

BAKIR BAZLI ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIM BİLEŞİMİNİN TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİM KOŞULLARININ İNCELENMESİ

Bariş GÖKCAN

İstanbul Teknik Üniversitesi

Fatma Gözde FIRTIN

İstanbul Teknik Üniversitesi

Özge Nur ÜNLÜ

İstanbul Teknik Üniversitesi

Burak ÖZKAL

İstanbul Teknik Üniversitesi

ÖZET

Bu çalışma kapsamında şekil hafıza özelliği gösterdiği literatür tarafından ortaya konmuş olan Cu-Al-Ni sisteminde seçilen 82.5% Cu - 13% Al - 4.5% Ni alaşım bileşiminin elemental tozlardan hareketle toz metalurjisi yaklaşımıyla üretilirliği incelenmiştir. Katı halde bileşimsel homojenizasyon amacıyla mekanik alaşımlama işlemi uygulanmıştır. Elde edilen tozların paketlenme davranışını tespit edebilmek amacıyla farklı presleme basınçlarında elde edilen numunelerin ham yoğunlukdeğerleri tespit edilmiştir. Numnele sinterleme davranışı düşey dilatometre kullanımıyla etüd edilmiş olup aynı koşullarda mekanik alaşımlama ve sinterleme işlemi yapılmış olmasına rağmen mikroyapısal gelişim açısından presleme basıncının Cu-Al-Ni sisteminin elemental tozlardan hareketle hazırlanmasında oldukça önemli olduğu tespit edilmiştir.

GİRİŞ

Daha üstün performans gösteren alternatif malzeme arayışları farklı platformlarda hız kaybetmeden devam ederken, malzeme bilimi ve teknolojisine üzerine kaydedilen eşzamanlı gelişmeler hayatımızı kolaylaştıran yenilikçi ürün formlarında karşımıza çıkmaya devam etmektedir. Şekil hafıza özelliği gösteren malzemelerde, gün geçtikçe daha fazla mühendislik sistemlere entegre edilmeye başlamıştır. Martenzit - östenitik faz dönüşümü ile mümkün kılınan ve sıcaklık, basınç gibi dış etkenler

ile tetiklenen şekil hafıza özelliği, şeklen deforme olan bir malzemenin tek yönlü yahut iki yönlü hafıza özelliği olarak adlandırılan döngü sonucunda daha önceki şekline kısmen ya da tamamen dönebilmesi prensibine dayanmaktadır. Şekil hafıza özelliği ilk olarak Au-Cd sisteminde gözlenmiştir. Daha sonra In-Tl, Cu-Zn, Cu-Al-Ni, Fe-Mn-Si ve Ni-Ti sistemlerinde farklı malzemelerde yapılan tespitler ile, bu keşif diğer bilim insanları tarafından daha ileriye taşınmıştır [1]. Şekil hafızalı alaşımların birkaç mühim parametresi olup bunlardan en önemlileri histerisis aralığı ve martenzitik dönüşüm sıcaklığıdır. Özellikle uçak-uzay ve tıp alanlarında kullanılan söz konusu alaşımlar, günlük hayatımızda faydalandığımız bir çok ürünün içerisinde de karşımıza çıkabilmektedir [1-2]. Şekil hafızalı alaşımların gösterdikleri şekil hafıza etkisi ve süperelastisite martenzitik dönüşümler sayesinde belli sıcaklık aralıklarında gerçekleşir. Dolayısıyla bu sıcaklık aralıkları malzemenin kullanılacağı uygulama açısından oldukça önem arz etmektedir. Robotik, otomotiv ve uzay-havacılık endüstrileri başta olmak üzere bir çok mühendislik uygulama yüksek sıcaklıkta çalışabilecek şekil hafızalı alaşımlara ihtiyaç duymaktadır. Bu durumda düşük sıcaklık uygulamalarında oldukça popüler ve neredeyse alternatifsiz olan NiTi [3-4] yerine alternatif alaşım sistemlerinin araştırılması gündeme gelmektedir. Bu durumda difüzyonsuz dönüşüm olarak bilinen martenzit dönüşümlerin artan sıcaklığa bağlı olarak, kararlı fazın kısmen bozunması, yeniden kristalleşme ve toparlanma gibi difüzyon kontrollü süreçlerin ihmal edilemeyeceği sıcaklık aralıklarında gerçekleşeceğinden dolayı olayın daha da karmaşık bir hal alacağı unutulmamalıdır. Bu çalışma kapsamında seçilen Cu-Al-Ni alaşım sistemi Cu-Zn-Al ve NiTi alaşımlarına kıyasla sahip oldukları mukavemet değerleri ve geniş histerisis aralığında (-200°C < T < +200°C) [3] kullanılabilmeleri nedeniyle tercih edilebilmektedirler. Bununla birlikte Cu-Al-Ni tek kristal sistemlerinde iyi termomekanik özellikler elde edilmesine karşın [5], geleneksel yöntemlerle üretilen polikristal alaşımlarda gevreklik ana problem olup literatürde bu problemi aşmak için toz metalurjisi yöntemiyle üretim yaklaşımı önerilmiştir [6]. Literatürde ayrıca Cu-Zn-Al esaslı şekil hafızalı alaşımlarda kararlı ince tane yapısının toz metalurjisi yaklaşımıyla sağlanabileceği belirtilmiştir [6-7].

Son dönemde Cu-Al-Ni hafızalı alaşım sistemi üzerine gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar; ilgili alaşımın mikro aktüatörlerde kullanımı için ince film formunda eldesini[8], mekanik alaşımlama sırasında Sn ilavesinin faz dönüşüm karakteristikleri üzerine etkisini [9], Gd ilavesinin mikroyapı ve mekanik özellikler üzerine

etkisini [10], Gd ve Fe ilavesinin etkisini [11], nanoboyutlu CeO₂ ilavesinin etkisini [12] ve seçici lazer sinterleme yaklaşımıyla sentezini [13] içermektedir.

Toz metalurjisi, farklı değişkenler ile çalışılması durumunda aynı alaşım bileşimi için farklı mikroyapıların elde edilmesine olanak tanıyan bir yöntem olması dışında, farklı katkıların ve değişkenlerin etkilerinin nispeten az miktarda numune ile çalışılabilmesine olanak tanımaktadır. Bununla birlikte toz metalurjisinin bir takım dezavantajları da mevcut olup bu çalışma kapsamında Cu-Al-Ni sisteminde seçilen bir bileşiminin toz metalurjisi yaklaşımıyla hazırlanabilirliği incelenmiştir.

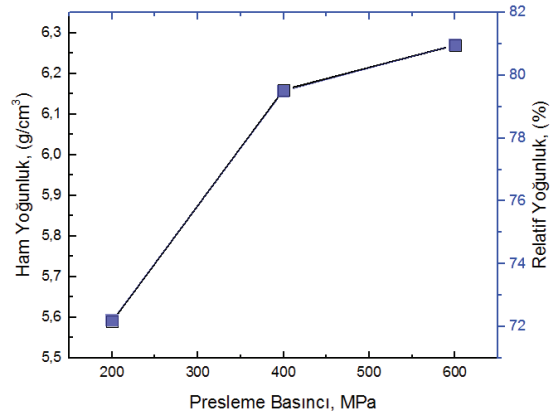
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Elementel haldeki Cu (10 mm<), Al (44 mm<), ve Ni (44 mm<) teknik safiyetteki tozlar, hedef Cu - % 13 Al - % 4.5 Ni bileşimi teşkil edecek şekilde Pluslabs™ atmosfer kontrollü kapalı ortam kutusu içerisinde hassas terazi ile tartılarak numune kaplarına koyulmuştur. Tartımı yapılan tozlar turbula tipi karıştırıcı ile 30 dakika boyunca katı halde karıştırılarak homojen bir toz karışımı elde edilmiştir. Karıştırma işlemini takiben Fritsch™ Pulverisette gezegen öğütücü kullanılarak zirkonya tozları yardımıyla, toz ağırlığının top ağırlığına oranı 1:3 olacak şekilde ve etil alkolün içerisinde mekanik alaşımlama işlemine tabii tutulmuşlardır. Mekanik alaşımlama işlemi sonrasında tozlar etüvde kurutulmuştur. Tozların preslenebilirliği 200 - 600 MPa aralığında çalışılmış ve elde edilen bulgular ışığında numuneler 200 MPa ve 400 MPa basınç altında 12,7 mm çapında silindirik kalıp içinde sıkıştırılarak preslenmiştir. Presleme işleminin sonucunda numunelerin ham yoğunlukları tespit edilmiş ardından Anter™ Model 1161 düşey dilatometre ekipmanının kullanımıyla 1000°C'de 1 saat ve 2 saat boyunca sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi sırasında 0 - 500°C sıcaklıkları arasında Argon atmosferi kullanılıp ardından H₂ atmosferine geçiş yapılmıştır. Numuneler sinterleme işleminin ardından karakterizasyon aşamalarına tabii tutulmuştur. Numunelerin mikroyapısal karakterizasyonunda optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop destekli incelemeler gerçekleştirilmiştir. İncelemelerden önce ASTM B407-07 standardına uygun olarak hazırlanan numuneler, 5 g Fe, 50 ml HCl, ve 100 ml H₂O çözeltisi ile 30 saniye boyunca dağlanmıştır [14].

KARAKTERİZASYON VE DEĞERLENDİRME

Şekil 1'de 82.5% Cu - 13% Al - 4.5% Ni bileşiminde hazırlanan tozların farklı presleme basınçlarında

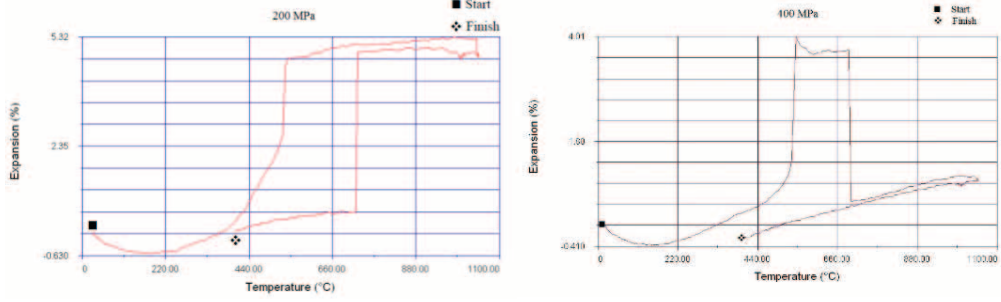
sıkıştırılmaları sonrasında elde edilen ham yoğunlukları verilmiştir. Artan presleme basıncına bağlı olarak tozların paketlenme davranışında artış söz konusudur. Bununla birlikte presleme basıncının 400 MPa değerine ulaşmasından sonra artan basınca karşılık yoğunluk artışı göreceli olarak düşmektedir. Alaşım bileşimini oluşturan bileşenlerinin hepsinin sünek karakterli olduğu tozların, çalışılan presleme basınç aralığında alaşım teorik yoğunluğu referans alınarak hesaplanan relatif yoğunluklarının % 72 - 81 arasında olduğu tespit edilmiştir. Presleme basıncının 400 MPa değerinden 600 MPa değerine çıkarılmasına rağmen yoğunluk artışıdaki artışın yaklaşık % 1 - 2 mertebesinde kalması nedeniyle sinterleme çalışmaları için 200 MPa ve 400 MPa'da preslenen numunelerin çalışılmasına karar verilmiştir.



Şekil 1: Tozların farklı presleme basınçlarında sıkıştırılmaları sonrasında elde edilen ham yoğunlukları.

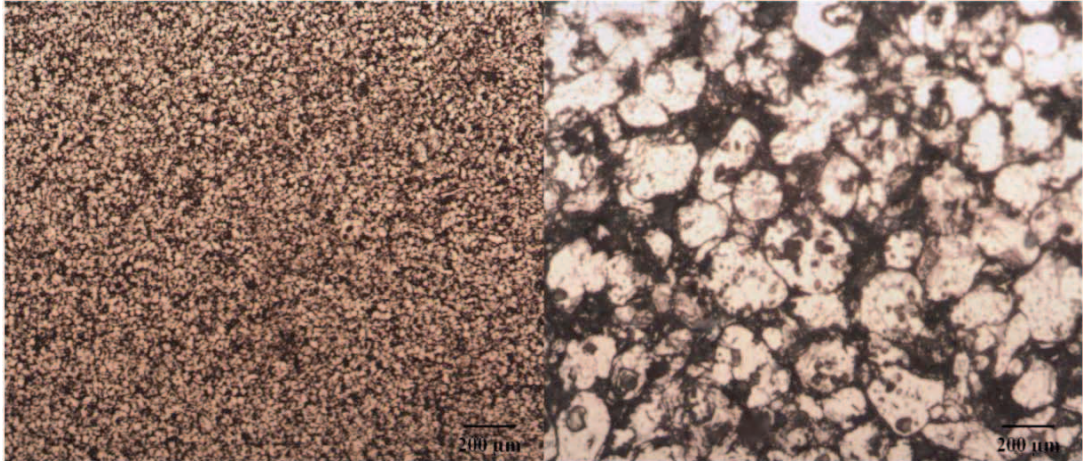
200 MPa ve 400 MPa'da preslenen numunelerin sinterlenmesi sırasındaki boyutsal değişimleri Şekil.2'de verilmiştir. Bu diyagramlardan görüleceği gibi çalışılan her iki presleme basıncı içinde yaklaşık olarak benzer bir boyutsal değişim döngüsü elde edilmiştir. Sinterleme işlemi sonucunda numune ilk boyutlarına göre kısmen büzülme olmasına rağmen bu davranış tüm sinterleme döngüsü boyunca lineer bir davranış göstermemektedir. Aksine numuneler özellikle 200 °C üzerindeki sıcaklıklarda basınç hale gelen bir genleşme davranışı göstermektedir. Bu eğilim 200 MPa basınç altında preslenen numunede 200 °C itibarı ile aktif hale gelirken 400 MPa da preslenen numunede 200 °C'ın biraz daha altında gözlenmektedir. Bu sıcaklıklar itibarıyla başlayan genleşme eğilimi artan sıcaklıkla devam etmektedir. Sinterleme işlemi sonucunda numunelerin görsel incelemelerinde ilk şekillerine kıyasla büyük bir değişiklik gözlenmemiş olup yapılan yoğunluk ölçümleri neticesinde 200 MPa basınç altında preslenen numunenin % 86,4, 400 MPa da preslenen numunenin ise

% 88,9 relatif yoğunluk değerlerine ulaştığı tespit edilmiştir. Sinterleme süresinin etkisini incelemek amacıyla özdeş numuneler aynı koşullarda 1 saat yerine 2 saat sinterlenmişlerdir. Bu durumda ilk duruma göre dikkati çeken bir yoğunluk artışı gözlenmemiştir.



Şekil 2: 200 MPa (a) ve 400 MPa (b) altında preslenmiş numunelerin dilatometrik davranışı.

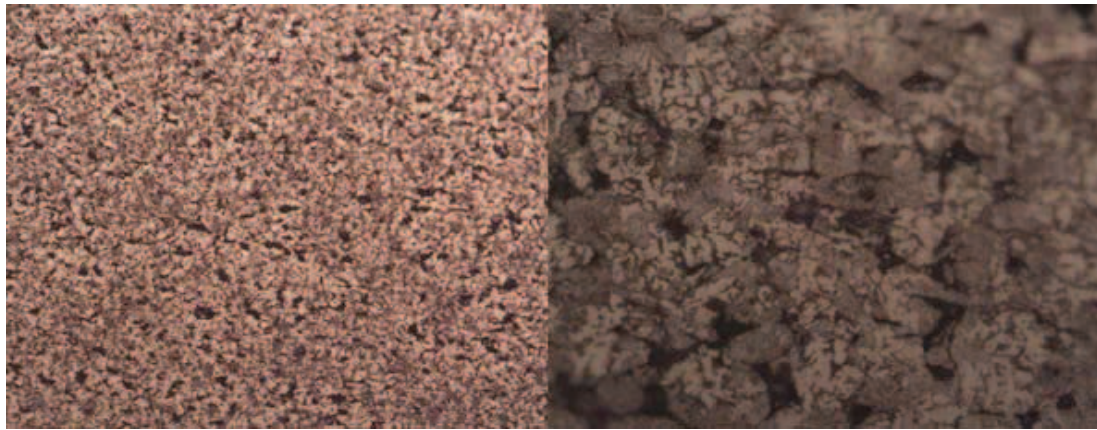
200 MPa ve 400 MPa'da preslenen numunelerin sinterlenmesi sonrasındaki optik mikroskop kullanımıyla elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 3 ve Şekil 4'de verilmiştir. Düşük büyütme oranlarında elde edilen görüntüler yoğunluk ölçümleri neticesinde ortaya çıkan porozite değerlerini doğrulamaktadır. Yüksek büyütme oranlarında gerçekleştirilen incelemeler, seçilen presleme basıncının sadece tozların paketlenme davranışı üzerinde değil, sinterleme sırasındaki mikroyapısal gelişim üzerinde de oldukça etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Mikroyapısal gelişimin daha detaylı ortaya konabilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM), geri saçılan elektronlar (BE) modunda incelemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmektedir. Bu görüntülerden 200 MPa'da sinterlenen numune ile 400 MPa'da preslenen numunenin mikroyapısal farklılığı daha açık olarak gözlenmektedir.



(a)

(b)

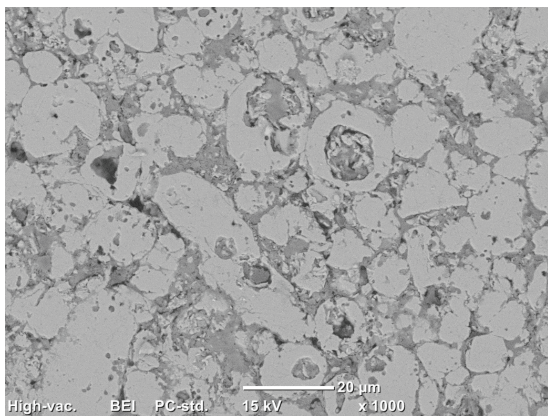
Şekil 3: 200 MPa altında preslenmiş numunenin optik mikroskop görüntüleri (a)10x (b) 100x



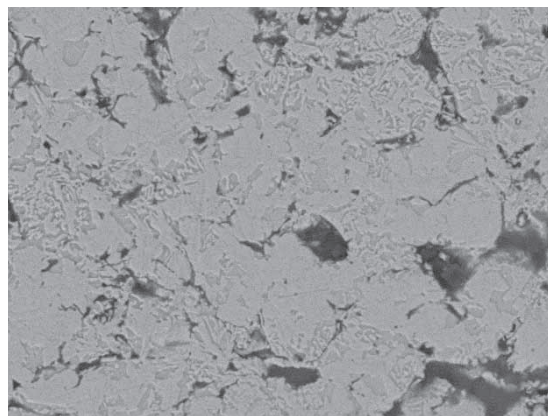
(a)

(b)

Şekil 4: 400 MPa altında preslenmiş numunenin optik mikroskop görüntüleri (a)10x (b) 100x



Şekil 5: 200 MPa altında preslenmiş numunenin SEM görüntüsü (BEI-1000x)



Şekil 6: 400 MPa altında preslenmiş numunenin SEM görüntüsü (BEI-1000x).

SONUÇ

Cu-Al-Ni üçlü sisteminin elemental tozlardan hareketle toz metalurjisi yaklaşımıyla hazırlanmasında uygulanan presleme basıncının artışına bağlı olarak beklenildiği şekilde ham yoğunluk değerlerinde artış gözlenmiştir. 400 MPa basınçta preslenen numunelerin sinterleme sonrasında daha yüksek yoğunlaşma gösterdiği bununla birlikte mikroyapıdaki porozitenin çalışılan koşullarda tam anlamıyla giderilemediği tespit edilmiştir. Bu durumun sinterleme aşamasında 200 °C itibarıyla başlayan genleşme eğilimi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte aynı koşullarda mekanik alaşımlama ve sinterleme işlemi yapılmış olmasına elde edilen farklı mikroyapı detayları mikroyapı gelişimi açısından presleme basıncının oldukça önemli olduğuna işaret etmektedir.

BİLGİLENDİRME

Bu çalışma Barış Gökcan, Fatma Gözde Fırtın ve Özge Nur Ünlü'nün Doç. Dr. Burak Özkal danışmanlığında 2015-2016 akademik yılında savundukları mezuniyet projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Halihazırda Barış Gökcan, Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg'de Advanced Materials and Processes yüksek lisans programında; Fatma Gözde Fırtın ve Özge Nur Ünlü ise Politecnico di Milano'da Materials Engineering and Nanotechnology yüksek lisans programında eğitim hayatlarına devam etmektedirler.

KAYNAKLAR

- [1] K. Otsuka ve C. M. Wayman, "Shape memory materials", Cambridge University Press (1998).
- [2] K. Otsuka ve X. Ren, "Recent developments in the research of shape memory alloys", *Intermetallics*, 7 (1999) 511-528.
- [3] J. Ma, I. Karaman ve R. D. Noebe, "High temperature shape memory alloys", *International Materials Reviews*, 55 (2010) 257-315.
- [4] K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya ve S. Miazaki, "Shape memory and superelastic alloys", Woodhead Publishing Limited (2011).
- [5] C. Picornell, C., R. Rapacioli, J. Pons ve E. Cesari, "Two way shape memory effect in Cu-Al-Ni single crystals", *Materials Science and Engineering A*, 273-275 (1999), 605-609.
- [6] S. K. Vajpai, R. K. Dube, P. Chatterjee ve S. Sangal S. "A novel powder metallurgy processing approach to prepare fine-grained Cu-Al-Ni shape-memory alloy strips from elemental powders", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43A (2012), 2484-2499.
- [7] S. Pourkhorshidi, N. Parvin, M. S. Kenevisi, M. Naeimi ve E. H. Khaniki, "A study on the microstructure and properties of Cu-based shape memory alloy produced by hot extrusion of mechanically alloyed powders", *Materials Science & Engineering A* 556, (2012) 658-663.
- [8] M. J. Moran, A. M. Condo, F. Soldera, M. Sirena ve N. Haberkorn, "Martensitic transformation in freestanding and supported Cu-Al-Ni thin films obtained at low deposition temperatures" *Materials Letters*, 184 (2016), 177-180.
- [9] S. N. Saud, E. Hamzah ve T. Abbakar, "Influence of tin additions on the phase-transformation characteristics of mechanical alloyed Cu-Al-Ni shape-memory alloy" *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47A (2016), 5242-5255.
- [10] X. Zhang, J. H. Sui, Q. S. Liu ve W. Cai, "Effects of Gd addition on the microstructure, mechanical properties and shape memory effect of polycrystalline Cu-Al-Ni Shape Memory alloy" *Materials Letters*, 180 (2016), 223-227.
- [11] X. Zhang ve Q. S. Liu ve diğerleri, "Influence of alloying element addition on Cu-Al-Ni high-temperature shape memory alloy without second phase formation" *Acta Metallurgica Sinica-Eng Letters*, 29 (2016), 884-888.
- [12] A. Pandey, A.K. Jain, S. Hussain, V. Sampath ve R Dasgupta, "Effect of nano CeO₂ addition on the microstructure and properties of a Cu-Al-Ni shape memory alloy", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 47 (2016), 2205-2210.
- [13] I. Volyanski ve diğerleri, "Layer-by-layer laser synthesis of Cu-Al-Ni intermetallic compounds and shape memory effect", *Inorganic Materials*, 52 (2016), 566-572.
- [14] ASTM Standard B407-07, 2015, "Standard practice for microetching metals and alloys," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, DOI: 10.1520/E0407-07R15E01, www.astm.org.