

Yaşlandırma Süresinin TiNi Şekil Hafızalı Alaşımında Termodinamik Parametreler ve Yapısal Özellikler Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Canan Aksu CANBAY¹, İskender ÖZKUL^{2*}

¹Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Elazığ

^{2*}Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Mersin
iskender@mersin.edu.tr

(Geliş/Received: 22.06.2018; Kabul/Accepted: 07.08.2018)

Özet

Şekil hafızalı alaşımlar genel olarak termal aktive ile istenilen görevleri yerine getirmektedirler. Bu nedenden dolayı sıcak ortamlarda bulunmak veya bu termal döngülere maruz kalmaları doğal ortamlarını oluşturmaktadır. Bu çalışmada oda sıcaklığının üzerinde karakteristik dönüşüm sergileyen şekil hafızalı TiNi alaşımı kullanılmıştır. TiNi alaşımına 200°C derece sıcaklığında farklı sürelerde yaşlandırma işlemi uygulanarak yaşlandırma süresinin termal ve yapısal özellikleri nasıl etkilediği araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: TiNi, Şekil Hafızalı Alaşım, Yaşlandırma, DSC

Investigation of the Effect of Aging Time on Thermodynamic Parameters and Structural Properties of TiNi SMA

Abstract

Shape memory alloys perform functions by thermally induced. Because of that, shape memory alloys stay in hot environments or being exposed to these cycles and that can be describe as natural environment for shape memory alloys. In this study, shape memory TiNi alloy, which exhibits characteristic transformation over the room temperature, is used. TiNi alloys were investigated in terms of the effect of aging time on the thermal and structural properties by applying aging at different temperatures at 200 °C.

Keywords: TiNi, Shape Memory Alloy, Aging, DSC

1. Giriş

Şekil hafızalı malzemelerin (ŞHA) kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Bu nedenden dolayı bu akıllı malzemelerin üzerine çalışmalar hız kesmeden devam etmektedir. ŞHA'lar genel olarak termoelastik bir yapı gösterir ve tersinir bir yapıdadırlar [1-3]. Bu dönüşüm katı hal dönüşümü olarak gerçekleşmektedir ve ana faz yani austenit fazı ile ürün fazı olan martensitik fazı arasında birinci dereceden bir faz geçişi olarak tamamlanır. Metal bazlı şekil hafızalı alaşımlar genel olarak 3 yapı altında oluşmaktadır. Bunlar sırasıyla nikel-titanyum, bakır ve demir bazlı olmak üzere bu türlerin varyasyonları olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu türlerin histeris ve kullanım alanı olarak kendisine çok kısıtlı yer bulan tür demir bazlı ŞHA'dır. Bakır bazlı ŞHA'lar hızla gelişmekte olan ve yakın zamanlarda kullanım alanı olarak hızla bir artış sergileyen bir diğer ŞHA türüdür [4-6]. Ni-

Ti bazlı şekil hafızalı alaşımlar ise bu türler arasında en yüksek değerde özellikleri ve küçük histeris aralıkları sayesinde en sık kullanılan şekil hafıza alaşımlardır. Ni-Ti alaşımının birçok alanda kullanılmasının nedeni, Ni-Ti'nin çoklu tek yönlü şekil hafızası, iki yönlü şekil hafızası veya psödoelastik dönüşüm yetenekleri olmasına dayanır [7, 8]. Ni-Ti, sıcaklıktaki bir azalma veya uygulanan streste bir artış yoluyla kendisini B2 austenit fazından (A), B19' martensit fazına (M) geçiş yapabilmektedir. NiTi'nin kendiliğinden (psödoelastisite) veya sıcaklıkta bir artış (şekil hafızası etkisi) yoluyla büyük gerinimleri geri kazanmasını sağlayan bu katı hal faz dönüşümüdür [9-12]. Ni-Ti alaşımlar aynı zamanda yaşlanmanın neden olduğu iç stresler, tipik olarak, rombohedral R-fazının oluşmasını kolaylaştırır ve bu faz B2 ve B19' faz aralarında geçişlerde meydana gelir. Esasen, çökeltiler ve dislokasyonlar, martensit oluşumuna bir enerji bariyeri oluşturur ve R-fazının oluşumunu düşük

bir enerji değişimi olarak yansır. İlk martensitik dönüşüm, B2 ile R fazı arasında gerçekleşir daha sonra oluşan R fazı B19' fazına dönüşmektedir [13-16]. Deneylemede medikal uygulamalardan uzay teknolojileri dahil birçok alanda kendisine yer bulmuş akıllı malzeme cinsi olarak şekil hafıza etkisi gösteren NiTi bazlı ŞHA teli kullanılmıştır [17, 18]. Literatürde NiTi alaşımı için çok yüksek sıcaklıklarda yaşlandırma işlemleri yapılmıştır [12, 19]. Pratik uygulamalarda ise daha az performans beklenen nispeten daha az sıcaklık deplasmanı olan ortamlar bu deney çalışması için seçilmiştir. ŞHA'ın 200°C gibi sergilemiş olduğu dönüşüm sıcaklığının neredeyse 3 katı gibi bir sıcaklıkta farklı sürelerde yaşlandırılması sonucu alaşım üzerinde meydana gelen termal ve yapısal değişimler incelenerek çalışmamızda sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada 0.8 mm çapında ticari polikristal TiNi teli kullanılmıştır. Telin kimyasal bileşimi, enerji yayımlı X-Işını analizi cihazı ile incelenerek Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. NiTi alaşımının kimyasal kompozisyon analiz sonuçları

Element	ağ. %	at. %	e/a
Ti	54.27	59.27	
Ni	45.73	40.73	6.44

Deneylemede 200°C yaşlandırma işlemi için 5 farklı yaşlandırma süresi kullanılmıştır. 1, 2, 3, 4 ve 5 saat (s) süreleri seçilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Çıkan sonuçları

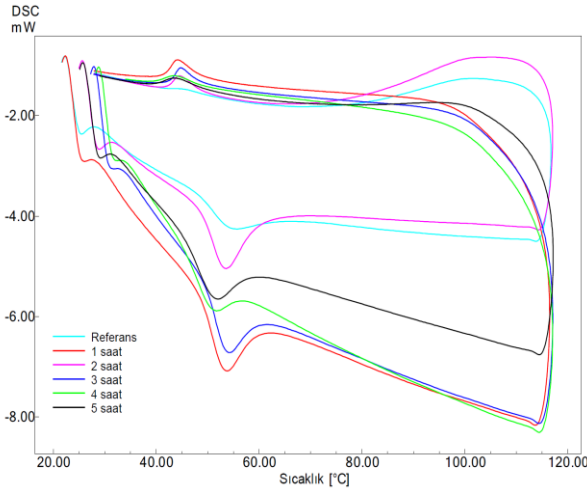
Tablo 2. Yaşlandırılmış numunelerin dönüşüm sıcaklıkları

	A_s (°C)	A_f (°C)	A_{max} (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	M_s (°C)	M_f (°C)	V_{max} (°C)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)
Referans	48.86	63.31	55.82	3.75	46.19	42.43	44.18	-0.91
200 °C 1 s	48.67	60.32	53.99	2.42	48.20	42.07	44.35	-3.86
200 °C 2 s	48.11	60.32	53.71	2.08	48.41	42.48	44.60	-5.62
200 °C 3 s	49.12	60.37	54.46	1.92	47.81	42.94	44.87	-3.77
200 °C 4 s	46.24	56.80	51.79	1.66	47.85	40.80	43.62	-2.30
200 °C 5 s	47.58	58.85	52.12	2.36	48.41	40.53	43.67	-3.63

karşılaştırmak için hiçbir ısı işlem uygulanmayan referans numunesi içinde analizler yapılmıştır. Yaşlanma işlemi için fırın kullanılarak, termal işlem sonrası numuneler oda sıcaklığında soğutulmuştur. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri, karakteristik faz dönüşüm sıcaklıklarını ve termodinamik parametreleri belirlemek için kullanılmıştır. Analizler 20°C/dakika bir ısıtma-soğutma hızında gerçekleştirilmiştir. Termal analizlerden sonra malzemenin içindeki kristal yapıdaki değişimleri bulmak için X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. Örneklerin XRD analizi, oda sıcaklığında CuK α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin yüzey yapılarının belirlenmesi için, optik mikroskop incelemelerinde 10% HF-60% HNO₃-30% CH₃COOH dağlama çözeltisi kullanılarak numune hazırlığı tamamlanmış olup, numunelerin metalografik yapılar incelenmiş ve martensit oluşumlar gözlemlenmiştir.

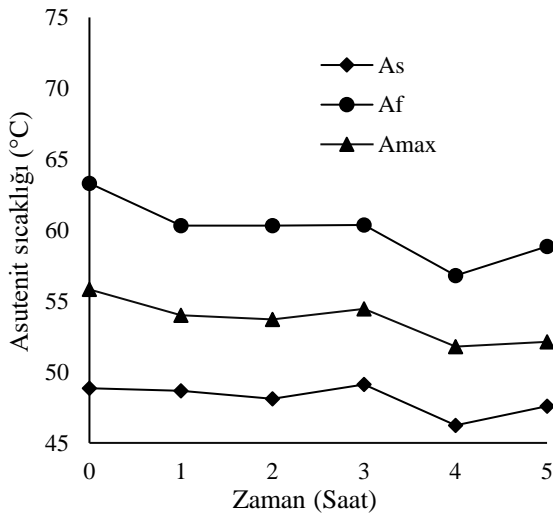
3. Sonuçlar

Şekil hafızalı metallerin davranışını belirlemede termal karakterizasyon çok önemli bir rol taşımaktadır. Genellikle, termal olarak aktive olan bu akıllı malzemelerin sergileyeceği kararlılık çok önem arz etmektedir. Bu nedenden dolayı ısı işlemler sonrası malzemenin göstereceği her türlü termal kararsızlık uygulama alanını kısıtlayıcı bir faktör olacaktır. Yapılan deneyler sonucunda DSC ölçümleri (Şekil 1) tamamlanarak elde edilen veriler Tablo 2.'de verilmiştir.

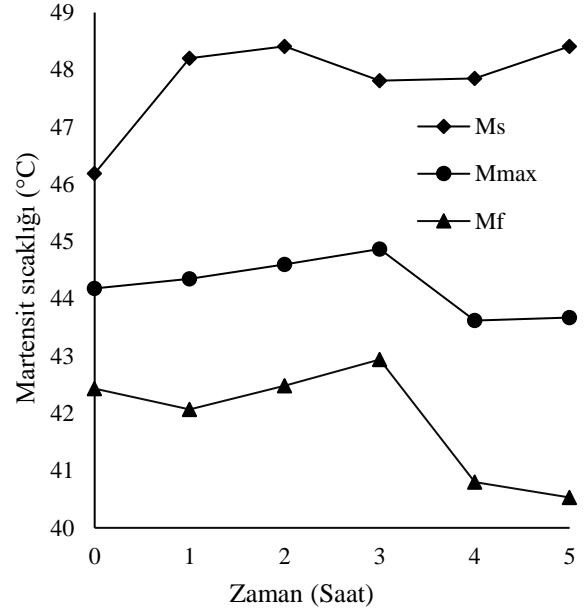


Şekil 1. Yaşlandırılmış numunelerin DSC grafikleri

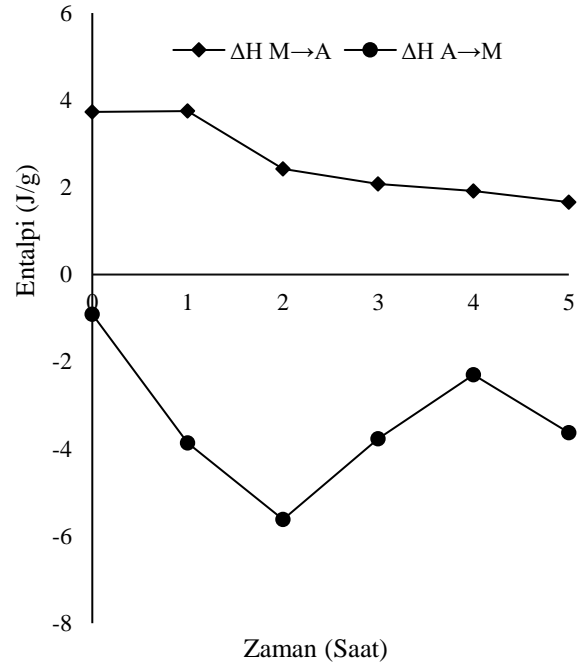
Şekil 2 ve Şekil 3’de austenit ve martensit sıcaklıklarının 200°C yaşlandırma zamanına göre değişim miktarları görülmektedir. Grafiklerdeki “0” ile belirtilen saat dilimi hiçbir ısıl işlem yapılmamış referans numunesini belirtmektedir. Referans numunesi 200 derece sonrası dönüşüm sıcaklıklarında yaklaşık %3-4 civarı bir düşüş yaptıktan sonra 1 saat ile 3 saat arasında kararlı bir yapı sergilemektedir. Fakat 4. saat itibari ile dönüşüm sıcaklıklarında yeniden %3-4 gibi bir oranda değişim söz konusudur. Bu değişim aynı zamanda Şekil 4’de entalpi grafiğinde de açıkça görülmektedir. Ana faz olan austenit fazdaki termal dönüşüm sıcaklık değişimleri ürün fazı olan martensit fazına göre daha düzenli olarak değişim gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 2. Austenit sıcaklıklarının yaşlandırma zamanına göre değişim sıcaklıkları

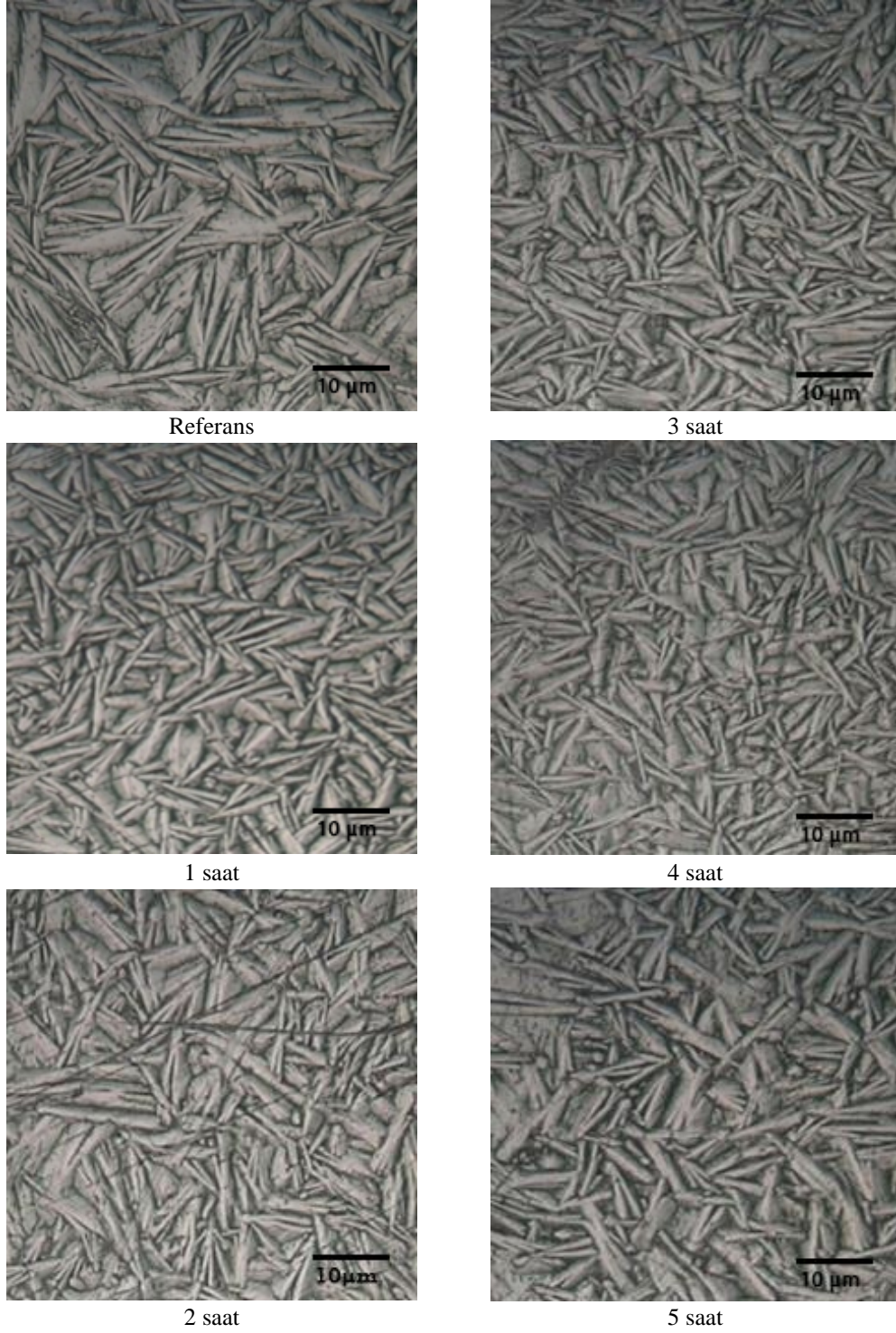


Şekil 3. Martensit sıcaklıklarının yaşlandırma zamanına göre değişim sıcaklıkları



Şekil 4. Entalpi değerinin yaşlandırma zamanına göre değişim miktarı

TiNi alaşımının oda sıcaklığında optik mikroskop ile görüntüleri alınmış elde edilen mikrograflar Şekil 5’de sunulmuştur.

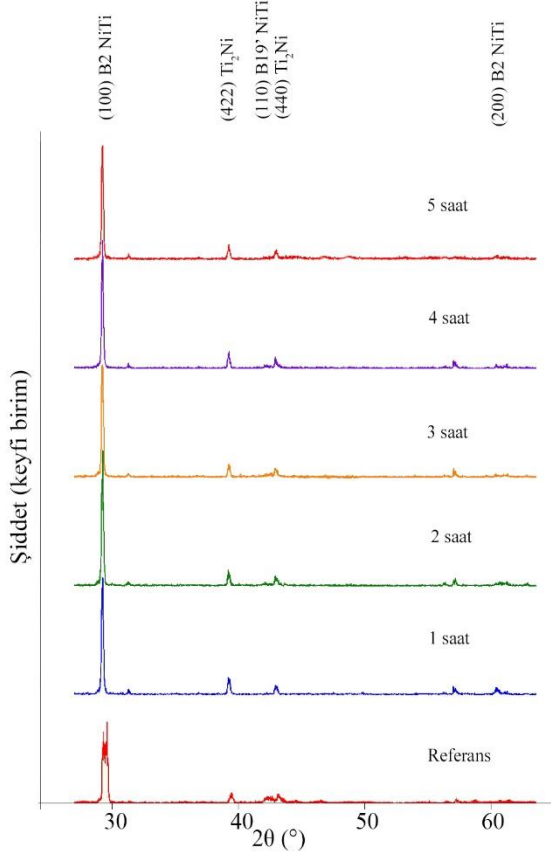


Şekil 5. Yaşlandırma zamanına bağlı olarak numunelerden elde edilen optik mikroskop görüntüleri

Şekil 5’de farklı 200 °C de farklı sürelerde yaşlandırma yapılmış numunelerden elde edilen optik mikrograflar mevcuttur. Elde edilen bu görüntülerden yapıların tam olarak martensit

fazda olduğu ve bu fazın en büyük işaretçisi olan martensitik plakaların var olduğu görülmektedir. Martensitik plakalar genel olarak farklı yönelimlere dağılım gösteren iğne tipi şekliyle

literatüre uygun olarak yer almıştır [20]. Optik mikroskop görüntülerinde yaşlandırma zamanının mikro yapı üzerinde pek etkili olmadığı görülmüş fakat 5 saat yaşlandırılmış olan numunenin plakalarının diğerlerine göre daha kaba olduğu saptanmıştır.



Şekil 6. Deney numunelerinin XRD difraktogramları

Farklı sürelerde yaşlandırılan numunelerinin XRD difraktogramları Şekil 6'da sunulmuştur. Malzemelerin yapısında B2, B19' ve Ti₂Ni yapısının baskın olduğu görülmüştür. Yaşlandırma sürelerine bağlı olarak kristal kafes üzerindeki yapıların yansımaları olan pik değerleri üzerinde ciddi bir değişiklik olmadığı

5. Kaynaklar

1. Van Humbeeck, J. (2001). Shape memory alloys: a material and a technology. *Advanced engineering materials*. **3**: 837-850.
2. Ozkul, I., C.A. Canbay, F. Aladağ, and K. Aldaş (2017). The effect of the aging period on the martensitic transformation and kinetic characteristic of at% Cu 68.09 Al 26.1 Ni 1.54 Mn

gözlemlenmiştir. 5 saat yaşlandırma yapılan numunede is 58° civarındaki pik değerinin kaybolduğu gözlemlenmiştir.

4. Tartışma

Şekil hafızalı alaşımların kullanım alanında göstereceği kararlılık malzemenin kalitesini belirleyen en büyük unsurdur. Bu tanıma bağlı olarak oda sıcaklığının biraz üzerinde dönüşüm sıcaklığı sergileyen TiNi alaşımının 200 °C gibi yüksek bir değerde yaşlandırma ortamı yaratılarak farklı bekleme sürelerine göre deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda referans numunesi ile yaşlandırılmış numunelerin A↔M karakteristik dönüşüm sıcaklıkları karşılaştırıldığında bu dönüşüm sıcaklıklarının, 200°C sıcaklığında yaşlandırma süresine bağlı olarak %3-4 civarında bir düşüş sergilediği gözlemlenmiştir. Bu düşüş, referans numunesinin iç gerilimlerinden kaynakladığı görülmüş fakat bunun 1 saat ve sonrasındaki yaşlandırma süreleri söz konusu olduğunda düzene girdiği belirlenmiştir. Malzemenin iç yapı görüntülerinden numunelerin yapısal olarak etkilenmediği martensitik plakaların görünümlerinden anlaşılmıştır. 5 saatlik yaşlandırılmış numunenin görüntülerinde diğer mikrograflara göre plakaların nispeten büyüdüğü saptanmıştır. Numunelerin mikro yapılarını destekler nitelikteki XRD difraktogramlarında da 200 derecede yaşlandırmanın önemli derecede malzeme yapısında bir değişikliğe neden olmadığı anlaşılmıştır. Bu yapılan analizler sonucunda son ürün olarak kullanılabilir bu TiNi alaşım türünün yüksek sıcaklıklarda kullanım alanına bağlı olarak göstermiş olduğu kararlılık toleransları belirlenmiştir.

4.27 shape memory alloy. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. **58**: 130-135.

3. Eskil, M., K. Aldaş, and İ. Özkul (2015). Prediction of thermodynamic equilibrium temperature of Cu-based shape-memory smart materials. *Metallurgical and Materials Transactions A*. **46**: 134-142.
4. Canbay, C.A. and T. Polat (2017). Thermal and structural alternations in CuAlMnNi shape memory alloy by the effect of different pressure

- applications. *Physica B: Condensed Matter*. **521**: 331-338.
5. Canbay, C.A., S. Gudeloglu, and Z.K. Genc (2015). Investigation of the enthalpy/entropy variation and structure of Cu–Al–Mn–Fe shape memory alloys. *International Journal of Thermophysics*. **36**: 783-794.
 6. Canbay, C.A., S. Ozgen, and Z.K. Genc (2014). Thermal and microstructural investigation of Cu–Al–Mn–Mg shape memory alloys. *Applied Physics A*. **117**: 767-771.
 7. Gall, K. and H. Maier (2002). Cyclic deformation mechanisms in precipitated NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*. **50**: 4643-4657.
 8. Canbay, C.A., A. Tekatas, and I. Ozkul (2017). Fabrication Of Cu-Al-Ni shape memory thin film by thermal evaporation. *Turkish Journal of Engineering*. **1**: 27.
 9. Frick, C.P., A.M. Ortega, J. Tyber, A.E.M. Maksound, H.J. Maier, Y. Liu, and K. Gall (2005). Thermal processing of polycrystalline NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*. **405**: 34-49.
 10. Santoro, M., O.F. Nicolay, and T.J. Cangialosi (2001). Pseudoelasticity and thermoelasticity of nickel-titanium alloys: a clinically oriented review. Part I: Temperature transitional ranges. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*. **119**: 587-593.
 11. Chu, C., C. Chung, and P. Lin (2005). DSC study of the effect of aging temperature on the reverse martensitic transformation in porous Ni-rich NiTi shape memory alloy fabricated by combustion synthesis. *Materials letters*. **59**: 404-407.
 12. Özkul, I. (2018). The effect of aging time on at.% Ti 59.27 Ni 40.73 shape memory alloy. *Physica B: Condensed Matter*.
 13. Carroll, M., C. Somsen, and G. Eggeler (2004). Multiple-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Scripta Materialia*. **50**: 187-192.
 14. Bojda, O., G. Eggeler, and A. Dlouhý (2005). Precipitation of Ni₄Ti₃-variants in a polycrystalline Ni-rich NiTi shape memory alloy. *Scripta materialia*. **53**: 99-104.
 15. Chang, C.-Y., D. Vokoun, and C.-T. Hu (2001). Two-way shape memory effect of NiTi alloy induced by constraint aging treatment at room temperature. *Metallurgical and materials Transactions A*. **32**: 1629-1634.
 16. Canbay, C.A. and I. Ozkul (2018). Aging effects on transformation temperatures and enthalpies for TiNi alloy. *Turkish Journal of Engineering*. **2**: 7.
 17. Elahinia, M.H., M. Hashemi, M. Tabesh, and S.B. Bhaduri (2012). Manufacturing and processing of NiTi implants: a review. *Progress in materials science*. **57**: 911-946.
 18. Pereira, E., I. Peixoto, A. Viana, I. Oliveira, B. Gonzalez, V. Buono, and M. Bahia (2012). Physical and mechanical properties of a thermomechanically treated NiTi wire used in the manufacture of rotary endodontic instruments. *International endodontic journal*. **45**: 469-474.
 19. Khalil-Allafi, J., A. Dlouhy, and G. Eggeler (2002). Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. *Acta Materialia*. **50**: 4255-4274.
 20. Ataei, M., A. Zarei-Hanzaki, and A. Shamsolhodaie (2017). Shape memory response and mechanical properties of warm deformed NiTi intermetallic alloy. *Materials Science and Engineering: A*. **680**: 291-296.