

Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşımların Süperelastik Davranışına Isıl İşlemin Etkisi

Savaş DİLİBAL*

İstanbul Gedik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği Bölümü, 34876, Kartal, İstanbul

(Geliş/Received : 18.10.2016 ; Kabul/Accepted : 27.03.2017)

ÖZ

Şekil bellekli alaşımlar (ŞBA), mikroyapıda östenit ve martenzit fazlar arasında tersinir termoelastik faz dönüşümü ile makroyapıda şekil belleği ve süperelastik davranış gösterebilen intermetalik malzemelerdir. Nikel-titanyum (NiTi) ŞBA'lar süperelastik özelliği sebebiyle başta biyomedikal uygulamalar olmak üzere birçok alanda hızla yaygınlaşmaktadır. Bu çalışmada, atomik olarak % 50.8 nikel içeren NiTi numunelere uygulanan ısıl işlemin, alaşımın faz dönüşüm sıcaklığı ve süperelastik davranışına etkisi incelenmiştir. Yapılan diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri ve çekme testlerinde elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çözeltiye alma ve yaşlandırma ısıl işlemlerinin, NiTi numunelerin süperelastik davranış gösterme karakteristiğini artırdığı deneysel sonuçlarla gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Şekil bellekli alaşımlar, nikel-titanyum, süperelastik davranış.

The Effect of Heat Treatment on the Superelastic Behaviour of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys

ABSTRACT

Shape memory alloys (SMAs) which are the intermetallic materials, exhibit shape memory effect and superelastic behaviour in the macro-structure through the reversible thermoelastic phase transformation between austenite and martensite phases in the microstructure. Nickel-titanium (NiTi) SMAs became widespread in several applications, especially in the biomedical field due to their superelastic behavior. In this study, the effect of heat treatment on the SMA's phase transformation temperature is experimentally investigated using the Ti-50.8 at.% Ni samples. The experimental results which are received from the differential scanning calorimetry (DSC) analyses and tensile test are compared. The effect of solutionizing and aging treatments on the superelastic behaviour is investigated.

Keywords: Shape memory alloys, nickel-titanium, superelastic behaviour.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Çevreden gelen sıcaklık, gerilme, ışık veya elektrik akımı gibi etkilere yüksek tepkisel davranış gösteren malzemeler akıllı malzemeler olarak adlandırılmaktadır [1]. Piezoelektrik malzemeler, şekil bellekli polimerler ve şekil bellekli alaşımlar (ŞBA) akıllı malzemeler içerisinde yaygın kullanım alanı bulan malzemelerdir. Akıllı malzemeler fonksiyonel özellikleri sayesinde bugüne kadar mekatronik sistemlerden elektromekanik sistemlere kadar birçok mühendislik alanında potansiyel kullanım uygulaması bulmuştur [2-5].

Akıllı malzemeler içerisinde yer alan ŞBA'lar, şekil bellek etkisi ve süperelastik davranış gösteren intermetalik alaşımlardır. ŞBA'ları diğer alaşımlardan farklı kılan bu iki temel özellik, alaşımların mikroyapılarında düşük sıcaklık fazı (martenzit) ile yüksek sıcaklık fazı (östenit, ana faz) arasında tersinir termoelastik faz dönüşümü ile elde edilir [6].

Martenzitik faz dönüşümü birçok Fe-C alaşımında kritik soğutma hızı parametresine bağlı zaman-sıcaklık-

dönüşüm diyagramları ile kararsız veya yarı kararlı denge dışı reaksiyon ürünü olarak oluşur. Bunun aksine, NiTi, CoNiAl ve ZnCuAl gibi ŞBA'ların belirli kimyasal kompozisyonlarında oluşan martenzitik dönüşüm tersinir bir denge fazı olarak oluşur. Çok düşük soğuma hızlarında bile martenzitik faz dönüşümü sonucu doğal olarak martenzitik mikroyapı oluşur. Oluşan bu martenzit yapıya, termoelastik martenzit yapı denir. Martenzitik faz dönüşümleri difüzyon prosesine gerek kalmaksızın kristalografik yapıda ikizlenme mekanizması ile gerçekleşmektedir. Kristalografik yapıda, östenit faz atomik olarak simetri içeren bir yapıda bulunurken martenzit faz düşük simetri içerir. Bu sayede martenzit varyantlar elde edilerek ikizlenme mekanizmasının oluşumu sağlanır. İkizlenme mekanizması şekil bellekli alaşımlar için şekil bellek etkisi ve süperelastik davranış karakteristiklerinde önemli rol oynar.

ŞBA'larda şekil bellek etkisi, mikro yapı olarak martenzit fazda çekme veya basma gerilmesi ile deformasyona maruz bırakılan alaşımın östenit faz sıcaklığına ısıtılarak başlangıçtaki makro yapısına termoelastik geri dönüşümü ile sağlanır. Şekil 1'de gerilme-birim şekil değiştirme eğrisinde (mavi renk) deformasyona maruz bırakılan alaşımın östenit faz

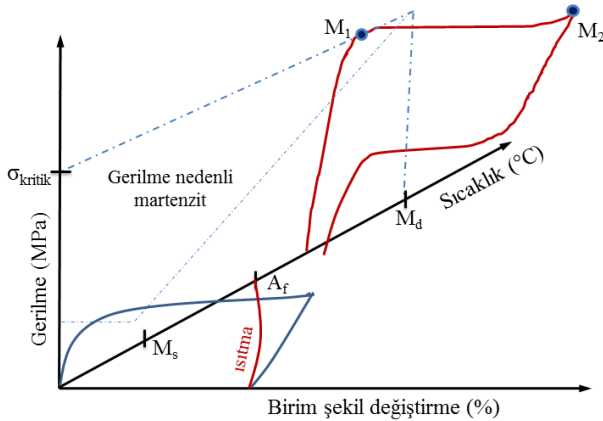
*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta: savaş.dilibal@gedik.edu.tr

Dijital Object Identifier (DOI) :

sıcaklığına ısıtılması ile birlikte, çok düşük artık gerilmelerle tekrar başlangıç şekline geri dönmesi görülmektedir. Şekil bellekli alaşımların bu özelliğe sahip olması birçok mekatronik sistemde geleneksel eyleyici mekanizmaları olarak bilinen hidrolik, pnömatik veya elektrik motor eyleyici sistemlerine kıyasla tercih sebebi olmasını sağlamıştır. ŞBA'larda şekil bellek etkisi ve termomekanik davranışı ile ilgili birçok deneysel çalışma ve uygulama bulunmaktadır [6-7].

ŞBA'larda süperelastik davranış, uygulanan yük altında alaşımın mikroyapıda ikizlenme mekanizması ile elastik şekil değiştirmesi ve yük kaldırıldığında tekrar elastik olarak ilk şekline geri dönmelerini içerir. Süperelastik davranışta faz dönüşümü, gerilmenin neden olduğu martenzitik mikroyapının elde edilmesi ile sağlanır. Şekil 1'de gerilme-birim şekil değiştirme eğrisinde (kırmızı renk) gösterildiği gibi, eğri üzerinde uygulanan gerilmeyle birlikte M_1 noktasından itibaren ilk martenzitik plakalar oluşmaya başlar. M_2 noktasına kadar mikroyapı içerisinde martenzit faz dönüşüm oranı artarak devam eder. M_2 noktasına varıldığında mikroyapı tamamen martenzite dönüşür. Bu noktadan itibaren gerilme artırıldığında, düşük oranda bir elastik deformasyondan sonra martenzit yapıdaki alaşım plastik akma sınırına ulaşır ve numune kopma noktasına kadar plastik deformasyona uğrar. Alaşım üzerindeki yük, M_2 noktası üzerinde daha fazla plastik deformasyona uğramadan kaldırılırsa çok düşük artık gerilmelerle östenit faza geri dönüşüm sağlanır. M_2 noktası ile gerilimin sifira yaklaştığı nokta arasındaki bölgede elastik geri dönüşüm gerçekleşir. Bu ara bölgede gerilme nedenli martenzitik mikroyapı azalarak ana faz olarak bilinen östenitik mikroyapıya geri dönüşür [8].



Şekil 1. Östenitik ve martenzitik fazlarda yapılan çekme testlerinde tipik gerilme-birim şekil değiştirme diyagramları (Typical stress-strain response in austenite and martensite phases for tensile test) [6]

ŞBA'lara östenit fazda iken, Şekil 1'de M_d olarak gösterilen sıcaklık sınırına kadar uygulanan yüklerde, kayma yerine ikizlenme mekanizması ile deformasyon meydana gelir. M_d sıcaklığı üzerinde ŞBA'ya uygulanan gerilmelerde mikroyapıda kayma mekanizması ikizlenmeden daha aktif olduğundan dolayı, östenit fazdaki alaşım martenzit faza dönüşmeden plastik

deformasyona uğrar. Alaşımın tamamen östenit fazda bulunduğu A_f sıcaklığı ile M_d sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkının ($M_d - A_f$) büyük olması alaşımın yüksek sıcaklıklarda bile süperelastik davranış göstermesini sağlamaktadır.

ŞBA'ların yük altında mekanik davranışına etki eden malzeme tabanlı temel parametreler, malzemenin kimyasal kompozisyondaki nikel oranı, uygulanan sıcak-soğuk şekil verme işlemi (haddeleme, tel çekme, dövme vb.) [9], ısıtma işlemleri [10-11] ve matris yapıdaki çökelti oranıdır [12]. Süperelastik özelliğe sahip östenitik NiTi ŞBA teller kullanılarak üretilen biyomedikal uygulamalarda, alaşımın yaklaşık % 8 oranına kadar plastik deformasyona uğramadan birim şekil değiştirebilmesi en önemli etkidir. Bunun yanında alaşımın yüksek korozyon direnci ve biyouyumluluğu alaşımın biyomedikal uygulamalarda kullanımının daha da genişleyeceğini göstermektedir [13]. Literatürde, ŞBA'ların süperelastik özelliğinin biyomedikal uygulamalar yanında pasif ve yarı aktif enerji sönümleyici sistemlerinde [14], uzay/anten sistemlerinde [15], antagonistik robotik eyleyici sistemlerinde [16] kullanılması ile ilgili birçok deneysel çalışma bulunmaktadır.

Başta savunma sanayi ve biyomedikal uygulamalar olmak üzere birçok alanda kullanılan NiTi ŞBA'ların, statik ve dinamik döngüsel yorulma testleri gibi uygulamaya yönelik deneysel çalışmalar öncesinde, mekanik davranışına etki eden parametrelerin ortaya çıkarılması elde edilen sonuçların detaylı olarak karşılaştırılmasını sağlar. Bu nedenle bugüne kadar NiTi alaşımların mekanik davranışına ısıtma işlemi, kompozisyondaki Ni oranı gibi parametrelerin etkisi ile ilgili birçok deneysel çalışma yapılmıştır. Gall ve arkadaşları [17] tarafından yapılan deneysel çalışmalar, uygulanan ısıtma işlemi birlikte matriste nikel yoğunluğunun azaldığı, Ni_4Ti_3 çökeltilerinin geometrik boyutlarının büyüdüğü ile deneysel çalışmalarda tespit edilmiştir. Ayrıca, yapılan araştırmada, yaşlandırma ısıtma işlemi uygulanan NiTi alaşımlarda mikroyapıda Ni_4Ti_3 çökelti büyüklüklerinin artarken, matriste nikelce zengin bölgelerin hacimsel oranlarının azaldığının gözlemlendiği belirtilmiştir. DSC ve SEM sonuçlarında elde edilen çoklu martenzitik dönüşümün, çökeltilerin çevresinde meydana gelen gerilme dağılımından dolayı olduğu değerlendirilmiştir [17].

Bu çalışmada, NiTi ŞBA numunelerin çözeltiye alma ve yaşlandırma ısıtma işlemleri sonucu elde edilen DSC analizleri ve çekme test sonuçları incelenerek, elde edilen süperelastik davranış karakteristiği karşılaştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

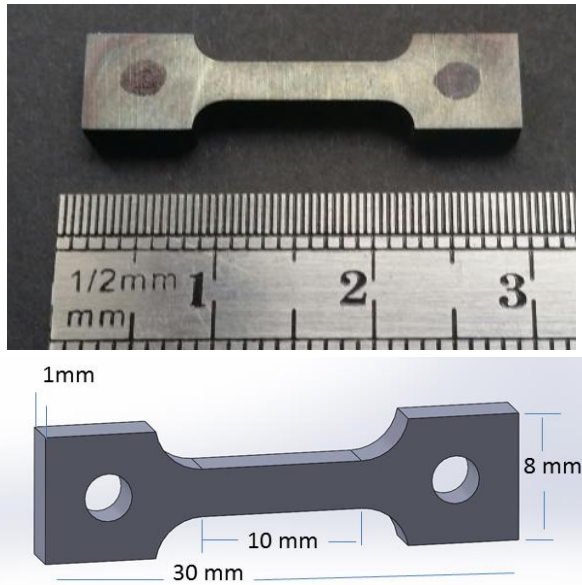
Yapılan deneysel çalışmalarda vakum indüksiyonla döküm sonucu sıcak haddeden geçirilen polikristal $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ (% atomik) numuneler kullanılmıştır. $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ numunelerden biri (A1) haddeleme sonucunda ısıtma işlemine maruz bırakılmadan çekme testine tabi

tutulmuştur. Diğer numune (A2) argon gazı atmosferinde vakum ortamında 1000 °C'de 2 saat çözeltiye alma ısıl işlemi sonrasında 550 °C'de 1 saat tutma ve suda soğutma yaşlandırma ısıl işlemi sonrasında çekme testine maruz bırakılmıştır.

Çekme testi için kemik (dogbone) şeklindeki numunelerin kesimi tel erozyon yöntemiyle yapılmıştır. Çekme testinde kullanılan numunelerin geometrik boyutları Şekil 2'de gösterilmiştir. Numuneler ASTM STP 1329 standartlarına uygun olarak hazırlanmıştır [18].

Süperelastik NiTi numunelerin mikro yapısında termoelastik martenzitik faz dönüşüm başlangıç ve bitiş sıcaklıkları, diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı (DSC) ile tespit edilen ekzotermik ve endotermik ısı akışı pikleriyle belirlenmektedir. DSC analizi, malzemelerin ısıl analizi için kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. DSC analizi ısı akışı-sıcaklık diyagramları NiTi numuneler ısıtılıp soğutulurken, soğurulan/salınan enerji miktarı belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilen ısıtma/soğutma hızına bağlı olarak bulunur.

Yapılan deneysel analizlerde Perkin Elmer Pyris 1 DSC cihazı kullanılmıştır. Numunelere ait martenzitik ve östenitik dönüşüm sıcaklıkları Perkin Elmer Pyris 1 DSC cihazı, -100 °C ile +180 °C aralığında 10 °C/dk. ısıtma/soğutma hızında kullanılarak tespit edilmiştir. DSC analizi sonucunda numunenin tamamen martenzit fazda olduğu sıcaklık olan martenzit bitiş sıcaklığı (M_f), numunenin östenit fazdan martenzit faza geçiş sıcaklığı olan martenzit başlangıç sıcaklığı (M_s), numunenin östenit faza geçiş sıcaklığı olan östenit başlangıç sıcaklığı (A_s) ve numunenin tamamen östenit fazda olduğu sıcaklık olan östenit bitiş sıcaklığı (A_f) elde edilen ısı akışı pikleri vasıtasıyla tespit edilmiştir.

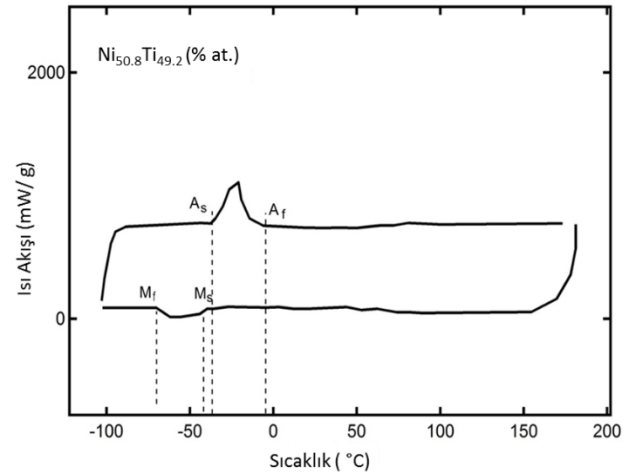


Şekil 2. Çekme testlerinde kullanılan numune ve numune boyutları (Sample and its dimension for the tension tests)

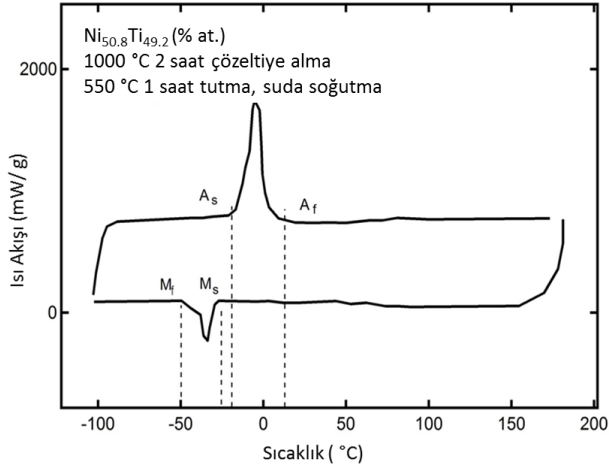
3. DENEYSEL SONUÇLAR (EXPERIMENTAL RESULTS)

Martenzitik ve östenitik faz dönüşüm sıcaklıklarının tespit edildiği DSC analizi sonucunda ısı akışı-sıcaklık diyagramları A1 numunesi için Şekil 3'de, A2 numunesi için Şekil 4'de gösterilmiştir. Haddelme sonunda ısıl işleme maruz bırakılmayan A1 numunesinde martenzitik ve östenitik faz dönüşüm sıcaklıkları 0 °C altında ve düşük piklerde görülmektedir. Elde edilen DSC analiz sonuçları; $M_f = -68$ °C, $M_s = -39$ °C, $A_s = -32$ °C, $A_f = -8$ °C'dir. 550 °C'de 1 saat tutma ve suda soğutma ısıl işleminden geçirilen A2 numunesine ait DSC analizinde östenitik ve martenzitik faz dönüşümlerin yüksek pikler ile oda sıcaklığına yaklaştığı tespit edilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları; $M_f = -50$ °C, $M_s = -24$ °C, $A_s = -19$ °C, $A_f = +13$ °C'dir.

Uygulanan çekme testleri sonucunda, A1 ve A2 numunelerine ait gerilme-birim şekil değiştirme diyagramları Şekil 5'de gösterilmiştir. Elde edilen gerilme-birim şekil değiştirme eğrileri çözeltiye alma ve yaşlandırma ısıl işlemlerinin mekanik davranışa etkisini göstermektedir. Numunelere ait östenit-martenzit faz dönüşümünün meydana geldiği üst plato gerilme eğrileri ile martenzit-östenit faz dönüşümünün olduğu alt plato gerilme eğrileri incelendiğinde, yaşlandırma ısıl işlemi sonunda üst plato gerilme eğrisinin daha düşük gerilme değerlerinde elde edildiği görülmektedir. Şekil 5'de görüldüğü gibi A1 numunesine ait üst gerilme platosu 510 MPa, A2 numunesine ait üst gerilme platosu 320 MPa'dır. A1 numunesine ait herhangi bir alt gerilme platosu elde edilmemesine rağmen, A2 numunesine ait alt gerilme platosunun 160 MPa olduğu görülmüştür.

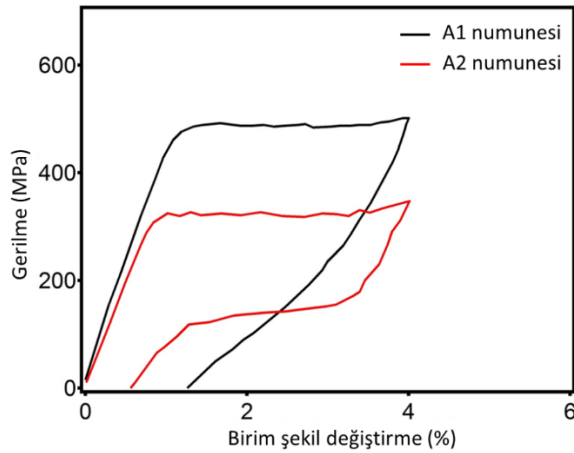


Şekil 3. A1 numunesine ait DSC analiz sonucu (DSC analysis result of A1 sample)



Şekil 4. A2 numunesine ait DSC analiz sonucu (DSC analysis result of A2 sample)

A1 ve A2 numuneleri çekme testlerinde % 4 oranında birim şekil değiştirme uygulanarak $10^{-3}/s$ deformasyon hızında gerilmeye tabi tutulmuştur. Çekme testinin ikinci safhasında numuneler üzerindeki yük, kuvvet kontrollü olarak kaldırıldığında farklı geri dönüşüm histerisizleri ve plastik deformasyon oranları ile geri dönüşüm sağladıkları tespit edilmiştir. Çekme testleri sonucunda A1 numunesinde kalıcı birim şekil değiştirme oranı % 1.35 iken A2 numunesinde % 0.67 olduğu görülmüştür. A2 numunesine ait çekme testinde süperelastik geri dönüşümün daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5. A1 ve A2 numunelerine ait gerilme-birim şekil değiştirme diyagramı (Stress-strain diagram for the A1 and A2 samples)

4. SONUÇ (RESULT)

Bu çalışmada, endüstriyel ve biyomedikal alanda yaygın kullanım alanı bulan süperelastik NiTi ŞBA'lara uygulanan ısı işlemi, alaşımın faz dönüşüm sıcaklığı ve süperelastik davranışına etkisi incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda uygulanan DSC analizlerinde, çözeltiyeye alma ve yaşlandırma ısı işlemine maruz bırakılan NiTi ŞBA numunenin östenitik ve martenzitik faz dönüşüm sıcaklıklarının $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den fazla yükselme gösterdiği tespit edilmiştir. Çekme testleri sonucunda

elde edilen gerilme-birim şekil değiştirme diyagramlarında, yaşlandırma ısı işleminin % 4 oranında uygulanan deformasyon sonrası kalıcı şekil değiştirme oranını % 0.67'ye indirdiği gözlemlenmiştir. Gelecekte yapılacak çalışmalarda, ŞBA'ların ısı işlemleriyle değiştirilebilen termomekanik özelliklerinin farklı endüstriyel veya biyomedikal kullanım alanlarındaki dinamik davranışına etkisinin incelenmesi, alaşıma uygulanan ısı işlemin ortaya çıkardığı sonuçların tespit edilmesi açısından faydalı olacaktır. Ayrıca, günümüzün ileri teknoloji üretim yöntemlerinden biri olan katmanlı imalat yöntemi ile üretimi yapılacak NiTi ürünler için uygun ısı işlem prosedürlerinin belirlenmesini sağlayacaktır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Janocha H., *Adaptronics and Smart Structures*, Springer, (2007).
2. Khoo Z. X., Teoh J. E. M., Liu Y., Chua C. K., Yang S., An J., Leong K. F., Yeong W. Y. "3D printing of smart materials: A review on recent progresses in 4D printing", *Virtual and Physical Prototyping*, (2015).
3. Calkins F.T. and Mabe, J.H. "Shape Memory Alloy Based Morphing Aerostructures", *Journal of Mech. Design*, 132, 111012 (2010).
4. Ades C., Dilibal S. and Engeberg ED. "Exoskeleton for tubular shape memory alloy finger with internal cooling and a superelastic SMA spring return", *ASME Florida Conference on Recent Advances in Robotics*, Miami, Florida, (2016).
5. Puduk G.S.A., Dilibal S., Harrysson O. and Özbek S. "Comparison of the production processes of nickel-titanium shape memory alloy through additive manufacturing", *Int. Symposium on 3D Printing (Additive Manufacturing)*, Istanbul, (2017).
6. Ojha A. and Sehitoglu H., "Critical stresses for twinning, slip, and transformation in Ti-based shape memory alloys, Shape Memory and Superelasticity", *Shape Memory and Superelasticity*, (2016).
7. Rao A., Srinivasa A.R., Reddy J. N. "Design of Shape Memory Alloy (SMA) Actuators" *Springer Briefs in Applied Sciences and Technology* (2015).
8. Dilibal S., "Investigation of nucleation and growth of detwinning mechanism in martensitic single crystal NiTi using digital image correlation", *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 2(4): 242-248, (2013).
9. Miller, D.A. and Lagoudas, D.C. "Influence of cold work and heat treatment on the shape memory effect and plastic strain development of NiTi", *Materials Science and Engineering A*, 308: 161-175, (2001).
10. Saedi, S., Turabi, A.S., Andani S.M.T., Haberland, C., Karaca, H., Elahinia M. "The influence of heat treatment on the thermomechanical response of Ni-rich NiTi alloys manufactured by selective laser melting", *Journal of Alloys and Compounds*, (2016).
11. Dilibal S., "The effect of long-term heat treatment on the thermomechanical behavior of NiTi shape memory alloys in defense and aerospace

- applications” *The Journal of Defense Sciences*, 15:2, 1-23, (2016).
12. Gall K. and Maier H.J. “Cyclic deformation mechanisms in precipitated NiTi shape memory alloys”, *Acta Materialia*, 50: 4643–4657, (2002).
 13. Shabalovskaya S.A. “On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys” *Bio-Medical Materials and Engineering*, 6(4): 267–289, (1996).
 14. Gur S. and Mishra S. K., Frantziskonis G.N. “Thermo-mechanical strain rate–dependent behavior of shape memory alloys as vibration dampers and comparison to conventional dampers”, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, (2015).
 15. Lana, X., Leng, J. and Du, S. “Design of a Deployable Antenna Actuated by Shape Memory Alloy Hinge”, *Materials Science Forum*, 546-549: 1567-1570, (2007).
 16. Engeberg E.D, Dilibal S., Vatani M., Choi JW and Lavery J. “Anthropomorphic finger antagonistically actuated by SMA plates”, *Bioinspiration & Biomimetics*, 10(5): (2015).
 17. Gall, K., Sehitoglu H., Chumlyakov Y., and Kireeva I. “Pseudoelastic cyclic stress strain response of overaged single crystal Ti 50.8 % Ni”, *Scripta Materialia*, 40:1, 7-12, (1999).
 18. Corwin, W.R., Rosinski, S.T., Van Walle, E. (Eds.). ASTM STP 1329 - *Small specimen test techniques*, 576, (1998).