

# Kendi İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi İle Fonksiyonel Derecelendirilmiş İntermetalik Malzemelerin Üretimi ve Mikroyapılarının İncelenmesi

Musa KILIÇ

Batman Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Makine ve İmalat Mühendisliği Bölümü, 72100  
Batman Türkiye, musa.kilic@batman.edu.tr

## Özet

Bu çalışmada amaç; kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (self-propagating high temperature synthesis = SHS) yöntemi kullanılarak NiTi/NiAl/Ni<sub>3</sub>Al intermetalik fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme (FDM) üretimi gerçekleştirmek ve üretilen malzemelerin mikroyapılarını incelemektir. SHS yöntemi kullanılarak farklı tabaka ve 150 MPa kompaktlama basıncı 200-300-400 °C ön ısıtma sıcaklıkları kullanılarak bir fonksiyonel derecelendirilmiş malzemenin üretilebileceği belirlenmiştir. Yanma sentezlenmesi sonrası elde edilen numuneler 1 saat süreyle 1000 °C sinterleme sıcaklığına tabi tutulmuştur. Numunelerin mikroyapı, XRD ve mikrosertlik analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda numunelerde gözenekler, yanma holleri ve dentritik oluşumların olduğu gözlenmiştir. Numunelerin mikrosertlik incelemelerinde en yüksek sertliklerin NiTi bölgesinde ve NiTi-NiAl ara bölgelerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, faz analizleri için yapılan XRD analizinde ana fazlarla birlikte (NiTi, NiAl ve Ni<sub>3</sub>Al) ara fazlardan TiAl<sub>3</sub> tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** SHS, Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler, Ön ısıtma, İntermetalik bileşikler, NiTi-NiAl

## The Investigation of Microstructures and Fabrication of Functionally Graded Intermetallic Materials by Self-Propagating High-Temperature Synthesis

### Abstract

The aim of this study is to manufacture functionally graded Ni<sub>3</sub>Al/NiAl/NiTi material (FGM) using self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method and examine the microstructure of produced materials. It is determined that FGMs were produced by using preheat temperatures 200-300-400 °C , 150 MPa compact pressure and different layer. The samples obtained after combustion synthesis were subjected to sintering at 1000 °C temperature. The microstructure analyses of samples were performed by optic microscopy, micro-hardness and X-ray. As a result of analyses, pores, burning halls and dendritic formations were observed. In the micro hardness analyses the highest hardness has been found at the intermediate zone of NiTi and NiTi-NiAl. In addition, the intermediate phase (TiAl<sub>3</sub>) was detected with the main phase (NiTi, NiAl and Ni<sub>3</sub>Al) in the X-ray analysis.

**Keywords:** SHS, functionally graded material, preheating, Intermetallics, NiTi-NiA

## 1. Giriş

Fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme kavramı Japonyada teknolojik açıdan geliştirilmiş ve başlatılmıştır. FDM ilk olarak 1980'lerde malzemelerin açıkça belirlenmiş bir sınıfı olarak tanıtılmış olan fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler kavramı (Functionally Graded Material = FGM) genellikle uzay aracı sistemlerindeki füzyon reaktörleri ve yapılarında, seramik motorlar, gaz türbini ve dizel motorlar, vb. meydana gelen şiddetli termomekanik yüklemelere dayanabilecek bir malzeme elde etmek için önerilmiştir [1-3]. FGM özellikleri plakanın kalınlığı boyunca düzgün bir şekilde değişebilir bir şekilde, iki farklı malzemenin bir araya getirilmesiyle yapılmıştır [4]. FGM bileşenleri, malzeme özellikleri, gerçek ihtiyacı karşılaması için kontrollü bir şekilde lokal olarak değiştirmek için tasarlanmıştır. Bu nedenle, doğal olarak daha verimlidir [5].

Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler otomotiv sektöründe, implant uygulamaları, termo / güneş-elektrik dönüştürücüler, roket başlıkları, türbin bileşenleri, biyo-uyumlu malzemeler, uzay uçakları, süpersonik taşıma için ultra / süper / hipersonik uçaklar ve nükleer füzyon reaktörleri ve çeşitli endüstri alanlarında kilit parçaları için genişletilebilir [6-10].

Şuanda FGM'leri üretmek için CVD/PVD, plazma püskürtme, toz metalurjisi ve kendinden yayılan yüksek sıcaklık sentezlenmesi (SHS) gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır [11]. Adiyabatik koşullar altında toz karışımlarının yanması -Kendinden yayılan yüksek sıcaklık Sentezi (SHS) - intermetalikler, kompozit ve fonksiyonel dereceli malzemeler, seramikler, yani, yüksek teknoloji uygulamaları için kullanılan malzemelerin bir dizi sentezleme için etkili ve çekici bir yöntem olup bu tür gelişmiş malzemeleri oluşturmak için yararlı olarak görülmektedir. Bu işlem biyouyumlu / biyoaktif malzemeler kullanarak son derece gözenekli yapı oluşturma yeteneği mümkün olup ve reaktanların ekzotermiğinden yararlanır. Yanma sentezi ile sentezlenen ürünlerin sayısı 1970 ve 1980'li yıllarda hızlı bir şekilde artmış ve şu anda 400 farklı bileşiği aşmaktadır [12-14]. Bu çalışmada SHS yöntemiyle üretilmiş olan farklı tabakalardan meydana gelmiş NiTi/NiAl/Ni<sub>3</sub>Al Fonksiyonel dereceli malzemesinin mikroyapı ve sertlik incelemeleri yapılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOD

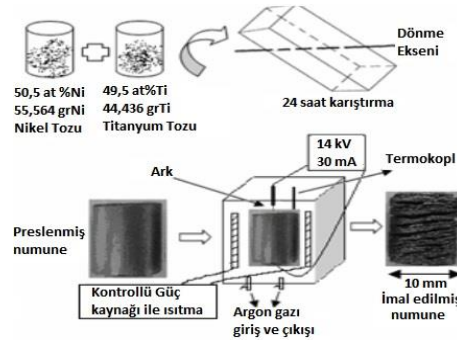
### 2.1. Numunelerin Üretimi

FDM üretiminde kullanılan Nikel, Titanyum ve Alüminyum (% 99,5 saflıkta Ni, % 99,5 saflıkta Al ve % 99,5 Ti) element tozları Elista Kimya Ltd. Şirketi aracılığıyla Alfa Aesar firmasında temin edildi. Tozların ortalama büyüklüğü -325 mesh halinde ticari olarak temin edilmiştir. Bu malzemelere ait kimyasal bileşimler, Tablo 1’ de verilmiştir.

**Tablo 1:** Deney çalışmasında kullanılan tozların özellikleri

Malzeme	Ağırlıkça saflık derecesi (%)	Toz Boyutu (mesh)	Erime Sıc. (°C)	Özgül Ağırlık (gr/cm <sup>3</sup> )	Atom Kütlesi (gr/mol)	Kaynama Sıc. (°C)
Alüminyum	99,5	-325	660.4	2.7	26.9	10.81
Titanyum	99.5	-325	1680	4,507	47,9	3260
Nikel	99,5	-325	1453	8.908	58.71	2832

Numunelerin üretimi öncesi, ticari olarak temin edilen tozlar atomik oranda Ni - Al, Ni<sub>3</sub> - Al ve Ni - Ti tozları farklı kaplar içerisinde, homojen bir karışım elde etmek amacıyla özel olarak tasarlanmış dönen bir kap içerisinde 16 devir/dakika ile 24 saat süreyle karıştırıldı. Homojen karışım sonrası tozlar 12 mm çapındaki önceden hazırlanmış silindir bir şekilde sahip olan çelikten imal edilmiş toz kompaktlama kalıbı içerisinde 150 MPa basınçlar altında ayrı ayrı soğuk olarak prese tabii tutuldu. Preslenen numunelerin ön ısıtmaları ve argon atmosferinde ateşleme işleminde kullanılacak cihaz tasarlanarak kullanılmıştır. Bu ateşleme ünitesi; ön ısıtma odacığı, ateşleme merkezi ve haznesi, sıcaklık ayar düğmesi ve argon gazı giriş ve çıkış bölümlerinden oluşmaktadır. SHS ile numune üretiminde kullanılan sistemin işlem basamakları Şekil 1’de gösterilmektedir [15]. Mikroyapıdaki fazlar X-ışın difraksiyonu (XRD, Rigako Rad-B D-Max 2000 XRD) ile belirlendi.



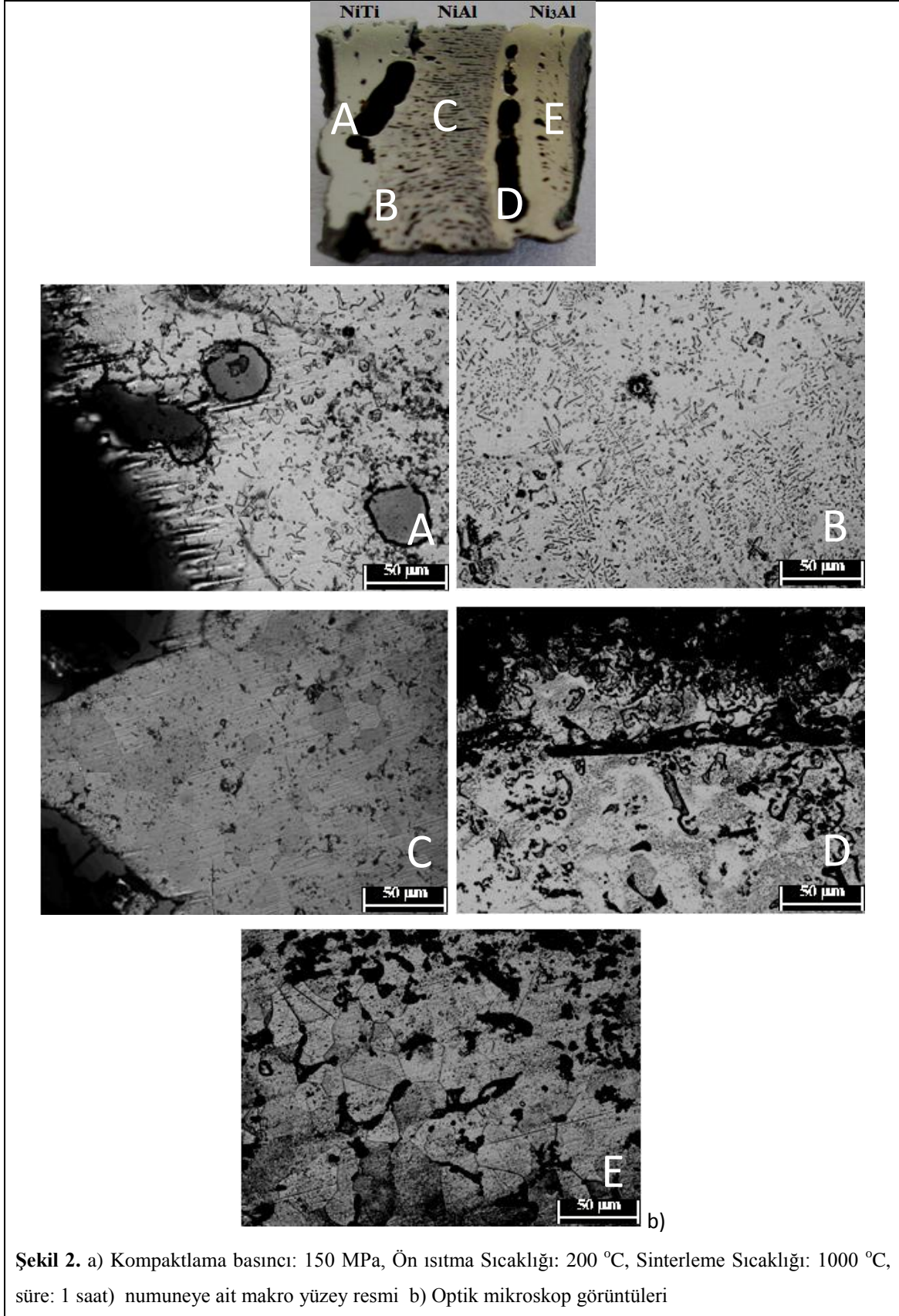
**Şekil 1.** Gözenekli NiTi ŞHA'nın üretiminde kullanılan SHS reaksiyonunun şematiği

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

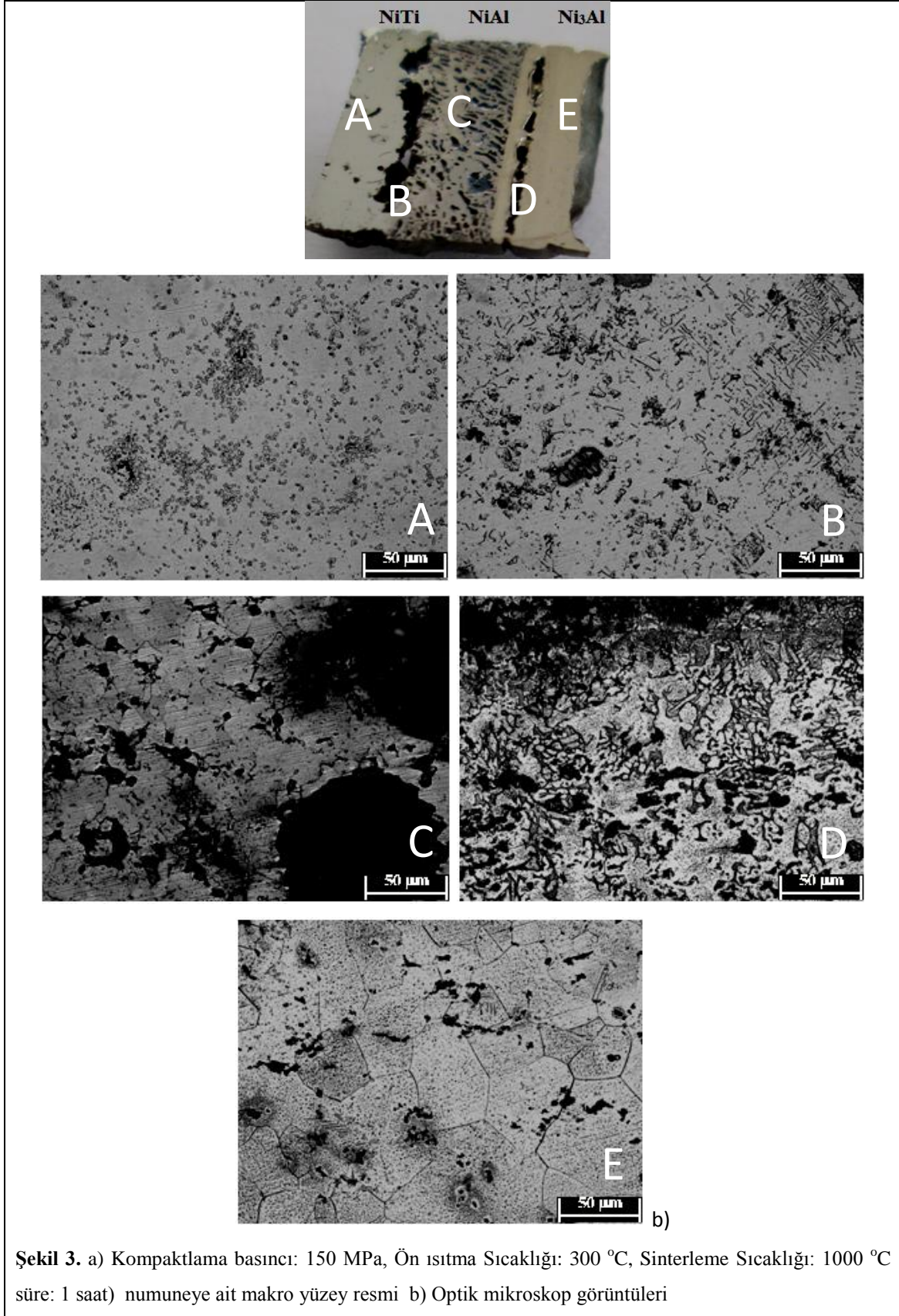
#### 3.1. Mikroyapı İncelemesi

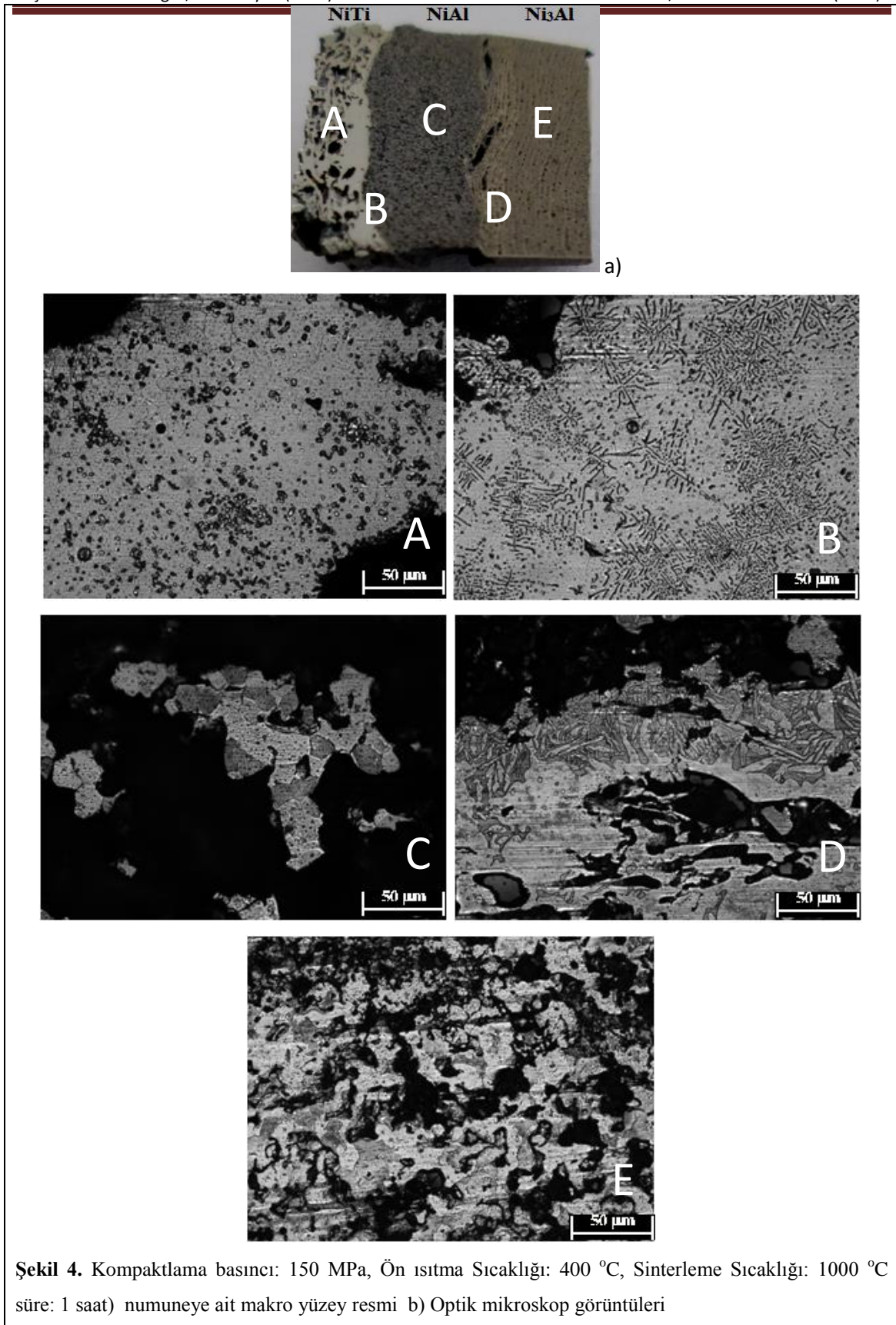
150 MPa presleme basıncı kullanılarak tek kalıpta tabakalar halinde preslenen NiTi, NiAl ve Ni<sub>3</sub>Al tozlarının 200, 300 ve 400 °C'lik ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenmesi ve sonrasında 1000 °C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilen numunelerin makro ve optik mikroyapı fotoğrafları şekil 2 - 4'te (**a bölgesi:** NiTi, **b bölgesi:** NiTi-NiAl arabölge, **c bölgesi:** NiAl, **d bölgesi:** NiAl-Ni<sub>3</sub>Al, **e bölgesi:** Ni<sub>3</sub>Al) görülmektedir. Elde edilen mikroyapı sonuçlarında 200 °C'lik ön ısıtma sıcaklığı kullanılarak sentezlenen numunede özellikle arakesit bölgelerinde oluşan yanma oluklarının genişlediği numune şekil bütünlüğünün bozulduğu ve gözenek oluşumunun daha çok NiAl bölgesinde yoğunlaştığı gözlenmiştir. Ayrıca NiTi-NiAl ara bölgesinde (Şekil 3b) uzun dentritik kollarının uzandığı görülmektedir. 300 °C'lik önısıtma tabii tutulan numunede ise hemen hemen 200 °C ön ısıtma tabii tutulan numune ile aynı sonuçlar aynı olmakla birlikte yanma olukları daha dar olduğu belirlendi. 400 °C önısıtmaya tabii tutulan numunede ise numune şekil bütünlüğünün korunduğu, yanma oluklarının yok denecek kadar az olduğu, gözeneklerin ise NiTi ve Ni<sub>3</sub>Al bölgesinde yoğun aynı zamanda homojen bir şekilde oluştuğu belirlendi. 400 °C önısıtma ile elde edilen numunede yanma oluklarının az oluş nedeni olarak artan önısıtmayla birlikte değiştiği düşünülmektedir.

SHS sürecinde gözeneklilik birkaç olay nedeniyle meydana geldiği saptanmıştır: presleme sonrası gaz porozitesi ve artık prozite, termal göç, kristal kafesin yeniden sıralanması nedeniyle hacim değişimi, kirkendall etkisidir. 200°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen numunelerin gözenek oranı düşüktür [16, 17]. Gözenek oluşumunda; ham gözeneklilik, ön ısıtma sıcaklığı, reaksiyon sırasında gaz oluşumu, termal göç, reaksiyona giren maddelerin hacim küçülmesi ve Ni-Ti arasındaki difüzyon farkı etkilidir. 1173 K sıcaklıktaki Ni atomlarının Ti atomları içerisindeki difüzyon hızı, Ti atomlarının Ni atomları içerisindeki difüzyon hızına göre 4000 kat fazladır. Gazın bir kısmı çıkarken, dış basınç arttığından dolayı bir kısmı da içeride hapsedilir. Ayrıca alaşım oluşurken büzölmeler de olur. Büzölmeler esnasında da içeri gaz sızıp hapsolabilir. Böylece kapalı gözenekler, küçük odacıklar oluşur [18].



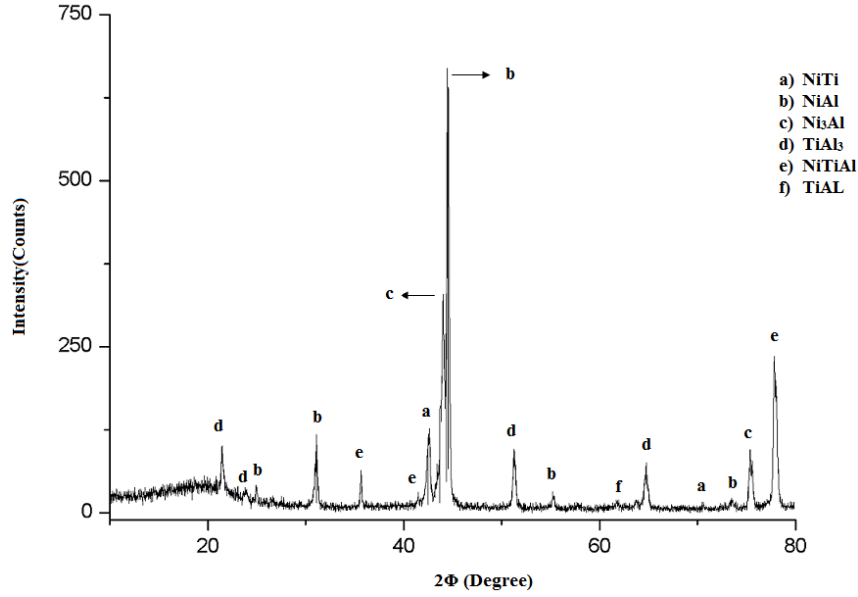
**Şekil 2.** a) Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıcaklığı: 200 °C, Sinterleme Sıcaklığı: 1000 °C, süre: 1 saat) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri





Şekil 4. Kompaktlama basıncı: 150 MPa, Ön ısıtma Sıcaklığı: 400 °C, Sinterleme Sıcaklığı: 1000 °C süre: 1 saat) numuneye ait makro yüzey resmi b) Optik mikroskop görüntüleri

### 3.2. XRD İncelemesi



Şekil 5. 150 MPa kompaktlama basıncı ve 200 °C önısıtma 1 saat süreyle 1000 °C sinterleme sıcaklığına sahip numune XRD grafiği

150 MPa kompaktlama basıncı ve 200 °C önısıtma 1 saat süreyle 1000 °C sinterleme sıcaklığına sahip numune ait XRD analizleri sonucunda anafazlar olan NiTi, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al ile birlikte TiAl<sub>3</sub>, NiTiAl ve TiAl ara fazların oluştuğu tespit edildi. SHS işlemi NiTi, NiTi<sub>2</sub> and Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> gibi birkaç intermetalik bileşiklerin oluşumu ile sonuçlanmaktadır. NiTi sistemindeki bu bileşikler arasında Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> yarı kararlı bir faz iken NiTi ve NiTi<sub>2</sub> kararlı fazlardır [19].

### 3.2. Sertlik Değerleri

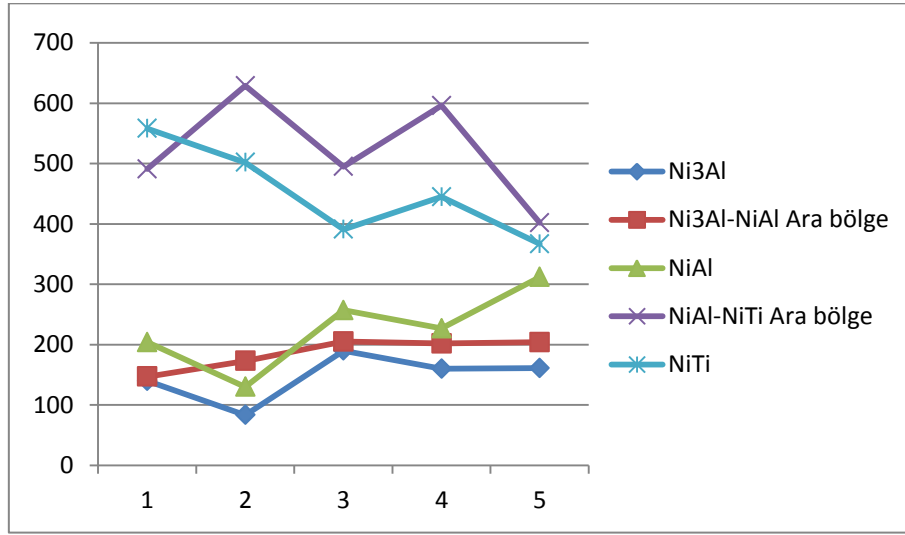
150 presleme basıncı kullanılarak preslenen ve 200 °C'lik ön ısıtma sıcaklığında sentezlendikten sonrası üretilen ve 1000 °C 1 saat süresince sinterlemeye tabii tutulan numuneden alınan mikrosertlik analiz sonucu şekil 6 ve 7'de görülmektedir.

Elde edilen verilerden en yüksek sertlik değerleri ortalama 630 HV ile NiTi-NiAl ara bölgesinde elde edilmiştir. Bu değerlerin ardından 150 MPa kompaktlama basıncına sahip numunede 558 HV değeri ile NiTi tarafı takip etmiştir. NiAl, Ni<sub>3</sub>Al ve NiAl-Ni<sub>3</sub>Al ara bölgelerden alınan sertlik değerleri ise genellikle 100-300 HV değerleri arasında gerçekleşmiştir. Yine bu bölgelerde artan presleme basıncıyla birlikte bir miktar sertlik artışının meydana geldiği de görülmektedir. Elde etmiş olduğumuz

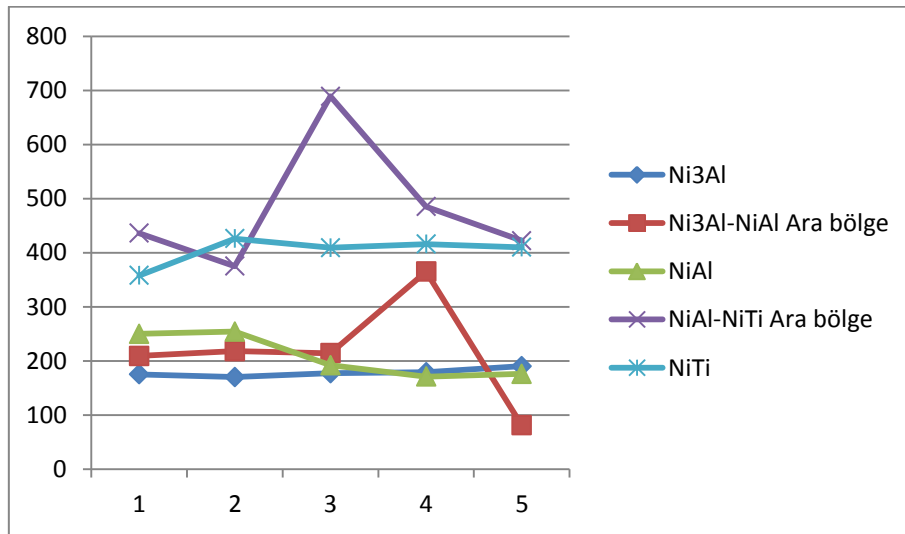


değerler ile aşağıda belirtilmiş olan litaretür değerleriyle yaklaşık aynı değerde olduğu görülmüştür. Alınan sertlik değerlerdeki ani düşmelerin nedeninin gözeneklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kaba taneli polikristalin ölçülen mikro sertlik değerleri ince tanelilere göre daha yüksektir. 330 HV Haubold ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [20-21].

Ergin vd. 2011 yılında yapmış oldukları bir çalışmada ise NiAl kaplama tabakasının sertliğini  $279,7 \pm 33,9$  HV olarak belirlemişlerdir [22]. Baumann 2004 yılında yapmış olduğu bir çalışmada NiTi vickers sertliği değeri yaklaşık olarak 300 - 350 iken, 530 sertlik değerine sahip paslanmaz çeliğin çok altında olduğunu ifade etmiştir [23].



Şekil 6. 150 MPa ve 200 °C önsıtıma numunesinin sertlik değerleri



Şekil 7. 200 MPa ve 400 C önsıtıma numunesinin sertlik değerleri

#### 4. SONUÇ

SHS yöntemiyle üç farklı tabakadan oluşan ergime sıcaklıkları farklı intermetalik bir FDM'nin başarıyla üretilebileceği belirlenmiştir. Artan önısıtma ile birlikte gözeneklerin daha homojen bir dağılım sergilerken numune bütünlüğünün de korunduğu tespit edilmiştir. 150 MPa presleme basıncı, 200 °C önısıtma argon atmosferi altında ateşlendikten sonra üretilen ve 1000 °C'de 1 saat süreyle sinterlenen numunede sırasıyla NiTi, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al ana fazlarıyla birlikte TiAl<sub>3</sub>, NiTiAl, TiAl gibi arafazların varlığında tespit edilmiştir.

Elde edilen verilerden en yüksek sertlik değerleri ortalama 550 HV ile NiTi-NiAl ara bölgede elde edilmiştir. Bununla birlikte bu değerleri ortalama 450 HV ile NiTi tarafı takip etmiştir. NiAl, Ni<sub>3</sub>Al ve NiAl-Ni<sub>3</sub>Al ara bölgelerden alınan sertlik değerleri ise genellikle 150-220 HV değerleri arasında gerçekleşmiştir.

## Kaynaklar

- [1]. Skoczen B., 2007, Functionally graded structural members obtained via the low temperature strain induced phase transformation, *International Journal of Solids and Structures* (44) 5182–5207.
- [2]. Cannillo V., Lusvardi L., Siligardi C., Sola A., 2008, Effects of different production techniques on glass–alumina functionally graded materials, *Ceramics International* (34) 1719–1727
- [3]. Gu W.Y., Khor A.K., Fu Q.Y., Wang Y., 1997, Functionally graded ZrO<sub>2</sub>-NiCrAlY coatings prepared by plasma spraying using pre-mixed, spheroidized powders, *Surface and Coatings Technology* (96) 305-312.
- [4]. Efraim E., Eisenberger M., 2007, Exact vibration analysis of variable thickness thick annular isotropic and FGM plates, *Journal of Sound and Vibration* (299)720–738.
- [5]. Dias R.M.C., Savastano Jr H., John M.V., 2010, Exploring the potential of functionally graded materials concept for the development of fiber cement, *Construction and Building Materials* (24) 140–146.
- [6]. Bafekrpour E., Simon P.G., Habsuda J., Naebe M., Yang C, Fox B., 2012, Fabrication and characterization of functionally graded synthetic graphite/phenolic nanocomposites, *Materials Science and Engineering (A 545)* 123– 131.
- [7]. Cho R.J., 2006, Optimum material composition design for thermal stress reduction in FGM lathe bit, *Composites: Part (A 37)*1568–1577.
- [8]. Gao W.J., Wang Y.C., 2001, Transport Phenomena During Solidification Processing Of Functionally Graded Composites By Sedimentation, *Journal of Heat Transfer*, Vol. 123/1.
- [9]. Watari F., Yokoyama A., Omori M., Hirai T., Kondo H., Uo M, Kawasaki T., 2004, Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application, *Composites Science and Technology* (64) 893–908.
- [10]. Noda N., 2010, Thermal Stresses In Functionally Graded Materials, *Journal of Thermal Stresses*, (22:4-5) 477-512.
- [11]. Liu W., DuPont N.J., 2003, Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by Laser Engineered Net Shaping, *Scripta Materialia* (48) 1337–1342.
- [12]. Roy K.S., A. Biswas A., 2013, Combustion of Powder Mixtures Forming Reaction Products – Synthesis of NiAl, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, (22:4-6) 567-596.
- [13]. Castillo M., Moore J.J., Schowengerdt D.F, Ayers A.R, Zhang X., Umakoshi M., Yi C.H., Guigne Y.J., 2003, Effects Of Gravity On Combustion Synthesis Of Functionally Graded Biomaterials, *Adv. Space Res.* Vol. 32, No. 2, pp. 265-270.
- [14]. Varma A., Rogachev S.A., Mukasyan S.A, Hwang S., 1998, Combustion Synthesis Of Advanced Materials: Principles And Applications, *Advances In Chemical Engineering*, VOL. 24.  
[http://www3.nd.edu/~amoukasi/COMBUSTION\\_SYNTHESISOF\\_ADVANCED\\_MATERIALS.pdf](http://www3.nd.edu/~amoukasi/COMBUSTION_SYNTHESISOF_ADVANCED_MATERIALS.pdf)(15.08.2015)

- [15]. Kılıç, M., Kırık, İ., Kurt, B., Orhan, N., 2014, Fonksiyonel Derecelendirilmiş Ni<sub>3</sub>Al/Ni/NiTi İntermetalik Bileşiğine Ön Isıtma Sıcaklığının Etkisinin İncelenmesi, 15<sup>th</sup> International Materials Symposium (IMSP'2014) **15-17 October 2014** – Pamukkale University – Denizli – Turkey.
- [16]. Novák P. , Mejzlíková L. , Michalcová A. , Čapek J. , Beran P., Vojtěch D., 2013, Effect of SHS conditions on microstructure of NiTi shape memory alloy, *Intermetallics* (42) 85 – 91.
- [17]. Tosun G., Özler L., Kaya M., Orhan N., 2008, Shs Yöntemi İle Üretilen NiTi Alaşımlarının Gözenek Oranının İncelenmesi, 5<sup>TH</sup> International powder metallurgy conference, Ankara, 1353-1367.
- [18]. Kaya, M., 2008, Toz metalurjisi ile üretilen NiTi şekil hatırlamalı alaşımların metalurjik ve mekanik karakteristiklerinin incelenmesi, F.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Elazığ.
- [19]. Wisutmethangoon S., Denmud N., Sikong L., 2012, Effect of Preheating Temperature and chamber Pressure on the Properties of Porous NiTi Alloy Prepared by SHS Technique, *World Academy of Science, Engineering and Technology* Vol:6-08-26,
- [20]. Chen T., Hampikian M.J., Thadhani N.N., 1999, Synthesis And Characterization Of Mechanically Alloyed And Shock- Consolidated Nanocrystalline NiAl Intermetallic, *Acta mater.* Vol. 47, No. 8, pp. 2567 – 2579.
- [21]. Haubold, T., Bohn, R., Birringer, R. and Gleiter, H., 1992, Nanocrystalline intermetallic compounds--structure and mechanical properties, *Mater. Sci. Engng*, A153, 679.
- [22]. N. Ergin, G. Yörük, Ö. Özdemir, 2011, Elektrik Akımı Destekli Sinterleme Yöntemi ile NiAl Esaslı Kaplama Üretimi, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), Elazığ, Turkey.
- [23]. Baumann A.M., 2004, Nickel–titanium: options and challenges, *Dental Clinic of North ABD* 48 55–67.