

*Araştırma Makalesi / Research Article*

## Ni-Ti Akıllı Alaşım İnce Filmin Sıcaklığa Bağlı X-Ray Kırınımı ile Karakterizasyonu ve Faz Dönüşümü Tespiti

### Characterization of NiTi SMA Thin Film by Temperature Dependent X-Ray Diffraction and Identification of Phases

Mehmet Mete Öztürk<sup>1\*</sup>, Bahadır Doğan<sup>2</sup>

*Geliş / Received: 05/04/2019*

*Revize / Revised: 18/06/2019*

*Kabul / Accepted: 30/07/2019*

**Ö**zet- Günümüzün popüler konularından olan ince film akıllı alaşımlar, her geçen yıl ihtiyaç ölçüsünde daha da küçülen mikro elektromekanik sistemlerdir. Bu alaşımlardan NiTi ince film, sahip olduğu termoelastik özellikler sayesinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Depolanan bu filmlerin fiziksel özelliklerinin anlaşılabilmesi için birçok karakterizasyon yöntemi mevcuttur. Bu çalışmada silikon altlık üzerine depolanmış Nikel-Titanyum ince filmin faz dönüşümü sıcaklığa bağlı X-Ray kırınımı ile incelenmiştir. İncelenen sıcaklık aralığı -125°C ile 125°C olarak alınmıştır. Stokiyometrik olarak birbirinden farklı iki NiTi örneği (oda sıcaklığında biri austenit diğeri martensit oranları daha yüksek olan) incelenmiş ve her bir filmin faz dönüşüm sıcaklıkları (austenit başlangıç ve bitiş, martensit başlangıç ve bitiş) tespit edilmiştir. Direkt karşılaştırma yöntemi kullanılarak işlem esnasındaki martensit hacim oranı sıcaklığa bağlı olarak elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler-** Şekil Hafızalı Alaşım, NiTi İnce Film, X-Işınımı Kırınımı

**A**bstract- Thin film shape memory alloy which is strongly relevant with the fabrication of the micro electro mechanical systems is one of the hot research topic in last decades. Among the investigated shape memory alloys, NiTi is stepping forward by the thermos-elastic features it has. In order to understand their physical properties, several characterization methods have been used by the researchers. In this study, a NiTi thin film that is deposited on a Si substrate is characterized by an X-Ray Diffraction under gradually evolving testing temperatures. The examination is performed between -125°C and 125°C. Two stoichiometrically different samples (at room temperature, one of them is martensite rich and the other is austenite rich) are tested and the phase transformation temperatures are determined (martensite and austenite start and finish temperatures) during the experiments. Furthermore, by using the direct comparison method, the martensite volume fraction is determined with regard to temperature.

**Keywords-** Shape Memory Alloy, NiTi Thin Film, X-Ray Diffraction

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: ozturkmmete@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-4743-5549>)  
Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Ulaştırma Meslek Yüksekokulu, Eskişehir Teknik Üniversitesi, ESKİŞEHİR.

<sup>2</sup>İletişim: bdogan@ogu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-4648-1375>)  
Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR.

## I. GİRİŞ

Günümüzde, akıllı alaşımlar (şekil hafızalı alaşımlar) sahip olduğu termoelastik özellik sayesinde sensör ve aktüatör yapımında tercih edilen malzemelerin başında gelmektedir. Bakır, alüminyum, nikel ve titanyum gibi farklı metallere farklı oranlarda alaşımlanması neticesinde elde edilen bu malzemeler ihtiyaç duyulan özelliğe bağlı olarak üretilmektedir. Şekil hafızalı alaşımlarda bahsedilen özellik, şekil hafıza etkisine dayanmakta ve bu da 'termoelastik martensitik transformasyon ile deforme olmuş şeklin düzelmesi' olarak bilinmektedir [1]. Temel olarak katı-katı faz dönüşümüne dayalı olan bu etki beraberinde sıcaklığa bağlı bir dizi metalik özellik (termal iletkenlik, elektrik direnci ve ısı kapasitesi vb.) değişimini de getirmektedir. Yüksek sıcaklık fazı 'austenit' ve düşük sıcaklık fazı 'martensit' arasındaki bu dönüşüm esnasında alaşımların; termal iletkenlikleri, elektrik dirençleri ve ısı kapasitesi değişirken, yerine getirilmesi hedeflenen fonksiyona bağlı olarak bu metalik özellik değişimlerinden yararlanılır [2]. Bu benzersiz özelliğe sahip alaşımlar mikro elektromekanik sistemlerde (MEMS) sensör ve aktüatör uygulamalarında yaygın olarak tercih edilmektedirler. Bu alaşım tipleri arasında en yaygın olarak tercih edileni Nikel-Titanyum'dur (NiTi) [3]. Bu alaşım tipi, yüksek sıcaklıktaki kübik austenit faz ile düşük sıcaklıktaki monoklinik martensit fazları arasında malzeme özelliklerinde değişim gösterirler. Üretilen NiTi ince filmlerin karakterizasyonu, bu filmlerin termomekanik özelliklerinin tespit edilebilmesi açısından son derece önemlidir [4-6]

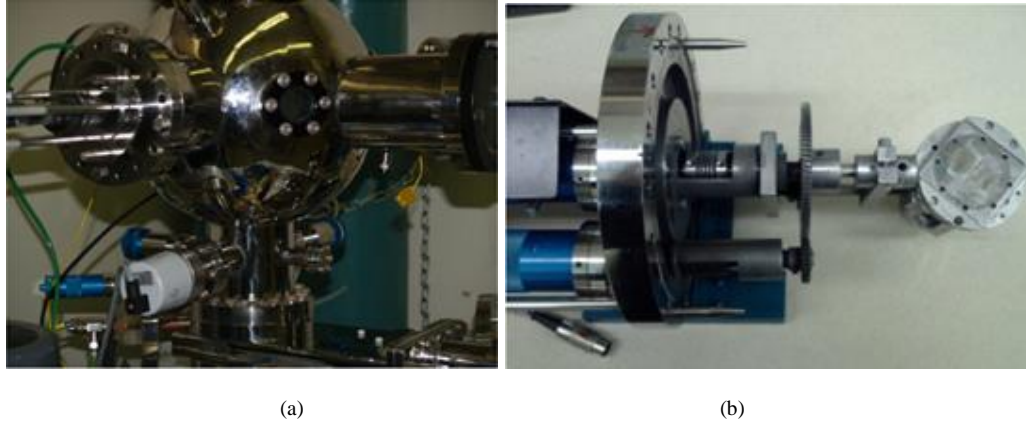
X-Ray kırınımı (XRD), kristalin atomik ve moleküler yapısını ve kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi edinmek için kullanılan karakterizasyon yöntemlerinden birisidir. Bu teknik sadece ince filmlerde değil, toz ve geniş ölçekli numuneler içinde kullanılan bir yöntemdir. Teknik esas itibari ile numune üzerine gönderilen X ışını demetinin, numunenin atomik yapısına bağlı olarak farklı açılarda saçılması ve bu kırılmanın gözlenmesi temeline dayanmaktadır. X ışınımı tüpünden gönderilen ışınlar detektör tarafından tespit edilir ve ışınların kırınım deseni oluşturulur. Literatürde, NiTi ince filmlerin yapısal karakterizasyonu bu alaşımı kaplayan araştırmacılar tarafından yaygın olarak incelenmiştir. Fu vd. [7], çalışmalarında farklı depolama koşullarında üretilmiş filmlere X ışınlarının gönderiliş açısını değiştirerek oda sıcaklığında atomik yapıları incelemiştir. Başka bir çalışmada ise ikili depolama tekniği ile depolanan farklı kalınlıklardaki filmler XRD ile analiz edilmiş ve oda sıcaklığında yapılan analizlerde 36° ve 42° aralığında martensit pikleri tespit edilmiştir [8]. Bir diğer çalışmada, farklı sıcaklıklarda tavlama titanyumca zengin NiTi ince filmler oda sıcaklığında X-ışınımı ile karakterize edilmiş, oda sıcaklığında yapılan analizlerde numunelerden birinin austenit diğerinin ise martensit olduğu gözlenmiştir [9]. Amorf yapının aksine depolama sonrası kristal yapının son derece önemli olduğu bu alaşımlarda farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tavlama işleminin etkileri de araştırmacılar tarafından XRD ile incelenmiş, tabakalı olarak depolanan ince filmlerde tavlama işlemi etkisi kristal yapısını XRD ile incelenerek incelenmiştir [10, 11]. Sanjabi vd. [12] ise NiTi ince film depolanması esnasında farklı depolama basınçlarında numuneler üretilmiş ve bu numunelerin tavlama öncesi ve sonrası kristal yapılarını XRD ile incelemiştir. Çalışmada tavlama öncesi filmlerin kristal yapılarının amorf olduğu görülürken, tavlama sonrası oda sıcaklığında yapılan analizlerde 42° ve 62° aralığında pikleri tespit edilmiştir. Submikrometre kalınlıklardaki NiTi ince filmler üzerine yürütülen çalışma da ise, bu dar kalınlık aralığındaki kristal yapı aynı yöntem ile incelenmiş, artık gerilme ve kristal yapı arasındaki ilişki gözlenmiştir. XRD'de tespit edilen fazların, gerilme diyagramında gözlenen faz değişimiyle olan örtüşmesi, çalışma da rapor edilmiştir [13]. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen bu testler sonucunda elde edilen kırınım profillerine göre depolanan NiTi akıllı alaşımlarının austenit-martensit fazlarından hangisinde olduğu ya da kristal yapısının nasıl olduğu tespit edilebilmiştir. Oda sıcaklığı haricinde X ışınımı testi Makino [14] tarafından mikro aktüatörlerin üretilmesinde kullanılan NiTi filmler için kullanılmış ve çalışmalarında, oda sıcaklığı haricinde 100°C'de testler gerçekleştirmişlerdir. Bu sayede sadece martensit değil austenit fazına dair yapıyı da inceleme fırsatı bulmuşlardır. Çalışmalarında depolanan Nikelce zengin ince filmin oda sıcaklığında martensit fazında iken yüksek sıcaklıkta austenit fazında olduğunu analizde elde edilen pikler yardımıyla tespit etmişlerdir. Daha geniş sıcaklık aralıklarında yapılan XRD analizlerinde ise ağırlıklı olarak bir fazdan diğer faza dönüşüm incelenmiştir. Bu kapsamda ilk rapor edilen çalışmalarda [7], mikro kısaç olarak kullanılan bir MEMS cihazının analizini yapılırken, termal çevrimle faz dönüşüm sıcaklıklarındaki değişimi inceleyen çalışmada [15], bu çevrimlerden bir bölümdeki ısıtma süreci kristalografik olarak not edilmiştir. Koker vd. [12] çalışmalarında, ince filmi kademeli olarak yükseltilmiş analiz sıcaklıklarında incelemiş ve yapısal dönüşümü ısıtma sürecinde rapor etmişlerdir. Oda sıcaklığının dışında farklı sıcaklıklarda kendinden ısıtma ve soğutma platformu olan XRD cihazları ile yapılan az sayıda çalışma literatürde raporlanmış olmakla birlikte, faz dönüşümünü de kapsayacak tam bir ısıtma soğutma çevrimli kristalografik bir analiz bilginiz ölçüsünde literatürde yer almamaktadır.

Bu çalışmada iki farklı numune (biri oda sıcaklığında austenit açısından zengin, diğeri oda sıcaklığında martensit açısından zengin), -125°C ve 125°C sıcaklıkları arasında faz dönüşümlerinin tespiti amacıyla kademeli olarak ısıtılarak ve soğutulularak test edilmiş ve kristal yapılarındaki değişim incelenmiştir. Daha önce konu üzerinde yapılan çalışmalardan farklı olarak, XRD analizinden sadece belli bir durum ya da sıcaklıktaki yapının

incelenmesi amacıyla değil, aynı zamanda faz dönüşümünün gerçekleştiği dönüm sıcaklıklarının tespiti amacıyla da yararlanılmıştır. Bunun neticesinde de faz dönüşüm sıcaklıkları (austenit başlangıç ve bitiş, martensit başlangıç ve bitiş) kristal yapısındaki değişime bağlı olarak tespit edilmiş ve çalışmada rapor edilmiştir. Bunlara ilave olarak direk karşılaştırma yöntemi ile XRD analizi ile elde edilen 2θ piklerinin altında kalan alanlarının karşılaştırılması sonucunda da martensit hacimsel oranının sıcaklığa bağlı değişimi incelenerek, her iki numenin faz dönüşümü detaylı olarak profillenmiştir. Bu çalışmanın amacı, depolanan numunelerin yalnızca kristalografik yapı faz dönüşüm sıcaklıklarını tespit etmek değil, ilave olarak, akıllı alaşımların üretiminde ve sahip oldukları termoelastik özelliklerin değişiminde önemli bir yere sahip olan atomik yüzdelerin sıcaklıklara ve faz oranına etkisini de gözlemleyebilmektir.

## II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmada kullanılan numuneler, ultra yüksek vakumlu DC magnetron saçtırma tekniği ile 200 nm Nitrit kaplanmış silikon alt taşlar üzerinde ikili depolama ile üretilmişlerdir. Kullanılan depolama sistemi örneği Şekil 1 ile gösterilmiştir. Depolama atmosferi olarak Argon gazı kullanılmış ve depolama öncesi vakum için  $4 \times 10^{-6}$  Torr basınca kadar inilmiştir (Tablo 1). Depolama esnasında ise Argon gazı ilavesi ile oluşturulan atmosferin, depolama basıncı 2.4 mTorr olarak tercih edilmiştir. Depolama için NiTi ve Ti hedeflerinden sırasıyla 300 W ve 125 W olmak üzere aynı anda saçtırma yapılmıştır. Depolama sonunda 1 µm mertebesi kalınlığındaki amorf NiTi ince filmler elde edilmiş ve bu amorf filmler kristalleşme için 450°C’de 30 dakika tavlannmıştır.



Şekil 1. (a) Saçtırma depolama sistemi ve (b) altlık tutucusu

Tablo 1. İnce film depolama parametreleri

<b>SAÇTIRMA</b>		
Hedef	Ti	NiTi
Hedef Kompozisyon (%)	99.97	50/50
Güç (W)	125	300
Basınç (mbar)	$4 \times 10^{-6}$ Torr	
Argon basıncı (mbar)	2.4 mTorr	
<b>TAVLAMA</b>		
Tavlama sıcaklığı (°C)	450	
Süre (h)	0,5	
Atmosfer	Argon	
Basınç	$< 5.0 \times 10^{-5}$ mbar	
Soğutma	Depolama	

Çalışmada belirlenen sıcaklık aralığında gerçekleştirilen X-Ray Kırınım analizi ile sadece yapısal dönüşüm ve buna bağlı faz dönüşümünün eşik sıcaklıkları tespit edilmekle kalmamış, bu analiz esnasında toplanan verilerden, akıllı alaşımların diğer bir önemli parametresi olan hacim oran değişiminin belirlenmesinde de yararlanılmıştır. III-B bölümünde sonuçları detaylı olarak paylaşılan bu analizde direkt karşılaştırma

yönteminden yararlanılmıştır [16]. Kırınım yoğunluklarının oranlanmasına bağlı olarak yapılan kıyaslamada  $R$  faktörü ve hacim konsantrasyon  $c$  parametrelerine bağlı olan eşitlikler aşağıda sunulmuştur.

$$\frac{I_A}{I_M} = \frac{R_A c_A}{R_M c_M}$$

A alt indisi, 'Austenit' fazını temsil ederken  $M$  alt indisi 'Martensit' fazını göstermektedirler.

$$R = \left(\frac{1}{v^2}\right) |F^2| p L_p e^{-2M}$$

Burada,

$I$  : Kırınım yoğunluğu

$v$  : Birim hücrenin hacmi,

$F$  : Yapısal faktör

$p$  : Çarpım faktörü

$L_p$  : Lorentz faktörü  $\left(\frac{1+\cos^2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\right)$

$e^{-2M}$  : Sıcaklık faktörü

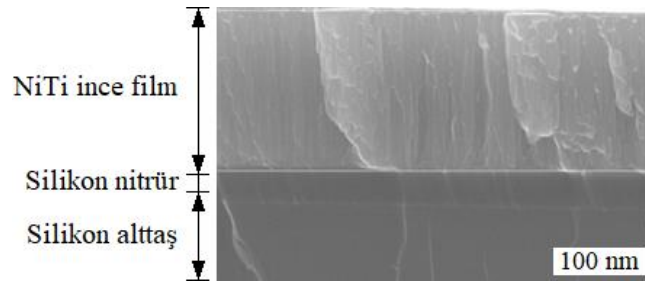
Faz yoğunluklarının toplamı '1' olacağından, ilgili bölümde gösterilen grafiklerde bu iki yoğunluk arası değişim '0' ve '1' arasında gerçekleşmektedir.

$$c_A + c_M = 1$$

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### A. Malzemelerin Mikro-yapısal Özellikleri

Elde edilen ince filmlerin kesitleri ve bileşim oranları sırasıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı Spektroskopla (EDS) incelenmiştir. Kesit incelemesi sonucunda ince filmin kalınlığı Silikon Nitrür kaplama da dâhil olmak üzere tespit edilmiş ve Şekil 2 ve Şekil 3'te gösterilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda Numune-1 ve Numune-2'nin kalınlıkları sırasıyla 0.909  $\mu\text{m}$  ve 0.891  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüş, bunların yanında Silikon Nitrür tabakalarının kalınlıkları 0.2  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Numunelerin bileşimleri ise EDS ile incelenmiş ve 200 s sayım gibi makul bir ölçüm istatistiği ile tespit edilmiştir. Tablo 2 ve Tablo 3'te özetlendiği gibi, NiTi ince film numunelerinin bileşenleri sırasıyla, Ti: 51.02 at%, Ni: 48.98 at% ve Ti: 51.28 at%, Ni: 48.72 at% olarak bulunmuştur.

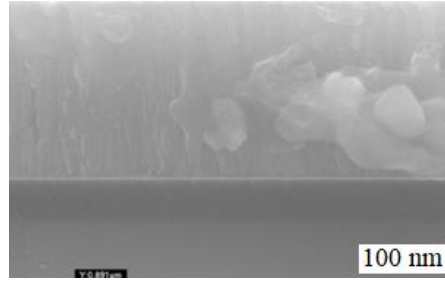


Şekil 2. Oda sıcaklığında Numune-1'in kesit görüntüsü

Tablo 2. Numune-1'in oda sıcaklığında EDAX analiz sonucu

Element	C	N	O	Al	Si	Ti	Ni
At %	8.11	0.95	4.73	1.9	1.07	42.46	40.77

Atomik Yüzde: Ti %51.02, Ni %48.98



Şekil 3. Oda sıcaklığında Numune-2'nin kesit görüntüsü

Tablo 3. Numune-2'nin oda sıcaklığında EDAX analiz sonucu

Element	C	N	O	Al	Si	Ti	Ni
At %	13.5	0.78	4.11	0.63	0.34	41.35	39.29

Atomik Yüzde: Ti %51.28, Ni %48.72

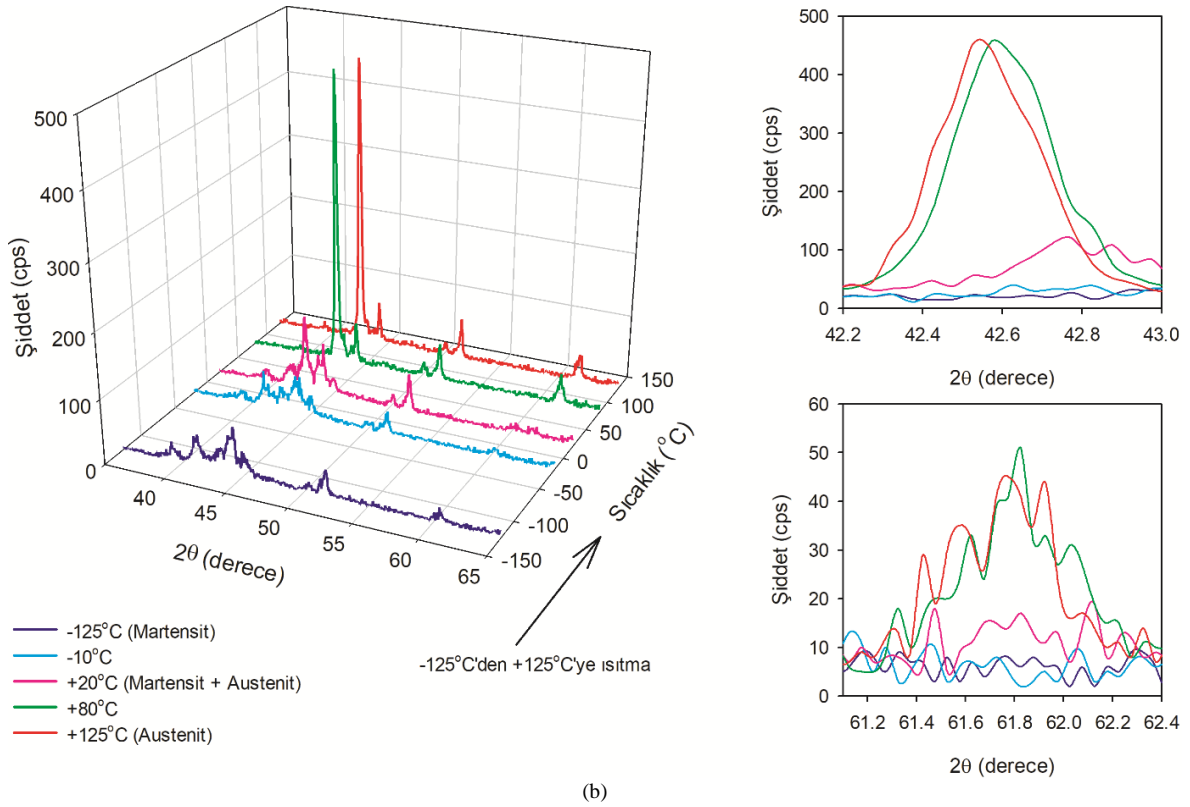
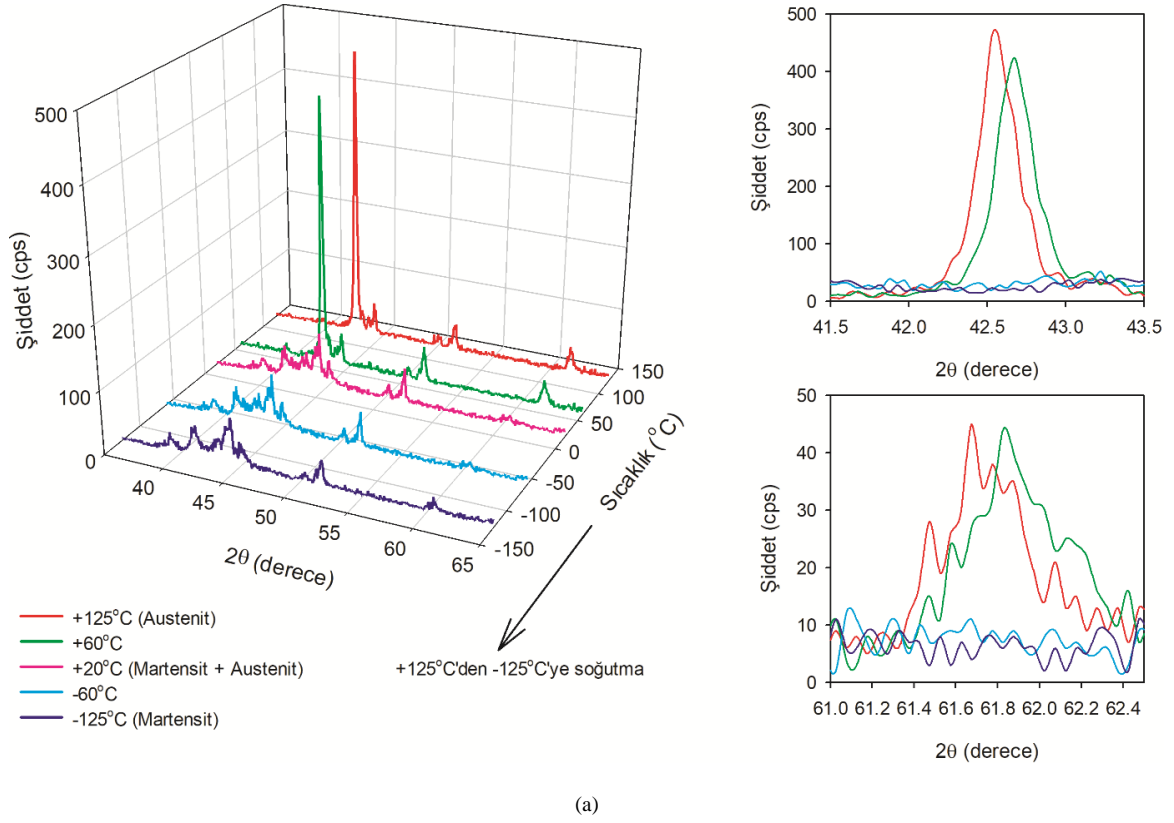
Kristal yapısını ve faz dönüşümünü tespit edebilmek için farklı sıcaklıklarda bir dizi X Işını Kırınım testi yapılmıştır. Bunlar Philips PW1830 Multi-Purpose Diffractometer (Panalytical, Almelo, The Netherlands) Test cihazı ile Bragg-Bretano geometrisinde  $0.5^\circ$ 'lik diverjansla ve kırınım açıklığı ve  $0.2 \text{ mm}$ 'lik ışınım toplama açıklığından  $0.025^\circ/\text{sec}$  tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Veri toplama esnasında, arka plan gürültüleri ışın kırınım monokromatörü ile azaltılmıştır. Anton-Parr TTK-450 sıcak/soğuk tablası (Anton Parr GmbH, Graz, Austria) kullanılarak, numuneler  $-125 \pm 2.5^\circ\text{C}$  ve  $125 \pm 2.5^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında test ünitesinde analiz edilmiştir. Numuneler sıcak tabla üzerine jelatinimsi grafit ile sabitlenmiştir. Verilerin toplanması esnasında yükseklik ayarlanması ve pik noktaların sıcaklık ölçümlerine olan bağıllığı dikkate alınmıştır. Bileşimin tespiti esnasında pik noktaların belirlenmesi için arka planda yapılan işlem, pikin düşük açılı tarafından lineer bir ekstrapolasyon kullanılarak ve emme katsayılarının kompozisyon ile lineer olarak değiştiği kabul edilerek tespit edilmiştir.

### B. X Işını Kırınımı Analizi

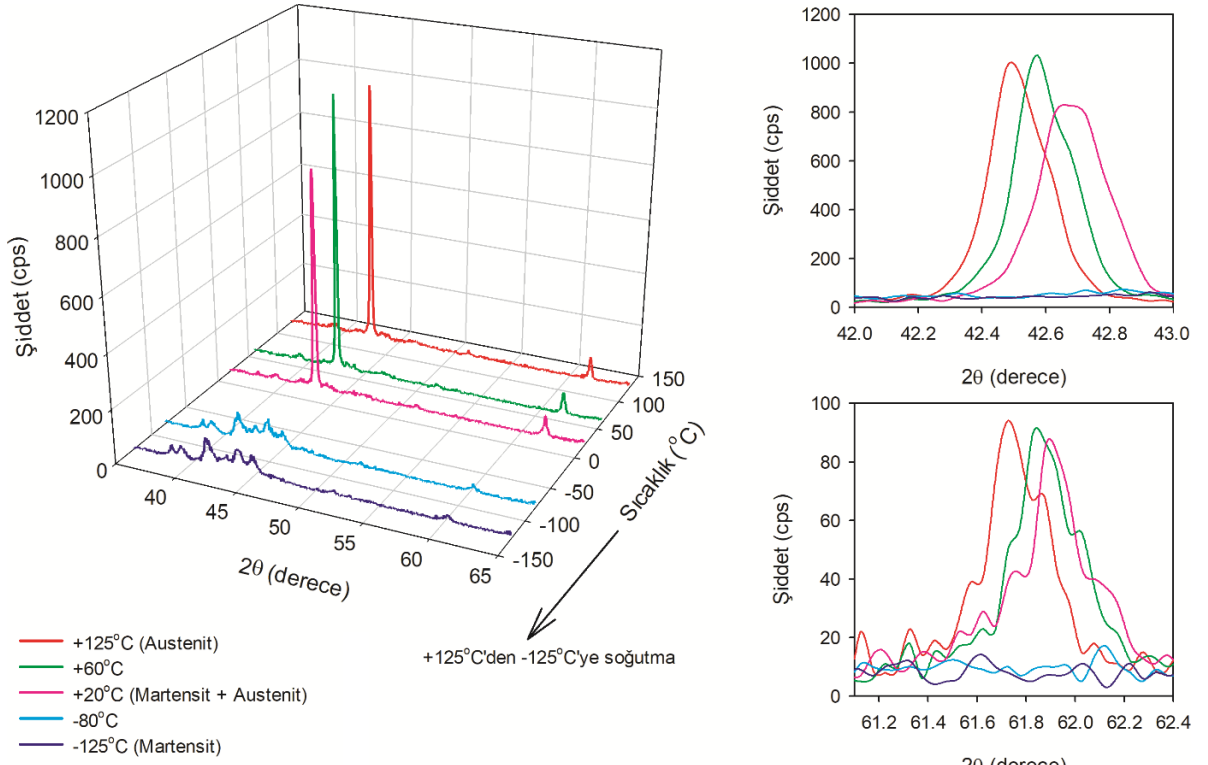
Bu çalışmada faz dönüşümünün tespiti, temel olarak literatürde XRD analizlerinde yer alan akıllı alaşım ince filmler için rapor edilmiş olan pik açılarının takibinden ve bu verilerin analizinden oluşmaktadır. Çalışmalarda yer alan XRD analizlerinde, belirtilen faz açıları martensit için  $39.1^\circ$ ,  $41.3^\circ$ ,  $44.05^\circ$  ve  $60.2^\circ$  iken austenit faz için,  $42.7^\circ$  ve  $60^\circ$ 'lerdir [12]. Çalışma kapsamında dönüşüm sıcaklıklarının tespiti, bu açıların hassas biçimde incelenmesi ile belirlenmiştir. İlk olarak, ortam sıcaklığında austenit oranı fazla olan numune  $125^\circ\text{C}$  sıcaklıktan başlayarak kademeli olarak soğutulmuş ve belirtilen açılar incelenmeye alınmıştır (Şekil 4.a). Belirtilen başlangıç sıcaklığında austenit faza ait  $42.7^\circ$  ve  $62^\circ$  de pikler grafikte açıkça görülmektedir. Bu bağlamda soğutma süreci ile birlikte öncelikle belirtilen noktadaki piklerin şiddeti azalmaya akabinde martensit fazına ait pikler belirginleşmeye başlamıştır. Bu faza ait ilk veriler,  $60^\circ\text{C}$  sıcaklıkta görülmüştür. Bu sıcaklıkta  $39.1^\circ$  de martensit fazına ait pik ortaya çıkmış ve bu sıcaklık martensit başlangıç sıcaklığı olarak not edilmiştir ( $M_s=60^\circ\text{C}$ ). Soğutmanın devamında ortam sıcaklığına gelindiğinde bu pik daha belirgin olmakla beraber diğer açılardaki pikler ( $41.3^\circ$  ve  $44.05^\circ$ ) taramada hem görünmeye hem de belirginleşmeye başlamaktadır. Bu esnada austenit fazına ait pikler belirgin şekilde sönümlenmekte ve soğutma işleminin devamında ya da diğer bir ifade ile düşük sıcaklıklarda tamamen kaybolmaktadır. Bu trendin sonunda  $-60^\circ\text{C}$ 'de austenit fazı piklerinin ( $42.7^\circ$  ve  $62^\circ$ ) tamamen yok olduğu martensit fazına ait son pik açısının da ( $60.2^\circ$ ) belirginleştiği sıcaklık olarak tespit edilmiş ve numunenin martensit bitiş sıcaklığı ( $M_f=-60^\circ\text{C}$ ) olarak kaydedilmiştir. Benzer bir analiz Şekil 4.b'de austenit fazının dönüşümünü incelemek üzere gerçekleştirilmiştir. Bu sefer,  $-125^\circ\text{C}$  den başlayarak ısıtılan 1 numaralı numunenin sıcaklığa bağlı dönüşümü detaylı olarak XRD yardımıyla gözlenmiştir. Grafikte de görüldüğü üzere ısıtma esnasında martensit fazına ait pikler ( $39.1^\circ$ ,  $41.3^\circ$ ,  $44.05^\circ$  ve  $60.2^\circ$ ) artan sıcaklıkla birlikte sönümlenmeye başlamaktadır. Soğutma işleminde en son ortaya çıkan  $60.2^\circ$ 'deki pik,  $-10^\circ\text{C}$  ye gelindiğinde ilk kaybolan pik olarak tespit ediliyor, yine bu sıcaklıkta  $42.7^\circ$  de austenit fazına ait pikin ortaya çıkışı da bu fazın başlangıç sıcaklığı olarak kaydedilmiştir ( $A_s=-10^\circ\text{C}$ ). Isıtma işleminin devamı ile birlikte, martensit fazına ait kalan pikler de ( $39.1^\circ$ ,  $41.3^\circ$  ve  $44.05^\circ$ ) sönümlenirken, sıcaklığın  $80^\circ\text{C}$  olduğu testte, bu piklerin tümünün kaybolduğu ve analizde sadece austenit faz piklerinin olduğu tespit edilmiştir. Yine bu faza ait olan  $62^\circ$ 'deki pik de bu sıcaklıktaki testte ortaya çıkmış ve bu nedenlerle, test sıcaklığı 1. numunenin austenit bitiş sıcaklığı olarak kaydedilmiştir ( $A_f=80^\circ\text{C}$ ).

Çalışmada incelenen 2. numune de  $-125^{\circ}\text{C}$  ve  $125^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkları arasında ısıtma-soğutma çevriminde XRD analizi ile kristalografik olarak incelenmiştir (Şekil 5). Numune ilk olarak  $125^{\circ}\text{C}$  sıcaklığa kadar ısıtılmış ve kademeli olarak soğutulmuş olarak faz dönüşümü kaydedilmiştir (Şekil 5a). Tamamen austenit fazındaki numunede test sıcaklığının düşürülmesi ile birlikte martensit fazı oluşumu gözlenmeye başlanmıştır. Bir önceki numuneye kıyasla daha geç gözlenmeye başlayan bu dönüşüm, oda sıcaklığında ( $20^{\circ}\text{C}$ ) ilk faz piklerini ortaya çıkarmıştır. Martensit fazı piklerinden  $39.1^{\circ}$ 'nin gözlemlendiği bu sıcaklık martensit başlangıç sıcaklığı ( $M_s=20^{\circ}\text{C}$ ) olarak tespit edilmiştir. Soğutma işleminin devamında martensit fazına ait pikler, daha düşük test sıcaklıklarında belirginleşmeye başlarken, tersi yönde, austenit fazına ait pikler özellikle de  $42.7^{\circ}$ 'deki pik sıcaklık düşüşü ile birlikte önce şiddetini yitirmekte sonra da tamamen kaybolmaktadır. Martensit fazına ait tüm piklerin görüldüğü ve bunun yanında austenit fazı piklerinin tamamen ortadan kalktığı sıcaklık  $-80^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıkta martensit bitiş sıcaklığı ( $M_f = -80^{\circ}\text{C}$ ) olarak kaydedilmiştir. Daha da düşen test sıcaklıklarında bu faza ait piklerin şiddeti artmış ve  $-125^{\circ}\text{C}$ 'de soğutmaya ait olan test sonlandırılmıştır.  $-125^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşıldıktan sonra diğer faz dönüşümüne ait sıcaklıklar ve kristal yapı dönüşümü test sıcaklığının kademeli olarak yükseltilmesi ile analiz edilmiştir (Şekil 5b). Artan XRD test sıcaklığı ile birlikte martensit faz piklerinin önce şiddeti azalmış sonrasında ise yavaş yavaş sönümlenmeye başlamışlardır. Artan sıcaklıklarda yapılan testlerde austenit fazına ait ilk pik  $-30^{\circ}\text{C}$ 'de  $42.7^{\circ}$ 'lik açıda gözlenmiştir ki bu sıcaklık austenit başlangıç sıcaklığı ( $A_s = -30^{\circ}\text{C}$ ) olarak kaydedilmiştir. Sıcaklığın yükselmesi ile birlikte bu açıdaki pikin şiddeti artmaya devam ederken martensit fazının göstergesi durumundaki piklerin şiddetinde azalma hatta sönümlenme gözlenmeye başlanmıştır. Bu dönüşüm  $40^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki testlerde tamamlanmış ve bu sıcaklıkta yapılan testlerde tüm martensit faz pikleri ( $39.1^{\circ}$ ,  $41.3^{\circ}$ ,  $44.05^{\circ}$  ve  $60.2^{\circ}$ ) kaybolurken, austenit fazına ait  $62^{\circ}$ 'deki pik de belirginleşmiştir. Bu nedenle, bu sıcaklık bu numune için austenit bitiş sıcaklığı ( $A_f = 40^{\circ}\text{C}$ ) olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda yapılan XRD testlerinde belirtilen piklerin şiddetleri artarken austenit fazı daha belirgin hale gelmiş ve test  $125^{\circ}\text{C}$  sıcaklığa ulaşılması ile sonlandırılmıştır.

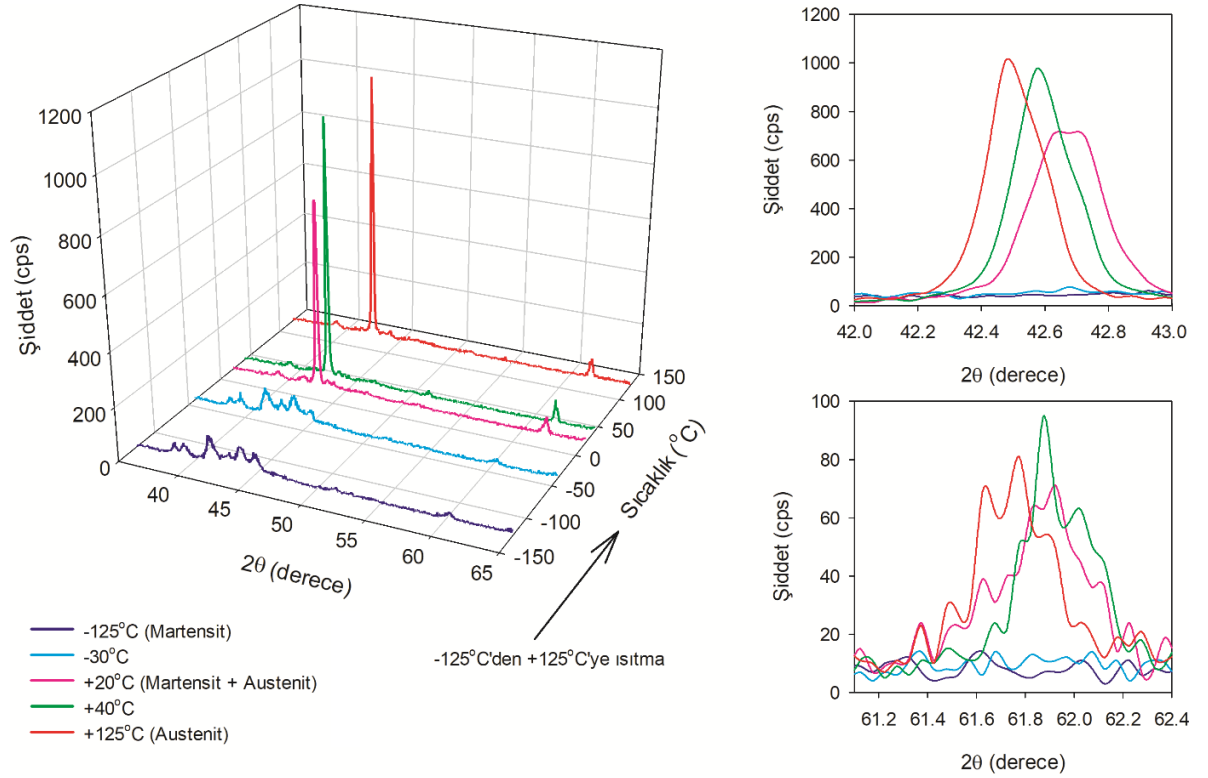




Şekil 4. Numune-1 için ışın şiddet profili (a) soğutma ve (b) ısıtma



(a)

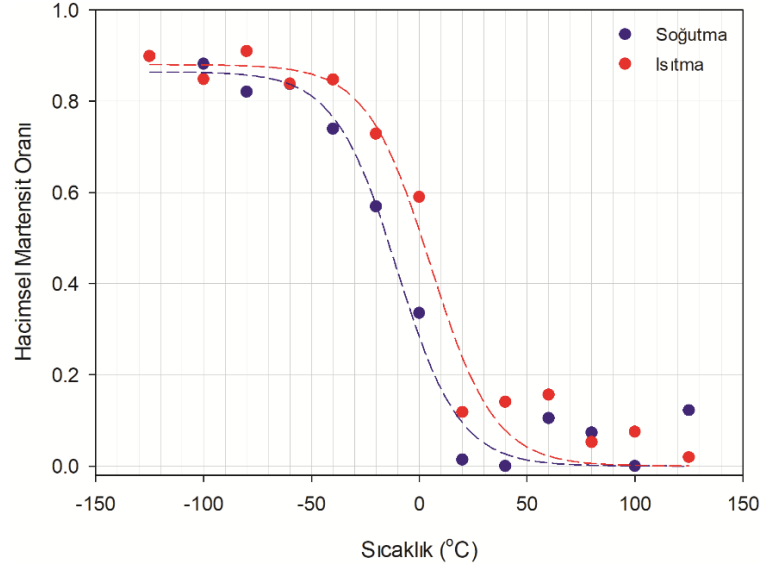


(b)

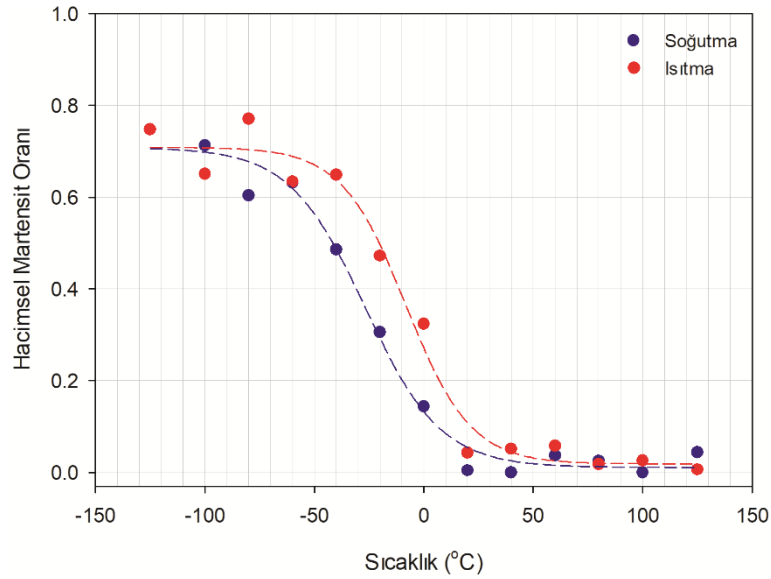
Şekil 5. Numune-2 için ışın şiddet profili (a) soğutma ve (b) ısıtma



Kendinden ısıtma ve soğutma platformu olan XRD ile yapılan testler neticesinde numunelerin austenit ve martensit faz dönüşüm sıcaklıkları tespit edilmiştir. Bunun yanında XRD analizlerinden elde edilen veriler ışığında, numunelerin martensit hacim oranları da tespit edilebilmiştir. Şekil 6 ve Şekil 7’de, numunelerin martensit hacim oranının değişimi sıcaklığa bağlı olarak gösterilmektedir. Bu karşılaştırma ya da oranlama yapılırken, literatürde sıklıkla faydalanılan üç yöntemden birisi olan ve saf örneğe ihtiyaç duymayan ‘direkt karşılaştırma yöntemi’ uygulanmış ve her iki fazın birer açısındaki pik verileri dikkate alınarak (incelenen numunelerde farklı fazlara ait iki ayrı pik şiddetindeki değişim) analiz gerçekleştirilmiştir [16].



Şekil 6. Numune-1 için martensit hacim oranı değişimi



Şekil 7. Numune-2 için martensit hacim oranı değişimi

Yapılan analizler, aynı koşullarda aynı cihazla ve aynı gürültü düzeyinde incelendiğinden, düz zeminde bulunan 60° ve 62° deki pikler (iki ayrı faza ait iki ayrı pik) doğrudan karşılaştırma metoduna en uygun şiddet değerlerine sahiptirler. Testlerin gerçekleştirildiği sıcaklıkların bütününde bu piklerin değişimi takip edilerek hacimsel faz oranı çıkarılmış ve beklenen değişime yakın değişim eğrilerinin elde edildiği tespit edilmiştir. Analizler sonucunda martensit değişimini gözlemlemek esas olduğundan, diyagramlarda martensit oranı 1, austenit oranı 0 olarak gösterilmiştir. Her iki numunede de ısıtma-soğutma çevrimlerinin, ısıtma ayağında sıcaklık arttıkça martensit oranının azalarak 0’a yaklaştığını gözlenirken, soğutma ayağında sıcaklığın düşüktüğü bu oranın

1'e yaklaştığı gözlenmiştir. Sigmoid olarak gözlenen ve çizilen değişimi (Şekil 6 ve Şekil 7), ısıtma ve soğutma çevriminin bütünü dikkate alınarak aktarılmış ve her iki durumdaki faz dönüşümleri de üzerine işaretlenmiştir.

#### IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, iki NiTi ince film örneğinin (biris oda sıcaklığında austenit oranı yüksek diğerinin ise martensit oranı yüksek) faz dönüşümünün kristalografileri temel alınarak sıcaklığa bağlı analizleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için kendinden ısıtma ve soğutma ünitesine sahip olan bir XRD test cihazı kullanılmış ve sonuçlar raporlanmıştır. Numuneler, XRD ünitesinde, -125°C ve 125°C sıcaklıkları arasında incelenmiş, bu aralıktaki dönüşümler dikkatle gözlenerek (fazlara ait olan pik açılardaki değişim incelenmek suretiyle) faz başlangıç ve bitiş sıcakları belirlenmiştir. Buna göre incelenen ilk numunenin faz dönüşüm sıcaklıkları:  $A_s = -10^\circ\text{C}$ ,  $A_f = 80^\circ\text{C}$ ,  $M_s = 60^\circ\text{C}$ ,  $M_f = -60^\circ\text{C}$ . Öte yandan, ikinci numunenin faz dönüşüm sıcaklıkları:  $A_s = -30^\circ\text{C}$ ,  $A_f = 40^\circ\text{C}$ ,  $M_s = 20^\circ\text{C}$ ,  $M_f = -80^\circ\text{C}$  olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan ince film numunelerin atomik yüzdeleri sırasıyla, 1. Numune: Ti: 51.02 at%, Ni: 48.98 at% ve 2. Numune: Ti: 51.28 at%, Ni: 48.72 at% olarak tespit edilmiştir. İncelenen numunelerdeki, Nikel ve Titanyumun atomik yüzdeleri arasındaki değişim, %2 bile olmamasına rağmen bu ufak mertebedeki değişimin filmlerin faz dönüşümünü ve bunun için gerekli sıcaklıkları ne kadar etkilediği yapılan analizlerde kristalografik olarak belirlenebilmiştir. İncelenen numunelerden titanyumca zengin olan numunenin, düşük sıcaklık fazı martensite geçişi 40°C daha düşük sıcaklıkta gerçekleşebilirken, yine aynı fazın kristal yapısının tamamlanması diğer numuneye göre 20 °C daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Benzer biçimde nikelce zengin numunenin yüksek sıcaklık fazına geçişi de diğer numuneye göre yaklaşık 20 °C daha yüksek bir sıcaklıkta başlarken, austenit fazın tamamlanması da 40°C daha yüksek bir sıcaklıkta olabilmektedir. İlave olarak faz oranının ölçümü martensit hacim oranı yardımı ile de incelenmiştir. Her iki numunede de sigmoid bir dönüşüm gösteren bu oran esas ölçümlenmek istenen martensit hacmi 1 ile austenit hacim 0 arasında sıcaklık değişimine bağlı olarak çizilmiştir. Her iki numune içinde martensit oranı ısıtma soğutma çevriminin ısıtma tarafında artan sıcaklıkla azalır ve beklendiği gibi 0'a yaklaşırken, soğutma tarafında azalan sıcaklık değerleri ile 1'e doğru yaklaşmaktadır. Çalışma sonunda, tipik olarak belirli sıcaklıklardaki kristalografik yapının tespitinde yararlanılan bir karakterizasyon yöntemi, mevcut çalışmalardan daha farklı olarak, yalnızca malzemenin atomik diziliminin tespitinde değil aynı zamanda bu dizilimin hangi sıcaklıklarda nasıl değiştiğini detaylı olarak inceleme ve tespit edebilme olanağı sunmuştur.

#### KAYNAKLAR

- [1] Miyazaki, S. & A. Ishida. (1999). Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films. *Materials Science and Engineering: A*, 273-275, 106-133.
- [2] Fu, Y., H. Du, W. Huang, S. Zhang & M. Hu. (2004). TiNi-based thin films in MEMS applications: a review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 112(2-3), 395-408.
- [3] Kahn, H., M.A. Huff & A.H. Heuer. (1998). The TiNi shape-memory alloy and its applications for MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 8(3), 213-221.
- [4] Çakmak, Ö. & M. Kaya. (2017). Akıllı Malzeme Şekil Hafızalı Alaşımların Termodinamiği. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(2), 541-555.
- [5] Kaya, M. (2008). *Toz metalurjisi ile üretilen NiTi şekil hatırlamalı alaşımların metalurjik ve mekanik karakteristiklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [6] Kaya, M., Ö. Çakmak, T.Y. Saygılı & K.C. Atlı. (2016). Şekil hafızalı alaşımlarda martensitik faz dönüşümü ve şekil hafıza mekanizması. *Selçuk Teknik Dergisi*, 15(3).
- [7] Fu, Y., W. Huang, H. Du, X. Huang, J. Tan & X. Gao. (2001). Characterization of TiNi shape-memory alloy thin films for MEMS applications. *Surface and Coatings Technology*, 145(1-3), 107-112.
- [8] Shih, C.L., B.K. Lai, H. Kahn, S.M. Phillips & A.H. Heuer. (2001). A robust co-sputtering fabrication procedure for TiNi shape memory alloys for MEMS. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 10(1), 69-79.
- [9] Liu, Y.S., D. Xu, B.H. Jiang, Z.Y. Yuan & P.V. Houtte. (2005). The effect of crystallizing procedure on microstructure and characteristics of sputter-deposited TiNi shape memory thin films. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(3), 575-579.

- [10] Mohri, M., M. Nili-Ahmadabadi & V.S.K. Chakravadhanula. (2015). Crystallization study of amorphous sputtered NiTi bi-layer thin film. *Materials Characterization*, 103, 75-80.
- [11] Tillmann, W. & S. Momeni. (2015). In-situ annealing of NiTi thin films at different temperatures. *Sensors and Actuators A: Physical*, 221, 9-14.
- [12] Sanjabi, S., M. Naderi, H.Z. Bidaki & S.K. Sadrnezhaad. (2009). Characterization of Sputtered NiTi Shape Memory Alloy Thin Films. *Scientia Iranica - International Journal of Science and Technology*, 16(3), 248-252.
- [13] Hou, H., R.F. Hamilton & M.W. Horn. (2016). Narrow thermal hysteresis of NiTi shape memory alloy thin films with submicrometer thickness. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 34(5).
- [14] Makino, E., M. Uenoyama & T. Shibata. (1998). Flash evaporation of TiNi shape memory thin film for microactuators. *Sensors and Actuators A: Physical*, 71(3), 187-192.
- [15] Koker, M.K.A., J. Schaab, N. Zotov & E.J. Mittemeijer. (2013). X-ray diffraction study of the reverse martensitic transformation in NiTi shape memory thin films. *Thin Solid Films*, 545, 71-80.
- [16] Cullity, B.D. (1978). *Elements of X-Ray Diffraction, Second ed.* Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, MA, 102.