

**NİKELCE ZENGİN NİTİ ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMIN OKSİDASYON
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

Ercan ERCAN

**Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fethi DAĞDELEN
OCAK-2014**

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİKELCE ZENGİN NİTİ ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMIN OKSİDASYON
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ercan ERCAN

(111114106)

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Katıhal Fiziği

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Fethi DAĞDELEN

OCAK-2014

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

**NİKELCE ZENGİN NİTİ ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMIN OKSİDASYON
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ercan ERCAN

(111114106)

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25.12.2013
Tezin Savunulduğu Tarih: 09.01.2014**

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Fethi DAĞDELEN
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Raşit ZENGİN
Doç. Dr. Cengiz TATAR

OCAK-2014

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın hazırlanması süresince ilgi ve desteğini esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Fethi DAĞDELEN'e, çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Hocam Arş. Gör. Dr. Mediha KÖK'e ve aileme teşekkür ederim.

Ayrıca Fırat Üniversitesi Elektron Mikroskobu laboratuvarında alınan SEM-EDX analizleri sırasında bilgilerinden faydalandığım başta Sayın Prof. Dr. Yusuf ATICI ile Arş. Gör. Ünal AKGÜL ve Arş. Gör. Dr. Köksal YILDIZ'a şükranlarımı sunarım.

Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi FÜBAP tarafından **FÜBAP FF 12.05** numaralı proje olarak desteklenmiştir.

Ercan ERCAN
ELAZIĞ-2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	IX
SEMBOLLER LİSTESİ	X
KISALTMALAR LİSTESİ	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. MARTENSİT DÖNÜŞÜMLER.....	2
2.1. AUSTENİT-MARTENSİT FAZ DÖNÜŞÜMLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	3
2.2. TERMOELASTİK VE TERMOELASTİK OLMAYAN MARTENSİT DÖNÜŞÜMLER.....	3
2.3. ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARIN MAKROSKOBİK DAVRANIŞLARI	6
2.3.1. Süperelastiklik	7
2.3.2. Şekil Hatırlama Etkisi.....	9
3. NİTİ ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARIN BAZI ÖZELLİKLERİ	12
3.1. NİTİ ALAŞIMLARININ GENEL ÖZELLİKLERİ	12
3.2. KRİSTAL YAPISI.....	13
3.3. KULLANIM ALANLARI	14
3.4. KARAKTERİZASYONU	16
3.5. FAZ DİYAGRAMI	16
3.6. NİTİ ALAŞIMLARINDA MARTENSİT DÖNÜŞÜM	17
4. MATERYAL VE METOT	19
4.1. MATERYAL	19
4.2. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TG/DTA) ÖLÇÜMLERİ.....	19
4.3. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DSC) ÖLÇÜMLERİ	20
4.4. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) ÖLÇÜMLERİ.....	21
4.5. X-IŞINLARI ÖLÇÜMLERİ.....	21
5. BULGULAR	22
5.1. NUMUNELERİN TG ANALİZİ	22
5.1.1. Numunenin Oksijen Ortamında Oksitlenme Davranışı.....	23

5.1.2.	Numunenin Hava Ortamında Oksitlenme Davranışı.....	26
5.2.	DSC (DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE) ANALİZİ	29
5.2.1.	Oksijen Ortamı Analizi.....	29
5.2.2.	Hava Ortamı Analizi.....	30
5.3.	TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU (SEM) ANALİZİ.....	32
5.3.1.	Oksijen Ortamı Analizi.....	32
5.3.2.	Hava Ortamı Analizi.....	39
5.4.	X-IŞINI ANALİZİ.....	45
5.4.1.	Hava Ortamı Analizi.....	45
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	46
6.1.	TG/DTA (TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ) ANALİZLERİ SONUÇLARI.....	46
6.2.	DSC (DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE) SONUÇLARI	46
6.3.	TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU (SEM) SONUÇLARI	47
6.4.	X-IŞINI SONUÇLARI	48
7.	ÖNERİLER.....	49
8.	KAYNAKLAR.....	50

ÖZET

Nikelce zengin NiTi alaşımının izotermal oksidasyon davranışı Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yöntemiyle araştırıldı. Alaşım, hava ve oksijen ortamında 1 saat süreyle 400-800°C arasındaki sıcaklıklarda oksitlenmeye bırakıldı. Oksidasyon davranışları X-ışını analizi (XRD) ile belirlendi. Hava ve oksijen ortamında 400°C üzerindeki sıcaklıklarda nikelce zengin NiTi alaşımı, farklı oksidasyon davranışı sergilediği görüldü. Alaşım 400-800°C sıcaklıklar arasında 1 saat süreyle izotermal olarak oksijen ve hava atmosferine maruz bırakıldı. Gravimetrik metot kullanılarak oksidasyon kinetikleri hesaplandı ve izotermal sıcaklık ile oksidasyon sabitlerinin önemli derecede arttığı gözlemlendi. Hava ve oksijen atmosferine maruz bırakılan nikelce zengin NiTi alaşımının oksidasyon reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri sırasıyla 65,47 kJ/mol ve 111,64 kJ/mol olarak hesaplandı. Alaşımın dönüşüm sıcaklıklarının (M_s , M_f , A_s ve A_f) arttığı ve 500°C üzerindeki sıcaklıklarda R fazının kaybolduğu DSC analizi ile görüldü. SEM-EDX ölçümleri ile oksit tabakalarının TiO ve TiO₂ olduğu belirlendi. DSC’de görülen dönüşüm karakteristiklerinin içerdiği fazlar X-ışını analizi ile hava ortamı için belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Nikelce zengin NiTi şekil hatırlamalı alaşım, oksidasyon kinetikleri, izotermal oksidasyon.

SUMMARY

Investigation of Oxidation Behavior at Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloy

The isothermal oxidation behavior of Ni-45.16 % Ti (composition in atomic percent) alloy was investigated by thermo gravimetric analysis (TG), differential scanning calorimeter (DSC) and methods. The alloys were oxidated a hour between 400-800°C in air and oxygen atmosphere. The oxidation products were identified by X-ray diffraction (XRD). It was found that Ni rich NiTi alloy exhibits a different oxidation behavior at temperatures above 400 °C in air and oxygen atmosphere. The alloys were exposed to air and oxygen atmosphere isothermally, i.e., between 400-800 °C, for 1 h. A gravimetric method was used to determine the oxidation kinetics and it was seen that the oxidation constant increases significantly with isothermal temperature. According to air and oxygen atmosphere, the activation energy of oxidation reaction for NiTi was calculated and activation values were found 65.47kJ/mol and 111,64kJ/mol, respectively. DSC measurements the transformation temperature of alloy (M_s , M_f , A_s and A_f) was increased and also R phase disappeared above 500 °C. The formal oxides were determined by means of SEM-EDX measurements and obtained oxides are TiO and TiO₂ oxides. The transformation characteristics to including phases determined through XRD are compared with those obtained from DSC in air atmosphere.

Keywords: Ni-rich NiTi shape memory alloy, oxidation kinetics, isothermal oxidation.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Atermal dönüşüm için dönüşüm yüzdesinin zamanla değişimi [19].	5
Şekil 2.2. İzotermal dönüşüm için dönüşüm yüzdesinin zamanla değişimi [19].	5
Şekil 2.3. Süperelastik mekanizmasının gösterimi [16].	6
Şekil 2.4. Şekil hatırlama mekanizmasını gösteren bir atomik model [16].	7
Şekil 2.5. Şekil hatırlamalı alaşımlarda süper elastik özellik gösteren bölge [23].	7
Şekil 2.6. Şekil hatırlamalı alaşımlarda süperelastik özellik [23].	8
Şekil 2.7. Şekil hatırlama etkisi [16].	9
Şekil 2.8. a) Şekil hatırlama etkisinin görüldüğü düşük sıcaklıklarda zor-zorlanma etkisi, b) Şekil hatırlama etkisinin incelebileceği alternatif yol [25].	11
Şekil 2.9. İki yönlü şekil hatırlama etkisi [25].	11
Şekil 3.1. Yüksek Nikel oranına sahip NiTi alaşımlarında kristal dönüşümünün şematik gösterimi [32].	13
Şekil 3.2. NiTi alaşımının Ortodontik uygulaması [35].	14
Şekil 3.3. NiTi Gözlük (Süperelastik etkisi) [35].	15
Şekil 3.4. NiTi Şekil hatırlamalı stent [35].	15
Şekil 3.5. NiTi Şekil hatırlamalı alaşımın kemikleri birleştirmede kullanılması [35].	15
Şekil 3.6. NiTi alaşımının faz diyagramı [38].	17
Şekil 3.7. NiTi ikili alaşımlarında Ni oranına göre martensitik dönüşüm sıcaklığındaki değişim [37].	18
Şekil 4.1. Şekil hatırlamalı alaşımlarda tipik bir DSC eğrisi [40].	21
Şekil 5.1. 30-900°C aralığında nonizotermal TG ölçümü	22
Şekil 5.2. Oksijen için 1 saat oksitlenmeye maruz kalan alaşımın farklı sıcaklıklardaki kütle kazanımı.	24
Şekil 5.3. Oksijen için 1 saat oksitlenmeye maruz kalan alaşımın farklı sıcaklıklardaki kütle kazanımının karesi	24
Şekil 5.4. Oksijen ortamı için parabolik oksidasyon sabitinin (k_p) 500 ile 800°C sıcaklık aralığı için Arrhenius eğrisi.	25
Şekil 5.5. Hava için 1 saat oksitlenmeye maruz kalan alaşımın farklı sıcaklıklardaki kütle kazanımı	26

Şekil 5.6. Hava için1 saat oksitlenmeye maruz kalan alaşımın farklı sıcaklıklardaki kütle kazanımının karesi	27
Şekil 5.7. Hava ortamı için parabolik oksidasyon sabitinin (k_p) 500 ile 800°C sıcaklık aralığı için Arrhenius eğrisi.	28
Şekil 5.8. NiTi ‘um farklı sıcaklıklarda ki DSC eğrileri (1-oksitlendirilmemiş NiTi, 2-E1, 3-E2, 4-E3, 5-E4 6-E5).....	29
Şekil 5.9. NiTi ‘nin farklı sıcaklıklarda ki DSC eğrileri (1-oksitlendirilmemiş NiTi, 2-EE1, 3-EE2, 4-EE3, 5-EE4 6-EE5)	31
Şekil 5.10. E1 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü a) 5000X büyütme b) 20000X büyütme	33
Şekil 5.11. Şekil 5-10'de gösterilen yüzeyin EDX spektrumu a) Tüm bölge b) Belirtilen bölge	33
Şekil 5.12. E2 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü a) X5000 büyütme b) X30000 büyütme	34
Şekil 5.13. Şekil 5.12'de gösterilen yüzeyin EDX spekturumu a) Tüm bölge b) Belirtilen bölge	35
Şekil 5.14. E3 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü a) 5000X büyütme b) 20000X büyütme	36
Şekil 5.15. Şekil 5.14'de gösterilen yüzeyin EDX spektrumu a) Tüm bölge b) Belirtilen bölge	36
Şekil 5.16. E4 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü a) 5000X büyütme b) 20000X büyütme	37
Şekil 5.17. Şekil 5.16'de gösterilen yüzeyin EDX spektrumu a) Tüm bölge b) Belirtilen bölge	37
Şekil 5.18. E5 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.....	38
Şekil 5.19. EE1 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü a) 2,500X büyütme b) 20000X büyütme.....	39
Şekil 5.20. Şekil 5.19'de gösterilen yüzeyin EDX spektrumu a) Tüm bölge b) Belirtilen bölge	39
Şekil 5.21. EE2 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü a) 5000X büyütme b) 20000X büyütme.....	40

Şekil 5.22. Şekil 5-21'de gösterilen yüzeyin EDX spektrumu a) Tüm bölge b) Belirtilen bölge	41
Şekil 5.23. EE3 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü a) 5000X büyütme b) 20000X büyütme.....	42
Şekil 5.24. Şekil 5.23'de gösterilen yüzeyin EDX spektrumu a) Tüm bölge b) Belirtilen bölge	42
Şekil 5.25. EE4 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü a) 2,500X büyütme b) 20000X büyütme.....	43
Şekil 5.26. Şekil 5.25'de gösterilen yüzeyin EDX spekturumu a) Tüm bölge b) Belirtilen bölge	43
Şekil 5.27. EE5 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.	44
Şekil 5.28. Hava Ortamı X-Işını Analiz Fotoğrafı.	45

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Martensit dönüşüm tiplerinin genel karakteristikleri [8].	4
Tablo 4.1. Farklı oksitlenme sıcaklığı için belirlenen numune kodları.	20
Tablo 5.1. 400-800°C sıcaklık aralığındaki alaşımın oksijen ortamındaki oksidasyon sabitleri	25
Tablo 5.2. 400-800°C sıcaklık aralığındaki alaşımın hava ortamındaki oksidasyon sabitleri	27
Tablo 5.3. 400-800°C arasındaki ve oksitlendirilmemiş NiTi alaşımının oksijen ortamındaki dönüşüm sıcaklıkları değerleri	30
Tablo 5.4. 400-800°C arasındaki ve oksitlendirilmemiş NiTi alaşımının dönüşüm sıcaklıkları değerleri	31
Tablo 5.5. Şekil 5.11'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları	33
Tablo 5.6. Şekil 5.13'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları	35
Tablo 5.7. Şekil 5.15'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları	36
Tablo 5.8. Şekil 5.17'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları	38
Tablo 5.9. Şekil 5.20'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları	40
Tablo 5.10. Şekil 5.22'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları	41
Tablo 5.11. Şekil 5.24'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları.....	42
Tablo 5.12. Şekil 5.26'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları	44

SEMBOLLER LİSTESİ

$(\Delta W/A)$	: Birim alan başına kütle kazancı
k_p	: Parabolik oksitlenme sabiti
t	: Alaşımın oksijene maruz kalma süresi
E_0	: Oksidasyon için aktivasyon enerjisi
k_0	: Üstel sabit
T	: Sıcaklık (K)
R	: Genel gaz sabiti

KISALTMALAR LİSTESİ

M_s	: Martesit başlama sıcaklığı
M_f	: Martensit bitiş sıcaklığı
M_p	: Martensit pikin maksimum sıcaklığı
A_s	: Austenit başlama sıcaklığı
A_f	: Austenit bitiş sıcaklığı
A_p	: Austenit pikin maksimum sıcaklığı
R_p	: Rombohedral pikin maksimum sıcaklığı
R_f	: Rombohedral bitiş sıcaklığı
TG/DTA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	: Enerji-Ayrım X-Işını spektrometresi

1. GİRİŞ

Bazı alaşımların, sıcaklık ve zorun etkisi ile şekil değiştirdiğinin 1930'lerden sonra farkına varılmasıyla, bu alanda bilimsel çalışmalara başlanmıştır. 1932 yılında Altın-Kadmiyum (AuCd) alaşımında yapılan ısı işlemler esnasında farkına varılan büyük oranda şekil değişiminin belli sıcaklık aralıklarında olduğu görülmüştür. Bu özellik ilerleyen yıllarda başka birçok alaşımda, özellikle bakır ve nikel esaslı alaşımlarda, en belirgin olarak da Nikel-Titanyum (NiTi) alaşımında görülmüştür. Bu alaşımlara yüksek miktarda kalıcı şekil değişimi uygulandığında, alaşımın belirli bir sıcaklığa çıkarılmasıyla ilk şekline geri dönmesi, şekil hatırlamalı kavramını ortaya çıkarmıştır. Böylece şekil hatırlamalı alaşım kavramı bilimsel literatüre girmiştir [1].

Şekil hatırlamalı alaşımlar arasında NiTi alaşımı, iyi bir biyouyumluluğa, ısıtılınca şekil değiştirme yeteneğine ve eşsiz mekaniksel özelliklere sahip olmasından dolayı medikal uygulamalarda sıkça tercih edilen bir alaşımdır [2,3]. Ayrıca bu alaşımlar iyi bir korozyon direncine sahip oldukları için kateter, stent, vena cana inferior filtresi ve ortodontik tellerde kullanılır [4,5]. Günümüzde NiTi şekil hatırlamalı alaşımların başta uzay ve uçak mühendisliği alanlarında olmak üzere, savunma sanayinin birçok alanında ve tıp uygulamalarında kullanımı diğer sistemlere tercih edilir hale gelmiştir.

NiTi alaşımları oda sıcaklığında pasif oksit tabakalarına sahiptir. Ancak bu alaşımların yüksek sıcaklıkta yüzey oksidasyon davranışları aktif hale geçer ve bu oksidasyon davranışları alaşımın kompozisyonuna ve yüzey uygulamalarına bağlı olarak değişebilir [6]. NiTi şekil hatırlamalı alaşımlar üzerine oksit oluşumunu anlamak için birçok çalışma yapılmıştır [7-9]. Ancak yine de NiTi alaşımının oksidasyon davranışının üzerine eksiklikler olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada Ni-45.16%Ti(atomik) alaşımının oksidasyon davranışı oksijen ve hava atmosferinde yüksek sıcaklıklar için detaylı olarak incelenmiştir. NiTi alaşımının yüksek sıcaklıkta oksitlenmesinden doğan değişimlerin, alaşımın dönüşüm sıcaklığına, mikro yapı ve kristal yapıya etkisi DSC, SEM-EDX ve XRD ile incelenmiştir.

2. MARTENSİT DÖNÜŞÜMLER

Katıhal faz dönüşümü olan martensit faz dönüşüm olayı ilk defa Adolf Martens tarafından 1895 yılında çelikte gözlenmiştir. Bu dönüşüm, metal ve alaşımlarda, yüksek sıcaklık fazında iken malzemeye dışarıdan sıcaklık, zor, manyetik alan gibi etkilere birinin ayrı ayrı veya birlikte uygulanması ile martensit fazın elde edilmesidir. Martensit faz dönüşümünün en önemli özelliği ise difüzyonsuz olarak gerçekleşmesidir. Difüzyonsuz martensit dönüşümler, birçok metaller, alaşımlar ve bileşiklerde gözlenmiştir [10].

Martensit dönüşüm, difüzyonsuz yapısal bir faz geçiştir. Böyle dönüşümlerin karakteristik özellikleri; atomik ayrışmalardan daha küçük mesafelerde atom komşuluklarının işbirliği ile yer değiştirmesi, başlangıç ve bitiş fazlarının örgüleri arasındaki şiddetli kristalografik bağlantı ve dönüşüm bölgesindeki şekil değişikliğidir [11].

Martensit dönüşüm, difüzyonsuz yapısının yanı sıra bir kristal yapıdan başka bir kristal yapıya dönüşümle karakterize edilir. Martensit dönüşüm terimi yaygın olarak günümüzde kullanılır ve katılarda bir faz dönüşümü olarak ifade edilir. Bu dönüşüm, metal ve alaşımlarda görülen birinci dereceden bir yapısal faz dönüşümü olup, austenit(ana) faza dışarıdan uygulanan sıcaklık ve zorun ayrı ayrı veya birlikte etkisiyle martensit (ürün) fazın elde edilmesi olayıdır [12]. Çoğu yapıda, austenit fcc yüzey merkezli kübik örgüden, bcc cisim merkezli kübik örgü veya bct cisim merkezli tetragonal örgü yapısında olan mercek veya tabak şekilli bölgelerde dönüşüm gözlenmektedir. Martensit dönüşüm, kısaca kesme deformasyonu içeren ve atomların beraber hareketiyle sonuçlanan örgü dönüşümüdür [13].

Martensit dönüşümle ilgili olan en önemli etki şekil hatırlama etkisidir. Bu etkiyi gösteren alaşımlar, uygulanan deformasyona (sıcaklık, zor, ışık, manyetik alan... vb.) karşılık ilk şekillerini hatırlayabilmeleridir. Şekil hatırlama etkisinin görülmesi yapıda oluşan martensit dönüşüme bağlıdır. Malzeme deforme edildiğinde, martensit tabakaların konfigürasyonunda iç değişimler meydana gelmektedir. Martensit dönüşümler, alaşımlarda kesme gibi mekanizmalarla oluşur. Ana faz içerisinde dislokasyonlar, ikizlenmeler ve istiflenme kusurları gibi örgü kusurları meydana gelebilir. Şekil hatırlama alaşımlarında gözlenen martensit dönüşümler, uygulanan zor, sıcaklık, manyetik alanın kaldırılması gibi işlemlerle alaşımın ilk haline dönebilmesidir. Bu tersinirlik sebebiyle şekil hatırlamalı alaşımlar farklı mekanik özellikler sergiler [14].

Martensitik dönüşümlerin genel karakteristikleri şu başlıklar altında özetlenebilir [12].

- 1) Martensitik faz, ara bir katı çözeltilisidir.
- 2) Dönüşüm difüzyonsuzdur. Yani, kristaldeki atomların dönüşüm öncesindeki komşulukları dönüşüm sonrasında da korunur.
- 3) Dönüşüm sınırlı bir şekil değişikliği ile meydana gelir. Ana faz durumunda, numunenin yüzeyi düzeltilip parlatıldıktan sonra sıcaklığı düşürülürse yüzey üzerinde meydana gelen martensit fazlı bazı bölgeler kabartılar şeklinde gözlenir.
- 4) Bir martensitik dönüşümde bozulmamış olarak kalan ve ana faz ile ürün fazı ayıran düzleme yerleşme düzlemi (habitplane) denir.
- 5) Dönüşüm sınırlı bir şekil değişikliği ile meydana gelir.
- 6) Dönüşümde kristal örgü kusurları da oluşur.

2.1. Austenit-Martensit Faz Dönüşümlerin Genel Özellikleri

Austenit-martensit faz dönüşümleri difüzyonsuz oluşabilme özelliklerinden dolayı, katıhal fizğinde önemli bir yere sahiptir. Austenit kristal yapının, martensit kristal yapıya dönüşmesi ile gerçekleşen dönüşüm sonunda atomlar dönüşümden önceki komşuluklarını korudukları ve yalnızca atomlar arası uzaklıktan çok olmayan uzaklıklarda yer değiştirdikleri için austenit-martensit faz dönüşümü, difüzyonsuz faz dönüşümü olarak bilinir [12].

2.2. Termoelastik ve Termoelastik Olmayan Martensit Dönüşümler

Martensit dönüşümlerin termoelastik ve termoelastik olmayan iki tipi vardır. Şekil hatırlamalı alaşımlar termoelastik martensit dönüşümler gösterirler.

Termoelastik martensit dönüşüm sırasında, sıcaklık düşürüldükçe martensit plakaları devamlı olarak oluşup büyürler. Aynı işlemin tersi olarak, eğer sıcaklık yükseltirise plakalar kaybolmaya başlar. Burada dönüşümün gerçekleşebilmesi için ortamın sıcaklığının değiştirilmesi ya da dışarıdan bir zor uygulaması gerekmektedir. Termoelastik martensit faz dönüşümlerinde yalnızca orijinal yapı ve yönelimi eski halini almakla kalmayıp mikro yapı da eski şeklini hatırlar [15].

Termoelastik ve termoelastik olmayan martensit dönüşümlerinin genel karakteristikleri Tablo 2. 1' de verilmiştir.

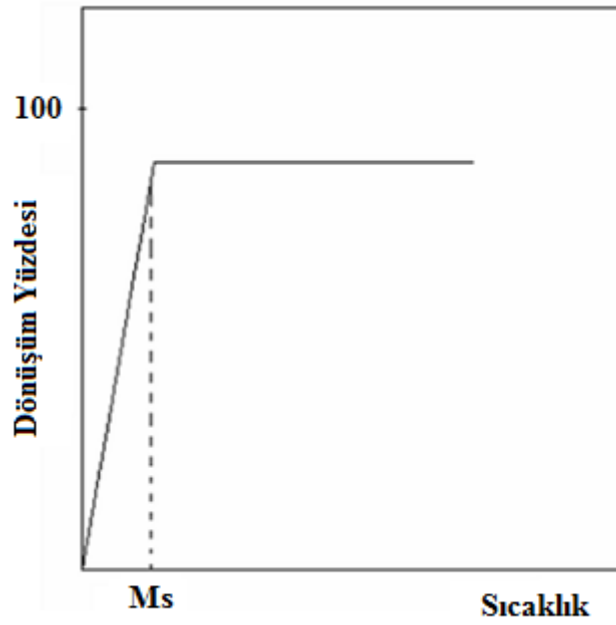
Tablo 2.1. Martensit dönüşüm tiplerinin genel karakteristikleri [16].

Tip	Çekirdeklenme	Büyüme	Kristal Kusurları
Termoelastik faz dönüşümü	Soğutma etkisi	Sıcaklık düşüşüyle orantılı	Dönüşüm etkili
Termoelastik olmayan faz dönüşümü	Soğutmanın ani etkisi	Ani ve hızlı, soğutma hızından bağımsız	Dönüşüm etkili ve plastik deformasyonla

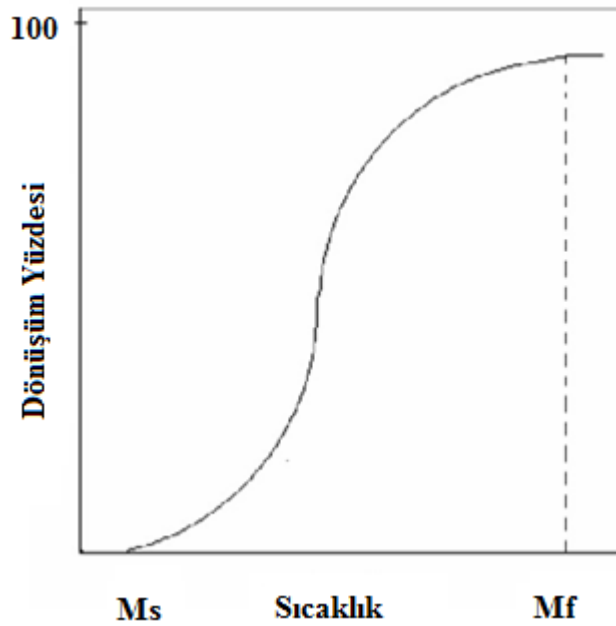
Austenit-martensit faz dönüşümlerinde soğutma ile oluşturulan martensitlerin oluşmaya başlaması dönüşüm sıcaklığı olarak bilinen M_s (Martensit başlama) sıcaklığında, dönüşümün tamamlanması da M_f (Martensit bitiş) sıcaklığında gerçekleşir.

Dönüşümün atermal veya izotermal olması alaşımın kimyasal bileşimine bağlıdır. Martensit dönüşüm, zamana bağlı olmayıp sadece sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşirse atermal dönüşüm, hem zamana hem de sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşirse izotermal dönüşüm olarak adlandırılır [17]. Şekil 2.1’de atermal dönüşümün zamanla değişimi, Şekil 2.2’de ise izotermal dönüşümün zamanla değişimi verilmektedir.

İzotermal martensit dönüşüm, sıcaklığın düşürülmesi sonucu bir kritik sıcaklığa (M_s) ulaşıldığı zaman martensit plakaların çekirdeklenmesi ile başlar. Sıcaklığın düşüşü devam ederse martensit plakaların sayısı artmaya devam eder. Martensit bitiş sıcaklığına (M_f) ulaşıldığı zaman dönüşüm tamamlanır ve dönüşüm tersinirdir. Eğer sıcaklık yükseltirirse austenit başlama sıcaklığında (A_s), plakalar kaybolmaya başlar. Austenit bitiş sıcaklığında (A_f) dönüşüm tamamlanır. A_s sıcaklığı ile M_f sıcaklığı aynı değerde değildir. Bazı alaşımlarda A_s - A_f arası yaklaşık olarak 400°C ‘ye kadar geniş, bazı alaşımlarda ise 15°C ‘ye kadar dardır. İzotermal dönüşümün gerçekleşebilmesi için ortamın sıcaklığının değiştirilmesi ya da dışarıdan bir zor uygulanması gerekmektedir [18].



Şekil 2.1. Atermal dönüşüm için dönüşüm yüzdesinin zamanla değişimi [19].



Şekil 2.2. İzotermal dönüşüm için dönüşüm yüzdesinin zamanla değişimi [19].

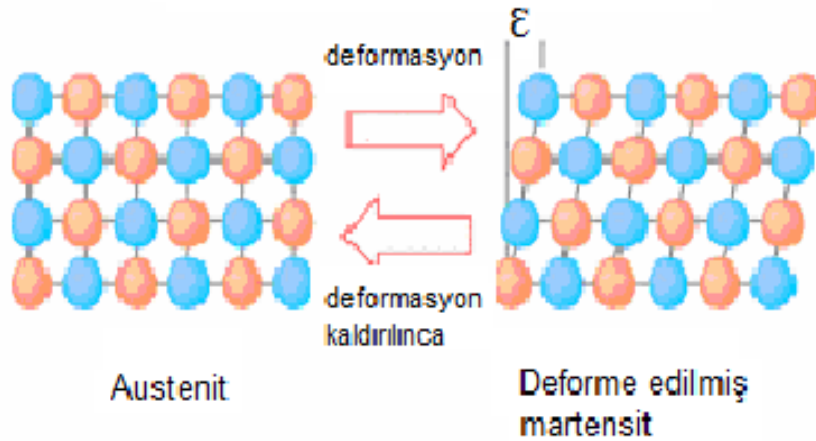
Termoelastik olmayan bir martensit dönüşümde soğutma sırasında bir martensit plakası belli bir büyüklüğe kadar büyür, daha sonra yapılacak soğutmada ise daha fazla büyüme gerçekleşmez. Büyüme adımı soğutma sırasında artan sürücü kuvvet ile termodinamik dengede kalma eğilimindedir. Çünkü ara yüzey açık bir şekilde sabitlenir. Sabitlenen ara yüzey ısıtma sırasında geri hareket etmez. Bunun yerine ana faz, sabitlenen

martensit plakalar arasında çekirdeklenir ve bir plakanın tamamı orijinal ana faz yönelimine geri dönemez [19].

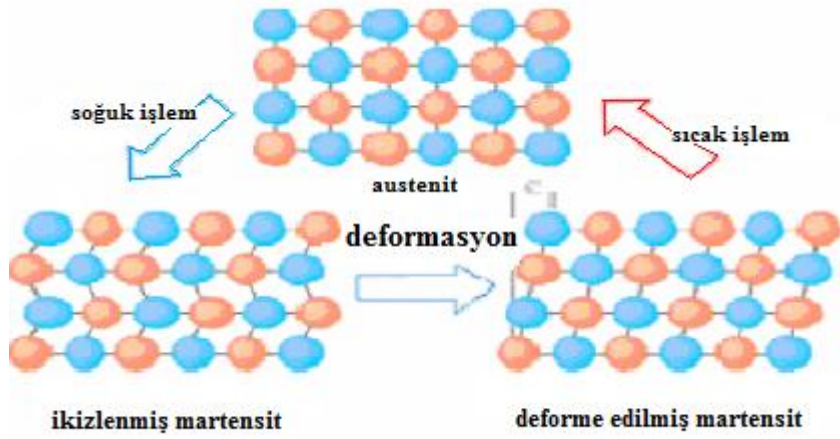
Şekil hatırlama olayı gösteren termoelastik faz dönüşümlerinin genel özelliği, düzenli bir yüksek sıcaklık fazından yani yüksek simetri fazından, kristolografik olarak tersinir bir termoelastik dönüşüm ile düşük sıcaklık fazına, yani düşük simetri fazına dönüşümün meydana gelmesidir [20]. Tüm şekil hatırlama alaşımları termoelastik faz dönüşümü sergiler. Çünkü büyüme kinetikleri ve dar histerisiz, şekil hatırlama olayı için gereklidir [21].

2.3. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Makroskobik Davranışları

Şekil hatırlamalı alaşımlar, zor, sıcaklık, ışık, manyetik alan gibi etkilere maruz bırakıldıklarında yapısında açıkça kalıcı değişimlerin gözlenebildiği, metal alaşımların üzerindeki etki kaldırıldığında, ilk şekline geri dönme yeteneği gösteren metal alaşımlardır. Şekil hatırlamalı alaşımlar, bilinen geleneksel malzemelerden farklı olarak fonksiyonlu malzemelerdir ve iki önemli özellik gösterirler. Bu özellikler; süper elastiklik Şekil 2.3’de ve şekil hatırlama etkisi Şekil 2.4’de görülmektedir [16].



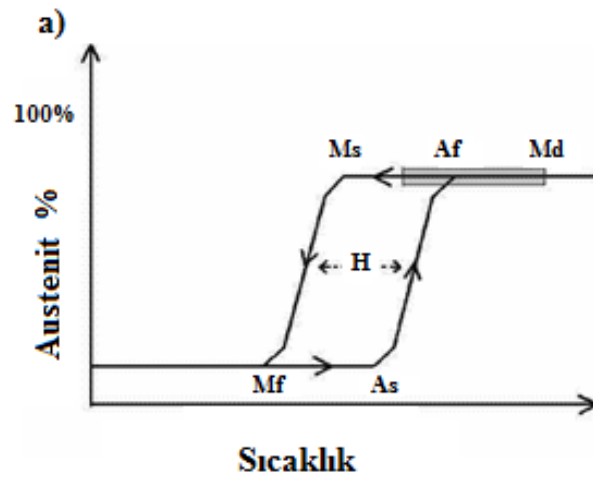
Şekil 2.3. Süperelastik mekanizmasının gösterimi [16].



Şekil 2.4. Şekil hatırlama mekanizmasını gösteren bir atomik model [16].

2.3.1. Süperelastiklik

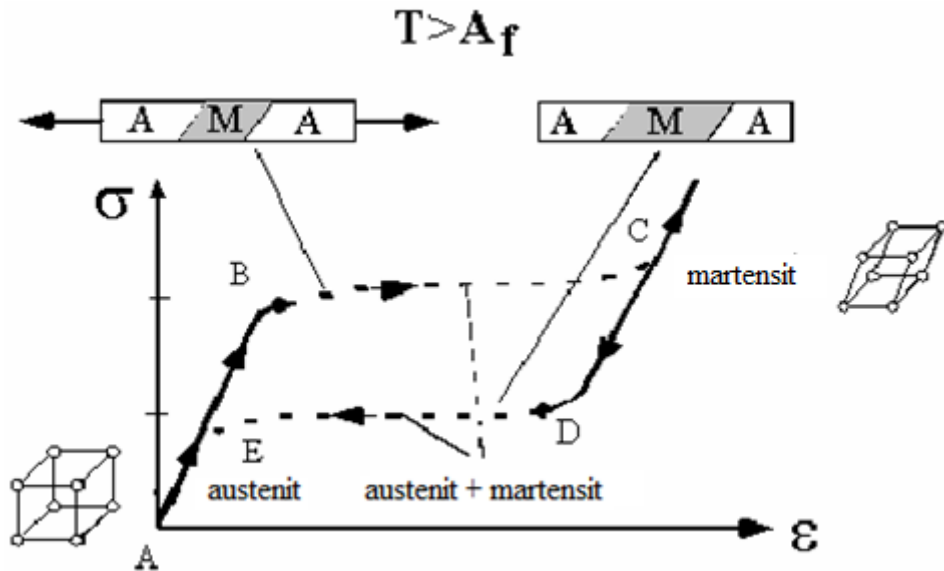
Şekil hatırlamalı alaşımlarda lineer olmayan esnek davranış süperelastikliklerdir. Bu durumda küçük bir kuvvet ile oldukça fazla bir deformasyon oluşabilir. Daha sonra yük malzeme üzerinden kaldırılırsa, malzeme ısıtmaya gerek kalmaksızın orijinal şekline geri dönebilir. Süperelastiklik, şekil hatırlamalı alaşımlarda A_f sıcaklığının üstünde meydana gelir [20,22].



Şekil 2.5. Şekil hatırlamalı alaşımlarda süper elastik özellik gösteren bölge [23].

Soğutma ile elde edilen martensit fazın M_s sıcaklığında iken plastik zor uygulanıp soğutma işlemi yapılırsa, elde edilen martensit fazın sıcaklığı M_s sıcaklığından daha büyük olan M_d sıcaklığına yükseldiği görülür. Bu durumda A_f ile M_d arasında oluşan bu bölge süperelastiklik için en ideal bölgedir [14].

Şekil hatırlamalı alaşımlarda görülen süperelastik özellik, şekil hatırlama özelliğinde olduğu gibi martensit faz dönüşümü sonucu oluşan bir özelliktir. Alaşıma A_f sıcaklığı üzerinde sabit bir T sıcaklığında belirli bir gerilme uygulandığında Şekil 2.6'da gerilme-birim şekil değiştirme diyagramında görüldüğü gibi bir eğri elde edilir. Şekil 2.6'daki A-B arasındaki bölge elastik deformasyona aittir. B noktasından itibaren ilk martensit plakalar oluşmaya başlar. B-C arasında alaşımda martensit dönüşmüş orana artarak devam eder. C noktasına varıldığında martensit dönüşüm tamamlanmıştır. Bu noktadan itibaren gerilme artırıldığında düşük oranda bir elastik deformasyondan sonra martensit, plastik akma noktasına ulaşır ve numune kopma gerçekleşinceye kadar plastik deformasyona uğrar. Alaşım C noktası üzerinde plastik deformasyona uğramadan gerilme bırakılırsa şekil değişimi geri dönüşümlü olarak telafi edilir. C-D arasındaki bölgede elastik geri dönüşüm gerçekleşir. D-E arasında ise martensit yapı oranı giderek azalarak ana faz oluşumu başlar. E-A arasında ana faza ait elastik geri dönüşümün olmasıyla toplam şekil değişimi giderilmiş olur [14].

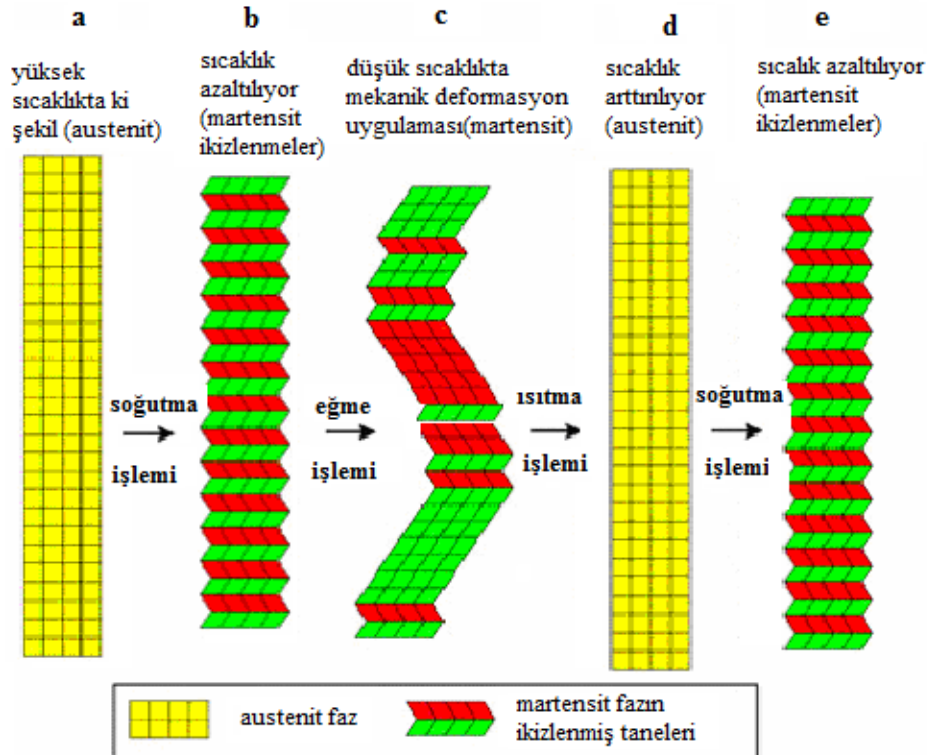


Şekil 2.6. Şekil hatırlamalı alaşımlarda süperelastik özellik [23].

2.3.2. Şekil Hatırlama Etkisi

Şekil hatırlama özelliği, malzeme martensit fazda iken deforme edilip, daha sonra austenit faz sıcaklığına kadar ısıtıldığında, austenit fazda iken sahip olduğu ilk şeklini hatırlaması olayıdır. Malzemenin deformasyonundan sonra düzeliş ilk şeklini alması malzemenin önemli bir yeteneğini ifade eder. Şekil hatırlama etkisinin ortaya çıkmasında, ısıtma veya soğutma işlemleri süresince belirli bir sıcaklık aralığında oluşan yapısal değişimler neden olmaktadır. Bu etki, yapıda meydana gelen martensit dönüşümle açıklanmaktadır. Şekil hatırlama etkisinin daha iyi anlaşılması için Şekil 2.7’de bu etki şematik olarak verilmektedir [23].

İkizlenmiş martensitin oluşumuna yol açan martensit dönüşümü açıklamak mümkündür. Eğer yük austenit fazda uygulanıyor ve malzeme soğutulmuşsa faz dönüşümü ikizlenmiş martensit ile sonuçlanacaktır. Bu nedenle çok büyük zorlanmalar (%5-8 civarında) gözlenecektir. Malzemeyi yeniden ısıtma işlemi şeklin eski haline dönmesine neden olacaktır [23].



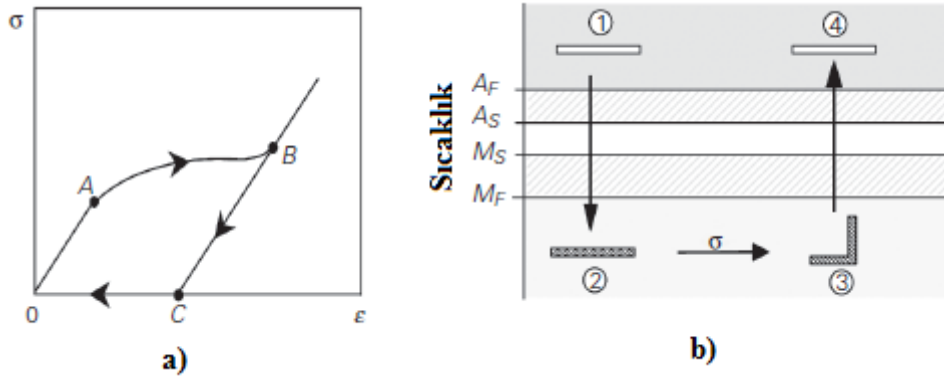
Şekil 2.7. Şekil hatırlama etkisi[16].

Şekil hatırlamalı alaşımlar kendi içinde tek yönlü şekil hatırlama etkisi ve iki (çift) yönlü şekil hatırlama etkisi olmak üzere ikiye ayrılır.

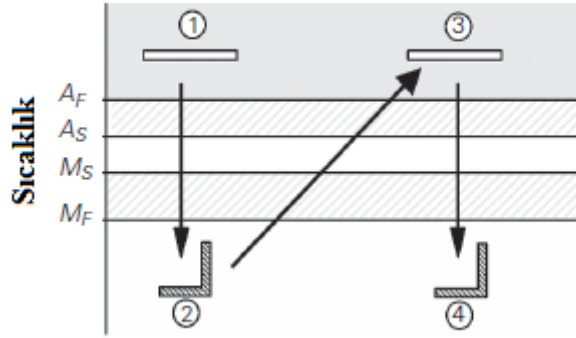
Tek yönlü şekil hatırlama etkisinde, yükleme ve yüklemenin geri çekilmesinden sonra artan gerilmeyle oluşan yapı, sıcaklığın artması ile bu gerilme eski haline basitçe dönebilir. Malzemenin sadece ısıtma ile şeklini hatırlayabilmesi olarak da tanımlanabilir. Bazı malzemeler de ise, ısıtmaya takiben tekrar soğutulduklarında ilk haline dönebiliyorsa bu da çift yönlü şekil hatırlama etkisidir [24].

Sıcaklık ve zora bağlı durumlarda şekil hatırlamalı alaşımlar farklı fazlarda bu yeteneğini gösterebilirler. Bu fazlar arasında en önemli iki tanesi austenit ve martensit fazdır. Austenit faz (yüksek simetri fazı) yüksek sıcaklık ya da düşük zor altında kararlıdır. Tam tersi martensit faz (düşük simetri fazı) düşük sıcaklık ya da yüksek zor altında kararlıdır [24]. Martensit faz dönüşümü, yüksek simetri fazından düşük simetri fazına difüzyonsuz atomların ortak hareketidir. Şekil 2.8.a)'da şekil hatırlama etkisinin görüldüğü düşük sıcaklıklarda zor-zorlanma eğrisi görülmektedir. Numune mekaniksel yüklemeye tabi tutulduğunda, zor A noktasındaki kritik değerine ulaşır. İkizlenmeli martensit, deforme olmuş martensit dönüşme zamanı B noktasının sonuna kadardır. Uygulanan zor-zorun kaldırılması durumu bittiği zaman şekil hatırlamalı alaşım artan zorlanma gösterir (C noktası). Bu artan zorlanma ve ısıtma ile numunede ters faz dönüşümü meydana gelir (O noktası). Bu şekil hatırlama etkisidir ve tek yönlü şekil hatırlama etkisi olarak tanımlanır [25].

Şekil 2.8. b)'de şekil hatırlama etkisinin incelenebileceği alternatif yoldur. Öncelikle, şekil hatırlamalı alaşımın sıcaklığı A_f sıcaklığının üstündedir (1). Bu sıcaklıkta numune sadece austenit fazdadır. Şekil hatırlamalı alaşımın sıcaklığı düştüğü zaman faz dönüşümü yer değiştirmeye başlar ve ikizlenmiş martensit, austenit ile yer değiştirir. Bu dönüşüm sıcaklığın M_f 'nin altında olduğunda gerçekleşir(2). Sabit sıcaklık altında, mekanik yükleme uygulanır, $\{(2) \rightarrow (3)\}$ deforme olmuş martensit artar. Yükleme kaybolduğu zaman numune artan zorlanma gösterir(3). Numunenin en son şekli, martensit dönüşüme (deforme olmuş martensit $\rightarrow$ austenit) sebep olan ısıtma ile düzelmektedir [25].



Şekil 2.8. a) Şekil hatırlama etkisinin görüldüğü düşük sıcaklıklarda zor-zorlanma etkisi, **b)** Şekil hatırlama etkisinin incelebileceği alternatif yol [25].



Şekil 2.9. İki yönlü şekil hatırlama etkisi [25].

İki yönlü şekil hatırlama etkisi ise malzemenin yüksek ve düşük sıcaklıktaki şekillerini dışarıdan uygulanacak bir gerilmeye ihtiyaç duymaksızın hatırlamasıdır. Şekil 2.9 iki yönlü şekil hatırlama etkisini şematik olarak göstermektedir. (1) durumda, A_F sıcaklığının üstündeki şekil hatırlamalı alaşım görülmektedir. Şekil değişikliğine sebep olan faz değişimi (austenit $\rightarrow$ martensit) numune soğutulduğunda meydana gelir. (2) Numunenin sıcaklığı A_F sıcaklığının üstünde ısıtıldığında numune de yine faz dönüşümü meydana gelir ve orijinal şekline geri döner $\{(2) \rightarrow (3)\}$. Tekrar soğutulduğunda numuneyi kendi düşük sıcaklık şekline geri çevirir (4). Tek yönlü şekil hatırlama etkisinin tersine, düşük sıcaklıkta numunenin şeklini değiştirmek için mekanik yükleme yapmaya gerek yoktur [25].

3. NiTi ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARIN BAZI ÖZELLİKLERİ

3.1. NiTi Alaşımlarının Genel Özellikleri

1960'ların başında, Nikel-Titanyum alaşımları manyetik olmayan, tuza dirençli, su geçirmez alaşımların uzay uygulamalarının metalürjik araştırmaları için W.F. Buhler tarafından Naval Ordnance Laboratory, Silver Spring, Maryland, USA' da geliştirilmiştir. Özel, kontrollü ısıtıl işlem uygulandığında, bu intermetalik alaşımların termodinamik davranışları şekil hatırlama açısından geliştiği bulunmuştur [26]. Bu aşamadan sonra NiTi, şekil hatırlama ve süperelastiklik özelliği gösteren, önemli bir alaşım grubu olarak kullanılmıştır. Bu alaşım Nitinol (Ni-50%Ti) olarak adlandırılmıştır. Bu isim, Nikel için ni, Titanyum için ti, Naval Ordnance Laboratory için nol'dan meydana gelmiştir[5].

Nitinol telinin süperelastiklik davranışının anlamı yükleme kaldırıldıktan sonra alaşımların eski şekline dönmesidir [27]. Ayrıca bu alaşımlar, paslanmaz çelik ile kıyaslandığında, yüksek elastiklik dayanımı ve düşük elastiklik modülü göstermektedir [5].

NiTi alaşımlarının özellikleri alaşımların kompozisyonuna bağlıdır. Diğer önemli etkisi ise ısıtıl işlemdir. Isıtıl işlemlerle alaşımların fiziksel özellikleri değişebilir. Ancak çoğunlukla Nitinol alaşımlarında yoğunluk yaklaşık $6,5 \text{ g/cm}^3$ tür ve erime noktası 1240 ile 1310 °C aralığında değişir. Dönüşüm sıcaklığı ise kompozisyona göre -100 °C ile 100 °C aralığında değişmektedir. Nitinol alaşımlarının genel özellikleri şu şekilde sıralanabilir [28]:

- Şekil hatırlama etkisinden dolayı yüksek kuvvet üretilebilir.
- Dönüşüm sıcaklığının altında mükemmel sönüm özelliği
- Kusursuz korozyon direnci vardır.
- Nonmanyetiktir (Manyetik değildir).
- Yüksek yorulma dayanımına sahiptir.
- Orta derecede darbe dayanıma sahiptir.
- Orta derecede ısıtıl direnci vardır.
- Biyouyumluluğa sahiptir.

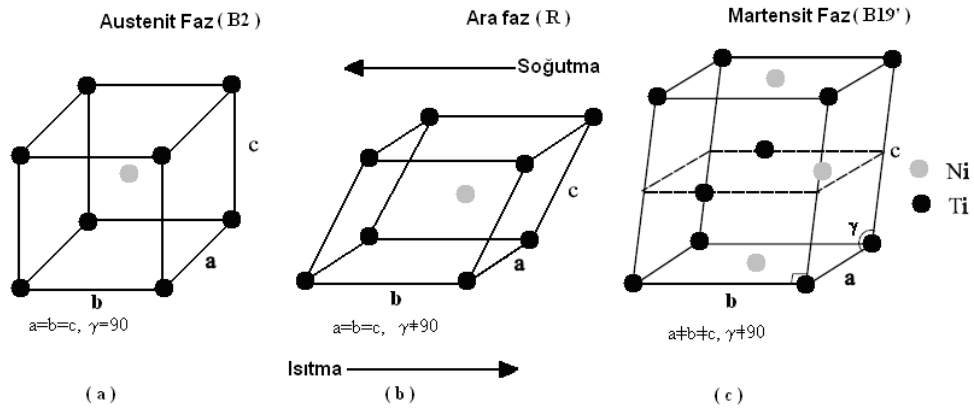
3.2. Kristal Yapısı

NiTi (Nitinol) en popüler şekil hatırlamalı alaşımlar grubundandır. Bu alaşımların çok basamaklı dönüşüm göstermesi diğer şekil hatırlamalı alaşımlardan ayıran önemli bir özelliktir. NiTi alaşımının martensit dönüşümü esnasında gözlenen dört tane farklı faz vardır. Bu fazlar B2 (Kübik), R (Rombohedral), B19 (Monoklinik) ve B19' (Monoklinik)'dur. Yüksek sıcaklık austenit B2 fazı (CsCl), yaklaşık 293 K civarında B19 (AuCd) ya da R faza dönüşür ve daha sonra düşük sıcaklıkta B19' martensit faza dönüşür. Özetle, NiTi alaşımı içinde, iki seri faz dönüşümü meydana gelir [29,30].



NiTi alaşımında birinci seride meydana gelen dönüşüm Nikel oranı atomikçe %50 den az olduğu zaman, ikinci serideki dönüşüm yüksek Ni konsantrasyonu olduğu zaman meydana gelir (Şekil 3.1) [31].

Termomekaniksel uygulama, soğuk deformasyon ya da üçüncü elementin katkılanması, ısıtma ve soğutma esnasında faz dönüşümünün bir veya daha çok basamaklı gerçekleşmesinde önemli bir rol oynar. Genel olarak Nikelce zengin NiTi alaşımlarında çok basamaklı martensit dönüşüm, bazı özel yaşlandırma uygulamalarında görülmüştür [32].

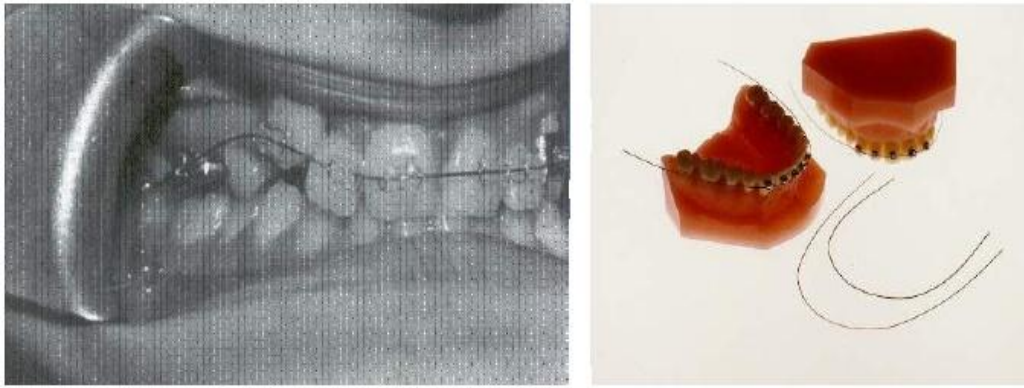


Şekil 3.1. Yüksek Nikel oranına sahip NiTi alaşımlarında kristal dönüşümünün şematik gösterimi [32].

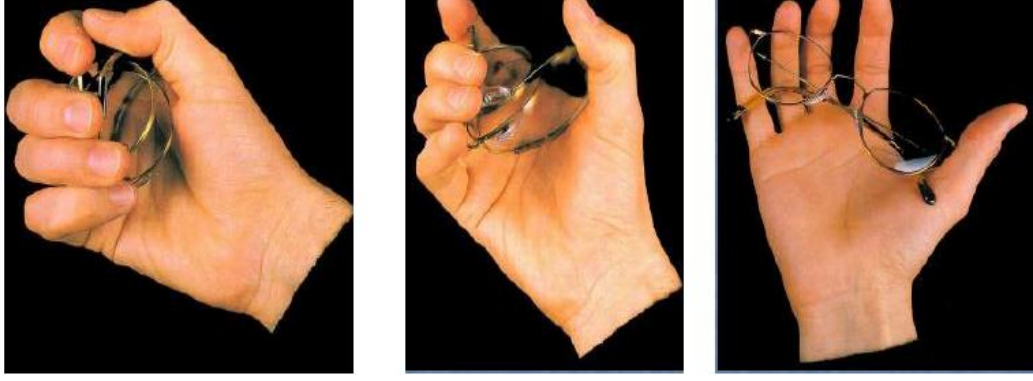
3.3. Kullanım Alanları

Son zamanlarda, bilinen şekil hatırlamalı alaşımlar içinde mühendislikte sıkça kullanılan NiTi alaşımlarına, şekil hatırlama etkisiyle birlikte korozyon ve aşınma direncinin de önemli bir özelliği olduğu görülmüştür [33]. NiTi alaşımlarında, Nikel konsantrasyonu, termal uygulamalar, mekanik çalışmalar ve üçüncü elementin katkılanması gibi durumlar şekil hatırlama davranışını kontrol altına almada önemli rol oynarlar [34]. NiTi şekil hatırlamalı alaşımlar mekanik özellikleri ve biyouyumluluğu özelliği ile medikal alanda yoğun olarak kullanılmaktadır. 1970'lerin başında bu alaşımlar ortodontik uygulamalarda kullanılmıştır (Şekil3.2). NiTi alaşımlarının süperelastiklik ve mekaniksel özelliklerine etkiyen önemli faktörler; Nikel miktarı, oksijen içeriği, ısı işlem, soğuk çalışma miktarı ve deformasyon sıcaklığıdır. NiTi tellerinin ortodontik uygulamalarında genellikle Nikel oranı %50 üzerinde olan Nikelce zengin alaşımlar kullanılmaktadır. Bu alaşımlarda yaşlanma uygulamaları, termal dönüşüm sıcaklık davranışını ve deformasyon stresini etkiler. Birçok araştırmacı Nikelce zengin NiTi alaşımlarını değişik sıcaklık aralıklarında incelemişlerdir [33].

NiTi alaşımları, şekil hatırlama etkisi, süperelastiklik (Şekil 3.3), korozyon direnci, biyouyumluluk (Şekil 3.4-3.5) ve mekanik özellikleri gibi önemli özellikler sergilemektedirler [32].



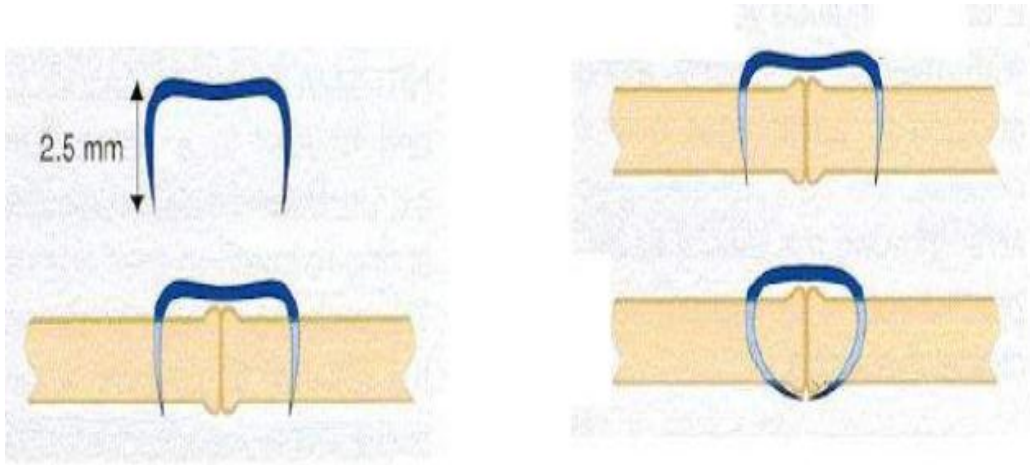
Şekil 3.2. NiTi alaşımlarının Ortodontik uygulaması [35].



Şekil 3.3. NiTi Gözlük (Süperelastik etkisi) [35].



Şekil 3.4. NiTi Şekil hatırlamalı stent [35].



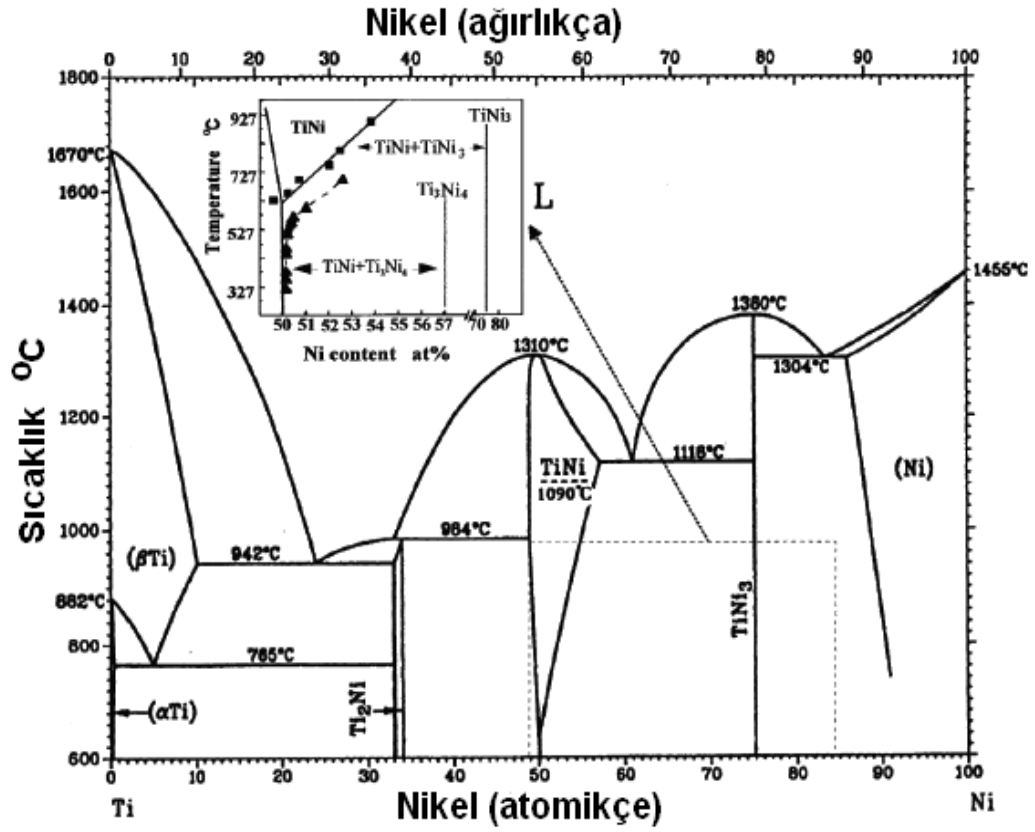
Şekil 3.5. NiTi Şekil hatırlamalı alaşımın kemikleri birleştirmede kullanılması [35].

3.4. Karakterizasyonu

NiTi alaşımları; mekaniksel, yapısal, şekil hatırlama özelliği, sıcaklık histerisizi, kimyasal kompozisyonu, termal ya da termomekaniksel çevrime, alaşıma katılan diğer elementler, soğuk ve sıcak uygulamalar gibi şartlara bağlıdır. R fazı kararlı hale getirmek için Ni veya Ti oranı arttırılabilir, yaşlandırma yapılabilir veya başka element katılabilir. NiTi alaşımlarının özelliğini karakterize edebilmek için, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC), elektriksel direnç, korozyon direnci, X-ışınları ve nötron difraksiyonu gibi yöntemler kullanılabilir [36].

3.5. Faz Diyagramı

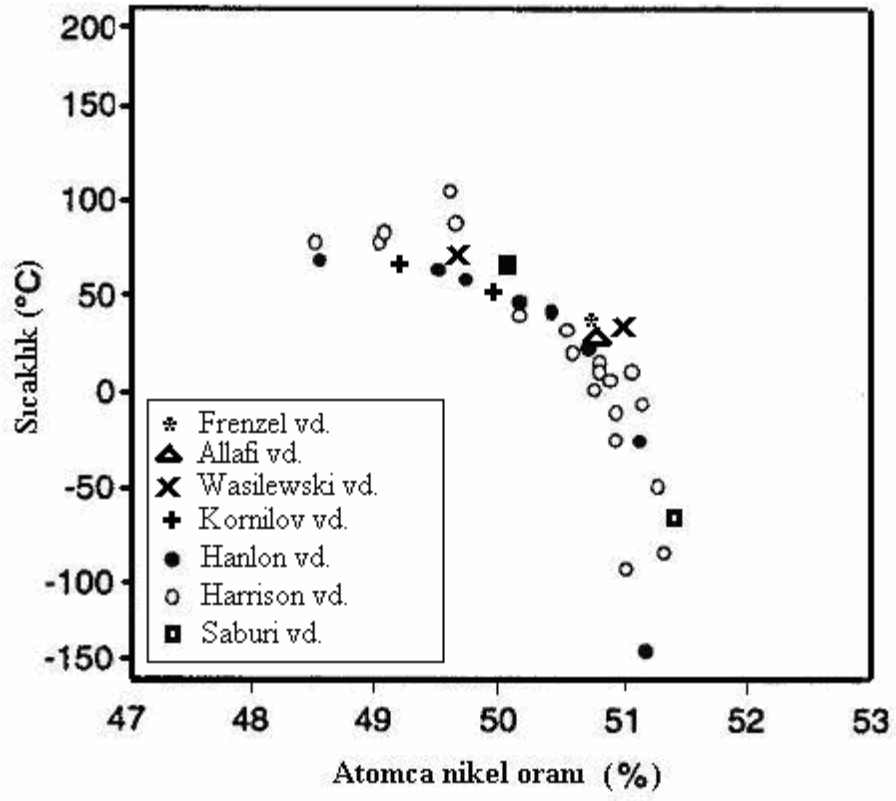
Faz diyagramı, alaşımlara ısı işlem uygulamaları ve malzemelerin geliştirilmesi için önemlidir. Şekil 3.6'da Ni-Ti alaşımının faz diyagramı görülmektedir. NiTi alaşımlarında şekil hatırlama özelliği, NiTi₂ ve Ni₃Ti fazlarıyla sınırlı bölgede gerçekleşmektedir. Faz diyagramında tam orta bölge, NiTi fazıdır ve bu faz şekil hatırlama etkisini gösterir. Yüksek sıcaklıktan soğutulunca, NiTi fazı bcc'den B2'ye 1090 °C de düzensiz yapıdan düzenli yapıya geçiş gösterir. Ancak, Honma ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre bu bölgede herhangi bir faz geçişi gözlenmemiştir. Bunun sebebi, oksit tabakaları içindeki ötektik reaksiyonudur. NiTi fazı, martensit dönüşümün meydana geldiği düşük sıcaklığa kadar B2 (CsCl) düzenli yapıda durur. NiTi faz bölgesi, 650 °C'nin altında çok dar bir sıcaklık aralığında meydana gelir [37].



Şekil 3.6. NiTi alaşımının faz diyagramı [38].

3.6. NiTi Alaşımlarında Martensit Dönüşüm

NiTi alaşımlarında, yüksek sıcaklıktan ani soğutmada çökelme meydana gelmeden katı çözelti korunur ve ani soğutulan Ni-Ti alaşımları, tek basamaklı B2-B19' dönüşümü gösterir. Dönüşüm sıcaklığının kompozisyona bağlılığı Şekil 3.7'de açıkça görülmektedir. Dönüşüm sıcaklığı neredeyse Ti içeriğine bağlı değildir. Bazen R-faz olarak adlandırılan ikincil bir faz gözlenebilir. Bu faz B19' fazından önceki, öncül faz olarak düşünülebilir [37,40].



Şekil 3.7.NiTi ikili alaşımlarında Ni oranına göre martensitik dönüşüm sıcaklığındaki değişim [37].

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Materyal

Bu çalışmada, Nimesis technology (Fransa) firması tarafından 2 mm çapında tel şeklinde üretilen (Ni %45,16 Ti at.) şekil hatırlamalı alaşım kullanılmıştır.

4.2. Termogravimetrik Analiz (TG/DTA) Ölçümleri

Termogravimetrik analiz (TGA), numunedeki sıcaklık artışına karşılık numunenin ağırlık kaybına ya da kazancına uğrayıp uğramadığını bu değişimin miktarını belirleyen bir sistemdir. Numune üzerinde, kontrollü bir ısıtma programına tabi tutularak kütle değişimi gözlenir. Ölçülen numunelerde sıcaklık etkisi ile oksitlenmeden kaynaklanan kütle artışı oluşabileceği gibi numune içerisindeki su gibi uçucu bileşenlerin buharlaşması veya safsızlıkların ayrışması ile kütle kaybı da gözlenebilir.

Numunelerimizin oksitlenme davranışları belirlerken aşağıdaki yöntem uygulandı. Başlangıçta, NiTi alaşımının oksitlenme davranışını belirlemek için, nonizotermal termogravimetrik analiz ölçümü oda sıcaklığı ile 900 °C aralığının da 20 °C/dak. ısıtma hızıyla hava atmosferinde alındı. Daha sonra elde edilen sonuçlar doğrultusunda oda sıcaklığından 400°C, 500°C, 600°C, 700°C ve 800°C ye kadar azot ortamında 50 °C/dak. ısıtma hızı ile ısıtıldıktan sonra, bu sıcaklıklarda 1 saat her numune için ayrı ayrı oksijen ve hava ortamında oksitlenmeye bırakıldı. Oksidasyon işlemleri yapılan numuneleri birbirinden ayırt etmek için oksijen ortamında oksitlenmeye bırakılanlar E1, E2, E3, E4, E5, hava ortamında oksitlenmeye bırakılanlar EE1, EE2, EE3, EE4, EE5 olarak adlandırıldı ve Tablo 4.1 de verildi.

Tablo 4.1. Farklı oksitlenme sıcaklığı için belirlenen numune kodları

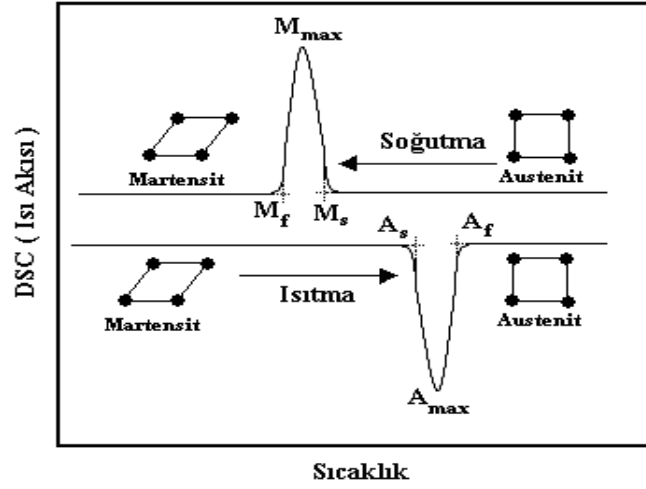
Oksitlenme Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlemlili (Oksijen ortamı)	Isıl İşlemlili (Hava ortamı)
400	E1	EE1
500	E2	EE2
600	E3	EE3
700	E4	EE4
800	E5	EE5

4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), şekil hatırlamalı alaşımların faz dönüşüm sıcaklığını belirlemede sıklıkla kullanılan bir cihazdır [39]. Bu yöntemde numune ile referansın sıcaklıklarını eşit tutmak için verilen enerjiyi ölçer. Bu işlem sırasında numunedeki ekzotermik ya da endotermik reaksiyonları belirler. DSC ölçüm yöntemi şekil hatırlamalı alaşımlarda malzemenin dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için sıkça başvurulan yöntemdir. Dönüşüm nedeniyle numunenin aldığı veya verdiği enerjiler endotermik ve ekzotermik pikler olarak hem soğutma hem de ısıtma esnasında gözlenir.

Şekil hatırlamalı alaşımlarda ise piklerin başlangıç ve bitiş noktaları numunenin faz dönüşüm sıcaklıklarını (M_s , M_f , A_s ve A_f) verir. Şekil 4.1’de herhangi bir şekil hatırlamalı alaşımda austenit ve martensit dönüşümün DSC eğrileri verilmiştir[34].

Bu çalışmada, E1, E2, E3, E4, E5, EE1, EE2, EE3, EE4 ve EE5 alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları belirlemek için 20 °C/dak. ısıtma hızı ile azot gazı atmosferinde Perkin Elmer Sapphire DSC ile yapıldı.



Şekil 4.1. Şekil hatırlamalı alaşımlarda tipik bir DSC eğrisi [40].

4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümleri

Oksitlenmeye maruz bırakılan E1, E2, E3, E4, E5 ve EE1, EE2, EE3, EE4, EE5 alaşımların yüzey mikrografları JEOL JSM-7001F marka SEM cihazı ile incelendi.

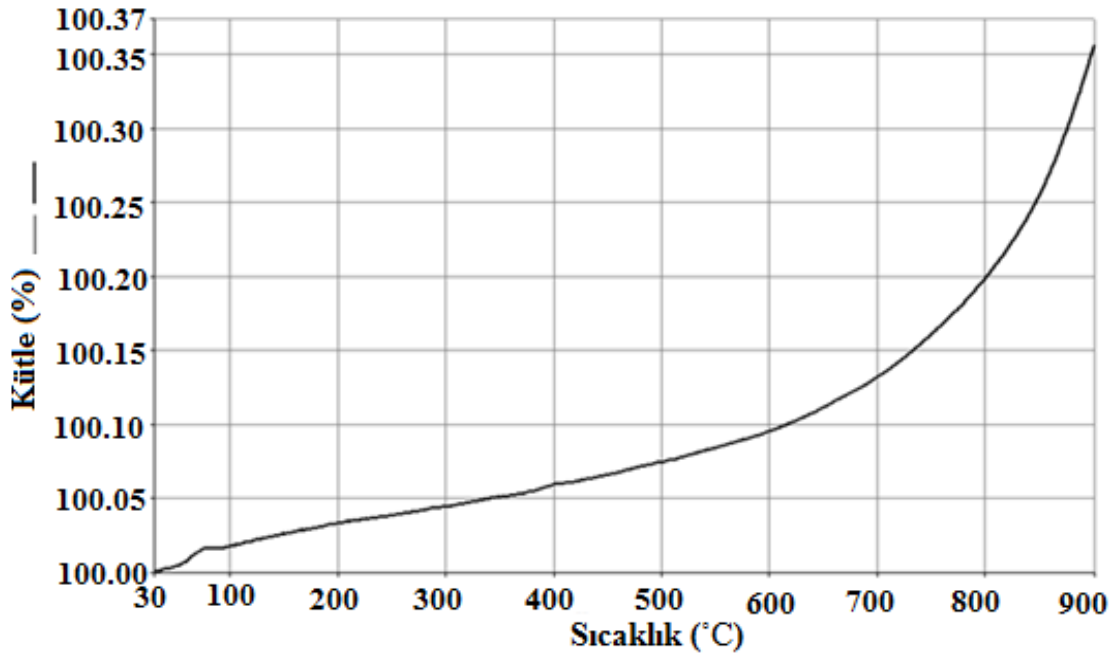
4.5. X-Işınları Ölçümleri

Bruker D8 Discover Da vinci Design bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,5418$ radyasyonu kullanılarak) EE1, EE2, EE3, EE4, EE5 numuneleri için X-ışını analizleri alındı. Ölçümler $10-80^\circ$ arasında $4^\circ/\text{dk}$. sabit tarama hızı ile yapıldı.

5. BULGULAR

5.1. Numunelerin TG Analizi

Şekil hatırlamalı NiTi alaşımının izotermal oksidasyon davranışı TG analizi ile araştırıldı. Şekil 5.1’de görüldüğü gibi alaşımın oksidasyon davranışını belirlemek için 20°C/dak. ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 900°C’ ye kadar ısıtıldı. Numunede 30°C ile 400°C aralığında sergilenen oksitlenme davranışı lineer bir değişim olduğu gözlemlendi. Bu aralıkta numunenin kütle kazanımı yaklaşık % 0.05/g kadardır. 400°C ile 900°C sıcaklıkları aralığında sergilenen oksitlenme davranışı parabolik olarak gözlemlendi ve bu sıcaklıklar aralığında ise numunenin kütle kazanımı % 0.32/g olarak belirlendi. Bu sonuçlara göre, kütle kazanımının fazla olduğu 400°C-800°C arasında beş farklı termal oksidasyon sıcaklığı seçildi.



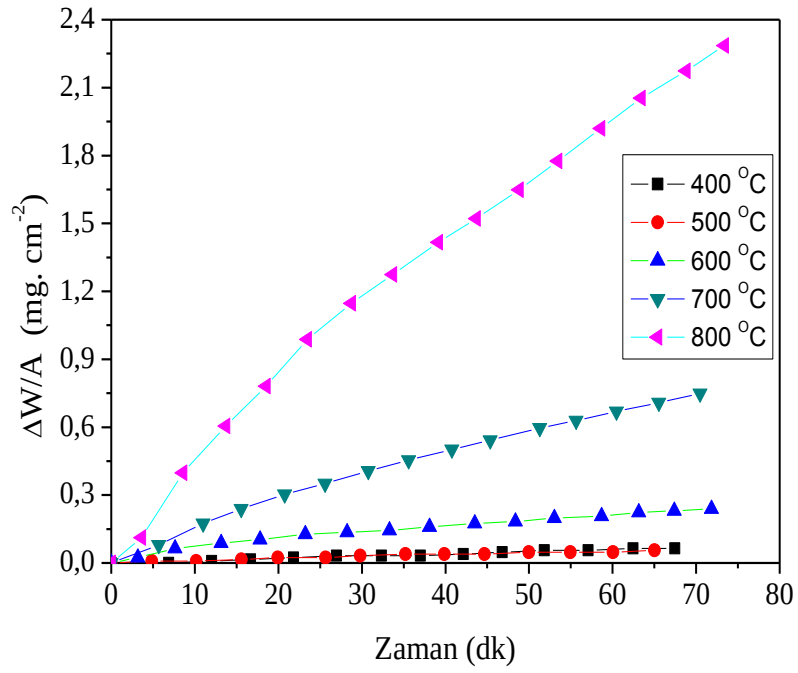
Şekil 5.1. 30-900°C aralığında nonizotermal TG ölçümü

5.1.1. Numunenin Oksijen Ortamında Oksitlenme Davranışı

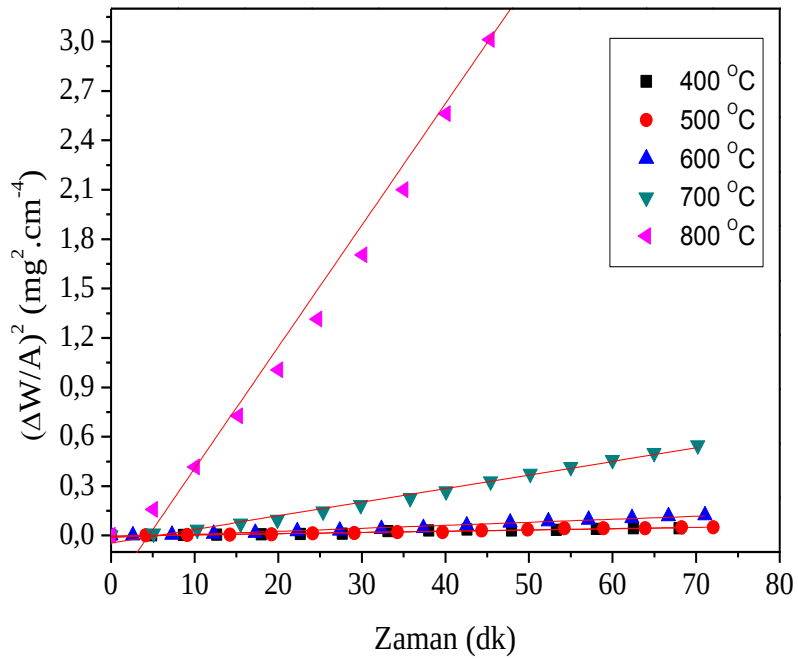
Kütle kazanımının fazla olduğu tespit edilen sıcaklıklara oda sıcaklığından 400°C, 500°C, 600°C, 700°C ve 800°C ye kadar azot ortamında 50 °C/dak. ısıtma hızı ile ısıtıldıktan sonra, bu sıcaklıklarda 1 saat ayrı ayrı oksijen ortamında oksitlenmeye bırakıldıktan sonra elde edilen miligram başına oksitlenme davranışının zamana göre değişimi Şekil 5.2 de verildi. Buna göre; kütle başına oksitlenme miktarı 400°C ile 500°C sıcaklıklarda oksitlenmeye bırakılan numunelerin kütle kazançları hemen hemen aynı iken 600°C den sonra birim kütle başına oksitlenme hissedilebilir artış gözlenmiştir. Bu artış 800°C belirgin olarak görüldü. Her sıcaklıkta kütle kazanımı zamana bağlı olarak parabolik değişim sergiledi. Elde edilen sonuçlar ışığında numunelerin oksitlenme oranı denklem 5.1'den faydalanılarak hesaplandı;

$$(\Delta W/A)^2 = k_p t \quad (5.1)$$

Burada, $(\Delta W/A)$ birim alan başına kütle kazancı, k_p oksitlenme sabiti ve t oksitlenme zamanıdır. Şekil 5.2'den faydalanılarak k_p değeri hesaplanmak için Şekil 5.3 grafiği çizildi ve $(\Delta W/A)^2 - t$ grafiğinin eğiminden k_p değerleri hesaplandı. Bulunan oksidasyon sabiti değerleri Tablo 5.1'de verildi. Tablo 5.1'deki değerlerden de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça oksitlenme miktarına bağlı olarak k_p değerlerinin de arttığı görüldü. Sonuçlara göre 400°C-800°C arasındaki oksitlenme sabiti $1,77.10^{-8}$ - $0,017.10^{-8}$ mg.mm⁻⁴ s⁻¹ aralığında değiştiği görüldü. Bu değerlere göre NiTi alaşımlarında yüksek sıcaklıklarda oksitlenme miktarları büyüktür.



Şekil 5.2. Oksijen için 1 saat oksitlenmeye maruz kalan alaşımin farklı sıcaklıklardaki kütle kazanımı.



Şekil 5.3. Oksijen için 1 saat oksitlenmeye maruz kalan alaşımin farklı sıcaklıklardaki kütle kazanımının karesi

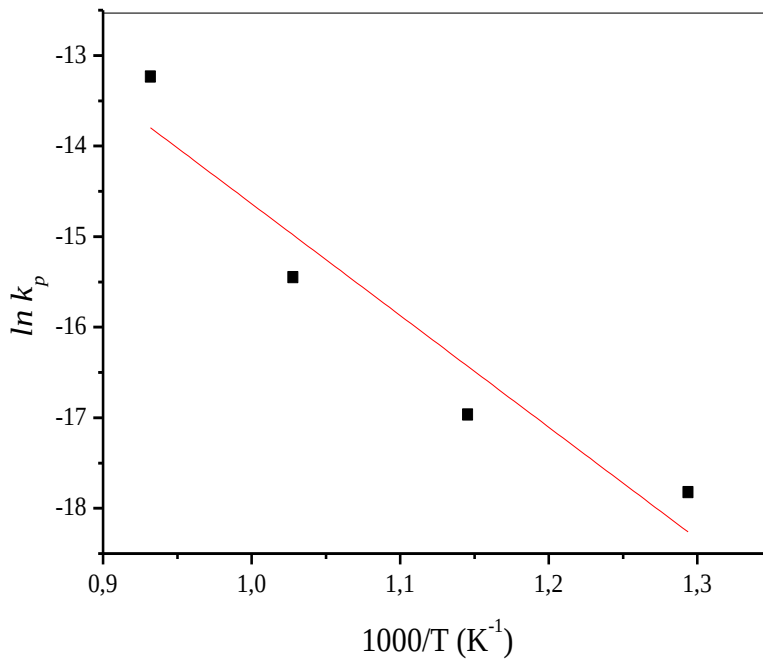
Tablo 5.1. 400-800°C sıcaklık aralığındaki alaşımin oksijen ortamındaki oksidasyon sabitleri

Sıcaklık (°C)	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C
k_p Oksijen ($\text{mg.mm}^{-4} \text{s}^{-1}$)	$1,77 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-8}$	$4,28 \cdot 10^{-8}$	$0,195 \cdot 10^{-8}$	$0,017 \cdot 10^{-8}$

Elde edilen oksitlenme sabitlerinden faydalanılarak numunelerin aktivasyon enerjilerini hesaplamak için denklem 5.2 kullanıldı. Arrhenius denklemine göre, numunenin oksitlenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi;

$$k_p = k_0 \exp(-E_0/RT) \quad (5.2)$$

denklemin'den faydalanarak bulunabilir. Burada; E_0 oksitlenme için aktivasyon enerjisi, k_0 sabit, T sıcaklık ve R ($8.3145 \text{ J}/(\text{mol.K})$) genel gaz sabitidir. Numunenin oksijen ortamında ki aktivasyon enerjisini hesaplamak için Şekil 5.4'deki $\ln k_p - 1000/T$ grafiğini çizildi. Bu doğrunun eğiminden oksitlenmesi için NiTi alaşıminın oksijen ortamında aktivasyon enerjisi $65,47 \text{ kJ/mol}$ olarak bulundu.

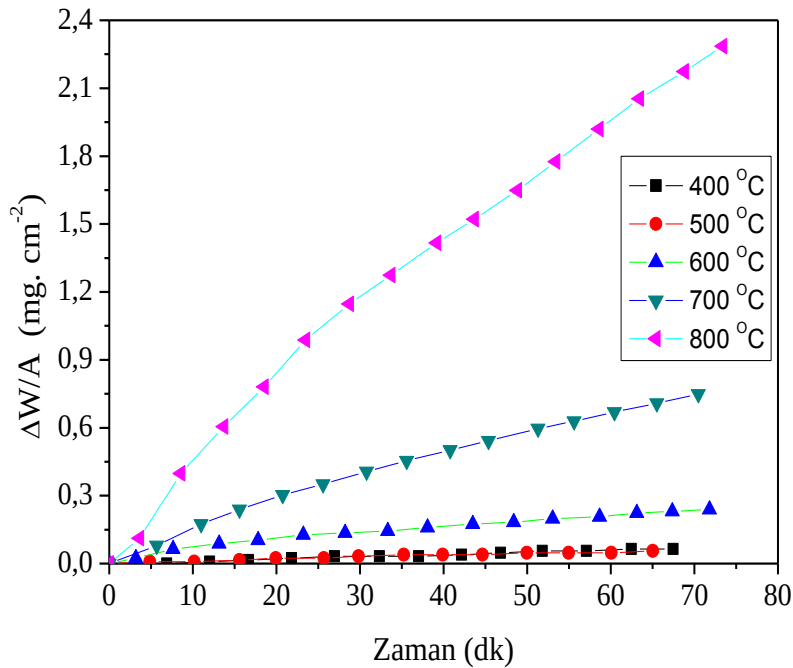


Şekil 5.4. Oksijen ortamı için parabolik oksidasyon sabitinin (k_p) 500 ile 800°C sıcaklık aralığı için Arrhenius eğrisi.

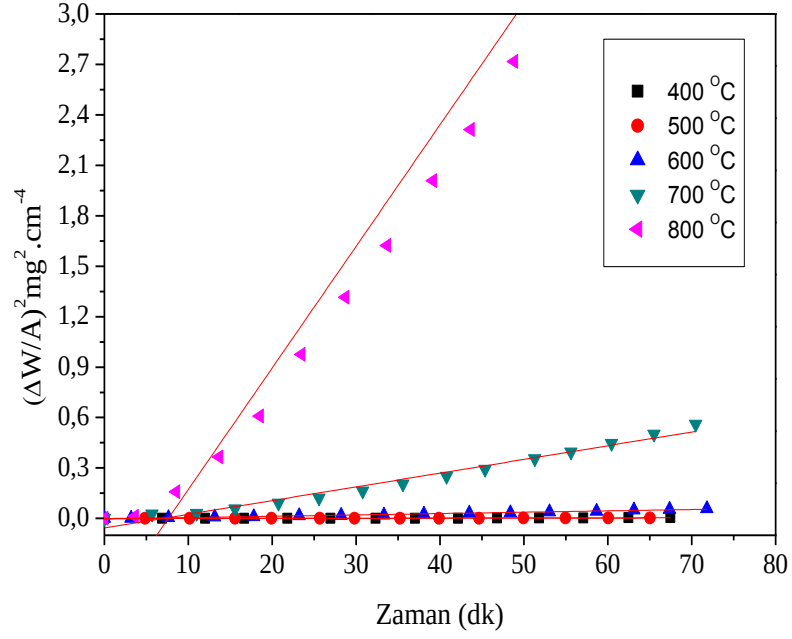
5.1.2. Numunenin Hava Ortamında Oksitlenme Davranışı

Kütle kazanımının büyük miktarda sergilendiği tespit edilen sıcaklıklara oda sıcaklığından 400°C, 500°C, 600°C, 700°C ve 800°C ye kadar azot ortamında 50°C/dak. ısıtma hızı ile ısıtıldıktan sonra, bu sıcaklıklarda 1 saat ayrı ayrı hava ortamında oksitlenmeye bırakıldı. Elde edilen miligram başına oksitlenme davranışının zamana göre değişimi Şekil 5.5’de verildi. Buna göre kütle başına oksitlenme miktarı 400°C ile 500°C sıcaklıklarda oksitlenmeye maruz bırakılan numunelerin kütle kazançları hemen hemen aynı iken 600°C’den sonra birim kütle başına oksitlenme görülebilir artış göstermiştir. Bu artış 800°C ‘de belirgin olarak gözlendi. Belirtilen sıcaklıklarda kütle kazanımı zamana bağlı olarak parabolik değişim gösterdi. Elde edilen sonuçlar ışığında numunelerin oksitlenme oranı denklem 5.1’den faydalanarak hesaplandı.

Şekil 5.5’den faydalanılarak k_p değeri hesaplanmak için Şekil 5.6 grafiği çizildi ve $(\Delta W/A)^2-t$ grafiğinin eğiminden k_p değerleri hesaplandı. Bulunan oksidasyon sabiti değerleri Tablo 5.2’de verildi. Tablo 5.2’deki değerlerden de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça oksitlenme miktarına bağlı olarak k_p değerlerinin de arttığı görüldü. Sonuçlara göre 400°C-800°C arasındaki oksitlenme sabiti $13,7.10^{-8}$ - $0,016.10^{-8}$ mg.mm⁻⁴s⁻¹ aralığında değiştiği belirlendi.



Şekil 5.5. Hava için 1 saat oksitlenmeye maruz kalan alaşımın farklı sıcaklıklardaki kütle kazanımı

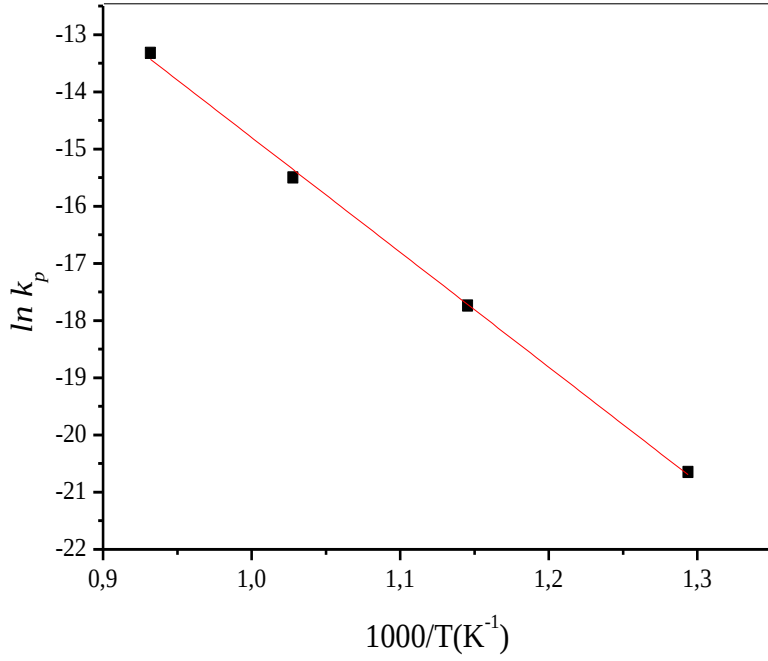


Şekil 5.6.Hava için1 saat oksitlenmeye maruz kalan alaşımin farklı sıcaklıklardaki kütle kazanımının karesi

Tablo 5.2.400-800°C sıcaklık aralığındaki alaşımin hava ortamındaki oksidasyon sabitleri

Sıcaklık (°C)	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C
k_p hava ($\text{mg} \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	$13,7 \cdot 10^{-8}$	$10,8 \cdot 10^{-8}$	$1,98 \cdot 10^{-8}$	$0,186 \cdot 10^{-8}$	$0,016 \cdot 10^{-8}$

Elde edilen oksitlenme sabitlerinden faydalanılarak numunelerin aktivasyon enerjilerini hesaplamak için denklem 5.2 kullanıldı. Arrhenius denklemine göre, numunenin hava ortamın da aktivasyon enerjisini hesaplamak için Şekil 5.4'deki $\ln k_p - 1000/T$ grafiğini çizildi. Bu doğrunun eğiminden oksitlenmesi için NiTi alaşıminın hava ortamında aktivasyon enerjisi 111,64kJ/mol olarak bulundu.



Şekil 5.7. Hava ortamı için parabolik oksidasyon sabitinin (k_p) 500 ile 800°C sıcaklık aralığı için Arrhenius eğrisi.

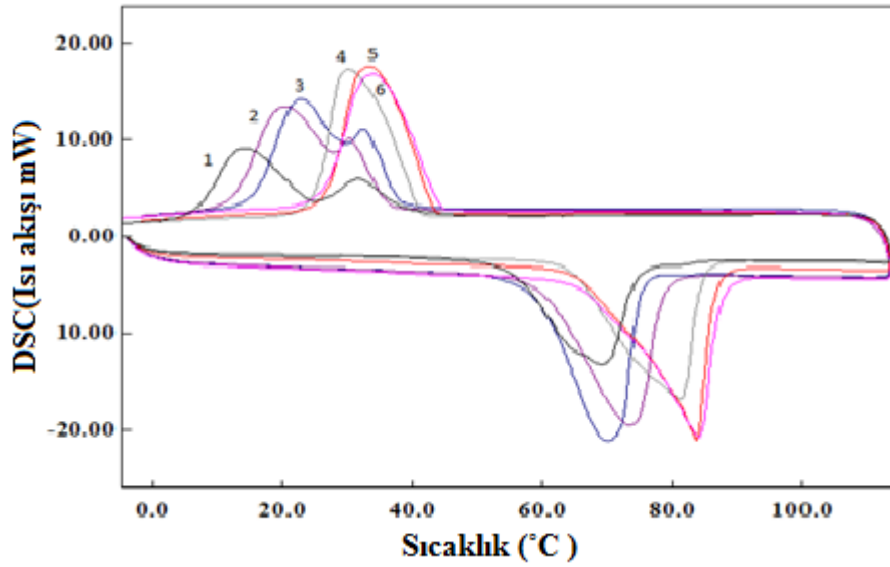
Oksijen ile hava ortamındaki oksitlenme davranışı incelendiğinde, oksijen ortamındaki k_p değerleri $1,77 \cdot 10^{-8}$ - $0,017 \cdot 10^{-8}$ mg.mm⁻⁴s⁻¹, hava ortamındaki k_p değerleri $13,7 \cdot 10^{-8}$ - $0,016 \cdot 10^{-8}$ mg.mm⁻⁴s⁻¹ arasında değiştiği bulundu. Oksijen ortamında hava ortamına göre oksijen miktarının fazla oluşundan k_p değerlerinin daha büyük olduğu görüldü.

Oksijen ile hava ortamındaki oksidasyon için aktivasyon enerjileri (E_0) 65,47 kJ/mol ve 111,64 kJ/mol olarak bulundu. Oksijen ortamında hava ortamına göre oksijen miktarının fazla oluşu, ortamdaki Ni ve Ti elementleri ile etkileşmeye girmesi gereken enerji miktarını belirlemede etkilidir. Hava ortamında oksijen miktarı az olduğundan etkileşmeye girmesi gereken enerji miktarı arttırdığı bulundu.

5.2. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Analizi

5.2.1. Oksijen Ortamı Analizi

Şekil hatırlamalı NiTi alaşımının dönüşüm sıcaklıklarına (M_s , M_f , A_s ve A_f) oksijen ortamının etkisini gözlemlemek için DSC ölçümleri alındı. Şekil 5.8’de 400°C-800°C sıcaklık aralıklarında oksitlenmiş ve oksitlenmemiş NiTi’nin DSC eğrileri görülmektedir. Dönüşüm sıcaklıklarının değişimi ise Tablo 5.3’ de verilmiştir.



Şekil 5.8. NiTi ‘nin farklı sıcaklıklarda ki DSC eğrileri (1-oksidlendirilmemiş NiTi, 2-E1, 3-E2, 4-E3, 5-E4 6-E5)

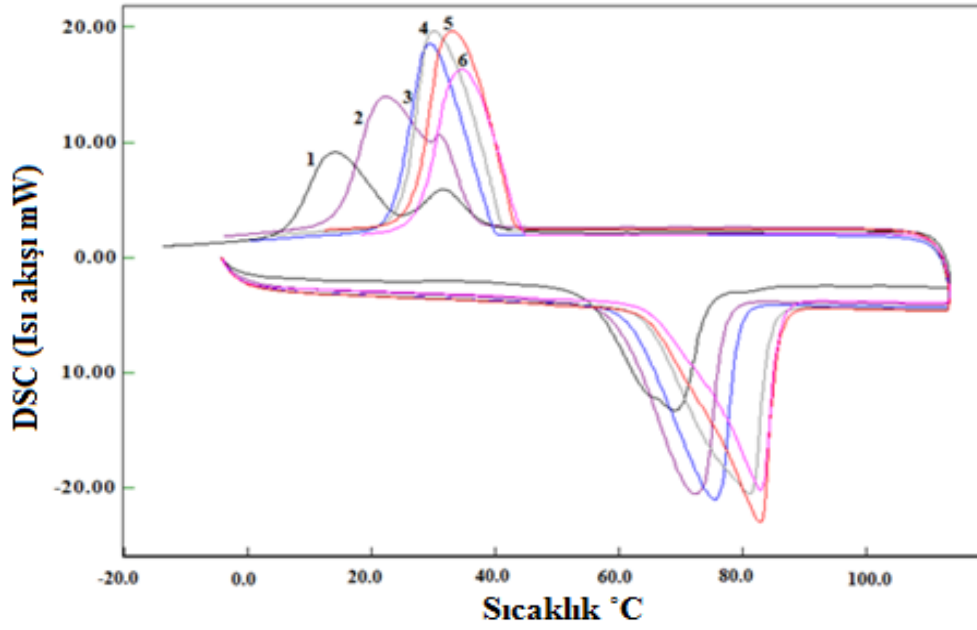
Tablo 5.3. 400-800°C arasındaki ve oksitlendirilmemiş NiTi alaşımlarının oksijen ortamındaki dönüşüm sıcaklıkları değerleri

Dönüşüm Sıcaklıkları	A_s/°C	A_f/°C	A_p/°C	M_s/°C	M_f/°C	R_p/°C	R_f/°C	M_p/°C
Oksitlenmemiş NiTi	55.0	74.4	69.0	38.8	6.4	31.8	26.8	24.4
E1	59.0	75.0	69.7	37.6	15.4	32.5	30.5	22.8
E2	59.9	79.4	73.3	35.8	12.0	30.2	28.7	20.4
E3	63.3	84.5	81.5	41.6	24.7	---	---	30.0
E4	67.5	87.2	83.7	43.5	26.5	---	---	33.0
E5	65.6	88.1	84.2	44.1	26.1	---	---	33.9

Oksitlenmemiş ile 400 - 500°C sıcaklıklar arasında oksitlenmiş NiTi alaşımında, faz geçişi iki adımda meydana gelmektedir. İlk adımda B2 (Kübik)' den R (Rombohedral)' ye, ikinci adımda R' den B19 (Monoklinik)' a faz geçişi olmaktadır. Oksitlenmiş NiTi için, 500 ile 800°C arasındaki sıcaklıklarda ise R fazı kaybolmaktadır. NiTi alaşımının faz dönüşümleri uygulanan sıcaklıklara bağlı olarak; 400°C altındaki sıcaklıklarda B2↔R, 400-600°C arasındaki sıcaklıklarda B2↔R↔B19 ve 600°C üzerindeki sıcaklıklarda B2↔B19 şeklinde meydana geldiği bilinmektedir. Oksijen ortamındaki alaşımların austenit ve martensitik dönüşüm sıcaklıklarının, oksitlenme sıcaklığının artması ile arttığı gözlenmektedir [40].

5.2.2. Hava Ortamı Analizi

Şekil hatırlamalı NiTi alaşımının dönüşüm sıcaklıklarına (M_s, M_f, A_s and A_f) hava ortamının etkisini gözlemlemek için DSC ölçümleri alındı. Şekil 5.9'da 400°C-800°C sıcaklık aralıklarında ve saf NiTi'nin DSC eğrileri görülmektedir. Dönüşüm sıcaklıklarının değişimi ise Tablo 5.4' de verilmiştir.



Şekil 5.9. NiTi ‘nin farklı sıcaklıklarda ki DSC eğrileri (1-oksidlendirilmemiş NiTi, 2-EE1, 3-EE2, 4-EE3, 5-EE4 6-EE5)

Tablo 5.4.400-800°C arasındaki ve oksitlendirilmemiş NiTi alaşımının dönüşüm sıcaklıkları değerleri

Dönüşüm Sıcaklıkları	$A_s/^{\circ}C$	$A_f/^{\circ}C$	$A_p/^{\circ}C$	$M_s/^{\circ}C$	$M_f/^{\circ}C$	$R_p/^{\circ}C$	$R_f/^{\circ}C$	$M_p/^{\circ}C$
Oksitlenmemiş NiTi	55.0	74.4	69.0	38.8	6.4	31.8	26.8	24.4
EE1	59.8	77.0	72.5	36.8	14.6	31.3	---	22.2
EE2	61.7	79.5	75.4	39.9	23.4	---	---	29.4
EE3	63.9	84.5	81.3	41.5	24.8	---	---	30.2
EE4	63.6	85.8	82.9	43.1	27.1	---	---	33.1
EE5	65.2	86.3	83.1	44.4	28.1	---	---	34.4

Oksitlenmemiş ile 400 - 500°C sıcaklıklar arasında oksitlenen NiTi alaşımında, faz geçişi iki adımda meydana gelmektedir. İlk adımda B2 (Kübik)' den R (Rombohedral)' ye, ikinci adımda R' den B19 (Monoklinik)' a faz geçişi olmaktadır. Oksitlenmiş NiTi için, 500 ile 800°C arasındaki sıcaklıklarda ise R fazı kaybolmaktadır. NiTi alaşımının faz dönüşümleri uygulanan sıcaklıklara bağlı olarak; 400°C altındaki sıcaklıklarda $B2 \leftrightarrow R$, 400-600°C arasındaki sıcaklıklarda $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19$ ve 600°C üzerindeki sıcaklıklarda $B2 \leftrightarrow B19$ şeklinde meydana geldiği bilinmektedir. Hava ortamındaki alaşımın austenit ve martensitik dönüşüm sıcaklıklarının, oksitlenme sıcaklığın artması ile arttığı gözlenmektedir [40].

Oksijen ortamında oksitlenmemiş ile oksitlenmiş E1, E2, E3, E4 ve E5 numunelerin dönüşüm sıcaklıkları karşılaştırıldığında, oksitlenme sıcaklıkları arttırıldığında numunelerdeki dönüşüm sıcaklıklarının da arttığı görüldü. Dönüşüm sıcaklıklarının A_s : 55.0-65.6°C A_f : 74.4-88.1°C M_s :38.8-44.1°C M_f : 6.4-26.1°C arasında değiştiği bulundu. E4, E5 numunelerinde dönüşüm sıcaklıklarının kararlı hale geldiği görüldü. Oksijen ortamında oksitlenmemiş ile E1, E2 numunelerinde R fazı görülürken oksitlenme sıcaklıklarının arttırıldığı E3, E4 ve E5 numunelerinde R fazının kaybolduğu görüldü.

Hava ortamında oksitlenmemiş ile oksitlenmiş EE1, EE2, EE3, EE4 ve EE5 numunelerinin dönüşüm sıcaklıkları karşılaştırıldığında, oksitlenme sıcaklıkları arttırıldığında numunelerdeki dönüşüm sıcaklıklarının da arttığı görüldü. Dönüşüm sıcaklıklarının A_s : 55.0-65.2°C A_f : 74.4-86.3°C M_s :38.8-44.4°C M_f : 6.4-28.1°C arasında değiştiği bulundu. EE3-EE5 numuneleri arasında dönüşüm sıcaklıklarının kararlı hale geldiği görüldü. Hava ortamında oksitlenmemiş ile EE1 numunelerinde R fazı görülürken oksitlenme sıcaklıklarının arttırıldığı EE2, EE3, EE4 ve EE5 numunelerinde R fazının kaybolduğu görüldü.

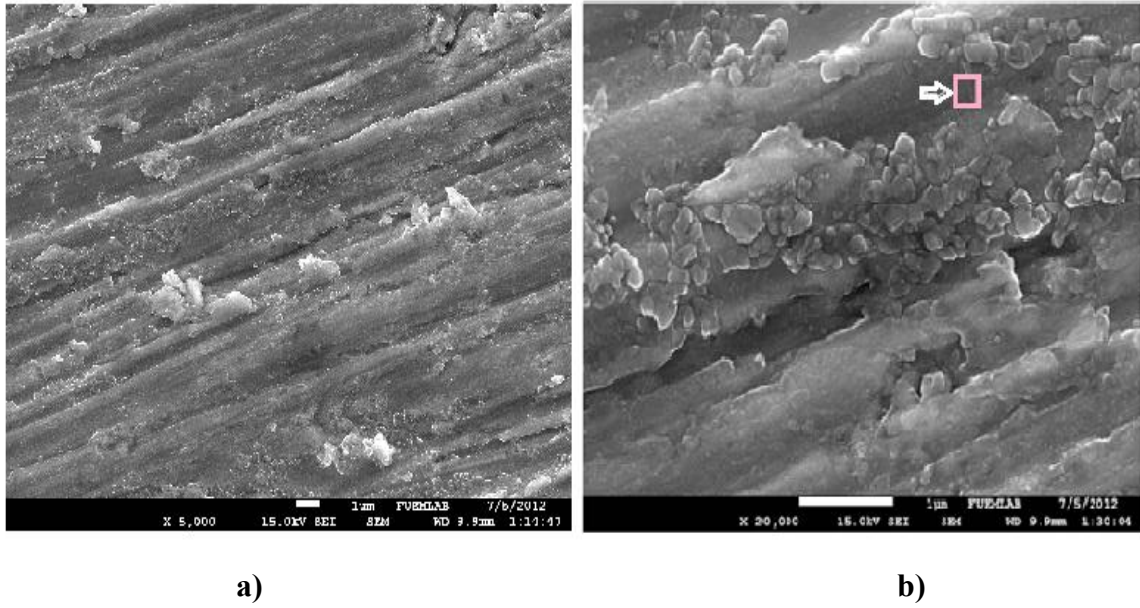
5.3.Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Analizi

5.3.1. Oksijen Ortamı Analizi

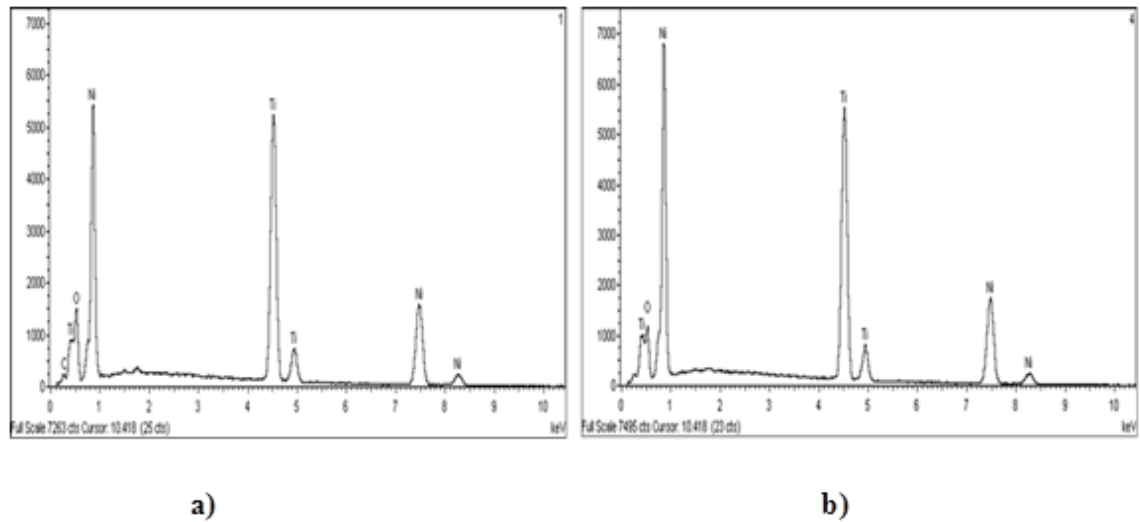
Oksitlenmiş numunelerin yüzey karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) kullanılarak incelendi. Şekil hatırlamalı alaşımın kimyasal bileşimleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için yüzeyin tamamından ve belirli bölgelerden enerji ayırım X-ışını

spektrometresi (EDX) analizi yapıldı. Düşük sıcaklıklarda, numuneler yüksek sıcaklıklara göre daha düşük oksitlenme gösterdiği görüldü.

Şekil 5.10'da E1 numunesinin 5000X ve 20000X büyütme oranında çekilen SEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 5.11'de, E1 alaşımının yüzeyinden alınan EDX spektrumu gösterilmektedir. Spektrum sonuçları Tablo 5.5'de verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında, E1 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak %30,27 O elementi, %35,01 Ti elementi, %34,72 Ni elementi içerdiği görülür.



Şekil 5.10. E1 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü a) 5000X büyütme b) 20000X büyütme

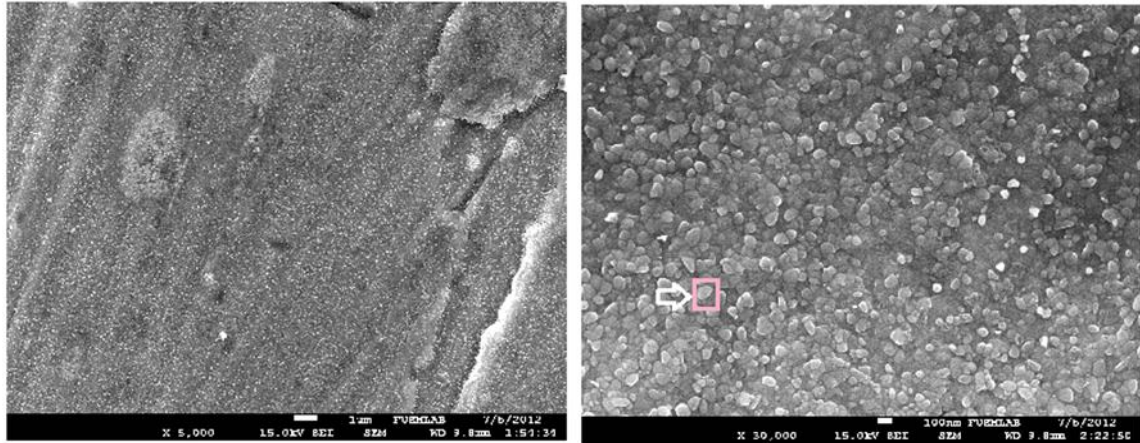


Şekil 5.11. Şekil 5-10'de gösterilen yüzeyin EDX spektrumu a) Tüm bölge b) Belirtilen bölge

Tablo 5.5. Şekil 5.11'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları

	Tüm Bölge		Belirtilen Bölge	
Element	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)
C	1,79	5,55	-	-
O	15,81	36,79	11,53	30,27
Ti	37,65	29,27	39,93	35,01
Ni	44,76	28,39	48,54	34,72
Toplam	103,1	100		100

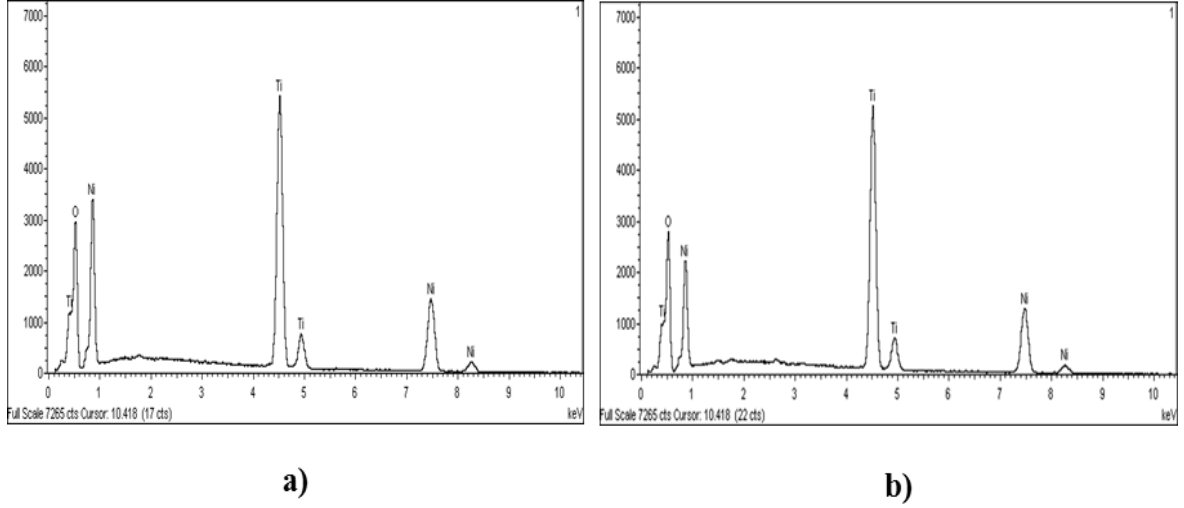
Şekil 5.12’de E2 numunesinin 5000X ve 30000X büyütme oranında çekilen SEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 5.13’de, E2 alaşımın yüzeyinden alınan EDX spektrumu gösterilmektedir. Spektrum sonuçları Tablo 5.6’da verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında, E2 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak %58,85 O elementi, %24,45 Ti elementi, %16,70 Ni elementi içerdiği görülür.



a)

b)

Şekil 5.12. E2 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü a) X5000 büyütme b) X30000 büyütme

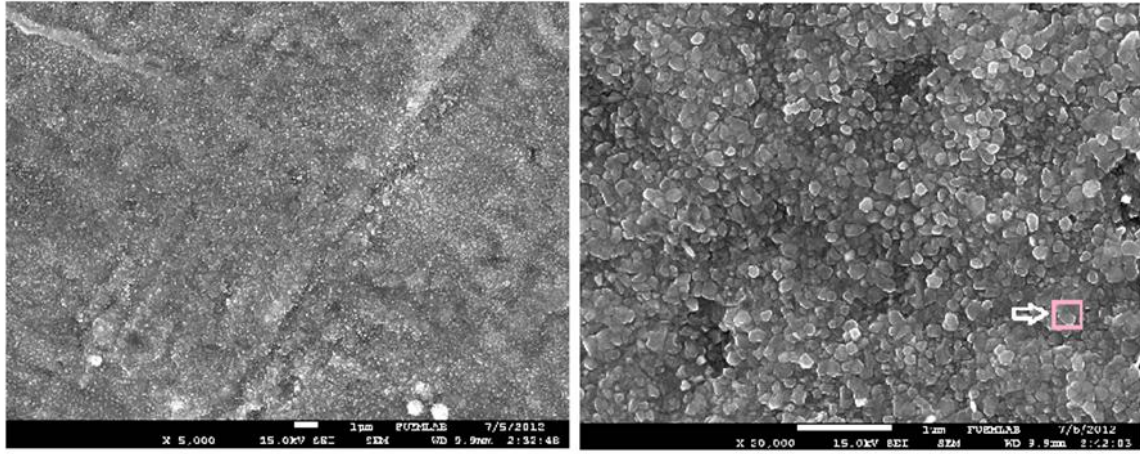


Şekil 5.13. Şekil 5.12'de gösterilen yüzeyin EDX spekturumu **a)** Tüm bölge **b)** Belirtilen bölge

Tablo 5.6. Şekil 5.13'de gösterilen EDX spekturumu sonuçları

Element	Tüm Bölge		Belirtilen Bölge	
	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)
O	28,49	56,84	30,43	58,85
Ti	34,79	23,19	37,87	24,45
Ni	36,72	19,97	31,70	16,70
Toplam	100	100	100	100

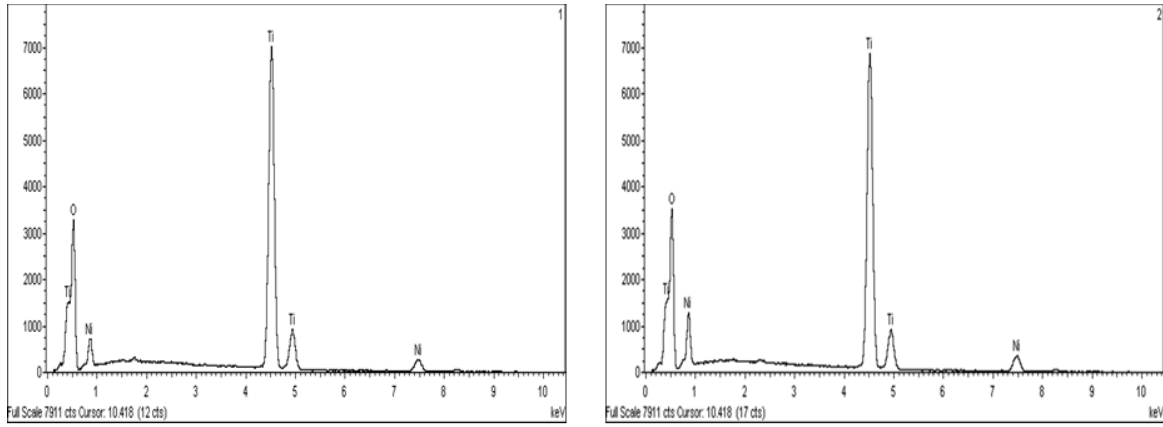
Şekil 5.14'de E3 numunesinin 5000X ve 20000X büyütme oranında çekilen SEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 5.15'de, E3 alaşımın yüzeyinden alınan EDX spekturumu gösterilmektedir. Spektrum sonuçları Tablo 5.7'de verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında, E3 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak %71,17 O elementi, %24,70 Ti elementi, %4,13 Ni elementi içerdiği görülür.



a)

b)

Şekil 5.14.E3 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü a) 5000X büyütme b) 20000X büyütme



a)

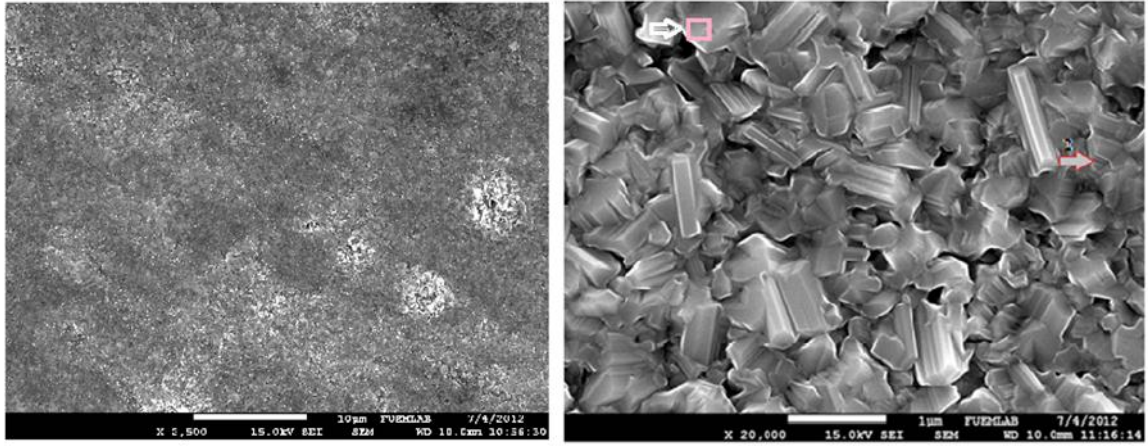
b)

Şekil 5.15. Şekil 5.14'de gösterilen yüzeyin EDX spektrumu a) Tüm bölge b) Belirtilen bölge

Tablo 5.7. Şekil 5.15'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları

	Tüm Bölge		Belirtilen Bölge	
Element	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)
O	43,14	69,94	44,41	71,17
Ti	49,53	26,82	46,14	24,70
Ni	7,33	3,24	9,45	4,13
Toplam	100	100	100	100

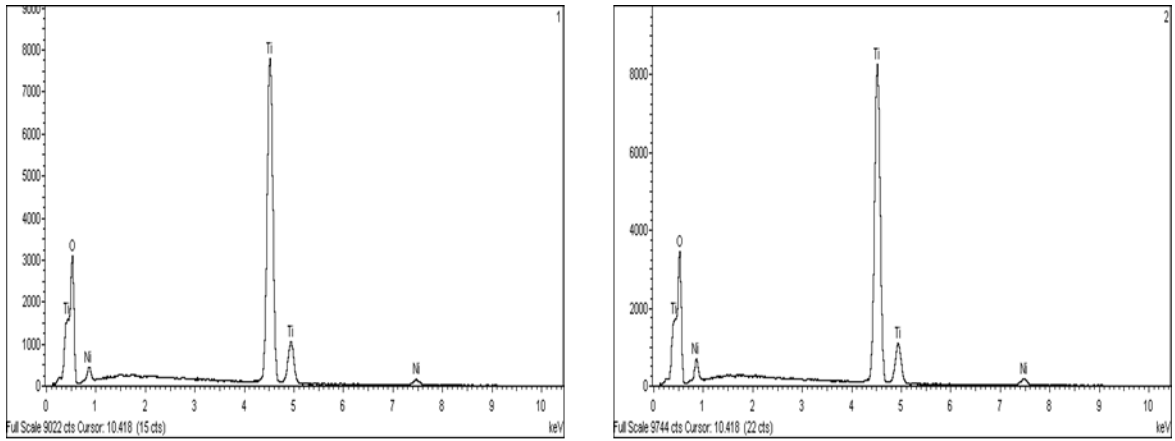
Şekil 5.16’de E4 numunesinin 5000X ve 20000X büyütme oranında çekilen SEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 5.17’de, E4 alaşımının yüzeyinden alınan EDX spektrumu gösterilmektedir. Spektrum sonuçları Tablo 5.8’de verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında, E4 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak %69,50 O elementi, %28,69 Ti elementi, %1,82 Ni elementi içerdiği görülür.



a)

b)

Şekil 5.16. E4 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü a) 5000X büyütme b) 20000X büyütme



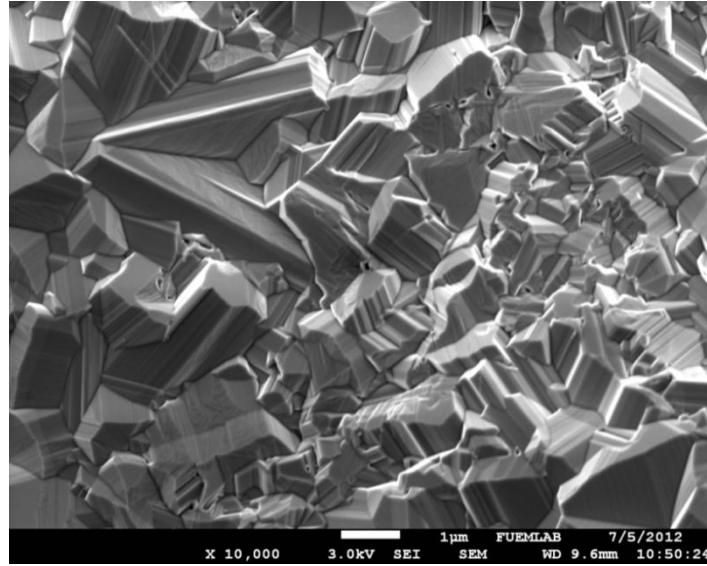
a)

b)

Şekil 5.17. Şekil 5.16’de gösterilen yüzeyin EDX spektrumu a) Tüm bölge b) Belirtilen bölge

Tablo 5.8. Şekil 5.17'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları

Element	Tüm Bölge		Belirtilen Bölge	
	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)
O	42,49	69,10	42,89	69,50
Ti	49,53	26,82	53,00	28,69
Ni	7,33	3,24	4,11	1,82
Toplam	100	100	100	100



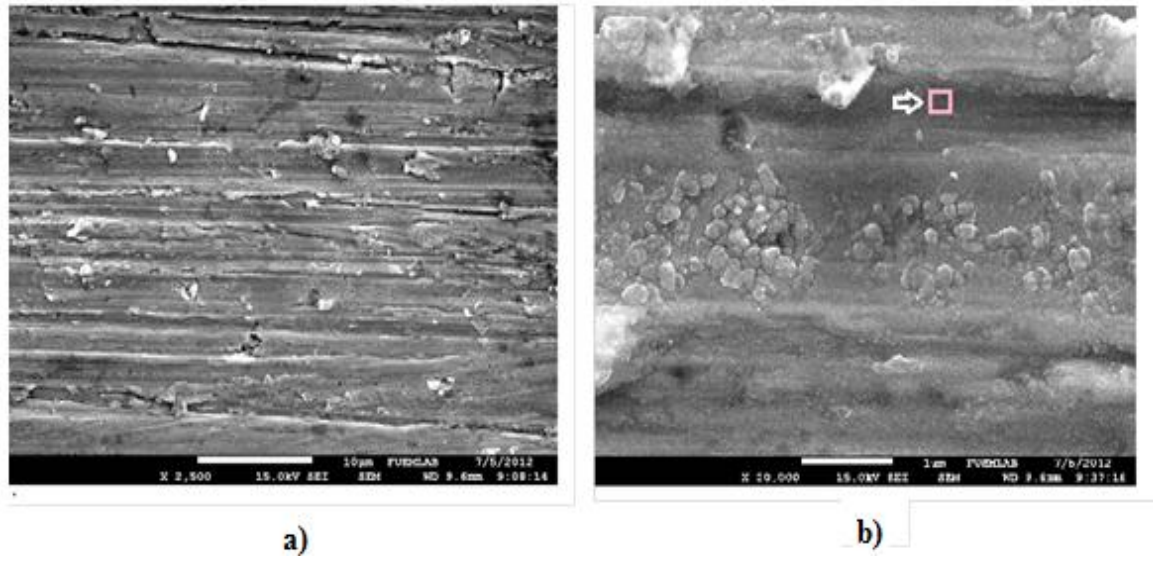
Şekil 5.18. E5 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü

Şekil 5.18'de E5 numunesinin 10000X büyütme oranında çekilen SEM görüntüsü gösterilmektedir.

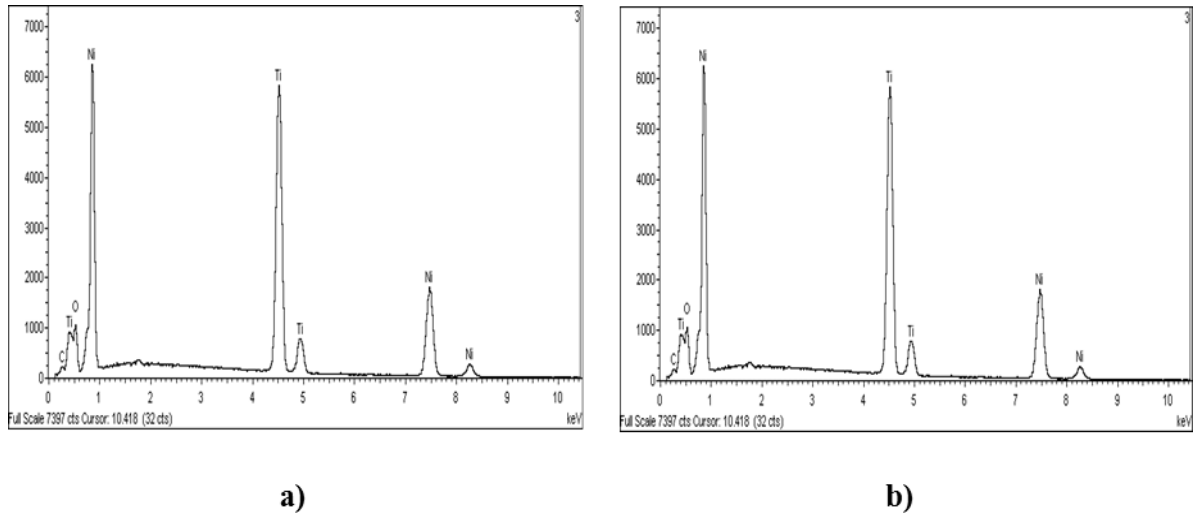
Oksijen ortamında oksitlenmiş E1, E2, E3 ve E4 numunelerinin EDX analizlerinde belirlenen oksijen miktarları (atomikçe) %36,79-%69,94 arasında değiştiği görüldü. Oksitlenme sıcaklığının artması ile numunelerdeki oksijen miktarlarının da arttığı bulundu. Artan oksijen miktarı E3 ile E4 numunelerinde kararlı hale geldiği gözlemlendi.

5.3.2. Hava Ortamı Analizi

Şekil 5.19’da EE1 numunesinin 2,500X ve 20000X büyütme oranında çekilen SEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 5.20’de, EE1 alaşımın yüzeyinden alınan EDX spektrumu gösterilmektedir. Elde edilen spektrum sonuçları Tablo 5.9’da verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında, EE1 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak %5,53 C elementi, %23,73 O elementi, %35,54 Ti elementi, %35,20 Ni elementi içerdiği görülür.



Şekil 5.19. EE1 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü a) 2,500X büyütme b) 20000X büyütme

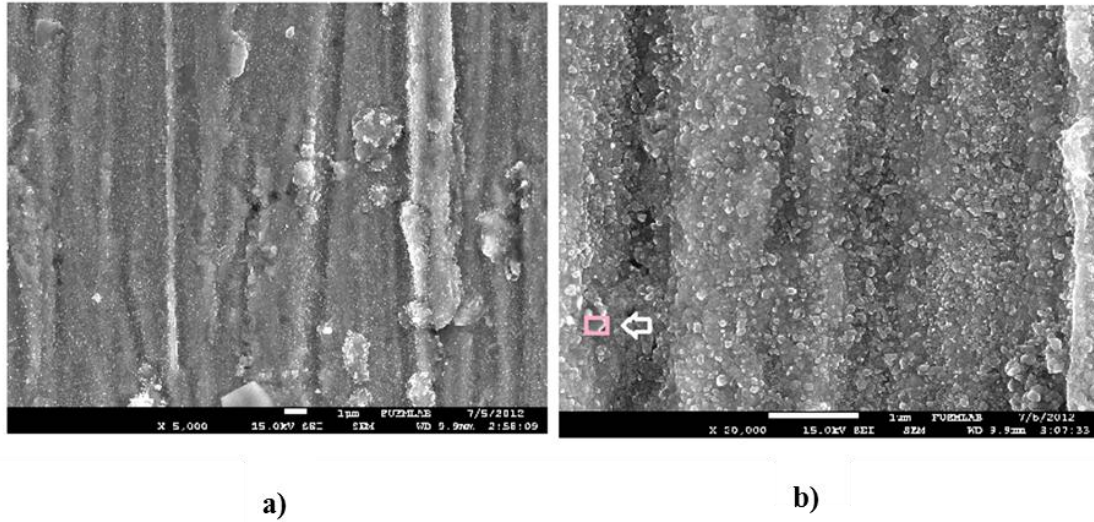


Şekil 5.20. Şekil 5.19’de gösterilen yüzeyin EDX spektrumu a) Tüm bölge b) Belirtilen bölge

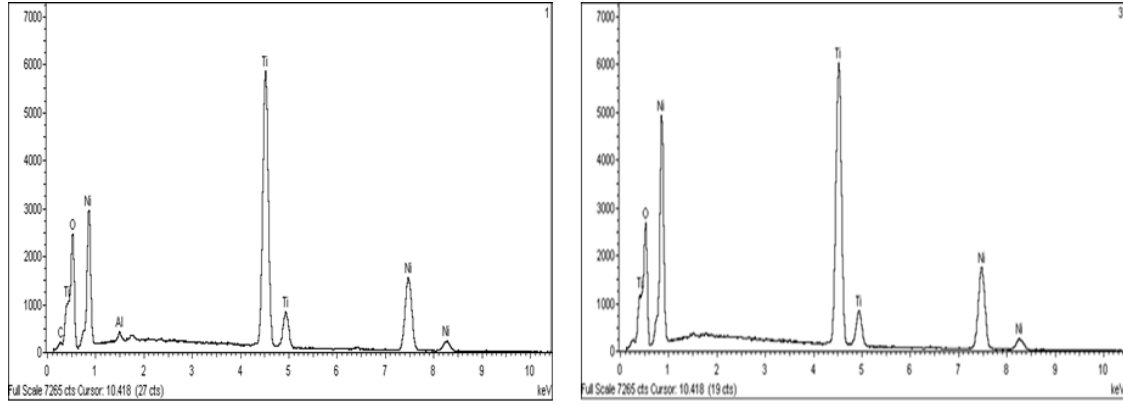
Tablo 5.9. Şekil 5.20'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları

Element	Tüm Bölge		Belirtilen Bölge	
	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)
C	2,14	6,89	1,58	5,53
Si	0,27	0,37	-	-
O	12,98	31,34	9,01	23,73
Ti	38,42	30,99	40,38	35,36
Ni	46,19	30,41	49,03	35,20
Toplam	100	100	100	100

Şekil 5.21’de EE2 numunesinin 5000X ve 20000X büyütme oranında çekilen SEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 5.22’de, EE2 alaşımın yüzeyinden alınan EDX spektrumu gösterilmektedir. Spektrum sonuçları Tablo 5.10’ da verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında, EE2 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak %50,98 O elementi, %25,57 Ti elementi, %23,45 Ni elementi içerdiği görülür.



Şekil 5.21. EE2 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü **a)** 5000X büyütme **b)** 20000X büyütme



a)

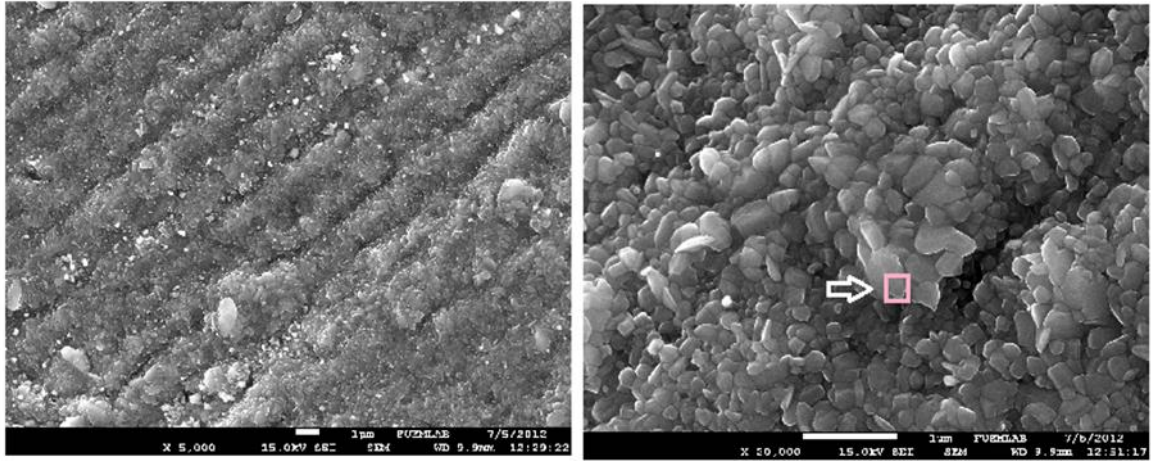
b)

Şekil 5.22. Şekil 5-21'de gösterilen yüzeyin EDX spektrumu **a)** Tüm bölge **b)** Belirtilen bölge

Tablo 5.10. Şekil 5.22'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları

Element	Tüm Bölge		Belirtilen Bölge	
	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)
C	1,37	3,79	-	-
Al	0,44	0,54	-	-
O	23,71	49,05	23,87	50,98
Ti	36,42	25,16	35,84	25,57
Ni	38,06	21,46	40,29	23,45
Toplam	100	100	100	100

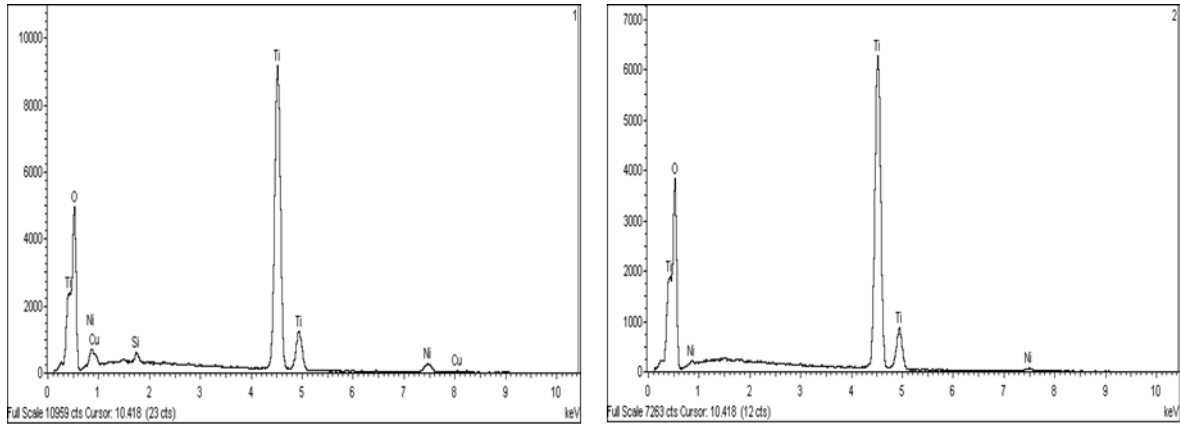
Şekil 5.23’de EE3 numunesinin 5000X ve 20000X büyütme oranında çekilen SEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 5.24’de, EE3 alaşımın yüzeyinden alınan EDX spektrumu gösterilmektedir. Spektrum sonuçları Tablo 5.11’ de verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında, EE3 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak %75,75 O elementi, %23,59 Ti elementi, %0,66 Ni elementi içerdiği görülür.



a)

b)

Şekil 5.23. EE3 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü **a)** 5000X büyütme **b)** 20000X büyütme



a)

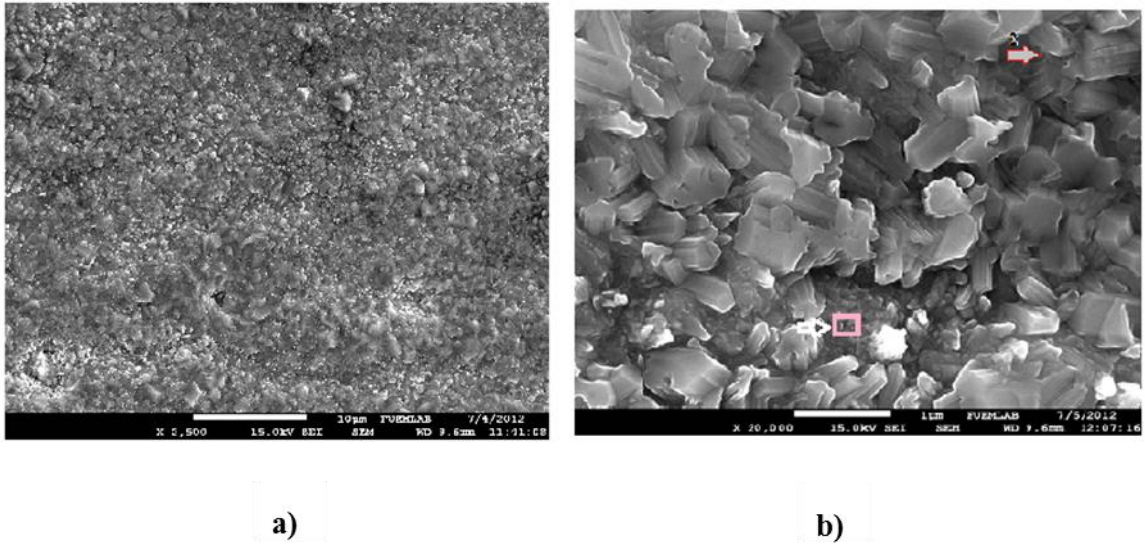
b)

Şekil 5.24. Şekil 5.23'de gösterilen yüzeyin EDX spektrumu **a)** Tüm bölge **b)** Belirtilen bölge

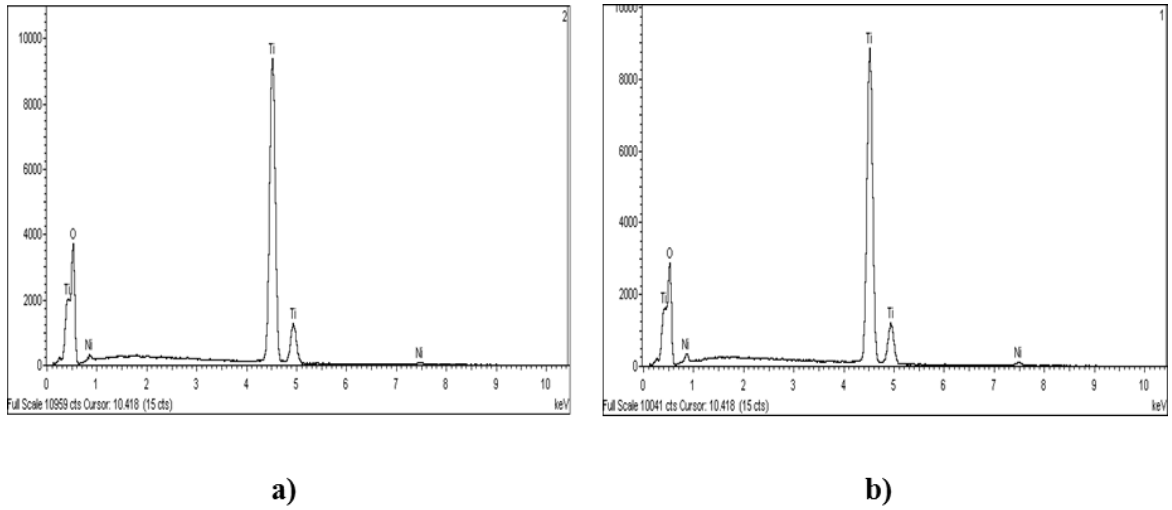
Tablo 5.11. Şekil 5.24'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları

Element	Tüm Bölge		Belirtilen Bölge	
	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)
Si	0,48	0,43	-	-
Cu	2,39	0,95	-	-
O	45,50	73,08	50,91	75,75
Ti	46,60	24,59	47,47	23,59
Ni	5,03	0,95	1,62	0,65
Toplam	100	100	100	100

Şekil 5.25’de EE4 numunesinin 2,500X ve 20000X büyütme oranında çekilen SEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 5.26’da, EE4 alaşımının yüzeyinden alınan EDX spektrumu gösterilmektedir. Spektrum sonuçları Tablo 5.12’ de verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında, EE4 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak %70,03 O elementi, %29,35 Ti elementi, %0,62 Ni elementi içerdiği görülür.



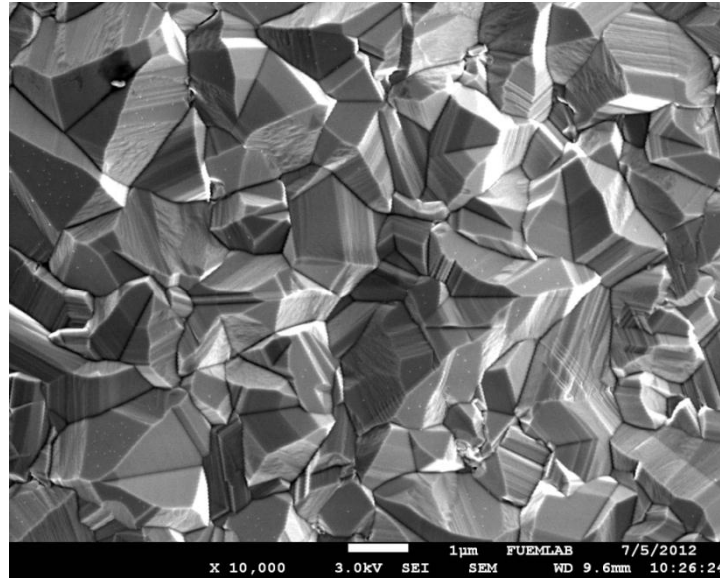
Şekil 5.25. EE4 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü **a)** 2,500X büyütme **b)** 20000X büyütme



Şekil 5.26. Şekil 5.25’de gösterilen yüzeyin EDX spektrumu **a)** Tüm bölge **b)** Belirtilen bölge

Tablo 5.12. Şekil 5.26'de gösterilen EDX spektrumu sonuçları

Element	Tüm Bölge		Belirtilen Bölge	
	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)	Ağırlıkça (%)	Atomikçe (%)
O	39,95	66,73	43,72	70,03
Ti	57,84	32,27	54,86	29,35
Ni	2,21	1,00	1,42	0,62
Toplam	100	100	100	100



Şekil 5.27. EE5 numunesinin yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.

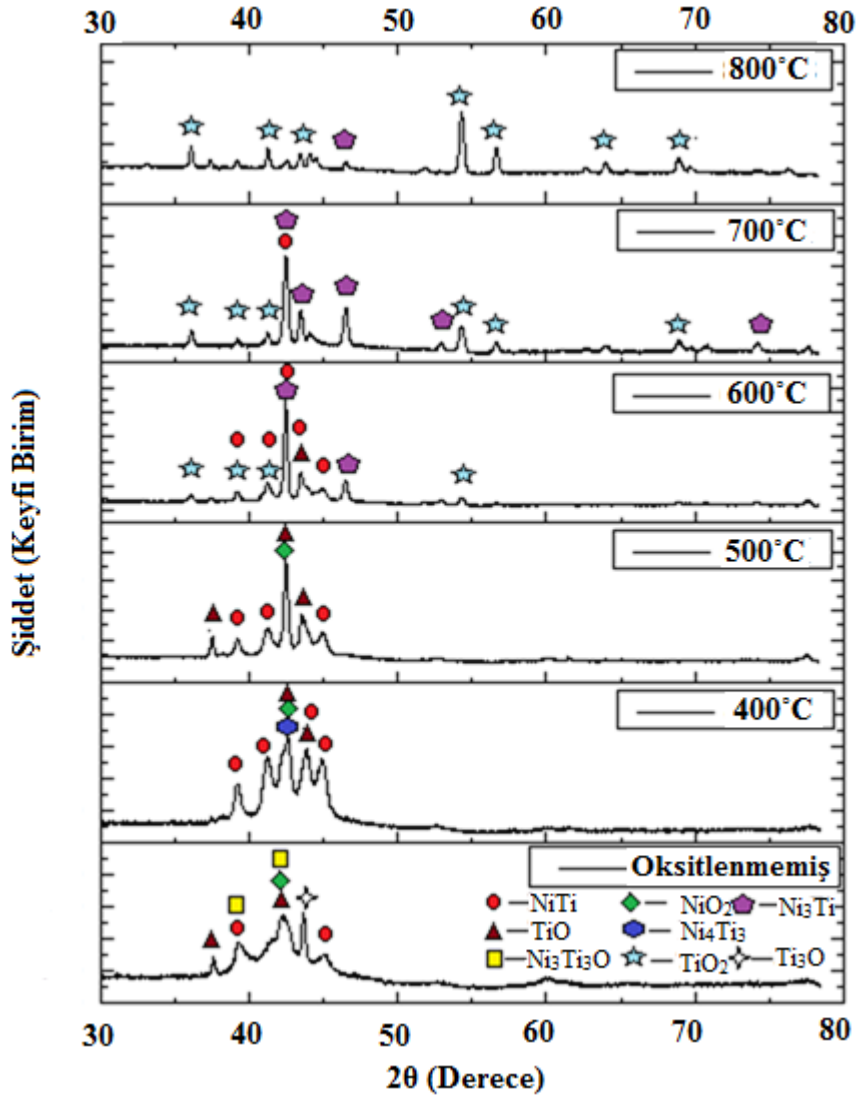
Şekil 5.27’de EE5 numunesinin 10000X büyütme oranında çekilen SEM görüntüsü gösterilmektedir.

Hava ortamında oksitlenmiş EE1, EE2, EE3 ve EE4 numunelerinin EDX analizlerinde belirlenen oksijen miktarları (atomikçe) %31,34-%71,87 arasında değiştiği görüldü. Oksitlenme sıcaklığının artması ile numunelerdeki oksijen miktarlarının da arttığı bulundu. Artan oksijen miktarı EE3 ile EE4 numunelerinde kararlı hale geldiği gözlemlendi.

5.4. X-Işını Analizi

5.4.1. Hava Ortamı Analizi

Oksitlenmiş (E1, E2, E3, E4 ve E5) ve oksitlenmemiş numunelerin X-ışınları ölçümü 4°C/dak tarama hızı ile 10-80° aralığında alınmıştır. X-ışınları ölçümlerinde elde edilen kristal yüzeyindeki değişiklikler şekil 5.28 'de görülmektedir.



Şekil 5.28. Hava Ortamı X-Işını Analiz Fotoğrafı.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. TG/DTA (Termogravimetrik Analiz) Analizleri Sonuçları

NiTi şekil hatırlamalı alaşımların izotermal oksidasyon davranışları incelendi. Alaşımın düşük sıcaklıklardaki oksitlenme davranışı lineer artış gösterirken, 400°C üzerindeki sıcaklıklarda ise parabolik artış sergilenmiştir. Ayrıca NiTi alaşımının hava ve oksijen ortamlarındaki oksitlenme miktarlarının yükselen sıcaklıklar ile arttığı belirlendi. Oksitlenme miktarının artmasıyla kütle kazancı ($\Delta W/A$)'nın da arttığı tespit edildi. Şekil hatırlamalı NiTi alaşımının, oksijen ve hava ortamlarındaki oksidasyon davranışları karşılaştırıldığında:

oksijen ortamında, hava ortamına göre oksijen miktarı fazla olduğundan, kütle kazancı daha fazladır. Yapılan hesaplamalar sonucunda oksijen ortamında 400 - 800°C sıcaklık aralığında oksitlenme sabiti (k_p) değerlerinin $1,77.10^{-8}$ - $0,017.10^{-8}$ mg.mm⁻⁴.s⁻¹ aralığında değiştiği görüldü. Hava ortamı için ise aynı sıcaklık aralığında k_p değerlerinin $13,7.10^{-8}$ - $0,016.10^{-8}$ mg.mm⁻⁴.s⁻¹ aralığında değiştiği belirlendi. NiTi alaşımında oksijen ve hava ortamlarındaki oksitlenme için gerekli aktivasyon enerjileri sırasıyla 65,47 kJ/mol ve 111,64 kJ/mol olarak hesaplandı. Kütle kazancının fazla olduğu oksijen ortamında parabolik oksitlenme oranının daha yüksek değerlerde olduğu görüldü. Hava ortamında, oksijen miktarının daha az olmasından dolayı, Ni ve Ti atomlarının oksijen atomları ile tepkimeye girmesi için gerekli olan minimum enerjinin (aktivasyon enerjisi) daha yüksek değerde olduğu tespit edildi.

6.2. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Sonuçları

Şekil hatırlamalı NiTi alaşımının dönüşüm sıcaklıklarına (M_s , M_f , A_s ve A_f) malzemenin oksitlenmesinin etkisi incelendiğinde, oksitlenme miktarı arttıkça alaşımın martensit ve austenit dönüşüm sıcaklıklarının da arttığı gözlemlendi. Bununla birlikte belli bir oksitlenme derecesinden sonra dönüşüm sıcaklıklarının kararlı hale gelme eğiliminde oldukları anlaşıldı. Alaşım 400°C'nin altındaki sıcaklıklarda B2 $\leftrightarrow$ R, 400-600°C arasındaki sıcaklıklarda B2 $\leftrightarrow$ R $\leftrightarrow$ B19 ve 600°C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise B2 $\leftrightarrow$ B19 fazlarının olduğu belirlendi. Ayrıca 500-800°C arasındaki sıcaklıklarda R fazı kaybolduğu görüldü.

Bu değişimin numunenin oksidasyona maruz bırakıldığı sıcaklıktan kaynaklandığı düşünölmektedir.

NiTi alaşımasının faz diyagramı incelendiğinde; B2 faz bölgesi oldukça dar bir bölgeye sahiptir. % at.50.0-50.5 Ni içeren alaşımlarda 647°C 'de bu bölge genişlemeye başlar. Yaklaşık 677°C'nin altındaki sıcaklıklarda ve %50.5 'den fazla Ni içeren NiTi alaşımlarında yavaş soğutma veya ısıtma ile alaşım ayrışmaya başlar. Ardışık şekilde meydana gelen ayrışmada en son ürün olarak NiTi ve Ni₃Ti karışımları meydana gelir. %52 (atomikçe) Ni içeren NiTi alaşımlarında 630°C'den düşük sıcaklıklarda Ni₄Ti₃, Ni₃Ti₂ ve Ni₃Ti fazları görülür. Ni₄Ti₃ fazı Rhombohedral (R) yapıya sahiptir. 630°C' den yüksek sıcaklıklarda bu faz kaybolur [41].

6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Şekil hatırlamalı NiTi alaşımasının oksijen ve hava atmosferlerine maruz kalması sonucu alaşım yüzeyinde oksit tabakasının oluştuğu gözlemlendi. Numunelerden alınan EDX analizlerinden oluşan bu oksit tabakalarının TiO ve TiO₂ fazları olduğu belirlendi. SEM sonuçlarına bakıldığında, E1 ve EE1 numunelerinde belirgin tane yapıları gözlemlenmedi. Oksidasyon sıcaklığının artırılmasıyla (500-600°C) E2, E3, EE2 ve EE3 numunelerinde ortalama tane boyutunun arttığı belirlendi. Bununla beraber numunelerin yüzeyinde yeni oksit fazı oluştuğu gözlemlendi. Bu oksit fazının, EDX sonuçları ile TiO₂ olduğu tespit edildi. 700°C'de oksitlenmiş E4 ve EE4 numunelerinin tane yapılarının değişmeye başladığı göröldü. Çubuk formundaki bu yapıların martensit plakalar olduğu düşünölmektedir. Şekil 5.16 ve 5.25'de 2 numaralı bölgelerde yeni martensit yapıların plakaların oluştuğu göröldü. DSC sonuçlarında görölen R fazın kaybolması yeni oluşan martensit plakanın oluşumundan kaynaklandığı düşünölmektedir. Şekil 5.18 ve 5.27'de SEM görüntülerindeki çubuk formundaki yapıların oldukça büyüdüğü belirlendi. Ayrıca 800°C'de oksitlenmiş E5 ve EE5 numunelerinin yüzeyleri, oksitlenmiş diğer numunelere göre daha pürüzlü olduğu ve martensit plakalarında net bir şekilde göröldüğü gözlemlendi.

Şekil hatırlamalı NiTi alaşımasının EDX analizlerinden Ti ve O atomlarının TiO ve TiO₂ bileşiklerini oluşturduğu tespit edildi. Oksijen ortamında, hava ortamına göre daha

fazla oksijen molekülü bulunduğundan, oksijen ortamında alaşım yüzeyinin daha çok oksitlendiği görülmüştür.

6.4. X-Işını Sonuçları

Oksitlendirilmemiş numuneye ait X-ışını analizinde NiTi (B2), NiTi (B19'), Ni₃Ti₃O, TiO, NiO₂ ve Ti₃O fazlarına ait pikler görüldü. EE1 numunesinin hava ortamında oksidasyona maruz bırakılması sonucu TiO piklerinin yanı sıra Ni₄Ti₃ ve NiO pikleride görüldü. Oksidasyon sıcaklığının arttırıldığı 500°C' deki EE2 numunesinde NiTi (B2) fazının piki ile NiO ve TiO pikleri belirginleşti ve diğer piklerin kaybolduğu gözlemlendi. 600°C'de oksitlenmeye maruz bırakılan EE3 numunesinde ise NiTi (B2) ile NiTi (B19') fazlarının piklerinin yanı sıra, TiO₂ ve Ni₃Ti fazının pikleri meydana geldi. 700 ve 800°C'de oksitlenen EE4 ve EE5 numunelerinde ise NiTi (B2) fazının pikleri kayboldu ve TiO₂ piki ile Ni₃Ti fazının pikleri daha da belirginleştiği görüldü.

Ayrıca Nikelce zengin NiTi şekil hatırlamalı alaşımda ötektoid dönüşümlerde görülen, düşük sıcaklıklarda, Ni çözünürlüğü azaldığı için yapıda oluşan yarı kararlı Ni₄Ti₃ fazı çökeltme imkânı bulur. NiTi alaşımlarının 300 ile 600°C arasında tavlandığında Ni₄Ti₃ fazının büyüdüğü ve kararlı Ni₃Ti fazına dönüşür. Ni₄Ti₃ fazını içeren düşük sıcaklıklarda ki NiTi alaşımlarında B2↔R↔B19 dönüşümü gözlenirken, Ni₃Ti fazını içeren yüksek sıcaklıklarda ise B2↔B19 dönüşümü sergiler [41].

Çalışmamızdaki X-ışını analizlerinde 400°C'de Ni₄Ti₃ fazlarına ait piklere rastlandı. Yüksek sıcaklıklarda (600, 700 ve 800°C) ise Ni₃Ti fazının pikleri görüldü. DSC analizleri ile karşılaştırıldığında düşük sıcaklıklarda görülen R fazının oluşma nedeninin Ni₄Ti₃ fazı olduğu düşünülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda (600°C'nin üstünde) Ni₄Ti₃ fazının kaybolması ile R fazının da kaybolması, Ni₄Ti₃ fazının R fazını da içerdiği düşünülmektedir.

7. ÖNERİLER

- Alaşımın yüzey morfolojisinde ve yapısında oksitlenmeye bağlı meydana gelen değişim, Auger elektron spektroskopisi (AES) ve AFM (Atomic Force Microskop) ile incelenebilir.
- Farklı oranlarda Ni ve Ti elementleri içeren şekil hafızalı NiTi alaşımları üretilip, oksidasyon davranışları incelenebilir.

8. KAYNAKLAR

- [1] **Sirinivasan, A.V. ve Mefarland, D.M., 2001.** Shape Memory Alloys, Smart Structure, Cambridge University Press, 26-72.
- [2] **Bazochaharbaks, E., 2011.** Surface Nitrating and Oxidation of Nitinol, Master Thesis, San Jose State University.
- [3] **Degeratu, S., Rotaru, P., Manolea G., Monolea H. Rotaru A., 2009.** Thermal Characteristics of Ni-Ti SMA (Shape Memory Alloys) Actuators. *J. Therm Anal Calorim.*, **97**, 695-700.
- [4] **Morgan, N.B., 2004.** Medikal Shape Memory Alloy Applications-the Market and its Products, *Mater Sci. Eng.*, **A378**, 16-23.
- [5] **Thomson, S.A., 2000.** An Overview of Nickel-Titanyum Alloys Used in Dentistry, *Int. Endod J.*, **33**, 297-310.
- [6] **Duering, T., Pelton, A., Stöckel, D., 1999.** An Overview of Nitinol Medical Applications, *Mater Sci Eng.*, **A273-A275**, 149-160.
- [7] **Lin, KL., Wu, SK., 2009.** Oxidation Behavior of Ti50Ni40Cu10 Shape Memory Alloys in 700-1000°C Air, *Oxid. Met.*, **71**, 187-200.
- [8] **Chu, CL., Wu, SK., Yen, YC., 1996.** Oxidation Behavior of Equiatomic TiNi Alloy in High Temperature Air Environment, *Mater. Sci. Eng.*, **216**, 193-200.
- [9] **Firstov, GS., Vitchev, RG., Kumar, H., Blanpain, B., Van Humbeeck, J., 2002.** Surface Oxidation of NiTi Shape Memory Alloys, *Biomaterials*, **23**, 4863-4871.
- [10] **Ortin J. ve Planes A. 1989.** Thermodynamics of Thermoelastic Martensitic Transformations, *Acta Metall*, **37**, 1433-1441
- [11] **Vasilev, A.N., Buchelnikov, V.D., Takagi, T., Khovail, V.V., Estrin E.L., 2003.** Shape Memory Ferromagnet, *Physics Uspekhi*, **46**, 559-588.

- [12] **Aydoğdu, A.**, 1995. Şekil Hatırlamalı CuAlNi Alaşımlarında Martensitik Dönüşümler Üzerindeki Termal Yaşlandırma Etkileri, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri, Elazığ.
- [13] **Funaubo H.**, 1987. Shape Memory Alloys. New York, *Gordon and Breach Science Publishers*.
- [14] **Dealey, L., Krishnan, R.V., Tas, H., Warlimont, H.**, 1974. Thermoelasticity, Pseudoelasticity and the Memory Effects Associated with Martensitic Transformations, *Journal of Materials Science*, **9**, 1521-1535.
- [15] **Hornbogen, E.**, 1995. On Martensitic Transformation Cycles, *Z. Metallkunde*, **86**, 656-664.
- [16] **Işık, A.**, 2007. FePd Ferromagnetik Şekil Hatırlama Alaşımının Kristalografisi, Süleyman Demirel Üniversitesi F.E.F Fizik Bölümü, Isparta.
- [17] **Wayman, C.M.**, 1964. Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations. New York : The Macmillan Company, Fransa.
- [18] **Kakeshita, T., Kuroiwa, K., Shimizu, K., Ikeda, T., Yamagishi, A., Date, M.**, 1993. *Mater. Trans. JIM.*, **34**, 415–423
- [19] **Yaşar, E.**, 2005. Fe-%30Ni-%XMo Alaşımlarında Atermal ve İzotermal Martensitik Faz Dönüşümlerinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri, Kırıkkale
- [20] **Eskil, M.**, 2000. Şekil Hatırlamalı CuZnAl Alaşımlarında Soğutma Hızı Etkileri ve Çökelti Kinetikleri, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri, Elazığ
- [21] **Friend, C.M.**, 1986. Factors Affecting Reversible Shape Memory. Surrey : Surrey Üniversitesi, İngiltere.
- [22] **Saburi, T. ve Nenno, S.**, 1981. The Shape Memory Effect and Related Phenomena. Pittsburgh, Proceed International Conference Solid State Phase Transformations, AIME. 1455-1479.
- [23] **Dilibal, S.**, 2005. Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşım Üretimi ve Şekil Bellek Eğitimi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [24] **Xu, C.H., Ma, X.Q., Shi, S.Q., Woo, C.H.**, 2003. Oxidation behavior of TiNi shape memory alloy at 450-750°C, *Materials Science and Engineering*, **371**, 45-50.

- [25] **Machodo, L.G. ve Savi, M.A.**, 2003. Medical Application of Shape Memory Alloys, *Brazilian Journals of Medical and Biological Research*, **36**, 683-691.
- [26] **Buehler, W.J., Gilfrich, J.W. ve Wiley, R.C.**, 1963. Effect of Low Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys Near Composition TiNi, *Journal of Applied Physics*, **34**, 1475-1477
- [27] **Lee, J.H., Park, J.B., Andreasen, G.F., Lakes, R.S.**, 1988. Corrosion Behavior of Nicel-Containing Alloys in Artificial Sweat, *Journal of Biomedical Materials Research*, **22**, 573-588.
- [28] **.www.azom.com.** [Alıntı Tarihi: 25/05/2012] saat: 11:00
www.azom.com/article.aspx?Article ID=1365.
- [29] **Zeng, Z.Y., Hu, C.E., Cai, L.C., Chen, X.R., Jing F.Q.**, 2010. First principles determination of the structure, elastic constant, phase diagram and thermodynamics of NiTi alloy, *Physica B*, **405**, 3665-3672.
- [30] **Wang, Z.G., Zu, X.T., Feng, X.D., Mo, H.Q., Zhou, J.M.**, 2004. Calorimetric study of multiple-step transformation in NiTi shape memory with partial transformation cycle, *Material Letters*, **58**, 3141-3144.
- [31] **Egorushkin, V.E., ve Kulkova, S.E.**, 1982. On the theory of phase transition in NiTi. *J. Phys. F: Met Phys.*, **12**, 2823-2828.
- [32] **Li, C.H., Chiang, L.J., Hsu, Y.F., Wang, W, H.**, 2008. Cold Rolling-Induced Multistage Transformation in Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys, *Materials Transactions* **9**, 2136-2140
- [33] **Kurita, T., Matsumoto, H. ve Abe, H.**, 2004, Phase transformation behavior of Ti-rich NiTi alloy by a calorimetric method, *Journal of Materials Science*, **39**, 4391-4392.
- [34] **Seyyed Aghamiri, S.M., Nili Ahmadabadi, M., Raygan, Sh., Haririan, I., Ahmad Akhondi, M.S.**, 2009. The Mechanical and Thermal Behaviors of Heat-Treated Ni-Rich NiTi Orthodontic Archwires, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **18**, 843-847.
- [35] **DİLİBAL, Dr.Savaş.** www.nickel-titanium.com.[01 05 2013] saat :10:45.

- [36] **Lekston, Z., ve Lagiewka, E.**, 2007. X-ray diffraction studies of NiTi shape memory alloys, *Archives of Materials Science and Engineering*, **28**, 665-672.
- [37] **Wang, X.**, 2007. Crystallization and Martensitic Transformation Behavior of NiTi Shape Memory Alloy Thin Films, Massachusetts, Engineering Science Harvard University.
- [38] **Karaaslan, A.**, 2010. Mühendislik Alaşımları İçin Faz Diyagramları.: *Literatür Yayınları*, Kütahya.
- [39] **Kök, M.**, 2011. Ni-Mn-Ga Ferromanyetik Şekil Hatırlamalı Alaşımının Fiziksel Özellikleri Üzerine Alaşım Oranı Ve Isıl İşlem Etkisinin İncelenmesi, Fen Fakültesi, Elazığ.
- [40] **Dağdelen F. ve Ercan E.**, 2013, The Surface oxidation behavior of Ni-45.16%Ti Shape Memory Alloys at Different Temperatures *J. Therm. Anal. Calorim.* DOI 10.1007/s10973-013-3208-y
- [41]. **Cesari E., Santamarta R., Pons J., Segui C.**, 1999, Ageing Effects in Ni-Ti Shape Memory Alloys, Mallorca, Dept. de Fisica, Universitat de Illes Balears, 443-452.

ÖZGEÇMİŞ

Ercan ERCAN

Kişisel Bilgiler:

Doğum Tarihi : 1987

Doğum Yeri : Palu

Uyruğu : T.C.

Medeni Hali : Bekar

Eğitim:

Ortaöğretim: (1993-2001)

Gazi Osman Paşa İlköğretim Okulu

Lise: (2001-2005)

Elazığ Gazi Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı)

Lisans: (2007-2011)

Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü(Elazığ)