

**T.C.  
ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NİTİNOL ALAŞIMININ FARKLI YAŞLANDIRMA SICAKLIKLARINDA FAZ  
DÖNÜŞÜM KİNETİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**TUĞBA YILDIZ SAYGILI**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**2018**

**T.C.  
ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİTİNOL ALAŞIMININ FARKLI YAŞLANDIRMA SICAKLIKLARINDA  
FAZ DÖNÜŞÜM KİNETİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Tuğba YILDIZ SAYGILI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

Bu tez 17/05/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

**Doç. Dr. Mehmet KAYA  
BAŞKAN (DANIŞMAN)**

**Doç.Dr. Zuhale KARAGÖZ GENÇ  
(ÜYE)**

**Doç.Dr. Kadri Can ATLI  
(ÜYE)**

**Prof. Dr. Refet KARADAĞ  
Enstitü Müdürü**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri kanunundaki hükümlere tabidir.

## **DESTEKLER**

Bu tez çalışması **Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi** tarafından **MÜFYL/2016-0004** numaralı proje ile desteklenmiştir.

## **BEYAN**

“NİTİNOL Alaşımının Farklı Yaşlandırma Sıcaklıklarında Faz Dönüşüm Kinetiklerinin İncelenmesi” başlıklı tezimde çalışmaların tamamen akademik kurallara ve etik değerlere sadık kalınarak yürütüldüğünü ve yazımda yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ayrıca alıntılardan bilimsel etiğe uygun atıf yaparak yararlanmış olduğumu beyan ederim.

Tuğba YILDIZ SAYGILI

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

# NİTİNOL ALAŞIMININ FARKLI YAŞLANDIRMA SICAKLIKLARINDA FAZ DÖNÜŞÜM KİNETİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tuğba YILDIZ SAYGILI

Adıyaman Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman :Doç. Dr. Mehmet KAYA  
Yıl: 2018, Sayfa sayısı: 175  
Jüri : Doç. Dr. Mehmet KAYA  
: Doç. Dr. Zuhar KARAGÖZ GENÇ  
: Doç. Dr. Kadri Can ATLI

Nitinol alaşımı; Ni ve Ti elementlerinin eşit veya %49-51 atomik oranlar arasında olduğu ikili alaşım sistemi olup intermetalik bileşiktir. Bu alaşımın en önemli özelliği şekil hatırlama etkisi ve süperelastik özelliği sergilemesi olayıdır. Alaşım bu özelliklerini sıcaklık etkisi ile mikroyapılarında gerçekleşen martensitik faz dönüşümleri sayesinde gerçekleştirmektedir. Alaşım bu özelliklerine ilaveten korozyon direnci ve biyouyumluluk özelliği de sergilemektedir. Alaşımın sıcaklık etkisi ile gerçekleşen faz dönüşüm özellikleri kendisini oluşturan bileşenlerden Ni oranı ile büyük miktarda etkilenmektedir. Ayrıca ısı-ışıl veya yaşlandırma ile de alaşım içerisinde oluşan intermetalik fazlar ana fazın bileşenlerini değiştirebilmekte ve dolayısıyla faz dönüşüm özelliklerini de değiştirebilmektedir. Nitinol alaşımı özellikle tıp dünyasında ve birçok sanayi sektöründe kullanılmaktadır. Kullanım yerlerine göre alaşımın oranlarının ve termal geçişinin iyi belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla, atomik olarak Ni-49.8Ti elementlerinden oluşan Nitinol alaşım numuneleri 1000 °C'de ısıtılarak fırında 30 dakika bekletilerek soğuk suya atılmıştır. Daha sonrasında numuneler ısıtılarak fırında farklı sıcaklıklarda (500 °C, 600 °C,700 °C) bekletilmiş ve akabinde farklı soğutma hızlarıyla (0,2 °C/dk, 0,5 °C/dk, 1 °C/dk) oda sıcaklığına soğutulmuştur. Böylece Nitinol alaşımının farklı yaşlandırma sıcaklıklarından sonra mikroyapıları, faz dönüşüm kinetikleri ve şekil hatırlama özellikleri incelenmeye çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** NİTİNOL; Şekil Hatırlamalı Alaşım; Yaşlandırma; Martensitik Faz Dönüşümü.

## ABSTRACT

### Msc Thesis

# INVESTIGATION OF PHASE TRANSFORMATION KINETICS OF NITINOL ALLOY AGED AT DIFFERENT TEMPERATURES

Tuğba YILDIZ SAYGILI

Adiyaman University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Metallurgy and Material Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mehmet KAYA  
Year: 2018, Number of pages: 175  
Jury : Assoc. Prof. Dr. Mehmet KAYA  
: Assoc. Prof. Dr. Zuhal KARAGÖZ GENÇ  
: Assoc. Prof. Dr. Kadri Can ATLI

Nitinol alloy is an intermetallic compound occurring from binary alloy system between Ni and Ti elements, the elements are equal or between 49 and 51% atomic proportions. The most important feature of this alloy is the display shape memory effect and superelasticity. Alloy realizes these properties thanks to martensitic phase transformations occurring in microstructures due to changing temperature. In addition to these properties, the alloy exhibits corrosion resistance and biocompatibility. The phase transformation properties of the alloy due to the temperature effect are influenced by the Ni content of the constituent components in large amounts. In addition, the intermetallic phases formed in the alloy by heat-treatment or aging can change the components of the main phase and thus change phase transformation properties. Nitinol alloy is used especially in the medical field and in many industrial sectors. Alloy ratios and thermal history must be well defined according to the places of use. For this purpose, Nitinol alloy specimens, consisting of Ni-49.8Ti alloys, were placed in a heat treatment furnace at 1000 °C for 30 minutes and then discharged into cold water. Subsequently, the samples were allowed to stand in the heat treatment furnace at different temperatures (500 °C, 600 °C, 700 °C), and then cooled to room temperature with different cooling rates (0,2 °C / min, 0,5 °C / min, 1 °C). Thus, after different aging temperatures, the microstructures, phase transformation kinetics and shape memory properties of the Nitinol alloy were tried to be investigated.

**Key Words:** NITINOL; Shape Memory Alloys; Ageing; Martensitic Phase Transformation.

## TEŞEKKÜR

Ülkem ve bilim adına faydalı bir birey olmak amacıyla başladığım bu tez çalışmasının bütün safhalarında her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam ve danışmanım sayın Doç. Dr. Mehmet KAYA'ya en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Bu çalışmada NİTİNOL numunesinin temin edilmesini sağlayan ve deneylerde emeğini esirgemeyen sayın Doç.Dr. Kadri Can Atlı'ya yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Yine çalışma süresince manevi ve teşvik edici değerlendirmeleri ile destek olan değerli bölüm başkanım ve çalışma arkadaşım Dr.Öğr.Üyesi Mehtap DEMİREL'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışma süresince hep yanımda olduğunu gösteren ve bu zamana kadar hiçbir desteğini esirgemeyen Ömer ÇAKMAK'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Ayrıca, kendilerine ayırmam gereken zamanı ayıramadığım zamanlarda gösterdikleri sabır ve manevi desteklerinden dolayı eşim Ahmet SAYGILI ve kızlarım Melis ile Ela'ya çok teşekkür ediyorum.

Son olarak, tez ile ilgili deneysel çalışmaların sürdürülmesinde maddi olanakların çoğunu sağlayan Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyonu Birimine (BAP) ve tüm emeği geçenlere teşekkür ederim.

Tuğba YILDIZ SAYGILI  
Adıyaman, 2018

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER .....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
RESİMLER DİZİNİ.....	XIII
1. GİRİŞ .....	1
2. FAZ DÖNÜŞÜM KİNETİKLERİ.....	5
2.1. Faz Dönüşümlerinin Termodinamiği .....	5
2.2. Çekirdeklenme ve Büyüme .....	10
2.2.1. Homojen Çekirdeklenme .....	12
2.2.2. Heterojen Çekirdeklenme .....	15
2.2.3. Büyüme.....	18
2.2.3.1. Düzlemsel Büyüme .....	18
2.2.3.2. Hücresel Büyüme .....	20
2.2.3.3. Dentritik Büyüme.....	20
2.3. Kararlı ve Yarıkararlı Fazlar .....	22
2.4. Katılarda Arayüzeyler .....	26
3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI .....	30
3.1. Katılarda Difüzyon .....	30
3.2. Ergime ve Katılama .....	34
3.3. Faz Diyagramlarının Belirlenmesi .....	36
3.3.1. Faz Diyagramlarının Belirlenmesinde Uygulanan Bazı Yöntemler .....	39
3.3.2. Gibbs Faz Kuralı .....	39
3.4. Temel Faz Dönüşümleri .....	40
3.5. Difüzyonsuz ve Martensitik Faz Dönüşümleri.....	42
3.5.1. Martensitik Faz Dönüşümlerin Oluşumu.....	45
3.5.2. Martensitik Dönüşüme Basıncın Etkisi .....	47
3.5.3. Martensitik Dönüşümlerin Genel Karakteristiği.....	49
3.5.4. Martensitik Dönüşümleri Tersinirliği .....	50



3.5.5. Martensitik Dönüşümlerin Termodinamik Özellikleri .....	52
3.5.6. Termoelastik Martensitik Dönüşümler .....	54
3.5.6.1. Atermal Martensitik Dönüşümler .....	55
3.5.6.2. İzotermal Martensitik Dönüşümler .....	56
3.6. Yaşlandırma İşlemi.....	57
3.6.1. Çözeltiye Alma .....	59
3.6.2. Su Verme .....	61
3.6.3. Çökeltme (Çökelti Fazlarının Oluşumu).....	62
3.6.4. Şekil Hatırlamalı Alaşımında Yaşlandırmanın Etkisi.....	64
4. ŞEKİL HATIRLAMA ÖZELLİĞİ ve ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR ..	66
4.1. Şekil Hatırlama Özelliği .....	66
4.2. Şekil Hatırlama Mekanizması .....	68
4.3. Tek Yönlü Şekil Hatırlama Olayı.....	70
4.4. Çift Yönlü Şekil Hatırlama Olayı.....	71
4.5. Şekil Hatırlama Eğitimi .....	73
4.6. Süperelastiklik .....	74
4.7. Şekil Hatırlama Özelliği Gösteren Alaşımalar .....	78
4.8. Şekil Hatırlama Etkisinin Belirlenmesi .....	80
4.8.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Ölçümü .....	80
4.8.2. Elektriksel Direnç Ölçümü .....	82
4.8.3. Sabit Yük Altında Isıtıp Soğutma .....	82
4.8.4. Termal Çevrim Sayısı .....	83
4.8.5. Basınç Etkisiyle Birim Şekil Değiştirme .....	83
5. NiTiNOL ALAŞIMI .....	85
5.1. Nikel-Titanyum Faz Diyagramı .....	91
5.2. NiTi Alaşımının Kristal Yapısı .....	94
5.3. NiTi Şekil Hatırlamalı Alaşımın Uygulama Alanları .....	96
6. KAYNAK ÖZETLERİ .....	101
7. MATERYAL ve YÖNTEM.....	109
7.1. NiTi Numunelerinin Üretilmesi ve Gerekçesi.....	111
7.2. Numunelerin Hazırlanması.....	112

7.3. Numunelerin Quartz Tüplere Konulması .....	113
7.4. Numune Parçaların Isıl İşleme Tabi Tutulması.....	115
7.5. Yaşlandırma İşlemleri .....	116
7.6. Optik Görüntülerin Alınması.....	117
7.7. X- Işını Kırınımı (XRD=X-Ray Diffraction) Görüntü Analizleri.....	119
7.8. Termal Analiz Yöntemi .....	120
7.9. Basma Dayanımı Ölçümleri .....	120
8. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	121
8.1. Homojenleştirme İşlemi .....	121
8.2. Yaşlandırma Sıcaklık Ve Sürelerinin Optik Görüntüye Etkileri.....	123
8.2.1. Yaşlandırma Sıcaklığı Aynı Olup Soğutma Süreleri Farklı Olan Mikro Yapı Görüntüleri .....	123
8.2.2. Farklı Yaşlandırma Sıcaklığındaki Numunelerin Mikro Yapı Görüntüleri	127
8.3. XRD Analizleri.....	131
8.4. DSC Analizleri .....	140
8.5. Basma Deneyleri .....	147
9. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	160
KAYNAKLAR .....	163
KİŞİSEL BİLGİLER.....	175

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	Martensitik dönüşüm tiplerinin genel karakteristikleri.....	54
Çizelge 4.1	Şimdiye kadar bulunan şekil hatırlamalı alaşımlar.....	79
Çizelge 4.2	Şekil hatırlama etkisi gösteren alaşımlar.....	80
Çizelge 5.1	Bazı metalik implantların özgül ağırlıkları.....	86
Çizelge 5.2	Nitinol'un özellikleri.....	87
Çizelge 5.3	Bazı NiTi esaslı şekil hatırlamalı alaşımlara ait dönüşüm sıcaklıkları.....	87
Çizelge 5.4	NiTi alaşımlarının genel özelliklerinde sayısal değerler.....	88
Çizelge 5.5	NiTi ve Bakır esaslı şekil hatırlamalı alaşımların karşılaştırılması.....	89
Çizelge 5.6	NiTi ve 300 serisi paslanmaz çeliklerin karşılaştırılması.....	90
Çizelge 7.1	Quartz tüp özellikleri.....	113
Çizelge 7.2	Alaşıma uygulanan yaşlandırma işlemleri.....	117
Çizelge 8.1	Nitinol alaşım numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları (a), Üzerinde hiçbir işlem yapılmamış (ısıl işleme tabi tutulmamış), b) 1000°C'de 30 dakika bekletilerek ısıl işleme tabi tutulup suya atılarak soğutulmuş.....	133
Çizelge 8.2	700 °C'de 30 dakika yaşlandırma yapılan Nitinol numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları, (a) hızlı soğutma yapılmış (suya atılarak), b) Dakikada 1 °C hızla soğutulmuş, c) Dakikada 0.5 °C hızla soğutulmuş, d) Dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş.....	136
Çizelge 8.3	Farklı sıcaklıklarda yaşlandırma yapılan Nitinol numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları, a) 700 °C'de 30 dakika yaşlandırılıp dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş, b) 600 °C'de 30dakika yaşlandırılıp dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş, c) 500 °C'de 30 dakika yaşlandırılıp dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş. ....	139
Çizelge 8.4	Farklı sıcaklık ve soğutma hızlarındaki DSC analiz bilgileri.....	147
Çizelge 8.5	Basma testi yapılan NiTi örneklerinin şekil hatırlama yüzdeleri.. ....	159

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Austenit ve martensit için serbest enerji eğrileri ve onların Ms ve Af sıcaklıklarıyla olan ilişkileri (G; Serbest enerji, $\Delta G$ ; Sürücü kuvvet, T; sıcaklık $\Delta T$ s; dönüşüm için aşırı soğuma).....9
Şekil 2.2	Metalik fazların sıcaklıkla birlikte serbest enerjilerinin değişimi.....11
Şekil 2.3	Ms sıcaklığının altında artan soğuma ile martensitin büyümesi.....12
Şekil 2.4	a)Yüzey serbest enerjisi ile hacim serbest enerjisinin etkilerinin toplam serbest enerjisi değişimine olan desteğinin katılma esnasında küresel bir parçacık oluşumu için şema biçiminde gösterilişi. b)Serbest enerjinin çekirdek(embriyo) yarıçapına bağlı olarak değişimi ile $r^*$ (kritik çekirdek çapı) ile buna karşılık gelen $\Delta G^*$ (kritik serbest enerji değişimi) değerlerinin şema biçiminde gösterilişi.....13
Şekil 2.5	Farklı iki sıcaklık değeri için serbest enerji-çekirdek yarıçapı eğrilerinin şema biçiminde gösterimi. $\Delta G^*$ (Kritik serbest enerji değişimi) ve buna karşılık gelen $r^*$ (kritik çekirdek yarıçapı) değerleri her iki sıcaklık değeri için ayrı ayrı gösterilmektedir.....14
Şekil 2.6	Altlık üzerinde küresel katı oluşumu, temas açısı ve yüzey gerilim kuvvetlerinin şematik gösterimi.....16
Şekil 2.7	Homojen ve heterojen çekirdeklenmede serbest enerji-çekirdek/embriyo yarıçapı diyagramlarının şematik olarak gösterilişi.....17
Şekil 2.8	Düzlemsel büyümenin oluşumu.....19
Şekil 2.9	Dentritik büyümenin oluşumu.....21
Şekil 2.10	Fazların serbest enerjilerinin sıcaklık ile değişimi. Belli sıcaklıkta en düşük serbest enerjiye sahip faz, kararlı faz olmaktadır.....22
Şekil 2.11	Atomların dağılımına göre Gibbs serbest enerjisinin değişimi.....23
Şekil 2.12	Dönüşüm eğrisi üzerinde kararlılık etkisinin gösterilmesi.....25
Şekil 2.13	Katı-sıvı arayüzey şekli ile basınçlar arasındaki ilişki.....27
Şekil 3.1	Kararlı difüzyon.....32
Şekil 3.2	Kararsız yayınmada üç farklı süre $t_1$ , $t_2$ , $t_3$ için çizilen konsantrasyon profilleri.....33
Şekil 3.3	Saf bir metalde katı ve sıvı fazlar için H ve G'nin sıcaklıkla değişimi, erime öz ısısı.....36
Şekil 3.4	İki faz diyagramında soğuma eğrisinin gösterilişi.....38
Şekil 3.5	Yayılımsız dönüşümün şematik gösterimi.....41
Şekil 3.6	Difüzyonlu dönüşüm.....41

Şekil 3.7	Austenit( $\gamma$ ) ve martensit ( $\alpha$ ) fazlarının serbest enerjilerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi .....	43
Şekil 3.8	Austenit - Martensit yapıları arasındaki (a) Austenit $\rightarrow$ Martensit Dönüşüm, (b) Martenit $\rightarrow$ Austenit Dönüşüm.....	44
Şekil 3.9	Isıtma-soğutma esnasında martensit-austenit faz dönüşüm sıcaklıklarının ve dönüşüm entalpi eğrilerinin görünümü .....	46
Şekil 3.10	Kayma türü yapı bozukluğu .....	46
Şekil 3.11	İkizlenme türü yapı bozukluğu .....	47
Şekil 3.12	Martensit dönüşüm sonrası martensit faz ile austenit faz arasındaki düzlem şekli .....	49
Şekil 3.13	Austenit ve martensit yapı arasındaki sınırlı şekil değişim a-) Martensitik yüzey kabartması, b-)Bozulma.....	50
Şekil 3.14	Martensitik dönüşümde referans çizgileri ve kristalin şekil değişim.....	50
Şekil 3.15	Sıcaklık etkisiyle gerçekleşen austenit-martensit faz dönüşümünün şematik gösterimi .....	51
Şekil 3.16	Martensit dönüşüm – Sıcaklık histerisisi .....	52
Şekil 3.17	Termoelastik olmayan FeNi ve termoelastik AuCd martensitik dönüşümlerinin sıcaklığa bağlı olarak elektriksel direnç histerisizlerinin karşılaştırılması .....	54
Şekil 3.18	Atermal dönüşüm için dönüşüm yüzdesinin zamanla değişimi .....	57
Şekil 3.19	İzotermal dönüşüm için dönüşüm yüzdesinin zamanla değişimi .....	57
Şekil 3.20	Yaşlanma kademeleri .....	58
Şekil 3.21	Yaşlandırma ısı işlemi için sıcaklık-zaman diyagramı .....	59
Şekil 3.22	Çözündürme ve yaşlandırma adımlarının dâhil olduğu çökeltme sertleşmesini gösteren şekil .....	60
Şekil 3.23	Yaşlandırma ısı işleminde işlem sıcaklıklarının faz diyagramına göre gösterilmesi.....	61
Şekil 3.24	Yaşlandırma aşamalarının gösterimi.....	63
Şekil 3.25	Çökeltiler tarafından engellenmiş dislokasyonlar .....	64
Şekil 3.26	Fazla miktarda büyük çökeltilerin dislokasyonlar tarafından kesilmesi.....	64
Şekil 4.1	a) Kayma ile yerleşme, b) İkizlenme ile yerleşme .....	68
Şekil 4.2	Şekil hatırlama özelliği mekanizması .....	69
Şekil 4.3	Austenit-martensit dönüşümlerin mikro ve makro görünümleri .....	70

Şekil 4.4	Tek yönlü şekil hatırlama olayı .....	71
Şekil 4.5	Çift yönlü şekil hatırlama olayı .....	72
Şekil 4.6	Çift yönlü şekil hatırlama etkisi elde etmek için ısıl işlem .....	74
Şekil 4.7	Çift yönlü şekil hatırlama etkisi (dışarıdan yük uygulanmadığı durumda).....	74
Şekil 4.8	Martensitik dönüşüm ve süperelastisite .....	75
Şekil 4.9	Süperelastiklik. As, Af, Ms ve Mf sıcaklıklarında zor-zorlanma eğrisi.....	76
Şekil 4.10	Şekil hatırlama etkisi ve süperelastiklik etkisinin meydana geldiği gerilme ve sıcaklık alanları .....	77
Şekil 4.11	Şekil hatırlamalı alaşımlarda süperelastiklik özellik gösteren bölge.....	78
Şekil 4.12	DSC analizinden elde edilen grafik .....	81
Şekil 4.13	Şekil hatırlamalı alaşımların elektriksel direncinin sıcaklıkla değişimi.....	82
Şekil 4.14	Çekme deneyi testi .....	84
Şekil 5.1	Alaşımların elastisite modülü-sıcaklık diyagramı .....	90
Şekil 5.2	Ti-52Ni alaşımı için yaşlandırma davranışını tanımlayan TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) diyagramı.....	91
Şekil 5.3	NiTi faz diyagramı .....	92
Şekil 5.4	NiTi sisteminde B2 fazının kristal yapısı.....	94
Şekil 5.5	NiTi sisteminde B19 düşük sıcaklık fazının kristal yapısı .....	95
Şekil 5.6	Eş atomlu NiTi alaşımına ait DSC grafiği; alaşım %20 soğuk deforme edilip 823K sıcaklıkta 10 dakika tavlantı yapılmıştır .....	96
Şekil 5.7	Şekil hatırlamalı birleştirme elemanı .....	97
Şekil 7.1	Yapılan çalışmaların akış diyagramı.....	110
Şekil 7.2	Kesilen deney numuneleri ölçüleri .....	112
Şekil 8.1	Kesilen Nitinol numunesinin optik görüntüsü (Üzerinde hiçbir işlem yapılmamış, ısıl işleme tabi tutulmamış) .....	121
Şekil 8.2	Nitinol numunesinin 1000 °C'de ısıl işleme tabi tutulan Nitinol numunesi optik görüntüsü .....	122
Şekil 8.3	700 °C de 30 dakika yaşlandırılıp hızlı soğutularak elde edilen numune optik görüntüsü .....	123
Şekil 8.4	700 °C de 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve dakikada 1 °C soğutularak elde edilen numune optik görüntüsü.....	124

Şekil 8.5	700 °C de 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve dakikada 0.5 °C soğutulmuş elde edilen numune optik görüntüsü.....	125
Şekil 8.6	700 °C de 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve dakikada 0.2 °C soğutulmuş elde edilen numune optik görüntüsü ...	126
Şekil 8.7	700 °C de 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve dakikada 0.2 °C soğutulmuş elde edilen numune optik görüntüsü.....	128
Şekil 8.8	600 °C de 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve dakikada 0.2 °C soğutulmuş elde edilen numune optik görüntüsü.....	129
Şekil 8.9	500 °C de 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve dakikada 0.2 °C soğutulmuş elde edilen numune optik görüntüsü.....	130
Şekil 8.10	Nitinol numunelerinin XRD görüntüleri, (a) Üzerinde hiçbir işlem yapılmamış (ısıl işleme tabi tutulmamış), (b) 1000 °C’de 30 dakika bekletilerek ısıl işleme tabi tutulup suya atılan Nitinol numunesi .....	132
Şekil 8.11	700 °C’de 30 dakika yaşlandırma yapılan Nitinol numunelerinin XRD görüntüleri, (a) hızlı soğutma yapılmış (suya atılarak), (b) Dakikada 1 °C hızla soğutulmuş, (c) Dakikada 0.5 °C hızla soğutulmuş, (d) Dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş.....	135
Şekil 8.12	Farklı sıcaklıklarda yaşlandırma yapılan Nitinol numunelerinin XRD görüntüleri, (a) 700 °C’de 30 dakika yaşlandırılıp dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş, (b) 600 °C’de 30 dakika yaşlandırılıp dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş, (c) 500 °C’de 30 dakika yaşlandırılıp dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş .....	139
Şekil 8.13	1000 °C’de 30 dakika bekletilerek ısıl işleme tabi tutulup suya atılan Nitinol numunesi DSC analizi .....	141
Şekil 8.14	700 °C’de 30 dakika yaşlandırma yapılan Nitinol numunelerinin DSC görüntüleri, (a) Dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş, (b) Dakikada 0.5 °C hızla soğutulmuş, (c) Dakikada 1 °C hızla soğutulmuş (d) Suya atılmış .....	144
Şekil 8.15	Nitinol numunelerinin DSC görüntüleri (a) 600 °C’de 30 dakika yaşlandırma yapılan dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş (b) 500 °C’de 30 dakika yaşlandırma yapılan dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş.....	146
Şekil 8.16	1000 °C’de 30 dakika bekletilip suya atılarak ısıl işlem uygulanan Nitinol numunelerinin farklı sıcaklıklardaki basma grafikleri (a) Oda sıcaklığı (Af+40 °C), (b) 36 °C (Af+50 °C), (c) 56 °C (Af+70 °C).....	149

Şekil 8.17	Isıl işlem ardından 700 °C’de 30 dakika yaşlandırma işlemi yapılarak suya atılan Nitinol numunelerinin farklı basınçlardaki basma grafikleri (a) Düşük kuvvetler altında, (b) Yüksek kuvvetler altında .....	151
Şekil 8.18	Isıl işlem ardından 700 °C’de 30 dakika yaşlandırma işlemi yapılarak 1°C/dk hızla soğutulan Nitinol numunelerinin farklı basınçlardaki basma grafikleri (a) 61 °C’de (Af+10 °C), (b) 71 °C (Af+20 °C), (c) 81 °C (Af+30 °C) .....	152
Şekil 8.19	Isıl işlem ardından 700 °C’de 30 dakika yaşlandırma işlemi yapılarak 0.5°C/dk hızla soğutulan Nitinol numunelerinin farklı basınçlardaki basma grafikleri (a) 68 °C’de (Af+10 °C), (b) 78 °C (Af+20 °C), (c) 88 °C (Af+30 °C) .....	154
Şekil 8.20	Isıl işlem ardından 700 °C’de 30 dakika yaşlandırma işlemi yapılarak 0.2°C/dk hızla soğutulan Nitinol numunelerinin farklı basınçlardaki basma grafikleri (a) 75 °C’de (Af+10 °C), (b) 85 °C (Af+20 °C), (c) 95 °C (Af+30 °C) .....	156
Şekil 8.21	Isıl işlem ardından 500 °C’de 30 dakika yaşlandırma işlemi yapılarak 0.2 °C/dk hızla soğutulan Nitinol numunelerinin farklı basınçlardaki basma grafikleri (a) 75 °C’de (Af+10 °C), (b) 85 °C (Af+20 °C), (c) 95 °C (Af+30 °C) .....	158



## RESİMLER DİZİNİ

Resim 5.1	ŞHA'dan yapılmış gözlük çerçeveleri .....	97
Resim 5.2	Ortam sıcaklığına göre açılıp kapanan sera pencere sistemi .....	98
Resim 5.3	ŞHA robot el ve endüstriyel uygulamaları .....	98
Resim 5.4	Ortodontik gerdirme telleri .....	100
Resim 7.1	Üretilen NiTi alaşımı .....	111
Resim 7.2	Kesilen deney numuneleri.....	112
Resim 7.3	Quartz tüpe konulması için hazırlanan düzenek .....	114
Resim 7.4	Vakumlama düzeneği .....	114
Resim 7.5	Numunenin quartz tüpe konulması .....	115
Resim 7.6	Isıl işlem yapılan etüv fırını .....	116
Resim 7.7	Zımparalama ve parlatma işleminin yapıldığı cihaz .....	118
Resim 7.8	Optik görüntülerin alındığı mikroskop .....	118
Resim 7.9	X-ışını kırınım ölçümü için kullanılan XRD cihazı .....	119
Resim 7.10	NiTi numunelerine basma deneyi uygulaması .....	120

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$A$	: Kesit alan
$A_f$	: Austenit bitiş sıcaklığı ( Austenit finish)
$Al$	: Alüminyum
$A_s$	: Austenit başlama sıcaklığı (Austenit start)
$Au$	: Altın
$\alpha$	: Alfa fazı
$\alpha''$	: Martensit faz
$\beta$	: Beta fazı
$B$	: Bileşen sayısı
$C$	: İletilen maddenin derişimi
$C$	: Karbon
$Cd$	: Kadmiyum
$Cu$	: Bakır
$D$	: Difüzyon katsayısı
$d$	: Yoğunluk
$E$	: Elastik modülü
$F$	: Faz Sayısı
$Fe$	: Demir
$\gamma$	: Serbest yüzey enerjisi
$G$	: Gibbs serbest enerjisi
$G_a$	: Viskoz akma için gerekli aktivasyon serbest enerjisi
$G_e$	: Elastiklik enerjisi
$G_s$	: Yüzey enerjisi
$H$	: Molar entalpi
$I$	: Birim hacimde meydana gelen çekirdeklenme hızı
$J$	: Difüzyon akısı
$\Delta k$	: Boltzman sabiti
$M_f$	: Martensit bitiş sıcaklığı ( Martensit finish)
$M_s$	: Martensit başlama sıcaklığı (Martensit start)
$Mn$	: Mangan
$Nb$	: Niobyum
$Ni$	: Nikel
$Pd$	: Paladyum
$Pt$	: Platin
$R$	: Genel gaz sabiti
$S$	: Molar entropi
$S$	: Serbestlik derecesi
$Si$	: Silisyum
$Sn$	: Kalay
$\Theta$	: Islatma açısı
$T$	: Mutlak sıcaklık

<i>t</i>	: Geçen süre
<i>Ti</i>	: Titanyum
<i>U</i>	: Molar enerji (i enerji)
<i>Zn</i>	: Çinko

### **Kisaltmalar**

DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry)
EDX	: Enerji Dağılımlı X-ışını (Energy Dispersive X-Ray )
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy)
ŞHA	: Şekil Hatırlamalı Alaşım lar
ŞHE	: Şekil Hatırlama Etkisi
ŞHO	: Şekil Hatırlama Olayı
XRD	: X-ışını Kırınımı ( X-Ray Diffraction)
YMK	: Yüzey merkezli kübik

## 1. GİRİŞ

Metallerin günümüz dünyasında teknolojik önemi eski çağlardan beri insanların madenleri tanınması ve içinde bulunduğu zamanın şartlarına uygun olacak şekilde üretmeyi deneysel olarak bulması ile başlamıştır. Metal denildiğinde genel olarak anlaşılan özellikler; ergitilebilen, soğuk ve sıcak şekillendirilebilen, ısı ve elektriği iyi ileten, yüksek mukavemetli katı malzemeler aklımıza gelmektedir. Bu malzemelerin kendi aralarında oluşturduğu veya bir tanesi metal olmak üzere iki veya daha fazla elementten oluşan ve metal özelliği gösteren malzemelere ise “alaşım” denilmektedir. Metaller ve alaşımlar çok değişik türlerde üstün özelliklere sahiptirler ve bu özellikler soğuk şekil verme ve ısı işlem yolu ile birkaç kat artırılabilir. Bu sebeple metaller ve alaşımlar günümüzde günlük yaşantıdan ulaşım sektörüne, sanayi ve tıp bilimi gibi birçok alanda kullanılan duyulan temel malzeme grubunu oluşturmaktadırlar. Bunların her biri belirli bir amaç için geliştirilmekte ve gün geçtikçe artan ihtiyaçlarından ötürü özelliklerinin kavranması ve kullanım sahasının geliştirilmesi için birçok araştırma konusu olmaktadır [1-4].

Metaller, katı durumda kristal yapıdadırlar. Kristal yapı; üç boyutlu uzayda birbirine yakın olan atom gruplarından oluşan küçük bir birimin tekrar etmesi ile oluşan düzenli yapıdır. Kristal yapı içerisinde birbirini tekrar atom grupları birim hücre olarak adlandırılmaktadır. Metallerde en sık rastlanan birim hücre (örgü) türleri; yüzey merkezli kübik (YMK), hacim merkezli kübik (HMK) ve sıkı paketlenmiş hegzagonal yapılarıdır. Sürekli bir maddede, kristal özellikleri ve atom dizilişleri aynı olup homojen dağılan ve fiziksel olarak maddenin diğer kısımlarından ayrılan her bölgesi faz olarak adlandırılmaktadır. Madde içerisinde bir fazdan diğer bir faza geçiş faz dönüşümü olarak bilinir. Fazların oluşumunda ve faz dönüşümlerinde temel etken enerji içeriğidir. Bu içeriği değiştiren temel etken sıcaklık, basınç ve bileşimden oluşmaktadır. Ayrıca manyetik alan da manyetik özellikli malzemeler için önemli bir etkidir. Bu etkenlerden birisi kendi başına faz geçişine neden olabileceği gibi birkaç etken birlikte de faz geçişine neden olabilir. Malzemeler atomik yapılarındaki faz durumlarına göre farklı özellik sergilemektedirler [4-6].

Metal ve metal alaşımların faz dönüşümleri, birçok sayıda parametrenin kontrolü altında bulunmaktadır. Bu nedenle faz dönüşümlerinin üzerinde son yıllarda oldukça araştırma yapılmakta olup en çok çalışılan konulardan biri olmuştur. Faz dönüşümleri sanayide pek çok önemli sonuç ortaya koymaktadır fakat faz dönüşümü olayını tam olarak açıklayabilecek kinetik, kristalografik ve termodinamik modellerin geliştirilmesi henüz tamamlanmamıştır. Bu yüzden bu konuyla ilgili çalışmalar günümüzde de halen devam etmektedir

Eski çağlardan beri yumuşak demirin çeşitli fiziksel etkenler uygulanarak sertleştirilebildiği bilinmektedir. O dönemde bilim ve teknik bugünkü kadar yeterli olmadığı ve metal fiziği yeteri kadar bilinmediği için bu konuda gerekli araştırmalar yapılamamıştır. 19.yy'ın sonlarından (1860 lı yıllarda) itibaren modern teknolojinin gelişmesiyle birlikte fiziksel etkenler yardımı ile yumuşak demirin neden sertlik kazandığı ve metal alaşımlarındaki bu sertliğin malzemenin içindeki martensitik fazdan ileri geldiği büyük ölçüde anlaşılmıştır. Bazı metal alaşımları içindeki faz dönüşümleri martensitik dönüşüm gibi bir takım geometrik karakteristiklere uyan ayrıcalıklar gösterirler. Bu tip dönüşümler ilk defa Alman Fizikçi Adolf Martens tarafından bulunduğu için, bu dönüşümler bu bilim adamının adıyla anılır [2,7,8,].

Martensitik dönüşüm olayı, katı-katı faz dönüşümüdür. Martensitik dönüşüm, malzemenin bulunduğu kristal yapıdan farklı bir kristal yapıya dönüşümünün difüzyonsuz bir şekilde gerçekleştiği dönüşüm şeklidir. Difüzyonsuz martensitik dönüşüm metallerin çoğunda, alaşımlarda ve bileşiklerde gözlenmektedir. Martensitik dönüşüm; bir örgü dönüşümünü, kesme deformasyon mekanizmasını ve atomik hareketi kapsar. Martensitik dönüşüm olayı, metallerde ve alaşımlarda rastlanan birinci dereceden bir yapısal faz dönüşümüdür. Austenit (ana) faza, dışarıdan sıcaklık ve zorlama etkisinin birlikte veya ayrı ayrı uygulanması ile martensit (ürün) fazının elde edilmesi olayıdır [9-11].

Metaller içerisinde demirin gerek üretiminin ucuz olmasından dolayı ve gerekse sanayide arzu edilen özelliklerinden dolayı araştırmacıların daha çok ilgisini çekmiştir. Bu nedenle difüzyonsuz bir faz dönüşümü olan martensitik dönüşüm de ilk olarak demirli alaşımlarda gözlenmiştir. Difüzyonsuz faz dönüşümü atomların yakın komşulukları birbirine göre değişmeden gerçekleşmektedir. İlk olarak demirli

alaşımlarda görülen martensitik faz dönüşümü günümüzde birçok metal ve alaşımda da gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu dönüşümün 1860 lı yıllarında titanyum esaslı NiTi alaşımında da görülmesi ve bu alaşımın Şekil Hatırlama Etkisi sergilemesinden dolayı martensitik faz dönüşümünün önemi daha da artmıştır [12,13].

Şekil hatırlamalı alaşımlar, deforme edildikleri zaman, uygulanan sıcaklık ve zorlanmalara bağlı olarak ilk şekiline veya boyutuna dönebilen malzemelerdir. Martensit fazdayken deforme edilen alaşımların, ısıtıldığında tekrar eski şeklini kazanma yeteneğidir. Şekil hatırlamalı alaşımların ortak özelliği termoelastik martensitik dönüşüm göstermeleridir. Şekil hatırlamalı alaşımların ilk bilinen incelemesi 1932 yılında Chang ve Read tarafından yapılmış olup AuCd alaşımında görülmüştür. 1938 lerde faz dönüşümlerine eşlik eden şekil hatırlama olayı pirinç, bakır-çinko alaşımında gözlenmiştir. Arakasından bunu takip eden yıllarda farklı bakır ve demir alaşımlarında (CuAuZn, CuAlNi, CuSn, Cu Mn, Fe-Mn-Si, FePt, FePd) şekil hatırlama özelliğine rastlanmış ve 1962 yılında Buehler ve arkadaşları tarafından eş-atomlu nikel titanyum alaşımlarında şekil hatırlama olayı A.B.D. Deniz Savaş Araçları Laboratuvarında bulunmuştur. Bu alaşım, nikel ve titanyum alaşımından oluştuğu için NİTİ, alaşımın bulunduğu laboratuvarın (Naval Ordnance Laboratory) isminin baş harflerini gösterdiği için NOL kısaltmasını alarak ticari ismiyle NİTİNOL olarak adlandırılmıştır [14-17].

Nikel esaslı alaşımların şekil belleği göstermesi ve süperelastik özelliği, bakır esaslı alaşımlara göre daha yüksek oranda olmasından dolayı NiTi şekil hatırlamalı alaşımlar, dünyada en çok ilgi gösterilen şekil hatırlamalı alaşımlardan biri olmuştur. Nikel birçok metal içinde daha fazla çözünürlüğe sahip olduğundan çok çeşitli ticari alaşımlar elde edilebilmiştir. Nikelin büyük bir çoğunluğu alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Isıl direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanımının iyi olması sebebiyle çok tercih edilmektedir [18,19]. Titanyum, 1930'dan beri biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Titanyumun en önemli özellikleri arasında, hafif olması, kimyasallardan ve asitlerden etkilenmemesi, korozyon direncinin ve mekanik özelliklerinin iyi olması, kolaylıkla küçük boyutlu numunelerin üretilebilmesi, renk değiştirmemesi ve tuzlu sudan etkilenmemesi vardır. Bu özelliklerinden dolayı titanyum ortopedik uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Titanyumun işleme

teknolojisinin ve maliyetinin yüksek olmasına karşın tercih edilmesinin sebebi bu üstün özellikleridir ve tıp, havacılık, uçak, uzay, el aletleri gibi pek çok kullanım alanına sahiptir [20-22].

NiTi alaşımları; iki elementin eşit veya neredeyse eşit atomik oranda olduğu ikili alaşım sistemi olup intermetalik bileşiklerdir. Birçok metalik alaşımda olduğu gibi aşırı nikel veya titanyum geniş bir çözünebilirlik alanına sahiptir ve birçok sıradan alaşıma göre daha iyi plastik şekillendirilebilme özelliği gösterirler [14,15,23].

NiTi alaşımlarının dönüşüm davranışları ve mekanik özellikleri soğuk deformasyon, ısı çevrim, Ni bakımından zengin fazın yaşlandırılması gibi termomekanik işlemler sayesinde değiştirilebilir. Isıl işlem gibi diğer faktörler de mekanik özellikler üzerinde rol oynar. Elde edilen veriler ve yapılan deneyler sonucunda yaşlandırma işleminin, austenit fazda ya da ürün fazda uygulanması, numunenin mikro yapısı ve düzen derecesi değişmesinin alaşımların şekil hatırlama etkisi üzerine önemli etkisi bulunmaktadır. Şekil hatırlama etkisinin temelini oluşturan marsensitik dönüşümler yarı kararlı ana fazdan martensit faza dönüşüm şeklinde gerçekleşir. Şekil hatırlamalı alaşımlarda martensit fazda yaşlandırma işleminin alaşımların karakteristik dönüşüm sıcaklıklarını ve karakteristik özellikleri üzerine etkileri bulunmaktadır. Martensit başlama sıcaklığının üzerinde ya da altında uygulanan yaşlandırma işlemiyle dönüşüm sıcaklığı değiştirilebilir [3,8,24].

Bu çalışmada, NiTi alaşımında yaşlandırma işleminin alaşımların mikroyapısı, faz dönüşüm kinetikleri ve şekil hatırlama özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, deneyde kullanılan NiTi alaşım numunelerine farklı sıcaklıklar ve farklı soğutma hızlarıyla suni yaşlandırma işlemi yapılmıştır.

## 2. FAZ DÖNÜŞÜM KİNETİKLERİ

### 2.1. Faz Dönüşümlerinin Termodinamiği

Bir malzemede içyapı yönünden farklılık gösteren bölümlere faz denilir. Her faz atomların homojen olarak dizilmeleri sonucu oluşur ve belirli bir fiziksel ve kimyasal yapıya sahiptir. Bu yapılar fiziksel olarak da maddenin diğer kısımlarından ayrılır [3]. Burada homojen olma, verilen fiziksel şartlar altında özel bir yapıda bulunma durumudur. Saf maddelerde fazlar arasında fiziksel farklılıklar olsa bile kimyasal özellikler aynıdır. Farklı maddelerin karıştırılmasıyla oluşturulan çözeltilerde fazlar hem kimyasal hem de fiziksel olarak farklı olabilir [7]. Malzemelerin özellikleri; içerisinde buldukları fazların cinsine, faz sayılarına, fazların oranları ve biçimlerine bağlıdır. Bir malzeme sisteminin sıcaklığı değiştiğinde atomların enerjisi, dolayısı ile hareket yeteneği de değişir ve olanak verildiği zaman genellikle düşük enerjili kararlı denge yapısı oluştururlar. Fazların oluşumunda ve dönüşümünde en önemli ana neden enerjidir. Bu enerji içeriğini değiştiren üç temel faktör etken vardır. Bunlar; sıcaklık, basınç ve kimyasal bileşimdir. Mevcut koşullar değiştirildiğinde enerji içeriği değişir ve bu sebepten dolayı denge hali bozulur. Atomlar daha düşük enerji seviyesi gerektiren başka bir denge konumuna geçer ve farklı bir şekilde dizilirler [4].

Homojen bir şekilde dizilen atomların kararlı denge halinde olduklarında belirli bir faz meydana getirirler. Fakat uygulanan bir fiziksel etken ile cismin enerji içeriği değişirse o anki enerji dengesi bozulur ve bu sebeple atomlar buldukları konumdan enerji gereksinim daha düşük olan başka bir denge konumuna geçer ve değişik biçimde düzenlenirler. Böylece yeni bir denge yapısı yani yeni bir faz oluşur. Belirli fazlardan oluşan bir denge yapısının değişik fazlardan oluşan farklı bir denge yapısına geçişi şeklinde gerçekleşen bu olaya “faz dönüşümü” denir. Bir katıda faz dönüşümleri, difüzyonlu ve difüzyonsuz olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Faz dönüşümü sırasında yapıyı oluşturan atomların birbirine göre konumları ya da komşulukları değişiyorsa bu dönüşüme difüzyonlu faz dönüşümü, dönüşüm sırasında atomların birbirine göre konumları ya da komşulukları değişmiyorsa bu dönüşüme de



difüzyonsuz faz dönüşümü denir [3,4]. Metal ve metal alaşımlarının sıcaklıkla atomların yayılmalı bir oluşumla yer değiştiremeyecekleri kadar hızlı bir şekilde değiştirilirse yayılmasız faz dönüşümü gözlenir ve bu tür dönüşümlere martensitik dönüşümler denir. Martensitik dönüşümler katı haldeki yapının atomlarının birlikte hareketlerini kapsadığı için difüzyonsuz faz dönüşümleridir. Şekil hatırlama özelliği gösteren alaşımlarda difüzyonsuz faz dönüşümleri gerçekleşir. Difüzyon gerçekleşmeyen dönüşümlerde atomlar birlikte hareket ettiği için dönüşüm öncesi atomik komşuluklar ile dönüşüm sonrası atomik komşuluklar aynıdır. Bu nedenle difüzyonsuz dönüşümler “askeri dönüşümler” olarak adlandırılır. Difüzyonlu dönüşümler ise atomların birlikte hareketini kapsamadığından “sivil dönüşümler” olarak adlandırılır [3,4,7,25].

Bir sistem kararlı olmadığı zaman kararlı duruma yönelmeye başlar. Sistemin kararlılığı termodinamik davranışları ile belirlenir. Sabit sıcaklık ve basınçta kapalı bir sistem, Gibbs serbest enerjisini en alt seviyede tutarak, faz ve faz karışımında kararlı durumda olur. Sıcaklık, basınç ve kompozisyona ek olarak boşluk, arayer, dislokasyon ve arafaz yüzeyleri gibi kristal kusurlar kararlılığı büyük ölçüde etkiler [26].

Sistemin sıcaklığı ve basıncı dikkate alınmadığında, denge durumu diğer termodinamik özelliklerin yardımı ile tanımlanır. İlgilenilen dönüşümlerin çoğu, sabit sıcaklık ve basınç altında meydana gelir. Fazlar arasında geçişin olabilmesi için sistemin mevcut son faza göre kararsız olması gerekir. Bu durumda, denge durumu Gibbs serbest enerjisi ile ifade edilir. Çoklu faz sisteminde serbest enerji  $\sum n_i G_i$  ifadesi ile verilir. Burada  $n_i$   $i$ 'inci fazın mol sayısı ve  $G_i$   $i$ 'inci fazın molar serbest enerjisidir. Sistemin denge durumu  $\sum n_i G_i$  fonksiyonunun minimumuna karşılık gelir. Sabit sıcaklık ve basınçta sistemin kararlılığı Gibbs serbest enerjisi ( $G$ ) aşağıdaki gibi ifade edilir ve Gibbs serbest Enerjisinin en küçük değeri ile belirlenir [7,26,27].

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

Burada  $H$  molar entalpi,  $S$  molar entropi ve  $T$  mutlak sıcaklıktır. Entalpi; molar enerji  $U$  (iç enerji) basınç  $P$  ve molar hacim  $V$  cinsinden aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$H = U + PV \quad (2.2)$$

İç enerji, atomların potansiyel enerjileri ile kinetik enerjilerinin toplamına eşittir. Kinetik enerji; katı ve sıvılarda atomların titreşimlerinden, sıvı ve gazlarda molekül ve atomların öteleme ve dönme enerjilerinden kaynaklanırken, potansiyel enerji, sistemdeki atomlar arasındaki etkileşmeler ve bağlardan kaynaklanır.

Kapalı bir sistemde denge şartı  $d\Delta G = 0$  olmalıdır.

$$d\Delta G = d\Delta H - T_0 d\Delta S = 0 \Rightarrow d\Delta H = T_0 d\Delta S \quad (2.3)$$

$$d\Delta H = d\Delta U + PdV + VdP \quad (2.4)$$

Burada  $\Delta G$ ; serbest enerji değişimi,  $\Delta H$ ; entalpi değişimi,  $\Delta S$ ; entropi değişimi,  $T_0$ ; denge sıcaklığıdır (Şekil 2.1’de gösterilmektedir). Sabit basınç altında bir  $T_0$  denge sıcaklığına ulaşmış sistemdeki fazların Gibbs enerjileri eşit olduğundan  $\Delta G=0$  olur.

Katılarda, basınç ve hacim değişiklikleri çok küçük olduğundan,  $PdV$  ve  $VdP$  terimleri ihmal edilebilir. Böylece  $\Delta H \approx \Delta U$  olduğundan, denge durumu için [28,26],

$$d\Delta G = d\Delta U - T_0 d\Delta S = 0 \quad (2.5)$$

olur.

Böylece, sabit basınçta entropi değişimi [28] ,

$$d\Delta U = T_0 d\Delta S \quad (2.6)$$

$$\Delta S = \Delta U/T_0 \quad (2.7)$$

Şeklinde verilir [28].

Prado ve arkadaşları bu genel ifadeyi; [8,28]

$$\Delta S_{M \rightarrow A} = \frac{\Delta H_{M \rightarrow A}}{T_0} \quad (2.8)$$

Şeklinde ifade etmiştir. Burada  $M \rightarrow A$  martensitten austenite faza geçişi temsil eder. Buradaki  $T_0$  denge sıcaklığıdır ve bu denge sıcaklığına bağlı olarak iki görüş vardır. Bunlar;

1-) Salzbrenner ve Cohen tarafından öne sürülen denge sıcaklığı;

$$T_0 = \frac{1}{2}(M_s + A_s) \quad (2.9)$$

2-) Tang ve Wayman tarafından öne sürülen denge sıcaklığı;

$$T_0 = \frac{1}{2}(A_f + M_s) \quad (2.10)$$

Düşük sıcaklıklarda en kararlı fazlar katı fazlardır. Çünkü atomlar arasındaki bağ en kuvvetli halde olduğundan iç enerjileri oldukça düşüktür. Yüksek sıcaklıklarda ise  $-T_0\Delta S$  teriminin değeri büyük olduğundan, gaz ve sıvı fazlar, düzensizlik dereceleri yüksek olduğu için, daha kararlı olurlar. Sabit basınç ve hacimde sisteme verilen enerji belirlenirse dönüşüm esnasında meydana gelen entropi değişimi Denklem (2.5)'den yararlanarak hesaplanabilir.  $d\Delta G \neq 0$ , durumu ise sistemin kararsız olduğunu belirtir. Bu tür durumlar bir anlık durumlardır. Evrende kararlı olmayan her sistem, daha düşük enerji durumuna gelerek kararlı olmak ister. Kararlı olmayan sistemlerde, yapısal ve kompozisyonsal değişiklikler meydana geldiğinde, atomlar büyük miktarlarda yeniden düzenlenebilirler. Dönüşümlerin atomik mekanizması birçok atomik süreçle bağlantılıdır ve dönüşüm boyunca gerçekleşir. Oluşan sürecin yapısı bilinmemektedir. Bununla birlikte dönüşüm oranı sıcaklığa çok sıkı bağlıdır [26].

Bir sistemin kararlı olup olmadığı enerjisi ile bilinebilir. Sistemin sahip olduğu şartlar değiştirildiğinde, buna bağlı atomların enerjisi, bundan sebeple hareket enerjisi de değişti için denge yapıları da değişmektedir. Sistem her zaman az enerjili bir duruma gelip daha kararlı hale gelme eğilimi içerisindedir. Sistem bu kararlı hale gelirken de faz dönüşümü gerçekleşir. Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta sistemin kararlılığı Gibbs serbest enerjisi ile ölçülür [8].

NiTi alaşımlarındaki faz dönüşümlerinin temel termodinamik eşitlikleri aşağıdaki gösterilmektedir [18].

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad (2.11)$$

Burada;

$\Delta G_c$ : kafes yapısı değişiklikten kaynaklanan kimyasal enerjii,

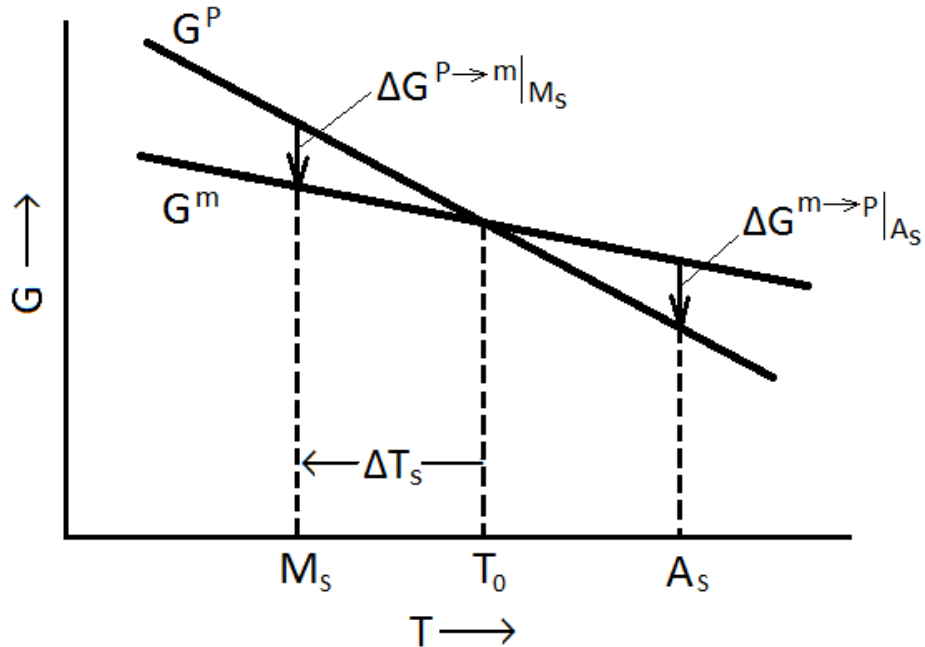
$\Delta G_s$ : yüzey enerjisini,

$\Delta G_e$ : martensit kafesi etrafında oluşan elastik enerjiyi gösterir.

$\Delta G_e$  ise  $\Delta G_s$  ve  $\Delta G_e$  terimlerinin toplamından oluşan kimyasal olmayan serbest enerjidir [18].

Austenit ve martensit fazlarındaki serbest enerji eğrileri Şekil 2.1'de gösterildiği gibidir. Burada martensit çekirdeklenmesi için aşırı soğutma gerekmektedir. Bunun yanı sıra martensit başlangıç ve martensit bitiş sıcaklıkları değeri aynı olmadığından dolayı martensit çekirdeklerinin büyümesi için de aşırı soğutma gerekmektedir. Aksi durumda martensitin çevresindeki elastik enerji çekirdeklerin büyümesini engelleyecektir [18].

Şekil 2.5 den de görüldüğü üzere denge sıcaklığı olan  $T_0$ 'ın altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda austenit faz ile martensit faz arasındaki enerji farkı sıfırdan farklıdır.  $T_0$ 'ın altındaki sıcaklıklarda martensit fazın enerjisi daha küçüktür dolayısıyla da martensit faz daha karardır.  $T_0$ 'ın üstündeki sıcaklıklarda ise austenit fazın enerjisi daha düşüktür ve bu durumda ise austenit faz daha karardır [28].



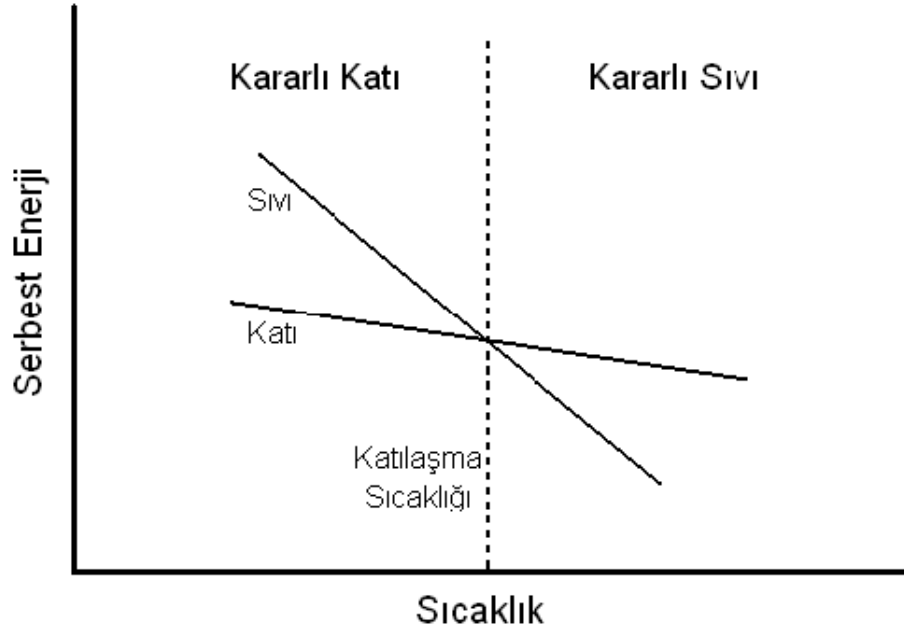
Şekil 2.1 Austenit ve martensit için serbest enerji eğrileri ve onların  $M_s$  ve  $A_f$  sıcaklıklarıyla olan ilişkileri (G; Serbest enerji,  $\Delta G$ ; Sürücü kuvvet, T; sıcaklık  $\Delta T_s$ ; dönüşüm için aşırı soğuma) [28]

**2.2. Çekirdeklenme ve Büyüme**

Faz dönüşümleri ile fiziksel/kimyasal ve/veya içyapısal özellikleri yönünden başlangıçtaki fazdan farklı özelliğe sahip bir veya bir kaç faz oluşur. Faz dönüşümü olayının gerçekleşmesi iki safhadan meydana gelir. Bunlar; çekirdeklenme ve büyüme olarak adlandırılır.

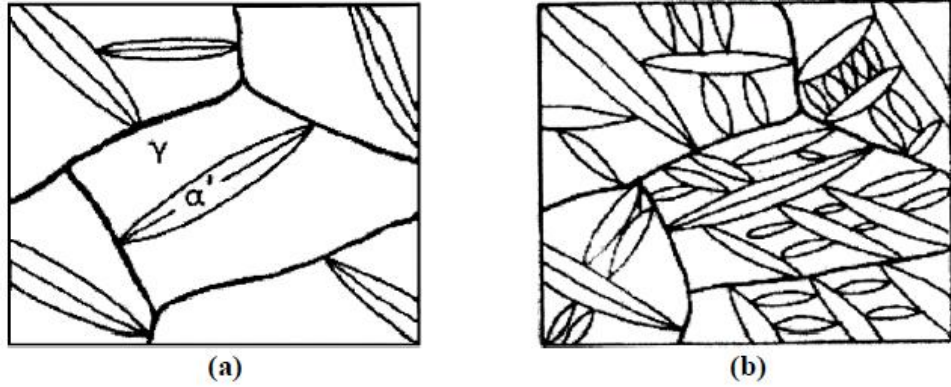
Dönüşüm oranlarının ve oranları etkileyen faktörlerin çalışması, kinetiklerin konusunu oluşturur. Faz dönüşümleri termodinamik denge sıcaklıklarında genellikle çok yavaş olur ve sadece belli bir soğutma derecesinden sonra ölçülebilir oranlarda meydana gelir. İki faz bölgesi içinde basit ayrışmaları ihtiva eden dönüşümlerin büyük bir çoğunluğu çekirdeklenme ve büyüme olarak bilinen bir yöntemle tanımlanır. Bu yöntemde ilk önce yeni bir fazın çekirdeği belli bir oranda oluşur ve bunu yeni fazın daha hızlı bir oranda yayılması izler [29,30].

Çekirdeklenme, çevresinden belirli sınırlarla ayrılmış yeni bir fazın oluşumu olarak tanımlanabilir. Sıvı erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa kadar aşırı soğutulduğunda sıvı içerisinde bir embriyo (aynı moleküllerin bir araya gelmesiyle oluşturdukları katıya benzer yapı) oluşmakta ve embriyo etrafında büyümenin meydana gelmesiyle madde katılaşmaktadır. Çekirdek kararlı hale gelmeden önce olması gereken minimum kritik çapa gelmelidir. Katının büyümesi için atomların sıvıdan oluşan çekirdeklere geçmeleri gerekir. Bu şekilde sıvı bitene kadar büyüme devam eder. Sıvı, katılaşma sıcaklığından daha düşük bir sıcaklığa soğutulduğu zaman malzemenin katılaşması beklenir. Çünkü sıvının enerjisi, katının kristal yapısı ile ilgili enerjisinden daha fazladır. Sıcaklık katılaşma noktası sıcaklığından daha aşağıya düştüğünde, enerji farkı giderek büyüyerek katıyı daha dengeli hale getirir. Bu durum Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Katı ve sıvının arasındaki bu enerji farkı serbest hacim enerjisi adı verilir ( $\Delta G_V$ ) [27,31].



Şekil 2.2 Metalik fazların sıcaklıkla birlikte serbest enerjilerinin değişimi [31]

Çekirdeğin büyümesi, martensit fazın çekirdeği üzerine, materyalden ara yüzey içinde atomların transferini gerektirir. Çoğu faz dönüşümleri sınırlı bir sayıda çekirdeğin büyümesi ile oluşur. Martensitik dönüşümlerde çekirdeklenme, martensit tabakaların büyümesinde ve malzeme üzerinde önemli derecede etkiye sahiptir. Örneğin, çeliklerde martensitik çekirdeklenme, çeliklerin dayanımını etkiler. Çekirdek sayısı ne kadar fazla olursa, martensitik dönüşümün tamamlanmasından sonraki martensitik hacim oranı da o kadar fazla olur. Bu, çeliklerde dayanımı o oranda artırır. Austenit içerisinde martensit faz çekirdeklenmeye başladıktan ve çekirdeklenme bariyeri aşıldıktan sonra martensit tabakaları büyümeye başlar. İlk önce, çok ince tabakalar oluşur ve sonra kalınlaşır. Bir martensit tabakası, diğer bir tabaka bariyerine veya bir tane sınırına çarpıncaya kadar hızlıca büyür. Şekil 2.3 te martensit tabakalarının oluşumu ve büyümesi görülmektedir [29].



Şekil 2.3  $M_s$  sıcaklığının altında artan soğuma ile martensitin büyümesi [29]

### 2.2.1. Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme, sıvı metalde atomların kendi kendilerine bir araya gelmeleri ile oluşur. Homojen çekirdeklenme oluşması için yapının denge erime sıcaklığının altına aşırı soğutulması ve çekirdek oluşumu için yapı içindeki iki faz arasında bir arayüzeyin oluşması gerekmektedir. Bu nedenle küçük parçacıkların oluşması sistemdeki serbest enerjide artışa sebep olur. Küçük partiküller yeterli bir boyuta geldiğinde yeni bir faz oluşur ve bu sebeple sistemin toplam enerjisinde azalma sağlanır. Homojen çekirdeklenme olabilmesi için bazı metallerde genellikle yüzlerce dereceye varabilen alt soğumalar gerektirir. Bu alt soğuma miktarı yaklaşık olarak ergime sıcaklığının 0,2 katıdır [31,32].

Homojen çekirdeklenme, içerisinde hiçbir yabancı madde olmayan bir sıvıda oluşan embriyo etrafında çekirdeklenerek katılaşmanın başlaması olup çok sık gerçekleşmeyen bir durumdur. Aşırı soğutulmuş katı-sıvı arasındaki serbest enerji farkına sürücü kuvvet denilir. Homojen çekirdeklenmenin gerçekleşmesi için büyük bir sürücü kuvvet gereklidir [27].

Katılaşmakta olan saf bir metalin homojen çekirdeklenmesinde iki tip enerji değişimi bulunmaktadır [31]:

- a) Hacim serbest enerjisi (sıvıdan katıya dönüşün sırasında açığa çıkan)
- b) Yüzey enerjisi (katılaşan partiküllerin katı yüzeyini oluşturmak için alınan)

Katılaştan bir metalde küre şeklinde bir çekirdek oluşumu için toplam serbest enerji değişimi(  $\Delta G$ ) [29,33]:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.12)$$

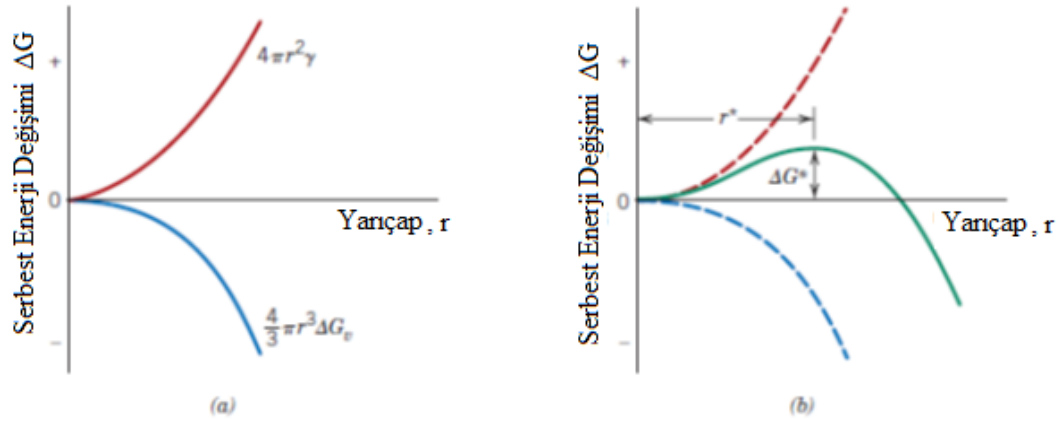
$\Delta G_v$ : Metalin birim hacminde sıvı ve katı arasındaki serbest enerji değişimi. Toplam enerjiyi azaltır.

r: Yarıçap

$\gamma$ : Spesifik serbest yüzey enerjisi ( $J/m^2$ ). Toplam enerjiyi artırır.

$\Delta G^*$ : Kararlı bir çekirdeğin oluşması için kritik serbest enerji veya aktivasyon serbest enerjisi.

$r^*$ : Kritik yarıçap



Şekil 2.4 a) Yüzey serbest enerjisi ile hacim serbest enerjisinin etkilerinin toplam serbest enerjisi değişimine olan desteğinin katılaşma esnasında küresel bir parçacık oluşumu için şema biçiminde gösterilişi. b) Serbest enerjinin çekirdek(embriyo) yarıçapına bağlı olarak değişimi ile  $r^*$ (kritik çekirdek çapı) ile buna karşılık gelen  $\Delta G^*$  (kritik serbest enerji değişimi) değerlerinin şema biçiminde gösterilişi [33]

Kritik bir  $r^*$  (kritik çekirdek çapı) değerine karşılık eden  $\Delta G^*$  (kritik serbest enerji değişimi) enerjisi kararlı bir çekirdeğin oluşması için gerekli olan aktivasyon serbest enerji değeridir.

Homojen çekirdeklenmede kararlı katı parçacık çekirdeğinin kritik yarıçapı

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.13)$$



Homojen çekirdeklenmede kararlı çekirdek oluşumu için gerekli aktivasyon serbest enerjisi:

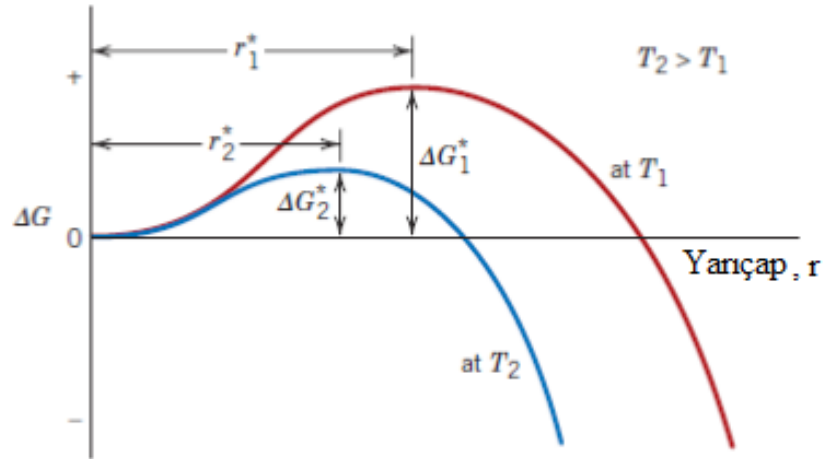
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2.14)$$

Kritik yarıçap ile yüzey serbest enerjisi, ergime gizli ısı, ergime sıcaklığı ve dönüşüm sıcaklığı ilişkisi

$$r^* = \left( \frac{-2\gamma T_m}{\Delta H_f} \right) \left( \frac{1}{T_m - T} \right) \quad (2.15)$$

Aktivasyon serbest enerjisi

$$\Delta G^* = \left( \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\Delta H_f^2} \right) \frac{1}{(T_m - T)^2} \quad (2.16)$$



Şekil 2.5 Farklı iki sıcaklık değeri için serbest enerji-çekirdek yarıçapı eğrilerinin şema biçiminde gösterimi.  $\Delta G^*$  (Kritik serbest enerji değişimi) ve buna karşılık gelen  $r^*$  (kritik çekirdek yarıçapı) değerleri her iki sıcaklık değeri için ayrı ayrı gösterilmektedir [33]

Homojen çekirdeklenme sırasında çekirdeğin oluşum hızı, birim hacimdeki kritik çapa ulaşmış embriyo sayısına ve bu boyuta ulaşmış embriyolara atomların taşınma hızına bağlıdır. Denklem (2.17)'de birim hacimde meydana gelen çekirdeklenme hızı (I) hesaplanması gösterilmiştir [32].

$$I = A \exp \left[ - \frac{(\Delta G^* + \Delta G_a)}{kT} \right] \quad (2.17)$$

Bu denklemde,

A= sabit

$\Delta G_a$ = Viskoz akma için gerekli aktivasyon serbest enerjisi

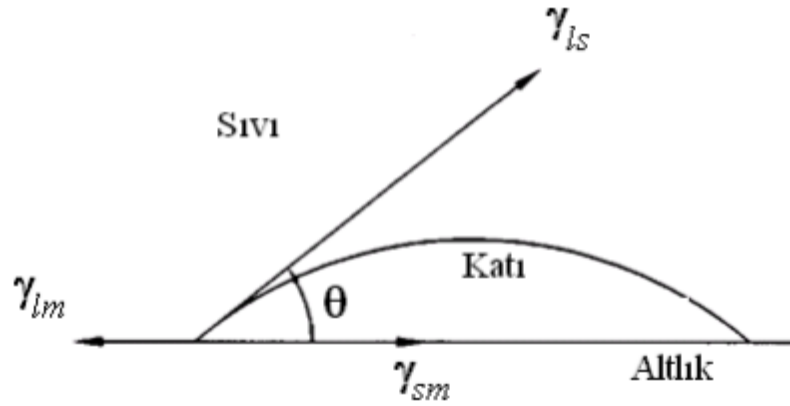
k= Boltzman sabiti

### 2.2.2. Heterojen Çekirdeklenme

Metallerin çoğu heterojen çekirdeklenme ile katılaşır. Heterojen çekirdeklenme, çekirdeklenme hızının homojen çekirdeklenmeden hızlı olduğu ve daha çok görülen bir çekirdeklenme türüdür. Laboratuvar deneyleri dışında homojen çekirdeklenme gerçekleşmez. Homojen çekirdeklenme, fazın bütün hacim elemanları kimyasal enerjik ve yapısal olarak özdeş olduğu zaman meydana gelir. Bu sebepten, homojen çekirdeklenme doğal olarak rastgele bir olaydır. Katıların çoğu, boşluklar, safsızlıklar, dislokasyonlar, tane sınırları vb. çok sayıda örgü kusuru içerdiklerinden dolayı tamamen homojen çekirdeklenme meydana gelmez. Bundan dolayı tercihli çekirdeklenme kusur merkezleri, tane sınırları, yüzeyler, vb. gibi yerlerde meydana gelir. Böyle tercihli ve rastgele olmayan çekirdeklenmeye heterojen çekirdeklenme denir. Heterojen çekirdeklenmede, homojen çekirdeklenme sırasında katılaşmayı engelleyici rol oynayan yüzey enerjisinin etkisi, çekirdekleyici ajanlar kullanılmasıyla en aza indirilir. Buna göre yeni faz, üzerinde büyüyebileceği yabancı bir parçacık bulabilirse bu parçacığın yarıçapına adapte olarak serbest enerjisini düşürür. Bundan dolayı yüksek alt soğumalara gereksinim duymaz. Döküm sırasında bu etki kalıp duvarlarında gözlemlenir. Katı-sıvı ara yüzey enerjisi ( $\gamma_{ls}$ ) parametresinin yöne bağımlı olduğu düşünüldüğünde, meydana gelen çekirdek “ $\Theta$ ” ıslatma açısına sahip

kesik yüzey şeklini aldığı anda, sistemin ara yüzey serbest enerjisi minimum değere ulaşacaktır. Heterojen çekirdeklenmenin oluşabilmesi için sıvı metalin katı partikülleri ıslatabilme özelliği olmalıdır, yani ıslatma açısı “ $\theta$ ” doksan dereceden küçük olmalıdır [27,29,31].

Bununla birlikte, Şekil 2.6’da gösterildiği gibi, temas açısı sıfıra yaklaştığında çekirdeklenme oranı artmaktadır [34].

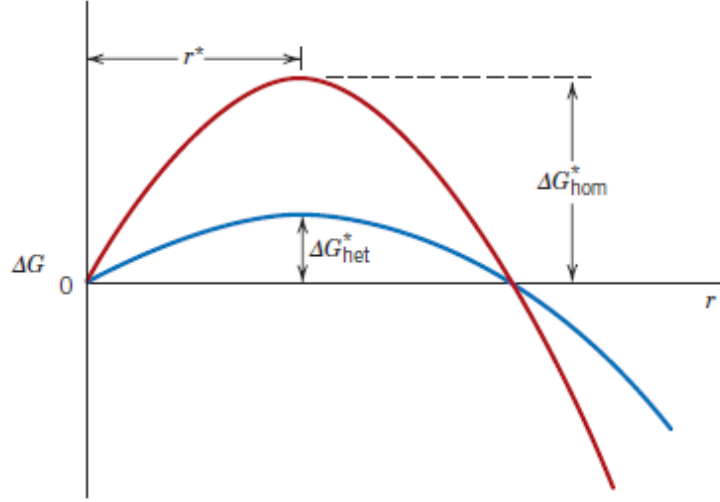


Şekil 2.6 Altlık üzerinde küresel katı oluşumu, temas açısı ve yüzey gerilim kuvvetlerinin şematik gösterimi [31]

$$\gamma_{lm} = \gamma_{sm} + \gamma_{ls} \cos \theta \quad (2.18)$$

Burada  $\gamma_{lm}$ ,  $\gamma_{sm}$ ,  $\gamma_{ls}$  sırasıyla kalıp ile sıvı, katı ile kalıp ve sıvı ile katı yüzey arasındaki yüzey gerilimini göstermektedir. Islatma açısı bu üç yüzey gerilimine bağlıdır [3].

Homojen çekirdeklenme için birkaç yüz °C mertebesindeki süper soğuma seviyeleri, genelde pratikteki uygulamalarda sadece bir kaç °C mertebesinde gerçekleşir. Bunun nedeni, çekirdeklenme için gerekli olan aktivasyon enerjisi  $\Delta G^*$ 'nin azalmasıdır. Bu ise serbest yüzey enerjisinin azalması nedeniyle, çekirdeklerin önceden var olan yüzey ve ara yüzeylerde oluşmasına bağlanmaktadır. Diğer bir ifadeyle, çekirdeklenme yüzey ve ara yüzeylerde diğer yerlere oranla çok daha kolay gerçekleşir. Bu tür çekirdeklenmeler heterojen olarak değerlendirilir [33].



Şekil 2.7 Homojen ve heterojen çekirdeklenmede serbest enerji-çekirdek/embriyo yarıçapı diyagramlarının şematik olarak gösterilişi [33]

Heterojen çekirdeklenmenin görülmesi için, çekirdeklenen kristalin faz ve çekirdeklenme katalizörü arasında oluşan ara yüzey gerilimi düşük olmalıdır. Arayüzey gerilimi düşürüldüğü zaman çekirdeklenmeye termodinamik engel oluşturan yüzey enerjisi değeri azalarak düşük aşırı soğumalarda çekirdeklenme meydana gelir. Heterojen çekirdeklenmede sıvı ve katı kristalin faz arasında,  $\Delta G_v$  olarak gösterilen hacimsel serbest enerji değişimi ve  $\Delta G_a$  olarak gösterilen difüzyon aktivasyon enerjisi değerleri değişmez. Heterojen çekirdeklenmede katalizörün yüzey etkisi, sıvı-kristal-katalist faz sınırlarının kesiştiği noktadaki  $\Theta$  açısı ile belirlenir. Denklem (2.19)'da heterojen çekirdeklenmede serbest enerji değişimi gösterilmektedir [32].

$$\Delta G^*_{\text{het}} = \Delta G^* f(\Theta) \quad (2.19)$$

Bu denklemde,

$\Delta G^*_{\text{het}}$  = Heterojen çekirdeklenmede serbest enerji değişimi

$\Delta G^*$  = Homojen çekirdeklenme serbest enerjisi

$f(\Theta)$  ise katalist ve kristal çekirdek arasındaki temas açısına ( $\Theta$ )'ya bağlı olan bir fonksiyondur ve denklem (2.20) ile gösterilmiştir

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (2.20)$$

**2.2.3. Büyüme**

Büyüme kararlı hale gelmiş olan çekirdeklere moleküler hareket veya atomik hareket ile taşınması sonucu gerçekleşir. Katılaştıran metaldeki katı çekirdeklerin oluşumu tamamlandıktan sonra bu katı çekirdek daha da büyüyerek kristal haline gelir. Bütün katılaştıran kristallerde atomlar temel olarak düzenli bir şekilde dizilmektedir. Ancak bu kristallerin yönelimleri farklı olmaktadır. Metalin katılma olayı tamamlandığında, farklı yönelimdeki kristaller birbirlerine bitişerek yönelimin birkaç atom boyunca değiştiği tane sınırlarını oluştururlar. Katılmanın tamamlandığı metaldeki kristaller taneleri, taneler arasındaki yüzeyler de tane sınırlarını oluşturur [29,32].

Önce katı çekirdek oluşumu gerçekleşir. Sıvı içerisindeki atomlar katı çekirdek yüzeyine difüz ederek tutunur ve bu şekilde büyüme meydana gelir. Atomların çekirdeğin yüzeyine taşınma hızları ile kristal yapısını oluşturma hızları büyüme hızını etkiler. Katılma sırasında büyüme, saf metallerde, ısısının sıvı-katı sisteminden ne şekilde uzaklaştırıldığı ile ilgilidir. İki çeşit ısı uzaklaştırması vardır. Bu ısılar; sıvının özgül (spesifik) ısısı ve ergime veya gizli ısıdır. Özgül ısı malzemenin birim ağırlığının sıcaklığını 1 °C değiştirmek için gerekli olan ısı miktarına denir. Öncelikle özgül (spesifik) ısı, sıvı katılma sıcaklığına dek soğuyana kadar çevredeki atmosfere radyasyon ile veya sarın kalıba iletilmekle uzaklaştırılmalıdır. Ergime veya gizli ısı ise düzensiz sıvı yapının daha kararlı bir kristal yapıya dönüşüm enerjisine denir. Bu ısı, katılma olayı tamamlanmadan önce sıvı-katı ara yüzeyinden uzaklaştırılmalıdır. Bu şekilde uzaklaştırılan ergime veya gizli ısı büyüme mekanizmasını ve son yapıyı belirler [29,32].

**2.2.3.1. Düzlemsel Büyüme**

Tüm kristal büyüme şekillerinde ısı akışındaki amaç bir denge şekli kazanmış sıvı-katı arayüzeyinde, bir sıcaklık gradyanı meydana getirmek ve sonrasında bu gradyanı sıvı-katı arayüzeyi istenilen hızda hareket edecek şekilde değiştirmek veya hareket ettirmektir. Pek çok metalin sıvı eriyiklerinin katılaştırılmasında, büyüme

sırasında arayüzeyde denge durumu olduğu kabul edilir. Yani katılaşma esnasında katı ve sıvı içinde büyük yoğunluk gradyanları oluşabilir. Ancak arayüzeyden geçişte atomların aktarılmasına karşı yalnızca ihmal edilebilecek bir direnç mevcuttur. İyi aşılınmış sıvının denge durumunda, yavaş bir şekilde soğuduğu kabul edildiğinde sıvı metalin sıcaklığı, katılaşma sıcaklığından daha yüksek olduğu görülür. Başka bir deyişle katının sıcaklığı ya katılaşma sıcaklığındadır ya da katılaşma sıcaklığının altındaki bir değerdedir. Katılaşma olayının devam edebilmesi için gizli ergime ısısının sıvı-katı arayüzeyinden çevreye doğru uzaklaştırılması gerekmektedir. Oluşabilecek ufak bir şişkinlik, katılaşma sıcaklığının üzerinde olan sıvı metal tarafından sarılan arayüzeyde büyümeye başlar (Şekil 2.8). Bu şişkinliğin büyümesi, arkada kalan arayüzeyle, aynı hizaya gelene kadar devam eder. "Düzlemsel büyüme" denilen bu büyüme mekanizması, düzgün katı-sıvı arayüzeyinin katıdan sıvıya doğru ilerlemesiyle olur [29].



Şekil 2.8 Düzlemsel büyümenin oluşumu [29]

**2.2.3.2. Hücresel Büyüme**

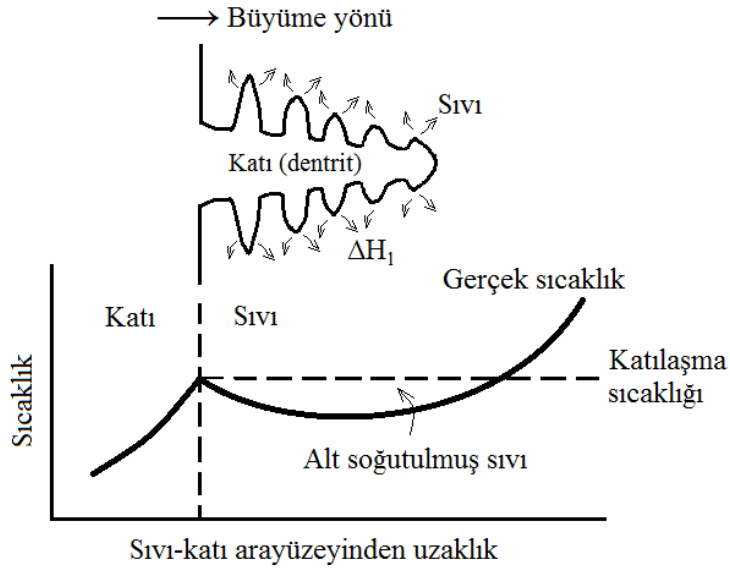
Katı-sıvı ara yüzeyi düz olarak ilerleyen bir katılma modelinde, düz ara yüzeyin bozularak dalgalanması halinde ara yüzeyde meydana gelen çıkıntıların büyümesiyle oluşan katılmaya hücresel tipte katılma denir. Hücresel tipte katılmada düzenli hücre mesafeleri büyüme hızı arttıkça da azalmaktadır. Fakat bu azalış sürekli değildir. Büyüme hızı artışlarında hücrelerin parçalanma ve bölünme ihtimalleri de artar. Eğer hücreler, büyüme esnasında bölünmediği takdirde, muhtemel iki mekanizma hücre boyutunun değişmesine sebep olur. Bunlar,

- 1) Hatalarda ilave hücrelerin oluşumu ve hücre büyüklüğünün yeniden düzene girmesi
  - 2) Küçük hücrelerin büyümesi
- şeklindedir [35].

**2.2.3.3. Dentritik Büyüme**

“Dendrite” kelimesi dallanmış yapı anlamına gelen yunanca kökenli bir sözcüktür. Dentrit oluşması, yapısal aşırı soğuma sonucunda kararsız ve düzlemsel olan katı-sıvı arayüzeyin kırılmasıyla başlar. Bu kırılma sonucunda tepe noktalar ve çukur noktalar arasında büyüme farklılığı oluştuğunda karmaşıklık artar. Tepe noktaları çözünen atomları iter ve bunun sonucunda çukur noktalara nazaran daha hızlı bir büyüme gösterirler. Bu yüzden, oluşan karmaşıklık artık sinüsoidal olmaktan çıkıp kolonsal olma eğiliminde olur. Koşullar elverişli olduğu durumda (katı-sıvı arayüzey enerjisi ve büyüme kinetiğinin anizotropik özellikleri gibi) kirallografik olarak kazanılmış büyüme yönünde büyüme görülebilir. Başka bir deyişle, ikinci ve diğer dentrit kolları oluşabilir. Fakat yönlenmiş katılmada olduğu gibi ısı akışı tek yönde sağlanırsa, ısı akışına ters yönde olan ve büyüyen hücresel yapılar elde edilecektir. Hücresel katılmadan dentritik katılmaya geçiş, hücrelerin yan yüzlerinin kararsız hale gelmesi ve yan taraflara doğru çıkıntılar meydana getirmesiyle olur. Gerçekte, Yapısal aşırı soğumanın gerçekte normal bir katılmada önlenmesi pratik olmadığından hemen hemen bütün alaşımlar bu yapıda oluşur. Bu nedenle de dendritik

büyüme karakteristiklerini anlamak amacıyla, kontrollü şartlar altında çok çeşitli teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Alaşımlarda ise katılaşma olayı ile sıvı içine doğru yöneltilen çözünen madde, hücreler arasında birikerek hücre aralarının çözünen maddece zenginleşmesine neden olur. Konsantrasyon bakımından farklılık yapısal aşırı soğumaya ve bu nedenle ara yüzeylerin kararsız hale gelmesine neden olmaktadır. Kararsızlık ara yüzeylerde ikinci kolların meydana gelmesine yani dentritik katılaşmaya neden olur. Yüksek katılaştırma hızı çözünen maddelerin hücre ve dentritler arasında yan yüzlere yayılmalarına gerektiği zamanı vermediğinden hücre ve dentritler arasındaki mesafeler az olur [29,35].



Şekil 2.9 Dentritik büyümenin oluşumu [29]

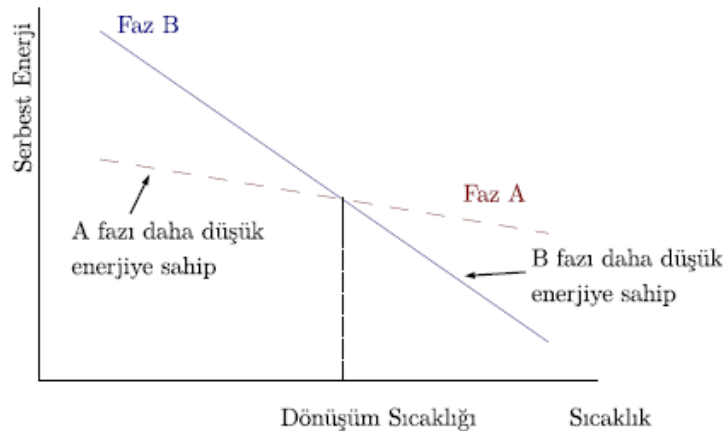
Çekirdeklenmenin zayıf olduğu durumda, katı oluşumu öncesinde, sıvı katılaşma sıcaklığı altındaki bir sıcaklık değerine soğur (Şekil 2.9). Bu koşullarda, dentrit olarak adlandırılan ve arayüzeyde oluşan küçük katı şişkinlik, büyümeye devam ederken, ergime ısısı alt soğuyan sıvıya iletilir. Sıvının sıcaklığı katılaşma sıcaklığına doğru yükselir. Gizli ergime ısısının dağılım hızına bağlı olarak, birincil dal üzerinde ikincil ve üçüncül dentrit kolları oluşabilir. Dentritik büyüme, altsoğuyan sıvının katılaşma sıcaklığına ulaşmasına (veya ısınmasına) kadar devam eder. Geriye kalan sıvı düzlemsel büyüme ile katılaşır. Düzlemsel ve dentritik büyüme arasındaki



farklılık, farklı gizli ısılarına sahip sıvı gölcükleri nedeniyle ortaya çıkar. Düzlemsel büyümede sıvının içinde bulunduğu kap veya kalıp ısıyı emer (absorbe eder). Dentritik büyümede ise alt soğutulmuş sıvı ısıyı absorbe eder [29].

### 2.3. Kararlı ve Yarıkararlı Fazlar

Bir malzemede faz dönüşümünün gerçekleşebilmesi için belli bir sıcaklık ve basınç altında farklı faz seçeneklerinin bulunması gerekir. Farklı sıcaklıklarda fazların serbest enerjileri farklılık gösterir. Sahip olunan faz seçenekleri arasında, belli bir sıcaklık ve basınç altında hangisi en düşük enerjiye sahipse, sistem kararlı olarak tanımlanan en düşük enerjili faz düzeninde durma eğilimi sergiler. Katı halde saf demir uygun koşullarda, hem ferrit hem de austenit yapı sergileyebildiğinden çoklu faz seçeneği barındıran bir malzeme olarak örnek gösterilebilir. Şekil 2.10'da iki farklı fazın sıcaklığa bağlı olarak serbest enerjilerinin değişimi gösterilmiştir. Sıcaklığın artması ile fazların enerjileri azalmaktadır. Fakat iki fazın enerjilerinin azalma eğimleri aynı olmayıp bir noktada kesişmektedir. Bu noktaya faz dönüşüm başlangıç sıcaklığı denir. Bu noktadan sonra sıcaklığın artması ile Faz B, tercih edilen faz olur. Çünkü sistem düşük enerjili fazda kalmak ister ve Faz B artık diğer faza göre daha düşük enerji seviyesindedir. Ters bir durumda, sıcaklığın azalması ile Faz A'nın Faz B'ye göre daha düşük enerjiye sahip olmasından dolayı tekrar kararlı hale gelir [9,36].

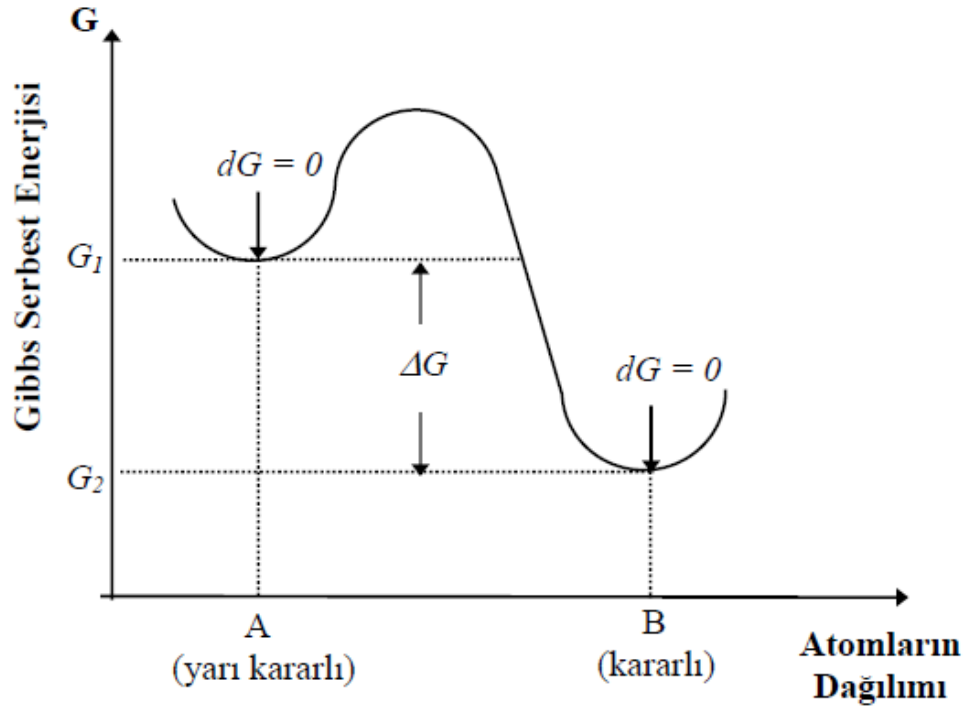


Şekil 2.10 Fazların serbest enerjilerinin sıcaklık ile değişimi. Belli sıcaklıkta en düşük serbest enerjiye sahip faz, kararlı faz olmaktadır [36]

Termodinamik kanunlarına göre sabit basınç ve sabit sıcaklıkta bulunan yalıtılmış bir sistemin Gibbs serbest enerjisi minimum değerde ise bu sistemin dengede olduğu söylenir. Yani yalıtılmış bir sistemin denge durumu için Gibbs serbest enerjisi matematiksel olarak,

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (2.21)$$

şeklinde ifade edilir. Şekil 2.11’de atomların dizilişine göre Gibbs serbest enerjileri görülmektedir [37].



Şekil 2.11 Atomların dağılımına göre Gibbs serbest enerjisinin değişimi [37]

Şekil 2.11’deki grafikte görüldüğü gibi A ve B durumları denklem (2.21)’i sağlamaktadır. Gibbs serbest enerjisinin olabilecek minimum değere sahip olduğu durumda sistemin kararlı denge durumunda olduğu söylenir. A durumunda Gibbs serbest enerjisi değişim miktarı sıfır olmasına rağmen mümkün olabilecek en düşük değerden büyük olma durumu söz konusudur. Böyle bir durumda A noktasını kararlı denge durumundan ayırt etmek gerekmektedir. Bu yüzden A noktasına yarı kararlı denge durumu denilir [27,37]. B durumunda da sistemin Gibbs serbest enerjisi

değişim miktarı sıfırdır. Ve mümkün olabilecek en küçük değerine sahiptir. Bu yüzden B noktasına kararlı denge durumu denir [27]. Kararlı denge durumu ile yarı kararlı denge durumu arasındaki geçiş durumlarına ise kararsız denge durumları denir [37].

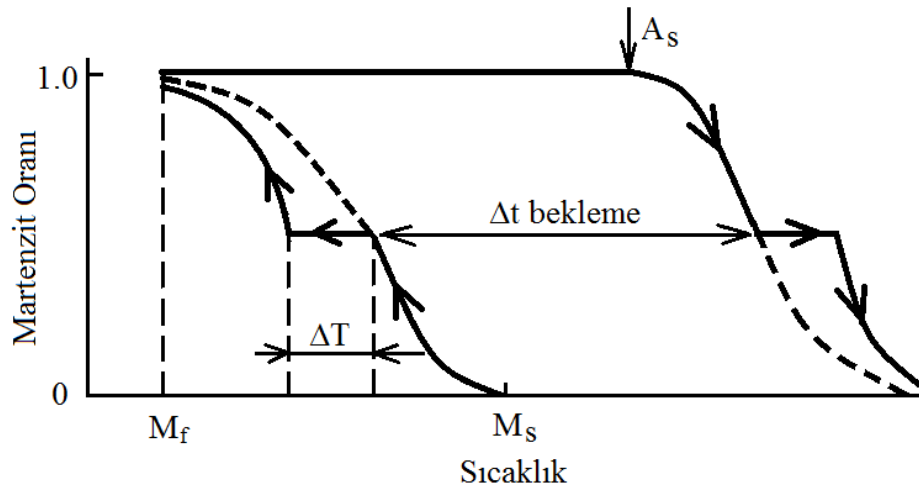
Faz diyagramları, bir maddenin çeşitli fazlarının termodinamik açıdan kararlı olduğu element konsantrasyonu ve sıcaklık bölgelerini gösteren diyagramlardır. Faz sınırları olarak adlandırılan ve bölgeleri ayıran çizgiler, iki fazın dengede olduğu basınç ve sıcaklık değerlerini gösterir. Termodinamiğin denge koşulları gereğince geçerli olan bu durum doğada her zaman geçerli değildir. Bir faz en düşük enerjiye sahip olmamasına rağmen sistemde varlığını devam ettiriyor ise bu duruma yarı kararlı (metastable) durum denir. Oda sıcaklığındaki elmas yarı kararlı durumdadır. Yarı kararlı malzemeler (amorf, nano kristal ve geliştirilmiş katı çözeltiler gibi) ilginç teknolojik uygulamalar sunmaktadırlar. (MA), (CS) ve (RS) amorf ve nano kristal yapılar elde etmenin üç önemli yoludur [36,38,39].

Faz diyagramları özellikle iki maddenin karışıp karışmayacağına, değişik şartlar altında dengenin var olup olmadığına veya sistem dengeye ulaşmadan önce basıncın, sıcaklığın ve kompozisyonun belirli değerlere ayarlanmasının gerekli olup olmadığına karar vermek için kullanılır. Faz diyagramlarının ticari ve endüstriyel açıdan önemli kullanım alanları vardır. Genel olarak, faz diyagramları metaller, yarı iletkenler, seramikler, çelikler ve alaşımlar için kullanılır [38].

Hızlı katılaşma ile ince tane boyutu, yarı kararlı fazlar, amorf fazlar, yüksek oranda aşırı doymuş fazlar ve ince dağılmış ikincil faz parçacıkları içeren fazlar elde edilebilmektedir. Hızlı katılaşma ile ortaya çıkan son ürünler şu özellikleri ile tabir edilebilir. Bunlar; ince tane boyutu, amorf fazlar, yarı kararlı fazlar, yüksek oranda aşırı doymuşluk ve ikincil faz parçacıklarıdır. İkincil faz parçacıkları tanelerin büyümesini engeller. Bu yüzden hızlı katılaşmış metal ve alaşımlar yüksek sıcaklık uygulamaları için ideal malzeme olarak kabul edilirler. Korozyon direnci, hızlı katılaşmış alaşımlarda alışılmış yöntemlerle üretilmiş malzemelere kıyasla daha iyidir. Bunun yanı sıra hızlı katılaşmış alaşımlarda haddeleme, dövme gibi ara işlemler doğrudan sıvı halden katı hale geçtikleri için uygulanmaz. Bu sayede üretim maliyeti oldukça azalmış olur [40].

Martensit plakaları çok büyük hızlarda meydana gelir. Fe alaşımlarında termal etki ile oluşan atermal özellikli martensit kristalleri yaklaşık olarak 7-10 saniyede ve bir çıt sesi çıkarmak suretiyle gerçekleşir. Ayrıca oluşum hızı ses hızının üçte biri kadardır. Martensit kristalleri, austenitin sıcaklığını değiştirerek, belli bir martensit sıcaklığı  $M_s$  altına kadar soğutulma halinde oluşmaya başlaması ve daha düşük bir  $M_f$  sıcaklığında da sona ermesi yanında, mekanik deformasyon etkisiyle  $M_s$  sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda da oluşabilir. Bazen yalnızca mekanik etki ile de martensit meydana gelebilir. Martensit başlama sıcaklığı  $M_s$  ve bitiş sıcaklığı da  $M_f$  ile gösterilir. Austenitin başlama sıcaklığı  $A_s$  ve bitiş sıcaklığı da  $A_f$  ile gösterilir. Termal etki ile oluşmada  $M_s$  sıcaklığından daha düşük sıcaklığa soğutulurken, kristal yüksek sıcaklıktaki kararlı durumdan, daha düşük sıcaklıktaki kararlı durumuna geçer ve sistemin serbest enerjisi azalır. Serbest enerjideki bu değişim, dönüşümü oluşturacak sürücü kuvveti, başka bir deyişle kimyasal serbest enerji farkını oluşturur [39].

Numunenin  $M_s$  sıcaklığının altına fakat  $M_f$  sıcaklığının üzerine soğutulduğunu ve bu sıcaklıkta  $\Delta t$  kadar bir süre tutulduğunu düşünelim (Şekil 2.12). Genellikle malzemenin sıcaklığı  $\Delta T$  kadar düşürülmedikçe daha fazla martensit oluşmaz, aynı şekilde daha düşük sıcaklıklarda oluşmuş martensit miktarı sürenin artırılması ile artmaz. Bu şekilde austenit oluşturacak ters reaksiyon oluşturan olaya kararlılık denir [23].



Şekil 2.12 Dönüşüm eğrisi üzerinde kararlılık etkisinin gösterilmesi [23]

Martensit faz dönüşümlerinin diğer bir özelliği ise tersinir olmasıdır. Oluşan martensit kristalleri,  $M_s$  sıcaklığından daha yüksek bir  $A_s$  sıcaklığında yeniden austenit dönüşebilir. Bazı Fe alaşımlarında martensit kristalinin, austenit kristaline dönüştüğü bu sıcaklık, oda sıcaklığının çok üstünde olduğundan normal gözlem koşullarında martensit kristalleri daha karardır. İçerisinde martensit faz oluşmuş bir kristal denge sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta tavlınırsa (Fe alaşımları için bu sıcaklık yaklaşık 600 °C civarındadır) ve tekrar soğutulursa martensit fazın başlama sıcaklığı,  $M_s$ ’ den aşağı bir sıcaklığa çekilir [41].

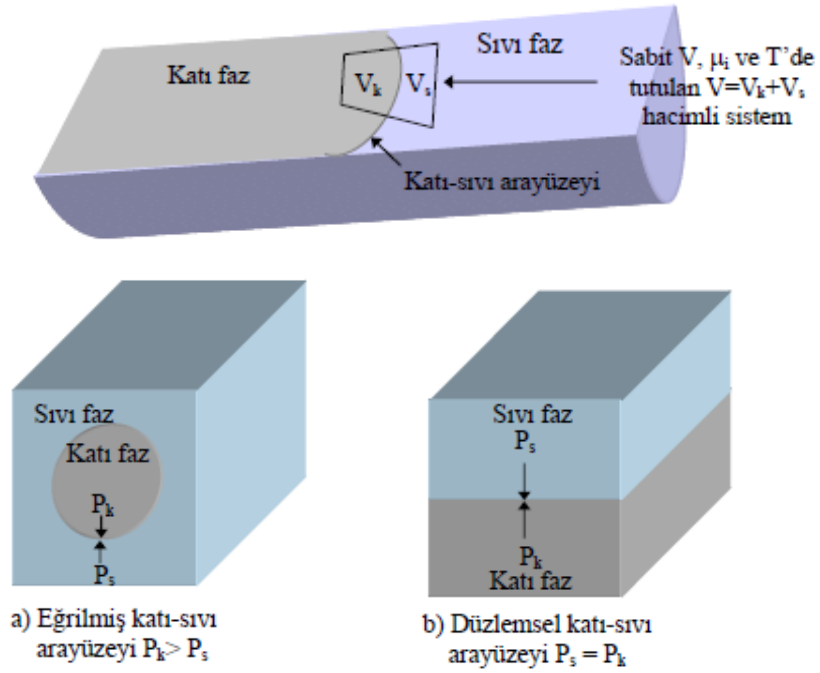
Şekil hatırlamalı alaşımların şekil bellek davranışlarında yapı kararlı olmalıdır. Bazı şekil hatırlamalı alaşımlarda üretim esnasında ana fazdan martensit dönüşüm hızlı yapılmalıdır ki, ara fazların oluşumu önlenerek yapının kararlılığı sağlansın. Ayrıca yapının kararlılığını bozacak çalışma alanlarından kaçınılmalıdır [23].

#### **2.4. Katılarda Arayüzeyler**

Bir sisteme dengede denilebilmesi için, mekanik, kimyasal ve termal açıdan denge konumunda bulunması gerekmektedir. Katı-sıvı arayüzeyinde hareket gerçekleşmediği durumda sisteme mekanik olarak dengedir denir. Katı-sıvı arayüzeyi sabit bir sıcaklık değerinde bulunduğu zaman ise termal denge koşulu sağlanır. Kimyasal denge durumunda ise fazların kimyasal potansiyelleri eşit olmalıdır, yani kütle akışı olmamalıdır [37].

Faz homojen maddenin bir parçası olarak tanımlanır. Farklı fazlar arasında atomik diziliş ve kristal yapı bakımından farklılıklar vardır. Belli bir faz farklı sıcaklık ve bileşimlerde oluşabilir fakat kristal yapı hep aynı olacaktır [37]. İki fazın birbirleriyle dengeye gelmesiyle oluşan ve iki fazı birbirinden ayıran sınıra “arayüzey” denir [42]. Arayüzey termodinamiğini anlamak için arayüzeyi oluşturan fazların arayüzeye olan etkilerini tanımlamakta fayda vardır. Arayüzey komşu fazların özelliklerini etkilese de arayüzeyden uzak noktalarda komşu fazların her biri kendi içerisinde homojendir [43,44]. İki komşu fazın kendi içerisinde arayüzeye kadar homojen olduğu (yani her bir fazın yoğunluğu, entropisi, enerjisi vb. özelliklerinin arayüzeye kadar değişmediği) kabul edilir. Fakat Gibbs bu kabulün doğru olmadığını

ortaya koydu [45]. Eğer fazların kütle yoğunlukları aynı ise atomik etkileşmelerden dolayı arayüzeyde enerji sürekli olamaz. Her bir fazdaki denge şartı ve kısa mesafeli atomik etkileşimlerden dolayı her bir faz kendi içerisinde homojen fakat arayüzeye yakın bölgelerde homojen değildir. Şekil 2.13’de görüldüğü gibi bir fazdan diğer bir faza geçiş ince bir tabakada meydana gelmektedir. Geçiş tabakasının kalınlığı keyfi olmayıp kimyasal denge şartından yani denge durumunda her bir fazın kimyasal potansiyellerinin eşitliğinden elde edilir [46].



Şekil 2.13 Katı-sıvı arayüzey şekli ile basınçlar arasındaki ilişki [43,44]

Gibbs komşu fazlar arasındaki yüzeye geçiş tabakası yerine arayüzey adını verdiği geometrik yüzey hipotezini kullandı. Her bir faz bu geometrik yüzeye kadar kendi içerisinde homojendir. Dolayısıyla her bir faz için homojen fazların termodinamiği kullanılabilir. İki fazın  $V_k$  ve  $V_s$  hacimlerinin tayin edilebilmesi için arayüzeyin konumunun net olarak bilinmesi gerekir. Arayüzey şekli arayüzeyin özelliklerini belirlediğinden dolayı bu şeklin bilinmesi gerekmektedir. Arayüzey, komşu fazların birbirini ile temas ettiği geçiş yüzeyinde oluşur. Yani yüzeyin üzerindeki her bir noktanın yüzeye komşu noktalara benzer noktalara çevrili olduğu kabul

edilebilir, böyle bir yüzey sadece bölünmüş yüzeyin normali olarak tanımlanabilir. Böylece yüzeye paralel olan geçiş tabakasındaki diğer herhangi bir yüzey, aynı zamanda bölünmüş yüzeyi tanımlayacaktır. Eğer arayüzey düz ise (eğrilik sıfır ise) arayüzeyin gerçek konumunun bilinmesine gerek yoktur. Çünkü arayüzeyin özellikleri sadece arayüzey alanına bağlıdır ve herhangi bir yer değiştirmede arayüzey alanında herhangi bir değişiklik olmaz. Fakat eğrili bir arayüzeyde arayüzeyin şekli önemlidir. Çünkü farklı eğriliğe sahip arayüzeylerin alanları farklı olacağından arayüzey özellikleri de farklı olacaktır [42-46].

Ara yüzeyler birbirleri ile etkileşen atomlar içerir. Tabakaların birbirine uyum sağlamak istemesi atomlar arasında bir direnç oluşturur. Ara yüzeydeki atomlar arası kuvvetten daha büyük kuvvet uygulandığı zaman yüzey, iç bölgeden atomların gelmesini sağlayacak şekilde kopar ve ek yüzey alanı oluşur. Yüzeydeki atomlar arası kuvvetlerin gerilmeye karşı direnç göstermesi yüzey zorunun artmasına neden olur. Bu yüzey gerilimi olarak bilinir. Bir yüzey arttırıldığı zaman yüzey gerilmesine karşı iş yapılır ve belli bir miktar enerji harcanır aynı zamanda serbest yüzey enerjisi yüzey alanının artmasıyla artar [47].

Katı-sıvı faz geçişlerinde, termodinamikte, çekirdeklenme ve katılaştırma teorisinde önemli bir rol oynayan katı-sıvı arayüzey enerjisi ( $\sigma_{ks}$ ) sabit sıcaklık, sabit basınç ve sabit kimyasal potansiyelde katı-sıvı arayüzeyinde birim yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerjidir [48]. Katı-sıvı arayüzey enerjisi, yoğunluk, öz direnç, erime sıcaklığı, entalpi, entropi gibi maddelerin temel fiziksel sabitlerinden biridir [5].

Ara yüzeyi oluşturan yapıların eşleşen düzlemlerinin paralel ve örgü sabitlerinin aynı olmasına rağmen yönelimleri ve kompozisyonları farklı olabilir. Bu durumda ara yüzey mükemmel ve zorlanmasızdır. Bu tür ara yüzeylere koherent ara yüzey denir. Bunlara en basit örnek ikizlenme sınırlarıdır. Ara yüzeyin her iki tarafındaki bağların sayısı ve bağlar arasındaki farklılıktan dolayı yüzeylerin koherent enerjisi oluşur. Ara yüzeyi oluşturan iki kristalin eşleşen düzlemleri ve yönleri çok iyi paralel fakat eşleşen düzlemlerin ve yönlerin atomlar arası uzaklıkları eşit değil ise zorlanmalı koherent ara yüzey oluşur. Zorlanma, elastik zorlanma enerjisini ortaya çıkarır. Bu da uyumsuzluğun karesi ile artar. Zorlanma enerjisi ya iki faz arasında paylaşılır, ya da elastik özelliklerine bağlı olarak başlıca bu fazların birinde bulunur.

Ara yüzeyin oluşumunda denkleşen düzlemler ve doğrultular paralel ve atomlar arası uzaklıkları eşit olmadığı zaman, zorlanmasız koherent ara yüzeylerin oluşması mümkün değildir. Bununla birlikte, sınırlardaki ve tanelerdeki küçük denkleşmezlikler ve küçük yönelim bozuklukları tamamen uygun dislokasyonlar (çizgisel kusurlar) tarafından işgal edilirler. Dislokasyonlar tarafından bölünmüş mükemmel koherent bölgeler içeren sınırlar, yarı koherent ara yüzeyler olarak bilinir. Yarı koherent ara yüzeyde oluşan enerji, sınırın koherent kısmından ve dislokasyonlardan dolayı oluşan enerjinin toplamı olur. Yarı koherent ara yüzeylerde denkleşmezlik ve yönelim bozukluğundan dolayı dislokasyonlar arasında ayrılma olur. Denkleşmezlik ve yönelim bozukluğu çok büyük olduğu zaman, dislokasyonlar arasındaki ayrılık çok küçük olur. Bu durumda dislokasyon yoğunluğu çok büyük duruma gelir ve sınır ayrı ayrı dislokasyon dizisiyle ifade edilemez olur. Böylece ara yüzeydeki atomlar her iki kristale de ait olmaz. Sınır genellikle düzensiz ve açık yapıdır. Bu tür ara yüzeylere koherent olmayan ara yüzeyler denir [47].

Martensitik dönüşümlerde bir ara yüzeyin büyümesiyle ürün faz oluşur. Ara yüzeyin büyümesi esnasındaki hareketler çok düzenli ve hızlıdır. Ayrıca hem çekirdek ara yüzey yapısı hem de dönme bağından arasında paralellik vardır [49].



### **3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI**

#### **3.1. Katılarda Difüzyon**

Difüzyon, maddenin madde içerisinde taşınması olayıdır. Difüzyon, maddenin rastgele hareketi sonucu, yapı içerisinde bulunduğu yerden diğer bir yere iletilme sürecidir. Her bir atom veya parçacığın hareketi, komşu atomlar veya parçacıklar tarafından sürekli etkilendiği için rastgele çarpışma ve uzaklaşma olaylar serisi halindedir. Bununla beraber, büyük sayıdaki bu olayların sonucu maddenin tamamında belirli bir yer değişimi oluşabilir. Bu hareket için sorumlu kuvvetler her zaman termodinamik açıdan analiz edilebilirler. Difüzyon süreçlerinin önemli bir özelliği, bunların tersinmez olmaları ve dolayısıyla entropiyi arttırmalarıdır [50,51].

Kütle transferi çeşitli mekanizmalar sonucunda moleküler ya da konvektif taşınım ile gerçekleşir. Moleküler taşınım difüzyonla gerçekleşir. Fick'in birinci yasası, aktarılan maddenin akısının konsantrasyon gradiyentiyle orantılı olduğunu ifade eder [52].

Çoğu katılarda ve özellikle kristal yapıları olanlarda atomlar denge konumlarına göre daha sıkıca bağlıdır. Bununla beraber, örgü içerisindeki bazı atomlar, ısı titreşiminden dolayı rastgele hareket ederler. Bu tür hareketler, madde taşınması sonucunu doğurur. Bu olaya katı-hal difüzyonu denir. Katı içerisinde bulunan atomlar konsantrasyonu yüksek olan bölgelerden, konsantrasyonu düşük olan bölgelere doğru hareket etmekte olup bu atom hareketi kayma olayından farklıdır. Kayma olayında hareketli atomların düzlemlerinde bulunan bütün atomlar eşit miktarda hareket etmektedirler. Difüzyonda ise atomlar birlikte hareket etmeyip tek bir doğrultu takip etmeden zikzak çizerek hareket ederler [33,50].

Difüzyon olayında sıcaklık kadar olmasa da noktasal kusurların varlığı da büyük etkidir. Katılarda boşluk, arayer, yer değiştirme, halka, arayerimsi ve tırmanmalı yayılım gibi farklı difüzyon mekanizmaları vardır. Bir malzeme içerisinde birim zamanda yer değiştiren atom miktarına difüzyon akısı denilmektedir. Eğer difüzyon akısı zamanla değişmiyorsa kararlı akı durumu, geçen atom miktarı zamanla

### **3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI**

değişiyorsa kararsız akı durumu söz konusudur. Difüzyon akısı J ile gösterilmek üzere kararlı durumda

$$J = M/(A.t) \quad (3.1)$$

olarak ifade edilir. Buradan M; geçen atom sayısı, A; kesit alan ve t geçen süredir [128].

Difüzyon modeli olarak Fickian durum I ve Fickian durum II modelleri bulunmaktadır. Fickian durum I Modeli, belli sınır koşullarında Crank tarafından verildiği gibi tek yönlü difüzyon eşitliğini içerir. Difüzyon akısı malzeme ve ortama göre değiştiğinden kararlı hal durumunda I. Fick kanunu olarak aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [33,51].

$$J = -D.M/A.t \text{ ve } J = -D.dC/dx \quad (3.2)$$

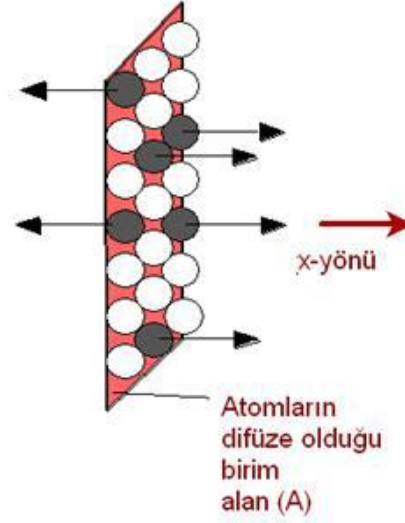
Burada J, birim alandaki iletim hızını ( $\text{mol/m}^2\text{s}$ ), D difüzyon katsayısını ( $\text{m}^2/\text{s}$ ), C iletilen maddenin derişimini ( $\text{mol/m}^3$ ) ve x malzeme içindeki pozisyonunu (m) göstermektedir [51].

Buradan D; difüzyon katsayısı olup sıcaklığa, ortamın sıcaklığına, cinsine ve yapısına bağlı olup [33].

$$D = -D_o.\exp(-Q/RT) \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilmekte olup – işareti atomların düşük yoğunluğa doğru akışını ifade etmektedir. Buradan  $D_o$ ; difüzyon sabiti, R; genel gaz sabiti, T; mutlak sıcaklık ve Q; aktivasyon enerjisidir.  $D_o$  ve Q deneysel yolla ölçülebilmektedir [33].

Difüzyon kararlı ve kararsız şekilde gerçekleşebilmektedir. Şekil 3.1’de kararlı difüzyona ait bilgi gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Kararlı difüzyon [51]

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \Rightarrow \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{s}} \right] \text{ or } \left[ \frac{\text{atoms}}{\text{m}^2\text{s}} \right] \quad (3.4)$$

Pratikte gerçekleşen yayınmaların çoğu kararlı değildir. Kararsız yayınma sırasında, bir katı içerisinde yayınan atomların birikmesi veya eksilmesi sonucunda, belirli bir noktadaki yayınma akısı ve konsantrasyon gradyeni zamanla değişir. Bu durum, üç farklı yayınma süresi için konsantrasyon grafiğinin şematik olarak çizildiği Şekil 3.2’de gösterilmiştir [33].

Kararsız difüzyon durumunda, yani iletilen maddenin geçici değişimini tespit etmek için denklem (3.5)’teki Fickian durum II modeli kullanılır [51].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla^2 C \quad (3.5)$$

Eğer difüzyonun tek yönlü ve sadece kalınlık yönünde olduğu varsayılarak diğer doğrultulardaki difüzyon ihmal edilirse Fickian ikinci kanunu olarak bilinen (3.6)’da bulunan eşitlikteki denklem kullanılır [33,51].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.6)$$

### 3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI

Uygulamada önemli bir çözüm, yüzey konsantrasyonunun sabit tutulduğu bir yarı sonsuz katı için yapılmıştır. Genelde yayınan atomların kaynağı kısmi basıncı sabit bir değerde tutulan bir gaz fazı kullanılır. Ayrıca aşağıdaki kabuller söz konusudur:

1. Yayınma öncesinde, katı içerisindeki çözelti atomlarının konsantrasyonları  $C_0$ 'dır ve bu atomlar üniform olarak dağılmışlardır.
2.  $x$ 'in değeri yüzeyde sıfırdır ve katı içerisinde yüzeyden içeriye doğru mesafeyle değeri artmaktadır.
3. Yayınma başlamadan hemen önce süre sıfır olarak alınır.

4. Sınır şartları kısaca,

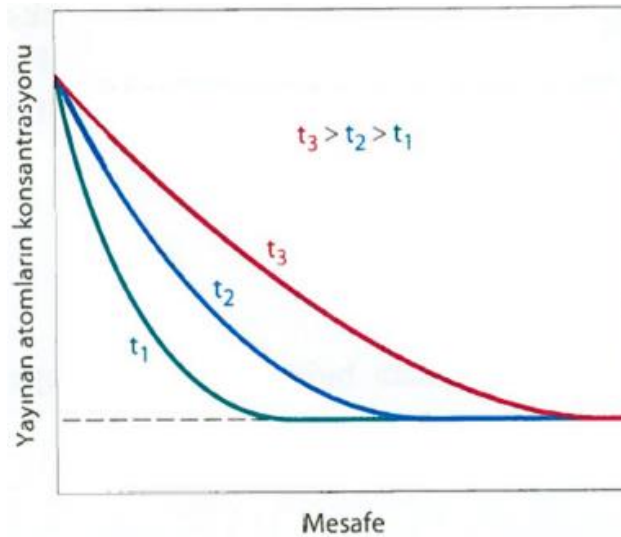
$$t=0 \text{ için, } 0 \leq x < \infty \text{ iken } C=C_0$$

$$t>0 \text{ için, } x=0 \text{ 'da } C=C_y \text{ (sabit yüzey konsantrasyonu)}$$

$$x=\infty \text{ 'da } C=C_0$$

şeklinde ifade edilir. Bu sınır şartlarının kullanılmasıyla aşağıdaki çözüm elde edilir. Burada  $C_x, t$  süresinde,  $x$  derinliğindeki oluşan konsantrasyonu ifade etmektedir [33].

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_t}}\right) \quad (3.7)$$



Şekil 3.2 Kararsız yayımda üç farklı süre  $t_1, t_2, t_3$  için çizilen konsantrasyon profilleri [33]

#### **3.2. Ergime ve Katılma**

Maddenin aynı özelliklerine sahip ve fiziksel olarak diğer bölgelerinden ayırt edilebilen kısımları Faz olarak tanımlanmaktadır. Üzerinde hiçbir etki bulunmayan bir maddenin içindeki atomların düzenlenişi termal denge durumuna karşı gelir. Madde üzerindeki çevre şartlarının değişmesi durumunda atomların düzenlenişi değişir ve madde denge haline geri dönmeye çalışır. Bu olay faz dönüşümü olarak bilinir [53].

Doğada bulunan tüm maddeler atom ve moleküllerin farklı şekillerde bir araya gelmesi ile oluşmuşlardır. Maddelerin hallerini tanımlamak için “faz” kelimesi kullanılır. Klasik fizikte yakın zamana kadar bir maddenin doğada; katı, sıvı ve gaz olmak üzere başlıca üç faz durumunda bulunduğu kabul edilmekteydi. Katı faz durumunda moleküller veya atomlar belirgin örgü pozisyonlarında küçük titreşimler gerçekleştirmekte ancak dönmemektedirler. Katıların erimesi sonucu oluşan sıvı faz durumunda moleküller örgülerinin dağılması sonucu nispeten dönüş serbestliğine kavuşmaktadırlar. Bu nedenle sıvı faz durumunda, moleküller konum ve yönelim yönünden kısa erişimli ilişkilere sahiptir ancak uzun erişimli düzen yoktur. Gazlarda ise atom veya moleküller buldukları hacim içerisinde serbestçe hareket etmektedirler [54,55].

Katı hal, her atomun/molekülün belirli bir konumda olması ve orada kalması nedeniyle oldukça sert bir yapıdadır. Bünyesindeki moleküller titreşim yapabilseler bile ortalama bu yüksek düzenli yerleşmeyi tam olarak sürdürürler. Bu yerleşimden kaynaklanan, yerlerinde kalmalarını sağlayan çekme kuvvetleri vardır. Dolayısıyla katı yapıyı bozabilmek için büyük dış kuvvetler gerekir ki katılar sert ve deforme edilebilmeleri zor bir madde fazıdır. Sıvılar ise tabakalı yapıya sahiptirler ve belirli bir hacimleri vardır. Ancak molekülleri yerleşiminde uzun erimli düzenler yerine molekül kütle merkezlerinin konumlarında kısa erimli bir yerleşim düzeni vardır. Buradan çıkarılabilecek sonuçlar şunlardır ki; sıvı fazdaki düzen katıdakinden çok daha azdır ve sıvı moleküllerini bir arada tutan kuvvetler katıdakilerden büyük ölçüde daha zayıftır. Bu nedenle belirli bir hacimleri olmasına rağmen şekilleri yoktur ve buldukları kabın şeklini alırlar. Gaz fazında yüksek entropiden ötürü moleküllerin daha da düzensiz hareketleri ve dağılımları vardır. Buldukları ortama, tamamen

### **3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI**

kaplayacak şekilde dağılırlar. Örneğin aynı maddenin üç halini de bir arada anlayabilmek için suyu örnek verebiliriz. Katı olarak buz, sıvı olarak su ve gaz olarak da su buharı bu fazlara örnek teşkil eder [55].

Metal ve alaşımların mekanik özellikleri, katılaşma sırasında oluşan makro ve mikro yapıya bağlıdır. Metallerin sıvıdan katıya geçişleri dört temel adımda incelenebilir. Bu adımlar şunlardır:

- 1- Sıvı faz soğuması
- 2- Alt soğuma, çekirdek oluşumu
- 3- Katılaşma (katı fazın büyümesi)
- 4- Katı fazın soğuması [35].

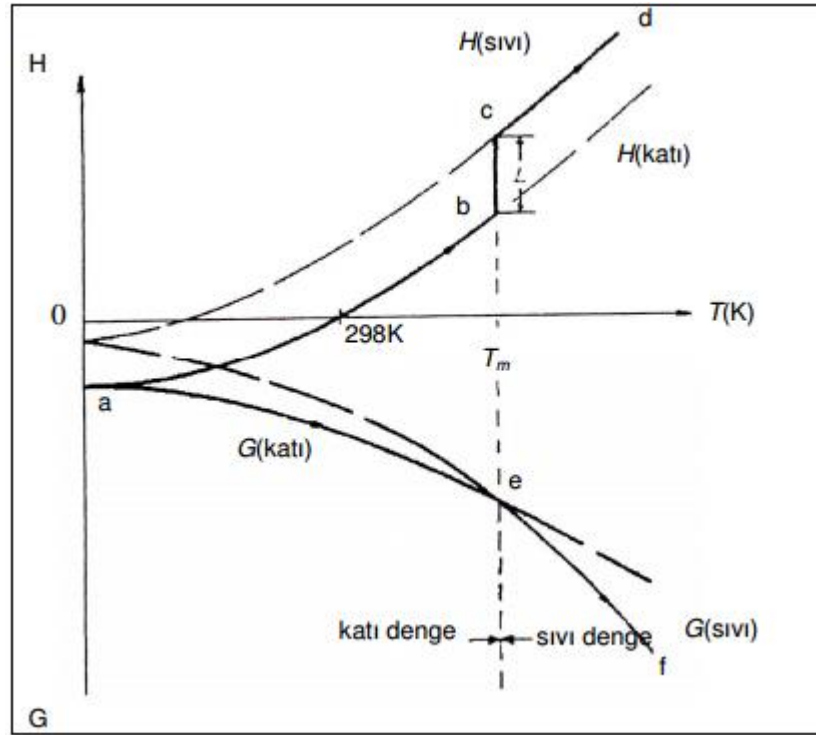
Katılaşma, saf metalin ve alaşımların katılaşması olmak üzere iki şekilde incelenir. Saf metaller sabit bir sıcaklıkta, alaşımlar ise bir sıcaklık aralığında katılaşır. Ergime sıcaklığının altında katı fazın serbest enerjisinin sıvı faza nazaran daha fazla negatif olması, bu sıcaklıkta katı fazı daha kararlı yapmaktadır. Bu durum, katılaşma olayını oluşturur [35].

Bir sıvı, erime sıcaklığından aşağıya soğutulduğunda katılaşma için sürücü kuvvet mevcut olmasına rağmen katılaşma anında başlamaz. Bunun sebebi, sıvı içerisinde “çekirdek” olarak adlandırılan küçük katı parçacıkların oluşumu ile katı-sıvı dönüşümünün başlamasıdır. Çekirdek oluşurken, katı ve sıvı faz arasında bir yüzey meydana gelir ve bu yüzey oluşumu için ilave enerji gereksinimi ortaya çıkar. Bu arayüzey enerjisi küçük çekirdeklerin oluşumu için engel teşkil eder. Çekirdeklenme katılaşmanın başlangıç aşamasını oluşturur. Katılaşmanın gerçekleşebilmesi için sıvı sıcaklığının katılaşma sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa kadar alt soğuması gerekir. Yeterli alt soğumanın karşılandığı durumda malzemenin kendiliğinden katılaşması beklenir [35].

Gerçekte ergime sıcaklığı tanıma göre katı ve sıvı fazın birlikte bulunduğu sıcaklıktır. Bu anda fazlar aynı serbest enerjiye sahip olurlar fakat sıvının çekirdeklenme ve büyümesinin başladığı yerdeki sıvı çekirdeklerinin azlığı yüzünden genellikle ergime beklenenin daha üstündeki bir sıcaklıkta oluşur. Bu bölgede sistem termodinamik olarak yarı kararlı durumdadır [53].

### 3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI

Katı ve sıvı fazların durumlarına bağlı olarak serbest enerji eğrileri Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Bütün sıcaklıklarda, sıvılar katılara göre daha yüksek entalpiye sahiptir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda  $G(\text{Sıvı}) > G(\text{Katı})$  olduğu görülmektedir. Bununla birlikte sıvı faz, katı faza göre daha yüksek entropili olup Gibbs serbest enerjisi, sıcaklığın artmasıyla katı faza göre daha hızlı azalır. Sıcaklık erime sıcaklığına ( $T_m$ ) doğru düşürüldüğünde katı faz daha düşük Gibbs serbest enerjisine sahip olur.  $T_m$  sıcaklığında her iki fazda aynı  $G$  değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durumda katı ve sıvının her ikisi de denge durumundadır [6].



Şekil 3.3 Saf bir metalde katı ve sıvı fazlar için H ve G'nin sıcaklıkla değişimi, erime öz ısısı [6]

### **3.3. Faz Diyagramlarının Belirlenmesi**

Maddeler, bağ kuvvetlerinin etkisiyle denge durumunda bulunan atom topluluğundan meydana gelir. Özellik ve kompozisyonu homojen olarak bulunan ve maddenin diğer bölgelerinden fiziksel olarak ayrılan kısımlar faz olarak

### **3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI**

adlandırılmaktadır. Faz diyagramı ise; bir malzemenin sıcaklık, basınç ve elementlerin bileşim oranı gibi değişkenlere bağlı olarak sistemde hangi fazların bulunduğunu değer ve çizgiler ile gösteren faz haritaları olarak adlandırılır. Sistem üzerindeki çevre şartlarının değişmesi atomlar arası bağ kuvvetlerinin değişmesine yol açar. Böylece, denge halindeki atomik düzen bozulur ve atomlar, daha kararlı bir atomik konfigürasyon oluşturacak şekilde hareket ederler. Bu fiziksel olay faz dönüşümü veya faz geçişi olarak adlandırılır [6].

Gerçekte faz diyagramları eğrileri; yavaş soğuma şartlarında (dengede) farklı sıcaklıklarda ve bileşenlerde hangi fazların bulunduğunu, bir elementin ve ya bileşiğin bir diğerinin içindeki denge durumundaki katı çözünürlüğünü, denge koşulları sağlandığında soğumakta olan alaşımın katılaşmaya başladığı sıcaklık ile katılaşmanın devam ettiği sıcaklık aralığını ve farklı fazların hangi sıcaklıklarda erimeye başladığını gösteren eğrilere denir. Bu nedenle, denge diyagramları, sadece alaşım kompozisyonuna karşı denge sıcaklıkları olarak değil, aynı zamanda sıcaklığa karşı basınç diyagramları olarak da verilebilirler [6,53].

Genelde faz diyagramları hesaplanırken deneysel teknikler kullanılmaktadır. Bütün saf metallerin faz diyagramlarının teorik olarak hesaplanabilmesi için uygun bir metot bulunmamaktadır. Bu hesaplamalarda deneyler yarı ampirik tahminlere yaklaştırılır. Genellikle de sıcaklığa ve basınca bağlı bazı sabitlere dayanır. Bu nedenle de hesaplanan faz bölgesi deneysel sonuçlarla sınırlı kalmaktadır. Gibbs ve Helmutz gibi serbest enerji kavramları faz diyagramlarını değerlendirmek için kullanılmaktadır [6].

Faz dönüşümleri denge değişimi ile ilgili olup, termodinamikte birçok uygulama alanı bulur. Başlangıç durumu son durumuna göre nispeten kararsız olan bir element ya da alaşım, neden bir faz dönüşümüne uğrar? Bu sorular termodinamikte açığa çıkarılabilir. Aynı zamanda faz diyagramlarının yardımıyla maddenin termodinamik tüm özellikleri hakkında bilgi edinilebilir [6,53].

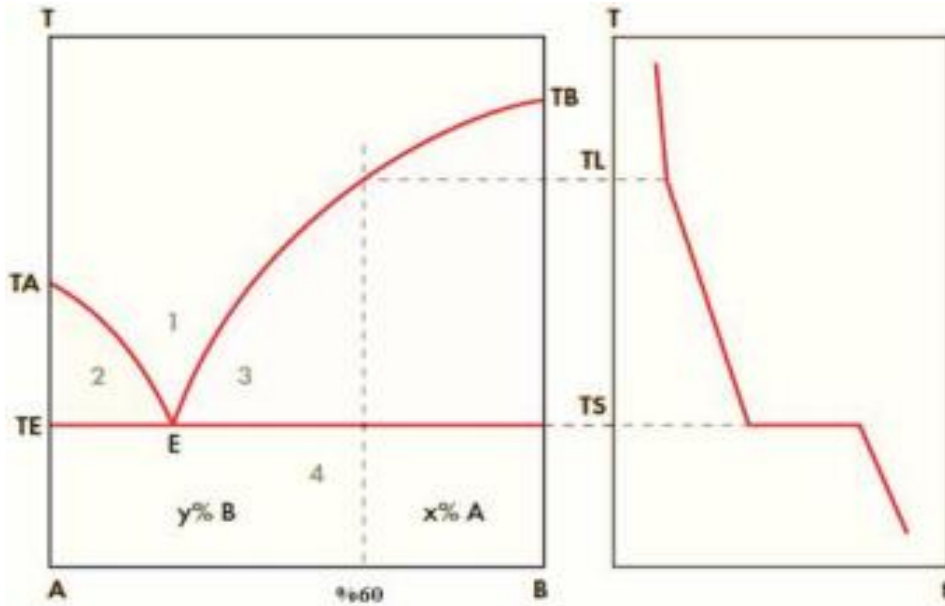
Tek bileşenli sistemlerde bütün fazlar aynı bileşime sabittir ve denge basit olarak basınç ve sıcaklık değişimlerini içermektedir. Alaşımlarda ise denge, özellikle kompozisyona bağlı olarak önemli değişimler gösterir. Saf maddelerde fazlar arasında fiziksel farklılıklar olsa bile kimyasal özellikler aynıdır. Farklı maddelerin



### 3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI

karıştırılmasıyla oluşturulan çözeltilerde fazlar hem kimyasal hem de fiziksel olarak farklı olabilir [7,53].

Faz diyagramları soğuma diyagramları yardımı ile elde edilirler. Soğuma eğrisi, sıcaklık ve zaman grafiğinde gösterilmekte olup bu grafikten sıvı halden katı hale geçene kadar bütün sıcaklık değişimleri kaydedilebilmektedir. Soğuma eğrilerinden alt soğuma değerini, recalescence ve dönüşümleri yakalamak mümkündür. Soğuma eğrilerindeki sıcaklık değişiminin bu derece hassas ölçüldüğü bir sistemde faz diyagramlarının kullanıldığı ve soğuma eğrisi yorumlamada temel taşlarından biri olduğu aşikârdır. Şekil 3.4’de A ve B malzemelerin sıvı halde %100 çözünürlük gösteren ikili sistemi bulunmaktadır. %60 B içeren AB alaşımının soğuma eğrisi, faz diyagramında bulunan likidüs ve solidüs eğrileri kullanarak ortaya konduğu gösterilmektedir [56].



1. Bölge: TAE-ETB çizgisinin üst kısmında bulunan sıvı fazın dengede olduğu bölge
2. Bölge: A elementi ve sıvı fazın dengede bulunduğu bölge
3. Bölge: B elementi ve sıvı fazın dengede bulunduğu bölge
4. Bölge: A ve B kristallerinin dengede bulunduğu bölge

Şekil 3.4 İki faz diyagramında soğuma eğrisinin gösterilişi [56]

#### **3.3.1. Faz Diyagramlarının Belirlenmesinde Uygulanan Bazı Yöntemler**

**a. Isıl analiz yöntemi:** En yaygın olarak kullanılan bu yöntemde, soğuma esnasında malzemenin sıcaklığının zamanla değişimini gösteren soğuma eğrileri elde edilerek yapılan yöntemdir. Soğuma sırasında faz dönüşümü oluştursa ısı açığa çıkmaktadır. Isının açığa çıkması ile soğuma eğrisi kırılma ya da sapma göstererek eğimi değişir.

**b. Metalografi yöntemi:** Alaşım örnekleri farklı sıcaklıklara kadar ısıtılıp, dengenin oluşması için beklenir ve ardından hızlı soğutulularak yüksek sıcaklıklarda görülen yapılar elde edilir. Mikroskop altında yapılan yapısal incelemeler ve mikro/nano sertlik ölçümleri sonucu bu yapıların hangi fazdan oluştuğu belirlenebilir.

**c. X-ışını Difraksiyonu ve elektron difraksiyon yöntemleri:** Alaşımlarda bulunan yapıların kafes yapıları ve kafes parametreleri belirlenerek faz dönüşümleri incelenir. Basit olmasına karşın oldukça hassas bir yöntemdir.

**d. Mikroanaliz yöntemi:** Farklı ısıl işlem uygulanan alaşımlarda oluşan fazlar elektron mikroskobu ve elektron mikroanalizörü ile incelenerek bu alaşımların faz diyagramları tespit edilir. [57].

#### **3.3.2. Gibbs Faz Kuralı**

Sistemdeki fazların denge durumunda olması için gereken koşulların ne olması gerektiğini gösterir. Bu kural Gibbs tarafından geliştirilmiştir. Fazların dengesini etkileyen üç etken bulunmaktadır. Bunlar; **bileşim, sıcaklık ve basınç** tır. Laboratuvar deneylerinde basınç sabit tutulduğu için ihmal edilir [57,58].

$$\mathbf{F + S = B + 2} \quad (3.8)$$

F: Faz Sayısı

S: Serbestlik Derecesi

B: Bileşen Sayısı

$$\text{Sabit Basınçta } \mathbf{F + S = B + 1} \quad (3.9)$$

S = 0 Katılaşma Sahanlığı (Katılaşma esnasında sıcaklık sabit kalır.)

S ≠ 0 Katılaşma Aralığı (Katılaşma esnasında sıcaklık düşer.)

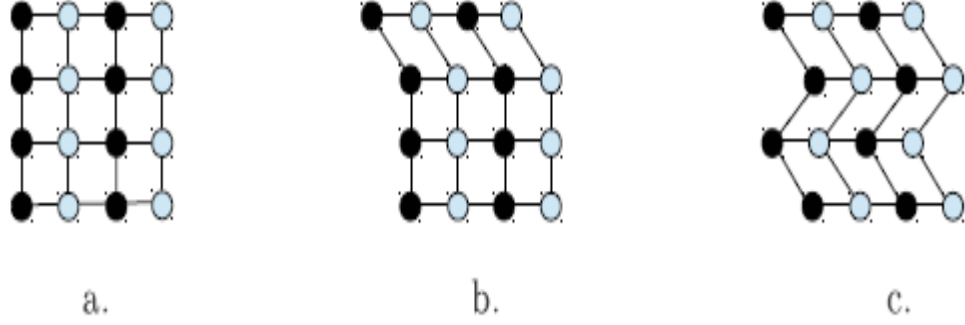
#### **3.4. Temel Faz Dönüşümleri**

Sürekli bir maddede, kristal özellikleri ve atom dizilişleri aynı olup homojen dağılan ve fiziksel olarak maddenin diğer kısımlarından ayrılan her bölgeye faz adı verilir. Burada homojen olma, belirli fiziksel şartlar altında özel bir yapıda bulunma şeklinde tanımlanır. Yapı içerisinde belirli fazlardaki denge yapısından değişik fazlardaki başka denge yapısına geçişe faz dönüşümü denir. Ergime, katılaşma, buharlaşma ve katı halde kristal yapının değişmesi (allotropik dönüşüm) gibi olaylara faz dönüşümü adı verilir. Bu dönüşüm termal kaynaklı olabileceği gibi dışarıdan uygulanan bir kuvvet ile de gerçekleşebilir [36,38,59].

Metallerde meydana gelen faz dönüşümleri iki türde sınıflandırılmıştır. Birinci tür martensit dönüşümler olarak bilinir. Bu dönüşümde, ana fazda dönüşüm bölgesindeki şeklin değişmesi işbirlikçi ve düzenli olan atomların hareketiyle yeni kristallerin oluşmasıdır. Dönüşüm süresince atomların komşularıyla konumunda değişme yoktur. İkinci türü ise çekirdeklenme ve büyüme dönüşümleri olarak bilinir. Bu dönüşümde ana fazdan yeni faza atomların termal etkili difüzyonu yoluyla bir çekirdekten yeni faz büyür. Dönüşüm bölgesinin şeklinde değişim yoktur ve komşu atomların pozisyonunun yer değiştirmesi atomların faz sınırlarından geçişi olarak ortaya çıkar [59].

Faz dönüşümü sırasında atomların komşulukları değişmez ise yayılımsız (difüzyonsuz), değişir ise yayımlı (difüzyonlu) faz dönüşümü olarak adlandırılırlar. Yayılımsız dönüşümlerde atomlar bir düzlem üzerinde hareket ederken atomlararası bağlar kopmaz. Yalnızca atomlararası mesafe değişir. Şekil 3.5'de yayılımsız bir faz dönüşümü gösterilmiştir. Faz dönüşümü sıcaklığın hızlıca düşürülmesi veya yükseltilmesi sonucunda ya da dışarıdan uygulanan mekaniksel zorun etkisi altında meydana gelir. Bu dönüşüm esnasında dönüşmüş ve dönüşmemiş bölgelerin kimyasal bileşimleri değişmez, sadece kristal yapıları değişir [12,36].

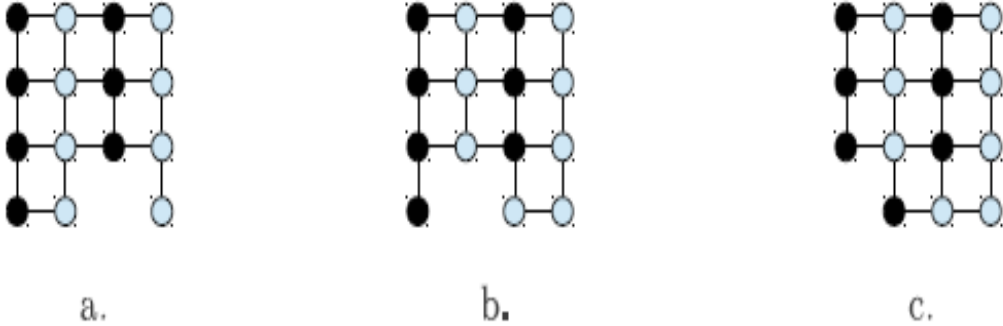
### 3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI



- Kafes yapısının ilk durumu
- bir miktar deformasyon sonucu kafes yapısındaki kısmi değişim
- Deformasyonun artması sonucu kafes yapısının bütünündeki değişim (komşuluklar bozulmamıştır)

Şekil 3.5 Yayılımsız dönüşümün şematik gösterimi [36]

Difüzyonlu ya da tekrar-yapılanan dönüşümler, atomlar arasındaki bağın koparak yeniden oluşmasını gerektirirler. Bu tür dönüşümler atomlar arasında yeniden bağ kurma ihtiyacı sebebiyle genellikle çok yavaştır. Dönüşüm sonucunda atomların komşulukları değişebileceğinden farklı atom dizilişine sahip yapılar oluşabilir. Şekil 3.6'da difüzyon sonucu atomların yer değiştirmesi gösterilmiştir [12,36].



- Difüzyon öncesi
- Atomlararası bağların koparak yeni bağların oluşması
- Difüzyon sonrası

Şekil 3.6 Difüzyonlu dönüşüm [36]

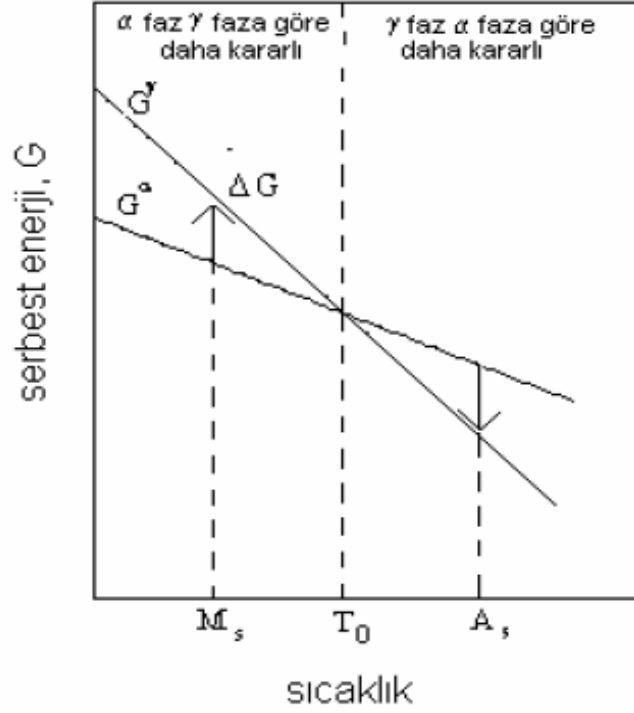
#### **3.5. Difüzyonsuz ve Martensitik Faz Dönüşümleri**

Difüzyonsuz faz dönüşümlerine ait ilk gözlemler 1864'de Sorby, 1866'da Tschernoff ve 1878'de Martens tarafından demir esaslı alaşımlarda gözlenmiştir. 1895 yılında Osmond, Martens'in tarifine uygun bir gözlem yapmış ve elde ettiği ürün faza martensit, bunun yüksek sıcaklık fazına austenit ve bu dönüşüme de martensitik faz dönüşümü adını vermiştir. Daha sonra yapılan çok sayıda araştırma ile büyük bir öneme sahip olan martensitik dönüşümler, demir esaslı alaşımların yanı sıra geniş çapta soy metal bakır esaslı alaşımlarda ve metalik özellik taşımayan bazı malzemelerde de gözlenmiştir [12,13].

Martensitik faz dönüşümleri birinci dereceden, difüzyonsuz, katı-katı faz dönüşümleridir. Bu dönüşümde yüksek sıcaklıkta kararlı olan faz austenit, düşük sıcaklıkta kararlı olan faz ise martensittir. Martensit yapı, austenit fazından soğutma veya yükleme yöntemleriyle elde edilebilir. Ni-Ti, CuZnAl ve CuAlNi gibi şekil hatırlamalı alaşımlarda da martensitik faz dönüşümü gözlenmektedir. Bu tür alaşımlar düşük sıcaklıkta martensit yapıya sahipken deformasyona maruz bırakılırlar. Daha sonra uygun bir yüksek sıcaklığa getirildiklerinde austenit fazına geçip deformasyon öncesindeki şekillerine dönebilmektedirler [9].

Termodinamik yasalarına göre; bir sistem her zaman en küçük enerjili denge durumunda bulunmak ister. Bundan dolayı,  $T_0$  denge sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda serbest enerji farkı sıfırdan büyüktür. Bu durumda martensit fazın serbest enerjisi daha küçük olduğu için, martensit faz daha kararlıdır.  $T_0$  denge sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda ise fark sıfırdan küçüktür ve austenit faz daha kararlıdır. Dönüşümün başlayabilmesi için gerekli olan fiziksel etkinin yanı sıra alaşımın kompozisyonu ve içerisinde bulunan elementlerin miktarı önemli bir etkiye sahiptir [7,60].

### 3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI

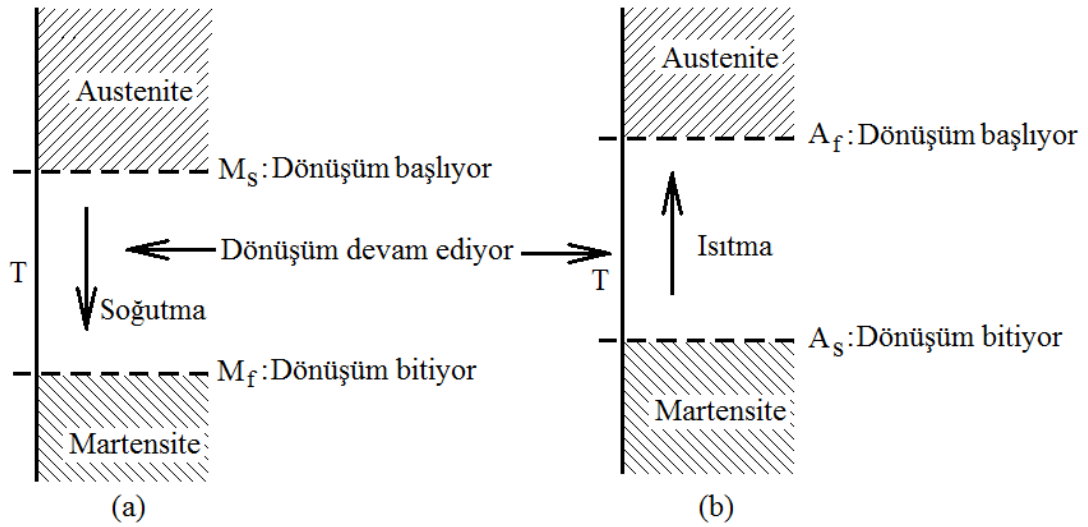


Şekil 3.7 Austenit( $\gamma$ ) ve martensit ( $\alpha$ ) fazlarının serbest enerjilerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi [7]

Faz, termodinamik açıdan dengede olup yapı içerisinde maddenin makroskopik anlamda homojen olarak bulunduğu termodinamiğin denge halidir. Çeşitli metal ve metal alaşımlarının içyapıları termodinamik kanunlarına göre dengede olup, yapıyı oluşturan atom ve moleküller gibi küçük elemanlarının birleşimi termodinamik sistemi meydana getirir. Bu termodinamik sistem, izole edilerek iç şartları içinde yeterli süre bekletildiğinde kararlı hale gelir ve bu duruma denge hali denir. Metal ve metal alaşımları ısıtıldığı veya soğutulduğu zaman kimyasal serbest enerjideki değişme nedeniyle yeni bir yapıya dönüşür. Termal etki sonucunda austenit ve martensit fazların termodinamik olarak dengede bulunduğu sıcaklık denge sıcaklığı ( $T_0$ ) olarak tanımlanır. Martensitik faz dönüşümü, numunenin sıcaklığının hızlı bir şekilde düşürülmesiyle ya da austenit yapıya dışarıdan uygulanan bir gerilmenin tek tek uygulanması veya her ikisinin aynı anda uygulanması ile oluşur. Yüksek sıcaklık fazındaki numune, daha düşük sıcaklıktaki serbest enerjiyi tercih ederek farklı bir kristal yapı oluşturur. Yüksek sıcaklıktaki fazına austenit (ana faz), düşük sıcaklıktaki fazına da martensit (ürün faz) denir. Sıcaklığın etkisiyle ana faz ve ürün faz arasındaki

### 3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI

bu enerji farkı ise martensitik dönüşümün meydana gelmesine sebep olur. Austenit fazdan martensit faza dönüşümün başladığı sıcaklık, martensit başlama sıcaklığı ( $M_s$ ) ve martensit faz dönüşümünün tamamlandığı sıcaklık ise martensit bitiş sıcaklığı ( $M_f$ ) olarak tanımlanır [12,60,61]. Martensit fazın austenit faza tekrar dönüştüğü sıcaklık, austenit başlama sıcaklığıdır ( $A_s$ ). Martensit fazı, austenit fazda bulunan numunenin çökelti fazlarına izin vermeyecek bir soğutma hızıyla soğutulması halinde  $M_s$  sıcaklığında başlayıp  $M_f$  sıcaklığında tamamlanan bir düşük sıcaklık fazıdır [58]. Alaşımlar için bu dönüşüm, soğutma hızına, atomik yüzdelere ve alaşıma önceden uygulanan ısı ve mekanik işlemlere bağlıdır. Belirli bir alaşım için martensitik dönüşümün başlama sıcaklığı  $M_s$ , austenit içindeki örgü kusurlarının sayısına ve tipine bağlı olarak değişir [7,62,63].



Şekil 3.8 Austenit - Martensit yapıları arasındaki (a) Austenit→Martensit Dönüşüm, (b) Martensit→Austenit Dönüşüm [8]

Genelde, tüm metal ve alaşımlar atomlarının difüzyonlu bir oluşumla yer değiştirmeyecekleri kadar hızlı bir şekilde soğutulduklarında (veya ısıtıldıklarında) difüzyonsuz faz dönüşümü gösterirler. Bu tür bir oluşum martensitik faz dönüşümü olarak tanımlanır. Difüzyonsuz özellikleri nedeni ile martensitik faz dönüşümleri, kristalografik olarak, atomların atomlar arası uzaklıklardan daha küçük uzaklıklarda yer değiştirdikleri dönüşümler şeklinde de tanımlanabilirler [3,10]. Austenit,

### **3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI**

martensite dönüşünce ana kristal yapı tümü ile ürün kristale dönüşmez. Martensit kristalleri düzgün olmayan bir dağılımla, austenit içerisinde serpilmiş olarak açığa çıkar [64].

Martensitik dönüşümlerin birçoğu düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Çünkü düşük sıcaklıklarda difüzyon az olduğu için bu dönüşüm daha kolay olur. Bu yüzden düşük sıcaklık dönüşümleri olarak da adlandırılır. Fakat bazı istisnalarda mevcuttur [65].

#### **3.5.1. Martensitik Faz Dönüşümlerin Oluşumu**

Austenit fazdan martensit faza dönüşüm olayı; kristalografik olarak ele alındığında bu olay, özelliği materyalin kompozisyonuna ve kristalografik özelliklerine göre değişen belirli fiziksel etkenler altında oluşur. Austenit ve martensit yapı arasındaki serbest enerji farkı ile oluşan martensitik faz dönüşümlerinin, genelde üç tür fiziksel etki ile oluştuğu gözlenmiştir [7,19,66].

Bunlar:

1-Soğutma ile oluşturulan martensitik dönüşümlerin oluşumu ilk kez Bain modeli ile açıklanmış olup, bu tür oluşumlarda yalnızca sıcaklığın etkisi vardır.

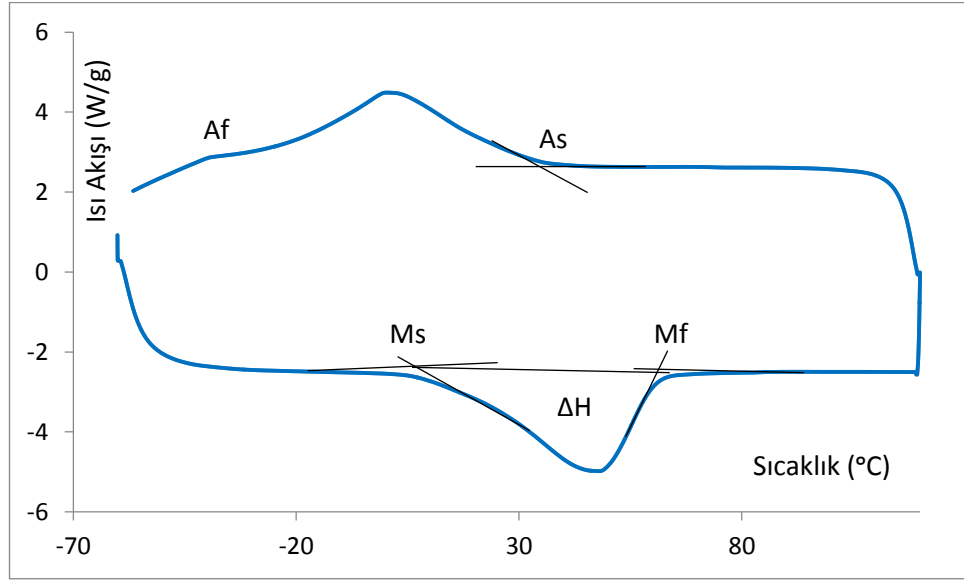
2-Martensitik fazın oluşmaya başladığı sıcaklık olan  $M_s$  sıcaklığının hemen altında uygulanan ve elastik sınırı açmayan zorla etkilendirerek, soğutma ile meydana getirilen martensitik dönüşümler.

3- $M_s$  sıcaklığının üzerinde zorlanma ile meydana getirilen martensitik dönüşümlerdir.

Şekil 3.9'da ısıtma-soğutma ile martensit-austenit faz dönüşümlerinin geçiş sıcaklıkları ve faz dönüşümü esnasında entalpi değişimleri gösterilmektedir [26].

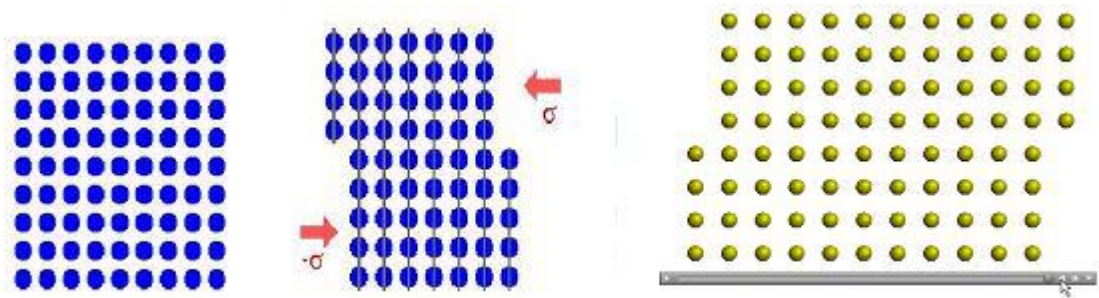


### 3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI



Şekil 3.9 Isıtma-soğutma esnasında martensit-austenit faz dönüşüm sıcaklıklarının ve dönüşüm entalpi eğrilerinin görünümü [26]

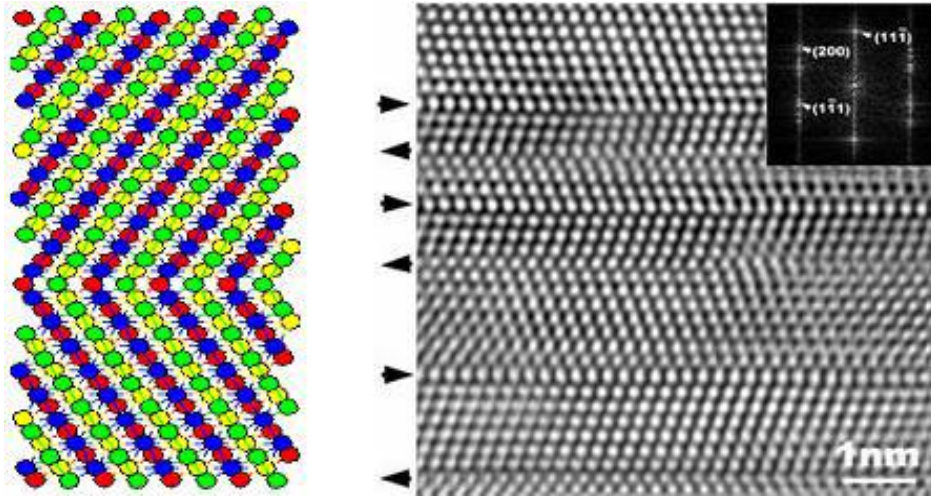
Martensitik dönüşümlerde görülen plastik deformasyonlar kayma ve ikizlenme türü plastik deformasyonlardır. Kayma türü deformasyonlar, kristali oluşturan düzeni bozmadan, kristalin iki bölümünün kayma düzlemi olarak bilinen bir düzlem üzerinde atomik uzaklıklar düzeyinde birbirlerine göre kaymaları şeklinde ortaya çıkarlar. Kayma türü yapı bozuklukları kristalin en çok atom içeren düzlemlerinde oluşur. Böylece komşu atomlar zorlanarak hep ileri itilir. Bu olay malzeme kırılincaya kadar sürer [28].



Şekil 3.10 Kayma türü yapı bozukluğu [28]

### 3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI

İkizlenme türü yapı bozukluklarında ise, yine kristalin bir bölümü diğer bir bölümüne göre yer değiştirmiştir fakat bu defa kristalin bir bölümünün hacmi diğerine göre belli bir açı altında dönmüştür. Böylece, her iki hacim de aynı atomik düzeni korumalarına rağmen birbirlerine göre bu açı kadar dönmüş olurlar. Her iki hacim de kendi atomik düzenlerini korurlar fakat görünümde farklı iki düzlemin aralarında açı bulunacak şekilde yapıştırılması gibidirler. Bu düzleme ise ikiz düzlemi denilir [28].



Şekil 3.11 İkizlenme türü yapı bozukluğu [28]

Kayma oluşumu sırasında ortaya çıkan atomik yer değiştirme uzunlukları atomlar arası uzaklığın tam katlarıdır. Bu olay mikroskopta çizgiler halinde görülür. Bu çizgilere parlatma işlemi uygulanırsa kaybolur. Eğer deformasyon ikiz mekanizması yolu ile olursa, referans bir eksene göre atomlar, atomlar arası mesafenin kesri kadar bir yer değiştirme yaparlar. Mikroskoptaki görüntüler geniş bandlar şeklindedir. Bu geniş bandlar parlatma işlemi ile giderilemezler.

#### **3.5.2. Martensitik Dönüşüme Basıncın Etkisi**

Austenit kristal yapıya dışardan uygulanan mekanik basınç ile de martensitik faz dönüşümü gerçekleştirilebilir. Dışardan uygulanan küçük basınçlar ana fazın bozulmasına (distortion) yol açacağı için martensit oluşumu ile mekanik basınç arasında fiziksel bir ilişkinin varlığı anlaşılabilir. Dışarıdan uygulanan basınç,

### **3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI**

martensit kristalinin oluşumunu kristalografik açıdan kolaylaştırıcı doğrultuda ise dönüşüm için daha az bir sürücü kuvvet gerekir ve  $M_s$  sıcaklığı yükselir. Böylelikle ( $M_s-A_s$ ) aralığı değişecek ve sıcaklık farkı azalacaktır. Dışardan uygulanan basınç martensit plakanın oluşumunu engelleyici yönde ise bu durumda dönüşüm için daha büyük bir sürücü kuvvet gerekeceğinden  $M_s$  sıcaklığı düşer [19,67,68].

Yapılan deneysel çalışmalar ısı değişimi olmadan yalnızca basınç etkisi ile martensit faz dönüşümünün olabileceğini göstermiştir [19].

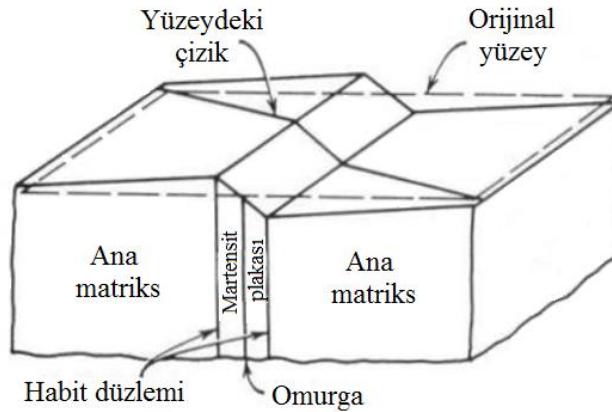
Martensitik dönüşüm için basıncın uygulanma sıcaklığı,  $M_s$  sıcaklığının üstünde bir sıcaklık aralığıdır.  $M_s$  sıcaklığın üzerinde bir sıcaklık aralığında austenit faza veya austenit-martensit her iki fazın karışımına uygulanan basınç, dönüşüm için bir tetikleme görevi yapar [10,11]. Bu şekilde oluşan bir dönüşüm, termal etkiyle önceden oluşmuş çekirdeklenme yerlerinde fakat basınç etkisiyle gerçekleşir. Yani, uygulanan basınç ile yeni çekirdeklenme oluşmaz ancak basınç öncesi var olan çekirdeklenme noktalarında oluşum gerçekleşir. Bu şekilde oluşan martensit, basınç-etkili martensit (stress-induced) olarak isimlendirilir. Şayet dönüşüm, plastik deformasyon ile ve yeni çekirdeklenmeler oluşarak meydana geliyorsa bu durumda oluşan martensit, birim uzama-etkili martensit (strain-induced) olarak adlandırılır [19]. Basınç-etkili ve birim uzama-etkili martensitler birbiriyle kıyaslandığında her ikisi de basınç etkisi ile oluşmasına karşılık çekirdeklenmelerinin farklı olduğu görülür [50,52].

Uygulanan dış basınç altında martensit oluşmuş alaşımlarda yüksek basınç etkisi nedeniyle sık sık kırılma yüzeyi görülür. Bu yüzeyde austenit tamamen martensite dönüşmüştür. Bazı alaşımlarda dış basıncın uygulaması ile oluşturulan martensit'lerin tersinir özellik gösterdikleri bulunmuş ve bu tür martensit'ler elastik martensit şeklinde sınıflandırılmıştır. Bu tür martensit oluşumu özellikle şekil hatırlama olayında büyük rol oynar [12,19].

#### 3.5.3. Martensitik Dönüşümlerin Genel Karakteristiği

Martensitik dönüşümlerin karakteristik özellikleri şu şekilde özetlenebilir; [1,3,8,29,66,69].

- Martensit faz ara bir katı çözeltili halindedir.
- Dönüşümde numune içerisindeki kristal yapılarda örgü kusurları meydana gelir. Martensitik faz dönüşümü; atomların toplu hareketiyle oluştuğundan; dislokasyonlar, yığın hataları ve ikizler gibi örgü kusurları kaçınılmazdır. Bu nedenle ürün martensitik faz; ikizler, yığılma kusurları ve dislokasyonlar gibi birçok örgü kusurları ihtiva eder
- Dönüşüm difüzyonsuzdur. Kristaldeki atomların komşulukları, dönüşüm öncesi ve sonrası aynıdır
- Austenit ve martensit fazları arasında sınırlı bir dönme şekli mevcuttur.
- Martensitik dönüşümde ana faz ile ürün faz belirli bir yerleşim şekline sahiptir ve değişmeden kalan aynı zamanda da martensit faz ile austenit fazı birbirinden ayıran düzlem vardır. Bu düzleme Şekil 3.12'deki gibi "habit plane" yerleşme düzlemi denir. Habit yerleşme düzlemi değişmez bir düzlemdir ve bu düzlem üzerindeki doğrultular bozulmamıştır.

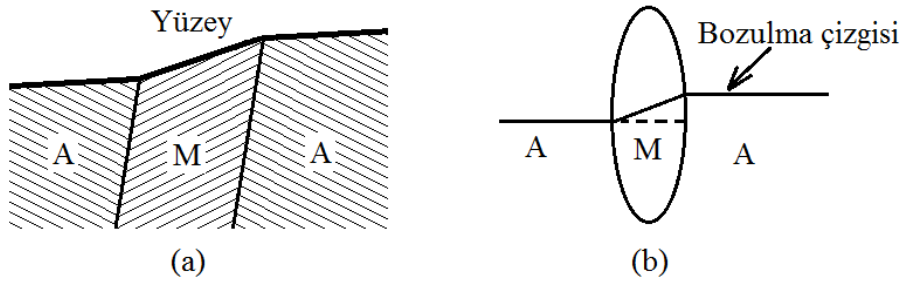


Şekil 3.12 Martensit dönüşüm sonrası martensit faz ile austenit faz arasındaki düzlem şekli [8]

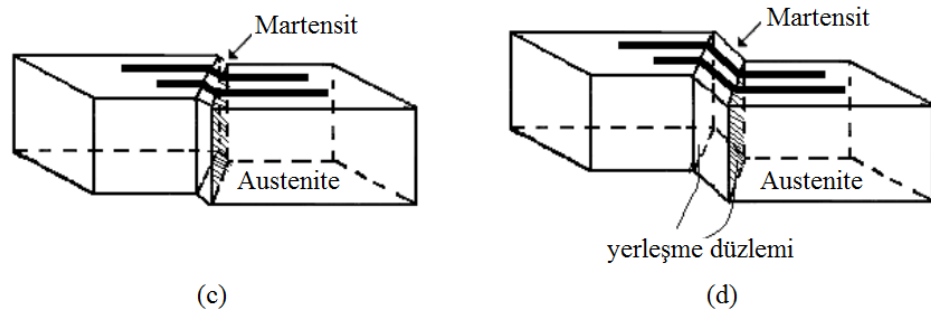
- Sıcaklığın azalması ile hızlı bir hacim dönüşümü vardır.
- Ana fazdaki numunenin yüzeyi düzeltilip parlatıldıktan sonra sıcaklığı düşürülürse yüzeyde çizikler meydana gelir meydana gelen çizik diğer bir

### **3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI**

adı bozulma çizgisidir. Martensit faz oluşurken farklı morfolojilerde ortaya çıkabilir. Bunlar; ince plaka (thin-plate), iğne biçimli (needle-like), kama (wedge) ve benzeri şekillerdir. Martensit plakaları eğer kristal yüzeyinde olursa, yüzey kabartmalarına yol açar. Bu bozulma çizgisi şekil değişikliğinden kaynaklanır ve şekil hatırlama olayında önemli rol oynar.



Şekil 3.13 Austenit ve martensit yapı arasındaki sınırlı şekil değişim a-) Martensitik yüzey kabartması, b-)Bozulma çizgisi [29]



Şekil 3.14 Martensitik dönüşümde referans çizgileri ve kristalin şekil değişimi [69]

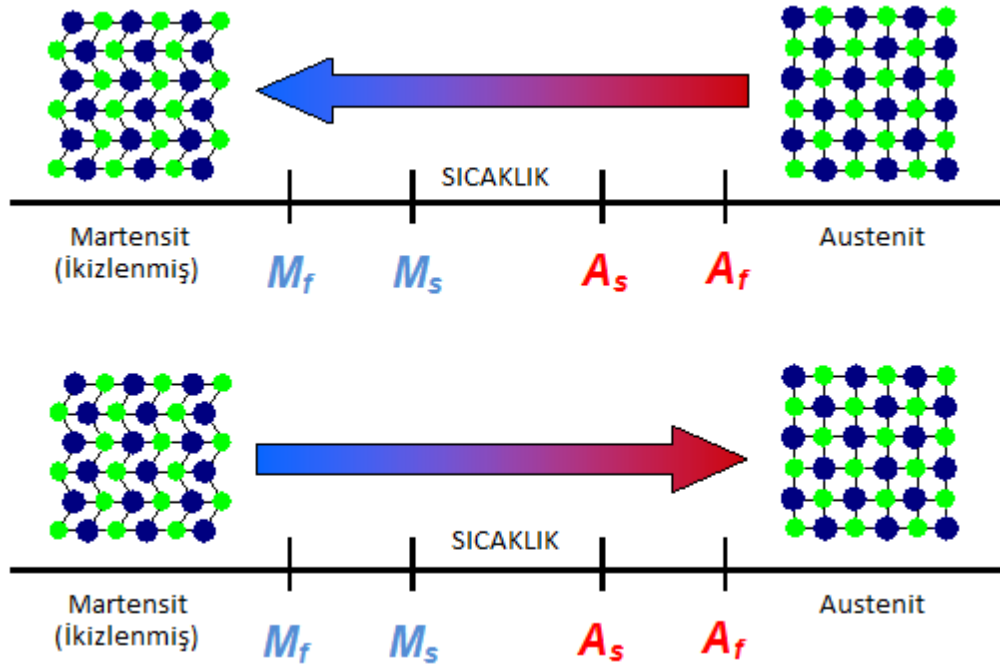
#### **3.5.4. Martensitik Dönüşümleri Tersinirliği**

Martensitik reaksiyonlar ilk atomik konfigürasyon içerisinde tekrar tekrar ortaya çıktığında tersine çevrilebilir. Soğuma sırasında oluşan martensit yapılar ısıtma işlemi ile kristalografik olarak tersinir özellik gösterir [70].

Martensit faz dönüşümleri termal yolla gerçekleştiğinde kristalin soğutulması sırasında elektriksel dirençte ani değişme gözlenir. Bu değişme,  $M_s$  sıcaklığında başlar. Dönüşüm tamamlandıktan sonra tersinir dönüşümün başlayabilmesi için kristale ısı vermek gerekir. Bu işlem sırasında austenit başlama sıcaklığına karşılık

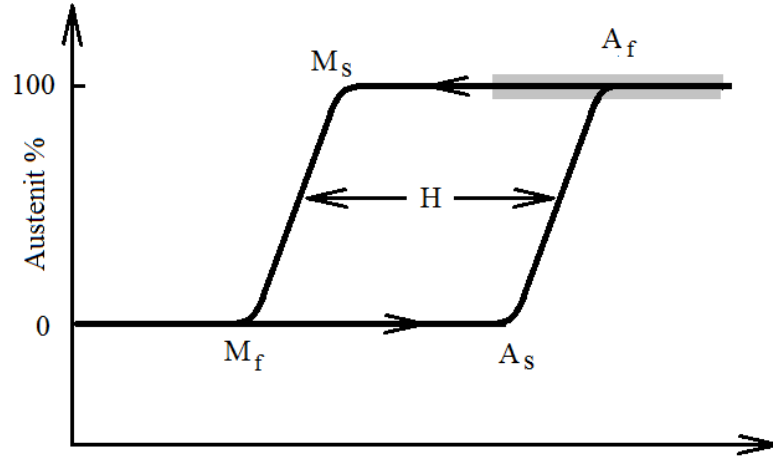
### 3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI

gelen kritik sıcaklıkta elektriksel dirençte ani bir değişme gözlenir ve işleme devam edilirse austenit faza geri dönüşüm tamamlanır [12].  $M_s$  ve  $M_f$  sıcaklıkları Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile tespit edilmektedir [7]. Martensit yapıdaki bir malzeme tekrar ısıtılırsa ana faz yapısı olan austenit yapıya dönüşür. Aynı şekilde austenit faza dönüşüm de belli bir sıcaklıkta başlayıp belli bir aralıkta devam ettikten sonra tamamlanır. Bu sıcaklıklar austenit başlama ( $A_s$ ) ve austenit bitiş ( $A_f$ ) sıcaklıkları olarak adlandırılırlar [28,60].



Şekil 3.15 Sıcaklık etkisiyle gerçekleşen austenit-martensit faz dönüşümünün şematik gösterimi [71]

Tersinirlik gösteren martensitik dönüşümlerde, malzemenin ısıtılması esnasında malzemenin %50' sinin austenit faza ve soğutma esnasında da % 50' sinin martensit faza dönüşmesi arasındaki sıcaklık farkı histeresis ( $H_s$ ) olarak tanımlanır. Bu fark 20 -30 °C olabildiği gibi bazı alaşımlarda daha da artabilir. Bunun uygulamadaki anlamı ise, bir alaşımın, vücut sıcaklığı ile tamamen martensit faza dönüştürmek için  $A_f < 37$  °C'nin üstüne ısıtmanın ve yaklaşık olarak +5 °C' ye soğutmanın gerektiğidir [28].



Şekil 3.16 Martensit dönüşüm – Sıcaklık histerisisi [28]

Şekil 3.17’de Fe - %29 Ni alaşımının yüksek sıcaklıktaki austenit bölgesinden alaşımın  $M_s$  sıcaklığı olan  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye soğutulması ve sonra ısıtılması üzerine direncin değişimi gösterilmiştir.  $390\text{ }^\circ\text{C}$  de HMK martensitin YMK austenite geri dönüşümü başlar ( $A_s$  sıcaklığı). Şekil 3.17’de gösterildiği gibi bu alaşım için austenit  $\rightleftharpoons$  martensit dönüşümü yaklaşık  $170\text{ }^\circ\text{C}$  altında soğutma veya üstüne ısıtma ile her iki yönde ilerlemektedir. Bu ifadedeki bu bileşimin YMK  $\gamma$  (austenit) ve HMK  $\alpha$  (martensit) yaklaşık  $170\text{ }^\circ\text{C}$ ’de dengededir. Tersine çevrilebilme bir sıcaklık histerisi ile benzetilebilir. Bundan başka, tekrarlanmış dönüşümlerde soğutularak elde edilen plaklar (tek kristaller) aynı boyuta ve aynı şekle sahiptir ve orijinal kristalin aynı bölgesi içinde meydana çıkarlar. Bu davranış belki de uygulamada bütün martenzitik reaksiyonların temelidir [23].

#### 3.5.5. Martensitik Dönüşümlerin Termodinamik Özellikleri

Martensitik dönüşümler, termoelastik dönüşümler ve termoelastik olmayan dönüşümler olmak üzere ikiye ayrılırlar: Termoelastik martensitik dönüşümler dar histeresis sıcaklıkları, hareketli ikiz arayüzleri ve kristalografik olarak tersinir dönüşümlerle karakterize edilirler. Termoelastik olmayan martensitik dönüşümler ise geniş histeresis aralıkları, serbestçe hareket edemeyen arayüzleri ve tersinir olmayan

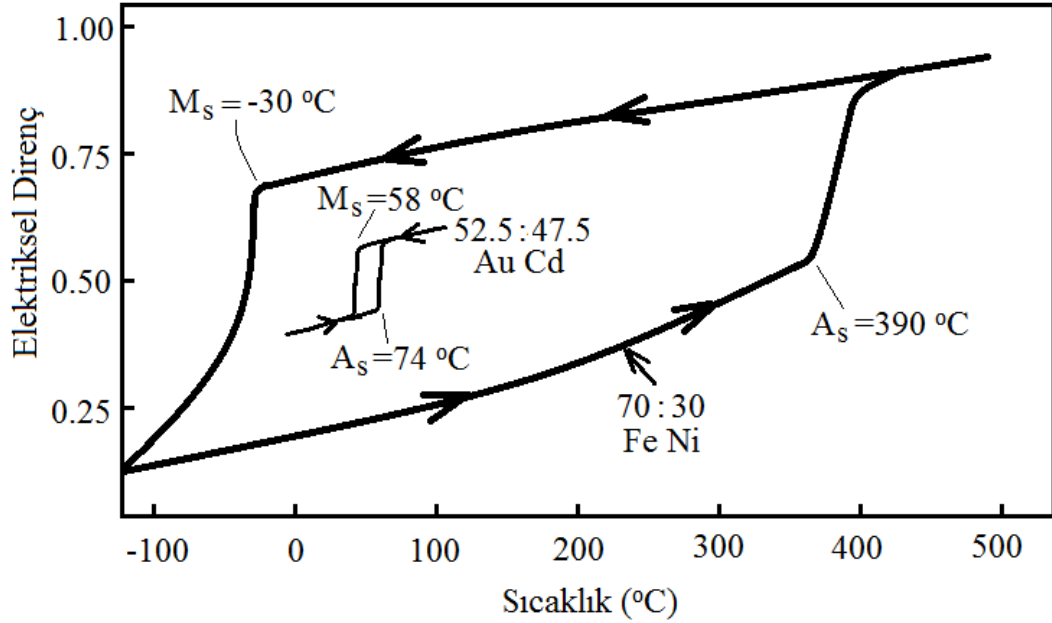
### **3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI**

dönüşümlerle karakterize edilirler. Bu özelliklerinden dolayı şekil hatırlamalı alaşımlar termoelastik martensitik dönüşüm gösterirler [12,28].

Şekil hatırlama olayı gözlenmeyen martensit dönüşümlerde ise soğutma sırasında oluşan martensit plakaların büyüme yüzdesi sınırlıdır. Oluşan bu martensit plakalar, yapı içinde sabitlenmiş olarak kalır. Malzeme ısıtılsa dahi oluşan plakalar austenit faza dönüşemez. Şekil hatırlamanın gözlenebilmesi için dönüşüm yüzdesinin yüksek olması gereklidir. Sonuç olarak termoelastik dönüşüm sergilemeyen bu tür malzemeler şekil hatırlama etkisi gösteremez [72].

Şekil 3.17’de elektriksel iletkenliğin sıcaklığa karşı değişimi görülmektedir. Burada ters dönüşüm martensitik dönüşümle birleşmiştir. Termoelastik olan ve olmayan dönüşümler için ağırlıkça Fe-30%Ni ve atomik Au-47.5%Cd alaşımlarının dönüşüm histerisizleri görülmektedir. Au-47.5%Cd alaşımındaki dönüşüm histerisizi 15 °C kadar küçük bir değerken Fe-30%Ni alaşımında ise 400 °C gibi büyük bir değerdir. Bu da sürücü kuvvet ve dönüşüm için gerekli olan kimyasal serbest enerjinin FeNi’ de büyük AuCd’ da küçük olduğunu gösterir. Buna göre, büyük histerisiz gösteren FeNi alaşımı termoelastik olmayan bir dönüşüm gösterirken küçük histerisiz gösteren AuCd alaşımı termoelastik bir dönüşüm gösterir [41,73]. AuCd alaşımında, ara yüzey enerjisinin ve plastik deformasyon için gereken enerjinin ihmal edilecek kadar küçük olması bunun bir nedeni olarak düşünülmektedir [74].





Şekil 3.17 Termoelastik olmayan FeNi ve termoelastik AuCd martensitik dönüşümlerinin sıcaklığa bağlı olarak elektriksel direnç histerisizlerinin karşılaştırılması [74]

Çizelge 3.1 de martensitik dönüşümlerin termoelastik olan ve olmayan tipleri karşılaştırılmıştır [75].

Çizelge 3.1 Martensitik dönüşüm tiplerinin genel karakteristikleri [75]

Tip	Çekirdeklenme	Büyüme	Kristal kusurları
Termoelastik	Soğutma etkisi	Sıcaklık düşüşüyle orantılı	Dönüşüm etkili
Termoelastik olmayan	Soğutmanın ani etkisi	Ani ve hızlı, soğutma hızından bağımsız	Dönüşüm etkili ve plastik deformasyonlu

### 3.5.6. Termoelastik Martensitik Dönüşümler

Termoelastik martensite, düşük sıcaklık ya da gerilme değişimleri ile harekete geçebilen düşük enerjisine ve parlak ara yüzeyine göre karakterize edilir. Bunun sonucu olarak termoelastik martensit, dönüşüm esnasında simetri kaybı yüzünden sınırlandırılmış olarak tersinebilir. Bu tip dönüşümlerde, martensit plakalarının

### **3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI**

büyümesi ve tekrar geriye küçülmesi, termal ve elastik etkiler arasındaki bir denge altında meydana gelir ve böylece tersinirlik sağlanır. Isıtma ve soğutma işlemleri altında tersinirlik özeliği sergileyen bazı martensitler “termoelastik martensit” olarak adlandırılır. Genellikle az da olsa austenit kristal yapı içerisinde kayma (slip) türü kristal yapı bozuklukları içerir. Şekil hatırlama mekanizması etkisi göstermeyen alaşımlar kayma mekanizmasıyla meydana gelir [3,4,76].

Alaşım sistemine göre iki farklı martensitik dönüşüm vardır. Bu dönüşümler sıcaklığın etkisi ile meydana gelen martensitik dönüşümlerdir; [8,26].

- 1) Atermal martensitik dönüşüm,
- 2) İzotermal martensitik dönüşüm.

Numunenin geçireceği martensit dönüşüm çeşidi alaşımın kimyasal bileşimine bağlı değildir. Bundan dolayıdır ki aynı numune içerisinde her iki dönüşümde gerçekleşebilir. Aynı zamanda izotermal ve atermal martensit dönüşümlerin dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm sonrasında oluşan yapıları tamamı ile birbirlerinden farklıdır [1,8,28,77].

#### **3.5.6.1. Atermal Martensitik Dönüşümler**

Bir martensitin oluşumu yalnızca sıcaklığın değişimine bağlı ise bu tür oluşumlar atermal martensit olarak adlandırılır [3]. Bu dönüşümde; ana fazdaki numunede sıcaklık düşürülerek sıcaklığına  $M_s$  gelindiğinde austenitin içerisinde martensit yapılar oluşmaya başlar. Bu dönüşüm devam eder ve ta ki  $M_f$  sıcaklığına kadar. Sıcaklık  $M_f$  sıcaklığına geldiğinde alaşımda martensit yapıya dönüşecek numunenin tamamı dönüşmüş olur ve dönüşüm tamamlanır. Dönüşüm çok hızlı ve ani bir şekilde patlama reaksiyonları şeklinde meydana geldiğinden bu tip martensitik dönüşümlerde şekil hatırlama olayı gözlenmez. Oluşan martensit düşük sıcaklıklarda büyüme göstermez [8,78,79,80]. Fe bazlı alaşımlarda termal etki ile oluşan atermal özellikli martensit kristallerinin 10-7 sn dir [12].

Atermal özellik gösteren martensit faz dönüşümlerinin genel kinetik özellikleri sıralanacak olursa [3];

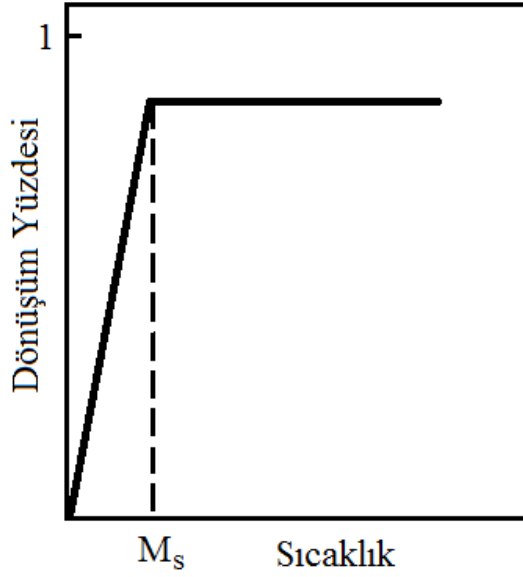
- 1) Dönüşüm miktarı zamandan bağımsızdır

- 2) Dönüşüm miktarı sıcaklığın fonksiyonudur
- 3) Dönüşüm hızı sıcaklığa bağlı değildir
- 4) Soğutma ile elde edilen ürün faz daha sonra yüksek sıcaklıkta tekrar ana faza dönüşebilir
- 5) Plastik zorlanma atermal dönüşümü etkileyebilir.

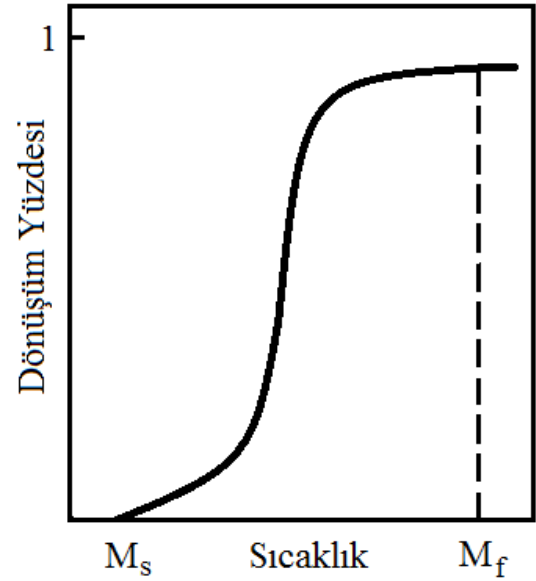
#### **3.5.6.2. İzotermal Martensitik Dönüşümler**

Bazı dönüşümlerde ise martensitik dönüşüm, izotermal ve gözle görülebilecek kadar yavaş olabilir. Hem sıcaklığa hem de zamana bağlı olan bu dönüşümlere ‘izotermal dönüşüm denir. Bu tür reaksiyonlarda, çekirdeklenme zamana bağlıdır, yani oluşan çekirdeklenme sabit bir sıcaklıkta zamanla devam eder [1,3]. İzotermal martensitik dönüşümlerde austenit haldeki numunede sıcaklık düşürülmesi sonucunda bir kritik  $M_s$  sıcaklığına ulaşıldığında austenit yapıdaki numune içinde martensit yapılar oluşmaya başlar.  $M_f$  sıcaklığına kadar bu dönüşüm devam eder ve  $M_f$  sıcaklığına gelindiğinde numune içerisindeki austenit yapı tamamıyla martensit yapıya dönüşmüştür. Bu dönüşüm tersinirdir. Sıcaklık arttırılırsa martensit plakalar kaybolmaya başlar. Bu defa da martensit haldeki numune içerisinde  $A_s$  sıcaklığına gelindiğinde austenit yapılar oluşmaya başlar,  $A_f$  sıcaklığına gelindiğinde ise numune içerisinde sadece austenit yapılar mevcuttur ve böylece dönüşüm tamamlanır. İzotermal dönüşüm belli bir sıcaklık aralığında devam ettiğinden, bu dönüşümlerde şekil hatırlama olayı görülür [1,8].

Atermal ve izotermal dönüşümler için dönüşümün zamana bağlılığı Şekil 3.18 ve Şekil 3.19’de verilmiştir [19].



Şekil 3.18 Atermal dönüşüm için dönüşüm yüzdesinin zamanla değişimi



Şekil 3.19 İzotermal dönüşüm için dönüşüm yüzdesinin zamanla değişimi

### 3.6. Yaşlandırma İşlemi

Isıl işlem, genel olarak mekanik ve fiziksel özellikleri geliştirmek amacıyla uygulanan ısıtma ve soğutma işlemine denir. Isıl işlem, uygulanan ısıtma ve soğutma sonucunda metalik malzemenin içyapısı değişerek malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinin değişmesine neden olur. Bunun sonucunda metalden üretilmiş olan mamullerin çalışma esnasında davranışı etkilenir [81]. Yaşlandırma genel olarak kullanım sıcaklığında termodinamik denge halinde bünyesinde en az iki faz ihtiva eden malzemeyi hızlı soğutmak suretiyle denge yapısı fazlarının oluşumuna fırsat vermeden tek fazlı kararsız dengeli yapıya dönüştürülebilen alaşımlara uygulanabilir [82]. Bu ısıtma ve soğutma işlemleri temel olarak tavlama, çözeltiye alma, yaşlandırma ve soğuk işlem gibi kademeleri içermekte olup, alaşımların kimyasal yapılarına ve kazandırılmak istenilen nihai özelliklere göre çeşitlilik gösterir [48].

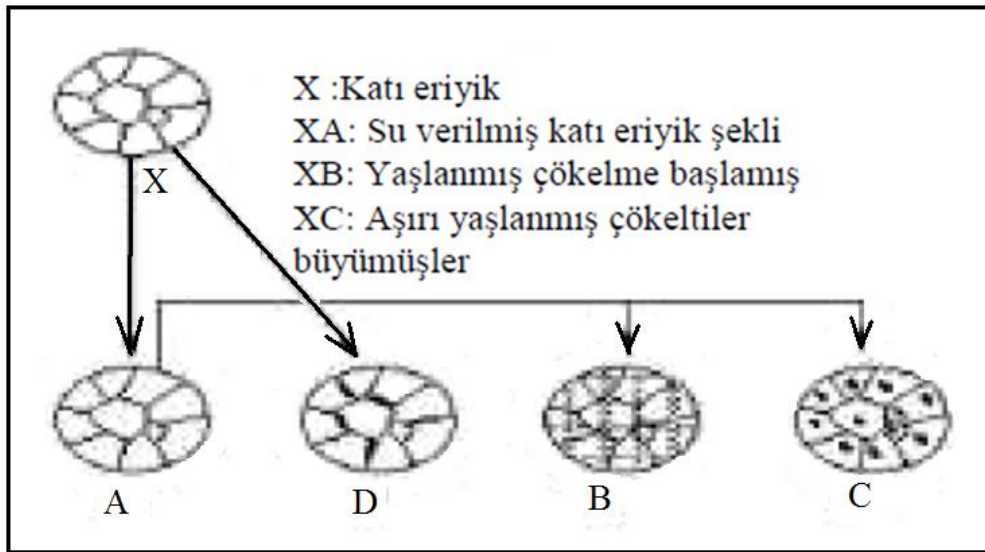
Alaşım ergime sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılıp tüm yapı sıvı faza geçerek  $\alpha$  katı eriyiği oluşuncaya kadar beklenir. Yapısında sadece  $\alpha$  içeren alaşım soğutulur. Bu esnada yapı içindeki atomlar potansiyel çekirdeklenme yerlerine difüze olmak için yeterli zamana sahip olamazlar. Su verme işlemi sonrası yapı aşırı doymuş

### 3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI

bir katı eriyiktir. Aşırı doymuş haldeki katı eriyik yapısal olarak dengede olmadığı için alaşımdaki elementler zamanla çekirdeklenme yerlerine difüze olarak çökeltiler oluşturur ve büyürler. Bu durum sünek bir matris içinde ince sert ve ana yapı ile uyumlu çökeltilerin oluşması işlemidir ve yaşlandırma işlemi olarak bilinmektedir [83].

Isıl işlemlerin meydana gelebilmesi için temel olarak üç kademe mevcuttur, bunlar sırasıyla; Şekil 3.18’ de verildiği gibi; çözündürme (çözeltiye alma), su verme, çökeltme (yaşlandırma) adımlarıdır. Aşırı doymuş katı fazdan yaşlanma sonucunda yapıda çok ince çökelti fazının dağılımı mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için temel kuraldır. Bu çökelti fazının oluşumu, doğal olarak gerçekleşebileceği gibi yapay olarak da yapılabilir [84].

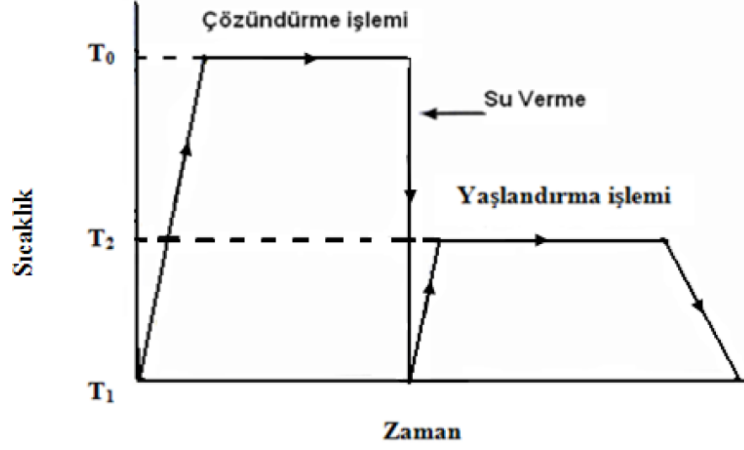
Aşırı doymuş bir katı fazdan zaman ve sıcaklığın etkisi ile yeni bir fazın meydana gelmesi olayına “yaşlanma olayı” denilmektedir. Burada dikkat edilecek husus, meydana getirilen fazların,  $\beta$  şeklinde değil de  $\beta$  fazının  $\alpha$  fazı içinde hapsedilerek meydana getirilmesi gerektiğidir. Bu durum katı hal reaksiyonları sayesinde gerçekleştirilebilir ve yaşlanma olayı da bir katı-hal reaksiyonudur. Yaşlanma işlemi, alaşımlarda, olumlu yönde mekanik özelliklerinde değişimler oluşturur. Şekil 3.20’de yaşlanma kademeleri gösterilmektedir [85].



Şekil 3.20 Yaşlanma kademeleri [85]

### **3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI**

Yaşlandırma ısısal işleminin uygulanma nedeni, yumuşak ve sünek matriste; ince, sert ve matrisle uyumlu çökeltilerin meydana gelmesini sağlamaktır. Bu sayede dislokasyon hareketi kısıtlanır ve mukavemette artış olur [86].



Şekil 3.21 Yaşlandırma ısısal işlemi için sıcaklık-zaman diyagramı [86]

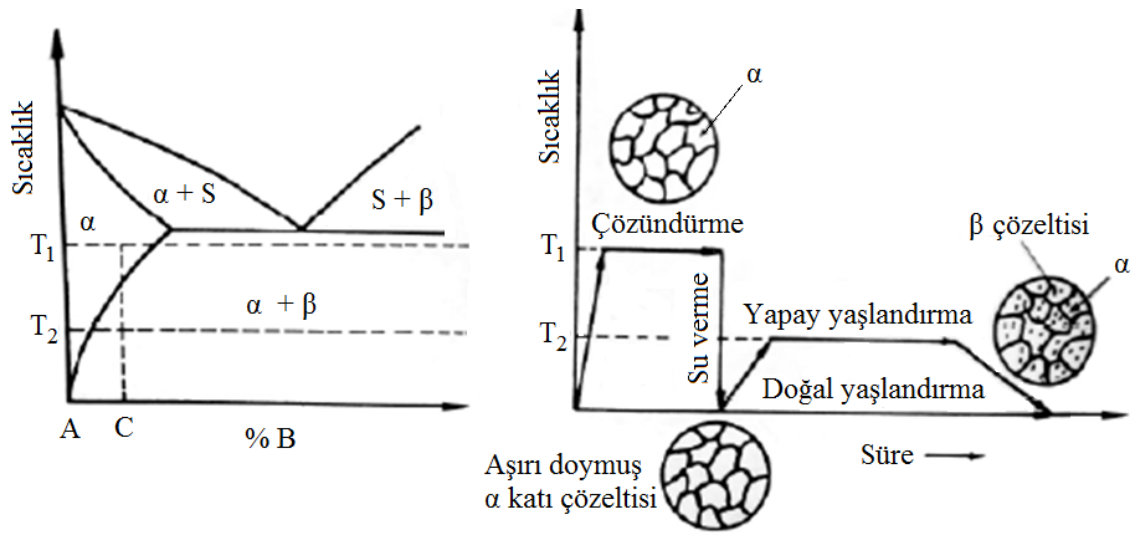
Yaşlanma ile sertleşme elde etmek için önce katı eriyiğe alma yapılır. Ardından aşırı katı eriyik elde etmek için alaşıma su verilir. Su verme işlemi genel olarak çökeltme hızının çok yavaş olduğu bir sıcaklıkta yapılır. Su verdikten sonra çökeltmenin çok uzun bir sürede meydana gelmesine engel olmak için alaşım ortalama bir sıcaklığa ısıtılır [48].

#### **3.6.1. Çözeltiye Alma**

Çökeltme sertleşmesi ile malzemenin dayanımının artırılmasında ilk aşama çözeltiye alma işlemidir. Çözeltiye almada amaç mukavemet artırıcı alaşım elementlerinden maksimum miktarını katı çözelti içine almaktır ve yüksek sıcaklıkta çözünürlüğünün artmasından faydalanılarak yapıdaki bileşik ve çökeltileri tek faz içinde çözündürüp, aşırı doymuş tek fazlı bir katı eriyik elde etmektir. Bunun için yaşlanabilir alaşım, solvüs eğrisinin üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta yapıda yer alan II. faz (örneğin;  $\beta$ )  $\alpha$ -katı fazı içinde tamamen çözününceye kadar bekletilir [2,48].

### 3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI

Şekil 3.22’de şematik olarak gösterildiği gibi, katı durumda az miktarda sıvı durumda ise her oranda çözünebilme kapasitesi olan bir alaşım, tek fazlı yapı ( $\alpha$ ) elde etmek için diyagramda verilen solvüs sıcaklığının üzerinde, bir  $T_1$  sıcaklığına kadar ısıtılır. Bu sıcaklık içindeyken alaşımda bulunan fazların ( $\alpha$  ve  $\beta$ ) bir faz içinde çözünme işlemi gerçekleşene kadar bekletilir. Alaşımların yapısına göre, bu bekleme zamanı değişiklik gösterir. Alaşımlar üzerinde yapılan bu işleme çözüldürme uygulanması veya solüsyona alma işlemi adı verilir [86].



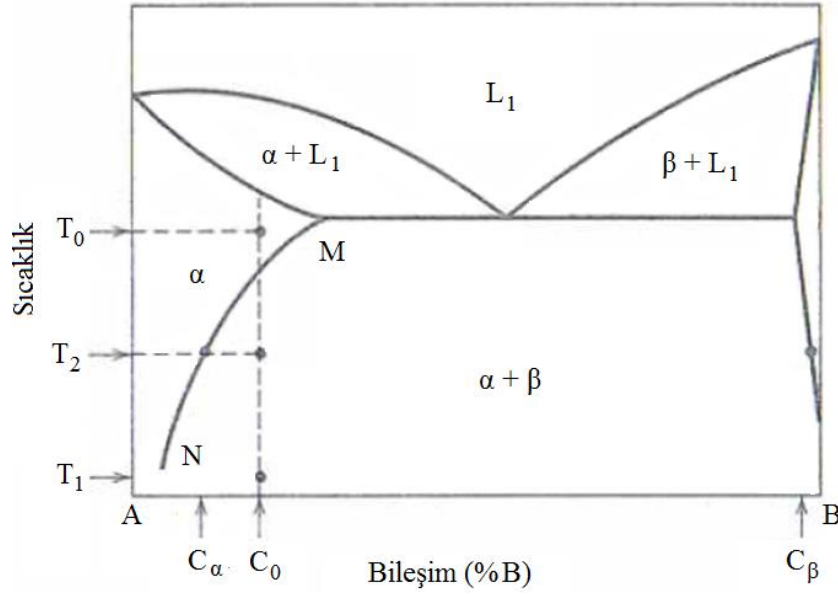
Şekil 3.22 Çözüldürme ve yaşlandırma adımlarının dâhil olduğu çökeltme sertleşmesini gösteren şekil [86]

Çözeltiye (solüsyona) alma işleminde önemli noktalardan biri de solüsyonda bekleme süresidir. Malzeme yapısında çözünmemiş faz kalmayacak ve homojen bir yapı olacak şekilde solüsyonda bekleme süresi belirlenmelidir. Solüsyona alma süresi, malzemenin kesit kalınlığı ile doğru orantılıdır. İnce kesitli malzemelerde bu süre düşük olup kesit miktarı arttıkça süre de artmaktadır [2].

Çözeltiye alma işleminde sıcaklığın ötektik başlangıç sıcaklığını geçmemesine dikkat edilmelidir. Şekil 3.23’deki faz diyagramında bulunan ötektik ergime sıcaklığı olan  $T_0$  sıcaklığının üzerine çıkılmaması gerekmektedir. Alt sıcaklık değerinin ise, katı eriyiğe alma işlemlerinin tamamlandığı sıcaklıktan biraz yüksek olması gerekmektedir. Buradan anlaşıldığı gibi  $T_0$  sıcaklığından daha az bir sıcaklık belirlenir. Alaşımın ötektik ergime sıcaklığı olan  $T_0$  sıcaklığı aşılsa, tane sınırlarında ergime

### 3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI

gerçekleşir malzeme kırılgan hale gelir. Isıtma hızı yeterince yüksek olduğunda çözünebilen alaşımlarının difüzyonunu engellenerek tane büyümesine fırsat verilmez [2,48].



Şekil 3.23 Yaşlandırma ısıl işleminde işlem sıcaklıklarının faz diyagramına göre gösterilmesi [33]

#### 3.6.2. Su Verme

Solüsyona alma safhasından sonra yapısında α tanecikleri içeren alaşımın hızlıca soğutulması veya dinlendirilmesi işlemidir. Bu aşamada temel amaç katı eriyikte oluşan malzeme yapısını hızlı bir şekilde soğutarak korumak, kafesler arası boşlukların mesafesini en azda tutmaktır [48,82].

Su verme yaşlandırma ısıl işleminin en önemli aşaması olarak ifade edilebilir. Su vermenin amacı çözüldürme işlemiyle elde edilen aşırı doymuş katı çözeltinin hızlı soğuma yapılarak toparlanmasına olanak vermeden oda sıcaklığına soğutulmuş muhafaza edilmesini sağlamaktır [86].

Su verme işlemi olmadığında katı çözeltiler tane sınırları ve kayma düzlemlerinde çökeltme yaparak şekil değiştirme yeteneğini azaltırlar, taneler arası korozyon mukavemeti düşer [87,88].



### **3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI**

Çözeltiye alma işleminin sonrasında alaşım yavaş soğumaya bırakılırsa özelliklerini olumsuz yönde etkileyen iri çökeltilerin oluştuğu bilinmektedir. Ani soğutma,  $\alpha$  içerisinde ikinci fazın çökmesine imkân vermez ve aşırı doymuş  $\alpha$ -fazı çökeltisi elde edilir. Bu hali ile  $\alpha$ - fazı kararsızdır. Malzeme içerisinde denge halindeki atom boşluklarının miktarı sıcaklıkla üstel olarak artar. Çözeltiye alma işlemi ile birlikte atom boşluklarının miktarı, düşük sıcaklıktaki miktarına kıyasla yüksektir. Bu durumda malzemenin yüksek sıcaklıklardan aniden soğutulması sonucunda denge koşulları sağlanamadığından, atom boşluklarının fazlası yapı içerisinde kalır. Dolayısıyla ani soğuma sonucu yapıda bol miktarda atom boşlukları da oluşur. Bu fazlalık, ani soğutma sonucu oluşan atom boşlukları olarak tanımlanır ve zaman içerisinde yapıdan uzaklaşır. Ani soğutma sonucu oluşan atom boşluklarının fazlası bir araya gelme eğilimi gösterir ve bunların bir kısmı atom boşluğu absorbe ederek dislokasyon halkalarının oluşmasına neden olurlar. Atom boşluklarının fazla olduğu bu bölgeler, çökelti fazının heterojen olarak çekirdeklenmesine müsaittir. Yapıda yer alan fazla atom boşlukları aynı zamanda düşük sıcaklıklarda yayınma hızının artmasını sağlarlar. Böylece, çökelti fazının hem çekirdeklenme hem de büyüme hızı artar [48,84,87].

#### **3.6.3. Çökeltme (Çökelti Fazlarının Oluşumu)**

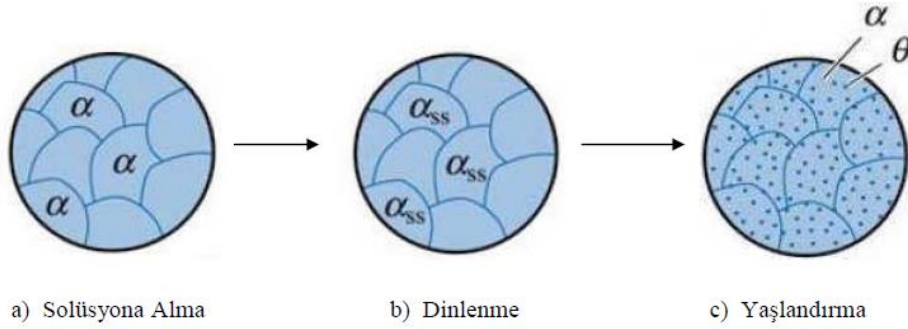
Sadece denge diyagramlarında solvüs eğrisi bulunan alaşımlarda yaşlandırma (çökeltme sertleşmesi) oluşur [86].

Aşırı doymuş katı eriyiğin çözeltiye alınarak su verme işleminden sonra oda sıcaklığındaki bir sıcaklıkta çökelmeye alınmasına doğal yaşlandırma, denge solvüs eğrisinin altındaki bir sıcaklıkta çökelmeye alınması olayına suni yaşlandırma denir. Yaşlandırma işleminin diğer bir adı da çökelti ısıtılması işlemidir. Başka bir ifadeyle aşırı doymuş bir katı fazdan zaman ve sıcaklık faktörleri ile yeni bir fazın oluşmasına yaşlanma (çökeltme sertleşmesi) denir [2].

Solüsyona alma ve dinlendirme işleminden sonra aşırı doymuş olan  $\alpha$  tanecikleri solvüs sıcaklığının altında ısıtılarak atomların kısa mesafelerde nüfuz etmeleri sağlanır. Aşırı doymuş  $\alpha$  tanecikleri dengede olmadığı için atomlar

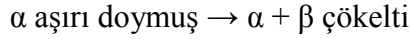
### 3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI

çekirdeklenme bölgelerine nüfuz ederler daha sonra çökeltiler oluşur ve büyümeler meydana gelir. Alaşımdaki ince çökeltiler, biçim değiştirme sırasında aykırı yerleşimlerin hareketini kısıtlayarak, alaşımın dayanımını artırır [82].



Şekil 3.24 Yaşlandırma aşamalarının gösterimi

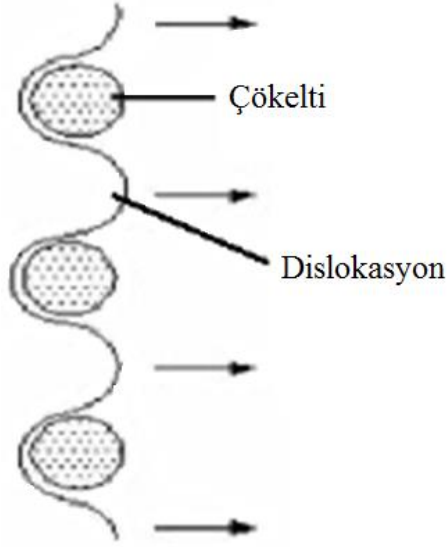
Aşırı doymuş katı çözelti içerisinde çözünmüş halde bulunan Beta fazı, sıcaklık ve zamanın etkisiyle kararlı bir faz olarak çökeler;



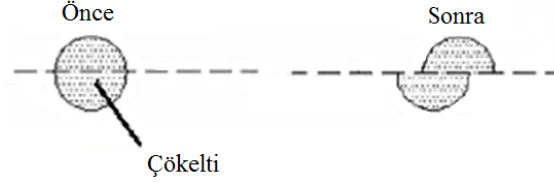
Bu dönüşüm için, önce  $\beta$  fazının çekirdeklenmesi ve sonra difüzyon ile büyümesi gereklidir. Alaşım eğer ani soğutmadan sonra oda sıcaklığında tutulursa, difüzyon hızı çok yavaş olduğundan  $\beta$  fazı genellikle oluşmaz veya çok uzun sürede oluşur [48,84].

Yaşlanma sırasında aşırı doymuş katı çözümlenerek çökelti fazının oluşum aşamaları özetlenecek olursa sırasıyla; Çekirdek  $\rightarrow$  Ara Çökelti  $\rightarrow$  Kararlı Çökelti şeklindedir. Çökelti oluşumunun ara kademeleri temel olarak alaşımın bileşimine, su verme ve yaşlandırma koşullarına bağlıdır [48].

Çökelti boyutları da yaşlandırmada, alaşımın sertliğini ve dayanımı yükselten faktörlerdir. Yaşlandırma süresinde artışa geçilirse, çökeltiler irileşerek birbirlerine yaklaşırlar ve böylece dislokasyon hareketleri kısıtlanarak sertlikte artış görülür (Şekil 3.25). Çökelti boyutları fazla miktarda büyüdüğünde ise, dislokasyonlar çökeltiyi kesebilir (Şekil 3.26) ve sertlikte azalmalar meydana gelir [89].



Şekil 3.25 Çökeltiler tarafından engellenmiş dislokasyonlar [89]



Şekil 3.26 Fazla miktarda büyük çökeltilerin dislokasyonlar tarafından kesilmesi [89]

#### **3.6.4. Şekil Hatırlamalı Alaşımda Yaşlandırmanın Etkisi**

Elde edilen veriler ve yapılan deneyler sonucunda yaşlandırma işleminin, austenit fazda ya da ürün fazda uygulanması, numunenin mikro yapısı ve düzen derecesi değişmesinin alaşımların şekil hatırlama etkisi üzerine önemli etkisi bulunmaktadır. Yaşlandırma işleminin çökelti fazlarının meydana gelmesi gibi numunenin iç yapısındaki homojenliği bozan etkileri de görülmektedir. Alaşımlar martensit durumunda yaşlanarak ve deforme edilerek şeklini tekrar kazanma derecesinde bir kayıp gösterir. Aynı alaşımlara  $\beta$ -faz bölgesinde bir tavlama yapıldığında geri dönmenin derecesi önemli bir oranda korunur. Yaşlandırma işlemi sıcaklığa göre ana faz ve martensit faz da yaşlandırma olarak iki şekilde ortaya çıkar [8,24,90].

Şekil hatırlama etkisinin temelini oluşturan martensitik dönüşümler yarı kararlı ana fazdan martensit faza dönüşüm şeklinde gerçekleşir. Bu nedenle yaşlandırma sonucu martensit dönüşüm sıcaklıkları, sıcaklık histerisizi, dönüşüm zoru gibi bazı karakteristik özelliklerde meydana gelen değişim şekil hatırlama özelliğini de doğrudan etkiler. Yaşlandırma etkileri yaşlandırma olayının sıcaklığı ve yaşlandırmanın ana fazda veya martensit fazda yapılmasına göre farklı olarak ortaya

### **3. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ve FAZ DİYAGRAMLARI Tuğba YILDIZ SAYGILI**

çıkar ve genellikle atomik difüzyona eşlik eder. Yani şekil hatırlamalı alaşımların yarı kararlı özelliğe sahip olmasından dolayı ısıtılma işlemi ve yaşlandırma esnasında atomlar arası düzen değişir ve martensit dönüşümüne aksine difüzyon gerçekleşir [3,37].

Şekil hatırlamalı alaşımlarda martensit fazda yaşlandırma işleminin alaşımların karakteristik dönüşüm sıcaklıklarını ve karakteristik özellikleri üzerine etkileri bulunmaktadır. Martensit başlama sıcaklığının üzerinde ya da altında uygulanan yaşlandırma işlemiyle dönüşüm sıcaklığı değiştirilebilir. Yaşlandırma şekil hatırlamalı alaşımlarda martensit fazın kararlılığını da olumlu yönde etkilemektedir. Böylece yaşlandırma ile  $A_s$  sıcaklığı artabilir ve martensit durumunun bu kararlılığı tersinir dönüşümü engelleyebilir. Martensitik dönüşümler genel olarak ana fazda atomların toplu hareketiyle ortaya çıkar ve böylece atomların komşulukları değişmediği için martensit faz ana fazın atomik düzenini korur. Bu nedenle martensit fazdaki atomların yeniden düzenlenmesiyle serbest enerjilerinde belli bir oranda düşüş meydana gelir [3,8,24].

Martensit şartlarında yapılan yaşlandırma işlemleri sonucu atomların yeniden düzenlenişini difüzyona sebep olduğundan dolayı, pratik uygulamalarda şekil hatırlama karakteristiklerinin kararlı olması için atomik difüzyonun önlenmesi önemlidir. Numune martensit halde iken yaşlandırılır ya da yavaşça ısıtılırsa, martensit yapı kararlı olur ve normal halde ana faza dönüşmez [24].

#### **4. ŞEKİL HATIRLAMA ÖZELLİĞİ ve ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR**

Şekil hatırlamanın etkisi ilk olarak 1932 lerde Au-Cd ile incelenmiş olup, 1938 lerde faz dönüşümlerine eşlik eden şekil hatırlama olayı pirinç’de gözlemlendi. 1951 yılında ise AuCd alaşımlı bir çubukta şekil hatırlama özelliği tespit edilmesinden sonra 1962’ de Buehler ve arkadaşları tarafından eş-atomlu nikel titanyum alaşımlarda şekil hatırlama etkisi belirlenmiştir. Bu alaşıma NİTİNOL (Nikel-Titanyum Naval Ordnance Laboratuvarı) ismi verilmiştir. Günümüzde şekil hatırlama özelliği sergileyen alaşımlar üzerine yapılan çalışmalar artarak devam etmektedir [91,92,93].

##### **4.1. Şekil Hatırlama Özelliği**

Şekil hatırlamalı alaşımlar, deformasyona uğratıldığında, uygulanan sıcaklık ve gerilmelere bağlı olarak daha önceki şekil veya boyutuna geri dönebilme özelliği gösteren bir grup metalik malzemedir. Şekil hatırlamalı alaşımlar kristal yapılarında meydana gelen martensit dönüşümler ve austenit faz dönüşümleri sonucunda şekil değişimi yapabilen malzemelerdir [16,94].

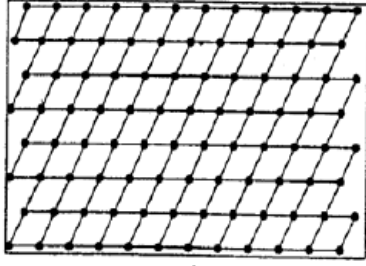
Şekil hatırlama olayı, martensit fazdayken deforme edilen alaşımların, ısıtıldığında deformasyon öncesi orijinal şeklini tekrar kazanma yeteneğidir. Şekil hatırlamalı alaşımların ortak özelliği termoelastik martensitik dönüşüm göstermeleridir [77,95]. Martensit fazında iken yeni bir şekle kolaylıkla deforme edilebilen ve austenit dönüşüm sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında tekrar eski şeklini alabilen alaşımlara şekil hatırlamalı alaşımlar ve alaşımlardaki bu özelliğe de şekil hatırlama olayı denir. Bir başka ifadeyle; ana fazda belirli bir şekle sahip numunenin, martensit dönüşüm sıcaklığına kadar soğutulup, dış bir etki ile şeklinin değiştirilmesinden sonra, numunenin sıcaklığının ana fazın başlama sıcaklığına çıkartılmasıyla ilk şeklini alması Şekil Hatırlama Olayı olarak bilinmektedir [26,96].

Termoelastik dönüşümlerde sadece orijinal kristal yapı ve yönelimi eski halini almakla kalmayıp mikro yapı da eski halini hatırlar. Bu tür dönüşümlerde, sıcaklık

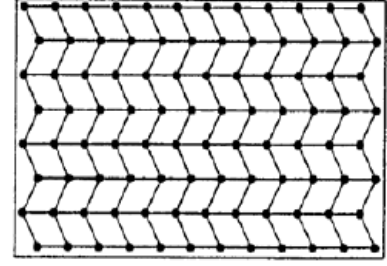
düşürüldükçe martensit plakaları oluşup büyürler. Bu plakalar soğutma işleminin devam etmesiyle birbirlerine ya da tane sınırına ulaşınca kadar büyümeye devam ederler. Sıcaklık yükseltildiğinde ise ara yüzeyin geri hareketiyle martensitik oluşumlar büzülerek ana faza dönüşür. Şekil hatırlama olayı gözlenmeyen martensitik dönüşümlerde ise soğutma sırasında oluşan martensit plakaların büyüme oranı sınırlıdır. Oluşan bu martensit plakalar, yapı içinde sabitlenmiş olarak kalır. Malzeme ısıtılrsa dahi oluşan plakalar austenit faza dönüşemez. Şekil hatırlamanın gözlenebilmesi için dönüşüm oranının yüksek olması gereklidir. Sonuç olarak termoelastik dönüşüm sergilemeyen bu tür malzemeler şekil hatırlama etkisi gösteremez [38].

Şekil hatırlamalı alaşımlar kritik bir dönüşüm sıcaklığının altında ve üstünde iki ayrı şekil ve konfigürasyon gösterirler.  $M_f$  sıcaklığının altında ( $T < M_f < M_s$ ) tamamen martensit fazdaki bir numuneye dışarıdan bir zorun uygulanmasıyla şekli değişir. Uygulanan zor ortadan kaldırılınca numune deforme edilmiş şeklini korur. Oluşan plastik deformasyonun ortadan kaldırılması için deforme edilmiş numunenin sıcaklığı  $A_f$ 'nin üzerinde olacak şekilde arttırılır. Numune uygulanan bu ısı işlem sonucunda austenit yapıya geçer ve austenit fazda sahip olduğu orijinal şeklini geri kazanır. Fakat soğuk şekil için her defasında mekaniksel olarak yardım edilmelidir [14,93,97].

Şekil hatırlamalı alaşımlarda sıcaklık değeri, martensitik dönüşümün başlangıcı olarak görülen martensit başlangıç sıcaklığının altına düştüğünde, martensitik dönüşüm başlar. Burada dönüşüm kayma benzeri bir mekanizma ile başlamaktadır. Martensitik faz dönüşümünün karakteristiği çelikler gibi diğer bazı alaşımlarda görülen ile şekil hatırlamalı alaşımlarda görülen mekanizmadan farklıdır. Çeliklerde, termoelastik davranış göstermeyen bu martensitik dönüşüm genellikle yüzey sertleştirme işlemlerinde kullanılır. Martensitik dönüşüm kayma mekanizması ile birlikte oluşuyorsa bu yapının önceki şekline geri dönüşümü olanaksızdır (Şekil 4.1a). Fakat termoelastik martensitik dönüşüm gösteren yapı ikizlenme mekanizması ile oluşuyorsa yapı önceki haline dönüşebilir. Şekil 4.1b'de ikizlenme ile oluşan ve termoelastik martensitik dönüşüm gösterilmektedir [16].



(a)



(b)

Şekil 4.1 a) Kayma ile yerleşme,

b) İkizlenme ile yerleşme [16]

Şekil hatırlama olayı önceden de ifade edildiği gibi termoelastik martensit dönüşüme dayanır. Şekil hatırlama özelliğinin görülebilmesi için gerekli şartlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir [97,98].

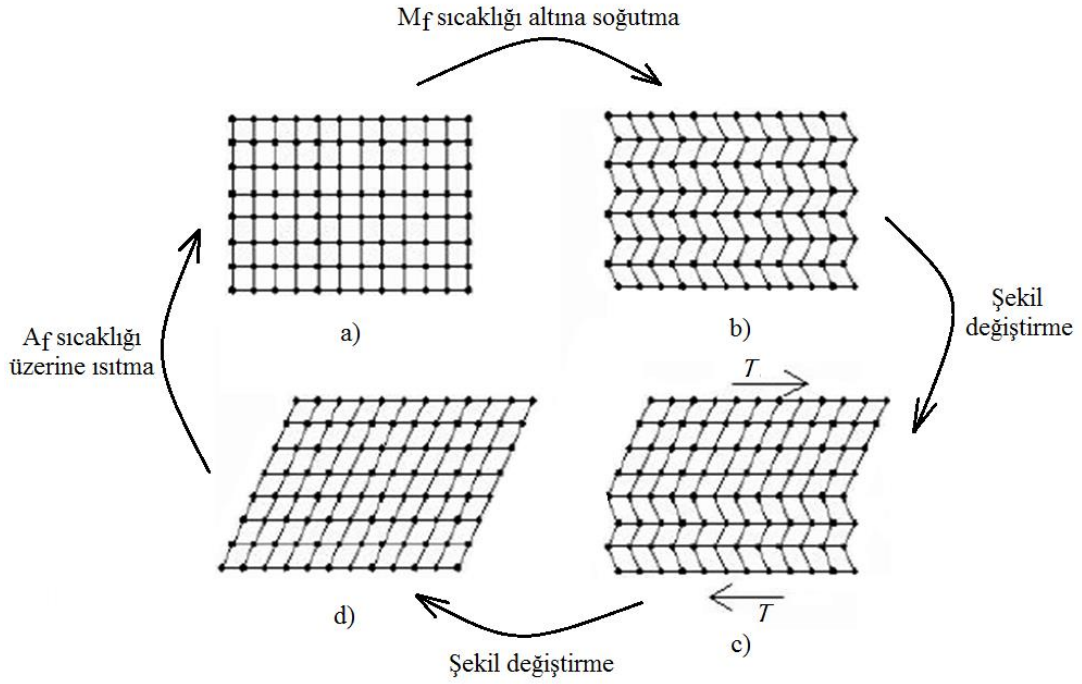
- Martensitik dönüşümün termoelastik olması gerekmektedir.
- Deformasyon, kayma mekanizması ile değil ikizlenme benzeri bir mekanizma ile olmalıdır.
- Kristal yapı düzenli ve süper örgülüdür.
- Eğer düzenlilik dikkate alınmazsa matris faz bir bcc yapıya ve martensit faz ise hcp yapıya sahip olmalıdır.

#### 4.2. Şekil Hatırlama Mekanizması

Şekil hatırlama olayı, elastik bir yayın davranış özelliğine benzetilebilir.  $L_0$  boyunda olan esnek bir yaya esneklik sınırları içerisinde bir kuvvet uygulandığında yayın yeni boyu  $L$  olur. Yay üzerine uygulanan kuvvet kaldırıldığında yay yine eski boyu olan  $L_0$ 'a geri döner. Şekil hatırlama olayı da tıpkı bu yaya benzer bir mekanizmadır [24,60].

Şekil hatırlama özelliği mekanizmasının şematik gösterimi aşağıdaki Şekil 4.2'deki gibidir. Şekil 4.2a'da austenit fazda bulunan alaşım soğutulduğunda, dış şekli aynı kalmasına karşın içyapısı martensite (Şekil 4.2b) dönüşür. Bu sıcaklıkta malzemeye kuvvet uygulanarak kalıcı şekli değiştirilir (Şekil 4.2c). Sonrasında malzeme austenit sıcaklığının üstünde ısıtılarak ilk şekline geri dönebilmesi sağlanır. Malzeme ancak ilk austenitik yapıdaki şekline geri döner. Öncelikle martensit fazda

bulunan alaşım zor etkisiyle plastik deformasyona maruz bırakılarak daha sonra austenit sıcaklığı üzerine çıkarılır ve bu şekilde austenitik yapı elde edildiğinde, alaşım elastik şekil değiştirmeye uğramış gibi ilk şekline geri döner [94].



Şekil 4.2 Şekil hatırlama özelliği mekanizması [94]

Düzenli olan ana austenit fazı martensit başlangıç sıcaklığının altına kadar soğutulduğunda martensit ürün fazı oluşur. Bu durumda, mikro yapıda ikizlenme deformasyonu olmasından dolayı makro şekil değişimi görülmez. Martensit, martensit bitiş sıcaklığının altında dışardan bir gerilmeye maruz bırakıldığında ikizlenme sınırları hareket eder ve ikizlenmeler kaybolur. Bu şekilde deforme edilmiş martensit, tekrar austenit sıcaklığının üzerinde ısıtıldığı zaman martensit fazdan ana austenit faza ters dönüşüm gerçekleşir. Bu şekilde malzemenin ana orijinal şekli tekrar elde edilir [26].



**Makro Görünüş**

Austenit



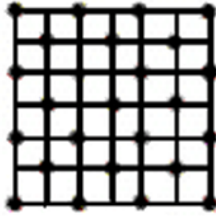
İkizlenmiş Martensit



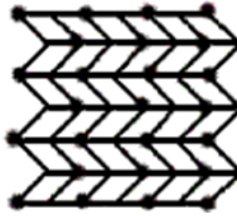
Deforme Edilmiş Martensit



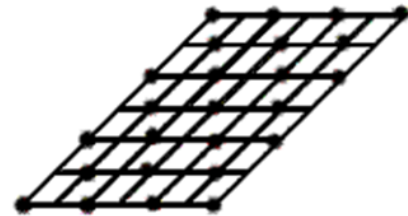
**Mikro Görünüş**



Austenit



İkizlenmiş Martensit



Deforme Edilmiş Martensit

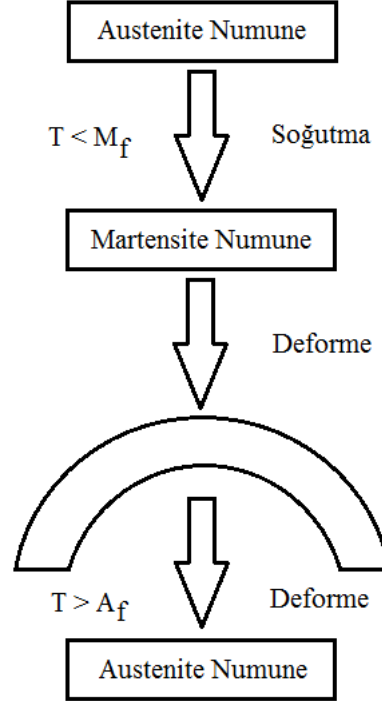
Şekil 4.3 Austenit-martensit dönüşümlerin mikro ve makro görünüşleri [26]

**4.3. Tek Yönlü Şekil Hatırlama Olayı**

Alaşım martensit bitiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta ( $T < M_f$ ) deforme edilince dışarıdan uygulanan gerilmenin kaldırılması durumunda numune kendi orijinal durumuna geri dönemez. Sıcaklık tekrar düşürülse bile numune deforme edilmiş şeklini kazanamaz. Yani martensit başlangıç sıcaklığının altında yapılan soğutmada yapı martensit fazına dönüşür fakat herhangi bir şekil değişimine uğramaz. Bu tür şekil hatırlama mekanizmasına tek yönlü şekil değiştirme olayı denir [38,99].

Şekil 4.4'de de görüldüğü gibi numune martensit fazda ( $T < M_f$  sıcaklığında) deformasyona uğratılan şekil hatırlamalı alaşımlarda şekil değişimi gözlenir. Uygulanan zorun kaldırılması sonucu numune kendi ilk orijinal şekline geri dönemez ancak austenit bitiş sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta ( $T > A_f$ ) alaşım orijinal şekline geri döner. Sıcaklık tekrar martensit başlangıç sıcaklığının altına düşürüldüğünde, numune deformasyona uğramış şeklini tekrar kazanamıyorsa, bu tür şekil hatırlama özelliğine tek yönlü şekil hatırlama olayı denir [100].

Tek yönlü şekil hatırlama olayına aynı zamanda tersinmez şekil hatırlama olayı da denir. Tek yönlü şekil hatırlama olayı birçok alaşımda görülmektedir. Bu alaşım sistemlerine NiTi, TiNb, NiAl, CuZn, CuZnSi, CuZnSn, FePt ve FeMnC örnek olarak gösterilebilir [29].

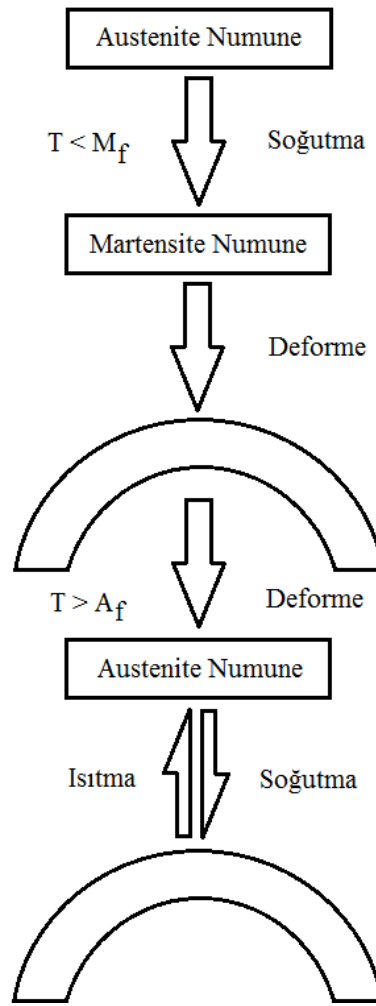


Şekil 4.4 Tek yönlü şekil hatırlama olayı [38]

#### 4.4. Çift Yönlü Şekil Hatırlama Olayı

Şekil hatırlamalı alaşımların bir kısmı iki yönlü hatırlama etkisi gösterir. Bu tür alaşımlarda gözlenen martensit dönüşümleri uygulanan basınç ve sıcaklığın etkisine bağlı olarak çift yönlülük (tersinirlik) gösterirler. Tersinir olmalarından dolayı bu alaşımlar diğer alaşım sistemlerinden farklı mekaniksel davranış sergilerler. Bu alaşımlar, austenit dönüşüm bitiş sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıktaki ve martensit dönüşüm sıcaklığının altındaki bir düşük sıcaklıktaki şekillerini hatırlayabilirler. Bu nedenle çift yönlü şekil hatırlamalı alaşımlar, tekrarlayan ısıtma ve soğutma işlemleri süresince herhangi bir dış zorlanma etkisine gerek duymadan geometrik şekillerini hatırlayan malzemelerdir [101,102].

$M_f$  sıcaklığının altında tamamen martensit fazda bulunan bir numuneye dışarıdan uygulanan kuvvet ile istenilen şekil verilebilir. Uygulanan kuvvetin kaldırılmasına rağmen numune deforme edilmiş şeklini korumaya devam eder. Deformasyona uğramış numunenin sıcaklığı austenit bitiş sıcaklığının üzerine çıkarıldığında plastik deformasyon kaybolur ve numune deformasyon öncesi şekline döner. Numunenin sıcaklığı tekrar martensit bitiş sıcaklığına düşürülürse deforme edilmiş şeklini tekrar kazanır. Bu olaya çift yönlü şekil hatırlama olayı denir. Şekil 4.5’de çift yönlü şekil hatırlama olayının şematik gösterimi görülmektedir. Kısacası malzeme her ısıtma ve soğutma işleminin tekrarlanması sonucunda oluşan fazın şeklini alır [94].



Şekil 4.5 Çift yönlü şekil hatırlama olayı [49]

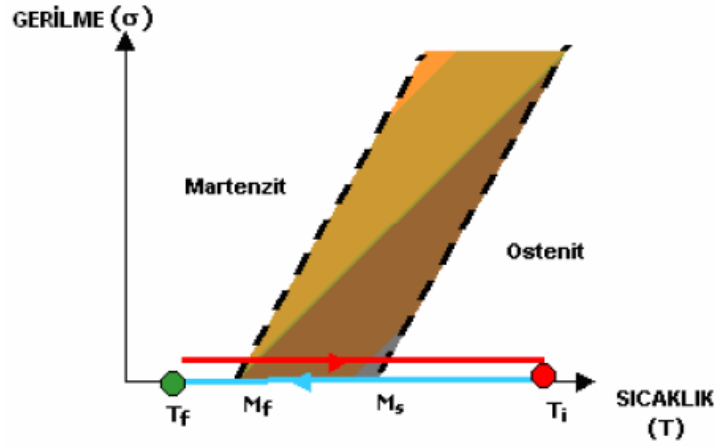
#### **4.5. Şekil Hatırlama Eğitimi**

Bazı şekil hatırlamalı alaşımlar doğaları itibarıyla iki yönlü şekil belleği gösterir. İki yönlü şekil belleği olmayan şekil hatırlamalı bazı alaşımların iki yönlü şekil hatırlama etkisi gösterebilmesi için aşağıdaki işlem adımlarından oluşan karmaşık bir şekil hatırlama eğitimi (training) yaptırılır [13,14,23].

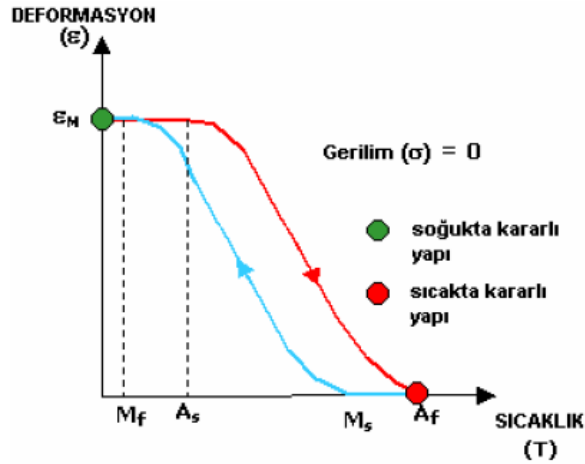
- Martensitik durumda aşırı deformasyon
- Şekil hatırlama çevrimi (Soğutma>Deformasyon>Isıtma>Tekrarlama)
- Pseudo-elastik çevrim (Yükleme>Yükü Boşaltma>Tekrarlama)
- Birleştirilmiş şekil belleği ve pseudo-elastik çevrim
- Deforme edilmiş martensitin zorlama ve sıcaklık etkisi altında çevrime sokulması
- Uzun zaman dönemleri içinde sınırlanmış yaşlanma (tamamen şekil hatırlama etkisine neden olur, iki yönlü şekil hatırlama etkisinden çok az farklıdır).

İki yönlü şekil belleği elde etmede dikkat edilmesi gereken bazı sınırlamalar vardır, bunlar;

- Tekrar geri döndürülebilir deformasyon genellikle % 2 civarında kalır, bu oran tek yönlü şekil belleğinde (% 6) görülenlerden daha azdır.
- Soğutma sırasındaki dönüşüm kuvvetleri oldukça küçüktür.
- Şekil belleği çok az aşırı ısıtma ile kaybedilebilir (250 °C'dan az)
- Uzun dönem kırılma ve kararlılık özellikleri çok iyi bilinmemektedir.
- Isıtma ve soğutma dönüşümleri sırasında kalıcı bir sıcaklık histeresizi vardır.



Şekil 4.6 Çift yönlü şekil hatırlama etkisi elde etmek için ısıl işlem [14]



Şekil 4.7 Çift yönlü şekil hatırlama etkisi (dışarıdan yük uygulanmadığı durumda) [14]

#### 4.6. Süperelastiklik

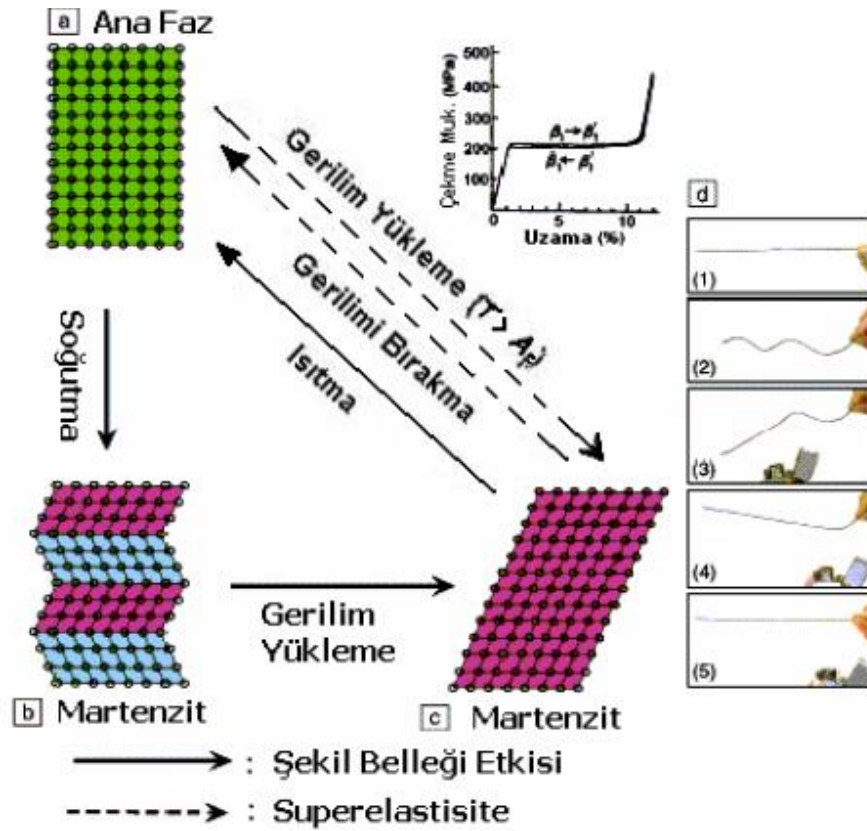
Şekil hatırlamalı alaşımlarda lineer olmayan esnek davranış pseudo-esnekliktir (süperelastiklik) [50]. Şekil hatırlamalı alaşımlarda görülen süperelastik özelliği, şekil hatırlama özelliğindeki gibi martensitik faz dönüşümü sonucu oluşan bir özelliktir [94].

Eğer malzeme  $A_f$  sıcaklığının üzerinde deforme edilirse, süperelastiklik denilen olay meydana gelir. Austenit bitiş sıcaklığı üzerinde uygulanan bir gerilim, elastik deformasyonun enerjisini düşürür ve martensit dönüşümü neden olur. ŞHE'nin

#### 4. ŞEKİL HATIRLAMA ÖZELLİĞİ ve ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR

Tuğba YILDIZ SAYGILI

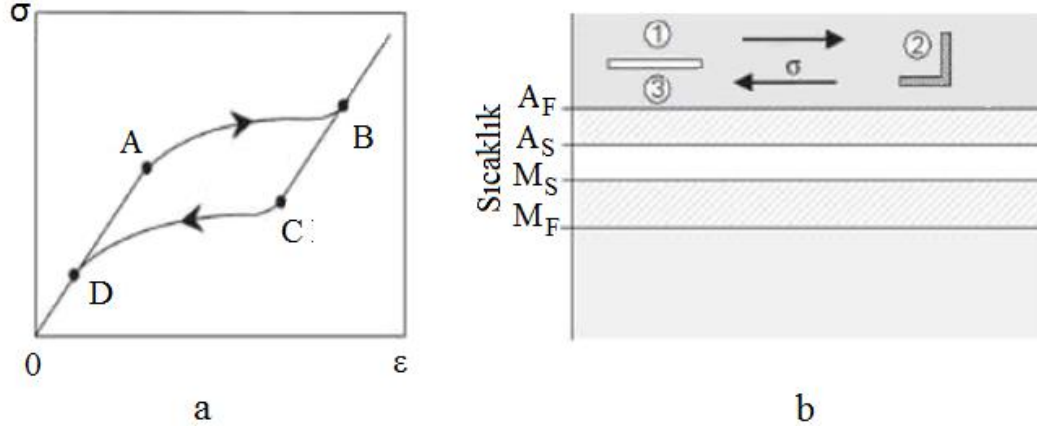
aksine süperelastiklik, sıcaklıkta bir değişme olmaksızın meydana gelir. Austenit bitiş sıcaklığı üzerinde bir ŞHA üzerine yük uygulanırsa yükün artması ile birlikte austenitten martensite dönüşüm gerçekleşir. Yük martensit fazı tarafından absorbe edilir, fakat yük kaldırıldığı zaman tekrar austenit faz oluşur. Çünkü malzemenin sıcaklığı halen  $A_f$  sıcaklığı üzerindedir ve malzeme orijinal şekline geri döner. Şekil 4.8a ve 4.8c'deki şekiller kullanılarak bu durum açıklanabilir [13].



Şekil 4.8 Martensitik dönüşüm ve süperelastisite [13]

Şekil 4.9a, şekil hatırlamalı alaşımların süperelastikliğini göstermektedir. Mekaniksel yüklemeye, A noktasında kritik değere ulaşmaya kadar elastik cevaba neden olur. B noktasının sonuna kadar martensit dönüşüm (Austenit-Martensit) meydana gelir. Bu noktada numunenin kristal yapısı deforme olmuş martensittir. Yüksek zor değerleri için, şekil hatırlamalı alaşım lineer bir cevap verir. Yüklenmemeye durumunda numune elastik dönüşüm gösterir (B→C). C' den D' ye ters martensit dönüşüm (martensit-austenit) meydana gelir. D noktasının üstünde numune elastik

boşalma gösterir. Yükleme-yüklenmeme durumu bittiği zaman şekil hatırlamalı alaşım artan zorlanmaya sahip olmaz [91].

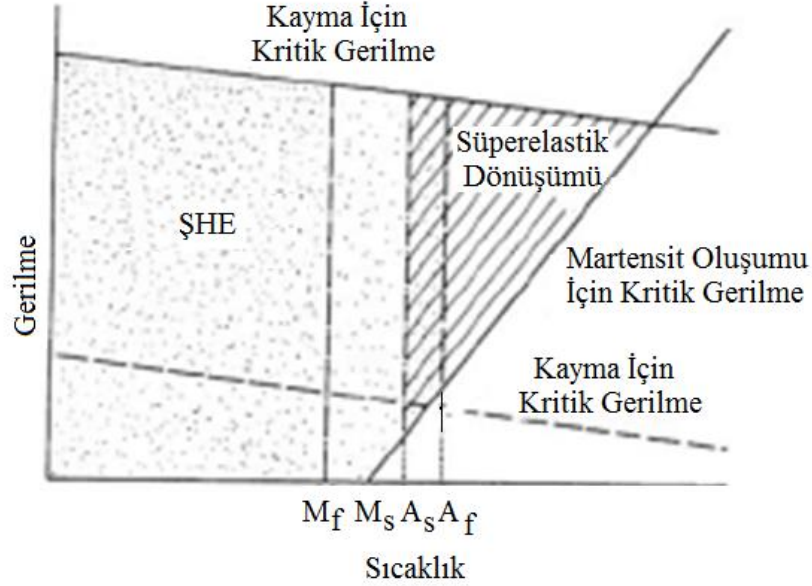


Şekil 4.9 Süperelastiklik. A<sub>s</sub>, A<sub>f</sub>, M<sub>s</sub> ve M<sub>f</sub> sıcaklıklarında zor-zorlanma eğrisi [91]

Süperelastik etkisinin gözlemlendiği diğer bir yolda Şekil 4.9b de görülmektedir. (1) durumunda sadece (austenit gibi) bir faz vardır. Sabit sıcaklıkta, mekaniksel yükleme deforme olmuş martensit dönüşüm olana kadar uygulanır. (2)'de, yüklenmeme durumunda ters dönüşüm yer değiştirir (deforme olmuş martensit→austenit). (3) durumda; numune artan zorlanma göstermez [91].

Bir numunede hem süperelastiklik hem de SHE sıcaklığa bağlı olarak oluşabilir. Bu durum Şekil 4.10'da gösterildiği gibi açıklanabilir. Şekilde, X-eksenine yaklaşık paralel olarak çizilen çizgiler kayma için gerekli olabilecek olası kritik gerilmeleri temsil etmektedir. Eğer kritik gerilme alt kesikli çizgideki gibi çok düşük olursa süperelastiklik tamamlanamaz. Çünkü kayma, zor-etkili dönüşüm için gerekli olan kritik gerilmenin aşağısında gerçekleşir. Şekil 4.10'da belirtildiği gibi A<sub>f</sub> sıcaklığı ve kayma için kritik gerilmenin üzerinde bir zor uygulanırsa, zor-etkili dönüşüm oluşur. Buna rağmen oluşan martensit, A<sub>f</sub> sıcaklığı üzerinde zor kaldırıldığı zaman tamamen kararsız olacağından ters dönüşüm gerçekleşir. Böylece ters dönüşüm kristalografik olarak tersinir olduğu sürece süperelastiklik elde edilir. Benzer olarak A<sub>s</sub> sıcaklığı altında deforme edilen martensit kararlıdır ve yük kaldırıldıktan sonrada martensit deforme edildiği gibi kalır. Zor, sadece ters bir dönüşümle giderilebilir. A<sub>s</sub>

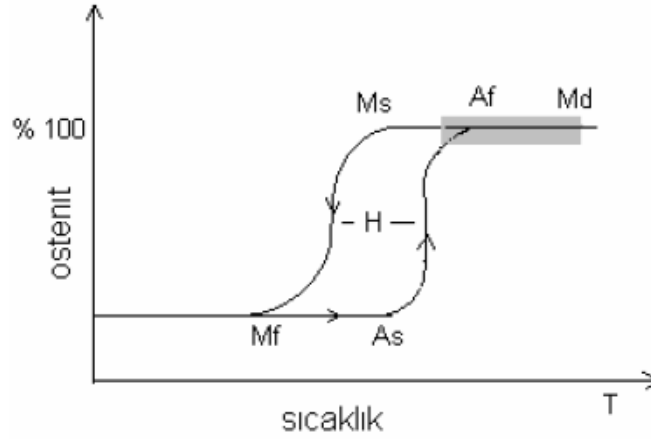
ve  $A_f$  arasındaki sıcaklıkta martensit kısmen kararlıdır. Bu bölgede hem süperelastiklik hem de şekil hatırlama etkisi bir arada var olur [26].



Şekil 4.10 Şekil hatırlama etkisi ve süperelastik etkisinin meydana geldiği gerilme ve sıcaklık alanları [26]

Şekil hatırlamalı alaşımların süperelastik özelliğinin kullanılabilmesi için alaşımın sıcaklığının austenit sıcaklığı üzerinde olması ön koşuldur. Bu şartı endüstriyel uygulamalarda sağlamak için  $A_f$  değeri oda sıcaklığının üzerinde olan alaşımlar seçilir. Örneğin, süperelastik özellikleri nedeniyle diş telleri olarak geliştirilen NiTi alaşımlarının  $A_f$  sıcaklığı  $-5$  ile  $10$  °C arasında bulunmaktadır. Böylece ağız içi kullanımlarda alaşım her zaman  $A_f$  sıcaklığı üzerinde bulunur. Şekil 4.10'da Şekil hatırlamalı alaşımların süperelastik özellik gösterdiği  $A_f - M_d$  (Gerilmenin neden olduğu martensit) bölgesi gösterilmiştir [16,94].





Şekil 4.11 Şekil hatırlamalı alaşımlarda süperelastiklik özellik gösteren bölge [16]

#### 4.7. Şekil Hatırlama Özelliği Gösteren Alaşımlar

1932 yılında Chang ve Read tarafından AuCd alaşımında yapılan çalışma şekil hatırlamalı alaşımlarla ilk inceleme olarak bilinmektedir. Bu çalışmada AuCd alaşımındaki şekil değişimi döngüsünü metalografik olarak incelemişler ve öz direnç değişimiyle izah etmişler. Atomik oranları % 46.5-50 Cd olan AuCd alaşımının martenzitik dönüşüm sıcaklığı 30 °C ile 100 °C arasındadır [16,17].

1938 lerde faz dönüşümlerine eşlik eden şekil hatırlama olayı pirinç’de gözlemlendi. 1938’de şekil hatırlama özelliği ağırlıkça %38,5-41,5Zn olan bakır-çinko alaşımında görülmüştür. Bunu takip eden yıllarda diğer bakır ve demir alaşımlarından olan CuAuZn, CuAlNi, CuSn, Cu Mn, Fe-Mn-Si, FePt, FePd gibi alaşımlarda şekil hatırlama özelliği bulunmuştur. 1951 yılında ise AuCd alaşımlı bir çubukta şekil hatırlama özelliği tespit edilmiştir. Bunun arkasından 1962 yılında Buehler ve arkadaşları tarafından eş-atomlu nikel titanyum alaşımlarda şekil hatırlama etkisi belirlenmiştir [16,91,92,93].

Şekil hatırlama etkisi, kristalografik olarak tersinir dönüşüm ve difüzyon özelliği gösteren bazı alaşımlarda gözlenmektedir. Şekil hatırlamalı alaşımların şekil hatırlama davranışlarında yapı kararlı olmalıdır. Bazı şekil hatırlamalı alaşımlarda üretim esnasında ana fazdan martenzite dönüşüm hızlı yapılmalıdır ki, ara fazların oluşumu önlenerek yapının kararlılığı sağlansın. Ayrıca yapının kararlılığını bozacak

#### **4. ŞEKİL HATIRLAMA ÖZELLİĞİ ve ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR** **Tuğba YILDIZ SAYGILI**

çalışma alanlarından kaçınılmalıdır. Şekil hatırlamalı alaşımlara örnek olarak; Cu bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar, demir bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar, Ni-Ti alaşımları, şekil hatırlamalı polimerler, şekil hatırlamalı seramikler verilebilir. Bu alaşımlar içinde en önemlileri iyi biyo-uyumlulukları, korozyon ve mekanik özelliklerinden dolayı Ni-Ti alaşımlarıdır. Araştırmalarda şimdiye kadar birçok şekil hatırlamalı alaşım bulunmuştur. Bulunan bu şekil hatırlamalı alaşımlar ve martensit dönüşüm sıcaklıkları Çizelge 4.1’de gösterilmektedir [8,14].

Çizelge 4.1 Şimdiye kadar bulunan şekil hatırlamalı alaşımlar [8,17]

<b>ALAŞIM</b>	<b>KİMYASAL BİLEŞİM</b>	<b>DÖNÜŞÜM SICAKLIK ARALIĞI (°C)</b>	<b>YAKLAŞIK DÖNÜŞÜM HİSTERİZİSİ (°C)</b>
Ag-Cd	44-49 %Cd	-190~50	15
Au-Cd	46.5-50 %Cd	30~100	15
Cu-Al-Ni	14-14.5 %Al	-140~100	35
	3-4.5 %Ni		
Cu-Sn	yaklaşık 15 %Sn	-120~30	-
Cu-Zn	38.5-41.5 %Zn	-180~-10	10
Cu-Zn-X(X= Si,Sn,Al)	az %X	-180~200	10
In-Ti	18-23 %Ti	60~100	4
Ni-Al	36-38 %Al	-180~100	10
Ni-Ti	49-51 %Ni	-50~110	30
Fe-Pt	yaklaşık 25 %Pt	yak.-130	4
Mn-Cu	5-35 %Cu	-250~180	25
Fe-Mn-Si	32 %Mn, 6 %Si	-200~150	100

Şekil hatırlama etkisi gösteren alaşımların bir kısmı gösterdikleri hatırlama türüne göre Çizelge 4.2’de verilmiştir [23].

## 4. ŞEKİL HATIRLAMA ÖZELLİĞİ ve ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR Tuğba YILDIZ SAYGILI

Çizelge 4.2 Şekil hatırlama etkisi gösteren alaşımlar [8]

<u>Termoelastik</u>	<u>Şekil Bellek Etkisi</u>	
Fe-Pt	In-Cd	Au-Cd
Cu-Al-Ni	Ti-Nb	In-Tl
Cu-Zn	Ni-Al	Fe-Pt
Cu-Zn-X (X = Ni, Ag, Au, Cd, In, Ga, Si, Sn, Sb.)	304	Au-Cu-Zn
Ag-Cd	Cu-Zn	Cu-Zn-Si
Ti-Ni	Ag-Cd	Cu-Zn-Sn
Au-Cu-Zn	Fe-Ni	Cu-Sn
Ni-Al	Ni-Ti	Fe-Mn-C
	Cu-Al	Cu-Zn-Al
	Ti-Ni	Cu-Zn-Ga
	Cu-Al-Ni	Cu-Au-Zn

<u>Pseudoelastik (Süperelastik)</u>		<u>İki Yönlü Şekil Bellek Etkisi</u>
Cu-Zn	Fe <sub>3</sub> Be	In-Tl
Cu-Zn-X	Fe <sub>3</sub> Pt	Ti-Ni
Cu-Al-Ni	In-Tl	Cu-Al
Cu-Al-Mn	Ni-Ti	Fe-Mn-C
Ag-Cd	Ti-Ni	Cu-Zn
Au-Cd	Au-Cu-Zn	Ni-Al
Cu-Au-Zn	Cu-Sn	Cu-Al-Ni
		Cu-Zn-Al

ŞHA'lar mükemmel yorulma özelliğine de sahiptirler. Örneğin; şekil hatırlamalı alaşımlar klasik alaşımlardan 10 kat daha fazla periyodik şekil değişikliğine maruz kalabilir. Bununla beraber, eğer ölçü aleti gibi bir parça aşırı yüklenirse veya uzun periyotlar için alaşımın çalışma alanının dışındaki sıcaklıklara maruz kalırsa, metal termal veya mekanik yorulma tarafından hasara uğrayabilir veya şekil hatırlama etkisi zayıflayabilir [23].

### **4.8. Şekil Hatırlama Etkisinin Belirlenmesi**

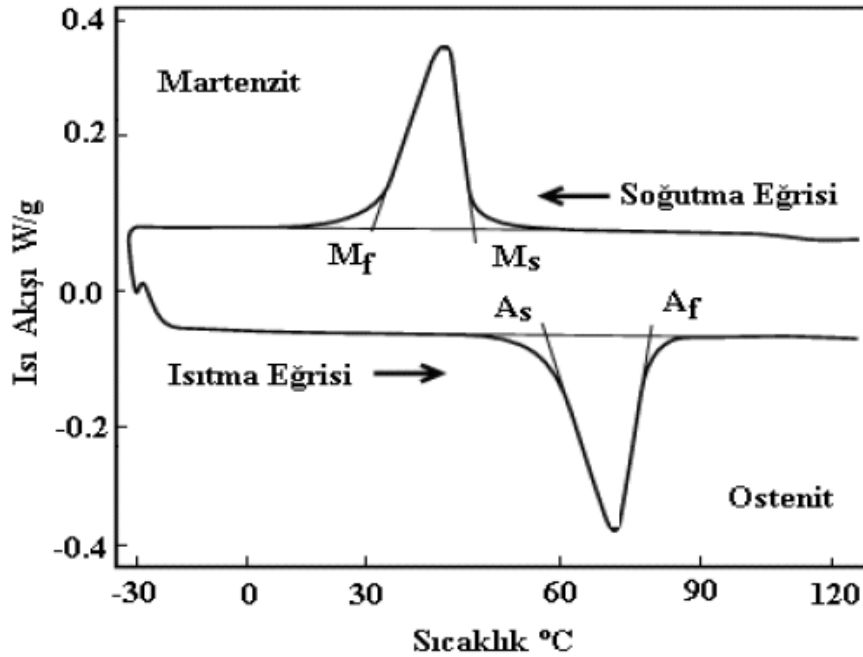
Şekil hatırlamalı alaşımların, şekil hatırlama etkisini belirlemede kullanılan yöntemler aşağıda kısaca verilmiştir.

#### **4.8.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Ölçümü**

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), şekil hatırlamalı alaşımların faz dönüşüm sıcaklığını belirlemede en çok kullanılan cihazdır [91,92].

En çok kullanılan ve en önemli şekil hatırlamalı alaşım karakterizasyon yöntemi DSC ile malzemelerden alınan çok küçük numunelerin ısıtılması ve soğutulması yolu ile absorbe ettiği veya verdiği ısının ölçülmesi ile dönüşüm sıcaklık alanları bulunur. Kullanılan malzemeler çok küçük miktarda (miligram bazında) kullanılır ve numuneler herhangi bir gerilme altında olmadığından ölçüm sonuçları malzemenin gerilmesiz durumdaki dönüşüm sıcaklıklarını verir. Dönüşüm nedeniyle numunenin absorbe ettiği veya verdiği enerjiler endotermik ve ekzotermik pikler olarak hem soğutma hem de ısıtma esnasında ölçülebilir. Piklerin başlangıç ve bitiş noktaları numunenin faz dönüşüm sıcaklıklarını verir [92].

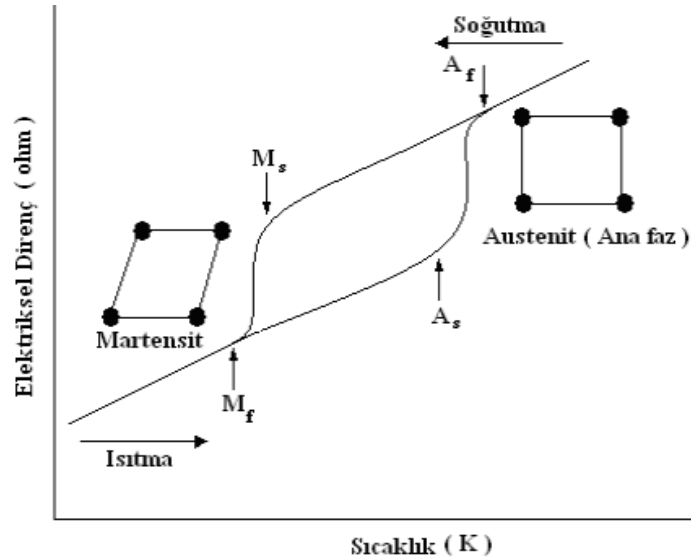
Şekil 4.12’ de DSC ile elde edilmiş karakteristik bir DSC taraması görülmektedir. Altta tarama çizgisi soğutma sırasındaki, üstteki tarama çizgisi ısıtma sırasında oluşan pikleri göstermektedir. Dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi taban çizgisi ile en büyük gradyandan uzatılan doğrunun kesiştiği noktalar birleştirilerek yapılır.  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  ve  $A_f$  sıcaklıkları sırasıyla soğutma ve ısıtma sırasında oluşan martensit ve austenit dönüşüm başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını göstermektedir [14].



Şekil 4.12 DSC analizinden elde edilen grafik [14]

#### 4.8.2. Elektriksel Direnç Ölçümü

Bilindiği gibi metalik malzemelerde içyapı değişikçe (alaşımlandırma, soğuk işlem, faz dönüşümü vb.) malzemenin genellikle ısı ve elektriksel iletkenliği değişir. Bu ölçüm yöntemi de numunenin ısıtılıp soğutulması sırasında elektriksel direncin ölçümü esasına dayanır. Şekil hatırlamalı alaşımlarda meydana gelen, austenit → martensit veya martensit → austenit dönüşüm sıcaklıklarında faz dönüşümü nedeniyle malzemenin elektriksel direnci değişir (Şekil 4.13) ve ölçümlerde elektriksel direnç bu dönüşüm sıcaklıklarında pikler gösterir [91].



Şekil 4.13 Şekil hatırlamalı alaşımların elektriksel direncinin sıcaklıkla değişimi [91]

#### 4.8.3. Sabit Yük Altında Isıtıp Soğutma

En çok kullanılan malzemenin mekanik karakterizasyon metotlarında biride malzemeye sabit bir yük altında dönüşüm sıcaklıklarını kapsayacak bir alanda ısıtmak ve soğutmak ile malzemedeki her iki yönde oluşan gerilmelerin kaydedilmesidir. Bu deneyde elde edilen  $M_s$  ve  $A_f$  gibi noktalara bakıldığında, bu değerlerin DSC taraması ile elde edilen değerlerden biraz daha yüksek olduğu görülür. Bunun nedeni, DSC taraması, gerilme uygulanmamış numunelerle yapılır, böylece gerilme altında martensit oluşmamış olur, bilindiği üzere gerilme uygulanması ile dönüşüm sıcaklığı

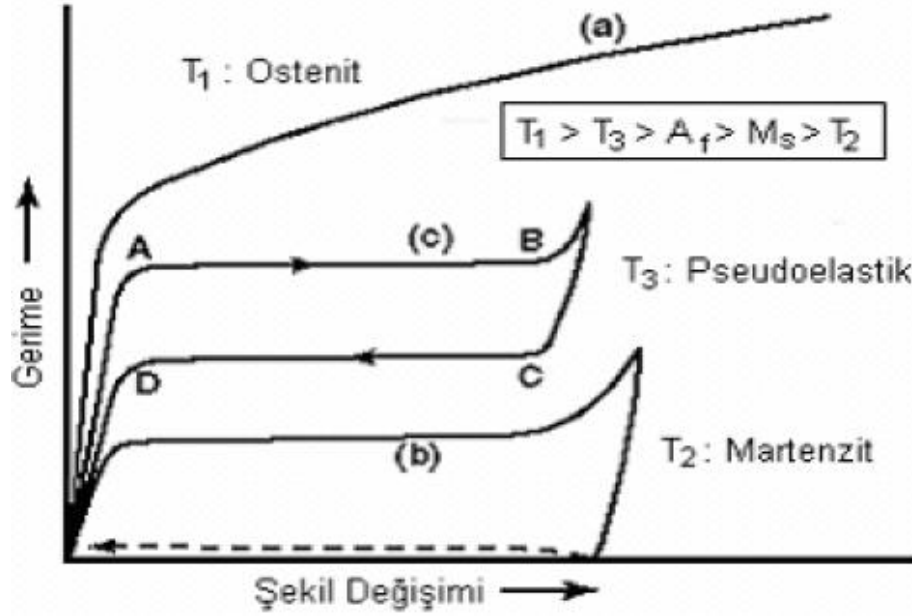
artmaktadır [23]. Ana fazın plastik deformasyonu martensit oluşumuna etki eder. Gerilmeler arttığı için martensitin çekirdeklenmesi kolaylaşır. Bunun sonucu olarak plastik deformasyona uğrayan şekil hatırlamalı alaşımlarda  $M_s$  yükselir [92]. Bu deney, şekil belleği kullanarak mekanik çalışan cihaz yapımında tasarım aşamasında faydalı olabilecek kriterlerin belirlenmesini sağlar. Bu deneyin dezavantajı ise numunelerin yapımı zordur ve sonuçlar deney şartlarına oldukça duyarlıdır [23].

#### **4.8.4. Termal Çevrim Sayısı**

Çevrim sayısının bilinmesi kullanım alanına uygun şekil hatırlamalı alaşımın seçilmesinde önemli bir kriterdir. Termal çevrim sayısı malzemeye uygulanan yük ve yük kaldırıldıktan sonra ısıtma ile şekil hatırlamalı malzemenin eski haline gelme sayısıdır. Çevrim sayısı, uygulanan yük ve maksimum şekil değişimi miktarları ile doğrudan ilişkilidir. Şekil hatırlamalı alaşımlar mükemmel yorulma özelliğine sahiptirler. Klasik alaşımlarla kıyaslandığında 10 kat daha fazla şekil değişimine maruz kalırlar. Bununla birlikte, eğer ölçü aleti gibi bir parça aşırı yüklenirse ve uzun periyotlar için alaşımın çalışma alanının dışındaki sıcaklıklara maruz kalırsa, metal termal veya mekanik yorulma ile hasara uğrayabilir veya şekil hatırlama etkisi zayıflayabilir [91,92].

#### **4.8.5. Basınç Etkisiyle Birim Şekil Değiştirme**

Diğer bir karakterizasyon yöntemi ise, malzemeye çekme deneyi uygulamak suretiyle gerilme uzama özelliklerinin ve termal çevrim sayısını belirlenmesidir [14].



Şekil 4.14 Çekme deneyi testi [14]

Bu şekil, alaşıma ait dönüşüm sıcaklık aralığında, dönüşüm sıcaklığının altında ve üzerinde NiTi alaşımlı numuneye çekme testi uygulanması sonucunda oluşturulmuştur. Bilindiği gibi martensit, oldukça düşük bir gerilme değerinde dahi birkaç yüzde gerinim üretecek şekilde kolaylıkla deforme edilebilmektedir. Oysa yüksek sıcaklık fazı olan austenit fazı daha fazla akma dayanımına sahip olduğundan kolaylıkla deforme edilemez özellik gösterir. Şekilde martensit eğrisi üzerindeki kesikli çizgi gerilmenin ortadan kalkmasından sonra ısıtma durumunu işaret etmektedir. Numunenin malzeme yapısı austenite dönüştüğünde şekil değişiminin olmadan önceki şeklini hatırlaması ile orijinal boyutları korunur [92].

**5. NİTİNOL ALAŞIMI**

Nikel-Titanyum (Ni-Ti) alaşımında şekil hatırlama etkisinin keşfi 1962'de W.J.Buehler ve meslektaşları tarafından A.B.D. Deniz Savaş Araçları Laboratuvarında olmuştur. Bu alaşım ticari ismiyle NİTİNOL olarak adlandırılmaktadır. Bu alaşım, eşit sayıda atoma sahip metaller arası Ni-Ti bileşiklerinden oluştuğu için alaşım bileşenlerinden NİTİ'yi alaşımın bulunduğu laboratuvarın (Naval Ordnance Laboratory) baş harflerini temsil eden NOL kısaltmasını alarak NİTİNOL olarak adlandırılmıştır [14,15].

Nikel esaslı alaşımlar bakır esaslı alaşımlara nazaran daha yüksek oranda şekil hatırlama ve süperelastik özellik göstermektedirler. Bu yüzden nikel-titanyum şekil hatırlamalı alaşımlar dünyada en fazla ticari ilgi uyandıran şekil hatırlamalı alaşımlar olmuştur. Bu alaşımlar çok büyük şekil hatırlama gerinimine (bakırdaki %4-5'lik değere karşın %8'lik bir değere) sahip, termal kararlılıkları yüksek alaşımlardır. Bu alaşımlarla ilgili yapılan literatür araştırmalarında, başta A.B.D. Japonya ve Çin olmak üzere pek çok ülkede üretim ve endüstriyel kullanım alanlarında çok fazla çalışmanın olduğuna rastlanmıştır [16,28].

Nikelin birçok metal içindeki çözünürlüğü fazla olduğundan çok çeşitli ticari alaşımlar elde edilebilir. Periyodik cetvelin 8. Grubunda yer alan nikelin büyük bir çoğunluğu alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Isıl direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanımının iyi olması sebebiyle çok tercih edilmektedir. Nikel aynı zamanda tane küçültme etkisine sahiptir. Malzemenin mukavemetini ve tokluğunu artırır [19].

Periyodik cetvelde 4B grubunda bulunan titanyum, 1930'dan beri biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Çizelge.5.'de görüldüğü gibi titanyum, paslanmaz çelik ve CoCrMo alaşımına göre daha hafiftir. Titanyumun, biyomalzeme uygulamaları için mekanik ve kimyasal özellikleri yanı sıra, hafif oluşu da önemli özelliklerden biridir [20].



Çizelge.5.1 Bazı metalik implantların özgül ağırlıkları [20]

Alaşım	Özgül Ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )
Ni	8,9
Ti	4,5
316 paslanmaz çelik	7,9
CoCrMo	8,3
CoNiCrMo	9,2
NiTi	6,7

Titanyumun, hafif olması, kimyasallar ve asitlerden etkilenmemesi, iyi korozyon direncinin olması, inert özellikte olması, mekanik özelliklerinin iyi oluşu, rahatlıkla küçük boyutlu numunelerin üretilebilmesi, elastiklik modülünün kemiğinkine çok yakın olması, dokuda alerjik reaksiyon oluşturmaması, renk değiştirmemesi, tuzlu sudan etkilenmemesi, gibi özellikleri, titanyumun ortopedik uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır [20-22]. Titanyum işleme teknolojisi yüksek ve pahalı olsa da, bu üstün özelliklerinden dolayı; havacılık, uzay, uçak, tıp (kalça ve diz implantları, kalp valfi, diş dolgu maddesi v.s.), el aletleri ve hatta golf sopasına kadar pek çok kullanım alanına sahiptir [20,21,103].

Yeryüzünde alüminyum, demir ve magnezyumun ardından en çok rezerve sahip dördüncü elementtir. Titanyum reaktif bir metaldir ve saf olarak elde edilmesi zordur [22].

İki elementin eşit veya neredeyse eşit atomik oranda olduğu ikili alaşım sistemi olan NiTi alaşımları intermetalik bileşiklerdir [14,15,23]. İntermetalik bileşikler, iki veya daha fazla metalin birbiriyle karıştırılıp farklı kombinasyonlarda şekillendiği, belirli bir oranda katı fazda oluşumu gerçekleştiren ve başlangıç elementlerinden farklı özellik gösteren bileşimlere denir [15]. İntermetalik bir bileşik sıra dışıdır. Birçok metalik alaşımda olduğu gibi aşırı nikel veya titanyum geniş bir çözünebilirlik alanına sahiptir ve birçok sıradan alaşıma göre daha iyi plastik şekillendirilebilme özelliği gösterirler. Bu aşırı çözebilme yeteneği sayesinde alaşım sisteminin hem dönüşüm özelliklerini hem de mekanik özelliklerini istenilen şekilde değiştirmek için diğer elementler katılabilir. Yaklaşık %1 oranında nikel ilavesi bile alaşım sisteminin

özelliklerini etkiler. Bünyedeki bu fazla nikel, dönüşüm sıcaklığını önemli ölçüde düşürür. Eş atomlu kompozisyona sahip NiTi alaşımı için  $A_f$  yaklaşık  $100\text{ }^\circ\text{C}$  de maksimum değeri verirken nikel oranındaki %1'lik artış sistemin  $A_f$  sıcaklığını  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gibi bir değere düşürür. Tek yönlü ŞHE'nin yanı sıra super-elastisite bu alaşımın en iyi bilinen özellikleridir. Korozyon direnci açısından ve biyolojik olarak insan bünyesine uyumlu olması, biyomedikal uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamıştır. Bu alaşımların üretimleri oldukça pahalıdır [14,23,28].

Çizelge.5.2 Nitinol'un özellikleri

<b>Karışım Oranı</b>	49/51 Ni
<b>Ergime Derecesi</b>	1310 °C (2370 °F)
<b>Yoğunluğu</b>	6,45 g/cu.cm
<b>Özdirenci</b>	100 micro- ohm.cm (östenit) 70 micro-ohm.cm(martenzit)
<b>Dönüşüm Sıcaklığı</b>	-200 °C ile 110 °C arası
<b>Korozyon Dayanımı</b>	Çok Yüksek

Bazı Ni-Ti esaslı ŞHA'ların dönüşüm sıcaklıkları Çizelge 5.3'de gösterilmiştir [13].

Çizelge 5.3 Bazı NiTi esaslı şekil hatırlamalı alaşımlara ait dönüşüm sıcaklıkları [13]

Nominal Bileşim	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)
54.5 Ni – 45.5 Ti	57	5	63	166
54.8 Ni – 45.2 Ti	20	-20	39	77
55.5 Ni – 44.5 Ti	-30	-53	-12	0
51.4 Ni – 44.8 Ti – 3.6 Cu	0	-50	-10	30
49 Ni - 44 Ti – 5 Cu – 2 Fe	-106	-58	-31	75

NiTi alaşımlarının dönüşüm davranışları ve mekanik özellikleri soğuk deformasyon, ısı çevrim, Ni bakımından zengin fazın yaşlandırılması ve üçüncü bir elementin eklenmesi gibi termomekanik işlemler sayesinde değiştirilebilir [104].

Isıl işlem gibi diğer faktörler de mekanik özellikler üzerinde rol oynar. Martensit ve austenit NiTi alaşımının önemli bazı özellikleri aşağıda verilmiştir. NiTi alaşımının düşük elastik modülü (diğer implant materyallere göre kemiğinkine daha yakındır) özel uygulamalarda yarar sağlayabilir. NiTi alaşımı onun martensitik dönüşümü ile ilgili olan yegâne yüksek dayanıklılık ve haddeme özelliğine sahiptir. Aynı zamanda yüksek korozyon direncine sahiptir. NiTi manyetik özelliği olmayan (non-magnetic) bir alaşımdır. Elektriksel direnci ve akustik yalıtımı sıcaklığın değişmesi ile değişir. Çizelge 5.4’de NiTi alaşımının diğer bazı özellikleri verilmiştir [26].

Çizelge 5.4 NiTi alaşımlarının genel özelliklerinde sayısal değerler [26]

<b>NiTi</b>				
			<b>Martensit</b>	<b>Austenit</b>
Erime sıcaklığı	1310 °C	Özdirenç	70 $\mu\Omega$ cm	100 $\mu\Omega$ cm
Yoğunluk	6.45 g/cm <sup>3</sup>	Termal iletkenlik	8.5 W/(cm °C)	18 W/(cm °C)
Korozyon direnci	Ti alaşımına benzer (çeliğe göre mükemmel)	Elastik modülü	21-69 GPa	70-110 GPa
Dönüşüm sıcaklığı	-200 ile 110 °C arası	Akma dayanımı	50-300 MPa	100-800 MPa
Şekil hatırlama gerilmesi	8.5 %	Kopma uzaması (%)	60 (%)	1-20 (%)
Magnetik özelliği	Yok	Maksimum çekme dayanımı	103-1100 MPa	800-1500 MPa
Biyouyumluluk	Var			

NiTi alaşımların tek yönlü şekil hatırlama ve çift yönlü şekil hatırlama özelliği gösterebilmesi, bakır esaslı şekil hatırlamalı alaşımlara nazaran yorulma ve korozyon dayanımlarının yüksek olması, elektrik dirençlerinin 80-100 $\mu$ . $\Omega$ .cm olması sebebiyle, alaşım üzerinden akım verilerek şekil hatırlama değişimi için gerekli sıcaklığa hızlı ulaşılabilmektedir. Bu sayede alaşımın kullanım alanı yaygınlaşmaktadır. Nikel ve

bakır esaslı şekil hatırlamalı alaşımların karşılaştırılması Çizelge 5.5’de verilmiştir [16,18].

Çizelge 5.5 NiTi ve bakır esaslı şekil hatırlamalı alaşımların karşılaştırılması [18]

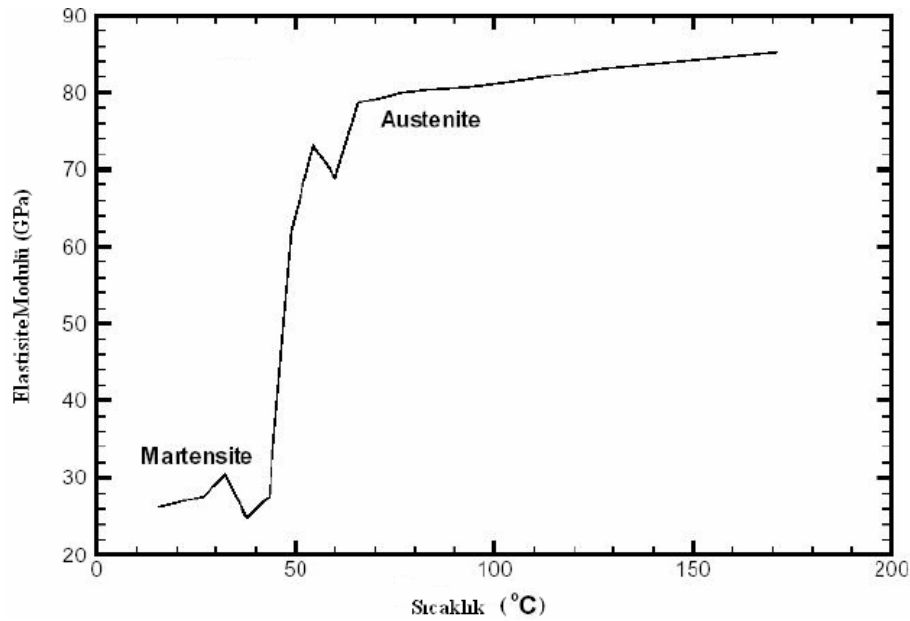
Özellik	NiTi	CuZnAl	CuAlNi
Dönüşüm Sıcaklık Aralığı (°C)	-50 ile +100 arası	-200 ile +100 arası	-150 ile +200 arası
Histerisis	30	15	20
Maksimum Şekil Hafızalı Uzama(%)	8	4	6
Yorulma Dayanımı (N/mm <sup>2</sup> )	800-1000	400-700	700-800
Yorulma Sınırında Uygulanabilir Gerilme (N/mm <sup>2</sup> )	150	75	100
Yorulma Ömrü	>100000	10000	5000
Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	6,45	7,9	7,15
Elektrik Direnci (μ.Ω.cm)	70-100	7-12	10-14
Elastisite Modülü (Gpa)	30-80	70-100	80-100
Korozyon Direnci	Çok Yüksek	Düşük	Yüksek

NiTi esaslı şekil hatırlamalı alaşımların, şekil hatırlama özelliği ve süperelastik özelliğinin sayesinde sağladığı avantajlar birçok alanda kullanımı bulunan 300 serisi paslanmaz çeliklerin yerini almasında etkili olmuştur. 300 serisi paslanmaz çelikler özellikle ortodontik uygulamalarda diş telleri olarak kullanılmakta iken günümüzde tamamen nikel-titanyum şekil hatırlamalı alaşımlar kullanılmaktadır. Çizelge 5.6’da NiTi ve 300 serisi paslanmaz çeliklerin karşılaştırılması verilmiştir [15,18].

Çizelge 5.6 NiTi ve 300 serisi paslanmaz çeliklerin karşılaştırılması [18]

Özellik	NiTi	Paslanmaz Çelik
Geri dönüşümlü uzama	%8	%0,8
Çekme Dayanımı	Martenzit 103-1100 MPa Östenit 800-1500 MPa	yaklaşık 760 MPa
Elastisite Modülü	Martenzit 28-41GPa Östenit 83 GPa	Yaklaşık 193 GPa
Yoğunluk	6,45 g/cm <sup>3</sup>	8,03 g/cm <sup>3</sup>
Özdirenci	Martenzit 80 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ Östenit 100 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	72 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
Isıl Genleşme Katsayısı	Martenzit $6.6 \times 10 / ^\circ\text{C}$ Östenit $11 \times 10 / ^\circ\text{C}$	$17.3 \times 10 / ^\circ\text{C}$

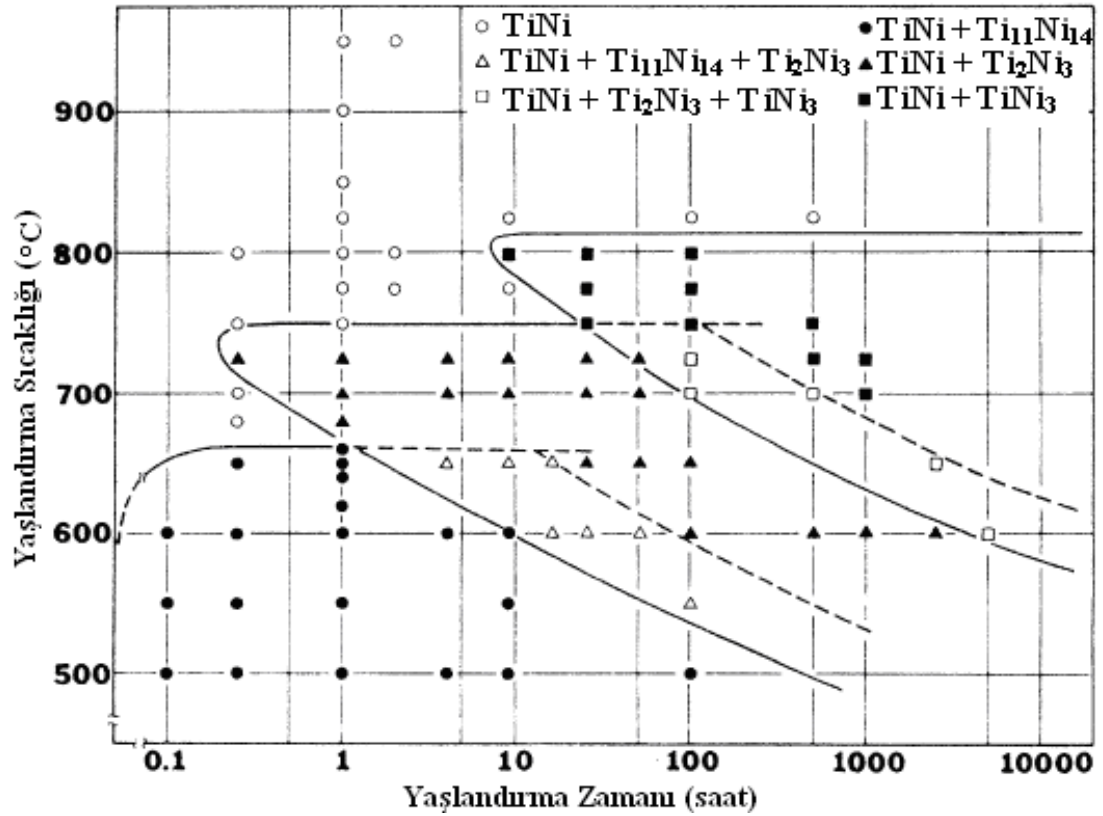
Nikel-Titanyum alaşımların elastik uzama miktarları 300 serisi paslanmaz çelikten yaklaşık 10 kat daha fazladır. Çizelgedende de görüldüğü gibi, Ni-Ti alaşımların yoğunluğu 6.45 g/cm<sup>3</sup> iken paslanmaz çeliğin yoğunluğu 8.03 g/cm<sup>3</sup> tür. Bunun yanı sıra alaşımın austenit fazda iken elastisite modülü, martensit fazdaki elastisite modülünden 3-4 kat daha büyük olabilmektedir. Şekil 5.1’de de nikel-titanyum alaşımına ait grafikte martensit sıcaklıkta ve austenit sıcaklıktaki elastisite modülünün değişimi gösterilmektedir [16,18].



Şekil 5.1 Alaşımın elastisite modülü-sıcaklık diyagramı [16]

### 5.1. Nikel-Titanyum Faz Diyagramı

NiTi alaşımlarının faz diyagramını bilmek, bu alaşımlara uygulanacak ısıl işlemlerin belirlenmesi ve şekil hatırlama özelliği ile süperelastik özelliğin geliştirilebilmesi açısından önemlidir [18,26].

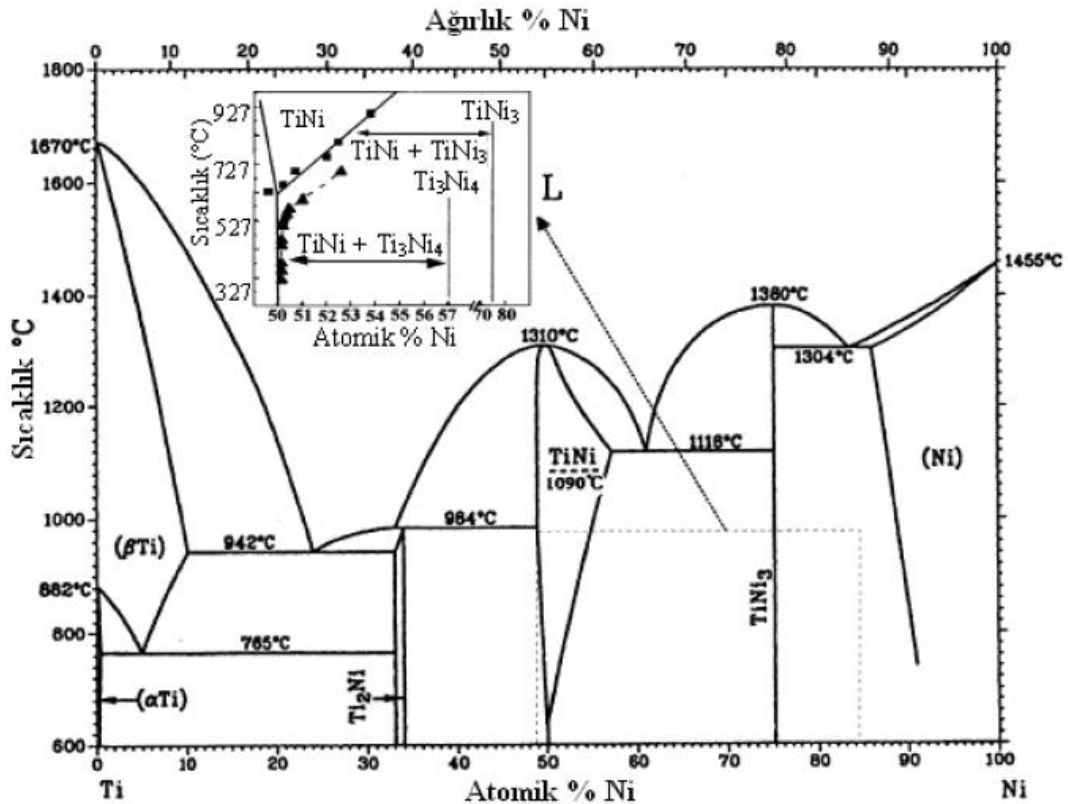


Şekil 5.2 Ti-52Ni alaşımı için yaşlandırma davranışını tanımlayan TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) diyagramı [105].

Nishida ve arkadaşlarının yaptıkları elektron mikroskopu ve EDX (enerji dispersive X-ışın spektroskopisi) çalışmaları ile üç faz ( $Ti_3Ni_4$ ,  $Ti_2Ni_3$  ve  $TiNi_3$ ) tespit edilmiş ve her kompozisyon yaşlandırma sıcaklığı ve zamana bağlı olarak EDX ile belirlenmiştir. Düşük yaşlandırma sıcaklığı ve kısa yaşlandırma sürelerinde  $Ti_3Ni_4$  görülürken yüksek yaşlandırma sıcaklığında ve uzun yaşlandırma süresinde ise  $TiNi_3$  fazı görülmüştür. İki sıcaklık ve zaman arasında yapılan yaşlandırma sonucunda ise  $Ti_2Ni_3$  fazı görülmüştür. Bunun yanı sıra önceden var olan  $Ti_3Ni_4$  fazının uzun süre

yaşlandırmayla matris içerisinde absorbe edildiği ve  $Ti_2Ni_3$  fazının miktar ve boyutunun arttığı belirlenmiş. Aynı şekilde, önceden var olan  $Ti_2Ni_3$  fazının uzun süre yaşlandırmayla matris içerisinde absorbe edildiği ve  $TiNi_3$  fazının sayısının ve miktarının arttığı görülmüş. Hem  $Ti_3Ni_4$  hem de  $Ti_2Ni_3$  fazlarının ara fazlar olduğu, yaşlandırma sıcaklığı ve süresinin artması ile  $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$  sırası ile difüzyonlu dönüşümlerin olduğu  $TiNi_3$  denge fazı olduğu belirtilmiş. Bu dönüşümler Şekil 5.2’de verilen TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) diyagramı ile özetlenmiştir. [26,105]

NiTi alaşım sisteminin faz diyagramı.1941 yılından beri çok fazla NiTi faz diyagramı ortaya çıkmıştır. Bu belirsizliğin temel sebebi; titanyumun oksijen, azot, hidrojen ve karbona olan çok yüksek afinitesi ve ara sıcaklıklarda yapı içerisinde birkaç yarı fazın bulunmasıdır [15]. Otsuka ve Ren (2005), en güvenilir faz diyagramı olarak Şekil 5.3’de gösterilen Ni-Ti faz diyagramını vermişlerdir [26].

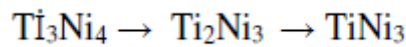


Şekil 5.3 NiTi faz diyagramı [105]

Şekil 5.3' daki titanyum-nikel faz diyagramı incelendiğinde atomik oranın % 50 nikel bölgesinde titanyum ve nikel atomlarından meydana gelen intermetalik NiTi fazının oluştuğu görülür [94]. Saf titanyumun ergime derecesi 1670 °C, saf nikelin ergime derecesi de 1455 °C'dir. Fakat buna karşılık eşatomik NiTi fazının ergime sıcaklığı 1310 °C dir. NiTi intermetalik yapısı 630 °C' den itibaren NiTi ara fazı oluşturur [16]. Bu faz içinde Ni elementinin çözünürlüğü yaklaşık 700 °C' den başlayarak artar ve 1183 °C'de en yüksek değerine ulaşır. Nitinol olarak bilinen şekil hatırlamalı alaşımın yapısında bu intermetalik faz bulunmaktadır [94].

Bu faz diyagramında 630 °C de ötektoid bir dönüşüm gözlenmektedir. 1090 °C'de ise B2'den bcc'ye düzenli düzensiz dönüşüm gerçekleşmektedir [26].

800 °C ile 900 °C arasında çözeltiye alınan alaşım, daha sonra, 550 °C altında yaşlandırma işlemine tabi tutulduğunda elde edilen matrisin içerisinde yoğun olarak dağılmış ince noktalar halinde görülen Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> çökeltileri görülür. Bu Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> çökeltileri alaşımın çift yönlü şekil hatırlama özelliği göstermesinde önemli rol oynar [16]. NiTi ikili faz diyagramında ilave kararlı fazlar da (NiTi<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti) gösterilmektedir. Bu ilave fazlar Şekil Hatırlama davranışı göstermez. Fakat bu fazların oluşması sonucu NiTi matrisinin bileşimi değişir. Dolayısıyla, dönüşüm sıcaklığı da değişmiş olur. Düşük sıcaklıkta Ni'in çözünürlüğü azaldığı için, matriste ince ince dağılmış yarı kararlı Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> fazı çökeltme imkânı bulur. 300-600 °C'de tavlandığında bu faz irileşir ve son olarak kararlı Ni<sub>3</sub>Ti fazına dönüşümü gerçekleşir. Özellikle ince dağılmış Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> çökeltileri austenit-martensit dönüşümü üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir [26,104].



Faz diyagramında, nikel-titanyum ara fazındaki titanyumca zengin bölgesi olan ve atomca % 49.5-% 50 nikel oranına sahip bölgede çözünürlük yaklaşık aynı oranda dikey olarak takip ettiği için dolaylı matris içerisinde Ti<sub>2</sub>Ni çökeltilerinin oluşumu oldukça düşüktür [16]. Nikel-titanyum faz diyagramının atomca % 50 - % 75 nikel oranına sahip olan bölge üzerinde yapılan en son deneysel çalışmalar ısı işlemler sürecinde yapıda matris ile uyumlu ince Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> çökeltilerinin oluştuğunu göstermiştir [94].

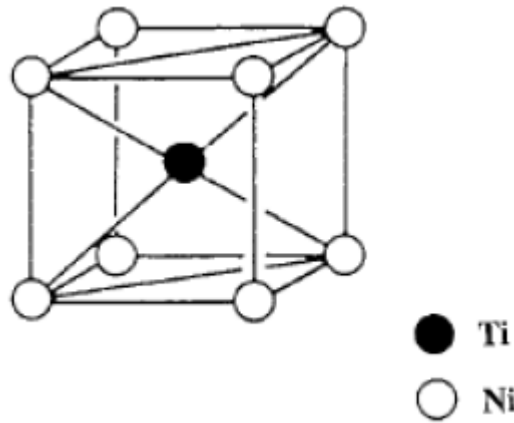


NiTi ikili sisteminde dönüşüm sıcaklıkları Ti/Ni oranına bağlıdır ve %0,1 Nikel atom oranı artışı ile yaklaşık 10 °C'lik bir azalma gerçekleşir. Ayrıca sistemdeki O ve N gibi safsızlıklar  $Ti_4Ni_2(O,N)_x$  gibi bileşikler oluşturarak matrisin Titanyumca fakirleşmesine ve sünekliğin azalmasına yol açarlar. NiTi sisteminde Cr, Mn, Fe, V ve Nb ile üçüncü bir alaşımlandırma martensit başlangıç sıcaklığını düşürmekteyken, Au, Pt, Pd, Hf ve Zr ile alaşımlandırma martensit başlangıç sıcaklığını arttırmaktadır. Bunlar aynı zamanda histerisizi de değiştirmektedir [15,106]

## 5.2. NiTi Alaşımlarının Kristal Yapısı

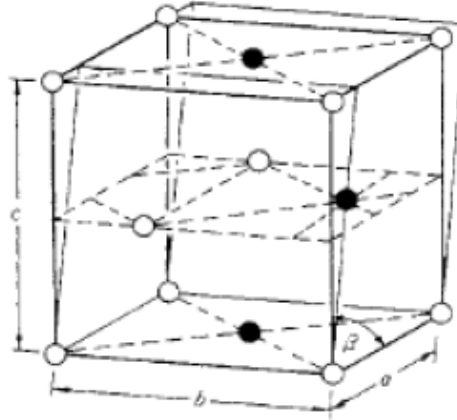
Nikel-titanyum alaşımın kafes yapısı austenit fazda (ana faz) iken kübik kafes yapısında, martensit fazda iken monoklinik kafes yapısındadır. Austenit fazın kafes parametresi;  $a_0=0.3015$  nm'dir [14]. Martensit fazın kafes parametreleri ise;  $a=0.2889$  nm,  $b=0.4120$  nm,  $c=0.4622$  nm ve  $\beta=96.8^\circ$ 'dir [16,18].

Martensitik dönüşüm sırasında; B2 yapısına sahip ana fazdan (B), B19' yapısına dönüşüm gerçekleşir. Burada yüksek sıcaklık fazı (austenit) Şekil 5.4'de görüldüğü gibi kristal yapıya sahiptir [15].



Şekil 5.4 NiTi sisteminde B2 fazının kristal yapısı [60]

Tek kristalli X ışını difraksiyon metodu ve bazı uygun analizlerle Şekil 5.5'de de görülen monoklinik yapı olarak tespit edilmiştir [15]

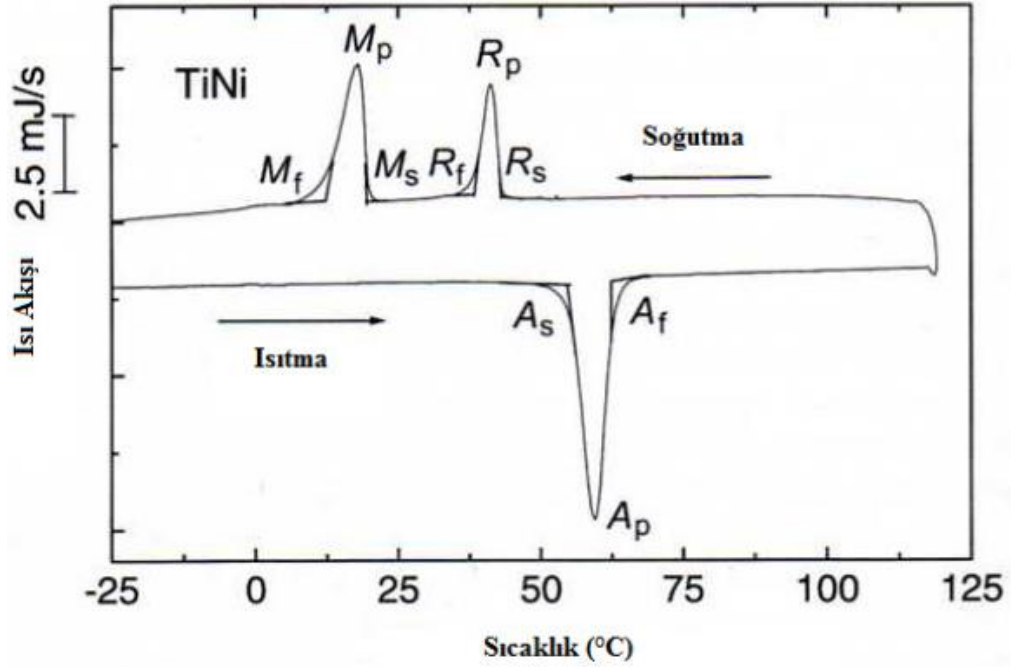


Şekil 5.5 NiTi sisteminde B19 düşük sıcaklık fazının kristal yapısı [60]

Martensitik faz dönüşümünde kübik kafes yapısından monoklinik kafes yapısına geçiş sırasında aşağıdaki şartların oluşması halinde R-faz olarak belirtilen rombohedral kafes yapısına sahip geçiş fazı görülür [16].

- Alaşım soğuk şekil verme sonrasında  $400\text{ }^{\circ}\text{C} - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  arasında tavlama işleminden geçirilirse,
- Alaşımındaki nikel oranının atomca %50.5 ve daha fazla olduğu bölgede  $900\text{ }^{\circ}\text{C} - 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  arasında çözeltiye alma işlemini takiben  $400\text{ }^{\circ}\text{C} - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  arasında yaşlandırma ısıl işlemi yapılırsa,
- Döküm esnasında alaşıma martensitik dönüşüm sıcaklığını azaltacak üçüncü elementler eklenirse.

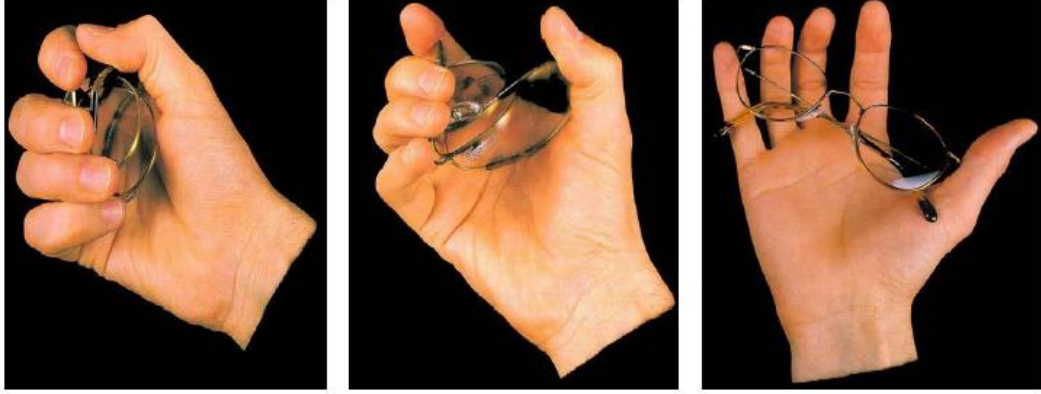
Şekil 5.6'deki grafikte R-fazı dönüşümü sergileyen bir NiTi alaşımının tipik DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) eğrileri gösterilmektedir. Bu alaşımın soğutulması  $M_s$  ve  $M_f$  sıcaklıkları arasında kesintiye uğratılıp devamında ısıtılırsa, ısıtma esnasında da R-fazı içeren iki aşamalı dönüşüm gözlemlenir [18].



Şekil 5.6 Eş atomlu NiTi alaşımına ait DSC grafiği; alaşım %20 soğuk deforme edilip 823K sıcaklıkta 10 dakika tavlannmıştır [18]

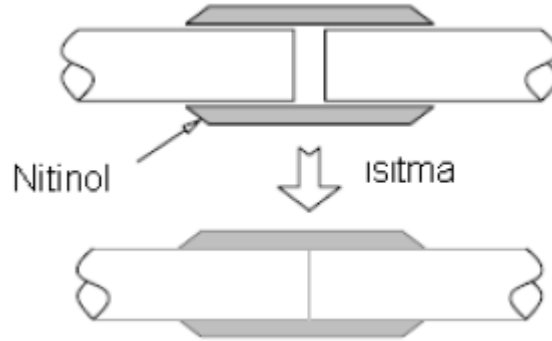
### 5.3. NiTi Şekil Hatırlamalı Alaşımların Uygulama Alanları

Nikel-titanyum şekil hatırlamalı alaşımlar yüksek biyoyumlulukları, iyi korozyon dirençleri, geniş akma dayanımı, eşsiz termomekanik özellikleri ve şekil hatırlama özelliklerinden ötürü geniş uygulama alanları bulmuşlardır [18,107]. Bugüne kadar NiTi şekil hatırlamalı alaşımlarla ilgili olarak 15.000 üzerinde patent alınmıştır. Bu alınan patentler başta endüstri ve tıp olmak üzere çeşitli alanlarda bulunmaktadır [108]. Gözlük çerçevesi ve mobil telefon anteni uygulamaları en çok kullanılan Nitinol uygulamalarına örnek olarak gösterilebilir [18].



Resim 5.1 ŞHA'dan yapılmış gözlük çerçeveleri [14]

Aynı zamanda bağlantı elemanları olarak ta kullanılmaktadır. 1969 da F-14 jet uçaklarında hidrolik bağlama bileziği olarak kullanılmışlar ve bugüne kadar rapor edilen bir hata olmamıştır. Şekil 5.7.'de bağlantı şekli gösterilmiştir [16,18]. Bağlantı elemanlarından NİTİNOL perçin, kelepçe ve conta gibi elemanlar yapılmaktadır [18].



Şekil 5.7 Şekil hatırlamalı birleştirme elemanı [109]

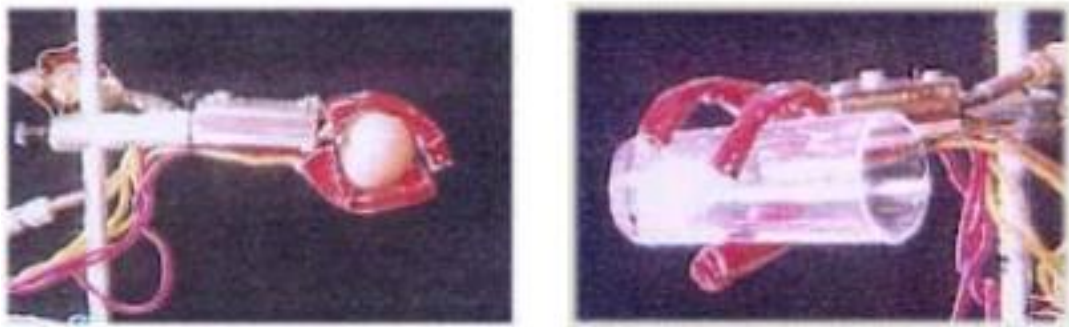
Mars'a gönderilen ilk robotta, güneş enerjisi panelini açabilmek için kullanılan menteşe sisteminde iki yönlü elektrik enerjisi ile hareket ettirilebilen Nitinol'den imal edilmiş menteşe kullanılmıştır [13].

Başka bir uygulama alanı ise Resim 5.2'de gösterildiği gibi ortam sıcaklığına göre otomatik olarak açılıp kapanabilen sera pencereleri ve fan kapaklarıdır [16].



Resim 5.2 Ortam sıcaklığına göre açılıp kapanan sera pencere sistemi [16]

Ni-Ti şekil hafızalı alaşımların uygulamalarına bir örnekte alaşımın robotik uygulamalarda kullanılması ile ilgilidir. Bu alanda ABD.'den ithal edilen NiTi ŞHA'lar kullanılarak prototipi geliştirilen ŞHA Robot El; şekil hatırlamalı alaşımların geleneksel hareketlendirici sistemleri yanında bir alternatif olarak kullanılabilceğini göstermektedir. Robot elin endüstriyel uygulamaları Resim 5.3'de gösterilmektedir (Dilibal ve vd 2003). ITUHand robot el prototipi ROB3i'de dünyada kullanımı hızla artmakta olan NiTi ŞHA kullanılmıştır. ITUHand robot el sisteminin en büyük avantajı sistemin basit ve ekonomik olmasıdır [60].



Resim 5.3 ŞHA robot el ve endüstriyel uygulamaları [60]

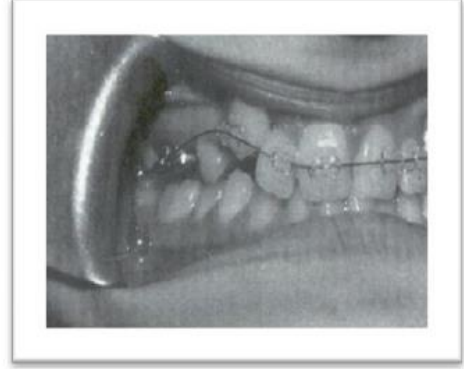
Şekil hatırlamalı malzemelerdeki son gelişmeler ile tekstil malzemelerinde de kullanılmışlardır. Kullanılan şekil hatırlamalı alaşım sayesinde, vücut sıcaklığı arttığında, gömleğin kolları kendi üzerine sarılarak kısalmır. Daha sonra sac kurutma

makinasıyla ısıtılınca orijinal şekline geri döner. Yine yapılan bir çalışmada şekil hatırlamalı alaşım yayları, iki yanmaz kumaş tabakası arasına yerleştirmiştir. Ortam sıcaklığında iken hafif ve ince olan giysi yüksek sıcaklıklarda, yeterli yalıtımı sağlamak için şekil hatırlama etkisi sayesinde kalınlaşmaktadır. Şekil hatırlamalı alaşım yaylar, bimetal cihazlardan oluşan mevcut itfaiyeci ceketleri ile karşılaştırıldığında, daha iyi performans gösterebilmektedir. Koruma süresinde, %30 oranında artış olduğu rapor edilmiştir [110].

NiTi alaşımı, iyi bir biyoyumluluğa, ısıtılınca şekil değiştirme yeteneğine ve eşsiz mekaniksel özelliklere sahip olmasından dolayı medikal uygulamalarda sıkça tercih edilen bir alaşımdır. Ayrıca bu alaşımlar iyi bir korozyon direncine sahip oldukları için kateter, stent, vena cana inferior filtresi ve ortodontik tellerde kullanılmaktadır [111].

Şekil hatırlamalı alaşımın ısı ile önceki şekline geri dönmesinden yararlanarak biyomedikal uygulamalarda damarlar içindeki kan pıhtılarını yakalayan bir filtre geliştirilmiştir. NiTi alaşımlı telden yapılmış çapa şeklindeki filtre damar içine sokulmadan önce düz bir tel haline getirilir. Damar içine yerleştirildikten sonra tel, vücut ısısı hareketine geçerek filtre fonksiyonu sağlayacak orijinal şekline döner ve toplardamarın içinde geçmekte olan pıhtıları tutar. Filtrenin çapları, malzeme martensit fazda iken genişletilir, montaj yapılır ve daha sonra ısıtılarak austenit faza getirilir. Böylece çap yeniden daralır eski boyutuna dönmeye çalışır ve sıkı bir şekilde metal tüpe monte edilir. Metal oluşan gerilme sayesinde kaynak işlemi ile elde edilen bir bağlantıya eşdeğer bir birleşme sağlanmış olur [38,112].

Resim 5.4’de görülen teller biyolojik uyum özelliğine sahip Ni-Ti alaşımından yapılmıştır. Burada alaşımın süper-elastiklik özelliğinden faydalanılır. Bu sayede gerdirilmiş teller hastanın dişlerini çok iyi kavrar ve böylece hastanın çok sık diş hekimine gitmesine gerek kalmaz [14].



Resim 5.4 Ortodontik gerdirme telleri [14]

NiTi alaşımlarının burada bahsedilmeyen daha birçok kullanım alanı ve uygulaması bulunmaktadır.

**6. KAYNAK ÖZETLERİ**

Shu-yong JIANG ve arkadaşları [113], “Çözündürme işleminin ve yaşlandırmanın NiTi şekil hafızalı alaşım üzerinde mikroyapı değişimi ve mekanik davranışları üzerine etkisi” adlı makalede, Ni<sub>50,9</sub>Ti<sub>49,1</sub> alaşımını Vakum indüksiyon eritme yöntemiyle üretmişlerdir ve çapı 4mm ve yüksekliği 6mm olan örnekleri talaşlı imalat olan elektroerezyon ile kesmişlerdir. Önce bu örnekler çözündürme işlemi için, 850 °C’de 2 saat bekletildikten sonra buzlu suyun içerisine atılarak ısıtma işlemi uygulanmıştır. Çözündürme işlemine tabi tutulan NiTi örnekleri 2 saat boyunca argon ortamında 300 °C, 450 °C ve 600 °C’de yaşlandırma işlemine tabi tutularak oda sıcaklığında soğutulmuşlardır. Burada çözündürme işleminin Ti<sub>2</sub>Ni fazının ortadan kaldırılmasına katkıda bulunduğunu gözlemişlerdir. Fakat TiC parçacıkları yüksek termal kararlılık nedeniyle kaybolmamışlardır. Çözündürme işleminin düzenli bölgelere sebep olduğu ve burada oluşan çökeltilerin dislokasyonu engellediğini tespit etmişlerdir. Bunun yanı sıra 600 °C’de tüm yaşlandırılan numunelerde oda sıcaklığında R ve B2 austenit fazının birlikte bulunduğunu ve martensit ikizlenmeleri gözlemlerken 300 °C ve 450 °C’de Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> çökeltileri içeren homojen faz oluşturduğu ve B2 matrisinde koharent arayüzey gözlemlenmiştir. 600 °C’de homojen olmayan yapı ile karşılaşmış B2 matrisinde koharent, yarı koharent ve koharent olmayan arayüzeyler olduğu saptanmıştır. 450 °C’de yapılan yaşlandırma işleminde NiTi’nin akma mukavemetinin en yüksek olduğu saptanmıştır.

Youjing Zhang ve arkadaşları [114], “Ti-Ni sisteminde oluşan laminant kompozitlerde tavlama süresinin mikroyapı ve gerilme özelliklerine etkisi” isimli makalede saf Ni ve Ti folyolarından kademeli basınç ile numune elde etmiş ve bu numunelere aynı basınçta tavlama işlemi yapmışlardır. Yapılan incelemede farklı tavlama sürelerinde (1, 6, 12, 18, 24, 36 saat) oluşturulan numunelerin mikroyapıları DSC ile incelenirken mekanik özellikleri çekme testi yapılarak tespit edilmiştir. Farklı tavlama sürelerinde farklı faz yapıları oluştuğu gözlenirken 12 saatlik tavlama sonrası yüksek oranda martensit fazına sahip NiTi oluştuğu ve 395 MPa akma dayanımı, 912 MPa çekme dayanımı, % 6.3 uzaman miktarıyla en iyi mekanik sonucu verdiğini gözlemişlerdir. 12 saatten sonra tavlama süresi arttıkça NiTi faz tabakasının azalıp



Ni<sub>3</sub>Ti tabakasının arttığı gözlemlenmiş buna bağlı olarak çekme testinde mekanik değerlerin düştüğü görülmüştür.

Dian-tao Zhang ve arkadaşları [115], “Eşit kanal açılı presleme ile üretilmiş Ti<sub>49,2</sub>Ni<sub>50,8</sub> alaşımında tavlama sıcaklığının martensitik dönüşüme etkisi” isimli makalede Ti<sub>49,2</sub>Ni<sub>50,8</sub> alaşımı 300 °C ile 600 °C arasında farklı sıcaklıklarda 30 dakika tavlama işlemine tabi tutularak suya atılmış sonrasında XRD analizi ile fazları incelenmiştir. Mikroyapı görüntüleri TEM ile incelenmiş, martensit dönüşümleri DSC ile ölçülmüştür. Tavllanmış NiTi alaşımı oda sıcaklığında B2 ana fazından Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O fazına ve B19’ martensit faz dönüşümü göstermiş. Soğuduktan sonra tüm numuneler B2 → R → B19 iki aşamalı dönüşüm gösterirken ısıtmada tavlama sıcaklığı 400 °C’den düşük olduğunda, numunelerin B19’ → R → B2 iki aşamalı ters dönüşüm gösterdiği tavlama sıcaklığı 500 °C’den yüksek olduğunda, numunelerin B19’ → B2 tek kademeli ters dönüşüm gösterdiklerini gözlemlenmişler. Ayrıca bu prosesle üretilmiş numunelerde B2-R dönüşümü geniş aralıklarla karakterize edildiği ve bunun muhtemelen proses sırasında ortaya çıkan dislokasyonlarla ilgili olduğu sonucuna varmışlar. Tavlama sıcaklığının 400 °C’den düşük olduğu durumda tavlama sıcaklığı arttıkça dönüşüm sıcaklıklarının arttığını, 500 °C’den yüksek olduğunda, martensitik dönüşüm sıcaklığı artar fakat B2-R dönüşüm sıcaklığı ve ters dönüşüm sıcaklığının tavlama sıcaklığı artmasıyla azaldığını gözlemlenmişler.

Mehmet Kaya ve arkadaşlarının [116], “Gözenekli NiTi şekil hatırlamalı alaşımın termomekanik çevrimsel kararlılığı” adlı makalesinde üretilen Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub> şekil hatırlamalı alaşımı 4x4x8 mm<sup>3</sup> ölçülerinde elektroerezyon ile keserek 1050 °C’de 1 saat ısıtma işlemine tabi tutarak homojen hale getirmişler. Daha sonrasında 800 °C’de 15 dakika yaşlandırılan Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub> 0.2 °C/dk soğutularak yaşlandırmanın geçiş entalpileri ve şekil hatırlama tepkisi üzerindeki etkisini araştırmışlar. NiTi alaşımında ısıtma işlemi veya yaşlandırmadan sonra yavaş soğutma yapılırsa faz dönüşüm entalpileri artmakta ve dolayısıyla şekil hatırlama özelliği de artmaktadır.

G.Fan ve arkadaşları [117], “Çok kristalli Ni bakımından zengin TiNi alaşımındaki Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> çökelme kinetiği ve anormal çok kademeli dönüşüm davranışı ile ilişkisi” adlı makalede farklı bileşimlerde 3 çeşit Nikelce zengin NiTi örnekleri (Ti–50.4Ni, Ti–51Ni, Ti–51.2Ni) üzerinde çalışma yapmışlar. Farklı örnekleri

1000 °C’de 1 saat bekletmiş ve suda soğutarak 400-500 °C arasında yaşlandırma işlemine tabi tutmuş ve farklı sürelerde soğutmuşlar. Bu çalışmada normalde martensitik dönüşümün yaşlandırılmış Ni bakımından zengin TiNi alaşımlarında iki aşamada (B2-R-B19a) oluşmasına rağmen farklı bileşim ve yaşlandırma süreleriyle üç aşamalı bir martensitik dönüşümde olabileceğini gözlemlemişler. Ni bakımından zengin çok kristallerin üç aşamalı dönüşüm sergilediğini ve yaşlanma süresinden bağımsız olduğunu, ara Ni bakımından zengin numuneler, kısa süre yaşlandıktan ve üç katlı dönüşüm sergilediğini fakat en yüksek Ni bakımından zengin numunelerin hepsi yaşlanma süresinden bağımsız olarak iki aşamalı dönüşüm gösterdiğini gözlemlemişler. Düşük Ni içeriğine sahip örneklerin (50.6 Ni) üç aşamalı bir dönüşüm sergilerken yüksek Ni içeriğine (51.5 Ni) sahip olanlar yine normal iki aşamalı dönüşümü sergilemiştir. 50.4 Ni oranına sahip düşük Ni içeren örnekler tüm çalışmalarda 3 aşamalı dönüşüm gösterirken, 51.2 Ni oranına sahip olan örneklerde yaşlandırma sonrasında iki aşamalı dönüşüm gösterdiklerini gözlemlemişler. Bu sonuçlar, farklı dönüşüm davranışlarının  $Ni_4Ti_3$  parçacıklarının tercihli tane sınırı çökeltmesi ile Ni'nin aşırı doygunluğu büyük olduğunda homojen çökeltme eğilimi arasındaki rekabetin bir sonucudur.

Jin-Feng Li ve arkadaşları [118], “Ni bakımından zengin TiNi alaşımının basma gerilmesi altında yaşlandırılmasının dönüşüm gerilmesi ve mikroyapı üzerine etkisi” isimli makalede yaşlandırma işlemini farklı gerilmeler altında ve gerilmesiz ortamda uygulamışlar. Ardından basma gerilmesi altında farklı sıcaklıklarda yaşlandırma sıcaklıkları uygulamışlar. İlk başta uygulanan ısıl işlem 800 °C -850 °C’de 2 saat bekletilerek soğuk suya atılarak yapıp ardından 400 °C -450 °C -500 °C’de yaşlandırma işlemine tabi tutulup hızlı soğutulmuşlardır. Bunun sonucunda basma kuvveti altında yapılan numunelerde farklı basınçlarda (15 MPa, 30MPa, 140Mpa) 55 °C -75 °C arasında belirgin bir kısalma davranışı görülürken bunun 75 °C’nin üstündeki sıcaklıklarda doğrusal pozitif bir termal genişleme davranışı sergilediğini gözlemlemişler. 140 MPa basma gerilmesi altında yapılan farklı sıcaklıklardaki yaşlandırmalarda (400°C -450°C -500°C) ise 400 °C de yapılan yaşlandırmada kısalabilme gücünün arttığını, 450 ve 500 °C’deki yaşlandırmalarda ise 10 saate kadar basma gerilmesinin arttığı sonrasında düşüş gerçekleştiğini gözlemlemişler. Bu

sıcaklıklarda yaşlanma süresi arttıkça  $Ni_4Ti_3$  çökeltilerinin aralığının genişlediğini ve gerilmenin azaldığını gözlemlemişler.

Chai-Hsin Kuang ve arkadaşlarının [119], “Yüksek sıcaklıkta yaşlandırılmış  $Ti_{48}Ni_{52}$  şekil hatırlamalı alaşımda çok kademeli martensitik dönüşüm” isimli makalesinde NiTi örneklerini 600 °C ve 550 °C’de yaşlandırma işlemine tabi tutup faz dönüşümlerini DSC, SEM ve XRD ile incelemişler. Bu inceleme sonucunda örneklerin dönüşüm davranışının üç ve iki periyota ayrılabilceğini göstermişler. 600 °C’de 3 periyotta gerçekleştiği gözlemlenirken 550 °C’de 2 periyotta gözlemlenmiştir. Bunun sebebi mikroyapı görüntüleri incelendiğinde  $Ni_4Ti_3$ ’lerin koharent arayüzü ve  $Ni_4Ti_3$  ve  $Ni_3Ti_2$  fazlarının yakınındaki matristeki Ni içeriğindeki farkın, dönüşümleri etkileyen önemli faktör olmasıdır sonucuna varmışlardır.

Genlian Fan ve arkadaşları [120], “Yaşlandırılmış Ni bakımından zengin Ti-Ni şekil hatırlamalı alaşımlardaki anormal çok kademeli martensitik dönüşüm davranışının kökeni” adlı makalede iki çeşit Ni-zengin tek kristalli, Ti-50.6at% Ni ve Ti-51.5at.% Ni alaşım kullanılmışlardır. Bunları 1000 °C’de 1 saat bekleterek soğuk suya atmışlar ve sonrasında farklı sıcaklıklarda (400 °C, 450 °C ve 500 °C) 1 saat ile 150 saat arasında yaşlandırma yapmışlardır. Tek kristaller ile polikristaller arasındaki güvenilir bir karşılaştırma yapmak için, aynı kompozisyonun tek kristallerinden "polikristaller" oluşturarak aynı sıcaklık ve sürelerde işlemler uygulanmıştır. Bunun sonucunda tüm tekli kristallerin, Ni içeriğinden bağımsız olarak normal iki aşamalı dönüşüm sergilediğini, düşük Ni içeriğine (50.6 Ni) sahip çoklu kristallerin üç aşamalı dönüşüme sahip olduğunu ancak yüksek Ni içeriğine sahip olanlar (51.5 Ni) yine normal iki aşamalı dönüşüm sergilediğini gözlemlemişler

B.Karbakhsh Ravari ve arkadaşları [121], “Ni bakımından zengin Ti-Ni alaşımlarında Ni konsantrasyonunun ve yaşlandırma koşullarının çok kademeli martensitik dönüşüm üzerine etkileri” adlı makalede Ni yoğunluğunun etkisi, % Ni alaşımlarında Ti-50.6, 50.8 ve 51.0 kullanılarak değerlendirmişlerdir. Bu alaşımlar, 1 saat 1000 °C 'de ısıtılma işlemine tabi tutularak ve suda soğutulmuş ve daha sonra 500 °C 'de 3600sn yaşlanma işlemine tabi tutulmuş ve suda soğutulmuş ve alaşım bileşiminin ve yaşlanma koşullarının çoklu martensitik dönüşüm üzerindeki etkilerini araştırmak için, çeşitli zamanlarda yaşlandırma işlemine tabi tutmuşlar. Bunun sonucunda üç

aşamalı dönüşüm, soğutma sırasında Ti-%50.6Ni ve %51 Ni alaşımlarında gözlenirken, dört aşamalı dönüşümü Ti-%50.8Ni'de gözlemlenmiştir. Üç alaşımdaki farklı dönüşümü yaşlandırma sıcaklığına bağlı olarak Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> çökeltilerinin farklı dağılımı ve boyutundaki fark, Ni doyum derecesi ile açıklamışlar. Yüksek derecede aşırı doymuş, tane sınır bölgesine duyarsız olan Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> çökelti oluşumuna neden olduğunu ve böylece homojen çökeltme eğilimine sebep olduğunu gözlemlenmiştir.

K. Fujishima ve arkadaşları [122], “Yaşlanmış Ni bakımından zengin Ti-Ni alaşımlarında ısıtma işlemi atmosferinin çok kademeli martensitik dönüşüme etkisi” isimli makalesinde yaşlandırma uygulanmış Ni bakımından zengin Ti-Ni alaşımlarındaki çok kademeli martensitik dönüşümün görünüşü ve kayboluşunun ısıtma işlemi atmosferine bağlı olduğunu gözlemlenmiştir. Farklı oranda Ni içeren NiTi alaşımları 6 farklı şekilde quartz tüpe yerleştirilip ısıtma işlemi ve yaşlandırma işlemine tabi tutularak incelenmiştir. Bunun sonucunda Ti ve/veya Ni'nin buharlaştırılması ve bir quartz tüpündeki ısıtma işlemi atmosferinin bir Ti-tutucu ile Ti'nin oksidasyonu engellendiğinde çok kademeli martensitik dönüşümün görülmediğini gözlemlenmiştir.

Yinong Liu ve arkadaşlarının [123], “Ti-50.9%Ni'nin dönüşüm davranışına yaşlanmanın etkisinin termal analizi” isimli makalesinde Ti-50.8at.%Ni alaşımı 800 °C'de 30 dk bekletilerek suya atılmış ve 400 °C'de yaşlandırma işlemine tabi tutularak farklı yaşlandırma sürelerindeki dönüşüm DSC ile incelenmiştir. Bunun sonucunda Ti%50.9Ni'nin dönüşüm davranışının evrimini  $(A \leftrightarrow M) \rightarrow (A_1 \leftrightarrow R + A \leftrightarrow M) \rightarrow (A \leftrightarrow R + A \leftrightarrow M + R \leftrightarrow M_1) \rightarrow (A \leftrightarrow R + R \leftrightarrow M_1 + R \leftrightarrow M_2) \rightarrow (A \leftrightarrow R + R \leftrightarrow M)$  şeklinde gözlemlenmiştir ve R fazının ve çok aşamalı martensitik dönüşümleri içeren kompleks dönüşüm davranışını tetiklediği sonucuna varmışlar.

Fei Jiang ve arkadaşlarının [124], “Ti-%50.8Ni alaşımının çevrimsel yaşlanması” adlı makalede yaşlandırma çevriminin Ti-50,8Ni üzerindeki dönüşüm sıcaklıklarına etkileri araştırılmış ve DSC ile analiz edilmiştir. Çapı 1 mm olan NiTi örneği 1000 °C'de 1 saat tutulmuş ve sonrasında farklı yaşlandırma sıcaklıkları (400°C, 480°C, 560°C) ve sürelerinde işlem yapılarak analiz edilmiştir. 400 °C ve 560 °C arasında yapılan bu çalışmada  $A \leftrightarrow M$  ve  $M \leftrightarrow A$  dönüşüm sıcaklıklarının yaşlanma sıcaklığı düşüldükçe arttığını, yaşlanma sıcaklığı yükseldikçe azaldığını gözlemlenmiştir bunun yanı sıra yaşlanma sıcaklığının düşürülmesiyle R fazının ortaya

çıkıldığını, yaşlanma sıcaklığının artmasıyla R fazı dönüşümünün ortadan kalktığını tespit etmişler. Bu tersinir dönüşümün sebebinin B2-NiTi ile Ni bakımından zengin çökeltilerin dengesine bağlamışlar. B2-NiTi matrisi içindeki yüksek Ni içeriği martensitik dönüşümün düşük sıcaklıkta gerçekleşmesine neden olduğunu ve  $Ti_3Ni_4$  yapısının R faz dönüşümünün ortaya çıkmasını sağladığını gözlemlemişler.

Y.Zhou ve arkadaşlarının [125], “Yaşlandırılmış Ni bakımından zengin Ti-Ni şekil hatırlama alaşımlarında çok aşamalı R faz dönüşümünün anlaşılması” isimli makalede Ni-zengin Ti-Ni alaşımlarında numuneler 350-500 °C’de yaşlandırıldığında, anormal üç aşamalı martensitik dönüşüm davranışı (bir aşamalı R ve iki aşamalı B19a) gözlemlemişler. Bunun sebebinin numunelerdeki  $Ni_4Ti_3$  çökeltilerinden olduğunu açıklamışlar. Yaşlanma 250-300 °C’de yapıldığında R faz dönüşümünün iki aşamada gerçekleştiği bulunmuştur. Bunu araştırmak için tekli kristaller ve çoklu kristaller farklı yaşlandırma işlemleriyle karşılaştırılmış. Tüm örnekler 1000 °C’de 1 saat yaşlandırma işlemi uygulanıp suya atıldıktan sonra tek kristalli örnekler 250 °C’de 1, 12, 24, 36, 48, 60, 72 saat yaşlandırma yapılmış, çok kristalli örneklere 250 °C’de 12, 24, 36, 48, 60, 85 saat yaşlandırma yapılmış. Bunun sonuçlarını DSC ile analiz etmişler. Tüm tekli kristallerin tek aşamalı R faz dönüşümü gösterdiğini  $Ni_4Ti_3$  parçacıkları arasındaki kompozisyon ve stresin iki aşamalı R-faz dönüşümünün oluşumundan sorumlu olmadığını gözlemlemişler. Tek kristal ile karşılaştırıldığında, 50.6 Ni çok katlı kristallerin, tane sınırının varlığından kaynaklandığını gösteren iki aşamalı R-faz dönüşümüne girdikleri sonucuna varmışlar.

Wang Qi ve arkadaşlarının [126], “Ni İçeriği ve yaşlandırma işleminin TiNi Şekil hatırlamalı alaşımlarının çok kademeli dönüşümlerine etkileri” isimli makalede Ni içeriği değişen  $Ti_{100-x}Ni_x$  ( $x = 33.3-75$  % atomik oran) alaşımları hazırlamışlar. Tüm numuneleri 700 °C’de 1 saat boyunca bekletip ardından suya atarak sonrasında 500 °C’de 0.5-100 saat arasında yaşlandırma işlemine tabi tutmuşlar. Devamında DSC analizi ile numunelerin dönüşüm davranışlarını araştırmışlar.  $X=33,3$  ve  $25$ ’de dönüşüm görülmemiş ve bunun nedeninin alaşımların B2 fazı olmaksızın  $Ti_2Ni$  ve  $TiNi_3$  bileşiklerinden oluşması olduğunu ve iki alaşım haricinde diğer alaşımlarda dönüşümün gerçekleştiğini ve dönüşüm türünün Ni içeriği  $x$  ve ısıl işlem koşuluyla belirlendiği sonucuna varmışlar. Isıl işlem yapılan numunelerde  $Ti_{100-x}Ni_x$

alaşımlarının bir basamaklı  $B2 \rightarrow B19'$  dönüşümünün gerçekleştiğini gözlemlemişler. Martensitik dönüşüm sıcaklığının  $x = 40-49'$ 'da sabit,  $x = 49-52'$ 'de keskin bir şekilde azaldığı,  $x = 52-56'$ 'da kademeli olarak arttığı ve  $x = 56-70'$ 'de tekrar sabit olduğu sonucuna varmışlar.  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat ve 10 saat yaşlanma işlemi sonrası alaşımlarda  $x=40-50.51$  olduğunda tek kademeli dönüşüm ( $B2 \rightarrow B19'$ ) gözlemlemişler.  $x$ 'in artmasıyla  $x=50'$ 'de martensit dönüşüm sıcaklığının keskin bir biçimde azaldığını gözlemlemişler.  $x=50.5-52$  martensit dönüşüm sıcaklığının kademeli olarak azaldığını ve alaşımların iki aşamalı  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  dönüşüme sahip olduğunu gözlemlemişler.  $X=52-70$  aralığında alaşımların üç aşamalı dönüşüme sahip olduğunu ve  $TM_1$  ve  $TM_2$  hepsinin önce arttığı ve  $x$ 'in artmasıyla sabit kaldığını gözlemlemişler.  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 100 saat yaşlandırıldıktan sonra  $Ti_{49}Ni_{51}$  ve  $Ti_{47}Ni_{53}$  alaşımlarında sırasıyla iki aşamalı ve üç aşamalı dönüşüm gerçekleştiğini bunların haricindeki tüm numunelerde tek aşamalı bir değişim  $B2 \rightarrow B19'$  meydana geldiğini saptamışlar.

Fei Jiang ve arkadaşları [127], "Yaşlanma işleminin Ti-%50.9Ni'nin deformasyon davranışına etkisi" adlı makalede 1mm çapında, 30 mm uzunluğunda tel şeklinde Ti-%50.9Ni alaşımını vakum altında  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat ısıtılma tabii tutmuşlar. Isıtılma tabii tutulan örnekleri suda soğutarak ardından  $380\text{ }^\circ\text{C}$  ile  $500\text{ }^\circ\text{C}$  arasında farklı sıcaklıklarda 1 saat yaşlandırma işlemi uygulamış ve tekrar suda soğutmuşlar. Tüm örneklere çekme testi yaparak deformasyon davranışlarını incelemişler. Bunun sonucunda yaşlandırma işleminin NiTi'de dönüşüm ve deformasyon davranışını etkilediğini,  $400\text{ }^\circ\text{C}$  - $600\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında yaşlanma sıcaklığının arttıkça ters dönüşüm sıcaklığının düştüğünü ve kompleks ileri dönüşüm davranışına neden olduğunu gözlemlemişler. Ayrıca martensitik dönüşümün uyarılması için gereken kritik gerilimi arttırdığını fakat stres kaynaklı martensitin akma dayanımını azaltmada daha belirgin bir etkiye sahip olduğunu gözlemlemişler. Austenitin akma direncinin altında martensitik dönüşüm sırasında önemli plastik deformasyon meydana geldiğini ve pseudoelastikliği düşürdüğü gözlemlenmiş. Bu alaşımda pseudoelastisite için sıcaklık histerisinin  $-243\text{ }^\circ\text{C}$  olduğu tahmin ederek yaşlanma sıcaklığı arttıkça daha düşük sıcaklıklara değişim olduğu sonucuna varmışlar.

M.Karimzadeh ve arkadaşlarının [128], "Termomekanik işlemlerin Ti-%50.2Ni alaşımında martensitik dönüşüm ve kritik gerilme üzerine etkisi" isimli

makalelerinde Ni-50.2Ni alaşımı vakumlu ark eritme tekniği ile hazırlanmışlar. 1000°C'de 3 saat boyunca ısıl işlem uygulandıktan sonra suya atılarak homojen hale getirilen numuneler haddeleme işlemine tabi tutularak tavlama işlemi (1 saat boyunca 950 °C) yapılarak suya atılmış. Sonrasında örneklere argon atmosferi altında, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarda 1 saat tavlama işlemi uygulayarak DSC analizi ve çekme deneyi ile sonuçları yorumlamışlar. 400 °C ve daha düşük bir sıcaklıkta tavlama R→M dönüşümünün pek tespit edilemediğini, A→R ve M→A dönüşümlerinin daha kolay tanınabildiği ve bu dönüşümlerin yoğunluğunu tavlama numuneden daha düşük olduğunu gözlemlemişler. 500 °C'de Tavlama R→ M, A→R ve M→A dönüşümler gözlenmiş. 600 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda tavlama ise doğrudan martensit fazına dönüşen austenit fazı gözlenmiş. Dolayısıyla soğutma çevrimi sırasında A→M dönüşümü meydana geldiğini gözlemlemişler. 400 °C'deki tavlama ile A→R ve R→M dönüşüm piklerinin arasındaki sıcaklık farkı, diğer tavlama sıcaklıklarına göre daha yüksek bir değerde olduğu sonucuna ulaşılmış. Bunun yanında tavlama sıcaklığının mühendislik gerilme-şekil değiştirme eğrileri üzerindeki etkilerinden 400 °C'de tavlama numunelerde en yüksek çekme gerilmesini (1150 MPa ve 1350 MPa) ve %17'lik bir uzamayı gözlemlerken sıcaklık yükseltildiğinde çekme gerilmesinde ani düşüş ve uzamada artış olduğunu gözlemlemişler. Aynı şekilde tavlama sıcaklığı yükseltildiğinde (600 °C -700 °C) çekme gerilmesinin en düşük uzamanın ise maksimum değerlere ulaştığını gözlemlemiş ve bunun sonucunun yeniden kristalleşme olduğu sonucuna varmışlar. TiNi alaşımlarının gerilme mukavemeti soğuk çalışma esnasında arttıkça, süneklik azalır ve ek soğuk şekillendirme o kadar zorlaşır ki, malzemenin sünekliğini geri kazanmak için tavlama gerekli olduğu sonucuna varmışlar.

**7. MATERYAL ve YÖNTEM**

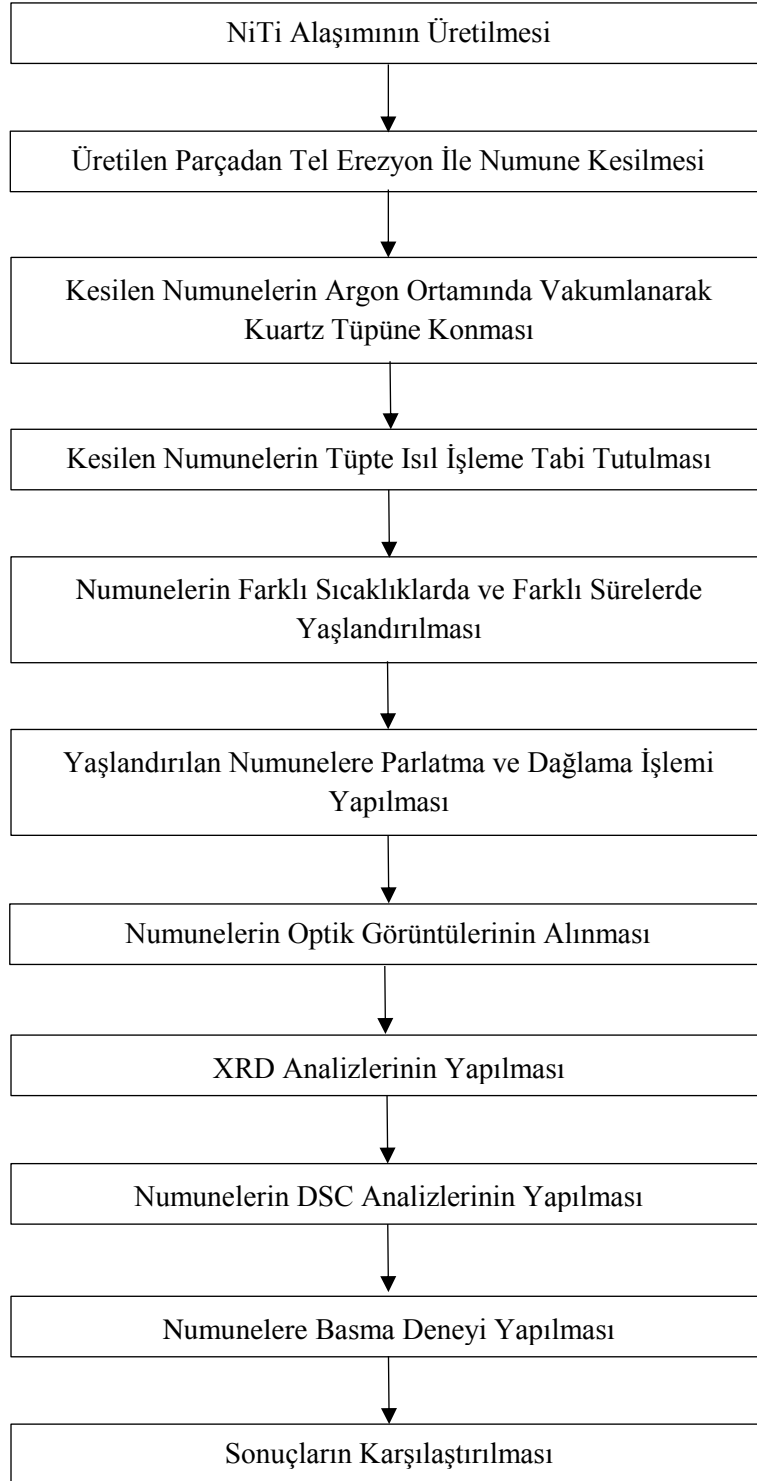
Bu çalışmada, NiTi alaşımında yaşlandırma işleminin alaşımın mekanik özellikleri ve şekil hatırlama özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda yaşlandırma işleminin şekil hatırlama etkisi üzerine önemli etkisi bulunmaktadır. Çalışma süresince farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklarda yaşlandırma işlemi uygulanan numunelerin mekanik özelliklerindeki değişimler ile şekil hatırlama özellikleri ve bunlar arasındaki ilişkiler incelenmiştir.

NiTi alaşımlarına ısıl işlemler uygulanarak mekanik özelliklerinde iyileştirmeler sağlanabilmektedir. Yaşlandırma olarak da bilinen bu prosesin belirli sürelerde ve sıcaklıklarda uygulanmasıyla mukavemet özelliklerinde büyük iyileştirmeler sağlanmaktadır.

Bu çalışmada, yapılan işlemlerin akış şeması Şekil 7.1' de gösterilmiştir. İlk önce sipariş ile Anadolu Üniversitesinde görev yapan Doç. Dr. Kadri Can Atlı tarafından NiTi numune Texas'da üretilmiştir. Numune bileşimi %50.2 Ni-%49.8 Ti şeklindedir. Üzerinde çalışılmak üzere parça tel erezyon ile çeşitli boyutlarda kesilerek numuneler elde edilmiştir. Kesilen parçalar ısıl işleme tabi tutulmadan önce oksitlenmeyi önlemek için Quartz tüplerine argon verilerek vakumlama işlemi yapılmıştır. Sonrasında farklı sıcaklıklarda yaşlandırma işlemine tabi tutularak her bir numunenin optik görüntüleri alınmıştır. Sonrasında farklı yaşlandırma yapılan herbir numunenin XRD, DSC analizleri ve basma deneyleri yapılarak yaşlandırmanın etkileri incelenmiştir.

Şekil 7.1' de şematik özeti verilen çalışmaların her bir basamağında belirtilen işlemler uzun süren çalışmalar sonunda belirlenmiştir. NiTi oranları aynı tutularak optimum yaşlandırma sıcaklıkların belirlenmesi ana hedef olmuştur. Aşağıda bu çalışmaya ait basamaklar ayrıntılı olarak gösterilmiştir.



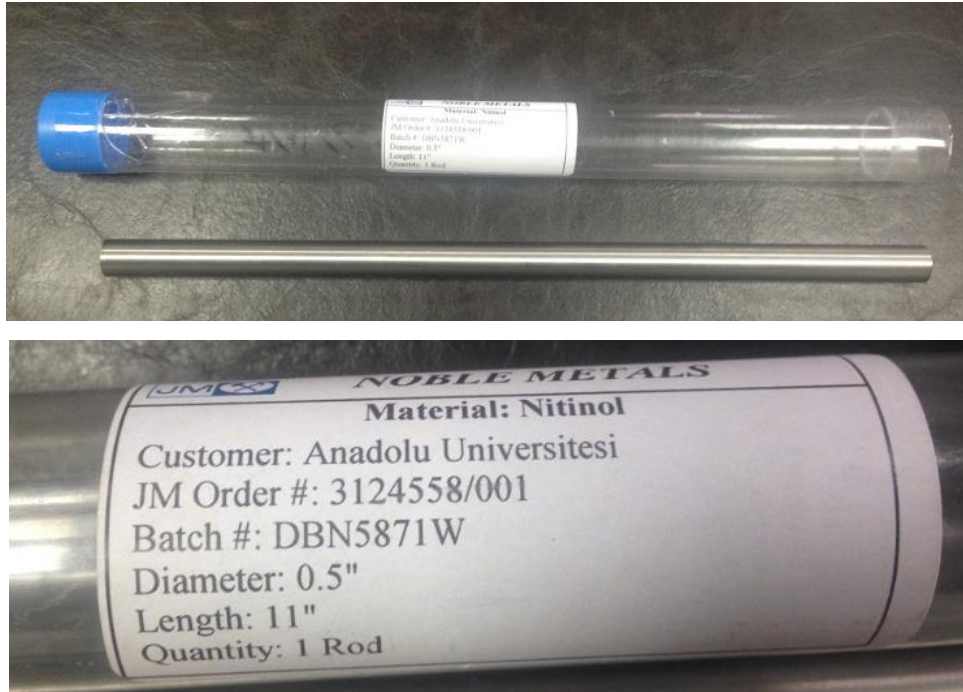


Şekil 7.1 Yapılan çalışmanın akış diyagramı

### 7.1. NiTi Numunelerinin Üretilmesi ve Gerekçesi

Nikel esaslı alaşımlar üstün özelliklerinden dolayı şekil hatırlamalı alaşımlar içerisinde dünyada en çok ticari ilgi gören alaşımlar olmuştur. Birçok metal içindeki çözünürlüğü fazla olduğundan çok çeşitli ticari alaşımlar elde edilebilir. Bakır esaslı alaşımlara göre daha yüksek oranda şekil belleği ve süperelastik özellik göstermektedirler. Bu yüzden birçok ülkede üretim ve endüstriyel kullanım alanlarında oldukça fazla çalışma alanı bulunmaktadır. NiTi alaşımları birçok alaşıma göre daha iyi plastik şekillendirilebilme özelliğine sahiptir. Tek yönlü şekil hatırlama etkisinin yanında super-elastisite bu alaşımın en iyi bilinen özellikleridir.

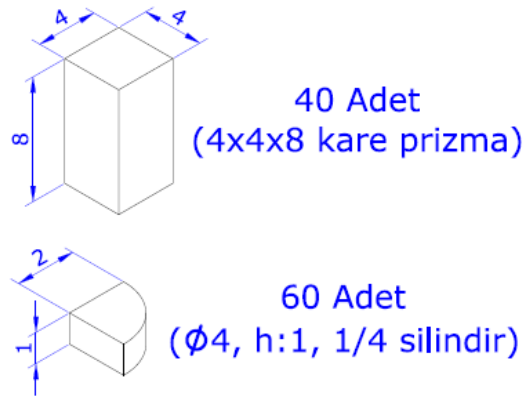
Bu avantajları sayesinde bu alaşım tercih edilmiş ve bileşimi %50,2 Ni-%49,8 Ti şeklinde Anadolu Üniversitesi ile ortak olarak dışarıya üretimi yaptırılmıştır. Parçanın çapı 5" , uzunluğu ise 11" olarak üretilmiştir. İlgili numune resmi Resim 7.1'de gösterilmiştir.



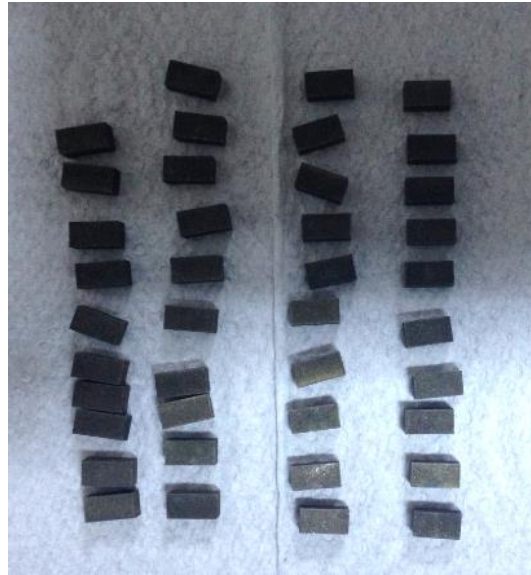
Resim 7.1 Üretilen NiTi alaşımı

## 7.2. Numunelerin Hazırlanması

Deney yapılmak üzere parçadan 2 çeşit numune yapılmasına karar verilmiştir. Yaptırılan Niti parçadan tel erezyon ile optik görüntü, XRD analizi ve basma deneyi için 40 adet 4x4x8 mm ölçülerinde kare prizma, DSC analizi için 60 adet 2 mm çapında 1 mm yüksekliğinde ¼ silindir kesilmiştir. Kesilecek ölçüler autocad programında çizilerek firmaya parça ile birlikte gönderilmiştir.



Şekil 7.2 Kesilen deney numuneleri ölçüleri



Resim 7.2 Kesilen deney numuneleri

### 7.3. Numunelerin Quartz Tüplere Konulması

Isıl işlem yapılırken oksitlenmeyi önlemek için kesilmiş numuneler argon ortamında vakumlanarak Quartz tüpe yerleştirilmiştir. Alınan Quartz cam 8mm çapında ve 1000mm boyundadır. Quartz tüp özellikleri Çizelge 7.1'deki gibidir.

Çizelge 7.1 Quartz tüp özellikleri

Description	Feature
Purity (Sio2)	>99,95%
Density @ 20 (±08g/CM2)	2.15
Thermal Expansion (cm/cm°C)	5.4 x 10 <sup>-6</sup>
Thermal Conductivity	0.0033cal / CM . Sec . °C
Working Temperature (°C)	1100
Fire Resistance (°C)	1650
Annealing Point (°C)	1300
Resistivity @ 20 °C	2 x 10 <sup>14</sup> Ω - M
Resistivity @ 800 °C	2 x 10 <sup>5</sup> Ω - M
Pressure-resistance (5mm thickness) @ 20 °C	10 KW/MM
Pressure-resistance (5mm thickness) @ 500 °C	2-300 KW/MM
Abrasion Resistance	Any Acid Except HF Acid
Infrared Launch Rate (Wavelength)	< 4 U
	> 4 U
	> 5-13 U

Numunelerin oksitlenmesini önlemek amacıyla argon ortamında vakumlama işlemi için düzenek hazırlanmıştır. Hazırlanan düzeneğin resmi Resim 7.3'de verilmiştir.



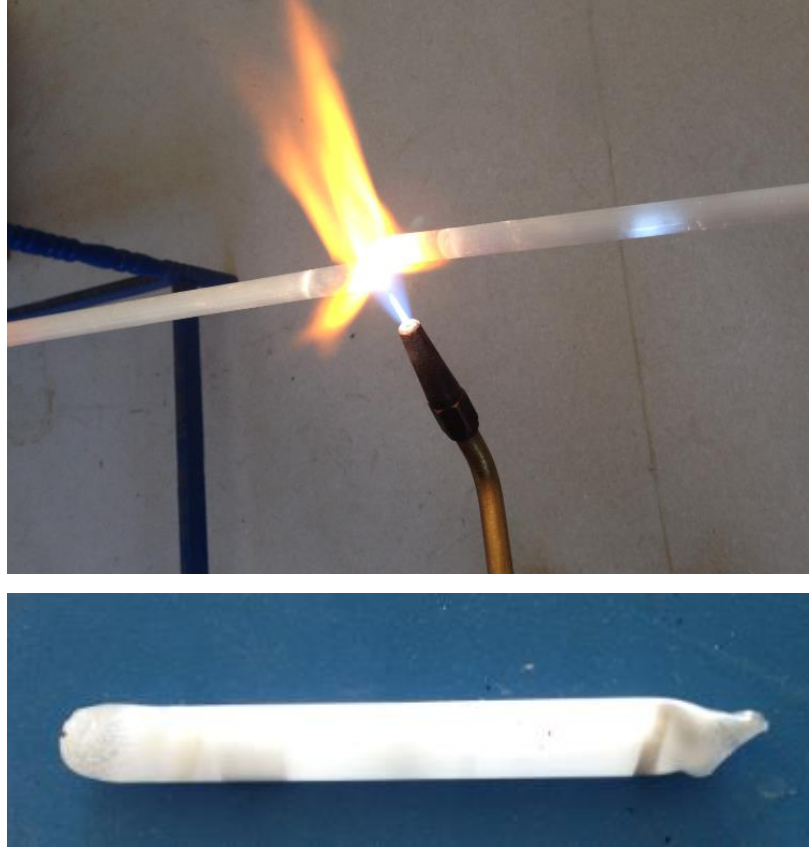
Resim 7.3 Quartz tüpe konulması için hazırlanan düzenek

Burada 1 numaralı ünite argon tüpüdür. Quartz cam içine bu tüpten argon gazı gönderilmiştir. Sonrasında 3 numaralı ünite ile vakumlama yapılmıştır. Bu işlem 3 kere tekrarlanmış ve cam içindeki oksijenin boşalması sağlanmıştır.



Resim 7.4 Vakumlama düzeneği

Alınan cam boru 8mm çapında ve 1000mm uzunluğundadır. Numuneler içine yerleştirilerek alevle cam kesilmiştir. Yapılışı Resim 7.5’de gösterilmiştir.



Resim 7.5 Numunenin quartz tüpe konulması

Her bir numune bu şekilde vakumlanıp kesilerek cam içine yerleştirilmiştir

#### **7.4. Numune Parçaların Isıl İşleme Tabi Tutulması**

Hazırlanan her bir numune homojen tek faz sağlanması için ısıl işleme tabi tutulmuştur. Sadece karşılaştırma yapmak için bir numuneye herhangi bir ısıl işlem yapılmamıştır.

Isıl işlem uygulanmasının sebebi yaşlandırma öncesi numunelere çözündürme işlemini uygulanmasıdır. Bunun için numunelerde homojen çözündürme işlemleri için gerekli süre belirlenmiştir. Isıl işlem yapılan etüv fırını Resim 7.6’da gösterilmiştir.



Resim 7.6 Isıl işlem yapılan etüv fırını

Her bir parçanın, 1000 °C sıcak etüv fırınına konulup bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilip ardından soğuk suya atılarak, ısıl işlemi yapılmıştır. Farklı sürelerde çalışmalar yapılarak 1000 °C ve 30 dakika bekletilmesine karar verilmiştir.

### 7.5. Yaşlandırma İşlemleri

Numunelere ısıl işlem uygulanmasıyla martensitik yapıya dönüşümü sağlandı. Daha sonra bu numunelere farklı yaşlandırma işlemleri uygulandı. Yaşlandırma sıcaklıkları için 500 °C, 600 °C ve 700 °C belirlendi. Numuneler farklı sıcaklık ve farklı sürelerde bekletilerek suni yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Belirlenen sıcaklıklar ve sürelerle ilişkin değerler aşağıdaki Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2 Alaşıma uygulanan yaşlandırma işlemleri

No	Isıl İşlem Sıcaklığı ve Süresi	Yaşlandırma Sıcaklığı	Yaşlandırma Süresi	Soğuma Hızı
1	Isıl İşlem yok	-	-	-
2	1000 °C, 30 dk.	-	-	-
3	1000 °C, 30 dk.	700 °C	30 dk.	Hızlı soğutma
4	1000 °C, 30 dk.	700 °C	30 dk.	1 °C/dk
5	1000 °C, 30 dk.	700 °C	30 dk.	0.5 °C/dk
6	1000 °C, 30 dk.	700 °C	30 dk.	0.2 °C/dk
7	1000 °C, 30 dk.	600 °C	30 dk.	0.2 °C/dk
8	1000 °C, 30 dk.	500 °C	30 dk.	0.2 °C/dk

Örneklerin farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde ısıl işleme maruz bırakılmasıyla alaşım üzerinde yaşlandırma sıcaklığının ve yaşlandırma süresinin etkisini inceleyecek şekilde numuneler oluşturuldu.

### 7.6. Optik Görüntülerin Alınması

Çalışmanın amacına yönelik olarak alaşımların üzerlerine uygulanan ısıl işlemlerden sonra numune yüzeyindeki değişimleri gözlemlemek amacı ile numuneler sırası ile 800, 1000 ve 1200 mesh'lik zımparalar ile aşındırma işlemi yapıldı. Sonrasında 3 µm ve 1 µm boyutundaki elmas süspansiyon kullanılarak çuha ile parlatıldı.

Metalografik çalışmalar için, numuneler zımparalama ve parlatma işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Bu işlemler Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Mühendisliği laboratuvarında bulunan zımparalama ve parlatma cihazları ile gerçekleştirilmiştir (Resim 7.7).





Resim 7.7 Zımparalama ve parlatma işleminin yapıldığı cihaz

Parlatılan numunelerin içyapılarını daha belirgin hale getirmek ve fazları tayin edebilmek amacıyla Kroll çözeltisinden (%10 HF, %5 HNO<sub>3</sub> ve %85 H<sub>2</sub>O) oluşan homojen bir karışım ile yaklaşık 90 saniye süreyle dağlandı. Dağlama sonrasında kurutulan numunelerin optik mikroskop analizleri yapıldı. Optik mikroskop görüntü analizleri için Leica DM 750M marka cihaz kullanıldı (Resim 7.8).



Resim 7.8 Optik görüntülerin alındığı mikroskop

Optik mikroskop ile gözlemlerin amacı yüzey morfolojisini inceleyerek numune içerisindeki kristal yapılar hakkında daha kesin ve net sonuçlara ulaşabilmek ve XRD ölçüm ve inceleme sonuçlarının metalografik gözlemlerle tutarlı bir ölçekte birbirini destekler nitelikte olması için çekilmektedir.

### 7.7. X- Işını Kırınımı (XRD=X-Ray Diffraction) Görüntü Analizleri

Yaşlandırma işlemi sonrası elde edilen numunelerin fazlarını tespit edebilmek için X-ışını kütle difraksiyon ölçümleri yapıldı. X-ışını kütle difraksiyon ölçümleri İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapıldı. XRD analizlerinde Resim 7.9'da görülen Rigakö Rad-B D-Max 2000 XRD cihazı kullanıldı. X-ışını olarak kullanılan Cu K $\alpha$  ışının dalga boyu 1.54046 Å ve tarama hızı 6°/dakika olacak şekilde ayarlandı.



Resim 7.9 X-ışını kırınım ölçümü için kullanılan XRD cihazı

**7.8. Termal Analiz Yöntemi**

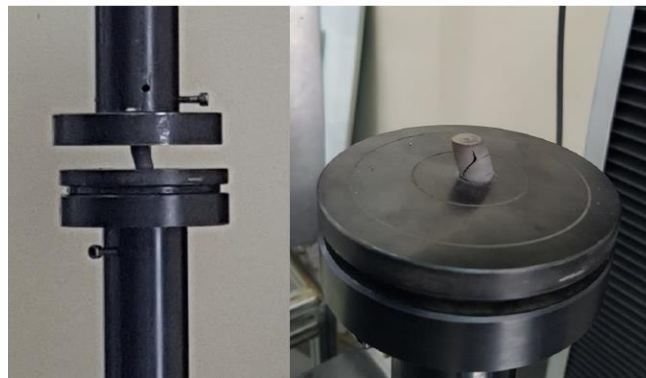
Alaşımında meydana gelen şekil hatırlama etkisini incelemek dönüşüm sıcaklıkları ve faz geçiş sıcaklıklarını, kinetik parametrelerin (entalpi ve entropi) değerlerinin hesaplanması, aynı zamanda yaşlandırma işleminin bu parametreler üzerine etkisinin incelenmesi için DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) yöntemi kullanıldı.

DSC ölçümlerinde numunelerdeki enerji değişimleri endotermik ve ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. Endotermik ve ekzotermik pikler austenit ve martensit faz geçişlerinde gözlemlendiği bilinmektedir.

**7.9. Basma Dayanımı Ölçümleri**

Çalışmada yaşlandırma işlemi uygulanan NiTi alaşımını numunelerine, basma deneyi yaparak numunelerin basma dayanımlarının ve elastik modülleri incelendi. Yaşlandırma işlemi ile şekil hatırlama özelliğinin kıyaslanması ve bunun mekanik özelliklere olan etkisi incelendi.

Basma testi için Anadolu Üniversitesi Laboratuvarında bulunan bilgisayar destekli çekme-basma makinesi kullanıldı. Basma deneyi numune boyutları TS 6936 EN 24506 standardına göre ve oda sıcaklığında hazırlandı.

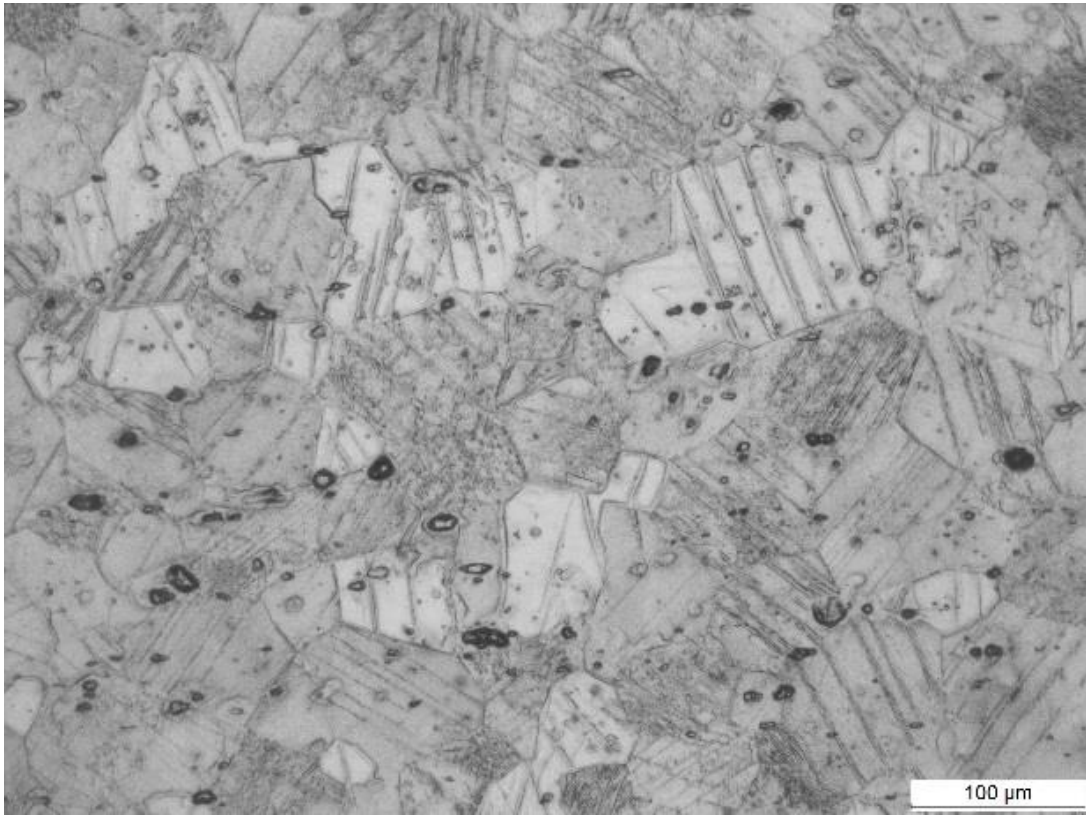


Resim 7.10 NiTi numunelerine basma deneyi uygulaması

## 8. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 8.1. Homojenleştirme İşlemi

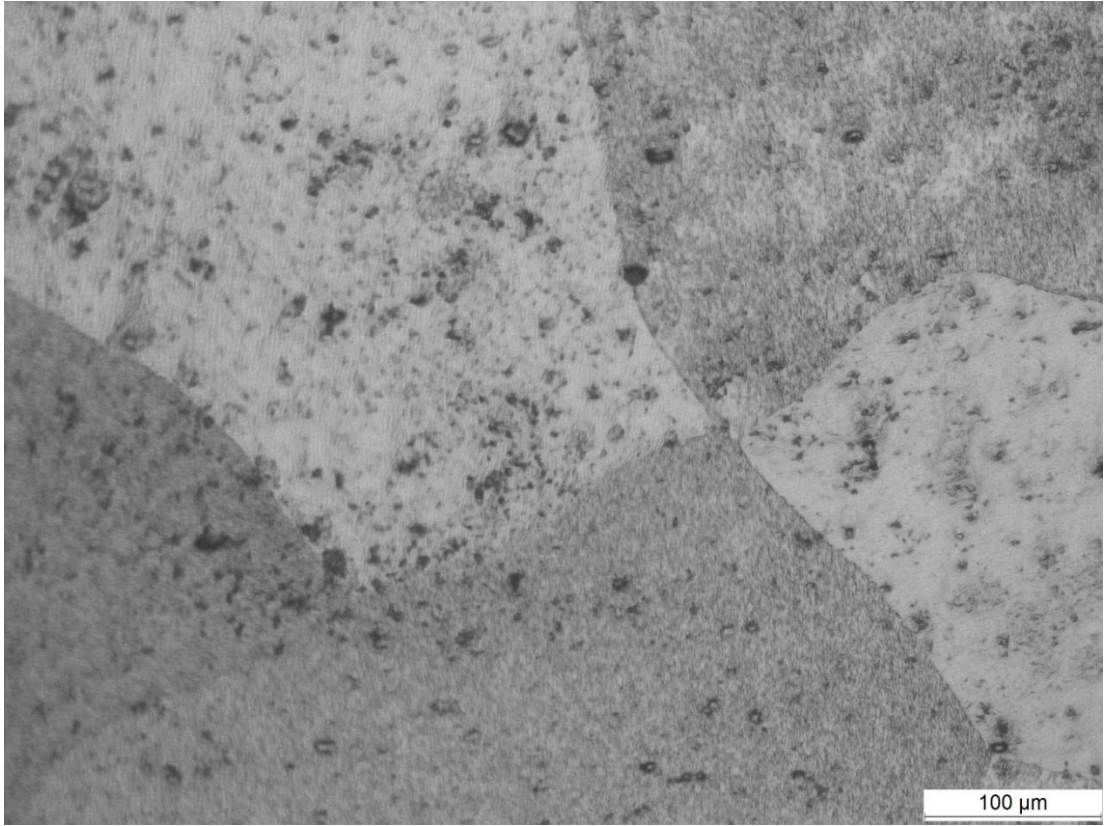
Nitinol alaşımında yaşlandırmanın malzemenin fazları üzerine etkisinin belirlenmesi için üzerinde hiç işlem yapılmamış numunenin optik görüntüsü alınarak kıyaslama yapılması sağlanmıştır. Daha sonra NiTi örneklerine ısıl işlem uygulaması yapılarak 1000 °C sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiş ve arkasından soğuk suya atılarak hızlı soğutulmuştur. Burada alınan optik görüntüler Şekil.8.1 ve Şekil 8.2’de verilmiştir.



Şekil 8.1 Kesilen Nitinol numunesinin optik görüntüsü (Üzerinde hiçbir işlem yapılmamış, ısıl işleme tabi tutulmamış)

Herhangi bir ısıl işlem olmayan numunenin yapısı incelendiğinde sanki çok faz varmış gibi görünmektedir. Ancak bu farklı görüntüler bazı yerlerde nikelin fazla

olmasından bazı yerlerden ise titanyumun fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 1000 °C sıcaklıkta 30 dakika bekletilip hızlı soğutulan numunenin optik görüntüsünde yapının homojen olduğu ve tanelerin büyüyerek sınırlarının belirginleştiği görülmektedir. Buradan ısıl işlem sonucunda homojenleştirme işleminin gerçekleştiği belirlenmiştir. Jiang vd [124] yaptıkları çalışmada çözündürme işleminin yapıyı homojenleştirdiğini gözlemlemişlerdir.



Şekil 8.2 Nitinol numunesinin 1000 °C’de ısıl işleme tabi tutulan Nitinol numunesi optik görüntüsü

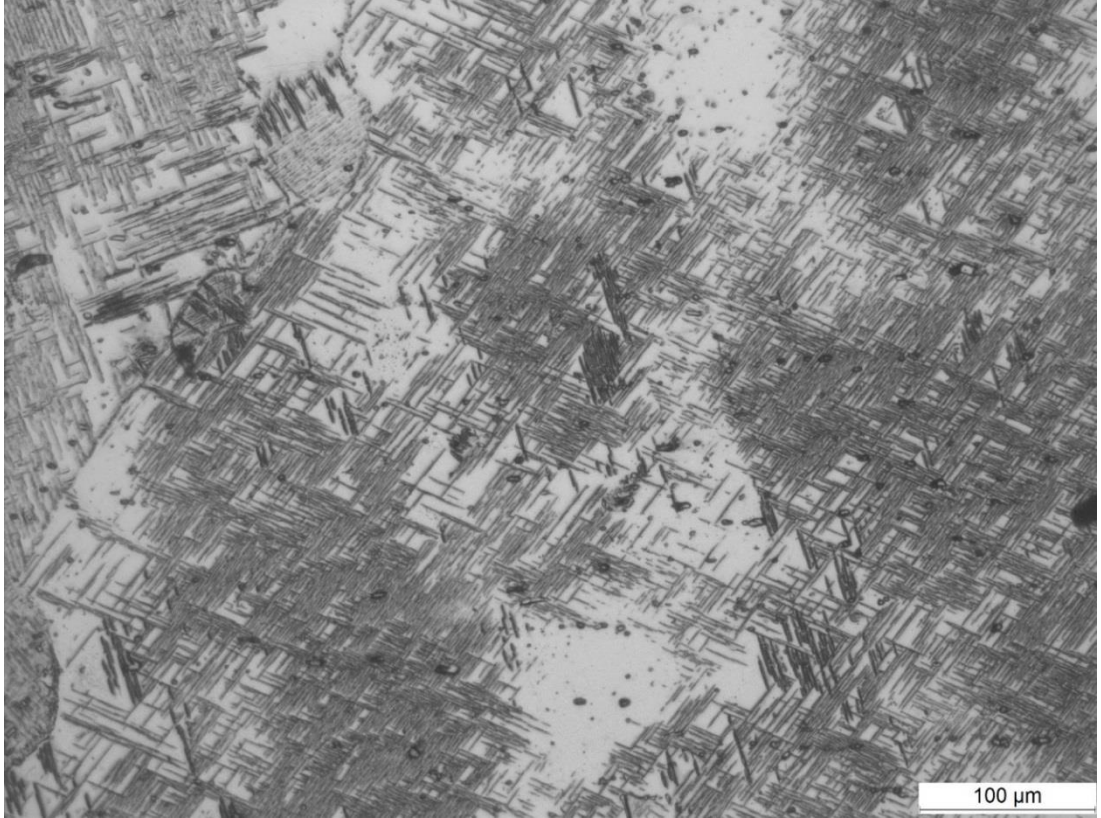
Oda sıcaklığında ısıl işlem görmeyen numunelerin optik görüntüsü incelendiğinde yapıların tane sınırlarının net görülmediği bunun yanı sıra oksit yapıların oluştuğu gözlemlenmektedir. Şekil 8.2’de görüldüğü gibi yapılan ısıl işlem ile numune içerisinde tane sınırları belirginleştiği görülmektedir.



## 8.2. Yaşlandırma Sıcaklık Ve Sürelerinin Optik Görüntüye Etkileri

### 8.2.1. Yaşlandırma Sıcaklığı Aynı Olup Soğutma Süreleri Farklı Olan Mikro Yapı Görüntüleri

Isıl işlem görmüş örnekler 700 °C'de 30 dakika bekletilerek yaşlandırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Sonrasında bu örnekler farklı hızlarda soğutulmaya bırakılmışlardır. Şekil.8.3'de 700 °C'de bekletildikten sonra direk suya atılarak soğutulmuş numunenin görüntüsü verilmiştir.

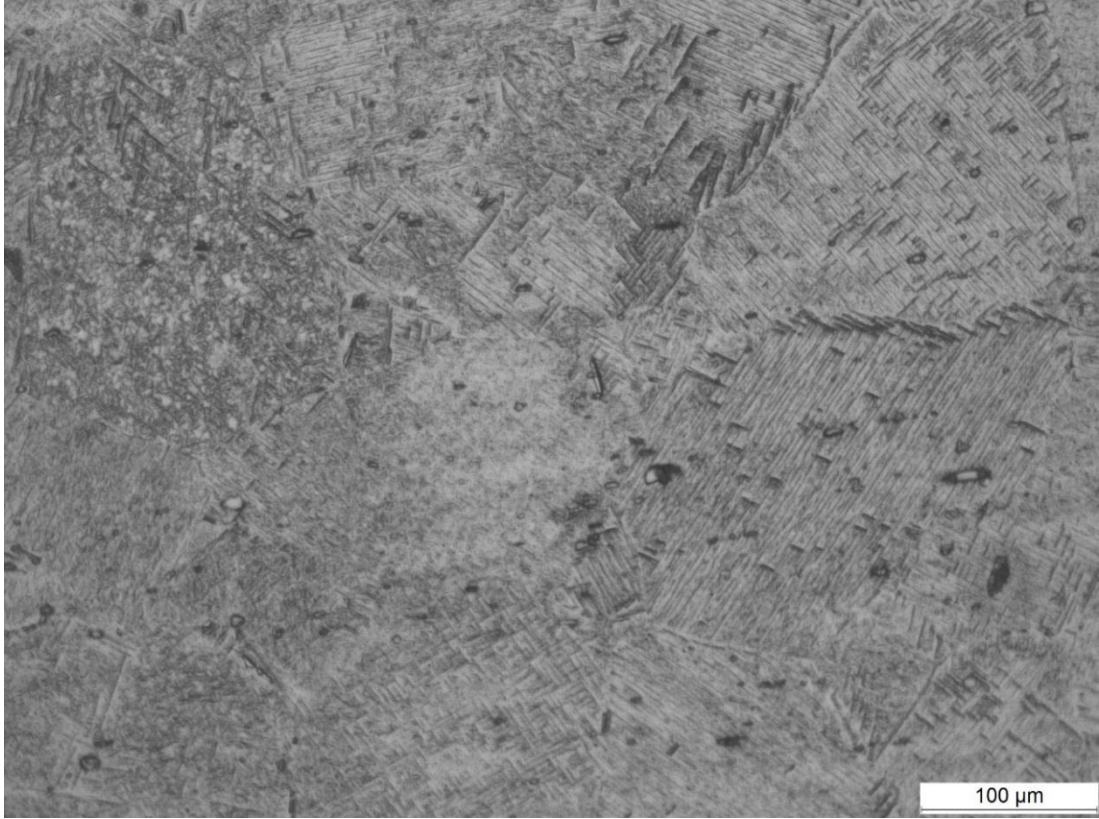


Şekil 8.3 700 °C de 30 dakika yaşlandırılıp hızlı soğutularak elde edilen numune optik görüntüsü

Şekil 8.3'de ki görüntü incelendiğinde yaşlandırma işlemi ile tane sınırlarının kaybolmaya başladığı söylenebilir. Bunun yanı sıra yapıdaki görüntülerin ikizlenmeler

şeklinde martensit olduğu düşünölmekte ve martensit olduğu düşünölen bu yapıların homojen olduğu görölmektedir. Aynı zamanda yapıda çökelti oluşmuştur denilebilir.

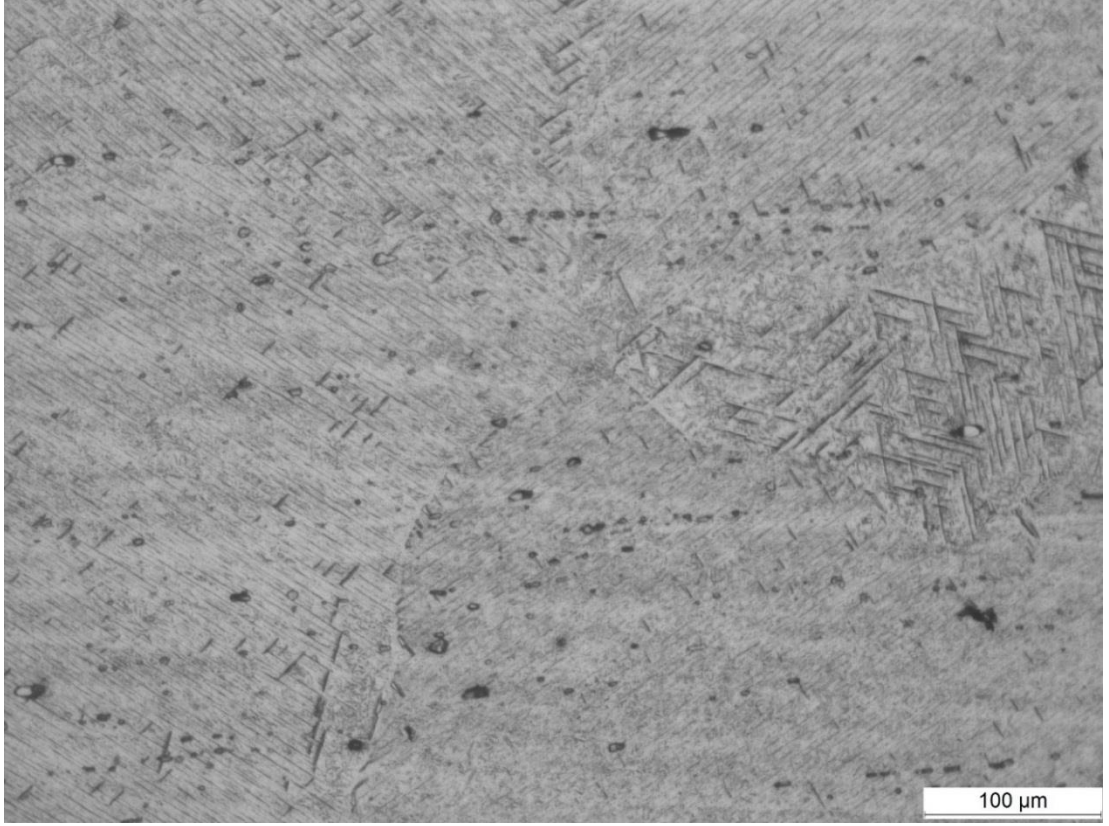
Şekil.8.4'de elde edilen görüntü 700 °C'de 30 dakika bekletildikten sonra dakikada 1 °C soğutularak elde edilen örneğin görüntüsüdür.



Şekil 8.4 700 °C de 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve dakikada 1 °C soğutularak elde edilen numune optik görüntüsü

Burada yine martensit yapıların olduğu düşünölmektedir. Oluşan çökelti miktarının tane sınırlarında arttığı görölmektedir.

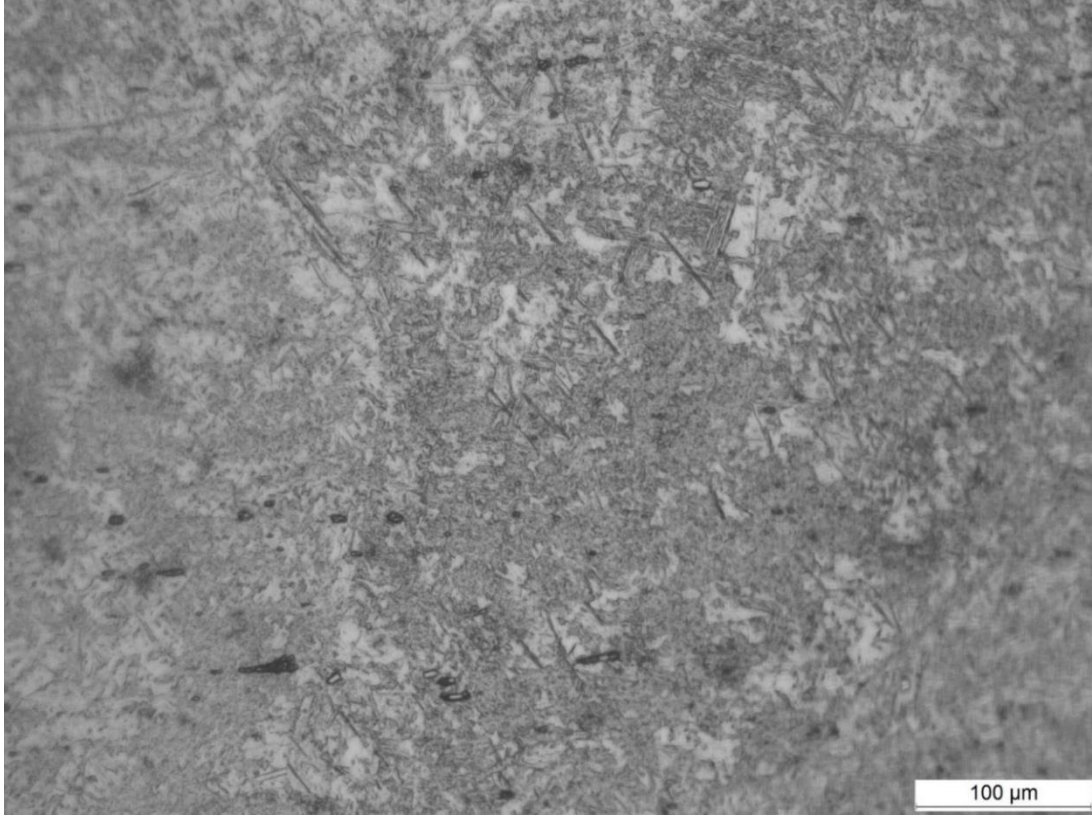
Şekil.8.5'de elde edilen görüntü 700 °C'de 30 dakika bekletildikten sonra dakikada 0,5 °C soğutularak elde edilen örneğin görüntüsüdür. Burada yine martensit yapılar gözükmele birlikte martensit oranın soğutma hızı düşüğe azaldığı görölmektedir. Bunun yanı sıra çökeltiiler görölmektedir. Bu çökeltiilerin Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> olduğu düşünölmekte ve XRD analizi ile desteklenmektedir.



Şekil 8.5 700 °C de 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve dakikada 0.5 °C soğutularak elde edilen numune optik görüntüsü

Şekil.8.6’da elde edilen görüntü 700 °C’de 30 dakika bekletildikten sonra dakikada 0.2 °C soğutularak elde edilen örneğin görüntüsüdür. Yine martensit yapılar görülmektedir fakat daha hızlı soğutmalara göre martensit yapılarının daha küçük olduğu gözlemlenmektedir. Burada tane sınırlarının hızlı soğutmaya göre değişmediği fakat  $Ni_4Ti_3$  çökeltilerinin olduğu bunun yanı sıra  $Ni_3Ti_2$  olduğu düşünülmektedir.





Şekil 8.6 700 °C de 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve dakikada 0.2 °C soğutularak elde edilen numune optik görüntüsü

700 °C’de yapılan yaşlandırma sonucu farklı soğutma sürelerinin malzemenin iç yapısına etki ettiği görülmektedir. Kuang ve arkadaşlarında [119] yaşlandırma işlemi ile farklı martensit yapıları rastlamışlardır. Tüm örneklerde martensit yapısının oluşmasına rağmen en belirgin martensit görüntüsünün hızlı soğutmada olduğu gözlemlenmiştir. Bizde optik görüntülerden soğutma hızı düşükçe martensitlerin büyüklüklerinin azalmaya başladığını söyleyebiliriz.

Bunun yanı sıra Sun [129] ve arkadaşları da yaşlandırma işlemi ile benzer görüntüler elde etmişler ve yaşlandırma işleminin tane büyümesinde etkili olduğunu gözlemlenmişler. Yaşlandırma öncesi R fazı ve B2 ösnenit fazına rastlarken yaşlandırma sonrası R fazının arttığı ve bunların  $Ni_4Ti_3$  çökmesi ile olduğunu söylemişler.

Karaca ve arkadaşları [130], Shape memory behaviir of high streng  $Ni_{54}Ti_{46}$  allays adlı makalesinde yaptıkları çalışmada 550 °C’de yaşlandırma işlemi ile  $Ni_4Ti_3$  çökeltilerini gözlemlemişler.

Kaya ve arkadaşları [131], nikelce zengin NiTi alaşımına yaşlandırma işlemi uyguladıklarında benzer şekilde sonuçlar etmişler. Su ile hızlı soğutma yapılan numunede  $Ni_4Ti_3$  çökeltilerin hızla oluştuğunu gözlemlemişler. Bunun yanı sıra yaşlanma işlemi sonrasında çökeltilerin büyüdüğünü saptamışlar.

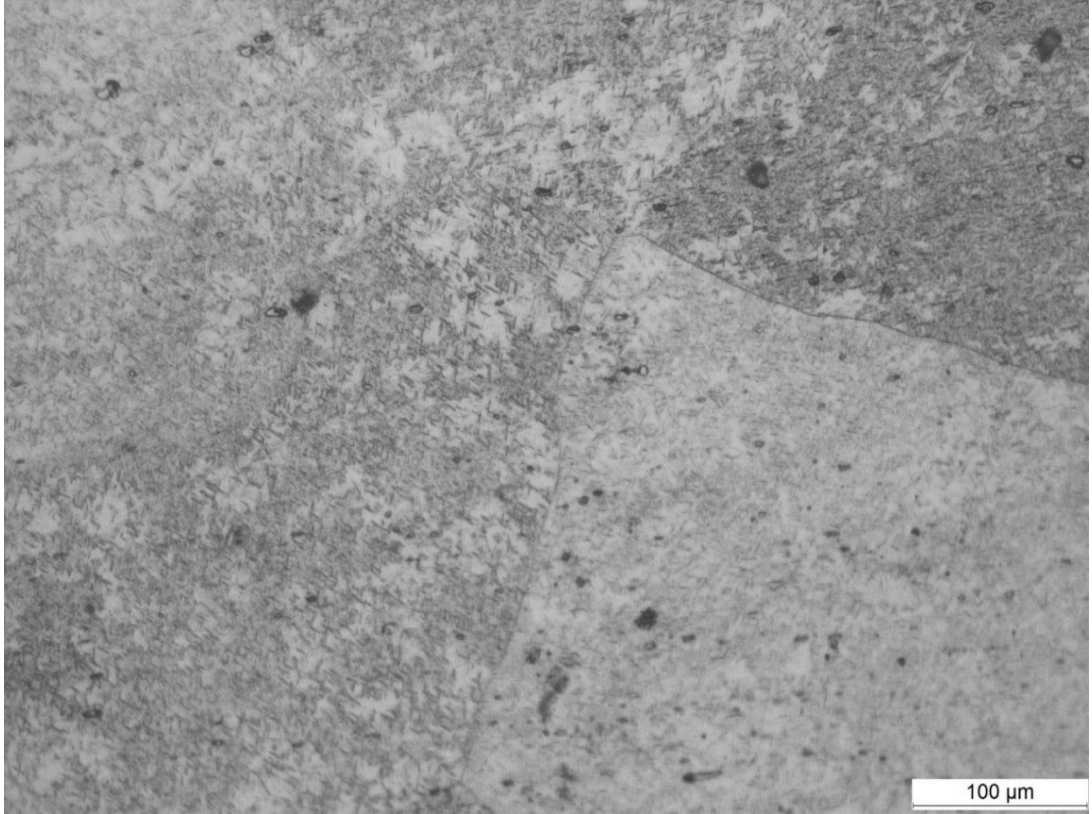
Adharapurapu [132] ve arkadaşları yaptıkları çalışmada farklı yaşlandırma sürelerinde farklı fazlar elde etmişlerdir. Öncelikle  $Ni_4Ti_3$  çökeltilerinin oluşmasını, yaşlandırma süresinin artmasıyla  $Ni_3Ti_2$  çökeltilerinin oluştuğunu gözlemlemişler. Yaşlanma süresinin artmasıyla tane boyutunun büyüdüğünü bunun yanı sıra hızlı soğutma ile  $Ni_4Ti_3$  miktarının arttığı sonucuna ulaşmışlar.

### **8.2.2. Farklı Yaşlandırma Sıcaklığındaki Numunelerin Mikro Yapı Görüntüleri**

Yaşlandırma sıcaklığının NiTi üzerindeki etkilerini görebilmek için, numuneler farklı sıcaklıklarda yaşlandırma işlemine tabi tutulmuşlardır.

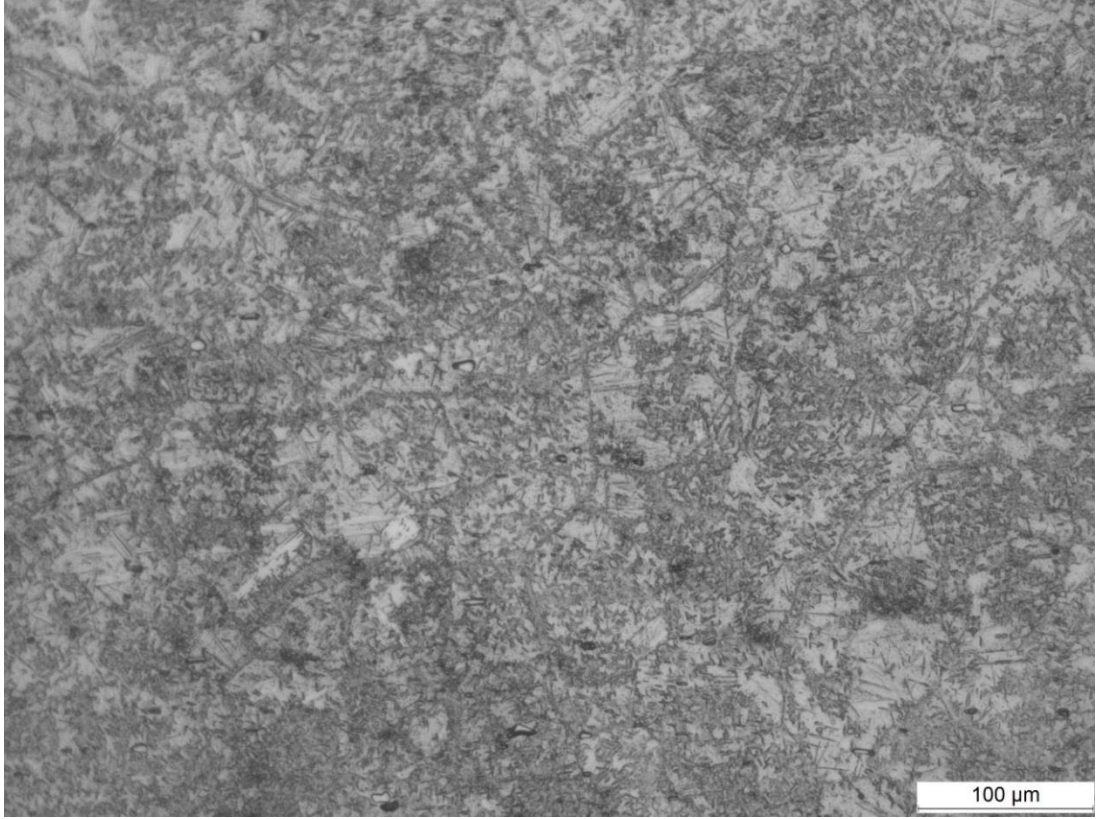
Tüm örneklere yine 1000 °C’de 30 dakika bekletilip suya atılarak ısı işlem uygulanmıştır. Isıl işlem görmüş alaşım örnekleri farklı sıcaklıklarda (500 °C, 600 °C, 700 °C), 30 dakika bekletilerek yaşlandırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Sonrasında alaşımlar dakikada 0.2 °C soğutulmuş ve mikro yapı görüntüleri incelenmiştir.

Şekil.8.7’de 700 °C’de 30 dakika bekletildikten sonra dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş numunenin optik görüntüsü verilmiştir. Görüntüde martensit yapıların olduğu düşünülmektedir. Tane sınırlarının belirgin olduğu ve çökeltilerin oluştuğu görülmektedir. Bu çökeltilerin  $Ni_4Ti_3$ ,  $Ni_3Ti_2$ ,  $NiTi_2$  olduğu XRD analizlerinde de görülmektedir.



Şekil 8.7 700 °C de 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve dakikada 0.2°C soğutulmuş elde edilen numune optik görüntüsü

Şekil.8.8’de görülen görüntü 600 °C’de 30 dakika bekletildikten sonra dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş NiTi numunesinin optik görüntüsüdür. 600 °C yaşlandırmada tane sınırları kaybolmaya başlamıştır. Yaşlandırma sıcaklığı 600 °C’ye düşürüldüğünde farklı fazları oluştuğu ve tanelerin küçüldüğü yorumu yapılabilir.

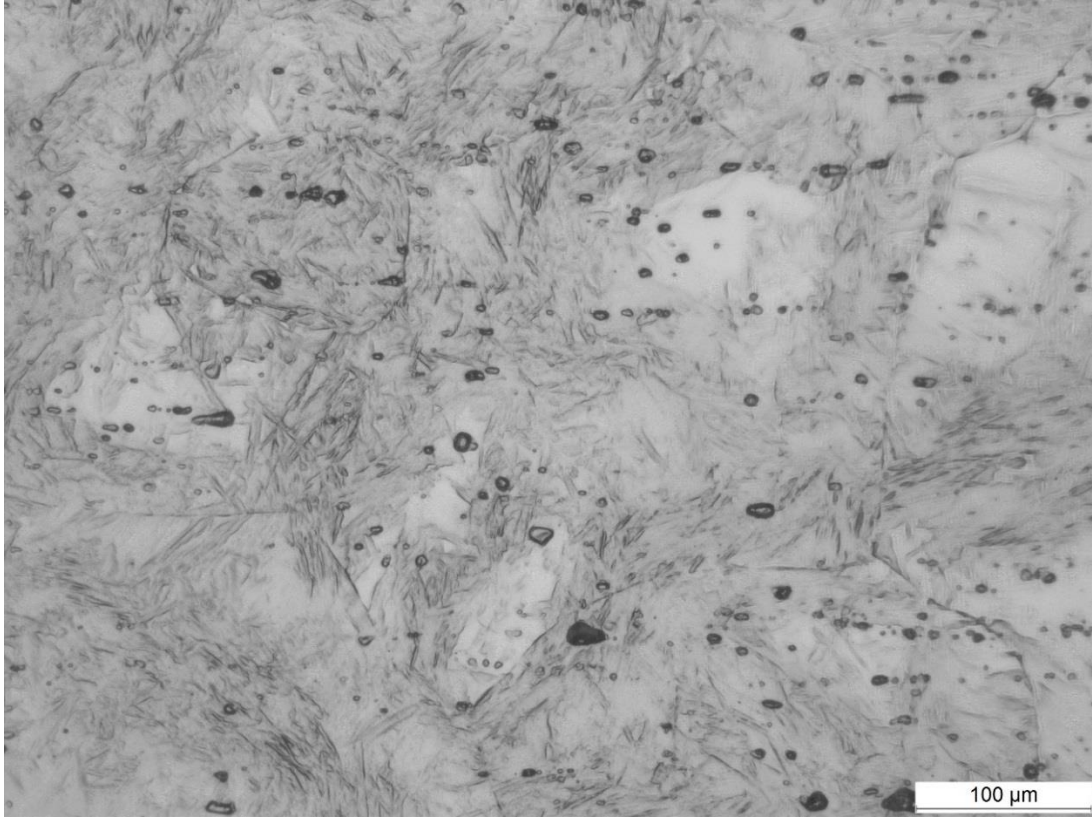


Şekil 8.8 600 °C de 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve dakikada 0.2 °C soğutulmuş elde edilen numune optik görüntüsü

Şekil.8.9’da görülen görüntü 500 °C’de 30 dakika bekletildikten sonra dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş numuneye ait optik görüntüdür. Bu optik görüntüde tane sınırlarının tamamen kaybolduğu görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma görüntüleri incelendiğinde, yaşlandırma sıcaklığı düştükçe farklı fazların oluştuğu yorumu yapılabilir. Tüm yaşlandırma işlemlerinde martensitik faz görülmektedir. Bunun yanı sıra yaşlandırma sıcaklığı düştükçe taneler de küçülmektedir denilebilir. Güdeloğlu’da [8] yaptığı çalışmada yaşlandırma sıcaklıkları düştükçe yaşlandırma sıcaklığına bağlı olarak numune içerisinde yavaş yavaş tane sınırları belirginleşirken martensit yüzeylerin kaybolmaya başladığını gözlemlemiştir.





Şekil 8.9. 500 °C de 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve dakikada 0.2 °C soğutulularak elde edilen numune optik görüntüsü

Kaya ve arkadaşlarında [131], Effects of aging on the shape memory and superelasticity behavior of ultrahigh strength Ni<sub>54</sub>Ti<sub>46</sub> alloys under compression adlı makalelerinde farklı yaşlandırma sıcaklıklarında çalışma yaparak örneklerde Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> ve austenit faza rastlamışlar. Düşük sıcaklıkta koyu renkli bölgelerin Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> fazı olduğu gözlemlenirken açık renk bölgelerin austenit fazı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yüksek sıcaklıkta yapılan yaşlandırma işlemi sonucu bunun tam tersi bir sonuç gösterdiği ve bunun sonucunda yaşlanma sıcaklığı yükseldikçe çökelti sayısının azalırken boyutunun arttığı sonucuna varmışlar.

Adharapurapu ve arkadaşları [132], NiTi numulerine farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde yaşlandırma işlemi uyguladıklarında benzer sonuçlar ile karşılaşmışlar. Öncelikle Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> fazı oluşurken sıcaklık yükseldikçe Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> fazının oluştuğunu gözlemlemişler.

Jiang ve arkadaşlarında [113], NiTi örneklerine farklı sıcaklıklarda yaşlandırma işlemi uygulayarak benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Yaşlandırmada çözeltiye alma

işleminde NiTi<sub>2</sub> fazının kaybolmasında etkili olduğu sonucuna ulaşmışlar. Tüm NiTi örneklerinde, Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> çökeldiğini sıcaklık arttıkça çökelti büyüklüğünün arttığını gözlemlenmişler. Bunun yanı sıra Ni<sub>4</sub>Ti çökeltilerinin faz dönüşümünü etkilediği ve sıcaklık arttıkça martensitik ikizleri gözlemlenmişler. Buda DSC ölçümleri ile uyumludur.

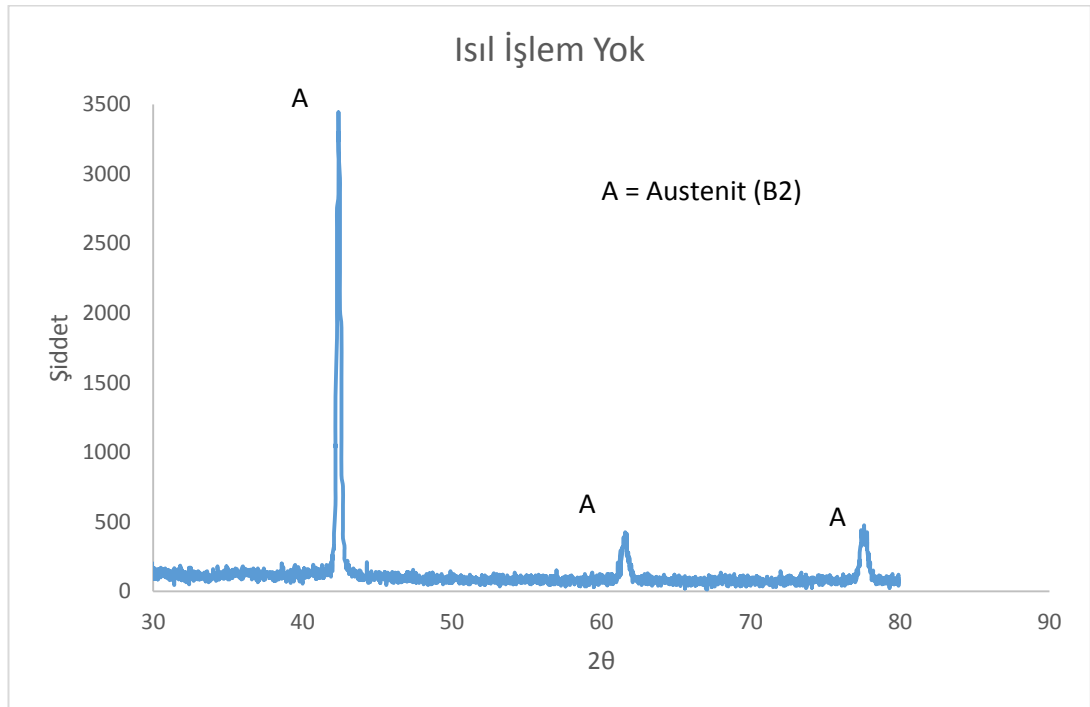
### **8.3. XRD Analizleri**

Yaşlandırma işlemi sonrasında elde edilen NiTi numunelerinin fazlarını tespit edebilmek amacıyla XRD (X Işını kütle difraksiyon) ölçümleri yapıldı. X-ışını olarak Cu K $\alpha$  ışını kullanıldı bu ışının dalga boyu 1.54046 Å ve ışının tarama hızı 6°/dakika olacak şekilde ayarlandı.

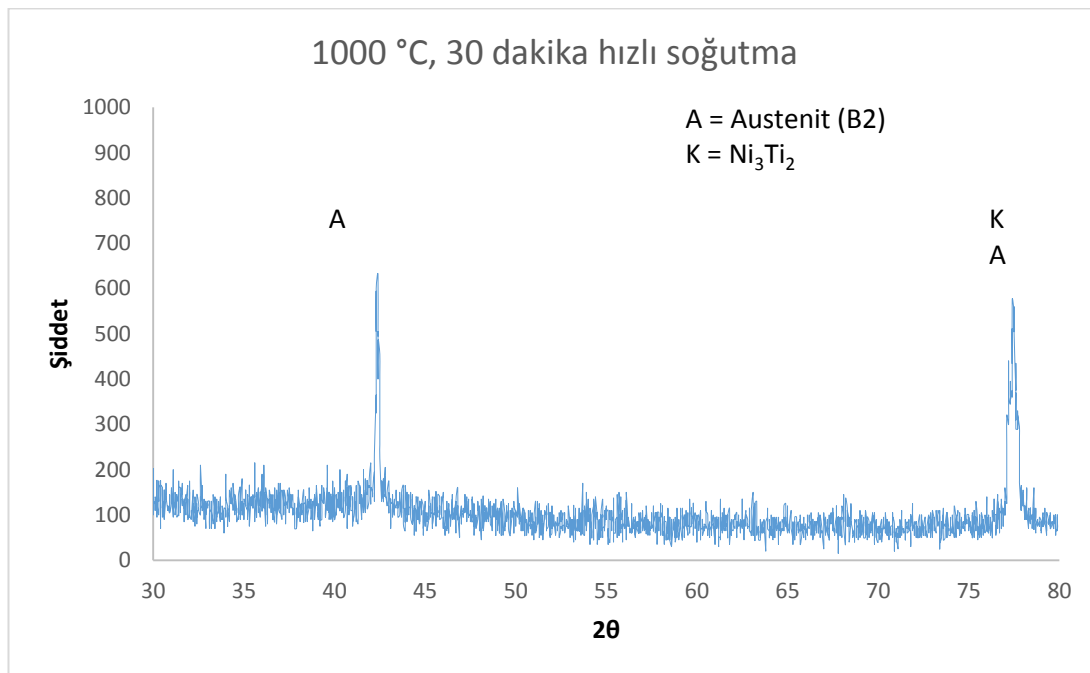
Şekil 8.10 (a)'da ısıl işlem görmemiş NiTi numunesine XRD görüntüsü alınmıştır. Burada NiTi örneğinde sadece austenit fazı görülmektedir. Numunenin, 1000 °C sıcaklıkta 30 dakika bekletilerek suya atıldığındaki XRD desenleri Şekil 10 (b)'de görülmektedir.

Yapılan ısıl işlem sonucunda Austenit ve Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Kaya ve arkadaşları da hızlı soğutma sonucunda benzer fazları gözlemlenmişlerdir.

NiTi alaşımlarında şekil hatırlama olayı martensitik dönüşüme bağlı olarak gerçekleşmektedir. Nitinol yüksek sıcaklıkta B2 fazda ve kararlıdır. Suda soğutma ile alaşımda başka fazlar görülerek yarı kararlı durumda kalabilir.



(a)



(b)

Şekil 8.10 Nitinol numunelerinin XRD görüntüleri, a) Üzerinde hiçbir işlem yapılmamış (ısıl işleme tabi tutulmamış), b) 1000 °C’de 30 dakika bekletilerek ısıl işleme tabi tutulup suya atılan Nitinol numunesi

Bu numuneler için difraksiyon desenlerinin gerçekleştiği düzlemler Çizelge 8.1’de verilmiştir. Difraksiyon desenleri incelendiğinde numunelerde Austenit ve martensit fazları gözlemlenmektedir.

Çizelge 8.1 Nitinol alaşım numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları **a)** Üzerinde hiçbir işlem yapılmamış (ısıtılma tabii tutulmamış), **b)** 1000 °C’de 30 dakika bekletilerek ısıtılma tabii tutulup suya atılarak soğutulmuş

<b>2θ</b>	<b>d(A°)</b>	<b>hkl</b>	<b>Yapı</b>
42.440	2.1281	(110)	B <sub>2</sub> (NiTi)
61.521	1.5061	(200)	B <sub>2</sub> (NiTi)
77.539	1.2301	(211)	NiTi

(a)

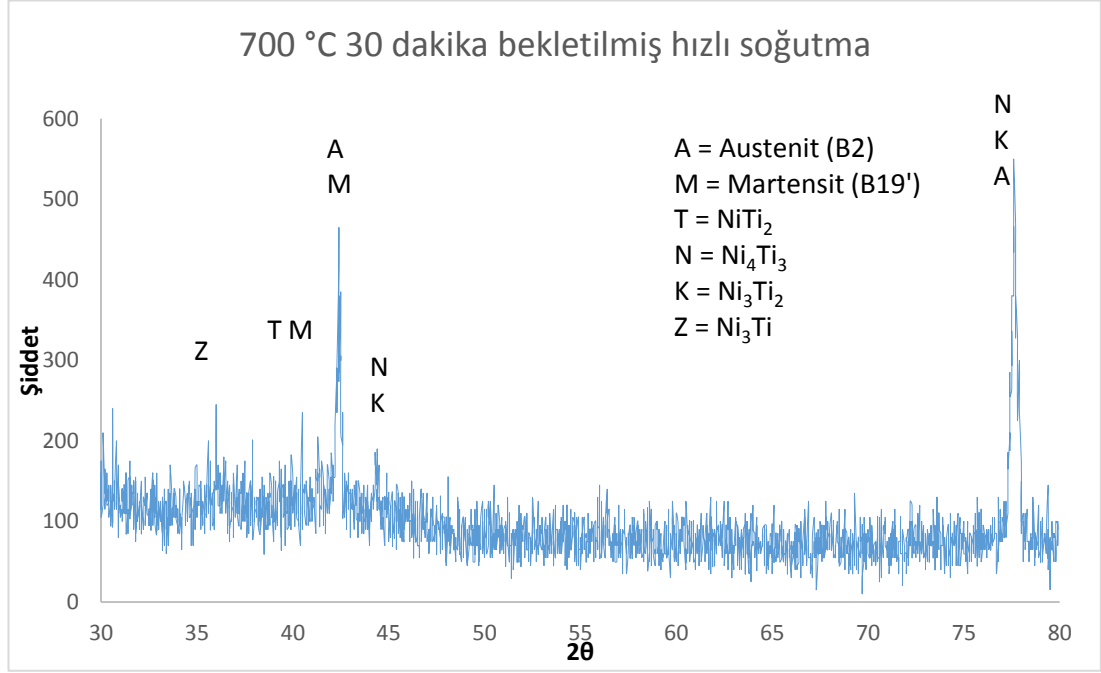
<b>2θ</b>	<b>d(A°)</b>	<b>hkl</b>	<b>Yapı</b>
42.381	2.1310	(110)	B <sub>2</sub> (NiTi)
77.520	1.2304	(211)	NiTi

(b)

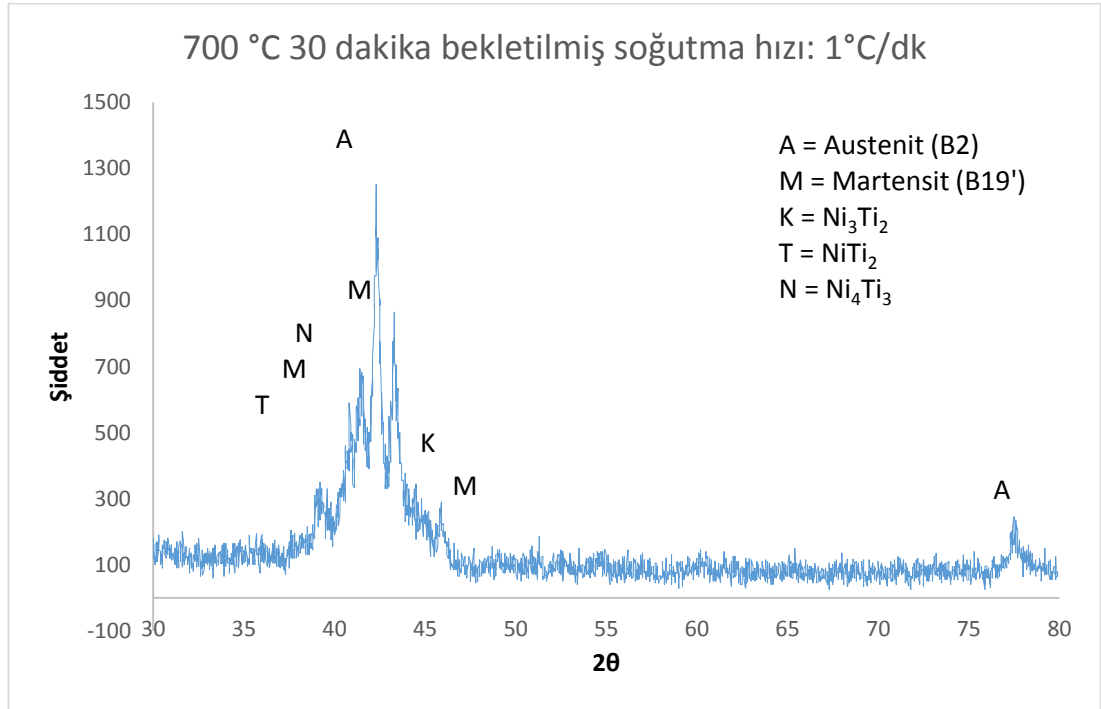
Şekil 8.11’de 700 °C’de 30 dakika bekletilerek yaşlandırma işlemi yapılarak farklı sürelerde soğutulan örneklerin XRD desenleri gösterilmiştir. 700 °C yaşlandırma işlemi yapılan numuneler hızlı soğutma, dakikada 1 °C soğutma hızı, dakikada 0.5 °C soğutma hızı, dakikada 0.2 °C soğutma hızı ile olmak üzere dört farklı şekilde soğutulmuşlardır. Buradan aynı sıcaklık ve farklı soğutma hızlarında yapılan yaşlandırma işlemi sonucunda bütün numunelerde farklı fazlarının oluştuğu gözlenmiştir.

Bu numuneler için difraksiyon desenlerinin gerçekleştiği düzlemler Çizelge 8.2’de verilmiştir. Difraksiyon desenleri incelendiğinde numunelerde Austenit ve martensit fazları gözlemlenmektedir.

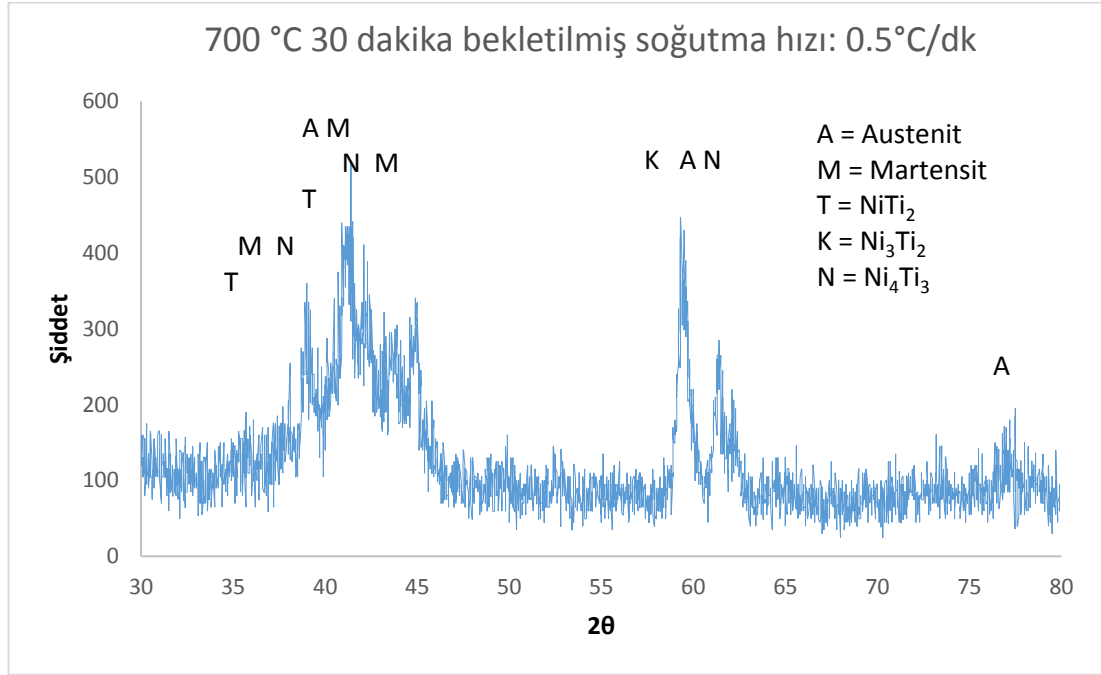




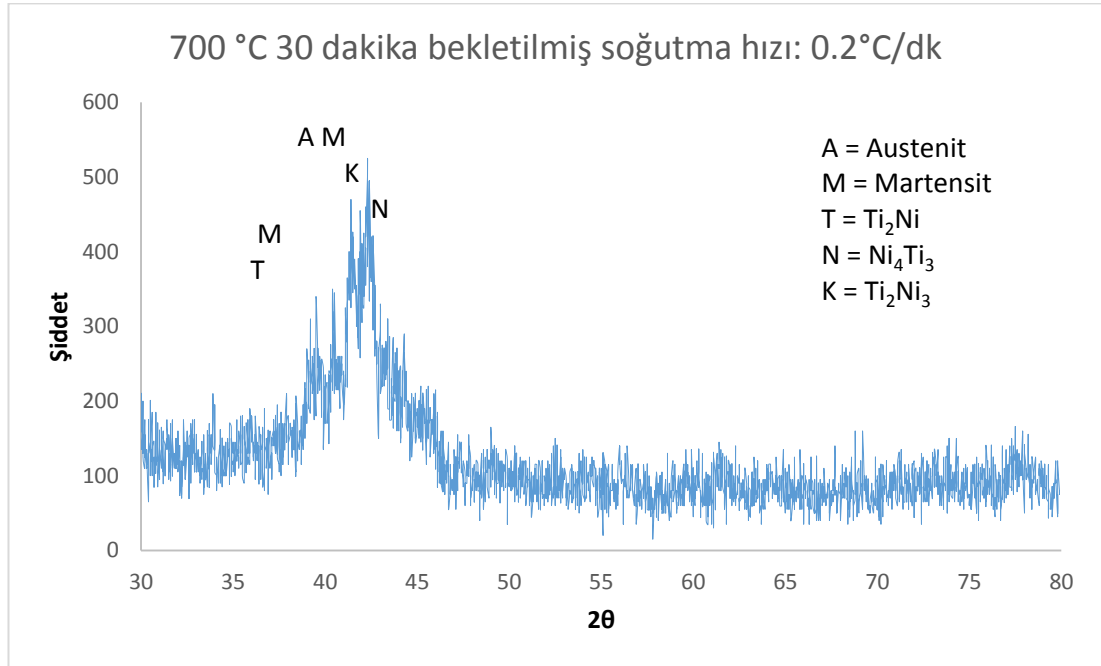
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 8.11 700 °C’de 30 dakika yaşlandırma yapılan Nitinol numunelerinin XRD görüntüleri, a) hızlı soğutma yapılmış (suya atılarak), b) Dakikada 1 °C hızla soğutulmuş, c) Dakikada 0.5 °C hızla soğutulmuş, d) Dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş

Soğutma hızı düştükçe pik sayısı ve şiddetide azalmıştır. Buradan aynı sıcaklık ve farklı soğutma hızlarında yapılan yaşlandırma işlemi sonucunda bütün numunelerde austenit, martensit ve Ni Ti<sub>2</sub> fazlarının dışında Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> ve Ni<sub>3</sub>Ti fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. Kuang ve arkadaşlarının da [119] yaptığı çalışmada aynı sıcaklık ve farklı sürelerde yapılan yaşlandırma işlemlerinde benzer fazlar gözlemlenmiştir. Soğutma hızı artıkça kristal yapının arttığı görülmektedir. Buda optik görüntüleri desteklemektedir.

Çizelge 8.2 700 °C’de 30 dakika yaşlandırma yapılan Nitinol numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları, **a)** hızlı soğutma yapılmış (suya atılarak), **b)** Dakikada 1 °C hızla soğutulmuş, **c)** Dakikada 0.5 °C hızla soğutulmuş, **d)** Dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş

<b>2θ</b>	<b>d(A°)</b>	<b>hkl</b>	<b>Yapı</b>
42.419	2.1291	(110)	B <sub>2</sub> (NiTi)
44.359	2.0404	(111)	Ni
77.679	1.2282	(211)	NiTi

(a)

<b>2θ</b>	<b>d(A°)</b>	<b>hkl</b>	<b>Yapı</b>
39.060	2.3041	(020)	B19' (NiTi)
40.897	2.2048	(101)	Ti
41.462	2.1761	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni
42.359	2.1320	(110)	B <sub>2</sub> (NiTi)
43.359	2.0851	(122)	Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub>
45.881	1.9762	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni
77.621	1.2290	(211)	NiTi

(b)

<b>2θ</b>	<b>d(A°)</b>	<b>hkl</b>	<b>Yapı</b>
39.038	2.3058	(020)	B19' (NiTi)
41.220	2.1882	(1 $\bar{1}$ 1)	B19' (NiTi)
42.110	2.1440	(110)	B <sub>2</sub> (NiTi)
43.803	2.0650	(002)	B19' (NiTi)
44.925	2.0160	(111)	B19' (NiTi)

59.501	1.5523		
61.400	1.5087	(200)	NiTi

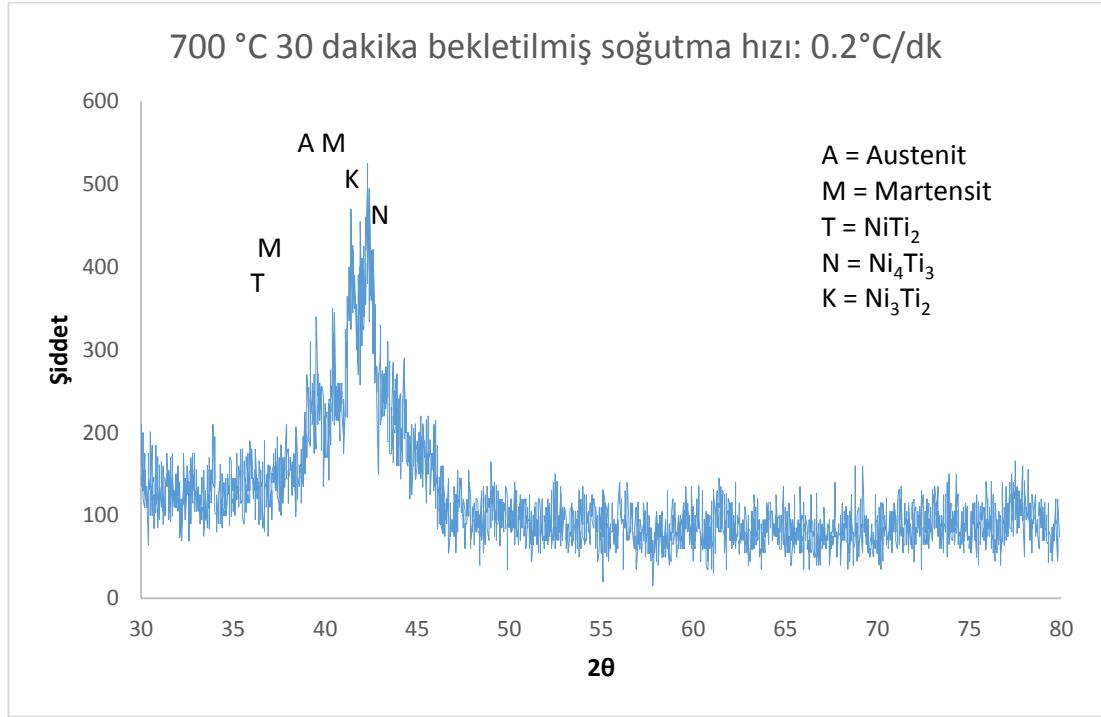
(c)

<b>2<math>\theta</math></b>	<b>d(A°)</b>	<b>hkl</b>	<b>Yapı</b>
39.297	2.2908	(020)	B19' (NiTi)
40.571	2.2218	(101)	Ti
41.323	2.1831	(1 $\bar{1}$ 1)	B19' (NiTi)
42.376	2.1312	(110)	B <sub>2</sub> (NiTi)
43.404	2.0831	(122)	Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub>
45.905	1.9752	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni

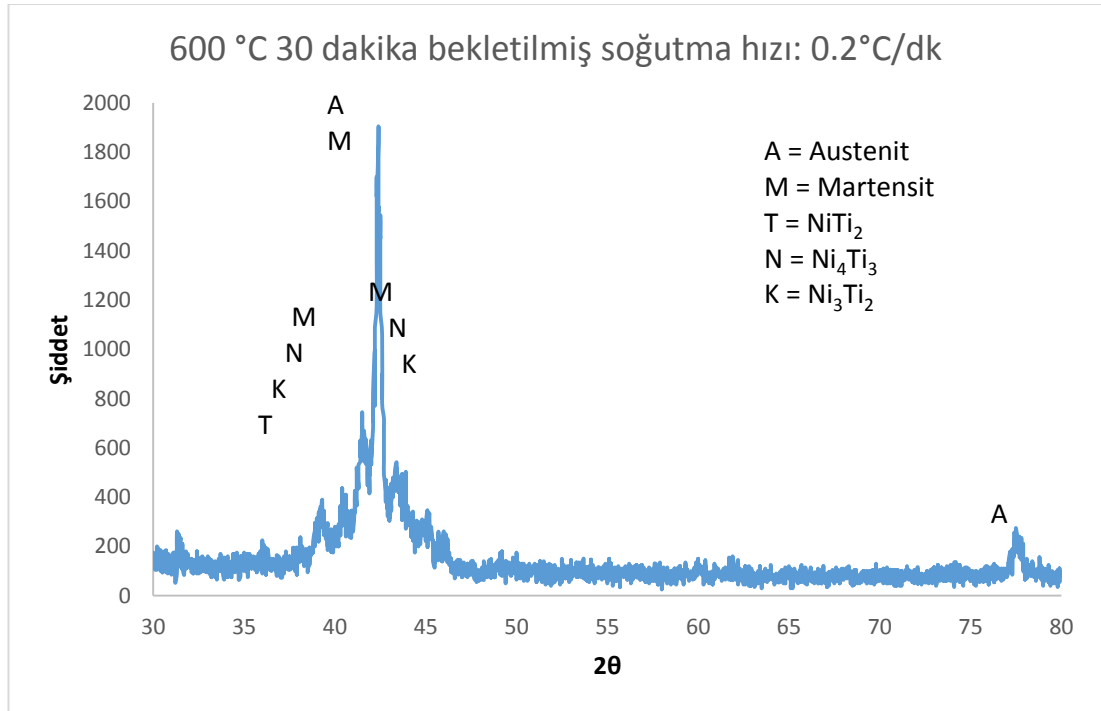
(d)

Şekil 8.12'de farklı sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma işlem sonucu oluşan XRD görüntüleri gösterilmektedir. Yaşlandırma sıcaklığı düştükçe farklı fazların oluştuğu görülmüştür. Optik görüntüde 600 °C sıcaklıkta yapılan yaşlandırmada tane sınırları kaybolmaya başlamıştır. Yani yaşlandırma sıcaklığı düştükçe farklı fazlar oluşarak taneler de küçülmektedir. 500 °C yaşlandırmada pik şiddeti düşerken pik genişliği artmıştır. XRD ölçümü alınırken aynı yerden birden fazla faza ait pik olduğundan ana faz bölgesinde pik genişliği artmıştır.

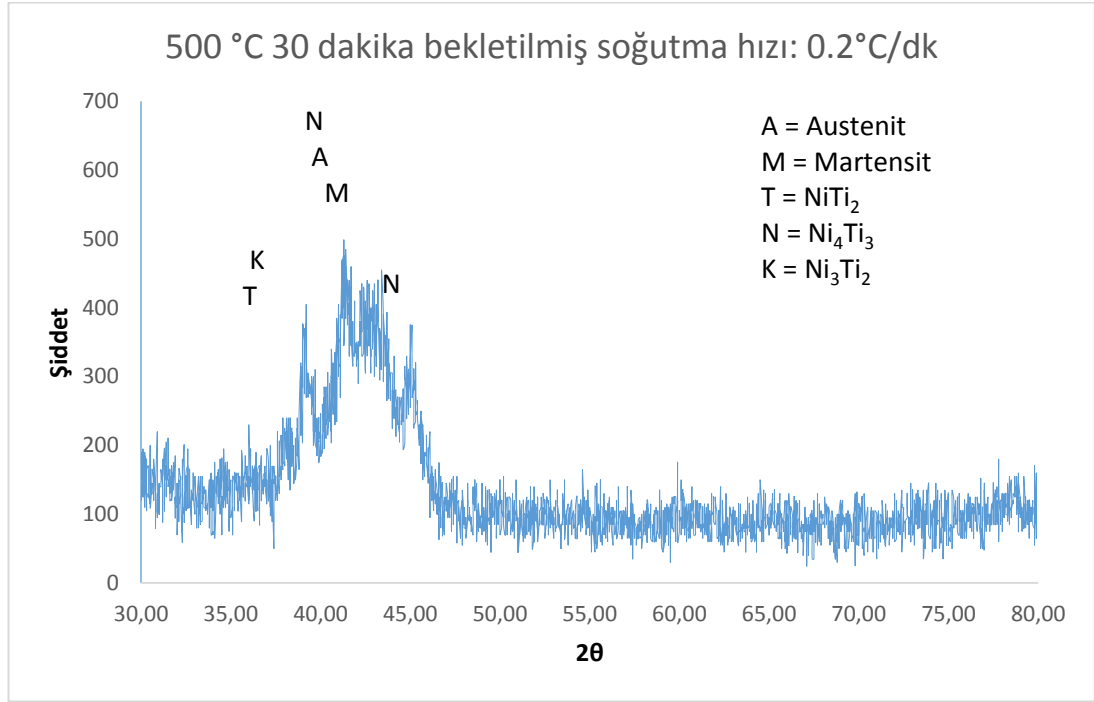
Farklı ısıl işlem koşullarında piklerin şiddetinin benzer şekilde değiştiğini Zhang ve arkadaşları da gözlemlemişler [115]. Buda bize farklı yaşlandırma sıcaklıklarında martensit fazların oluşturulabileceğini gösterir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 8.12 Farklı sıcaklıklarda yaşlandırma yapılan Nitinol numunelerinin XRD görüntüleri, a) 700 °C’de 30 dakika yaşlandırılıp dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş, b) 600 °C’de 30 dakika yaşlandırılıp dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş, c) 500 °C’de 30 dakika yaşlandırılıp dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş

Bu numuneler için difraksiyon desenlerinin gerçekleştiği düzlemler Çizelge 8.3’de verilmiştir.

Çizelge 8.3. Farklı sıcaklıklarda yaşlandırma yapılan Nitinol numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları, a) 700 °C’de 30 dakika yaşlandırılıp dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş, b) 600 °C’de 30 dakika yaşlandırılıp dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş, c) 500 °C’de 30 dakika yaşlandırılıp dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş,

2θ	d(A°)	hkl	Yapı
39.297	2.2908	(020)	B19' (NiTi)
40.571	2.2218	(101)	Ti
41.323	2.1831	(1 $\bar{1}$ 1)	B19' (NiTi)
42.376	2.1312	(110)	B <sub>2</sub> (NiTi)
43.404	2.0831	(122)	Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub>
45.905	1.9752	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni

(a)

<b>2θ</b>	<b>d(A°)</b>	<b>hkl</b>	<b>Yapı</b>
39.220	2.2951	(020)	B19' (NiTi)
40.586	2.2210	(101)	Ti
41.521	2.1731	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni
42.401	2.1300	(110)	B2(NiTi)
43.402	2.0832	(122)	Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub>
44.998	2.0129	(111)	B19' (NiTi)
46.002	1.9713		
77.579	1.2296	(211)	NiTi

(b)

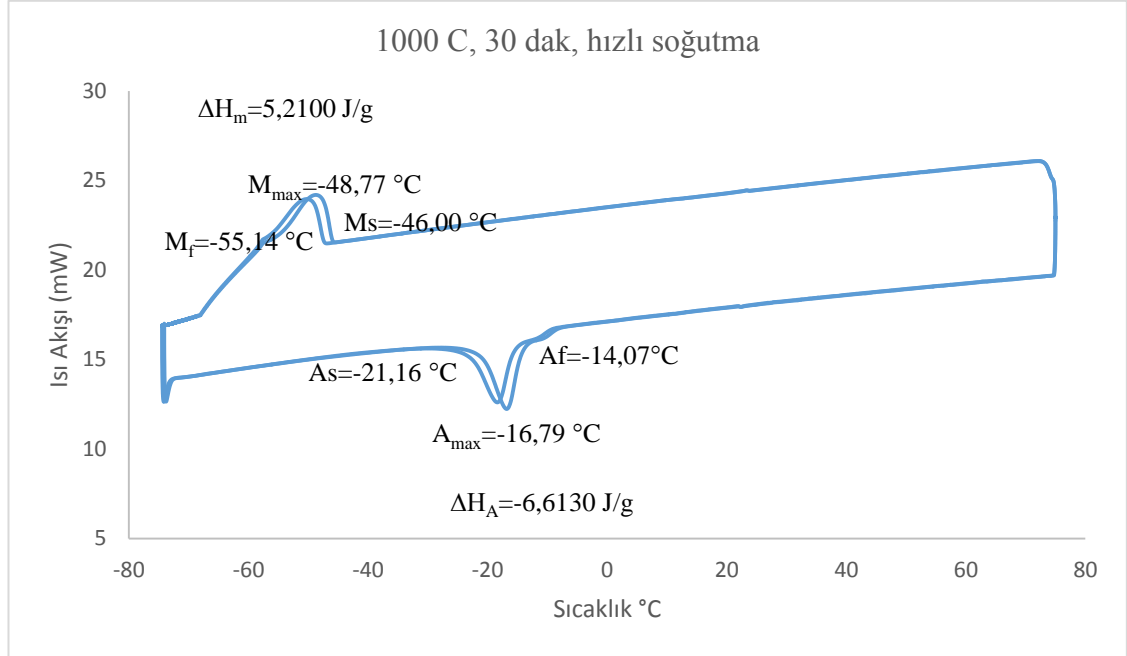
<b>2θ</b>	<b>d(A°)</b>	<b>hkl</b>	<b>Yapı</b>
37.936	2.3698		
39.258	2.2930	(020)	B19' (NiTi)
41.464	2.1760	(511)	Ti <sub>2</sub> Ni
42.585	2.1212	(110)	B2(NiTi)
43.468	2.0802	(122)	Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub>
45.101	2.0086	(440)	Ti <sub>2</sub> Ni

(c)

#### 8.4. DSC Analizleri

Nitinol şekil hafızalı alaşımlarının kullanım alanları faz dönüşüm sıcaklıkları ve histerisi önemlidir. Bu kısımda faz dönüşüm sıcaklıkları DSC analizi ile belirlenmeye çalışıldı. Isıl işleme tabi tutulmuş Nitinol alaşımları genel olarak soğutmayla austenitten direk tek dönüşüm ile martensite dönüşürler. Fakat yaşlandırma işlemi sonucunda iki ya da üç faz dönüşümü sergileyebilirler. Bu dönüşümde arada B2→R ve R→ B19' olmak üzere iki faz dönüşümü görülebilir. Yinong Liu ve arkadaşları da [123] NiTi alaşımlarını farklı yaşlandırma işlemine tabi tutularak gözlemlenen dönüşümleri DSC ile incelenmişler. Bunun sonucunda yaşlandırma sonrası dönüşüm davranışlarını  $(A \leftrightarrow M) \rightarrow (A_1 \leftrightarrow R + A \leftrightarrow M) \rightarrow (A \leftrightarrow R + A \leftrightarrow M + R \leftrightarrow M_1) \rightarrow (A \leftrightarrow R + R \leftrightarrow M_1 + R \leftrightarrow M_2) \rightarrow (A \leftrightarrow R + R \leftrightarrow M)$  şeklinde

gözlemlenmişler ve R fazının ve çok aşamalı martensitik dönüşümlerin, dönüşüm davranışını tetiklediği sonucuna varmışlar.



Şekil 8.13 1000  $^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika bekletilerek ısıl işleme tabi tutulup suya atılan Nitinol numunesi DSC analizi

Şekil 8.13'de 1000  $^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika ısıl işlem görmüş sonrasında suya atılmış numunenin DSC grafiği görülmektedir. Burada yaşlandırma işlemi olmadığı için direkt A $\rightarrow$ M ve M $\rightarrow$ A dönüşümü görülmektedir.  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  ve  $M_f$  dönüşüm sıcaklıkları belirtilmiştir. Isıtma sırasında endotermik faz dönüşümü, soğutma sırasında ise ekzotermik faz dönüşümü gerçekleşmektedir.

Y. Zhou ve arkadaşları da [125] 1000  $^\circ\text{C}$ 'de 1 saat yaşlandırma işlemi uygulanıp suya atılan tek kristalli ve çok kristalli yapılarda tek aşamalı dönüşüm gözlemlenmişler.

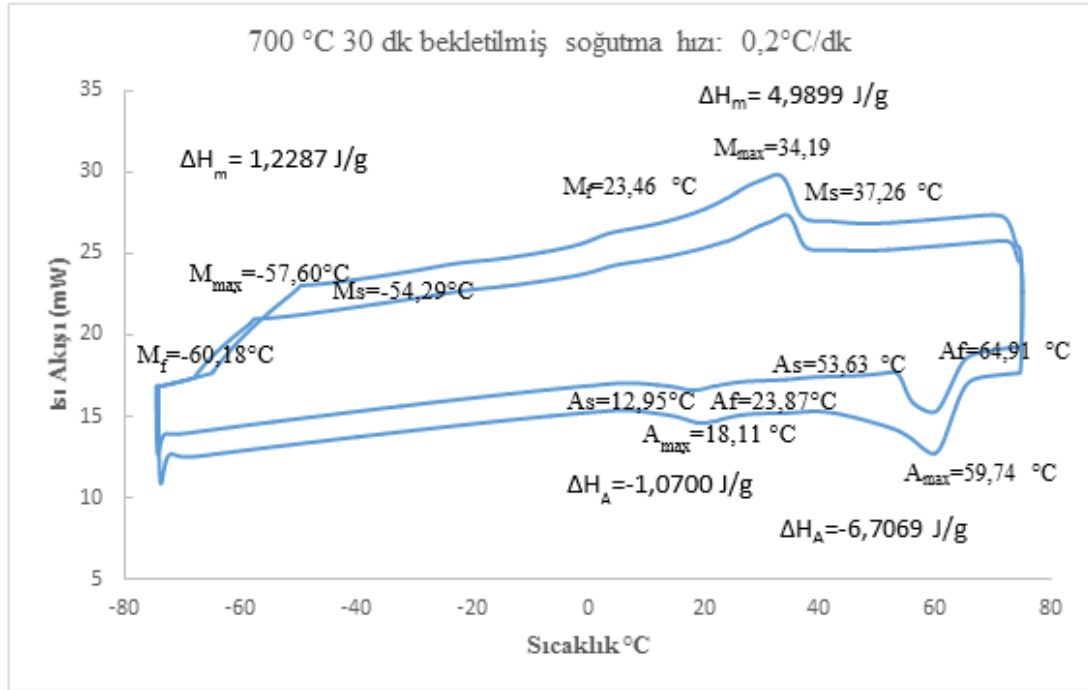
Isıl işlemin ardından Nitinol alaşımı yaşlandırma işlemine tabi tutulup farklı sürelerde soğutulduğunda dönüşümlerde değişiklik gözlenmiştir. Şekil 8.14'de 700  $^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulup dakikada 0.2  $^\circ\text{C}$ , 0.5  $^\circ\text{C}$  ve 1  $^\circ\text{C}$  hızla soğutulan örneklerin DSC analizleri verilmiştir.



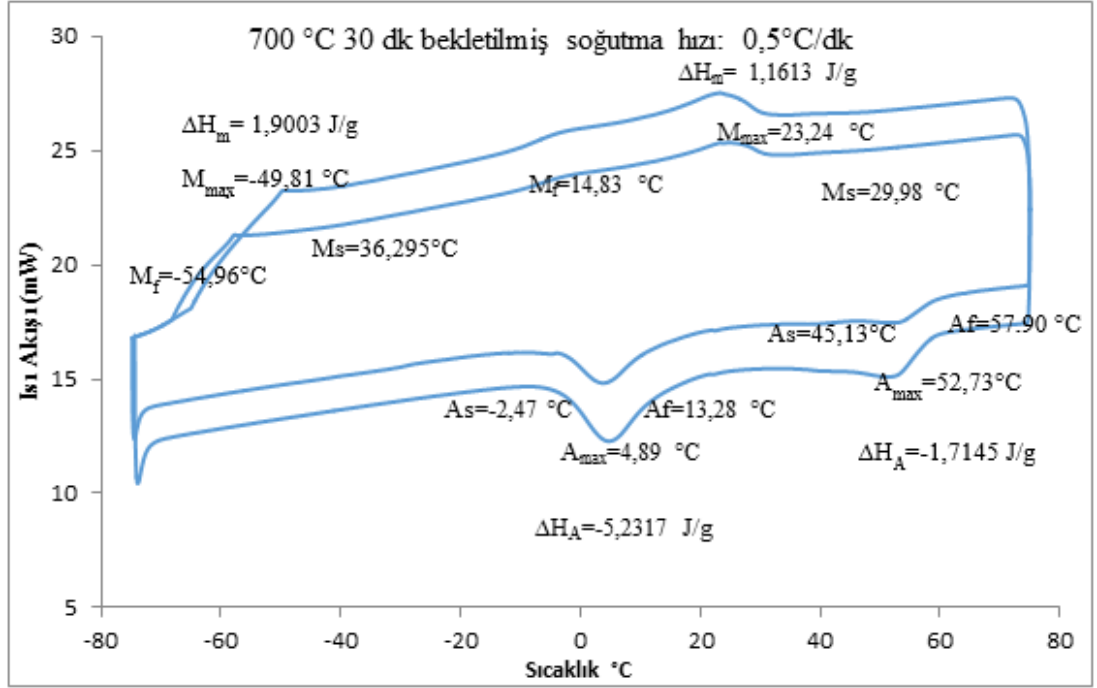
Buradaki analizlerde yaşlandırma işlemiyle birlikte farklı dönüşümlerin olduğu görülmektedir. Yaşlandırma işlemi ile alaşımın martensit ve austenit dönüşüm sıcaklıklarının arttığı görülmektedir.

Suda soğutma haricinde soğuma hızı azaldıkça eltalpilerinin arttığı görülmektedir. Eltalpilerinin artması ise şekil hatırlama özelliğini arttırdığı için aynı sıcaklıkta yapılan yaşlandırma işleminde dakikada 0.2 °C hızla soğutulan numune en iyi şekil hatırlama özelliğine sahiptir. Burada 700 °C’de hızlı soğutmada tek aşamalı dönüşüm görüldüğü için entalpisinin yüksek olduğu düşünülmektedir.

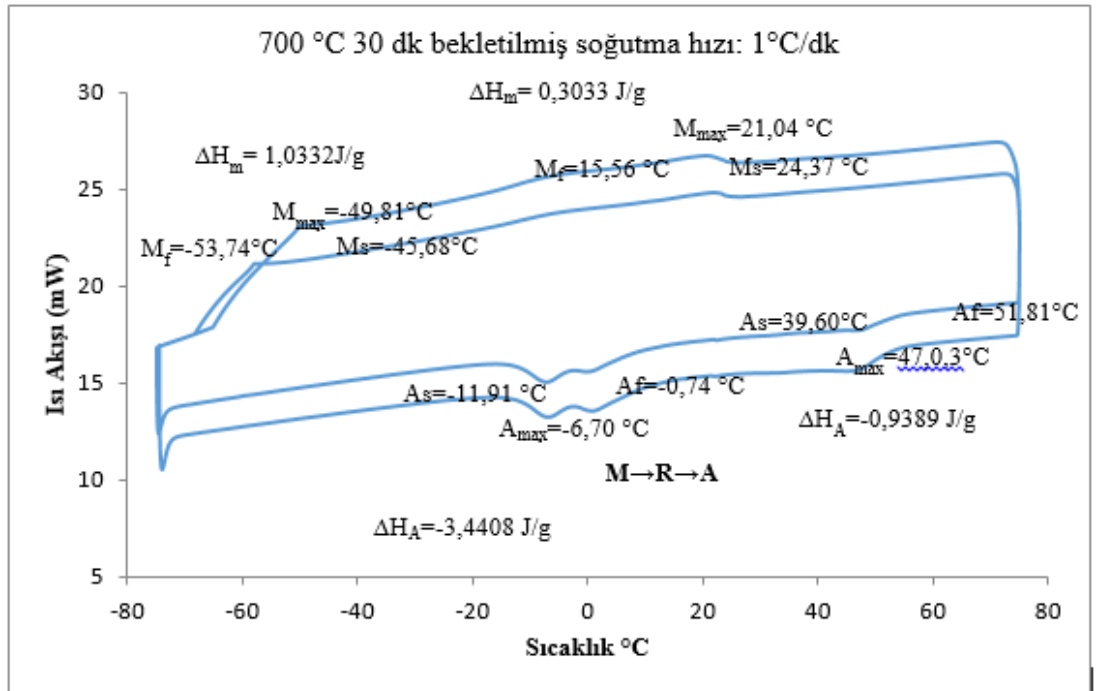
Dian-Tao Zhang ve arkadaşları [115] da ısı işleme dönüşüm sıcaklığının arttığını gözlemlemişler. Bunun yanında farklı tavlama sıcaklıklarında R dönüşümünün oluştuğunu gözlemlemiş ve bunun muhtemelen proses sırasında ortaya çıkan dislokasyonlarla ilgili olduğu sonucuna varmışlar.



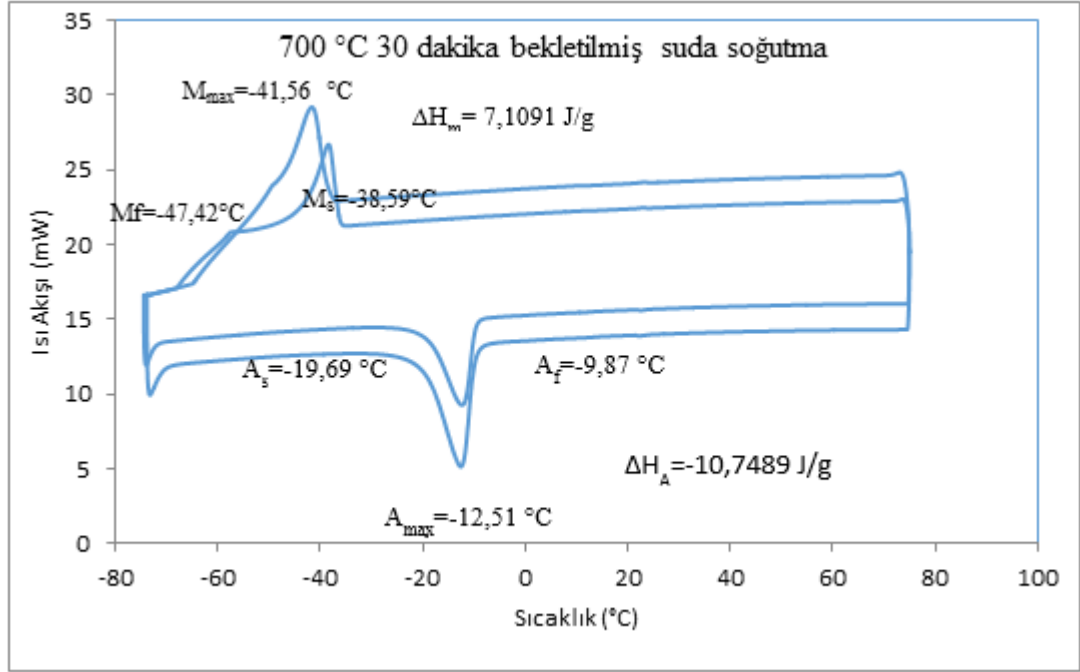
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 8.14 700 °C’de 30 dakika yaşlandırma yapılan Nitinol numunelerinin DSC görüntüleri, a) Dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş, b) Dakikada 0.5 °C hızla soğutulmuş, c) Dakikada 1 °C hızla soğutulmuş d) Suya atılmış

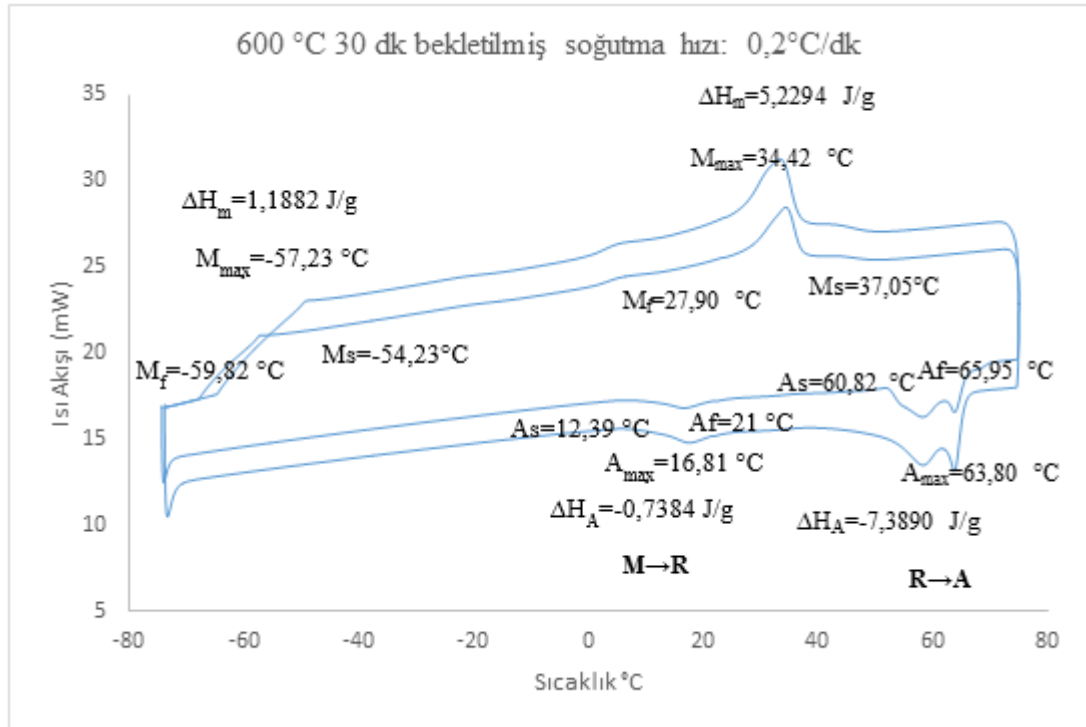
Soğutma hızı artmasıyla R dönüşümünün belirginleştiği hatta iki aşama oluştuğu görülmektedir. Y.Zhou ve arkadaşları [125], bunun sebebinin numunelerdeki  $Ni_4Ti_3$  çökeltilerinden olduğunu açıklamışlar.  $Ni_4Ti_3$  çökeltileri faz dönüşüm davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu faz hem tane sınırında hem de tane içerisinde oluşabilir.  $Ni_4Ti_3$  çökelti fazı yapıda yoksa 1 aşamalı dönüşüm, yapı içerisinde varsa 2 aşamalı dönüşüm (B2-R-B19’) oluşur.

Mehmet Kaya ve arkadaşları [116], NiTi alaşımlarında ısı işlem ve yaşlandırmadan sonra yavaş soğutma yapılırsa faz dönüşüm entalpileri artmakta ve dolayısıyla şekil hatırlama özelliği de artmakta olduğu sonucuna varmışlar.

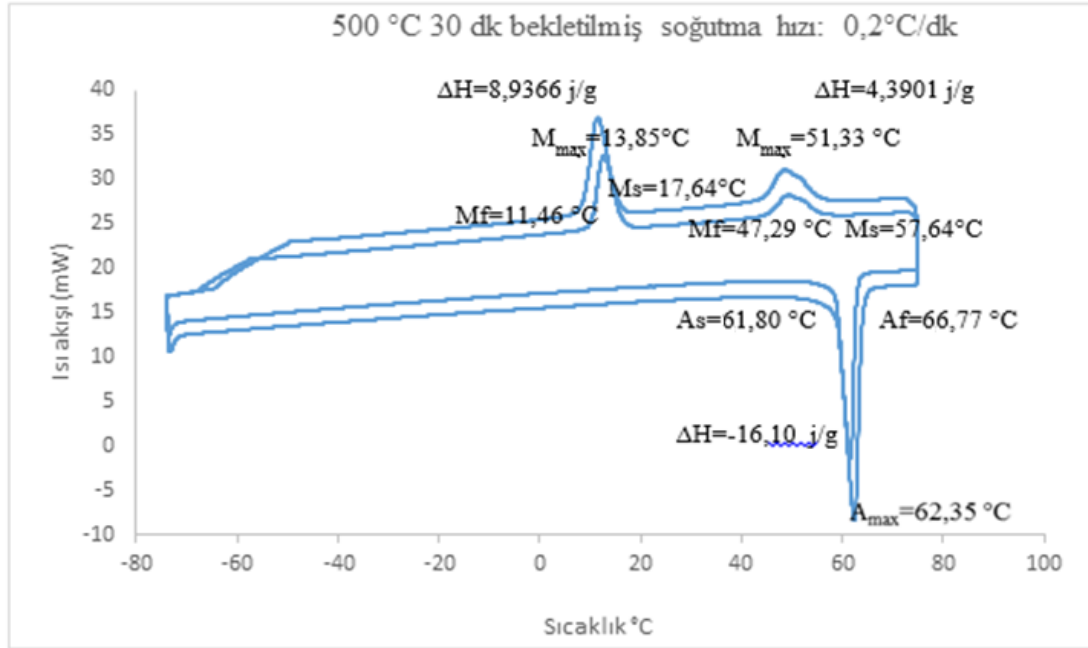
Burada da suda soğutma haricinde soğutma hızı arttıkça 3 aşamalı dönüşüme doğru gidildiği görülmektedir. Yine hızlı soğutma haricinde soğutma hızı arttıkça dönüşüm entalpelerinde arttığı ve dolayısıyla şekil hatırlama özelliğinin arttığı görülmektedir.

G.Fan ve arkadaşları da [117] normalde martensitik dönüşümün yaşlandırılmış Ni bakımından zengin TiNi alaşımlarında iki aşamada (B2-R-B19') oluşmasına rağmen farklı bileşim ve yaşlandırma süreleriyle üç aşamalı bir martensitik dönüşümde olabileceğini gözlemlemişler. Ni bakımından zengin çok kristallerin üç aşamalı dönüşüm sergilediğini ve yaşlanma süresinden bağımsız olduğunu, ara Ni bakımından zengin numuneler, kısa süre yaşlandıktan ve üç katlı dönüşüm sergilediğini fakat çok yüksek Ni bakımından zengin numunelerin hepsi yaşlanma süresinden bağımsız olarak iki aşamalı dönüşüm gösterdiğini gözlemlemişler. Ve bunu, farklı dönüşüm davranışlarının  $Ni_4Ti_3$  parçacıklarının tercihli tane sınırı çökeltmesi ile Ni'nin aşırı doygunluğunda homojen çökeltme eğiliminin bir sonucu olduğu kanısına varmışlar.

Bu Nitinol örnekleri 600 °C'de ve 500 °C'de 30 dakika yaşlandırma yapılarak dakikada 0.2 °C hızla soğutulduklarında elde edilen DSC görüntüleri Şekil 8.15.de verilmiştir. Şekli 8.15 (a) incelendiğinde, 700 °C ye göre dönüşüm sıcaklıklarının arttığı gözlemlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 8.15 Nitinol numunelerinin DSC görüntüleri (a) 600 °C’de 30 dakika yaşlandırma yapılan dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş (b) 500 °C’de 30 dakika yaşlandırma yapılan dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuş

Entalpi değerleri incelendiğinde ise yaşlandırma sıcaklığı düştükçe entalpi değerlerinin de arttığı görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma işlemlerinde ise yaşlandırma sıcaklığı düştükçe dönüşüm başlangıç sıcaklıklarının arttığı gözlemlenmiştir.

Fei Jiang ve arkadaşları da [124] farklı yaşlandırma sıcaklıklarında yaptıkları çalışmada  $A \leftrightarrow M$  ve  $M \leftrightarrow A$  dönüşüm sıcaklıklarının yaşlanma sıcaklığı düştükçe arttığını, yaşlanma sıcaklığı yükseldikçe azaldığını gözlemlemişler. Burada yine iki aşamalı dönüşüm gerçekleştiğini ve yaşlanma sıcaklığının düşürülmesiyle R fazının ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Aynı şekilde Fei Jiang ve arkadaşları (2007) da yaşlanma sıcaklığının düşmesiyle R fazının ortaya çıktığını, yaşlanma sıcaklığının artmasıyla R fazı dönüşümünün ortadan kalktığını tespit etmişler. Bu tersinir dönüşümün sebebinin B2-NiTi ile Ni bakımından zengin çökeltilerin dengesine bağlamışlar. B2-NiTi matrisi içindeki yüksek Ni içeriği martensitik dönüşümün düşük

sıcaklıkta gerçekleşmesine neden olduğunu ve Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> yapısının R faz dönüşümünün ortaya çıkmasını sağladığını gözlemlemişler.

Tüm DSC analizlerinin değerleri Çizelge 8.4’de verilmiştir.

Çizelge 8.4 Farklı sıcaklık ve soğutma hızlarındaki DSC analiz bilgileri

Isıl İşlem Sıcaklığı	Yaşlandırma Sıcaklığı	Soğutma Hızı	Pik Sayısı		Dönüşüm Sıcaklığı Başlangıç (°C)	Dönüşüm Sıcaklığı Pik (°C)	Dönüşüm Sıcaklığı Bitiş (°C)	Entalpi (J/g)	
1000 °C	-	Hızlı Soğutma	Austenit	1	1. Pik	-21,16	-16,79	-14,07	-6,6130
			Martensit		1. Pik	-46,00	-48,77	-55,14	5,2100
1000 °C	700 °C	Hızlı Soğutma	Austenit	1	1. Pik	-19,69	-12,51	-9,87	-10,7489
			Martensit		1. Pik	-38,59	-41,56	-47,42	7,1091
1000 °C	700 °C	1 °C/dk	Austenit	2	1. Pik	-11,91	-6,7	-0,74	-3,4408
					2. Pik	39,60	47,03	51,81	-0,9389
			Martensit	2	1. Pik	-45,68	-49,81	-53,74	1,0332
					2. Pik	24,37	21,04	15,56	0,3033
1000 °C	700 °C	0,5 °C/dk	Austenit	2	1. Pik	-2,47	4,89	13,28	-5,2317
					2. Pik	45,13	52,73	57,9	-1,7145
			Martensit	2	1. Pik	36,30	-49,81	-54,96	1,9003
					2. Pik	29,98	23,24	14,83	1,1613
1000 °C	700 °C	0,2 °C/dk	Austenit	2	1. Pik	12,95	18,11	23,87	-1,0700
					2. Pik	53,63	59,74	64,91	-6,7069
			Martensit	2	1. Pik	-54,79	-57,60	-60,18	1,2287
					2. Pik	-37,66	-34,19	-23,46	4,9899
1000 °C	600 °C	0,2 °C/dk	Austenit	2	1. Pik	12,39	16,81	21,00	-0,7384
					2. Pik	60,82	63,8	65,95	-7,3890
			Martensit	2	1. Pik	-54,23	-57,23	-59,82	1,1882
					2. Pik	37,05	34,42	27,90	5,2294
1000 °C	500 °C	0,2 °C/dk	Austenit	1	1. Pik	61,80	65,27	66,77	-16,1000
			Martensit	2	1. Pik	11,46	13,85	17,64	8,9366
					2. Pik	57,64	51,33	47,29	4,3901

### 8.5. Basma Deneyleri

Numunelere farklı sıcaklıklarda basma deneyi uygulanarak süperelastiklik davranışları incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda yaşlandırma yapılan örneklerin austenit sıcaklıkları göz önüne alınarak sıcaklıklar belirlenmiştir.

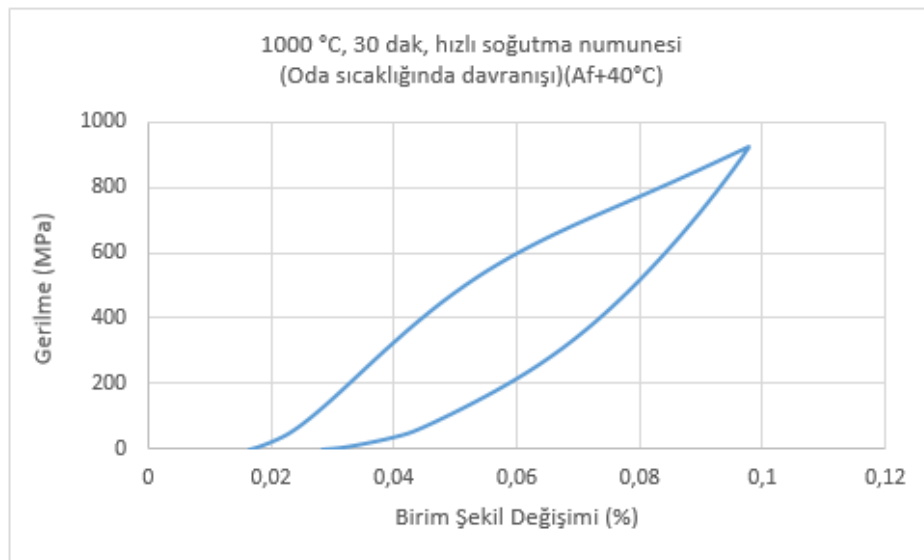
Test sıcaklığı Af sıcaklığından daha yüksek olmalıdır. Af'dan daha düşük bir sıcaklıkta süperelastik malzemelerde martensit plakaları tamamen kararlı olmadığı için uygulanan gerilme tamamen geri alınmaz. Gerilim veya sıkıştırma geri

kazanımını hedefleyen süper esneklik testleri, genellikle  $A_f$  sıcaklığından 10-20 °C daha yüksek bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilmesi önerilir [133].

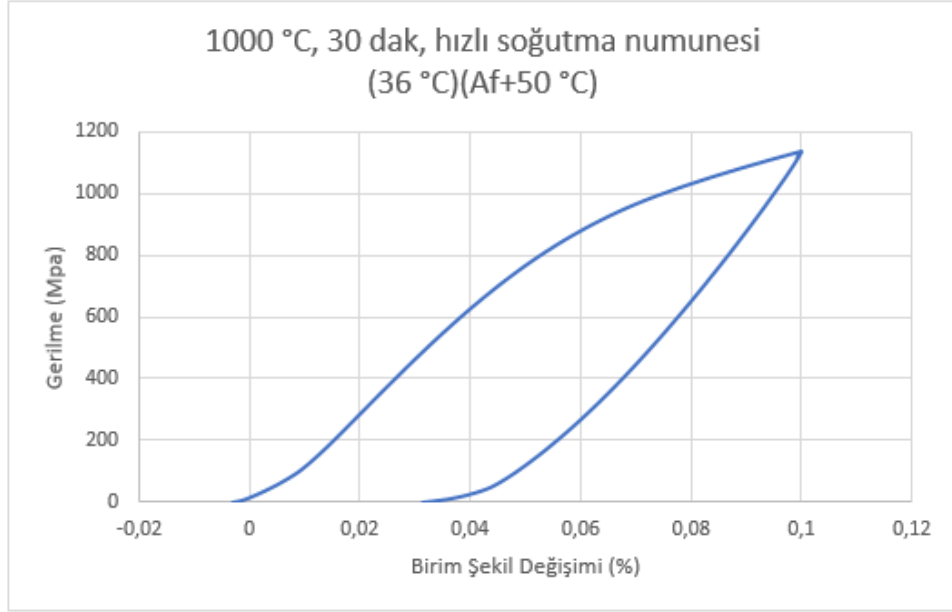
1000 °C sıcaklıkta 30 dakika bekletilip suya atılarak ısıtıl işlem uygulanan numuneler oda sıcaklığında ( $A_f+40$  °C), 36 °C ( $A_f+50$  °C) de ve 46 °C ( $A_f+60$  °C) de basma deneyine tabi tutularak yükler altında birim şekil değişimleri incelenmiştir.

Şekil 8.16 da ısıtıl işlem görmüş NiTi şekil hafızalı alaşımların elastik şekil geri kazanımını gösteren basınçlı gerilme-uzama eğrileri gösterilmektedir.

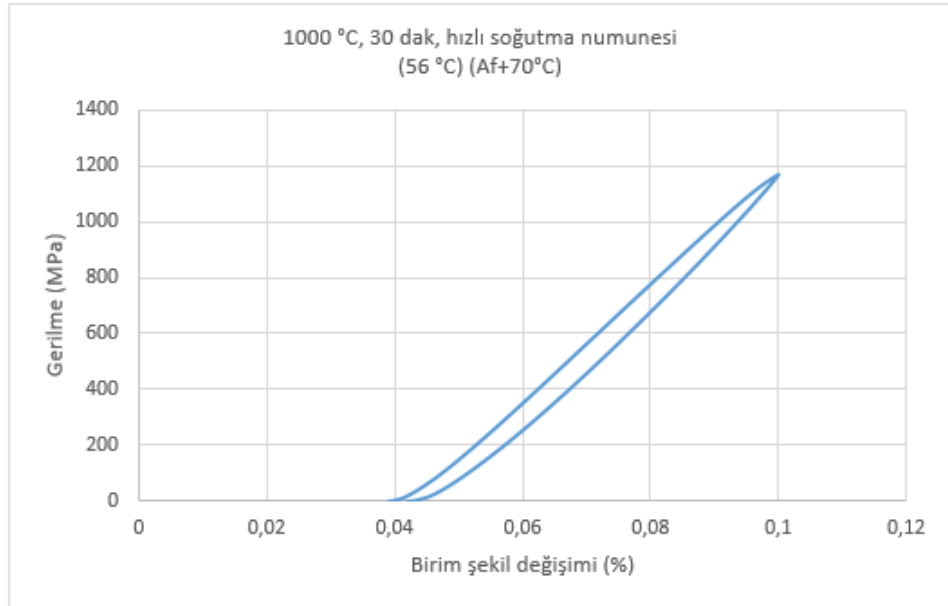
Şekil 8.16 b’de NiTi numunesine 36 °C’de ( $A_f+50$  °C) uygulanan basma deneyi ile numune %0.100019’luk değerine kadar birim şekil değişimine uğramış ve uygulanan yükün kalkmasıyla %0.031253 değerine gelmiştir. Numune burada ilk şeklinin %66.65’lik kısmını geri kazanmıştır. Aynı NiTi numunesine oda sıcaklığında ( $A_f+40$  °C) uygulanan basma deneyi ile Şekil 8.16 a’daki diyagram elde edilir. Burada NiTi numunesi %0.097848’lik birim şekil değişimi göstermiş ve uygulanan yükün kalkmasıyla %0.02830125 değerine gelmiştir. Numune burada ilk şeklinin %85.75’lik kısmını geri kazanmıştır. Şekil 8.16 c’de ise yine aynı NiTi numunesine 56 °C’de ( $A_f+70$  °C) uygulanan basma deneyi ile numunedeki birim şekil değişim değeri %0.100083’lük değere kadar yükselip yükün kalkmasıyla %0.041955 değerine gelmiştir. Numune burada ilk şeklinin %95.29’luk kısmını geri kazanmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 8.16 1000 °C’de 30 dakika bekletilip suya atılarak ısı işlem uygulanan Nitinol numunelerinin farklı sıcaklıklardaki basma grafikleri a) Oda sıcaklığı ( $A_f+40$  °C), b) 36 °C ( $A_f+50$  °C), c) 56 °C ( $A_f+70$  °C)

Şekil 8.16 daki grafikler incelendiğinde 56 °C ( $A_f+70$  °C) de yapılan basma deneyinde gerilmenin daha yüksek olmasına karşılık numunenin şeklini daha iyi



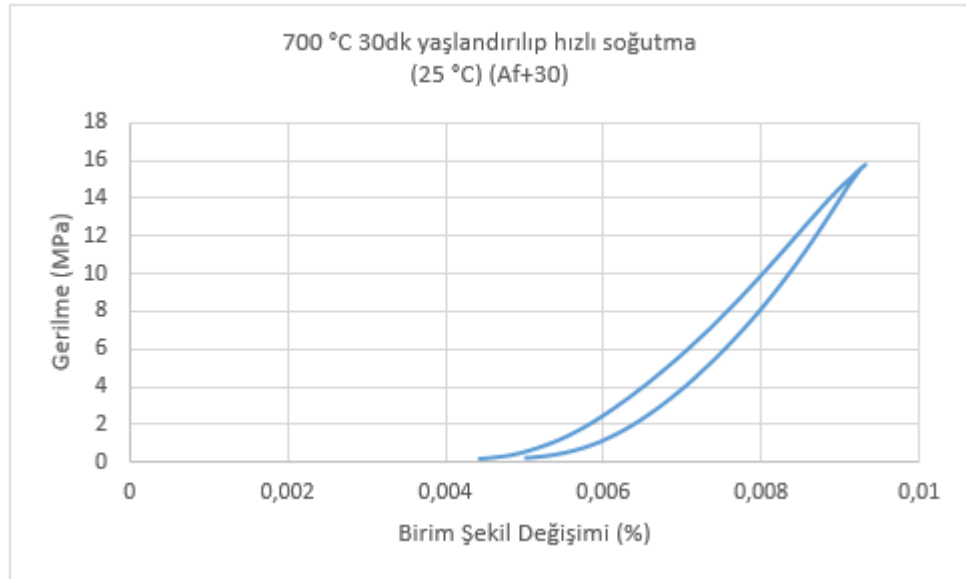
hatırladığı görülmektedir. Bu durum 3. kez aynı numuneye aynı deneyi yaparak şekil hatırlama eğitimi etkisinden kaynaklanmaktadır.

Bu ısıtma işlemi uygulanmış numuneler 700 °C de 30 dakika bekletilerek yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve suya atılarak soğutulmuşlardır. Austenit bitiş sıcaklıklarına göre basma deneyine tabi tutularak davranışları incelenmiştir.

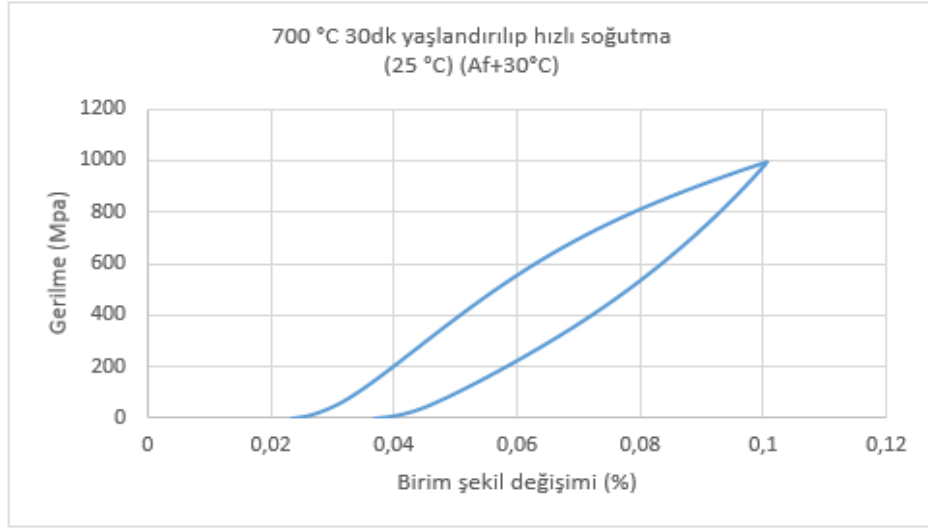
Şekil 8.17 incelendiğinde 700 °C de 30 dakika yaşlandırma işlemi yapıp hızlı soğutulan Nitinol numunesinin farklı basınçlardaki şekil hatırlama özelliği incelenmiştir. Şekil 8.17 a)'da 16 MPa gerilme değerine çıktığında birim şekil değişim yüzdesinin %0.00442'den %0.005008 değerine geldiği görülmektedir. Şekil 8.17 b)'de ise yüksek kuvvetler altında ise birim şekil değişim yüzdesinin %0.023416'dan %0,036833 değerine geldiği görülmektedir.

Malzeme düşük kuvvetler altında ilk şeklinin %88.00'lik kısmını geri kazanmıştır (Şekil 8.17 a). Malzemeye uygulanan yük yükseltildiğinde ise malzemenin şekil hatırlama yüzdesinin %82.60 lara düştüğü görülmektedir (Şekil 8.17 b).

Buradan NiTi'nin düşük kuvvetler altında şeklini hatırlama özelliğinin daha iyi olduğu söylenebilir.



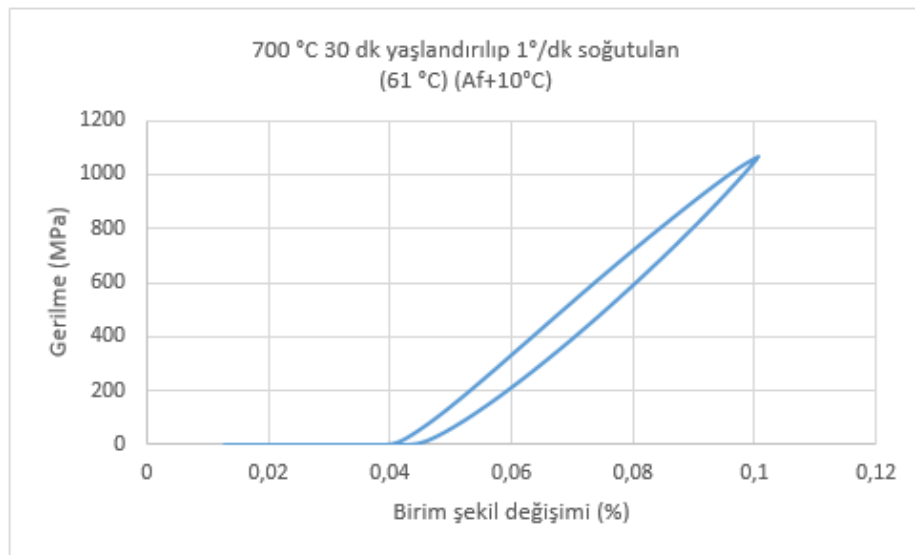
(a)



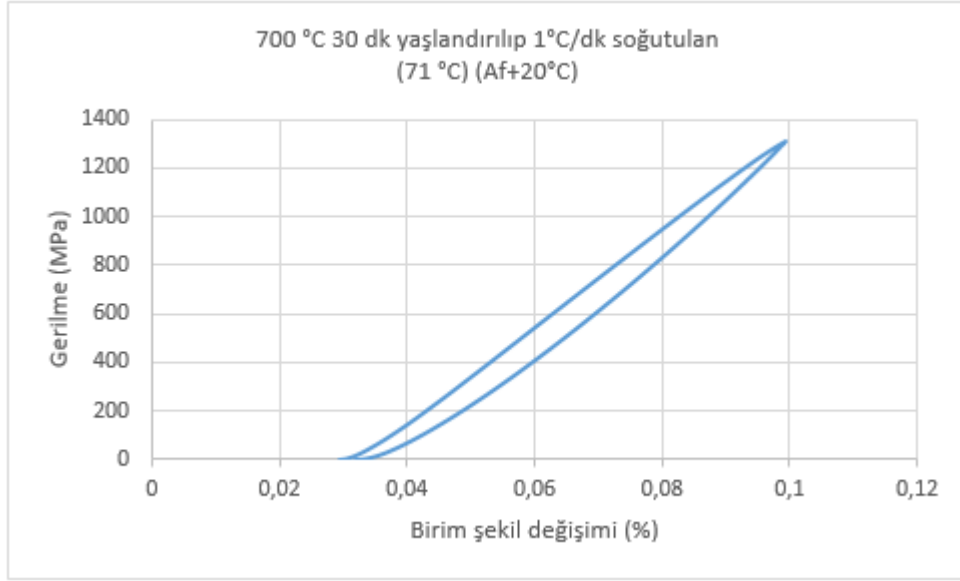
(b)

Şekil 8.17. Isıl işlem ardından 700 °C’de 30 dakika yaşlandırma işlemi yapılarak suya atılan Nitinol numunelerinin farklı basınçlardaki basma grafikleri a) Düşük kuvvetler altında, b) Yüksek kuvvetler altında

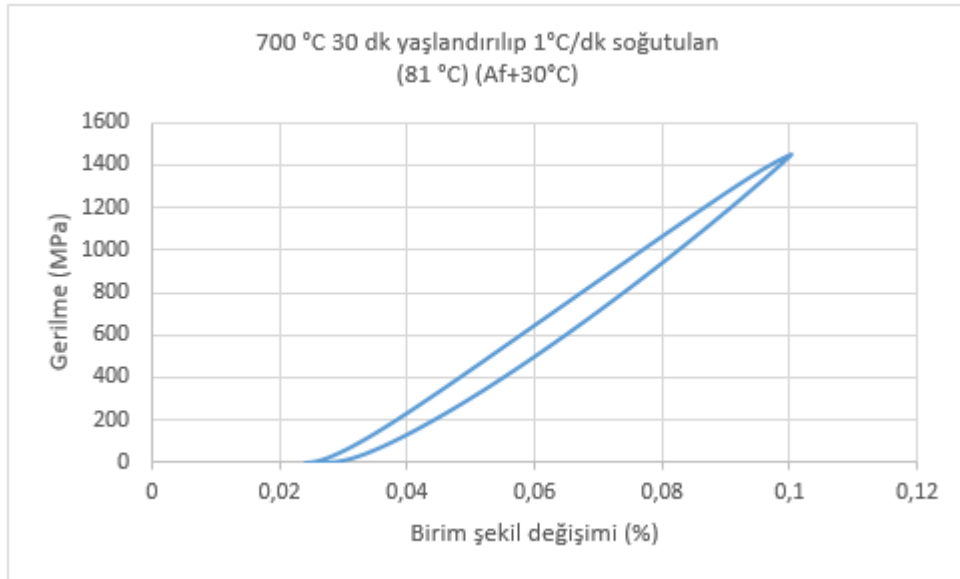
Isıl işlem görmüş numune 700 °C sıcaklıkta 30 dakika bekletilerek yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve dakikada 1°C hızla soğutulmuştur. Bu örneğe farklı sıcaklıklarda basma deneyi uygulanmıştır. Sıcaklıklar yine austenit bitiş sıcaklığı göz önüne alınarak belirlenmiştir. Şekil 8.18’de 61°C (Af+10 °C), 71 °C (Af+20 °C) ve 81 °C (Af+30 °C) sıcaklıklarda yapılan Gerilme-Birim şekil değiştirme grafikleri görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

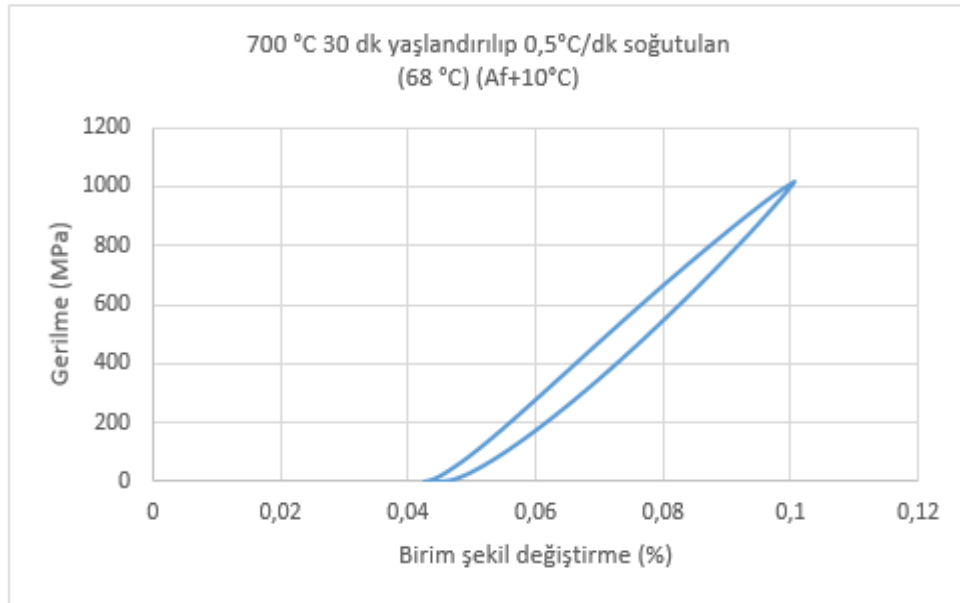
Şekil 8.18 Isıl işlem ardından 700 °C’de 30 dakika yaşlandırma işlemi yapılarak 1 °C/dk hızla soğutulan Nitinol numunelerinin farklı basınçlardaki basma grafikleri a) 61 °C’de ( $A_f+10$  °C), b) 71 °C ( $A_f+20$  °C), c) 81 °C ( $A_f+30$  °C).

Şekil 8.18 a)’daki grafiği incelediğimizde 61 °C’de, uygulanan yük ile birim şekil değişimi yüzdesi 0.100525 değerine çıkmıştır. Uygulanan kuvvetin kalkmasıyla birim şekil değişimi yüzdesi 0.034764 değerine gelmiş ve buradan malzemenin eski şeklini hatırlaması %75.04 olarak bulunmuştur. Daha düşük gerilme olmasına rağmen

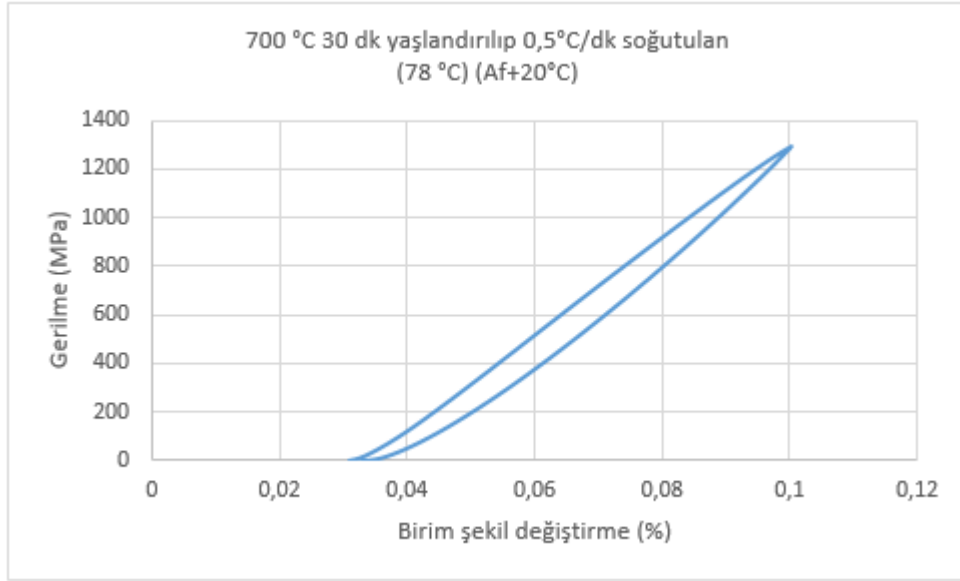
şekil hatırlaması diğer numunelerden daha düşüktür. Bunun sebebi yine şekil hatırlama eğitimi etkisinden kaynaklanmaktadır. 71 °C’de yapılan deneyde (Şekil 8.18 b) NiTi numunesinin ilk şeklinin %96.31’lik kısmını geri kazandığı, 81 °C’de ise (Şekil 8.18 c) NiTi numunesinin %96.73 oranında eski şeklini hatırladığı hesaplanmıştır. Buradan yaşlandırma işleminin şekil hatırlamaya katkısının olduğu sonucuna varılabilir. En iyi sonuç aynı numuneye tekrar tekrar aynı deney uygulandığı için  $A_f+20^{\circ}\text{C}$  ve  $A_f+30^{\circ}\text{C}$  olan sıcaklık değerlerinde elde edilmiştir.

Şekil 8.19’da 700 °C’de 30 dakika süre ile yaşlandırma işlemine tabi tutulup dakikada 0.5 °C hızla soğutulan örneklerin farklı sıcaklıklardaki Gerilme-Birim şekil değiştirme grafikleri görülmektedir. Basma deneyi yapılan sıcaklıklar yine austenit bitiş sıcaklıklarına göre 68°C ( $A_f+10^{\circ}\text{C}$ ), 78 °C ( $A_f+20^{\circ}\text{C}$ ) ve 88 °C ( $A_f+30^{\circ}\text{C}$ ) olarak belirlenmiştir.

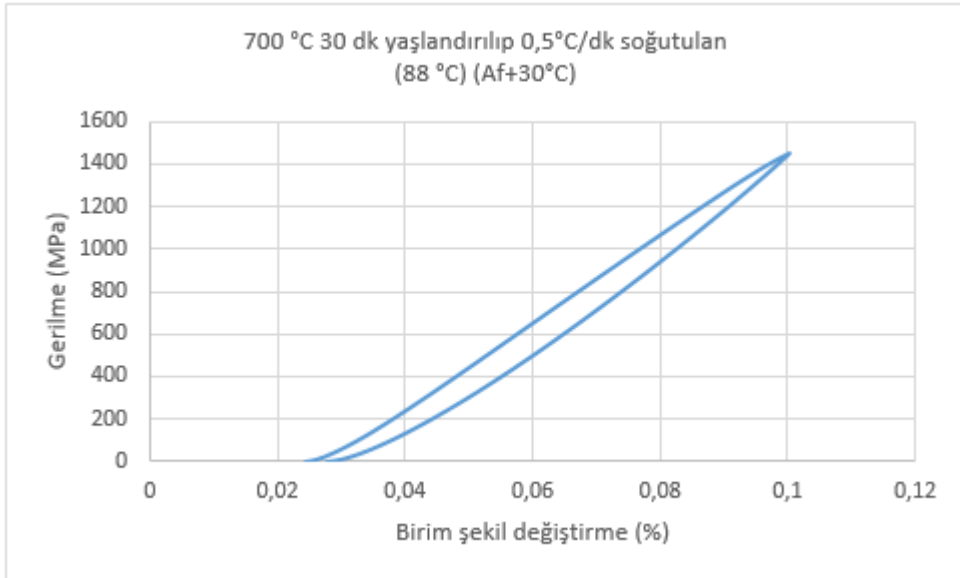
Şekil 8.19’daki grafikler incelendiğinde en yüksek gerilme değerine  $A_f+30^{\circ}\text{C}$  olan 88 °C’de çıkmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 8.19 Isıl işlem ardından 700 °C’de 30 dakika yaşlandırma işlemi yapılarak 0,5 °C/dk hızla soğutulan Nitinol numunelerinin farklı basınçlardaki basma grafikleri a) 68 °C’de ( $A_f+10^\circ\text{C}$ ), b) 78 °C ( $A_f+20^\circ\text{C}$ ), c) 88 °C ( $A_f+30^\circ\text{C}$ ).

Burada tüm numuneler yakın sonuçlar göstermelerine karşın en iyi şekil hatırlama olayı  $A_f+20^\circ\text{C}$  olan 78 °C’de gözlemlenmiştir. Şekil 8.19 a)’da birim şekil hatırlama yüzdesi % 96.82 dir. Buradaki en yüksek gerilme değeri 1014.99 MPa dır.

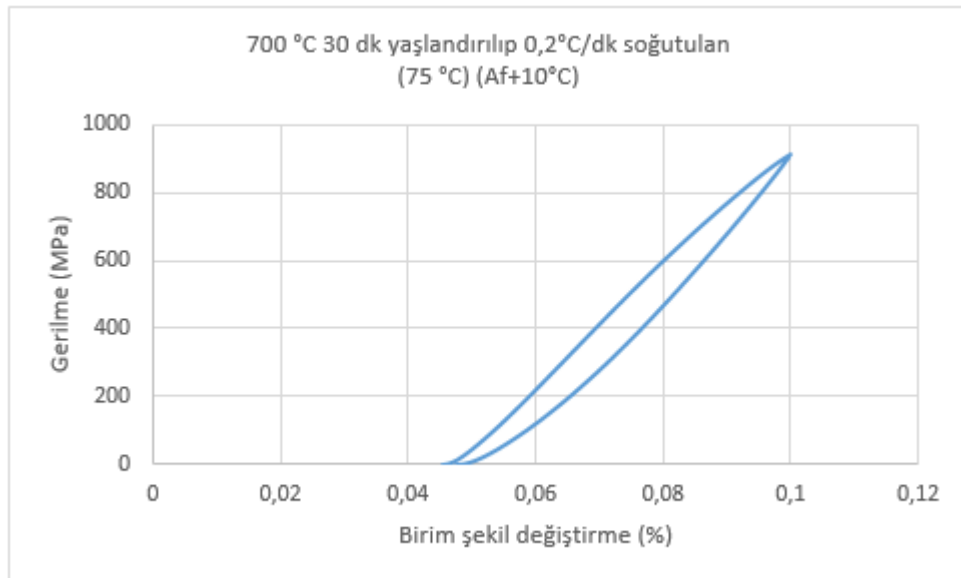
Şekil 8.19 b)'de, NiTi numunesinin %97.10 oranında eski şeklini hatırladığı hesaplanmıştır. En yüksek gerilme değerinin ise 1290.63 MPa'ya çıktığı görülmektedir.

Şekil 8.19 c)'de ise NiTi numunesinin %95.52 oranında eski şeklini hatırladığı hesaplanmıştır. En yüksek gerilme değerinin ise 1495 MPa'ya çıktığı görülmektedir.

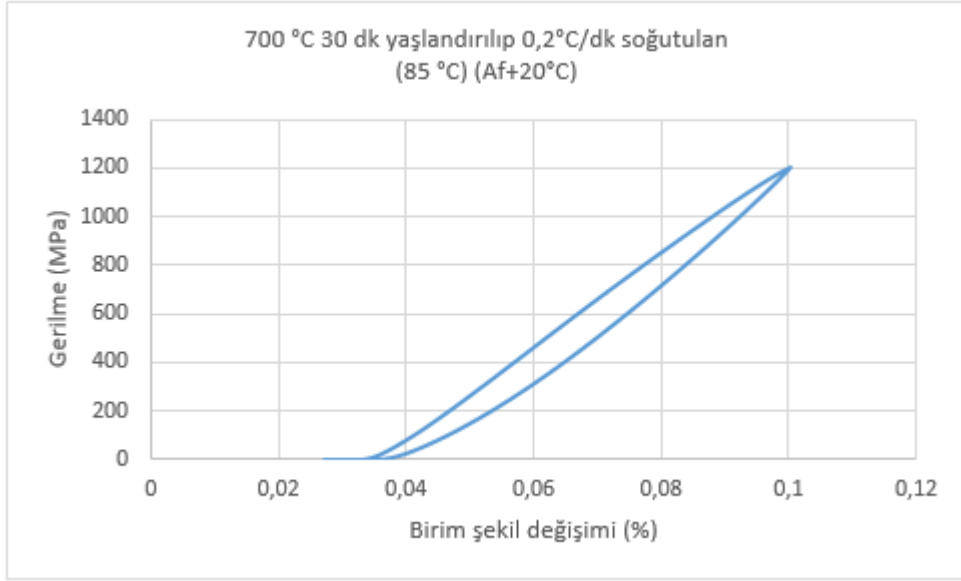
Bir önceki sonuçla karşılaştırdığımızda yaşlandırma işleminin şekil hatırlamaya katkısı olduğunu söyleyebiliriz. Bunun sebebinin ise  $Ni_4Ti_3$  çökeltilerinin akma dayanımını arttırmışından dolayı olduğu düşünülmektedir.

700 °C sıcaklıkta 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulan numunelerin soğutma hızları azaltılarak dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuşlardır. Bu örneklerin farklı sıcaklıklarda basma deneyine tabi tutularak yükler altında birim şekil değişimleri incelenmiştir.

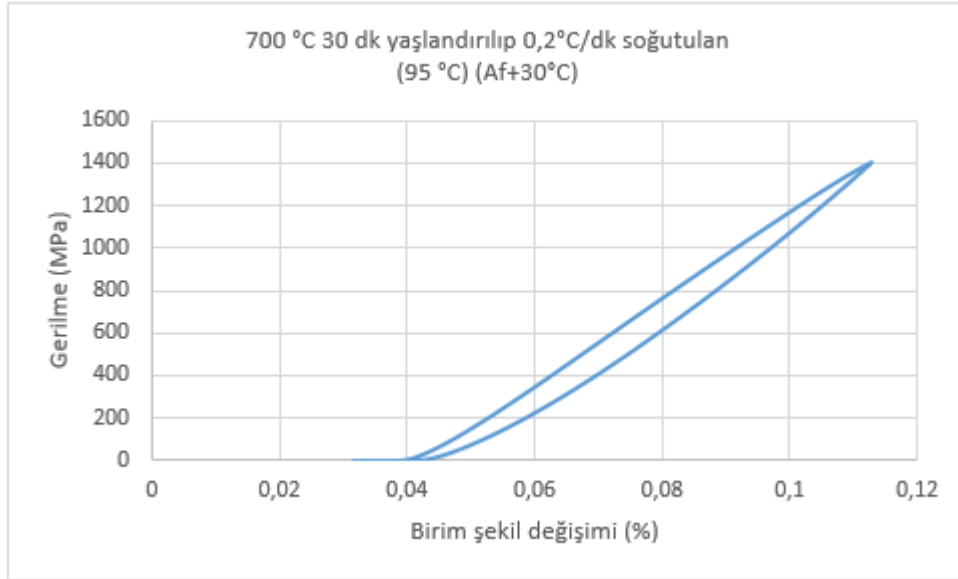
Şekil 8.20'de farklı sıcaklıklardaki Gerilme-Birim şekil değiştirme grafikleri görülmektedir. Basma deneyi yapılan sıcaklıklar yine austenit bitiş sıcaklığı gözönünde bulundurularak, 75°C ( $A_f+10$  °C), 85 °C ( $A_f+20$  °C) ve 95 °C ( $A_f+30$  °C) olarak belirlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 8.20 Isıl işlem ardından 700°C’de 30 dakika yaşlandırma işlemi yapılarak 0.2°C/dk hızla soğutulan Nitinol numunelerinin farklı basınçlardaki basma grafikleri a) 75 °C’de ( $A_f+10^\circ\text{C}$ ), b) 85 °C ( $A_f+20^\circ\text{C}$ ), c) 95 °C ( $A_f+30^\circ\text{C}$ ).

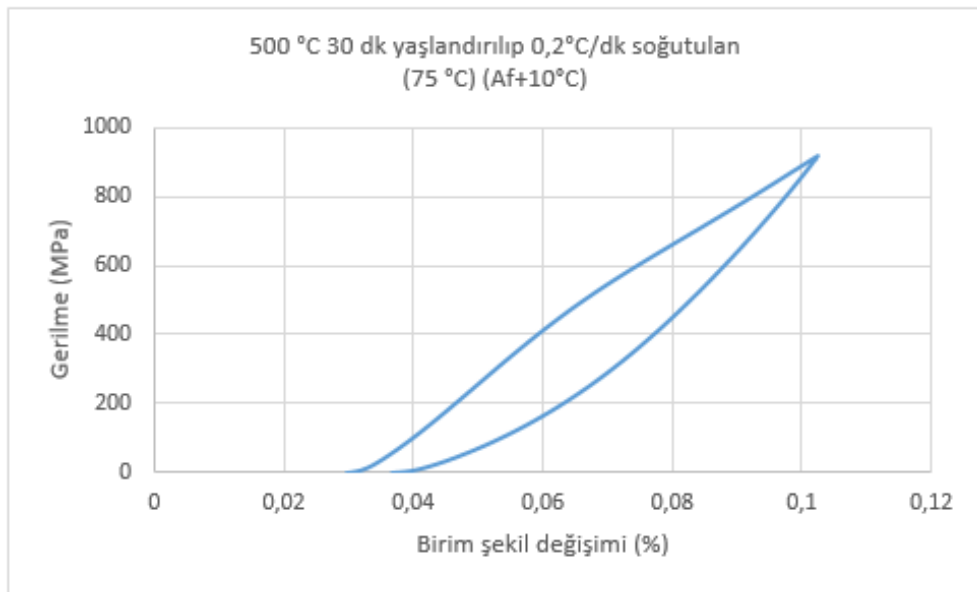
Grafiği incelediğimizde 85 °C ve 95 °C’de deney uygulanan örneklerin süperelastik davranış gösterdiği görülmektedir. Şekil 8.20 (b) ve (c)’de malzeme %100 şeklini hatırlayarak tamamen eski haline dönmüştür.  $A_f+10^\circ\text{C}$ ’de yapılan deneyde ise numunenin %95.88 oranında eski şeklini hatırladığı hesaplanmıştır. Buradan soğutma

hızı yavaşladığında malzemelerin eski şeklini %100 oranında hatırlayabilmek için en iyi mekanik özelliğin sağlandığını söyleyebiliriz.

Farklı sıcaklıklardaki yapılan yaşlandırma işleminin özelliklerinin kıyaslamak için 500 °C sıcaklıkta 30 dakika yaşlandırma işlemine tabi tutulan numuneler dakikada 0.2 °C hızla soğutulmuşlardır. Yine bu örneklerin farklı sıcaklıklarda davranışları incelenmiştir.

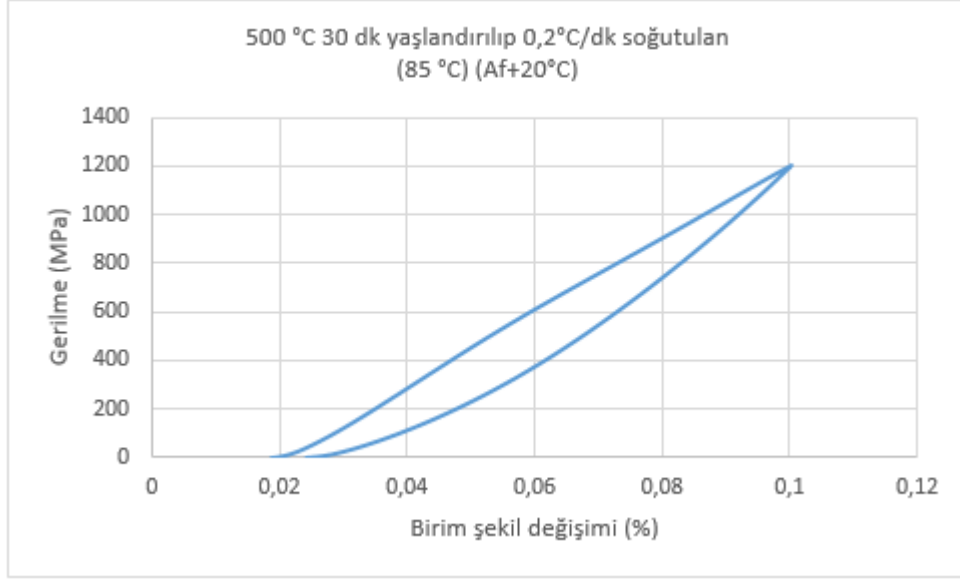
Şekil 8.21’de farklı sıcaklıklarda yapılan basma deneyleri sonucunda Gerilme-Birim şekil değiştirme grafikleri görülmektedir. Basma deneyi yapılan sıcaklıklar austenit bitiş sıcaklıkları göz önüne alınarak 75°C ( $A_f+10$  °C), 85 °C ( $A_f+20$  °C) ve 95 °C ( $A_f+30$  °C) olarak belirlenmiştir.

Şekil 8.21’i incelediğimizde 95 °C’de yapılan basma deneyi sonucunda numunenin eski şeklini tamamen hatırladığı görülmektedir (Şekil 8.21 c). Şekil 8.21 a) incelendiğinde  $A_f+10$  °C’de yapılan deneyde birim şekil değişim yüzdesi arasındaki fark 0.006975 dir ve şekil hatırlama oranı %90.42 olarak hesaplanmıştır. Şekil 8.22 b)’de ise 85 °C ( $A_f+20$ °C)’de yapılan deneyin grafiği bulunmaktadır.  $A_f+20$ °C olan 85 °C’de ise birim şekil değişim yüzdesi arasındaki fark azalarak 0.005469’a değerine gelmiş ve numunenin şekil hatırlama yüzdesinin %93.29’a yükseldiği hesaplanmıştır. Yaşlandırma sıcaklığı azaldığı zaman üçüncü çevrimde malzeme %100 şeklini hatırlamıştır.

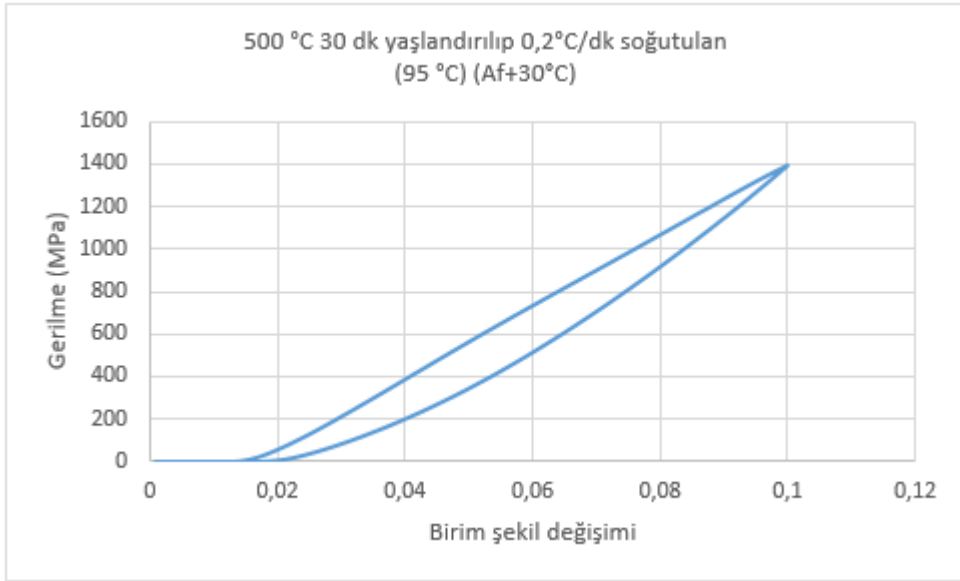


(a)





(b)



(c)

Şekil 8.21. Isıl işlem ardından 500°C’de 30 dakika yaşlandırma işlemi yapılarak 0.2°C/dk hızla soğutulan Nitinol numunelerinin farklı basınçlardaki basma grafikleri a) 75 °C ( $A_f+10^\circ\text{C}$ ), b) 85 °C ( $A_f+20^\circ\text{C}$ ), c) 95 °C ( $A_f+30^\circ\text{C}$ ).

Tüm sonuçları birlikte incelemek için aşağıdaki çizelge oluşturulmuştur.

Çizelge 8.5 Basma testi yapılan NiTi örneklerinin şekil hatırlama yüzdeleri

Isıl İşlem (°C)	Yaşlandırma Sıcaklığı (°C)	Soğutma Hızı	Test Ortamı Sıcaklığı (°C)	Şekil Hatırlama Yüzdesi (%)
1000	-	Hızlı	Oda sıcaklığı	85.75
			36	66.65
			56	95.28
1000	700	Hızlı	25 °C (düşük kuvvet ile)	88
			25 °C (yüksek kuvvet ile)	82.60
1000	700	1°C/dk	61	75.04
			71	96.31
			81	96.73
1000	700	0.5°C/dk	68	96.82
			78	97.10
			88	95.52
1000	700	0.2°C/dk	75	95.88
			85	100
			95	100
1000	500	0.2°C/dk	75	90.42
			85	93.36
			95	100

Burada en iyi şekil hatırlama oranı 700 °C sıcaklıkta 30 dakika ısıl işleme tabi tutulup dakikada 0.2 °C hızla soğutma yapılan numuneye aittir. Çizelge 8.4'den de görüldüğü gibi yaşlandırma sıcaklığı arttıkça ve yaşlandırma süresi uzadıkça şekil hatırlama yüzdesi de artmaktadır.

Jiang ve arkadaşları [113] çözelti işlemine kıyasla, yaşlandırma işlemi ile akma dayanımının arttığını gözlemlemişler ve bunun sebebinin, Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> çökeltilerinin NiTi matrisi ile uyumlu olması bu nedenle harekete karşı etkili hareket etmesi olduğu sonucuna varmışlar. Bizim yaptığımız çalışmada da Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> ve Ni<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub> çökeltilerinin katkısı olduğunu düşünmekteyiz.

Choobi ve arkadaşları [134] ile Chianeh ve arkadaşları [135] superelastik davranışının, yaşlandırma işlemi ile önemli ölçüde geliştirilebileceği ve yeniden kristalizasyon işlemi, daha kontrollü dönüşüm sıcaklığına neden olabileceğini tespit etmişler.

## 9. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında şekil hatırlama ve süperelastiklik özelliği gösteren NİTİNOL alaşımı incelenmiştir. NİTİNOL alaşımı Ni ve Ti elementlerinin eşit veya %49-51 atomik oranlar arasında olduğu ikili alaşım sistemi olup bu çalışmada kullanılan alaşım %50.2 Ni ve %49.8Ti'den oluşmaktadır. Alaşım, şekil hatırlama ve süperelastiklik özelliğini sıcaklık ve faz dönüşümü etkisiyle göstermektedir. Bu yüzden çalışma süresince farklı sıcaklıklar ve farklı soğutma hızlarıyla suni yaşlandırma işlemi uygulanarak, bu işlemin NİTİNOL alaşımının mikroyapısı, faz dönüşüm kinetikleri, şekil hatırlama özellikleri ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri ve bunlar arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Bunun sonucunda;

- Isıl işlem yapılmamış numunede bazı yerlerde nikelin bazı yerlerde titanyumun fazla olmasından dolayı çok faz varmış gibi görülmektedir. Isıl işlem ile yapıda taneler büyümüş ve tane sınırları belirgin hale gelmiştir.
- Yaşlandırma işlemi uygulanan numuneler içinde austenit, martensit, NiTi<sub>2</sub>, Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti fazları oluşmaktadır.
- Aynı sıcaklıklarda farklı soğutma hızlarında yaşlandırma işlemi yapılan numunelerde farklı fazlar oluşmaktadır.
- Yaşlandırma hızının azaltıldığında (yaşlandırma süresinin arttığında) çökeltilerin arttığı görülmüştür. Buradan yaşlandırma işleminin tane büyümesinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır.
- 700 °C'de 30 dakika süre ile yapılan yaşlandırma ısıl işlemi sonucu önce Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> çökeltilerinin oluştuğu soğutma hızı azaldıkça Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> çökeltileri oluşmaktadır. En yüksek çökeltinin dakikada 0.5°C soğutma hızıyla soğutulan numunede olduğu belirlenmiştir. Yaşlandırma süresi arttıkça tane boyutunun büyüdüğü ve hızlı soğutuldukça Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> miktarının arttığı görülmüştür. Ni<sub>3</sub>Ti fazının sadece hızlı soğutmada oluştuğu görülmektedir.
- Farklı sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma işlemlerinde (700 °C, 600 °C, 500 °C) farklı fazlar oluşmuştur. Tüm yaşlandırma işlemleri sonucunda martensitik faz görülürken yaşlandırma sıcaklığı düştükçe numune içerisinde tane sınırları belirginleşirken martensit yüzeyler azalmaya başlamıştır.

- 500 °C, 600 °C ve 700°C de yapılan yaşlandırma işlemi sonrasında tüm örneklerde Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> fazına rastlanmıştır. Yaşlandırma sıcaklığı yükseldikçe Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> fazı oluşmuştur. Ayrıca sıcaklık yükseldikçe çökelti sayısı azalırken çökelti büyüklüğü artmıştır.
- XRD analizleri sonucunda ısıtıl işlem görmemiş numunede sadece austenit faz görülürken yaşlandırma işlemi ile farklı fazlar görülmüştür ve NİTİNOL'de şekil hatırlama olayı martensitik dönüşümle gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıkta B2 fazda kararlı ilen suda soğutma ile bir kısmı martensitik faza dönerek yarı kararlı durumda kalabilir.
- Isıl işlem ile NiTi alaşımı austenitten martensite dönerken yaşlandırma işlemi sonucunda iki ya da üç faz dönüşümü göstermektedirler. Soğutma hızı arttıkça aşama artmaktadır. Bunun sebebinin numunelerdeki Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> çökeltilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Tüm yaşlandırma sıcaklıklarında (500 °C, 600 °C,700 °C) yaşlandırma işlemi ile NiTi alaşımının martensit ve austenit dönüşüm başlangıç sıcaklıklarının artığı görülmektedir.
- DSC analizleri incelendiğinde 700 °C'de yapılan yaşlandırma işleminde suda soğutma haricinde NiTi'nin ısıtıl işlem ve yaşlandırmadan sonra soğuma hızı azaldıkça entalpilerinin arttığı görülmüş ve dolayısıyla şekil hatırlama özelliğinin de arttığı sonucuna varılmıştır. Bu sıcaklıta yapılan yaşlandırma işleminde dakikada 0.2 °C hızla soğutulan numune en iyi şekil hatırlama özelliğine sahiptir.
- 700 °C'de yapılan yaşlandırma işleminde soğutma hızı arttıkça dönüşüm sıcaklıklarının azaldığı görülmüştür. Buradan aynı sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma işleminde soğutma hızı arttıkça dönüşüm sıcaklıklarının düştüğü sonucuna varılmıştır.
- 500 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma işlemlerinde yaşlandırma sıcaklığı düştükçe dönüşüm sıcaklıklarının arttığı sonucuna varılmıştır.

- 500 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarında yapılan yaşlandırma işlemlerinde yaşlandırma sıcaklığı düştüğünde entalpi değerlerinin arttığı görülmüştür.
- Aynı sıcaklıklarda yapılan basma deneyinde düşük kuvvetler altında numunelerin eski şeklini hatırlama yüzdesi artmıştır.
- Yaşlandırma işlemi yapılmayan numunelere göre yaşlandırma işlemi uygulanan NiTi'lerin aynı kuvvetler altında mekanik özellikleri daha iyi sonuç göstermiştir. Yaşlandırma işleminin şekil hatırlamaya katkısı bulunmaktadır. Bunun sebebinin Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> ve Ni<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub> çökeltilerinin akma dayanımını arttırmasından olduğu söylenebilir.
- 700 °C'de yaşlandırma işlemi uygulanıp dakikada 0.2 °C hızla soğutulan NiTi örneklerinde A<sub>f</sub>+20 ve A<sub>f</sub>+30 °C (ikinci ve üçüncü çevrimde) sıcaklıklarda yapılan basma deneylerinde %100 şekil hatırlama görülmüştür. Buradan soğutma hızı azaldıkça şekil hatırlama özelliğinin arttığı sonucuna varılmıştır.
- Farklı sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma işlemlerinde (500 °C ve 600 °C), sıcaklık azaldıkça sadece A<sub>f</sub>+30°C'de malzemenin tamamen eski halini hatırladığı görülmüştür. Buradan yaşlandırma sıcaklığı arttıkça malzemenin eski şekline dönüşüm oranının daha yüksek olduğu görülmektedir.

**KAYNAKLAR**

- [1] Z. Nishiyama, *Martensitic transformation*, New York: Academic, 1978.
- [2] M. Öcal, “T4 ve T6 yaşlandırma işlemleri uygulanmış 2014 alüminyum alaşımının fretting yorulma davranışı üzerine relatif kayma genliğinin etkisi”, Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, 2011.
- [3] F. Özcan, “Şekil hatırlamalı Cu-Al-Ni-Mn alaşımında martensitik dönüşüm üzerinde termal yaşlandırma etkileri”, Yüksek lisans tezi, Kırıkkale Üniversitesi, 2009.
- [4] E. Aldırmaz, “Cu-%9.97Al-%4.62Mn ve Cu-%13.81Mn-%3.78Al alaşımlarında termal ve mekanik etkiler ile oluşan yapısal değişimlerin incelenmesi”, Doktora tezi, Kırıkkale Üniversitesi, 2009.
- [5] S. Engin, “Metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerinin doğrusal büyütme tekniği ile ölçümü”, Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi, 2009.
- [6] N. Uğurluoğlu, “Altın ve aliminyumun bazı termoelastik özelliklerinin moleküler dinamik simülasyon tekniği ile incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, 2006.
- [7] M. Kurt, “Fe-%15Mn-%5Mo alaşımında termal etkili martensitik dönüşümün ve manyetik özelliklerin incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Kırıkkale Üniversitesi, 2008.
- [8] S. Güdeloğlu, “Cu-Al-Mn şekil hafızalı alaşımında yaşlandırmanın fiziksel özellikler üzerine etkisi”, Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi, 2014.
- [9] Günel, İ., Babacan, N. ve Özsoy, İ.B., (2011). “CuAlNi şekil hafızalı alaşımında martensitik faz dönüşümleri”, *6. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu*, Elazığ, 2011, sayfa 507-510.
- [10] H. Güngüneş, “Fe-%24.5Ni-%4.5Si alaşımında austenite-martensite faz dönüşümleri üzerinde çalışmalar”, Doktora tezi, Kırıkkale Üniversitesi, 2005.
- [11] K. Gall, H. Sehitoglu, H.J. Maier and K. Jacobus, “Stress-induced martensitic phase transformations in polycrystalline CuZnAl shape memory alloys under different stress states”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 29, no. 3, pp. 765-773, 1998.

- [12]O. Armağan, “Fe-%17.3Mn-%4.6Co alaşımında termal etkili martensitik dönüşümler ve martensitik dönüşümlerin manyetik özellikler üzerine etkisinin incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Kırıkkale Üniversitesi, 2011.
- [13]S. Ergen, “Hızlı katılaştırılmış şekil hafızalı Cu-Al-Be alaşımlarının üretimi ve karakterizasyonu”, Doktora tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, 2014.
- [14]O. Uzun, “Üretim yöntemi ve be miktarının Cu-Al-Be alaşımında şekil hatırlama özellikleri üzerine etkisi”, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi*, Tokat, 2009, no. 2009/54.
- [15]B. Dikici, “Toz metalurjisi yöntemiyle nikel titanyum alaşımlarının üretimi”, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2010.
- [16]S. Dilibal, “Nikel-titanyum şekil bellekli alaşım üretimi ve şekil bellek eğitimi”, Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2005.
- [17]Akdoğan, A. ve Nurveren, K., (2002). “Şekil hafızalı alaşımlar, akıllı malzemeler ve uygulamaları”, *Mühendis ve Makine*, cilt 44, sayı 521, sayfa 35-44, 2003.
- [18]Ö. Aydoğan, “Elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilmiş NiTi ince-şekilli filmlerin faz yapılarının ve optik özelliklerinin belirlenmesi”, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2009.
- [19]N. Gülener, “Fe-%30Ni-%2.6Mo-XPd alaşımlarında martensitik faz dönüşümlerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Kırıkkale Üniversitesi, 2011.
- [20]A.K. Gür ve M. Taşkın, “Metalik biyomalzemeler ve biyouyum”, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi*, cilt 2, sayı 2, sayfa 106-113, 2004.
- [21]B.P. Joon and K.K. Young, *The Biomedical Engineering Handbook Unit 37 Metallic Biomaterials*, USA: CRC, 2000.
- [22]F.Y. Şahin, “Titanyum-nikel alaşımlı malzeme üretimi ve aşınma davranışlarının incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, 2012.
- [23]A. Aygahoglu, “Mn-Cu şekil bellekli alaşımların hızlı soğutma tekniği ile üretimi ve şekil bellek özelliklerinin belirlenmesi”, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, 2007.
- [24]A. Aydoğdu, “Şekil hatırlamalı CuAlNi alaşımlarındaki martensitik dönüşümler üzerinde termal yaşlandırma etkileri”, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, 1995.

- [25] D.A. Porter and K.E. Easterling, *Phase transformations in metal and alloys*, UK: Hapman-Hall, 1992.
- [26] M. Kaya, “Toz metalurjisi ile üretilen Ni-Ti şekil hatırlamalı alaşımların metalurjik ve mekanik karakteristiklerinin incelenmesi”, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, 2008.
- [27] Ş.G. Aydemir, “İkili Al alaşımlarının katı-sıvı arayüzey enerjisi ve ısıl iletkenliğinin incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi, 2012.
- [28] G. Özcan, “Şekil hafızalı alaşımların farklı sıcaklıklarda (5-300 °K) magnetik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi, 2010.
- [29] M.A. Yılmaz, “CuAlNi şekil hatırlamalı alaşımlarda tane boyutunun malzemenin bazı fiziksel özelliklerine etkisi”, Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi, 2012.
- [30] S. Kartal, “Martensitik faz dönüşümleri için kohorent çekirdeklenme modeli ve bilgisayar simülasyonu”, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, 1998.
- [31] H. Haydar, “Alüminyum alaşımlarının dökümünde kullanılan tane küçültücüler”, Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2012.
- [32] A. Karıcı, “LS<sub>2</sub> (Li<sub>2</sub>O.2SiO<sub>2</sub>)-LZS (Li<sub>2</sub>O.ZnO.SiO<sub>2</sub>) cam-seramiklerinin kontrollü kristalizasyon davranışları ve mikroyapılarına P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ilavesinin etkisi”, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2012.
- [33] W.D. Callister and D.G. Rethwisch, *Malzeme bilimi ve mühendisliği*, Ankara: Nobel, 2013.
- [34] E.A. Muharremoğlu, “Bor atıklarının pirinç dökümünde tane inceltici olarak değerlendirilmesi”, Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2009.
- [35] E. Acer, “Al-Zn ikili alaşımında katılaştırma işlem parametreleri ile dendrit mikro yapı parametrelerinin ilişkisi”, Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi, 2010.
- [36] İ. Günel, “Martensitik faz dönüşümleri için mikromekanik temelli bir model”, Yüksek lisans tezi, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, 2012.
- [37] M. Erol, “Bi-Cd ve Zn-Mg Ötektik alaşımlarında katı-sıvı arayüzey enerjileri”, Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi, 2006.



- [38] A.Ç. Akis, “Şekil hatırlamalı Co-Ni-Al-Si alaşımında yaşlandırma olayının martensitik faz dönüşümü üzerine etkileri”, Yüksek lisans tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, 2012.
- [39] H. Arslan, “Fe-Mn-Si esaslı alaşımlarının dönüşüm sıcakları ve dönüşüm histerisizi’nin deneysel ve YSA metodu ile incelenmesi”, Doktora tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 2010.
- [40] A. Güner, “Osprey döküm sisteminin modellenmesi”, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2010.
- [41] E. Yaşar, “Fe-%30Ni-%XMo alaşımlarında atermal ve izotermal martensitik faz dönüşümlerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi”, Doktora tezi, Kırıkkale Üniversitesi, 2005.
- [42] M. Payveren, “Metalik alaşım sistemlerinde deneysel yolla katı-sıvı arayüzey enerjisinin tayini”, Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi, 2008.
- [43] Y. Ocak, “Al-Cu-Ag ve Sn-Ag-In alaşımlarının katı-sıvı ve katı-katı arayüzey enerjilerinin ölçümü”, Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi, 2010.
- [44] L. Karabulut, “İkili metalik alaşımların katı-sıvı arayüzey enerjilerinin ölçümü”, Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi, 2010.
- [45] H. Pamuk, “Cd-Zn ikili metalik alaşımında katı-sıvı arayüzey enerjisinin elde edilmesi”, Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi, 2005.
- [46] F. Meydaneri, “Pb-Cd, Sn-Mg ve Ag-Sn ikili metalik alaşımlarında ısı iletkenlik katsayılarının ve arayüzey enerjilerinin hesaplanması”, Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi, 2010.
- [47] M. Kaya, “Yarıiletken ince filmlerin iç yapılarının incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi, 2001.
- [48] A. Onur, “AA6XXX serisi alüminyum alaşımlarının yaşlandırma işlemine bağlı olarak işlenebilirliğinin incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, 2014.
- [49] A.K. Soğuksu, “Şekil hatırlamalı Cu-Al-Ni ve Cu-Zn-Al alaşımların üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 2006.

- [50] S.B. Güner, “Zr (zirkonyum) difüzyonunun  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  süperiletkenin elektrik, manyetik ve yapısal özelliklerine etkileri”, Yüksek lisans tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, 2012.
- [51] G. Akın Evingür, “Karışık jellerde faz geçişleri”, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2011.
- [52] E. Eroğlu, “Gliserin-su çözeltileri içinde ferrisiyanürün difüzyon katsayılarının belirlenmesi”, Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, 2010.
- [53] Z. Demircioğlu, “Alüminyum iridyum ve alüminyum rodyum alaşımlarının bazı termoelastik özelliklerinin moleküler dinamik simülasyon yöntemi ile incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, 2007.
- [54] M. Okumuş, “Alkil ve alkiloksi siyanobifenil-benzoik asit sıvı kristaller ve karışımlarının faz dönüşümleri”, Doktora tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 2012.
- [55] E. Haliki, “Sodyum dodesil sülfat (SDDS)+oktanol+su üçlü liyotropik sistemindeki faz hallerinin belirlenmesi ve mezofazların fiziksel özelliklerinin incelenmesi” Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi, 2011.
- [56] L.C. Aytaçoğlu, “Dökme demirlerde termal analiz ve matematiksel yaklaşım”, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, 2012.
- [57] T. Savaşkan, *Malzeme bilgisi ve muayenesi*, Trabzon: Celepler, 2012.
- [58] R. Şentürk, “Eşit olmayan büyüklükte moleküllerden oluşan ikili gaz-sıvı karışımların basınç-sıcaklık-yoğunluk düzleminde global faz diyagramları”, Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi, 2016.
- [59] Y.G. Yıldız, “Fe-%30Ni-%3Pd alaşımında austenite-martensite faz dönüşümleri üzerine çalışmalar”, Doktora tezi, Kırıkkale Üniversitesi, 2010.
- [60] R. Ozman, “Şekil hafızalı Cu-Zn-Sn alaşımının üretimi ve mekanik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Karabük Üniversitesi, 2014.
- [61] G.A. Lopez, M. Barrado, J.M. San Juan and M.L. No, “Interaction of Cu-Al-Ni shape memory alloys particles with molten In and In+Sn matrices”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 495, pp. 304-309, 2008.
- [62] S. Özgen, “Sayısal hesaplama yöntemlerinin şekil hatırlamalı alaşımlarda difüzyonsuz dönüşümlere uygulanması”, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, 1997.

- [63] H. Warlimont and L. Delaey, *Martensitic transformation in copper-silver and gold based alloys*, USA: Pergamon, 1974.
- [64] R.L. Patterson and G.M. Wayman, "The crystallography and growth of partially-twinned martensite plates in Fe-Ni alloys", *Acta Metallurgica*, vol. 14, no. 3, pp. 347-369, 1966.
- [65]. Uslu, "Şekil hatırlamalı Cu-%13Al-%4Ni ve Cu-%13.5Al-%4Ni alaşımlarının termal özelliklerinin incelenmesi", Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi, 2003.
- [66] H. Funakubo, *Shape memory alloys*, London: Gordon and Breach, 1987.
- [67] T. Maki, S. Furutani and I. Tamura, "Shape Memory Effect Related to Thin Plate Martensite with Large Thermal Hysteresis in Ausaged Fe-Ni-Co-Ti Alloy", *ISIJ International*, vol. 29, no. 5, pp. 438-445, 1989.
- [68] R.E. Read, *Physical metallurgy principles*, New York, 1970.
- [69] P.G. Shewmon, *Transformations in metals*, USA: McGraw-Hill, 1969.
- [70] J.W. Christian, *The theory of transformation in metals and alloys*, Oxford: Pergamon, 2002.
- [71] D.C. Lagoudas, *Shape memory alloys modelling and engineering applications*, New York: Springer, 2008.
- [72] A.Ç. Akis, M. Eşkil ve E. Seval, "Farklı etkiler altında şekil hatırlamalı conial alaşımlarının martensitik dönüşüm sıcaklıklarındaki değişimler", *E-Journal of New World Sciences Academy*, vol. 6, no. 1, article no. 1A0167, 2011.
- [73] K. Otsuka and C.M. Wayman, *Shape memory materials*, Cambridge: Cambridge University, 1998.
- [74] K. Nurseven, "Demir esaslı şekil hafızalı alaşımlar", *Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, cilt 2, sayı 1, sayfa 10-16, 2013.
- [75] M. Eşkil, "FeMnSi alaşımlarının mekanik ve termal etkiler altında şekil hatırlama özelliklerinin incelenmesi", Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, 2006.
- [76] B. Kurt ve N. Orhan, "Şekil hafızalı alaşımlarının kaynak edilebilirliği", *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi*, cilt 2, sayı 1, sayfa 1-5. 2003.
- [77] M. Eşkil, E. Seval ve A.Ç. Akis, "Şekil hatırlamalı conial alaşımlarının kristalografik özellikleri", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, cilt 30, sayı 1, sayfa 19-28, 2014.

- [78] Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma and K. Ishida, “Effect of grain size and texture on pseudoelasticity in Cu–Al–Mn-based shape memory wire”, *Acta Materialia*, vol. 53, no. 15, pp. 4121-4133, 2005.
- [79] K. Otsuka and T. Kakeshita, “Science and technology of shape-memory alloys: New developments”, *Material Research Society Bulletin*, vol. 27, pp. 91-100, 2002.
- [80] T.N. Durlu, “The effect of plastic deformation upon martensite burst transformation in Fe-24%Ni-0.45%C alloy single crystals”, *Scripta Metallurgical*, vol. 12, no. 10, pp. 865-868, 1978.
- [81] D. Aktaş, “Metalik malzemelerde tane boyutunun pekleşme katsayısına etkisi”, Yüksek lisans tezi, Bartın Üniversitesi, 2012.
- [82] H. Demirtaş, “6061 Alüminyum alaşımlarında ara verilerek yapılan yaşlandırma işleminin malzeme mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Niğde Üniversitesi, 2009.
- [83] U. Aybarç, “Pb alaşımlarında yaşlandırma işleminin mekanik ve korozyon özelliklerine etkisi”, Yüksek lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, 2013.
- [84] E. Geçkinli, “Alüminyum alaşımlarının ısıtılması”, 2. *Isıl İşlem Sempozyumu*, İstanbul, 2003, sayfa 5-13.
- [85] E. Tekin, *Demir dışı metaller ve alaşımlarının uygulamalı optik metalografisi*, İstanbul: Sagem, 1984.
- [86] E. Arslan Ateş, “Toz metalurjisi ile üretilen AA2014-AL<sub>4</sub>C<sub>3</sub> sistemlerine yaşlandırma ısıtılması işleminin uygulanması ve mikroyapısal özelliklerinin araştırılması”, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, 2012.
- [87] M. Karakışlak, “Alüminyum alaşımları ve ısıtılması”, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 1978.
- [88] M. Doğan, “Alüminyumların ısıtılması”, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 1989.
- [89] Ö. Öz, “Yaşlandırma ısıtılması işleminin AA 7075 malzemeli dikdörtgen plağın burkulma yükü üzerine etkisi”, Yüksek lisans tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 2007.

- [90] C.W.H. Lam, C.Y. Chung, C.C. Ling, S. Fung and C.D. Beling, "Removal of martensite stabilisation in CAMTIM shape memory alloy by post-quench ageing", *Journal of Materials Processing Tecnology*, vol. 63, pp. 600-603, 1997.
- [91] M. Kök, "Ni-Mn-Ga ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımının fiziksel özellikleri üzerine alaşım oranı ve ısıl işlem etkisinin incelenmesi", Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, 2011.
- [92] C. Yalçın, "NiMnGa alaşımının fiziksel özelliklerine termal yaşlandırmanın etkisi ve X ışını mikrotomografi analizi", Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi, 2012.
- [93] H. Çam, "Nitinol yayda oluşan martensitik faz dönüşümlerinin termodinamik bakımdan incelenmesi", Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 1999.
- [94] Ö. Yurtsever, "Ni-Ti sistemindeki farklı bileşimlerin mekanik alaşımlama yöntemi ile toz halde sentezi ve sinter sonrası karakterizasyonu" Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2014.
- [95] J. Perkins and R.O. Sponholz, "Stress-induced martensitic transformation cycling and two-way shape memory training in CuZnAl", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 14, pp. 33-36, 1984.
- [96] T. Arın, "Şekil bellekli NiTi alaşımlarında kimyasal bileşim-ısıl işlem koşullarının optimizasyonu", Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2008.
- [97] Ş.N. Balo, "Cu-Al-Be ve Cu-Al-Ni alaşımlarının mekanik etkilerle şekil hatırlama özelliklerindeki değişimlerin incelenmesi", Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, 1999.
- [98] K. Otsuka and K. Shimizu, "Memory effects and thermoelastic martensite transformation in Cu-Al-Ni alloy", *Scripta Metallurgica*, vol. 4, pp. 469-472, 1970.
- [99] C.M. Friend, "The effect of applied stress on the reversible strain in CuZnAl shape memory alloys", *Scripta Metallurgica*, vol. 20, pp. 995-1000, 1986.
- [100] T. Hona, "The mechanism of the all-round shape memory effect", *Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Alloys*, Guilin, 1986, pp. 83-88
- [101] L. Delaey, R.V. Krishan, H. Tas and H. Warlimont, "Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effect associated with martensitic transformations", *Journal of Materials Science*, vol. 9, pp. 1521-1535, 1974.

- [102] X.L. Meng, Y.F. Zheng, W. Cai and L.C. Zhao, “Two-way shape memory effect of a TiNiHf high temperature shape memory alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 372, pp. 180-186, 2004.
- [103] A.K. Gür, “Ni-Ti alaşımı bir biyomalzemenin üretimi ve in-vivo şartlarda biyoyumunun araştırılması”, Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi, 2004.
- [104] G. Tosun, “Ni-Ti alaşımı bir implant üretimi ve in vivo koşullarında biyoyumluluğunun incelenmesi”, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, 2007.
- [105] K. Otsuka and X. Ren, “Physical metallurgy of Ti–Ni based shape memory alloys”, *Progress in Materials Science*, vol. 50, pp. 511–678, 2005.
- [106] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor and P. Thomsen, *Titanium in medicine*, Berlin: Springer, 2001.
- [107] M. Kaya, N. Orhan ve B. Kurt, “Gözenekli Niti şha’ın toz metalurjisi ile üretimi ve ön ısıtma sıcaklığının gözenek oluşumu üzerindeki etkisi”, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi*, cilt 6, sayı 2, sayfa 154-158, 2008.
- [108] S. Dilibal, N. Sönmez ve H. Dilibal, “Ni-Ti şekil bellekli alaşımlar (şba) ve teknolojik kullanım alanları”, *3ncü Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu*, Ankara, 2003, sayfa 1-15.
- [109] W. Huang, “Shape memory alloys and their application to actuator for deployable structures”, Doktora tezi, University of Cambridge, 1998.
- [110] A. Bedeloęlu, “şekil hafızalı alaşımlar ve tekstil malzemelerindeki uygulamaları”, *TMMOB Tekstil Mühendisleri Odası Tekstil ve Mühendis Dergisi*, sayı 83, sayfa 27-37, 2011.
- [111] E. Ercan ve F. Daędelen, “şekil hatırlamalı Ni-45.16%Ti alaşımının hava atmosferinde sıcaklığın oksidasyon davranışına etkisi”, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, cilt 4, sayı 1, sayfa 54-64, 2015.
- [112] L.G. Machodo and M.A. Savi, “Medical application of shape memory alloys”, *Brazilian Journals of Medical and Biological Research*, vol. 36, pp. 683-691, 2003.
- [113] S. Jiang, Y. Zhao, Y. Zhang, L. Hu and Y. Liang, “Effect of solution treatment and aging on microstructural evolution and mechanical behavior of NiTi shape

- memory alloy”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, pp. 3658-3667, 2013.
- [114] Y. Zhang, X. Cheng, H. Cai and H. Zhang, “Effects of annealing time on the microstructures and tensile properties of formed laminated composites in Ti-Ni system”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 699, pp. 695-705, 2017.
- [115] D. Zhang, B. Guo, Y. Tong, B. Tian, L. Li, Y. Zheng, D. Gunderov and R. Valiev, “Effect of annealing temperature on martensitic transformation of Ti<sub>49.2</sub>Ni<sub>50.8</sub> alloy processed by equal channel angular pressing”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 26, pp. 448-455, 2016.
- [116] M. Kaya, Ö. Çakmak, B. Gülenç and K.C. Atlı, “Thermomechanical cyclic stability of porous NiTi shape memory alloy”, *Materials Research Bulletin*, vol. 95, pp. 243–247, 2017.
- [117] G. Fan, Y. Zhou, W. Chen, S. Yang, X. Ren and K. Otsuka, “Precipitation kinetics of Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> in polycrystalline Ni-rich TiNi alloys and its relation to abnormal multi-stage transformation behavior”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 438–440, pp. 622–626, 2006.
- [118] J. Li, Z. Zheng, X. Li and S. Li, “Effect of compressive stress aging on transformation strain and microstructure of Ni-rich TiNi alloy”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 523, pp. 207–213, 2009.
- [119] C. Kuang, C. Chien and S. Wu, “Multistage martensitic transformation in high temperature aged Ti<sub>48</sub>Ni<sub>52</sub> shape memory alloy”, *Intermetallics*, vol. 67, pp. 12-18, 2015.
- [120] G. Fan, W. Chen, S. Yang, J. Zhu, X. Ren and K. Otsuka, “Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys”, *Acta Materialia*, vol. 52, pp. 4351–4362, 2004.
- [121] B. Karbakhsh Ravari, S. Farjami and M. Nishida, “Effects of Ni concentration and aging conditions on multistage martensitic transformation in aged Ni-rich Ti–Ni alloys”, *Acta Materialia*, vol. 69, pp. 17–29, 2014.
- [122] K. Fujishima, M. Nishida, Y. Morizono, K. Yamaguchi, K. Ishiuchi and T. Yamamuro, “Effect of heat treatment atmosphere on the multistage martensitic

- transformation in aged Ni-rich Ti–Ni alloys”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 438–440, pp. 489–494, 2006.
- [123] Y. Liu, H. Yang and A. Voigt, “Thermal analysis of the effect of aging on the transformation behaviour of Ti-50.9 at.% Ni”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 360, pp. 350-355, 2003.
- [124] F. Jiang, L. Li, Y. Zheng, H. Yang and Y. Liu, “Cyclic ageing of Ti-50.8 at.% Ni alloy”, *Intermetallics*, vol. 16, pp. 394-398, 2008.
- [125] Y. Zhou, G. Fan, J. Zhang, X. Ding, X. Ren, J. Sun and K. Otsuka, “Understanding of multi-stage R-phase transformation in aged Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 438–440, pp. 602–607, 2006.
- [126] Q. Wang, Z. He, M. Liu, J. Yang and Y. Liu, “Effects of Ni Content and Solution-Aging Treatment on Multi-Stage Transformations of TiNi Shape Memory Alloys”, *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 40, no. 3, pp. 395-398, 2011.
- [127] F. Jiang, Y. Liu, H. Yang, L. Liu and Y. Zheng, “Effect of ageing treatment on the deformation behaviour of Ti–50.9 at.% Ni”, *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 4773–4781, 2009.
- [128] M. Karimzadeh, M.R. Aboutalebi, M.T. Salehi, S.M. Abbasi and M. Morakabati, “Effects of thermomechanical treatments on the martensitic transformation and critical stress of Ti–50.2 at.% Ni alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 637, pp. 171–177, 2015.
- [129] B. Sun, M.W. Fu, J. Lin and Y.Q. Ning, “Effect of low-temperature aging treatment on thermally and stress-induced phase transformations of nanocrystalline and coarse-grained NiTi wires”, *Materials & Design*, vol. 131, pp. 49–59, 2017.
- [130] H.E. Karaca, I. Kaya, H. Tobe, B. Basaran, M. Nagasako, R. Kainuma and Y. Chumlyakov, “Shape memory behavior of high strength Ni<sub>54</sub>Ti<sub>46</sub> alloys”, *Materials Science & Engineering A*, vol. 580, pp. 66–70, 2013.
- [131] I. Kaya, H. Tobe, H.E. Karaca, B. Basaran, M. Nagasako, R. Kainuma and Y. Chumlyakov, “Effects of aging on the shape memory and superelasticity behavior



- of ultra-high strength Ni<sub>54</sub>Ti<sub>46</sub> alloys under compression”, *Materials Science & Engineering A*, vol. 678, pp. 93–100, 2016.
- [132] R.R. Adharapurapu and K.S. Vecchio, “Effects of aging and cooling rate on the transformation of nanostructured Ti-50.8Ni”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 693, pp. 150-163, 2017.
- [133] T. Aydoğmuş, “Processing and characterization of porous titanium nickel shape memory alloys”, Doktora tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 2010.
- [134] K.K. Choobi, J.K. Allafi and V.A. Chianeh, “Influence of recrystallization and subsequent aging treatment on superelastic behavior and martensitic transformation of Ni<sub>50.9</sub>Ti wires”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 582, pp. 348–354, 2014.
- [135] V.A. Chianeh, J.K. Allafi and K.K. Choobi, “The effect of post-deformation aging on superelastic properties of Ni<sub>50.9</sub>Ti thin wires attaining micro and nano-substructure”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 563, pp. 44–50, 2013.

**KİŞİSEL BİLGİLER**

Adı Soyadı : Tuğba YILDIZ SAYGILI

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 24.06.1979

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : tugbaysay@gmail.com

**Eğitim Durumu**

<b>Derece</b>	<b>Alan</b>	<b>Üniversite</b>	<b>Mezuniyet Yılı</b>
Lisans	Endüstri Mühendisliği	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi	2004
Lise	Fen Bilimleri	Ankara Yüce Fen Lisesi	1996