
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

FARKLI ISIL İŞLEM SICAKLIKLARININ VE DEFORMASYONUN NiTi ALAŞIMLARINDA GEÇİŞ SICAKLIĞINA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Sevgi BİLGEN

YÜKSEK LİSANS
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KASIM 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Sevgi BİLGEN

22/11/2022

FARKLI ISIL İŞLEM SICAKLIKLARININ VE DEFORMASYONUN NiTi ALAŞIMLARINDA GEÇİŞ SICAKLIĞINA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Sevgi BİLGEN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2022

ÖZET

Şekil hafızalı alaşımlar deforme edildikten sonra ısıl işlem ya da mekanik işlemler ile tersinir katı hal faz dönüşümü gerçekleştirerek, önceki şekline ve boyutuna geri dönebilen malzemelerdir. Şekil hafızalı alaşımlardan NiTi alaşımları, gösterdiği sekil hafıza ve süperelastiklik özelliklerinden dolayı; tıp (ortodonti, kardiyovasküler stent vb.) ve diğer mühendislik alanlarındaki (havacılık, uçak, otomotiv vb.) çeşitli uygulamalarda kullanılarak, büyük ilgi görmüştür. NiTi alaşımları ilgi çeken bu özelliklerini, martenzitik faz dönüşümleri nedeni ile gerçekleştirebilmektedir. Martenzitik faz dönüşümlerinin kinetikleri ısıl işlem ve/veya yaşlandırma işlemi ile değiştirilebilmektedir. Yürütülen tez çalışmasının amacı; NiTi alaşımlarında faz dönüşüm mekanizmalarını, difüzyonsuz çok aşamalı martenzitik dönüşümleri ve uygulanan ısıl işlem ve/veya yaşlandırma ile oluşan Nikel bakımından zengin çökeltileri incelemek, çökelme prosedürlerini ve kritik dönüşüm sıcaklıklarını belirlemektir. Bu amaçla; yürütülen deney çalışmalarında %54,1 Ni-Ti (% ağırlıkça) nominal bileşimine sahip şekil hafızalı tele, çözündürme işleminin ardından 400, 450 ve 500 ℃ sıcaklıklarında 4, 8 ve 12 saat süre ile yaşlandırma işlemi yapılmıştır. Yaşlandırılan deney numunelerine yapılan çeşitli karakterizasyon işlemleriyle nikelce zengin Ti_3Ni_4 çökeltileri ve hacimsel fraksiyonları araştırılmıştır. 450 ℃ sıcaklıkta yaşlandırılan deney numunelerinde, Ti_3Ni_4 çökeltileri yoğun olarak gözlemlenmiş, bu çökeltilerin, yapılan DSC analizleri ile çok aşamalı martenzitik dönüşüme neden oldukları belirlenmiştir. Böylece NiTi alaşımlarına yapılan çeşitli yaşlandırma sıcaklıkları ve sürelerinde mikro yapıların dönüşüm karakteristikleri ve şekil hafıza özellikleri yürütülen çalışmada araştırılmıştır.

Bilim Kodu : 91515
Anahtar Kelimeler : NiTi, martenzitik dönüşüm, DSC, yaşlandırma, SEM, TEM

Sayfa Adedi : 108
Danışman : Prof. Dr. Bülent BOSTAN

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF DIFFERENT HEAT TREATMENT AND DEFORMATION ON THE TRANSITION TEMPERATURE IN NiTi ALLOYS

(M. Sc. Thesis)

Sevgi BİLGEN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2022

ABSTRACT

Shape memory alloys are a class of alloys that can be deformed when cold and can return to their previous shape when heated by a reversible solid-state phase transformation. NiTi alloys have attracted increasing attention from researchers and industry due to their shape memory effect and superelasticity. They are widely used in medicine (e.g. orthodontics, cardiovascular stents, etc.) and other engineering fields (aerospace, automobiles, etc.). These interesting properties are due to martensitic phase transformation in the microstructure. The kinetics of martensitic phase transformation can be altered by heat treatment and/or aging in these alloys. The objective of this research is to investigate the mechanism of phase transformation, diffusionless multistage martensitic transformations and the formation of Ni rich precipitates during heat treatment and/or aging, and to determine the precipitation sequence and critical transformation temperatures in a NiTi alloy. For this purpose, a NiTi wire with a nominal composition of 54.1% Ni-Ti (wt%) was aged after solution annealing at 400, 450, and 500 °C for 4, 8, and 12 hours, respectively. The nickel- containing Ti_3Ni_4 precipitates and their volume fractions were investigated by various characterization methods on the aged specimens. According to the results, widespread precipitates of Ti_3Ni_4 were observed in the matrix of the specimen aged at 450 °C. DSC analysis revealed that these precipitates were due to multistage martensitic transformation. In addition, the microstructural features and shape memory properties of NiTi alloys at different aging temperatures and times were investigated and described in the current study.

Science Code : 91515
Key Words : NiTi, martensitic transformation, DSC, aging, SEM, TEM

Page Number : 108
Supervisor : Prof. Dr. Bülent BOSTAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde verdiği destekle, bu tez çalışmasının hazırlanması süresince sağladığı bilgi, tecrübe ve yardımları ile yoluma ışık tutan kıymetli danışmanım
Prof. Dr. Bülent BOSTAN'a teşekkürlerimi sunarım.
Deney süresinde deneyim ve bilgilerini benimle paylaşan yardımları ile katkı sağlayan, Doç. Dr. Hakan GÖKMEŞE, Öğr. Gör. Ufuk TAŞÇI, Öğr. Gör. Dr. Taha Alper YILMAZ, Arş. Gör. Naci Arda TANIŞ ve Öğr. Gör. Gözde ALTUNTAŞ'a teşekkür ederim. Çalışma ekibimde her daim yanımda olan arkadaşlarıma gönülden teşekkür ederim.
Ayrıca tez çalışmamda maddi manevi destek sağlayan kıymetli babam Kamber BİLGEN ve dualarını esirgemeyen canım annem Sebahat BİLGEN ile moral ve motivasyon kaynağım kardeşlerime çok teşekkür ederim.
Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri 07/2020-16 kodlu "Farklı Isıl İşlem Sıcaklıklarının ve Deformasyonun NiTi Alaşımlarında Geçiş Sıcaklığına Etkilerinin Araştırılması" isimli projemize verdiği destekten dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET v

ABSTRACT vi

TEŞEKKÜR vii

İÇİNDEKİLER viii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xii

RESİMLERİN LİSTESİ xvi

SİMGELER VE KISALTMALAR xvii

1. GİRİŞ 1

2. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR 5

2.1. Şekil Hafızalı Alaşımların Tarihçesi 5

2.2. Şekil Hafıza Özelliği 6

2.2.1. Tek yönlü şekil hafıza özelliği 7

2.2.2. Çift yönlü şekil hafıza özelliği 7

2.3. Süperelastiklik 9

3. MARTENZİTİK DÖNÜŞÜMLER 11

3.1. Termoelastik Martenzitik Dönüşümler 14

3.2. Termoelastik Olmayan Martenzitik Dönüşümler 15

4. NiTi ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR 17

4.1. NiTi Faz Diyagramı ve Faz Dönüşümleri 17

4.2. NiTi Alaşımlarının Kristal Yapısı 21

4.2.1. NiTi alaşımında östenit fazı (B2) 21

4.2.2. NiTi alaşımında martenzit fazı (B19') 22

Sayfa

4.3. NiTi Alaşımında B2- B19' Faz Dönüşümü 22

4.3.1. NiTi alaşımında R fazı 23

4.4. NiTi Alaşımlarında Yaşlandırma Isıl İşlemi ve Oluşan Çökeltiler 25

4.5. NiTi Alaşımlarında Dönüşüm Sıcaklıkları 28

4.5.1. NiTi alaşımlarında Ni kompozisyonu etkisi 28

4.5.2. NiTi alaşımlarında çökeltilerin etkisi 30

4.6. NiTi Alaşımlarının Kullanım Alanları 31

5. LİTERATÜR ÖZETİ 37

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 45

6.1. Numunelerin Hazırlanması 45

6.2. NiTi Numunelere Çözündürme ve Yaşlandırma Isıl İşlemi Uygulanması 46

6.3. Metalografik İşlemler 48

6.4. SEM ve EDS Analizi 49

6.5. XRD Analizi 50

6.6. DSC Analizi 50

6.7. FIB Analizi 51

6.8. TEM Analizi 52

7. BULGULAR ve TARTIŞMA 55

7.1. SEM ve EDS Analizi Sonuçları 55

7.2. XRD Analizi Sonuçları 70

7.3. DSC Analizi Sonuçları 76

7.4. FIB ve TEM Analizi Sonuçları 93

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 99

Sayfa

8.1. Sonuçlar 99

8.2. Öneriler 102

KAYNAKLAR 103

ÖZGEÇMİŞ 109

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 6.1. Deneysel çalışmalarında kullanılan NiTi şekil hafızalı telin özellikleri 46

Çizelge 6.2. Deney numunelerine uygulanan ısıl işlemlerin parametreleri 48

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Şekil hafıza etkisine sahip gerilim-gerinim-ısıtma davranışının şematik grafiği 6

Şekil 2.2. Tek yönlü şekil hafıza özelliği etkisi 7

Şekil 2.3. Çift yönlü şekil hafıza özelliği etkisi 8

Şekil 2.4. Şekil hafıza ve süperelastiklik özelliği 10

Şekil 2.5. Şekil hafızalı alaşımlarda süperelastiklik özelliği 10

Şekil 3.1. Difüzyonsuz gerçekleşen martenzitik dönüşümlerde, östenit ve martenzit fazlarının serbest enerji eğrileri 12

Şekil 3.2. Martenzitin büyüme kinetiği (a) atermal (b) termal (c) termoelastik dönüşüm 13

Şekil 3.3. Termoelastik martenzitik dönüşüm gösteren (AuCd) ve göstermeyen (FeNi) dönüşümler için sıcaklık döngülerinin karşılaştırılması 15

Şekil 4.1. NiTi faz diyagramı (B2 ve Ni_3Ti_4 fazlarının da bulunduğu) 19

Şekil 4.2. %52 Ni-Ti nin yaşlanma ısıl işleminden sonra hesaplanan TTT diyagramı .. 20

Şekil 4.3. NiTi alaşımında östenit fazının (B2) kristal yapısı 21

Şekil 4.4. NiTi Alaşımında Martenzit fazının (B19') kristal yapısı 22

Şekil 4.5. NiTi alaşımlarında faz dönüşümündeki kafes değişimi (a) ana B2 kübik kafesten (b) B19' martenzit kafese kafes değişiminin şematik gösterimi 23

Şekil 4.6. NiTi alaşımında R fazının kristal yapısı 24

Şekil 4.7. Ti_3Ni_4 çökeltisinin kristal kafes yapısı ve parametreleri 26

Şekil 4.8. Ti_3Ni_4 çökeltisinin kristal kafes yapısı 27

Şekil 4.9. $TiNi_3$ çökeltisinin kristal kafes yapısı 28

Şekil 4.10. NiTi Alaşımlarında Ni içeriğinin Ms sıcaklığı üzerinde etkisi 29

Şekil 4.11. NiTi Alaşımlarında farklı alaşım elementlerinin martenzit başlangıç sıcaklığına etkisi: Al, Au, Co, Fe, Hf, Mn, Pd, Pt, V, Zr 30

Şekil 4.12. Damar tıkanıklığı sorununu çözmek için NiTi alaşımından üretilmiş stent 32

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.13. NiTi alaşımından üretilmiş kemiğe vidalanan plakalar 33

Şekil 4.14. Şekil hafızalı alaşımların yolcu uçağında mevcut ve potansiyel kullanım uygulamaları 33

Şekil 4.15. Şekil hafızalı alaşımdan üretilen kaplinin şematik gösterimi 34

Şekil 4.16. Boeing tarafından geliştirilen şekil hafızalı şerit uygulaması..... 34

Şekil 5.1. Deney numunelerinin DSC grafikleri 38

Şekil 5.2. Deney numunelerinin DSC analizi grafikleri 41

Şekil 6.1. Yapılan deney çalışmalarının akış diyagramı 45

Şekil 6.2. Deney numunelerine uygulanan ısıl işlemlerin şematik gösterimi..... 47

Şekil 7.1. 400 ℃'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesinin (A_1) SEM görüntüsü ve EDS analizleri 56

Şekil 7.2. 450 ℃'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesinin (B_1) SEM görüntüsü ve EDS analizleri 57

Şekil 7.3. 500 ℃'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesinin (C_1) SEM görüntüsü ve EDS analizleri 58

Şekil 7.4. 400 ℃'de 8 saat yaşlandırılan deney numunesinin (A_2) SEM görüntüsü ve EDS analizleri 61

Şekil 7.5. 450 ℃'de 8 saat yaşlandırılan deney numunesinin (B_2) SEM görüntüsü ve EDS analizleri 62

Şekil 7.6. 500 ℃'de 8 saat yaşlandırılan deney numunesinin (C_2) SEM görüntüsü ve EDS analizleri 63

Şekil 7.7. 400 ℃'de 12 saat yaşlandırılan deney numunesinin (A_3) SEM görüntüsü ve EDS analizleri 65

Şekil 7.8. 450 ℃'de 12 saat yaşlandırılan deney numunesinin (B_3) SEM görüntüsü ve EDS analizleri 66

Şekil 7.9. 500 ℃'de 12 saat yaşlandırılan deney numunesinin (C_3) SEM görüntüsü ve EDS analizleri 67

Şekil 7.10. Sırasıyla A_1, B_1 ve C_1 deney numunelerinin XRD sonucu..... 70

Şekil 7.11. Sırasıyla A_2, B_2 ve C_2 deney numunelerinin XRD sonucu..... 72

Şekil 7.12. Sırasıyla A_3, B_3 ve C_3 deney numunelerinin XRD sonucu..... 73

Şekil **Sayfa**

Şekil 7.13. A_1 deney numunesinin DSC grafiği 76

Şekil 7.14. B_1 deney numunesinin DSC grafiği..... 77

Şekil 7.15. C_1 deney numunesinin DSC grafiği..... 78

Şekil 7.16. 4 saat süre ile farklı sıcaklıklarda yaşlandırılan deney numunelerinin (A_1, B_1, C_1) faz dönüşüm sıcaklıklarının değişimi 79

Şekil 7.17. A_2 deney numunesinin DSC grafiği 81

Şekil 7.18. B_2 deney numunesinin DSC grafiği..... 82

Şekil 7.19. C_2 deney numunesinin DSC grafiği..... 83

Şekil 7.20. 8 saat süre ile farklı sıcaklıklarda yaşlandırılan deney numunelerinin (A_2, B_2, C_2) faz dönüşüm sıcaklıklarının değişimi 84

Şekil 7.21. A_3 deney numunesinin DSC grafiği 85

Şekil 7.22. B_3 deney numunesinin DSC grafiği..... 86

Şekil 7.23. C_3 deney numunesinin DSC grafiği..... 87

Şekil 7.24. 12 saat süre ile farklı sıcaklıklarda yaşlandırılan deney numunelerinin (A_3, B_3, C_3) faz dönüşüm sıcaklıklarının değişimi 88

Şekil 7.25. 400 °C'de sırasıyla 4, 8, 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (A_1, A_2, A_3) faz dönüşüm sıcaklıklarının değişimi..... 89

Şekil 7.26. 450 °C'de sırasıyla 4, 8, 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (B_1, B_2, B_3) faz dönüşüm sıcaklıklarının değişimi 90

Şekil 7.27. 500 °C'de sırasıyla 4, 8, 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (C_1, C_2, C_3) faz dönüşüm sıcaklıklarının değişimi 91

Şekil 7.28. FIB cihazı ile kesilmiş R deney numunesinin farklı büyütmelerde TEM grid görüntüleri..... 93

Şekil 7.29. R deney numunesinin a-) SEM görüntüsü b, c, d -) farklı büyütmelerde aydınlık alan modunda çekilen TEM görüntüleri 94

Şekil 7.30. R deney numunesinin a-) SAED paterni b, c-) TEM aydınlık alan görüntüsü ve EDS analizi grafiği..... 96

Şekil 7.31. R deney numunesinin TEM cihazında bulunan S-TEM modu ile alınan MAP haritası 96

Şekil **Sayfa**

Şekil 7.32. B_2 deney numunesinin a, b, c, d -) farklı büyütmelerde aydınlık-alan modunda çekilen TEM görüntüleri f-) B_2 deney numunesinin SAED paterni 97

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. Kan pıhtılarını tutması için geliştirilmiş filtreler 32

Resim 5.1. Gerilimsiz 500 °C de 10 saat yaşlandırılan deney numunesinde oluşan B2 fazının 111 düzlemlerinde oluşan merceksi Ni_4Ti_3 çökeltileri a-) Aydınlık-alan TEM görüntüsü b-) SAED paterni 39

Resim 5.2. Yaşlandırılmış deney numunelerin TEM mikrografları, [111] B2 ye paralel ışın yönü a-) 300 °C e kısa sürede yaşlandırılmış, b-) 300 °C de uzun sürede yaşlandırılmış deney numunesinde oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri 42

Resim 5.3. 600 °C de yaşlandırılmış deney numunelerinin SEM görüntüleri 43

Resim 6.1. Quartz cam tüplere deney numunelerinin yerleştirilmesi 46

Resim 6.2. Metalografik işlemlerde kullanılan zımparalama ve parlatma cihazı 49

Resim 6.3. SEM ve EDS cihazı 49

Resim 6.4. Bruker D8 Advanced XRD cihazı 50

Resim 6.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı 51

Resim 6.6. JEOL JIB-4601F MultiBeam FIB-SEM cihazı 52

Resim 6.7. JEOL JEM-ARM200CFEG UHR-TEM cihazı 53

Resim 7.1. Çözündürme ısıl işleminden sonra farklı sıcaklıklarda 4 saat yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmış deney numunelerinin SEM görüntüleri; 4 saat; 400 °C (A_1), 450 °C (B_1), 500 °C (C_1) 55

Resim 7.2. Çözündürme ısıl işleminden sonra farklı sıcaklıklarda 8 saat yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmış deney numunelerinin SEM görüntüleri; 4 saat; 400 °C (A_2), 450 °C (B_2), 500 °C (C_2) 60

Resim 7.3. Çözündürme ısıl işleminden sonra farklı sıcaklıklarda 12 saat yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmış deney numunelerinin SEM görüntüleri; 12 saat; 400 °C (A_3), 450 °C (B_3), 500 °C (C_3) 64

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
As	Östenit fazı başlangıç sıcaklığı
Af	Östenit fazı bitiş sıcaklığı
B19'	Martenzit monoklinik faz
B2	Östenit fazı
°C	Santigrat derece
Ms	Martenzit fazı başlangıç sıcaklığı
Mf	Martenzit fazı bitiş sıcaklığı
R	Rombohedral faz
µ	Mikro
Rs	R fazı başlangıç sıcaklığı
Rf	R fazı bitiş sıcaklığı

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
ağ.	Ağırlıkça
at.	Atomik
dak.	Dakika
FIB	Odaklanmış iyon demeti analizi
mm	Milimetre
nm	Nanometre
EDS	Enerji dağılım spektrometre
SAED	Seçilen alan elektron kırınımı

Kısaltmalar	Açıklamalar
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
XRD	X ışınımı kırınımı

1. GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte fonksiyonel, mühendislik işlevselliği sağlayan spesifik özelliklere sahip hafif, dayanımı yüksek malzemelere olan talep artmaktadır. Farklı alanlarda kullanılmak üzere eşsiz özelliklere sahip olan akıllı malzemeler uzay, havacılık, tıp ve mühendislik gibi birçok alanda kullanılabilmektedir. Bu eşsiz özelliklere sahip akıllı malzemeler sıcaklık, ışık, basınç, manyetik alan gibi değişkenlere karşı tekrarlanabilir belirli özellikler gösteren malzemelerdir. Akıllı malzemelerin alt gruplarından biri olan şekil hafızalı alaşımlar, deforme edildikten sonra ısıl işlem ya da mekanik işlemler ile tersinir katı hal faz dönüşümü gerçekleştirerek önceki şeklini ve boyutuna geri dönebilen alaşımlardır [1-3].

Üstün özellikleri nedeni ile dikkat çeken, şekil hafızalı alaşımlar demir, bakır ve nikel esaslı olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır. Demir ve bakır esaslı şekil hafızalı alaşımlar nikel esaslı alaşımlara göre fonksiyonel özellikler bakımından kararsızlıkları ve kırılganlıkları nedeni ile daha az tercih edilirler. Nikel esaslı şekil hafızalı alaşımlar, aynı zamanda bakır esaslı alaşımlara göre, daha yüksek oranda şekil belleği ve süperelastik özelliği göstermelerinden dolayı ticari ilgi çekmektedir. Ni esaslı şekil hafızalı alaşımlar arasında NiTi alaşımları yüksek korozyon direnci, eşsiz fonksiyonel ve mekanik özellikleri, iyi biyo-uyumluluklarının yanı sıra süperelastiklik özelliğine sahip olmaları nedeni ile mühendislik uygulamaları için umut verici malzemelerdendir. Aynı zamanda bu alaşımlar yüksek oranda şekil hafıza özelliği gösterdiğinden dolayı daha fazla tercih edilmektedir [4-6].

Ni-Ti şekil hafızalı alaşımlar eşsiz termo-mekanik özellikleri ve şekil hatırlama özelliklerinden ötürü geniş uygulama alanları bulmuşlardır. Birçok sektörde kullanılan NiTi alaşımları iyi biyo-uyumluluk, mükemmel korozyon direnci, yüksek aşınma direnci, yüksek süneklilik ve mukavemet özelliklerine sahiptir. Bugüne kadar NiTi şekil hafızalı alaşımlarla ilgili olarak 15.000 üzerinde patent alınmıştır. Bu alınan patentler başta endüstri ve tıp olmak üzere birçok farklı alanda bulunmaktadır. Gözlük çerçevesi ve mobil telefon anteni, ortodontik diş telleri uygulamaları en çok kullanılan Nitinol uygulamalarına örnek olarak gösterilebilir. Ni esaslı şekil hafızalı alaşımlar dar termal histerezisine (enerji yayınımı) sahip olup sıcaklık değişimlerine hızlı tepki vererek tıp, dişçilik ve otomotiv alanlarında yaygın olarak da kullanılmaktadır [6-10].

NiTi alaşımlarında şekil hafıza ve süperelastiklik özelliği; uygun koşullar altında ısıtma/soğutma veya gerilim yükleme/boşaltma ile indüklenebilen B2 östenit ve B19' martenzit fazı arasındaki tersinir martenzitik dönüşüme bağlıdır. NiTi alaşımının ana fazları yüksek sıcaklık fazı östenit (B2) hacim merkezli kübik yapıya sahipken, düşük sıcaklık fazı olan martenzit (B19') monoklinik yapısına sahiptir. B19' monoklinik martenzit fazındayken deformasyona uğratılan NiTi alaşımı, uygun termo mekanik işlemler sonucunda B2 östenit fazına getirildiğinde; ilk şeklini ve boyutunu hatırlar [14,18].

Bu özelliğe şekil hafıza özelliği denilmektedir. NiTi alaşımlarında B2 ve B19' fazları arasında üçüncü bir faz olan R fazı görülebilir. R fazı kısmi tavlama, yaşlandırma ısıl işlemi gibi belirli koşullar altında oluşmaktadır ve çok aşamalı martenzitik dönüşümde önemli bir etkiye sahiptir. Termo mekanik işlemlerden sonra faz dönüşüm sırası, B2 → B19' dönüşümünden B2 → R → B19' dönüşümüne değişebilir. Bu martenzitik dönüşümlerin NiTi şekil hafıza davranışını yönettiği genel olarak kabul edilmektedir. Termoelastik martenzitik dönüşümlerde orijinal kristal yapı, yönelimi ve mikro yapı eski halini hatırlar. Bu tür termoelastik dönüşüm davranışı sergileyen NiTi alaşımlarının mekanik özellikleri ve dönüşüm davranışları, uygulanacak olan ısıl işlem çevrimi, soğuk deformasyon ve yaşlandırma işlemine tabi tutulması gibi işlemler ile değiştirilebilir. Yaşlandırma ısıl işlemi malzeme boyunca homojenleşme ve yapısal kusurlar ile artık gerilmeleri ortadan kaldırır. Farklı parametrelerde uygulanan yaşlandırma ısıl işlemi ile NiTi alaşımlarının mikro yapı düzeni değişir ve bu durum şekil hatırlama özellikleri üzerine önemli bir etkiye sebep olur [10-15].

NiTi alaşımlarına yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmasıyla mikro yapıda çeşitli Ni bakımından zengin çökeltiler oluşur. Bu çökeltilerin oluşumu hem iç gerilmelere hem de kimyasal bileşimde değişikliklere neden olmaktadır. Dönüşüm sıcaklıkları, mikro yapı, kafes yapısı ve mekanik davranış, NiTi alaşımlarında yaşlandırma işlemine ve dolayısıyla oluşan çökeltilerin morfolojisine ve dağılımına bağlıdır [11-15].

NiTi alaşımlarında yaşlandırma ısıl işlemi sonucu oluşan çökeltilerden birisi olan Ti_3Ni_4 çökeltisi, hem şekil hafıza özelliğinde hem de mekanik özellikleri doğrudan etkilemektedir. Ti_3Ni_4 çökeltileri NiTi alaşımlarının mikro yapısal evrimi ve dönüşüm davranışı üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir. Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşumu üçüncü bir faz olarak tanımlanan R fazı oluşumuna yol açabilir. Çok aşamalı dönüşümde kritik rol oynayan R fazı, Ti_3Ni_4 çökeltilerinin varlığı nedeni ile martenzitik dönüşümün oluşumunu baskılamaktadır. Bu nedenle B2 → R → B19' dönüşümü meydana gelmektedir. Genel olarak Ti_3Ni_4 çökeltilerinin boyutu ve dağılımı yaşlandırma sıcaklığına, süresine, dış strese ve kimyasal bileşime bağlıdır. Çeşitli parametrelerde uygulanan yaşlandırma ısıl işlemi sonucunda Ti_3Ni_4 çökeltilerinin boyutu değişerek, farklı dönüşüm davranışlarına neden olmaktadır. Yaşlandırma sıcaklığı ve süresinin artmasıyla, iri yapıda Ti_3Ni_4 çökeltileri oluşur. Bu çökeltilerin boyutlarının artmasıyla mikro yapı ile uyumunu kaybettikleri önceki çalışmalardan bilinmektedir. Aynı zamanda Nikel bakımından zengin çökeltilerin oluşumu nedeniyle Ni içeriğinin tükenmesi ve karmaşık dönüşüm davranışları önceki yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir. Martenzit fazının başlama sıcaklığının üstünde ya da altında uygulanan yaşlandırma ısıl işlemiyle NiTi alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları değiştirilebilir. NiTi alaşımlarında bu tür karakteristik özellikleri belirlemek için DSC gibi karakterizasyon teknikleri kullanılarak, NiTi alaşımlarının faz dönüşüm kinetikleri belirlenebilmektedir [11,15-18].

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), NiTi şekil hafızalı alaşımların faz dönüşüm sıcaklıklarını ve entalpilerini karakterize etmek için en iyi bilinen termo-analitik tekniktir. DSC yöntemine göre bir numunenin faz dönüşüm yoluyla ısıtıldığında veya soğutulduğunda aldığı veya verdiği ısının miktarını ölçerek bir eğri oluşur. DSC analizi ile NiTi alaşımlarında son derece önemli olan martenzit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları (Ms, Mf), östenit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları (As, Af) ile ara faz olan R fazı başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını (Rs, Rf) sıcaklıklarını belirlemek mümkündür. Uygun ısıl işlem uygulayarak üreticilere NiTi alaşımlarının üretme konusunda bu değerleri özelleştirebilmek mümkündür [18,19].

Son zamanlardaki yoğun ilgi ve yaşlanmaya bağlı çok aşamalı dönüşüm davranışı için olası mekanizmalar üzerine birçok çalışma olmasına rağmen, yaşlanma parametrelerinin dönüşüm ve mikro yapı üzerindeki etkileri hakkında sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Hem mekanik hem de termal olarak indüklenen faz dönüşüm davranışları, mühendislikte son derece önemlidir [19].

Yürütülen tez projesi kapsamında; NiTi alaşımına sahip şekil hafızalı teller, farklı yaşlandırma ısıl işlem parametrelerine tabi tutulmuş, numunelere yapılan karakterizasyon işlemleri ile şekil hafıza özelliğinde etkin rol oynayan çökeltiler incelenmiş, bu çökeltilerin şekil hafıza özelliğine olan etkileri araştırılmıştır. Bu çalışma özellikle gerilmesiz koşullar altında yaşlandırma ısıl işlem parametreleri ve etkileri üzerine odaklanmıştır. Yaşlandırma ısıl işlemi sonucunda oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin boyutu ve dağılımı çeşitli SEM, TEM analizleri ile karakterize edilmiş, bu da fonksiyonel ve mekanik özelliklerin anlaşılması için temel oluşturmuştur. Ayrıca yapılan çeşitli yaşlandırma ısıl işlemler sonucu görülen dönüşüm sıcaklıklarında meydana gelen değişiklikler DSC analizleri ile incelenmiş ve çok aşamalı martenzitik dönüşümde rol oynayan R fazı araştırılmıştır.

2. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR

Günümüzde hızla ilerleyen teknoloji ile birlikte endüstriyel alanda yeni ve fonksiyonel özelliklere sahip malzemelerin üretilmesi ve geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu tür yenilikçi malzemelerden bir tanesi de sıcaklık, nem, pH, elektriksel ve manyetik alan gibi çevresel faktörlere bağlı olarak istenilen tepkilerin alınabildiği akıllı malzemelerdir. Bu akıllı malzemelerden bazıları ısı vb. uyaranlarla deforme edildikten sonra orijinal şeklini geri kazanabilirler. Bu tür malzemelere şekil hafızalı alaşımalar denir. Şekil hafızalı alaşımlar termal, manyetik ve/veya gerilim alanlarına bağlı olarak özelliklerini, yapılarını ve işlevlerini değiştirebilirler [20].

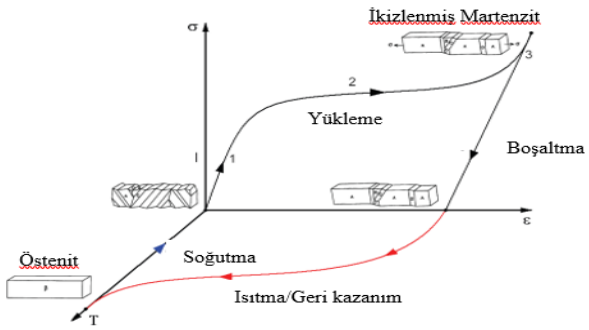
2.1. Şekil Hafızalı Alaşımların Tarihçesi

Şekil hafıza davranışı, ilk olarak 1932'de Ölander tarafından Altın-kadmiyum alaşımlarında, malzemenin fiziki hareketi olarak bulunmuştur. Daha sonrasında (1938) bu fiziki hareketin sıcaklığa bağlı oluştuğunu Grenier ve Moordian tarafından gözlemlemişlerdir. 1949 yılında ise Kurdyumov ve Khandos, şekil hafıza etkisinde önemli rol oynayan martenzitik dönüşümün tersinirliğini kristalografik ve kinetik olarak açıklamaya yönelik çalışmalar yapmışlardır. 1950 yıllarında söz konusu tersinir martenzitik dönüşümü In-TL, Cu-Zn ve CuAlNi dâhil olmak üzere birçok alaşımda gözlemlenmiştir. 1960'ların başında ise, William J. Buehler ve arkadaşları tarafından Naval Ordanance Laboratuvarı'nda (NOL) NiTi alaşımlarında şekil hafıza davranışını keşfetmişlerdir. Bu alaşım Buehler ve arkadaşları tarafından NiTiNOL olarak adlandırılmıştır. NiTi alaşımlarında fonksiyonel ve mekanik özelliklerinin, diğer alaşımlara göre üstün olması nedeni ile mühendislik alanında bu keşif önemli hale gelmiştir. 1960'lı yıllarda benzersiz özelliklerinden dolayı NiTi alaşımları Johnson ve Alicandri tarafından implant malzemesi olarak kullanılmıştır. NiTi alaşımlarının tıbbi olarak kullanımı ise 1970'lerde başlamıştır. Geleneksel metal alaşımlarında olmayan şekil hafıza ve süperelastiklik özelliklerinden dolayı, 1982'de ortodontide ve kardiyovasküler cerrahi uygulamalarında da kullanılmıştır [20,21].

2.2. Şekil Hafıza Özelliği

Şekil hafızalı alaşımlar termoelastik martenzitik dönüşüm gösterirler. Bu termoelastik dönüşüm östenit ve martenzit fazlar arasında hareketli bir sınıra, küçük sıcaklık histerezisine ve dönüşümün kristalografik olarak ilk halini almasına yol açar. Daha önceden belirtildiği gibi termoelastik martenzitik dönüşümde; şekil hafıza etkisi martenzit bitiş sıcaklığı (Mf) sıcaklığının altında deforme edilen alaşımın, östenit bitiş sıcaklığı (Af) üzerine çıkartılmasıyla östenit faza geri dönüşerek ilk şekline ve boyutuna dönmesi olarak tanımlanabilir [21].

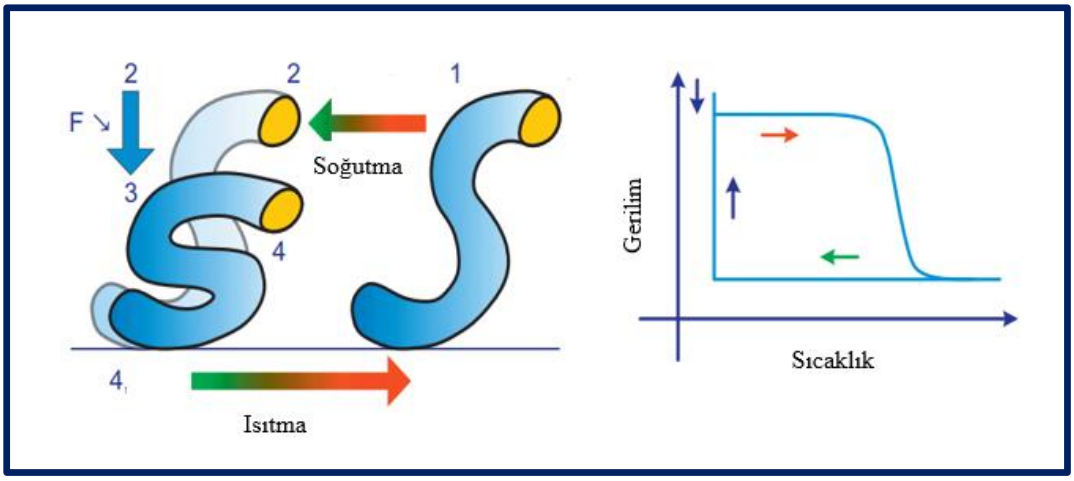
Termoelastik martenzitik dönüşümde, malzeme Mf sıcaklığının altına getirildiğinde, gerilme-gerinim davranışının karakteristik özelliği olan 3 ana kısım meydana gelir. Birincisi martenzitin lineer-elastik gerilimidir. Bu gerilim Şekil 2.1'de 1 ile gösterilen bölgedir. Basitçe yükün boşaltılması esnasında gerinimin veya tümünün geri kazanılabileceği ikizlenmiş martenzitin elastik yüklemesidir. İkinci kısım ise uygulanan yükü karşılayan ikiz varyantlarının, diğer martenzit varyantlarına karşın büyüdüğü bölgedir. Bu birleşim bölgesinde nispeten sabit bir yükleme seviyesinde büyük miktarda gerinim üretilebilir. Üçüncü bölgede martenzitte geri dönüşümü olmayan plastik deformasyon süreci meydana gelir. Martenzitin plastik deformasyonunun başlangıcından itibaren, boşaltma numunenin elastik olarak deformasyonuna izin verir. Af sıcaklığının üzerinde ısıtma ile numune östenit fazına geri dönerken, uygulanan gerilimin büyük bir kısmı geri kazanılabilir. Bu da şekil hafıza etkisi olarak adlandırılır. Şekil 2.1'de şekil hafıza etkisinin makro-mekanik tepkisi gerilim-gerinim sıcaklığı grafiğinde gösterilmektedir [21-23].



Şekil 2.1. Şekil hafıza etkisine sahip gerilim-gerinim-ısıtma davranışının şematik grafiği [23]

2.2.1. Tek yönlü şekil hafıza özelliği

Tek yönlü şekil hafıza özelliğine sahip alaşımlar martenzit fazında deforme edildikten sonra, Af sıcaklığının üzerine çıkarılmasıyla, hafızasındaki şekle geri döner. Ancak alaşım tekrar Mf sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulursa, herhangi bir şekil değişimi gözlemlenmeden tekrar ikiz martenzit oluşur. Şekil 2.2'de tek yönlü şekil hafıza etkisinin oluşumu şematik olarak gösterilmektedir. Alaşımın hafızasında yalnızca östenit fazındaki şekli hatırlama özelliği vardır. Bu tür özellik gösteren alaşımlara ise tek yönlü şekil hafızalı alaşımlar denir. NiTi, NiAl, TiNb, CuZnSi, FePt, FeMn gibi alaşımlar tek yönlü şekil hafıza özelliği gösteren alaşımlara örnek gösterilebilir [24].

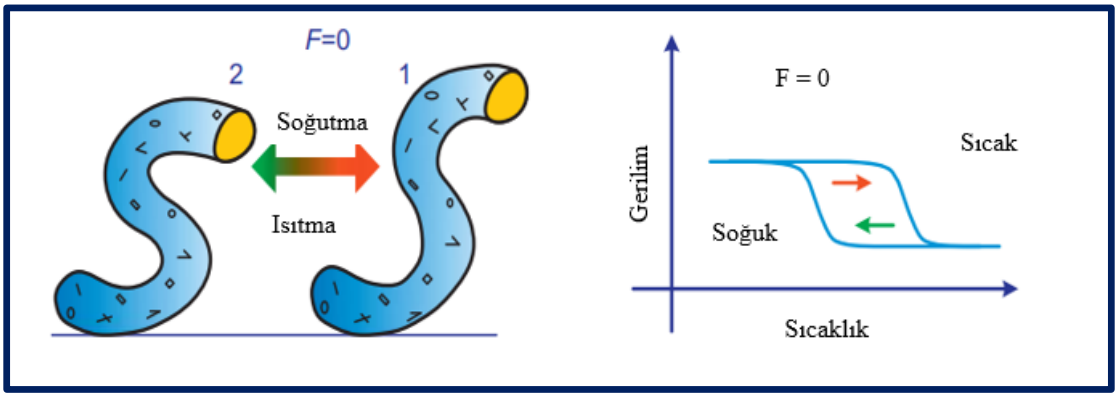


Şekil 2.2. Tek yönlü şekil hafıza özelliği etkisi [10]

2.2.2. Çift yönlü şekil hafıza özelliği

Çift yönlü şekil hafıza özelliğine sahip şekil hafızalı alaşımlar, tek yönlü şekil hafıza özelliğinin aksine hem düşük hem de yüksek sıcaklık fazında şeklini hatırlarlar. Diğer bir ifade ile bu özelliğe sahip şekil hafızalı alaşım, Mf sıcaklığının altında martenzit fazındayken deformasyona uğratılır. Şekli değiştirilen alaşım, uygulanan kuvvetin kaldırılmasına rağmen deforme edilmiş halini korur. Şekil hafızalı deformasyona uğramış alaşımın sıcaklığı As sıcaklığının üzerine getirildiğinde ise ilk şeklini hatırlayarak, deformasyon öncesi şekline geri döner. Sonrasında şekil hafızalı alaşımın sıcaklığı tekrar Mf sıcaklığının altına düşürüldüğünde alaşım deforme edilmiş şeklini hatırlar. Bu tür şekil hafıza özelliği gösteren alaşımlara çift yönlü şekil hafızalı alaşımlar denir [10,24].

Çift yönlü şekil hafıza etkisi, alaşımın iki yönüne de etki gösterecek şekilde koşullandırıldıktan sonra şekil değişikliğinin herhangi bir bölümünü elde etmek için dış kuvvete ihtiyaç duyulmaz. Şekil 2.3'de çift yönlü şekil hafıza özelliğinin oluşumu şematik olarak gösterilmektedir. Çift yönlü şekil hafıza etkisi sırasında gerinim farkı aralığı büyük ölçüde şekil hafızalı alaşımın türüne bağlıdır. NiTi esaslı şekil hafızalı alaşımlarda bu aralık %2 seviyesindedir [24].



Şekil 2.3. Çift yönlü şekil hafıza özelliği etkisi [10]

Çift yönlü şekil hafıza özelliği etkisi, şekil hafızalı alaşımlarda bazı çalışmalarda eğitim olarak adlandırılan özel termo-mekanik işlemlerden sonra elde edilebilir. Bu özelliğe sahip olmayan bazı şekil hafızalı alaşımlara martenzit fazda aşırı deformasyon, psödo-elastik çevrim, şekil hatırlama çevrimi, uzun süre içerisinde sınırlandırılmış yaşlandırma gibi işlemler sonucu çift yönlü şekil hafıza özelliği gösterebilir [10,24].

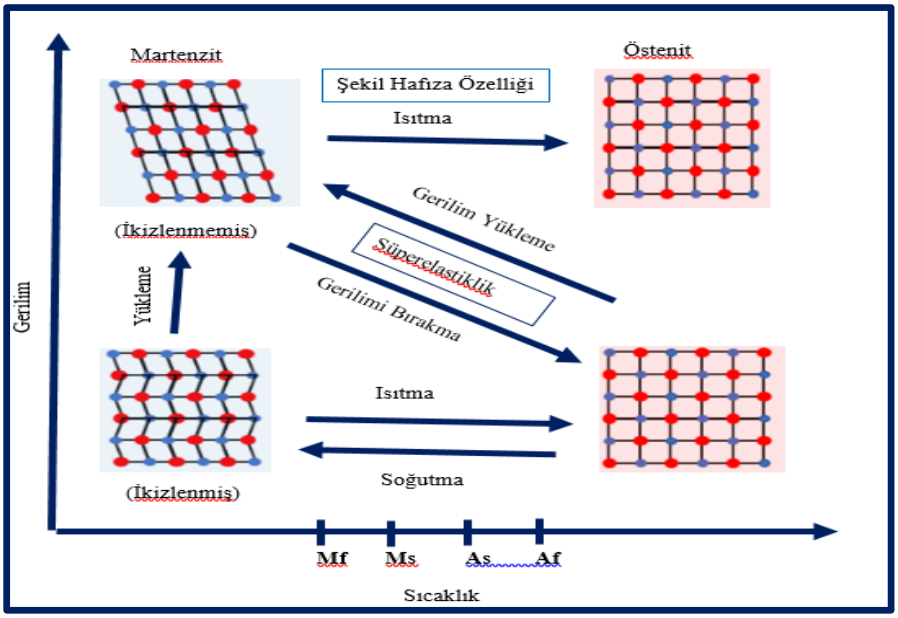
Bazı şekil hafızalı alaşımlara, çift yönlü şekil hafıza özelliğini kazandırmak için martenzit fazı giderme işleminden fazla miktarda plastik deformasyon indükleyerek malzemede bir dislokasyon alanı oluşturulmalıdır. Çift yönlü şekil hafıza etkisinden sorumlu dislokasyon alanı oluşturmak için malzeme Mf sıcaklığının altında plastik olarak deforme edilmeli, ardından Af sıcaklığının üzerine ısıtılmalı ve sonrasında tekrardan Mf sıcaklığının altına soğutularak malzeme eğitilmelidir. Bu çevrim dizisi sırasında malzemeye uygulanan plastik gerinim oranı oldukça önemlidir. Plastik gerinim çok düşük ise iki yönlü şekil hafıza özelliği, seyrek dislokasyon alanı nedeniyle zayıf olacaktır. Aksine plastik gerinim çok yüksek ise kusurlar artar ve bu özelliğin azalmasına neden olur [25].

Diğer bir çift yönlü şekil hafıza eğitiminde ise alaşım, Ms sıcaklığı üzerinde deformasyona uğratılarak martenzitin tercihli varyantlarının oluşması sağlanır. Ardından Af sıcaklığına getirilir ve alaşım orijinal şekline geri döner. Bu işlem 20-30 kez tekrarlanır. Bu çevrim dizisinin sayısı önemli olup yetersiz olması durumunda kararsız iki yönlü şekil hafızalı alaşım oluşur. Çevrim sayısının fazla olması durumunda ise eğitimin istenmeyen etkileri ile sonuçlanır. Yalnızca sıcaklıktaki değişikliklerden kaynaklanan bu tersine çevrilebilir özelliğe sahip alaşımları aktüatör uygulamaları için dikkat çekici hale getirmektedir [23-25].

2.3. Süperelastiklik

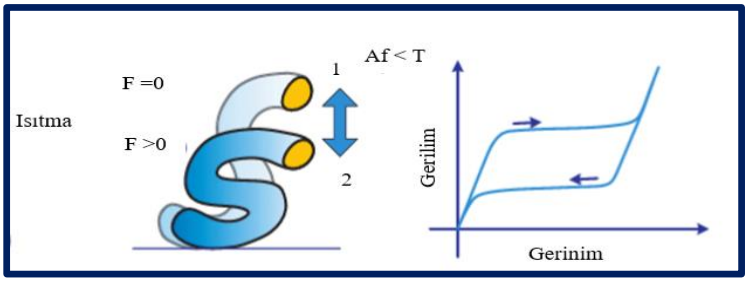
Şekil hafızalı alaşımlar mekanik olarak yükleme/boşaltma yoluyla büyük miktarda gerinim geri kazanma yeteneğine sahip olup, bu davranış süperelastiklik veya psödo-elastiste olarak tanımlanır. Süperelastikiyet yükleme sırasında gerilimin neden olduğu martenzitik dönüşümün ve akabinde boşaltma sırasında ters dönüşümün bir sonucu olarak meydana gelir. Termal olarak aktive olan etkilerin aksine süperelastiklik, sıcaklıkta değişim olmadan gerçekleşir [26].

Şekil hafızalı alaşım östenit bitiş sıcaklığı olan Af sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta deforme edilirse, süperelastiklik davranışı ortaya çıkarak martenzitik dönüşüm meydana gelir. Burada uygulanan gerilim, ana faz olan östenit fazının martenzitik faza dönüşümünü indükler. Gerilim uygulanmadığında östenit normalde kararlı bir fazdır, ancak kritik bir gerilimin uygulanması ile östenit fazı martenzit fazına dönüşmeye başlar. Uygulanan gerilimin kaldırılmasıyla birlikte yapı tekrar östenit faza dönüşür. Bunun nedeni malzemenin sıcaklığı Af sıcaklığı üzerinde olmasıdır. Yükün kaldırılması sonucu malzeme ilk şeklini hatırlayarak, orijinal şekline geri döner. Şekil 2.4'de gösterildiği gibi bu durum açıklanabilir [25,26].



Şekil 2.4. Şekil hafıza ve süperelastiklik özelliği [24]

Süperelastiklik geleneksel metalik malzemelerin davranışında karşılaşılmayan şekil hafızalı alaşımların sergilediği bir özelliktir. Doğrusal olmayan elastik malzemelerden farklı olarak şekil hafızalı alaşım yükleme-boşaltma döngüsünün, gerilme-gerinim grafiğinde histerezis döngüsü sergiler. Histerezis döngüsünün boyutu şekil hafızalı alaşımın kimyasal bileşimi ve/veya termo mekanik işlemler gibi birçok faktöre bağlıdır. Şekil 2.5'de süperelastiklik özelliği şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Şekil hafızalı alaşımlarda süperelastiklik özelliği [10]

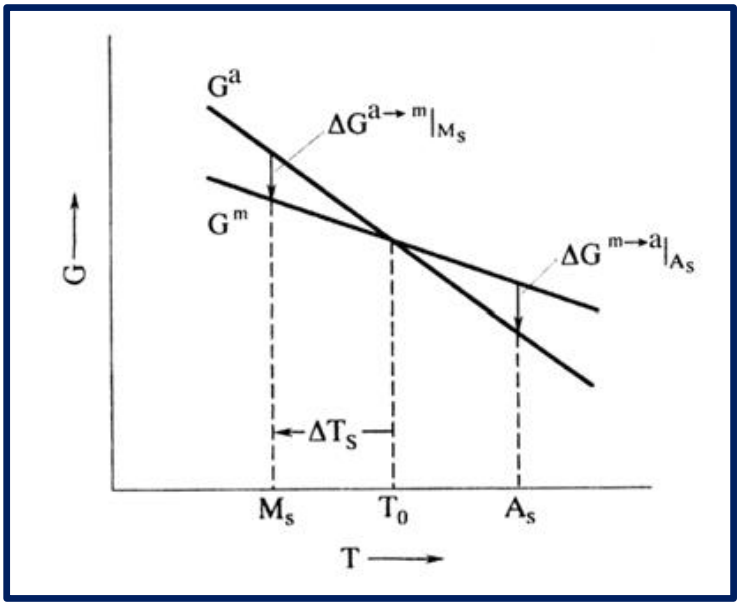
Şekil hafızalı alaşımların elastiklik oranı diğer malzemelere oranla 20 kat daha fazladır. Bu özelliğinden faydalanılarak stentler, diş telleri, katlanabilir spatüller, menteşesiz cihazlar gibi tıbbi alanda birçok uygulamada kullanılmaktadır [26,27].

3. MARTENZİTİK DÖNÜŞÜMLER

Katı hal faz dönüşümü olan martenzit faz dönüşümü ilk olarak Alman metalurjist Adolf Martens tarafından 1895 yılında demir esaslı alaşımlarda gözlemlenmiştir. İlerleyen yıllarda yapılan çok sayıda araştırmada demir esaslı alaşımların yanı sıra bakır esaslı alaşımlarda, soy metallerde ve metalik olmayan bazı malzemelerde de martenzit faz dönüşümü gözlemlenmiştir [6,27].

Martenzitik dönüşümler, ilk olarak su verilmiş çeliklerde gözlemlenmiştir. Çelikler yüksek sıcaklıkta oluşan östenit fazdan ani olarak su ile soğutulursa martenzit fazı meydana gelir. Bu fazı ince taneli sert bir yapı oluşturur. Yapılan deneysel araştırmalarda martenzit yapının, atomik difüzyon olmadan meydana gelen kafes dönüşümü sonucu oluştuğu anlaşılmıştır. Bu tür dönüşümlerde yüzey merkezli kübik östenit faz, hacim merkezli kübik veya tetragonal hacim merkezli kafes yapısına sahip martenzit fazına dönüşmektedir. Diğer bir ifade ile difüzyonsuz dönüşümde ana faz tamamen martenzit fazına dönüşüne kadar atomlar koordineli olarak yer değiştirir. Bu atomların hareketleri kafes çarpılmasına veya atomların yer değişimine neden olur. Birincil atomsal harekette hücrede boyutsal ve şekilsel değişim görülürken, ikincil atomsal harekette yalnızca hücre içindeki atomların yer değişimi görülür. Difüzyonsuz martenzitik dönüşümler çelik ve pek çok metal, alaşım ve bileşiklerde de gözlemlendiğinden dolayı günümüzde "martenzitik dönüşüm" olarak adlandırmakta ve katılarda görülen faz geçişlerinin bir türünü ifade etmektedir [27].

Difüzyonsuz gerçekleşen martenzitik dönüşümlerde, östenit ve martenzit fazlarının serbest enerji eğrileri Şekil 3.1'de gösterildiği gibi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilebilir. Burada G^a ve G^m sırasıyla östenit ve martenzit fazının Gibbs serbest enerjilerini tanımlamaktadır. Şemada verilen $\Delta G^{a\rightarrow m}|_{M_s}$ martenzit fazının serbest enerjisinden östenit fazının serbest enerjisinin çıkartılması ile elde edilen martenzit fazının çekirdeklenmesi için itici güçtür. Martenzit fazının çekirdeklenmesi için genel itici güç, aşırı soğuma ve sistemin toplam serbest enerjisinde meydana gelen azalmadan kaynaklanmaktadır. Martenzit ve östenit fazının serbest enerjilerinin eşit olduğu sıcaklık ise T_0 ile gösterilmektedir.
Yeni bir ara yüzey oluşumundan kaynaklanan ara yüzey enerji değişimi T_0 denge sıcaklığından sapmalara neden olacaktır [17,19,27,28].



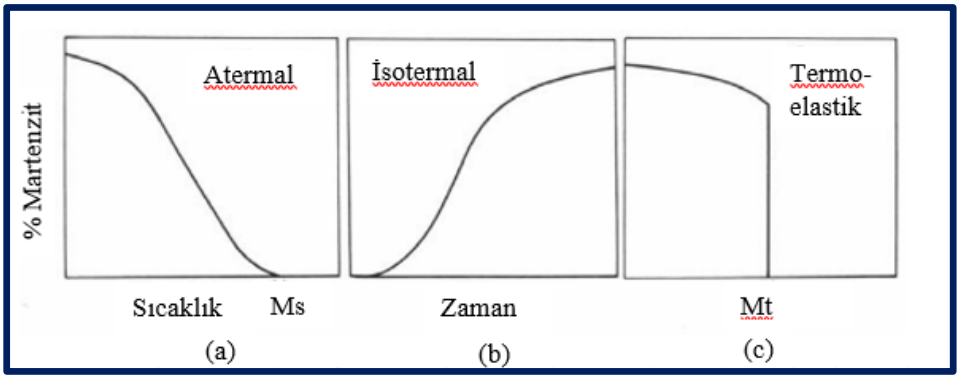
Şekil 3.1. Difüzyonsuz gerçekleşen martenzitik dönüşümlerde, östenit ve martenzit fazlarının serbest enerji eğrileri [20]

Martenzitik dönüşümlerde; östenit fazından martenzit fazına dönüşümün başladığı sıcaklık Ms ile martenzitik dönüşümün tamamlandığı sıcaklık ise Mf ile tanımlanır. Aynı şekilde martenzit fazının östenit fazına dönüşüme başladığı sıcaklık As ile östenit dönüşümünün tamamlandığı sıcaklık Af ile ifade edilir. Östenit fazında bulunan numune, çökelti fazlarının oluşuna izin vermeyecek şekilde hızlı bir soğutma ile martenzit fazına dönüşür. Martenzit fazının başlama sıcaklığı (Ms), östenit içerisindeki yapı kusurlarının tipine ve sayısına bağlı olarak değişiklik gösterir [6].

Martenzit dönüşümün karakteristikleri kısaca şu şekilde özetlenebilir;

- Martenzit faz ara yer ya da yaralan atomsal oluşumun görüldüğü katı çözelti halindedir.
- Martenzitik dönüşümde atomlar toplu olarak hareket ettiğinden yığın hataları, dislokasyonlar ve ikizler gibi örgü kusurları meydana gelir.
- Dönüşüm difüzyonsuz meydana geldiği için ana fazda çözünen atomların derişimi, martenzit fazı içerisinde çözünen atomların derişimine eşittir ve dönüşüm sonrası atomların komşulukları dönüşüm öncesi ile aynıdır.
- Martenzitik faz dönüşümü malzemenin sıcaklığının hızla düşürülmesi ve/veya östenit kristal yapısına sahip malzemenin dışardan gerilim uygulanması sonucu meydana gelir [24-29].

Martenzitik dönüşümler, dönüşümün azalan sıcaklıkla devam ettiği yerde atermal veya dönüşümün zamanla sabit bir sıcaklıkta devam ettiği izotermal ve şekil hafızalı alaşımlarda gözlemlenen termoelastik dönüşüm tipinde olabilir. Şekil 3.2'de martenzitik dönüşüm türleri gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Martenzitin büyüme kinetiği (a) atermal (b) termal (c) termoelastik dönüşüm [2]

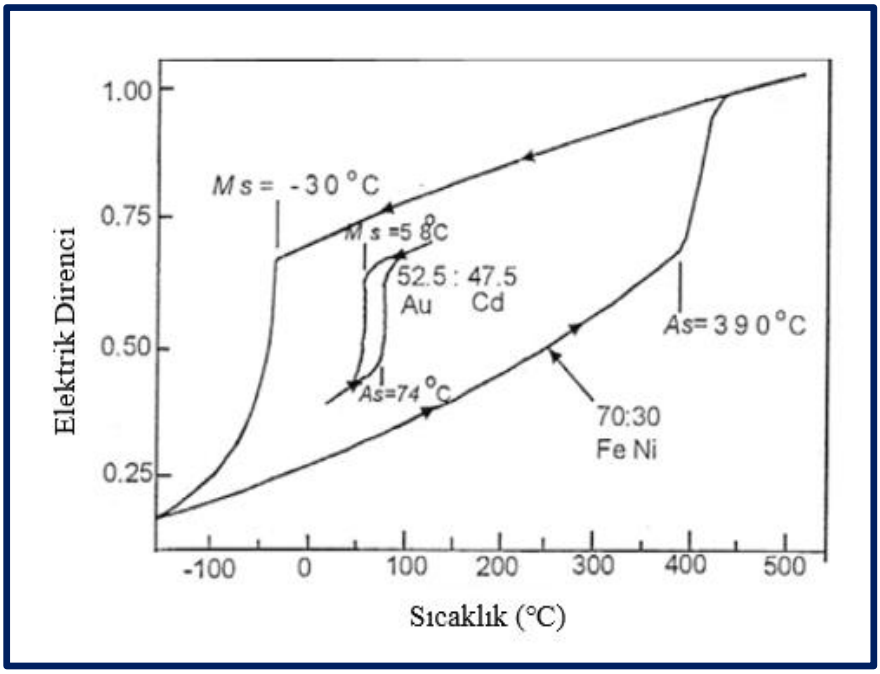
Atermal martenzitik dönüşümlerde martenzitin oluşumu yalnızca sıcaklığa bağlıdır. Ana fazdaki numunenin sıcaklığı düşürülerek Ms sıcaklığına gelinir, Ms sıcaklığında martenzit yapılar oluşmaya başlar ve dönüşüm Mf sıcaklığına kadar devam eder. Mf sıcaklığına gelindiğinde ise alaşım martenzit yapıya tamamen dönüşmüş olur. Oluşan martenzit düşük sıcaklıkta büyüme göstermez. Dönüşüm çok hızlı ve ani olarak meydana geldiğinden bu tür dönüşüm gösteren alaşımlarda şekil hafıza mekanizması görülmez. İzotermal martenzitik dönüşümler ise hem sıcaklığa hem de zamana bağlıdır [6,29].

Dönüşüm davranışı ister atermal isterse izotermal olsun, martenzit kristalleri oluşur ve bu kristallerin son boyutuna ulaşıncaya kadar hızla büyümeye devam eder. Sıcaklığın daha aşağı değerlere düşmesi veya sürenin değişimi kristallerin daha fazla büyümesine neden olmayacaktır. Martenzit kristallerinin çekirdeklenmesi ve büyümesi göz önüne alındığında söz konusu dönüşüm termoelastik olmayan martenzitik dönüşüm olarak adlandırılır. Termoelastik martenzitik dönüşümlerde ise, martenzit kristalleri çekirdeklendikten sonra düşen sıcaklıkla birlikte soğuma hızına bağlı olarak hızla büyümeye devam ederler. Sıcaklık arttırıldığında ise martenzit kristalleri küçülerek kaybolurlar. Dönüşüm martenzitik fazın ara yüzey hareketinin dengelendiği bir mekanizma ile gerçekleşir ve kristalografik olarak tersine çevrilebilir bir davranış gösterir [26-29].

3.1. Termoelastik Martenzitik Dönüşümler

Şekil hafıza etkisi ve süperelastiklik özellikleri sıcaklığa bağlı difüzyonsuz birinci dereceden tersinir termoelastik dönüşümden kaynaklanmaktadır. Birinci dereceden faz dönüşümleri bir malzemenin, faz değişikliğine uğraması için gereken (ısı) enerji miktarını ifade eden dönüşümün gizli ısısının karakteristik varlığı ile tanımlanır. Bu dönüşüm katı-katı dönüşümüdür, çünkü soğutma üzerine kristal kafes yapısı bazı kritik sıcaklıklarda yüksek sıcaklıktaki kübik östenit fazından düşük sıcaklıktaki monoklinik martenzit fazına aniden değişir. Faz geçişi veya kafes yapısındaki değişiklik oldukça anidir ve buna önemli miktarda birim hücre distorsiyonu eşlik eder. Bununla birlikte ilgili atomların difüzyonu yoktur ve dönüşüm sırasında atomların nispi konumlarında bir değişiklik gözlemlenmez. Termoelastik martenzitik dönüşümlerde, martenzit fazı sıcaklığın düşmesi ile meydana gelir ve büyür. Sıcaklığın yükselmesiyle ise büyüyen martenzit fazı küçülerek kaybolur. Şekil hafızalı alaşımlar bu tür martenzitik dönüşüm gösterirler. Yüksek sıcaklıkta östenit fazındaki alaşım sıcaklığın düşmesi ile martenzit fazına dönüşür. Düşük sıcaklıkta martenzit fazında bulunan alaşım deformasyona uğratılır. Şekli değiştirilmiş alaşım, uygun sıcaklığa getirildiğinde yapı östenit fazına geçerek deformasyona uğramadan önceki orijinal şekline geri döner [27-29].

Şekil hafızalı alaşımlarda termoelastik martenzitik dönüşümün sonucu olarak histerezis oluşur. Soğutma ve ısıtma döngüsü esnasında martenzitik dönüşümün bir sonucu olarak kafes parametresinde değişiklikler gözlemlenebilir. Ancak östenitin martenzite dönüştüğü ve martenzitin östenite dönüştüğü sıcaklık arasında bir fark vardır. İleri dönüşüm ve ters dönüşüm arasındaki sıcaklık farkı histerezis olarak bilinir ve malzeme tipine bağlı olarak birkaç ile 100 ℃ arasında değişebilir. Şekil hafızalı alaşımlar küçük sıcaklık histerezisine sahiptir. Şekil 3.3'de termoelastik martenzitik dönüşüm gösteren Au-47.5 %Cd ve termoelastik olmayan martenzitik dönüşüm gösteren Fe-30 %Ni alaşımlarının elektrik direncindeki değişimin sıcaklığa bağlı olarak değişimi görülmektedir. FeNi alaşımında, dönüşüm sıcaklığının histerezisi (As-Ms) büyük olurken, AuCd alaşımında bu değer yaklaşık 15 ℃ kadar küçüktür. Bu fark itici kuvvet yani dönüşümün gerektirdiği kimyasal olmayan serbest enerjinin FeNi alaşımında büyük, AuCd alaşımında küçük olduğunu göstermektedir [8,28,29].



Şekil 3.3. Termoelastik martenzitik dönüşüm gösteren (AuCd) ve göstermeyen (FeNi) dönüşümler için sıcaklık döngülerinin karşılaştırılması [8]

3.2. Termoelastik Olmayan Martenzitik Dönüşümler

Termoelastik martenzitik dönüşüm göstermeyen alaşımlarda sıcaklığın düşmesi ile martenzit çekirdeklenerek ani olarak büyür. Daha uzun süre bekleme ve sıcaklığın yükselmesiyle yapı büyümeye devam etmez, sabit bir şekilde kalır. Bu tür martenzitik dönüşüm gösteren alaşımlar şekil hafıza özelliği göstermeyerek kristalografik olarak tersine dönüşüm gerçekleştirmezler [6,29].

4. NiTi ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR

NiTi alaşımları intermetalik bileşikler olup, geniş çözündürme alanına sahiptirler. Bu tür bileşikler kabul edilebilir sınırlar içerisinde fazladan nikel ve titanyum çözebilirler. Aşırı çözebilme yetenekleri sebebiyle NiTi alaşımının, hem dönüşüm davranışını hem de mekanik özelliklerini istenilen tarzda değiştirmek için diğer elementler ilave edilebilir. Yaklaşık olarak %1 oranında nikel ilavesi bile alaşımın özelliklerini etkiler. Eşit atomik kompozisyona sahip NiTi alaşımı için östenit bitiş sıcaklığı 100 ℃'de maksimum değer alırken, nikel oranındaki %1'lik artış ile bu dönüşüm sıcaklığının -40 ℃ gibi bir değere düşmesine neden olur. NiTi alaşımları diğer demir ve bakır esaslı şekil hafızalı alaşımlara göre termal kararlılıkları ve yüksek oranda şekil hatırlama özelliklerinden dolayı daha yaygın kullanılırlar. Ticari olarak kullanılan şekil hafızalı alaşımların %90'ı NiTi ya da NiTi esaslı şekil hafızalı alaşımlardır [8,14,30].

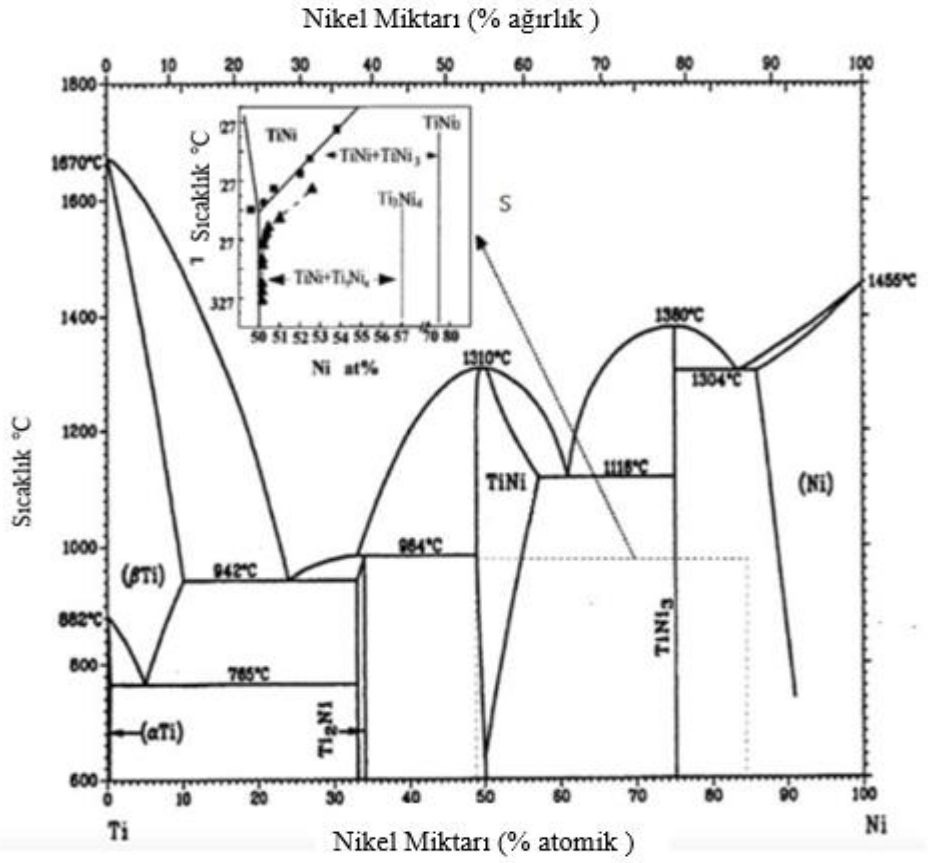
NiTi alaşımları tek yönlü ve çift yönlü şekil hafıza etkisi gösterebilmesinin yanı sıra süper elastiklik özelliklerine sahip olmalarından dolayı bazı uygulamalarda, malzeme östenit bitiş sıcaklığının üzerinde tutulur ve yük uygulanırsa %20 civarında geri kazanılabilen gerinimler ile martenzitik bir dönüşüm oluşturulabilir. Bu özellikleri nedeni ile sık sık kontrol gerektirmeyen diş tellerinden eğilip sonrasında orijinal şekline getirilebilen gözlük çerçevelerine ve aynı şekilde damar içerisine yerleştirilebilen stentlere kadar çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Günümüzde NiTi alaşımları süperelastiklik özelliğinin sağladığı avantajlar sebebiyle 300 serisi paslanmaz çeliklerin yerini almışlardır. Ortodontide diş telleri olarak kullanılan 300 serisi paslanmaz çeliklerden farklı olarak nikel titanyum şekil hafızalı alaşımdan geliştirilen diş telleri mevcuttur [6,15,30].

4.1. NiTi Faz Diyagramı ve Faz Dönüşümleri

Faz diyagramları, alaşımın özelliklerini belirli uygulamalara yönelik ısıl işlem prosedürleri yoluyla ayarlamak isteniyorsa alaşımın mikro yapı özelliklerini anlamak için kritik öneme sahiptir. NiTi şekil hafızalı alaşımlarında da karakteristik özelliklerini geliştirmek için ısıl işlemler önemli olduğundan, birçok araştırmacı NiTi alaşım sistemlerinin faz diyagramını incelemişlerdir.

Ni bakımından zengin NiTi katı çözeltilerin mevcut faz diyagramları 1980'lerin sonuna kadar tartışılmıştır. Faz diyagramlarının araştırılması 1950'ler de Duwez ve Taylor 800 °C'de $NiTi_2$ ve Ni_3Ti ayrışmasını gözlemleyip raporlamasıyla başlamıştır. 1955'te ise bu rapor Poole ve Hume Rothery tarafından kapsamlı bir inceleme ile doğrulanmıştır. İlerleyen yıllarda yapılan araştırmalar sonucu Ni ve Ti elementlerinin NiTi fazındaki çözünürlük limitleri incelenmiş ve Ti bakımından zengin faz sınırının Ni bakımından zengin faz sınırından çok daha dik ve keskin olduğu öne sürülmüştür. Bu çalışmalara dayanarak Ni-Ti alaşım sisteminde ilk faz diyagramı Hansen tarafından bildirilmiştir. Ancak Purdy ve Parr faz diyagramında belirtilen ötektoid reaksiyonu destekleyen herhangi bir kanıt bulamamışlardır. Daha sonra Purdy ve Parr çok daha Ti bakımından zengin faz sınırlarını belirlemek amacıyla metalografi ile birleştirilmiş yüksek sıcaklık X-ışını kırınım tekniklerini kullanarak NiTi fazının daha düşük sıcaklıklara yayıldığını bildirmişlerdir. Son olarak araştırmacılar martenzitik dönüşümün ilk raporu olan, 36 °C'de tersinir bir faz dönüşümünü rapor etmişlerdir [19]. 1963 yılında ise NiTi alaşımlarında martenzitik dönüşümün keşfinden sonra Wasilewski ve arkadaşları NiTi faz diyagramını XRD, metalografi ve elektron probu analizini (EMPA) kullanarak yeni bir faz olan Ni_3Ti_2'yi belirlemişlerdir. Ti bakımından zengin bölgede dikey bir sınır olduğunu ve NiTi fazının çözünürlük aralığının 500 °C ve altında çok dar olduğunu fark etmişlerdir [2,8,30].

Faz diyagramlarının bazı temelleri oluşturulmuş olmasına rağmen, tüm faz dönüşümlerini ve bazı fazların varlığını anlamakta zorluklar vardır. NiTi alaşımlarının faz diyagramı tartışmaları birkaç yıl boyunca devam etmiştir ve kabul edilen mevcut faz diyagramı Massalki ve diğerleri tarafından 1980'lerin sonunda yayınlanmıştır. Şekil 4.1'de NiTi alaşımlarının faz diyagramı gösterilmektedir [30].



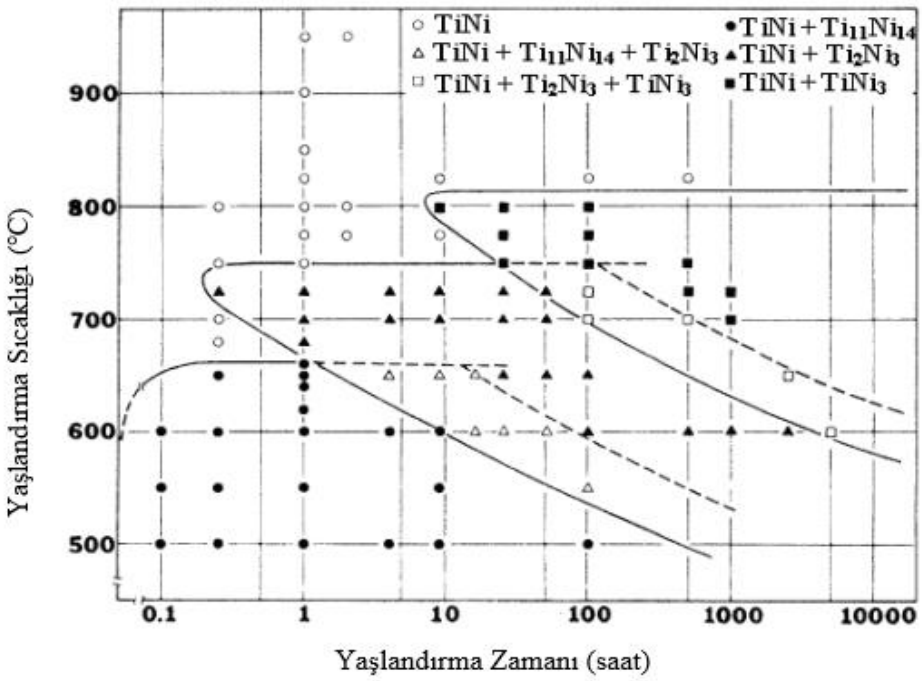
Şekil 4.1. NiTi faz diyagramı (B2 ve Ni_3Ti_4 fazlarının da bulunduğu) [31]

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi faz diyagramında 1310 °C'de ergiyen intermetalik NiTi bileşiği bulunur. Aynı zamanda faz diyagramında 630 °C'de ötektoid bir dönüşüm görülmektedir. Bu sıcaklıktan itibaren NiTi ara fazı oluşur ve bu faz içerisinde Ni elementinin çözünürlüğü artar. 1183 °C'de ise en yüksek değerine (%at. 55) ulaşır [31,32].

NiTi faz alanı her iki tarafta iki faz bölgesi ile çevrilidir. Ti bakımından zengin tarafta NiTi ve Ni_2Ti den oluşurken, Ni bakımından zengin tarafta ise NiTi ve Ni_3Ti karışımı bulunur. Ni bakımından zengin NiTi alaşımının önemli bir özelliği, NiTi faz alanının düşük sıcaklıklarda nikel çözünürlüğünde belirli bir düşüş sergilemesi ve böylece %50Ni'den daha büyük bileşimler için yüksek sıcaklıklardan soğutulduğunda aşırı doymuş katı çözeltinin oluşturulmasını sağlamasıdır. Tek faz bölgesinin altındaki sıcaklıklara yeniden ısıtma, Ni bakımından zengin çökeltilerin oluşmasına neden olur [32].

Faz diyagramlarının önemli olan diğer bir özelliği ise, bileşime dayalı olarak belirli fazların mikro yapıda çökelme eğilimini tahmin etme yeteneğidir. NiTi alaşımlarında Ti bakımından zengin bir bileşime sahip olan Ti_2Ni çökeltileri oluşurken, Ni açısından zengin bir bileşime

sahip olan Ti_3Ni çökeltileri oluşabilir. Bununla birlikte araştırmacılar denge faz diyagramını incelerken, Ni bakımından zengin bölgede iki ara faz Ti_3Ni_4 ve Ti_2Ni_3 çökeltilerini bildirdiler. Faz denge diyagramı sadece alaşım sisteminin termodinamiğini dikkate alarak, genellikle bu ara fazların oluşumunu göstermez. Faz dönüşüm kinetiğini ve çökelme yöntemlerini dikkate almak ve denge dışı yaşlanma koşulları altında nihai mikro yapılarını tahmin etmek için zaman-sıcaklık-dönüşüm (TTT) diyagramları kullanılır. Nishida ve arkadaşları metalografik, SEM-EDS ve TEM analizlerini kullanarak difüzyon kontrollü dönüşümleri araştırmak için Ni bakımından zengin %52Ni-Ti alaşımına çeşitli parametrelerde yaşlandırma ısıl işlemleri uygulamışlardır. Yapılan yaşlandırma çalışmalarını sonucunda Şekil 4.2'de gösterildiği gibi zaman-sıcaklık-dönüşüm (TTT) diyagramı elde etmişlerdir [30-32].



Şekil 4.2. %52 Ni-Ti'nin yaşlanma ısıl işleminden sonra hesaplanan TTT diyagramı [33]

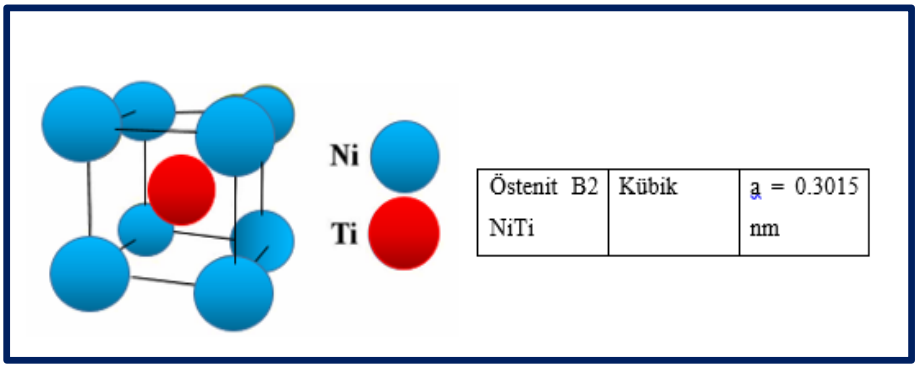
Nishida ve arkadaşlarının yapmış oldukları kontrollü difüzyon dönüşümleri sonucunda üç çökelti fazının (Ti_3Ni_4, Ti_2Ni_3 ve $TiNi_3$) art arda ortaya çıktığını bildirmişlerdir. Diğer bir ifade ile çökelme sürecini tanımlarken, düşük sıcaklık ve daha kısa yaşlandırma sürelerinde Ti_3Ni_4 fazı çökerken, daha yüksek yaşlandırma sıcaklığında ve uzun yaşlandırma sürelerinde $TiNi_3$ kararlı fazı çökeldiğini, ara yaşlandırma sıcaklığı ve süresinde ise Ti_2Ni_3 fazı çökeldiğini bildirmişlerdir [2,32,33].

NiTi alaşımlarına uygulanan ısıl işlemler, çökeltilerin oluşumunu sağlayarak, alaşımın şekil hafıza özelliğini etkiler. NiTi alaşımlarında matris içerisinde oluşan çökeltilerin davranışlarının araştırılması, NiTi şekil hafızalı alaşımların çok çeşitli uygulamalara hizmet edebilen yüksek düzeyde mühendislik malzemeleri olması için kritik öneme sahiptir.

4.2. NiTi Alaşımlarının Kristal Yapısı

4.2.1. NiTi alaşımında östenit fazı (B2)

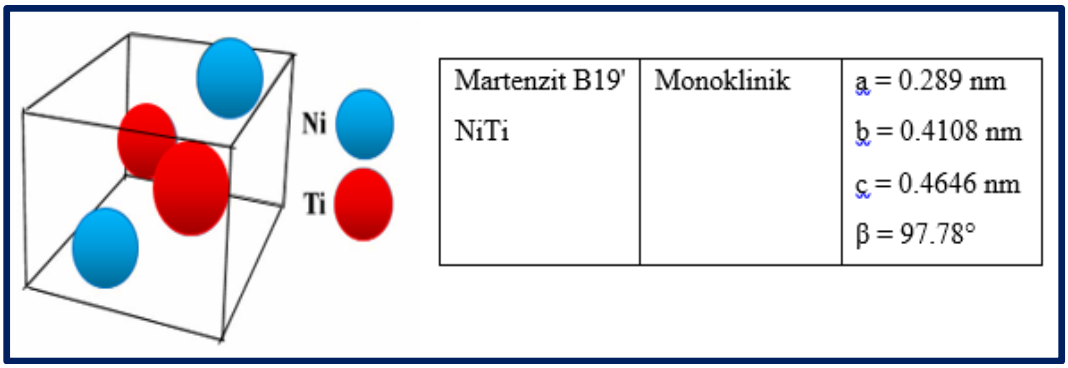
NiTi yüksek sıcaklıkta kararlı olan östenit fazı Şekil 4.3 'de gösterildiği gibi oda sıcaklığında a = 0,3015 nm kafes sabitinde, B2 sıralı (CsCl tipi) kübik bir yapıya sahiptir. Östenit (B2) fazı gerilim sabit sıcaklıkta yükleme işlemi sırasında stres kaynaklı martenzit oluşumuna neden olarak şekil hafızalı alaşımda psödo-elastisiteye izin verir. Aynı zamanda deformasyona uğramış martenzitik kararlı şekil hafızalı alaşımın östenitik faz bölgesine ısıtılması ile alaşım orijinal şekline dönerek, şekil hafıza etkisini gösterecektir [30].



Şekil 4.3. NiTi alaşımında östenit fazının (B2) kristal yapısı [30]

4.2.2. NiTi alaşımında martenzit fazı (B19')

NiTi şekil hafızalı alaşımın martenzit fazı monoklinik yapıya sahip olup, kafes parametreleri a = 0,2892 b = 0,4108 c = 0,4646 nm ve açısı β = 97,78° 'dir. Şekil 4.4 'de NiTi 'nin B19' monoklinik martenzitik yapısı gösterilmektedir. Monoklinik yapı göz önüne alındığında atomik konumlar östenitik faz gibi sıralanmış olsa da daha karmaşıktır. B19' fazının a ve b kafes parametreleri, azalan Ni içeriği ile artarken c ve beta açısı Ni içeriğindeki düşüş ile birlikte azalır [32].



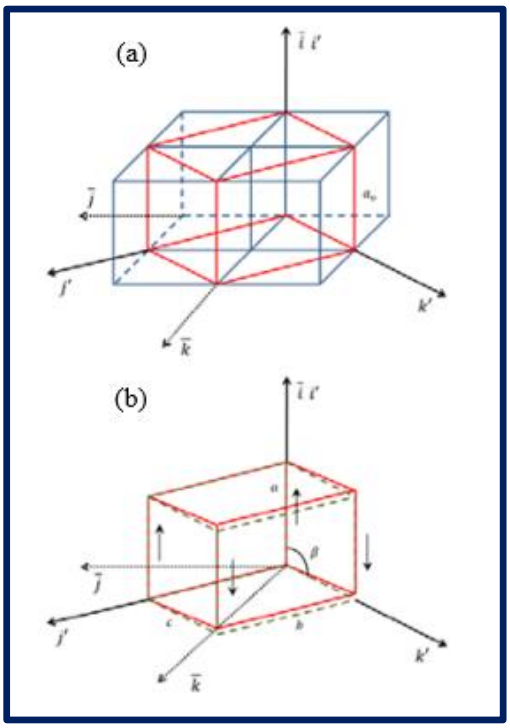
Şekil 4.4. NiTi alaşımında B19' martenzit fazının kristal yapısı [30]

4.3. NiTi Alaşımında B2- B19' Faz Dönüşümü

Yüksek sıcaklık fazı olan B2 kafesinden monoklinik B19' kafesine difüzyonsuz dönüşüm Şekil 4.5 'de gösterilmektedir. B2 kafesi X ve Y yönlerinde hacminin dört katı kadar genişletilirse, hücrenin içinden dörtgen bir kafes çizmek mümkün olur. Bu yeniden çizilen kafes özellikle B2 yapısındaki temel konumlar dikkate alındığında, yüzey merkezli birim dörtgen birim hücre yapar. Kafes kaymasının anlaşılması için Şekil 4.5 'de temel konumlar çıkarılmıştır. Şekil 4.5b 'de ise sınırları kırmızı ile çizilmiş dörtgen hücre ve yeşil çizgilerle ana monoklinik kafes belirtilmiştir [30].

Dönüşüm esnasında $[100]_p$ yönü a parametresi olacak şekilde küçülür, $[110]_p$ yönü ise küçülerek martenzit yapısının b parametresini oluşturur. Son olarak dönüşüm sırasında $[011]_p$ yönü martenzitte c parametresini oluşturacak şekilde genişler.
Kafesin $[011]_p$ düzlemindeki β açısında $[100]_p$ yönünde 90° 'den 96.8° 'ye bir değişiklik oluşturan kayma meydana gelir. Bu kayma Şekil 4.5b 'deki görülen nihai monoklinik kafesi oluşturur.

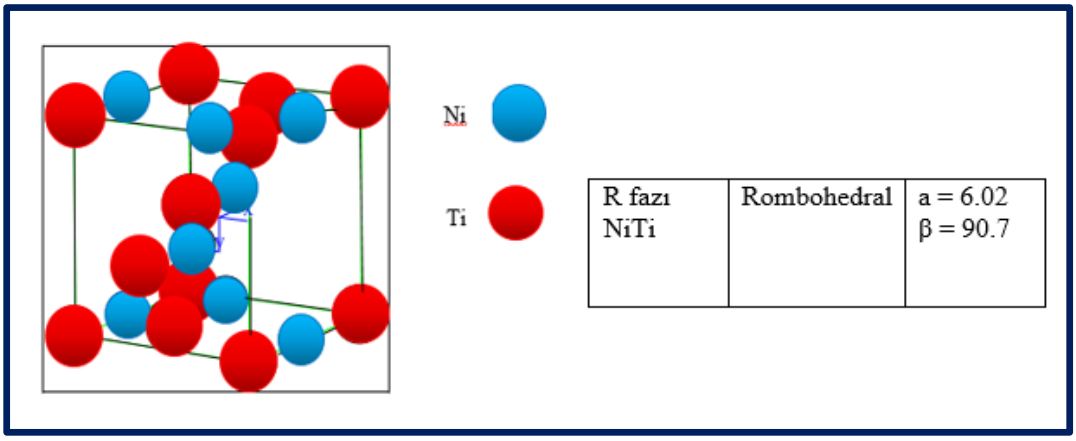
B2 östenitten B19' fazına dönüştüğünde makroskobik bir şekil değişikliği olmazken, birim hücre değişikliği nedeniyle mikroskobik bir hacim değişikliği söz konusudur [30-33].



Şekil 4.5. NiTi alaşımlarında faz dönüşümündeki kafes değişimi (a) ana B2 kübik kafesten (b) B19' martenzit kafese kafes değişiminin şematik gösterimi [30]

4.3.1. NiTi alaşımında R fazı

Martenzitik faz dönüşümünde kübik kristal kafes yapısından monoklinik kafes yapısına geçiş sırasında R fazı olarak belirtilen trigonal kafes yapısına sahip ara faz görülebilir. Şekil 4.6'da R fazının kristalografik yapısı gösterilmektedir. R fazının kafes parametresi 6,02 ve 90,7 açı ile yapı olarak eşkenar dörtgendir ve Ti atomları için kartezyen koordinatlarda atomik konumları ile sıralanmıştır [30-33].



Şekil 4.6. NiTi alaşımında R fazının kristal yapısı [32]

NiTi alaşımlarında dönüşüm B2 östenitten B19' dönüşümüne, B2 östenitten B19' martenzite ve B2 'den eşkenar dörtgen R fazına dönüşüm olmak üzere üç tür dönüşüm meydana geldiği bilinmektedir. B2 östenit kristal yapısı kübiktir ve alaşım yaşlandırıldıktan sonra hızlı veya oda sıcaklığında yavaşça soğutulduğunda kararlı hale gelir. B19' monoklinik martenzit kristal yapısı, çözündürüldükten sonra hızlı soğutma ile elde edilir ve monoklinik bozulmanın bir sonucu olarak B19' ortorombik martenzite ulaşılır. R fazı ise B19' martenzite dönüşümden önce görülebilir ve tipik olarak Ni-zengin NiTi alaşımlarında veya düzenlenmiş dislokasyon yapıları ve tane inceltmek için soğuk işlem görmüş NiTi alaşımlarında bulunur. R fazının, B19' fazına kıyasla B2 fazına geri dönüş ve bu fazdan dönüşümle bağlantılı olarak azaltılmış bir termal histerezisine sahip olduğu yapılan önceki çalışmalarda görülmüştür. Çok düşük dönüşüm histerezisi nedeniyle, aktüatörlerin tasarımında kullanışlıdır. Ek olarak B19' fazı, dönüşüm üzerine %12 gerilim sergilerken, R fazı sadece %2 gerilim sergiler [33,34]. R fazının oluşumu alaşım matrisinde uyumlu çökeltilerin varlığına bağlanmaktadır. Çökeltilerin varlığı B19' oluşumuyla bağlantılı olarak büyük kafes varyant dönüşümüne karşı güçlü bir direnç gösterir. R fazı dönüşüm boyunca önemli ölçüde küçük bir kafes varyantı dönüşümü üretir ve çökeltilerden çok daha az etkilenir [29-35].

R fazı martenzitik dönüşümü bastırarak;

1. Ni içeriğinin arttırılması
2. Çözelti işleminden sonra daha düşük sıcaklıklarda yaşlandırma
3. Soğuk işlemden hemen sonra yeniden kristalleştirme sıcaklığının altında tavlama
4. Fe veya Co gibi üçüncü bir elementin eklenmesi

yoluyla elde edilebilir [4,9,24,25]. NiTi alaşımlarında martenzitik dönüşüm yoluyla ana kübik östenit fazından monoklinik B19' martenzit trigonal R fazı ve ortorombik B19 fazı gözlemlenebilir. Ek olarak Nikelce zengin NiTi alaşımlarında yaşlanma süreçleri sırasında çökelme sonucu başka fazlar oluşabilir. Ni bakımından zengin NiTi alaşımlarının yaşlanması sırasında karşılaşılan çeşitli çökeltilerin kristal yapısı ve ilgili kristalografik bilgileri ilerleyen bölümde irdelenecektir [2,6,29-35].

4.4. NiTi Alaşımlarında Yaşlandırma Isıl İşlemi ve Oluşan Çökeltiler

Şekil hafızalı alaşımlarda yaşlandırma ısıl işlemi ve işlenmesi gibi fiziksel metalurji teknikleri, alaşımın özelliklerinin iyileştirilmesini sağlayabilir. NiTi alaşımları yaşlandırıldığında, alaşımı çevreleyen gerilim alanlı çökeltiler oluşur. Oluşan çökeltilerin kristalografisi 4.2. bölümünde ayrıntılı olarak incelenmiştir. Yapılan araştırmalarda Ni bakımından zengin NiTi alaşımlarında faz diyagramı ve çökelme sırasını anlamadaki zorlukların, bileşimdeki %1 (atomik)'den az daha küçük değişikliklerin hangi fazların mevcut olabileceğinin belirlenmesi gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Yaşlandırma ısıl işlemi ile NiTi alaşımlarında önemli rol oynayan dönüşüm sıcaklıklarını değişebilmektedir. Oluşan çökelme nedeniyle dönüşüm sıcaklığını etkileyen birkaç mekanizma vardır [30-35].

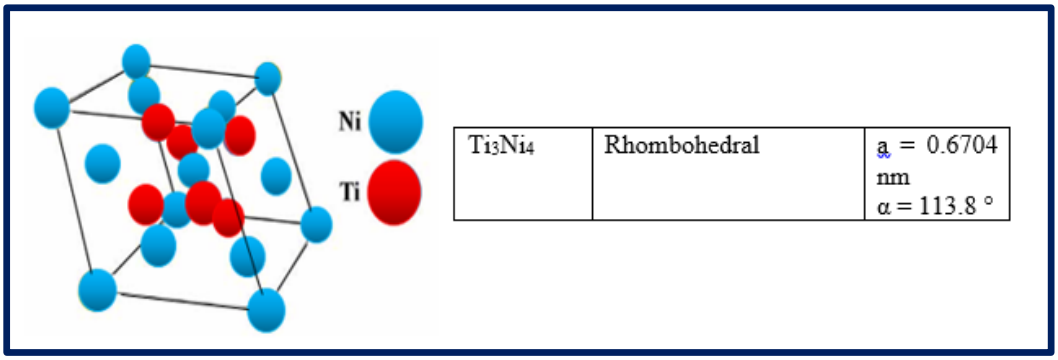
İlk mekanizma oluşan çökeltilerin etrafında meydana gelen gerilim alanları ile ilgilidir. Dönüşüme direnen engeller etrafında oluşturulan çökeltilerin etrafındaki gerilim alanı nedeniyle aşırı soğutma gereklidir. Yetersiz soğutma yeterince yüksek itici bir güç oluşturduğunda dönüşüm gerçekleşecektir. Diğer bir mekanizma ise gerilim alanı yeterince büyük olduğunda ve martenziti çekirdeklendirmek için doğru bir şekilde yönlendirildiğinde dönüşüm sıcaklığı artacaktır [8,29,35].

Başka bir mekanizma ise oluşan çökeltilerin matristeki Ni içeriğini azaltmasıyla ilgilidir. Martenzitik dönüşümde yer alan kesme ilişkili elastik sabitleri değiştirir. Elastik sabitlerdeki değişim, matrisin Ni içeriği azaldıkça dönüşüm sıcaklığını arttırarak martenziti stabilize eder. Ni'nin azalmasına bağlı olarak dönüşüm sıcaklığındaki değişim, matrisin içeriği çökeltilerin etrafındaki gerilim alanlarının yarattığı engeller nedeniyle dönüşüm sıcaklığındaki değişikliğin üstesinden gelir. NiTi alaşımlarında oluşan çökeltiler aynı zamanda sertliklerde değişikliklere neden olur [8,35].

Yaşlandırma ısıl işlemi ile oluşan yoğun ve ince olarak dağılmış ince çökeltiler plastik deformasyon için kritik gerilimi arttırır. Çökeltiler tarafından oluşturulan gerilim alanı, dislokasyonların gerilim alanları ile etkileşime girerek plastik deformasyona direnç göstererek malzemenin mukavemetini arttırırlar [32-35].

Ti_3Ni_4

Ni bakımından zengin NiTi alaşımlarında şekil hafıza özelliklerini etkilediği için Ti_3Ni_4 çökeltileri önemli bir fazdır. Bu çökeltilerin şekli Şekil 4.7'de gösterildiği gibi tipik olarak merceksidir.



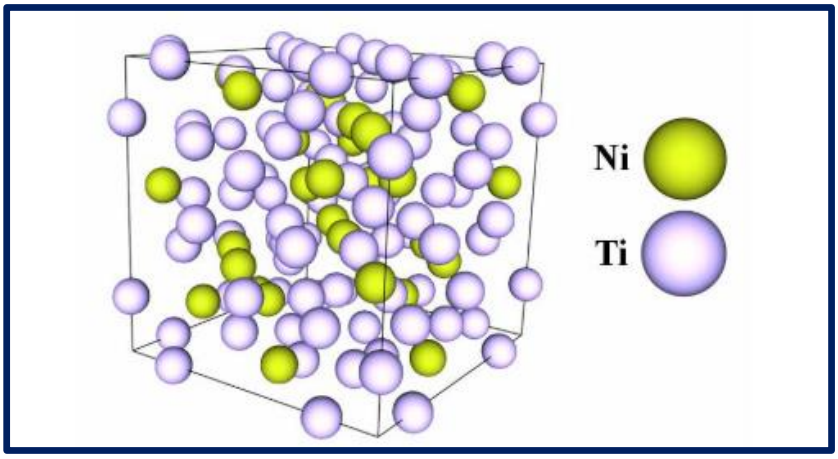
Şekil 4.7. Ti_3Ni_4 çökeltisinin kristal kafes yapısı ve parametreleri [32]

Ti_3Ni_4 fazı eşkenar dörtgen yapıya sahip olup, genellikle kafes parametreleri a = 0,6704 nm ve α = 113,8° olarak kabul edilir. Birim hücre başına 6 Ti ve 8 Ni atomu içerir. Düşük sıcaklıklarda düşük Ni çözünürlüğü nedeniyle Ti_3Ni_4 ara fazı oluşmaktadır. Yaşlandırma ısıl işlemi sırasında çökelen Ti_3Ni_4 çökeltileri R fazının oluşumuna katkı sağlamaktadır. Bu çökeltiler büyük kafes deformasyonundan dolayı B19' fazının oluşumuna direnç gösterirler. Ek olarak Ti_3Ni_4 çökeltileri matris içerisindeki Ni içeriğini azalttığından dolayı dönüşüm sıcaklıklarını arttırır [30,35].

Ti_2Ni

Ti bakımından zengin Ti_2Ni çökeltileri Ti_2Ni ve NiTi'ye ayrışmasına neden olan Ti tarafındaki dikeye yakın çözünürlük hattı nedeniyle Ti bakımından zengin NiTi şekil hafızalı alaşımlarda görülür. Şekil 4.8'de gösterildiği gibi kafes parametresi a = 1,132 nm olan 96 atom kübik birim hücreden oluşur. Aynı zamanda bu faz mikro yapıda oluşturulduktan sonra

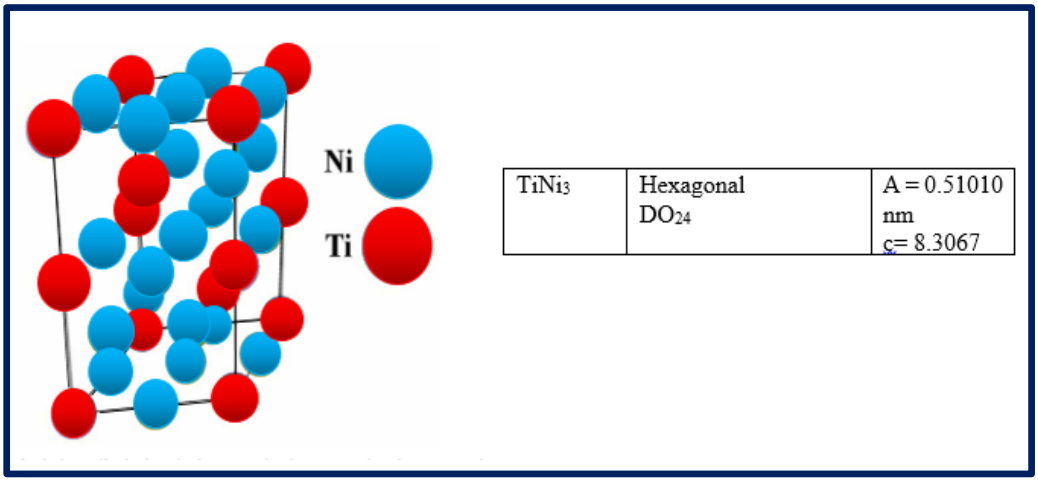
çıkarılması zor olan ve alaşımın mekanik özellikleri üzerinde zararlı etkileri olan oksit olmayan faz ile aynı yapıya sahip, $Ti_4Ni_2O_x$ oksitleri oluşturmak üzere oksijeni kolayca kabul eder. Bu nedenle bu çökeltilerin oluşumu genellikle istenmeyen bir durumdur ve mümkün olduğunca kaçınılır [30].



Şekil 4.8. Ti_3Ni_4 çökeltisinin kristal kafes yapısı [30]

Ti_3Ni_2 ve $TiNi_3$

Ti_3Ni_2 daha uzun yaşlandırma süreleri için orta sıcaklıklarda veya düşük sıcaklıklarda meydana gelen ikinci yarı kararlı çökeltidir. Bu çökeltilerin sıcaklığa bağlı olarak iki farklı kristal yapısı mevcuttur. Yüksek sıcaklık fazı tetragonal yapıda olup kafes parametresi a = 11,32 nm'dir. Düşük sıcaklık fazı ortorombik yapıdadır ancak kafes parametresi belirlenememiştir. $TiNi_3$ fazı ise Şekil 4.9'da gösterildiği gibi a = 0,51010 nm ve c = 0,83067 nm kafes parametrelerine sahip olup D024 tipi kristal yapıya sahip bir altıgen ile karakterize edilir. Bu çökeltiler şekil hafıza özelliğine etkisi yoktur ancak matris içerisinde Ni-Ti içeriğini, değiştirdiği için dönüşüm sıcaklıklarını etkilemektedir [30].



Şekil 4.9. $TiNi_3$ çökeltisinin kristal kafes yapısı [30]

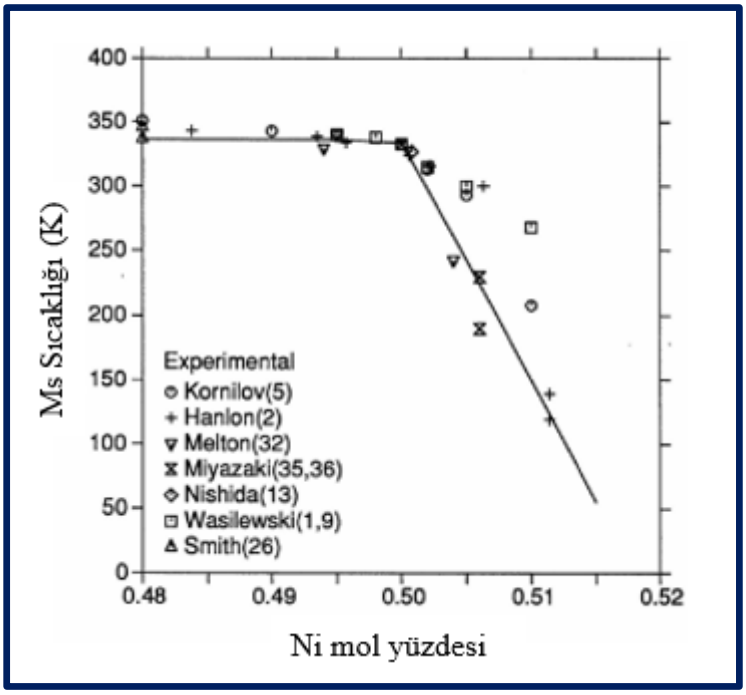
Her iki faz yapısı da genellikle Nikelce zengin NiTi alaşımlarda düşük mekanik özelliklerinden dolayı istenmeyen bir durumdur. Ancak yüksek Ni içeriğine sahip NiTi alaşımları, (%55 'in üzerinde, ancak yaklaşık %65 'in altında Ni) yüksek sertlik ve korozyon dirençleri nedeniyle tribolojik uygulamalar için incelenmektedir [30].

4.5. NiTi Alaşımlarında Dönüşüm Sıcaklıkları

Süperelastiklik ve şekil hafıza davranışı tipik olarak dönüşüm sıcaklıkları (Rs, Ms, Af vb.) tarafından belirlenen bir sıcaklıkta meydana geldiğinden, NiTi alaşımlarının uygulamasında bu dönüşüm sıcaklıklarının kontrolü çok önemlidir. Dönüşüm sıcaklıklarını etkileyen birçok faktör vardır [30,35].

4.5.1. NiTi alaşımlarında Ni kompozisyonu etkisi

NiTi şekil hafızalı alaşımlarda dönüşüm sıcaklıklarını yöneten en önemli parametrelerden biri alaşımın Ni bileşimidir. Şekil 4.10 'da gösterildiği üzere Ms sıcaklığı Ni konsantrasyonu ile ilgilidir [36].

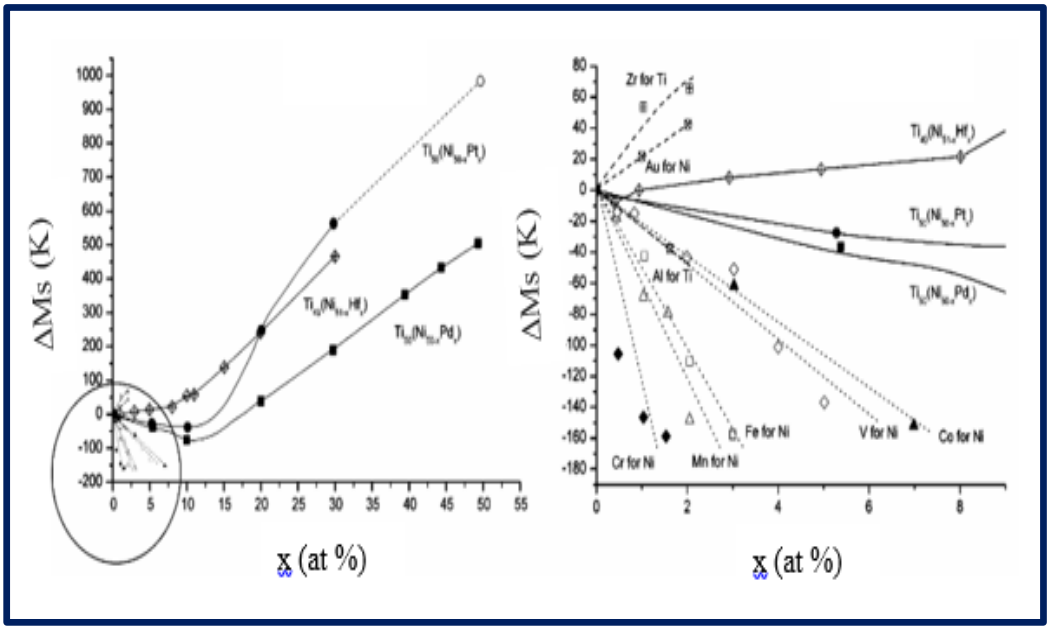


Şekil 4.10. NiTi Alaşımlarında Ni içeriğinin Ms sıcaklığı üzerinde etkisi [2]

Ti bakımından zengin ve eş atomlu kompozisyonların, Şekil 4.10'da görüleceği üzere Ni bakımından zengin kompozisyonlardan daha yüksek dönüşüm sıcaklığına sahiptir. Ti bakımından zengin alaşımlar eş atomlu bir bileşime ulaşana kadar ~60 °C'lik sabit bir dönüşüm sıcaklığına sahiptir. Bu Ti bakımından zengin ikili alaşımlar normalde daha yüksek dönüşüm sıcaklılarına sahipken, Ni bakımından zengin emsalleri, maksimum dönüşüm sıcaklıkları (~70 °C), aktüatör olarak pratik kullanımına izin vermek için çok düşüktür. Nikel bakımından zengin NiTi alaşımlarında, Ms sıcaklığına Ni içeriğine karşı çok hassas olduğu görülebilir. Ni bileşimindeki %1'lik artış bile Ms sıcaklığını 100 °C azaltır. Diğer yandan Ti bakımından dönüşüm sıcaklığı zengin tarafta neredeyse bileşimden bağımsızdır. Ni içeriğini değiştirmenin başka bir yöntemi, Şekil 4.11'de gösterildiği gibi üçüncül bir alaşım elementi ilavesidir [36,37].

Dönüşüm sıcaklığını arttıran elementler arasında Pt, Zr, Hf, Pd ve Au öne çıkanlardır. Öte yandan NiTi alaşımlarına Fe, Al, Cr, Co ve V alaşım elementleri ilavesi Ms sıcaklığını baskılar. Ms sıcaklığının düşmesini en fazla Cr ilavesi ile sağlarken en az düşüşü V ve Co elementlerin ilavesi ile sağlanır. NiTi şekil hafızalı alaşımlara Nb ve Cu ilavesi ile sıcaklık histerezisi ve martenzitik mukavemet değişir.

Histerezisi Nb ilavesiyle artarken Cu ile azalır. Cu eklenmesi ile alaşımın histerezisi yaklaşık 15 °C 'ye düşmesinin yanı sıra dönüşüm sıcaklığını Ni içeriğine daha az duyarlı hale getirir. Ek olarak Cu ilavesi şekil hafıza etkisinde bir değişim olmaksızın Ni'yi %30'a kadar atomik olarak değiştirebilir [2,37].



Şekil 4.11. NiTi alaşımlarında farklı alaşım elementlerinin martenzit başlangıç sıcaklığına etkisi: Al, Au, Co, Fe, Hf, Mn, Pd, Pt, V, Zr [2]

4.5.2. NiTi alaşımlarında çökeltilerin etkisi

NiTi şekil hafızalı alaşımlarda faz dönüşüm sıcaklıklarını etkileyen bir diğer faktör de Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşumudur. Dönüşüm sıcaklıkları Ni içeriğine çok duyarlı olduğundan ve yaşlandırma ısıl işlemi sırasında çökelen Ti_3Ni_4 gibi Ni bakımından zengin çökeltilerin oluşumu dönüşüm sıcaklığını değiştirmenin diğer bir yoludur.

Ara sıcaklıklarda yaşlandırılan NiTi şekil hafızalı alaşımlarda yarı kararlı Ti_3Ni_4 çökeltileri oluşur. Bu çökeltiler merceksi bir şekle ve eşkenar dörtgen bir yapıya sahiptir. Ti_3Ni_4 yarı kararlı çökeltiler, yüksek dönüşüm gerilimi ile ilişkili martenzit çekirdeklenmesi ve büyümesi için bir engel görevi görebilir. Bu yarı kararlı çökeltiler tutarlı gerilim alanlarına yol açarlar. Ayrıca yaşlandırma ısıl işlemi sırasında uygulanan dış gerilim, belirli Ti_3Ni_4 varyantların ortaya çıkmasına yardımcı olabilir. Ni bakımından zengin NiTi alaşımlarında

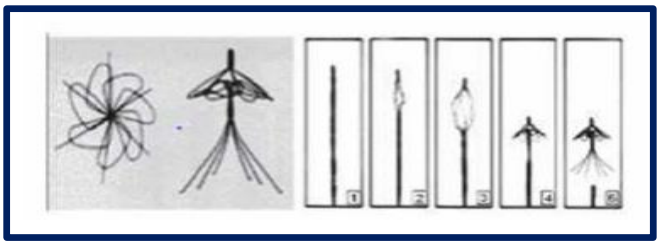
Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşumundan sonra dönüşüm sıcaklıkları artar. Çökeltiler uzun süreli yaşlanma ile boyutları artarak martenzitik dönüşümleri doğrudan etkilemezler.

Küçük merceksi Ti_3Ni_4 çökeltileri ise östenitin akma dayanımı arttırır. Bu çökeltiler iki yönlü şekil hafıza etkisi ve süper elastikiyet özelliklerinde bazı avantajlar sağlar NiTi şekil hafızalı alaşımlarda nikel açısından zengin bir matrisle başlayarak, Hall-Petch ilişkisine dayalı olarak malzeme mukavemetini artırabilen tane inceltme sağlamanın yanı sıra malzemede dislokasyon ağları oluşturmak için soğuk işlem gerçekleştirilir [29,35-37].

4.6. NiTi Alaşımlarının Kullanım Alanları

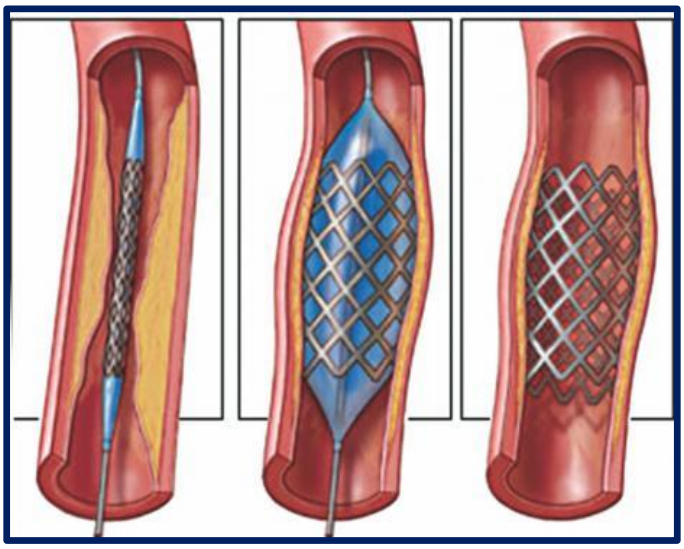
Eşit atomik birbirine yakın yapıda olan nikel-titanyum alaşımları şekil hafıza ve süperelastiklik özellikleri sebebiyle yaygın şekilde kullanılmaktadır. NiTi alaşımlarının iyi yorulma ve korozyon dayanımları ve yüksek mekanik özellikleri nedeniyle çeşitli ticari uygulamalarda yer almaktadır. Şekil hafızalı NiTi alaşımları dört temel alanda kullanılmaktadır. Bunlar; medikal endüstrisi, uzay ve havacılık endüstrisi, otomotiv endüstrisi ve diğer uygulamalardır [38].

Medikal endüstride NiTi alaşımlarının biyo-uyumluluğu ile birlikte şekil hafıza ve süperelastiklik özelliğinden faydalanılır. Bu eşsiz özelliklerin kombinasyonu; kardiyovasküler cerrahide stentlerde, kataterde ve ortodontide diş telleri gibi çeşitli minimal invazif cihazların geliştirilmesine yol açar [6]. NiTi alaşımlarının önceki şekline ve boyutuna geri dönebilme özelliğinden yararlanılarak damarlar içerisinde kan pıhtılarını yakalayan filtreler geliştirilmiştir. NiTi alaşımında olan çapa şeklindeki filtre, damar içerisine sokulmadan önce düz hale getirilir. Damar içerisine yerleştirildikten sonra ise NiTi filtre, vücut ısısı ile aktifleşerek orijinal şekline geri döner ve toplardamarın içindeki pıhtıları tutar. Resim 4.1'de kan pıhtılarını yakalaması için geliştirilmiş filtre görülmektedir [39,40].



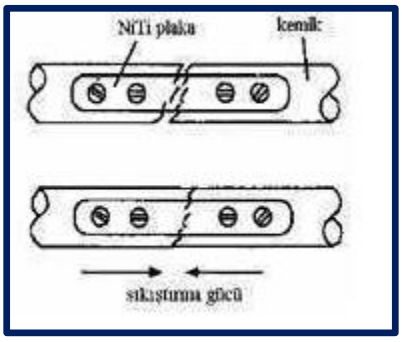
Resim 4.1. Kan pıhtılarını tutması için geliştirilmiş filtreler [39]

Diğer bir biyomedikal kullanım şekli ise damar tıkanıklıklarında kullanılan stentlerdir. NiTi şekil hafızalı alaşımdan yapılmış stent düz hale getirilerek damar içerisine yerleştirilir. Damar içerisinde düz halde bulunan stent vücut ısısı ile aktifleşerek orijinal şekline geri döner ve damarın tıkanıklığının açılmasına neden olur. Bu uygulama Şekil 4.12'de gösterilmektedir [7,39].



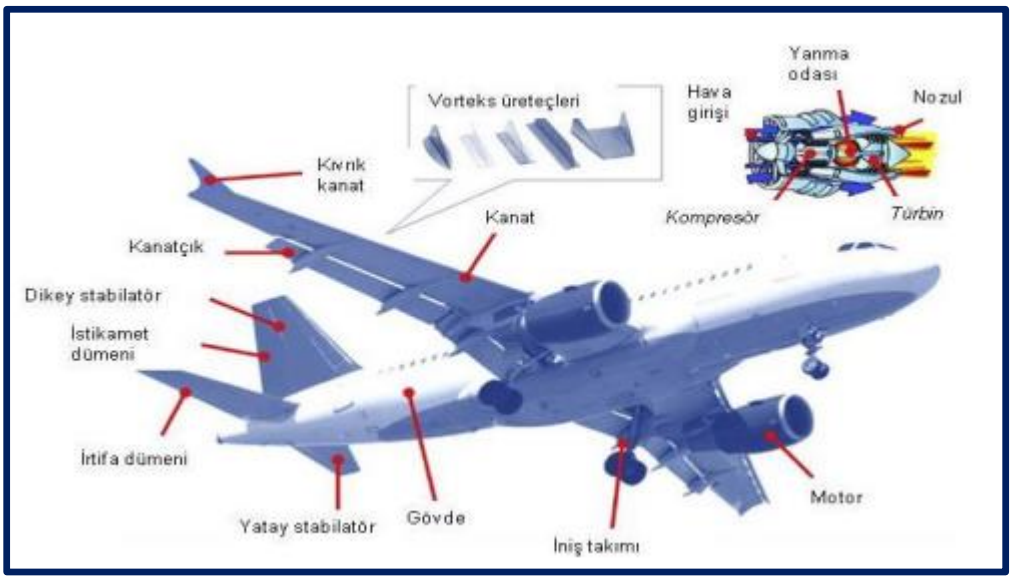
Şekil 4.12. Damar tıkanıklığı sorununu çözmek için NiTi alaşımından üretilmiş stent [6,9]

Şekil hafızalı alaşımlar aynı zamanda ortopedik alanda da kullanılmaktadır. Ortopedik alanda NiTi şekil hafızalı alaşımdan üretilmiş plakalar kırılmış kemiğe vidalanır. Şekil 4.13 de gösterilen bu plakaların şekli vücut ısısı ile değişerek kemiğe sıkışma yönünde kuvvet uygular ve kırılan kemiğin birleşmesini sağlar [39].



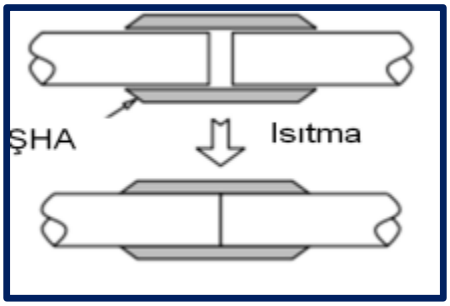
Şekil 4.13. NiTi alaşımından üretilmiş kemiğe vidalanan plakalar [39]

NiTi şekil hafızalı alaşımlar uzay ve havacılık sektöründe de birçok uygulamada kullanılmaktadır. Şekil hafızalı alaşımların havacılık sektöründe kullanımı 1970'li yılların başında F-14 savaş uçaklarının hidrolik borularında kaplin olarak kullanılması ile başlamıştır. Uygulamanın başarılı olmasıyla ilerleyen yıllarda şekil hafızalı alaşımların havacılık sektöründe kullanımı artmıştır. 2009 yılında Amerika ve Uzay Bilimleri Enstitüsü şekil hafızalı ve akıllı alaşımları gelişmekte olan 10 teknoloji arasında yer vermiştir. Şekil 4.14'de şekil hafızalı alaşımların ticari uçakta kullanım yerleri verilmiştir [7,39-41].



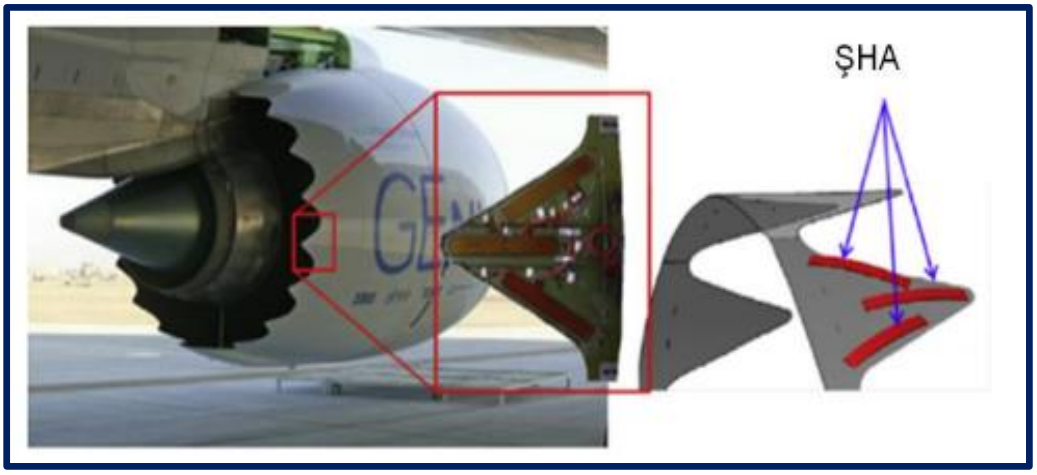
Şekil 4.14. Şekil hafızalı alaşımların yolcu uçağında mevcut ve potansiyel kullanım uygulamaları [41]

Aktüatörler, titreşim sönümleyiciler, nozul ve kanat motor valfleri gibi mekanizmalar şekil hafızalı alaşımların havacılık uygulamalarına örnek olarak verilebilir. Kaplin martenzit fazındayken genişletilir ve birleştirilmesi istenen borular kaplin içerisine yerleştirilir.
Daha sonra kaplinin sıcaklığı arttırılır ve kaplin östenit fazına geçer. Östenit fazındaki kaplin orijinal şeklini hatırlayarak büzülür. Böylece borular sıkışır ve bağlantı sağlanmış olur. Bu uygulama ile bağlantı elemanlarında görülen sıkıştırma kuvvetlerinin azalması gibi olumsuzluklar görülmez. Dikkat edilmesi gereken husus kaplinin çalışacağı ortamın sıcaklığıdır. Bu nedenle kaplinin dönüşüm sıcaklığı ayarlanmalıdır. Şekil hafızalı alaşımlarda termo-mekanik işlemler ve kompozisyonun değiştirilmesi ile dönüşüm sıcaklıkları değiştirilebilir. Şekil 4.15'de şekil hafızalı alaşımlardan üretilmiş kaplinin şematik olarak gösterilmektedir [39-41].



Şekil 4.15. Şekil hafızalı alaşımdan üretilen kaplinin şematik gösterimi [41]

Şekil hafızalı alaşımlı aktüatörler kullanılarak üretilen hareketli şeritler Boeing 777-300 ER ticari uçağında test edilmiştir. Şekil 4.16 'da Jet motorları üzerine yerleştirilen şeritler düşük hız ve irtifalarda içe doğru kıvrılarak motor sesini azaltır. Yüksek hız ve irtiflarda ise şeritler düzleşir ve motor performansını arttırır [7].



Şekil 4.16. Boeing tarafından geliştirilen şekil hafızalı şerit uygulaması [7]

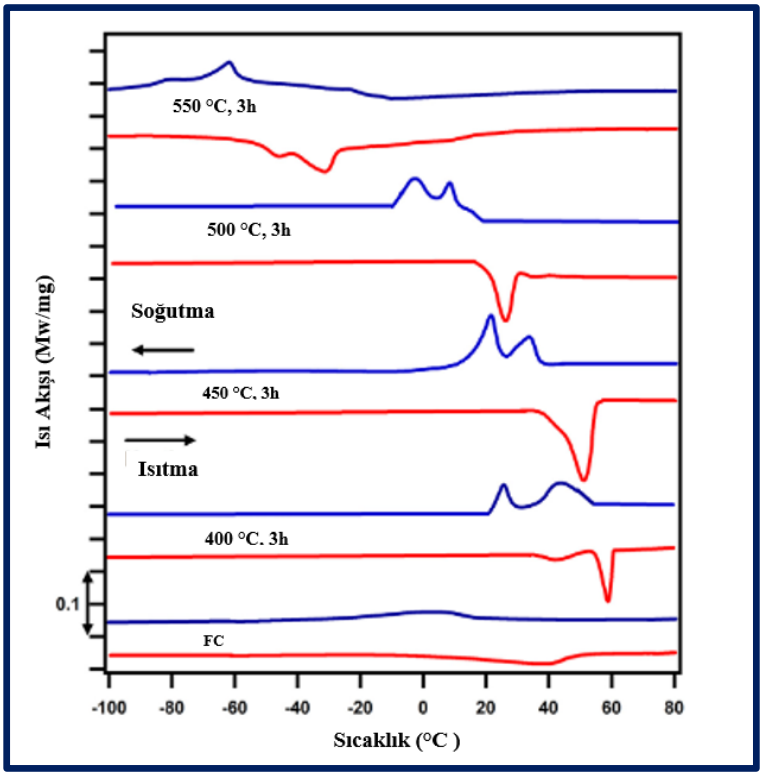
Bu mekanizma ile hareketli şeritler kalkış sırasında sesi azaltırken, uçağın seyri sırasında defleksiyonu azaltarak verimi arttırır. Bu uygulamada şekil hafızalı alaşım uçağın egzoz kısmında kullanılmasından dolayı dönüşüm sıcaklıkları yüksek alaşımlar tercih edilir. NiTiHf, NiTiPt, NiTiPd, NiTiHfPd alaşım sistemleri örnek verilebilir. Sonuç olarak şekil hafızalı NiTi alaşımların keşfinden itibaren bu alaşımlar farklı ticari uygulamalarda kullanılmaktadır [7,36-41].

5. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu bölümde yapılan çalışmaya benzer nitelikte NiTi alaşımına sahip malzemeye farklı parametrelerde uygulanan yaşlandırma ısıl işlemi sonucu oluşan mikro yapı ve dönüşüm sıcaklıkları değişimi ile ilgili çeşitli literatür çalışmalarına yer verilmiştir. Yapılan literatür çalışması tez çalışmasında elde edilen verilerin yorumlanmasında kullanılmıştır [3,41].

Silva ve arkadaşları, yaşlandırma işlemlerinin süperelastik NiTi tellerin yorulma direnci üzerindeki etkileri ile ilgili yapmış oldukları deneysel çalışmada, süperelastik NiTi tellerde yaşlandırma işlemleri gerçekleştirilmiş ve bu ısıl işlemlerin mikro yapı ve yorulma direnci üzerindeki etkilerini değerlendirmişlerdir. Yaşlandırma sıcaklığı 300 °C ve 350 °C 'de iken deforme olmuş östenitin geri kazanılmasını desteklerken, 400 °C ve daha yüksek sıcaklıklardaki işlemler çökelme sürecini teşvik etmiştir. Başlangıçta, Ti_3Ni_4 çökeltileri incedir ve B2 matrisinde dağılmıştır ancak daha yüksek sıcaklıklarda, nihai çekme gerilimindeki azalma ve dönüşüm sıcaklıklarındaki artış ile gösterildiği gibi, çökeltilerin miktarı ve boyutu arttırdığını gözlemlemişlerdir [39]. Yaşlandırma sıcaklığının 600 °C 'ye gelmesi ile birlikte yeniden kristalleşme meydana gelmiştir. En yüksek yorulma direncinin 400 ve 450 °C 'de yaşlandırılan deney numunelerinde elde etmiş, bu sonucun 400 ve 450 °C 'de yapılan yaşlandırma sıcaklıklarında ince ve koherent Ti_3Ni_4 partiküllerinin çökelmesinden ve R fazı oluşumundan kaynaklandığını bildirmişlerdir [41].

Benzer bir çalışmada Kaya ve arkadaşlarının nikel bakımından zengin NiTi şekil hafızalı alaşımların martenzitik dönüşüm mekanizmasının üzerinde yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma süresinin etkileri ile ilgili yapmış oldukları makalelerinde, nikelce zengin NiTi alaşımının farklı yaşlandırma ısıl işlemleri sonucunda oluşan mikro yapısal gelişimi ve şekil hafızalı davranışını araştırmış ve dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki değişimleri incelemişlerdir. Deney numunelerine 400 °C 'de 3 saat, 550 °C 'de 3 saat ve 550 °C 'de 4 saat yaşlandırma ısıl işlemi uygulamış, yaşlandırma sürecine bağlı olarak karmaşık çok aşamalı dönüşümler gözlemlemişlerdir. Şekil 5.1 'de deneysel çalışmalarından elde ettikleri, DSC grafikleri verilmiştir [42].



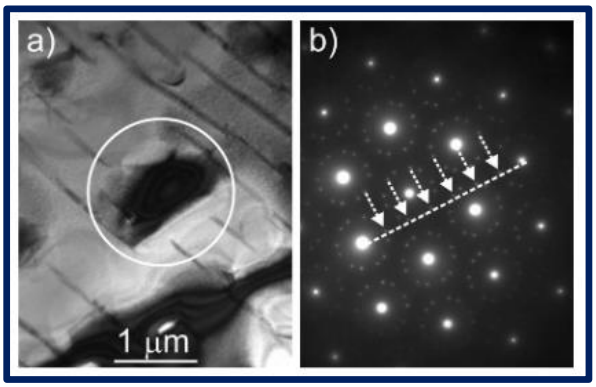
Şekil 5.1. Deney numunelerinin DSC grafikleri [42]

DSC analizinden elde edilen grafiklere göre, artan yaşlandırma sıcaklığı ile dönüşüm sıcaklıklarının azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca çok aşamalı martenzitik dönüşümü 500°C'de yaşlandırmadan sonra gözlemlemişlerdir. Bu sıcaklıkta oluşan R fazının genellikle uyumlu Ti_3Ni_4 çökeltileri etrafında oluşan gerinim alanları nedeniyle olduğuna vurgu yapmışlardır. Mekanik özellikler açısından ise 550 °C'de yapılan yaşlandırma da sürenin 24 saate çıkmasıyla çökeltilerin boyutlarının artışından kaynaklanan sertlikte düşüş elde ettiklerini açıklamışlardır. Sıcaklık histerezisinin, yaşlandırma süresindeki değişimden önemli oranda etkilenirken, yaşlandırma sıcaklığının değişimi bu histerezisi büyük ölçüde etkilemediğini de ayrıca tespit etmişlerdir [42].

Martenzitik dönüşüm süreçleri ile ilgili diğer bir çalışmada ise Michutta ve arkadaşları Ni bakımından zengin NiTi alaşımına sahip deney numunelerine kuvars cam tüp içerisine alarak, 1000 °C'de 12 saat homojenizasyon işlemine tabi tutmuş ardından suyla soğutulmuştur. Homojenizasyon işleminden sonra deney numunelerine, 500 ve 550 °C'de 1-100 saat arasında değişen sürelerde de gerilimli ve gerilim uygulanmadan farklı yaşlandırma ısıl işlemleri uygulamışlardır. Gerilimsiz yaşlandırma sırasında B2 fazının 111

düzlemlerinde merceksi Ni_4Ti_3 çökeltilerine rastlamışlardır. Oluşan çökeltilerin martenzitik dönüşümü etkilediği, yönelimlerin önem arz ettiğini tespit etmişlerdir [43].

Deney numunelerine yapılan TEM analizi sonucunda elde etmiş oldukları mikro yapı görüntüsü Resim 5.1'de verilmektedir.



Resim 5.1. Gerilimsiz 500 °C'de 10 saat yaşlandırılan deney numunesinde oluşan B2 fazının 111 düzlemlerinde oluşan merceksi Ni_4Ti_3 çökeltileri a-) aydınlık-alan TEM görüntüsü b-) SAED paterni [43]

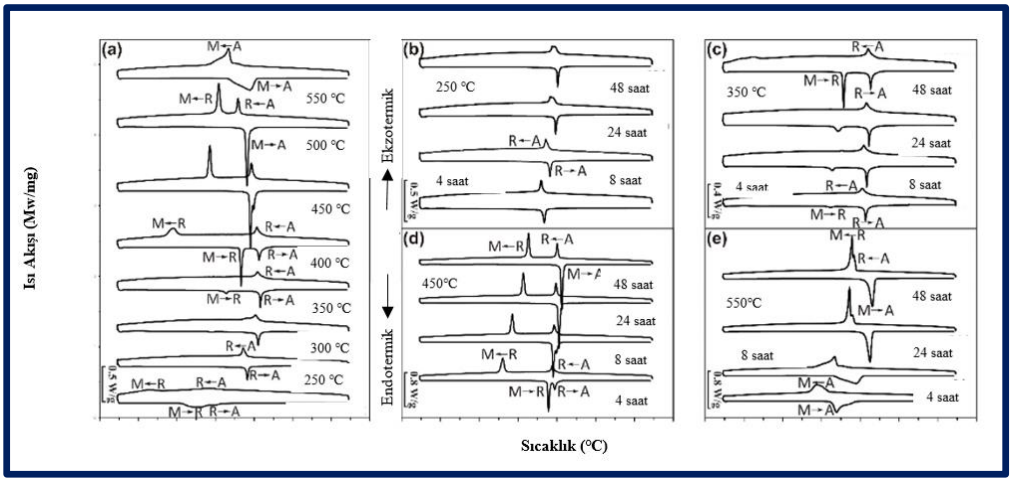
Deney numunelerinin TEM görüntülerinde yaşlandırma ısıl işlemi sonucu oluşan R fazının çökelti/matris ara yüzeylerinde çekirdeklendiği ve buradan matrise doğru sürekli büyüdüğünü gözlemlemişlerdir. Buna karşılık martenzit fazı olan B19'un, tüm çökelti/matris ara yüzeylerinde çekirdeklenmediğini, bir çökelti/matris ara yüzünden başlayan ani B19' büyümesi şeklinde oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu büyümenin B19' dışarıdan gözlemlenen altındaki alana doğru büyüdüğünü tespit etmişlerdir. R fazı ve B19' fazlarının çekirdeklenmesi ve büyümesi arasındaki bu fark, R fazının küçük bir çekirdeklenme bariyerine sahip olduğu, B19' fazının oluşumunun ise daha zor ve önemli bir aşırı soğutma gerektiğini bildirmişlerdir. Aynı zamanda deney numunelerine yapılan yaşlandırma ısıl işleminin parametrelerin değişimi ile çok aşamalı bir dönüşüm gözlemlemişlerdir. Yeterince yoğun yaşlandırma işlemlerinden sonra (4 saat 550 °C'de yaşlandırmadan sonra başlayarak) Ni bakımından zengin NiTi tek kristaller, yüksek sıcaklık fazından soğutma üzerine üç aşamalı martenzitik dönüşümler gösterdiğini tespit etmişlerdir [43].

Dönüşüm davranışını açıklayan diğer bir çalışma ise Zheng ve arkadaşlarının nikelce zengin NiTi alaşımına yaşlandırma ısıl işlemi uygulandığı deneysel çalışmadır. Bu çalışmada Ti0.9

at. %Ni alaşımına sahip süperelastik teli 800 °C'de 1 saat vakum ortamında çözündürmüş, ardından su ile soğutmuştur.

Çözündürülmüş deney numunelerine 200-600 °C arasındaki çeşitli sıcaklıklarda, 16 saate kadar değişen zaman aralıklarında yaşlandırma ısıl işlemi uygulamışlardır. 300 °C'nin altındaki sıcaklıklarda yaşlandırma ile orijinal iki aşamalı dönüşüm gözlemlemişler, 300 ve 540 °C arasındaki sıcaklıklarda yaşlandırmada ise karmaşık çoklu dönüşümler ile sonuçlandırmışlardır. Bu karmaşık dönüşüm davranışları, tane sınırları ile tane içi arasındaki çökelti yapısının heterojenliğine ve uyumlu çökeltilerin kısmi çözünmesinin ve tutarsız çökeltilerin oluşumunun neden olduğu heterojenliğe atfetmişlerdir. 560 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yaşlandırmayla ise tutarlı Ti_3Ni_4'ün tamamen çözünmesini gösteren tek aşamalı bir dönüşümüne yol açtığını belirlemişlerdir [44].

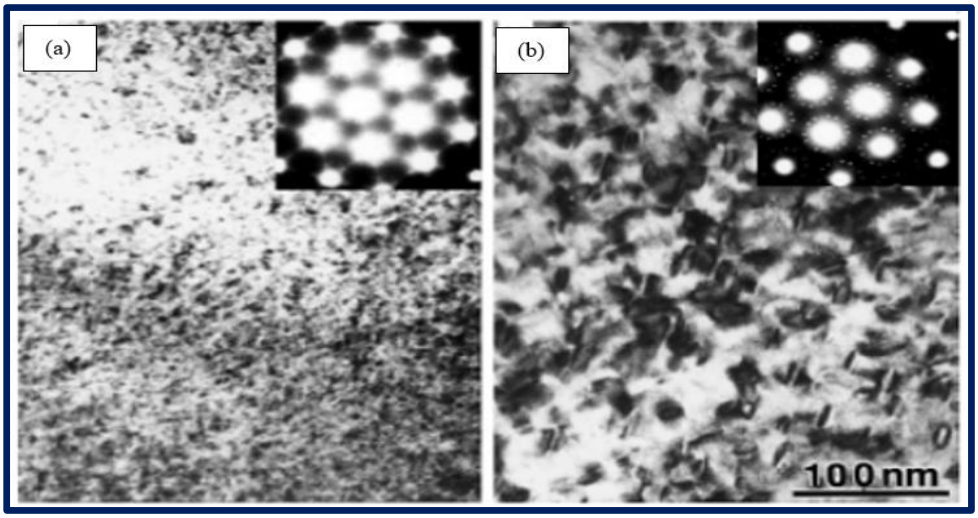
NiTi alaşımlarına yapılan yaşlandırma ısıl işlemi sonucunda malzemenin tane boyutu değişebilir. Malzemenin tane boyutunun yapılan yaşlandırma ısıl işlemi ile olan değişimi belirlemek amacıyla Wang ve arkadaşları Ti 50,8-Ni (% at.) bileşimine sahip teli 30 dakika boyunca 600 °C'de tavlanmış ardından su ile soğutmuşlardır. Tavlanan numuneler 200 ile 550 °C arasındaki sıcaklıklarda 4 ila 48 saat arasında farklı sürelerde argon atmosferinde yaşlandırmış ve ardından oda sıcaklığında suyla soğutmuşlardır. Yaşlandırılmış iri taneli Ni bakımından zengin NiTi alaşımlarında sıklıkla gözlenen çok aşamalı martenzitik dönüşümün küçük taneli numunelerde oluşmadığını bulmuşladır. Elde edilen veriler doğrultusunda küçük taneli numunede, yaşlandırma işleminden sonra homojen bir çökelti dağılımı elde edilebileceğini, bu da çok aşamalı martenzitik dönüşüme neden olduğunu belirtmişlerdir. Deney numunelerine yapılan DSC analizi sonrası elde ettikleri grafikler Şekil 5.2'de verilmektedir [45].



Şekil 5.2. Deney numunelerinin DSC analizi grafikleri [45]

Deney numunelerinin DSC grafikleri incelendiğinde 4 ve 48 saat boyunca farklı sıcaklıklarda yaşlandırma ısıl işlemi sonucunda değişen dönüşüm dizilimleri gözlemlemişlerdir. 350 ve 450 °C'de farklı sürelerde yaşlandırılmış deney numuneleri soğutma sırasında B2 (A ile gösterilmiş) → R→ M dönüşümüne uğramıştır. Yaşlandırma sıcaklığının 550 °C'ye gelmesiyle ise geniş DSC tepe noktaları ve B2→ M dönüşümü göstermişlerdir. Diğer bir ifade ile yaşlandırma sıcaklığının arttırılması çok aşamalı dönüşümden tek aşamalı dönüşüme geçmeye neden olmuştur [45].

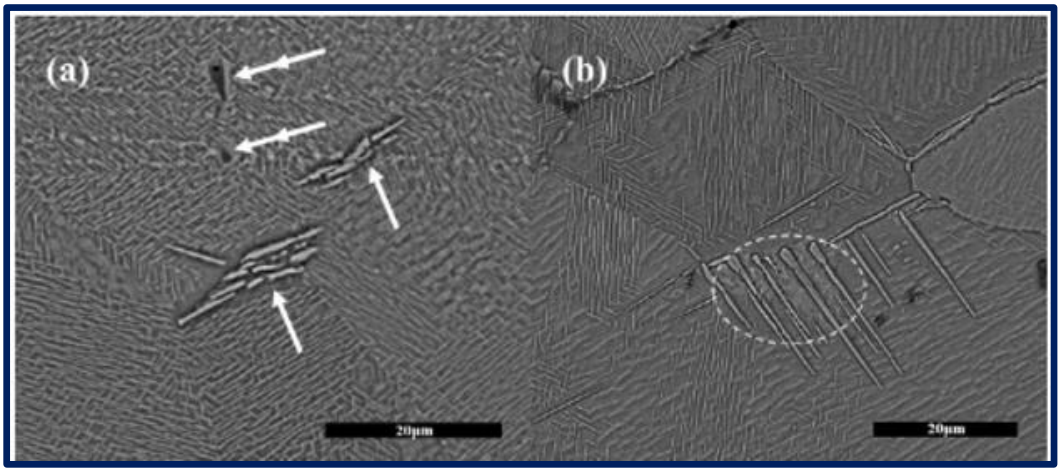
NiTi alaşımlarında çok aşamalı dönüşüm sırasında görülen R fazı ile ilgili benzer bir deneysel çalışmada, Kim ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. NiTi alaşımına sahip ekstrüde edilmiş ardından soğuk çekilmiş 1 mm çapındaki telleri, kuvars cam tüp içerisinde 800 °C'de 1 saat çözündürmüş ardından su ile soğutmuştur. Çözelti işleminden sonra deney numuneleri farklı sıcaklık ve zaman parametrelerinde yaşlandırmışladır. Deney numunelerine uygulanan 200-350 °C sıcaklık aralığında yaşlandırılması, B2'nin iki ayrı aşamasını içeren çok aşamalı bir dönüşüm davranışını tetiklemede etkili olduğunu belirtmişlerdir. Bu sıcaklık aralığında uygulanan yaşlandırma ısıl işlemi sırasında, B2-R fazı dönüşümlerinin görünümüne eşlik eden tutarlı Ti_3Ni_4 çökeltileri matriste oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Çok aşamalı dönüşüm davranışı, bu çökeltilerin oluşumunun neden olduğu hem bileşim hem de iç gerilim alanı açısından matrisin yapısal homojensizliğine atfedilmiştir. Resim 5.2'de deney numunelerinin mikro yapı resimleri verilmektedir [46].



Resim 5.2. Yaşlandırılmış deney numunelerin TEM mikrografları, [111] B2'ye paralel ışın yönü a-) 300 °C'de kısa sürede yaşlandırılmış, b-) 300 °C'de uzun sürede yaşlandırılmış deney numunesinde oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri [46]

Yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmasıyla görülen dönüşüm dizisinde R fazı dönüşümünün eklenmesiyle, martenzitik dönüşüm B2-B19' dan R-B19'a değişmiş, bu değişime eşlik eden dönüşümün kritik sıcaklığı azalırken dönüşümün histerezisi arttığını tespit etmişlerdir. Dönüşüm dizisinin değişmesiyle matrisin mekanik özelliklerindeki artışın Ti_3Ni_4 çökeltilerinin morfolojisinin değişimi ile ilgili olduğunu belirtmişlerdir [46].

R fazı oluşumunda son derece önemli olan Ti_3Ni_4 çökeltileri ile ilgili yapılan bir deneysel çalışmada, Kuang ve arkadaşları 2 mm kalınlığındaki NiTi levhalar 900 °C'de 1 saat çözündürmüş, ardından su ile soğutulmuşlardır. Deney numuneleri çözeltiye alındıktan sonra 550 ve 600 °C'de kuvars cam tüp içerisinde farklı sürelerde yaşlandırmışlardır. Resim 5.3'de deney numunelerinin SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerinde tane sınırları etrafında küçük hacimli plakaya benzer görünüme sahip Ti_2Ni_3 çökeltilerini gözlemlemişlerdir. B2 matris büyük miktarda merceksi Ti_3Ni_4 çökeltileri ile dolu olduğunu ve bu çökeltilerin Ti_2Ni_3 çökeltileri etrafında tükenme bölgeleri bıraktığını belirtmişlerdir. Artan yaşlandırma süresi ile Ti_3Ni_4 ve Ti_2Ni_3 çökeltilerinin de büyüdüğü mikro yapı görüntülerinden söylenebilmektedir [47].



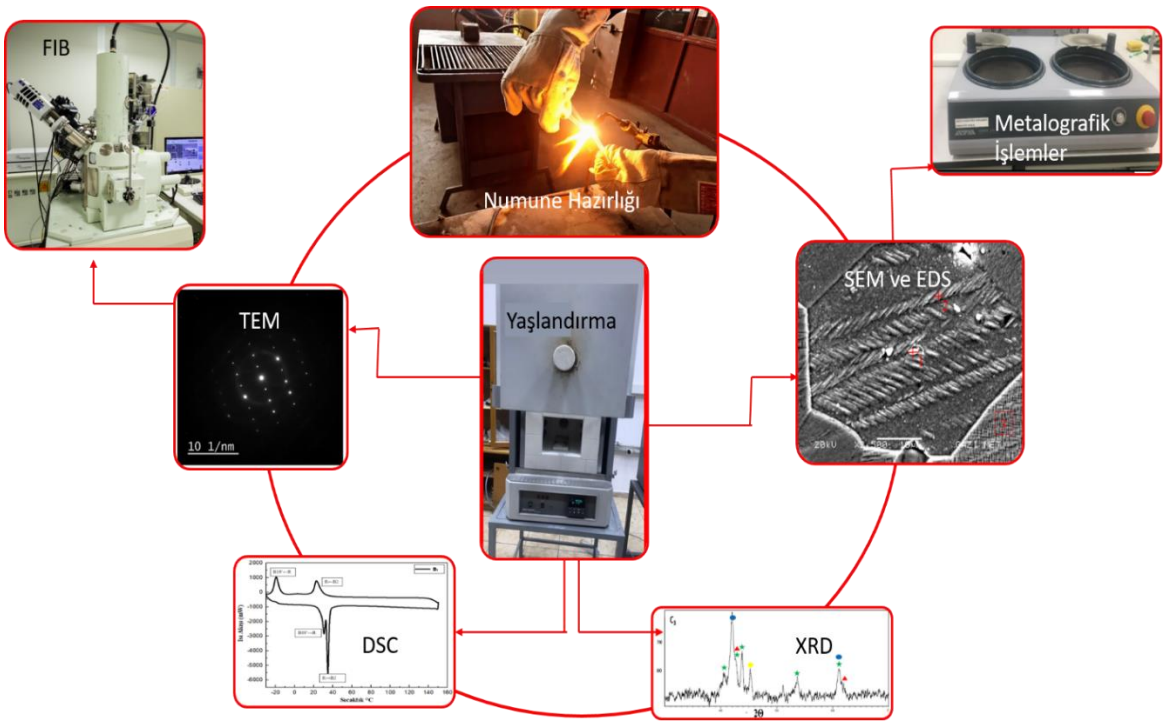
Resim 5.3. 600 °C'de yaşlandırılmış deney numunelerinin SEM görüntüleri [47]

Aynı zamanda deneysel sonuçlarında; 600 °C ve 550 °C'de yaşlandırılmış numunelerin dönüşüm sıcaklığı gelişiminin sırasıyla üç ve iki periyoda ayrılabileceğini söylemişlerdir. Birinci periyotta deney numunelerinde oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri homojen olarak dağıldığı ve Ti_3Ni_4 çökeltileri çevresinde koherent ara yüzün varlığına bağlı olarak R fazlı/fazsız B2-R-M1 veya B2-M1 dönüşümleri gösterdiğini belirtmişlerdir.

İkinci periyotta ise yaşlandırılan deney numunelerinde Ti_3Ni_4 ve Ti_2Ni_3 çökeltileri bir arada bulunduğu ve B2-M2'yi indüklemek için Ti_2Ni_3 plakalarının çevresinde Ti_3Ni_4 çökeltilerinin tükenme bölgeleri oluştuğunu belirlemişlerdir. Son periyotta sadece Ti_2Ni_3 çökeltileri ve B2-M2 gözlemlemişlerdir. B2-R-B19' dönüşümü 550 °C'de yaşlandırılan deney numunelerde meydana geldiği, ancak 600°C'de yaşlandırılan deney numunelerinde oluşmadığını tespit etmişlerdir. Bu özellik, 550 C'deki numunelerdeki Ti_3Ni_4 çökeltilerinin etraflarında tutarlı bir stres alanına sahip olduğunu ve bu durumun çalışma sırasında R-fazı dönüşümünü indüklediğini belirtmişlerdir [47].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada yapılan deneysel işlemlerin Şekil 6.1'de şematik olarak özeti verilmiştir. Deney numunelerine yapılan yaşlandırma ısıl işlemlerinin, optimum sıcaklık ve süresinin belirlenmesi ana hedef olmuştur.



Şekil 6.1. Yapılan deney çalışmalarının akış diyagramı

6.1. Numunelerin Hazırlanması

Deney çalışmasında kullanılmak üzere Kellogg's Research Labs firmasından %55,75 Ni-Ti (%ağırlıkça) alaşımına sahip 1 mm çaplı şekil hafızalı tel temin edilmiştir. Aşağıdaki çizelgede temin edilen telin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 6.1. Deneysel çalışmalarında kullanılan NiTi şekil hafızalı telin özellikleri

Kimyasal Kompozisyon (%ağırlıkça)	%55,75 Ni-Ti
Dönüşüm Sıcaklığı	35 ℃
Mekanik Özellikleri	Soğuk Hadde ile Üretilmiş, 785 MPa Çekme Dayanımına Sahip
Boyutsal Özellikleri	1 mm çapında 155 cm uzunluğunda

1 mm çaplı şekil hafızalı telden her biri 5 cm uzunluğuna sahip olacak şekilde, 11 adet eşit boyutta deney numunesi kesilmiştir. Kesilen numuneler, oksitlenmeyi önlemek amacıyla quartz cam tüp içerisine yerleştirilmiştir. Quartz cam tüplerin içerisine konulan numunelerin açık olan bölgesi kaynak üfleci yardımıyla kapatılmıştır. Resim 6.1'de quartz cam tüp içerisine yerleştirilen numunelerin hazırlanışı gösterilmiştir. Her bir deney numunesi bu yöntem ile cam tüp içerisine yerleştirilmiş, açık olan bölge sıcaklığın etkisi ile kapatılmıştır.

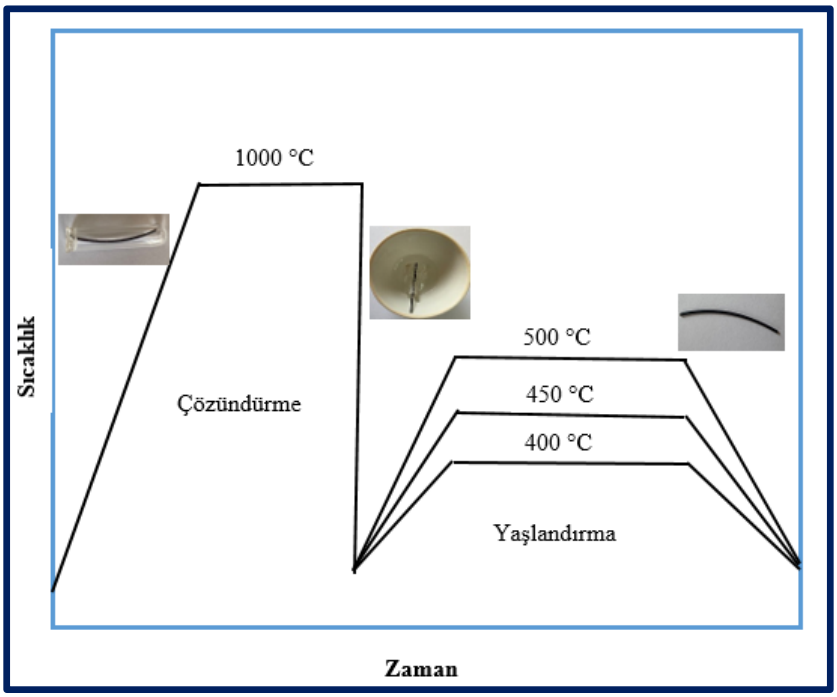


Resim 6.1. Quartz cam tüplere deney numunelerinin yerleştirilmesi

6.2. NiTi Numunelere Çözündürme ve Yaşlandırma Isıl İşlemi Uygulanması

Quartz cam tüpler içerisine alınan deney numuneleri, homojen bir yapı elde etmek amacıyla çözündürme ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Deney numuneleri SFL (sc 1206 model) marka, kamara tip yatay yüksek sıcaklık fırınında 1000 °C sıcaklıkta 1 saat sürede bekletilmiş akabinde su ile ani olarak soğutulmuştur.

Daha sonra çözündürülen deney numunelerine literatürden edinilen bilgiler doğrultusunda belirlenen, farklı süre ve sıcaklıklarda yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmıştır. Şekil 6.1'de deney numunelerine uygulanan ısıl işlemler özetlenerek, şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 6.2. Deney numunelerine uygulanan ısıl işlemlerin şematik gösterimi

Numunelerin farklı yaşlandırma parametrelerinde yaşlandırılması ile oluşan mikro yapı ve dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek amacıyla, deney numuneleri 400, 450 ve 500 °C'de yaşlandırılmıştır. Deney numunelerine uygulanan ısıl işlemlerin sıcaklık ve sürelere ilişkin değerler Çizelge 6.2'de verilmiştir. Yaşlandırma ısıl işlemi akabinde numuneler oda sıcaklığında soğutulmuştur. Aynı zamanda R ile adlandırılan deney numunelerine yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmadan, 1000 °C sıcaklıkta 1 saat sürede bekletilerek, fırında soğutulmuştur.

Çizelge 6.2. Deney numunelerine uygulanan ısıl işlemlerin parametreleri

Numune	Isıl İşlem Sıcaklığı ve Süresi	Soğutma Ortamı	Yaşlandırma Sıcaklığı	Yaşlandırma Süresi	Soğutma Ortamı
R	1000°C, 1 saat	Fırında Soğutma	-	-	-
A_1	1000°C, 1 saat	Suda Soğutma	400°C	4 saat	Oda sıcaklığı
A_2	1000°C, 1 saat	Suda Soğutma	400°C	8 saat	Oda sıcaklığı
A_3	1000°C, 1 saat	Suda Soğutma	400°C	12 saat	Oda sıcaklığı
B_1	1000°C, 1 saat	Suda Soğutma	450°C	4 saat	Oda sıcaklığı
B_2	1000°C, 1 saat	Suda Soğutma	450°C	8 saat	Oda sıcaklığı
B_3	1000°C, 1 saat	Suda Soğutma	450°C	12 saat	Oda sıcaklığı
C_1	1000°C, 1 saat	Suda Soğutma	500°C	4 saat	Oda sıcaklığı
C_2	1000°C, 1 saat	Suda Soğutma	500°C	8 saat	Oda sıcaklığı
C_3	1000°C, 1 saat	Suda Soğutma	500°C	12 saat	Oda sıcaklığı

6.3. Metalografik İşlemler

NiTi alaşımına sahip deney numunelerine, uygulanan termal işlemlerin mikro yapıya olan etkilerinin incelenebilmesi amacıyla, numunelere metalografik işlemler uygulanmıştır. Deney numuneleri bakalite gömülüp, sırasıyla zımparalama parlatma ve dağlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Resim 6.2'de görülen ATA Saphir 330 marka cihazla sırasıyla 600, 800, 1200 numaralı zımparalar ile zımparalanmıştır. Zımparalanan numunelerin yüzeyleri alkolle temizlenip kurutulmuştur.

Deney numunelerinin yüzey gerilimini azaltarak mikro yapılarının ortaya çıkmasını sağlamak amacıyla sırasıyla 9-3-1 µ keçe ve solüsyonlar kullanılarak numuneler parlatılmıştır. Parlatma işlemi numunelerin mikro yapıları çıkana kadar devam etmiştir. Parlatma işleminin ardından tane sınırlarını gözlemleyebilmek amacıyla hacimce 1:5:20 oranlarında HF-HNO_3-H_2O karışımından oluşan dağlama çözeltisi ile numuneler dağlanmıştır. (Numune türüne bağlı olarak dağlama süresi 15-30s arasında değişmektedir.)



Resim 6.2. Metalografik işlemlerde kullanılan zımparalama ve parlatma cihazı

6.4. SEM ve EDS Analizi

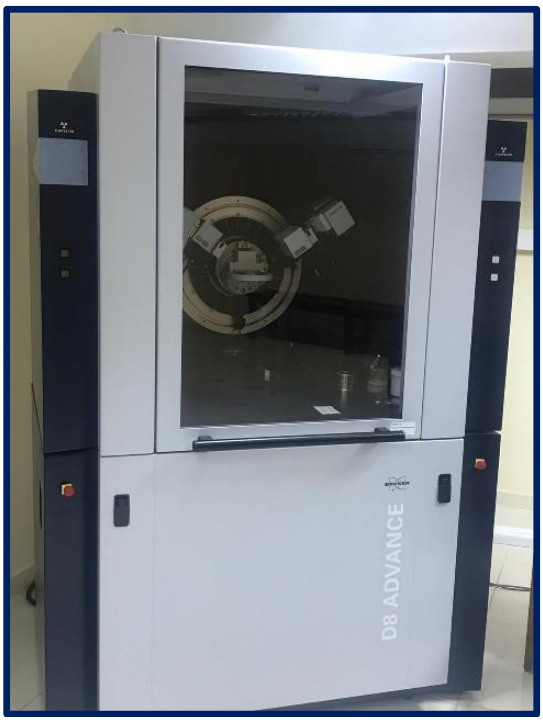
Deney numunelerinin mikro yapı analizi ve uygulanan termal işlemler sonucu oluşan çökeltilerin görüntülenebilmesi amacıyla Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan SEM laboratuvarında, Resim 6.3'de görülen JEOLJSM-6060LV marka taramalı elektron mikroskobu ile incelemeler yapılmıştır. Aynı zamanda SEM cihazına bağlı olan EDS cihazında deney numunelerinin nokta ve bölgesel elementel analizleri yapılarak, bileşimleri hakkında bilgi elde edilmiştir.



Resim 6.3. SEM ve EDS cihazı

6.5. XRD Analizi

Deney numunelerine uygulanan ısıl işlemler sonucu oluşan fazların tespiti için Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan ve Resim 6.4'de gösterilen Bruker Marka D8 Advanced marka cihazda CuKα Prob kullanılarak λ=1.5406 ve tarama hızı 5 °/dak parametrelerinde XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Tel numuneler metalografik olarak hazırlandıktan sonra X-ışınları analizi yapılmıştır [5,6].



Resim 6.4. Bruker D8 Advanced XRD cihazı

6.6. DSC Analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı numunenin diğer referans numuneye göre ısıtma ve soğutma sırasında soğrulan ve serbest bırakılan enerji miktarını ölçer. Malzemenin ergime sıcaklığı, reaksiyon enerjisi ve sıcaklığı, gizli ısısı, dönüşüm sıcaklığı gibi temel özelliklerinin belirlenmesinde DSC analizi kullanılan bir yöntemdir. Şekil hafızalı alaşımlarda dönüşüm sıcaklıklarını belirlemede yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Deney esnasında numunenin belirlenmesi istenen özelliklere göre argon, hava, nitrojen, oksijen ya da vakum gibi atmosferler tercih edilebilir [3].

Deney Numuneleri Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Hitachi marka DSC7020 model cihazda 10 °C/dak ısıtma/soğutma hızında analiz edilmiştir. (Resim 6.5.) Yapılan DSC analizinde sıcaklık tarama aralığı olarak -20+150 °C arası olarak belirlenmiştir.



Resim 6.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı

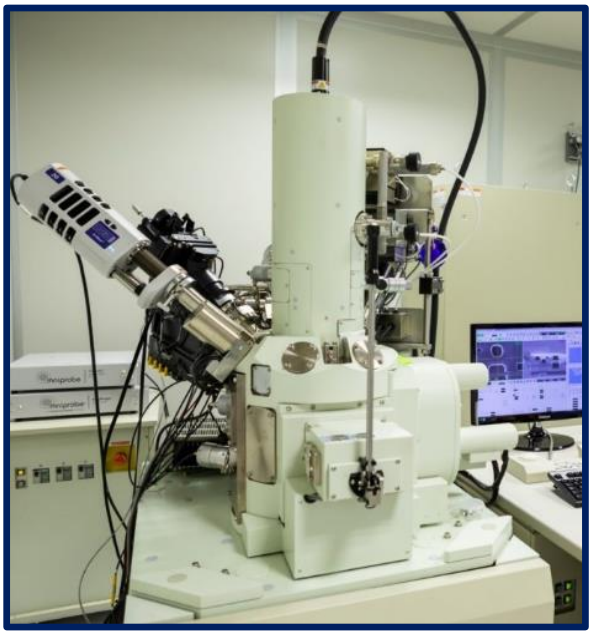
6.7. FIB Analizi

TEM (Geçirimli elektron mikroskobu) analizi için numune hazırlama işlemi FIB cihazında gerçekleştirilmiştir. Genellikle Odaklanmış İyon Işını (FIB) ve SEM cihazında, "çift ışın" veya "çok ışın" sistemleri olarak adlandırılan tek bir platformda bir arada bulunur ve dolayısıyla iyon ve elektron işleme/görüntüleme aynı anda yapılabilir.

Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (SUNUM) bünyesinde bulunan FIB-SEM cihazı ile odaklanmış iyon ve elektronları kullanılarak, TEM analizi yapılacak olan numunenin nanometrik seviyelerde (100 nm ve altı) istenilen bölgelerinden kesilmiş ve bu kesilen lameller daha sonra uygun aparatlarla TEM gridi üzerine alınarak, TEM incelemeleri için uygun hale getirilmiştir.

Resim 6.6'da görülen SUNUM Elektron Mikroskopi ve Spektroskopi Laboratuvarında bulunan, Ga-FIB kolonu, FEG-SEM kolonu, JEOL Carbon GIS sistemi, Omniprobe 300

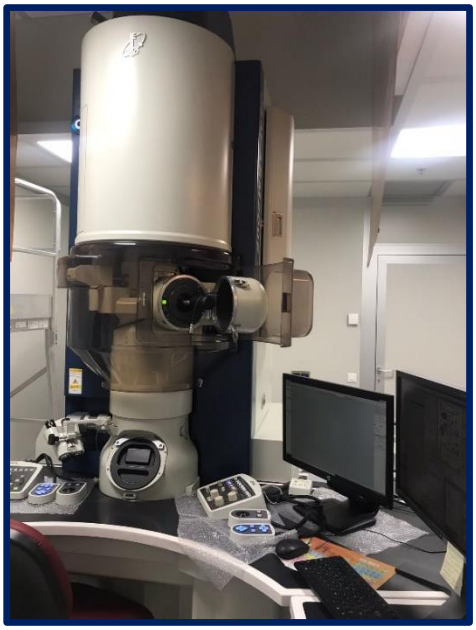
Micromanipulator, Oxford X-MaxN EDS sistemleri donatılmış bir JEOL JIB 4601F MultiBeam Platformu ile deney numunelerine öncelikle platin kaplama yapıldıktan sonra 52° tilt edilerek Ga+ iyon demeti ile kesilmiştir. Kesim için kullanılan enerji 30kV olarak seçilmiş, gönderilen akım ise 27pA olarak belirlenmiştir.



Resim 6.6. JEOL JIB-4601F MultiBeam FIB-SEM cihazı

6.8. TEM Analizi

TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) ile yüksek büyütmelerde görüntülemek, kristal yapılarını tayin etmek ve kimyasal bileşimleri analiz etmek mümkündür. Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (SUNUM) bünyesinde bulunan JEOL JEM-ARM200CFEG UHR-TEM cihazı ile deney numunelerinin mikro yapısal incelemesi ve kristal yapıları belirlenmiştir. (Resim 6.7.)



Resim 6.7. JEOL JEM-ARM200CFEG UHR-TEM cihazı

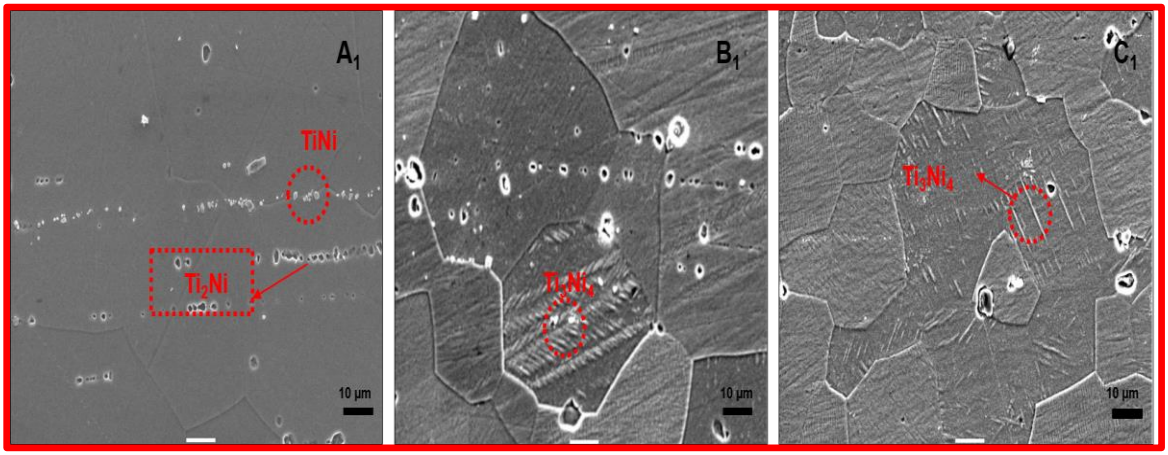
Alınan seçilmiş alan elektron difraksiyon (SAED) yöntemi ile de atomların noktasal konumları belirlenerek atomların ve atom düzlemlerinin yapısı belirlenmiştir. Aynı zamanda UHR-TEM cihazında bulunan EDS, Gatan Quantum GIF ve Dijital CCD Kamera ile deney numunesinin seçili alanda haritası alınarak, EDS analizi gerçekleştirilmiştir.

7. BULGULAR ve TARTIŞMA

7.1. SEM ve EDS Analizi Sonuçları

NiTi alaşımlarında şekil hafıza ve süperelastiklik özellikleri mikro yapıyı yalnızca çeşitli yaşlandırma parametrelerinin kontrolüyle elde edilebilir. Bu tez çalışmasında Ni bakımından zengin NiTi şekil hafızlı alaşımın yaşlandırma ısıl işlemi öncesi ve sonrası oluşan mikro yapının martenzitik dönüşümlerin termal özellikleri üzerindeki etkisini incelemek hedeflenmiştir. Bu amaçla NiTi alaşımına sahip deney numunelerinin herhangi bir ısıl işlem uygulamadan ve çözeltiye alındıktan sonra yaşlandırılmasıyla faz dönüşüm özelliklerinde değişiklikler irdelenmiştir.

A_1, B_1 ve C_1 kodu ile gösterilen çözündündürme işleminin sonra sırasıyla 400, 450 ve 500 °C'de 4 saat süre ile yaşlandırılan NiTi tel deney numunelerinin Resim 7.1'de SEM görüntüleri verilmektedir. Deney numunelerinin mikro yapı görüntülerinde yaşlandırma sıcaklığının artışı ile beraber, 450 °C'de ortalama tane boyutu azalırken, yaşlandırma sıcaklığının 500 °C'ye gelmesiyle ise ortalama tane boyutunun arttığı gözlemlenmiştir.



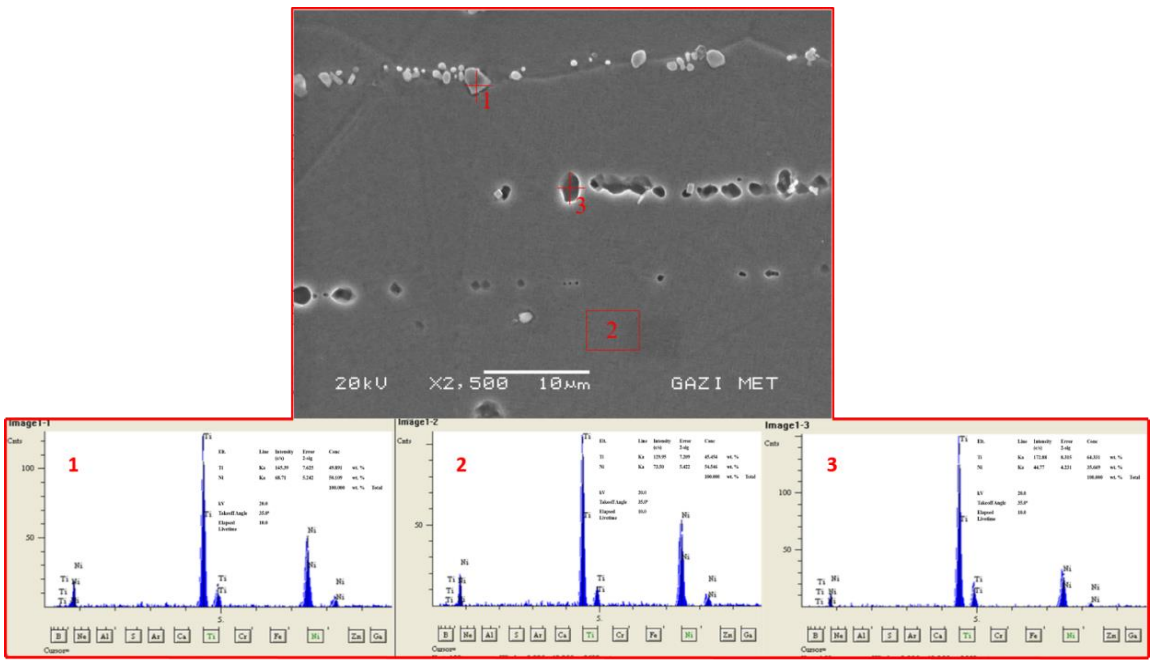
Resim 7.1. Çözündürme ısıl işleminden sonra farklı sıcaklıklarda 4 saat yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmış deney numunelerin SEM görüntüleri;
4 saat; 400 °C (A_1), 450 °C (B_1), 500 °C (C_1)

400 °C'de 4 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinin (A_1), tane sınırlarına yakın bölgelerde çökeltilerin oluşumu gözlemlenirken, 450 °C'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesinde (B_1) çökeltilerin oluşumu tane içerisinde yoğunluk göstermiştir.

Aynı zamanda yaşlandırma sıcaklığının artması ile çökeltilerin hacimsel olarak arttığı belirlenmiştir. 4 saat yaşlandırılan deney numunelerinde yaşlandırma sıcaklığının artarak 500 °C'ye çıkarılması sonucunda ise oluşan çökeltilerin miktarı azalmıştır.

Ni bakımından zengin NiTi alaşımlarında uygulanan ısıl işlemler Ti_3Ni_4, Ti_2Ni_3, $TiNi_3$ farklı fazların çökelmesine yol açabilir. NiTi alaşımlarında çökelen ikincil fazların, NiTi alaşımının faz dönüşümünü, şekil hafıza özelliğini ve süperelastiklik özelliği doğrudan etkilediği bilinmektedir. NiTi alaşımlarının ara sıcaklıklarda yaşlandırılmasıyla, yarı kararlı Ti_3Ni_4 çökeltileri oluşur. Oluşan Ti_3Ni_4 merceksi bir şekile ve eşkenar dörtgen yapıya sahiptir [2].

450 °C ve 500 °C'de 4 saat yaşlandırılan deney numunelerinde (B_1, C_1) tanenin iç bölgelerinde yer yer gözüken farklı yönelimlere sahip Ti_3Ni_4 çökeltileri oluştuğu görülmüştür. Oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri B_1 ile adlandırılan deney numunesinde, son derece az miktarda olup, ince yapıdadır. 4 saat yaşlandırılan deney numunelerinde yaşlandırma sıcaklığının artarak 500 °C'ye gelmesi (C_1) ile, oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin kalınlıkları artmıştır. Şekil 7.1'de çözündürme işleminin akabinde 400 °C'de 4 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinin (A_1) SEM görüntüsü ve EDS analizleri verilmiştir.

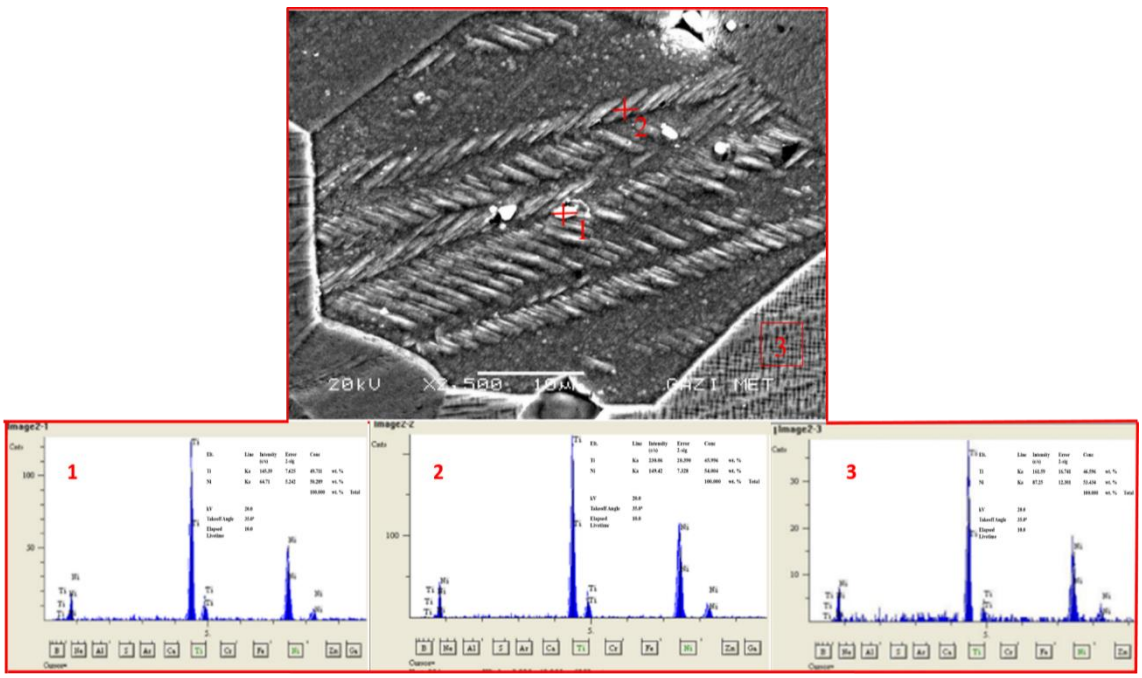


Şekil 7.1. 400 °C'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesinin (A_1) SEM görüntüsü ve EDS analizleri

Yapılan EDS analizine göre; mikro yapı görüntüsünde 1 ile gösterilen noktasal analizde NiTi fazına rastlanmıştır. Oluşan NiTi çökeltileri küresel şekile sahip olup, soğuk deformasyon ile çekilen telin haddeleme yönü boyunca uzanmaktadır.

Deney numunesinde koyu gri gözüken 3 numaralı noktasal analizde ise titanyumca zengin çökeltiler elde edilmiştir. Ti_2Ni fazı NiTi alaşımlarında sıklıkla ortaya çıkmaktadır [48]. Bu partiküllerinin varlığı NiTi matrisindeki Ti konsantrasyonunun azalmasına yol açtığı söylenebilir. Buna paralel olarak deney numunesinin matrisi olan 2 ile gösterilen bölgenin nikelce zengin olduğu yapılan EDS analizinde belirlenmiştir. A_1 ile adlandırılan deney numunesinde, şekil hafıza etkisinde önemli rol oynayan Ti_3Ni_4 çökeltileri belirgin değildir. Ti_3Ni_4 çökeltilerinin boyutunun küçük olmasından kaynaklı mikro yapıda bir değişiklik tespit edilememiştir. Benzer şekilde Adharapurapu yapmış olduğu çalışmada; 60 NiTi (% ağırlıkça) alaşımına sahip deney numunelerini yaklaşık 400-450 °C arasında çeşitli sürelerde yaşlandırmış, ara sıcaklıklarda yaşlandırılan deney numunelerinin mikro yapı resimlerinde Ti_3Ni_4 çökeltilerini oldukça az miktarda gözlemlemiştir [2].

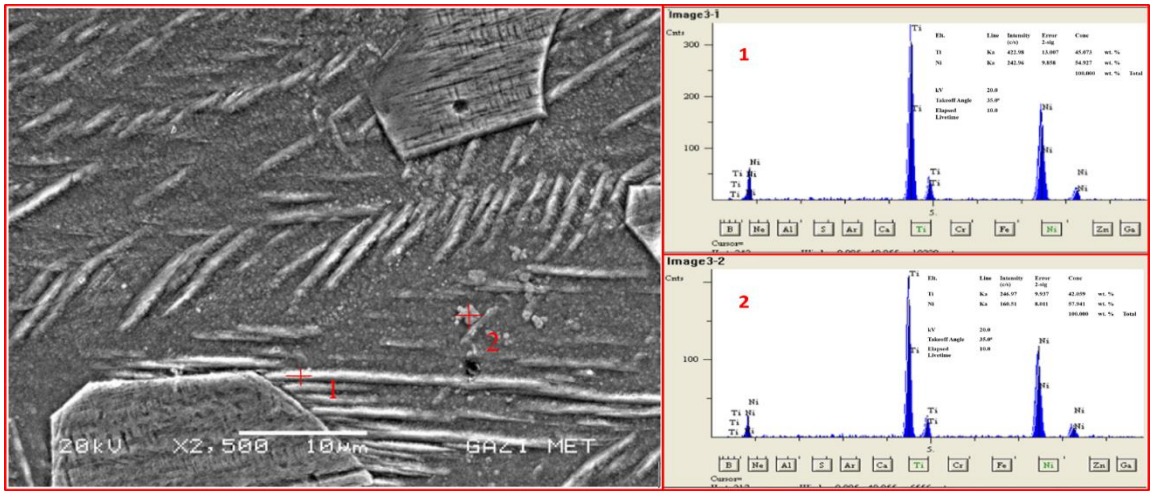
Şekil 7.2'de ise çözündürme işleminden sonra 450 °C'de 4 saat süre ile yaşlandırılan (B_1) deney numunesinin SEM görüntüsü ve EDS analizleri verilmiştir.



Şekil 7.2. 450 °C'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesinin (B_1) SEM görüntüsü ve EDS analizleri

Yapılan EDS analizlerine göre, 1 ile gösterilen beyaz bölgelerde NiTi fazı görülmüştür. 400 °C'de 4 saat yaşlandırılan A_1 deney numunesinde gözüken NiTi partiküllerine oranla daha az olduğu söylenebilir. Aynı zamanda A_1 deney numunesine benzer şekilde, B_1 deney numunesinde de Ti_3Ni_4 fazına rastlanmıştır. Mikro yapı resminde 2 ile gösterilen noktasal analizde, Ti_3Ni_4 çökeltilerinin farklı kalınlıklarda ve farklı yönelimlerde oluştuğu görülmektedir. Oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri, A_1 deney numunesinde görülen Ti_3Ni_4 çökeltilerine oranla, boyutlarında artış gösterdiği belirlenmiştir.

Çökeltinin hacimsel fraksiyonu artmış, tane içerisinde konumlandığı mikro yapı resimlerinden söylenebilir. Aynı zamanda mikro yapı resimlerine göre yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla birlikte, Ti_3Ni_4 çökeltilerinin irileştiği gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak ; Kuang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, çözeltiye alınan deney numunelerini 300, 450 ve 600 °C'de 2 saat yaşlandırmış ardından oda sıcaklığında soğutmuştur. Yürütülen deney çalışmasına benzer şekilde, sıcaklığın artmasıyla birlikte Ti_3Ni_4 çökeltilerinin boyutlarının arttığını tespit etmişler, 450 °C'de yaşlandırılan deney numunesinde oluşan ince çökeltilerin B2 matrisi ile uyumlu olduğunu gözlemlemişlerdir. Son olarak yapılan B_1 deney numunesine yapılan EDS analizinde 3 ile gösterilen bölgede ince yapıda oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri görülmektedir. Bu çökeltiler kristalografik olarak farklı yönlerde görünmekte ve tane sınırıları içerisinde kalmıştır [48]. Şekil 7.3'de C_1 ile adlandırılan çözündürme işleminden sonra 500 °C 'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesinin SEM görüntüsü ve EDS analizi görülmektedir.



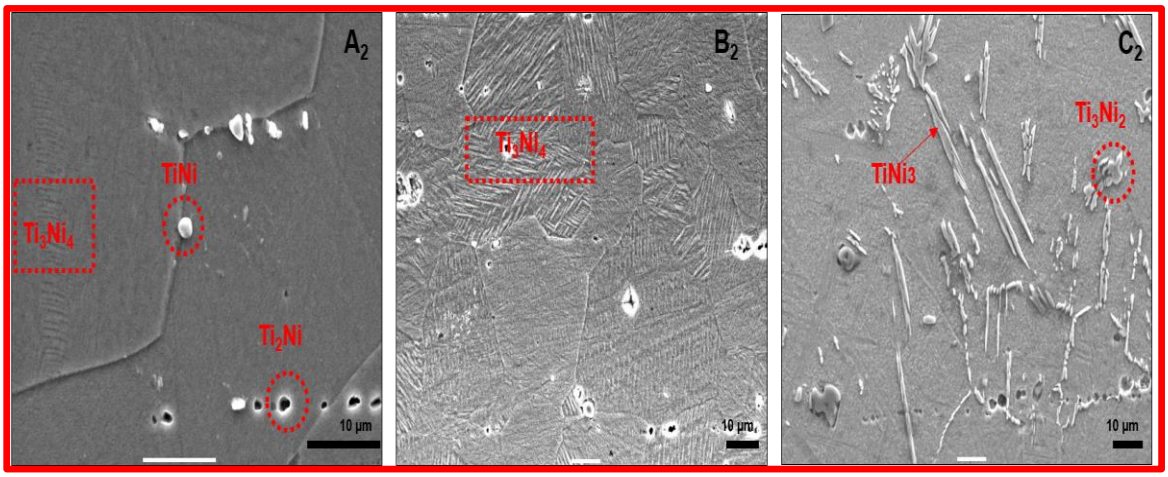
Şekil 7.3. 500 °C'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesinin (C_1) SEM görüntüsü ve EDS analizleri

C_1 deney numunesinin EDS analizleri incelendiğinde, 1 ile gösterilen bölgede Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluştuğu görülmektedir. Oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri 450 °C'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesindeki (B_1) Ti_3Ni_4 çökeltilerine göre, kalınlıkları artmıştır.

Paryab ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada yaşlandırma sıcaklığını 400 °C'den 800 °C'ye kadar artırmış, Ti_3Ni_4 çökeltilerinin düşük sıcaklıkta yaşlandırılan numunelerde çok ince olduğunu ve uzun bir süre veya yüksek sıcaklıkta bu çökeltilerin büyüdüğünü gözlemlemiştir. Oluşan çökeltilerin boyutlarının artmasıyla matris ile uyumlarını kaybettiklerini belirtmişlerdir. Deney çalışmasında da yapılan çalışmaya benzer şekilde 400 °C'de çok ince Ti_3Ni_4 çökeltileri gözlemlenmiş, sıcaklığın arttırılmasıyla bu çökeltilerin boyutlarının arttığı tespit edilmiştir [49].

NiTi alaşımlarında spesifik dönüşüm sıcaklıkları, kimyasal bileşim, çökelti inklüzyonları, deformasyon işleminden kaynaklanan lokalize gerilmeler dahil olmak üzere mikro yapısal değişkenler tarafından yönetilir. Aynı zamanda şekil hafıza özelliği gösteren NiTi alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları bu değişkenlerde meydana gelen küçük değişikliklere karşı çok hassastır. Kimyasal bileşim değişikliği dönüşüm sıcaklıkları üzerinde en büyük etkiye sahip olma eğilimindeyken, lokalize iç gerilemeler dönüşümün büyüklüğünü ve davranışını değiştirme eğilimindedir. Bu nedenle NiTi alaşımlarında yaşlandırma sonrasında meydana gelen mikro yapısal değişiklikler önem arz etmektedir [50].

A_2, B_2 ve C_2 kodu ile gösterilen çözündündürme işleminden sonra sırasıyla 400, 450 ve 500 °C'de 8 saat süre ile yaşlandırılan NiTi alaşımına sahip deney numunelerinin Resim 7.2'de SEM görüntüleri yer almaktadır.



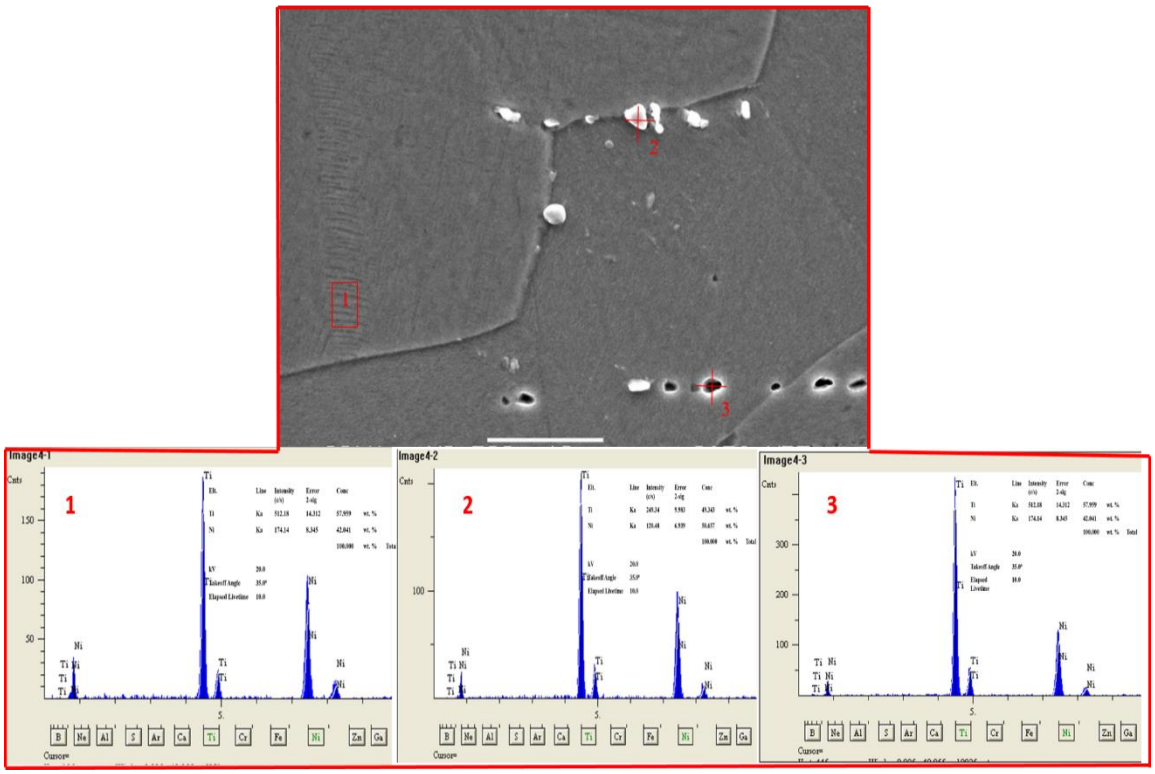
Resim 7.2. Çözündürme ısıl işleminden sonra farklı sıcaklıklarda 8 saat yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmış deney numunelerinin SEM görüntüleri;
8 saat; 400 °C (A_2), 450 °C (B_2), 500 °C (C_2)

Resim 7.2'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde 400 °C'de 8 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinin (A_2), tane sınırlarına yakın bölgelerde çökeltilerin oluşumu gözlemlenirken, 450 °C'de 8 saat yaşlandırılan deney numunesinde (B_2), çökeltilerin oluşumu tane içerisinde yoğunluk göstermiştir. Çökeltilerin tane içersindeki konumları 4 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerine (A_1, B_1) benzerdir. Ek olarak mikro yapı görüntülerinde A_2 ile adlandırılan deney numunesinde, oldukça ince yapıda Ti_3Ni_4 çökeltileri oluştuğu görülmektedir.

Tanelerin iç kısmında oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin yönleri aynı doğrultudadır. B_2 deney numunesinde ise, Ti_3Ni_4 çökeltilerinin tanelerin içlerinde, farklı boyutlara ve yönelimlerde oluştuğu görülmektedir. Matris içerisinde oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri heterojen dağılım göstermiştir.

Yaşlandırma sıcaklığının 500 °C'ye çıkarılması sonucunda, C_2 deney numunesinde Ti_3Ni_4 çökeltilerinin yanı sıra Ti_2Ni_3 ve $TiNi_3$ çökeltileri oluştuğuda mikro yapı görüntülerinde görülmektedir. Nikelce zengin çökeltiler, daha önceki yapılan çalışmalardan, uygulanan ısıl işlemler sonucunda, çökelen ikincil fazların boyutlarına dağılımlarına, yönelimlerine ve matris fazı ile uyumluluklarına bağlı olarak, hem dönüşüm sıcaklığı hemde dönüşüm davranışı değiştirebildiği bilinmektedir [50].

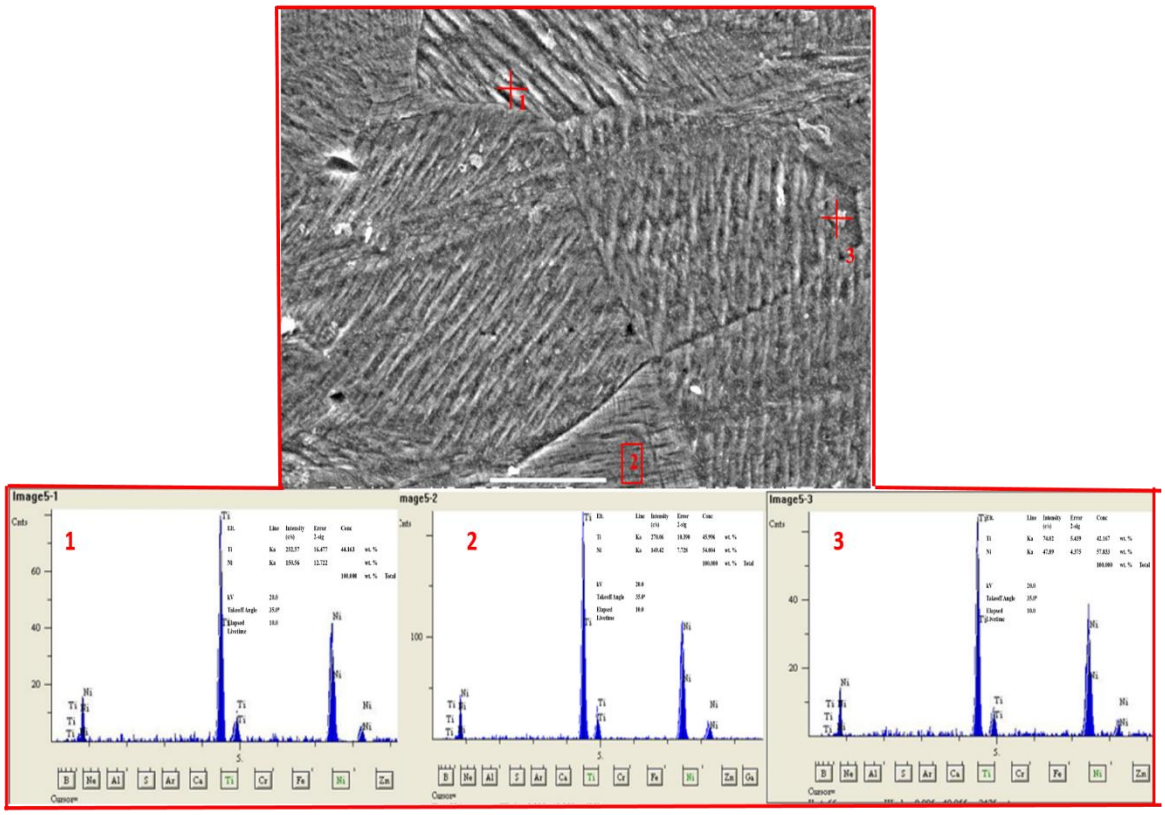
Şekil 7.4'de çözündürme işleminin akabinde 400 °C'de 8 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinin (B_2) SEM görüntüsü ve EDS analizleri verilmiştir. Yapılan EDS analizine Oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin aynı yönde ve oldukça ince yapıda oluştuğu görülmektedir.



Şekil 7.4. 400 °C'de 8 saat yaşlandırılan deney numunesinin (A_2) SEM görüntüsü ve EDS Analizi

Şekil 7.4'de verilen A_2 deney numunesinde koyu gri ile gösterilen 3 numaralı bölgelerde ise Ti'ce zengin Ti_2Ni çökeltilerinin varlığı söz konusudur. Bu durum aynı sıcaklıkta 4 saat yaşlandırılan deney numunesine (A_2) benzerdir. SEM görüntüsünde 2 ile gösterilen bölgede ise NiTi çökeltilerine rastlanmıştır.

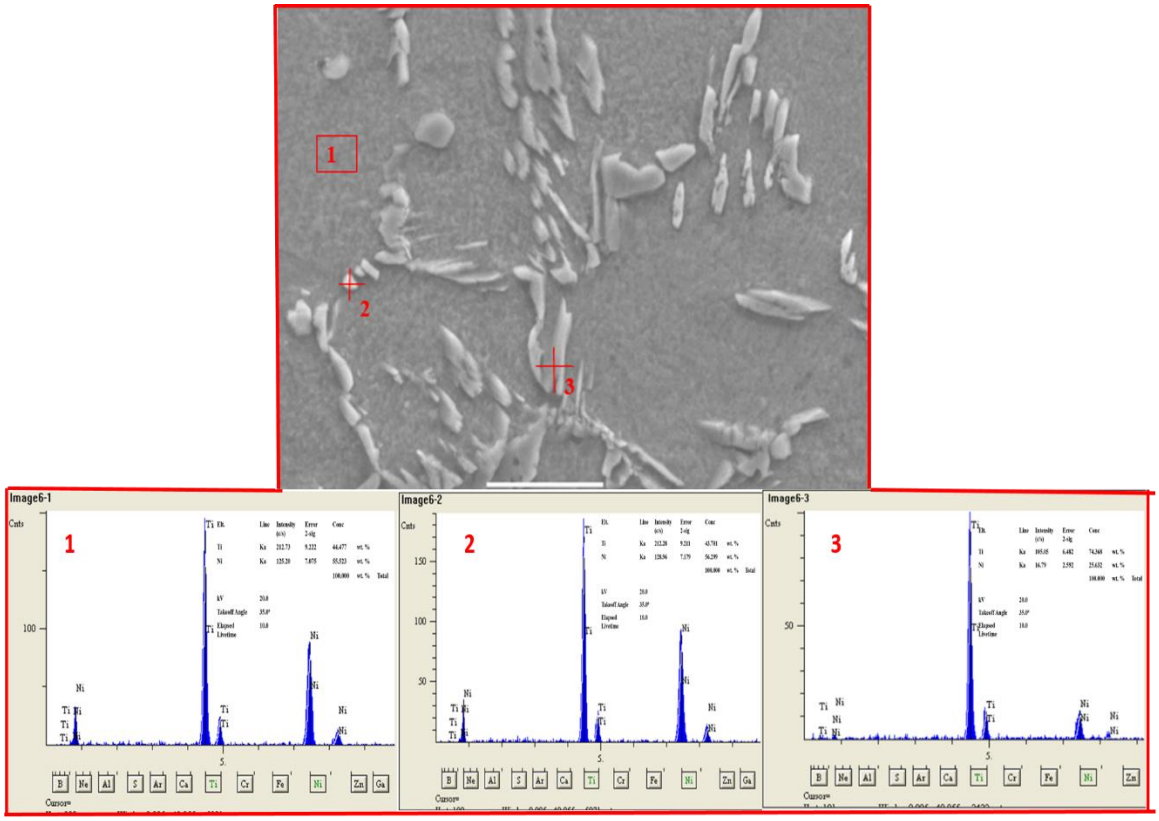
Şekil 7.5'de çözündürme işleminden sonra 450 °C'de 8 saat sürede yaşlandırılan B_2 adlandırılan deney numunesinin SEM görüntüsü ve EDS analizleri verilmiştir. Yapılan EDS analizi incelendiğinde 1 ile gösterilen bölgelerde Ti_3Ni_4 fazına rastlanmıştır. A_2 deney numunesinde gözüken, Ti_3Ni_4 partiküllerine oranla irileştiği söylenebilir.



Şekil 7.5. 450 ℃'de 8 saat yaşlandırılan deney numunesinin (B_2) SEM görüntüsü ve EDS analizleri

Mikro yapıda 2 ile gösterilen bölgede ise diğer tane içlerinde oluşan çökeltilerin kalınlıklarına göre, daha ince yapıda oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri görülmüştür. Bu çökeltilerin boyutlarının farklılığından kaynaklı Ti_3Ni_4 çökeltilerinin heterojen yapı sergilediği düşünülmektedir. B_1 deney numunesine benzer şekilde B_2 deney numunesinde de tane içerisinde oluşan ince Ti_3Ni_4 çökeltilerinin boyutları ve kalınlıkları, artmıştır. Son olarak mikro yapıda oldukça az miktarda 3 ile gösterilen bölgede Ti_2Ni_3 çökeltileri oluşmuştur.

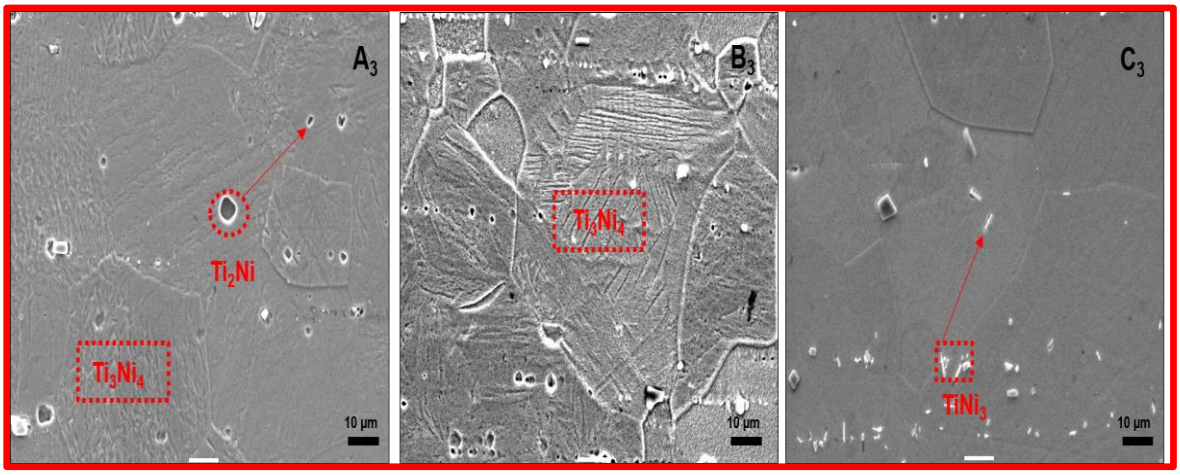
Şekil 7.6 'de C_2 ile adlandırılan çözündürme işleminden sonra 500 ℃'de 8 saat yaşlandırılan deney numunesinin SEM görüntüsü ve EDS analizleri verilmiştir.



Şekil 7.6. 500 °C'de 8 saat yaşlandırılan deney numunesinin (C_2) SEM görüntüsü ve EDS analizi

C_2 deney numunesinin mikro yapı görüntüsünde 1 ile gösterilen matris bölgesinde, Ti_3Ni_4 çökeltileri gözlemlenmiştir. Oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri B_2 deney numunesinden farklı olarak, boyutsal olarak azalmıştır. Bu durum yapıda nikelce zengin, Ti_2Ni_3 ve $TiNi_3$ çökeltilerinin oluşmasına atfedilebilir. Daha önceki yapılan çalışmalarda, ara sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma ısıl işlemleri sonucunda çökelme kinetiğinin $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$ olduğu bilinmektedir. Deney çalışmasından elde edilen verilere uyumlu olarak, Ti_3Ni_4 çökeltilerinin boyutlarında azalma görülürken, Ti_2Ni_3 ve $TiNi_3$ çökeltilerinin boyutlarında artış olduğu söylenebilir. (Şekil 7.6. sırasıyla 2,3) [51,52].

Yaşlandırma Ni bakımından zengin NiTi şekil hafızalı alaşımların mekanik özelliklerini herhangi bir ek mekanik eğitim olmaksızın optimize etmek amacıyla yapılan işlemlerdendir. Yapılan yaşlandırma ısıl işleminin sıcaklığı, süresi ve soğuma hızı çökelme ve dolayısıyla alaşımın şekil hafıza özelliğini etkilemektedir [51,52]. A_3, B_3 ve C_3 kodlu numuneler, çözündündürme işleminin ardından sırasıyla 400, 450 ve 500 °C'de 12 saat yaşlandırılan NiTi tel deney numunelerinin Resim 7.3'de SEM görüntüleri verilmektedir.

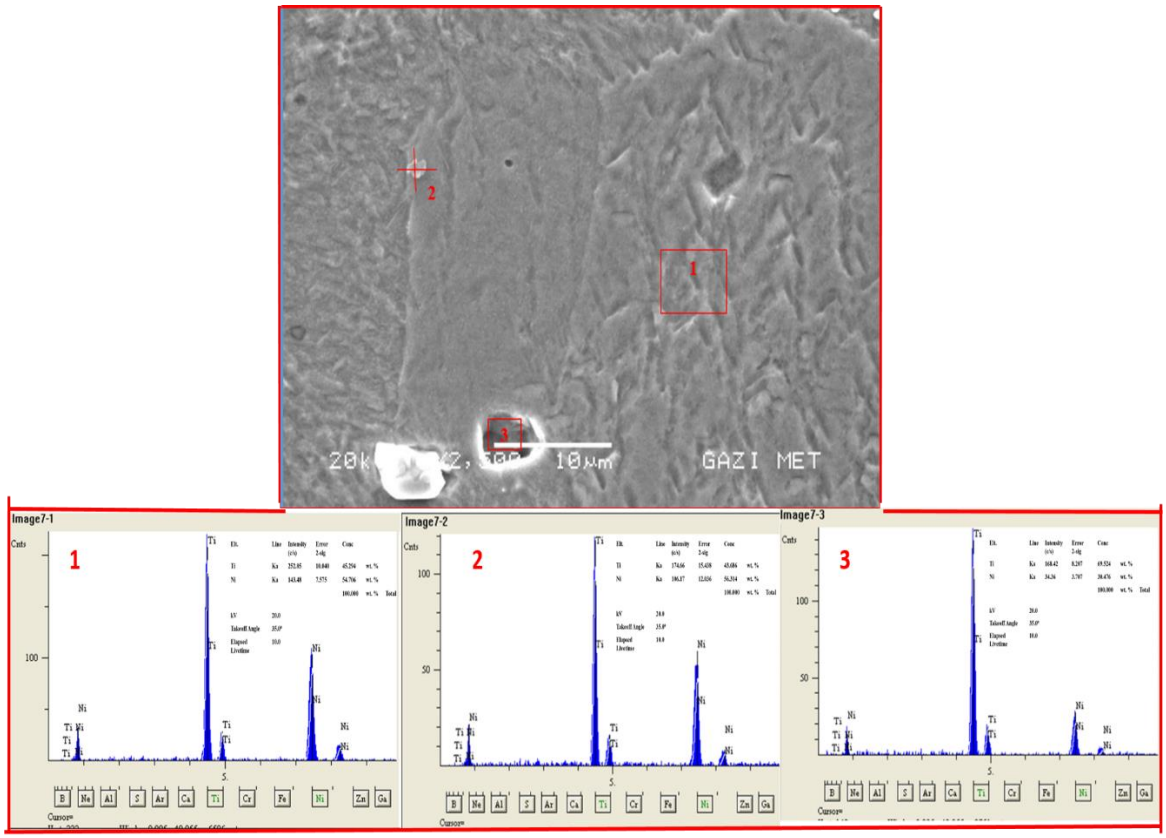


Resim 7.3. Çözündürme ısıl işleminden sonra farklı sıcaklıklarda 12 saat yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmış deney numunelerinin SEM görüntüleri;
12 saat, 400 °C (A_3), 450 °C (B_3), 500 °C (C_3)

Resim 7.3'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde 400 °C ve 450 °C'de 12 saat yaşlandırılan deney numunelerinde (A_3, B_3) tane içlerinde yer yer gözüken farklı yönelimlere sahip Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. 400 °C'de oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri sıcaklığın 450 °C çıkarılması ile irileşmiştir. 12 saat sürede yaşlandırılan deney numunelerinde yaşlandırma sıcaklıkları arttıkça Ti_3Ni_4 çökeltilerinin boyutu da arttığı söylenebilir. Christopher M. ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada 1 mm kalınlığında NiTi levhaları çözündürme işleminden sonra 400-600 °C arasında aynı süre ile yaşlandırmış, yaşlandırma sonrası mikro yapıdaki değişiklikleri SEM mikroskobu ile incelemiştir. Elde ettikleri veriler deney çalışmamıza benzer şekilde yaşlandırma sıcaklığının artması ile oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin boyutlarının arttığını belirtmişlerdir [53].

Şekil 7.7'de ise çözündürme işleminin akabinde 400 °C'de 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinin (A_3) SEM görüntüsü ve EDS analizleri verilmiştir. Yapılan EDS analizi incelendiğinde, tane sınırları daha yüksek Ni içeriğine sahiptir. Bu durum tane sınırları çökelti ve ana faz arasındaki ara yüzey enerjisini azaltarak, çekirdeklenmeyi enerjisel olarak

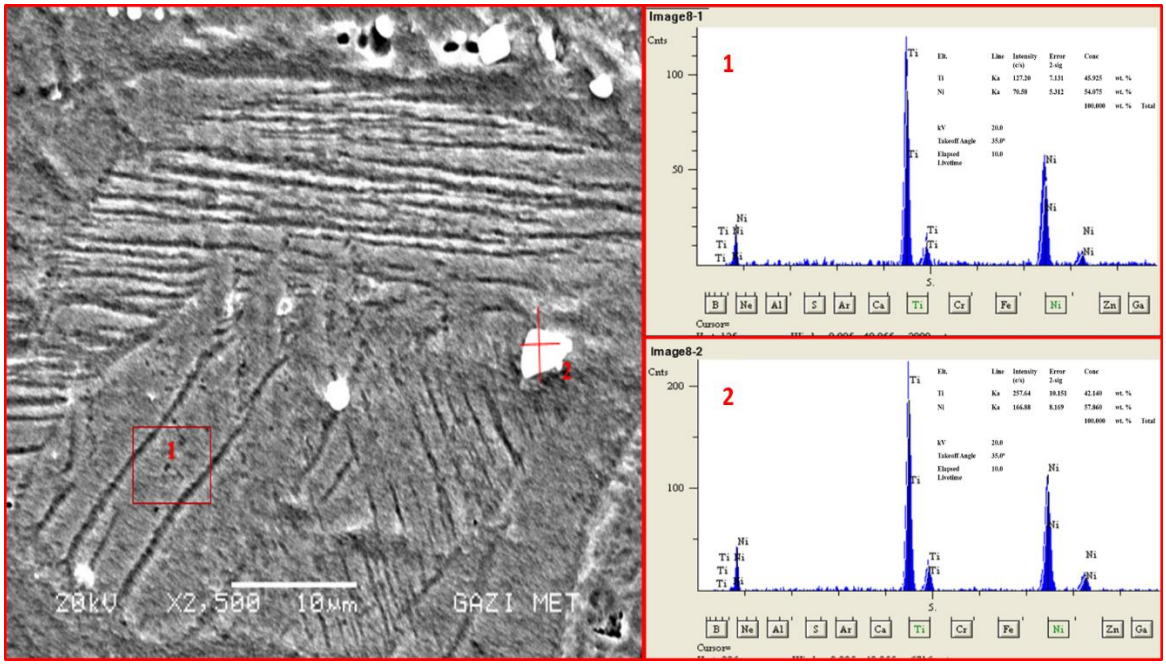
desteklenmesi ile yorumlanabilir. Önce oluşan çökeltilerin tutarlı gerilim alanları tane sınırlarından belirli mesafede daha az sıklıkla oluşan ve bu sayede daha büyük boyutlara ulaşan diğer çökeltilerin çekirdeklenmesine yardımcı olur [54].



Şekil 7.7. 400 °C'de 12 saat yaşlandırılan deney numunesinin (A_3) SEM görüntüsü ve EDS analizi

Yapılan EDS analizine göre; mikro yapı görüntüsünde 1 ile gösterilen bölgesel analizde Ti_3Ni_4 çökeltilerine rastlanmıştır. Bu çökeltilerin tane sınırlarında farklı yönelimlerde oluştuğu tespit edilmiştir. Oluşan Ti_3Ni_4 ün çökeltilerinin tane sınırlarına çökelmesi temelinde tane sınırlarıyla ilişkili kısa mesafeli gerilim alanlarının da dikkate alınması gerekmektedir [54]. Deney numunesinde koyu gri ile gösterilen 3 ile gösterilen noktasal analizde ise titanyumca zengin çökeltiler elde edilmiştir. Bu çökeltilerin Ti_2Ni olduğu düşünülmektedir. Son olarak A_3 deney numunesinde benzer şekilde, 2 ile gösterilen mikro yapıda oldukça az miktarda görülen Ti_2Ni_3 çökeltileri oluşmuştur.

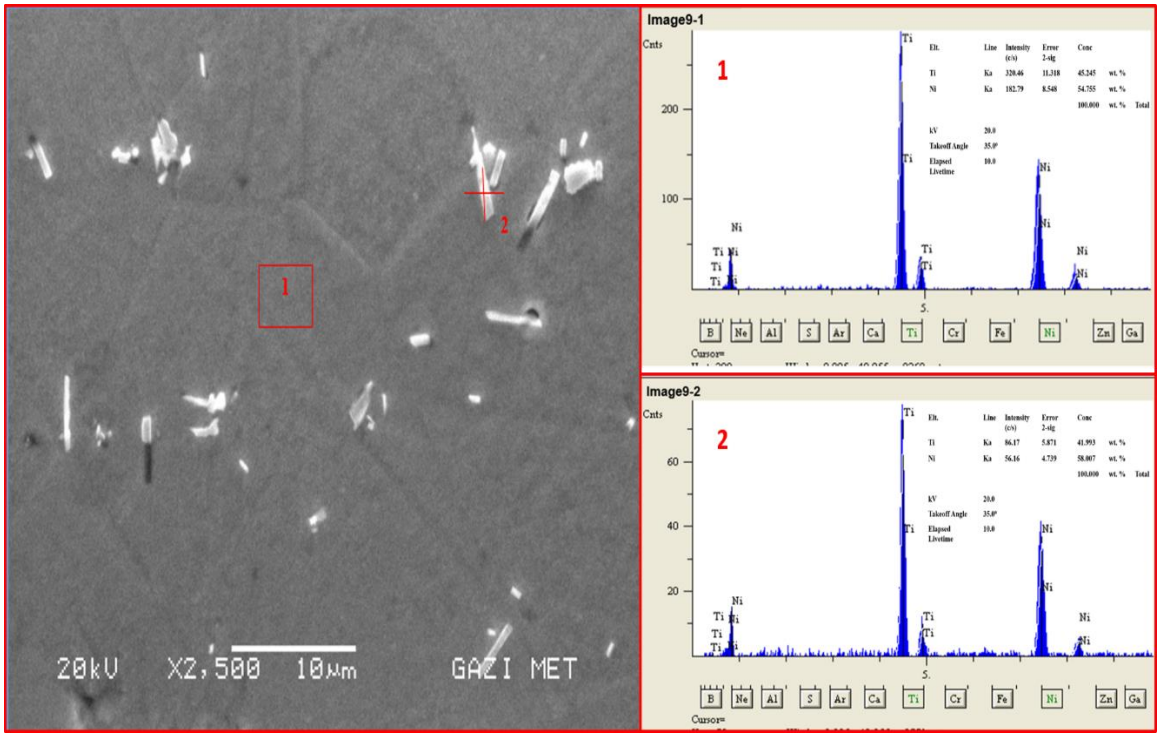
Şekil 7.8'de ise çözündürme işleminden sonra 450 °C'de 12 saat süre ile yaşlandırılan B_3 deney numunesinin SEM görüntüsü ve EDS analizleri verilmiştir.



Şekil 7.8. 450 ℃'de 12 saat yaşlandırılan deney numunesinin (B_3) SEM görüntüsü ve EDS analizi

Yapılan EDS analizi incelendiğinde 2 ile gösterilen beyaz bölgelerde NiTi fazına rastlanmıştır. A_3 deney numunesinde oluşan NiTi partiküllerine oranla irileştiği söylenebilir. 450 ℃'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesinde (B_3), 1 ile gösterilen bölgede ise Ti_3Ni_4 fazı belirgindir. Bu çökeltilerin boyutunun A_3 deney numunesinde oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin boyutlarına oranla irileştiği söylenebilir. Deney numunesine yapılan XRD analizinde mikro yapıya uyumlu olarak pik şiddetinde artış söz konusudur. Son olarak yapılan B_3 deney numunesine yapılan EDS analizinde 2 ile gösterilen bölgede, Ti_2Ni_3 çökeltileri görülmektedir.

Şekil 7.9'da ise çözündürme işleminden sonra 500 ℃'de 12 saat süre ile yaşlandırılan C3 deney numunesinin SEM görüntüsü ve EDS analizleri verilmiştir.



Şekil 7.9. 500 ℃'de 12 saat yaşlandırılan deney numunesinin (C_3) SEM görüntüsü ve EDS analizi

C_3 ile adlandırılan deney numunesinin EDS analizi incelendiğinde 1 ile gösterilen bölgede Ti_3Ni_4 çökeltileri oluştuğu görülmektedir. Oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri, 450 ℃'de 12 saat yaşlandırılan deney numunesinde (B_3), oluşan çökeltilere oranla incelmiştir. Aynı zamanda C_3 deney numunesinde oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri, hacimsel olarak azalmıştır. 500 ℃ 'de 12 saat yaşlandırma sonucu oluşan çökeltiler, kısa ve heterojen yapıda olduğu görülmektedir. Çökeltilerin etrafında oluşan küçük gerilmeler mevcudiyetinde tane sınırları ve tane içlerinde başka çökelti varyantları da görülmektedir. C_3 deney numunesinde 2 ile gösterilen bölgede nikelce zengin $TiNi_3$ çökeltileri oluştuğu görülmektedir. Deney numunesine yapılan XRD analizi ile mikro yapı görüntüsü desteklenmektedir.

NiTi ikili faz diyagramına göre Ni bakımından zengin NiTi alaşımlarında iki kararlı faz olan TiNi ve $TiNi_3$ bulunmaktadır. Aynı zamanda bu şekil hafızalı alaşımlarda yarıkararlı Ti_3Ni_4 ve Ti_2Ni_3 çökeltileri yaşlandırma ısıl işlemi yardımıyla oluşabileceği bilinmektedir. Yarıkararlı Ti_3Ni_4 ve Ti_2Ni_3 çökeltilerinin oluşumu büyük ölçüde yaşlandırma sıcaklığı ve süresine bağlıdır [50].

Yaşlandırma süresindeki değişimlere göre mikro yapısal olarak deney numuneleri incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar elde edilebilir.

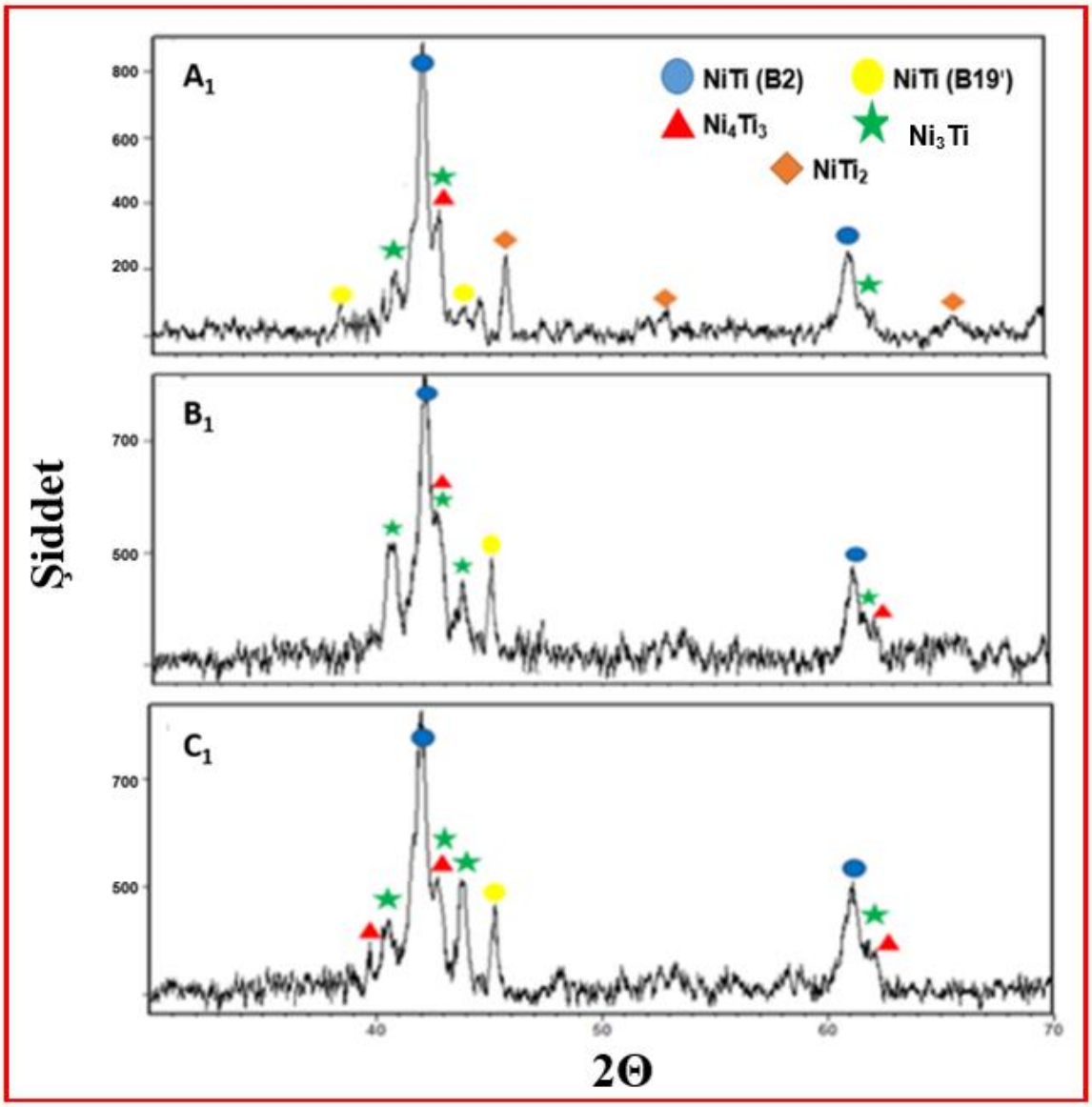
- A_1, A_2 ve A_3 ile adlandırılan deney numuneleri, çözündündürme işleminin sonra sırasıyla 400 ℃'de 4, 8 ve 12 saat süre ile yaşlandırılmıştır. Deney numunelerinin mikro yapı görüntülerinde yaşlandırma süresinin artışı ile beraber ortalama tane boyutunun arttığı belirlenmiştir.
- 400 ℃'de yaşlandırılan deney numunelerinde (A_1, A_2, A_3), yaşlandırma süresinin artmasıyla farklı yönelimlere sahip Ti_3Ni_4 çökeltileri yapıda belirginleşmiştir. Ti_3Ni_4 çökeltilerinin ara yüzü ve matris etrafındaki uyumlu stres alanı nedeniyle martenzitik dönüşüm üzerinde kritik bir etkiye sahiptir. Ti_3Ni_4 çökeltileri tane sınırları ve tane içerisinde konumlanmıştır. 400 ℃'de 12 saat yaşlandırılan deney numunesinde (A_3) oluşan bu çökeltilerin boyutu artmıştır. Ti_3Ni_4 çökeltilerinin boyutları arttıkça matris ile tutarlılıklarını kaybettikleri bilinmektedir [50].
- B_1, B_2 ve B_3 ile adlandırılan deney numuneleri, çözündündürme işleminin sonra 450 ℃'de sırasıyla 4, 8 ve 12 saat süre ile yaşlandırılmıştır. Deney numunelerinin mikro yapı görüntülerinde yaşlandırma süresinin artışı ile beraber 400 ℃'de yaşlandırılan deney numunelerine (A_1, A_2, A_3) benzer şekilde, ortalama tane boyutu arttığı söylenebilir. Genel olarak, tane sınırlarının çökelti oluşumunu desteklediği bilinir ve bu durum yaşlandırma ısıl işleminden sonra tane sınırlarının yakınında yüksek yoğunlukta çökeltilere yol açması ile yorumlanabilir. Tane sınırları ve tane içi arasındaki farklı çökelme davranışı NiTi alaşımlarında çok aşamalı martenzitik dönüşümün ana kaynağıdır. Yapılan deney çalışmasında da deney numuneleri farklı çökelme davranışları ve çok aşamalı martenzitik dönüşüm göstermişlerdir [54].
- 450 ℃'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesinde (B_1), şekil hafıza etkisinde rol oynayan Ti_3Ni_4 çökeltileri bazı tanelerin iç bölgesinde ve farklı yönelimlerde ince yapıda oluştuğu görülmüştür. Benzer bir çalışmada Zou ve arkadaşları 450 ℃'de kısa ve orta süreli yaşlandırma sonucunda oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin matris ile tutarlılıklarını koruduğunu, sürenin 20 saate getirilmesiyle bu çökeltilerin östenit matrisi ile uyumluluklarını kaybettiklerini belirtmişlerdir [50, 55]. Yapılan çalışmada yaşlandırma süresinin 8 saate çıkarılmasıyla tane içerisinde farklı yerlerde gözüken Ti_3Ni_4 çökeltileri miktar olarak artmış, 450 ℃'de 12 saat yaşlandırılan deney numunesinde (B_3), ise oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin kalınlıkları artmıştır. Aynı zamanda yaşlandırma süresinin 8 saate

arttırılmasıyla (B_2), mikro yapıda nikelce zengin Ti_3Ni çökeltileri tespit edilmiştir. 12 saat yaşlandırma sonrasında ise oluşan $TiNi_3$ çökeltileri mikro yapıda irileşmiştir.

- C_1, C_2 ve C_3 ile adlandırılan deney numuneleri, çözündündürme işleminin sonra sırasıyla 500 °C'de 4, 8 ve 12 saat süre ile yaşlandırılmıştır. Deney numunelerinin mikro yapı görüntülerinde yaşlandırma süresinin artışı ile beraber ortalama tane boyutu arttığı belirlenmiştir. C_1 deney numunesinde oluşan farklı yönelimlere sahip Ti_3Ni_4 çökeltileri, bazı tanelerin içerisinde görülmüştür. Yaşlandırma süresinin artmasıyla birlikte Ti_3Ni_4 çökeltilerinin miktarı azalmış, 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinde (C_3) son derece az miktarda oluştuğu söylenebilir.
- Aynı zamanda yaşlandırma süresinin 8 saate çıkarılmasıyla (C_2), tane içerisinde az miktarda Ti_3Ni_2 çökeltileri oluşmuştur. Bu çökeltiler mikro yapı görüntülerinde parlak küresel parçacıklar olarak görülmektedir. Ti_3Ni_2 çökeltileri mikro yapı içerisinde, yaşlandırma süresinin artışı ile birlikte artarak homojen dağılım sergilemişlerdir. Tane sınırları etrafında çekirdeklenmiş nispeten küçük plaka benzeri Ti_3Ni_2 çökeltileri, östenit matrisi içerisinde yüksek yoğunlukta küçük Ti_3Ni_4 plakalarının çevresinde kaybolduğu mikro yapı resimlerinden görülebilir. Ti_3Ni_2 çökeltilerinin hacminin arttığı (C_2) ve büyüdüğü bölgelerde Ti_3Ni_4 çökeltilerinin tükendiği mikro yapı resimlerinden ifade edilebilir. Deney çalışmasına benzer sonuçlara sahip olan Kuang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, nikelce zengin NiTi alaşımına sahip 2 mm kalınlığındaki levha çözündürme ısıl işlemi sonrasında 500 ve 600 °C arasında çeşitli sürelerde yaşlandırmıştır. Yaşlandırma süresine artışına bağlı olarak, Ti_3Ni_4 çökeltilerinin tükendiği ve mikro yapıda belirginleşen Ti_3Ni_2 çökeltilerini tespit etmiştir [50].

7.2. XRD Analizi Sonuçları

Deney numunelerine çözündürme ve sonrasında yaşlandırma işlemi uygulanmasıyla çeşitli fazlar oluşmaktadır. Bu fazların tespiti amacıyla XRD ölçümleri yapılmıştır. Çözündürme işlemi sonrasında sırasıyla 400, 450 ve 500 °C'de 4 saat yaşlandırılan deney numunelerinin (A_1, B_1, C_1) XRD eğrileri Şekil 7.10'da sunulmuştur.



Şekil 7.10. Sırasıyla A_1, B_1 ve C_1 deney numunelerinin XRD sonucu

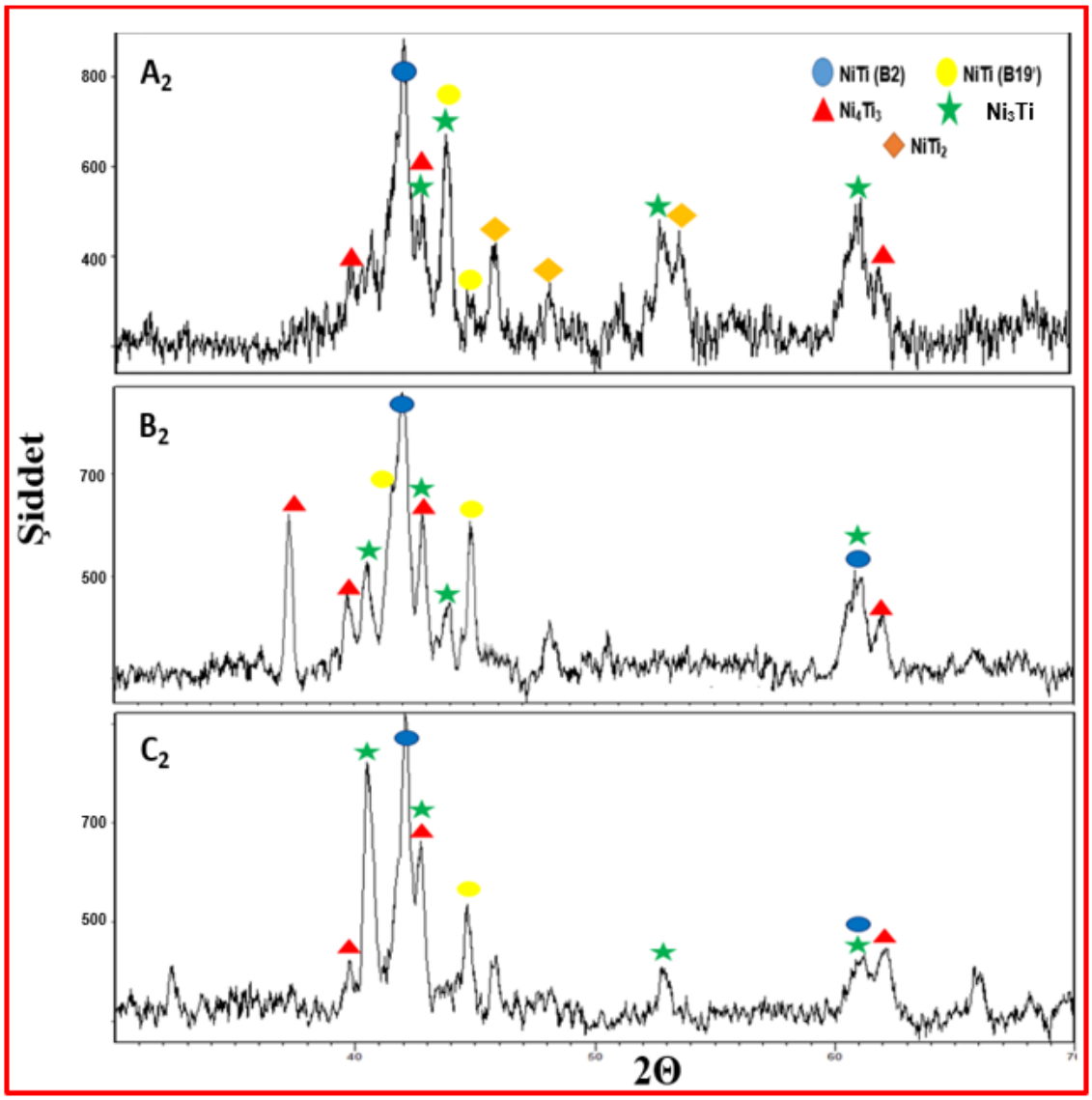
A_1, B_1 ve C_1 deney numunelerinin XRD analizi sonucu incelendiğinde; NiTi (B2) fazı, B19', Ti_3Ni_4, $TiNi_3$ ve Ti_2Ni çökeltilerinin pikleri tespit edilmiştir. A_1 deney numunesinde östenit (B2) pikleri, mikro yapıda görüldüğü gibi östenit fazının varlığını doğrular.
Östenit fazının diğer yaşlandırma sıcaklıklarına göre, en yüksek şiddeti 400 °C'de yaşlandırılan deney numunesinde (A_1) tespit edilmiştir.

Ek olarak, A_1 deney numunesinin XRD analizi sonucunda, mikro yapıda koyu gri olarak beliren çökeltilere uyumlu olarak, Ti_2Ni çökeltilerinin pikleri XRD analizinde görülmektedir. B_1 deney numunesinde ise Ti_2Ni çökeltisinin pikleri belirgin olarak

gözlemlenmemiş, östenit fazının şiddeti azalmıştır. Bunun nedeni yaşlandırma ısıl işleminde sıcaklığın artmasıyla martenzitik faz (B19') ortaya çıkarken, östenit (B2) fazının azalmasıdır.

Yaşlandırma ısıl işlemi aşırı doymuş nikelin uzaklaştırılmasına ve Ti_3Ni_4, $TiNi_3$ gibi fazların oluşmasına neden olur. Buna paralel olarak; aynı sürede yaşlandırılan deney numunelerinde Ti_3Ni_4 çökeltilerinin pikleri, 450 °C'de belirginleşmeye başlamıştır. B_1 deney numunesine yapılan XRD analizi sonucunda, mikro yapıda görülen nikelce zengin $TiNi_3$ çökeltilerinin pikleri de tespit edilmiştir. Yaşlandırma sıcaklığının 500 °C'ye çıkarılmasıyla (C_1 deney numunesi) benzer şekilde nikelce zengin Ti_3Ni_4 ve $TiNi_3$ çökeltilerinin pikleri gözlemlenmiş, şiddetleri ise yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla birlikte artmıştır. Deney çalışmasına benzer şekilde Jiang ve arkadaşları NiTi alaşımına sahip çubuğu 300, 450 ve 600 °C'de yaşlandırmıştır. Yaşlandırma sıcaklığının artışı ile birlikte mikro yapıda oluşan çökeltiler artmış ve bu artış XRD analizi sonucunda pik şiddetlerinde artışa neden olduğunu belirtmişledir [47,48,54].

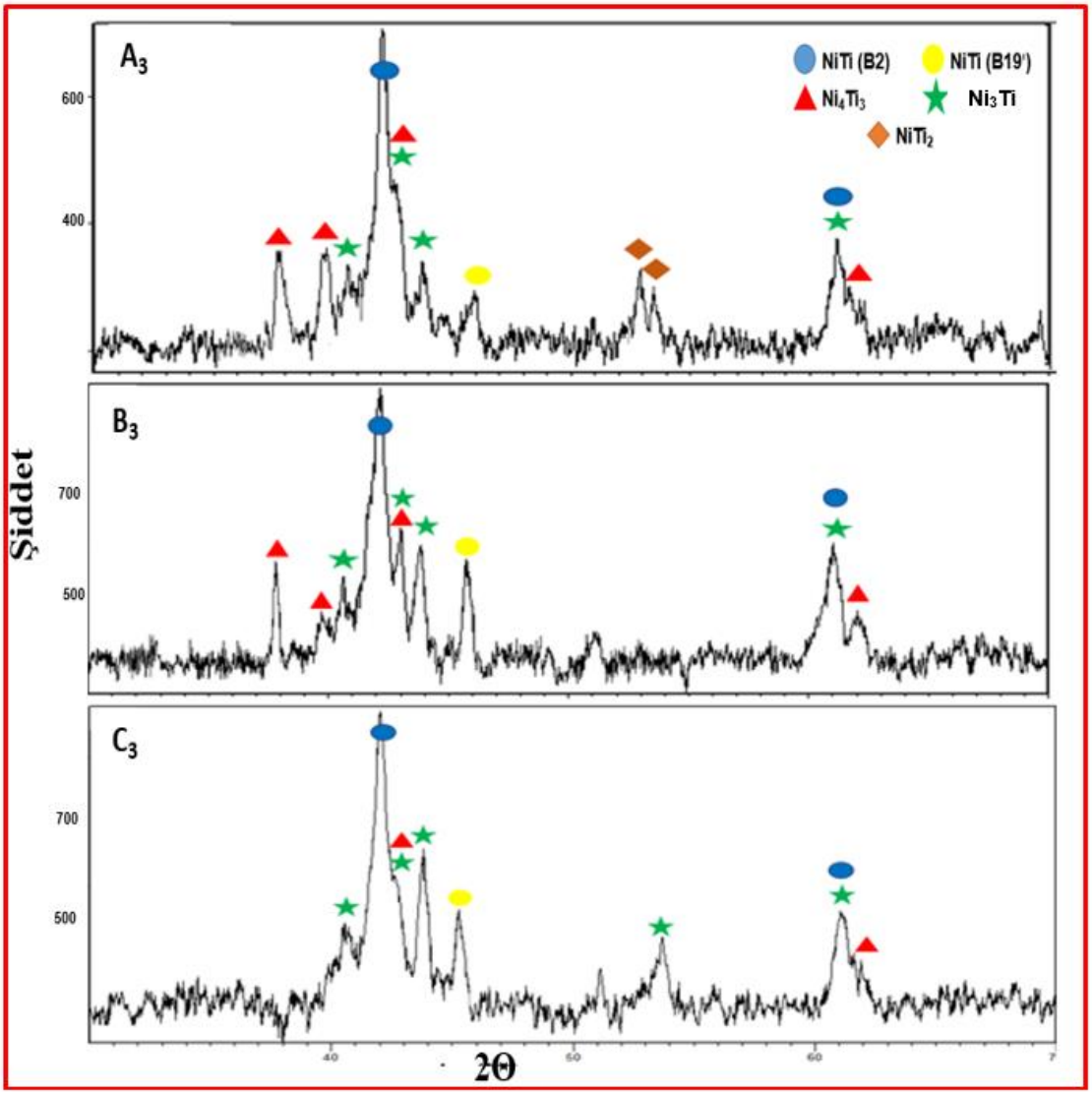
Çözündürme işlemi sonrasında sırasıyla 400, 450 ve 500 °C'de 8 saat yaşlandırılan deney numunelerinin (A_2, B_2, C_2) XRD eğrileri Şekil 7.11'de verilmiştir. A_2, B_2 ve C_2 ile adlandırılan deney numunelerinin XRD analizi sonucu incelendiğinde; 4 saat yaşlandırılan deney numunelerine (A_1, B_1 ve C_1), benzer şekilde NiTi (B2) fazı, B19', Ti_3Ni_4, $TiNi_3$ ve Ti_2Ni çökeltilerinin pikleri tespit edilmiştir. Östenit fazının diğer yaşlandırma sıcaklıklarına göre, en yüksek şiddeti 400 °C'de yaşlandırılan deney numunesinde (A_2) tespit edilmiştir. A_2 deney numunesinde mikro yapıda tespit edilen çökeltilere uyumlu olarak, numunede Ti_2Ni çökeltilerinin pikleri de belirgindir. B_2 deney numunesinde ise Ti_2Ni çökeltisinin pikleri belirgin olarak gözlemlenmemiş, mikro yapıda gözüken matrisle uyumlu Ti_3Ni_4 çökeltilerinin pikleri artış göstermiştir. Aynı zamanda yapıda nikelce zengin $TiNi_3$ çökeltilerinin piklerinin şiddetlerinde de artış söz konusudur. Ti_3Ni_4 ve $TiNi_3$ çökeltilerinin piklerindeki artış mikro yapı resimlerini açıklar niteliktedir.



Şekil 7.11. Sırasıyla A_2, B_2 ve C_2 deney numunelerinin XRD sonucu

500 °C 'de 8 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinin (C_2), XRD analizi sonucunda ise B_2 deney numunesine benzer şekilde, nikelce zengin Ti_3Ni_4 ve $TiNi_3$ çökeltilerinin pikleri gözlemlenmiştir. Yaşlandırma sıcaklığının 500 °C'ye çıkarılmasıyla Ti_3Ni_4 çökeltilerinin piklerinin şiddeti azalırken, mikro yapıda farklı yönelimlerde dağılım gösteren $TiNi_3$ çökeltilerinin piklerinin şiddetleri artış göstermiştir. Bu durum yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla, mikro yapıda görülen $TiNi_3$ çökeltilerinin hacimsel fraksiyonun artması ile uyumludur. Son olarak C_2 deney numunesinin mikro yapısında tespit edilen Ni_3Ti_2 fazının XRD pikleri belirgin olarak gözlemlenememiştir. Bunun nedeni yapıda oldukça az miktarda olmasından kaynaklanmaktadır.

Çözündürme işlemi sonrasında sırasıyla 400, 450 ve 500 °C'de 12 saat yaşlandırılan deney numunelerinin (A_3, B_3, C_3) X-ışını difraktogramı Şekil 7.12'de sunulmuştur.



Şekil 7.12. Sırasıyla A_3, B_3 ve C_3 deney numunelerinin XRD sonucu

A_3 deney numunesinin XRD analizi sonucu incelendiğinde; mikro yapıda tespit edilen çökeltilere uyumlu olarak, numunede Ti_2Ni çökeltilerinin pikleri belirgindir. Aynı zamanda deney numunesinde şekil hafıza etkisinde önemli rol oynayan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin pikleri de belirginleşmiştir. Bu çökeltiler, mikro yapıda farklı yönelimlerde ve ince yapıda görülmüştür. B_3 deney numunesinde ise Ti_2Ni çökeltisinin pikleri belirgin bir şekilde gözlemlenmeyerek B19' pikinin şiddeti artış gösterdiği söylenebilir. Ti_3Ni_4 çökeltilerinin pikleri 450 °C'de 8 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinde (B_3), mikro yapıda görülen çökeltilerin irileşmesi ile birlikte azalmıştır.

Aynı zamanda yapıda nikelce zengin $TiNi_3$ çökeltilerinin pikleri de tespit edilmiştir. 500 °C'de 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinde ise (C_3), XRD analizi sonucunda B_3 deney numunesine benzer şekilde nikelce zengin Ti_3Ni_4 ve $TiNi_3$ çökeltilerinin pikleri gözlemlenmiştir. C_3 deney numunesinde, 400 ve 450 °C'de 12 saat yaşlandırılan deney numunelerine göre (A_3, B_3), $TiNi_3$ çökeltilerinin pikleri belirginleşmiştir.

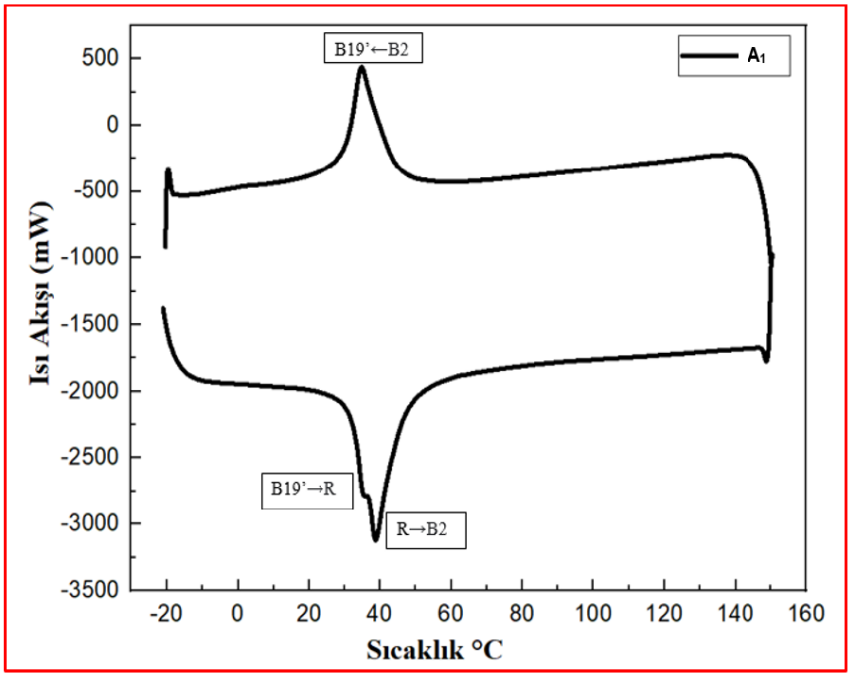
Deney numunelerine yapılan XRD analizlerinin farklı yaşlandırma sürelerine göre değişimi incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar elde edilebilir.

- 400°C 'de 4, 8, 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (A_1, A_2, A_3) XRD analizi sonucu incelendiğinde; östenit fazının diğer sıcaklıklara göre en yüksek şiddeti, 400 °C'de 4 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinde (A_1) tespit edilmiştir. Yaşlandırma süresinin artmasıyla XRD analizinde görülen östenit fazı pikinin şiddetinde azalma söz konusudur.
- A_1, A_2, A_3 deney numunelerinin mikro yapı resimlerinde tespit edilen çökeltilere uyumlu olarak deney numunesinde Ti_2Ni çökeltilerinin pikleri de belirgindir. Yaşlandırma süresinin 8 saate çıkarılmasıyla (A_2) bu çökeltilerin pik şiddetlerinde azalma görülmüştür. Pik şiddetlerindeki azalma, mikro yapı resminde görülen çökeltilerin hacimsel fraksiyonlarının azalması durumunu açıklamaktadır.
- 400°C 'de farklı sürelerde yaşlandırılan deney numunelerinde; yaşlandırma süresinin artması ile Ti_3Ni_4 çökeltilerinin pikleri belirginleşmiştir. Bu durum yaşlandırma ısıl işlemi aşırı doymuş nikelin uzaklaştırılmasına ve Ti_3Ni_4, Ti_3Ni gibi fazların oluşması ile açıklanabilir. Yaşlandırma süresinin 12 saate çıkarılmasıyla (A_3), ise mikro yapı da belirginleşen Ti_3Ni_4 çökeltilerinin pik şiddetlerinde artış gözlemlenmiştir.
- 450 °C'de sırasıyla 4, 8, 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (B_1, B_2, B_3) XRD analizi sonucu incelendiğinde ; B19' fazının diğer sıcaklıklara göre en yüksek şiddeti 450 °C'de 8 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinde (B_2), tespit edilmiştir. Bunun nedeni yaşlandırma ısıl işleminde sürenin artmasıyla martenzitik faz (B19') ortaya çıkarken, B2 östenit fazının azalmasıdır. Deney numunelerinde Ti_3Ni_4 çökeltilerinin pikleri ise mikro yapı resimlerine uyumlu olarak, yaşlandırma süresinin artmasıyla belirginleşmeye başladı ve yaşlandırma süresinin 12 saate çıkarılmasıyla (A_3 deney numunesi) mikro yapıda belirginleşen Ti_3Ni_4 çökeltilerinin pik şiddetlerinde artış gözlemlenmiştir.

- 500 °C'de sırasıyla 4, 8, 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (C_1, C_2 C_3) deney numunesinin XRD analizi sonucu incelendiğinde; mikro yapı resimleri ile uyumlu olarak yaşlandırma süresinin artmasıyla, Ti_3Ni_4 çökeltilerinin pikleri belirginleşmeye başlamış, 12 saat sürede Ti_3Ni_4 çökeltilerinin pik şiddetleri azalarak Ni_3Ti çökeltisinin piklerinde artış gözlemlenmiştir.

7.3. DSC Analizi Sonuçları

Çözündürme işleminin ardından 400, 450 ve 500 °C'de 4 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin dönüşüm sıcaklıklarının belirlenebilmesi amacıyla 10 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. DSC eğrilerinin üst kısmı soğutma sırasındaki ekzotermik geçişi temsil ederken, alt kısmı ısıtma sırasındaki endotermik geçişi göstermektedir. Şekil 7.13'de 400 °C 'de 4 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinin (A_1) DSC grafiği görülmektedir.



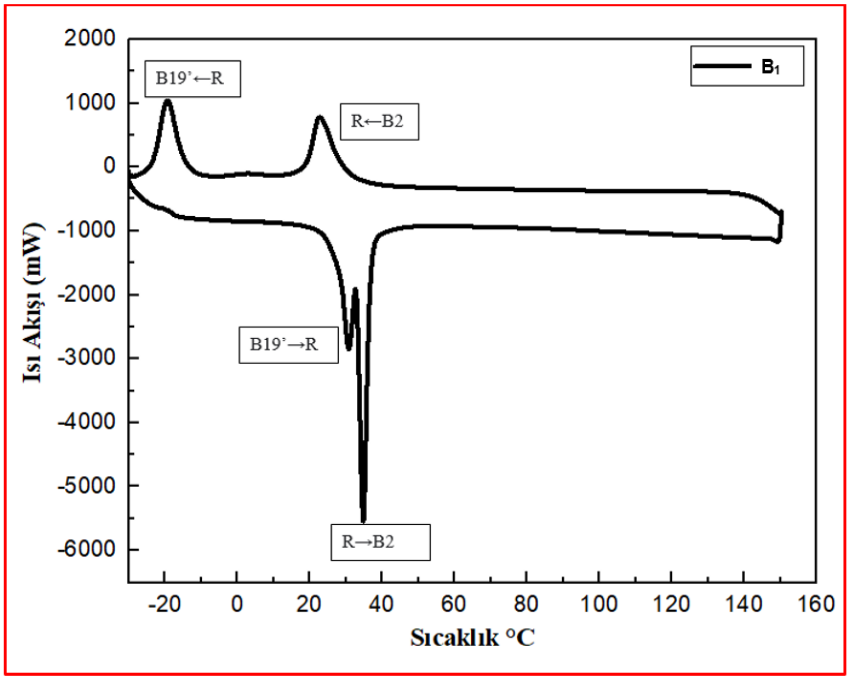
Şekil 7.13. A_1 deney numunesinin DSC grafiği

A_1 deney numunesinin DSC grafiği incelendiğinde soğutma sırasında tek aşamalı, ısıtma sırasında ise çift aşamalı dönüşüm gözlemlenmiştir. Deney numunesi yüksek sıcaklıklardan düşük sıcaklıklara termal olarak çevrildiği için martenzit (B19') fazına geçer. Bu dönüşüm mikro yapısal görüntüler ile desteklenmiştir.

A_1 deney numunesinin soğutma sırasında oluşan martenzit fazının dönüşüm sıcaklıkları, martenzit başlangıç sıcaklığı (Ms) 45,5 °C, martenzit bitiş sıcaklığının (Mf) 25,53 °C olduğu belirlenmiştir. Isıtma sırasında görülen östenit fazının dönüşüm sıcaklıkları ise östenit başlangıç sıcaklığının (As) 42,85 °C, östenit bitiş sıcaklığı (Af) 49,70 °C'dir.

Yaşlandırma sonrasında çoklu dönüşüm piklerinin ortaya çıkması NiTi alaşımlarında sık görülen bir durumdur. Bunun nedeni yüksek ve düşük sıcaklık fazları arasında, ara bir kristalografik fazın meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bu tür bir ara faz, yaşlandırılmış NiTi alaşımının DSC grafiğinde yaygın olarak gözlenir ve R-fazı olarak belirlenmiştir [50]. Deney numunesinin DSC grafiklerinde ısıtma sırasında oluşan R fazı başlangıç sıcaklığı (Rs) 30,38 °C ve R fazı bitiş sıcaklığı (Rf) 35,93 °C olarak belirlenmiştir. Benzer bir çalışma Silva ve arkadaşları NiTi alaşımına sahip tel numuneleri çözündürme işleminden sonra farklı yaşlandırma parametrelerine tabi tutarak, dönüşümleri DSC analizi ile incelemişlerdir. 400 °C'de yaşlandırılan numunede, soğutma sırasında deney sonuçları ile uyumlu olacak şekilde çalışmalarında B2 → R dönüşümü ısıtma sırasında ise iki aşamalı B19' → R → B2 dönüşümü gözlemlemişlerdir [42].

Şekil 7.14'de ise 450 °C'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesinin (B_1) DSC grafiği gösterilmektedir.

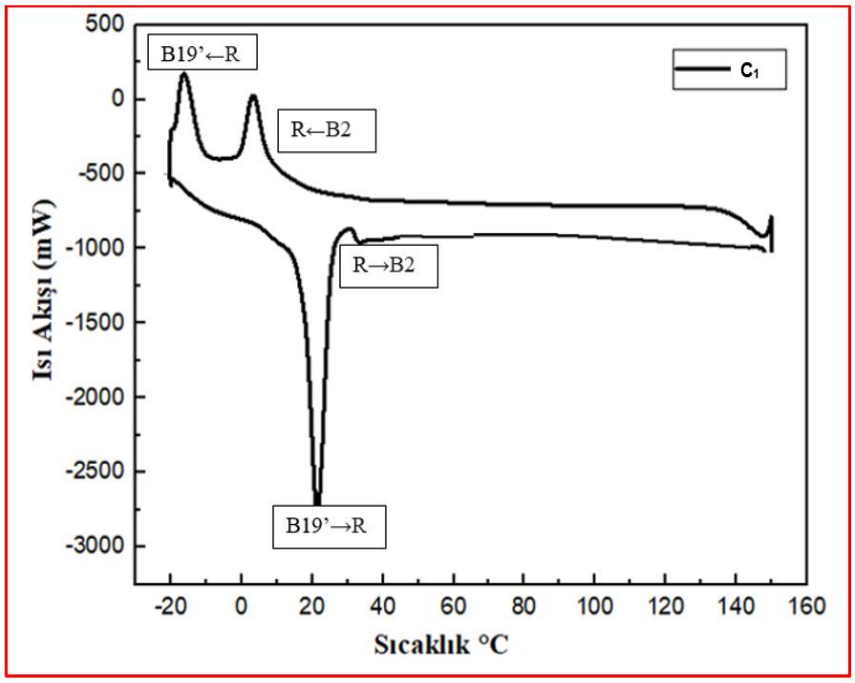


Şekil 7.14. B_1 deney numunesinin DSC grafiği

450 °C'de yaşlandırılan deney numunesinin DSC grafiği incelendiğinde ısıtma ve soğutma sırasında çok aşamalı dönüşüm görülmektedir. Soğutma sırasında B2→ R → B19' dönüşümü görülürken ısıtma sırasında B19'→R→B2 dönüşümü gözlemlenmiştir.

B_1 deney numunesinin östenit başlangıç sıcaklığı (As) 34,30 °C ve östenit bitiş sıcaklığı (Af) 37,64 °C'dir. Isıtma esnasında oluşan R fazının başlangıç sıcaklığı ise (Rs) 27,23 °C ve R fazının bitiş sıcaklığı (Rf) 31,60 °C'dir. Elde edilen sıcaklıklara göre 450 °C'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesinin (B_1) DSC grafiklerinde ısıtma sırasında görülen piklerin konumları 400 °C'de 4 saat yaşlandırılan (A_1) deney numunesine benzerdir.

B_1 deney numunesinin soğutma sırasında görülen fazlarının dönüşüm sıcaklıkları, Ms -13,37 °C ve Mf -24,29 °C iken, soğutma sırasında oluşan R fazının başlangıç sıcaklığı (Rs) 30,85 °C, R fazının bitiş sıcaklığı (Rf) 17,64 °C'dir. Benzer bir çalışmada; Xue ve arkadaşları NiTi alaşımına sahip polikristal deney numunelerini 1-12 saat arasında farklı sıcaklıklara yaşlandırmış, deney numunelerinin dönüşüm davranışlarını incelemişlerdir. Yürütülen deney çalışmasına benzer nitelikte 450 °C'de kısa sürede yaşlandırılan deney numunesinin DSC grafiklerinde ısıtma sırasında B19'→R→B2 dönüşümü gözlemlemişlerdir [52].



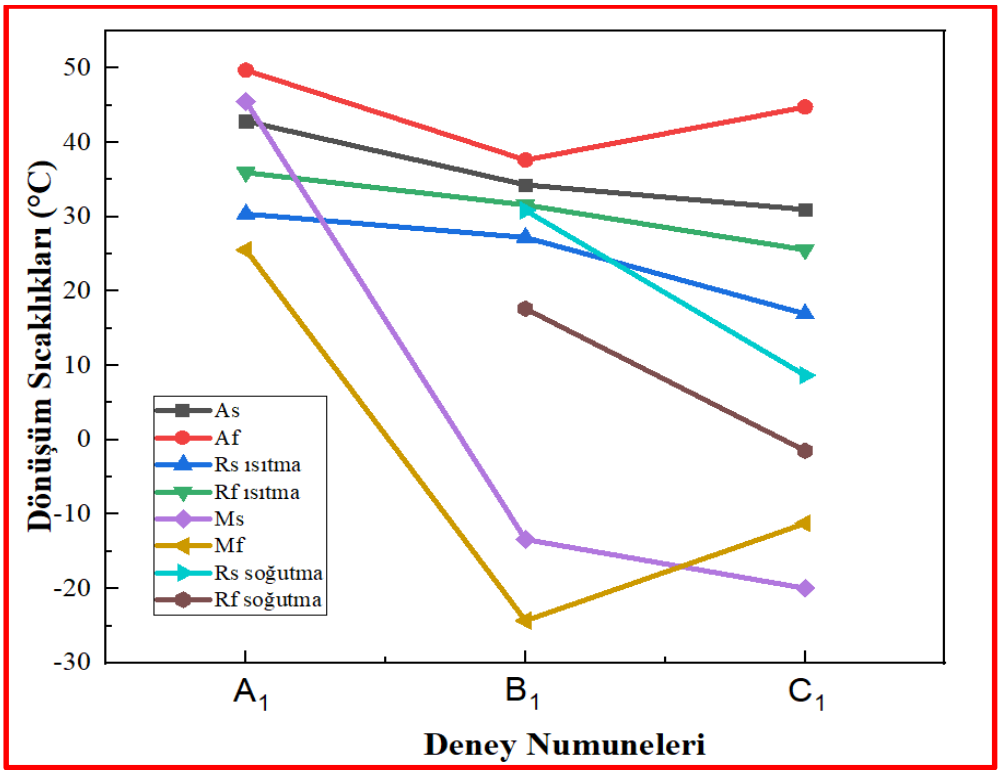
Şekil 7.15. C_1 deney numunesinin DSC grafiği

Şekil 7.15'de 500 °C'de 4 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinin (C_1), DSC grafiği verilmektedir. C_1 deney numunesinden elde edilen DSC grafikleri, 450 °C'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesine (B_1), benzer şekilde soğutma ve ısıtma sırasında çok aşamalı dönüşüm göstermiştir.

C_1 deney numunesinin yüksek sıcaklık fazı olan östenitin, başlangıç sıcaklığı (As) 30,97 °C ve bitiş sıcaklığı (Af) 44,76 °C'dir. Isıtma sırasında oluşan R fazının ise başlangıç sıcaklığı (Rs) 16,94 °C ve R fazı bitiş sıcaklığı (Rf) 25,57 °C'dir.

C_1 deney numunesinin soğutma sırasında oluşan fazlarının dönüşüm sıcaklıkları, Ms -19,95 °C ve Mf -11,21 °C'dir. Soğutma sırasında oluşan R fazının başlangıç sıcaklığı ise Rs 8,68 °C ve R fazı bitiş sıcaklığı Rf -1,45 °C'dir. Yaşlandırma sıcaklığının artması ile 500 °C'de soğutma sırasında oluşan ilk tepe noktası keskinleşmeye başlar ve benzer bir konumda kalır, ikinci dönüşüm tepe noktası ise daha düşük bir sıcaklığa yaklaşık -19,95 °C'ye kayar. Sonuç olarak yaşlandırma sıcaklığının artışı ile soğutma çevrimi zirveleri birbirine daha da yaklaştığı söylenebilir.

Şekil 7.16'da 400, 450 ve 500 °C'de 4 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (A_1,B_1,C_1) faz dönüşüm sıcaklıklarının değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 7.16. 4 saat süre ile farklı sıcaklıklarda yaşlandırılan deney numunelerinin (A_1, B_1, C_1) faz dönüşüm sıcaklıklarının değişimi

Şekil 7.16'da verilen grafiğe göre yaşlandırma sıcaklığı arttıkça östenit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları azalmıştır. Bunun nedeni, yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla Ni'in matris içerisindeki çözünürlüğü artması ve bu sebeple dönüşüm sıcaklığının düşmesidir.
Fan ve arkadaşları NiTi alaşımına sahip numunelere farklı sıcaklıklarda yaşlandırma ısıl işlemi uyguladıktan sonra DSC grafiklerinden elde edilen dönüşüm sıcaklıklarını irdelemişlerdir. Yürütülen çalışmaya benzer şekilde, yaşlandırma sıcaklıklarının artışı ile dönüşüm sıcaklıklarında düşüş gözlemlemişler ve bu sonucun Ni in katı çözünürlüğünün artmasına bağlamışlardır [53].

Yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla Ms ve Mf sıcaklıkları önce azalış gösterirken 500 °C'de 4 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinde (C_1), büyük oranda artış göstermiştir. Ms ve Mf değerindeki artışlar, çökelmelerin oluşmaya devam ettiğini göstermektedir. Bu sıcaklıklardaki görülen artış XRD spektrumunda gözlemlenen çökeltilerin artışı ile uyumludur.

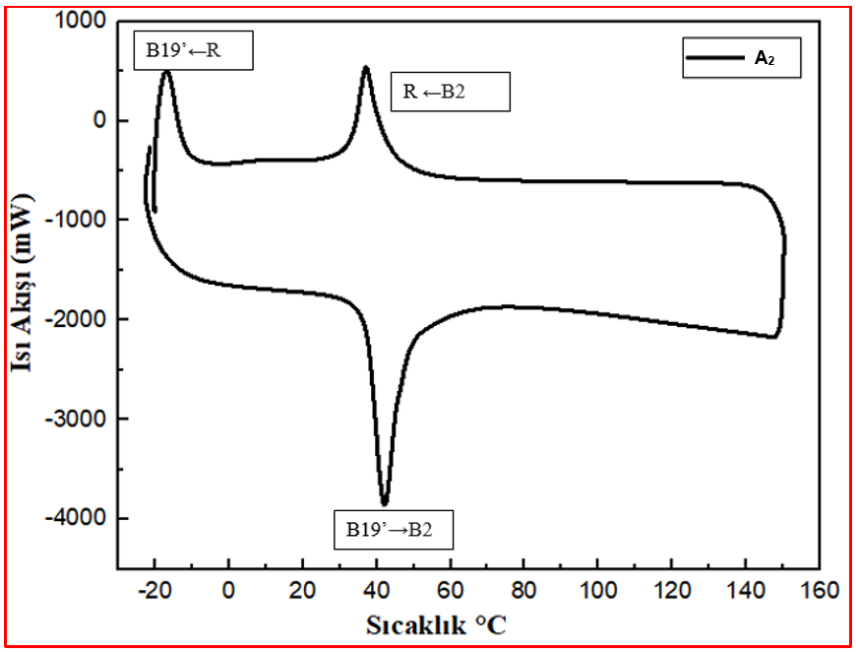
$Ti_3 Ni_4$ çökeltilerinin oluşumu nedeniyle yaşlandırma ısıl işleminden sonra numunelerde çok aşamalı dönüşümler gözlemlenir. Literatürde çok adımlı martenzitik dönüşümleri

çökeltilerin etrafında oluşan gerilim alanları ve/veya çökeltiler arasında gelişen Ni konsantrasyon profillerinin ve R fazı ile B19' fazı arasındaki çekirdeklenme bariyer enerjileri arasındaki farklılıklar nedeni ile iki ve çok aşamalı dönüşüm gösterebileceğini açıklamışladır [46-53]. Deney numunelerinde ısıtma ve soğutma sırasında 2 aşamalı dönüşümler tespit edilmiştir. Şekil 7.16'da verilen grafikte A_1, B_1, C_1 deney numunelerinin ısıtma ve soğutma sırasında oluşan R fazının başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının değişimide verilmektedir. Deney numunelerinin, DSC grafiklerinde ısıtma sırasında B19'→R→B2 dönüşümü meydana gelmektedir. Bu dönüşüm sırasında oluşan R fazının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla birlikte azalmıştır.

Soğutma sırasında ise, Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşumu martenzitik dönüşümü engelleyerek R fazının oluşumunu sağlar. Bu nedenle yaşlandırılmış deney numunelerinde soğutma esnasında B2→R→B19' dönüşümü gözlemlenir. Şekil 7.16'da verilen grafiğe göre, B_1 ve C_1 deney numunelerinin, soğutma sırasında görülen çift aşamalı bu dönüşümün, Rs ve Rf sıcaklıklarında meydana gelen değişim belirtilmiştir.

Grafiğe göre, B_1 ve C_1 deney numunelerinin soğutma sırasında oluşan R fazının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları artan yaşlandırma süresiyle azalmıştır. Bu durum östenit matrisindeki denge Ni içeriğinin artması Rs sıcaklığının azalmasına neden olması ile açıklanabilir.

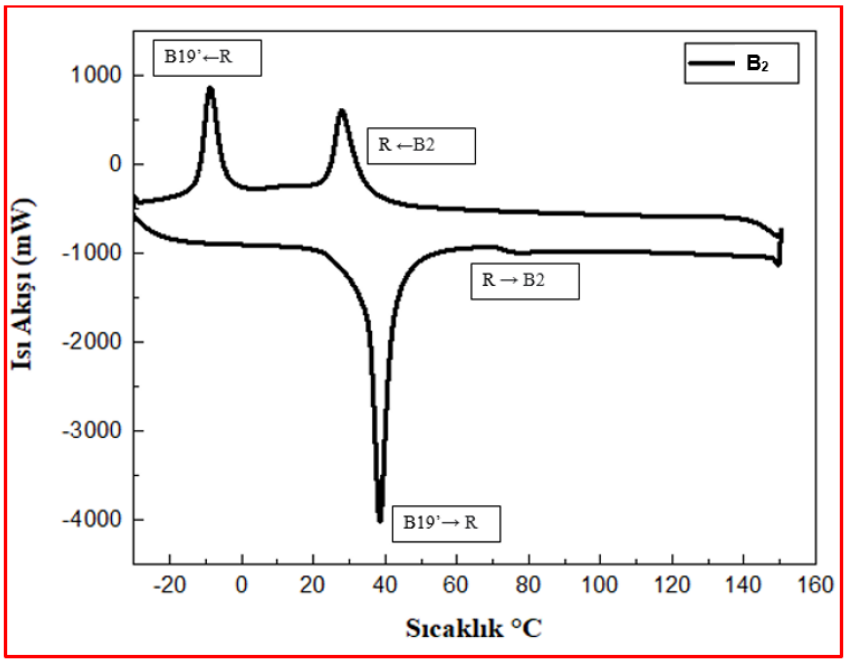
Çözündürme işleminden sonra 400, 450 ve 500 °C'de 8 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin dönüşüm sıcaklıkları belirlenebilmesi amacıyla 10 °C ısıtma/soğutma hızında DSC analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.17. A_2 deney numunesinin DSC grafiği

A_2 deney numunesinin DSC grafiği incelendiğinde; soğutma sırasında çift aşamalı, ısıtma sırasında tek aşamalı dönüşüm gözlemlenmiştir. A_2 deney numunesinin ısıtma sırasında oluşan östenit fazının dönüşüm sıcaklıkları olan As 36,08 °C ve Af 51,09 °C'dir. A_2 deney numunesinin soğutma sırasında oluşan martenzit fazının dönüşüm sıcaklıkları ise Ms -11,86 °C ve Mf -20,08 °C'dir. Soğutma sırasında oluşan R fazının dönüşüm sıcaklıkları Rs 44,38 °C ve Rf 31,50 °C'dir.

Şekil 7.18'de 450 °C'de 8 saat yaşlandırılan deney numunesinin (B_2), DSC grafiği gösterilmektedir. 450 °C'de 8 saat yaşlandırılan deney numunesinin (B_2), DSC grafiği incelendiğinde ısıtma ve soğutma sırasında çok aşamalı dönüşüm görülmektedir. Soğutma sırasında B2→ R → B19' dönüşümü görülürken ısıtma sırasında B19'→R→B2 dönüşümü gözlemlenmiştir.

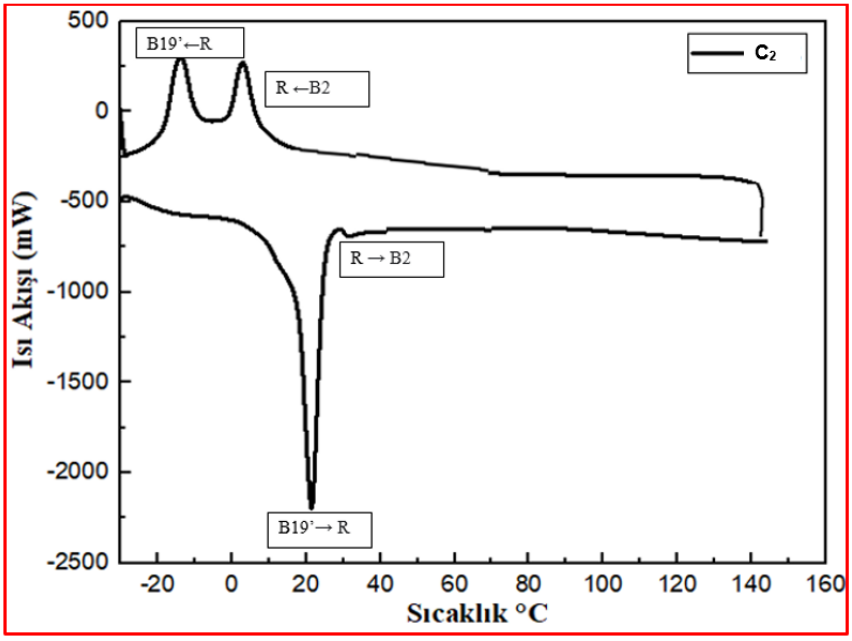


Şekil 7.18. B_2 deney numunesinin DSC grafiği

B_2 deney numunesinin ısıtma sırasında oluşan östenit fazının dönüşüm sıcaklıkları; As 71,86 °C ve Af 83,45 °C'dir. Isıtma esnasında oluşan R fazının başlangıç sıcaklığı ise (Rs) 32,41 °C ve R fazının bitiş sıcaklığı (Rf) 44,84 °C'dir. Deney numunesinin soğutma sırasında oluşan martenzit fazının dönüşüm sıcaklıkları; Ms -4,22 °C ve Mf -12,62 °C'dir. Soğutma sırasında oluşan R fazının dönüşüm sıcaklıkları ise Rs 35,04 °C ve Rf 22,93 °C'dir.

Şekil 7.19'da 500 °C'de 8 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinin (C_2), DSC grafiği gösterilmektedir. C_2 ile adlandırılan deney numunesi 450 °C'de 8 saat yaşlandırılan deney numunesine (B_2) benzer şekilde soğutma ve ısıtma da çok aşamalı dönüşüm göstermiştir.

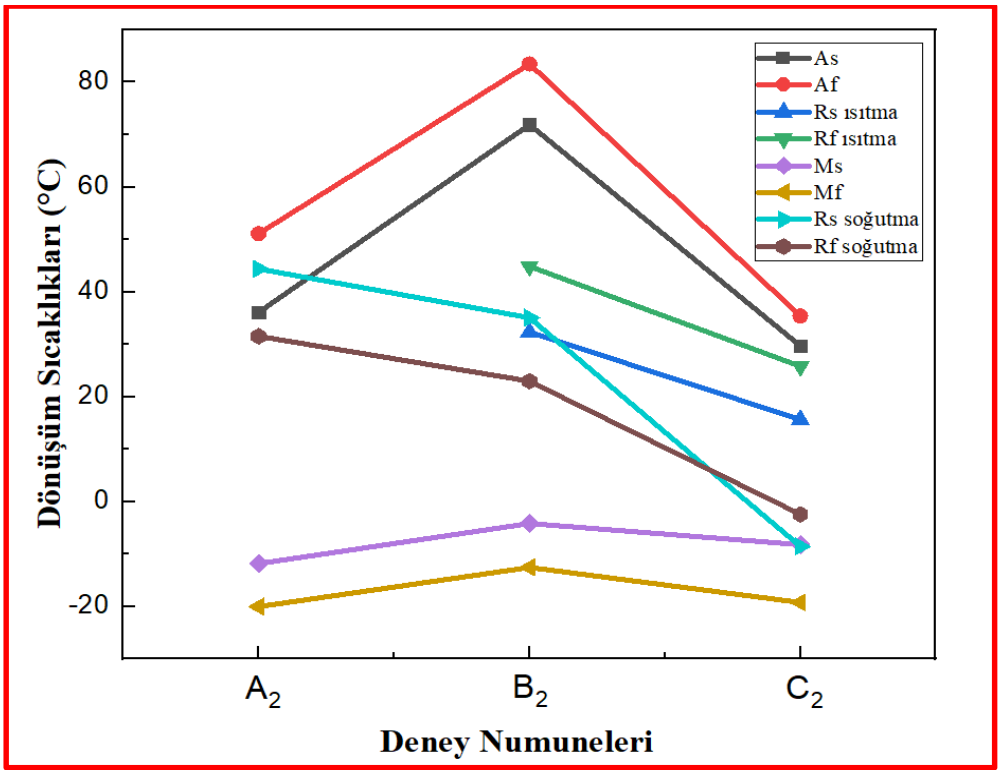
C_2 deney ısıtma sırasında oluşan östenit fazının dönüşüm sıcaklıkları; As sıcaklığı 29,65 °C ve Af 35,35 °C'dir. Isıtma sırasında oluşan R fazının başlangıç sıcaklığı ise (Rs) 15,6 °C ve R fazı bitiş sıcaklığı (Rf) 25,77 °C'dir.



Şekil 7.19. C_2 deney numunesinin DSC grafiği

Soğutma sırasında oluşan martenzit fazının dönüşüm sıcaklıkları; Ms -8,26 °C ve Mf -19,31 °C'dir. Soğutma sırasında oluşan R fazının dönüşüm sıcaklıkları; Rs 8,61 °C ve Rf -2,5 °C'dir.

Şekil 7.20'de 400, 450 ve 500 °C'de 8 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (A_2,B_2,C_2), faz dönüşüm sıcaklıklarının değişim grafiği verilmiştir. Grafiğe göre yaşlandırma sıcaklığı arttıkça östenit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları B_2 deney numunesinde artmış, yaşlandırma sıcaklığının artmaya devam etmesiyle As ve Af sıcaklıkları azalmıştır. Bunun nedeni, yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla Ni'in matris içerisindeki çözünürlüğünün artmasıdır. Yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla Ms ve Mf sıcaklıkları önce artış göstermiş, sıcaklığın 500 °C'ye getirilmesi (C_2), ile azalış göstermiştir.



Şekil 7.20. 8 saat süre ile farklı sıcaklıklarda yaşlandırılan deney numunelerinin (A_2,B_2,C_2) faz dönüşüm sıcaklıklarının değişimi

Deney numunelerinde ısıtma ve soğutma sırasında 2 aşamalı dönüşümler gözlemlenmiştir. Şekil 7.20'de verilen grafikte A_2, B_2, C_2 deney numunelerinin ısıtma ve soğutma sırasında oluşan R fazının başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının değişimi grafikte belirtilmiştir

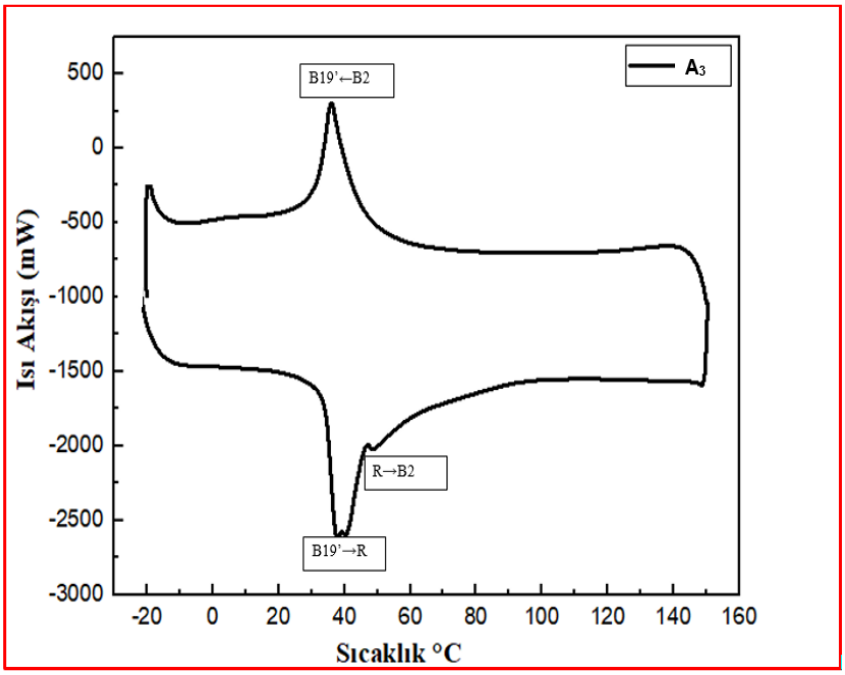
.

450 ve 500 °C'de 8 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (B_2,C_2), DSC grafiklerinde ısıtma sırasında B19'→R→B2 dönüşümü meydana gelmektedir. 400 °C'de 8 saat yaşlandırılan deney numunesinde (A_2) ise ısıtma sırasında tek aşamalı B19' →B2 dönüşümü gözlemlenmiştir. Soğutmada ise, Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşumu martenzitik dönüşümü engelleyerek R fazının oluşumunu sağlar. Bu nedenle yaşlandırılmış deney numunelerinde soğutma esnasında çift aşamalı B2→R→B19' dönüşümü gözlemlenir. A_2, B_2 ve C_2 deney numunelerinin soğutma sırasında oluşan R fazının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları, artan yaşlandırma süresiyle azalmaktadır.

Östenit matrisindeki denge Ni içeriğinin artması Rs sıcaklığının azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle yaşlandırma sıcaklığının artışı ile ısıtmadaki dönüşüm pikleri daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Bu farklı yaşlandırma koşullarına göre numune özelliklerinde bir değişim olduğunu göstermektedir. Razali ve arkadaşları yapmış oldukları benzer bir

çalışmada NiTi alaşımına sahip deney numunelerini 340 ve 490 ℃ arasında aynı sürede yaşlandırmıştır. Yaşlandırma sonrası elde ettikleri DSC grafiklerinde 460 °C'de R fazı dönüşümünün oluşumuna karşılık gelen çoklu pikleri gözlemlemişler ve aynı zamanda deney çalışmasından elde edilen verilere uyumlu olarak yaşlandırma sıcaklığının 460 °C'den 490 °C'ye yükselmesi ile ısıtma sırasındaki oluşan dönüşüm piklerinin daha düşük sıcaklıklara kaydığını belirtmişlerdir [56].

Çözündürme işleminin ardından 400, 450 ve 500 °C'de 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (A_3,B_3,C_3), faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenebilmesi için 10 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında DSC analizleri gerçekleştirilmiştir.

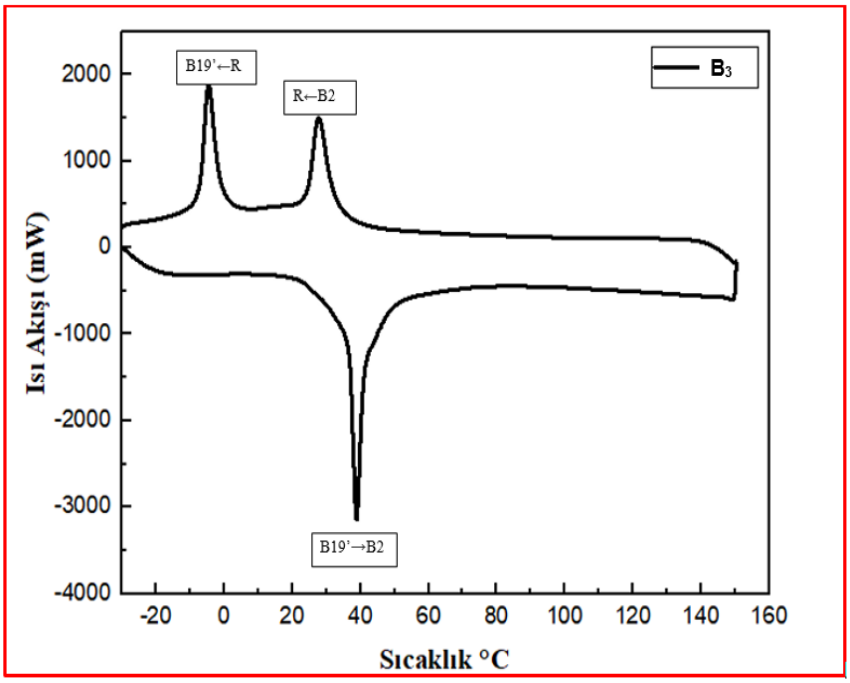


Şekil 7.21. A_3 deney numunesinin DSC grafiği

A_3 deney numunesinin DSC grafiği incelendiğinde soğutma sırasında tek aşamalı, ısıtma sırasında çift aşamalı dönüşüm gözlemlenmiştir.

A_3 deney numunesinin ısıtma sırasında oluşan östenit fazının dönüşüm sıcaklıkları; As 74,43 °C ve Af 51,71 °C'dir. Isıtma sırasında oluşan R fazı başlangıç sıcaklığı ise (Rs) 33,35 °C ve R fazı bitiş sıcaklığı (Rf) 35,18 °C'dir. Deney numunesinin soğutma sırasında oluşan martenzit fazının dönüşüm sıcaklıkları; Ms 47,5 °C ve Mf 28,66 °C olduğu tespit edilmiştir.

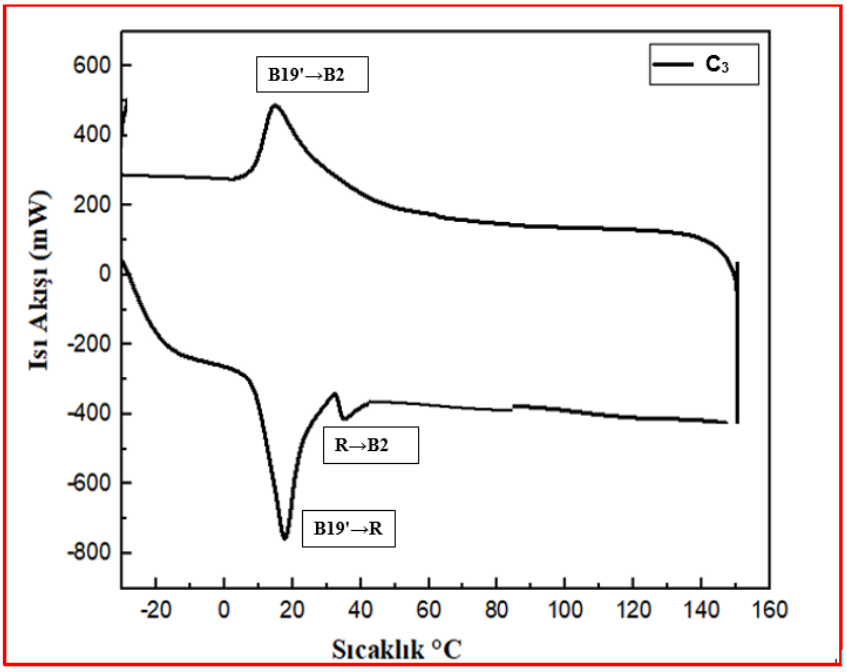
Şekil 7.22'de 450 °C'de 12 saat yaşlandırılan deney numunesinin (B_3) DSC grafiği gösterilmektedir.



Şekil 7.22. B_3 deney numunesinin DSC grafiği

450 °C'de 12 saat yaşlandırılan deney numunesinin DSC grafiği incelendiğinde soğutma sırasında çok aşamalı, ısıtma sırasında tek aşamalı dönüşüm tespit edilmiştir. Soğutma sırasında B2→ R → B19' dönüşümü görülürken ısıtma sırasında B19' →B2 dönüşümü gözlemlenmiştir. B_3 deney numunesinin ısıtma sırasında oluşan östenit fazının dönüşüm sıcaklıkları; As 35,25 °C ve Af 44,73 °C'dir. Soğutma sırasında oluşan martenzit fazının dönüşüm sıcaklıkları; Ms 1,02 °C ve Mf -8,36 °C'dir. Soğutma sırasında oluşan R fazının dönüşüm sıcaklıkları ise Rs 33,36 °C ve Rf 23,68 °C'dir.

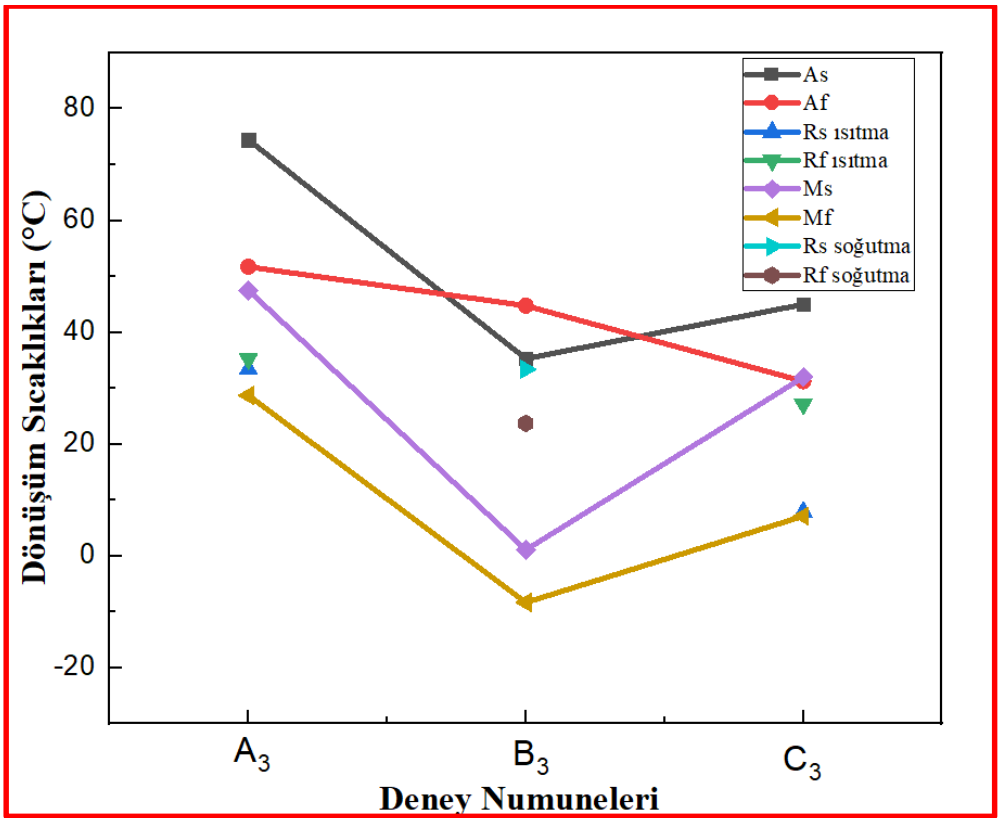
Şekil 7.23'de 500 °C'de 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinin (C_3), DSC grafiği verilmektedir.



Şekil 7.23. C_3 deney numunesinin DSC grafiği

500 °C'de 12 saat sürede yaşlandırılan deney numunesi (C_3), 400 °C 'de 12 saat yaşlandırılan deney numunesine (A_3) benzer şekilde ısıtma sırasında çok aşamalı, soğutma da ise tek aşamalı dönüşüm göstermiştir. C_3 deney numunesinin östenit fazının dönüşüm sıcaklıkları; As 44,98 °C ve Af 31,21 °C'dir. Isıtma sırasında oluşan R fazının başlangıç sıcaklığı (Rs) 7,81 °C ve R fazı bitiş sıcaklığı (Rf) 27,13 °C'dir. Soğutma sırasında oluşan martenzit fazının dönüşüm sıcaklıkları ise Ms 31,94 °C ve Mf 7,08 °C'dir.

400, 450 ve 500 °C'de 12 saat yaşlandırılan deney numunelerinin (A_3, B_3, C_3), DSC grafiklerinden elde edilen faz dönüşüm sıcaklıklarının, değişim grafiği Şekil 7.24'de verilmektedir. Grafiğe göre yaşlandırma sıcaklığı arttıkça östenit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları azalmıştır. Bunun nedeni, yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla Ni'in matris içerisindeki çözünürlüğünün artması ve bu sebeple dönüşüm sıcaklığının düşmesidir. Soğutma sırasında ise yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla Ms ve Mf sıcaklıkları önce azalış gösterirken 500 °C'de yaşlandırılan 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunesinde (C_3), büyük oranda artış göstermiştir. Ms ve Mf değerindeki artışlar çökelmelerin oluşmaya devam ettiğini göstermektedir.

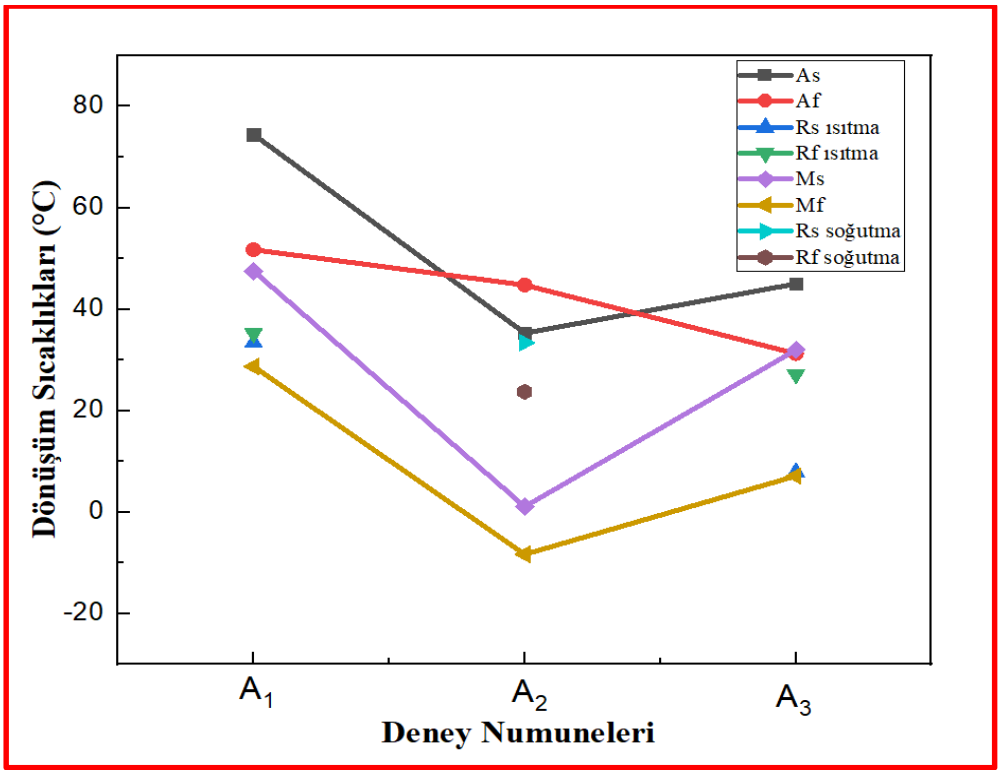


Şekil 7.24. 12 saat süre ile farklı sıcaklıklarda yaşlandırılan deney numunelerinin (A_3,B_3,C_3) faz dönüşüm sıcaklıkları değişimi

Deney numunelerinde ısıtma ve soğutma sırasında 2 aşamalı dönüşümler gözlemlenmiştir. 400 °C ve 500 °C'de 12 saat süre yaşlandırılan deney numunelerinin (A_3,C_3), DSC grafiklerinde ısıtma sırasında B19'→R→B2 dönüşümü meydana gelmektedir. Bu dönüşüm sırasında oluşan R fazının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla birlikte azalmaktadır. B_3 deney numunelerinde ise soğutma sırasında B2→R→B19' dönüşümü meydana gelmektedir. Yaşlandırma ısıl işlemi ile oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşumu martenzitik dönüşümü engelleyerek R fazının oluşumunu sağlar. Bu nedenle 450 °C yaşlandırılmış deney numunesinde (B_3) soğutma esnasında B2→R→B19' dönüşümü gözlemlenir [54].

Deney numunelerinin DSC grafiklerinden elde edilen sıcaklıkların, farklı yaşlandırma sürelerine göre değişimi incelenecek olursa, aşağıdaki sonuçlar elde edilebilir.

400 °C'de 4, 8 ve 12 yaşlandırılan deney numunelerinin (A_1, A_2, A_3), DSC grafiklerinden elde edilen faz dönüşüm sıcaklıklarının, değişim grafiği Şekil 7.25'de verilmektedir.



Şekil 7.25. 400 °C'de sırasıyla 4, 8, 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (A_1, A_2, A_3) faz dönüşüm sıcaklıklarının değişimi

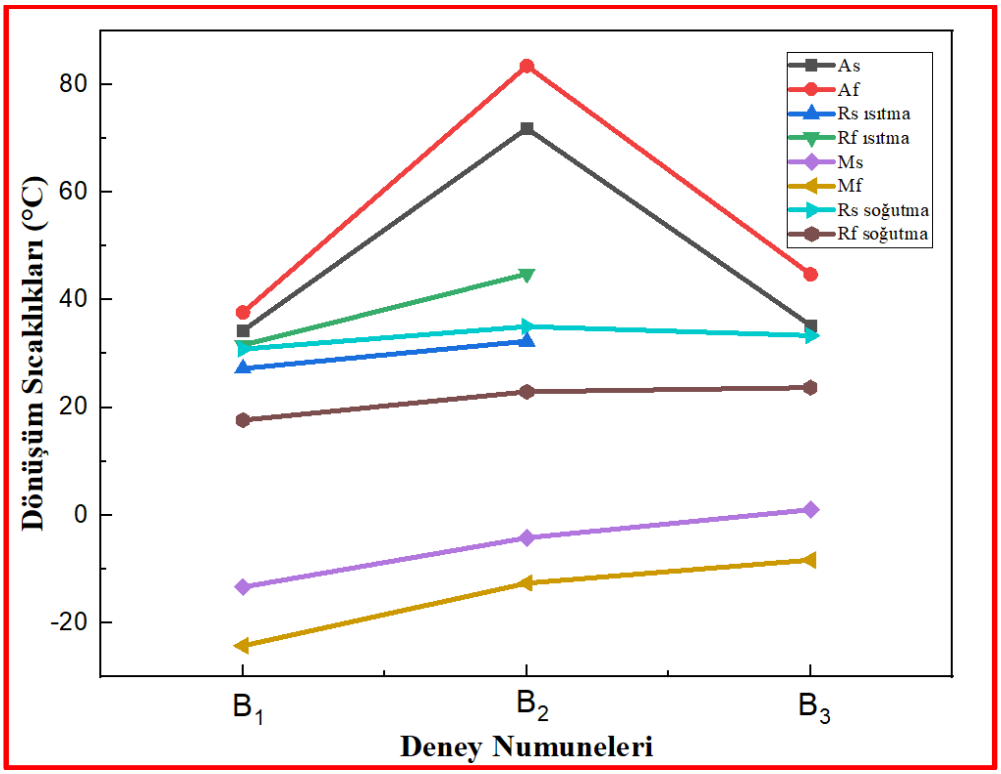
8 saat yaşlandırılan deney numunesinde mikro yapıda belirginleşen Ti_3Ni_4 çökeltileri matristeki Ni içeriğini azaltarak, dönüşüm sıcaklıklarını düşmesine neden olmuştur. Yaşlandırma süresinin 12 saate çıkarılmasıyla (A_3) oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri hacimsel olarak azalmaya başlamıştır. DSC grafikleri bu nedenle mikro yapı görüntülerini destekler niteliktedir. DSC grafiklerinden tespit edilen As ve Af sıcaklıkları ise yaşlandırma süresi artması ile artma eğilimindedir.

Deney numunelerinde ısıtma ve soğutma sırasında 2 aşamalı dönüşümler gözlemlenmiştir. Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşumu martenzitik dönüşümü engelleyerek R fazının oluşumunu sağlar.

Yaşlandırma parametrelerinin kontrolü ile mikro yapıda oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri, matris etrafındaki gerilim alanları nedeniyle martenzitik dönüşüm üzerinde kritik bir etkiye sahiptir. Ti_3Ni_4 çökeltileri büyük bir kafes distorsiyonu gerektirdiğinden B19' martenzit oluşumuna karşı güçlü bir dirence sahip olur. Diğer taraftan, kafes distorsiyonuna bağlı olarak R-fazı oluşumuna karşı çok az dirence sahiptirler. Böylece Ti_3Ni_4 çökeltilerinin ara yüzü, B2'nin B19' martenzite dönüşmeden önce R fazına dönüşmesine sebep olmaktadır [49]. Bu nedenle

yaşlandırılmış deney numunelerinde soğutma esnasında B2→R→B19' dönüşümü gözlemlenir. Soğutma sırasında 400 °C'de 4 saat yaşlandırılan deney numunesi (A_1), tek aşamalı dönüşüm göstermiştir. Yaşlandırma süresinin 8 saate getirilmesiyle DSC cihazı tarafından algılanacak kadar geniş R fazı belirginleşir. Isıtma sırasında görülen R fazının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları ise yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla birlikte azalmıştır.

Çözündürme işleminden sonra 450 °C'de 4, 8 ve 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (B_1, B_2, B_3) DSC grafiklerinden elde edilen faz dönüşüm sıcaklıklarının, değişim grafiği Şekil 7.26'da verilmektedir.

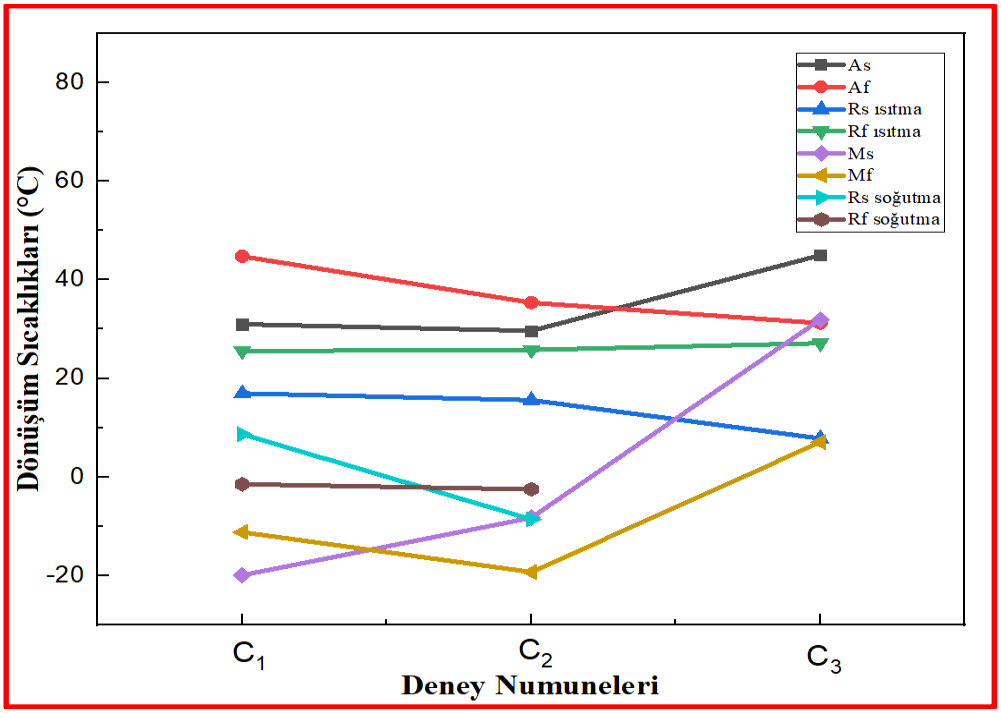


Şekil 7.26. 450 °C'de sırasıyla 4, 8, 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (B_1, B_2, B_3) faz dönüşüm sıcaklıklarının değişimi

B_1, B_2, B_3 deney numunelerinin, DSC grafiklerinden tespit edilen martenzit başlangıç ve martenzit bitiş sıcaklıkları yaşlandırma süresi arttıkça, artmıştır. Soğutma sırasında görülen R fazının dönüşüm sıcaklıkları; Rs ve Rf artan yaşlandırma süresiyle artmıştır. Benzer bir çalışma da Wang ve arkadaşları Nikelce zengin NiTi alaşımına sahip deney numunelerini 300-500 °C arasında farklı sürelerde yaşlandırarak dönüşüm davranışını incelemişlerdir. 450 °C'de yaşlandırılan deney numunelerinin DSC grafiklerinde iki aşamalı A→R→M dönüşümüne uğradıklarını tespit etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda, yapılan deney

çalışmasına benzer olarak bu sıcaklıkta yapılan yaşlandırma ısıl işleminin süresinin artmasıyla R fazı başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının arttığını gözlemlemişlerdir [54].

Grafiğe göre ısıtmada görülen östenit fazının dönüşüm sıcaklıkları As ve Af yaşlandırma süresi arttıkça, azalma eğilimindedir. Ek olarak, B_1, B_2 ve B_3 deney numunelerinde DSC grafiklerinde ısıtma sırasında B19'→R→B2 dönüşümü meydana gelmektedir. Bu dönüşüm sırasında oluşan R fazının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla birlikte artmıştır. Çözündürme işleminden sonra 500 °C'de 4, 8 ve 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (C_1, C_2, C_3) deney numunelerinin DSC grafiklerinden elde edilen faz dönüşüm sıcaklıklarının, değişim grafiği Şekil 7.27'de verilmektedir.



Şekil 7.27. 500 °C'de sırasıyla 4, 8, 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin (C_1, C_2, C_3) faz dönüşüm sıcaklıklarının değişimi

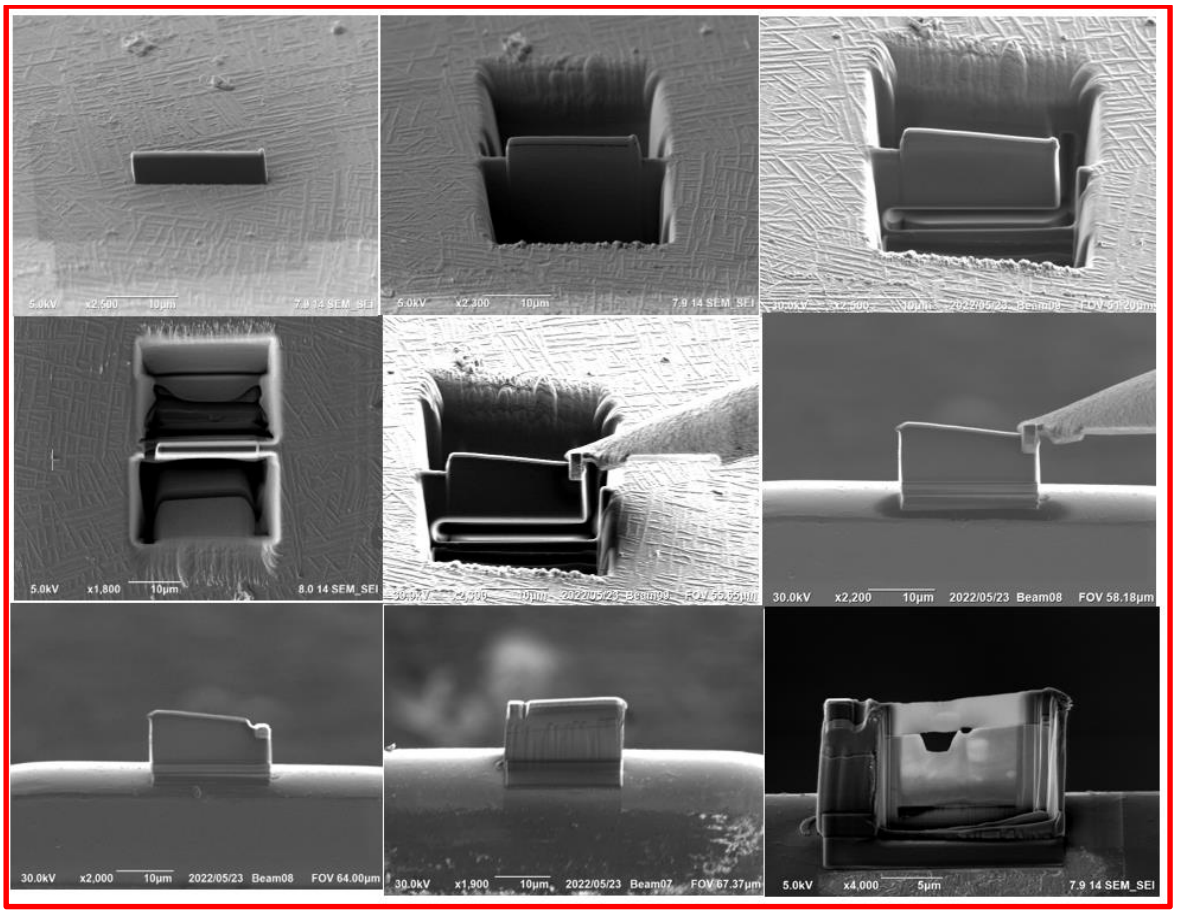
C_1, C_2, C_3 deney numunelerinin, DSC grafiklerinden tespit edilen Ms ve Mf sıcaklıkları yaşlandırma süresi artmasıyla birlikte artmıştır. Soğutma sırasında görülen R fazının dönüşüm sıcaklıkları Rs ve Rf ise artan yaşlandırma süresiyle azalma eğilimi göstermiştir. Yaşlandırma süresinin 12 saate çıkarılmasıyla soğutma sırasında R fazı dönüşümü gözlemlenmemiştir. Bunun nedeni Ni'in yüksek çözünürlüğüne bağlı olabilir.

Isıtma sırasında oluşan östenit fazının dönüşüm sıcaklıkları; As ve Af artış göstermiştir. Zhan ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada %50,53 Ti-Ni (%at.) içeriğine sahip deney numunelerini 300,400 ve 500 °C'de farklı sürelerde yaşlandırmış, yaşlandırma süresinin artmasıyla dönüşüm sıcaklıkları üzerine etkisini incelemişlerdir. Yapılan deney çalışmasından elde edilen verilere uyumlu olarak, 500 °C'de yaşlandırdıkları deney numunelerinde yaşlandırma süresinin artmasıyla Ms ve As sıcaklıklarında artış gözlemlemişlerdir. Bunun temelinde 300 ve 400 °C'de yaşlandırılan deney numunelerine oranla daha büyük tekdüze uyumlu çökeltilere bağlamışlardır [57].

7.4. FIB ve TEM Analizi Sonuçları

R ile adlandırılan deney numunesi; 1000 °C'de 1 saat bekletildikten sonra fırın içerisinde soğutulmuştur. Deney numunesi yapılan yaşlandırma ısıl işleminin ardından metalografik olarak hazırlanmış, sırasıyla zımparalama parlatma ve dağlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Deney numunesinin TEM mikroskobunda incelenebilmesi için kalınlığının 100 nm altına düşürülmesi gerekmektedir. Bu nedenle deney numunesinin kalınlığı azaltılmalıdır.

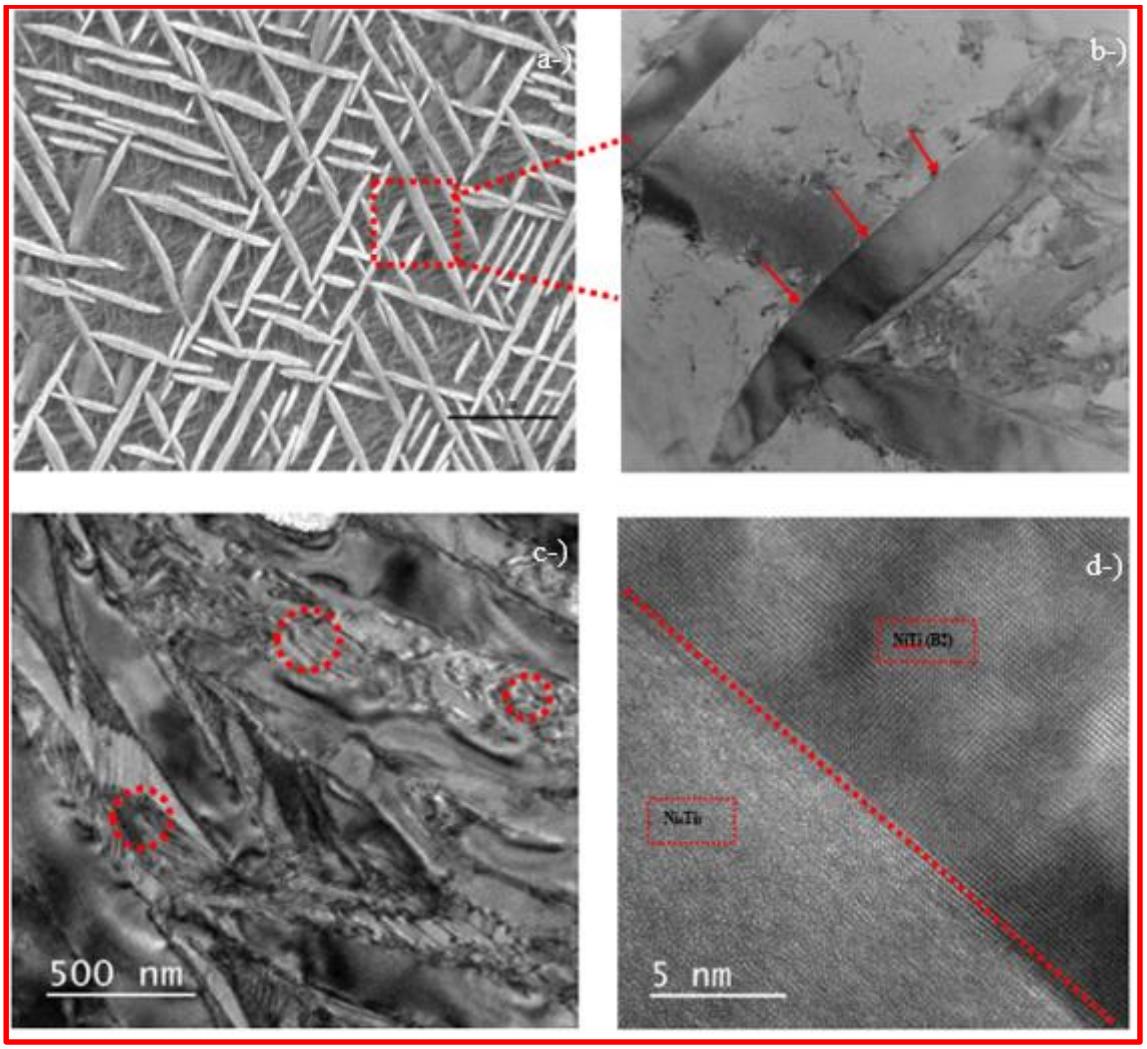
Deney numunesinin Odaklanmış iyon demeti (FIB) analizi ile kalınlığı 100 nm'den azaltılarak, geçirimli elektron mikroskobunda incelenmeye hazır hale getirilmiştir. Yapılan FIB analizi seçilen ölçüler dâhilinde yaklaşık 3 saat sürmüştür. Odaklanmış iyon demeti analizinde (FIB) Ga^{+} iyonu deney numunesine gönderilerek inceltme yapılmıştır. Şekil 7.28'de R ile adlandırılan deney numunesinin FIB analizi esnasında farklı büyütmelerde alınan görüntüleri verilmektedir.



Şekil 7.28. FIB cihazı ile kesilmiş R deney numunesinin farklı büyütmelerde TEM grid Görüntüleri

FIB analizi ile hazırlanan deney numunesi, TEM gridi üzerine alınarak SUNUM bünyesinde bulunan JEOL JEM-ARM200CFEG UHR-TEM cihazı ile incelenmiştir.

Şekil 7.29'da R deney numunesine yapılan SEM ve TEM analizi sonuçlarında elde edilen mikro yapı görüntüleri verilmiştir. Şekil 7.29a'da deney numunesinin SEM cihazı ile çekilen görüntüsü sunulmuştur. SEM cihazı ile çekilen görüntü incelendiğinde R deney numunesinde, mikro yapı büyük oranda Ti_3Ni_4 çökeltilerinden oluşmaktadır.



Şekil 7.29. R deney numunesinin a-) SEM görüntüsü b, c, d-) farklı büyütmelerde aydınlık alan modunda çekilen TEM görüntüleri

Soğutma hızının yavaş olmasından dolayı zaman-sıcaklık dönüşüm diyagramında bazı çökelti bölgeleri kesişir ve bu nedenle mikro yapıda Ti_3Ni_4 çökeltileri yüksek hacim oranlarında oluşur. Bu çökeltiler merceksi şekillere sahip olup tane içerisindeki yönelimlere benzerdir. Deney numunesinin ortalama tane boyutu, 50 µm civarındadır.

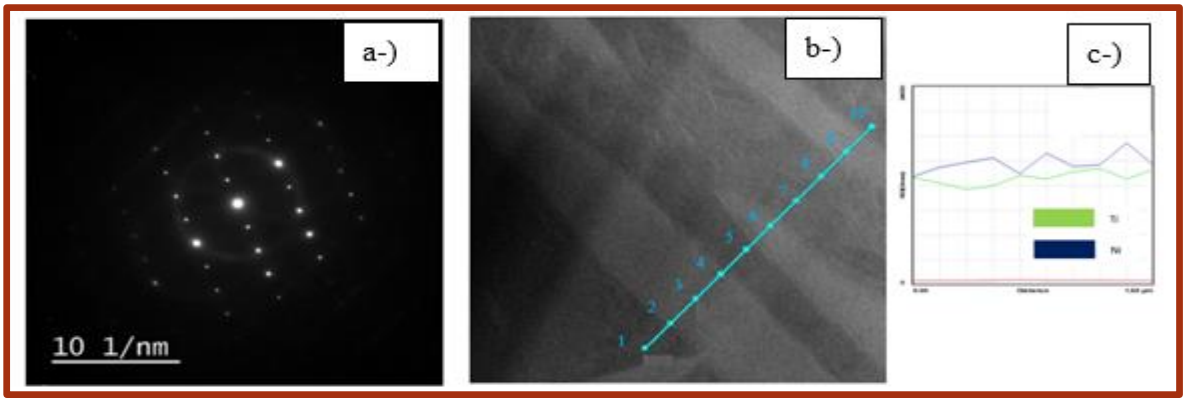
Matris boyunca birçok farklı oryantasyon da bulunan Ti_3Ni_4 çökeltileri malzemenin şekil hafıza ve dönüşüm davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [58-60].

Şekil 7.29b'de ise aynı deney numunesinin TEM cihazında alınan aydınlık alan modunda alınan görüntüsü verilmektedir. Elde edilen görüntüde oluşan östenit (B2) matrisi içerisinde kırmızı oklar ile belirtilen Ti_3Ni_4 çökeltileri belirgindir. Oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerin

kalınlıkları ortalama 30 nm civarındadır. Ti_3Ni_4 çökeltilerinin boyutu, NiTi alaşımlarında önemli bir etkiye sahiptir. Bu çökeltiler östenit matrisi ile uyumlu olduğunda; oluşan gerilimi azaltmak amacıyla R fazı Ti_3Ni_4 çökeltisi ve B2 matrisi arasındaki ara yüzde daha kolay çekirdeklenir. Bununla birlikte, Ti_3Ni_4 çökeltisi östenit matrisi ile uyumsuz olduğunda; östenit ve Ti_3Ni_4 arasındaki ara yüzey östenit matrisinde yer değiştirme ağları meydana getirerek, R fazının oluşumunu baskılar böylece martezitik dönüşümün meydana gelmesine yol açar. Şekil 7.29d'de R olarak adlandırılan deney numunesinin TEM görüntüsü incelendiğinde oluşan çökeltiler ve matris arasında oluşan ara yüzden bahsedilebilir [60,61].

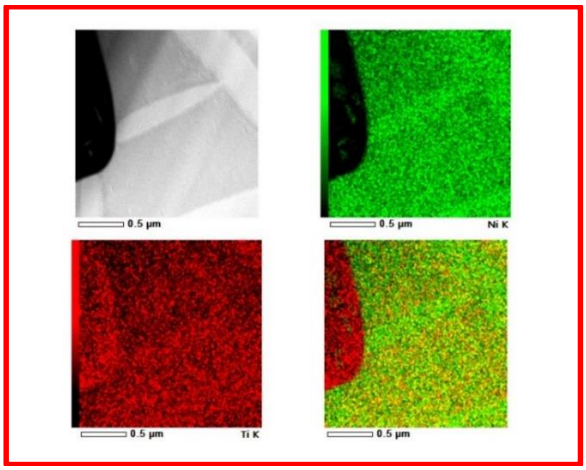
Şekil hafıza etkisinde önemli rol oynayan R fazı genellikle uyumlu Ti_3Ni_4 çökeltileri çevresinde oluşan gerinim alanlarıyla doğrudan ilişkilidir. Çökeltiler büyük olduğunda tutarsız hale gelirler ve çökeltilerin etrafında yüksek gerilimli alanlar oluşturmazlar. Bununla birlikte nikel bakımından zengin çökeltiler etraflarındaki matrisin nikel bileşimini etkileyerek matrisin Ni içeriğini düşürmektedir. Çökeltilerin yakınında Ni tükenmesi nedeni ile martenzit ikizleri görülmektedir.

Şekil 7.29c'de mikro yapıda çökelen Ti_3Ni_4 fazının tane sınırları etrafında oluşan ikizler kırmızı daireler içerisinde gösterilmiştir. İkizler oldukça ince yapıda gözükmektedir. Büyük boyutlarda oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerine ek olarak R fazı bölgeleri ve R fazı bölgelerinin etrafında oluşan küçük Ti_3Ni_4 çökeltileri de gözlemlenmiştir. NiTi alaşımlarında R faz dönüşümünü başlatmak için uyumlu Ti_3Ni_4 çökeltilerinin veya dislokasyon ağlarının varlığı kabul edilmektedir. R fazı bölgeleri dislokasyon ağlarının görüntülenmesini bozabilir ve bu nedenle aydınlık alan görüntüsünde dislokasyon ağları net olarak gözükmemektedir.



Şekil 7.30. R deney numunesinin a-) SAED paterni b, c-) TEM aydınlık alan görüntüsü ve EDS analizi grafiği

Şekil 7.30a'da verilen SAED paternin de ise NiTi alaşımlarında yüksek sıcaklık fazı olan östenit fazının atomları konumlanmıştır. Kırınım deseni fırında soğutulan deney numunesinin B2 matris içerisinde Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluştuğunu göstermektedir. Ti_3Ni_4 çökeltilerinin kırınım noktalarının B2 östenit matrisinin karşılıklı vektörleri boyunca 1/7 konumlarında yer aldığı SAED paternlerinden belirlenmiştir. Aynı zamanda R fazının oluşumu B2 östenit matris boyunca 1/3 konumlarında paterninde görülen yansımalarla söylenebilir. Şekil 7.30b'de verilen TEM görüntüsünde deney numunesine, seçilen noktalarda EDS analizi uygulanmış, elde edilen verilerden oluşan grafik yanda verilmiştir. Bu grafiğe göre Ti_3Ni_4 çökeltilerinin bulunduğu açık gri ile gözüken noktalarda (2,3,4,6,9) Ni oranı yüksek iken, koyu gri ile gözüken deney numunesinin matris bölgelerinden alınan noktalarda (1,5,7,8,10) Ni oranı düşüktür.

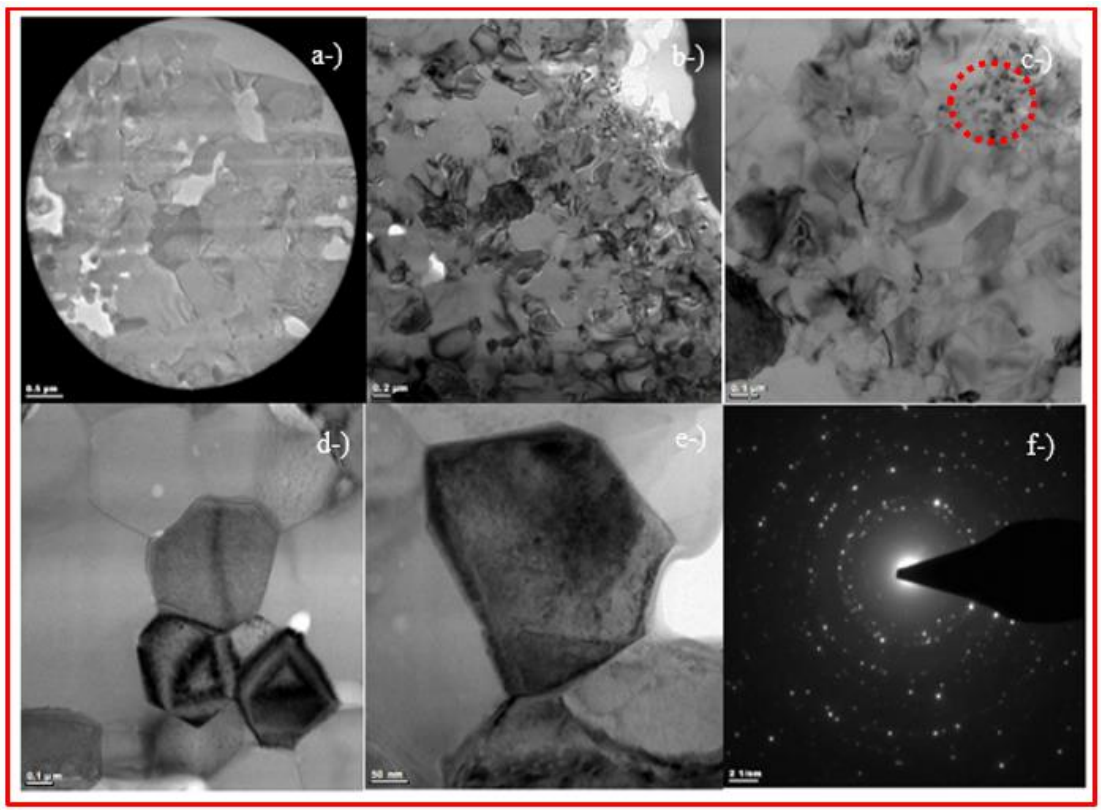


Şekil 7.31. R deney numunesinin TEM cihazında bulunan S-TEM modu ile alınan MAP Haritası

Şekil 7.31'de TEM cihazında S-TEM modu ile alınan haritada yeşil görülen bölgeler Ni atomu içerirken, kırmızı ile görülen bölgeler Ti atomu içermektedir. Alınan haritaya göre oluşan Ti_3Ni_4 çökeltisinde çıtaların olduğu bölgeler grafikte verilen bilgilere uyumlu olarak nikelce zengin olduğu görülmektedir.

Şekil hafıza etkisinde önemli rol oynayan Ti_3Ni_4 çökeltilerini kristalografik olarak incelemek amacıyla; yoğun Ti_3Ni_4 çökeltileri içeren, 450 °C'de 8 saat yaşlandırılan deney numunesine (B_2), öncelikle FIB yöntemi uygulanmıştır. Uygulanan FIB yöntemi ile deney numunesinin seçilen ölçüler dâhilinde kalınlığı 100 nm altına düşürülmüştür. Kalınlığı azaltılan deney numunesi, TEM gridi üzerine alınarak incelenmiştir.

Şekil 7.32'de ise B2 ile adlandırılan çözündürüldükten sonra 450 °C sıcaklığında 8 saat yaşlandırılan deney numunesinin, TEM mikroskobunda farklı büyütmelerde aydınlık-alan modunda çekilen mikro yapı görüntüleri verilmektedir.



Şekil 7.32. B_2 deney numunesinin a, b, c, d, e -) farklı büyütmelerde aydınlık-alan modunda çekilen TEM görüntüleri f-) B_2 deney numunesinin SAED paterni

Şekil 7.32a'da verilen TEM görüntüsünde NiTi alaşımının östenit (B2) durumunda olduğu görülmektedir. Yaşlandırma ısıl işlemi ile mikro yapıda östenit matrisinde homojen olmayan, ince Ti_3Ni_4 çökeltileri oluşmuştur. Shan Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, deney çalışmasına benzer şekilde, 450 °C'de 6-10 saat sürelerinde yaşlandırılan NiTi alaşımında homojen olarak dağılmayan ortalama ~50 nm büyüklüğünde Ti_3Ni_4 çökeltilerine rastlamışlardır [60-62].

Şekil 7.32b'de alınan TEM mikro yapı resminde B2 matriste oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin farklı tane boyutlarında oluştuğu görülebilir. Elde edilen görüntüde küçük tanelerinin büyümesindeki ana mekanizma, alt tanelerin yavaş birleşme sürecini içermektedir. Birleşme esas olarak bir dizi alt tane sınırının ortadan kalkması ve aynı yönelimleri elde eden komşu

alt tanelerin birleşmesi nedeniyle tane boyutunda artış gösteren bir geri kazanım olarak tanımlanabilir [59,62].

Şekil 7.32c'de kırmızı oklarla gösterilen bölgede küçük boyuttaki Ti_3Ni_4 çökeltileri matris içerisinde dağılmıştır. Numunelere yaşlandırma ısıl işlemi uygulanması dislokasyon yoğunluklarının azalması ile birlikte yapı iyileşmesi ve çokgenlerin gelişmesine neden olmuştur. Aynı zamanda mikro yapıda bazı bölgelerde görüntüler bulanıklaşmıştır. Toparlanma sırasında dislokasyon yoğunluklarının azaldığı bilinmektedir. Bu azalma geniş açılı tane sınırlarına neden olmakta ve gözlemlenen sınırların azalarak bulanıklaşmasına neden olduğu söylenebilir.

Şekil 7.32d ve e'de ise tane içerisinde görülen 0.1 nanometrenin altında görülen küresel forma sahip Ti_3Ni_4 partikülleri bulunmaktadır. Bu çökeltilerin kristalografik olarak östenit matrisinkinden çok daha büyük çekirdeklenme oranları nedeniyle ağırlıklı olarak mevcut dislokasyonlar da alt tane ve iç kısmın da bulunmaktadır. Yaşlandırma ısıl işlemi ile oluşan ince uyumlu Ti_3Ni_4 çökeltileri etrafında üretilen gerilim alanları ve alt tanelerin matrisindeki Ni atomlarını tüketmesi, iki aşamalı B2↔R↔B19' dönüşümünü sağlamıştır [61,62].

Uygulanan yaşlandırma ısıl işlemi nedeni ile R fazına ve Ti_3Ni_4 çökeltilerine karşılık gelen halka SAED modelindeki görünümü (Şekil 7.32f) verir. Bu fazların düzlemler arası mesafeleri çok yakın aralıklı olmasından dolayı fazları ayırt etmek zorlaşmaktadır.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. Öneriler

Şekil bellekli alaşımlar, deforme edildiklerinde uygulanan sıcaklıklara ve zorlanmalara bağlı olarak ilk şekline veya boyutuna dönebilen malzemelerdir. Bu malzemeler martenzit fazında iken deformasyona maruz kaldıklarında ve hemen akabinde ısıtma işlemi uygulandığında eski şeklini geri kazanabilen yeni nesil alaşımlardır. Yürütülen tez çalışmasında şekil bellekli alaşımlar sınıflandırmasına dahil olan NiTi alaşımına süperelastik tellere uygulanan ısıl işlemler ile dönüşüm sıcaklıklarının değiştirilmesi hedeflenmiştir. Bunu nedenle, NiTi alaşımına sahip deney numunelerine farklı yaşlandırma sıcaklıkları ve sürelerinde yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmış, uygulanan ısıl işlemin dönüşüm davranışları üzerine etkisi incelenmiştir.

Bu çalışmada, NiTi alaşım tellerin ısıl işlem parametrelerinin optimizasyonu sağlanmış, elde edilen optimum ısıl işlem parametreleri altında, istenilen dönüşüm sıcaklığı bakımından deneysel çalışmalar yürütülerek; aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 4 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin mikro yapı görüntülerinde sıcaklığın artışı ile beraber 450 ℃'de ortalama tane boyutu azaldığı, 500 ℃'de ise tane boyutunun arttığı tespit edilmiştir.
- 450 ℃'de ve 500 ℃'de 4 saat yaşlandırılan deney numunelerinde tane içlerinde yer yer gözüken farklı yönelimlere sahip Ti_3Ni_4 çökeltileri oluştuğu görülmüştür. Oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin boyutu yaşlandırma sıcaklığının artışı ile artarak, çökeltilerde irileşme meydana gelmiştir.
- 4 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinde yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla Ms ve Mf sıcaklıkları önce azalış gösterirken, 500 °C'de yaşlandırılan deney numunesinde büyük oranda artış göstermiştir. Ms ve Mf değerindeki artışlar çökelmelerin oluşmaya devam ettiğini göstermektedir.
- 4 saat sürede 400, 450 ve 500 °C'de yaşlandırılan deney numunelerinin DSC grafiklerinde ısıtma sırasında B19'→R→B2 dönüşümü meydana gelmektedir. Bu dönüşüm sırasında oluşan R fazının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla birlikte

azalmıştır. B2 matrisindeki denge Ni içeriğinin artması Rs sıcaklığının azalmasına neden olmaktadır.

- 8 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerine yapılan SEM ve EDS analizi sonucunda yaşlandırma sıcaklığının 450 °C'ye çıkmasıyla birlikte Ti_3Ni_4 çökeltileri belirginleşmiş, bu çökeltiler yaşlandırma sıcaklığının 500 °C'ye gelmesiyle irileşmiştir.
- 8 saat süre ile 500 °C yaşlandırılan deney numunelerinin mikro yapı görüntülerinde Ti_3Ni_4 çökeltilerinin yanı sıra Ti_2Ni_3 ve $TiNi_3$ çökeltileri oluştuğu belirlenmiştir. Bu çökeltilerin XRD grafiklerinde pik şiddetlerinin artışı mikroyapı resimlerini destekler.
- 450 ve 500 °C'de 8 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerinin DSC grafiklerinde ısıtma sırasında B19'→R→B2 dönüşümü meydana gelmektedir. Bu dönüşüm sırasında oluşan R fazının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla birlikte azalmıştır.
- 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerine yapılan XRD analizi sonucunda mikro yapı da görülen çökeltilere uyumlu olarak yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla birlikte $TiNi_3$ çökeltilerinin pikleri belirginleşmiştir.
- 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerine yapılan DSC analizi sonucunda yaşlandırma sıcaklığı arttıkça östenit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları azalmıştır.
- 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerine yapılan DSC analizinde ısıtma sırasında 400 °C ve 500 °C'de yaşlandırılan deney numunelerinin B19'→R→B2 dönüşümü meydana gelmiş, bu dönüşüm sırasında oluşan R fazının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla birlikte azaldığı görülmüştür.

Farklı sıcaklık ve sürelerde yaşlandırılan deney numuneleri zamana göre değerlendirilecek olursa şu sonuçlar elde edilir;

- Deney numunelerinin mikro yapı görüntülerinde 400 °C'de yaşlandırılan deney numunelerinde yaşlandırma süresinin artmasıyla farklı yönelimlere sahip Ti_3Ni_4 çökeltileri yapıda belirginleşmiş, yaşlandırma süresinin 12 saate çıkarılmasıyla oluşan bu çökeltilerin boyutu artmıştır.
- 400 °C'de yaşlandırılan deney numunelerinin mikroyapı resimlerinde belirgin olan Ti_2Ni çökeltilerinin yaşlandırma süresinin artmasıyla azalmış, oluşan Ti_2Ni çökeltilerin ise boyutlarında artış gözlemlenmiştir.

- 400 ℃'de yaşlandırılan deney numunelerinin yaşlandırma süresinin 12 saate çıkarılmasıyla mikro yapı da belirginleşen Ni_4Ti_3 çökeltilerinin XRD pik şiddetlerinde artış gözlemlenmiş, aynı zamanda yaşlandırma süresinin artmasıyla birlikte mikro yapı da koyu gri ile görülen iri Ti_2Ni çökeltilerinin piklerinin şiddetinde azalma görülmüştür.
- 400 ℃'de yaşlandırılan deney numunelerine yapılan DSC analizi sonucunda yaşlandırma süresi arttıkça östenit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları artma eğilimindeyken, yaşlandırma süresi arttıkça martenzit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları önce azalma daha sonra artma eğilimi göstermiştir.
- 400 ℃'de yaşlandırılan deney numunelerine yapılan DSC analizi sonucu elde edilen grafiklerde ısıtma sırasında oluşan R fazının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları yaşlandırma süresinin artmasıyla birlikte azalmaktadır.
- 450 ℃'de yaşlandırılan deney numunelerinde yaşlandırma süresinin artmasıyla farklı yönelimlere sahip Ti_3Ni_4 çökeltileri yapıda belirginleşmiştir. Oluşan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin boyutu 8 saat yaşlandırılan deney numunesinde (B_2) incelmiş, 12 saat yaşlandırılan deney numunesinde (B_3) çökeltilerin boyutu artarak, matris ile uyumluluklarını kaybetmişlerdir.
- Aynı zamanda 450 ℃'de 8 saat yaşlandırılan deney numunesinde (B_2) nikelce zengin $TiNi_3$ çökeltileri tespit edilmiştir. Oluşan $TiNi_3$ çökeltileri yaşlandırma süresinin artmasıyla mikro yapıda irileşmiştir.
- 450 ℃'de yaşlandırılan deney numunelerine yapılan XRD analizi sonucunda yaşlandırma süresinin artmasıyla B2 pikinin şiddetinde azalma gözlemlenmiştir. Bunun nedeni yaşlandırma ısıl işleminde sürenin artmasıyla martenzitik faz (B19') ortaya çıkarken, B2 östenit fazının azalmasıdır.
- 450 ℃'de yaşlandırılan deney numunelerine yapılan DSC analizi sonucunda ısıtma sırasında oluşan R fazının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla birlikte artmıştır.
- 500 ℃'de yaşlandırılan deney numunelerine yapılan SEM ve EDS analizi sonucunda 4 saat yaşlandırılan deney numunelerinde farklı yönelimlere sahip Ti_3Ni_4 çökeltileri yapıda belirginleşmiş, yaşlandırma süresinin artmasıyla oluşan Ti_3Ni_4 çökeltileri iri leşmiştir.
- 500 °C'de 4, 8 ve 12 saat süre ile yaşlandırılan deney numunelerine yapılan DSC analizi sonucunda yaşlandırma süresi arttıkça martenzit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları artma eğilimi göstermiştir.

- 500 ℃'de yaşlandırılan deney numunelerine yapılan DSC analizi sonucunda soğutma sırasında oluşan R fazının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları artan yaşlandırma süresiyle azalmıştır.

8.2. Öneriler

- Yapılan çalışmalar dâhilin de NiTi teline; 450 °C'de daha uzun sürelerde yaşlandırma ısıl işlemi yapılabilir ve oluşan fazlar incelenerek Ti_3Ni_4 çökeltilerinin şekil hafıza etkisine ve dönüşüm parametrelerine etkisi araştırılabilir.
- Numunelere uygulanan farklı parametrelerde uygulanan yaşlandırma ısıl işlemleri sonucunda oluşan değişimin alaşımın mekanik özelliklere etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Çakmak, Ö. ve Kaya, M. (2017). Akıllı malzeme şekil hafızalı alaşımların termodinamiği. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(2), 541-55.

2. Adharapurapu, R. R. (2007). *Phase transformations in nickel-rich nickel-titanium alloys: influence of strain-rate, temperature, thermomechanical treatment and nickel composition on the shape memory and superelastic characteristics*. Doktora Tezi, San California Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, San Diego, 70-115.

3. Altınışık, G. (2019). Toz Metalurjisi *Yöntemleri Kullanılarak Üretilmiş Fe Katkılı NiTi Şekil Hafızalı Alaşımın Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 10-30.

4. Erdoğan, H. O. (2015). *Niti Şekil Bellekli Alaşımların Süperelastik Özelliklerinin Termo-Mekanik İşlemlerle İyileştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-40.

5. Kalay, E. (2019). *Ni-Ti Bazlı Şekil Hafızalı Alaşımlarda Termal Yaşlandırma ve Şekil Hafıza Etkisinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 5-20.

6. Saygılı, Y. T. (2018). *Nitinol Alaşımının Farklı Yaşlandırma Sıcaklıklarında Faz Dönüşüm Kinetiklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman, 30-100.

7. Tanış, N. A. (2015). *NiTi Şekil Hafızalı Alaşımların Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretilebilirliğinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 5-20.

8. Jiang, S. Y., Zhao, Y. N., Zhang, Y. Q., Li, H. U. and Liang, Y. L. (2013). Effect of solution treatment and aging on microstructural evolution and mechanical behavior of NiTi shape memory alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(12), 3658-3667.

9. Ziolkowski, A. (2015). *Pseudoelasticity of shape memory alloys: theory and experimental studies*. (Birinci Baskı). Butterworth-Heinemann. 20-32.

10. Jiang, S. Y., Zhao, Y. N., Zhang, Y. Q., Li, H. U. and Liang, Y. L. (2013). Effect of solution treatment and aging on microstructural evolution and mechanical behavior of NiTi shape memory alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(12), 3658-3667.

11. Kök, M., Dağdelen, F., Aydoğdu, A. and Aydoğdu, Y. (2016). The change of transformation temperature on NiTi shape memory alloy by pressure and thermal ageing. *In Journal of Physics: Conference Series* 667(1), 012011.

12. Islam, M. M. (2021). *Ambient-temperature Indentation Creep and Local Strain Rate Sensitivity of NiTi Shape Memory Alloys: Laser Powder Bed Fused versus Cast.* Yüksek Lisans Tezi, Toledo Üniversitesi, Ohio, 20-30.

13. Dilibal, S. (2005). *Nikel-titanyum şekil bellekli alaşım üretimi ve şekil bellek eğitimi*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 5-50.

14. Thomson, P. (1996). *Shape memory alloys for structural control*, Doktora Tezi, Minnesota Üniversitesi, Minneapolis, 20-40.

15. Taheri Andani, M. (2015). *Modeling, simulation, additive manufacturing, and experimental evaluation of solid and porous NiTi.* Yüksek Lisans Tezi, Toledo Üniversitesi, Ohio, 5-20.

16. Ercan, E. (2014). *Nikelce Zengin NiTi Şekil Hatırlamalı Alaşımın Oksidasyon Davranışının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2-20.

17. Yu, H., Qiu, Y. and Young, M. L. (2021). Influence of Ni4Ti3 precipitate on pseudoelasticity of austenitic NiTi shape memory alloys deformed at high strain rate. *Materials Science and Engineering: A*, 804, 140753.

18. Zheng, Y., Jiang, F., Li, L., Yang, H. and Liu, Y. (2008). Effect of ageing treatment on the transformation behaviour of Ti–50.9 at.% Ni alloy. *Acta Materialia*, 56(4), 736-745.

19. Eggeler, G., Khalil-Allafi, J., Gollerthan, S., Somsen, C., Schmahl, W. and Sheptyakov, D. (2005). On the effect of aging on martensitic transformations in Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Smart materials and structures*, 14(5), 186.

20. López, G. A. (2021). Shape Memory Alloys 2020. *Metals*, *11*(10), 1618.

21. Zheng, Y., Jiang, F., Li, L., Yang, H. and Liu, Y. (2008). Effect of ageing treatment on the transformation behaviour of Ti–50.9 at.% Ni alloy. *Acta Materialia*, 56(4), 736-745.

22. Hudish, G. A. (2013). *Influence of microstructure on the shape memory properties of two titanium-lean, nickel-titanium-platinum high temperature shape memory alloys*. Doktora Tezi, Colorado Mines Okulu, Golden, 4-20.

23. Zhang, M., Yu, Q., Liu, Z., Zhang, J., Jiao, D., Li, S., Peng, H., Wang, Q., Zhang, Z. and Ritchie, R. O. (2021). Compressive properties of 3-D printed Mg–NiTi interpenetrating-phase composite: Effects of strain rate and temperature. *Composites Part B: Engineering*, 215, 108783.

24. Lazghab, T. (2001). *Modeling of shape memory alloys with plasticity*. Doktora Tezi, Florida Uluslararası Üniversitesi, Miami, 5-90.

25. Saedi, S., Turabi, A. S., Andani, M. T., Moghaddam, N. S., Elahinia, M. and Karaca, H. E. (2017). Texture, aging, and superelasticity of selective laser melting fabricated Ni-rich NiTi alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 686, 1-10.

26. Elverişli, E. E. (2019). *NiTi Önalaşımlı Tozlarından Şekil Bellekli Malzemelerin Üretilebilirliği Üzerine Mekanik Alaşımlama ve Cu'nun Etkisinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7-25.

27. Wang, X., Van Humbeeck, J., Verlinden, B. and Kustov, S. (2016). Thermal cycling induced room temperature aging effect in Ni-rich NiTi shape memory alloy. *Scripta Materialia*, 113, 206-208.

28. Shamimi, A., Amin-Ahmadi, B., Stebner, A. and Duerig, T. (2018). The effect of low temperature aging and the evolution of R-phase in Ni-rich NiTi. *Shape Memory and Superelasticity*, 4(4), 417-427.

29. Carl, M. A. (2018*). Alloy development and high-energy X-ray diffraction studies of NiTiZr and NiTiHf high temperature shape memory alloys*. Doktora Tezi, North Texas Üniversitesi, Denton, 5-20.

30. Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P., Kacprzak, L. and Scott, W. W. (1986*).* Binary alloy phase diagrams. *Metals Park OH: American society for metals*, 1(2).

31. Shirley Jr, W. R. (2011). *Influence of aging and severe plastic deformation on the shape memory behavior of Titanium-50.6 at% Nickel*. Doktora Tezi, Clemson Üniversitesi, South Calorina, 10-20.

32. Nishida, M., Wayman, C. M. and Honma, T. (1986). Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys. *Metallurgical Transactions A*, 17(9), 1505-1515.

33. Fuller, J. C. (2020). *The Development of Laser Powder Bed Fusion and Heat Treatment Parameters for Additively Manufactured Ni 51.5 Ti 48.5 Shape Memory Alloys*. Doktora Tezi, Colorado Mines Okulu, Golden, 2-40.

34. Taheri Andani, M., Haberland, C., Walker, J. M., Karamooz, M., Sadi Turabi, A., Saedi, S. and Elahinia, M. (2016). Achieving biocompatible stiffness in NiTi through additive manufacturing. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 27(19), 2661-2671.

35. Kaya, I. (2014). *Shape Memory Behavior of single and polycrystalline Nickel Rich Nickel Titanium alloys*. Doctoral Thesis, University of Kentucky, 5-65.

36. Hornbuckle, B. C. (2014). *Investigations in phase stability and mechanical attributes in nickel-rich Nitinol with and without hafnium additions*. Doktora Tezi, Alabama Üniversitesi, Montgomery, 5-20.

37. Aksöz, S., Altınışık, G., Elverişli, E. E. ve Bostan, B. (2018). NiTi ŞBA Tozlarında B2-R-B19'Fazlarına Sıcaklık ve Deformasyonun Etkilerinin İncelenmesi. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 6(3), 570-580.

38. Yakıncı, Z. D. (2015). Şekil Hafizali Alaşimlarin Sağlık Alanindaki Uygulamaları. *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi*, 3(2), 1-6.

39. Karimzadeh, M., Aboutalebi, M. R., Salehi, M. T., Abbasi, S. M. and Morakabati, M. (2016). Adjustment of aging temperature for reaching superelasticity in highly Ni-rich Ti-51.5 Ni NiTi shape memory alloy. *Materials and Manufacturing Processes*, 31(8), 1014-1021.

40. Acar, E. ve Oktay, T. (2018). Havacılık ve Uzay Uygulamalarında Şekil Hafızalı Alaşımlar. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(1), 335-349.

41. Silva, J. D., Martins, S. C., De Azevedo Lopes, N. I., Resende, P. D., Santos, L. A. and Buono, V. T. L. (2019). Effects of aging treatments on the fatigue resistance of superelastic NiTi wires. *Materials Science and Engineering: A*, 756, 54-60.

42. Kaya, I., Karaca, H. E., Nagasako, M. and Kainuma, R. (2020). Effects of aging temperature and aging time on the mechanism of martensitic transformation in nickel-rich NiTi shape memory alloys. *Materials Characterization*, 159, 110034.

43. Michutta, J., Somsen, C., Yawny, A., Dlouhy, A. and Eggeler, G. (2006). Elementary martensitic transformation processes in Ni-rich NiTi single crystals with Ni4Ti3 precipitates. *Acta Materialia*, 54(13), 3525-3542.

44. Zheng, Y., Jiang, F., Li, L., Yang, H. and Liu, Y. (2008). Effect of ageing treatment on the transformation behaviour of Ti–50.9 at.% Ni alloy. *Acta Materialia*, 56(4), 736-745.

45. Wang, X., Verlinden, B. and Van Humbeeck, J. (2015). Effect of aging temperature and time on the transformation behavior of a Ti-50.8 at.% Ni alloy with small grains. *Materials Today: Proceedings*, 2, 565-568.

46. Kim, J. I., Liu, Y. and Miyazaki, S. (2004). Ageing-induced two-stage R-phase transformation in Ti–50.9 at.% Ni. *Acta Materialia*, 52(2), 487-499.

47. Kuang, C. H., Chien, C. and Wu, S. K. (2015). Multistage martensitic transformation in high temperature aged Ti48Ni52 shape memory alloy. *Intermetallics*, 67, 12-18.

48. Paryab, M. (2019). The effect of heat treatment on the microstructural and superelastic behavior of NiTi alloy with 58.5 wt.% Ni. *Journal of Environmental Friendly Materials*, *3*(1), 23-27.

49. Laursen, C. M., Peter, N. J., Gerstein, G., Maier, H. J., Dehm, G. and Frick, C. P. (2020). Influence of Ti3Ni4 precipitates on the indentation-induced two-way shape-memory effect in Nickel-Titanium. *Materials Science and Engineering: A*, *792*, 139373.

50. Li, X., Chen, H., Guo, W., Guan, Y., Wang, Z., Zeng, Q. and Wang, X. (2021). Improved superelastic stability of NiTi shape memory alloys through surface nano-crystallization followed by low temperature aging treatment. *Intermetallics*, *131*, 107114.

51. Xue, D., Zhou, Y. and Ren, X. (2011). The effect of aging on the B2-R transformation behaviors in Ti-51 at% Ni alloy. *Intermetallics*, *19*(11), 1752-1758.

52. Fan, Q. C., Zhang, Y. H., Wang, Y. Y., Sun, M. Y., Meng, Y. T., Huang, S. K. and Wen, Y. H. (2017). Influences of transformation behavior and precipitates on the deformation behavior of Ni-rich NiTi alloys. *Materials Science and Engineering: A*, *700*, 269-280.

53. Khalil-Allafi, J., Dlouhy, A. and Eggeler, G. (2002). Ni4Ti3-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. *Acta Materialia*, *50*(17), 4255-4274.

54. Zou, W. H., Han, X. D., Wang, R., Zhang, Z., Zhang, W. Z. and Lai, J. K. L. (1996). TEM and HREM study of the interphase interface structure of Ti3Ni4 precipitates and parent phase in an aged TiNi shape memory alloy. *Materials Science and Engineering: A*, *219*(1-2), 142-147.

55. Razali, M. F. and Mahmud, A. S. (2015). Gradient deformation behavior of NiTi alloy by ageing treatment. *Journal of alloys and compounds*, 618, 182-186.

56. Zhan, Y., He, L., Lu, X., Zhu, X. and Chen, Q. (2020). The effect of ageing treatment on shape-setting and shape memory effect of a NiTi SMA corrugated structure. *Advances in Materials Science and Engineering*, *2020*.

57. Li, D., He, H., Lou, J., He, Z., Luo, F., Li, Y. and Shu, C. (2021). Local formation of ni4ti3 in non-equilibrium state and its influence on the transformation temperature of ti-rich niti alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 852, 157065.

58. Yuan, K. J., Wang, Y., Zheng, L. J. and Zhang, H. (2021). Microstructural evolution, mechanical properties, and oxidation performance of highly Ni-rich NiTi alloys with added V using vacuum arc melting. *Journal of Alloys and Compounds*, 877, 160263.

59. Poletika, T. M., Girsova, S. L. and Lotkov, A. I. (2020). Ti3Ni4 precipitation features in heat-treated grain/subgrain nanostructure in Ni-rich TiNi alloy. *Intermetallics*, 127, 106966.

60. Qin, R., Jiang, F., Cao, M., Li, Y., Zhang, H., Guo, C. and Wang, Z. (2022). Preparation, microstructure and compressive property of NiTi alloy hollow spheres fabricated by powder metallurgy. *Materials Today Communications*, 30, 103039.

61. Liu, S., Zhu, J., Lin, X., Wang, X. and Wang, G. (2021). Coupling effect of stretch-bending deformation and electric pulse treatment on phase transformation behavior and superelasticity of a Ti-50.8 at.% Ni alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 799, 140164.



Gazili olmak ayrıcalıktır