Toz Metalurjisi Yöntemiyle Gözenekli TiNi ve Ti-6Al-4V Alaşımı Üretimi ve Karakterizasyonu

Proje No: 108M118

Prof.Dr. Şakir BOR
Dr. Elif TARHAN BOR

EKİM 2010
ANKARA

ÖNSÖZ

TÜBİTAK tarafından desteklenmiş olan bu çalışmanın temel amacı, boşluk yapıcı yöntem kullanılarak gözenekli TiNi ve Ti6Al4V alaşımlarının toz metalurjisi yöntemiyle üretilmesi ve üretilen parçaların karakterizasyonu olarak belirlenmiştir. Özellikle biyomedikal uygulamalarda karşılaşılan güçlüklerin giderilmesini hedef alan projede hem yapısal hem de mekanik özellikler açısından süngerimsi kemiğe benzeyen numuneler üretilmesine çalışılmıştır. Bu sebeple küresel şekilli gözeneklerin boyutu süngerimsi kemiğinkine benzer aralıkta tutulmuş ve istenilen mekanik özellikler, hem gözenek oranının değiştirilmesi hem de uygulanan ısıl işlemler yardımıyla sağlanmıştır. Kemik implantı gibi yapısal uygulamalarda yorulma davranışı da önem arz ettiği için çeşitli gözenek oranına sahip numunelerin yorulma dayanıklılık sınırları da belirlenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET 7
ABSTRACT 8
1. GİRİŞ 9
2. GENEL BİLGİLER 10
3. GEREÇ VE YÖNTEM 16
3.1. Gözenekli TiNi Üretimi ve Karakterizasyon Çalışmaları 16
3.2. Gözenekli Ti6Al4V Üretimi ve Karakterizasyon Çalışmaları 21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 24
4.1. Gözenekli TiNi Üretim ve Karakterizasyon Çalışmalarının Bulguları 24
4.2. Gözenekli Ti6Al4V Üretim ve Karakterizasyon Çalışmalarının Bulguları 77
5. SONUÇ 100
REFERENCES 101

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Eklenen Mg miktarı ile gözenek oranının değişimi 26
Tablo 2. TiNi toz ve farklı gözeneklilikte köpüklerin dönüşüm sıcaklıkları 32
Tablo 3. Gözenekliliğin mekanik özelliklere etkisi 37
Tablo 4. Gözenekli TiNi alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları 38
Tablo 5. İki farklı gözeneğe sahip gözenekli TiNi alaşımlarının farklı sıcaklıklarda kazanılmayan gerinim miktarları 41
Tablo 6. 1100°C'de 2 saat sinterlenmiş numunelere ait dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm ısıları 48
Tablo 7. Hızlı kesim ve yavaş kesim sonucunda elde edilen dönüşüm ısısı değerleri 50
Tablo 8. Sinterleme süresi ve sıcaklığının, gözenekliliğe ve yoğunluğa etkisi 56
Tablo 9. 1100°C ve 1200°C'de 2 saat süreyle sinterlenen TiNi köpüklerinin 58
Tablo 10. Yaşlandırılmış TiNi köpüklere ait martensitik ve ters dönüşümlerin gizli ısıları 64
Tablo 11. Değişik yöntemlerle üretilen TiNi köpüklerin mekanik dayançlarının karşılaştırılması 71
Tablo 12. Gözenekliliğin mekanik özelliklere etkisi 74
Tablo 13. Farklı gözenek oranına sahip TiNi numunelerin dayanıklılık limitleri 76
Tablo 14. Gözenekli Ti6Al4V numunlerde akma dayancının gözenek oranıyla değişimi 95

Tablo 15. Farklı gözenek oranına sahip Ti6Al4V numunelerin dayanıklılık limitleri..... 97

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Ti-Ni denge faz diyagramı 11
Şekil 2. (a) Çekme-çekme ve basma-basma yöntemiyle uygulana yorulma testleri
(b) Yapılan testler sonucunda elde edilen tipik bir yorulma ömrü eğrisi..... 13
Şekil 3. Alporas köpüksü metalinin çekme-çekme yöntemiyle çeşitli sabit yük döngülerinde yapılan yorulma testi sonuçları 14
Şekil 4. Sabit yük aralığında yapılan basma-basma tipi yorulma testlerinde gözenekli metallerin tipik davranışı 15
Şekil 5. Boşluk yapıcı metodun şematik gösterimi 17
Şekil 6. Dartec M9500 Mekanik Test Cihazı'na bağlanmış olan çelik aparatlar yardımıyla yapılmış olan bir yorulma testi sonucunda numunenin görüntüsü 21
Şekil 7. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri 25
Şekil 8. Parçacık toz boyutu dağılımı grafikleri..... 25
Şekil 9. Numune yoğunluğunun eklenen magnezyum miktarı ile değişimi 26
Şekil 10. XRD sonuçları..... 27
Şekil 11. Kalıntı MgO parçalarının yoğun olarak toplandığı bir numuneden alınan SEM görüntüleri..... 28
Şekil 12. Oksijen tutucu olarak Ti parçacıklarının kullanıldığı Mg içermeyen sinterlenmiş numuneler..... 29
Şekil 13. TiNi köpük içyapısı..... 30
Şekil 14. Bağlantılı gözenekler (%74 gözenekli)..... 30
Şekil 15. % 74 gözenekli TiNi malzeme içerisinde gözenek dağılımları 31
Şekil 16. TiNi toz ve %74 gözenekli köpük için dönüşüm sıcaklıkları 32
Şekil 17. Elektroparlatma yöntemiyle hazırlanmış hacimli TiNi alaşımında anayapı-martensit oryantasyon ilişkisini gösteren geçirimli electron mikroskop görüntüsü ve ilişkin kırınım örgeleri 33
Şekil 18. Hacimli TiNi alaşım örneklerinden karakteristik geçirimli electron mikroskop görüntüleri..... 34
Şekil 19. İyon incelticiyle hazırlanmış gözenekli TiNi malzemenin çeşitli Aydınlık Alan görüntüleri..... 35

Şekil 20. Çeşitli gözeneklilik oranlarına sahip TiNi köpüklerin gerilim gerinim eğrileri 37
Şekil 21. Numune yoğunluğunun ve gözenek miktarının eklenen magnezyum miktarı ile değişimi (1100ºC'de 1 saat sinterleme için) 38
Şekil 22. Farklı gözeneklilikteki TiNi alaşımlarının oda sıcaklığındaki gerilim-gerinim eğrileri 39
Şekil 23. Sıcaklığın süperelastisite ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi..... 40
Şekil 24. Sabit gerilimde yapılan döngüsel yükleme ve boşaltmaların gözenekli TiNi alaşımının süperelastisite özellikleri üzerindeki etkisini gösteren gerilim-gerinim eğrileri 42
Şekil 25. Eğitim ya da ön gerilim vermenin basma mukavemeti ve kırılma gerinimi üzerine etkisi 44
Şekil 26. Elastik moduli değerlerinin gözenek ve sıcaklıkla değişimi..... 45
Şekil 27. Ti-50,4 at.%Ni tozun XRD sonucu..... 45
Şekil 28. Ti-50,4 at.%Ni tozdan üretilen %65 gözeneğe sahip TiNi alaşımının (a) XRD grafiği, (b) SEM mikrografı 46
Şekil 29. Farklı gözenek oranlarına sahip TiNi alaşımlarının DSC eğrileri 47
Şekil 30. Ti-50,6 at.%Ni tozdan üretilmiş çeşitli gözeneklilikteki TiNi alaşımlarından yavaş ve hızlı kesilmiş numunelerden alınan DSC sonuçları 49
Şekil 31. Fazladan Mg ilave edilmeden Ti-50,6 at.%Ni tozdan üretilen gözenekli TiNi alaşımlarının DSC eğrileri 51
Şekil 32. Ti-50,6 at.%Ni tozdan üretilen köpüklerde gözenekliliğin dönüşüm sıcaklıklarına etkisi 52
Şekil 33. Ti-50,4 at. %Ni tozdan üretilen köpüklerde gözenekliliğin dönüşüm sıcaklıklarına etkisi 52
Şekil 34. Alaşımlanmış TiNi tozunun DTA eğrisi 54
Şekil 35. % 50 Mg ilave edilerek üretilen numunelerde sinterleme sonrası gözenek dağılımı 55
Şekil 36. Makrogözeneklerin birleşim yerlerini gösteren SEM fotoğrafları..... 56
Şekil 37. (a) %40, (b) %47, (c) %55, (d) %62 gözenek miktarı için 1200°C'de sinterlenmiş numunelere ait XRD sonuçları..... 57
Şekil 38. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş TiNi köpüklerin gerilim-gerinim eğrileri 59
Şekil 39. Gözenekliliğin elastik sabit, basma mukavemeti ve martensitik dönüşüm için gerekli kritik gerilmeye olan etkisi..... 60

Şekil 40. 1200°C'de 2 saat sinterlenerek üretilen, %55 gözenek içeren TiNi alaşımının oda sıcaklığında elde edilen gerilim-gerinim eğrisi 60
Şekil 41. Fareden çıkartılmış TiNi numunenin kesiti 62
Şekil 42. 400°C'de 1 saat süreyle yaşlandırılan TiNi köpüklerine ait DSC eğrileri 63
Şekil 43. Gözenek miktarının dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki etkisi 63
Şekil 44. % 51 gözenekli yaşlandırılmış TiNi alaşımına ait XRD diagramı 65
Şekil 45. (a) %38, (b) %43 gözenekli TiNi alaşımlarının sinterleme ve yaşlandırma sonrası oda sıcaklığındaki süperelastisite davranışları 66
Şekil 46. Yaşlandırılmış TiNi köpüklerin 80°C'deki gerilim-gerinim eğrileri 67
Şekil 47. TiNi köpüklerin %6 gerinime yüklenip boşaltıldıktan sonra taramalı elektron mikroskop görüntüleri 68
Şekil 48. %55 gözenekli TiNi köpüğünün sinterleme sonrası oda sıcaklığında ve yaşlandırma sonrası 80°C sıcaklıkta gerilim-gerinim eğrileri 69
Şekil 49. Young sabitinin sıcaklık (oda sıcaklığı, vücut sıcaklığı ve A_f sıcaklığının 20°C üstünde), gözeneklilik ve yaşlandırma ısıl işlemi ile değişimi 70
Şekil 50. Ti-50,8 at.%Ni tozun: (a) parçacık boyut dağılımı, (b) DSC eğrileri 72
Şekil 51. Ti-50,8 at.%Ni tozdan sinterlenmiş gözenekli numunenin XRD analizi 73
Şekil 52. Hacimce %58 gözenek içeren TiNi numunenin 0,9 σ_y maksimum gerilim altında gerçekleştirilen yorulma testi sonucu 74
Şekil 53. Yorulma testi sonucunda diz oluşumunun hemen öncesinin kriter alınması ile belirlenmiş S-N eğrileri 75
Şekil 54. Uygulanan yük yönüne göre farklı doğrultularda konumlanmış gözeneklerin maruz kaldıkları yükleme biçimleri 76
Şekil 55. Yorulma testine tabi tutulmuş TiNi numunelerin SEM görüntüleri 77
Şekil 56. Basma davranışının gözenek oranı ile değişimi 78
Şekil 57. Boşluk yapıcı olarak küresel magnezyum kullanılarak üretilen Ti6Al4V köpük 79
Şekil 58. (a) Önceki çalışmada kullanılan büyük boyutlu Ti6Al4V alaşım tozlarının parçacık boyut dağılımı, (b) Temin edilen küçük boyutlu Ti6Al4V tozlarının parçacık boyut dağılımı 80
Şekil 59. Küresel Ti6Al4V tozları 81
Şekil 60. Ti6Al4V alaşım tozundan alınan EDS analizi sonucu 81
Şekil 61. Ti6Al4V tozların SEM analizi 82
Şekil 62. Boşluk yapıcı olarak küresel magnezyum kullanılarak üretilen Ti6Al4V köpük 83

Şekil 63. Üretilen gözenekli Ti6Al4V numunenin EDS analizi 83
Şekil 64. Üretilen gözenekli Ti6Al4V numunelerin SEM analizi 84
Şekil 65. İyon incelticide hazırlanmış soğuk haddelenmiş Ti6Al4V alaşımından mikroyapı ve kristal hata örnekleri 85
Şekil 66. Elektroparlatma yöntemiyle hazırlanmış soğuk haddelenmiş Ti6Al4V alaşımında karakteristik bir mikroyapı görüntüsü ve kırınım örgesi 87
Şekil 67. Fırında soğutulmuş Ti6Al4V alaşımında geçirimli elektron mikroskop görüntüleri 88
Şekil 68. Oda sıcaklığına suverilmiş Ti6Al4V alaşımında gözlenen çeşitli dislokasyon ve HMK beta fazından dönüşen SPH martensit plakalarının geçirimli elektron mikroskop görüntüleri 91
Şekil 69. Ti6Al4V gözenekli numuneye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri 93
Şekil 70. Hacimce ortalama (a) %50, (b) %58, (c) %64 gözenek içeren Ti6Al4V numunelerin gerilim-gerinim eğrileri 94
Şekil 71. Hacimce (a) %50, (b) %58 ve (c) %64 gözenek içeren Ti6Al4V numunelerin 0,9 σ_{akma} maksimum gerilim altında uygulanan yorulma testi sonuçları 95
Şekil 72. Farklı gözenek oranlarına sahip Ti6Al4V numunelere uygulanan yorulma testleri sonucunda elde edilen S-N eğrileri 96
Şekil 73. Yorulma testi sonucunda kırılan numunenin kırık yüzeyi çevresindeki gözenek yapısı 98
Şekil 74. Yorulma sonrası SEM ile yapılan kırık yüzey analizi 99

ÖZET

Yapay sert doku nakillerinde metaller ve alaşımları en çok kullanılan malzemelerdir. Geleneksel biyomalzemeler, kemiğe uyum sorunları nedeniyle çeşitli problemler yaratmaktadır. Fizikokimyasal ve mekanik özelliklerin yanısıra vücut dokularıyla iyi ve kalıcı bir temas sağlayamadığı müddetçe implant, vücut tarafından kabul edilmez. Oldukça basit görünen ancak henüz tatmin edici bir çözümü bulunamamış bu sorunun, titanyum alaşımlarından veya TiNi şekil bellekli alaşımdan yapılmış, süngerimsi kemiğinkine benzeyen bir yapı içeren gözenekli implant parçalar kullanılarak başarıyla çözülebilme olasılığı çok yüksektir.

TiNi alaşımının biyouyumluluğu 316L paslanmaz çeliğininkiyle aynı seviyede, Ti6Al4V alaşımınınki ise daha üst seviyededir. Malzemenin yüzeyinde oluşan ve biyouyumluluğu sağlıyan TiO_2 tabakası aynı zamanda alaşım içindeki nikel ve diğer elementlerin çözünmesini ve vücuda yayılmasını engellemektedir. Bunun yanında TiNi alaşımları mükemmel mekanik özellikler, iyi korozyon dayancı ve üstün şekil bellek etkisi gibi çekici özellikleri bir arada içermektedir. İmplant uygulamalarında gözenekler içine kemik büyümesine, vücut sıvılarının serbestçe dolaşımına izin verir, nakil parçanın vücutla bütünleşmesini sağlayarak implant ve dokular arasında muntazam uyumlu bir bağın oluşmasını mümkün kılar.

Bu çalışmada, boşluk yapıcı malzeme olarak magnezyum kullanılarak gözenekli TiNi ve Ti6Al4V alaşımlarının üretim yöntemlerinin belirlenmesi ve üretilen parçaların karakterizasyonu hedeflenmiştir. Gözenekli malzemelerin üretiminin ardından numunelerin dönüşüm sıcaklıkları tespit edilerek hem iç yapının hem de mekanik özelliklerin sıcaklığa bağlı değişimi irdelenmiştir. Ayrıca, içyapı çalışmalarıyla malzemelerdeki boşlukların boyutu, tipi, morfoloji ve dağılımları belirlenerek, bu parametrelerin mekanik özelliklere etkisi araştırılmıştır. Mekanik özelliklerin optimizasyonu ise hem gözenek oranının değiştirilmesi hem de uygulanan ısıl işlemler sayesinde gerçekleştirilmiştir. Öte yandan yapısal uygulamalarda önem arz eden yorulma davranışı incelenmiş ve üretilen malzemelerin dayanıklılık sınırları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: TiNi, Ti6Al4V, şekil bellek etkisi, süperelastiklik, gözenekli biyomalzeme, mekanik özellikler

ABSTRACT

Metals and alloys are probably the most common materials used as surgical implants for artificial hard tissue replacements. Common biomaterials can result in various problems usually related to the mismatch between the implant and the replaced bone. An implant is rejected, regardless of its physicochemical and mechanical properties, when it is not in good and permanent contact with body tissues. This seemingly simple but unsolved problem can be successfully resolved by using porous parts made of Ti alloys or TiNi shape memory alloys, which have a structure similar to that of cancellous bone.

The biocompatibility of TiNi is comparable to that of 316L stainless steel while biocompatibility of Ti6Al4V is even superior. Presence of an adherent TiO2 surface oxide film on Ti alloys prevents dissolution and release of nickel and other alloying elements as well as facilitating the biocompatibility. In addition to the attractive combination of properties such as excellent mechanical properties, good corrosion resistance of Ti alloys, TiNi alloys have excellent shape-memory effect performance. In the applications of porous Ti alloys as implants, their pores facilitate bone ingress and biological integration of the components, thus ensuring a harmonious bond between the implants and the body.

In the present study, the determination of production routes for porous TiNi and Ti6Al4V alloy processing by space holder (magnesium) technique and the characterization of the processed specimens are aimed. Following the processing of specimens, the relation between the transformation temperatures and the microstructure and mechanical properties obtained was investigated. In addition, the effects of size, type, morphology and distribution of the pores on the mechanical behavior were investigated by correlating the results of microstructural characterization and mechanical tests. Moreover, the mechanical properties were optimized by changing the pore ratio as well as the applied heat treatments. On the other hand, the fatigue behavior, which is vital for the structural applications, was analyzed and the endurance limits of the processed specimens were determined.

Keywords: TiNi, Ti6Al4V, shape memory effect, pseudoelasticity, porous biomaterial, mechanical properties

1. GİRİŞ

Projenin amacı genelde, yapısal ve fonksiyonel amaçlı olarak kullanılabilecek gözenekli TiNi ve Ti6Al4V alaşımlarının üretilmesi, uygulanacak yöntem daha önce literatürde olmayan yeni bir yöntem olduğu için parametrelerinin belirlenmesi ve optimize edilmesi, son ürünün içyapı, mekanik ve şekil bellek özelliklerinin tespit edilmesi, yine literatürde çok az yer bulmuş ısıl işlemlerin yapılarak malzeme özellikleri üzerindeki etkilerinin ortaya çıkarılması olarak özetlenebilir. Özelde ise dişçilik ve ortopedi gibi biyomedikal uygulamalar için uygun gözenekli TiNi alaşımının üretilmesi ve uygulamanın gerektirdiği özelliklerin bileşim, kullanılan toz boyutu ve dağılımının kontrolü ve ısıl işlemler ile kazandırılmasıdır.

Gözenekli TiNi üretiminde bugüne kadar kullanılan yöntemlerin ortak problemleri üretim sürecinde istenmeyen, kırılgan intermetaliklerin oluşması, homojen olmayan gözenek şekli ve dağılımı sonucunda mekanik özelliklerin yetersizliği ve ulaşılabilir gözenek miktarının %65 ile sınırlı olmasıdır. Bu projede TiNi alaşım tozu kullanılarak intermetaliklerin oluşumu engellenmiş; boşluk yapıcı olarak kullanılan magnezyum sayesinde homojen dağılımlı küresel boşluklar oluşturulmasına ek olarak oksitlenme sorunu giderilmiş ve ayrıca uygulanan ısıl işlemlerle de mekanik özelliklerin geliştirilmesi sağlanmıştır. Keskin köşeler içermeyen küresel şekilli ve boyutları uygulamanın gerektirdiği 250-600 mikron aralığında olan ve hacimce %80'e varan oranda gözenek içeren numunelerin üretimi başarılıyla tamamlanmıştır. Gözeneklerin şekli, boyutu ve oranı boşluk yapıcı malzeme olarak TiNi ya da Ti6Al4V ile reaksiyona girmeyen magnezyum kullanılarak kontrol edilmiştir.

Malzeme üretimini takiben yapılan karakterizasyon çalışmalarıyla gözenek miktarı, dağılımı ve tipi bulunmuştur. Üretilen gözenekli malzemelerin dönüşüm sıcaklıkları tespit edilerek hem iç yapının hem de mekanik özelliklerin sıcaklığa bağlı değişimi irdelenmiştir. Ayrıca, boşlukların boyutu, tipi, morfolojisi ve dağılımlarının mekanik özelliklere etkisi araştırılmıştır. Mekanik özelliklerin optimizasyonu ise hem üretim parametrelerinin ve gözenek oranının değiştirilmesi hem de uygulanan ısıl işlemler sayesinde gerçekleştirilmiştir. Biyomalzeme olarak kullanılacak gözenekli metallerin yorulma davranışları son derece önemli bir konu olmasına rağmen literatürde bu tür deneylere çok az rastlanıldığından hem TiNi hem de Ti6Al4V alaşımından üretilen gözenekli malzemelerin yorulma davranışları belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

Gözenekli malzemeler iki boyutlu balpeteği şeklindeki yapılar ve üç boyutlu açık ya da kapalı boşluklar içeren malzemeler olmak üzere iki çeşittirler ve polimer, metal ya da seramikler gözenekli olarak üretilebilirler. Kullanım alanlarına baktığımızda yapısal ve fonksiyonel olmak üzere iki tür uygulama şekli görülmektedir. Otomotiv, havacılık, demiryolu, inşaat endüstrilerinde kullanılan gözenekli malzemeler yapısal uygulamalara örnek olarak verilebilir. Susturucular, pil elektrotları, sıvı depolama ve transferi aygıtları fonksiyonel kullanıma örnek teşkil etmektedirler. Biomedikal kullanımlar ise hem yapısal hem de fonksiyonel uygulamaları kapsamaktadır. Yapay kemik olarak kullanılacak gözenekli malzemelerde açık gözeneklerin bulunması hem kemik dokusunun büyümesine hem de vücut sıvılarının nakline imkan verdiğinden tercih edilen gözenek tipi açık olandır.

Gözenekli metalik malzemeler katı hal işlemleri (toz metalurjisi), sıvı hal işlemleri (döküm), elektrolitik işlemler veya gaz fazından biriktirme yöntemlerinden biriyle üretilebilmektedir. Döküm yöntemleri daha çok ergime sıcaklığı düşük ve ergitilmesi kolay, reaktif olmayan metaller için uygundur. Genel olarak köpüksü titanyum (Ti) alaşımlarının üretiminde, titanyumun sıvı haldeyken oksijen, azot, hidrojen ve karbon gibi arayer atomları ve refrakter malzemeleri ile aşırı derecede reaksiyona girmesi ve gözenek kontrolunun zorluğundan dolayı literatürde nispeten daha düşük sıcaklıkların kullanıldığı ve malzemelerin proses sırasında katı halde kaldığı toz metalurjisi yöntemi tercih edilmektedir. Ayrıca toz metalurji yöntemlerinden biri olan boşluk yapıcı kullanarak sinterleme yönteminde gözenek miktarı, büyüklüğü ve dağılımı daha iyi kontrol edilebilmektedir. Bu projede boşluk yapıcı olarak kullanılan magnezyumun bir diğer avantajı ise titanyum ile kıyaslandığında oksijene karşı daha reaktif olması ve bu sayede titanyum alaşımları ile yapılan çalışmalarda temel bir problem olan titanyumun oksitlenmesi problemini gidermesidir.

Bu çalışmada elementel Ni ve Ti tozları yerine alaşımlanmış nikelce zengin küresel TiNi tozları kullanılmıştır. Elementel tozların kullanılması durumunda Ti-Ni denge diyagramından (Şekil 1) görüleceği üzere istenmeyen ikincil intermetaliklerin oluşması kaçınılmazdır. Nitekim, daha önceki çalışmalarda bu tozlar kullanılarak üretilen gözenekli TiNi alaşımlarının hemen hepsinde bu fazlara önemli miktarda rastlanılmıştır. Ti_2Ni ve $TiNi_3$ fazları aşağıda verilen oluşum reaksiyonlarından da anlaşılacağı üzere termodinamik olarak TiNi fazından

daha kararlı olmaları sebebiyle oluşmaları kaçınılmazdır ve oluştuktan sonra yapıdan uzaklaştırılmaları (ısıl işlem vb. yöntemlerle) oldukça zordur.

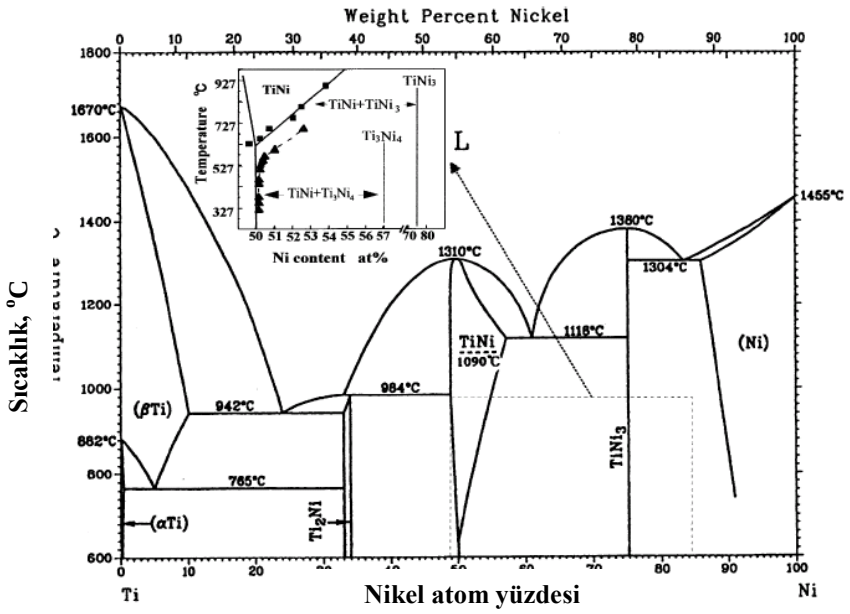
$$Ti + Ni = TiNi + 67kJ/mol \quad (1)$$

$$2Ti + Ni = Ti_2Ni + 83kJ/mol \quad (2)$$

$$Ti + 3Ni = Ni_3Ti + 140kJ/mol \quad (3)$$

Bu fazlar, TiNi'nin aksine şekil bellek ve süperelastik davranış göstermemektedirler. Aynı zamanda çok daha sert olduklarından ve TiNi matriks içinde özellikle tane sınırlarında büyük çökeltiler oluşturduklarından malzemeyi kırılgan hale getirirken şekil bellek ve süperelastiklik özelliğini olumsuz yönde etkilemektedirler.

Biyomedikal uygulamalar açısından yaklaşıldığında ise eşsiz şekil bellek özelliği, süperelastikliği, iyi korozyon direnci, uzun yorulma ömrü gibi özellikleri ile TiNi alaşımlarını özellikle ortopedik uygulamalarda ve sert doku (kemik gibi) nakilleri için ideal biomalzemeler haline getirmektedir. Bu alaşımlar 1960'ların başından itibaren bilinmelerine rağmen biyo-uyumluluğunu kanıtlayacak yeterli çalışmaların yapılmaması nedeniyle tıpta kullanım alanları son derece sınırlı kalmıştır.

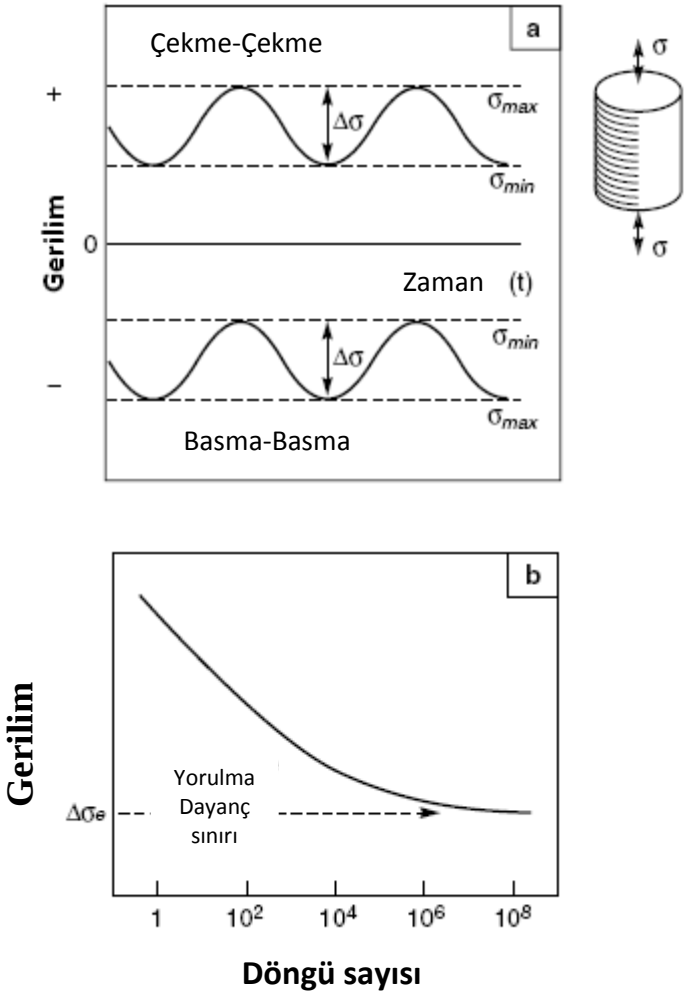


Şekil 1. Ti-Ni denge faz diyagramı

Gözenekli TiNi şekil bellekli alaşımlar diğer malzemelerin karşılayamayacağı özellikleri nedeniyle biyomedikal alanda implantasyon malzemeleri olarak umut vaad eden malzemelerdir. Gözenekli içyapı, dokuların (kemik dokusu ve diğerleri) kemik içinde büyümesine, kan ve diğer vücut sıvılarının dolaşımına imkan tanımaktadır. Aynı zamanda protezin takıldığı yere daha iyi uyum sağlamasını sağlamaktadır. Elastik modül ve diğer mekanik özellikler gözenek miktarı, şekli ve boyutu ile istenilen düzeye getirilebilmektedir. Böylelikle geleneksel gözenek içermeyen hacimli malzemeler kullanıldığında ortaya çıkan gerilim perdeleme (stress shielding) problemi önlenebilmektedir.

Ayrıca, gözenekli metallerin yorulma davranışıyla ilgili olarak literatürde çok büyük bir boşluk bulunmaktadır. TiNi ve Ti6Al4V gözenekli malzemelerle ilgili böyle bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Yayınlanan çok az sayıdaki raporda da aluminyum köpükler, özellikle de sandviç yapılar üzerinde durulmuştur. Köpüksü metallere uygulanan yorulma testleri metalik malzemelere uygulanandan önemli bir farklılık içermemektedir. Temel farklılık uygulanan kuvvetin malzemede yarattığı etkidedir. Metalik malzemeler döngüsel çekme kuvvetine maruz kaldıklarında uzarlar, basma kuvvetine marzu kaldıklarında ise kısalırlar. Benzer şekilde köpüksü malzemelerdeki hücre duvarları da çekme kuvveti altında uzarken basma kuvvetiyle bükülürler (ASHBY, 2000). Köpüksü metallerin yorulma davranışı üzerine çalışmalar kullanımı yaygın olan alüminyum köpükler üzerine yoğunlaşmıştır (HARTE, 1999; MCCULLOUGH, 2000; SUGIMURA, 1999; ZETTL,2000).

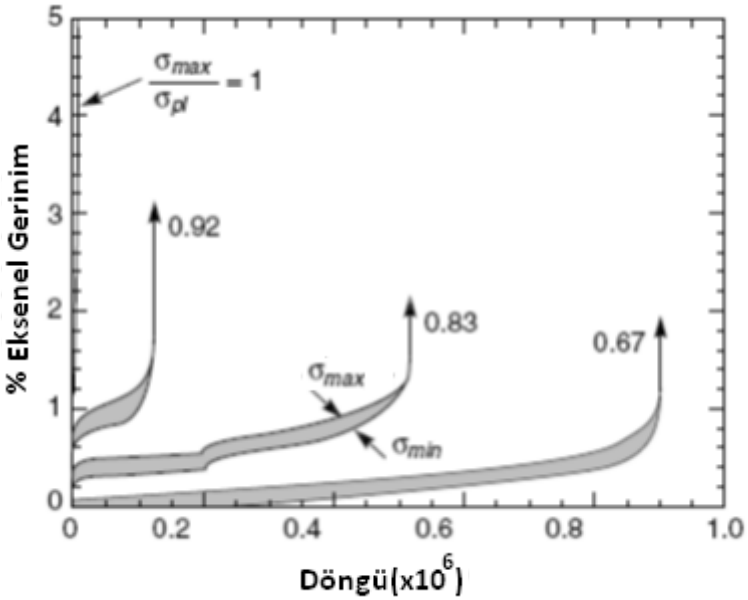
Yorulma davranışı çekme-çekme, basma-basma, çekme-basma gibi yükleme tiplerinde incelenebileceği gibi uygulama alanına göre eğme-burma (EGGELER, 2004) gibi farklı yükleme biçimleri ile de analiz edilebilir. Köpüklerde yorulma limiti belirlenirken uygulanacak maksimum yük, akma dayancıyla orantılı olarak belirlendiği için yorulma limiti de bu orantı cinsinden ifade edilmektedir. Şöyle ki maksimum yük seçilirken akma dayancının yarısı ile akma dayancı aralığında olması limitin bulunmasında kolaylık sağlamaktadır. Yani $\sigma_{akma} \leq \sigma_{maxi} \leq 0{,}5*\sigma_{akma}$ eşitsizliği göz önünde bulundurulduğunda $1 \leq \frac{|\sigma_{max}|}{\sigma_{akma}} \leq 0{,}5$ aralığında bozulma döngü sayısına karşı Şekil 2(b)'deki gibi bir grafik elde etmek amaçlanır. Böylelikle farklı malzemelerde yorulma limitinin karşılaştırılması mümkün hale gelmektedir.



Şekil 2. (a) Çekme-çekme ve basma-basma yöntemiyle uygulana yorulma testleri
(b) Yapılan testler sonucunda elde edilen tipik bir yorulma ömrü eğrisi

Gözenekli metallerin yorulma dayancının belirlenmesindeki bir diğer önemli unsur ise numunenin hangi yükleme değerinde hata vermeye başladığına karar vermektir. Hem çekme–çekme hem de basma-basma yüklemelerinde gözenekli malzemelerin davranışı üç aşama gösterir. Her iki yükleme tipinde de ilk aşamada gerinimde bir artış gözlemlenirken, bu artışı bir plato izlemektedir. Ardışık yükleme döngülerinin gerinimde önemli bir değişim yapmadığı bu plato evresinden sonra ise kritik döngü sayısına ulaşılır ve malzemenin çatlamaya başlaması sonucunda gerinimde ani bir yükseliş gözlemlenir (GIBSON, 2000).

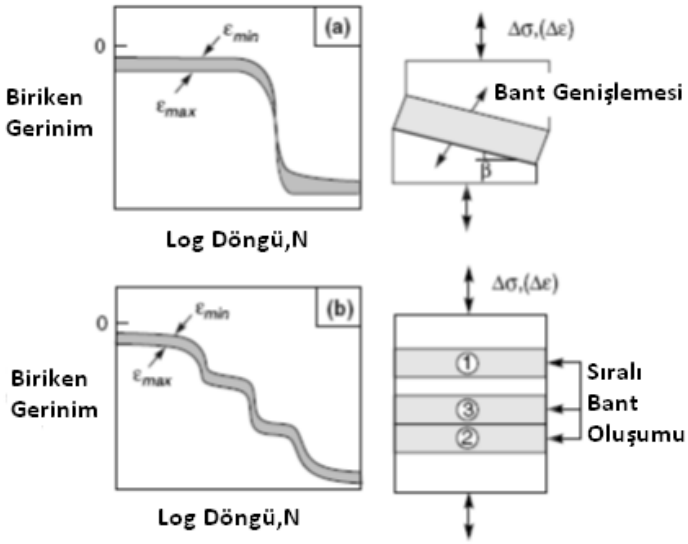
Gözenekli metallerin çekme-çekme yöntemi ile yorulma testi yapılırken malzemenin %0.5 plastik gerinime kadar uzadığı ve bu değerden sonra oluşan makroskobik boyuttaki bir çatlağın malzemede ilerleyerek kopmaya neden olduğu görülmüştür (Şekil 3).



Şekil 3. Alporas köpüksü metalinin çekme-çekme yöntemiyle çeşitli sabit yük döngülerinde yapılan yorulma testi sonuçları (ASHBY, 2000)

Öte yandan, gözenekli metallerin basma-basma testlerindeki bozulma davranışı tamamen farklıdır. Bu farklılığın tek ve büyük bir çatlak oluşumu yerine hücre duvarlarına dağılmış olan birçok küçük çatlağın oluşmasına ve kritik değer aşıldığında hücrelerin çökmesi sonucunda yapının bozulmasına bağlı olduğu düşünülmektedir (ASHBY, 2000). Gözenekli metallerin yorulma davranışına ilişkin oluşturulmuş iki farklı model Şekil 4'de verilmektedir.

Yukarıda bahsedildiği üzere gözenekli malzemelerin yorulma ömrü belirlenirken çekme-çekme ve basma-basma yüklemelerinde farklı kriterler kullanılmalıdır. Çekme-çekme yönteminde malzemenin kopması uygun bir kriter iken basma-basma yönteminde çeşitli kriterler kullanılabilmektedir. Bunlardan ilki ve en basit olan yöntem gerinimdeki hızlı düşüşün meydana geldiği döngü sayısını dikkate alırken bir başka yöntemde ise gerinim eğrisindeki diz oluşumu dikkate alınmaktadır. Şekil 4(a)'daki grafikte de görüldüğü üzere belli bir döngü sayısı sonrasında ani bir diz oluşumu gözlenmektedir. Literatürde diz oluşumunun hemen öncesini yorulma ömrü olarak belirlemiş çalışmaların yanısıra gerinim eğrisinin doğrusallıktan belirli bir oranda saptığı noktayı temel alan çalışmalar da vardır (ARCINIEGAS, 2007; ZHOU, 2004)



Şekil 4. Sabit yük aralığında yapılan basma-basma tipi yorulma testlerinde gözenekli metallerin tipik davranışı: (a) Tek bir çökme bandının genişlemesi sonucunda, (b) birden fazla bandın oluşması ile artan döngü ile yapının çökmesi (ASHBY, 2000)

Yorulma deneylerinde önemli parametrelerden bir tanesi de gerilim oranıdır:

$$R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{\max}}$$

Minimum gerilimin maksimum gerilime oranı -1 < R < 1 aralığında değer alabilir ve yükleme çeşidini de bir bakıma ifade eder. Gözenekli malzemeler için, literatürde, bu değerin 0,1 olarak seçildiği görülmektedir. Bunun başlıca sebebi ise bu değerin yüksek olması halinde malzemenin sertleşmesi ve birden fazla diz bölgesi oluşması sonucu gerçek yorulma sınırının anlaşılamaması olarak açıklanmaktadır.

Yükleme yönünün yorulma davranışına etkisi ise yine alüminyum köpüklerde incelenmiştir. Çekme-çekme yükleme ile yapılan yorulma testlerinde yorulma limiti $\frac{|\sigma_{\max}|}{\sigma_{\text{akma}}} \approx 0{,}5$ iken basma-basma limiti yaklaşık 0,85 olarak gözlenmiştir (ZHANG, 2007). Yapay kemik olarak kullanılması hedeflenen malzemeler en çok basma-basma tipi gerilmelere maruz kaldıkları için üretilen numunelere kullanım amaçlarına uygun olarak basma-basma yorulma deneyleri uygulanarak yorulma davranışları ve dayanıklılık limitleri belirlenmiştir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

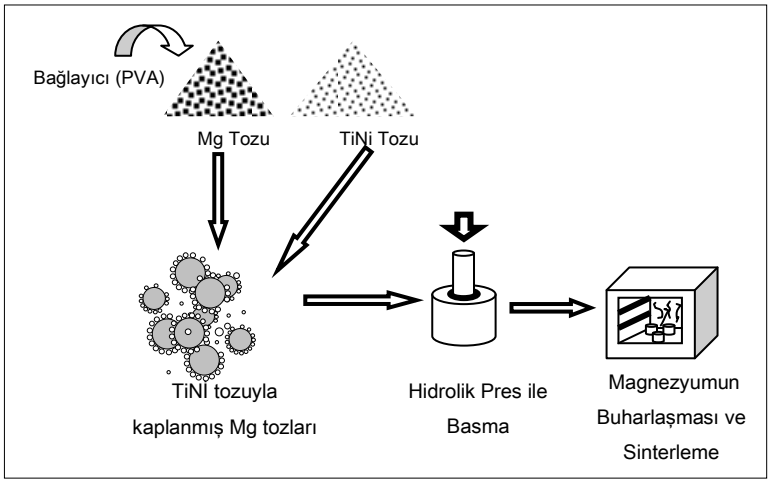
3.1. Gözenekli TiNi Üretimi ve Karakterizasyon Çalışmaları

Ti-50,6 at.%Ni ortalama kompozisyona sahip, ortalama çapı 21 µm olan TiNi alaşım tozuyla (%99,9 saflıkta, Nanoval GmbH & Co. KG) başlanan TiNi gözenekli numune üretimi oda sıcaklığında şekil bellek etkisi gösteren, ortalama çapı 40 µm olan Ti-50,4 at.%Ni (%99,9 saflıkta, Special Metals Corp.) tozuyla sürüdürülmüştür. Boşluk oluşturucu olarak kullanılan küresel Mg tozu boyutları (%99,82 saflıkta, Tangshan Weihao Magnesium Powder Co. LTD) ise 250-600 µm aralığında elenerek ortalama boyutu 450 µm'a getirilmiştir. Argon atmosferi altında atomize edilerek üretilmiş TiNi ve Mg tozlarının karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve parçacık boyut dağılımı (PSD) analizlerinden faydalanılmıştır.

Gözenekli TiNi alaşımlarının üretiminde kullanılan boşluk yapıcı yöntem Şekil 5'de verilmiştir. TiNi ve Mg tozları 5 wt.% polivinil alkol (PVA) çözeltisi (2.5 wt.% PVA + su) yardımı ile homojen bir karışım elde etmek için 30 dakika süreyle karıştırılmıştır. Böylelikle çok daha iri olan Mg tozları üzerine TiNi tozlarının yapışması sağlanmıştır. Hacimce %50, 60, 70 ve 80 Mg içeren karışımlar soğuk hidrolik preste sertleştirilmiş çelikten yapılmış basma kalıpları içinde 400 MPa basınç altında çift yönlü olarak basılmışlardır. 10 mm çapında ve 9-12 mm yüksekliğindeki numuneler 1100 ^{o}C sıcaklıkta, koruyucu Argon atmosferi altında 1 saat süreyle sinterlenmişlerdir.

Oda sıcaklığından 1100°C'ye ısıtma hızı 10°C/dak olarak sabit tutulmuştur. Magnezyumun erime sıcaklığı 650°C olduğundan erime gerçekleşmeden önce TiNi tozlarının yapıyı ayakta tutacak kadar sinterlenmiş olması gerekmektedir. Bu ısıtma hızının yeterli olduğu ve farklı miktarlarda gözeneklere sahip üretilen hiçbir numunede çökme gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Literatürden PVA'nın 600°C nin altındaki sıcaklıklarda bozunduğu bilinmektedir. Magnezyumun erimesiyle birlikte potanın dibine aktığı ve artan sıcaklıkla birlikte buharlaşma hızının arttığı gözlemlenmiştir. 1090°C'ye ulaşıldığında ise sistemde yer alan bütün sıvı Mg tamamen buharlaşarak pota içinde TiNi için indirgeyici bir atmosfer oluşturmaktadır. Bu sebeple Argon geçiş hızı fırın içerisinde bir miktar iç basınç oluşturmaya yetecek kadar yavaşlatılmıştır. Oksitlenmeye karşı ek bir önlem olarak süngerimsi Ti parçacıklar TiNi

üzerine temas etmeyecek şekilde yerleştirilmişlerdir. Sinterleme sonrasında pota fırının soğuk bölgesine çekilerek numunelerin oda sıcaklığına gelmeleri sağlanmıştır.



Şekil 5. Boşluk yapıcı metodun şematik gösterimi

Yayınımsal bir proses olan sinterleme zamanla doğrusal, sıcaklık ile üstel olarak ilişkili olduğu için hem sinterleme süresini hem de sıcaklığını arttırma yönünde çalışmalar yürütülmüş ve 1200°C'de 2 saat süreyle sinterlenen numuneler üretebilmek için deney yönteminde birtakım iyileştirmeler yapılmıştır. Bu kapsamda diferansiyel termal analiz (DTA) cihazından faydalanılmıştır. Öncelikle TiNi kompaktların sinterleme işlemi süresince potayla direkt temas etmemeleri gerekir; aksi halde pota ile etkileşim sonucu bileşim ve de özelliklerinde istenmeyen değişimler gerçekleşebilir. TiNi alaşımının bileşiminin titanyumca zenginleşmesi sonucunda Ti-Ni denge faz diyagramından görüleceği üzere 984ºC'de erime reaksiyonu meydana gelebilecektir. Magnezyum önceden oksitlenmiş titanyum potanın oksitlerini dahi indirgeyerek ortaya çıkan temiz titanyum yüzeylerinin TiNi ile reaksiyona girmesine neden olmaktadır. Bu sorun magnezyumun artan sıcaklıkla buhar basıncının artması sebebiyle 1200ºC'de üretim yapıldığında daha da ciddi bir hale gelmektedir. Bu nedenle kompaktların pota ile temasını engelleyecek ve oluşan Mg buharı ile reaksiyona girip numuneyi kirletmeyecek bir malzeme olan magnezya (MgO) ince bir pelet halinde potanın tabanına yerleştirilmiştir.

Üretilen gözenekli numunelerin yoğunluk ve gözenek miktarı Arşimet yöntemi kullanılarak ölçülmüş; makro ve mikro gözeneklilik ise taramalı elektron mikroskobunda küçük

büyütmelerde (10X, 20X) alınan görüntülerin Clemex Vision (professional edition, version 3.5.020) görüntü analiz programında değerlendirilmesiyle tesbit edilmiştir. TiNi tozda ve üretilen gözenekli TiNi alaşımında bulunan fazları belirlemek için Rigaku D/Max 2200/PC model X-ışını difraktometresi; metalografik incelemeler için ise Noran System 6 elektron difraksiyon spektrometresine sahip Jeol JSM 6400 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Üretilen TiNi köpüklerin ve kullanılan TiNi tozunun dönüşüm sıcaklıkları ise Perkin Elmer Diamond diferansiyel taramalı kalorimetresi (DSC) ile $10^{o}C$/dak ısıtma ve soğutma hızları kullanılarak, ikinci ısıtma ve soğutma eğrilerinden ASTM F2004-05 standardında verilen prosedür ile belirlenmiştir.

Gerek TiNi, gerekse Ti6Al4V alaşımları üzerindeki TEM (geçirimli elektron mikroskop) çalışmaları numune hazırlama parametrelerini ve genelde bu alaşımlardan beklenebilecek yapısal karakteristikleri tanıyabilme amacıyla önce hacimli örnekler üzerinde, hem iyon inceltici, hem de elektroparlatma yöntemlerinin her ikisi de kullanılarak numune hazırlama çalışmaları olarak başlatılmıştır. Çeşitli şartlardaki TiNi ve Ti6Al4V hacimli alaşımlardan TEM numunesi hazırlamak üzere elmas kesicide 200-300µm kalınlığında kesilen örneklerden zımba yardımıyla 3mm çapında diskler çıkarılmış ve bu diskler sırasıyla 800, 1200, 2000 ve 3000 grit nolu zımparalar ile 60-75 µm kalınlığa indirilmiştir. Mekanik yöntemlerle bu şekilde hazırlanan numuneler daha sonra elektroparlatma veya iyon inceltme yöntemleri ile elektron geçirgenliği sağlayacak inceliklere getirilmiştir.

Elektron geçirgenliği sağlamak üzere delik açma işlemi ise Struers Tenupol 5 elektroparlatıcı cihazında, elektrolit olarak -10°C/-25°C sıcaklık aralığında %20 H_2SO_4 + %80 metanol karışımı kullanılarak, 20.5 V voltaj uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Akım yoğunluğu çok kararlı ilerlemesine rağmen, kenarlarda oluşan tercihli incelme burada da gözlenmiştir. Düşük akım yoğunluklarını çağrıştıran bu sonuç daha yüksek akım yoğunlukları denendiğinde de düzelme eğiliminde olmamıştır. Ancak numune hazırlamak bu şartlarda da mümkün olduğundan daha fazla optimizasyon yapma gereği duyulmamıştır.

TiNi alaşımların iyon inceltme ile hazırlanma işlemi yüksek enerji ve iyon açısı ikilisiyle başlanıp, bu değerler kademeli olarak azaltılıp, delik açıldıktan sonra süpürme ile işlemi ile sonlandırılmıştır. Düşük iyon açısı ve düşük enerji ikilisi uygulanarak yapılan denemelerde tamamen amorf oluşumlarla karşılaşılmıştır. Yüksek açı, yüksek enerji uygulamaları çok daha

umut vaadetmiştir. Ancak bu şekilde hazırlanan örneklerde de incelmiş alanlar oldukça kısıtlı kalmıştır.

TiNi gözenekli malzemelerde ise örnekler ister elektroparlatma yöntemiyle, isterse iyon inceltme metoduyla hazırlansın gözenekli yapının tercihli incelmeye yol açabileceği düşünülerek gözenekler Butvar, Formvar, Pioloform ve M-bond gibi elektron mikroskop numuneleri hazırlamada genel amaçlı olarak kullanılan epoksi malzemelerle doldurulmaya çalışılmıştır. Hacimce %30-60 gözeneğe sahip numuneler ile yapılan uzun denemeler başarısız olmuş, ancak düşük gözenek oranlarında boşlukların sadece kısmen doldurulabildiği görülmüştür. Gözenekli örneklerin doğrudan iyon incelticiye konulabilmesi için 300-400 μm inceliğinde kesilmiş tabakalardan zımba ile 3 mm çapında diskler çıkartılmıştır. Daha kalın örnekler zımbalama sırasında dağıldığı için önce Lakomit ticari isimli bir epoksi malzeme ile doldurultan sonra zımbalanmışlardır. 3mm çaplı diskler sırasıyla 1200 grit zımparada kaba ve 40μm, 15μm ve 5μm zımparalarda hassas zımparalanarak oyuklaştıcıya hazırlanmış ve oyuklaştırılmışlardır. İyon inceltici denemelerinden önce, yüzeyleri lakomit ile kapatılmış örneklerde başarı olasılığı düşük olduğu halde elektroparlatma denemeleri yapılmış ve tahmin edilen doğrultuda örneklerin dağıldığı görülmüştür. İyon incelticide yüksek enerji-yüksek açı reçetesiyle başlanmış, yaklaşık bir saatlik periyotlarla enerji ve açı azaltılarak inceltme devam ettirilmiştir. Fakat 5-7 saatlik denemelerde bile incelmenin kısıtlı olduğu gözlenmiştir.

Tek eksenli basma testleri yüksek gözenek oranına sahip numunelerde 10 kN kapasiteli Shimadzu ACS-J mekanik test cihazında oda sıcaklığında (25°C) 0.5 mm/dak basma hızıyla gerçekleştirilmiş; düşük gözenek oranına sahip numunelerin basma testleri ise, bu cihazının kapasitesinin yeterli olmaması sebebiyle, 30 kN kapasiteli Instron 3367 mekanik test cihazıyla oda sıcaklığında (25°C) 0.1 mm/dak basma hızında yapılmıştır. Her bir gözeneklilik için en az 4 numune test edilerek elde edilen ölçüm değerlerindeki olası sapmalar en aza indirgenmeye çalışılmıştır. Elastik modul değerleri gerilim-gerinim diyagramının doğrusal kısmından hesaplanırken akma dayancı ise %0.2-offset metodu ile belirlenmiştir. Test cihazından kaynaklanabilecek hataları düzeltmek için üretilen numunelerle aynı boyutta saf alumünyum ve saf bakır numuneler test edilmiş ve bu testler sonucunda bulunan düzeltme katsayısı numunelerin elastik sabit değerlerinin doğru belirlenmesi için kullanılmıştır. Bu düzeltme işlemi hem cihazın elastisitesinden kaynaklanan, hem de uzama ölçer cihazdan kaynaklanan hataların giderilmesini sağlamıştır. Süperelastik davranışın karakterizasyonu ise yine 30 kN

kapasiteli Instron 3367 mekanik test cihazıyla oda sıcaklığında (25 ^{o}C), vücut sıcaklığında (37 ^{o}C) ve DSC ile belirlenen östenit bitiş (A_f) sıcaklığının yaklaşık 20 ^{o}C üzerinde bir sıcaklıkta uygulanan testler ile yapılmıştır.

Ayrıca, ısıl işlem uygulamalarının üretilen numunelerin süperelastik özelliklerine etkisini araştırmak amacıyla ısıl işlem çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda 1100°C'de Ti-50,6 at.%Ni alaşım tozu kullanılarak 2 saat sinterlenmek suretiyle üretilen bir grup TiNi köpük 400°C'de 1 saat süreyle yaşlandırma ısıl işlemine tabi tutulmuşlardır. Isıl işlemler dikey tüp fırın içerisinde argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Yaşlandırma işleminden önce çözeltiye alma aşamasına gerek duyulmamıştır çünkü yapılan analizler ışığında iç yapıda çözündürülmesi gereken ikincil fazların bulunmadığını görülmüştür. Yaşlandırma sıcaklığı ve zamanı kapsamlı bir literatür araştırması sonucu aynı kompozisyondaki hacimli TiNi alaşımında süperelastisite açısından en iyi sonucu veren değerler tespit edilerek belirlenmiştir. Isıl işlem esnasında oksitlenmeyi en aza indirmek için TiNi köpükler magnezyum tozuna gömülerek potaya yerleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı 400°C'ye ulaşıp stabil hale geldiğinde soğuk bölgede bekletilmekte olan pota sıcak bölgeye indirilerek yaşlandırma işlemi başlatılmıştır. Yaşlandırma işlemi sonrasında soğutma işlemi için, ciddi oksitlenmeye sebep olacağından dolayı su verme yöntemi tercih edilmemiştir. Bu nedenle sürenin tamamlanmasıyla pota tekrar soğuk bölgeye çekilmiş ve 3 dakikalığına orada bekletilmiştir. Daha sonra da fırından alınarak üzerine alkol püskürtülmek suretiyle oda sıcaklığına soğutulmuşlardır. Toplam soğutma süresi 4 dakikadan daha azdır.

Yaşlandırma ısıl işleminin dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki etkisi DSC, oluşan fazlar XRD, yapısal değişimler SEM analizleri ile, mekanik davranışa etkisi ise oda sıcaklığı ve 80°C'de uygulanan süperelastisite testleri ile incelenmiştir. Bu sayede elastik sabitinin gözeneklilik, test sıcaklığı ve yaşlandırma ısıl işlemine bağlı olarak değişimi belirlenmiştir.

Yorulma davranışının incelenmesinde ise oda sıcaklığında sinterleme sonrasında dahi tamamen östenitik yapıya sahip, ortalama çapı 19 µm olan Ti-50,8 at%Ni tozdan (%99,9 saflıkta, Nanoval GmbH & Co. KG) üretilen numuneler kullanılmıştır. Yapılan literatür araştırması sonucunda üretilen numunelerin kullanım alanları da dikkate alınarak basma-basma tipi yüklemenin yorulma ömrünü belirlemede daha sağlıklı olacağı sonucuna varılmıştır. Gerilim oranı 0,1 olarak sabit alınırken uygulanan azami gerilim değeri 0,5 $\sigma_{akma} \leq$

$\sigma_{azami} \leq \sigma_{akma}$ aralığında kalacak şekilde testler uygulanmıştır. Sözkonusu testler uzama kontrollü olarak yapılmış ve frekans olarak cihazın kapasitesi de göz önünde bulundurularak 5 Hz seçilmiştir. Basma aparatı olarak 20 mm çaplı çelik çubuklar işletilmiş ve Şekil 6'da görüldüğü gibi kullanılmıştır.

Şekil 6. Dartec M9500 Mekanik Test Cihazı'na bağlanmış olan çelik aparatlar yardımıyla yapılmış olan bir yorulma testi sonucunda numunenin görüntüsü

Üretilen numunelerin temel kullanım alanı olarak biyomedikal uygulamalar seçildiği için hayvan deneylerinde implant olarak kullanılmak üzere numune üretimi denemeleri de yapılmıştır. Sözkonusu deneylerde denek olarak fareler kullanıldığından 3 mm çaplı (çap/yükseklik=1) numunelerin üretimine yönelik çalışmalar da bu proje kapsamında yürütülmüştür.

3.2. Gözenekli Ti6Al4V Üretimi ve Karakterizasyon Çalışmaları

Boşluk yapıcı olarak karbamit ve magnezyum kullanılarak gözenekli Ti6Al4V numune üretim yöntemi, daha önce tamamlanmış olan 104M121 nolu Tübitak Projesi kapsamında belirlenmişti. Her iki yöntemle üretilen numunelerin metalografik incelemeleri ve basma testleri sonucunda bu proje kapsamında yapılacak olan yorulma davranışı deneyleri için daha iyi mekanik özelliklere sahip köpük üretiminin gerekli olduğu görülmüştür. Mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için üretimdeki en önemli aşama olan sinterlenmenin düzeyini arttırmak açısından toz boyutu ve sinterleme sıcaklığı öne çıkmaktadır. Boşluk yapıcı olarak

karbamit kullanılan önceki deneylerde sinterleme en yüksek 1080ºC sıcaklıkta yapılabilmişti. Ancak magnezyumun redükleyici özelliği sayesinde bu projede daha yüksek sıcaklıklara çıkmak mümkün olmuştur. Ayrıca boşluk yapıcı olarak çok kolay deforme olan karbamit kullanıldığında basma aşamasında karşılaşılan sorunlar nedeniyle kullanılamayan küresel Ti6Al4V tozları boşluk yapıcı olarak kullanılan magnezyumla üretimde rahatlıkla kullanılabilmektedir. Ancak bu tozlar şekil nedeniyle sinterleme verimini düşürdüğü için toz boyutunun küçültülmesi ile bu olumsuzluğun giderileceği düşünülmüştür. Hatta küçük tozlar kullanıldığında tozlar arası temas noktaları arttığından sinterlenme sonucu toplam boyun kesit alanındaki artış yükün daha geniş alanlara yayılmasını sağlamakta ve mekanik mukavemeti arttırmaktadır. Bu amaçla temin edilen Ti6Al4V alaşım tozunun (ASTM F1580-01, Phelly Materials Inc.) karakterizasyonu için parçacık boyut dağılımı analizi (PSD) ve Noran System 6 elektron difraksiyon spektrometresine (EDS) sahip Jeol JSM 6400 taramalı elektron mikroskobundan (SEM) faydalanılmıştır. Daha önceki projede kullanlan eş eksenli magnezyum tozlarının aksine bu çalışmada gözenekli TiNi üretiminde de kullanılan küresel magnezyum tozları kullanılmıştır.

Gözenekli TiNi üretimine benzer şekilde, Ti6Al4V tozu ile magnezyum tozu, bağlayıcı olarak PVA eklenip karıştırıldıktan sonra yaklaşık 350 MPa basınç altında hidrolik pres yardımıyla çift yönlü olarak basılmış; 10 mm çap ve 10 mm boya sahip peletler elde edilmiştir. Peletler oksitlenmeyi önlemek açısından titanyumdan üretilmiş potalar içerisinde magnezyumun çıkışına kısmen imkan veren titanyum süngerle kapatılarak argon atmosferli dikey tüp fırında oda sıcaklığından 1200°C'ye 20°C/dk hızla ısıtılıp bir saat 1200°C'de sinterlenmiştir. Hem diğer proje kapsamında alınmış olan ve boyutu 45-150 µm aralığında değişen hem de yeni temin edilen Ti6Al4V toz ile üretilen numuneler SEM'de incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda hidrolik pres basıncı 500 MPa olarak değiştirilmiş, sinterleme sıcaklığı ise 1227°C'ye çıkarılmıştır. Fırının 1227°C'ye 3 saatte çıkmasının ardından 75 dakika boyunca sinterlenen numuneler yine fırının soğuk bölgesine çekilerek soğutulmuşlardır. Üretilen numunelerin iç yapıları SEM ile karakterize edilirken yoğunlukları Arşimet prensibi yardımıyla ölçülmüştür.

Geçirimli Elektron Mikroskop çalışmaları için gerek elektroparlatma, gerek iyon parlatma yöntemiyle hazırlanan Ti6Al4V örnekler önce TiNi alaşımlarına uygulanan mekanik hazırlama sürecinin aynısından geçirilmiştir. Elektroparlatma işlemi ise yine Struers Tenupol

5 cihazında, elektrolit olarak -50°C sıcaklıkta 27 ml $HClO_4$ + 375 ml $C_4H_{10}O_2$ + 645 ml CH_3OH karışımı kullanılarak ve 26 V voltaj uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Ti6Al4V numunelerin iyon parlatma yöntemi ile inceltilmesi için ise mekanik olarak inceltilmiş örnekler önce Gatan marka oyuklaştırıcıda 15 mm çapında bronz diskler yardımıyla, 2-4 µm CBN pasta ile çift taraflı olarak 10 µm kalınlığa oyuklaştırılmış ve keçeliyerek (felt polishing) parlatılmıştır. Mekanik olarak hazırlanmış bu örneklerde elektron geçirgenliğine uygun delik açma işlemi iyon enerji aralığı 0.1 keV-6 keV olan, iyon gönderme açısı ±10° arasında değiştirilebilen Gatan marka model 691 Precise Ion Polishing System (PIPS) cihazında, numune sıvı azotla ortalama -165°C sıcaklığa soğutularak gerçekleştirilmiştir. Işın değişim (beam modulation) seçeneği kapalı tutularak, Molibden tekli yerleştirici (Mo single post holder) kullanılmıştır. İyon incelticide ilk aşama deliğin açılması, ikinci ve son aşama ise oluşan hataları (artifakt) gidermek üzere düşük açı ve düşük enerjide kısa süreli süpürme işlemidir. Işın numune açısını, ışın enerjisini ve tutma sürelerini optimize edebilmek üzere ilk aşama için aşağıdaki üç reçete uygulanmıştır.

1. En yüksek açı, en yüksek enerji ikilisinde sabit sürelerle inceltme.
2. Sabit bir açıda, yüksek enerjiden düşük enerjiye doğru kademeli olarak azaltarak inceltme.
3. Sabit bir enerjide, yüksek açıdan düşük açıya doğru kademeli olarak azaltarak inceltme.

Kademeli enerji azaltma (2) veya kademeli açı azaltma (3) reçeteleriyle oluşturulmuş mikroyapıların birbirine benzediği ama incelmenin tam olarak gerçekleşmediği gözlenmiştir. 1. reçeteyle hazırlanan örneklerde ise elektroparlatma yönteminde de benzerini gördüğümüz lamelli bir yapının ortaya çıktığı görülmüştür. 2nci ve 3üncü yöntemlerle hazırlanan numuneler yeterince incelmediği için bu ayrıntı gözlenememektedir. Daha basit ve hızlı bir teknik olan elektroparlatma yöntemiyle hazırlanmış Ti6Al4V geçirimli elektron mikroskop numunelerinin tekrarlanabilirliğinin iyon inceltme yöntemiyle hazırlanmış örneklere nazaran daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca titanyum alaşımlarının yüksek hidrojen çözünebilirliği ve parlatma sürecinde çeşitli hidrürlerin oluşma olasılığı elektro parlatma yönteminin tercih edilmemesi gerektiğini düşündürmektedir.

Projenin temel amaçlarından biri olan gözenekli Ti6Al4V malzemelerin yorulma davranışını incelemek amacıyla üretilen numuneler ise TiNi alaşımından üretilen numunelerle kıyaslanabilirlik açısından 1200°C'de 2 saat sinterlenerek üretilmişlerdir. Yorulma testlerinde

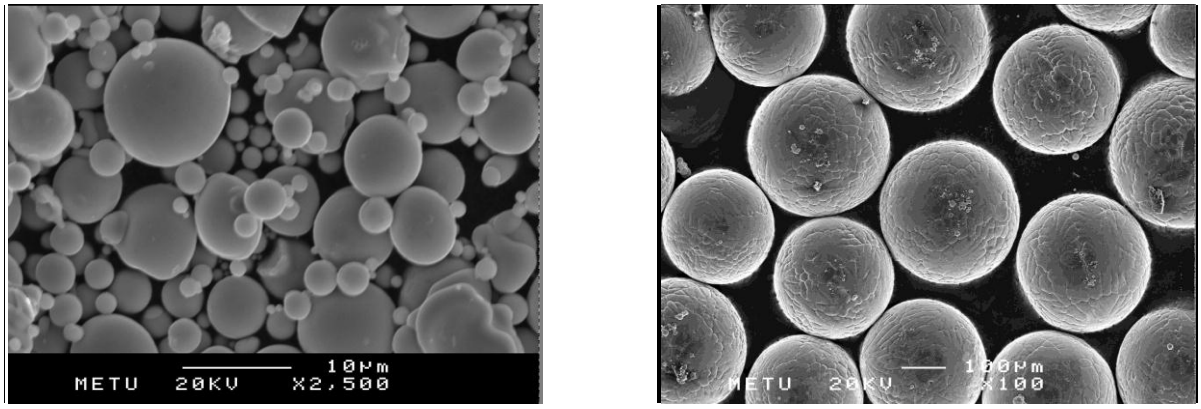
uygulanacak yükün miktarı akma dayancı ile belirlendiği için öncelikle yorulma ömrü tayin edilecek numunelerin basma testleri yapılmıştır. Her bir gözenek miktarı için üçer adet numune üzerinde basma testi yapılmış ve ortalamaları alınmıştır. Cihazlara ulaşım olanakları değerlendirilerek, hacimce %57-59 gözenek oranına sahip Ti6Al4V numunelerin basma testleri yorulma testlerinin de yapıldığı 250 kN kapasiteli Dartec M9500 mekanik test cihazı ile %49-52 ve %63-66 gözeneklilikteki numunelerin basma testleri ise 100 kN kapasiteli Instron 5582 mekanik test cihazı ile yapılmıştır. Her iki sistemde de basma testi, uzama miktarı 0,1 mm/dk hızda sabit tutularak uzama değerlerine karşılık yük değerlerinin ölçülmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Yorulma testleri ise gözenekli TiNi numunelerinkine benzer şekilde çelik çubuklar yardımıyla basma-basma tipinde ve 0,5 $\sigma_{akma} \leq \sigma_{max} \leq \sigma_{akma}$ aralığında uygulanmıştır. Gerilim oranı sabit (0,1) tutularak uygulanan testler uzama kontrollü olarak yapılmış ve frekans olarak 5 Hz seçilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

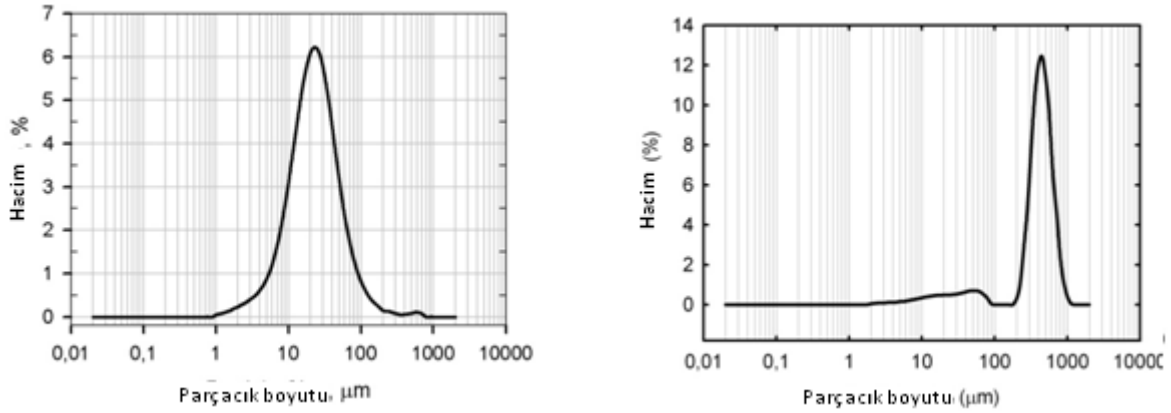
4.1. Gözenekli TiNi Üretim ve Karakterizasyon Çalışmalarının Bulguları

Hem üretim parametrelerinin optimizasyonu hem de gözenekli TiNi malzemelerin ilk karakterizasyon çalışmaları, argon gazı altında atomize edilerek üretilmiş Ti-50,6 at.%Ni ortalama kompozisyona sahip toz ile yapılmıştır. Boşluk yapıcı olarak kullanılan Mg tozu ile Ti-50,6 at.%Ni tozun taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 7'de verilmektedir. Yapılan parçacık boyut dağılımı analizi sonucunda hem TiNi hem de Mg tozlarının Gaussian (log-normal) dağılımı sergilediği gözlenmiştir (Şekil 8).



(a) **(b)**

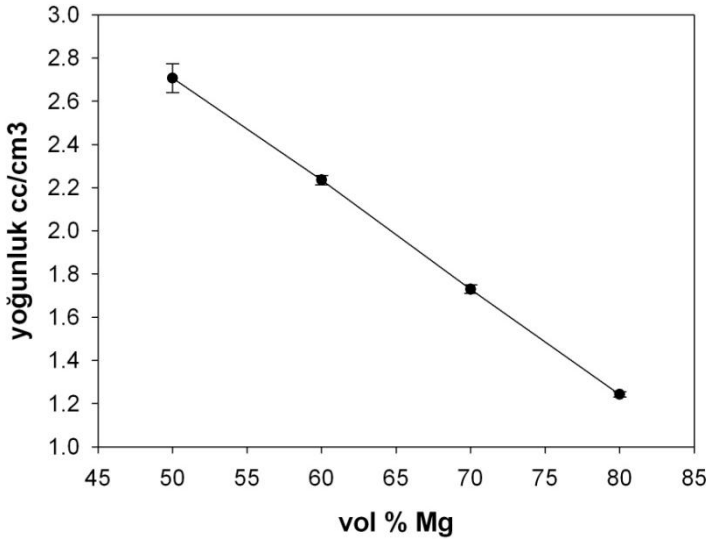
Şekil 7. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri: (a) TiNi alaşım tozu, (b) Mg tozu



(a) **(b)**

Şekil 8. Parçacık toz boyutu dağılımı grafikleri: (a) TiNi tozu, (b) Mg tozu

1100°C sıcaklıkta 1 saat sinterlenerek üretilen TiNi numunelere Arşimet yöntemi kullanılarak yapılan yoğunluk analizi sonucunda artan magnezyum miktarıyla yoğunluğun doğrusal olarak düştüğü gözlenmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. Numune yoğunluğunun eklenen magnezyum miktarı ile değişimi

Üretilen tüm numunelerde toplam gözenekliliğin eklenen Mg miktarından fazla olduğu görülmektedir. Bunun nedeni TiNi tozların içinde atomizasyon sırasında oluşan boşluklar ve yetersiz sinterlemeden kaynaklanan TiNi tozları arasındaki mikro boşluklardır. Tablo 1'de eklenen Mg miktarı ve sinterleme sonrası ölçülen gözenek miktarı verilmiştir. Görüldüğü üzere artan Mg miktarı ile toplam gözeneklilik artarken, yapıda bulunan mikro boşluklar azalmaktadır. Mg miktarı artarken TiNi tozu miktarı azalacağından, oluşan mikro boşlukların sayısı da azalacaktır. Clemex Vision görüntü analiz programı ile yapılan ölçümler ile, eklenen Mg miktarından bağımsız olarak, makro-gözenek boyutu 383 ± 130 μm, mikro-gözenek boyutu ise 4,3 ± 3,9 μm olarak ölçülmüştür.

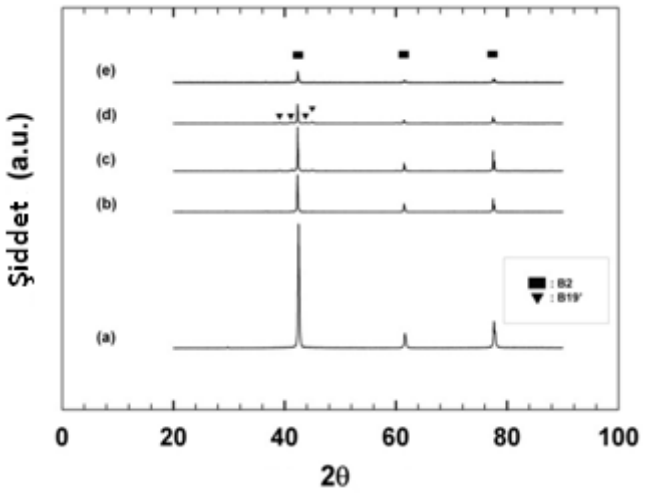
Tablo 1. Eklenen Mg miktarı ile gözenek oranının değişimi

Eklenen Mg (%, hacimce)	Toplam gözeneklilik (%, yoğunluk ölçümü)	Makro-gözeneklilik (%, optik)	Mikro-gözeneklilik (%, optik)
50	59	48	10
60	65	60	4
70	74	72	2
80	81	80	0,5

Sinterleme sonrası numunelerde elementel tozların kullanılması durumunda karşılaşılanın tersine şişme değil sınırlı oranda çekme gözlenmiştir. Artan gözeneklilik ile yükselen çekme

oranı % 81 gözenek içeren TiNi alaşımı için çapta % 3,5 ve yükseklikte %2,5'dan daha küçük olarak belirlenmiştir. Bu ölçümler sonrası uygulanan prosesin malzemenin son şeklinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı ve hassas toleranslara sahip parçaların üretiminde kullanılmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

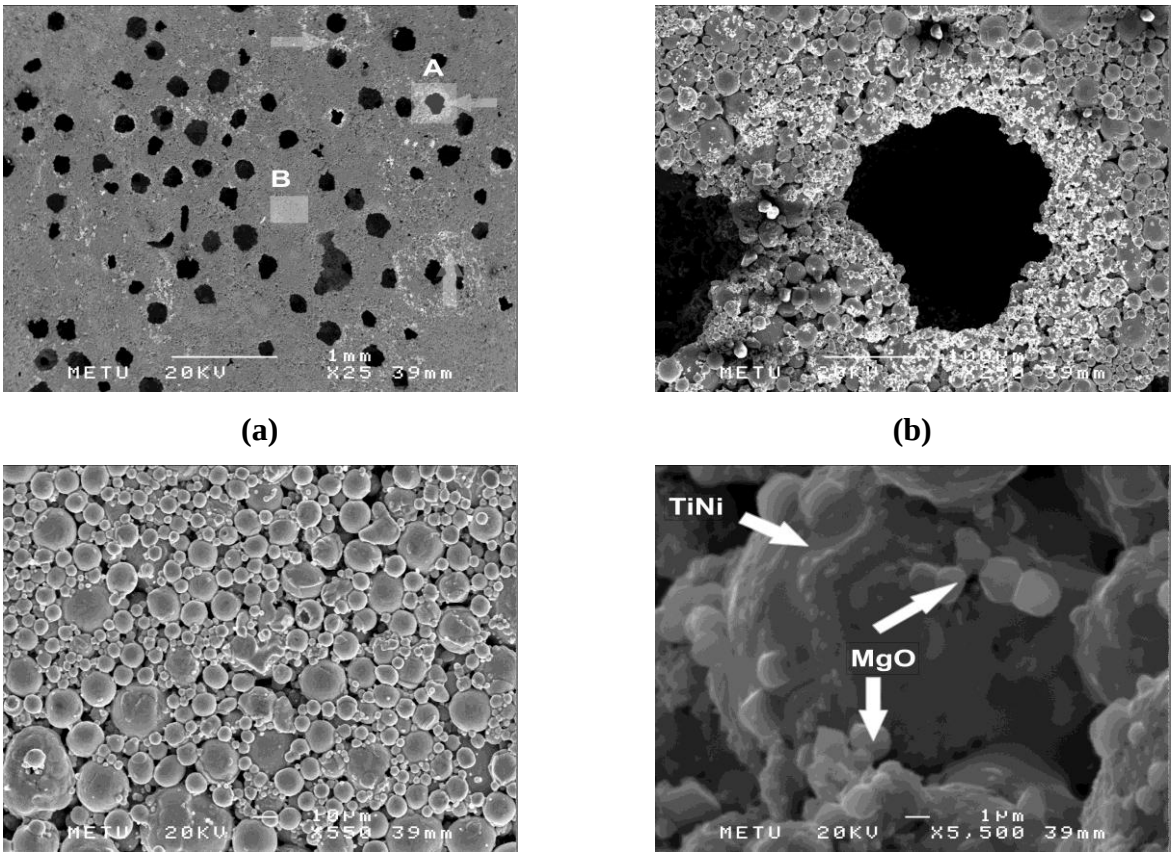
Ti-50,6 at%Ni toz ve üretilen gözenekli TiNi alaşımınlarının XRD analizleri sonucunda ise Şekil 10'dan görüleceği üzere kullanılan tozda sadece yüksek sıcaklık fazı olan östenit bulunurken, üretilen köpüklerde az da olsa B19' martensit fazına da rastlanmıştır.



Şekil 10. XRD sonuçları: (a) TiNi tozu, (b) %59, (c) %65, (d) %74, (e) %81 gözenekli TiNi köpük

XRD sonuçlarından numunelerin proses sırasında oksitlenmedikleri ya da karbür, nitrür ve hidrür oluşturmadıkları gözlemlenmiştir. Ayrıca beklenilenin aksine MgO fazına da rastlanılmamıştır. X-ışını difraktometresi az miktarda oluşan MgO fazını tespit etmekte yeterince hassas bir yöntem olmadığı için numuneler SEM'de incelenmiştir. İncelemeler sırasında mikroyapıya ve gözenek karakteristiklerine de bakılmıştır. Şekil 11'dan görüleceği üzere, numunelerde bir miktar MgO parçacıkları bulunduğu ve bunların daha çok makro-gözeneklerin çevresinde oluştukları gözlenmiştir. MgO'in nerdeyse hiç oluşmadığı temiz bölgeler Şekil 11 (c)'de verilmektedir. Sinterleme sonrası soğutma sırasında yoğunlaşma sonucu oluşan MgO parçacıklarının boyutları birkaç μm'yi geçmemektedir. Ayrıca ihtiyaç duyulması halinde MgO kalıntıları, numunenin seyreltik asit solüsyonuna tabi tutulması ile giderilebilmektedirler.

Her ne kadar alaşımlanmış toz kullanılsa da proses esnasında meydana gelebilecek oksitlenmeden dolayı ikincil fazların oluşması kaçınılmaz hale gelebilir. Bu yüzden TiNi sinterleme işlemleri yüksek kapasiteli vakum fırınlarında oksijen alıcı Ti parçacıklar kullanılarak yapılır. Ancak pratikte ulaşılabilen vakum şartlarında oksijen kısmi basıncını 10^{-8} atm seviyelerinin altına indirmek mümkün olmamaktadır. Alternatif olarak kullanılan yüksek saflıktaki Ar atmosferinde de oksijen miktarı aynı seviyelerde olmaktadır. TiNi'nin oksitlenme reaksiyonu gereğince TiNi'nin oksitlenmemesi için gereken minimum kısmi oksijen basıncı ise sinterleme sıcaklığı olan 1100°C için 5×10^{-25} atm olarak hesaplanmıştır.

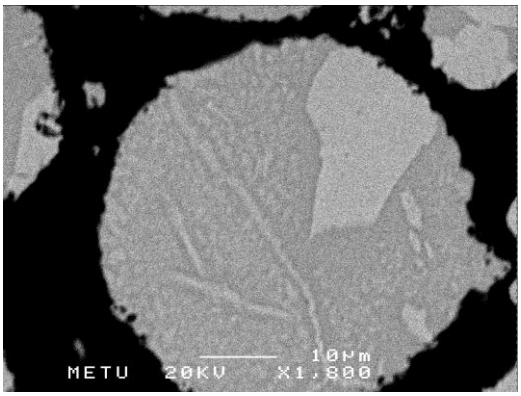


(a) **(b)**

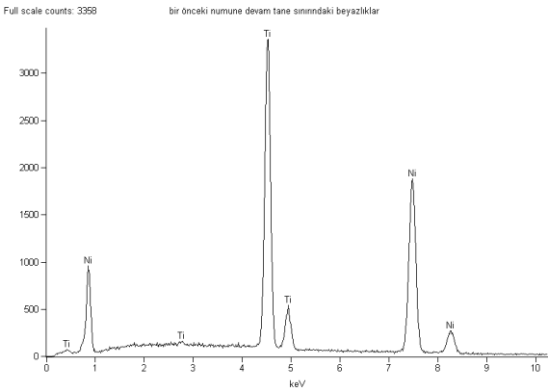
(c) **(d)**

Şekil 11. Kalıntı MgO parçalarının yoğun olarak toplandığı bir numuneden alınan SEM görüntüleri: (a) genel görünüş, (b) A bölgesi ve (c) B bölgesinin yüksek büyütmedeki görünüşleri, (d) A bölgesindeki makro-gözeneğin iç kısmı

Aynı sıcaklıkta, oksijen giderici olarak kullanılacak titanyum 5×10^{-27} ve magnezyum 10^{-34} atm'lik kısmi oksijen basıncı seviyelerine inmeyi olanaklı kılmaktadır. TiNi alaşımı içerisinde oksijen çözünürlüğü düşük sıcaklıklarda 450 ppm seviyesindedir. Oksijen miktarının daha fazla olması Ti_4Ni_2O fazının oluşmasına neden olur. Bu fazın oluşması esnasında Ti atomları Ni atomlarına oranla iki kat fazla tüketildiği için oluşacak nikelce zengin bölgelerde de Ti-Ni faz diagramı gereği olarak Ti_3Ni_4 ve $TiNi_3$ fazları oluşmaya başlayacaktır.

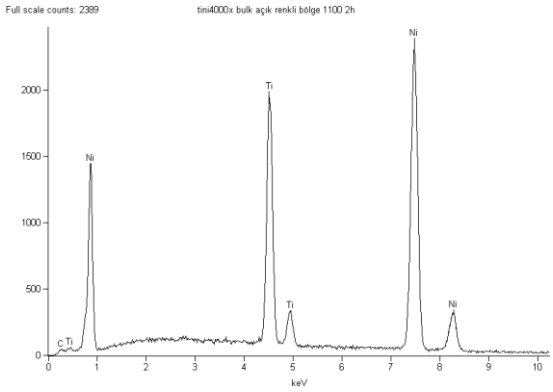


(a)



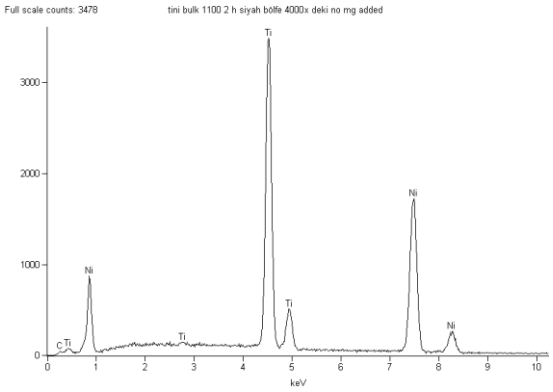
Element	*% Kütle*	*% Atom*
Ti	43,02	48,06
Ni	56,98	51,94

(b)



Element	*% Kütle*	*% Atom*
Ti	24,04	27,95
Ni	75,96	72,05

(c)

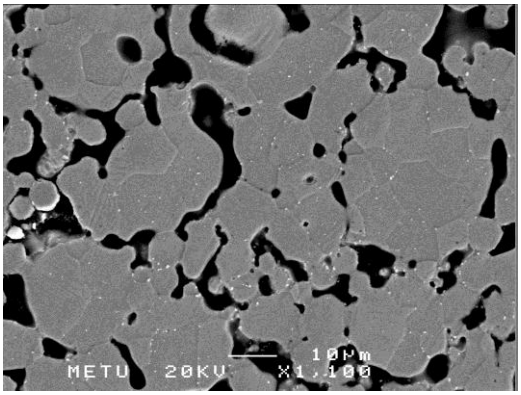


Element	*% Kütle*	*% Atom*
Ti	40,34	45,32
Ni	59,66	54,68

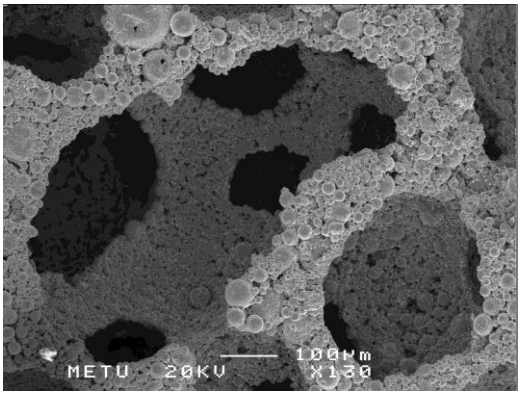
(d)

Şekil 12. Oksijen tutucu olarak Ti parçacıklarının kullanıldığı Mg içermeyen sinterlenmiş numuneler: (a) Sinterlenmiş TiNi tozunun SEM görüntüsü. EDS analizi sonuçları: (b) Koyu renkli alan (TiNi), (c) Açık renkli geniş bölge ($TiNi_3$), (d) Açık renkli uzun ince kısımlar (Ti_3Ni_4)

Oksitlenme ve buna bağlı ikincil faz oluşumunda, oksijen tutucu olarak kullanılan Ti parçacıklarının oksijen gidermedeki etkisini görmek için Mg içermeyen numuneler sinterlenmiş ve elektron geri saçılımı yöntemi (BSE) ile yapılan SEM incelemeleri ve alınan enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizleri sonucunda ikincil fazların oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 12). Oksijen giderici olarak kullanılacak titanyum parçacıklarının kinetik nedenlerden dolayı teorik oksijen kısmi basıncını sağlayamadığı ve pratikte TiNi oksitlenmesini tam olarak engelleyemediği görülmüştür. Üretilen TiNi köpük malzemelerinde ise magnezyumun koruyucu etkisiyle oksitlenme sonucu ortaya çıkan herhangi bir ikincil faza rastlanılmamıştır (Şekil 13). Mg tozunun sinterleme esnasında TiNi tozlarının yüzeyindeki mevcut oksitleri de indirgediği gözlemlenmiştir.

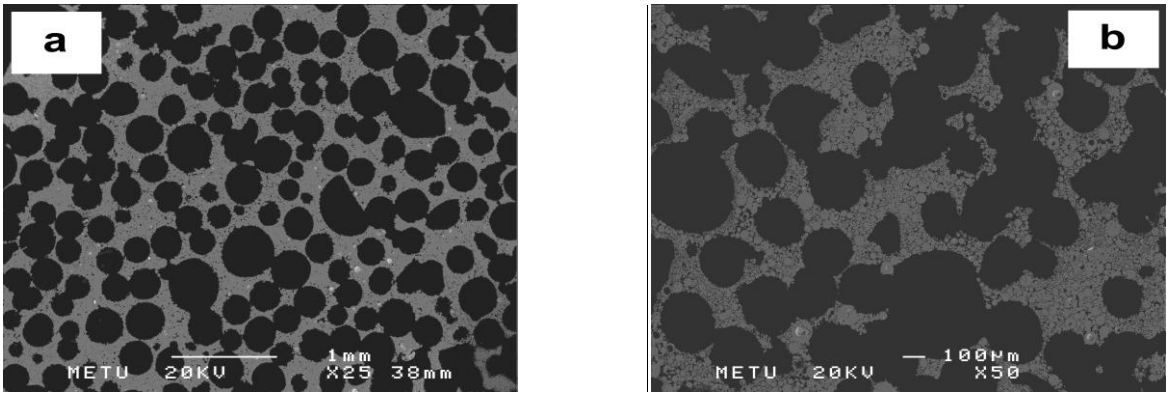


Şekil 13. TiNi köpük içyapısı



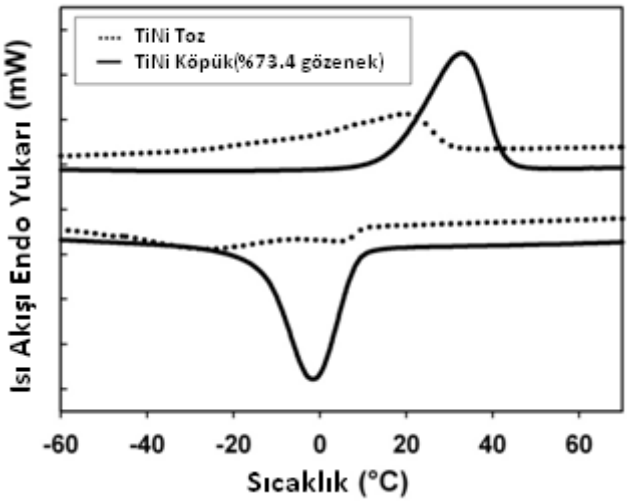
Şekil 14. Bağlantılı gözenekler (%74 gözenekli)

Şekil 13 ve 14'de % 74 gözenekli köpükte bütün makro-boşlukların birbirleriyle bağlantılı oldukları görülmektedir. % 65 gözenek içeren numunelerde de makro-boşluklar birbirleriyle doğrudan bağlantılı iken % 59 gözenekli numunede makro-boşlukların sadece kısmi olarak doğrudan bağlantılı oldukları gözlenmiştir. Bütün gözenekli numunelerde açık gözeneklilik oranı %96'dan fazladır. Bunun nedeni makro-gözeneklerin birbirleriyle doğrudan bağlantılı olmasalar bile mikro-gözenekler yoluyla bağlanmasıdır. Ayrıca Şekil 15'den de görüldüğü üzere gözenekler tamamen küresel şekilde olup yapı içerisinde homojen bir dağılım sergilemektedirler.



Şekil 15. % 74 gözenekli TiNi malzeme içerisinde gözenek dağılımları:
(a) Dikey, (b) Eksenel kesitler

Üretilen TiNi köpüklerin ve kullanılan TiNi tozunun DSC analizleri sonucunda Şekil 16'dan görüldüğü üzere TiNi tozu ısıtma ve soğutma esnasında geniş bir DSC dönüşüm tepesi vermiştir. Bu nedenle östenit başlangıç (A_s), martensit başlangıç (M_s) ve martensit bitiş (M_f) sıcaklıkları net olarak belirlenememiştir. Koruyucu gaz atmosferi altında atomize yöntemiyle üretilmiş olarak temin edilen bu tozlarda bileşim dağılımındaki düzensizliklerinin bu davranışa neden olduğu düşünülmektedir. Bilindiği üzere Ni içeriği dönüşüm sıcaklıkları üzerinde çok önemli bir etkendir ve %0,1'lik bir Ni değişimi 10-15°C'lik bir sapmaya neden olabilmektedir. Atomizasyon sonrası hızlı soğuma sırasında bu kompozisyon farklılıklarının olması son derece olağandır ve toz içerisinde farklı Ni içeren kısımlar farklı sıcaklıklarda faz dönüşümüne uğrayacaklardır. Soğutma sırasında meydana gelen ve DSC eğrisinde iki tepe oluşuyormuş gibi görünen davranışın temelinde de aynı nedenin bulunduğu tahmin edilmektedir. Nikelce zengin TiNi alaşımları Ti_3Ni_4 çökeltisi oluşturma yeteneğine sahiptirler ve oluşan bu çökeltiler östenit-martensit dönüşümü öncesinde R fazı olarak bilinen dönüşümü göstermektedirler. Fakat atomizasyon sonrası uygulanan soğutma hızı çok yüksek olduğundan Ti_3Ni_4 fazının oluşması mümkün değildir. O yüzden çok aşamalı gibi görünen bu dönüşümü R fazı oluşumuna bağlamak olası görülmemiştir.



Şekil 16. TiNi toz ve %74 gözenekli köpük için dönüşüm sıcaklıkları

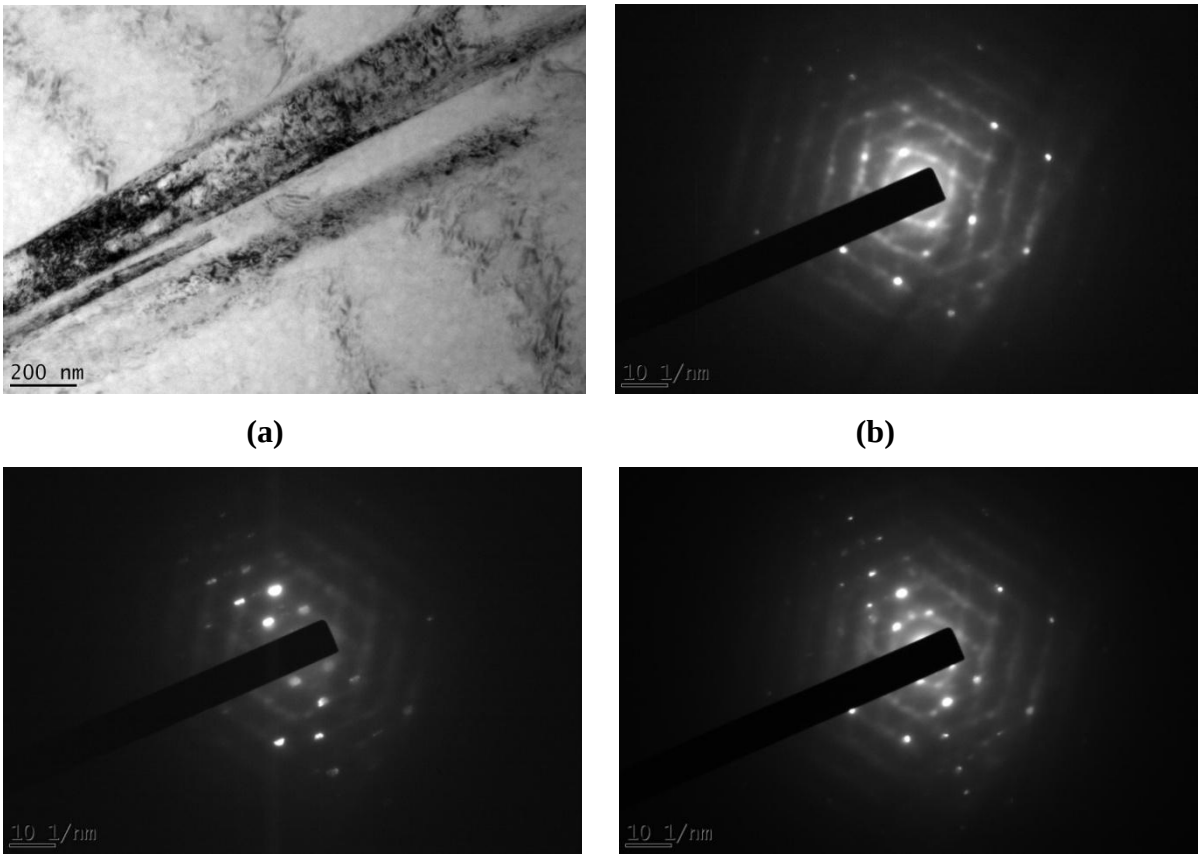
Öte yandan üretilen bütün köpükler hem ısıtma hem de soğutma sırasında tek bir DSC tepesi oluşturmuşlardır. Sinterleme süresince tozlar homojenleştiği için bu davranış değişikliğinin gözlendiği söylenebilir. Sinterleme sonrasında bütün dönüşüm sıcaklıklarının kullanılan toza göre bir miktar arttığı görülmüştür (Tablo 2). Bu nedenle, gerek XRD sonuçlarında ve gerekse SEM görüntülerinde martensit fazına az da olsa rastlanmıştır. Öte yandan, dönüşüm sıcaklıklarının gözenek miktarıyla önemli ölçüde değişmediği belirlenmiştir. Yüksek gözenekli olan numunelerdeki ufak artışın nedeni eklenen Mg miktarının fazla olmasından ve sinterleme sırasında daha iyi bir indirgeme sağlamasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 2. TiNi toz ve farklı gözeneklilikte köpüklerin dönüşüm sıcaklıkları

Gözenek (%)	M_s (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)
TiNi toz halinde	10,2	-52,8	-10,5	30,2
59	4,6	-38,4	19,5	34,3
65	5,1	-31,8	16,1	35,1
73	8,6	-15,4	18,2	43,4
80	13.5	-28,7	17,4	40,1

TiNi ve Ti6Al4V alaşımlarına ilişkin geçirimli elektron mikroskop çalışmalarının çıktıları, benzer emek ve süreler ayrılmasına karşın DSC ve mekanik özellik araştırmalarına oranla

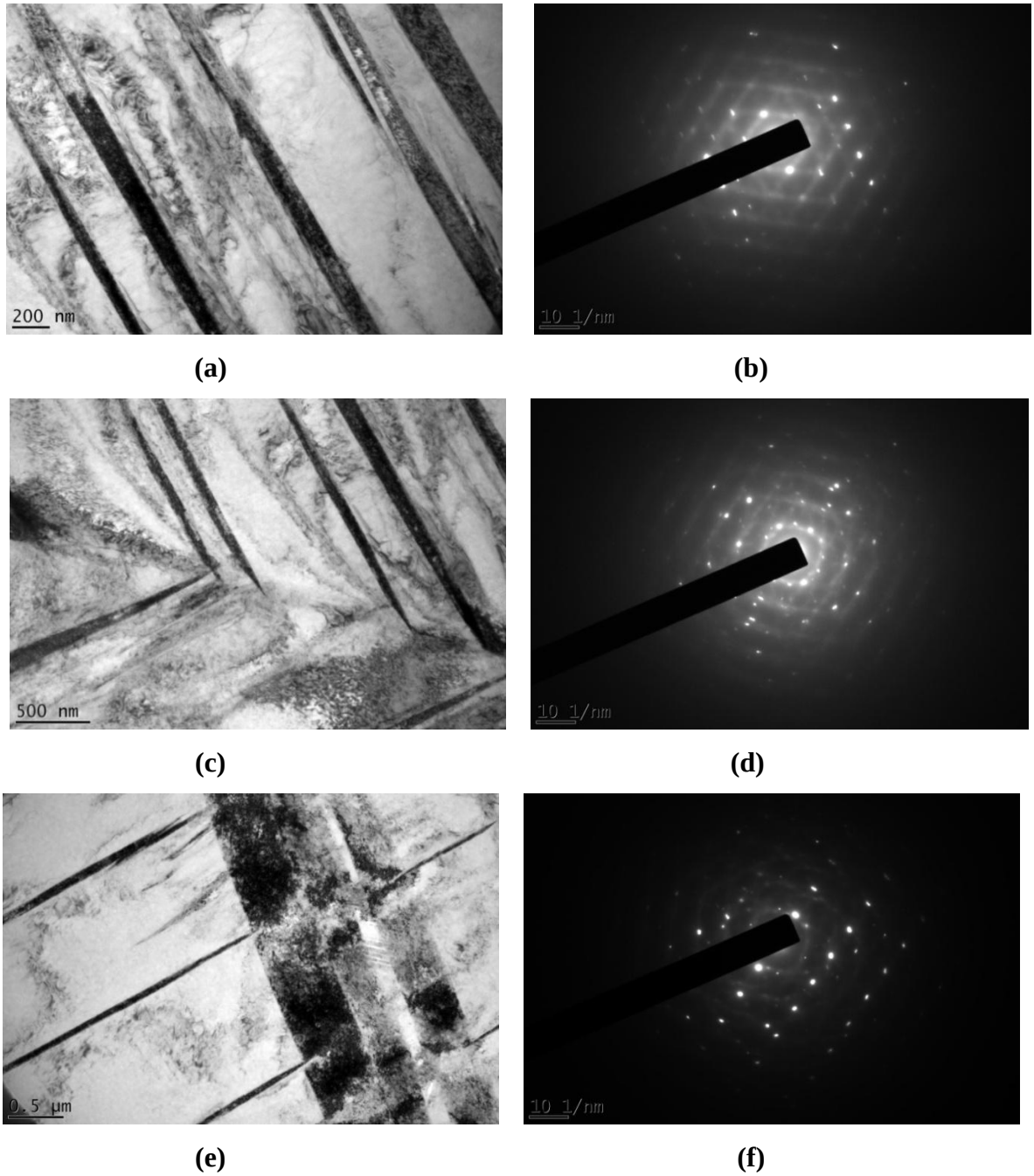
sınırlı kalmıştır. Elektroparlatma yöntemiyle hazırlanmış hacimli Ti-50,8 at.%Ni örneklerine ilişkin karakteristik mikroyapılar Şekil 17 ve 18'de sunulmaktadır. Hacimli malzemelerde B19' kristal yapıdaki martensit fazının B2 kristal yapıdaki ana faz içinde düz plakalar veya mızrak ucu morfolojilerinde ve çok farklı kalınlıklarda bulunduğu gözlemlenmiştir. Normal şartlarda Ti-50,8 at.%Ni kompozisyonlu bu alaşımda sadece γ ana fazı beklenirken martensit fazı oluşumu kullanılan örneklerin sıcak şekillendirilmiş olmasına bağlanabilir.



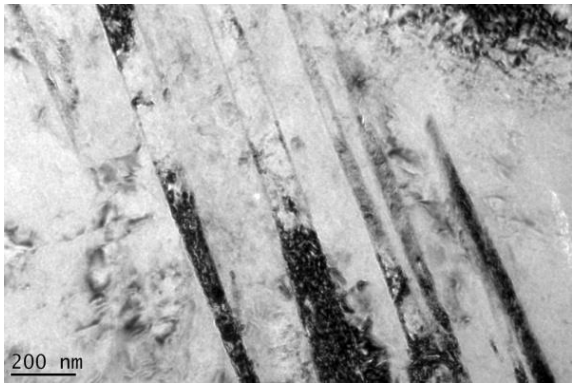
(a) **(b)**

(c) **(d)**

Şekil 17. Elektroparlatma yöntemiyle hazırlanmış hacimli TiNi alaşımında anayapı-martensit oryantasyon ilişkisini gösteren geçirimli electron mikroskop görüntüsü ve ilişkin kırınım örgeleri: (a) Martensit ve ana fazın birlikte Aydınlık Alan görüntüsü, (b) Ana faza ait [110] zon kırınım örgesi, (c) Martensit fazına ait [0001] zon kırınım örgesi, (d) Martensit ve ana fazdan birlikte alınan kırınım örgesi



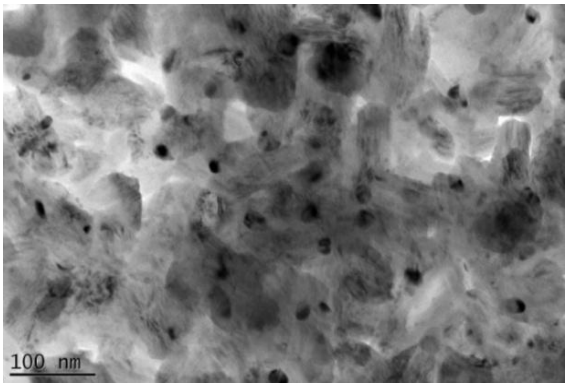
Şekil 18. Hacimli TiNi alaşım örneklerinden karakteristik geçirimli electron mikroskop görüntüleri: (a, b) Çoklu martensit plakalarını gösteren Aydınlık Alan görüntüsü ve ilişkin kırınım örgesi; (c, d) İki farklı oryantasyonda çoklu martensit plakalarını gösteren Aydınlık Alan görüntüsü ve ilişkin kırınım örgesi; (e, f) Çok farklı kalınlıklardaki martensit plakalarının birlikte görüntülendiği bir aydınlık alan görüntüsü ve ilişkin kırınım örgesi

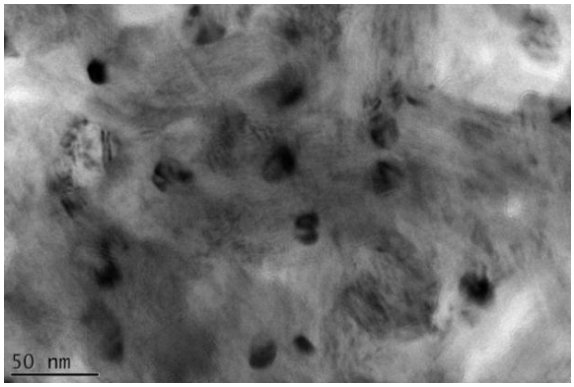


(g) **(h)**

Şekil 18 (Devamı). Hacimli TiNi alaşım örneklerinden karakteristik geçirimli electron mikroskop görüntüleri: (g, h) Değişik bölgelerden alınmış farklı dağılım ve morfolojide martensit plakalarının Aydınlık Alan görüntüleri

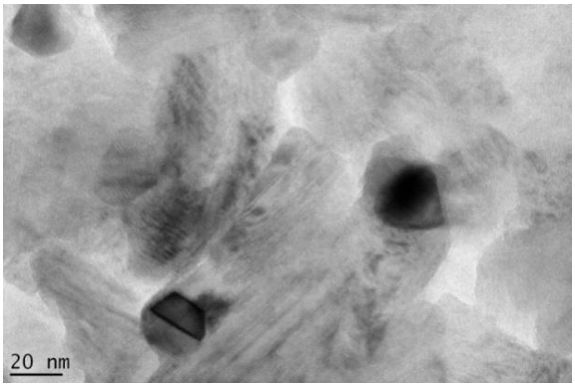
Şekil 19 gözenekli TiNi alaşımlarda rastlanan karakteristik geçirimli elektron mikroskop görüntülerinden örnekler vermektedir. Hacimli malzemelerden tümüyle farklı olarak gözenekli malzemelerin iyon inceltme işlemi sonrasında önemli oranda amorflaştığı ve 10-20 nm çapında kristal bölgelerin sadece yerel olarak (fotoğraflarda siyah renkte görülmekte olan bölgeler) kaldığı gözlenmiştir. Gözenekli malzemelerdeki bu yerel kristal bölgelerin kırınım analizi başarılı olmamış, bunların γ ana fazı olabileceği gibi daha az olası olsa da sinterleme süreci kalıntısı olan MgO parçacıkları da olabileceği kanısına varılmıştır.

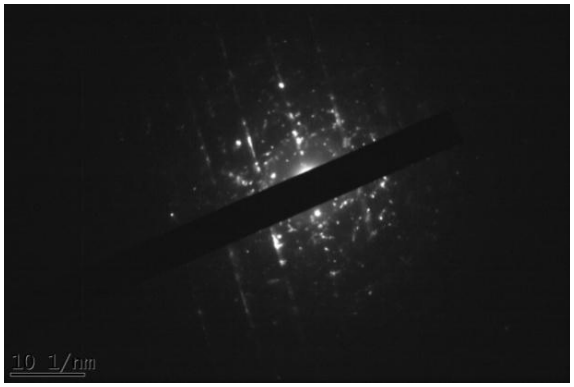




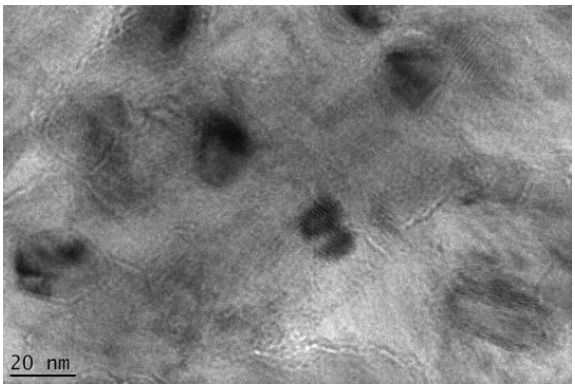
(a) **(b)**

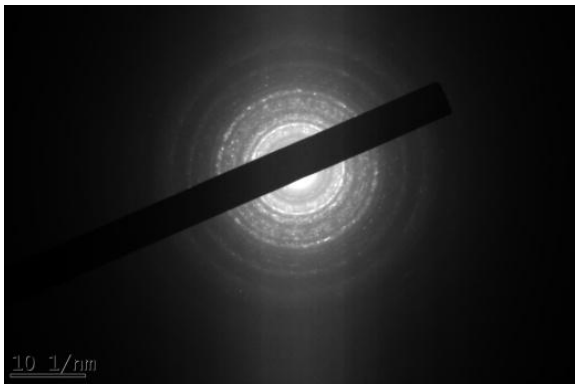
Şekil 19. İyon incelticiyle hazırlanmış gözenekli TiNi malzemenin çeşitli Aydınlık Alan görüntüleri





(c) **(d)**



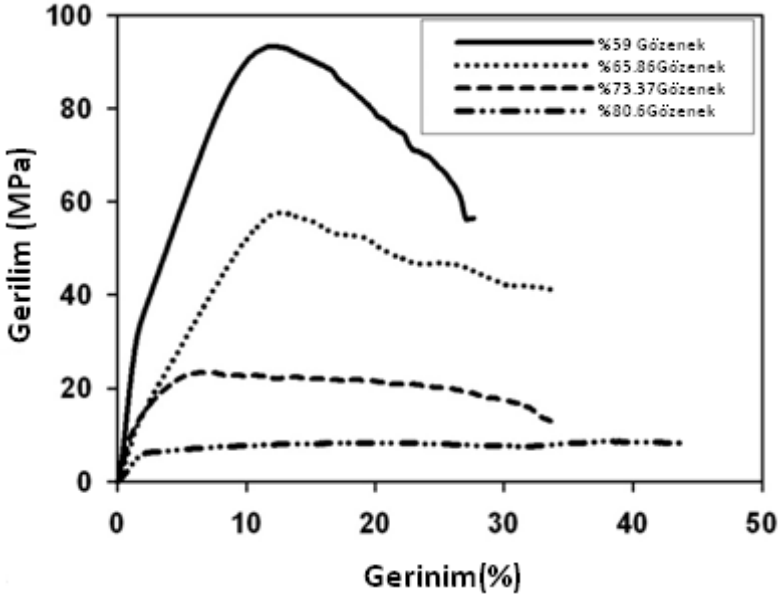


(e) **(f)**

Şekil 19 (Devamı). İyon incelticiyle hazırlanmış gözenekli TiNi malzemenin karakteristik geçirimli elektron mikroskop görüntüleri: (c, e) Çeşitli Aydınlık Alan görüntüleri, (d) siyah kristalden dar seçilmiş alan açıklığı kullanarak elde edilmiş kırınım örgesi, (f) Çok sayıda kristalden geniş seçilmiş alan açıklığı kullanarak elde edilmiş kırınım örgesi

Mekanik karakterizasyon çalışmalarına ise oda sıcaklığında yapılan tek eksenli basma testleri ile başlanmış; bu sayede farklı gözenek oranlarına sahip numunelerin akma dayançları belirlenmiştir. Akma dayancı olarak verilen, literatürde de böyle anılan değer aslında östenit-martensit dönüşüm gerilimidir (stress to induce martensite) ve test sıcaklığına çok hassastır. Bu noktadan sonra gerçekleşen olgu dislokasyon deformasyonu değil, “stress induced transformation” olarak bilinen faz dönüşümü sonucu martensit oluşumundan kaynaklanan yönlenmiş boyutsal değişimdir. En önemlisi, bu noktadan sonra oluşan deformasyon, akma noktası terimi ile ifade edildiği gibi geri dönüşümsüz bir deformasyon değil, martensit akma noktasına ulaşmadan yükleme durdurulduğunda önemli bir kısmı geri kazanılacak olan ve doğrusal olmayan elastik gerinimdir. Bu nokta süperelastisite deneyleri açısından son derece önemlidir. Şekil 20’de verilen gerilim-gerinim grafiklerinden elde edilen elastik sabit, akma

mukavemeti ve maksimum basma mukavemeti değerleri Tablo 3'de verilmiştir. Süngerimsi kemiğin mekanik özellikleri de karşılaştırma amacıyla tabloda yer almaktadır. Mekanik özelliklerin düşük olmasının nedeni yetersiz sinterlenmeden kaynaklanmaktadır. Bütün köpükler iyi derecede süneklik gösterirken sadece % 59 gözenek içeren TiNi köpük, biomedikal amaçlı uygulamalar için yeterli mukavemet değerlerini sağlamıştır.



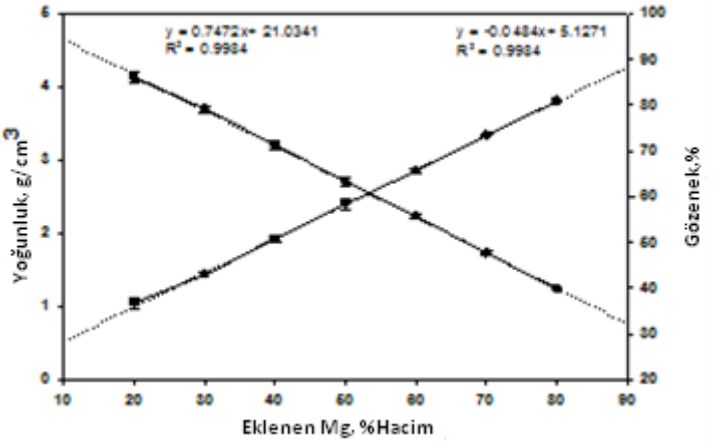
Şekil 20. Çeşitli gözeneklilik oranlarına sahip TiNi köpüklerin gerilim gerinim eğrileri

Tablo 3. Gözenekliliğin mekanik özelliklere etkisi. E: Elastik sabit, σ_o: Akma dayancı, σ_{max}: Maksimum basma dayancı

Gözenek (%)	E (GPa)	σ_o (MPa)	σ_{max} (MPa)
59	6,28±2,68	22,85±8,5	88,83±4,21
65	3,04±0,60	13,87±3,11	44,91±10,37
73	2,60±0,88	8,20±3,03	21,41±2,4
80	1,00±0,44	4,91±1,81	7,58±1,32
Süngerimsi kemik	1,08±0,86	15,20±8,0	25,00±8,1

Bu nedenle daha yüksek mukavemete sahip numuneler üretmek için eklenen magnezyum miktarı düşürülmüş ve hacimce %20, 30 ve 40 Mg içeren numuneler üretilmiştir. Şekil 21'den görüleceği üzere düşük gözenek miktarları için de yoğunluğun düşen magnezyum miktarıyla

doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Makro-gözenek boyutu ise eklenen Mg miktarından bağımsız olarak daha az gözenekli numunelerde de değişme göstermemiş ve 380 ± 130 µm olarak belirlenmiştir.



Şekil 21. Numune yoğunluğunun ve gözenek miktarının eklenen magnezyum miktarı ile değişimi (1100ºC'de 1 saat sinterleme için)

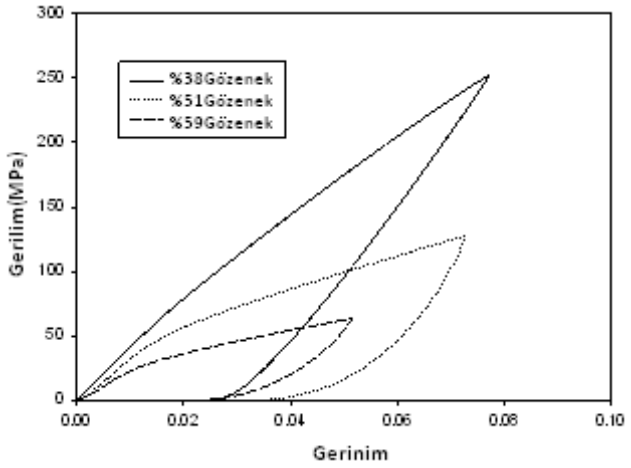
Düşük gözenek miktarına sahip numunelerin dönüşüm sıcaklıklarında da yüksek gözenkli numunelerinkine benzer bir değişim görülmüştür. Sözekonusu numuneler, hacimce %59 gözeneğe sahip numuneler gibi biyouygulamalar için gerekli mekanik dayancı sağladıkları için süperelastik davranışın karakterizasyonunda kullanılmıştır.

Tablo 4. Gözenekli TiNi alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları

Eklenen Mg (%, hacimce)	Gözeneklilik (%)	Dönüşüm sıcaklıkları (^oC)			
		M_s	M_f	A_s	A_f
20	38	17	-28	12	42
30	43	6	-34	21	36
40	51	15	-37	15	40

Şekil 22 farklı gözenek oranlarına sahip TiNi alaşımlarının oda sıcaklığındaki gerilim-gerinim davranışlarını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere mukavemet, elastik sabit ve martensit oluşturmak için gereken kritik gerilim artan gözenek miktarıyla azalmaktadır. Ayrıca süperelastisite mekanizmasıyla geri kazanılabilen gerinim miktarı da gözenek

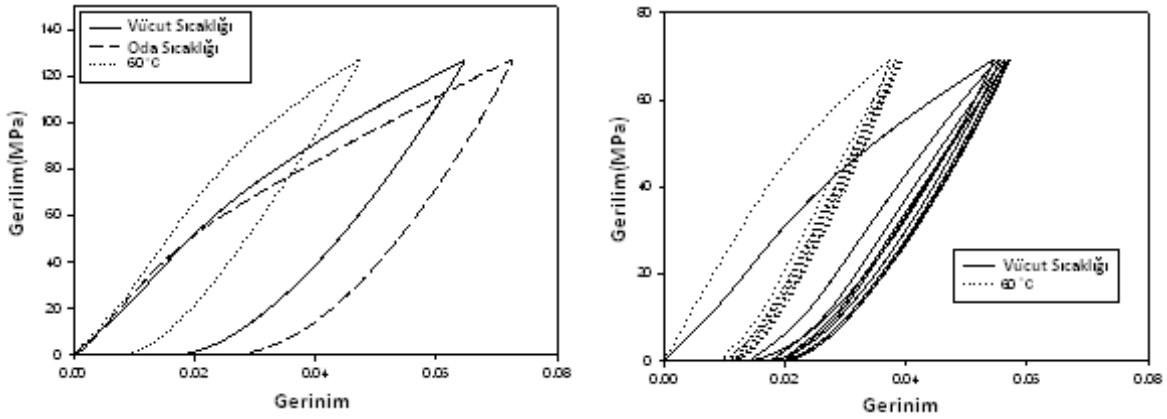
miktarının artışına bağlı olarak düşüş sergilemektedir. Örnek olarak %38 gözenekli TiNi alaşımında, %7,7'lik bir gerinim uygulandıktan sonra sadece %2,7'lik bir kalıntı gerinim kalmaktadır. Öte yandan daha fazla gözeneğe sahip (%51) numune ise benzer bir gerinime kadar (%7,2) deforme edildikten sonra geri dönemeyen kalıcı gerinim miktarı %3,75 düzeyindedir.



Şekil 22. Farklı gözeneklilikteki TiNi alaşımlarının oda sıcaklığındaki gerilim-gerinim eğrileri

Şekil 22'den süperelastik gerinim kazanımının tam olmaması da açıkça gözlenmektedir. Bunun nedeni test sıcaklığının östenit bitiş sıcaklığından daha düşük olması veya geri dönüşümü mümkün olmayan plastik deformasyonun martensitik dönüşüme eşlik etmesi olabilir. Her iki etki aynı anda da görülebilir. Tam bir süperelastik döngünün gerçekleşebilmesi için iki temel unsurun karşılanması gerekmektedir. İlk olarak deformasyon yalnızca martensitik dönüşümle gerçekleşmeli dislokasyon hareketi ile meydana gelen kayma mekanizması aktif olmamalıdır. Bunun sağlanabilmesi için kritik kayma gerilimi, martensitik dönüşüm için gereken kritik gerilimden daha yüksek olmalıdır. İkinci olarak test sıcaklığı malzemenin östenit bitiş sıcaklığından daha yüksek olmalıdır. Bu şart sağlanmazsa oluşan martensit fazı test sıcaklığında stabil olacağından yükün kaldırılmasıyla birlikte östenit fazına dönmeyecektir. Deformasyon sırasında dönüşüm sıcaklıklarının artması da bilinen bir gerçektir. Bu sıcaklık artışını telafi etmek için genellikle süperelastisite testleri östenit bitiş sıcaklığının 10-20 ^{o}C üzerindeki bir sıcaklıkta yapılırlar ve en iyi şekil geri kazanımı (tam bir süperelastik döngü) bu sıcaklıklarda sağlanır. M_d diye tanımlanan ve üzerindeki sıcaklıklarda gerilim ile martensit oluşturmanın mümkün olmadığı maksimum bir sıcaklık vardır. Her ne

kadar bu sıcaklığa kadar süperelastisite mümkün olsa da tam bir süperelastik döngü dar bir sıcaklık aralığında elde edilebilir. Çünkü artan sıcaklıkla birlikte martensitik dönüşüm için gereken gerilim artmakta iken dislokasyon hareketi için gereken gerilim azalmaktadır.



(a) **(b)**

Şekil 23. Sıcaklığın süperelastisite ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi: (a) %51 gözenekli TiNi alaşımının gerilim-gerinim eğrileri, (b) %59 gözenekli TiNi alaşımının gerilim döngülerinin etkisinin de gösterildiği gerilim-gerinim eğrileri

İki farklı gözenek oranına sahip numunelere farklı sıcaklıklarda yapılan testler (Şekil 23) sonucunda dayanç, young moduli ve martensit oluşturmak için gereken kritik gerilim değerleri artan sıcaklıkla birlikte artış göstermiştir. Aynı numunelere ait geri kazanılamayan gerinim değerleri ise Tablo 5'den görüleceği üzere sıcaklık artışına bağlı olarak düşüş sergilemiştir. Şekil 23 ve Tablo 5 birlikte analiz edilirse geri kazanılamayan gerinimlerin kritik kayma gerilim değerinin düşük olmasından kaynaklandığı görülecektir. Östenit bitiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda yapılan testlerde bile kalıntı gerinimlerin olması bu sonucu desteklemektedir. Oda sıcaklığı ya da vücut sıcaklığında test edilen numuneler daha sonra östenit bitiş sıcaklıklarının üzerine ısıtıldıklarında bir miktar gerinimi daha kazandıkları tespit edilmiştir. Yine de bir miktar gerinim mutlaka kalmıştır. Örneğin %51 gözenekli numunede oda sıcaklığındaki yükleme-boşaltma adımlarından sonra kalan %3,75'lik gerinim, numune östenit sıcaklığının üzerine ısıtıldığında %1,8'e düşmüştür. Bu bulgular ışığında martensitik dönüşümün yanısıra dislokasyon kayması mekanizmasının da aktif olduğunu söyleyebiliriz.

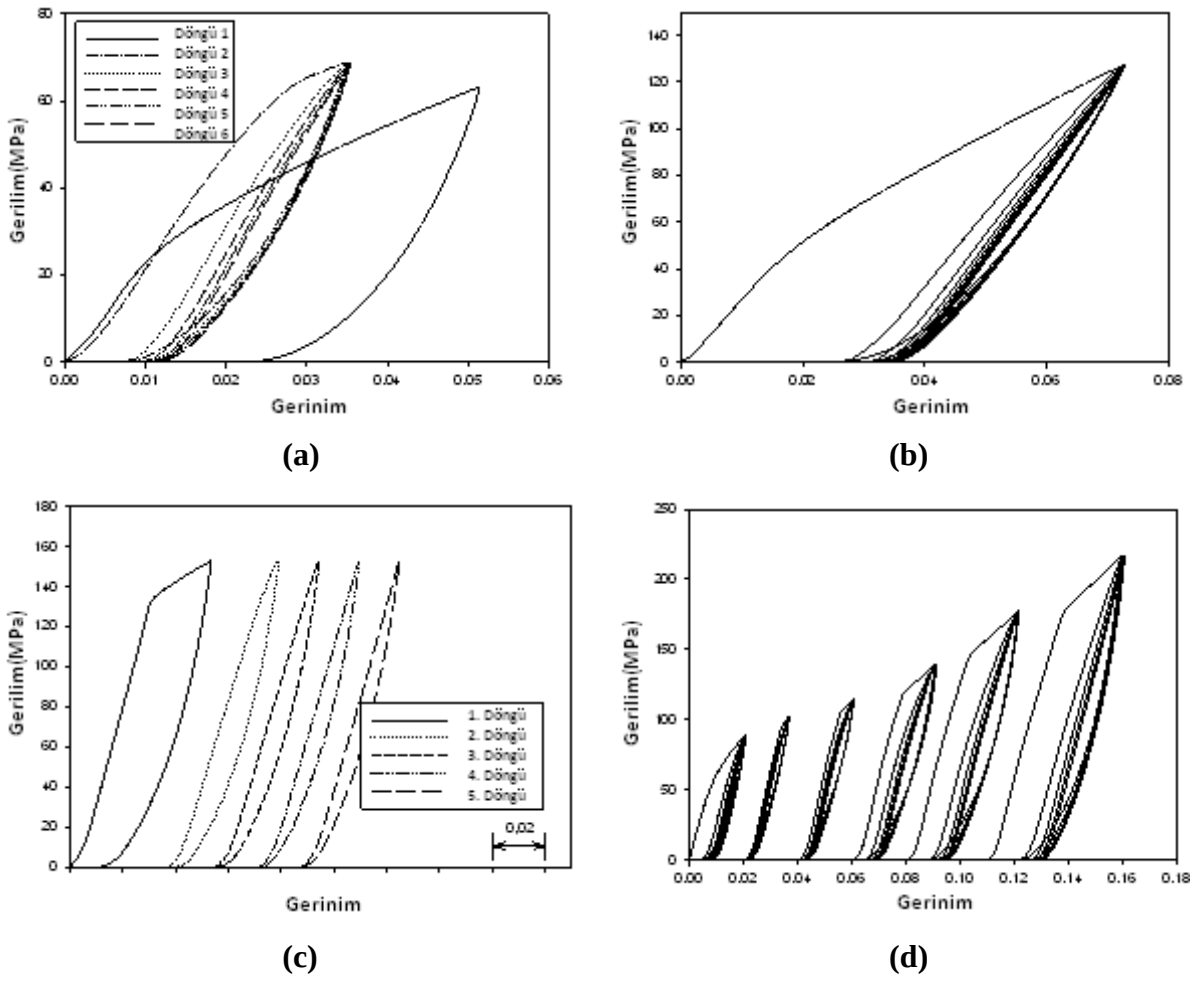
Tablo 5. İki farklı gözeneğe sahip gözenekli TiNi alaşımlarının farklı sıcaklıklarda kazanılmayan gerinim miktarları

Gözeneklilik (%)	Geri kazanılmayan gerinim (%)		
	Oda sıcaklığı	Vücut sıcaklığı	$T>A_f$ (60 ^oC)
51	42	32	22
59	51	31	26

Oda sıcaklığında sabit gerilim altında yapılan döngüsel yükleme ve boşaltma testlerinin süperelastisite üzerindeki etkileri Şekil 23 ve 24'de görülmektedir. Kalıntı gerinim miktarında artan döngü sayısıyla birlikte bir düşüş gözlenmiştir ve 5. döngü sonunda Şekil 24(d)'den de görüleceği üzere kalıntı gerinim miktarı sıfıra inmiştir. Bu tespit farklı gözeneklere sahip TiNi alaşımlarının hepsi için geçerlidir. 4 ya da 5. döngünün sonunda geri kazanılamayan gerinim olmamıştır. Östenit bitiş sıcaklığının üzerinde yapılan deneylerde ise 2. döngüde kalıntı gerinime rastlanılmamıştır (Şekil 23(b)). %43 gözeneğe sahip TiNi alaşımına 6 farklı gerilim değerinde uygulanan süperelastisite testlerinin gerilim–gerinim eğrileri Şekil 24(d)'de verilmektedir. Testler ilk gerilim değeri için 10 döngü, sonrakilerde 5 döngü olmak üzere yapılmıştır. İlk döngüden sonra yapılan ikinci yükleme esnasında doğrusal bir deformasyon davranışı gözlenmektedir. Bu davranış, gerilim miktarı bir önceki testte uygulanan değere gelene kadar devam etmekte, bu noktadan sonra ise yine ilk döngüdeki deformasyon davranışı görülmektedir.

Gözenekli TiNi alaşımlarının basma ve süperelastisite davranışı hacimli (gözenek içermeyen) TiNi alaşımlarınınkinden bariz bir şekilde farklılık göstermektedir. Hacimli TiNi alaşımları optimum şartlarda üretilip gerekli termomekanik işlemlere tabi tutulduğunda belirli gerilim değerlerinde tam bir süperelastik döngü davranışı sergilerler. Fakat çekme esnasında hem ileri (östenitten martensite) hem de geri (martensitten östenite) yönde olan dönüşümler neredeyse sabit ya da çok az eğimli gerilimlerde gerçekleşirken basma durumunda bu eğim artmaktadır. Farklı yönlenmelere sahip olan taneler çekme testinde çekme yönü doğrultusunda dizilirlerken bunu basma testinde yapamamaktadırlar. Ayrıca basma testi gerçekte tek eksenli değildir. Artan gerinimle birlikte diğer yöndeki gerilim tensörlerinin de oluşması kaçınılmazdır. Hacimli alaşımların basma testinde bile karşılaşılan bu sorunlar, söz konusu gözenekli malzemeler olduğunda daha da ciddiyet kazanmaktadırlar. Çünkü gözenekli

malzemelerde uygulanan yükü hücre duvarları taşımaktadır. Bu çalışmadaki gibi kısmi sinterleme ile üretilen ve makro gözeneklerin yanında mikro gözenekler de içeren alaşımlarda, uygulanan yükün büyük kısmı sinterleme boyunları tarafından taşınmaktadır. Yapı içerisinde farklı boyut, şekil ve yönlenmelere sahip bir çok sinterleme boynu mevcuttur. Uygulanan yük her ne kadar aynı olsa da sinterleme boyunları kaçınılmaz olarak farklı gerilimlere maruz kalacaktır. Sonuç olarak da her bir boyun farklı zamanlarda martensitik ya da östenitik dönüşüme uğrayacaklardır. Aynı şekilde plastik deformasyon da farklı zamanlarda geçekleşecektir. Bu yüzden deformasyon hemen hemen sabit bir gerilim seviyesi yerine gittikçe artan gerilimlerde gerçekleşmektedir.



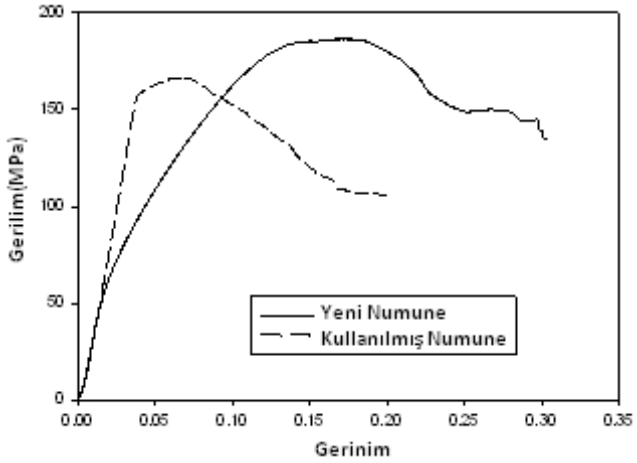
Şekil 24. Sabit gerilimde yapılan döngüsel yükleme ve boşaltmaların gözenekli TiNi alaşımının süperelastisite özellikleri üzerindeki etkisini gösteren gerilim-gerinim eğrileri: (a) %59 gözenekli, (b) %51 gözenekli, 5 döngü 125 MPa'da, (c) %51 gözenekli, 5 döngü 150 MPa'da, (d) %43 gözenekli, artan gerilimlerde döngüler

Bu şartlarda, yükleme esnasında martensitik dönüşümlerin başlaması için gereken kritik gerilim de aynı şekilde sabit olamaz. Aslında sabittir ama herbir boyun bu kritik gerilime test sürecinde faklı zamanlarda ya da diğer bir deyişle farklı toplam gerilim değerlerinde ulaşır. Bu yüzden elastik deformasyon bölgesinde dahi martensitik dönüşümler ya da plastik deformasyon meydana gelebilir. Süperelastik gözenekli TiNi alaşımlarının elastik sabitlerinin düşük olmasının nedeni de böyle açıklanabilir. Gözlenebilen ya da %0,2 off-set metoduyla bulunabilecek kritik gerilime ulaşıldığında ilk yüklemede doğrusallıktan sapma görülmektedir. Bu gerilimden itibaren plastik deformasyon ciddi bir biçimde artmaktadır. Aynı gerilim değerine yeniden yükleme yapıldığında ise ilk yüklemede plastik deformasyona uğrayan bölgelerde yeni dislokasyon hareketleri olmamakta ve deformasyon sadece elastik deformasyon ve martensitik dönüşümler yolu ile gerçekleşmektedir. Bu yükleme esnasında neredeyse tamamı ile doğrusal bir gerilim-gerinim davranışının görünmesi plastik deformasyonun, ilk yüklemedeki doğrusallıktan sapmanın başladığı gerilimden itibaren gerçekleştiği tezini doğrulamaktadır. Böylelikle ikinci yükleme sonrasında gerinimin tamamen geri kazanılmaktadır. Elbette test sıcaklığının östenit bitiş sıcaklığından uygun miktarda yüksek olması ve martensit stabilizasyonunun (aşırı deformasyon nedeniyle) oluşmaması şartıyla.

Bio-implantasyon amacıyla kullanılabilecek gözenekli TiNi alaşımlarının mekanik özellikler açısından yüksek dayanç (%2 gerinimde en az 100 MPa) ve %8'lik gerinime yüklendikten sonra %2'den daha fazla gerinimi geri kazanması gibi temel önşartları yerine getirmeleri zorunluluğu vardır. Gerinim kazanım miktarı koşulunu üretilen bütün numuneler hiçbir işlem yapılmadan dahi yerine getirebilmektedirler. Yüksek dayanç koşulunu ise A_f sıcaklığıının üstüne çıkılmadıkça en yoğun numune bile ilk üretilmiş haliyle sağlayamamakla birlikte numunelere uygulanacak döngüsel eğitim sonucunda bu koşulu sağlamak mümkün olmakatadır.. Döngüsel eğitim sonucunda %38 ve %43 gözeneğe sahip alaşımlar bütün sıcaklıklarda gerekli koşulu sağlarken %51 gözenekli alaşım sadece östenit bitiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda bu gereği yerine getirebilmektedir. %59 gözenekli numunelerin maksimum dayancı 90 MPa civarında olduğu için sadece yüksek gözenekli kemik implantı olarak kullanımı uygundur.

Yapılan çalışmalar sonucunda alaşımların eğitilmesi (döngüsel yükleme-boşaltma) ile süperelastisite özelliklerinin iyileştirilmesinin yaşlandırmaya alternatif ucuz ve basit bir

yöntem olarak kullanılabileceği görülmüştür. Eğitim sonucu iyi bir doğrusal süperelastisite elde edilebilmektedir. %43 gözeneğe sahip numune 150 MPa'da 5 döngü ile eğitildiğinde %3,8 olan gerinimi tamamını son döngüde kazanabilmiştir. Eğitim sonrası doğrusal süperelastisitenin elde edilmesi ise hangi gerilimde istenilen geri kazanım miktarının elde edilebileceğinin kolaylıkla hesaplanabilmesini sağlamaktadır. Elastik sabit değerlerinde ise eğitim sonrası belirgin bir fark görülmemiştir.

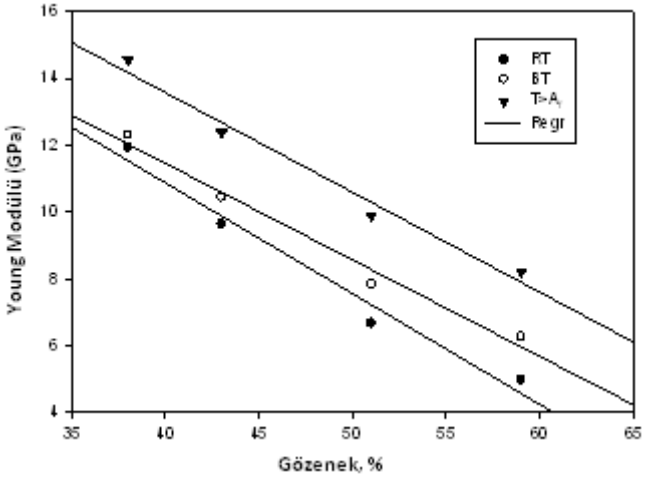


Şekil 25. Eğitim ya da ön gerilim vermenin basma mukavemeti ve kırılma gerinimi üzerine etkisi

Şekil 25, eğitim ya da bir başka deyişle ön gerinim vermenin mukavemet ve sünekliğe olan etkisini göstermektedir. Maksimum basma dayancı az bir miktar düşerken kırılma gerinimindeki düşme yarı yarıyadır. Eğitime maruz bırakılmayan %51 gözenek oranına sahip bir numunede ilk çatlak %15 gerinimde oluşurken, 150 MPa'da 21.döngüde kırılan numunedeki ilk çatlak %7'ye yakın bir gerinimde ortaya çıkmıştır.

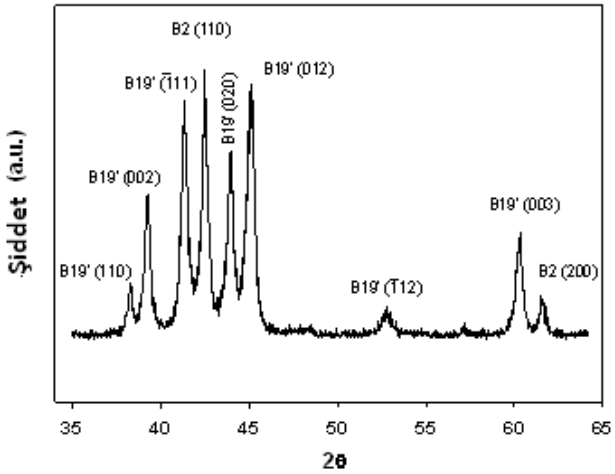
Farklı gözenekteki numunelerin üç farklı sıcaklıktaki elastik moduli değerleri Şekil 26'da verilmektedir. Artan gözenek miktarıyla elastik sabitin doğrusal olarak azaldığı gözlemlenmiştir ve beklenildiği gibi artan sıcaklıklarla elastik sabitte de bir artış kaydedilmiştir. Daha önce de belirtildiği üzere martensit dönüşümünü mümkün hale getiren kritik gerilim sıcaklıkla doğrusal olarak artmaktadır ve bu gerilim martensit başlangıç (M_s) sıcaklığının hemen üzerinde minimuma ulaşmaktadır. Yani M_s sıcaklığından uzaklaştıkça martensitik dönüşüm zorlaştığı için elastik sabitte artış görülmektedir. Yoğun kemiğin elastik sabiti 10-20 GPa arasında değişirken gözenekli kemiğinki 3 GPa'dan küçüktür. %38 ve %43

gözeneğe sahip TiNi alaşımlarının elastik sabit değerleri vücut sıcaklığında yoğun kemiğinki ile aynı aralıkta yer almaktadırlar. %51 gözenekli TiNi alaşımı da 60°C'de bu aralığa girmektedir.



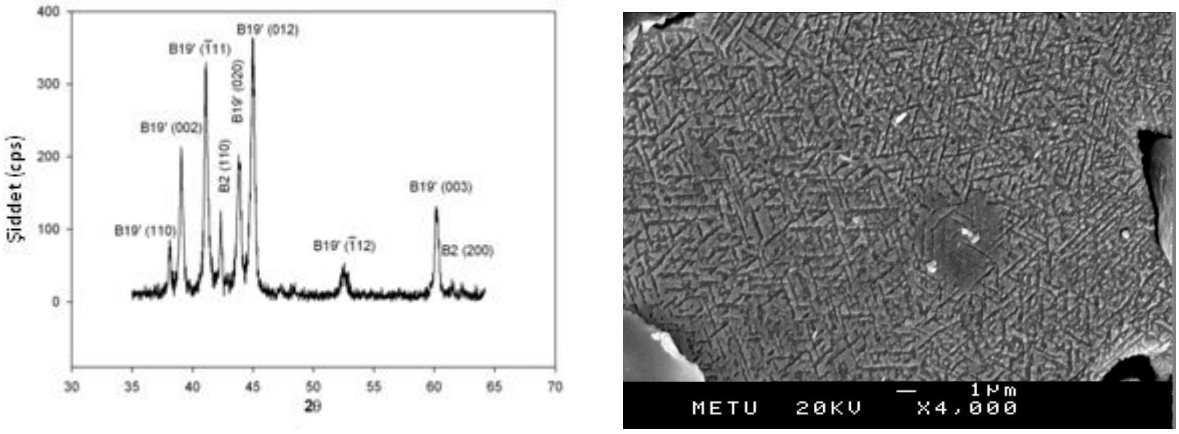
Şekil 26. Elastik moduli değerlerinin gözenek ve sıcaklıkla değişimi

1100ºC'de numune üretimi ve karakterizasyonu Ti-50,6 at.%Ni toz ile standart hale getirildikten sonra oda sıcaklığında şekil bellek etkisi gösteren Ti-50,4 at.%Ni kompozisyona sahip küresel TiNi tozları ile çalışmalar sürdürülmüştür. Öncelikle kullanılan tozun karakterizasyonuna yönelik olarak PSD ve DSC analizleri yapılmış ve ortalama 40 µm çapa sahip Ti-50,4 at.%Ni tozun M_s, M_f, A_s, ve A_f dönüşüm sıcaklıkları sırasıyla 28, 10, 36, ve 58°C olarak tespit edilmiştir. Şekil 27'den görüleceği üzere yapılan XRD analizi sonucu da Ti-50,4 at.%Ni tozun hem martensit hem de östenit fazlarını içerdiğini doğrulamıştır.



Şekil 27. Ti-50,4 at.%Ni tozun XRD sonucu

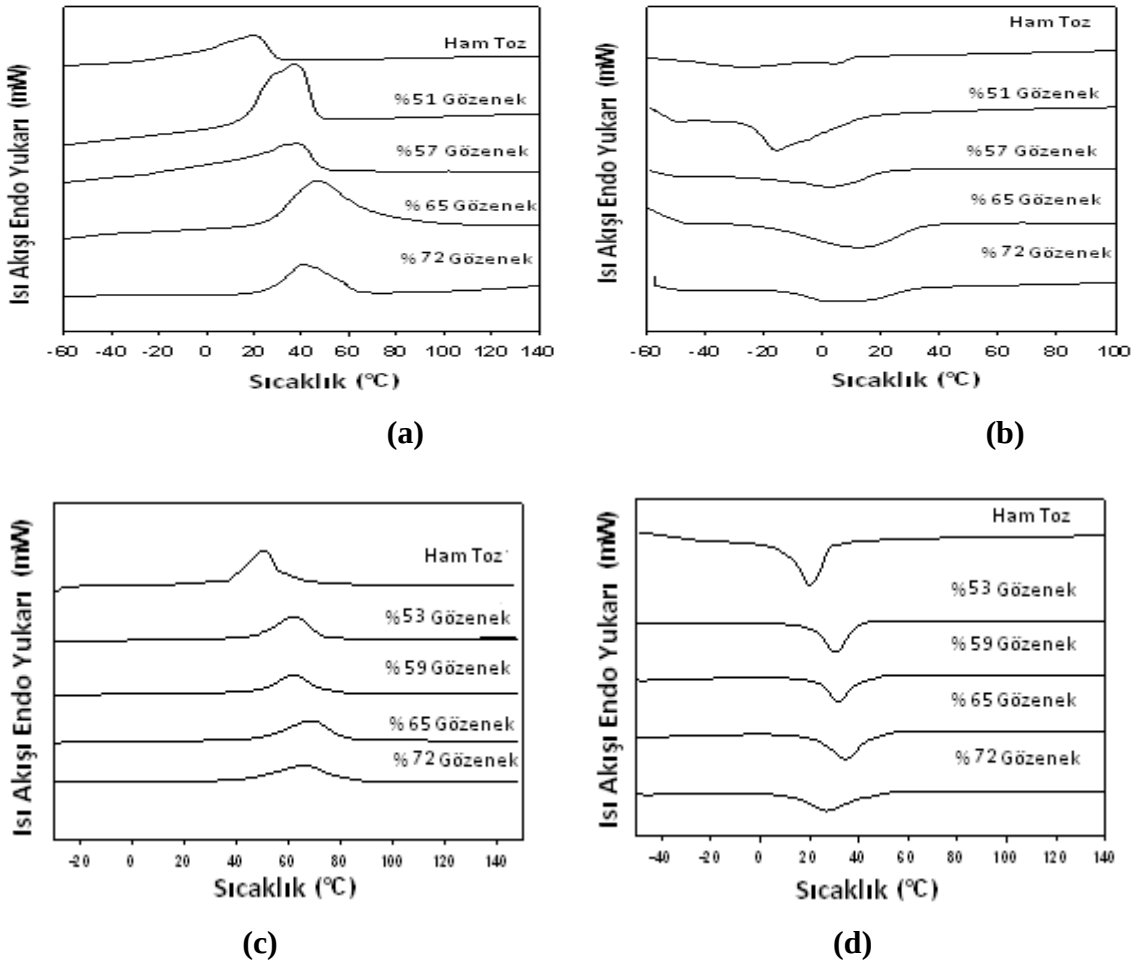
Sinterleme işlemi yayınımsal bir proses olduğu için zamana doğrusal olarak bağlıdır. Bu nedenle sinterleme süresini arttırma yönünde çalışmalar yapılmış ve oksitlenmenin engellenebildiği optimum sürenin 2 saat olduğu tespit edilmiştir. Hacimce %40, 50, 60, ve 70 Mg eklenerek ve 1100°C'de 2 saat sinterlenerek üretilen köpüklere ait XRD grafikleri ve SEM fotoğrafları ise Şekil 28'de verilmiştir. Kullanılan tozla kıyaslama yapıldığında sinterleme sonrası iç yapının değişmediği gözlenmiştir. Ayrıca istenmeyen ikincil fazların, oksit ya da karbon bileşiklerinin oluşmadığı da göze çarpmaktadır.



(a) **(b)**

Şekil 28. Ti-50,4 at.%Ni tozdan üretilen %65 gözeneğe sahip TiNi alaşımının (a) XRD grafiği, (b) SEM mikrografı

Üretilen köpüklerin DSC eğrileri ise kıyaslama amacıyla aynı yöntemle üretilen Ti-50,6 at.%Ni tozun DSC eğrileriyle birlikte Şekil 29(c) ve (d)'de verilmiştir. Ti-50,6 at.%Ni tozdan üretilen numunelerde gözlenen dönüşüm sıcaklıklarının artan gözenek miktarıyla daha yüksek sıcaklıklara doğru kayma eğilimi (Şekil 29(a) ve (b)), Ti-50,4 at.%Ni tozdan üretilen numunelerin ısıtma-soğutma eğrilerinde de netlikle görülmektedir. Başlangıç tozlarıyla kıyaslandığında, gözenekli malzemelerde sözü edilen bu kayma miktarlarının Ti-50,4 at.%Ni alaşımında M_s sıcaklığı için 8-23°C ve A_f sıcaklığı için ise 17-38°C arasında iken, Ti-50,6 at.%Ni alaşımındaki değişimlerin M_s sıcaklığı için 12-19°C ve A_f sıcaklığı için 15-25°C olduğu belirlenmiştir. Tepe dönüşüm sıcaklıklarının da benzer bir kayma eğilimi gösterdiği Tablo 6'da gösterilmektedir.



Şekil 29. Farklı gözenek oranlarına sahip TiNi alaşımlarının DSC eğrileri: Ti-50,6 at.%Ni tozdan üretilen numunelerin (a) ısıtma ve (b) soğutma eğrileri; Ti-50,4 at.%Ni tozdan üretilen numunelerin (c) ısıtma ve (d) soğutma eğrileri

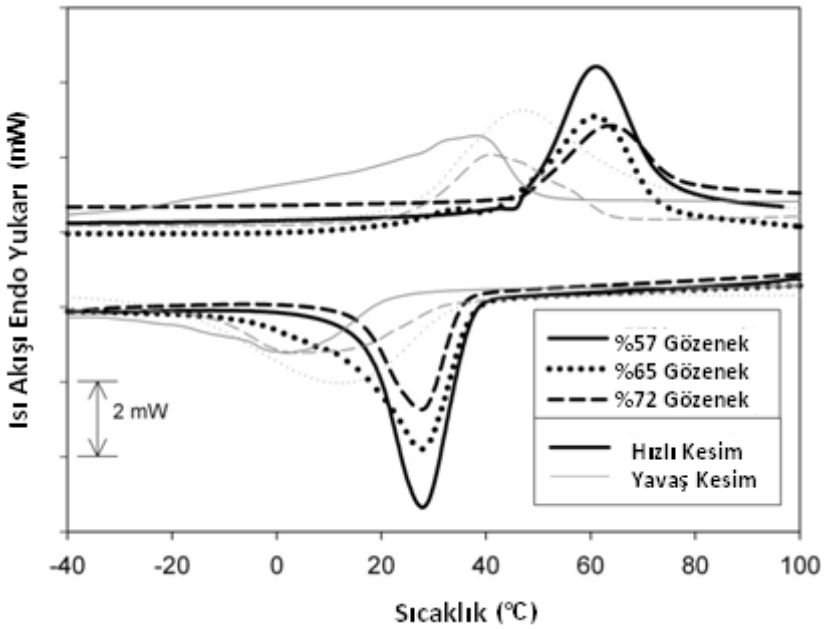
Dönüşüm ısıları, özellikle Ti-50,4 at.%Ni bileşimli köpüklerde, hacimli TiNi alaşımlarıyla benzerlik göstermektedir. Araştırılmakta olan TiNi köpüksü malzemeler kimyasal homojenliğe sahip olduğundan, yani Ti-Ni ikili sistemindeki olası ikincil intermetalik fazlar bulunmadığından, dönüşüm sıcaklıklarındaki artışın kökeni gözenek miktarına, oksitlenmeye veya her ne kadar düşük kesme hızları uygulansa da kesme sırasında kaçınılmaz olarak ortaya çıkan deformasyona atfedilebilir. Ancak malzeme özelliği olan dönüşüm sıcaklıklarının gözeneklilik gibi geometrik bir parametre ile değişmesi için görünür bir neden bulunmadığından, dönüşüm sıcaklıklarındaki artışın numune hazırlama sürecindeki kesme işleminden kaynaklanan deformasyonla ilişkilendirilebileceği düşünülmüştür. Bu ilişki farklı bileşim ve gözeneklilikteki numunelerin kesme kaynaklı deformasyona değişik tepkiler vereceği varsayımı çerçevesinde incelenmiştir. Örneğin Ti-50,4 at.%Ni alaşımı kesme

deformasyonundan diğer alaşıma göre daha az etkilenmiştir çünkü bu alaşım martensit fazını da içerdiğinden daha yumuşaktır ve deformasyona daha az direnç göstermiştir. Benzer bir yaklaşımla düşük gözenekli malzemeler deformasyona daha çok direnç gösterirler. Sonuç olarak kesmeden kaynaklanan dislokasyon miktarları aynı numunenin farklı bölgelerinde bile farklı olacaktır ve dönüşüm sıcaklıkları farklı etkilenecektir.

Tablo 6. 1100°C'de 2 saat sinterlenmiş numunelere ait dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm ısıları

Kullanılan toz	Gözeneklilik (%)	Dönüşüm sıcaklıkları (^{o}C)						Dönüşüm ısıları (ΔH, J/g)	
		M_s	M_p	M_f	A_s	A_p	A_f	$-\Delta H_{ileri}$	ΔH_{geri}
Ti-50,6 at.%Ni	51	18	-16	-25	16	36	47	16,8	19,3
	57	20	6	-14	-1	38	49	11,4	16,5
	65	30	12	-19	26	46	68	17,1	18,8
	72	28	4	-10	24	40	60	28,4	18,9
Ti-50,4 at.%Ni	53	40	31	20	49	62	73	23,6	23,1
	59	43	31	21	50	62	75	22,5	22,7
	65	47	34	21	48	68	80	24,2	24,8
	72	46	27	13	42	66	83	27,5	24,7

Kesme hızlarının dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki etkisi Ti-50,6 at.%Ni tozdan üretilen 3 farklı gözeneklilikteki numuneler kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla numunelerin kesiminde kullanılan 80±20 rpm'lik yavaş kesim hızına ek olarak 300±50 rpm'lik kesim hızı sözkonusu numunelere uygulanmıştır. Dönüşüm sıcaklıkları, nitrojen atmosferi altında Perkin Elmer Diamond diferansiyel taramalı kalorimetresi (DSC) ile -60 ile +150°C aralığında, 10°C/dak ısıtma ve soğutma hızları kullanılarak tesbit edilmiştir. Referans malzeme olarak indiyum kullanılmıştır. Numuneler ısıl dengenin sağlanması için ısıtma ve soğutma döngüsünde, limit sıcaklıklar olan 150 ve -60 ^{o}C'de sırasıyla 2 ve 5 dakika bekletilmiştir. Faz dönüşüm sıcaklıkları, ikinci döngüdeki ısıtma ve soğutma eğrilerine ASTM F2004-05 standardında verilen prosedür uygulanarak tespit edilmiştir.



Şekil 30. Ti-50,6 at.%Ni tozdan üretilmiş çeşitli gözeneklilikteki TiNi alaşımlarından yavaş ve hızlı kesilmiş numunelerden alınan DSC sonuçları

Dönüşüm sıcaklıkları Şekil 30'dan görüldüğü üzere DSC numunelerinin hızlı kesilerek hazırlanması durumunda artmıştır. Ayrıca tepeleryavaş kesilmiş numunelerde gözlenen yayvan şekilli tepelere göre daha belirginleşmiş ve keskinleşmiştir. Bu olgu sadece yavaş kesilmiş numune sonuçlarının dikkate alınması ile varılacak olan numunelerin homojensizlik içerdiği kanısının yanlış olacağını göstermiştir. Yavaş kesim sonucunda tepelerin yayvanlaşmasının, numunenin homojen olmayan deformasyona maruz kalması sonucunda meydana geldiği ve homojen olmayan deformasyonun aynı zamanda tamamlanamamış dönüşümlere neden olduğu anlaşılmıştır. Tablo 7'de verilen dönüşüm ısısı değerleri dikkate alındığında, hızlı kesim ile oluşan homojen deformasyon sayesinde martensitik dönüşümün daha kolayca ve dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda tamamlandığı ve buna bağlı olarak DSC sonuçlarında daha az değişim gösteren daha belirgin tepeler oluştuğu sonucuna varılmıştır.

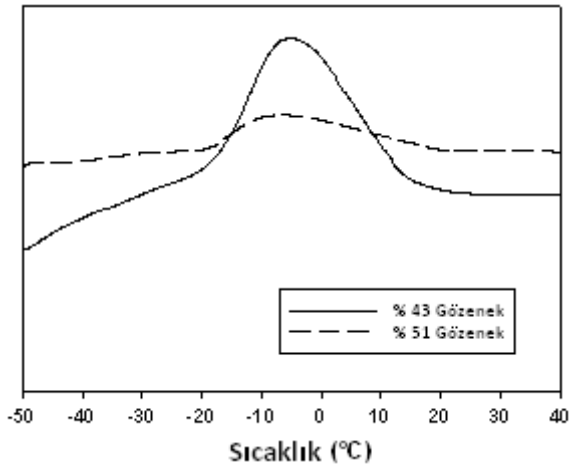
Martensitik dönüşümler kesme benzeri mekanizmalarla gerçekleştikleri ve hatalar üzerinde çekirdeklendikleri için elastik veya sınırlı plastik deformasyon dönüşümü kolaylaştırarak dönüşüm sıcaklıklarında artışa sebep olmaktadır. Fakat hızlı kesim sonucunda elde edilen değerler dışarıdan bir etki (ön deformasyon) sonucu ortaya çıkmış olduğu için malzeme

gerçeğini yansıtmamaktadır. Sırasıyla 35-38°C ve 5-20°C aralığında bulunan M_s ve M_f sıcaklıkları, numunelerde östenit fazına ek olarak martensit fazının da bulunduğunu göstermektedir. Ancak Şekil 10 ve 13'den de görüldüğü üzere ne XRD ne de SEM analizlerinde oda sıcaklığında martensit fazına rastlanmamıştır.

Tablo 7. Hızlı kesim ve yavaş kesim sonucunda elde edilen dönüşüm ısısı değerleri

Gözeneklilik (%)	Dönüşüm Isısı (ΔH, J/g)			
	Hızlı kesim		Yavaş kesim	
	$-\Delta H_{ileri}$	ΔH_{geri}	$-\Delta H_{ileri}$	ΔH_{geri}
57	24,8	24,7	11,4	16,5
65	25,8	24,8	17,1	18,8
72	26,4	25,0	28,4	18,9

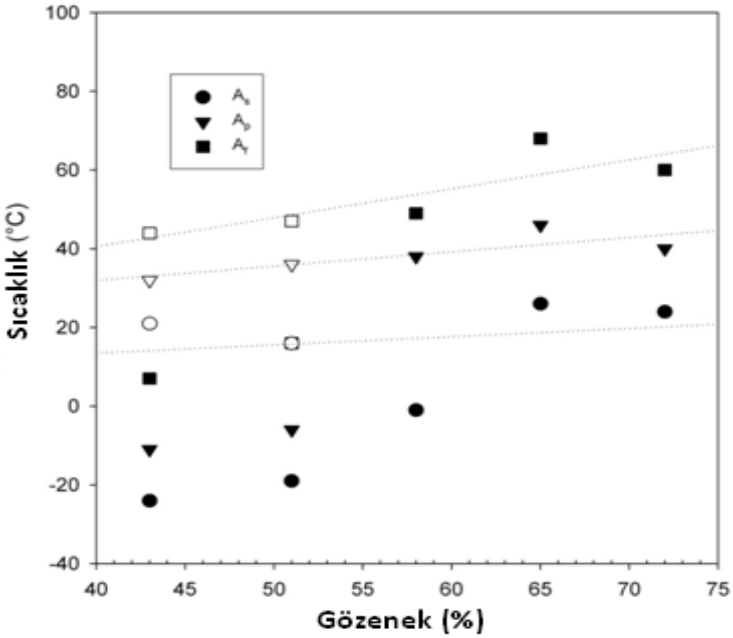
Ancak düşük kesme hızları uygulanan numunelerde bile görülen 20-30°C mertebelerindeki artışların sadece deformasyon etkisiyle açıklanamayacağı da açıktır ve bu nedenle dönüşüm sıcaklıklarının gözenek miktarıyla değişimini açıklamak üzere oksitlenmenin etkisi üzerinde de durulmuştur. Titanyum alaşımlarının sinterlenmesinde olası oksijen kaynakları, koruyucu atmosfer olarak kullanılan gazlar ve başlangıç tozlarından gelen yüzey oksit katmanlarıdır. Bu çalışmada sinterleme atmosferindeki oksijenin ortamdan uzaklaştırılması oksijen giderici olarak saf titanyum süngerimsi (Ti sponge) parçacıklar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunların boyutlarının küçük seçilmesi oksijen tutma olayının kinetiğini hızlandırırken, argon gaz akışı minimumda tutularak oksijen girişi sınırlandırılmıştır. Sinterleme sürecinde, başlangıç TiNi tozlarının yüzeyindeki oksijeni indirgemede ise magnezyumun çok etkili olduğu gözlenmiştir. Eklenen magnezyumun TiNi tozların oksijen içeriğini düşürmesi sonucunda dönüşüm sıcaklıklarına etkisi üzerinde durulması gereken bir diğer olgudur. Doğal olarak magnezyumun indirgeme etkinliği potada bulunan magnezyum miktarıyla orantılı olması beklenir ve oksijeni etkin bir şekilde giderecek magnezyum miktarını belirlemek üzere yapılan deneyler sinterleme sırasında pota içinde en az TiNi + magnezyum karışımının %50'si oranında magnezyum olması gerektiğini göstermiştir.



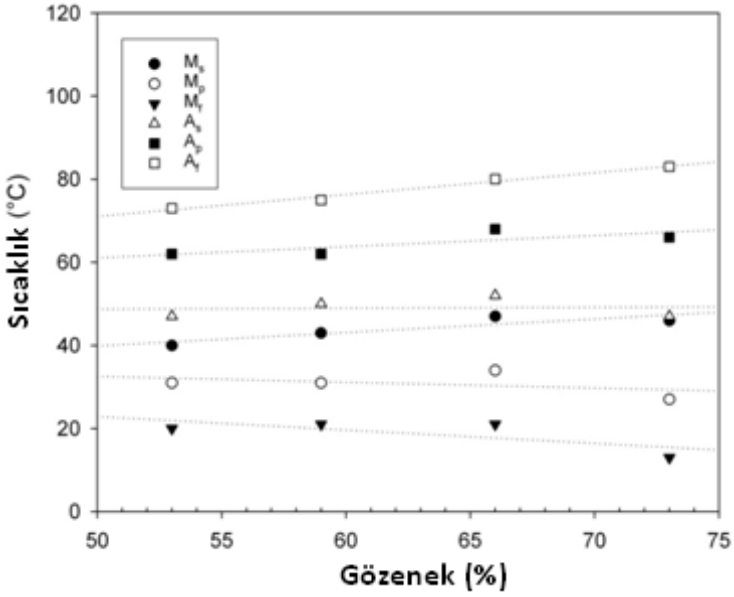
Şekil 31. Fazladan Mg ilave edilmeden Ti-50,6 at.%Ni tozdan üretilen gözenekli TiNi alaşımlarının DSC eğrileri

Şekil 31'de fazladan magnezyum eklemesi olmadan sinterlenmiş %43 (%30 Mg ilave edilmiş) ve %51 (%40 Mg ilave edilmiş) gözenekli TiNi köpüklere ait DSC eğrileri verilmiştir. Oksitlenmeye bağlı olarak A_s ve A_f sıcaklıklarındaki düşüş belirgin şekilde görülmektedir. TiNi içindeki oksijen miktarında %1 oranındaki bir artış dönüşüm sıcaklıklarında 100°C düşüşe yol açmaktadır. Bu nedenle, %50'den az Mg eklenerek üretilen düşük gözenekli numunelerin kenarına fazladan Mg ilave edilerek pota içerisinde toplamda en az %50 Mg olması sağlanmıştır. Örneğin, sırasıyla %40 ve %50 magnezyum eklenerek üretilen %51 ve 57 gözenekli (Ti-50,6 at.%Ni tozdan üretilmiş) numuneler ile %53 ve 59 (Ti-50,4 at.%Ni tozdan üretilmiş) gözenekli numunelerin dönüşüm sıcakları oldukça benzerdir çünkü %40 Mg eklenerek üretilen numunelerin kenarına ekstra Mg ilave edilerek pota içerisinde toplamda %50 Mg olması sağlanmıştır. Gözenekler eklenen magnezyumlar ile oluşturulduğundan magnezyum miktarı ile gözeneklerin dönüşüm sıcaklıklarına etkisi aynıdır.

Farklı magnezyum miktarlarının A_s ve A_f dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki etkisi Şekil 32'den açıkça görülmektedir. Dönüşüm sıcaklıkları, oksitlenmeden bağımsız seviye olarak belirlenmiş %65 gözenek mertebelerinde (%60 magnezyum eklenerek oluşturulmuş) en yüksektir. Daha fazla magnezyum eklenmesi dönüşüm sıcaklıklarında belirgin bir değişime yol açmamaktadır. Şekil 33, potadaki magnezyum oranı yaklaşık % 50'nin üstünde olduğu zaman dönüşüm sıcaklıklarının hemen hemen sabit kaldığını göstermektedir.



Şekil 32. Ti-50,6 at.%Ni tozdan üretilen köpüklerde gözenekliliğin dönüşüm sıcaklıklarına etkisi. Boş olarak gösterilen ve regrasyon analizinde kullanılan veri noktaları fazladan Mg eklenmiş örneklere aittir.

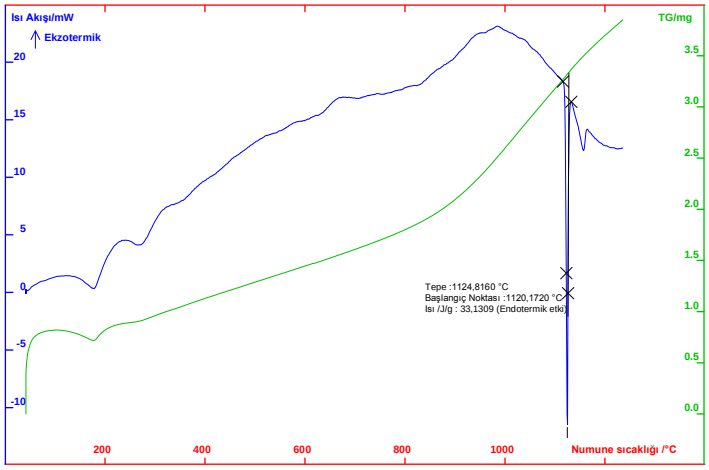


Şekil 33. Ti-50,4 at. %Ni tozdan üretilen köpüklerde gözenekliliğin dönüşüm sıcaklıklarına etkisi

Özetlemek gerekirse Mg boşluk oluşturucu yöntemiyle üretilen gözenekli TiNi alaşımlarının gözenek miktarlarının, dönüşüm sıcaklıkları üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Artan gözeneklilikle birlikte dönüşüm sıcaklıklarında görülen artışın, eklenen Mg oranının artmasıyla birlikte sinterleme sırasında oluşan sıvı veya gaz magnezyumun gözenekli TiNi alaşımından oksijen giderme etkisinin artmasına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Gözenekli TiNi alaşımlarının neredeyse tamamlanmış bir dönüşüm gösterdiği görülmüştür. Hızlı kesim yönteminin DSC numunesi hazırlamak için uygun olmadığı, yavaş kesim hızlarının ise dönüşüm sıcaklıkları üzerinde tamamen etkisiz olmamasına rağmen kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Zamana doğrusal olarak bağlı olan sinterleme olgusu sıcaklık ile üstel olarak ilişkilidir. Bu nedenle 1200°C'de sinterleme yapılması denenmiş ancak numunelerin tamamen eridiği gözlenmiştir. 1200°C'de sinterleme yapabilmek için deney yönteminde birkaç iyileştirmeye gidilmiştir. Öncelikle TiNi kompaktların sinterleme işlemi süresince potayla direkt temas etmemeleri gerekir; aksi halde pota ile etkileşim sonucu bileşim ve de özelliklerinde istenmeyen değişimler gerçekleşebilir. TiNi alaşımının bileşiminin titanyumca zenginleşmesi sonucunda Ti-Ni denge faz diyagramından görüleceği üzere 984ºC'de erime reaksiyonu meydana gelebilecektir. Magnezyum önceden oksitlenmiş titanyum potanın oksitlerini dahi indirgeyerek ortaya çıkan temiz titanyum yüzeylerinin TiNi ile reaksiyona girmesine neden olmaktadır. Bu sorun magnezyumun artan sıcaklıkla buhar basıncının artması sebebiyle 1200ºC'de üretim yapıldığında daha da ciddi bir hale gelmektedir. Bu nedenle kompaktların pota ile temasını engelleyecek ve oluşan Mg buharı ile reaksiyona girip numuneyi kirletmeyecek bir malzeme olan magnezya (MgO) ince bir pelet halinde potanın tabanına yerleştirilmiştir.

Ancak pota ile teması kesildikten sonra dahi kompaktın eriyerek çökme problemi engellenememiştir. Bunun nedenlerini anlamak için yapılan DTA analizi sonuçlarında Şekil 34'den de görüldüğü üzere 1120ºC'de bir ısı veren reaksiyon (erime reaksiyonu) tesbit edilmiştir. Aynı zamanda ısıtma sırasında numunenin ağırlığının arttığı gözlenmiştir. Bu durum alaşımlanmış TiNi tozunun ısıtma sırasında oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır.

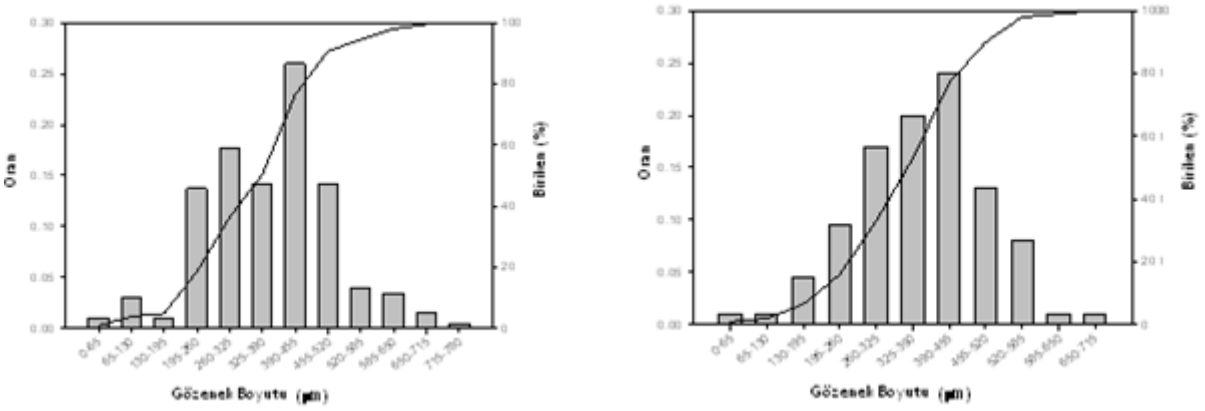


Şekil 34. Alaşımlanmış TiNi tozunun DTA eğrisi

DTA analizi sonuçları incelendiğinde erimenin, nikel kompozisyonunun oksitlenme sonucunda artarak ötektik kompozisyona yaklaşmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Ni kompozisyonunun oksitlenmeye bağlı olarak değişimi titanyum ve nikelin oksitlerinin oluşum enerjileri (TiO_2: 709.5 $kJmol^{-1}$; NiO: 121.3 $kJmol^{-1}$ 1000ºC'de) arasındaki büyük fark sebebiyle TiNi alaşımının selektif olarak oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu bulgular ışığında 1200°C'de sinterlenen numunelerin çökmesinin kinetik (hız) olarak magnezyumun TiNi tozlarının yüzeyindeki oksijeni yeterince indirgeyememiş olmasından kaynaklandığı anlaşılmıştır. Yüzeydeki ince oksitli katman alaşımın bileşimini nikelce zengin bölgeye kaydırarak ötektik reaksiyonun gerçekleşmesine ve erimenin başlamasına neden olmaktadır. Ancak 1100ºC'de yeterli bir süre beklendikten (tercihen 30-60 dakika) sonra yüksek sıcaklığa çıkıldığında ise herhangi bir çökme ya da sıvı faz oluşumu görülmemiştir. Bu süre zarfında magnezyum buharı TiNi tozunun yüzey oksitlerini indirgeyerek bileşimin nikelce zengin tarafa kaymasını dolayısıyla ötektik reaksiyona yakalanmasını engellemektedir. Bu sayede 1100ºC'den daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme işleminin güvenle yapılması olanağı doğmuştur.

Sinterleme işleminin sıcaklığa üstel olarak bağımlı olmasından dolayı, 1100ºC üzerindeki sıcaklıklarda sinterleme yapmayı olanaklı kılan magnezyumun boşluk yapıcı olarak kullanıldığı gözenekli TiNi köpük üretim yönteminin önemi açıktır. Böylelikle 1100ºC'de sinterlenmiş yüksek gözenekli (%50'den daha fazla) TiNi köpüklerin yük taşıyan kemik

implantasyonu için yetersiz kalan mekanik özelliklerinin gerekli kriterleri sağlar hale getirilebileceği ümidi doğmuştur.



(a) **(b)**

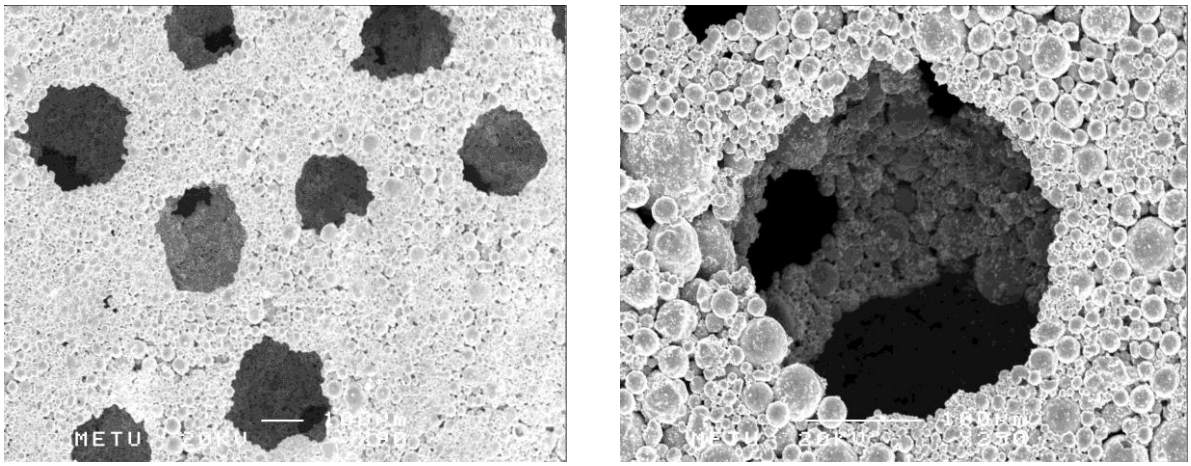
Şekil 35. % 50 Mg ilave edilerek üretilen numunelerde sinterleme sonrası gözenek dağılımı, (a) 1100ºC, gözeneklilik: %59, (b) 1200ºC, gözeneklilik: %55

Hacimce %30, 40, 50, ve 60 magnezyum içeren, Ti-50,6 at.%Ni tozdan 1200ºC'de 2 saat sinterlenerek üretilen numunelerde yapılan ölçümler sonucunda makro gözeneklerin boyut ve dağılımında kayda değer bir farklılık tespit edilmemiştir. Şekil 35 her iki sıcaklıkta sinterlenen benzer miktarda gözenek içeren iki farklı numunedeki makro gözeneklerin boyut dağılımı eğrisini vermektedir. 1200ºC'de sinterlenen numunelerde gözlenen toplam gözeneklilikteki azalış, sıcaklığın artmasıyla numunelerin daha yüksek oranda sinterlenmesi ve bu sayede mikrogözenek miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Her iki sıcaklıkta aynı miktarda magnezyum katılarak üretilen köpüklerin gözeneklilik ve yoğunluk değerleri Tablo 8'de verilmektedir. Sinterleme sıcaklığının artırılması ile mikro gözeneklerin %3-4 oranında azaldığı tablodan hemen farkedilmektedir. Sinterleme sonrası numune boyutlarında yaşanan çekme miktarı da 1100ºC'de üretilenlere göre daha fazla olmuştur. Örneğin 1100ºC için %50 magnezyum eklenen numunede çekme miktarı çapta %1,35, yükseklikte %0,5 iken 1200ºC için bu oranlar çapta %3,5 ve yükseklikte %2,6 olarak ölçülmüştür.

Tablo 8. Sinterleme süresi ve sıcaklığının, gözenekliliğe ve yoğunluğa etkisi

Eklenen Mg (%, hacimce)	1100ºC, 1 saat		1200ºC, 2saat	
	Gözeneklilik (%)	Yoğunluk (gr/cm^3)	Gözeneklilik (%)	Yoğunluk (gr/cm^3)
20	38	4,1	-	-
30	43	3,7	40	3,9
40	51	3,2	47	3,4
50	59	2,7	55	2,9
60	65	2,2	62	2,5

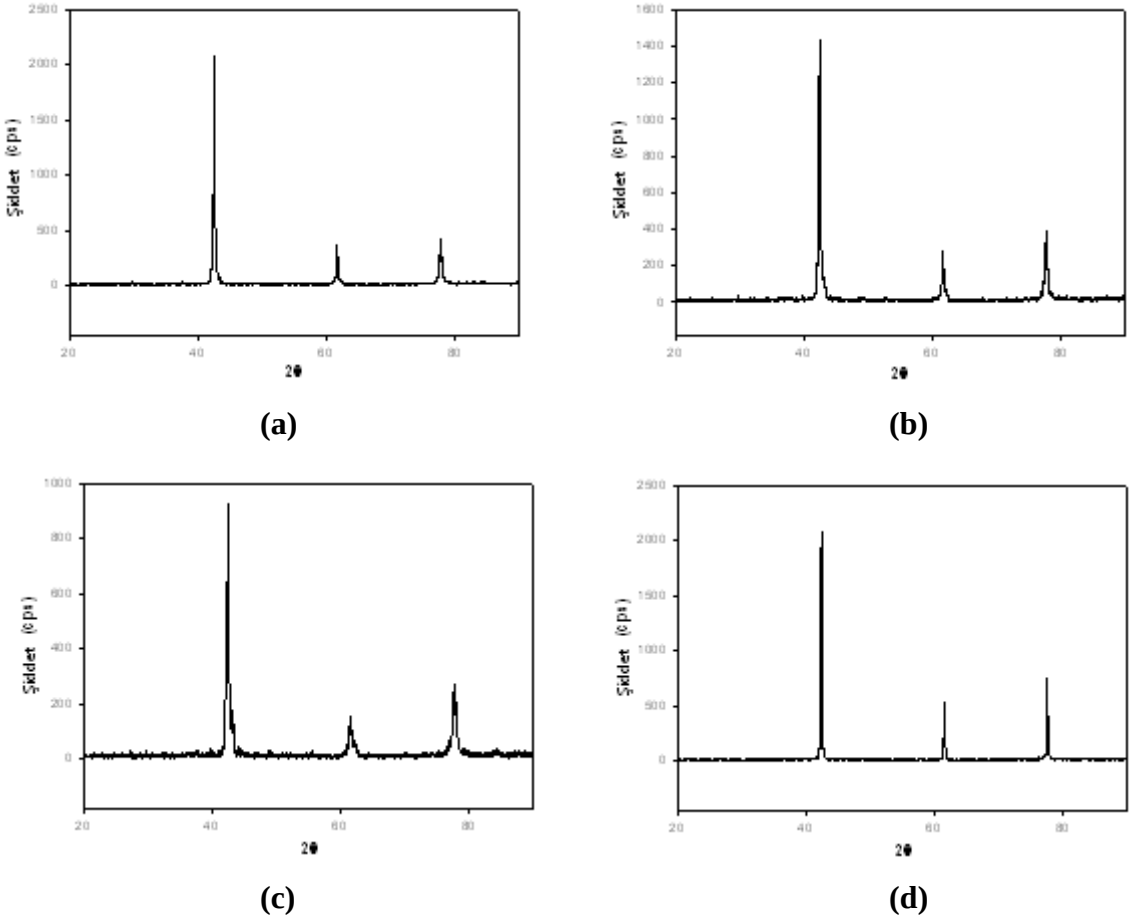
Biyoimplantasyon amaçlı uygulamalarda sadece gözeneklerin değil gözenekleri birbirine bağlayan boşlukların çapının da 100 µm'dan büyük olması gerekir ve boşluk yapıcı tekniğin temel koşullarından biri budur. Şekil 36'dan görüldüğü üzere %47 gözenekli olan numune bu şartı kısmen sağlarken %55 gözenek içeren numune tamamen sağlamaktadır. Fotoğraflardaki 100 µm'u gösteren ölçek vasıtasıyla kıyaslama yapılabilir. Unutulmamalıdır ki her ne kadar açık gözeneklilik oranı %20 magnezyum ilavesiyle üretilen numunelerde dahi %95'in üzerinde olsa da, makrogözenekler arasındaki bağlantı mikrogözenekler vasıtasıyla olmaktadır. Bu gözeneklerin boyutları ise 10 µm'dan küçüktür. Ancak %55-60 gözenek miktarlarına ulaşıldığında makrogözenekler birbirleriyle tamamen doğrudan bağlantılı olabilmektedirler.



(a) **(b)**

Şekil 36. Makrogözeneklerin birleşim yerlerini gösteren SEM fotoğrafları: (a) %47, (b) %55 gözenekliliğe sahip 1200°C'de sinterlenmiş numuneler

1200°C'de sinterlenen numunelerin XRD analizleri sonucunda Şekil 37'den görüleceği üzere yalnızca östenit fazına rastlanılmıştır. Şekil 37(c) dikkatlice incelendiğinde ise B2 östenit fazının üç büyük tepesinin sağ taraflarına bitişik magnezyum oksite ait tepeler zor da olsa ayırt edilebilmektedir.



Şekil 37. (a) %40, (b) %47, (c) %55, (d) %62 gözenek miktarı için 1200°C'de sinterlenmiş numunelere ait XRD sonuçları

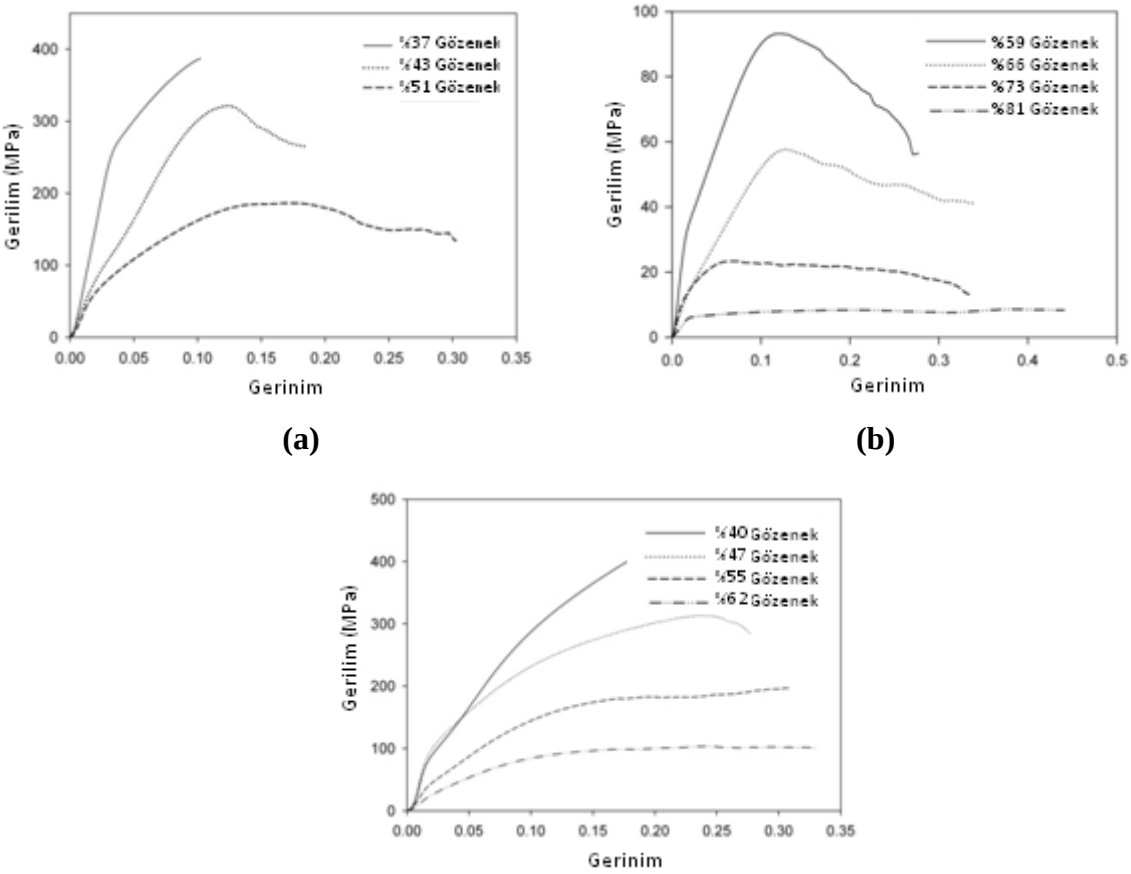
Tablo 9'da 1100°C ve 1200°C'de 2 saat süreyle sinterlenen TiNi köpüklerin DSC ile belirlenen dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm ısıları verilmiştir. Kolay karşılaştırma yapılabilmesi açısından eklenen magnezyum miktarları ve proses sonrası ölçülen gözenek miktarları ile kullanılan alaşım tozunun dönüşüm karakteristikleri de aynı tabloda belirtilmiştir. 1100°C'de sinterlenen numunelerin dönüşüm sıcaklıkları tozunkilerle karşılaştırıldığında, hepsinde önemli ölçüde artış görülmektedir. Örneğin östenit bitiş (A_f) sıcaklığındaki artma 17-38°C arasındadır. 1200°C'de üretilen köpüklerin faz dönüşüm

sıcaklıkları ise kullanılan tozun dönüşüm sıcaklıklarına yakındır. 1100°C'de sinterlenen numunelerde tespit edilen bu değişimin 1200°C'de sinterlenen numunelerde görülmemesinin sebebi artan sıcaklıkla birlikte magnezyum buhar basıncının artması ve buna bağlı olarak indirgeyici atmosferin daha çabuk yitirilmesidir. Tozların yüzeyinde bulunan mevcut oksijeni gidermenin yanısıra oksitlenmeyi engelleyen magnezyumun potayı daha kısa sürede terk etmesine ilaveten sıcaklıkla birlikte oksitlenme hızının da artmasına bağlı olarak 1200°C'de sinterlenen köpüklerin dönüşüm sıcaklıkları daha düşük olmaktadır.

Tablo 9. 1100°C ve 1200°C'de 2 saat süreyle sinterlenen TiNi köpüklerinin dönüşüm sıcaklıkları

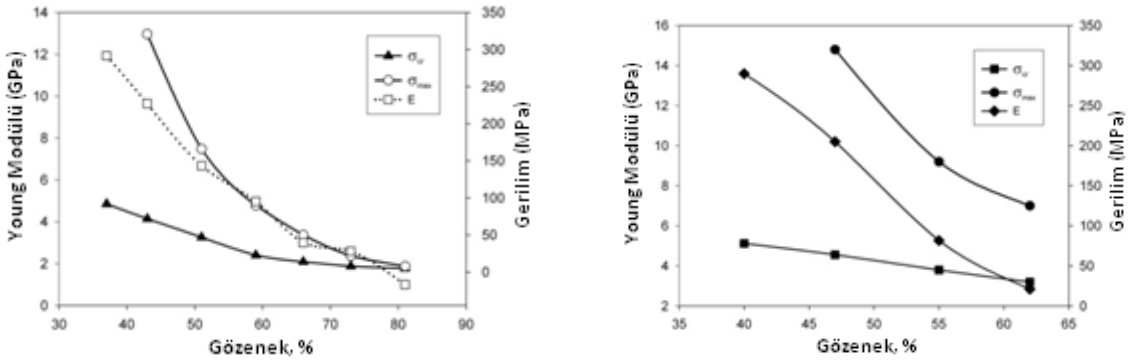
Sinterleme sıcaklığı ve süresi	Eklenen Mg (%, hacimce)	Gözenek lilik(%)	Dönüşüm sıcaklıkları (°C)						Dönüşüm ısıları (ΔH, J/g)	
			M_s	M_p	M_f	A_s	A_p	A_f	$-\Delta H_{forw}$	ΔH_{rev}
		Toz	10	-25	-53	-11	20	30	14,4	13,8
1100°C, 2 saat	40	51	18	-16	-25	16	36	47	16,8	19,3
	50	58	20	6	-14	-1	38	49	11,4	16,5
	60	65	30	12	-19	26	46	68	17,1	18,8
1200°C, 2 saat	40	47	-4	-24	-32	2	7	20	10,0	13,2
	50	55	4	-7	-34	-16	21	37	11,3	16,6
	60	62	-2	-16	-50	-11	12	26	12,5	16,7

1100 ve 1200°C sıcaklıklarda sinterlenmiş değişik gözenek oranlarına sahip TiNi köpüklerin gerilim-gerinim eğrileri Şekil 38'de verilmiştir. 1100°C'de sinterlenen numunelerin mekanik davranışından farklı olarak, 1200°C'de sinterlenen numunelerden %55 ve %62 gözenek oranına sahip olanların gerilim-gerinim eğrilerinde yatay plato bölgesinin yanında yoğunlaşma olarak tabir edilen gerilimin tekrardan yükseldiği bölge de gözlenmiştir (Şekil 38 (c)). Bu davranışın daha yüksek sinterleme sıcaklığının kullanılması sonucunda daha büyük ve yüksek dayançlı sinterleme boyunlarının oluşturulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 38. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş TiNi köpüklerin gerilim-gerinim eğrileri: (a) ve (b) 1100°C, (c) 1200°C

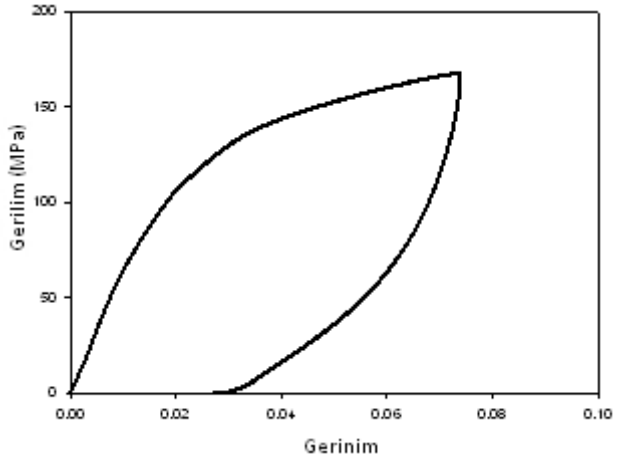
Şekil 39'da her iki sinterleme sıcaklığı sonucunda elde edilen TiNi köpüklerin elastik sabit, basma mukavemeti ve martensitik dönüşüm için gerekli kritik gerilmenin gözeneklilik ile ilişkisi gösterilmiştir. Artan gözenek miktarı ile bahsedilen mekanik özelliklerin hepsinde bir düşüş meydana geldiği görülmektedir. Beklenildiği üzere 1200°C'de yapılan sinterleme işlemi mekanik özelliklerde belirgin bir artışla sonuçlanmıştır.



(a) **(b)**

Şekil 39. Gözenekliliğin elastik sabit, basma mukavemeti ve martensitik dönüşüm için gerekli kritik gerilmeye olan etkisi: (a) 1100°C, (b) 1200°C

Şekil 40'da ise 1200°C sinterleme sıcaklığında üretilen %55 gözeneğe sahip numunenin oda sıcaklığında yapılan basma testine ait gerilim-gerinim eğrisi verilmiştir. 167 MPa gerilim altında herhangi bir çatlak oluşumu gözlenmeyen numunenin %2 gerinimdeki dayancı 106 MPa olarak ölçülmüş; elastik sabiti ise 16 GPa olarak hesaplanmıştır. Aynı miktarda (hacimce %50) magnezyum ilavesi ile 1100 ^{o}C'de sinterlenen %59 gözeneğe sahip numunede ise maksimum basma dayancı 90 MPa, elastik sabiti 5 GPa olarak belirlenmişti. 1200°C'de üretilen %55 gözenekli numune 1100 ^{o}C'de üretilen %51 gözenekli numuneden dahi daha iyi mekanik değerlere sahiptir. Şekil kazanım özelliği de daha üstündür.



Şekil 40. 1200°C'de 2 saat sinterlenerek üretilen, %55 gözenek içeren TiNi alaşımının oda sıcaklığında elde edilen gerilim-gerinim eğrisi

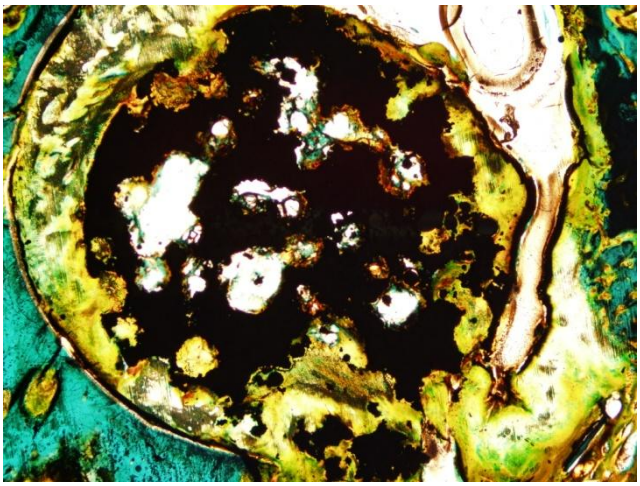
Bu sonuçlardan yola çıkarak gerek mekanik özellikler gerekse de süperelastisite açısından mikro gözeneklerin makro gözeneklerden çok daha kritik bir önemi olduğu ortaya konulabilir. Mikro gözenek miktarının düşmesi sonucu mekanik özelliklerin son derece önemli ölçüde iyileştiği görülmektedir. Bu sonuç literatürdeki mevcut tüm yöntemlerle üretilen gözenekli TiNi alaşımlarının mekanik değerlerinden çok daha üstündür.

Yapılan karakterizasyon çalışmalarının olumlu sonuçlar vermesi sonucunda projenin bu aşamasında deneysel çalışmaların yanısıra üretilen numunelerin uygulamaları açısından da araştırmalar başlatılmıştır. Üretilen numunelerin temel kullanım alanı olarak biyomedikal uygulamalar seçildiği için hayvan deneylerinde implant olarak kullanılmak üzere numune üretimi denemelerine başlanmıştır. Sözkonusu deneylerde denek olarak fareler kullanıldığından mevcut numune boyutlarının bu uygulama için fazla büyük olduğu görülmüştür. Bu sebeple 3 mm çaplı (çap/yükseklik = 1) numunelere ihtiyaç duyulmuş ve bu numuneleri basmak için yine sertleştirilmiş çelikten imal edilecek kalıp dizaynları oluşturulmuştur. İlk olarak tek yönlü, mafsallı bir kalıp yaptırılmış; fakat numune boyutlarının ayarlanmasında ve basılan numunenin kalıptan çıkarılmasında güçlük çekildiği için çift eksenli ve çoklu imalata izin veren ikinci bir kalıp yaptırılmıştır. İkinci denemede kuvvetin uygulandığı çap çok küçük olduğu için basma çubukları eğilmiş ve istenilen sonuç elde edilememiştir. Bu nedenle ilk dizaynda iyileştirmeler yapılarak numune üretimi standart hale getirilmiştir.

İkinci güçlük ise mevcut sinterleme potalarına göre numune boyutlarının çok ufak olmasından kaynaklanmıştır. Pota içerisine yerleştirilen numuneler devrilerek pota kenarlarına değmiş ve reaksiyona girerek bozulmuşlardır. Bu sorunu çözmek için numuneler daha önceden üretilen 10 mm çaplı, gözenekli TiNi parçaların içine açılan yataklara yerleştirilmişlerdir. Yapılan denemeler sonucunda her bir sinterleme işlemi sonunda iki adet numune üretilebilir hale gelinmiştir. Fakat pota boyutları dikkate alındığında her bir sinterlemede sadece iki adet numune üretilebilmesi üretim hızını düşürdüğü için daha etkili bir yöntem araştırılmıştır. Bu nedenle sadece tabana MgO yerleştirmek yerine potanın içine MgO tozu basılarak potanın iç kenarlarının da bu tozla kaplanması sağlanmış ve numuneler potaya yerleştirilmeden önce bu toz bir miktar sinterlenmiştir. Böylelikle numunelerin pota kenarlarına değmesi engellenerek tek seferde 7 adet numune sinterlenebilmiştir.

Küçük boyutlu numunelerin üretimi sırasında karşılaşılan bir diğer sorun ise numunelerin çok küçük olması sebebiyle içerdikleri Mg miktarının pota içerisinde indirgeyici bir atmosfer oluşturmaya yetmemesidir. Bu sorun da sinterleme öncesinde potanın içerisine bir miktar ek Mg tozu eklenmesiyle çözülmüştür.

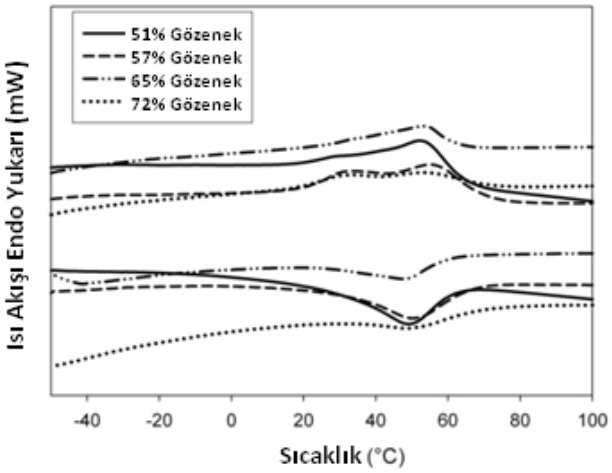
Denek olarak kullanılan farelerden çıkartılan numunelerde yapılan ilk incelemeler gözenek oranının hacimce %49'a düşürülmesinin kemiğin büyümesini engellemediğini göstermiştir. İlk incelemelerin kemik büyümesi açısından olumlu olması sonucunda çıkartılan implantlar tabakasal inceleme için laboratuvar analizine gönderilmiştir. Laboratuar analizleri ile kemik büyüme oranı tespit edilmiştir. Hem kemik büyüme oranı, hem de üretilen kemiğin kalitesi incelendiğinde sözkonusu implantların uygulanabilirliği görülmüştür (Şekil 41). İmplant uygulanan bölgenin TiNi malzemeye karşı bir direnç göstermemesinin yanısıra bu implantların doğal yüzey pürüzlülüğü kemiğin tutunmasını kolaylaştırmış ve sağlam bir kemik-implant arayüzeyi oluşturmuştur. Bu arayüzey sayesinde de kemik büyüme hızı artmıştır.



Şekil 41. Fareden çıkartılmış TiNi numunenin kesiti

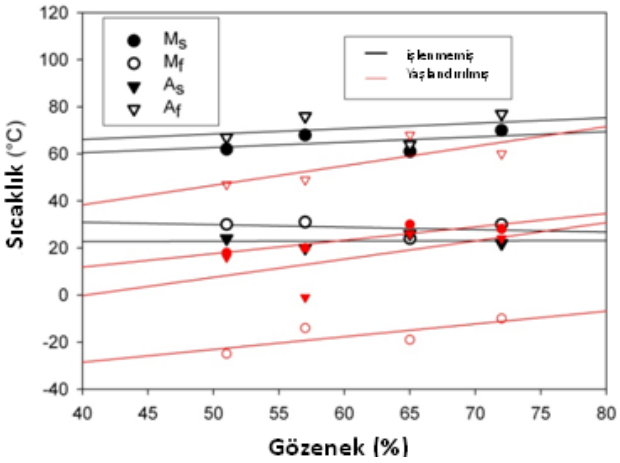
Fareler üzerinde yapılan çalışmalarda, numunelerin mekanik davranışı ile ilgili bir uyumsuzlukla karşılaşılmamış olsa da süperelastik davranışı geliştirmek üzere çalışmalara devam edilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi süperelastisiteyi geliştirmenin yöntemlerinden biri de üretilen numunelere yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmasıdır. Bu işlem sonrası oluşturulacak Ti_3Ni_4 çökeltileri martensitin çekirdeklenmesini kolaylaştırırken dislokasyon hareketini engelleyici bir rol oynayacaklardır. Böylelikle geri kazanılan gerinim miktarlarında

artış sağlanabilecektir. Bu amaçla 1100°C'de Ti-50,6 at.%Ni alaşım tozu kullanılarak 2 saat sinterlenmek suretiyle üretilen bir grup TiNi köpük 400°C'de 1 saat süreyle yaşlandırma ısıl işlemine tabi tutulmuşlardır.



Şekil 42. 400°C'de 1 saat süreyle yaşlandırılan TiNi köpüklerine ait DSC eğrileri

Sinterleme sonrası yaşlandırma ısıl işlemine tabi tutulan köpüklere ait DSC eğrileri Şekil 42'de gösterilmektedir. Soğutma esnasında tek bir dönüşüm görünürken ısıtma sırasında iki ayrı dönüşüm gözlenmiştir. Şekil 43'den açıkça görüldüğü üzere özellikle martensitik dönüşüm sıcaklıklarının (M_s ve M_f) yaşlandırma sonrası önemli ölçüde yükseldiği anlaşılmaktadır. M_s ve M_f sıcaklıklarındaki artış 31-48°C arasındayken A_f sıcaklığı ortalama 20°C artmıştır. A_s sıcaklığı ise belirgin bir değişim göstermemiş ve buna bağlı olarak martensitik-östenitik dönüşümler arasındaki histeresis azalmıştır.



Şekil 43. Gözenek miktarının dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki etkisi

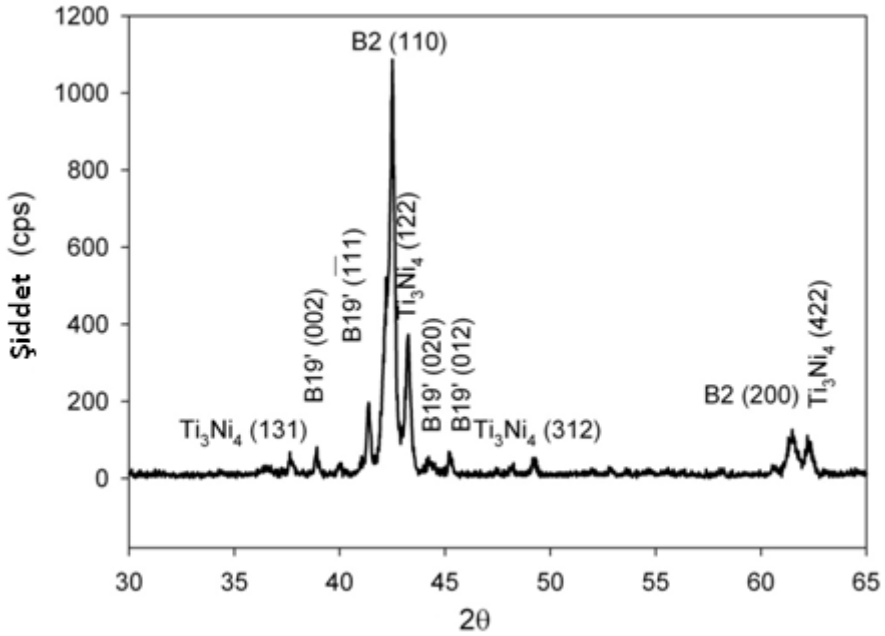
Isıtma sırasında gözlemlenen iki ayrı dönüşümün varlığı köpüklerin kimyasal olarak homojen olmamasına atfedilmiştir. Yaşlandırma işlemi sonucu içyapıda çökelen Ti_3Ni_4 fazı bu homojensizliğe neden olmaktadır. Ti_3Ni_4 çökeltileri oluşurken daha fazla Ni atomu tüketildiğinden TiNi matrix içindeki Ni miktarı azalmaktadır. Ni miktarının azalması da dönüşüm sıcaklıklarındaki artışı beraberinde getirmektedir. Ti_3Ni_4 çökeltileri 50,6 at.%Ni gibi görece az Ni içeren TiNi alaşımlarında homojen olmayan bir şekilde, sadece tane sınırları ve civarında oluşmaktadırlar. Bu çökelme davranışı A_s sıcaklığının yaşlandırma ısıl işlemi sonrasında aynı kalmasını açıklamaktadır. Çökeltilerin oluşmadığı tanelerin iç kısmı nikelce daha zengindir ve ısıtma sırasında daha önce östenite dönüşmeye başlarlar. Bu da dönüşüm tepelerinin genişlemesine neden olmaktadır. Benzer durum soğutma sırasında da görülür; tek fark ayırt edilebilen iki tepenin olmamasıdır.

Soğutma sırasında Ti_3Ni_4 çökeltileri, martensitik dönüşüm öncesi R fazının oluşmasına neden olabilirler. Bu durumda DSC soğutma eğrilerinde iki farklı dönüşüm tepesi gözlenir. B2 östenitten R fazına dönüşüm kafes gerinimini B19' martensit oluşumuna oranla çok daha az artırdığından, martensit oluşumu öncesi, sistemin enerjisini azaltan yarı kararlı R fazının oluşması mümkündür. Koherent Ti_3Ni_4 çökeltilerinin gerilim alanları martensit fazının çekirdeklenmesini kolaylaştırmakta fakat aynı zamanda oluşan martensitlerin büyümesi için engel teşkil etmektedirler. Bu da tamamlanamamış dönüşümlere sebep olmaktadır. Tablo 10'dan görüldüğü üzere bu kompozisyondaki tam bir dönüşüm için 23 J/g civarında olan gizli ısı değerleri oldukça düşüktür.

Tablo 10. Yaşlandırılmış TiNi köpüklere ait martensitik ve ters dönüşümlerin gizli ısıları

Gözeneklilik (%)	Dönüşüm Entalpileri (ΔH, J/g)	
	$-\Delta H_{forw}$	ΔH_{rev}
51	4,1	7,5
57	4,3	8,5
65	2,9	10,0
72	1,5	5,0

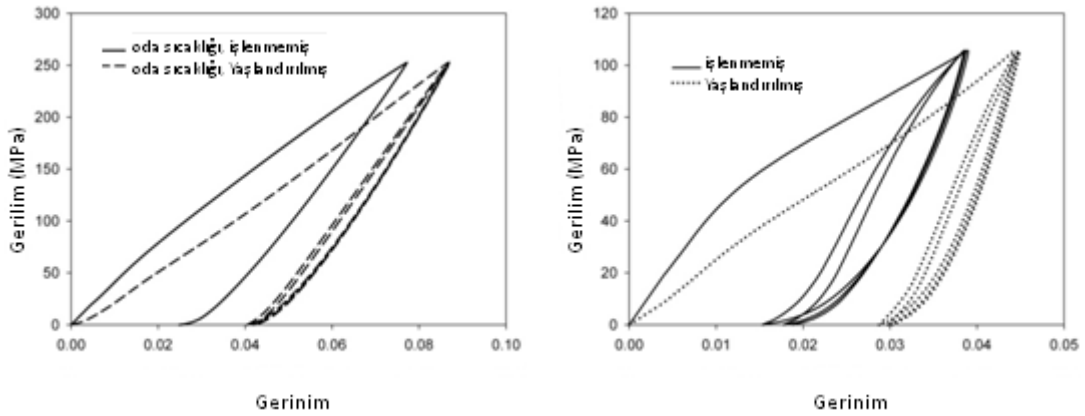
Yapılan DSC analizi sonucunda M_s ve M_f sıcaklıkları sırasıyla 60°C ve 25°C olarak tespit edilmiş olmasına rağmen 25°C'de yapılan XRD analizi (Şekil 44) sonucunda numunede martensit fazından daha fazla miktarda östenit fazının bulunmuş olması da dönüşümün engellendiğini doğrulamaktadır. Ancak R fazı DSC analizlerinde tespit edilemediğinden dolayı bu fazın kesin tespiti için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) çalışmalarının yapılması gerekmektedir. R fazının DSC analizlerinden tespit edilememesi DSC eğrisi üzerindeki iki pikin örtüşmesinden kaynaklanıyor olabileceği gibi uygulanan kısa yaşlandırma süresi ve dolayısıyla çökelti yoğunluğunun yetersiz olması sebebiyle B2'den B19'a direkt dönüşümü engelleyecek kafes geriniminin oluşmamasına da bağlı olabilir. 40 nm ve daha büyük boyutlarda olan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin R fazı oluşumunu tetikledikleri bilinmektedir. Bu çalışmada uygulanan yaşlandırma ısıl işlemi aynı kompozisyondaki hacimli TiNi alaşımlarında 30 nm'den daha küçük çökeltilerin oluşmasıyla sonuçlanmıştır. Gözeneklerin çökelti oluşumuna etki edeceği düşünülmemektedir; dolayısıyla benzer boyutta çökeltilerin köpüklerde de oluşacağı düşünülürse R fazının oluşmadığı sonucuna varılabilir.



Şekil 44. % 51 gözenekli yaşlandırılmış TiNi alaşımına ait XRD diagramı

Oda sıcaklığında %38 ve %43 gözenek içeren TiNi numunelere uygulanan mekanik testler (Şekil 45) sonucunda yaşlandırma ısıl işleminin oda sıcaklığındaki süperelastisite davranışını ilk döngüde olumsuz etkilediği görülmüştür. Önceden de belirtilmiş olduğu üzere yaşlandırma işlemi sonucunda dönüşüm sıcaklıklarının yükselmesi nedeniyle TiNi köpüklerin oda

sıcaklığındaki iç yapısı martensit ve östenit fazlarından oluşmaktadır. Bu sıcaklıkta basma testi yapıldığında mevcut martensit fazı yeniden ikizlenme mekanizması ile deforme olurken östenit fazı da gerekli kritik gerilim değerine ulaşıldığında martensit fazına dönüşmektedir. Oda sıcaklığında yapılan testlerde şekil kazanımının sadece uygulanan gerilimle oluşturulmuş martensitlerin geri dönüşümünden olması ve ikizlenen martensitlerin bu kazanıma katkı yapmamasından dolayı yaşlandırılmış numuneler oda sıcaklığında daha sınırlı süperelastisite özelliği göstermektedirler. Aynı zamanda mukavemetleri de daha düşüktür. Gerilim nedeniyle östenitten dönüşüm ile oluşan martensitlerin bir kısmı da yaşlandırılmış numunelerin dönüşüm sıcaklıklarının yüksek olması nedeniyle kararlı hale geçebilir ve yük uzaklaştırıldığında tekrar östenite dönüşmeyebilir. Bu da geri kazanılamayan gerinim miktarlarında artışa neden olur. Yeniden ikizlenen martensitlerin tekrar östenit fazına dönüşmeleri için A_f sıcaklığının üzerine ısıtılmaları gerekmektedir. Bu nedenle farklı gözeneklilikteki diğer yaşlandırılmış numunelerin döngüsel basma testine tabi tutuldukları sıcaklık, numunelerin A_f sıcaklıklarından 10-15°C yüksek olan 80°C'ye çıkartılmıştır.

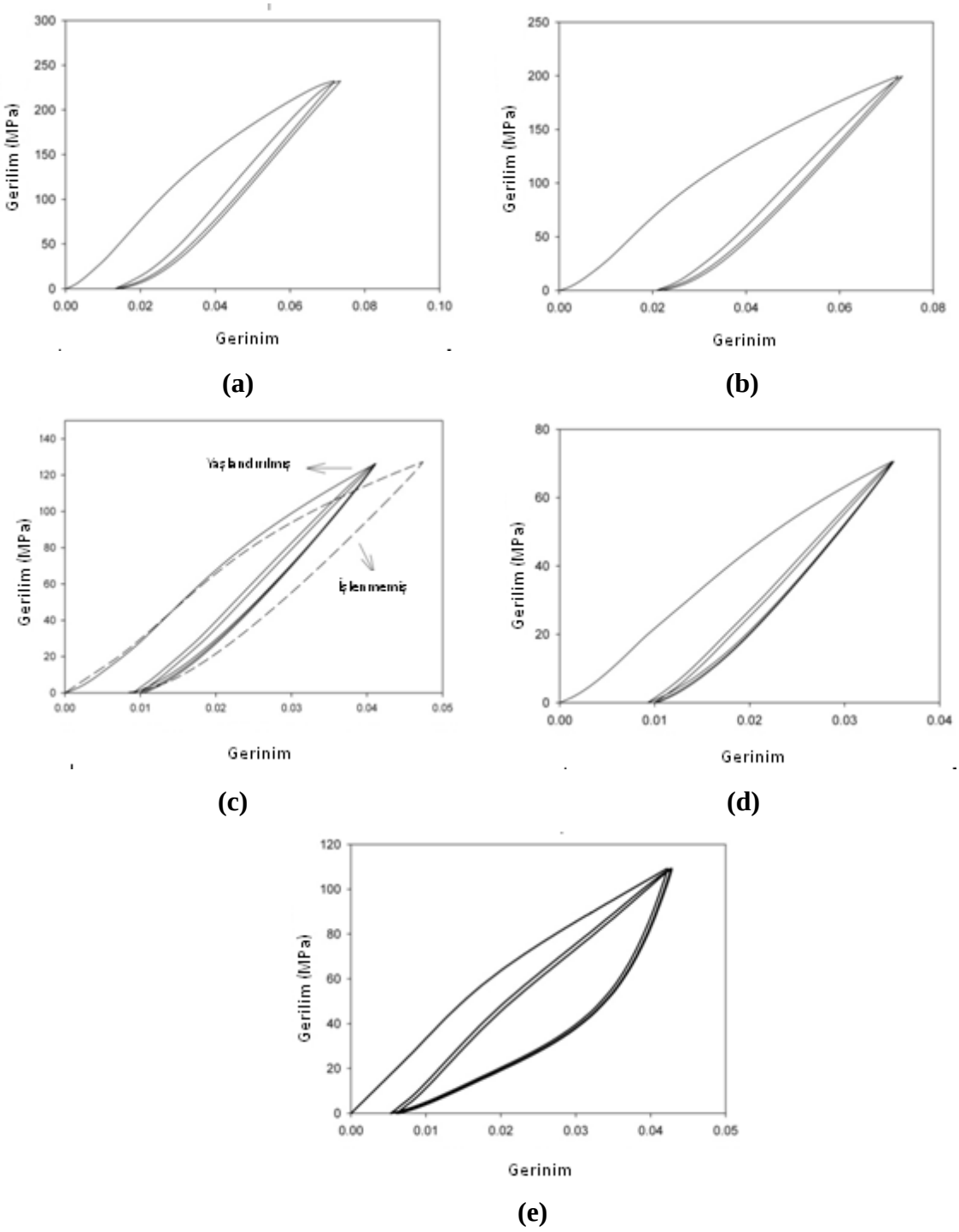


(a) **(b)**

Şekil 45. (a) %38, (b) %43 gözenekli TiNi alaşımlarının sinterleme ve yaşlandırma sonrası oda sıcaklığındaki süperelastisite davranışları

Farklı miktarda gözenekli, yaşlandırılmış TiNi alaşımlarının 80°C'deki süperelastisite davranışını gösteren gerilim-gerinim döngüleri Şekil 46'da verilmiştir. Oda sıcaklığındaki ile karşılaştırılırsa şekil kazanımının daha yüksek olduğu (%5 civarında, Şekil 46(a) ve (b)) görülecektir. Aynı miktarda gözenekliliğe sahip yaşlandırma ısıl işlemine tabi tutulmamış numunelerin oda ve vücut sıcaklığındaki (37°C) gerinim-gerilim döngüleri ile kıyaslandığında ise daha iyi bir süperelastisite ve şekil kazanımı sağlandığı görülmektedir. Fakat aynı

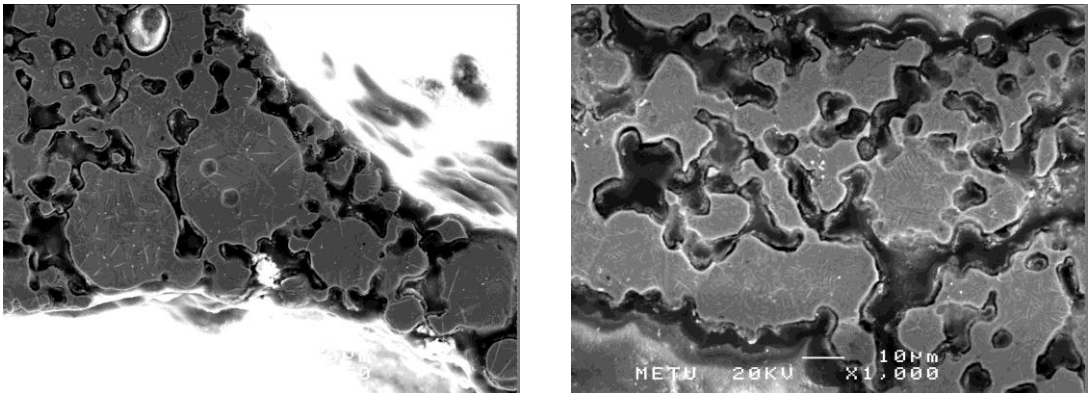
gözeneklilikte, sinterlenmiş ve başka işlem görmemiş numuneler 60°C gibi A_f sıcaklıklarından 10-15°C daha yüksek sıcaklıklarda test edildiğinde sinterleme sonrası yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve 80°C'de test edilmiş numuneler ile çok benzer mekanik davranış sergilemişlerdir, Şekil 46(c).



Şekil 46. Yaşlandırılmış TiNi köpüklerin 80°C'deki gerilim-gerinim eğrileri:

(a) %38, (b) %43, (c) % 51, (d) %59, (e) %55 gözenekli

Koherent Ti_3Ni_4 çökeltileri mevcut çalışmadaki kompozisyonda sadece tane sınırları ve yakın çevresinde oluştuğu için TiNi matriksi yeterince güçlendirememiş ve bunun sonucunda da önemli bir mukavemet artışı sağlayamamıştır. Daha önce de belirtildiği gibi bu çökeltilerin süperelastisite özelliğini iyileştirmeleri matriksdeki Ni içeriğini azaltmaları ve arayüzeyde gerilim alanları oluşturarak martensit fazının oluşmasını kolaylaştırmaları ile açıklanmaktadır. Aynı zamanda TiNi matriksi güçlendirerek dislokasyon hareketini zorlaştırmaktadırlar. Böylelikle deformasyon sırasında kayma mekanizmasının aktifleşmesini engelleyerek deformasyonun tamamının gerilim ile oluşturulan martensit mekanizması ile olmasını sağlamaktadırlar. Hacimli TiNi alaşımlarında basma yükü altında %6'ya kadar olan gerinimler geri kazanılabilmektedir. Ne yazık ki gözenekli TiNi alaşımlarında farklı boyutlarda sinterleme boyunlarının ve hücre duvarlarının oluşması nedeniyle %3,5-4 gibi bir gerinim değeri bile tamamen geri kazanılamamaktadır, Şekil 46(d) ve (e). Şekil 47'de gösterildiği üzere kararlı hale gelen ve geri dönüşmeyen martensitler buna neden olmaktadırlar. Isıl işlemin daha iyi sonuç vermesi için gerilim altında yapılması ve bu sayede homojen olarak (tane sınırı ve içlerinde) koherent Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşturulması bir seçenek olarak düşünülebilir.

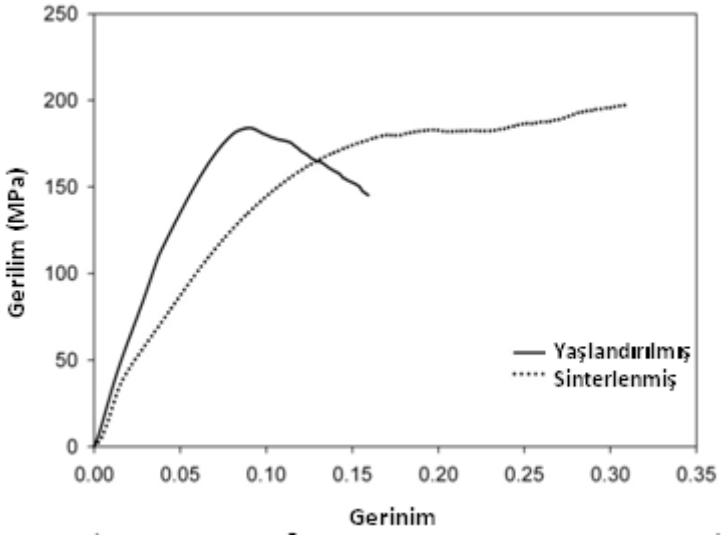


(a) **(b)**

Şekil 47. TiNi köpüklerin %6 gerinime yüklenip boşaltıldıktan sonra taramalı elektron mikroskop görüntüleri: (a) %55, (b) %43 gözenekli

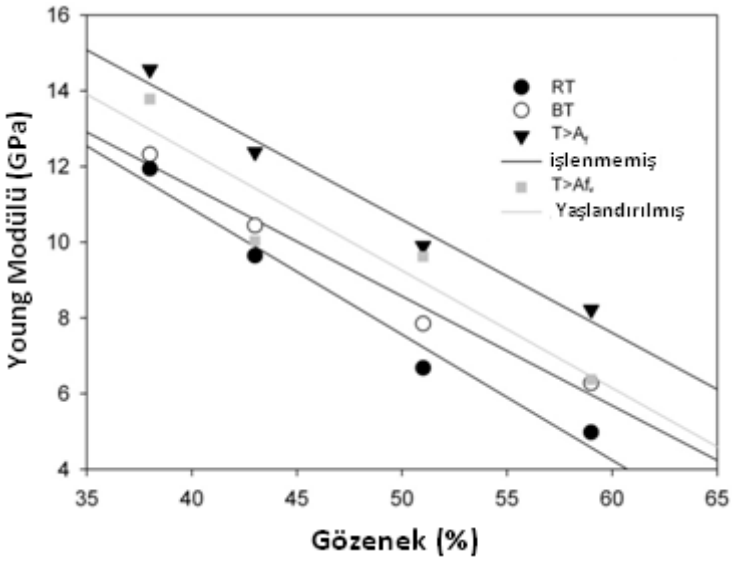
Şekil 48 yaşlandırma ısıl işleminin süneklik üzerindeki etkisini göstermektedir. %55 gözenek oranına sahip numuneler, sinterleme sonrası oda sıcaklığında ve yaşlandırma sonrası 80°C sıcaklıkta kırılana kadar basma yüküne tabi tutulmuşlardır. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi

yaşlandırma işlemi sonrasında çok az bir dayanç kazanımına karşın süneklikte hemen hemen yarı yarıya düşüş görülmüştür. Ti_3Ni_4 çökeltilerinin inhomojen olarak tane sınırlarına ve sinter boyunlarına çökmesi TiNi köpükleri kırılgan hale getirmiştir.



Şekil 48. %55 gözenekli TiNi köpüğünün sinterleme sonrası oda sıcaklığında ve yaşlandırma sonrası 80°C sıcaklıkta gerilim-gerinim eğrileri

Sinterlenmiş (1100°C) ve yaşlandırılmış numunelerde elastik sabit-gözeneklilik-sıcaklık ilişkisi Şekil 49'da verilmiştir. Elastik sabit değerleri artan gözeneklilik ile doğrusal bir şekilde azalırken hacimli TiNi alaşımlarında olduğu gibi artan sıcaklıkla artmaktadır. Yaşlandırılmış köpükler biraz daha düşük elastik sabite sahiptirler. Koherent çökeltiler her ne kadar homojen olarak dağılmasa da kritik gerilimi düşürerek martensitin oluşmasını kısmen kolaylaştırmıştır. %51 ve daha düşük miktarda gözenekli TiNi köpükler biyomedikal uygulamaların gerektirdiği elastik sabit değerine haizdir. Kompakt kemiğin elastik sabitine (12-17 GPa) yakın değerdedirler. 1200°C'de sinterlenen numuneler yaşlandırma işlemine tabi tutulmadığı için Şekil 44'de yer verilmemiştir. Bu numunelerin elastik sabitleri de sadece oda sıcaklığında bulunmuştur, Şekil 39 (b). Ancak, 1100°C'de üretilenlerin oda sıcaklığındaki sonuçları ile benzetişim yapıldığında daha yüksek sıcaklıklarda ve yaşlandırılmış durumda %55 gözenekli numunenin de elastik sabit şartını sağlayacağı öngörülebilir. Elastik sabiti düşüren temel etken kısmi sinterlenmedir. Sinterleme sıcaklığı 1200°C'den yukarılara çekilerek mikrogözenekler en aza indirilip daha yüksek mekanik özellikler elde edilebilir. Ancak bu durumda oksitlenmenin de artacağı hesaba katılmalıdır.



Şekil 49. Young sabitinin sıcaklık (oda sıcaklığı, vücut sıcaklığı ve A_f sıcaklığının 20°C üstünde), gözeneklilik ve yaşlandırma ısıl işlemi ile değişimi

Tablo 11 literatürden derlenmiş, değişik metotlarla üretilen ve benzer gözenekliliğe sahip TiNi köpüklerin mekanik özelliklerini kıyaslamaktadır. Geleneksel sinterleme (CS) ve kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sinterlemesi (SHS) en düşük dayancı vermektedir. Sabit basınçta sıcak presleme (HIP) ve boşluk oluşturucu yöntem (SHT) daha iyi mekanik özellikler sağlayan metotlardır. Bu çalışmanın sonuçları da son iki yönteminki ile benzer olup, mekanik özelliklerde az da olsa bir iyileştirme sağlamıştır. Literatürde verilen çalışmalarda mekanik testler kırılma olana kadar sürdürülmediğinden süneklik sonuçlarını karşılaştırmak mümkün olmamıştır. Bu çalışmada 1100°C sinterleme sonrası %10-15, 1200°C sonrası ise %15-25 aralığında süneklik değerleri elde edilmiştir. Zhang ve arkadaşlarının çalışmasında (ZHANG,2007) amonyum bikarbonat boşluk yapıcı kullanılarak üretilen %61 gözenekli TiNi alaşımı %3 gerinime kadar (15 MPa) döngüsel olarak yüklenildiğinde ilk döngüde kırılmıştır. Bu çalışmadaki %59 gözenekli TiNi köpük ise 90 MPa sabit gerilime (ilk döngüde %6 gerinim) döngüsel olarak 20 kez maruz bırakılmış ve herhangi bir çatlak oluşumu tespit edilmemiştir. Diğer bütün yöntemlerde kırılganlığı artıran, mekanik ve korozyon dayancını düşüren ikincil intermetaliklerin, oksitlerin ve/veya karbonitratların oluşması kaçınılmazdır. Bu çalışmadaki gibi lokal gerilim konsantrasyonlarını minimize edecek en uygun gözenek şekli olan küre diğer çalışmalarda elde edilememiştir. Sabit basınçta sıcak presleme işleminde mikrogözenekler nerdeyse sıfırlanmakta iken yine de mukavemet değerlerinin bu çalışmadakiler ile aynı seviyede ya da düşük olması gözeneklerin yapı içerisinde homojen

olarak dağılmaması ile açıklanabilir. Diğer yöntemlerle bu çalışmadaki süneklik değerlerine ulaşılması ikincil fazların ve kirlenmenin olması nedeniyle mümkün görülmemektedir.

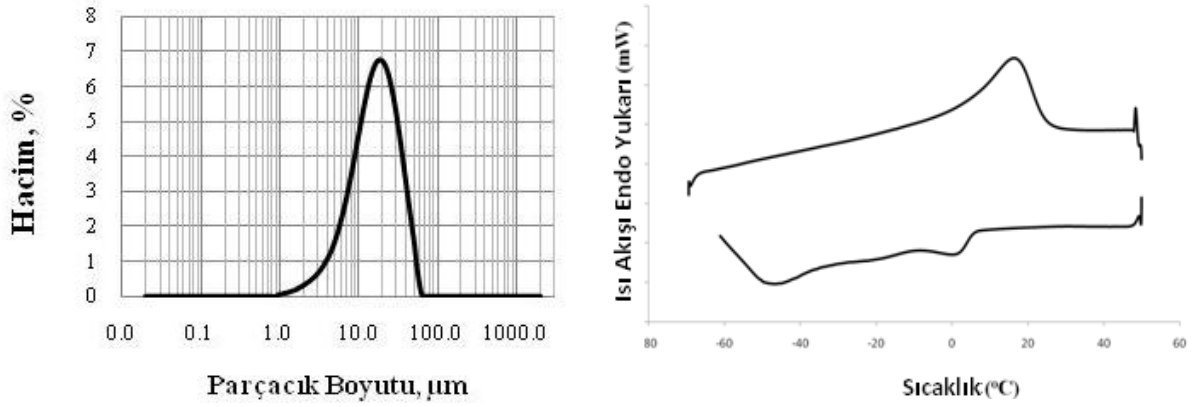
Tablo 11. Değişik yöntemlerle üretilen TiNi köpüklerin mekanik dayançlarının karşılaştırılması

Gözeneklilik (%)	Gerilim (MPa) 3% gerilimde	Durum	Üretim yöntemi	Referans
33-61	250-20	Yaşlandırılmış, 450°C, 0,5 h, üçüncü döngü	CS, Amonyum bikarbonat boşluk yapıcı	(ZHANG, 2007)
39	180	Yaşlandırılmış, 450°C, 0,5 h, ikinci döngü	Capsule free HIP	(YUAN, 2005)
27	210	Yaşlandırılmış, 450°C, 0,5 h, birinci döngü	Capsule free HIP	(YUAN, 2006)
43	90	Yaşlandırılmış, 450°C, 0,5 h, birinci döngü	CS	(YUAN, 2006)
53	95	Yaşlandırılmış, 450°C, 0,5 h, birinci döngü	SHS	(YUAN, 2006)
37 -46	240-154	Yaşlandırılmış, 450°C, 0,5 h, Eğitme sonrası dördüncü döngü	CS, üre boşluk yapıcı	(LI, 2009)
37-42	195-148	Yaşlandırılmış, 450°C, 0,5 h, Eğitme sonrası dördüncü döngü	CS, Amonyum bikarbonat boşluk yapıcı	(LI, 2009)
36-48	200-127	Yaşlandırılmış, 450°C, 0,5 h, birinci döngü	Capsule free HIP, Amonyum bikarbonat boşluk yapıcı	(WU, 2007)
38-59 (1100 °C)	170-90	Yaşlandırılmış, 400°C, 1 h, İkinci döngü	CS magnezyum boşluk yapıcı	Bu çalışma
40-62 (1200 °C)	245-80	Sinterlenmiş, birinci döngü	CS magnezyum boşluk yapıcı	Bu çalışma

Yukarıda, proje kapsamında en fazla birkaç döngüde yapılan testlerden elde edilen ve statik diyebileceğimiz mekanik karakterizasyon sonuçları sunulmuştur. Oysaki implant gibi yapısal uygulamalarda kullanılan malzemeler yoğun döngüsel yüklere maruz kalmaktadır. Bu nedenle metalik malzemelerin dayancının döngüsel yükleme ile azalması dikkate alınması gereken bir

parametredir. Dayançtaki düşüş malzemede döngüsel yüklere bağlı olarak çatlakların oluşup büyümesine bağlıdır. Bu düşüşün oranı yükleme miktarına ve yönüne bağlı olduğu gibi malzemeden kaynaklanan gözenek ve sinterlenme miktarı, sinter duvarlarının yükleme yönüne göre oryantasyonu gibi çeşitli parametreler de yorulma dayancının belirlenmesinde etkin rol oynamaktadır.

Yorulma deneylerinde, oda sıcaklığında sinterleme sonrasında dahi tamamen östenitik yapıya sahip olan Ti-50,8 at%Ni tozdan üretilen numuneler kullanılmıştır. Daha önce kullanılan TiNi tozları gibi küresel şekilli olan Ti-50,8 at.%Ni tozunun ortalama çapı yapılan PSD analizi (Şekil 50 (a)) sonucunda 19 μm olarak tespit edilmiş, oda sıcaklığında tamamen östenitik yapıya sahip olduğu ise DSC analizi (Şekil 50(b)) sonucuyla doğrulanmıştır. Dönüşüm sıcaklıkları olan A_s, A_f, ve M_s sırasıyla 0^oC, 25^oC ve 6^oC olarak bulunmuş ancak M_f sıcaklığı, DSC ölçüm cihazının kapasitesinin yeterli olmayışından solayı net olarak tespit edilememiştir.



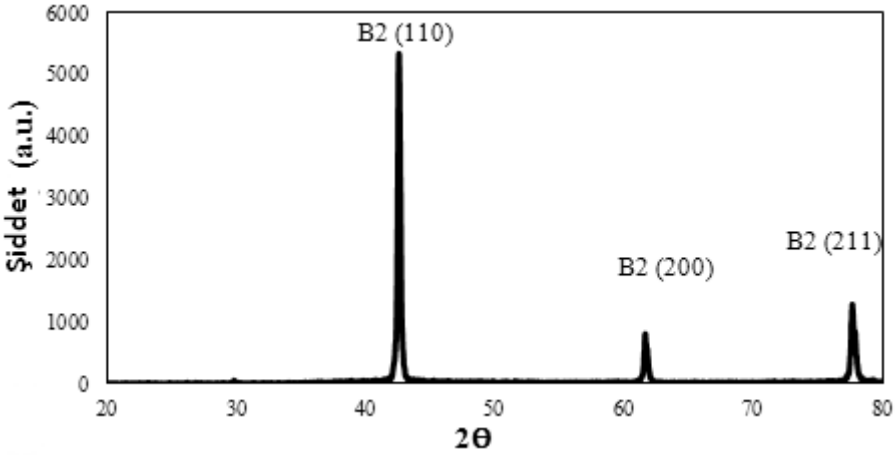
(a) **(b)**

Şekil 50. Ti-50,8 at.%Ni tozun: (a) parçacık boyut dağılımı, (b) DSC eğrileri

Ti-50,6 at.%Ni tozlar ile yapılan çalışmalar sonucunda, istenilen mekanik özellikleri elde etmek için numunelerdeki mikrogözenekliliği azaltmanın yanısıra oksitlenmenin engellenmesinin de önemi ortaya çıkmıştır. Bu nedenle yorulma testlerinde kullanılmak üzere üretilen numuneler için mevcut üretim yönteminde iyileştirmeler yapılmıştır. Ti-50,6 at.%Ni tozun 1200^oC'de sinterlenmesi için yapılan çalışmalarda koruyucu magnezyum buharının fırından uzaklaşma süresi bir limit değer oluşturmaktadır. Fırın atmosferinin daha iyi kontrol

edilebilmesi ve süre kısıtlamasının ortadan kaldırılması amacıyla Ti-50,8 at.%Ni içeren tozla numune üretiminde fırının gaz akış sistematiği değiştirilerek oksitlenmeyi engelleyen magnezyum buharının istenilen sinterleme süresi boyunca fırın içinde kalması sağlanmıştır.

Geliştirilen sistemde de eski sistemde olduğu gibi, fırın içerisinde oksijeni dışarı taşımak amacıyla argon gazı kullanılmıştır. Ancak yüksek saflıktaki argon gazı da sadece %99.998 saflığa sahiptir ve 3 vpm'e kadar oksijen içermektedir. Oysa 1200°C sıcaklıkta titanyumun oksitlenmesi için çok daha az miktarda oksijenin varlığı yeterli olmaktadır. Bu sebeple başlangıçta tüp içerisindeki oksijeni süpürmek amacıyla yüksek debiyle beslenene argon gazının akışı, sonrasında sadece fırın içerisindeki pozitif basınçı korumaya yetecek orana düşürülmüştür. Bu sayede fırın tüpünde kaçak olmadığı sürece içeriye argon gazı girişi engellenmiş ve oluşan magnezyum buharının fırın içerisinde korunması sağlanmıştır. Buna bağlı olarak da numune oksitlenmeden sinterlenme süresi artırılmıştır. Yeni geliştirilen sistem ile sinterlenen numunelere uygulanan XRD analizi sonucunda (Şekil 51) sinterlenme sonrasında yapının tamamen östenitik olduğu görülmüştür.



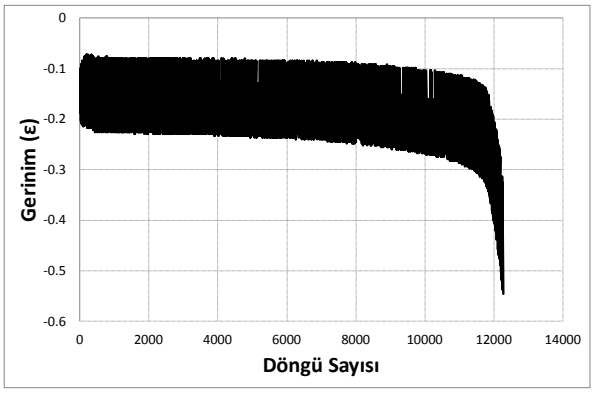
Şekil 51. Ti-50,8 at.%Ni tozdan sinterlenmiş gözenekli numunenin XRD analizi

Yorulma testlerinde kullanılmak üzere Tablo 12'de verilen dört faklı gözenek oranına sahip numuneler üretilmiştir. Yorulma testlerinde uygulanacak yükün miktarı akma dayancı ile belirlendiği için sözkonusu numunelere öncelikle basma testleri yapılmıştır. Her bir gözenek miktarı için beşer adet numuneye basma testi yapılmış ve ortalamaları alınmıştır (Tablo 12).

Tablo 12. Gözenekliliğin mekanik özelliklere etkisi. E: Elastik sabit, σ_o: Akma dayancı, σ_{max}: Maksimum basma dayancı

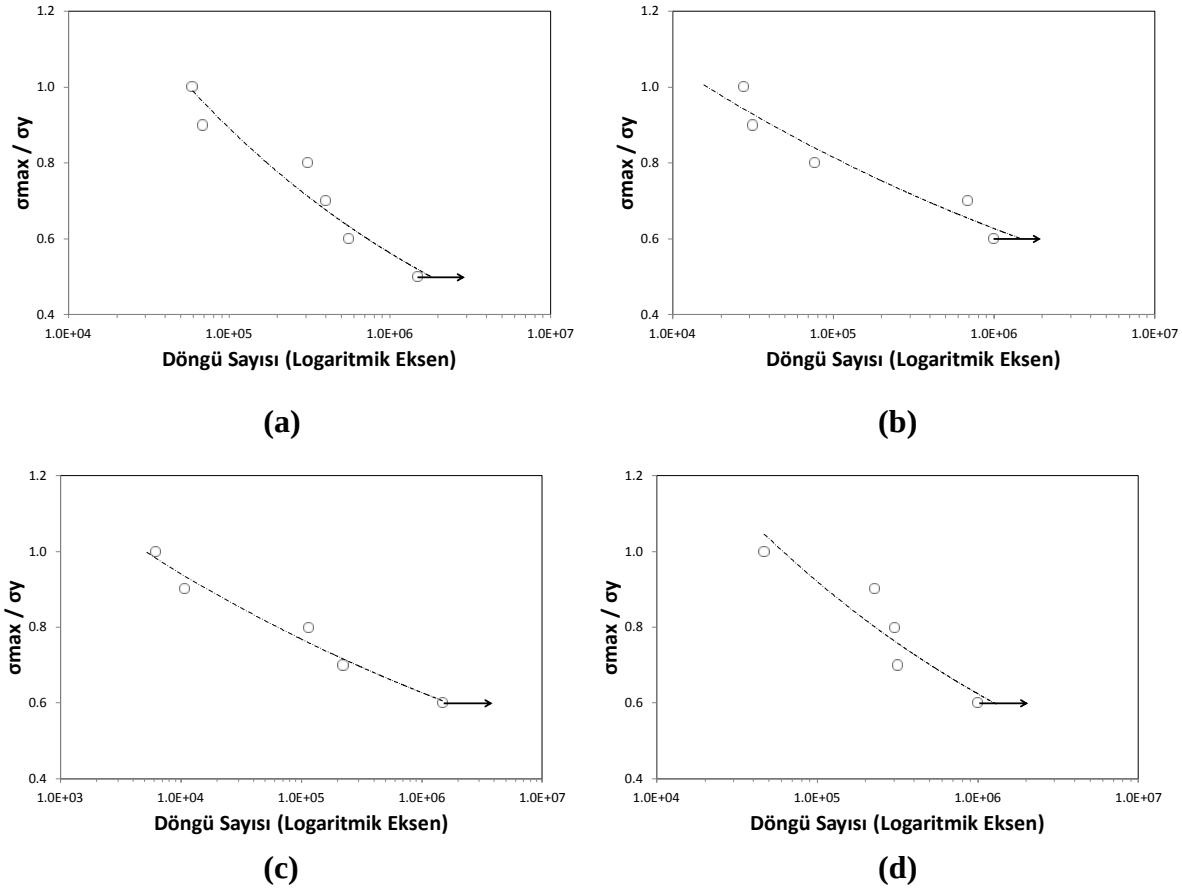
Eklenen Mg (%, hacimce)	Gözenek (%)	E (GPa)	σ_o (MPa)	σ_{max} (MPa)
40	39	12,49 ± 0,12	154,85 ± 10,70	394,76 ± 17,85
50	49	8,71 ±0,24	147,93 ± 12,10	273,45 ± 9,25
60	58	5,87 ± 0,31	91,50 ± 8,50	174,75 ± 10,75
70	64	2,93 ±0,03	44,12 ± 7,65	93,27 ± 5,30

Basma testleri sonucunda akma dayançlarının bulunmasını müteakiben yorulma deneylerine geçilmiştir. TiNi gözenekli numunelerin 0,9 σ_y maksimum basınç ile basma-basma yükü altında yapılan yorulma testi sonuçları (Şekil 52) göstermiştir ki literatürde de belirtildiği gibi yorulma 3 aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada inelastik gerinim ve küçük ek gerinimler, ikinci aşamada minimal gerinim birikmesi ve üçüncü aşamada da kritik döngü sayısına ulaşıldığı ve gerinim birikmesinin ani olarak gerçekleştiği net bir şekilde görülmektedir. Uygulanan yükün yüksek olması bahsedilen aşamaların net bir şekilde gözlenmesine imkan verirken daha düşük maksimum stres altında yapılan yorulma testlerinde, hem grafiğin boyutlarından ötürü hem de yükün sebep olduğu birincil gerinimler az olduğu için birinci aşama tam anlamıyla ayırt edilememektedir.



Şekil 52. Hacimce %58 gözenek içeren TiNi numunenin 0,9 σ_y maksimum gerilim altında gerçekleştirilen yorulma testi sonucu

Diz oluşumunun hemen öncesi dikkate alınarak yapılan analizler sonucunda bulunan uygulanan yüke karşılık döngü sayısını gösteren S-N eğrileri Şekil 53'de verilmektedir.



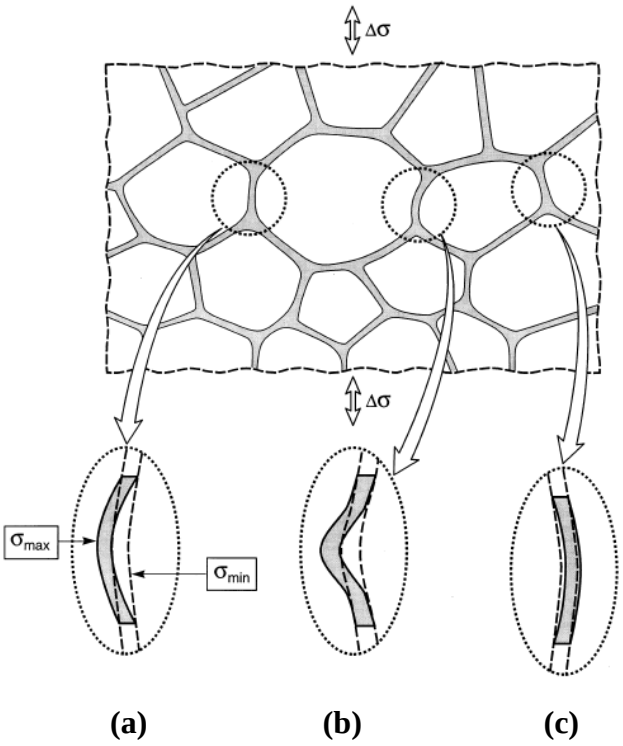
Şekil 53. Yorulma testi sonucunda diz oluşumunun hemen öncesinin kriter alınması ile belirlenmiş S-N eğrileri: (a) %39, (b) %49, (c) %58, ve (d) %64 gözenekli TiNi köpükler

Yapılan analizler sonucunda hacimce %39 gözenek içeren numunelerin dayanıklılık sınırı (endurance limit) yaklaşık 0,5 σ_{akma} iken diğer gözenek oranlarına sahip numunelerde bu sınır yaklaşık 0,6 σ_{akma} olarak tespit edilmiştir. Farklı gözenek oranına sahip numunelerin dayanıklılık sınırlarının verildiği Tablo 13'den de görüleceği üzere en yüksek dayanıklılık limitine sahip hacimce %49 gözenekli numunelerin 88,76 MPa altında bir yüke maruz bırakılmaları durumunda bu numunelerin yorulma sonucunda hata vermeyeceği tespit edilmiştir. Öte yandan en düşük dayanıklılık limitine sahip olan %64 gözenekli numunelerin dahi 26,47 MPa ya da daha düşük yüklerde döngüsel yüklemeye maruz kalsa dahi hata vermeyeceği görülmüştür; ki bu değer biyomedikal uygulamalar için gereken limitin oldukça üzerindedir.

Tablo 13. Farklı gözenek oranına sahip TiNi numunelerin dayanıklılık limitleri

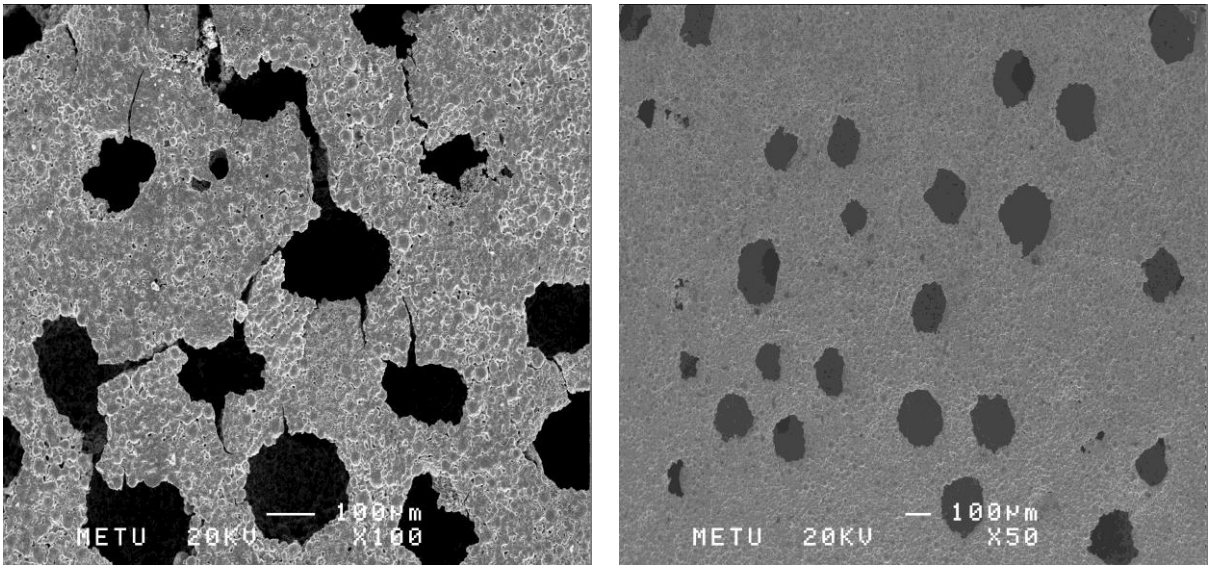
Gözenek (%)	Dayanıklılık Limiti (MPa)
39	77.43
49	88.76
58	54.90
64	26.47

Yorulma testleri sırasında gerçekleştirilen gözlemler sonucunda numunelerin yaklaşık 45°'lik bir açı ile uzanan çatlaklar (Şekil 6) ile kırıldığı görülmüştür. Ancak bu çatlaklar öncelikle hücre duvarlarının kırılması ve buralarda oluşan mikroçatlakların birleşmesi sonucunda oluşmaktadır. Yorulma esnasında öncelikle, gözenek duvarlarının etkilenmesinin sözkonusu bölgelerin yükleme yönüne göre konumlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şöyle ki Şekil 54(b)'den de görülebileceği gibi şayet gözenek duvarı uygulanan yüke göre paralel konumda değilse sadece basma değil eğme kuvvetlerine de maruz kalmaktadır. Bu durum da bazı duvarların diğerlerine göre daha kolay çatlamasına yol açmaktadır.



Şekil 54. Uygulanan yük yönüne göre farklı doğrultularda konumlanmış gözeneklerin maruz kaldıkları yükleme biçimleri (SUGIMURA,1999)

Yorulma testi sonucunda kırılan numunelerin SEM incelemeleri de mikro çatlakların gözenek duvarlarından başlayıp birleşerek makroçatlakları oluşturduğunu kanıtlamıştır (Şekil 55(a)). Ayrıca dayanıklılık limitinde test edilen numunelerin incelenmesi sonucunda numunelerde herhangi bir hasar oluşmadığı gibi gözenek şekli ve yapısının da bozulmadığı doğrulanmıştır (Şekil 55(b)).



(a) **(b)**

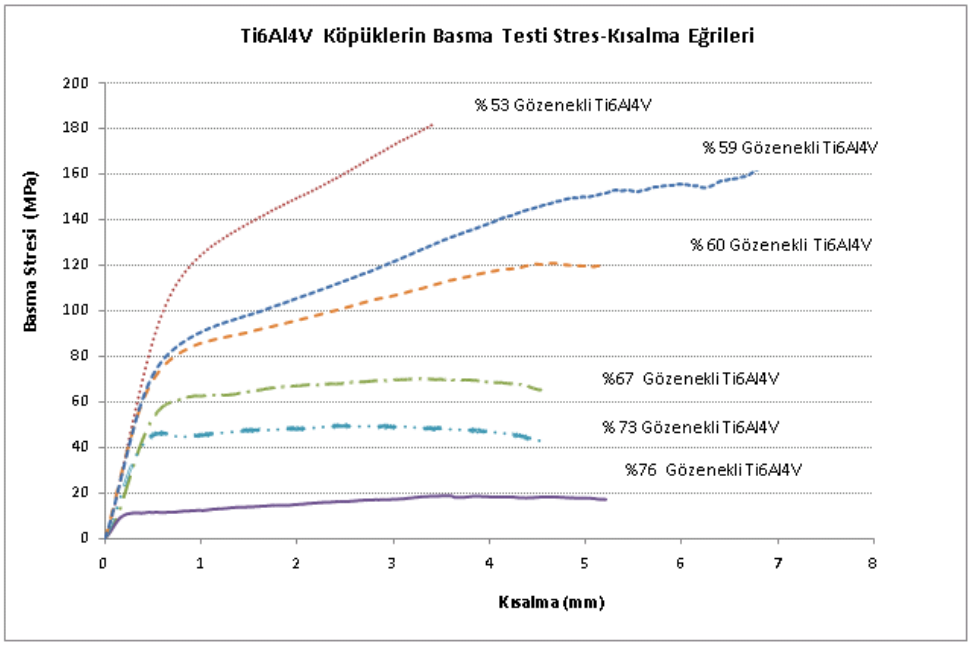
Şekil 55. Yorulma testine tabi tutulmuş TiNi numunelerin SEM görüntüleri: (a) gözenek duvarlarından başlayıp birleşen mikroçatlaklar, (b) dayanıklılık limitinde uygulanan yorulma testi sonrası numunenin genel görünümü

4.2. Gözenekli Ti6Al4V Üretim ve Karakterizasyon Çalışmalarının Bulguları

Daha önce tamamlanmış olan 104M121 nolu Tübitak Projesi kapsamında gözenekli Ti6Al4V alaşımının sinterleme ile üretimi üzerinde ayrıntılı çalışmalar yapılmıştı. Boşluk yapıcı olarak karbamit ve magnezyumun kullanıldığı sözkonusu çalışmalar TiNi köpükleri üzerinde gerçekleştirilen iyileştirme çalışmaları ışığında yeniden irdelendiğinde istenilen yorulma dayancını sağlayabilmek,köpüklerin mekanik performansını artrırabilmek için üretim yönteminin yeniden optimizasyonunun gerekliliği doğmuştur.

Mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için üretimdeki en önemli aşama olan sinterlemenin iyileştirilmesinde toz boyutu ve sinterleme sıcaklığı öne çıkmaktadır. Boşluk yapıcı olarak

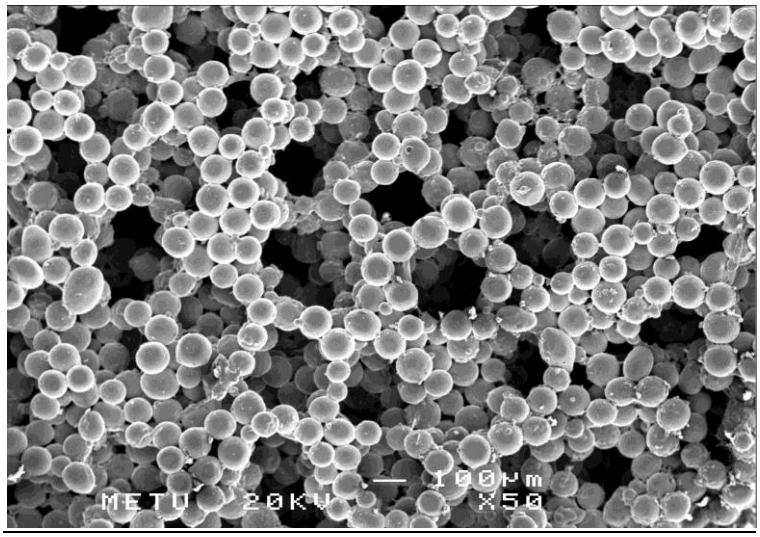
karbamit kullanılan önceki deneylerde sinterleme en yüksek 1080ºC sıcaklıkta yapılabilmiş ve ulaşılan mukavemetin aynı gözeneklilik ve sinterleme sıcaklığı için daha küçük tozlardan üretilen saf titanyumdan bile daha düşük olduğu gözlenmişti. Bu durum alaşımda oksitlenme problemleri nedeniyle söz konusu toz boyutu için yeterli sinterleme sıcaklığına çıkılamamış olmasıyla açıklanmıştı. Dolayısıyla sinterleme sıcaklığı mevcut imkanlar dahilinde oksitlenmenin engellenebildiği en yüksek değere çıkarılarak malzemenin elastik sabitinin ve mukavemetinin artırılması denenmiştir. Yüksek sıcaklık daha geniş sinter boyunlarına olanak sağlamasına karşın oksitlenme miktarında artışa sebep olduğu için redükleyici özelliğinden faydalanılmak üzere magnezyum kullanılmıştır. 1200°C'de sinterlenerek üretilen, hacimce %53 ile %76 arası gözenekliliğe sahip numunelerin basma testleri sonucunda mekanik özelliklerin önemli miktarda iyileştiği görülmüştür (Şekil 56). Basma testleri göstermektedir ki önceki çalışmamızda 1080°C'de sinterlenen köpüklerde %60 gözeneklilikte ulaşılan mukavemet 50 MPa iken, 1200°C'de sinterlenen %60 gözenekli köpüklerde 75 MPa mukavemete ulaşılmıştır.



Şekil 56. Basma davranışının gözenek oranı ile değişimi

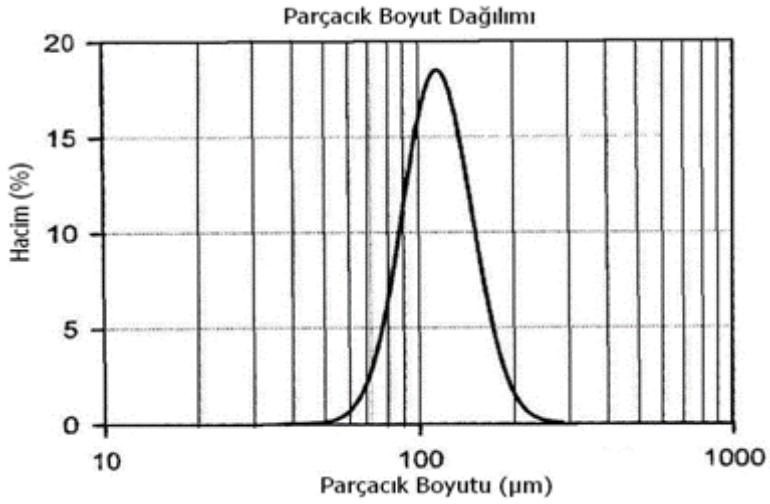
Öte yandan boşluk yapıcı olarak karbamit kullanılarak yapılan üretimde basma aşamasında çıkan sorunlar nedeniyle kullanılamayan küresel Ti6Al4V tozları biyomalzeme, homojenlik, başlangıç toz oksidinin az olması açılarından iyi sonuçlar sağlamakta ve magnezyumla

üretimde rahatlıkla kullanılabilmektedir. Biyolojik kalite ve küresel olmayan TiNi tozların kullanımını gerektirdiği, çözündüğünde TiNi malzemede C, N ve O kirliliği yarattığı ve üretim yönteminin karmaşık ve uzun olması nedeniyle tüm denemelere karşın karbamitin boşluk yapıcı olarak kullanılamayacağı sonucuna varılarak Ti6Al4V köpüklerin üretiminde de magnezyum kullanılmasına karar verilmiştir. Gözenekli malzemelerde gözenek boyutu, şekli ve dağılımının homojen mekanik özellikler için önemli olması dolayısıyla çentik etkisini de minimuma indirecek olan küresel şekilli gözenekler elde edilmesi amaçlanmıştır. Buna bağlı olarak da önceki projedekinin aksine gözenkli TiNi numunelerin de üretiminde kullanılan küresel şekilli magnzeyum tozu boşluk yapıcı malzeme olarak tercih edilmiştir. Şekil 57'den de görüldüğü üzere üretilen numunelerde küresel gözenekler, oldukça homojen bir dağılıma sahiptirler.

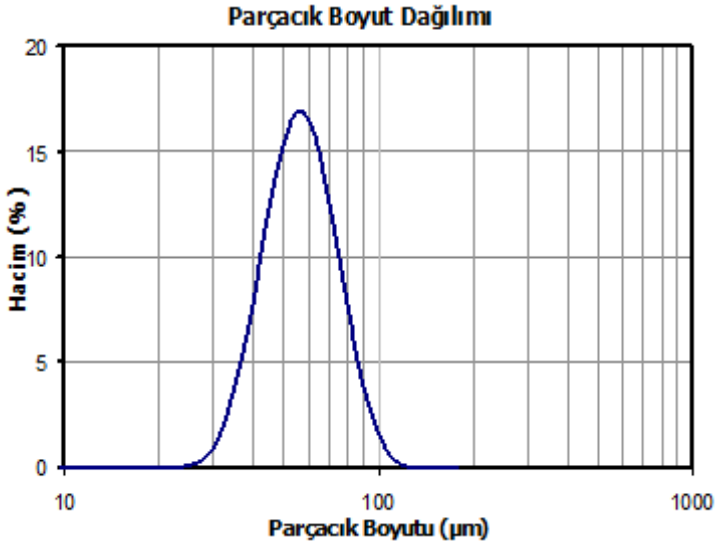


Şekil 57. Boşluk yapıcı olarak küresel magnezyum kullanılarak üretilen Ti6Al4V köpük

Ancak küresel şekilli Ti6Al4V tozları şekil nedeniyle sinterleme verimini düşürdüğü için toz boyutunun küçültülmesi ile bu olumsuzluğun giderileceği düşünülmüş ve daha küçük boyuta sahip Ti6Al4V alaşım tozu kullanılmıştır. Kullanılan Ti6Al4V alaşım tozlarının parçacık boyut analizi sonucunda Şekil 58'deki grafikte de görüldüğü gibi 25-100 µm aralığında Gaussian (log-normal) dağılım sergilediği görülmüştür. Daha önce kullanılmış olan 45-150 µm aralığında boyuta sahip Ti6Al4V tozunun dağılımı da kıyaslama amacıyla verilmiştir.



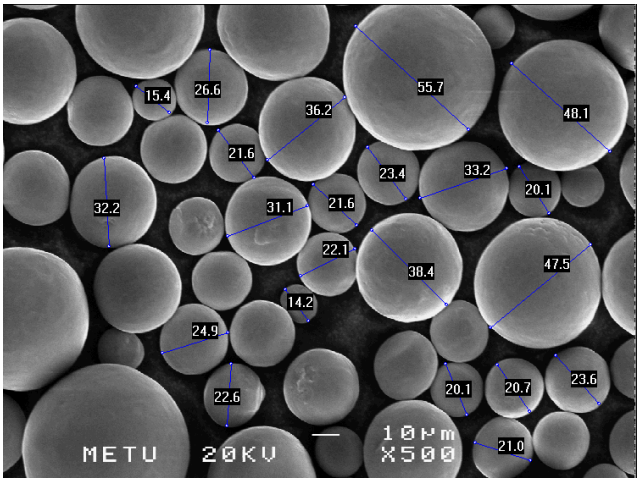
(a)



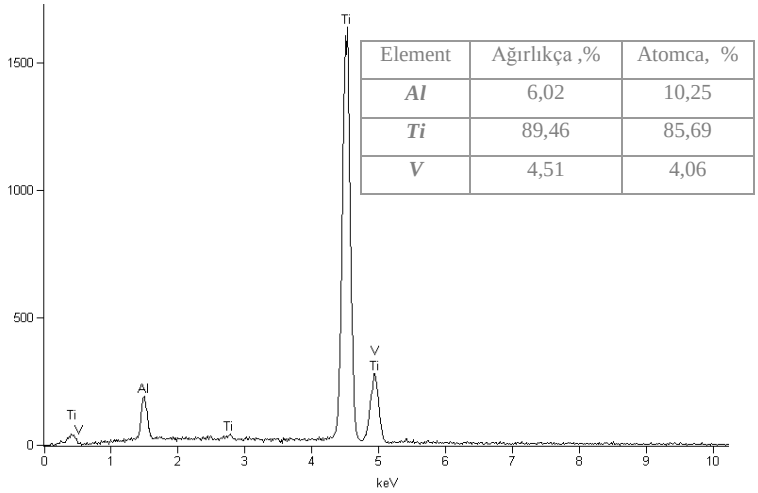
(b)

Şekil 58. (a) Önceki çalışmada kullanılan büyük boyutlu Ti6Al4V alaşım tozlarının parçacık boyut dağılımı, (b) Temin edilen küçük boyutlu Ti6Al4V tozlarının parçacık boyut dağılımı

SEM'de incelenen küçük boyutlu alaşım tozlarının Şekil 59'da görüldüğü gibi küresel olduğu, toz yüzeylerinin düzgün olduğu ve boyutlarının parçacık dağılımı analizinde belirlenen aralıkta olduğu görülmüştür. Şekil 59'daki tozlardan alınan EDS analizi sonuçlarına (Şekil 60) göre de tozların istenen alaşım kompozisyonuna sahip ve yüzey oksit miktarının ölçülemeyecek kadar az olduğu belirlenmiştir.



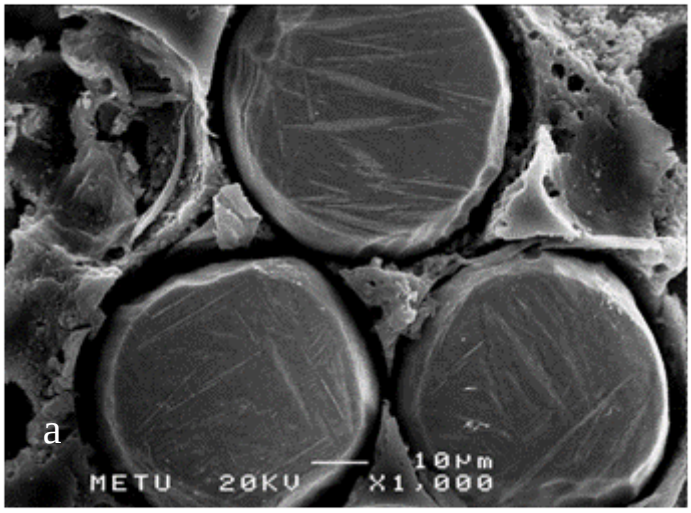
Şekil 59. Küresel Ti6Al4V tozları



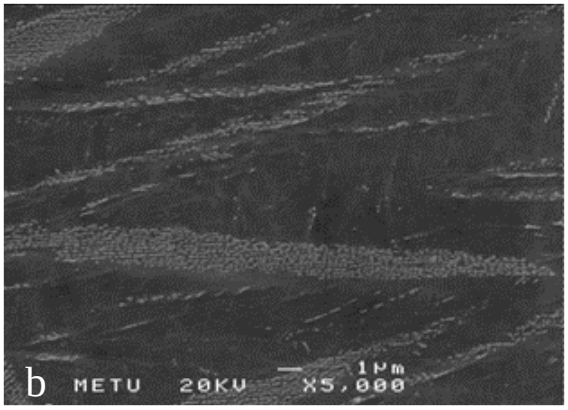
Element	Ağırlıkça ,%	Atomca, %
Al	6,02	10,25
Ti	89,46	85,69
V	4,51	4,06

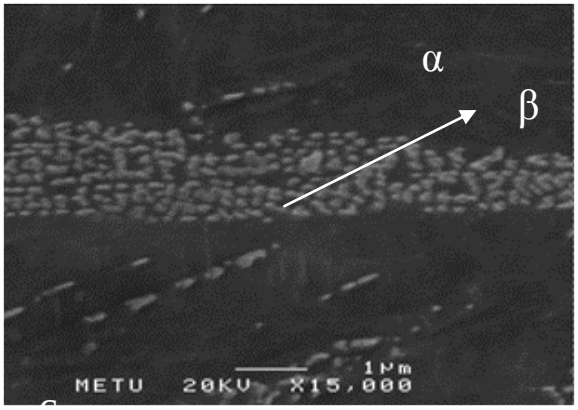
Şekil 60. Ti6Al4V alaşım tozundan alınan EDS analizi sonucu

Ayrıca, temin edilen tozlar içyapı incelemesi için bakalite gömülerek önce 2400'lük zımpara kağıdı ile zımparalandıktan sonra 0,25 mikronluk elmas parlatıcı ile parlatılmış; hazırlanan Kroll aşındırıcısı ile 2 dk dağlanmıştır. Tozların içyapısının beklendiği gibi iğnemsi Widmanstatten yapıya benzer olduğu görülmüştür, Şekil 61. Küçük büyütmelerde şeritler şeklinde gözlenen beta fazının daha yüksek büyütmelerde incelenmesi sonucu adacıklar şeklinde oluştuğu görülmüştür.



(a)

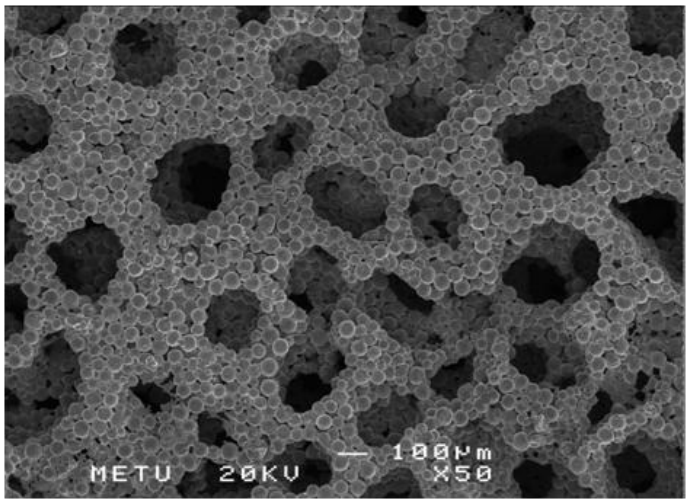




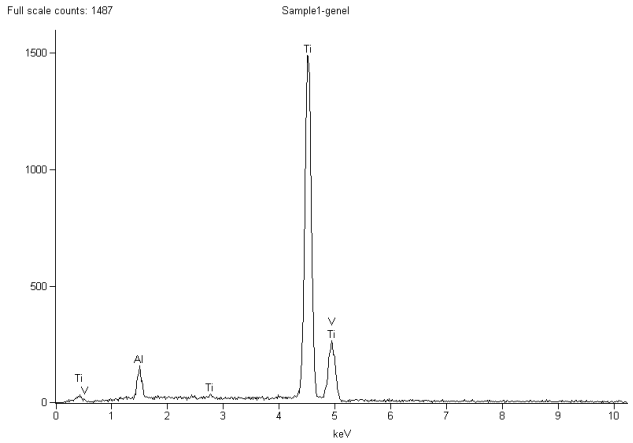
(b) **(c)**

Şekil 61. Ti6Al4V tozların SEM analizi: (a) x1000 büyütmede Widmanstatten yapıda α-β fazları, (b) x5000 büyütmede iğnemsi faz karışımının görüntüsü, (c) x15000 büyütmede koyu bölgeler alfa, açık bölgeler beta alanları

Temin edilen Ti6Al4V alaşım tozları ve magnezyum, bağlayıcı olarak PVA eklenip yaklaşık 350 MPa basınç altında 10 mm çap ve 10 mm boya sahip peletler olarak basılmıştır. 1200°C'de 1 saat sinterlenerek üretilen numunelerin SEM'de incelenmesi sonucunda sinterlenmenin toz boyutunun küçülmesiyle iyileştiği görülmüştür. Üretilen numunelerde Şekil 62'de görüldüğü üzere homojen, yüksek küresellikte, birbirine bağlı (interconnected) gözenek yapısı elde edilmiştir. Şekil 63'den anlaşılacağı gibi üretilen numunelerin EDS analizleri magnezyumun numunelerden uzaklaştırıldığını ve EDS ile saptanabilir bir oksitlenme olmadığını göstermektedir.



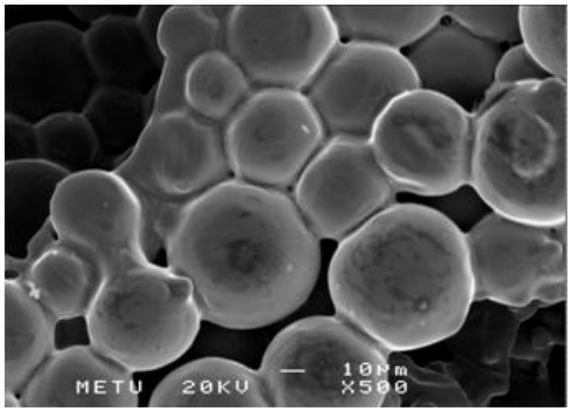
Şekil 62. Boşluk yapıcı olarak küresel magnezyum kullanılarak üretilen Ti6Al4V köpük



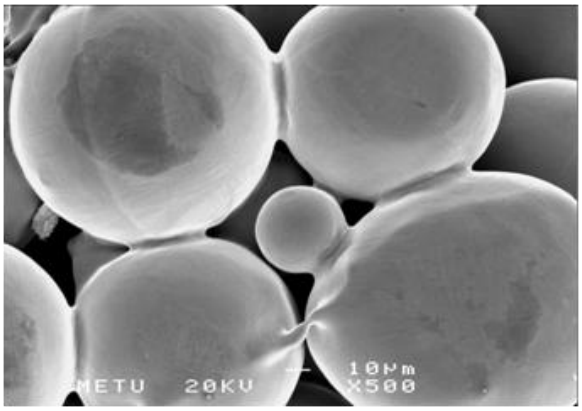
Şekil 63. Üretilen gözenekli Ti6Al4V numunenin EDS analizi

Daha önce de belirtildiği üzere gözenekli malzeme üretiminde gözenek duvarlarındaki tozlar arasında yetersiz sinterlenmeden kaynaklanan mikrogözenekler mekanik özellikleri oldukça düşürdüğünden ve malzemeye gözeneklilik açısından yararlı bir katkısı olmadığından istenmemektedir. Bu boşlukların mümkün olduğunca azaltılması için sinterlemenin etkili olarak gerçekleştirilmesi ve bunun için de sinter boyun çapının toz çapına oranının olabildiğince arttırılması gerekmektedir. Sıcaklık artışı boyun boyutunun büyümesini sağlarken, toz boyutunun küçülmesi boyun boyutu/toz çapı oranını arttırmaktadır. Toz boyutunun sinterlenme oranına etkisi Şekil 64'den netlikle görülmektedir. 25-100 µm aralığındaki tozlarla sinterleme neredeyse tozların her yüzeyinden birbirlerine bağlandıkları

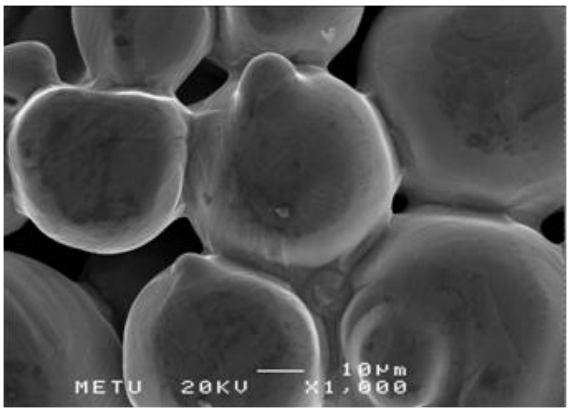
gözlenirken (Şekil 64(a)) 45-150 µm boyutlarındaki tozların yalnızca kısmen bağlandığı (Şekil 64(b)) görülmektedir. Şekil 64(c)'den anlaşılacağı üzere sinterlenme, tozların küresel şeklinin bozulmasını sağlayacak kadar yoğun olmuştur. Toz boyutunun küçülmesinin diğer bir katkısı ise aynı kalınlıktaki gözenek duvarının birbirine kısmen bağlı birkaç toz yerine birçok sinterlenmiş tozdan oluşmasıdır.



(a)



(b)

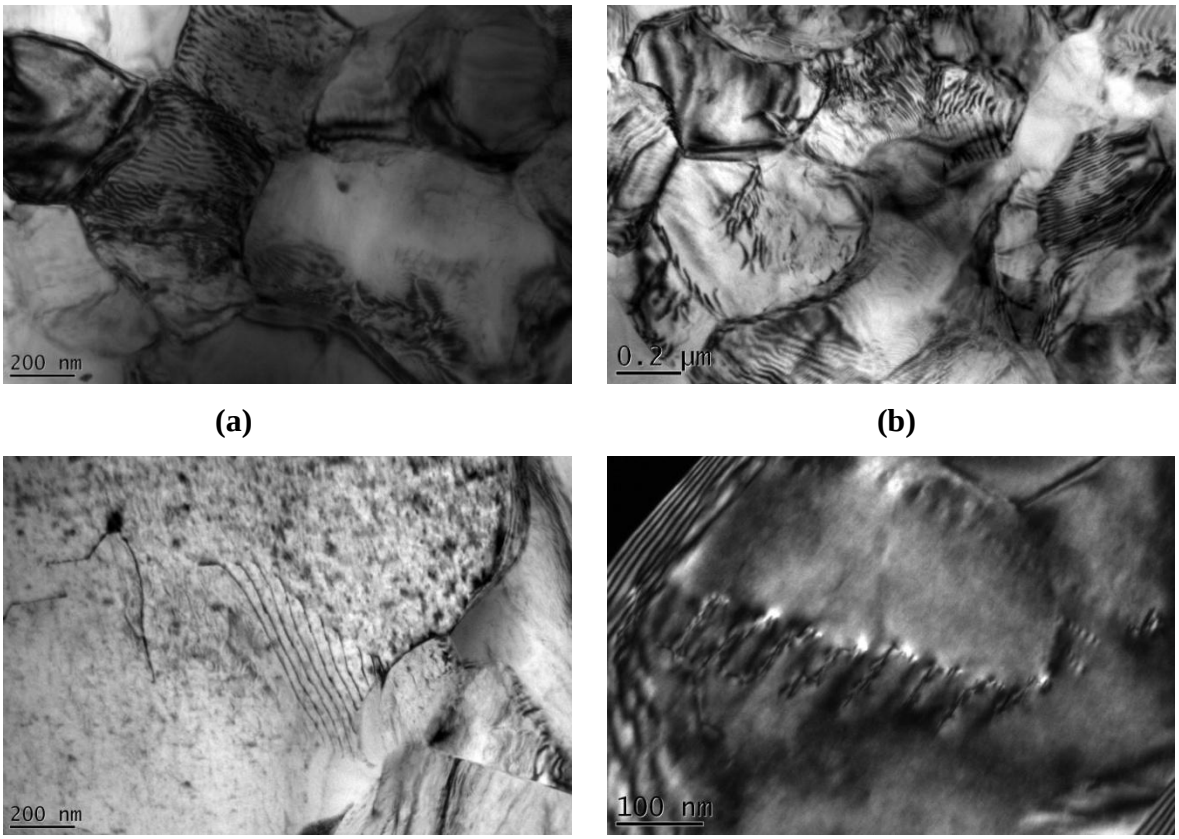


(c)

Şekil 64. Üretilen gözenekli Ti6Al4V numunelerin SEM analizi: (a) 25-100 µm boyut aralığında Ti6Al4V tozu ile üretilen gözenekli Ti6Al4V gözenek duvarı, (b) 45-150 µm boyut aralığında Ti6Al4V tozu kullanılarak üretilen gözenekli Ti6Al4V gözenek duvarı, (c) x1000 büyütmede 25-100 µm boyut aralığında Ti6Al4V tozu ile üretilen gözenekli Ti6Al4V gözenek duvarı

Ti6Al4V alaşımının mikroyapısı üzerine geçirimli elektron mikroskop çalışmalarına soğuk haddelenmiş olarak gelen ve genel itibariyle oldukça karmaşık yapıda olan hacimli numuneler ile başlanmıştır. Çok kristalli ince yapı kırınım çalışmalarında çok noktalı halka (spotty ring

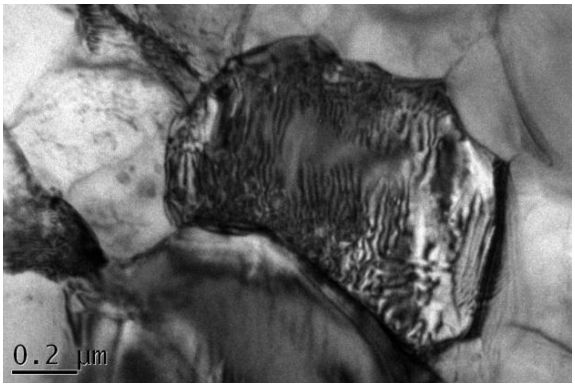
diffraction patterns) kırınım örgeleri göstermektedir. Soğuk haddelenmiş yapılarda tane boyutu küçüktür ve basit zone indisli bölgelerden nokta kırınım örge görüntüleri alınamamıştır. Şekil 65 soğuk haddelenmiş Ti6Al4V alaşımında mevcut kristal hatalardan ve karakteristik mikroyapı görüntülerden örnekler göstermektedir. İyon incelticide hazırlanan örneklerde mikroyapıların tekrarlanabilir olduğu görülmüştür. Mikroyapısal olarak lamellar bir morfoloji ve çeşitli kristal oluşumlar tipik yapılar olarak görülmektedir. Çeşitli karanlık alan görüntüleri de bu kristal oluşumların varlığını bir kez daha göstermektedir. Elektroparlatma yöntemiyle hazırlanmış soğuk haddelenmiş Ti6Al4V alaşımı geçirimli elektron mikroskop karakteristik mikroyapı görüntüleri ise Şekil 66'da verilmiştir.



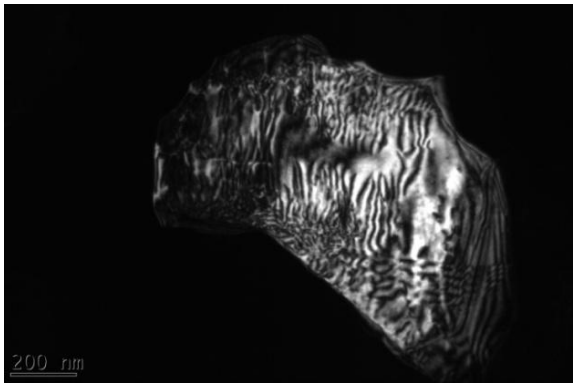
(a) **(b)**

(c) **(d)**

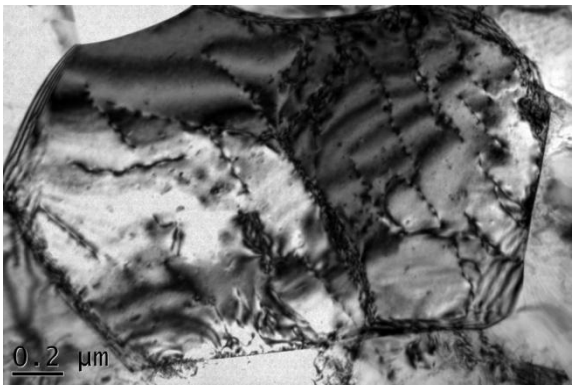
Şekil 65. İyon incelticide hazırlanmış soğuk haddelenmiş Ti6Al4V alaşımından mikroyapı ve kristal hata örnekleri: (a, b) Karakteristik lamelli mikroyapı ve tane sınırları, aydınlık alan; (c, d) Dislokasyon görüntüleri, aydınlık alan ve karanlık alan



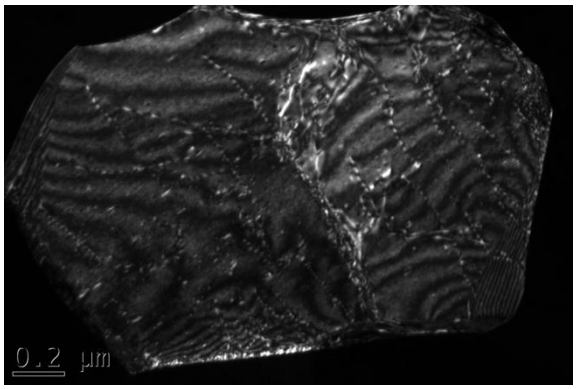
(e)



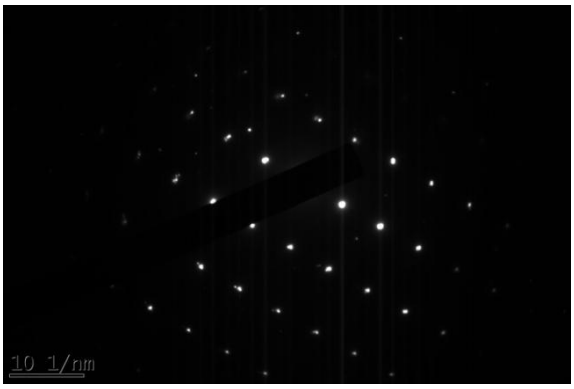
(f)



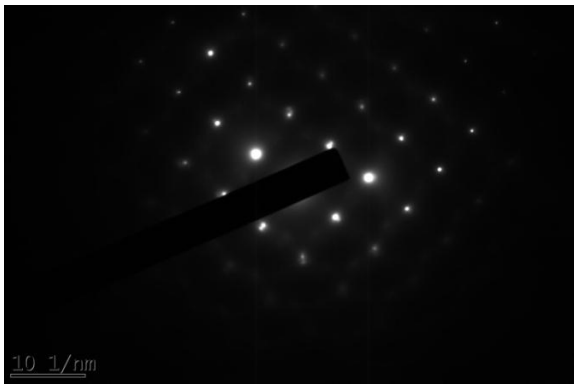
(g)



(h)

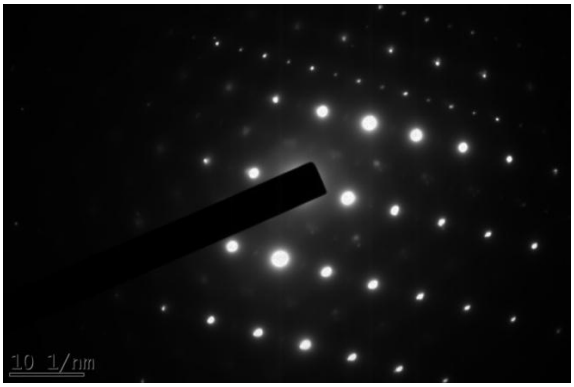


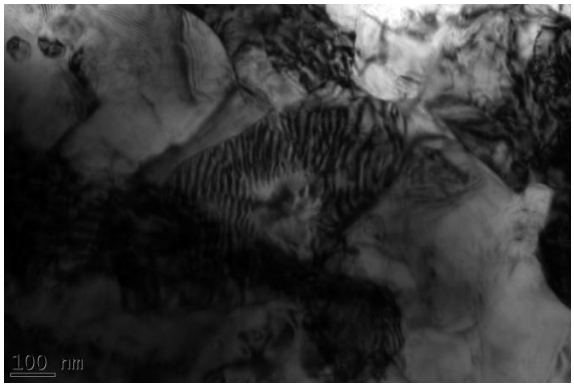
(i)



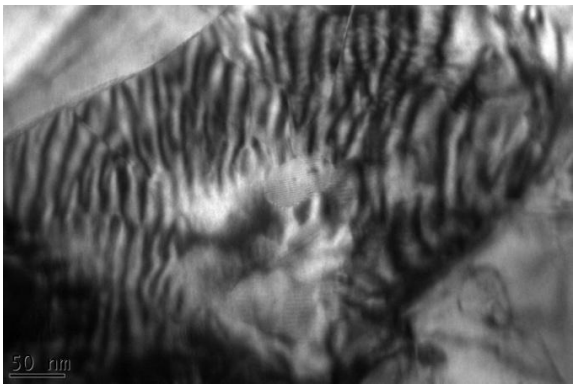
(j)

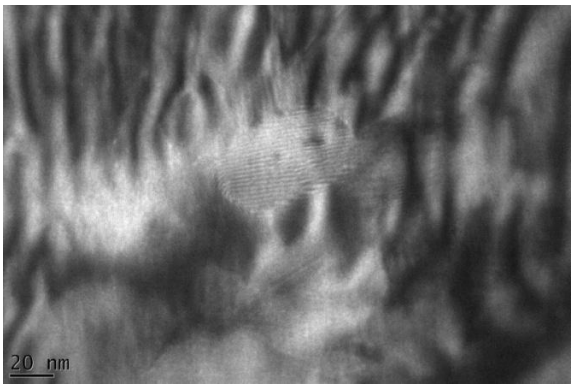
Şekil 65 (Devamı). İyon incelticide hazırlanmış soğuk haddelenmiş Ti6Al4V alaşımından mikroyapı ve kristal hata örnekleri: (e, f) Lamelli bir yapının tane içi görüntüsü, aydınlık alan ve karanlık alan; (g, h) Dislokasyon görüntüsü, aydınlık alan ve karanlık alan; (i, j) Çeşitli tanelerden kırınım örge örnekleri





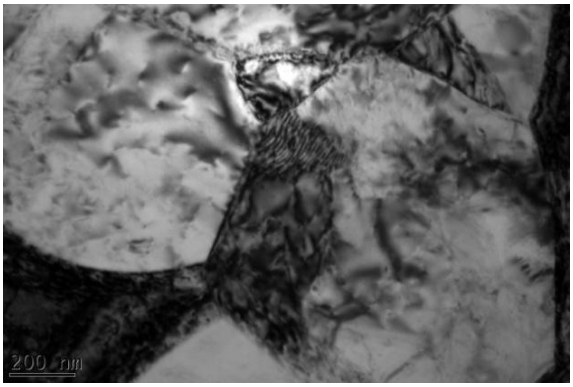
(k) **(l)**

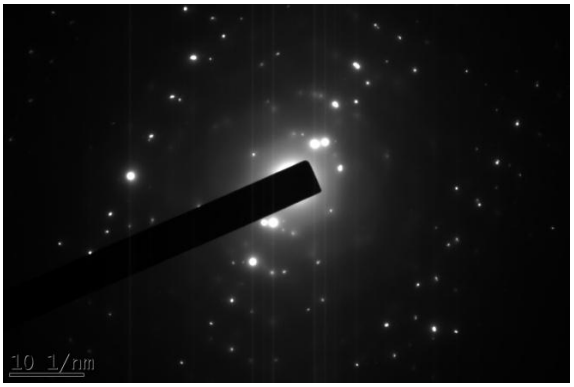




(m) **(n)**

Şekil 65 (Devamı). İyon incelticide hazırlanmış soğuk haddelenmiş Ti6Al4V alaşımından mikroyapı ve kristal hata örnekleri: (k) Çeşitli tanelerden kırınım örge örnekleri; (l, m, n) Aynı alandan farklı büyütmelerde aydınlık alan görüntüleri, 20kX, 50kX, 100X

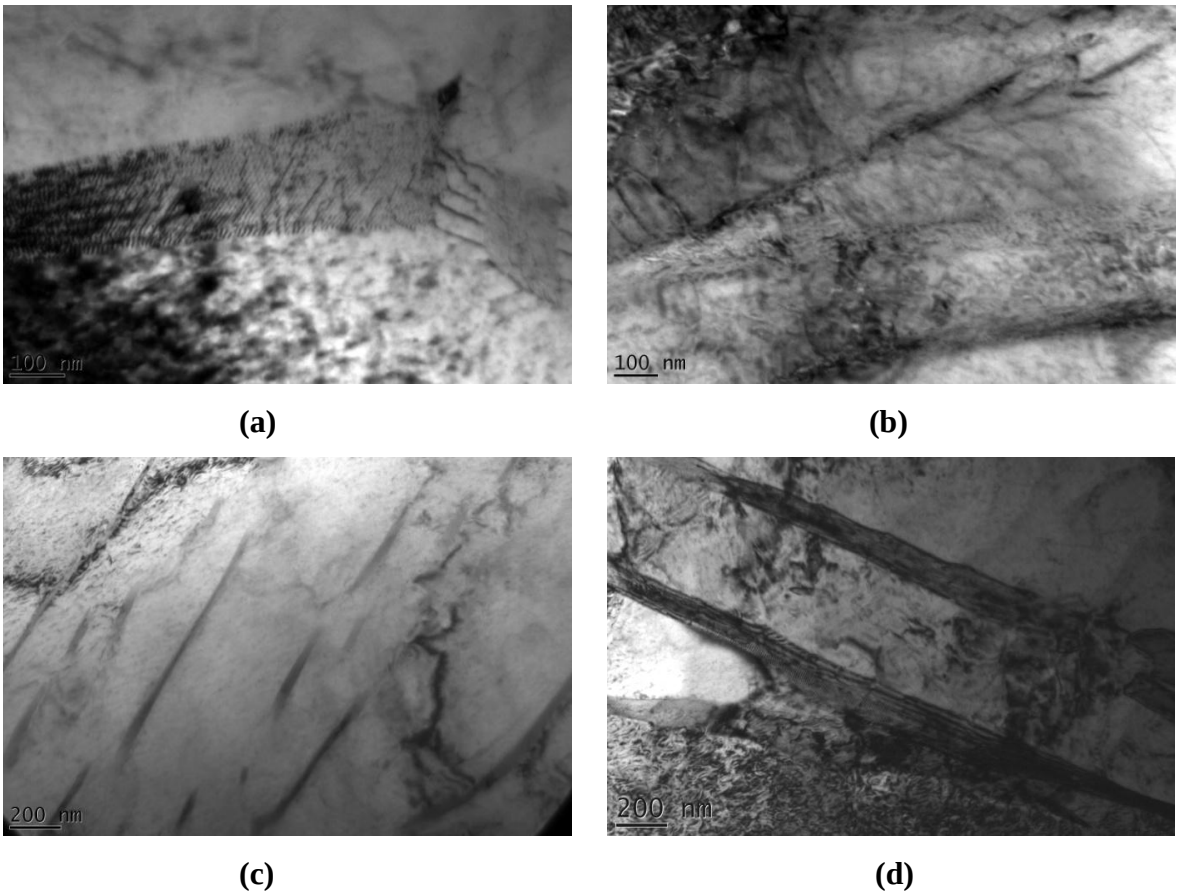




(a) **(b)**

Şekil 66. Elektroparlatma yöntemiyle hazırlanmış soğuk haddelenmiş Ti6Al4V alaşımında karakteristik bir mikroyapı görüntüsü ve kırınım örgesi

Soğuk haddelenmiş örnekler üzerinde yapılan denemeler sonucunda standart bir şekilde hazırlanabilen Ti6Al4V alaşımında ısıl işlemler sonucunda gelişen mikroyapılar üzerine geçirimli elektron mikroskop çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla 1015°C'de 30 dakika süreyle homojenleştirilmiş numuneler oda sıcaklığına fırında yavaş olarak veya su verilerek soğutulmuştur. Şekil 67 ve 68 sırasıyla fırında soğutulmuş ve oda sıcaklığına suverilmiş Ti6Al4V alaşımında gözlenen tipik mikroyapıları göstermektedir. Fırında soğutulmuş Ti6Al4V alaşımında hacim merkezli kübik yapının (HMK, beta fazı) sıkı paketlenmiş hekzagonal yapıya (SPH, alfa fazı) dönüşümünün bantlar şeklinde gerçekleşmiş olduğu ve önceki deformasyon işlemlerinden kalan dislokasyon yapısının hala ve yer yer dislokasyon bantları olarak ifade edebileceğimiz bir tarzda mevcut olduğu görülmüştür, Şekil 67.

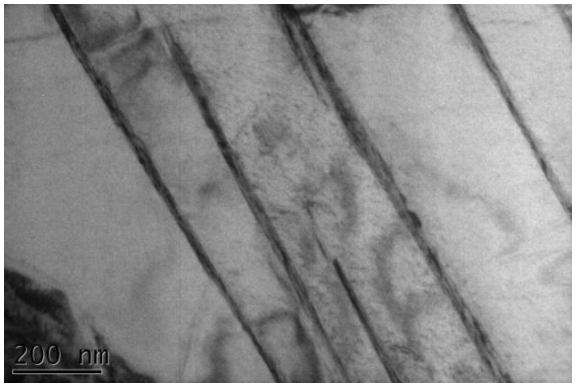


(a) **(b)**

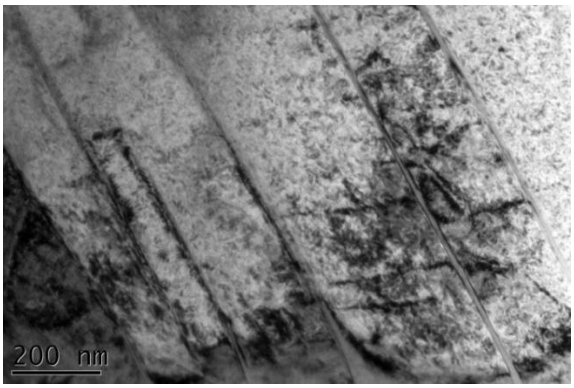
(c) **(d)**

Şekil 67. Fırında soğutulmuş Ti6Al4V alaşımında geçirimli elektron mikroskop görüntüleri: (a, b) Genellikle gözlenen dislokasyon yapısı; (c, d) Ana faz (alpha-Ti) içinde gözlenen beta fazı plakaları, aydınlık alan

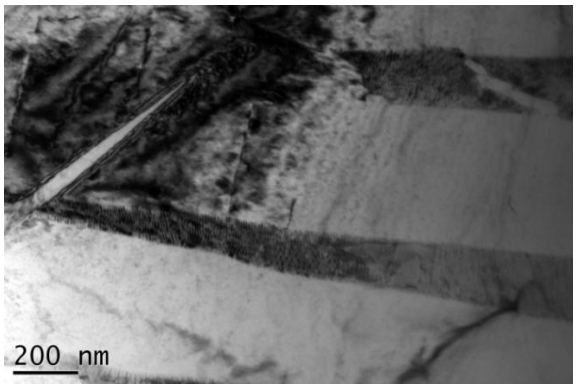
(e)



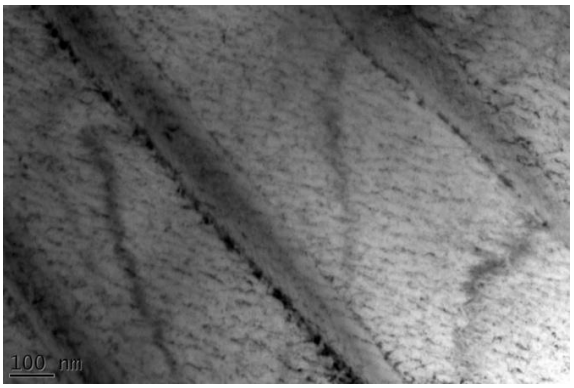
(f)



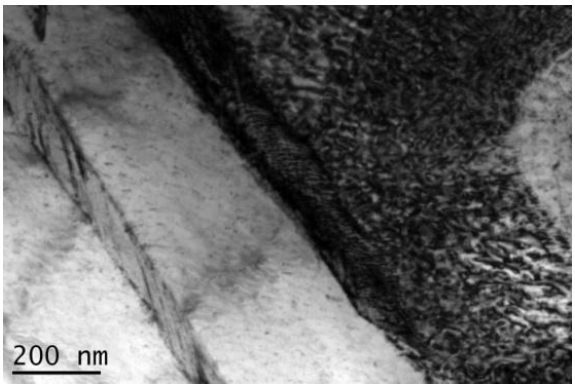
(g)



(h)

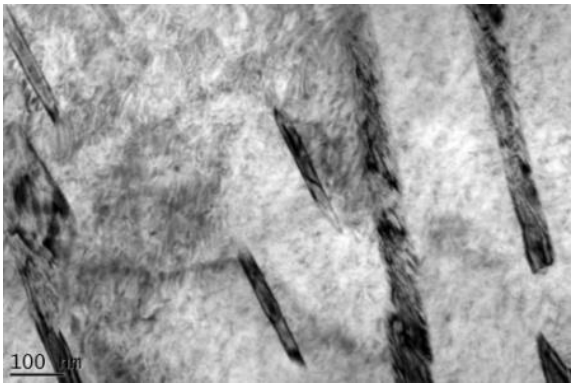


(i)

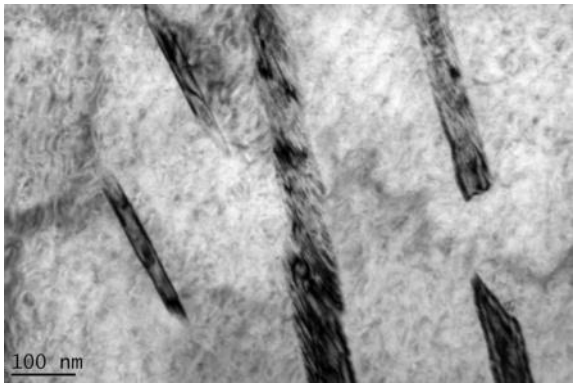


(j)

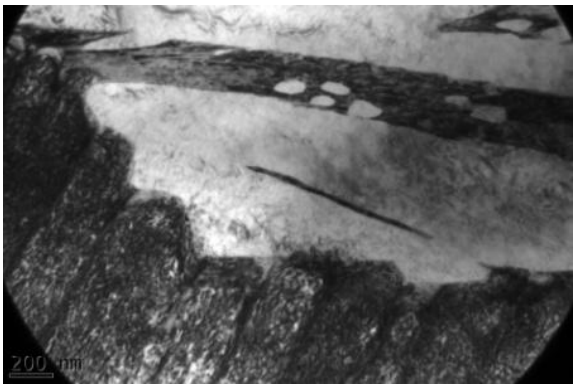
Şekil 67 (Devamı). Fırında soğutulmuş Ti6Al4V alaşımında geçirimli elektron mikroskop görüntüleri: (e - i) Ana faz (alpha-Ti) içinde gözlenen beta fazı plakaları, aydınlık alan; (j) Çift fazlı yapı ve dislokasyon bantı, aydınlık alan



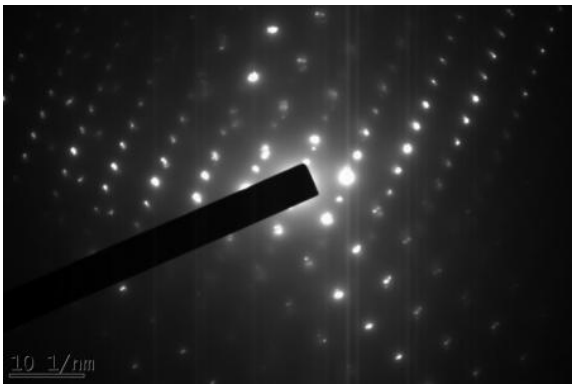
(k)



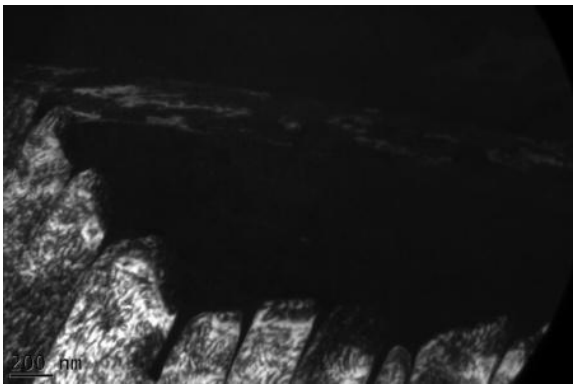
(l)



(m)



(n)

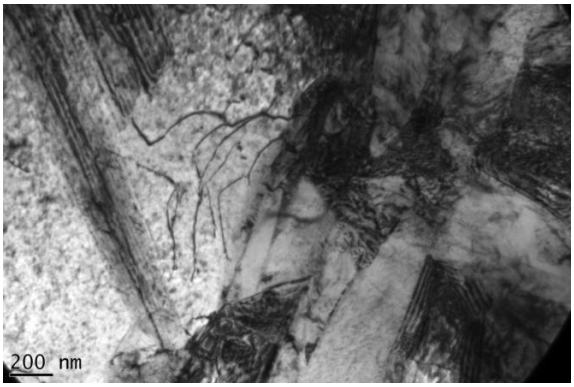


(p)

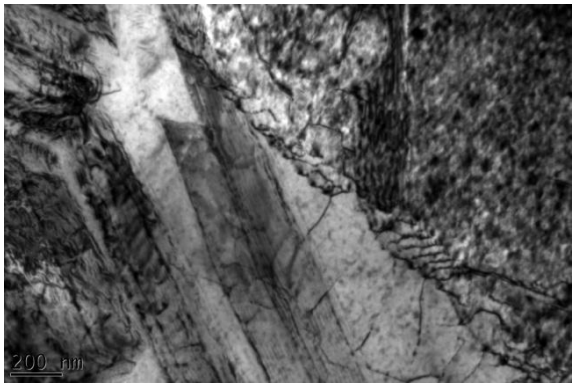
Şekil 67 (Devamı). Fırında soğutulmuş Ti6Al4V alaşımında geçirimli elektron mikroskop görüntüleri: (k, l) Devamlılık arzetmeyen plaka görüntüleri, aydınlık alan; (m, n, p) Aydınlık alan, denk gelen kırınım örgesi, denk gelen karanlık alan

Oda sıcaklığına suverilmiş Ti6Al4V alaşımında da daha önceki soğuk deformasyondan kaynaklanan doku nedeniyle dislokasyon yapısının korunduğu, oluşmuş hekzagonal kristal yapıdaki martensit plakalarına ek olarak plakalar arasında beta fazının varlığı görülmüştür. Su verilmiş örneklerde martensit plakaları fırında soğutulmuş örneklerde de yine plakalar

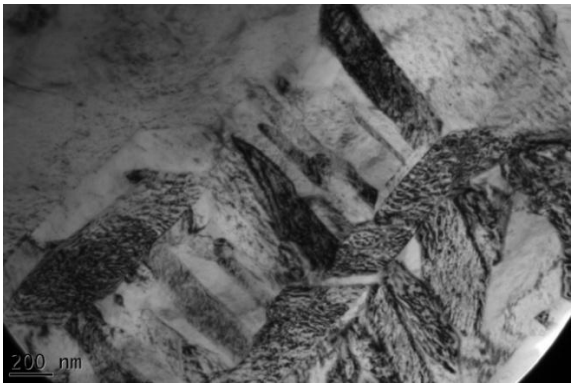
şeklinde gözlenen ve martensitle aynı kristal yapıya sahip beta fazına kıyasla daha kalındır. Plaka sınırındaki beta fazı ise daha ince bir tabaka olarak kalmıştır, Şekil 68. Genel itibariyla, gerek soğuk haddelenmiş yapı, gerekse ısıl işlem görmüş örnekler dislokasyon oluşumu ve eğim bantları (bend contour) açısından zengin olduğundan, yavaş soğutma sonucu oluşan alfa fazı ile suverildiğinde ortaya çıkan martensit fazlarının aynı kristal yapı ve morfolojiye sahip olmaları nedeniyle detaylı faz ayırımları pek olanaklı olmamıştır. İncelemeler genel mikroyapısal gözlemler düzeyinde kalmıştır.



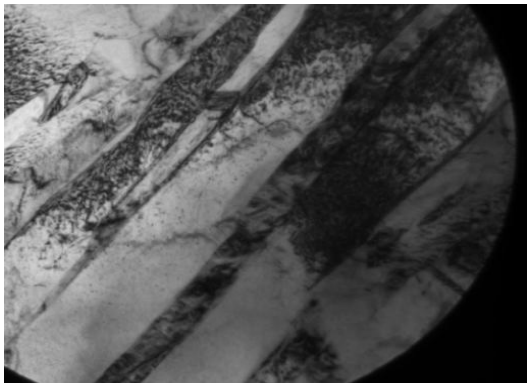
(a)



(b)

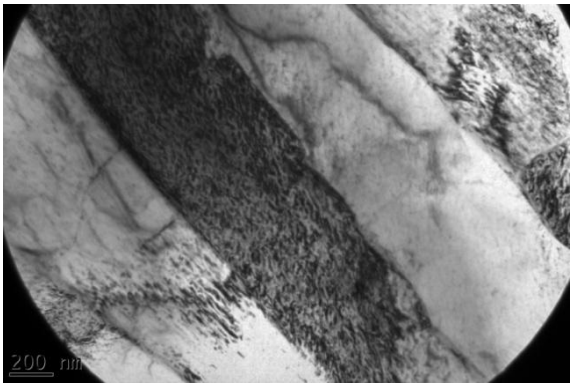


(c)

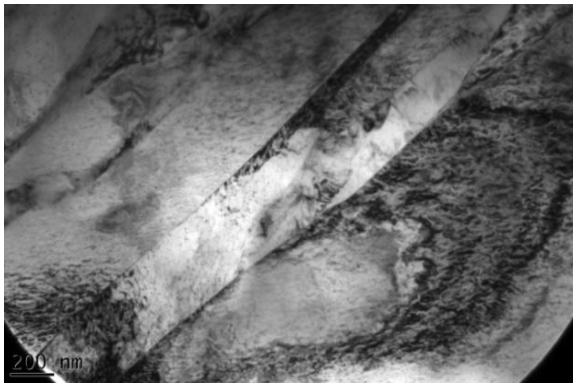


(d)

Şekil 68. Oda sıcaklığına suverilmiş Ti6Al4V alaşımında gözlenen çeşitli dislokasyon ve HMK beta fazından dönüşen SPH martensit plakalarının geçirimli elektron mikroskop görüntüleri

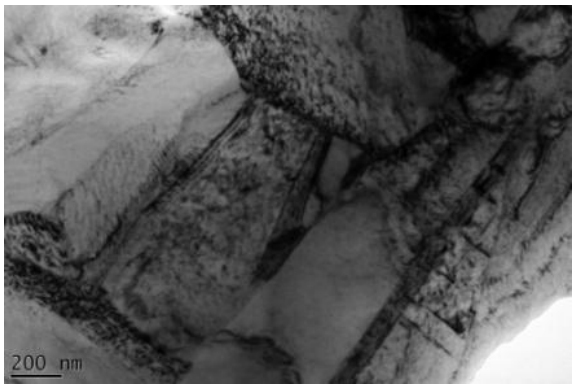


(e)



(f)

(g)



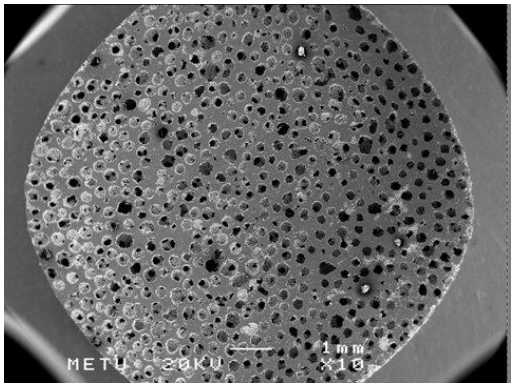
(h)

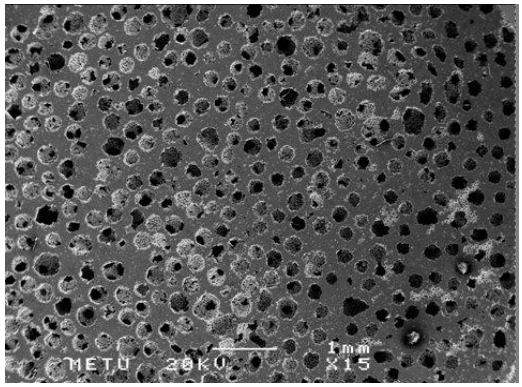
Şekil 68 (Devamı). Oda sıcaklığına suverilmiş Ti6Al4V alaşımında gözlenen çeşitli dislokasyon ve HMK beta fazından dönüşen SPH martensit plakalarının geçirimli elektron mikroskop görüntüleri

Mekanik özelliklerin iyileştirilmesi yönündeki çalışmalara çift yönlü basma miktarının 500 MPa'ya, sinterleme sıcaklığının ise 1227°C'ye çıkarılması ile devam edilmiştir. Bu sıcaklıkta 75 dakika boyunca sinterlenerek üretilen numunelerin etkili bir şekilde sinterlendiği, gözeneklerin amaçlandığı gibi 250-600 mikrometre aralığında olduğu görülmektedir (Şekil 69). Elde edilen %57-59 gözenekli köpüklerin yoğunluğunun 1,80-1,85 g/cm^3, görece yoğunluğun 0,40-0,43 aralığında olduğu tespit edilmiştir.

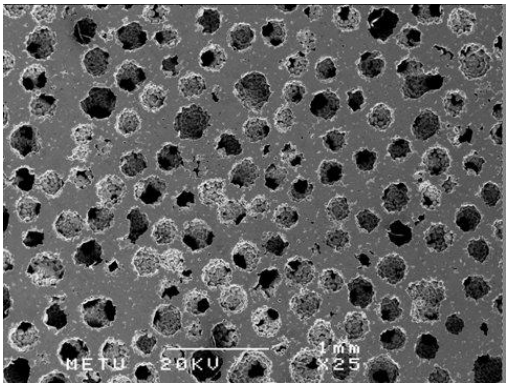
Yorulma testlerinde kullanılacak olan numuneler ise üretilmiş olan TiNi köpükler ile basma ve yorulma değerleri arasında karşılaştırma yapılabilmesi için 1200°C'de 2 saat sinterlenmiştir. Bu yöntemle üretilen hacimce %49-52 gözeneklilikteki Ti6Al4V numunelerin yoğunluğunun 2,1-2,2 g/cm^3, görece yoğunluğun ise 0,48-0,50 aralığında olduğu görülmüştür.

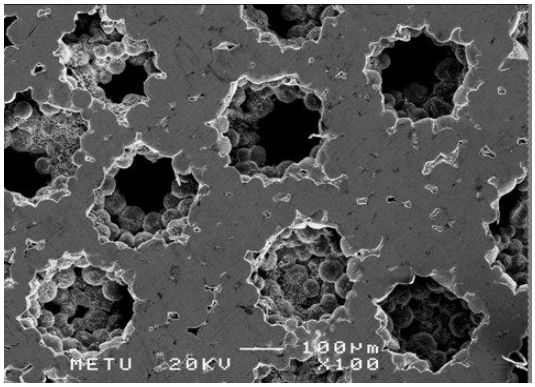
%63-66 gözeneklilikteki Ti6Al4V numunelerin ise yoğunluğu 1,5-1,6 g/cm^3, görece yoğunluğu 0,34-0,36 aralığındadır.



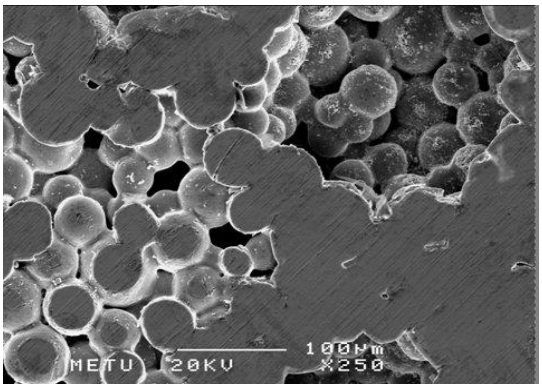


(a) **(b)**





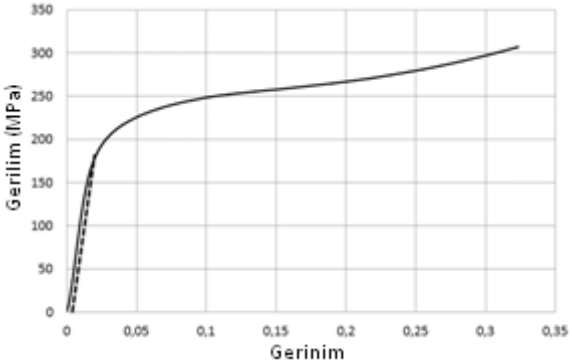
(c) **(d)**



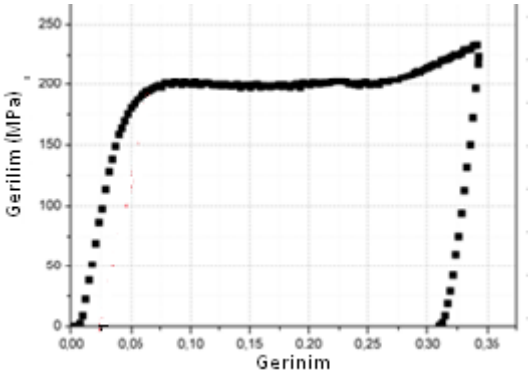
(e)

Şekil 69. Ti6Al4V gözenekli numuneye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri: (a) genel yapı, (b,c) gözenek dağılımı ve (d,e) gözenekler arası duvarlar

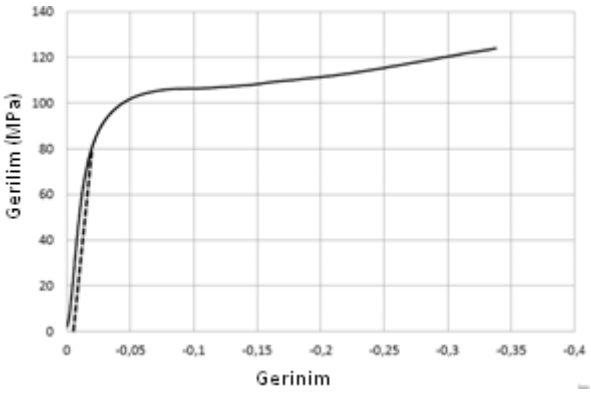
Yorulma testlerinde uygulanacak yükün miktarı akma dayancı ile belirlendiği için öncelikle yorulma ömrü tayin edilecek numunelerin basma testleri yapılmıştır. Şekil 70'de verilen gerinim-gerilim eğrilerinden %0,2-ofset metoduyla belirlenen gözenekli Ti6Al4V numunelerin akma dayançları Tablo 14'de verilmiştir.



(a)



(b)



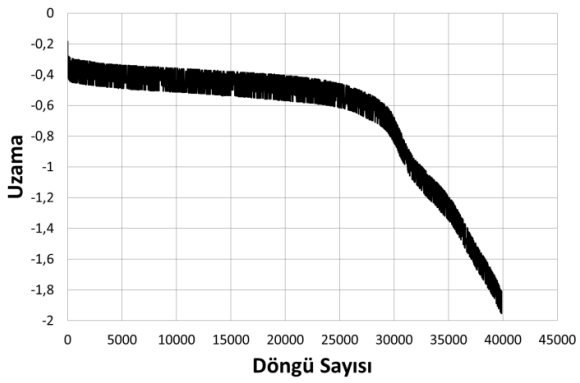
(c)

Şekil 70. Hacimce ortalama (a) %50, (b) %58, (c) %64 gözenek içeren Ti6Al4V numunelerin gerilim-gerinim eğrileri

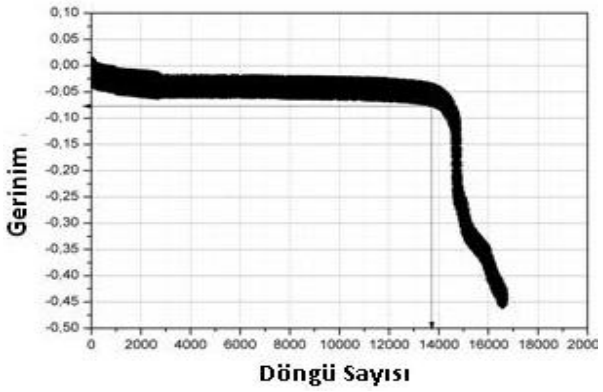
Tablo 14. Gözenekli Ti6Al4V numunlerde akma dayancının gözenek oranıyla değişimi

Gözenek (%)	Akma Dayancı (MPa)
50	170
58	155
64	80

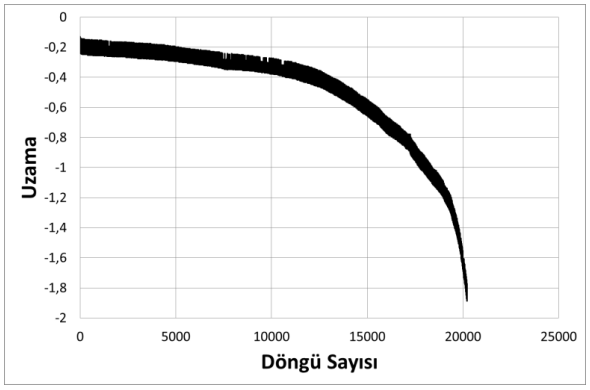
Hacimce ortalama %50, %58 ve %64 gözenekli Ti6Al4V numunelerin 0,9 σ_{akma} maksimum gerilim altında gerçekleştirilen yorulma testi sonuçları Şekil 71 (a), (b) ve (c)'de sırasıyla verilmektedir. Gözenekli TiNi numunelerde olduğu gibi Ti6Al4V numunelerin de yorulma davranışı 3 aşamada incelenebilir. TiNi numunelerinkinden farklı olarak kritik nokta geçildikten sonraki 3.aşamada basamaklı bir gerinim düşüşü gözlenmiştir. Bu davranış farklılığı, kırılmanın oluşan tek bir bantın genişlemesi ile değil, birden fazla kırılma bantının birarada oluşup ilerlemesi ile gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.



(a)



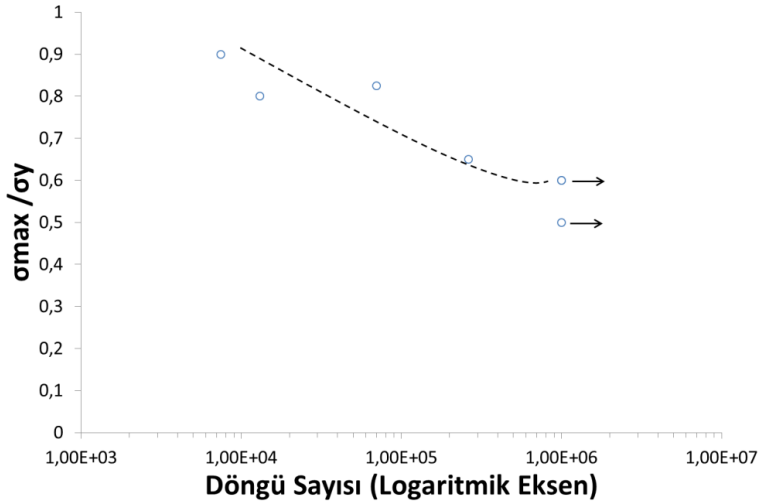
(b)



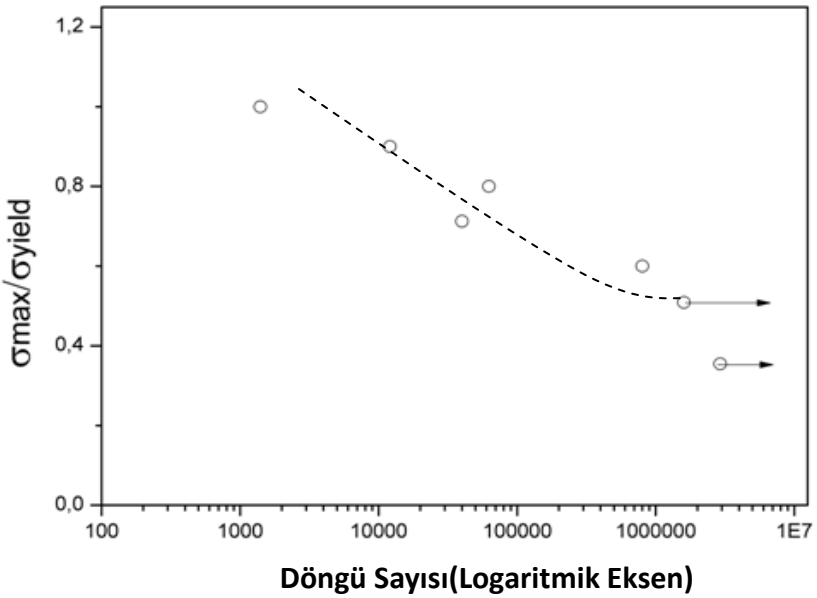
(c)

Şekil 71. Hacimce (a) %50, (b) %58 ve (c) %64 gözenek içeren Ti6Al4V numunelerin 0,9 σ_{akma} maksimum gerilim altında uygulanan yorulma testi sonuçları

Diz oluşumunun hemen öncesi dikkate alınarak yapılan analizler sonucunda tespit edilen, uygulanan yüke karşılık döngü sayısını gösteren S-N eğrileri Şekil 72'de verilmektedir. Yapılan analizler sonucunda hacimce yaklaşık %50 ve %64 gözenek içeren numunelerin dayanıklılık sınırı (endurance limit) 0,6 σ_{akma}, %58 gözenekli numunelerinki ise 0,55 σ_{akma} olarak tespit edilmiştir.

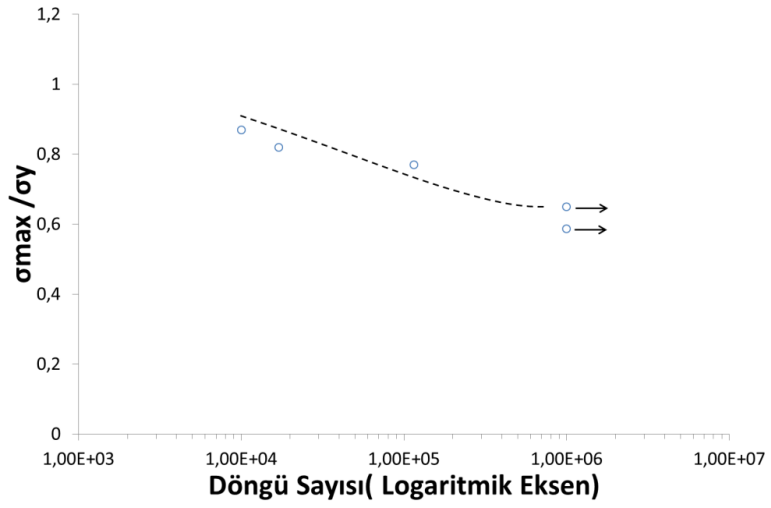


(a)



(b)

Şekil 72. Farklı gözenek oranlarına sahip Ti6Al4V numunelere uygulanan yorulma testleri sonucunda elde edilen S-N eğrileri : (a) %50, (b) %58



(c)

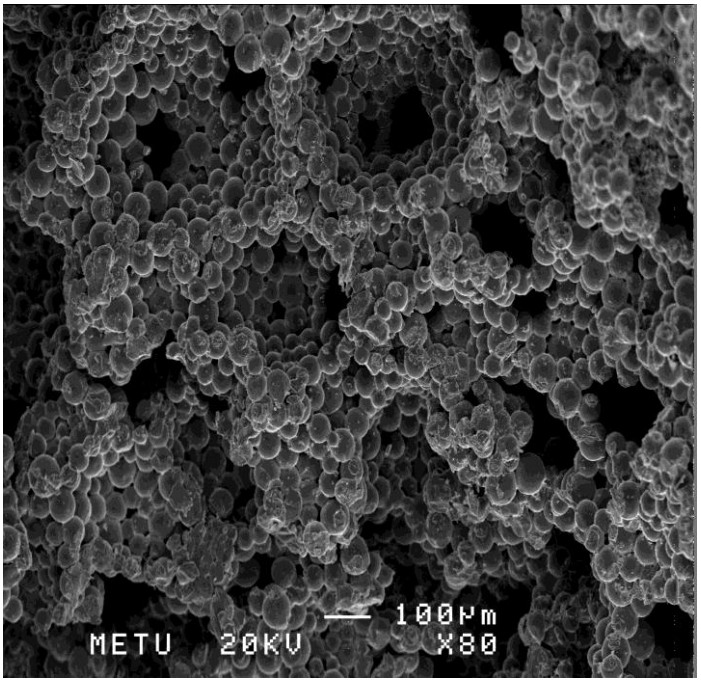
Şekil 72 (Devamı) . Farklı gözenek oranlarına sahip Ti6Al4V numunelere uygulanan yorulma testleri soncunda elde edilen S-N eğrileri : (c) %64 gözenekli

Farklı gözenek oranına sahip numunelerin dayanıklılık sınırlarının verildiği Tablo 15'den de görüleceği üzere en yüksek dayanıklılık limitine sahip hacimce %50 gözenekli numunelerin, 133 MPa altında bir yüke maruz bırakılmaları durumunda bu numunelerin yorulma sonucunda hata vermeyeceği tespit edilmiştir. Öte yandan, biyomedikal uygulamalarda numunelerin karşılaşabileceği yükler dikkate alındığında en düşük dayanıklılık limitine sahip %64 gözenekli numunelerin bile sözkonusu uygulamalarda yorulmaya bağlı hata vermeden kullanılabileceği görülmüştür.

Tablo 15. Farklı gözenek oranına sahip Ti6Al4V numunelerin dayanıklılık limitleri

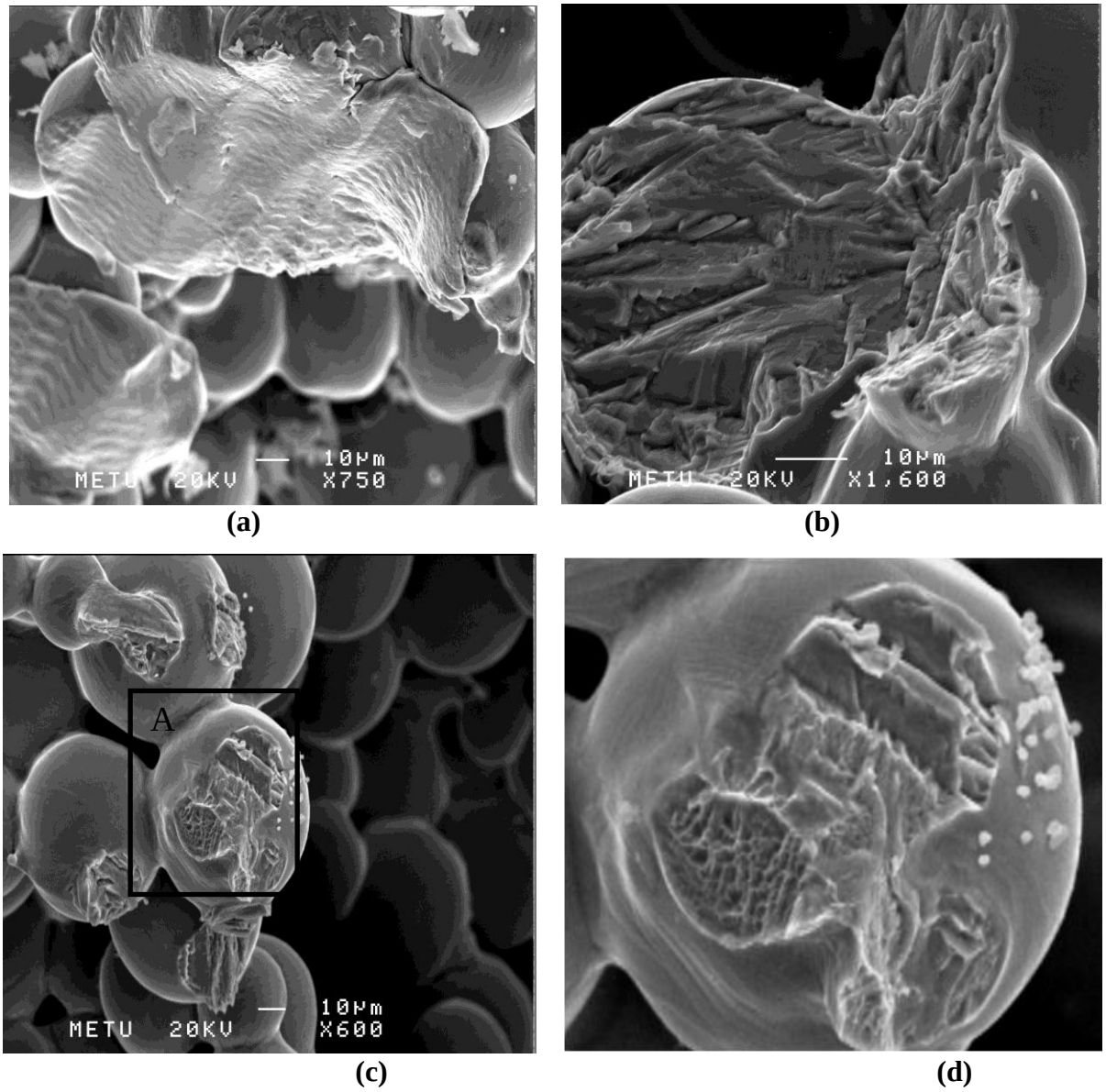
Gözenek (%)	Dayanıklılık Limiti (MPa)
50	133
58	110
64	52

Yorulma testi sonrasında yapılan SEM analizleri sonucunda yorulma nedeniyle kırılan numunelerde bile gözenek şeklinin küresel yapıyı koruduğu görülmüştür (Şekil 73). Bu sonuçtan yola çıkarak, dayanıklılık limiti ya da altındaki kuvvetlere maruz kalan numunelerin boyutsal bir değişim geçirmeden döngüsel yükler altında çalışabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 73. Yorulma testi sonucunda kırılan numunenin kırık yüzeyi çevresindeki gözenek yapısı

Öte yandan yorulma sonucunda bozulmaya uğramış numuneler üzerinde yapılan kırık yüzey analizleri, bozulmanın tek tip olmadığını ve daha önce de belirtildiği gibi gözenek duvarlarının yüke göre konumlanışı dahil çeşitli parametrelere bağlı olarak numunenin farklı bölgelerinde değişiklik gösterdiğini kanıtlamıştır. Şekil 74'den de görülebileceği gibi temelde 3 farklı yapıda kırılma yüzeyi gözlenmiştir. %64 gözeneklilik oranında 0,9 σ_{akma} yükü altında yapılan yorulma testi sonucunda oluşan kırılma yüzeyleri incelendiğinde yorulmanın belirtisi olan kumul izlerinin (Şekil 74(a)) yanısıra sünmeye bağlı çukurcuklar (Şekil 74(b)) da gözlemlenmiştir. Kumul izlerinin, yükleme yönüne göre oryantasyonu sebebiyle en fazla kesme gerilimine maruz kalan gözenek duvarlarının kırılması esnasında oluştuğu düşünülmektedir. Bahsedilen duvarların kopması sonucunda malzemede şekil değişikliği meydana gelmekte ve bu sırada bazı duvarlara çekme kuvveti etki etmektedir. Çukurcukların oluşumunun bu olgudan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Son olarak da döngüsel yükleme sonucunda gözlemlenen aşamalardan üçüncüsü olan ani kopma aşamasına gelindiğinde yarılma çatlakları (Şekil 74(c) ve(d)) oluşmaktadır.



(a) **(b)** **(c)** **(d)**

Şekil 74. Yorulma sonrası SEM ile yapılan kırık yüzey analizi sonucunda tespit edilen (a) kumul izleri, (b) ani kopmaya bağlı yarılmalar, (c) sünme sonucu oluşan çukurcuklar, (d) A bölgesinin daha detaylı görünümü

5. SONUÇ

Bu proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda projenin temel amacı olarak belirlenen gözenekli TiNi ve Ti6Al4V alaşımlarının boşluk yapıcı kullanılarak toz metalurjisi yöntemiyle üretilmesi başarıyla tamamlanmıştır. Ayrıca gerek mikroyapısal, gerekse mekanik karakterizasyonlar sonucunda üretilen numunelerin, başlıca uygulama alanı olarak belirlenen biyomedikal uygulamaların gerektirdiği kriterleri sağladığı görülmüştür. Bunlara ilaveten gözenekli TiNi ile yapılan *in vivo* testler sonucunda kemik büyümesi oranlarının umut vaadettiği ve literatürde tartışma konusu olan nikel salınımı sonucunda reaksiyon oluşumunun bulunmadığı gözlemlenmiştir. Son olarak, literatürde yer almayan gözenekli TiNi ve Ti6Al4V numunelerin basma-basma tipi yorulma davranışlarının geniş analizi yapılmış ve dayanıklılık limitleri belirlenerek biyomedikal uygulamalar dahil olmak üzere yapısal uygulamalar yönünden irdelenmiştir.

Yapılan çalışmaların sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, biyomedikal uygulamalar için uygun olduğu tespit edilen söz konusu titanyum esaslı (Ti6Al4V ve TiNi alaşımları) %40-%80 gözenekli köpüksü malzemelerin üretim süreçlerinin ve de temel özelliklerinin neden-sonuç ilişkileri çerçevesinde belirlendiği görülecektir. Bu aşamada, bu konudaki çalışmaların artık eldeki bilgi ve deneyimleri uygulamaya geçirme şartlarını oluşturma yönünde ilerlemesi gerekir. Santimetre mertebesinde silindirik numuneler ile yapılmış olan bu çalışmanın implant uygulamalarının gerektirdiği daha karmaşık şekilli ve farklı boyutlarda parçaların çoklu üretimi üzerine çalışmalar ile devam etmesi uygun olacaktır.

REFERENCES

1. ARCINIEGAS M., Aparicio C., Manero J.M., Gil F.J., Low Elastic Modulus Metals for Joint Prosthesis: Tantalum and Nickel–Titanium Foams, Journal of the European Ceramic Society, 27, 11, 3391–8, (2007).

2. ASHBY M.F., Evans A.G., Fleck N.A., Gibson L.J., Hutchinson J.W., Wadley H.N.G., Metal Foams: A Design Guide, Butterworth-Heinemann, USA, (2000). Pp: 88.

3. EGGELER G., Hornbogen E., Yawny A., Heckmann A., Wagner M., Structural and Functional Fatigue of NiTi Shape Memory Alloys, Materials Science and Engineering A, 378, 24-33, (2004).

4. GIBSON L.J., Mechanical Behavior of Matallic Foams, Annual Review of Materials Science, 30, 191-227, (2000).

5. HARTE A., Fatigue Failure of an Open Cell and a Closed Cell Aluminium Alloy Foam, Acta Materialia, 47, 8, 2511-2524, (1999).

6. LI D.S., Zhang Y.P., Eggeler G., Zhang X.P., High Porosity and High-Strength Porous NiTi Shape Memory Alloys with Controllable Pore Characteristics, Journal of Alloys and Compounds, 470, L1–5, (2009).

7. MCCULLOUGH K. Y. G., Fleck N. A., Ashby M. F., The Stress-Life Fatigue Behaviour of Aluminium Alloy Foams, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 23, 199-208, (2000).

8. SUGIMURA Y., Rabiei A., Evans A.G., Harte A.M., Fleck N.A., Compression Fatigue of a Cellular Al Alloy, Materials Science and Engineering A, 269, 38–48, (1999).

9. WU S., Chung C.Y., Liu X., Chu P.K., Ho J.P.Y., Chu C.L., Chan Y.L., Yeung K.W.K., Lu W.W., Cheung K.M.C., Luk K.D.K., Pore Formation Mechanism and Characterization of Porous NiTi Shape Memory Alloys Synthesized by Capsule-free Hot Isostatic Pressing, Acta Materialia, 55, 10, 3437–51, (2007).

10. YUAN B., Chung C.Y., Zhang X.P., Zeng M.Q., Zhu M., Control of Porosity and Superelasticity of Porous NiTi Shape Memory Alloys Prepared by Hot Isostatic Pressing, Smart Materials and Structures, 14, 5, S201-6, (2005).

11. YUAN B., Zhang X.P., Chung,C.Y., Zeng M.Q., Zhu M., A Comparative Study of the Porous TiNi Shape-Memory Alloys Fabricated by Three Different Processes, Metallurgical and Materials Transactions A, 37, 3, 755-61, (2006).

12. ZETTL B., Mayer H., Stanzl-Tschegga S.E., Degischer H.P., Fatigue Properties of Aluminium Foams at High Numbers of Cycles, Materials Science and Engineering A, 292, 1–7, (2000).

13. ZHANG Y.P., Li D.S., Zhang X.P., Gradient Porosity and Large Pore Size NiTi Shape Memory Alloys, Scripta Materialia, 57, 11, 1020–3, (2007).

14. ZHOU J., Soboyejo W.O., Compression–Compression Fatigue of Open Cell Aluminum Foams: Macro-/Micro-Mechanisms and the Effects of Heat Treatment, Materials Science and Engineering A, 369, 23–35, (2004).