

Farklı Yaşlandırma Parametreleri ile Ni-Ti Şekil Hafızalı Alaşımda Meydana Gelen Yapısal ve Kinetik Parametrelerin Analizi

İskender ÖZKUL^{1*}, Canan AKSU CANBAY², Ece KALAY³

¹ Makine Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye

² Fizik, Fen Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

³ Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye

*1 iskender@mersin.edu.tr, ² caksu@firat.edu.tr, ³ eecekalay@gmail.com

(Geliş/Received: 06/07/2020;

Kabul/Accepted: 20/08/2020)

Öz: Gelişmekte olan teknolojiye paralel olarak yeni malzemelerin elde edilmesi ile bu malzemelerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu gelişmeler yalnızca malzeme elde etmeye yönelik olmamalı, malzemelere yeni işlevler katarak fonksiyonellik arttırmalıdır. Bu felsefe sonucu ortaya çıkan akıllı malzemelerden şekil hafızalı alaşımlar yeni bir malzeme sınıfını oluşturmuştur. Şekil hafızalı alaşımlar, zorlanma etkisi ve sıcaklık değişimleri ile şekil değiştiren ve ters dönüşüm göstererek orijinal şekillerine geri dönebilen akıllı malzemelerdir. Şekil hatırlama etkisi olarak adlandırılan bu dönüşüm birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil hafızalı alaşımların bu özelliğinden yola çıkılarak çalışmamızda; atomikçe $Ni_{46.84}Ti_{53.16}$ kimyasal kompozisyonuna sahip şekil hafızalı alaşımına termal yaşlandırma uygulanmış, bu yaşlandırma işlemi sonrasında alaşımların mikro yapılarında ve faz dönüşüm sıcaklıklarında meydana gelen değişiklikler analiz edilmiştir. Çalışmanın amacına yönelik, Ni-Ti alaşımına sıcaklık, zaman ve soğutma ortamı parametreleri değiştirilerek ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem uygulanmış alaşımlar karakteristik dönüşüm sıcaklıkları, entalpi ve entropi değerlerinin tespiti için Diferansiyel Tarama Kalorimetresinde (DSC) analiz edilmiştir. Metalografik incelemeler sonucunda numunelerde gözlemlenen çökeltilerin martensit faz dönüşüm sıcaklıklarını etkilediği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Ni-Ti, şekil hafızalı alaşımlar, martensitik faz dönüşümü, DSC, şekil hafıza etkisi.

Analysis of Structural and Kinetic Parameters in Ni-Ti Shape Memory Alloy with Different Aging Parameters

Abstract: Parallel to the developing technology, it is of great importance to obtain new materials and to develop these materials. These developments should not only be aimed at obtaining materials, they should increase functionality by adding new functions to the materials. Shape memory alloys from smart materials that emerged as a result of this philosophy formed a new class of materials. Shape memory alloys are smart materials that change shape with the effect of strain and temperature changes and return to their original shape by reversing. This transformation, called the shape memory effect, is widely used in the industry. Based on this feature of shape memory alloys, in our study; Thermal aging was applied to the shape memory alloy with $Ni_{46.84}Ti_{53.16}$ chemical composition, after this aging process, changes in microstructures and phase transformation temperatures of the alloys were analyzed. For the purpose of the study, heat treatment was applied to the Ni-Ti alloy by changing the temperature, time and cooling medium parameters. Heat treated alloys were analyzed in Differential Scanning Calorimeter for determination of characteristic transformation temperatures, enthalpy and entropy values. As a result of metallographic examinations, it was determined that the precipitations observed in the samples affected the martensite phase transformation temperatures.

Key words: Ni-Ti, shape memory alloys, martensitic phase transformation, DSC, shape memory effect.

1. Giriş

Hızla gelişen teknoloji ile birlikte fonksiyonel ve kullanılabilirliği yüksek olan malzemelere ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bronz ve demir çağlarından beri alaşımlama, eritme ve dövme teknikleri kullanılmaktadır. Bilim ve teknolojideki gelişmeler ile mikro yapı ve işleme tekniklerinin malzeme davranışı üzerindeki etkilerinin daha net anlaşılması ile malzeme bilimi alanı da hızla gelişim göstermiştir. Çeşitli uygulamalar ile farklı malzeme oluşturma yeteneği, yeni alaşımların ve kompozitlerin gelişmesine olanak sağlamıştır. Ek mühendislik işlevselliği sağlayan özel özelliklere sahip daha hafif ve daha güçlü malzemelere olan talep, çok işlevli malzemeler olarak adlandırılan yeni bir malzeme dalını oluşturmuştur [1].

Bazı metal ve alaşımlar uygulanan sıcaklık, basınç, ışık, manyetik alan gibi etkilere maruz kaldığında belirli özellikler sergilediklerinden teknolojide yaygın olarak kullanılmaktadır. Dışarıdan uygulanan bu etkilere karşı istenilen tepkilerin alınabildiği bu malzemeler akıllı malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Bu malzemelerden

* Sorumlu yazar: iskender@mersin.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0003-4255-0564, ² 0000-0002-5151-4576, ³ 0000-0003-2470-7791.

şekil hafızalı alaşımlar (ŞHA) üstün özellikleri ile ilgi çekmektedir. Hem sanayide hem de akademik alanda şekil hafızalı alaşımlar önemli bir yere sahiptir. Havacılık, makine, elektronik, uzay araçları, medikal ve inşaat sektörlerinde, güneş panelleri ve jet motoru parçalarında ŞHA'lar önemli bir yere sahiptir. Havacılık sanayinde titanyum boruların birleştirilmesi ve sızdırmazlıklarının sağlanması Ni-Ti şekil hafızalı bağlantı elemanlarının kullanılması ile sağlanır. Sağlık alanında kullanımı oldukça yüksek olan ŞHA'lar ortodonti alanında süperelastiklik özelliği gösterdiğinden diş bozukluğu tedavisinde, kardiyovasküler cerrahisinde ise damar tıkanıklıklarının giderilmesi, kalp krizi riskinin düşürülmesi açısından takılan stentlerde kullanılmaktadır. Kırık kemiklerin tedavisinde, kırık bölgeye takılan klips formundaki malzemeler ile vücut sıcaklığı ile hafıza ettiği şekline dönmeye çalışarak kırık bölgeler arasındaki boşluğu hızlı bir biçimde kapatma özelliği göstermektedir [2].

Şekil hafızalı alaşımlar, termomekanik ve manyetik varyasyonlar gibi belirli uyarılara maruz bırakıldıklarında önceki şekillerini koruma yeteneğine sahip malzemelerdir. Geçmişten günümüze malzeme ve mühendislik alanlarında bu konuda birçok çalışma yapılmıştır. İlk olarak 1932'de Arne Ölander tarafından keşfedilen şekil hafızalı alaşımların gelişimi 1938 yılında Greninger ve Mooradian'ın çalışmalarında Cu-Zn alaşımında martensitik fazın oluşması ve kayıp olması gözlemlenmesi ile devam etmiştir. Ardından 1941 yılında ise şekil hafızalı alaşımlar Vernon tarafından diş tedavilerinde kullanılmaya başlanmıştır [3]. 1962' de ise nitinol (Ni-Ti) olarak bilinen malzeme bileşimi Naval Ordnance Laboratuvarında keşfedilmiş ve mühendislik, teknik uygulamalar için şekil hafızalı alaşımların ticari alanlarda kullanımı artış göstermiştir [4]. 1968 yılında ise Ni-Ti şekil hafızalı alaşımının önemi Johnson ve Alicandri tarafından anlaşılmıştır. Çalışma sonucunda Ni-Ti şekil hafızalı alaşımının geleneksel metal alaşımlarında olmayan şekil hafıza etkisi ve süperelastiklik özellikleri keşfedilmiştir [5].

Üç çeşidi olan şekil hafızalı alaşımlarda demir bazlı ve bakır bazlı şekil hafızalı alaşımlar ticari olarak kullanılabilir potansiyelleri olmasına rağmen kararsızlıklarından ve kırılabilirliklerinden dolayı nikel bazlı ŞHA'lara oranla daha az tercih edilirler. Güncel olarak özellikle sağlık alanındaki uygulamalar ile bilinen Ni-Ti revaçtadır. ŞHA'ların detayına inildikçe bu malzemelerin kendilerine ait eşsiz özelliklere sahip olduğu görülür [6].

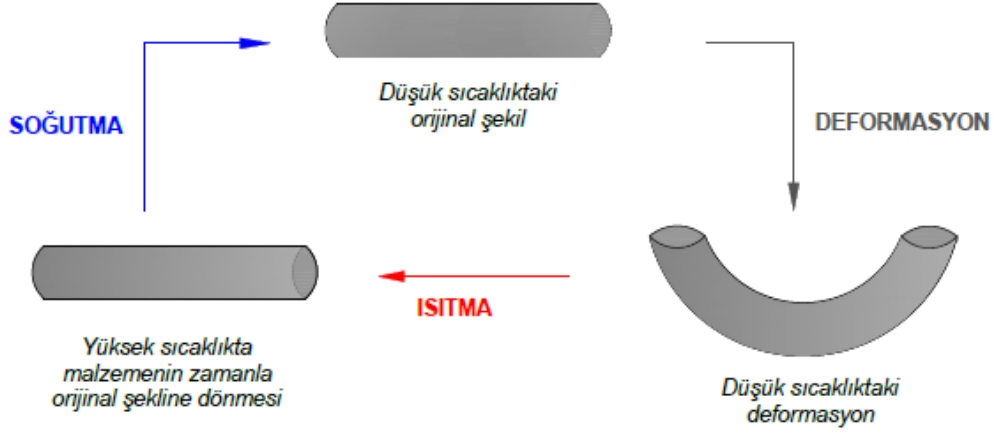
ŞHA'lar, sıcaklık, zor veya manyetik alana bağımlı olarak martensit ve östenit olarak isimlendirilen iki faz arasında ezberleme işlemine tabi tutulduğunda orijinal biçimine dönebilen bir metal alaşım grubudur. Termoelastik martensit dönüşüm gösterirler. Martensitik dönüşüm difüzyonsuz bir katı hal faz dönüşümüdür. Yani etkisinde kaldığı sıcaklık, dışarıdan uygulanan kuvvet veya her ikisinin tatbiki sonucunda alaşımdaki atomlar birbirlerine olan komşuluklarını kaybetmezler. Ancak bu etkiler ile şekil hafızalı alaşımların iç yapısının değişmesine ve neticesinde faz değişimine neden olur [7, 8].

ŞHA'lar kritik dönüşüm sıcaklığının üstünde veya altında iki farklı şekil ya da kristal yapıda bulunurlar. Kararlı iki fazı bulunan şekil hafızalı alaşımların yüksek sıcaklık fazı östenit faz (ana faz), düşük sıcaklık fazı martensit faz (ürün fazı) olarak adlandırılır. Östenit fazda hafızaya alınan şekil ve boyut, martensit fazda dışarıdan uygulanan gerilim ile deformasyona maruz bırakılıp daha sonra tekrardan östenit fazına ısıtıldığında hafızaya aldığı formu tekrar kazanırlar. Mühendislik uygulamalarına tasarlanan sistemlerde veya kullanılan malzemelerde yüksek mukavemet, yüksek korozyon direnci, yüksek aşınma direnci, absorbe etme gibi özellikler istenmektedir. Bu tür özelliklerin sağlanması için martensitik dönüşüm yapabilen malzemelere ihtiyaç vardır ve şekil hafızalı alaşımlar bu özellikler için harika bir seçimdir.

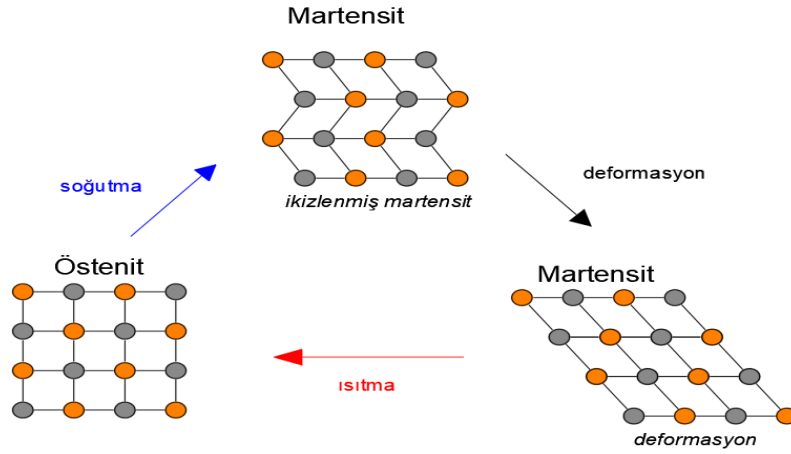
2. Şekil Hafızalı Alaşımların Özellikleri

Termomekanik yüklerin bir sonucu olarak şekil hafızalı alaşımlar faz dönüşümlerine uğrayabilen ve belirli bir sıcaklığın üzerinde ısıtıldığında kalıcı biçimlerini geri kazanabilen metalik alaşımlardır. Östenit evrede kristal kafes yapısı yüksek simetri göstermektedir. Martensitik dönüşüm, martensitik fazın ana östenit fazdan çekirdeklenmesi ve büyümesi ile meydana gelen difüzyonsuz bir katı-hal faz dönüşümüdür [9]. Şekil hafızalı alaşımları geleneksel malzemelerden ayrı kılan özelliği şekil hafıza etkisi ve süperelastik davranış göstermesidir. Her martensitik kristal, varyant adı verilen farklı yönelim gösterir. ŞHA martensitik dönüşüme maruz kaldığında, genellikle kübik östenit fazdan martensitik fazın monoklinik varyantları gibi düşük simetrikli martensitik faza dönüşürler. Uygulanan gerilmeler kaldırıldığında martensitik fazın varyantları genellikle kendilerine uygun şekilde düzenlenirler ancak gözlemlenebilir makroskopik bir şekil değişikliği oluşmaz. Mekanik yüklemeye uygulandığında martensitik varyantlar tek bir varyant halinde yeniden yönelirler. Belirli bir sıcaklığın üzerinde ısıtmadan sonra, martensitik faz östenit faza geri döner ve uygulanan deformasyon geri kazanılır. Bu davranış şekil hafıza etkisi olarak bilinir. ŞHA'larda martensitik dönüşümün östenit sıcaklığı üzerinde ve belirli mekanik yükler altında oluşması sonunda, malzemede gerilmenin sebep olduğu martensit fazı ortaya çıkar. Böylelikle, tamamen östenit yapıdaki şekil hafızalı alaşım gerilmeye maruz bırakılırsa, alaşımda martensitik dönüşüm sırasında deformasyon meydana gelir. Gerilmenin ortadan kaldırılmasıyla malzemede tekrar östenit fazı oluşur ve malzeme elastik olarak tekrar eski haline döner. Bu süperelastik davranış sonucunda malzemede kalıcı değişim olmaksızın

%4-8 oranında şekil değişimleri görülebilir [10]. Şekil hafızalı alaşımlardaki faz dönüşüm işleminin makroskobik gösterimi Şekil 1’de mikroskobik gösterimi ise Şekil 2.’de sunulmuştur [11, 12].



Şekil 1. Faz dönüşümünün makroskobik gösterimi

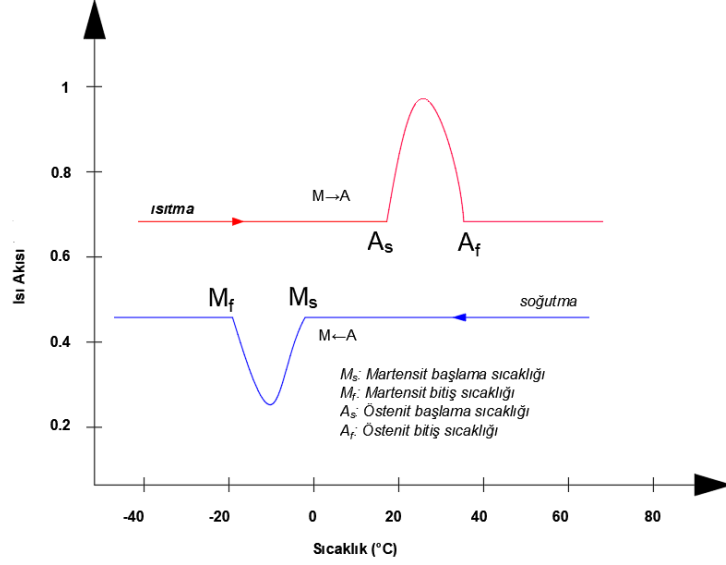


Şekil 2. Faz dönüşümünün mikroskobik gösterimi

2.1. Şekil hafızalı alaşımlarda martensitik faz dönüşümü

Martensitik dönüşümü (östenit-martensit), martensitin serbest enerjisi, iki fazın serbest enerjilerinin eşit olduğu kritik bir T_0 (termodinamik denge sıcaklığı) sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta, östenitin serbest enerjisinden daha az olduğu durumda meydana gelir. Bununla birlikte dönüşüm tam olarak T_0 'da başlamaz. Malzemeye dışarıdan uygulanan herhangi bir etki olmadığında T_0 'dan daha düşük bir sıcaklıkta (M_s : martensit başlangıç sıcaklığı) başlar. Dönüşüm, M_f (martensit bitiş sıcaklığı) ile gösterilen bir sıcaklığa ulaşılan kadar sıcaklık düşürüldükçe gelişmeye devam eder. Şekil hafızalı alaşımlar, gerilmeler söz konusu olmadığında martensitik fazdan ısıtıldığında, martensit fazdan östenit faza dönüşüm T_0 'dan daha yüksek bir sıcaklıkta başlar ve malzeme tamamen östenit fazda olana kadar devam eder [13]. Şekil hafızalı alaşımlarda dönüşüm sıcaklıkları M_s (martensit başlangıç sıcaklığı), M_f (martensit bitiş sıcaklığı), A_s (östenit başlangıç sıcaklığı) ve A_f (östenit bitiş sıcaklığı) olarak isimlendirilir. Burada M_s - M_f ve A_s - A_f sıcaklıklarındaki farklar şekil hafıza davranışını karakterize etmede önemli faktörlerdir. Dönüşüm sıcaklıkları esas olarak alaşımın kompozisyonuna, üçüncü veya dördüncü bir elementin tatbikine, uygulanan ısıl işlemlere ve alaşımın işlenmesine bağlıdır. Mikro yapısal kusurlar, ana fazdaki düzen derecesi ve ana fazın tane büyüklüğü de dönüşüm sıcaklıklarını birkaç derece değiştirebilir [14]. Gizli ısı dönüşüm esnasında ısı dönüşüm yönüne bağlı olarak emilir ya da serbest bırakılır. Östenit fazından martensit fazına dönüşüm entalpisindeki değişime karşılık gelen ısı salınımı ekzotermik bir faz dönüşümü iken, martensit fazından östenit fazına dönüşüm ise termal enerjinin emildiği endotermik bir faz dönüşümüdür.

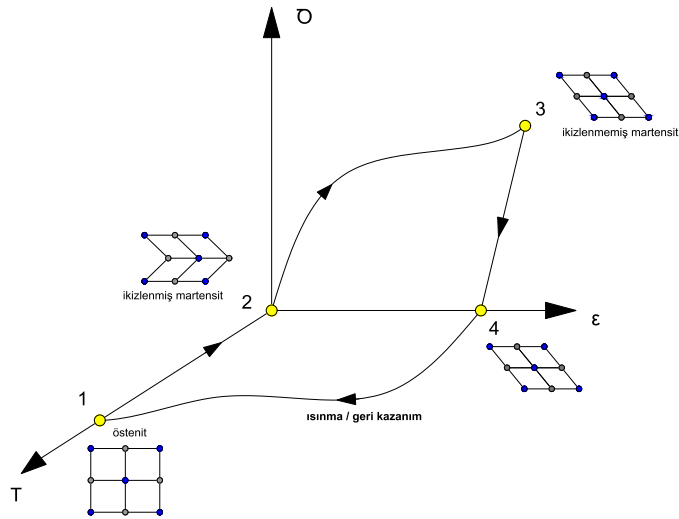
Tanımladığımız bu faz dönüşüm sıcaklıkları Diferansiyel Tarama Kalorimetre (DSC) ile ölçülmektedir. Bu sıcaklıklar şekil hafızalı alaşımların karakterizasyonunun belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Şekil 3'te örnek bir DSC grafiğinde martensitik faz dönüşüm sıcaklıkları gösterilmektedir [15].



Şekil 3. DSC grafiğinde M_s , M_f , A_s ve A_f sıcaklık değerlerinin gösterimi

2.2. Şekil hafıza etkisi

Şekil hafızalı alaşımlar, M_f sıcaklığının altında bir sıcaklıkta martensitik fazda deforme edilir ve A_f sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa çıkarıldığında östenit faza geri dönüşerek orijinal şeklini geri kazanır. Şekil 4'te görüldüğü üzere ana (östenit) fazın soğutulması sırasında (1→2) ikizlenmiş martensit oluşur ve daha sonra malzemeye uygulanan yük ile deformasyon gerçekleşir (2→3). Uygulanan yük ortadan kaldırıldığında gerilmeler geri kazanılmaz (3→4). Eğer malzeme A_f sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılırsa alaşım ana fazına dönerek deformasyon geri kazanılır (4→1). Östenit fazının, gerilme söz konusu değilken soğutulması ile martensitik varyantlar kendi kendilerine büyürler ve makroskobik dönüşüm gerilmeleri oluşmaz (1→2). İkinci aşamada, (2→3), mekanik yüklemeye varyantların yeniden yönlendirilmesine yol açar ve büyük gerilmeler meydana gelir. Bu gerilmeler (3→4) işlemi esnasında geri kazanılmaz. Son aşamada (4→1) malzemenin A_f sıcaklığına yaklaşması ile martensitik faz dışarıdan uygulanan bir zorlama söz konusu olmadığında kararsız hale gelir. Bu durum ana faz tam dönüşümle sağlanır ve sonuçta alaşım östenit fazdaki orijinal şekline geri döner [16].



Şekil 4. Şekil hafıza etkisinde kristalografik değişikliklerin gerinim-gerilim sıcaklık şeması

Şekil hafıza olayları tek yönlü, çift yönlü ve süperelastik etkisi olarak üçe ayrılmaktadır. Tek yönlü şekil hafıza olayı en basit yapıya dönüşüm biçimidir. Alaşım martensit bitiş sıcaklığının altında bir sıcaklıkta plastik deformasyona maruz bırakılıp yüksek sıcaklık fazının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılırsa, plastik deformasyonu yok ederek hafızasındaki şekle geri döner. Fakat alaşım tekrar martensit fazına soğutulursa, daha önceki martensit bitiş sıcaklığının altında malzemeye uygulanan plastik deformasyondaki şekline geri dönemez. Kısacası alaşım sadece östenit fazda tek bir şekli hatırlama özelliğine sahiptir [17]. Çift yönlü şekil hafıza etkisinde, alaşım hafızasında hem östenit fazdaki hem de martensit fazdaki iki şeklini de hatırlama özelliği gösterir. Östenit yapıdaki ŞHA, gerilmeye maruz bırakılırsa alaşım martensitik dönüşüm sırasında deformasyon meydana gelir. Gerilmenin ortadan kaldırılması ile malzeme tekrar östenit fazı oluşturur ve elastik olarak eski haline döner. Bu tür süperelastik davranış sonucunda malzemede kalıcı şekil değişimi olmaksızın %8'e kadar elastik şekil değişimleri görülebilir. Süperelastik olayı ters dönüşüm oluşturur. Bu olay östenitten martensite ve martensitten östenite şeklinde gelişme göstermektedir. Özellikle sağlık alanında şekil hafızalı alaşımın süperelastislik özelliklerinden kalplere takılan stent, bazı gözlük çerçeveleri gibi araçlarda yararlanılmaktadır [18].

3. Materyal ve Yöntem

Şekil hafızalı alaşımların davranışını belirlemede dönüşüm sıcaklıklarının termal karakterizasyonu çok önemli bir rol taşımaktadır. Termal olarak aktive olan bu akıllı malzemelerin sergileyeceği kararlılık çok önemlidir. Bundan dolayı ısı işlemler sonrasında malzemenin göstereceği her türlü termal kararsızlık uygulama alanını kısıtlayıcı bir faktör olmaktadır. Çalışmamız kapsamında Ni-Ti şekil hafızalı alaşım teline sıcaklık, süre ve soğutma ortamı parametreleri değiştirilerek termal yaşlandırma uygulanmıştır. Ardından faz dönüşüm sıcaklıklarının termal ve yapısal karakterizasyonunu incelemek amacıyla DSC ve mikro yapı analizleri yapılmıştır [19-21].

3.1. Yaşlandırma deneyleri

Tablo 1'de kimyasal kompozisyonu verilen çok kristalli 1 mm çapında Ni-Ti şekil hafızalı alaşım teli yaşlandırma işlemlerinin uygulanabilmesi için her biri 6 mm uzunluğunda olacak şekilde 26 eş parçaya ayrılmıştır. Bütün numuneler yüksek sıcaklıklara dayanabilme kapasitesi oldukça yüksek olan krom magnezit taşı üzerine yerleştirilerek kül fırınında 1000°C'de 1 saat homojenize edilip tuzlu buzlu suda soğutulmuştur. Bu parçalardan 10 tanesine 2 saatlik farklı sıcaklıklarda, 10 tanesine 300°C'de farklı sürelerde termal yaşlandırma yapılmıştır. 6 tanesi ise 400°C'de 5 saat yaşlandırıldıktan sonra buzlu su, kaynar su, kaynar yağ, oda sıcaklığı, sıvı azot ve tuzlu buzlu su ortamlarında soğutulmuştur. Yaşlandırma işleminden sonra numuneler işlem görmeyen referans (R₀) numunesi ile karşılaştırılmıştır. Numunelere uygulanan termal yaşlandırma işlemleri Tablo 2.'de bir arada gösterilmektedir.

Tablo 1. Ni-Ti ŞHA kimyasal kompozisyonu

Element	% atomik	% ağırlık
Nikel (Ni)	46.84	51.93
Titanyum (Ti)	53.16	48.07

Tablo 2. Deney numunelerine uygulanan yaşlandırma işlemleri

Numuneler	Yaşlandırma Sıcaklığı (°C)	Süre	Soğutma ortamı
Değişken sıcaklıklarda uygulanan yaşlandırma işlemleri			
A ₁	50°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₂	100°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₃	150°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₄	200°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₅	250°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₆	300°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₇	350°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₈	400°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₉	450°C	2 saat	Oda sıcaklığı
A ₁₀	500°C	2 saat	Oda sıcaklığı
Değişken sürelerde uygulanan yaşlandırma işlemleri			
B ₁	300°C	1 saat	Oda sıcaklığı
B ₂	300°C	2 saat	Oda sıcaklığı
B ₃	300°C	3 saat	Oda sıcaklığı
B ₄	300°C	4 saat	Oda sıcaklığı
B ₅	300°C	5 saat	Oda sıcaklığı
B ₆	300°C	6 saat	Oda sıcaklığı
B ₇	300°C	7 saat	Oda sıcaklığı
B ₈	300°C	8 saat	Oda sıcaklığı
B ₉	300°C	9 saat	Oda sıcaklığı
B ₁₀	300°C	10 saat	Oda sıcaklığı
Değişken soğutma ortamlarında uygulanan yaşlandırma işlemleri			
C ₁	400°C	5 saat	Buzlu su
C ₂	400°C	5 saat	Kaynar su
C ₃	400°C	5 saat	Kaynar yağ
C ₄	400°C	5 saat	Oda sıcaklığı
C ₅	400°C	5 saat	Sıvı azot
C ₆	400°C	5 saat	Tuzlu buzlu su

3.2. DSC ve mikro yapı analizleri

Faz yapılarında meydana gelen değişiklikler esnasında ısı enerjisi kullanımı veya ortaya çıkışı olmaktadır. Bu değişimlerin sıcaklıklarının belirlenmesi faz değişimlerinin tespit edilmesi açısından önemlidir. Alaşımın endotermik ve ekzotermik dönüşüm entalpilerinin tespit edilebilmesi için diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) kullanılmaktadır. Nikel titanyum numunelerinin DSC analizi Shimadzu DSC-60A cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kalorimetrik analizler için cihaza yerleştirilen numuneler azot gazı atmosferinde 5°C/dakika ısıtma-soğutma hızında 15°C'den 120°C'ye çıkarılıp belirli bir süre beklendikten sonra tekrar 15°C'ye dönülecek şekilde elde edilmiştir.

Yaşlandırma uygulanan numuneler daha sonra mikro yapı incelemelerinin yapılabilmesi için bakalite alınmıştır. Metkon Grip 2V marka zımparalama-parlatma cihazında mikroskop incelemesi için hazır hala getirilmiştir. Numuneler sırası ile 360, 600, 800, 1200 ve 2500 numaralı zımparalar ile parlatılmıştır. Ardından 1 mikron elmas pasta ve çuha ile parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Detaylı yapı incelemesi için numunelere 1HF; 5HNO₃; 5CH₃COOH oranında dağlama çözeltisi ile dağlama yapılmıştır. Dağlama işlemi sonrasında mikroskop ile mikro yapılar elde edilmiştir.

4. Bulgular ve Tartışma

T₀ değeri östenit ve martensit fazın serbest enerjilerinin eşit olduğu kritik bir sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Doğrudan veya tersinir dönüşümlerde $\Delta S_{A \rightarrow M}$ ve $\Delta S_{M \rightarrow A}$ entropi değerlerinin hesaplanması için kullanılır. DSC grafiklerindeki endotermik ve ekzotermik tepelerin altında kalan alan ile hesaplanan entalpi değerleri ($\Delta H_{M \rightarrow A}$, $\Delta H_{A \rightarrow M}$) kullanılarak, entropi değerleri ($\Delta S_{M \rightarrow A}$, $\Delta S_{A \rightarrow M}$) Denklem 1'de verilen formülle hesaplanmıştır [22]. Wayman ve Tong metodu ile T₀ değeri Denklem 2'de gösterilen formül kullanılarak hesaplanmıştır [23, 24]. Isıtma işlemine karşılık A_f, A_s, M_f, M_s dönüşüm sıcaklıkları, A_{max}, M_{max} değerleri ΔH entalpi ve ΔS entropi değerleri DSC analizleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında numuneye uygulanan yaşlandırmaya bağlı olarak faz dönüşüm sıcaklıklarının değişebildiği gözlemlenmiştir.

$$\Delta S_{M \rightarrow A} = \Delta H_{M \rightarrow A} / T_0 \quad (1)$$

$$T_0 = (A_f + M_s) / 2 \quad (2)$$

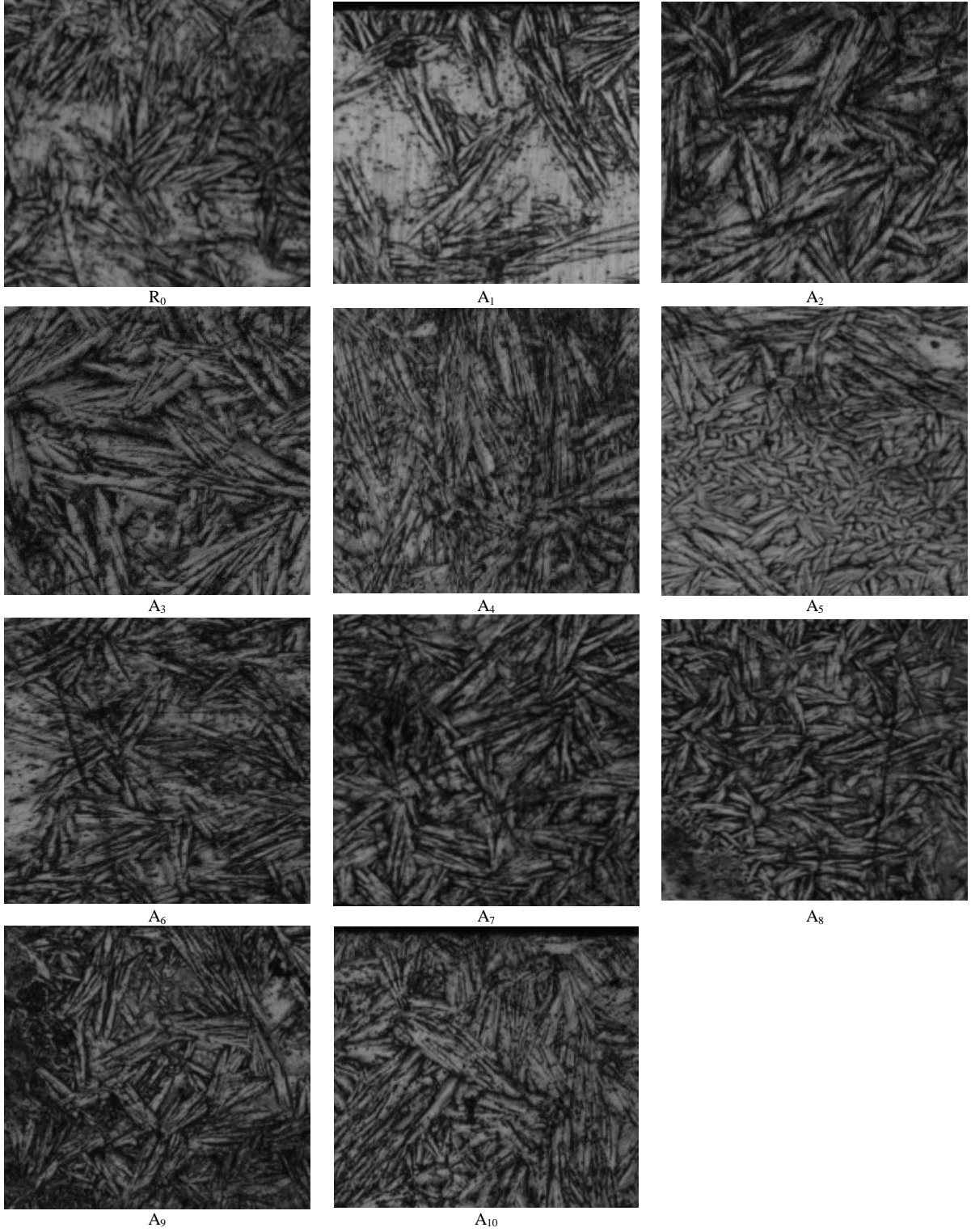
İşlem görmemiş referans numunesinin (R_0) DSC eğrilerinde dönüşüm sıcaklıkları ve entalpi değerleri belirlenerek, denge sıcaklıkları ve entropi değerleri Denklem 1 ve Denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır. R_0 referans numunesinin $5^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma soğutma hızında yapılan DSC analizinde martensit başlama sıcaklığının 39.68°C 'de, martensit bitiş sıcaklığının 34.16°C 'de faz değişimi gösterdiği, östenit fazın başlangıç sıcaklığının 56.67°C ve faz bitiş sıcaklığının 67.26°C olduğu görülmüştür. A serisi (A_1 - A_{10}) deney numunelerinin ve R_0 referans numunesinin faz dönüşüm sıcaklıkları, A_{\max} , M_{\max} değerleri ΔH entalpi ve ΔS entropi değerleri Tablo 3'te sunulmuştur.

Tablo 3. A serisi deney numunelerinin $5^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma-soğutma hızındaki karakteristik dönüşüm sıcaklıkları, entalpi ve entropi değerleri

	A_{\max} ($^\circ\text{C}$)	A_s ($^\circ\text{C}$)	A_f ($^\circ\text{C}$)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/gK)	M_{\max} ($^\circ\text{C}$)	M_s ($^\circ\text{C}$)	M_f ($^\circ\text{C}$)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (J/gK)	T_0 (K)
R_0	64.05	56.67	67.26	-32.27	-0.10	36.12	39.68	34.16	27.42	0.08	326.62
A_1	62.45	55.41	65.52	-26.27	-0.08	33.9	37.41	31.45	22.6	0.07	324.615
A_2	62.7	56.07	65.8	-27.74	-0.09	34.87	38.59	32.51	23.22	0.07	325.345
A_3	62.03	56.93	64.8	-25.49	-0.08	35.69	38.63	33.52	19.8	0.06	324.865
A_4	63.8	56.52	66.87	-25.64	-0.08	34.98	38.66	32.69	22.22	0.07	325.915
A_5	62.79	55.83	65.93	-27.5	-0.08	33.51	37.01	30.96	22.96	0.07	324.62
A_6	62.4	55.52	65.43	-25.87	-0.08	33.63	37.32	31.03	23.53	0.07	324.525
A_7	62.19	55.11	65.25	-28.75	-0.09	33.74	37.34	31.24	23.96	0.07	324.445
A_8	63.59	56.23	66.65	-26.39	-0.08	33.57	37.84	30.94	24.65	0.08	325.395
A_9	66.43	59.66	69.43	-28.71	-0.09	35.73	40.52	33.34	28.05	0.09	328.125
A_{10}	68.63	61.67	72.11	-27.45	-0.08	37.27	42.74	34.78	27.08	0.08	330.575

A serisi deney numunelerinin ve işlem görmemiş R_0 numunesinin optik mikroskop görüntüleri Şekil 5.'te sunulmuştur. Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde yönlendirilmiş iğne tipli martensit plakalar gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen görüntülemelerin DSC sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

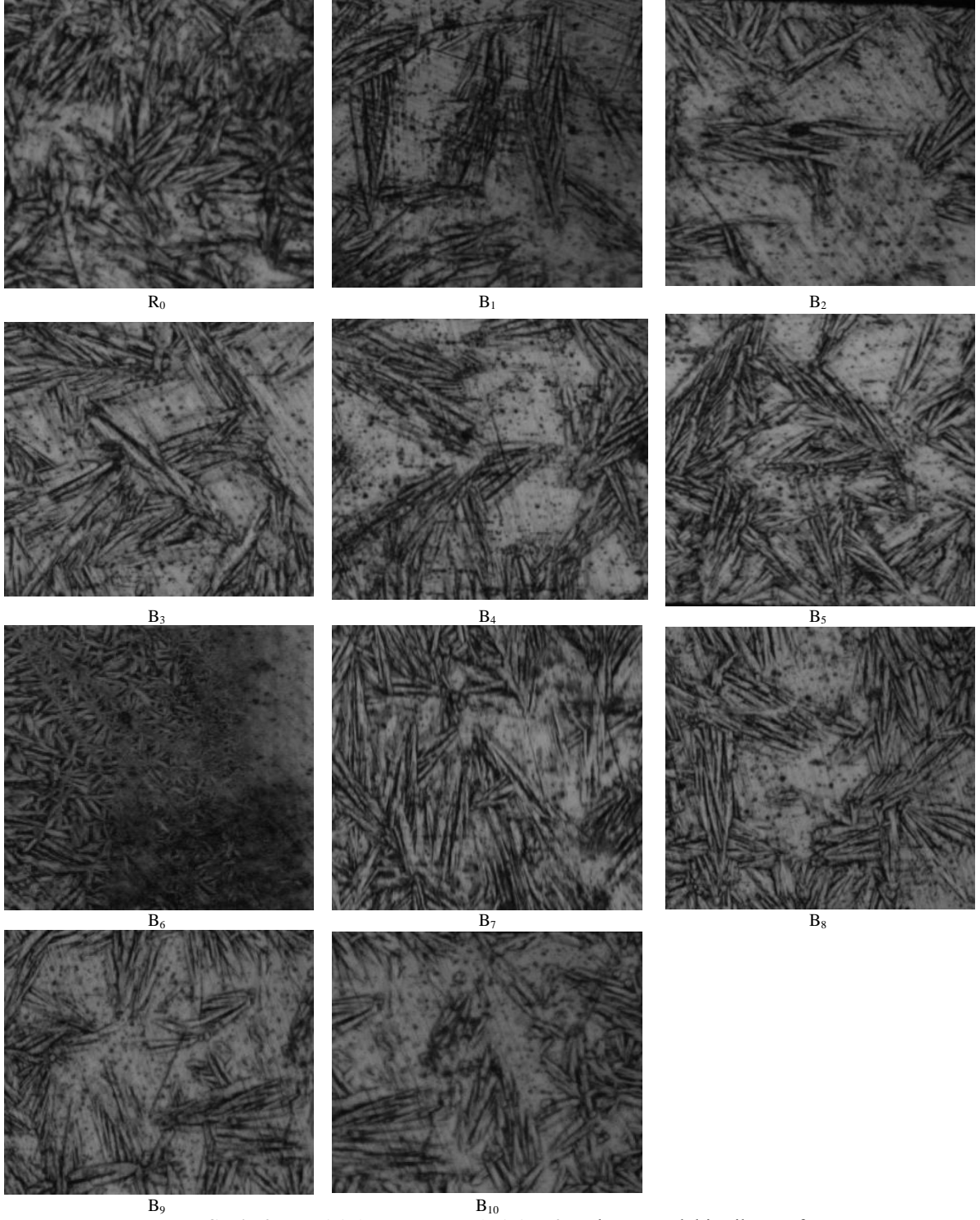
Ni-Ti Şekil Hafızalı Alaşımında Termal Yaşlandırmanın Dönüşüm Sıcaklıklarına Etkisi



Şekil 5. A serisi deney numunelerinin 50µm büyütmedeki mikrografı

Farklı bekletme sürelerinde yaşlandırma uygulanan B serisi (B₁-B₁₀) deney numuneleri ve R₀ referans numunesinin dönüşüm sıcaklıkları A_{max} , M_{max} değerleri, ΔH entalpi ve ΔS entropi değerleri DSC eğrilerinden ve Denklem 1 ve Denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır. Bu değerler Tablo 4'te bir arada gösterilmektedir. Bu numunelerin mikro yapıları incelendiğinde yönlendirilmiş iğne tipli martensit plakalar gözlemlenmiş ve bekletme sürelerinin artması ile martensit plakaların yerini çökeltilerin aldığı görülmüştür. Mikroyapı gözlemlerinde

matrisin fazla plakaların nispeten daha az olan kısımları görüntülenmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen görüntülemelerin DSC sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Numunelerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 6'da sunulmuştur.



Şekil 6. B serisi deney numunelerinin 50µm büyütmedeki mikrografi

Tablo 4. B (B₁-B₁₀) serisi deney numunelerinin 5°C/dakika ısıtma-soğutma hızındaki karakteristik dönüşüm sıcaklıkları, entalpi ve entropi değerleri

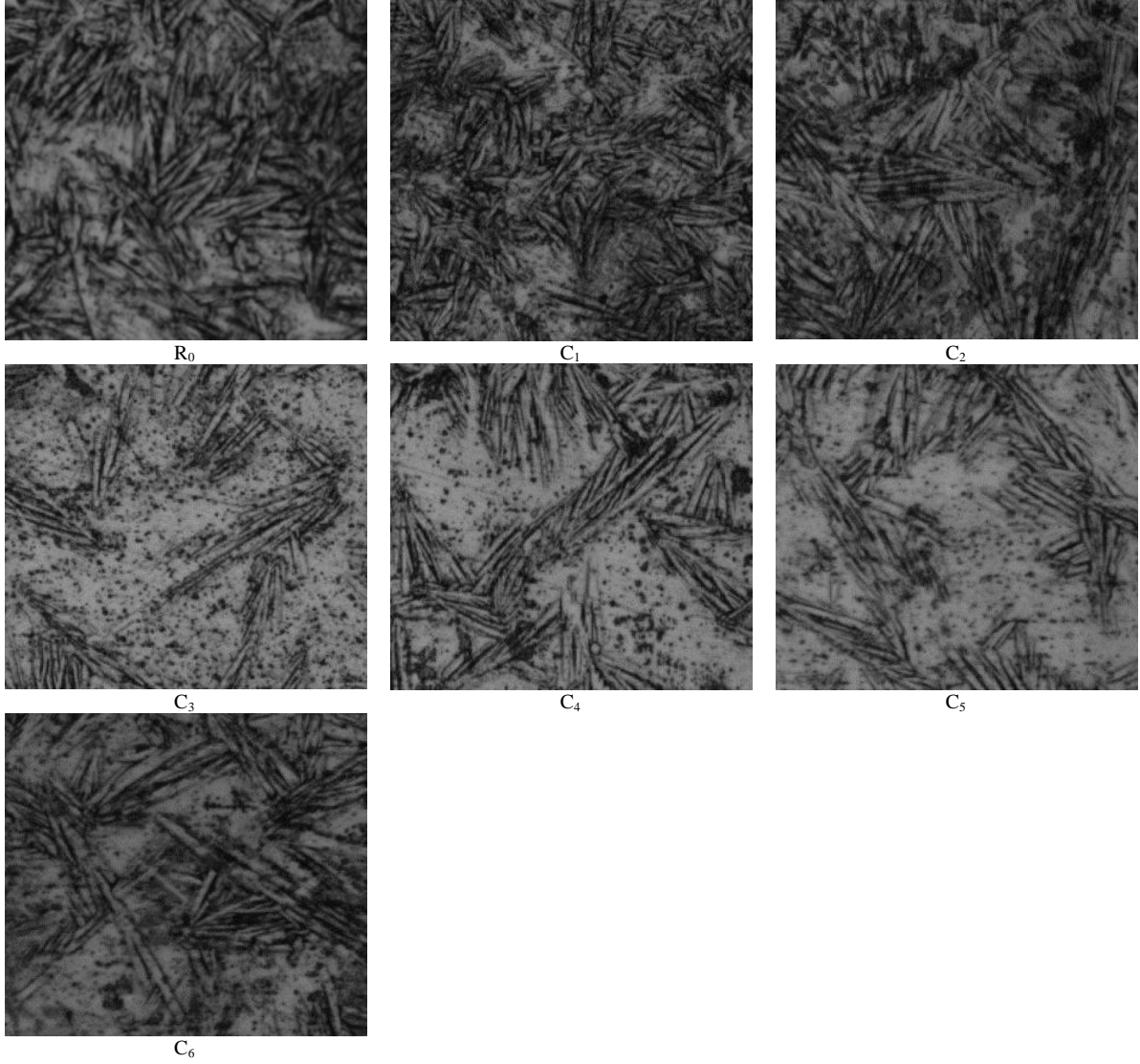
	A _{max} (°C)	A _s (°C)	A _f (°C)	ΔH _{M→A} (J/g)	ΔS _{M→A} (J/gK)	M _{max} (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	ΔH _{A→M} (J/g)	ΔS _{A→M} (J/gK)	T ₀ (K)
R ₀	64.05	56.67	67.26	-32.27	-0.10	36.12	39.68	34.16	27.42	0.08	326.62
B ₁	62.06	55.12	65.22	-28.66	-0.09	34.46	37.76	31.51	18.77	0.06	324.64
B ₂	63.41	56.39	66.35	-30.25	-0.09	34.69	38.79	32.35	25.52	0.08	325.72
B ₃	61.88	55.01	64.83	-26.16	-0.08	33.49	37.18	30.98	22.98	0.07	324.155
B ₄	62.18	54.85	65.3	-27.23	-0.08	32.98	36.74	30.28	24.47	0.08	324.17
B ₅	61.9	55.53	64.85	-28.74	-0.09	33.04	36.66	30.35	23.01	0.07	323.905
B ₆	63.57	56.27	66.76	-27.5	-0.08	24.21	38.27	31.64	22.92	0.07	325.665
B ₇	62.42	55.13	65.36	-27.77	-0.09	33.54	37.03	31.04	22.52	0.07	324.345
B ₈	62.69	55.7	65.59	-26.85	-0.08	33.69	37.49	31.16	22.52	0.07	324.69
B ₉	61.76	55.32	64.65	-26.15	-0.08	33.89	37.2	31.45	22.91	0.07	324.075
B ₁₀	63.62	56.76	66.66	-27.61	-0.08	34.24	38.24	31.66	22.78	0.07	325.6

400°C'de 5 saat yaşlandırılıp farklı ortamlarda soğutulan C serisi (C₁-C₁₀) numunelerinin dönüşüm sıcaklıkları, A_{max}, M_{max} değerleri, ΔH entalpi ve ΔS entropi değerleri DSC eğrileri, Denklem 1 ve Denklem 2'den yararlanılarak hesaplanmış ve Tablo 5'de bir arada sunulmuştur. Bu numunelerin mikro yapıları incelendiğinde en fazla çökelti oluşumunun C₅ numunesinde en az çökeltinin ise C₁ numunesinde olduğu görülmüştür. Bütün numunelerde iğne tipli martensit plakalar gözlemlenmiştir. C numunelerinin matris bölgesinin B numunelerinin matris bölgelerinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen görüntülemelerin DSC sonuçları ile uyumlu olduğu saptanmıştır. Numunelerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 7'de sunulmuştur.

Tablo 5. C serisi deney numunelerinin 5°C/dakika ısıtma-soğutma hızındaki karakteristik dönüşüm sıcaklıkları, entalpi ve entropi değerleri

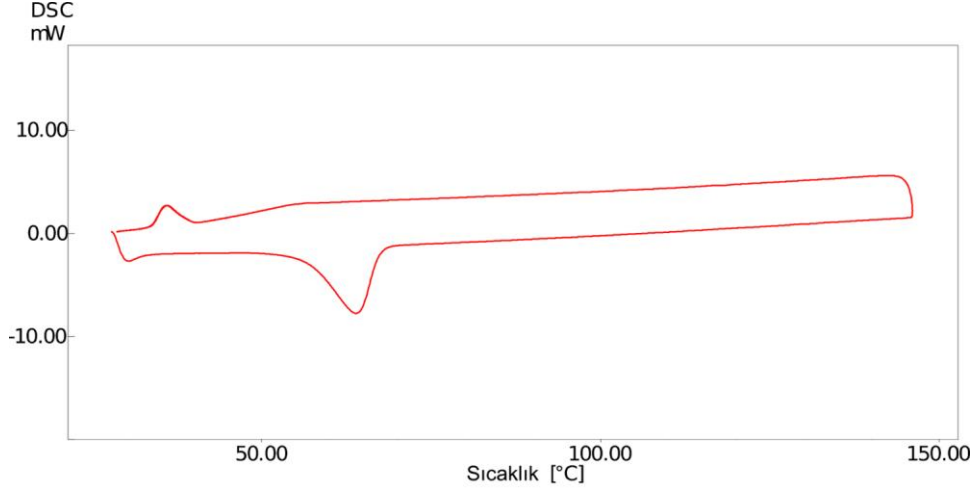
	A _{max} (°C)	A _s (°C)	A _f (°C)	ΔH _{M→A} (J/g)	ΔS _{M→A} (J/gK)	M _{max} (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	ΔH _{A→M} (J/g)	ΔS _{A→M} (J/gK)	T ₀ (K)
R ₀	64.05	56.67	67.26	-32.27	-0.10	36.12	39.68	34.16	27.42	0.08	326.62
C1	64.3	57.78	67.14	-28.05	-0.09	34.09	38.69	31.38	26.1	0.08	326.065
C2	64.52	57.73	67.33	-28.00	-0.09	34.37	38.61	31.81	24.31	0.07	326.12
C3	63.34	56.28	66.21	-29.70	-0.09	33.03	37.36	30.22	25.83	0.08	324.935
C4	63.17	56.55	65.9	-28.65	-0.09	33.35	37.33	30.61	25.09	0.08	324.765
C5	65.38	58.14	68.41	-29.23	-0.09	34.68	39.12	32.07	25.3	0.08	326.915
C6	63.77	56.9	66.43	-30.36	-0.09	35.14	38.73	32.69	24.39	0.07	325.73

Martensitik dönüşümde şekil hafızalı alaşımlar yüksek sıcaklık fazında bulunurlar ve soğutma ile düşük sıcaklık fazına geçerler [25]. Dönüşüm esnasında kafes boşluklarının meydana getirdiği atom hacimleri az miktarda değişkenlik gösterirler [26]. Martensit dönüşümler yaşlandırma gibi bazı ısıl işlemler sonrasında hassasiyet gösterebilmektedir [27]. Ek olarak sıcaklık, faz dönüşümlerini kontrol edebilmek için sıklıkla kullanılan bir parametredir. Faz dönüşümlerine dış enerji sağlamaktadırlar ancak uzun süre sıcaklık uygulanan numunelerin yaşlanma etkisi sebebiyle orijinal özelliklerini kaybettiğine yapılan çalışmalarda rastlanmıştır [15, 28].



Şekil 7. C serisi deney numunelerinin 50µm büyütmedeki mikrografi

Ni-Ti şekil hafızalı alaşımlarında bazen faz dönüşümlerinin $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ şeklinde meydana geldiği literatür araştırmalarında görülmüştür. DSC deneylerinde tek ve iki aşamalı veya çok aşamalı faz dönüşümleri olarak adlandırılan farklı dönüşüm türleri mevcuttur. Yüksek sıcaklık fazından düşük sıcaklık fazına soğutma sırasında sadece bir tane pik görülmesi faz dönüşümünün tek aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. İki aşamalı ve çok aşamalı faz dönüşümlerinde ise DSC cihazında en az iki pik görülür. Yaşlandırma uygulanan numunelerin ve referans numunenin pikleri incelendiğinde sadece bir pik görülmesi faz dönüşümünün tek aşamada ($B2 \rightarrow B19'$) gerçekleştiğini göstermiştir. Literatür araştırmalarında nikel bakımından zengin Ni-Ti şekil hafızalı alaşımına 450°C 'de farklı sürelerde uygulanan yaşlandırma işlemi ile faz dönüşümünün $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ şeklinde iki aşamada gerçekleştiği görülmüştür [29]. İşlem görmemiş referans R_0 numunesinin $5^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma-soğutma hızında gerçekleştirilen DSC analizinin sonucu Şekil 8'de sunulmuştur. Referans numunede ve deney numunelerinde R fazına rastlanmamıştır. Alaşımın ikili bir alaşım olması üçüncü bir elementin olmaması R fazının oluşmasına neden olmuştur [5].



Şekil 8. İşlem görmemiş R₀ numunesine ait 5°C/dk ısıtma/soğutma hızlarında elde edilen DSC eğrisi.

A serisi deney numunelerine uygulanan yaşlandırma işleminden sonra A_s, A_f ve M_s sıcaklıklarında artma eğilimi, B ve C serisi deney numunelerine uygulanan yaşlandırma sonucunda ise A_f, M_s ve M_f sıcaklıklarında azalma eğilimi görülmüştür.

A, B ve C serisi deney numunelerine uygulanan termal yaşlandırma işlemi sonucunda çökelti ve çökelti fazlarının dislokasyon engelleme etkisi yaratmasından dolayı faz dönüşüm sıcaklıklarının değiştiği sonucuna ulaşılmıştır.

A serisi deney numunelerinin mikro yapıları incelendiğinde yönlendirilmiş iğne tipli martensit plakalar gözlemlenmiş ve yaşlandırma sıcaklığının artırılması ile çökeltilerin oluştuğu görülmüştür. B serisi deney numunelerinde ise yaşlandırma sürelerinin artması ile martensit plakaların arasında çökeltilerin yer aldığı görülmüştür. C serisi deney numuneleri incelendiğinde ise en fazla çökeltinin sıvı azot ortamında yapılan soğutmada en az çökeltinin ise buzlu su ortamında yapılan soğutmada meydana geldiği görülmüştür.

5. Sonuçlar

Numunelerin DSC analizleri karşılaştırıldığında yaşlandırma sıcaklıklarının artması ile dönüşüm sıcaklıklarının $\Delta H_{M \rightarrow A}$, $\Delta H_{A \rightarrow M}$, $\Delta S_{M \rightarrow A}$ ve $\Delta H_{A \rightarrow M}$ kinetik parametrelerinin değiştiği görülmüştür. Bunun sebebi olarak çökelti fazlarının oluşması üzerinde yoğunlaşarak bütün numunelerin faz dönüşümleri referans numunedeki gibi tek aşamalı (B2→B19') olarak gerçekleşmiştir ve R fazına rastlanmamıştır. Termal yaşlandırma uygulamaları faz dönüşüm aşamasını etkilememiştir. Alaşımın ikili bir alaşım olması üçüncü bir elementin olmaması R fazının oluşmamasına sebep olmuştur. Dislokasyon hareketlerinin engellenmesi sıcaklığa bağlı deneylerde faz dönüşüm sıcaklıklarını artırırken, zamana ve soğutma ortamına bağlı deneylerde dönüşüm sıcaklıklarını düşürerek dislokasyon hareketlerini kolaylaştırıcı etki yapmış ve atomların yeniden yerleşimini sağlamıştır. Dolayısı ile bu atomik etkiler dönüşüm sıcaklıklarına etki etmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimince 2018-2-TP2-2993 Proje Numarası ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Özkul İ, Kurgun M, Kalay E, Canbay C, Aldaş K. Shape memory alloys phenomena: classification of the shape memory alloys production techniques and application fields. The European Physical Journal Plus, 2019; 134(12): 585.
- [2] Otsuka K, Kakeshita T. Science and technology of shape-memory alloys: new developments. Mrs Bulletin, 2002; 27(2): 91-100.
- [3] Ölander A. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys. Journal of the American Chemical Society, 1932; 54(10): 3819-3833.
- [4] Buehler J, Gilfrich J, Wiley R. Effect of low- temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. Journal of applied physics, 1963; 34(5): 1475-1477.

- [5] Ryhänen J. Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy. Oulun yliopisto, 1999.
- [6] Cederström J, Van Humbeeck J. Relationship between shape memory material properties and applications. *Le Journal de Physique IV*, 1995; 5(C2): C2-335-C2-341.
- [7] Turabi A, Lazpita P, Sasmaz M, Karaca H.E, Chernenko V.A. Magnetic and conventional shape memory behavior of Mn–Ni–Sn and Mn–Ni–Sn (Fe) alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016; 49(20): 205002.
- [8] Özkul İ, Kalay E, Canbay C.A. The investigation of shape memory recovery loss in NiTi alloy. *Materials Research Express*, 2019; 6(8): 0865a5.
- [9] Olson G, Cohen M. Stress-assisted isothermal martensitic transformation: application to TRIP steels. *Metallurgical Transactions A*, 1982; 13(11): 1907-1914.
- [10] Cahn R, Haasen P. *Physical Metallurgy*. North-Holland. 1983. pp. 2740.
- [11] Jani J.M, Leary M, Subic A, Gibson M.A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design (1980-2015)*, 2014; 56: 1078-1113.
- [12] Kauffman G.B, Mayo I. The story of nitinol: the serendipitous discovery of the memory metal and its applications. *The chemical educator*, 1997; 2(2): 1-21.
- [13] Tong H, Wayman C. Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites. *Acta Metallurgica*, 1974; 22(7): 887-896.
- [14] MacQueron J, Morin M, Guenin G, Planes A, Elgueta J, Castan T. Atomic Ordering and Martensitic Transition in a Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy. *Le Journal de Physique IV*, 1991; 1(C4): C4-259-C4-263.
- [15] Rao A, Srinivasa A.R, Reddy J.N. Design of shape memory alloy (SMA) actuators. Vol. 3. 2015: Springer.
- [16] Saburi, T, Wayman C.M, Takata K, Nenno S. The shape memory mechanism in 18R martensitic alloys. *Acta Metallurgica*, 1980; 28(1): 15-32.
- [17] Gopinath S, Mathew S, Nair P.R. Shape Memory Actuators. *Actuators: Fundamentals, Principles, Materials and Applications*. 2020. pp. 139-158.
- [18] Ziolkowski A. Pseudoelasticity of shape memory alloys: theory and experimental studies. Butterworth-Heinemann, 2015.
- [19] Kalay E. Ni-Mn Bazlı Şekil Hafızalı Alaşımlarda Elementlerin Dönüşüm Sıcaklıklarına Etkisi. Master, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, Türkiye, 2019.
- [20] Kalay E, Özkul İ, Canbay C.A. Effect of Aging Time on Phase Transformation Temperature in NiTi Shape Memory Alloys. 2. International Mediterranean Symposium; 23-25 Mayıs 2019; Mersin, Türkiye. pp. 207-215.
- [21] Kalay E, Özkul İ, Canbay C.A. Effect of Heat Treatment on Phase Transformation Temperature of NiTi Shape Memory Alloys. 2. International Mediterranean Symposium; 23-25 Mayıs 2019; Mersin, Türkiye. pp. 198-206.
- [22] Ortin J, Planes A. Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations. *Acta metallurgica*, 1988; 36(8): 1873-1889.
- [23] Salzbrenner R, Cohen M. On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metallurgica*, 1979; 27(5): 739-748.
- [24] Wayman C, Tong H. On the equilibrium temperature in thermoelastic martensitic transformations. *Scripta Metallurgica*, 1977; 11(5): 341-343.
- [25] Olson G, Cohen M. Thermoelastic behavior in martensitic transformations. *Scripta Metallurgica*, 1975; 9(11): 1247-1254.
- [26] Caneiro A, Chandrasekaran M. Thermoelastic martensitic transformation in β Cu-Zn-Al studied by density changes. *Scripta metallurgica*, 1988; 22(11): 1797-1800.
- [27] Matsushita K, Okamoto T, Okamoto T. Effects of manganese and ageing on martensitic transformation of Cu-Al-Mn alloys. *Journal of materials science*, 1985; 20(2): 689-699.
- [28] Brinson L.C. One-dimensional constitutive behavior of shape memory alloys: thermomechanical derivation with non-constant material functions and redefined martensite internal variable. *Journal of intelligent material systems and structures*, 1993; 4(2): 229-242.
- [29] Eggeler G, Khalil-Allafi J, Dlouhy A, Schmahl W.W, Somsen C. On the effect of aging on martensitic transformations in Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Smart materials and structures*, 2005; 14(5): S186.