklığının altında katı halde atom hareketleriyle oluşabilir. Fakat pek çok durumda, sıvı faz oluşumu ile birlikte gerçekleşir. Mikroyapı ölçeğinde, bağlanma temas eden parçacıklar arasında boyunlaşma ile kendini gösterir. Şekil 4.3’te verilen taramalı elektron mikroskobu görüntüsünde küresel parçacıklar arasında katı halde boyun oluşumu görülmektedir. Bu olay mukavemetin ham mukavemete oranla artmasını ve diğer birçok mekanik özelliğin gelişmesini sağlar [32].



Şekil 4.3 : Gevşek durumdaki küresel bronz parçacıklarında sinterleme ile boyun oluşumunun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü [32].

Sinterleme, yüksek sıcaklıkta atomların yayınımlı ve küçük parçacıkların yüzey enerjisinin azalmasıyla gerçekleşir. Toz üretimi malzemeye enerji vererek yüzey alanı veya yüzey enerjisi yaratma işlemidir. Sinterleme ile bu yüzey enerjisi giderilir. Birim hacimdeki yüzey enerjisi parçacık boyutu ile ters orantılıdır. Bu nedenle, daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olan daha küçük boyuttaki parçacıklar daha yüksek enerjiye sahiptir ve daha hızlı sinterlenir. Fakat, yüzey enerjisinin tamamı sinterlemeye harcanmaz. Kristal yapı katılarda, hemen hemen bütün parçacık temas noktaları sınırlarını enerjisine sahip olan tane sınırı oluşturur. Böylece boyun büyümesi yüzey enerjisini azaltırken, tane sınırı enerjisini artırır. Doğal olarak, bu sadece yüzey enerjisindeki azalmanın tane sınırı enerjisindeki artıştan yüksek olması durumunda meydana gelir [32]. Şekil 4.4'te sinterleme sırasında meydana gelen farklı atomik hareket paternleri görülmektedir.



Şekil 4.4 : Boyun Bölgesinde Gerçekleşen Muhtemel Sinterleme Mekanizmaları: 1)Yüzey Difüzyonu, 2) Buharlaştırma ve Yoğunlaşma, 3) Kütle Difüzyonu, 4) Tane Sınır Difüzyonu [39].

Temelde, sinterleme prosesi iki tipte incelenebilir;

1. Katı hal sinterlemesi

2. Sıvı faz sinterlemesi

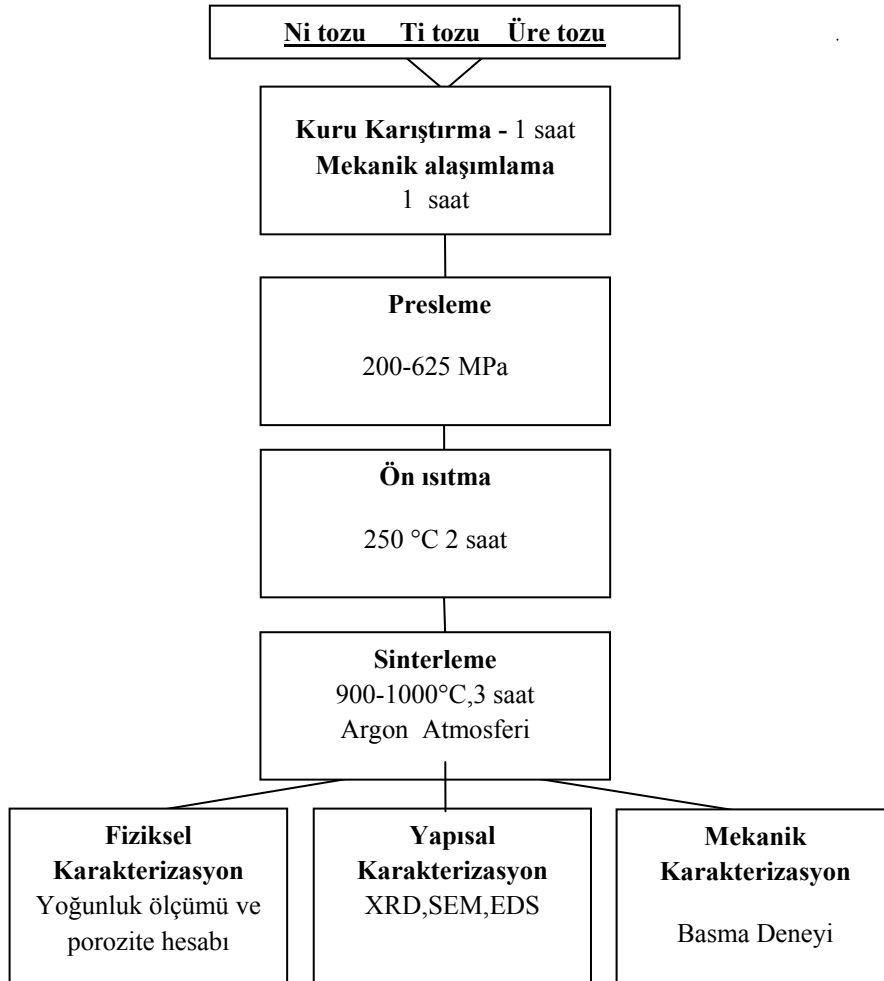
Sıvı faz sinterlemesi, sinterleme sırasında sıkıştırılmış tozun içerisinde bir sıvı faz bulunmasıyla gerçekleşirken katı hal sinterlemesi, sinterleme sıcaklığında sıkıştırılmış tozun tamamen katı halde yoğunlaşmasıyla meydana gelir [37].

Katı hal sinterlemesi ana metalin ergime noktasının altındaki bir sıcaklığa sahip fırın içerisinde, korumalı atmosfer altında gerçekleştirilir. Proses yüzey alanında azalmaya, sıkıştırılmış malzemenin dayanımında artışa ve genellikle sıkıştırılmış numunede büzölmeye neden olur. Yüksek sıcaklıkta uzun süre sinterleme, gözenek sayısını azaltırken gözenek şekillerini de daha düzgün bir hale getirir. Aynı zamanda, tane büyümesi de beklenebilir [38].

Sinterlenebilirlik ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler malzeme ve proses değişkenleri olmak üzere iki ana başlık altında sıralanabilirler. Ham malzemelere bağlı olan toz malzemenin şekli, boyutu, boyut dağılımı ve aglomerasyonu, malzemenin kimyasına bağlı kompozisyon, safsızlık, homojenlik, vb. özellikler ile sinterleme koşullarına bağlı olan proses değişkenleri olarak sıcaklık, süre, basınç, atmosfer, ısıtma ve soğutma hızı, vb. sayılabilmektedir. Tüm bu nedenler düşünüldüğünde, sinterleme farklı değişkenleri olan karışık bir prosestir ve bir sinterleme prosesi tasarlanırken tüm değişkenler göz önüne alınmalıdır [37].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada biyomalzeme amaçlı olarak yaygın kullanılan eşit atomik orandaki NiTi alaşımının toz metalurjisi yöntemiyle gözenekli yapıda üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla hazırlanan titanyum tozları ile nikel tozları, uçucu toz olarak belirli oranlarda üre ile kuru karıştırma ve mekanik alaşımlama teknikleriyle karıştırılmış ve karıştırılma sonrası preslenip sinterlenmiştir. Sinterleme aşamasından sonra numunelerin, fiziksel, yapısal ve mekanik karakterizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Şekil 5.1’de akış şeması halinde verilen deneysel çalışmaların detayları izleyen bölümlerde verilmiştir:



Şekil 5.1 : Deneysel çalışmaların akış şeması.

5.1 Partikül Boyut Analizi

Deneyel çalışmalarda kullanılacak tozların partikül boyut analizi, Malvern™ Mastersizer 2000–S model lazer kırınımlı boyut analiz cihazı (Şekil 5.2) ile gerçekleştirilmiştir. Söz konusu cihazda 20 nm ile 2 mm arasındaki tozların kuru ve yaş olarak boyut analizi yapılabilmektedir. Analiz sırasında sıvı ortam olarak metal tozları (Ni ve Ti) için saf su, suda çözünmeleri sebebiyle uçucu toz (üre) için etil alkol kullanılmıştır.



Şekil 5.2 : Malvern™ Mastersizer 2000–S Partikül Boyut Analiz cihazı.

5.2 Deney Numunelerinin Hazırlanması

Deney numunelerinin hazırlanması aşamasında, toz karışımları hazırlanmış, ön ısıtma ile yapısındaki ürenin uçması sağlanmış ve daha sonra sinterlenerek numunelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Toz karışımlarının hazırlanmasında, üre ve metal tozu oranlarının etkisini belirlemek amacıyla iki aşamalı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, toz karışımındaki üre oranı % 10 olarak sabit tutulmuş, % 90 oranındaki metal tozu içindeki atomik Ni oranı, %49.5, %50, %50.5 ve %51 olacak şekilde toz karışımları hazırlanmıştır. Bu aşamadan sonra, üre oranının etkisini belirlemek amacıyla üre oranı, %1, %2 ve %3 olarak değiştirilmiş ve geri kalan metal tozları içindeki atomik Ni oranı ise, %50.5 (%49.5 Ti) olacak şekilde tozlar hazırlanmıştır. Tozların karıştırılmasında, karıştırma ortamının etkisini görmek amacıyla, kuru karıştırıcı ve mekanik alaşımlama cihazı kullanılmıştır.

5.2.1 Tozların karıştırılması

Tozların karıştırılmasında kuru karıştırma ve mekanik alaşımlama işlemleri her biri 1 saat süreli olmak üzere ardışık olarak kullanılmıştır. Kuru karıştırma işleminde, tozların sabit hızla eksantrik dönme hareketiyle karıştığı Turbula® marka kuru

karıştırıcı (Şekil 5.3a) kullanılmıştır. Mekanik alaşımlama için ise 10 Hz frekansta yatay ekseninde titreşim yapan Retsch™ MM400 mekanik alaşımlama cihazı (Şekil 5.3b) kullanılmış ve tozlar mekanik alaşımlama kabı içerisine konularak kuru ortamda karıştırılmıştır. Mekanik alaşımlamada kullanılan çelik bilya çapı 15 mm ve ağırlıkça top/toz oranı (TTO) 7:1 olarak uygulanmış ve yağlayıcı olarak stearik asit katılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 5.3 : (a) Turbula® marka Kuru karıştırıcı ve (b) Retsch™ MM400 model mekanik alaşımlama cihazı.

5.2.2 Toz Karışımlarının preslenmesi

Karıştırma işlemleri sonrası, 20 mm çaplı silindirik kalıp içine konulan tozlar, 25 ton kapasiteli Hidromode™ marka hidrolik preste (Şekil 5.4) oda sıcaklığında, 200 MPa ve 625 MPa aksenal basınç değerlerinde preslenerek kompaktlar üretilmiştir.



Şekil 5.4 : Hidromode™ hidrolik pres.

5.2.3 Sinterleme çalışmaları

Presleme sonrası, kompaktlara Nabertherm™ marka fırında (Şekil 5.5a) 250°C’de 2 saat süreyle ön ısıtma uygulanarak yapıdaki ürenin giderilmesi amaçlanmıştır. Ön ısıtma sonrası, kompaktlar, Nabertherm™ marka atmosfer kontrollü fırın (Şekil 5.5b) kullanılarak, 900°C ve 1000°C’de 1 bar Argon atmosferi altında 3 saat süreyle sinterlenmiştir. Numuneler, sinterleme sıcaklığına ısıtılırken ve bu sıcaklıktan soğutulurken 20°C/dakikalık ısıtma ve soğutma hızı kullanılmıştır.



(a)

(b)

Şekil 5.5 : (a) Nabertherm™ marka elektrik fırını ve (b)Nabertherm™ marka atmosfer kontrollü fırın.

5.3 Fiziksel, Yapısal ve Mekanik Karakterizasyon Çalışmaları

Sinterleme sonrası, fiziksel karakterizasyon kapsamında numunelerin yoğunlukları ölçülerek porozite oranları hesaplanmış, XRD ve EDS (Enerji Dağılım Spektroskobu) donanımlı SEM çalışmaları ile yapısal karakterizasyon yapılmış, basma deneyleriyle de mekanik özellikler belirlenmiştir.

5.3.1 Yoğunluk ölçümleri ve porozitenin hesaplanması

Yoğunluk ölçümleri, Şekil 5.6’da görülen hassas terazi üzerindeki düzenele Arşimet prensibine göre gerçekleştirilmiş, ölçülen yoğunluk ve teorik yoğunluk değerlerinden, eşitlik (5.1) yardımıyla porozite miktarları hesaplanmıştır.



Şekil 5.6 : Yoğunluk Ölçümlerinde Kullanılan Precisa™ XB220A Tartım Cihazı.

Porozite miktarı arşimet yoğunluk ölçümünden yola çıkılarak, görünür yoğunluğun teorik yoğunluğa oranından hesaplanmıştır. Genel porozite (açık ve kapalı porozları içerir) hesaplaması sırasında kullanılan denklem şu şekildedir:

$$\% \varepsilon = \left(1 - \frac{d}{d_o} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

Burada,

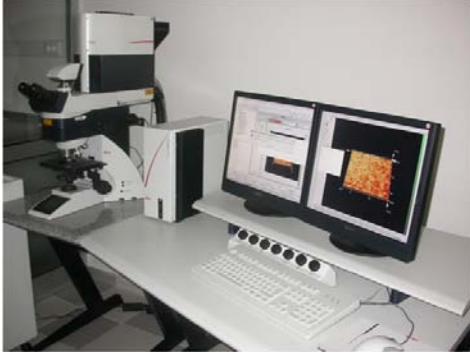
$\% \varepsilon$ = Porozite oranı,

d = Numunenin arşimet prensibiyle hesaplanan yoğunluğu,

d_o = Teorik yoğunluk.

5.3.2 Yapısal karakterizasyon çalışmaları

Yapısal karakterizasyon çalışmaları, optik ve taramalı elektron mikroskop incelemeleri ile XRD analizi çalışmalarını kapsamaktadır. Optik ve taramalı elektron mikroskobu çalışmaları, sırasıyla, Leica™ marka optik mikroskop (Şekil 5.7a) ve Hitachi™ marka masaüstü taramalı elektron mikroskobu (Şekil 5.7b) ile gerçekleştirilmiştir. İncelemelerden önce standart yöntemlerle zımparalanıp parlatılan numuneler, 10 ml HF, 25 ml HNO₃ ve 150 ml H₂O çözeltisi ile dağlanmıştır.



(a)



(b)

Şekil 5.7 : (a)Leica™ marka optik mikroskop, (b)Hitachi™ marka masaüstü taramalı elektron mikroskobu.

X-ışını difraksiyonu çalışmaları, $\text{CuK}\alpha$ ve $\text{MoK}\alpha$ radyasyonu kullanan GBC™ marka MMA 027 model cihazda (Şekil 5.8), 35kV ve 28.8mA değerlerinde, numunelerin 2° /dakika tarama hızı ile taranması şeklinde yapılmıştır.



Şekil 5.8 : X-ışınları difraksiyon analizinde kullanılan GBC™ MMA027 model XRD cihazı.

5.3.3. Mekanik karakterizasyon çalışmaları

Numunelerin mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla basma deneyleri Shimadzu™ marka universal deney cihazında (Şekil 5.9) gerçekleştirilmiştir.

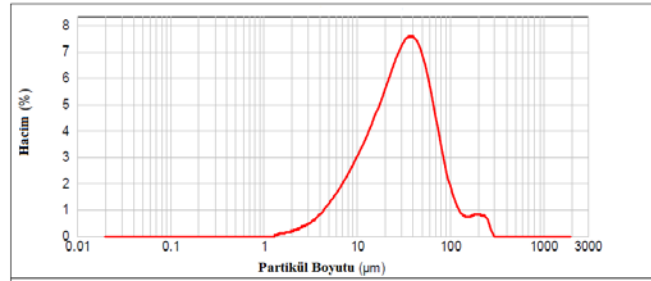


Şekil 5.9 : Shimadzu™ marka universal deney cihazı.

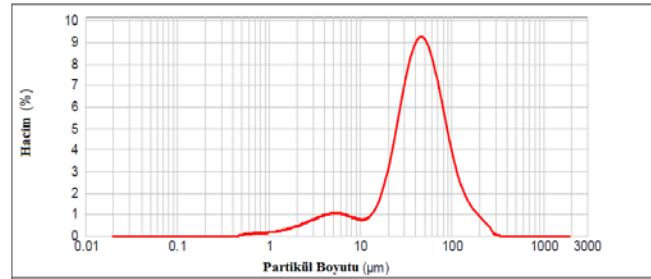
6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Toz Boyut Analizi

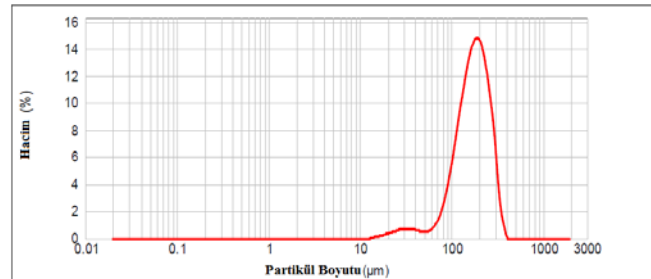
Çalışmalarda kullanılan titanyum ve nikel tozları ile uçucu madde olarak kullanılan üre tozlarının boyut analiz sonuçları Tablo 6.1’de verilmiştir. Buna göre, titanyum tozlarının ortalama boyutunun 30 μm , nikel tozlarının ortalama boyutunun 43 μm , üre tozlarının ise 170 μm olduğu görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

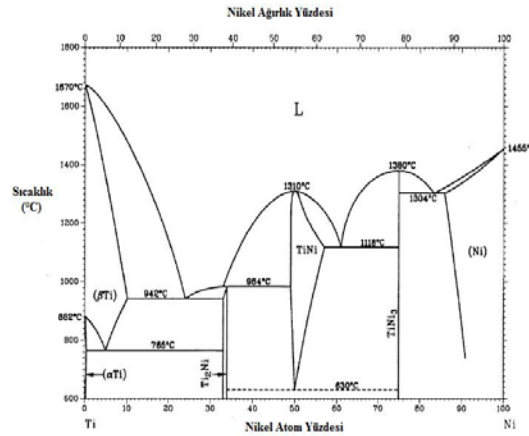
Şekil 6.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan (a) Ti, (b) Ni ve (c) üre tozlarının boyut analiz sonuçları.

Li ve arkadaşlarının [12] çalışmaları sırasında kullandıkları titanyum ve nikel toz boyutları sırasıyla 50 μm ve 61 μm 'dir. Uçucu toz olarak ise üç farklı boyut aralığında (300–450, 450–600 ve 450–900 μm) üre seçilmiştir. Geleneksel toz metalurjisi yönteminin kullanıldığı çalışmada, üretilen NiTi alaşımının mikroyapısı incelendiğinde, üre boyutu arttığında, mikroyapıda daha büyük boyutlu porlar oluştuğu belirlenmiştir.

Zhang ve arkadaşlarının [25] çalışmaları sırasında kullandıkları titanyum ve nikel toz boyutları ise sırasıyla 50 μm ve 61 μm 'dir. Uçucu toz olarak kullanılan amonyum bikarbonat tozunun ortalama partikül boyutu ise 250 μm 'dir ve çalışmada farklı oranlarda amonyum bikarbonat kullanılmıştır. Geleneksel sinterleme sonrası mikroyapı incelendiğinde, gerek porozite oranının gerekse por boyutunun artan amonyum bikarbonat miktarı ile doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir.

6.2. Toz Bileşiminin Belirlenmesi

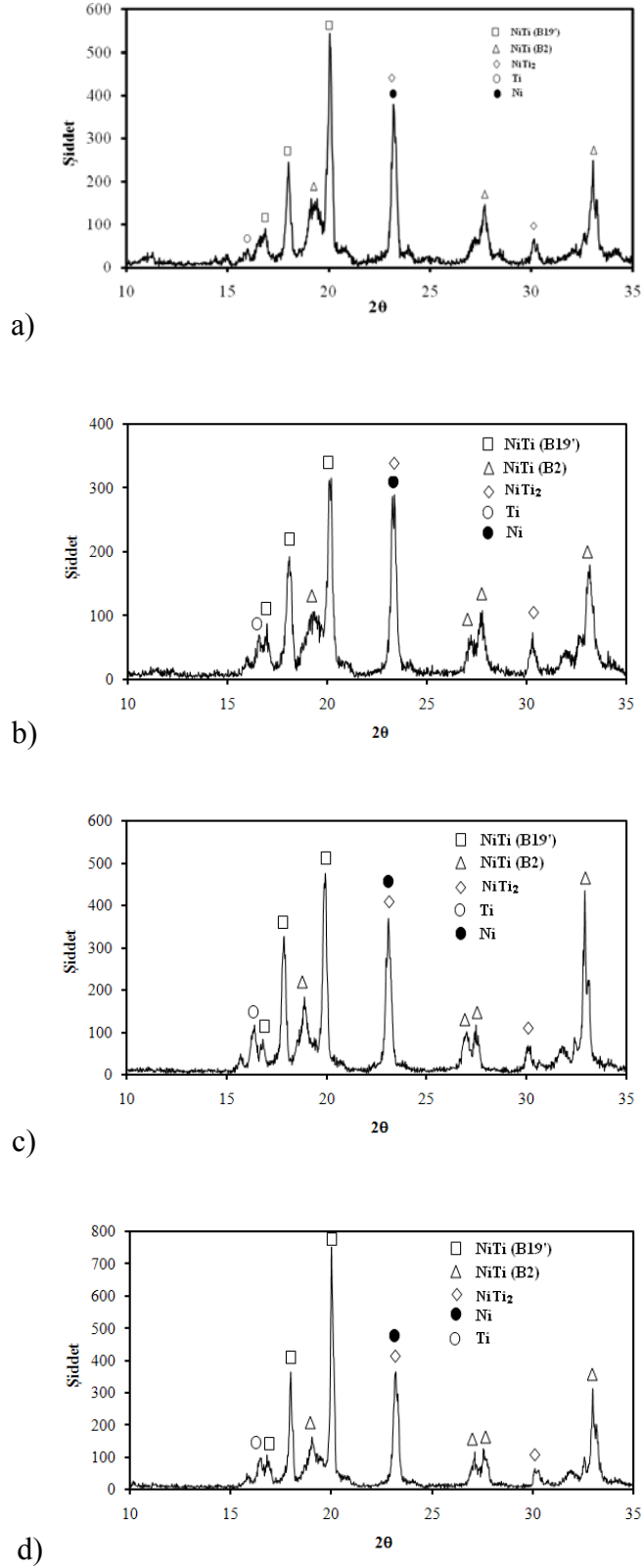
Bu çalışma kapsamında üretilmesi hedeflenen nihai ürün olan NiTi alaşımında, Ni ve Ti oranlarının birbirine yaklaşık eşit olduğu Şekil 6.2'deki Ni-Ti denge diyagramında görülmektedir. Ancak toz metalurjisi yönteminin uygulandığı çalışmalarda, NiTi metallerrarası bileşiğine ilaveten yapıda, kararlı Ni_3Ti ve Ti_2Ni fazları ve yarı kararlı Ni_4Ti_3 fazı gibi denge dışı bazı fazlar da oluşabilmektedir [17]. Ni-Ti sisteminde NiTi metallerrarası bileşiği iki ayrı formda (B2 ve B19') bulunmaktadır. Şekil 6.2'de verilen Ni-Ti denge diyagramı üzerine yapılan çalışmalarda, B2 fazının 650 $^{\circ}\text{C}$ 'nin altında çok dar bir bölgede kararlı olduğu belirtilmekte ve bu bölgenin %50-%50.5 atomik Ni oranları arasında olduğu kabul edilmektedir [17].



Şekil 6.2 : NiTi alaşımın faz diyagramı [14].

Toz metalurjisi yönteminin kullanıldığı çalışmalarda, NiTi kararlı bileşiğine ilaveten yapıda kararlı ve yarı kararlı diğer fazlar da oluşabildiği için, başlangıçta farklı oranlarda Ni ve Ti tozları kullanılarak üretim yapılmış ve bu oranlar arasından nispeten yüksek oranda NiTi fazının elde edildiği bileşim değerleri belirlenmiş ve daha sonraki çalışmalarda bu bileşim değerleri baz alınmıştır. Buna göre, başlangıç bileşiminin belirlenmesinde üre oranı % 10 olarak sabit tutulmuş, geriye kalan %90 oranındaki metalik toz ise farklı oranlarda Ni ve Ti tozları kullanılarak hazırlanmıştır. Bu kapsamda hazırlanan toz karışımındaki atomik Ni oranları, %49.5, %50, %50.5 ve %51'dir (Ti oranı ise sırasıyla, %50.5, % 50, %49.5 ve % 49). Bu oranlar dikkate alınarak hazırlanan karışım kuru karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra, 200 MPa basınçla preslenip 1000°C sıcaklıkta 3 saat süreyle sinterlenmiştir. Bu şekilde üretilen ürünlerin kalitatif faz analizi yapılmış ve MoK α radyasyonu ile elde XRD paternleri Şekil 6.3'de verilmiştir. İncelenen her atomik Ni oranı için elde edilen üründe, NiTi metallerasası bileşiğinin (B2 ve B19' formunda) yanı sıra kararlı Ti₂Ni fazı ve serbest Ni ve Ti bulunduğu tespit edilmiştir. Yapıda bulunan NiTi₂ fazı, alaşımın sünekliğini kötü yönde etkilemekte ve NiTi'nin stokiometrik dengesini titanyumu azaltarak bozmaktadır [16]. XRD paternlerindeki relatif pik şiddetlerine göre yapılan değerlendirmede, en şiddetli NiTi pikinin atomik olarak %50.5 Ni kullanılarak hazırlanan alaşımda (Şekil 6.3c) elde edildiği belirlenmiş ve daha sonraki çalışmalarda %50.5 atomik Ni oranı kullanılmıştır.

1000°C sıcaklıkta yapılan sinterleme sonucunda yapıda NiTi (B2 ve B19' formlarında) fazının dışında NiTi₂ kararlı fazı ve serbest Ni ve Ti de belirlenmiştir. Yapıda serbest Ni ve Ti bulunması, sinterlemenin yeterli olmadığını göstermektedir.



Şekil 6.3 : (a) %49.5 Ni, (b) % 50 Ni, (c) %50.5 Ni ve (d) % 51 Ni atomik Ni oranlarındaki tozlardan hazırlandıktan sonra 200MPa basınçta preslenmiş ve 1000°C’de 3 saat sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri.

Li ve arkadaşlarının [12] yaptığı çalışmada, % 50.8 atomik Ni içeren numuneler 1000°C ve 1100 °C sıcaklıklarında geleneksel sinterleme yöntemiyle üretilmiş, yapılan XRD analizine göre yapıdaki baskın fazın B19' ve B2 formlarında NiTi fazı olduğu belirlenmiştir. Bunların yanı sıra yapıda nispeten düşük miktarlarda, Ni₃Ti, Ni₄Ti₃ ve Ti₂Ni fazları da bulunmaktadır. Uçucu toz olarak ağırlıkça %10 oranında üre (CH₄N₂O) katılan bu numunelerde C_{0.7}N_{0.3}Ti fazı da tespit edilmiş ve bu fazın ürenin bozunma ürününün yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kimyasal reaksiyonu sonucu oluşmuş olabileceği belirtilmiştir.

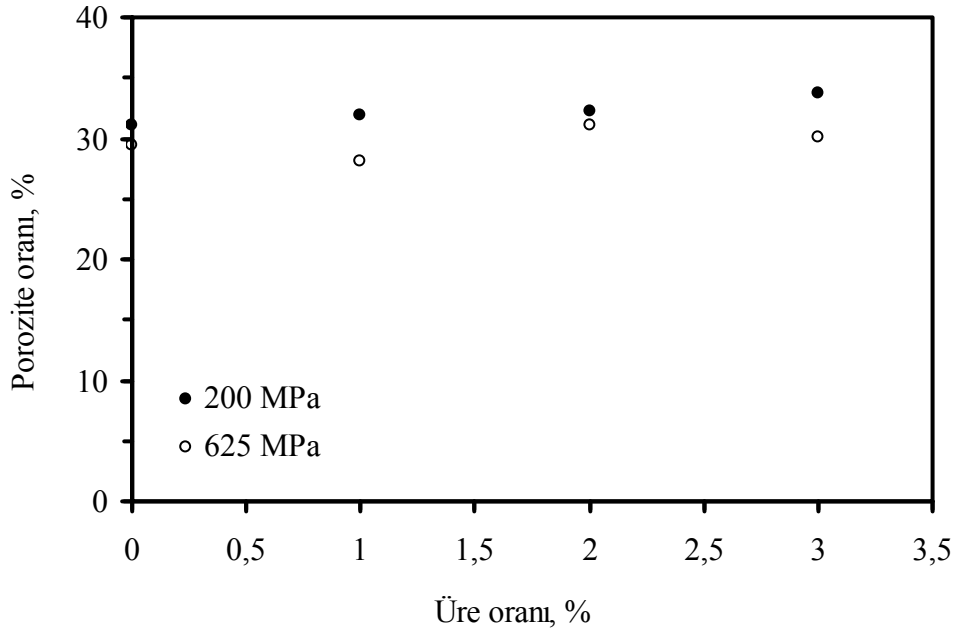
Zhu ve arkadaşları [23] ise yaptıkları çalışmalarda 980°C sıcaklıkta, 2, 4 ve 8 saat sürelerinde ve koruyucu argon gaz atmosferinde geleneksel sinterleme yapmışlardır. 4 saat sinterleme sonucu yapıda serbest Ni ile birlikte, NiTi, Ni₃Ti ve Ti₂Ni fazları görülürken, sinterleme süresi 8 saati aştığında, serbest Ni'nin görülmediği, buna karşılık NiTi oranının arttığı ve yapıda yine Ni₃Ti ve Ti₂Ni fazlarının bulunduğu belirlenmiştir. Elementel toz metalurjisi yönteminin kullanıldığı çalışmada, atom difüzyonunun önemli olduğu, sinterlemenin başlangıç aşamasında yetersiz atomik difüzyon nedeniyle nikelce ve titanyumca zengin bölgelerin oluştuğu ve bu bölgelerin Ti₂Ni ve TiNi₃ fazlarının oluşumuna katkıda bulunduğu belirtilmektedir. Daha uzun sinterleme sürelerinde ise, Ni ve Ti'nin yeterli difüzyonu sayesinde NiTi metallar arası bileşiği oluşmaktadır. Tek başına yapıda bulunan nikel, vücut için zararlı olduğundan ve faz dönüşüm sıcaklığını önemli ölçüde etkilediğinden, sinterleme süresinin arttırılarak NiTi oluşumunun arttırılması ve serbest kalan nikelin engellenmesi gerektiği belirtilmektedir.

Hey ve arkadaşları [51] 800 ve 1000 °C sıcaklıklarda, farklı ısıtma hızları ve farklı sürelerde vakum ortamında sinterleme ile NiTi alaşımı üretmişlerdir. NiTi alaşımı 1000 °C'de 6 saat sinterleme ile elde edilmiş, fakat yapıda NiTi ile birlikte bir miktar TiNi₃ fazına da rastlanmıştır. Bu çalışmada Gibbs serbest enerjisi hesabından yola çıkılarak TiNi₃ fazının en kararlı faz olduğu belirlenmiş, bu nedenle sadece katı hal sinterlenmesi ile NiTi fazının tek başına elde edilmesinin zor olduğu vurgulanmıştır.

6.3. Yoğunluk ve Porozite Ölçüm Sonuçları

Bu çalışmada, %50.5 Ni atomik oranına ve %1-3 arasında üre oranına sahip başlangıç bileşiminden hazırlanan toz karışımları, 200 MPa ve 625 MPa basınç altında preslendikten sonra 1000°C'de 3 saat süreyle sinterlenmiştir. Yoğunluk

ölçümlerinden hesaplanan porozite oranları, 200 MPa ve 625 MPa pres basınçları için sırasıyla Şekil 6.4 'te verilmiştir.



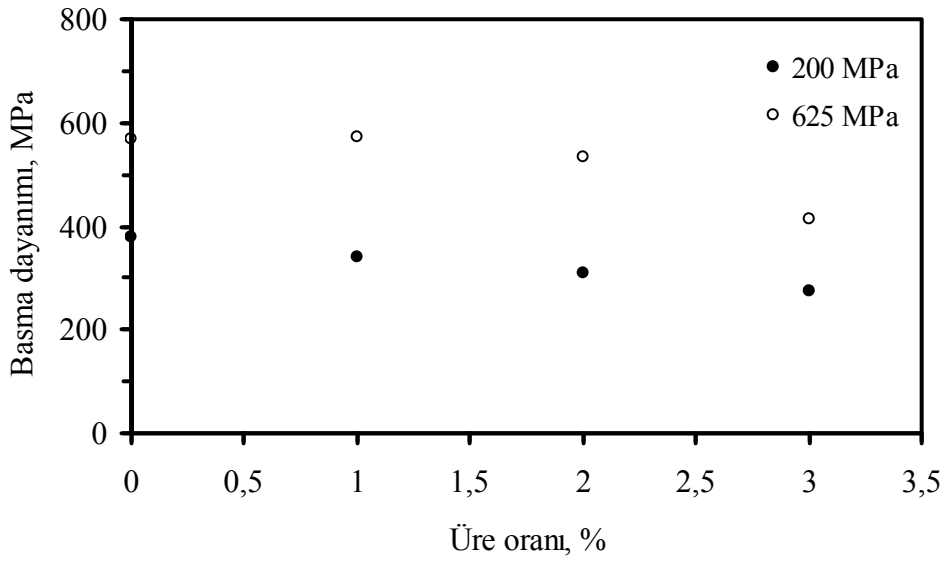
Şekil 6.4 : 200 MPa ve 625 MPa basınç değerinde preslendikten sonra 1000°C’de 3 saat süreyle sinterlenen numunelerin porozite oranının üre oranına bağlı olarak değişimi.

Şekil 6.4’te görüldüğü gibi, üre oranı arttıkça, 200 MPa ve 625 MPa presleme basıncı için porozite oranı, sırasıyla %31-34 ve % 28-31 arasında değişmektedir. Presleme basıncının artmasıyla, beklendiği gibi porozite oranında bir miktar azalma gözlenmekte, öte yandan porozite oranı, üre oranına bağlı olarak artma eğilimi göstermektedir.

Li ve arkadaşları [12] kontrol edilebilir porozite elde etmek için geleneksel sinterleme yöntemini kullanmışlardır. Uçucu toz olarak ürenin kullanıldığı ve preselemenin 50, 100 ve 150 MPa gibi üç farklı basınçta yapıldığı çalışmada, düşük basınçta preslenen numunelerde daha yüksek oranda porozitenin görüldüğü, presleme basıncı arttıkça porozite oranının azaldığı görülmüştür. Wisutmethangoon ve arkadaşlarının [49] yaptığı çalışmada ticari yüksek saflıktaki Ni ve Ti tozlarından kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile numuneler üretilmiştir. Farklı presleme basınçlarının (8, 16, 64 MPa) kullanıldığı çalışmada, presleme basıncı arttıkça, porozite oranının azaldığı belirlenmiştir.

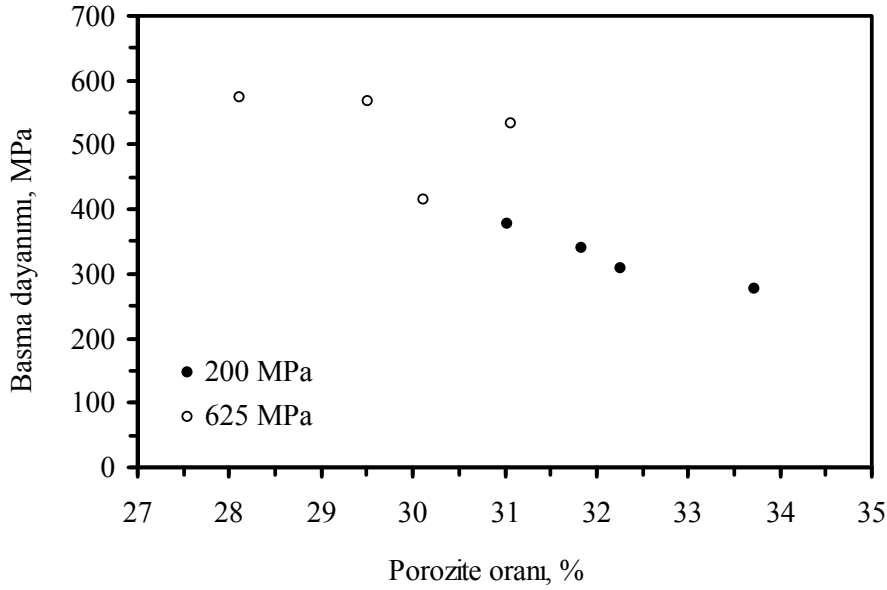
6.4 Basma Deneyi Sonuçları

Atomik olarak %50.5 Ni ve %1-3 arasında üre kullanılarak hazırlanan karışımların 200 MPa ve 625 MPa'da preslenmesi ve 1000°C'de 3 saat süreyle sinterlenmesiyle üretilen numunelerin basma dayanımının üre oranına bağlı olarak değişimi Şekil 6.5'de verilmiştir. Artan üre oranına bağlı olarak basma dayanımı sürekli olarak azalmaktadır. En yüksek basma dayanımı, 200 MPa ve 625 MPa basınçla preslenmiş numuneler için sırasıyla 377 MPa ve 568 MPa olarak üre içermeyen numunelerde elde edilmiştir.



Şekil 6.5 : 200 MPa ve 625 MPa basınçla preslendikten sonra 1000°C'de 3 saat süreyle sinterlenen numunelerin basma dayanımının üre oranına bağlı olarak değişimi.

Farklı üre oranları kullanılarak üretilen numunelerin porozite oranına bağlı olarak basma dayanımının değişimi ise Şekil 6.6'da verilmiştir. Buna göre, genel olarak yapıdaki porozite oranı arttıkça basma dayanımı azalmaktadır ve bu etki presleme için kullanılan her iki basınç değeri için de genel olarak geçerlidir. Dolayısıyla basma dayanımının porozite oranı ile ters orantılı olduğu görülmüştür.



Şekil 6.6 : Farklı presleme basınçlarında ve 1000 °C sinterleme sıcaklığında meydana gelen porozite ve basma dayanımı sonuçları.

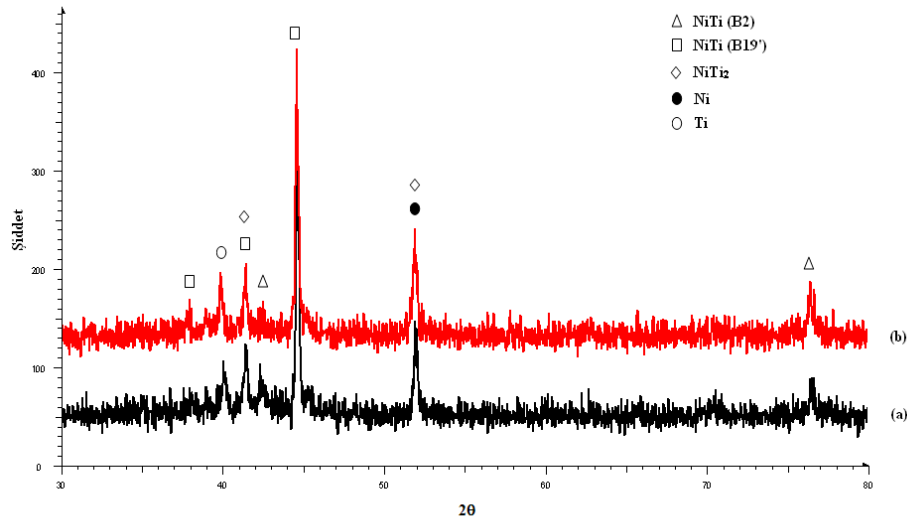
Zhu ve arkadaşları [50], 980°C’de 8 saat sinterlemeyle üretilen NiTi alaşımlarının basma dayanımının presleme basıncıyla değişimini inceledikleri çalışmalarında, artan presleme basıncı ile porozite oranının azaldığını ve numunelerin basma dayanımının arttığını belirlemişlerdir.

Kaya ve arkadaşları [13], kendi ilerleyen sıcaklık sentezi yöntemi ile üretilen NiTi alaşımlarında gözenek oranı ve presleme basıncının basma dayanımına etkisi incelenmiştir. Buna göre 50 MPa, 100 MPa ve 200 MPa basınç altında soğuk preslenerek üretilen numuneler için maksimum basma dayanımları sırasıyla, 317 MPa, 396 MPa ve 343 MPa olarak elde edilmiş ve gözenek oranının azalması ile basma dayanımı artmış ve basma dayanımındaki artış numunenin yük taşıma kapasitesinin artmasıyla ilişkilendirilmiştir.

6.5 Sinterleme Sıcaklığının Fiziksel, Mekanik ve Yapısal Özelliklere Etkisi

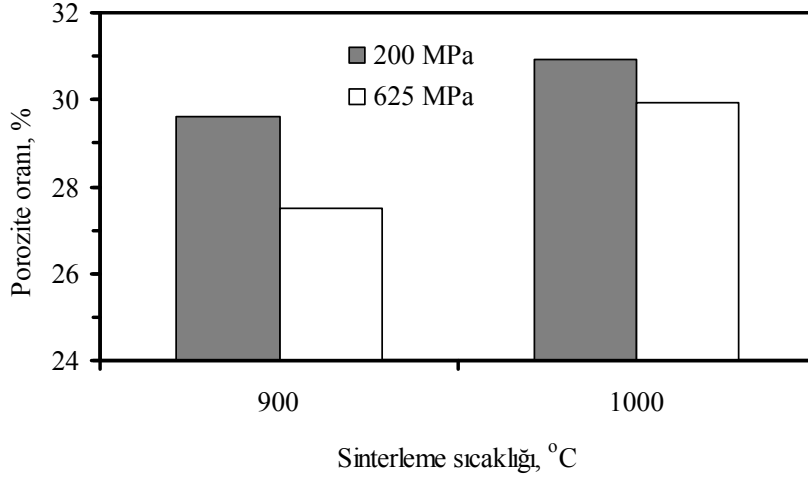
Bu çalışma kapsamında, en yüksek basma dayanımı ve porozite oranına sahip NiTi alaşımlarının üretilmesi amaçlanmıştır. Şekil 6.5 ve Şekil 6.6 birlikte değerlendirildiğinde optimum basma dayanımı ve porozite değerlerinin üretilen numunelerde elde edildiği belirlenmiştir. Buna göre, üretilen numunelerden % 50.5 atomik Ni (%49.5 atomik Ti) oranında hazırlandıktan sonra

200 MPa ve 625 MPa basınç değerlerinde preselenen numuneler 900°C’de 3 saat süreyle sinterlenmiş ve faz yapısına, mikroyapıya, porozite ve basma dayanımı değerlerine sinterleme sıcaklığının etkisinin görülmesi amaçlanmıştır. Şekil 6.7’de 200 MPa ve 625 MPa basınç değerlerinde preslendikten sonra 900°C’de 3 saat sinterlenen numunelerin XRD paterni verilmiştir. Buna göre, yapıda B2 ve B19’ formunda NiTi ile birlikte kararlı NiTi₂ fazı ve serbest Ni ve Ti’nin bulunduğu belirlenmiştir. Bu sonuca göre Ni ve Ti atomlarının söz konusu sinterleme sıcaklığı ve süresinde (900°C’de 3 saat) difüzyonunun yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Şekil 6.7’de verilen XRD paternlerindeki NiTi esaslı piklerin relatif şiddetleri baz alınarak yapılan değerlendirmeye göre yüksek presleme basıncında NiTi piklerinin şiddetinin arttığı görülmektedir. Öte yandan, 1000°C’de 3 saat sinterlenen numunenin XRD paterni ile karşılaştırıldığında (Şekil 6.3c), 900°C’de yapılan sinterleme sonucu, NiTi esaslı piklerin relatif şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bu bulgu yüksek sinterleme sıcaklığında, artan difüzyon hızının daha yüksek oranda NiTi esaslı fazların oluşumuna neden olduğu ile açıklanabilir [23]. McNeese ve arkadaşları [29], sıcak izostatik presleme yöntemi kullanarak 900-1050°C arasındaki sıcaklıklarda yaptıkları çalışmalarda yapıda NiTi ve NiTi₂ fazlarına ilaveten serbest Ti de bulunduğunu gözlemlemiştir.

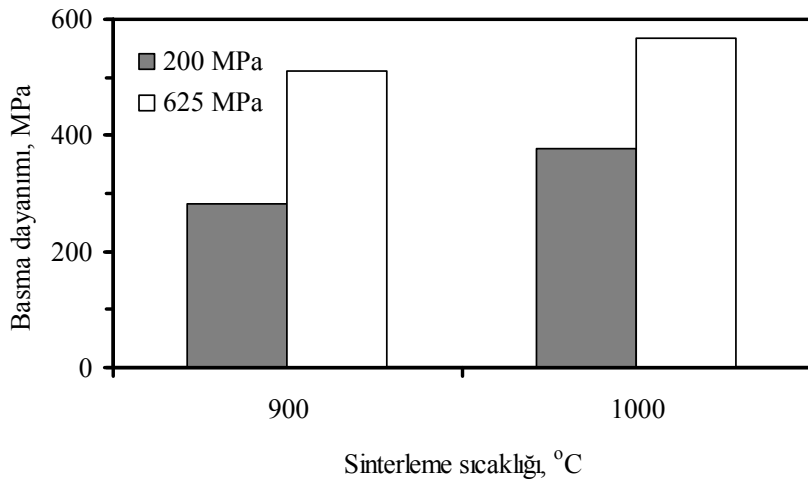


Şekil 6.7 : %50.5 atomik Ni oranına sahip numunelerin (a) 200 MPa ve (b) 625 MPa basınç altında preslendikten sonra 900°C’de 3 saat sinterleme sonrası XRD paternleri (XRD paterni CuK α radyasyonu ile elde edilmiştir).

Şekil 6.8’de sinterleme sıcaklığına bağlı olarak farklı basınçlarda preslenen numunelerin porozite oranları, Şekil 6.9’da ise sinterleme sıcaklığına bağlı olarak farklı basınçlarda preslenen numunelerin basma dayanımı değerleri verilmiştir.



Şekil 6.8 : Farklı sinterme sıcaklığı ve presleme basınçları ile meydana gelen porozite oranının değişimi.

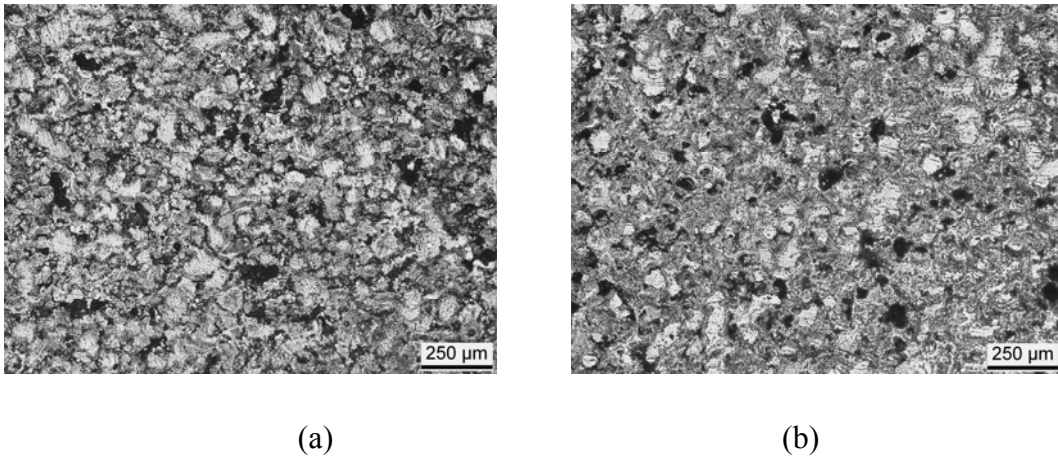


Şekil 6.9 : Farklı sinterme sıcaklığı ve presleme basınçları ile meydana gelen basma dayanımlarının değişimi.

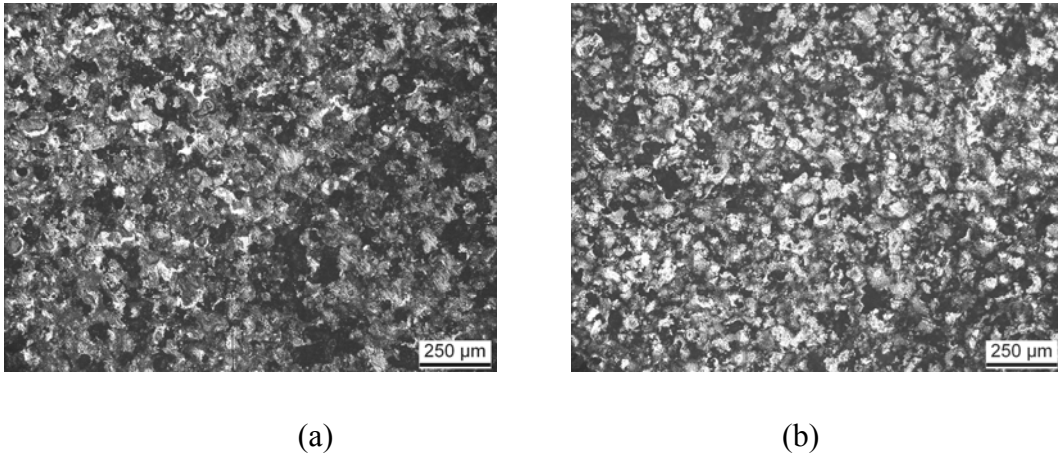
Sinterleme sıcaklığı arttıkça, her iki basınç değerinde preslenen numune için de porozite oranının değişmemekte ve basma dayanımı artma eğilimi göstermekte , öte yandan presleme basıncı arttıkça porozite oranı beklendiği gibi azalmakta, basma dayanımı ise artmaktadır.

Li ve arkadaşları [12] uçucu toz olarak üre kullanarak geleneksel sinterleme yöntemiyle gözenekli NiTi alaşımını üretmişlerdir. Sinterleme işlemini 1000 ve 1100°C sıcaklıklarında, 3 saat sürede ve koruyucu argon gaz atmosferinde gerçekleştirmişlerdir. Oluşan yapıyı incelediklerinde yetersiz sinterleme nedeniyle ikincil porları tespit etmişlerdir. 1000°C ile sinterlenen numunelerde daha fazla porozite meydana gelmiştir.

% 50.5 atomik Ni oranında üre kullanılmadan hazırlandıktan sonra 200 MPa ve 625 MPa basınçlarında preslenerek 900°C ve 1000°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.10 - Şekil.6.11 aralığında verilmiştir.



Şekil 6.10 : (a) 200 MPa ve (b) 625 MPa basınç değerlerinde preslendikten sonra 900°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin optik mikroskop fotoğrafları.

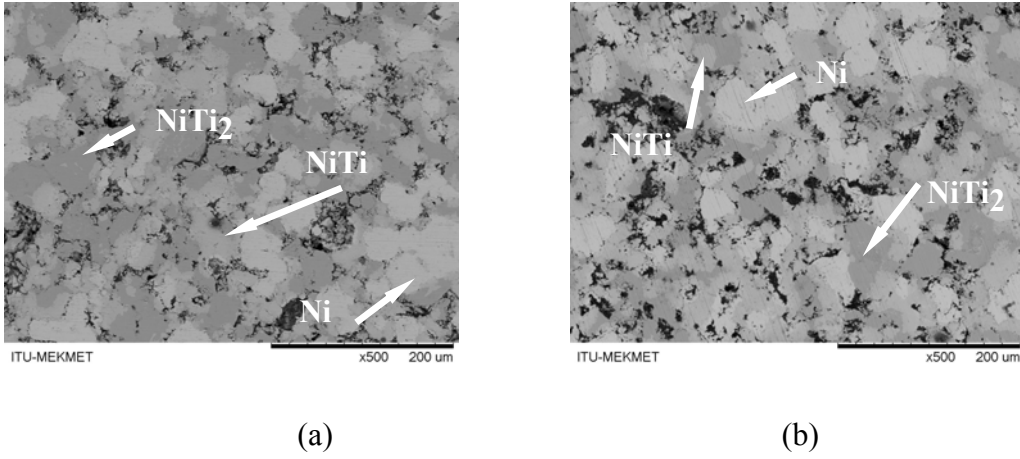


Şekil 6.11 : (a) 200 MPa ve (b) 625 MPa basınç değerlerinde preslendikten sonra 1000°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin optik mikroskop fotoğrafları.

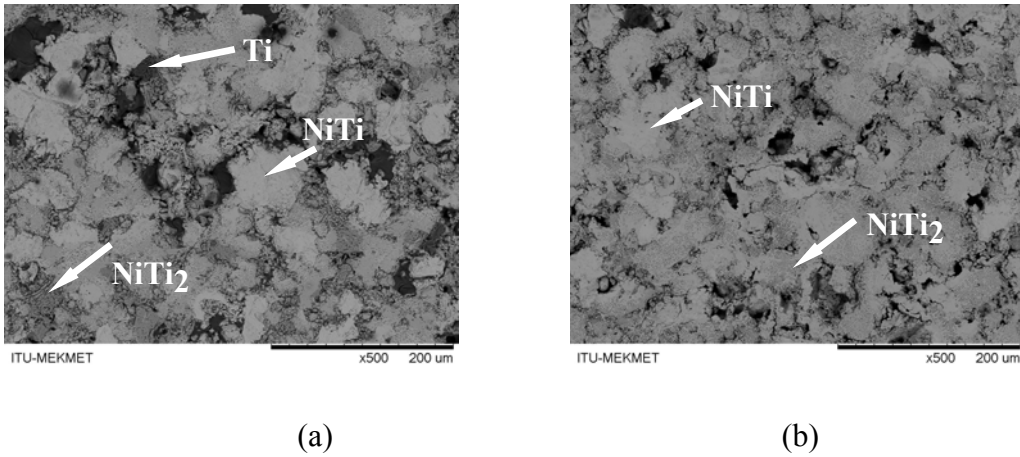
Optik mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde, artan presleme basıncı ile porozite oranının azaldığı görülmekte olup, bu bulgu Şekil 6.8'de verilen porozite oranı

değerleri ile de uyumludur. Öte yandan sinterleme sıcaklığının artmasıyla, porozite oranı artarken por boyutu küçülmektedir.

Mikroyapıda mevcut bulunan fazların belirlenmesi amacıyla EDS donanımlı taramalı elektron mikroskobu ile incelenen numunelerin mikroyapı fotoğrafları Şekil 6.12 ve Şekil 6.13'de verilmiştir. Buna göre 900°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin mikroyapısında NiTi ve NiTi₂ fazlarına ilaveten serbest Ni bulunmaktadır. 1000°C'de 3 saat sinterlenen numunelerde ise yine NiTi ve NiTi₂ fazlarına ilaveten yapıda serbest Ti bulunmaktadır. Taramalı elektron mikroskobunda EDS analizi ile elementlerin atomik oranları esas alınarak belirlenen fazlar, XRD çalışmaları ile belirlenen fazlarla da uyumludur.

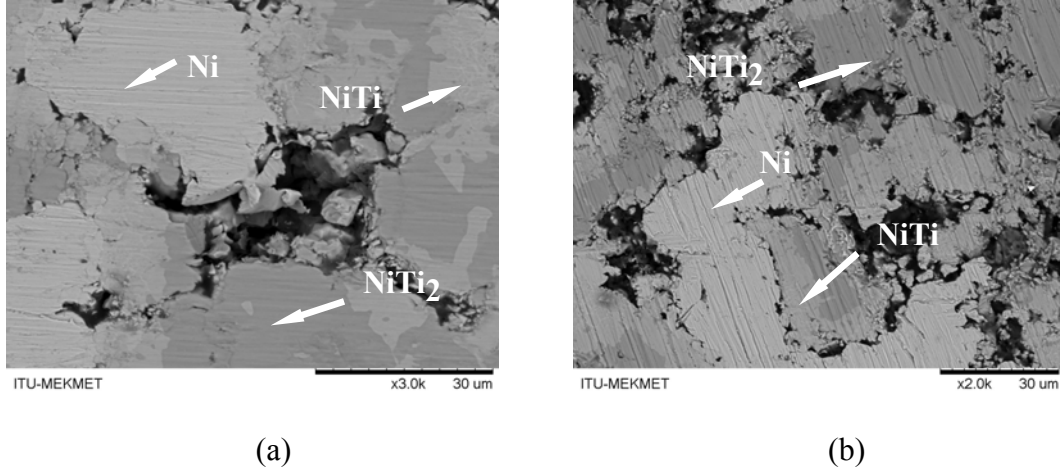


Şekil 6.12 : (a) 200 MPa ve (b) 625 MPa basınç değerlerinde preselendikten sonra 900°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin taramalı elektron mikroskop fotoğrafları.

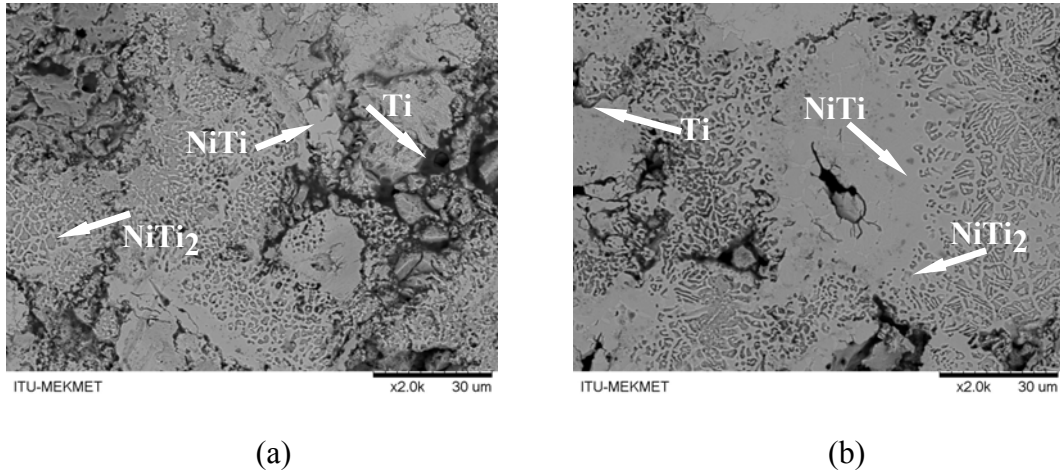


Şekil 6.13 : (a) 200 MPa ve (b) 625 MPa basınç değerlerinde preselendikten sonra 1000°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin taramalı elektron mikroskop fotoğrafları.

Numunelerin mikroyapılarında oluşan fazların morfolojilerini incelemek amacıyla daha yüksek büyütme taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları 900°C ve 1000°C sinterleme sıcaklıkları için sırasıyla Şekil 6.14 ve Şekil 6.15’de verilmiştir.



Şekil 6.14 : (a) 200 MPa ve (b) 625 MPa basınç değerlerinde preselendikten sonra 900°C’de 3 saat sinterlenen numunelerin taramalı elektron mikroskop fotoğrafları



Şekil 6.15 : (a) 200 MPa ve (b) 625 MPa basınç değerlerinde preselendikten sonra 1000°C’de 3 saat sinterlenen numunelerin taramalı elektron mikroskop fotoğrafları.

Yapıda bulunan NiTi ve NiTi₂ fazları arasında bir değerlendirme yapıldığında, 900°C sinterleme sıcaklığında NiTi faz bölgelerinin yaklaşık 10 µm büyüklüğünde eş eksenli taneler şeklinde görüldüğü, 1000°C sinterleme sıcaklığında ise NiTi faz bölgelerinin daha geniş olduğu belirlenmiştir. Öte yandan NiTi₂ fazı 900°C sinterleme sıcaklığında yaklaşık 30 µm boyutunda eş eksenli tanelerden oluşan bir görünüme sahipken, 1000°C sinterleme sıcaklığında daha küçük boyutlu partiküller ya da lameler halinde gözlenmiştir.

GENEL SONUÇLAR

Ortalama tane boyutu 30 µm olan titanyum tozu ile 43 µm boyutundaki Ni tozlarından toz metalurjisi yöntemiyle NiTi üretiminin yapıldığı bu çalışmada aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir:

1. Farklı oranlarda Ni ve Ti tozlarının kullanılarak üretilen NiTi alaşımlarının mikroyapısının B2 ve B19' formunda NiTi fazı, NiTi₂ ile birlikte serbest Ni ve Ti içermektedir.
2. X-ışını difraksiyon paternlerindeki piklerin relatif şiddetlerine göre yapılan değerlendirmede en yüksek oranda NiTi esaslı fazların (B2 ve B19') elde edildiği alaşım, %50.5 atomik Ni ve % 49.5 atomik Ti oranlarında elde edilmektedir.
3. Elde edilen alaşımda poroziteyi arttırmak amacıyla karışıma %1-3 arasında katılan uçucu toz (üre) oranı arttıkça, porozite oranı artmaktadır. Porozite oranı sinterleme öncesi yapılan presleme basıncıyla az miktarda değişmektedir. Buna göre 200 MPa basınçla preslenen numunelerde porozite oranı % 31-34 iken, 625 MPa basınçla preslenen numunelerde % 28-31 aralığında elde edilmiştir.
4. Sinterleme sonrası numunelerin basma dayanımı üre oranına bağlı olarak sürekli azalmaktadır. Presleme basıncı arttıkça numunelerin basma dayanımı değerleri artmaktadır. Her iki presleme basıncı için de en yüksek basma dayanımı, üre kullanılmadan hazırlanan numunede elde edilmiştir.
5. Numunelerin üretildiği sinterleme sıcaklığı arttıkça porozite oranı değişmemekte ve basma dayanımı artma eğilimi göstermektedir. Bu durum her iki presleme basıncı için de geçerlidir (200 MPa ve 625 MPa).
6. 900°C'de 3 saat sinterleme sonucu elde edilen mikroyapıda NiTi, NiTi₂ ve serbest nikel bulunurken, 1000°C'de 3 saat sinterlenen numunelerde yapıda NiTi ve NiTi₂ fazlarının yanı sıra serbest titanyum bulunmaktadır.
7. 900°C'de 3 saat sinterlenen numunelerde mikroyapıdaki NiTi morfolojisi yaklaşık 10 µm boyutunda eş eksenli taneler görünümündeyken, 1000°C'de 3

saat yapılan sinterleme sonucu NiTi faz alanları büyümektedir. Öte yandan NiTi₂ fazının morfolojisi 900°C’de 3 saat sinterlenen numunelerde NiTi fazına benzer şekilde eş eksenli bir görünümdeyken, 1000°C’de 3 saat yapılan sinterleme sonucu NiTi₂ fazının partikül şeklinde ya da lameler bir morfolojide bulunmaktadır. Sinterleme öncesi uygulanan presleme basıncıyla fazların morfolojileri önemli ölçüde değişmemektedir.

8. Deneysel çalışmalar sonucunda, % 30 oranında porozite içeren, daha yüksek basma dayanımına sahip ve yapısında serbest nikel yerine serbest titanyum içeren numunenin üretim koşulu (625 MPa basınç değerinde preslendikten sonra 1000°C’de 3 saat sinterleme) biyomalzeme amaçlı uygulamalar için daha uygun görünmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Park, J.B, Bronzino, J.D**, 2003, *Biomaterials Principles and Applications*, CRC Press LLC.
- [2] **Ayhan, H.**, 2002, Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik*, 2-11.
- [3] **Gür, A.K., Taşkın, M.**, 2004, Metalik biyomalzemeler ve biyoyuyum, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi*, **2**, 107-114.
- [4] **Smallman, R.E. ,Bishop, R.J.** 1999, *Modern Physical Metallurgy & Materials Engineering*, Butterworth Heinemann Publication, Oxford.
- [5] **Eds. Leyens, C., Peters M., Wiley VCH**, 2003, *Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications*, Weinheim, pp. 423-451.
- [6] **Dee, K.C., Puleo, D.A., Bizios, R.**, 2003, *An Introduction To: Tissue Biomaterial Interactions*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [7] **Gönüllü, Y.**, 2009, Ortopedik İmplant Malzemesi Olarak Kullanılan Östenitik Paslanmaz Çeliğin Sol-Jel Tekniği ile Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul .
- [8] **W.F.Smith**, Ekim 2001, *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- [9] **Hin, T.S.**, 2004. *Engineering Materials for Biomedical Applications*, World Scientific, Singapore.
- [10] **Cömert,I.**, 2005, Biyomalzemelerin Gelişimine Toz Metalurjisinin Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] **Helsen, J.A., Breme, H.J.**, 1998, *Metals as Biomaterials*, John Wiley & Sons Ltd.,Chichester,UK.
- [12] **Li, D.S.,Zhang, Y.P., Eggeler, G, Zhang, X.P.** 2009, High porosity and high-strength porous NiTi shape memory alloys with controllable pore characteristics, *Journal of Alloys and Compounds*, **470**, L1–L5.
- [13] **Kaya, M.,Orhan, N ve Somunkıran, İ.**, 2008, Toz Metalurjisi İle Üretilen Gözenekli NiTi Alaşımında Gözenek Oranının Basma Dayanımı Üzerindeki Etkisi, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, **Cilt 23, No 4**, 931-936.
- [14] **ASM International Handbook Committee**, 1990, *ASM Handbook, Volume 2; Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International.
- [15] **Dilibal, S,Sönmez,N., Dilibal,H.** 18-20 Ağustos 2003, *3ncü Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu*.

- [16] **Brunette, D.M., Tengvall, P., Textor, M. Thomsen, P.** 2001, *Titanium in Medicine*, Springer.
- [17] **Otsuka, K. Wayman, C.M.**, 1998, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press.
- [18] **Machado, L.G. Savi, M.A.**, 2003, Medical applications of shape memory alloys, *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, **36(6)**, 683-691.
- [19] **Otsuka, K., Ren, X.**, 1999, Recent developments in the research of shape memory alloys, Review, *Intermetallics* **7**, 511-528.
- [20] **Humbbeck, J.V.**, 2001, Shape Memory Alloys: A Material and a Technology, *Advanced Engineering Materials* , **3, No. 11**, 837-850.
- [21] <http://www.emtworldwide.com/article.aspx?ArticleID=8519> – 24.10.2009
- [22] <http://www.kmm-vin.com/Research/Intermetallics/tabid/66/Default.aspx> - 24.10.2009
- [23] **Zhu, S.L. Yang, X.J. Hu, F. Deng, S.H. Cui, Z.D.** 2004, Processing of porous TiNi shape memory alloy from elemental powders by Ar-sintering, *Materials Letters* **58**, 2369–2373.
- [24] **Li, B.Y, Rong, L.J. Li, Y.Y.** 1998, Anisotropy of dimensional change and its corresponding improvement by addition of TiH₂ during elemental powder sintering of porous NiTi alloy, *Materials Science and Engineering A*, **255**, 70–74.
- [25] **Zhang, Y.P. Li D.S, Zhang, X.P.** 2007, Gradient porosity and large pore size NiTi shape memory alloys, *Scripta Materialia*, **57**, 1020–1023.
- [26] **Li, Y., Rong, L., Li, Y.** 2001, Pore characteristics of porous NiTi alloy fabricated by combustion synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, **325**, 259–262.
- [27] **Berthelville, B., Bidaux, J.-E.**, 2005, Alternative powder metallurgical processing of Ti-rich NiTi shape-memory alloys, *Scripta Materialia*, **52**, 507–512.
- [28] **Chu, C.L., Chung, C.Y., Lin, P.H., 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**, 103–107.
- [29] **McNeese, M.D., Lagoudas, D.C., Pollock, T.C.**, 2000, Processing of TiNi from elemental powders by hot isostatic Pressing, *Materials Science and Engineering A*, **280**, 334–348.
- [30] **Zhao, Y., Taya, M., Kang, Y., Kawasaki, A.**, 2005, Compression behavior of porous NiTi shape memory alloy, *Acta Materialia*, **53**, 337–343.
- [31] **Mentz J, Bram, M., Buchkremer, H.P., Stöver, D.**, 2008, Influence of heat treatments on the mechanical properties of high-quality Ni-rich NiTi

produced by powder metallurgical methods, *Materials Science and Engineering A*, **481–482**, 630–634.

- [32] **Sarıtaş, S., Türker, M., Durlu, N.**, 2008, *Toz metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri*, Uyum Ajans, Ankara.
- [33] **ASM International Handbook Committee**, 1998, *ASM Handbook, Volume 7; Powder Metallurgy Technologies and Applications*, ASM International.
- [34] **Akdoğan, G., Sarıtaş, S.**, 4-8 Eylül 2002, Toz Metalurjisinin Biyomalzemelerin Gelişimindeki Katkısı, *3.Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı*, Gazi Üniversitesi, Ankara, p. 1244-1262.
- [35] **Biçer, A.B.**, 2009 , Toz Metalurjisi Yöntemiyle Poroz Alüminyum, Titanyum İntermetalik Kompozitlerin Üretimi. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul .
- [36] **Newkirk, J.W., Kosher, R.A.**, 2004. Designing with powder metallurgy alloys, in *Handbook of Mechanical Alloy Design*, Eds. Totten, G.E., Xie, L. and Funatani, K, M. Dekker, Newyork.
- [37] **Kang, S.J.L.**, 2005, *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*, Elsevier.
- [38] **Upadhyaya, G.S.**, 2000. *Sintered Metallic and Ceramic Materials:Preparation, Properties, and Applications*, Wiley, New York.
- [39] **Thümmel,F., Oberacker, R.**, 1993, *Introduction to Powder Metallurgy*, The Institute of Materials Series on Powder Metallurgy, London.
- [40] **Suryanarayana, C., Ivanov, E., Boldyrev, V.V.**, 2001. The science and technology of mechanical alloying, *Materials Science and Engineering A*, **304-306**,151-158.
- [41] **Öveçoğlu, M.L.**, 1987. Development of a dispersion-strengthened Al-Fe-Ce alloy by mechanical alloying and related theoretical modeling of dislocations in composite materials. *PhD Thesis*, Stanford University, Los Angeles, CA .
- [42] **Benjamin, J.S.**, 1992. Fundamentals of mechanical alloying. *Materials Science Forum*, **88-90**, 1-18.
- [43] **Goff, A.**, 2003. Modeling and synthesis of a piezoelectric ceramic-reinforced metal matrix composites. *MS Thesis*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.
- [44] **Suryanarayana, C.**, 2001. Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials and Science*, **46**, 1-184.
- [45] **Delogu, F., Orrù, R. Cao, G.**, 2003. A novel macrokinetic approach for mechanochemical reactions, *Chemical Engineering Science*, **58**, 815-821.
- [46] **Fecht, H.J.**, 2002. Nanostructured materials and composites prepared by solid state processing, in *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications*, Ed. Koch, C.C., Noyes Publications, Newyork.
- [47] www.sma-inc.com, Comparison of properties of NiTi and stainless steel, 11 Kasım 2009.
- [48] **Mihalcz, I.**, 2001, Fundamental characteristics and design method for Nickel Titanium shape memory alloys, *Per iodica polytechnica Ser. Mech. Eng.*, **Vol.45, No:1**, pp:75-85.

- [49] **Wisutmethangoon,S., Denmud,N., Sikong,L.**, 2009, Characteristics and compressive properties of porous NiTi alloy synthesized by SHS technique, *Materials Science and Engineering A*, **515**, 93–97.
- [50] **Zhu, S.L., Yang, X.J., Fu, D.H., Zhang,L.Y., Li,C.Y., Cui, Z.D.**, 2005, Stress–strain behavior of porous NiTi alloys prepared by powders sintering, *Materials Science and Engineering A* **408**, 264–268.
- [51] **Hey, J.C., Jardine, A.P.**, 1994, Shape Memory TiNi Synthesis From Elemental Powders, *Mat. Sci. Eng A*, **188**, 291– 300.
- [52] **Tang, W., Sundman, B., Sandstroe, R. , Qiu, C.**, 1999, New Modelling Of The B2 Phase And Its Associated Martensitic Transformation In The Ti-Ni System, *Acta mater.*, **Vol. 47**, No. 12, pp. 3457-3468.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Burcu Dikici

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 01 Ocak 1982

Adres : Şişli, İstanbul

Lisans Üniversite : Yıldız Teknik Üniversitesi