
Araştırma Makalesi / Research Article

Şekil Hatırlamalı Ni-45.16%Ti Alaşımının Hava Atmosferinde Sıcaklığın Oksidasyon Davranışına Etkisi

Ercan ERCAN^{*1}, Fethi DAĞDELEN²

¹Bitlis Eren Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Bitlis

²Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Elazığ

Özet

NiTi alaşımının oksidasyon davranışı, termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetresi (DSC), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (SEM-EDX) analizleri ile izotermal sıcaklıklarda araştırıldı. Ni-45.16% Ti (atomikçe) alaşımı 400-800 °C sıcaklıkları arasında 1 saat süresince hava atmosferine maruz bırakıldı. Hava atmosferindeki nikelce zengin NiTi alaşımı, 400°C üzerindeki sıcaklıklarda farklı oksidasyon davranışı sergilediği görüldü. NiTi alaşımı için oksidasyon davranışının aktivasyon enerjisi (Arrhenius eğrisi kullanılarak) 111,64 kJ/mol olarak hesaplandı. DSC ölçümlerine göre, alaşımın dönüşüm sıcaklıklarının (M_s , M_f , A_s and A_f) arttığı ve 500°C üzerindeki sıcaklıklarda R fazının kaybolduğu görüldü. Isıl işlem görmüş numunelerin X-ışını difraksiyon desenleri ile özellikle TiO_2 oksit piklerinin olduğu görüldü. İzotermal sıcaklık ile TiO_2 ve Ni_3Ti piklerinin miktarlarının arttığını, böylece NiTi (B2), NiTi (B19) ve Ni_4Ti_3 piklerinin azaldığı X-ışını analizleri ile gözlemlendi. Ayrıca asıl oksitlerin SEM-EDX ölçümleri ile belirlenip TiO ve TiO_2 olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Oksidasyon davranışı, aktivasyon enerjisi, hava atmosferi

Influence of Temperature on Oxidation Behavior of Ni-45.16%Ti Shape Memory Alloy in Air Atmosfer

Abstract

Oxidation behavior of NiTi alloy has been investigated under isothermal temperature by thermo gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimeter (DSC), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy equipped with a dispersive X-ray (SEM-EDX) spectroscopy systems. The Ni-45.16% Ti (composition in atomic percent) was exposed to air atmosphere, i.e., between 400°C and 800°C, for 1h. It was found that Ni-rich NiTi alloy exhibits different oxidation behaviour at temperatures above 400°C in air atmosphere. The activation energy (estimated from Arrhenius plots) of oxidation reaction for NiTi alloy was determined to be 111,64 kJ/mol. According to 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. X-ray diffraction patterns of the heat-treated specimens contain oxide peaks, mainly belonging to TiO_2 . X-ray analyses demonstrate that the amount of the TiO_2 and Ni_3Ti peaks expands with isothermal temperature while that of NiTi(B2), NiTi(B19) and Ni_4Ti_3 peaks decreases. In addition to the formal oxides were determined by means of SEM-EDX measurements and obtain oxides are TiO and TiO_2 .

Keywords: Oxidation behavior, activation energy, air atmosphere

1. Giriş

Son yıllarda şekil hatırlamalı alaşımların, fonksiyonel akıllı materyallerde kullanılması önemli derecede dikkat çekmektedir [1]. Ancak şekil hatırlamalı alaşımların uzun süreli hava atmosferine maruz kalması,

*Sorumlu Yazar: eercan@beu.edu.tr

oksitlenmesine neden olmaktadır. Oksitlenen şekil hatırlamalı alaşımın mikro yapısında martensit fazın kararsızlaşması ve bundan dolayı şekil hatırlama özelliğinde azalmaların olduğu gözlenmiştir [2].

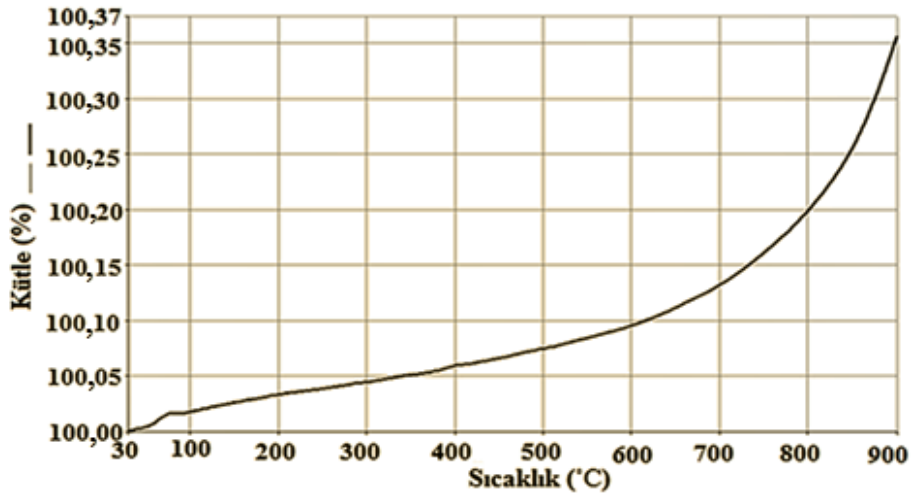
Şekil hatırlamalı alaşımlar arasında NiTi alaşımı, iyi bir biyouyumluluğa, ısıtılınca şekil değiştirme yeteneğine ve eşsiz mekaniksel özelliklere sahip olmasından dolayı tıbbi uygulamalarda sıkça tercih edilen bir alaşımdır [3,4]. Ayrıca bu alaşımlar iyi bir korozyon direncine sahip oldukları için kateter, stent, vena cana inferior filtresi ve ortodontik tellerde kullanılmaktadır [5,6]. Günümüzde NiTi şekil hatırlamalı alaşımların başta uzay ve uçak mühendisliği alanlarında olmak üzere, savunma sanayinin birçok alanında ve tıp uygulamalarında kullanımı diğer sistemlere göre tercih edilir hale gelmiştir.

NiTi alaşımları oda sıcaklığında pasif oksit tabakalarına sahiptir. Ancak bu alaşımların yüksek sıcaklıktaki yüzey oksidasyon davranışları alaşımın kompozisyonuna ve yüzey uygulamalarına bağlı olarak aktif hale geçer [7]. NiTi şekil hatırlamalı alaşımlarda oksit oluşumunu anlamak için birçok çalışma yapılmıştır [8-10]. Ancak yine de NiTi alaşımının oksidasyon davranışının üzerine eksiklikler olduğu düşünülmektedir.

2. Metaryal ve Metot

Bu çalışmada, Nimesis technology (Fransa) firması tarafından 2 mm çapında tel şeklinde üretilen Ni-45.16%Ti (atomikçe) şekil hatırlamalı alaşımının oksidasyon davranışı hava atmosferinde yüksek sıcaklıklar için detaylı olarak incelenmiştir. NiTi alaşımının yüksek sıcaklıkta oksitlenmesinden doğan değişimlerin, alaşımın dönüşüm sıcaklığına, mikro yapı ve kristal yapıya etkisi TG/DTA, DSC, SEM-EDX ve XRD ile incelenmiştir.

Şekil hatırlamalı NiTi alaşımının izotermal oksidasyon davranışını belirlemek için Perkin Elmer Pyris Thermogravimetrik (TG/DTA) cihazı yardımıyla incelendi. Şekil 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 davranışının doğrusal bir değişim olduğu ve bu aralıkta numunenin kütle kazanımının ise yaklaşık (gram başına) % 0, 05/g kadar olduğu görüldü. 400°C ile 900°C sıcaklıkları aralığında sergilenen oksitlenme davranışının ise parabolik olarak arttığı ve bu sıcaklıklar aralığında ise numunenin kütle kazanımının (gram başına) % 0, 32/g olduğu belirlendi. Bu sonuçlara göre, kütle kazanımının fazla olduğu 400-900°C aralığında ki 400, 500, 600, 700 ve 800°C olarak beş farklı termal oksidasyon sıcaklıkları seçildi.



Şekil 1. 30-900°C aralığında nonizotermal TG ölçümü

Numunelerimizin oksitlenme davranışları belirlenirken aşağıdaki yöntem uygulandı. Termal oksidasyon sıcaklıkları için belirlenen beş farklı sıcaklık için numuneler hazırlandı. Her sıcaklık için hazırlanan numuneler oda sıcaklığından bu sıcaklıklara ulaşmaya kadar 50 °C/dak ısıtma hızı ile ayrı ayrı ısıtıldı. Isıtma esnasında numunelerin oksitlenmesini engellemek için 100 ml/dak azot gazı verildi. Daha sonra oksitlenmesini istediğimiz sıcaklıklara gelindiğinde azot gazı kesilerek hava ortamında 1 saat süreyle oksitlenmeye bırakıldı.

Belirlenen sıcaklıklardaki alaşımların dönüşüm sıcaklıklarını belirtmek için Perkin Elmer Sapphire cihazı ile 20 °C/dak ısıtma hızı ve numunelerin tekrardan oksitlenmesini engellemek için 100 ml/dak azot gazı verilerek DSC ölçümleri alındı.

Oksitlenmeye maruz bırakılan alaşımların yüzey mikrografları JEOL JSM-7001F marka SEM cihazı ile incelendi.

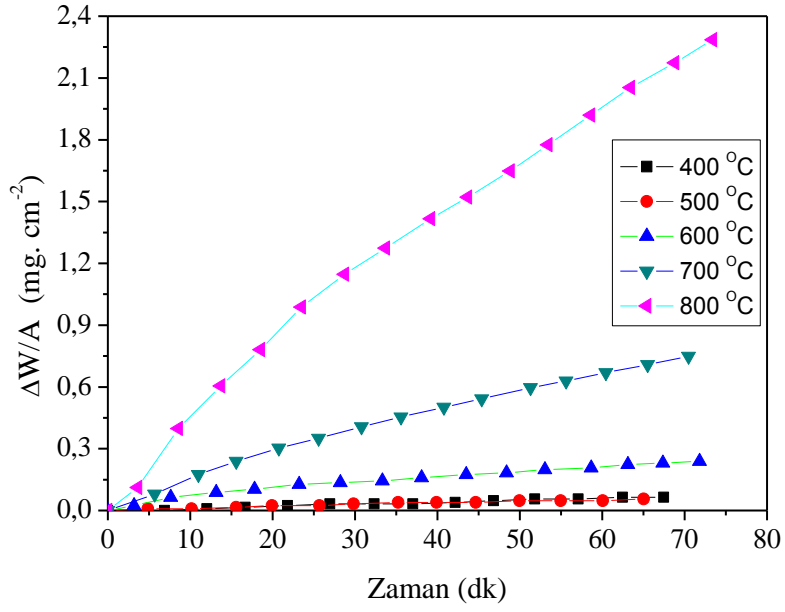
Bruker D8 Discover Da vinci Design bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile (CuK α $\lambda=1,5418$ radyasyonu kullanılarak) numunelerin X-ışını analizleri 30-80° arasında 4 °/dak sabit tarama hızı ile yapıldı.

3. Bulgular ve Tartışma

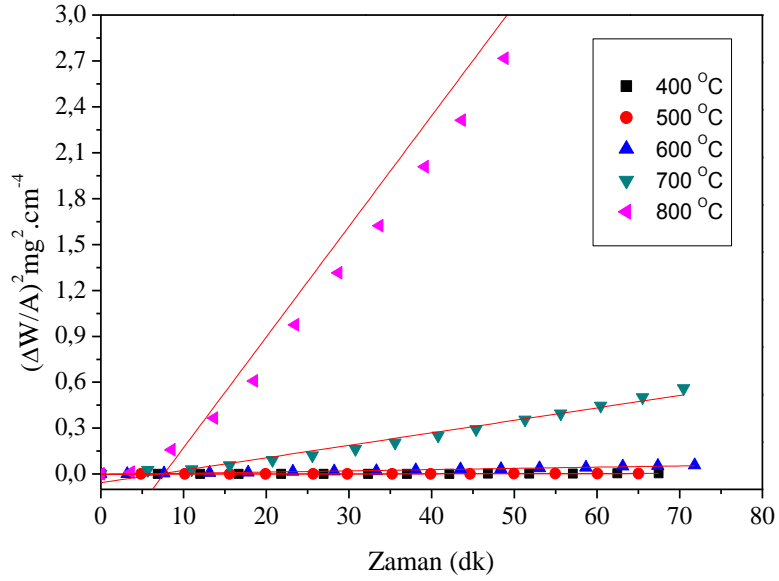
TGA analizi yapılan numunelerden elde edilen miligram başına oksitlenme davranışının zamana göre değişimi Şekil 2’de verildi. Buna göre kütle başına düşen oksitlenme miktarlarına bakıldığında; 400°C ile 500°C sıcaklıklarında oksitlenmeye maruz bırakılan numunelerin kütle kazançları hemen hemen aynı iken 600°C’den sonra birim kütle başına düşen oksitlenme miktarı görülebilir artış gösterdi ve bu artış 800°C ‘de belirgin olarak gözlemlendi. Belirtilen sıcaklıklarda kütle kazanımı-zamana bağlı olarak doğrusal değişim gösterdi. Elde edilen sonuçlar ışığında numunelerin oksitlenme oranı denklem 1’den faydalanarak hesaplandı. Burada $(\Delta W/A)$ birim alan başına kütle kazancı, k_p oksitlenme sabiti ve t oksitlenme zamanıdır.

$$(\Delta W/A)^2 = k_p t \quad (1)$$

Şekil 2’den faydalanılarak k_p değerlerini hesaplanmak için Şekil 3’deki grafik çizildi ve $(\Delta W/A)^2-t$ grafiğinin eğiminden k_p değerleri hesaplandı. Bulunan oksidasyon sabiti değerleri Tablo 1’de verildi. Tablo 1’deki değerlerden de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça oksitlenme miktarına bağlı olarak k_p değerlerinin de arttığı görüldü. Sonuçlara göre 400-800°C arasındaki oksitlenme sabitleri $0,137.10^{-8}$ - $164.10^{-8} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ aralığında değiştiği belirlendi.



Şekil 2. Hava ortamı için 1 saat oksitlenmeye maruz kalan alaşımın farklı sıcaklıklardaki kütle kazanımı



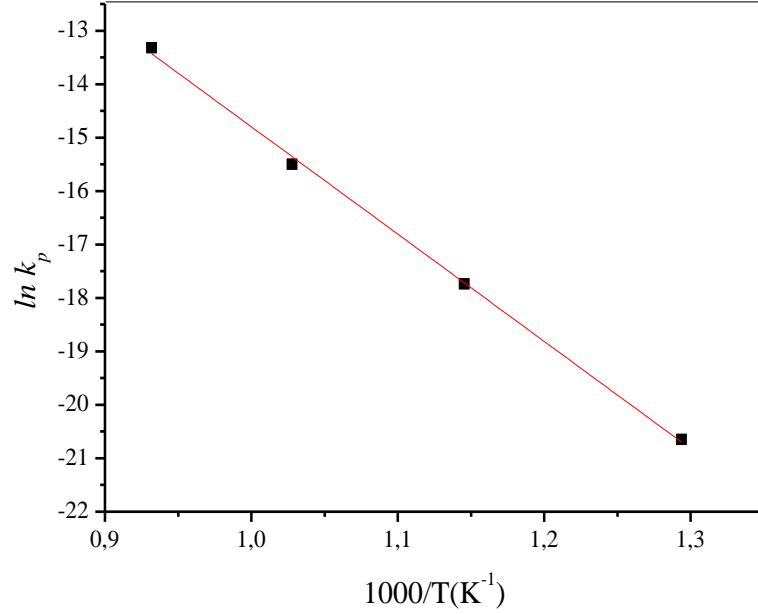
Şekil 3. Hava ortamı için 1 saat oksitlenmeye maruz kalan alaşımın farklı sıcaklıklardaki kütle kazanımının karesi

Tablo 1. 400-800°C sıcaklık aralığındaki alaşımın hava ortamındaki oksidasyon sabitleri

Sıcaklık (°C)	4400°C	5500°C	6600°C	7700°C	8800°C
k_p hava ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$) $\times 10^{-8}$	00,137	11,08	11,98	018,6	0164

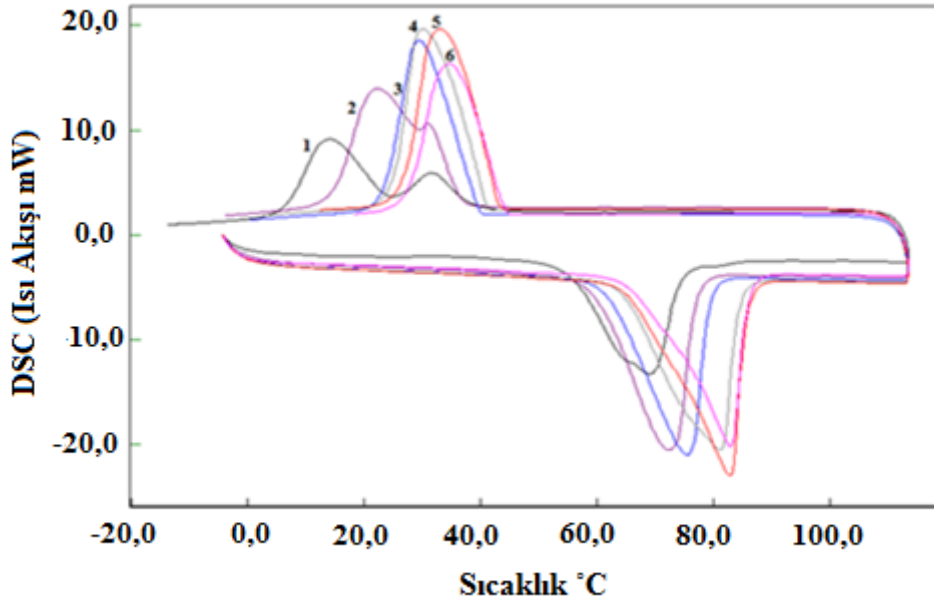
Elde edilen oksitlenme sabitlerinden faydalanılarak Şekil 4'deki $\ln k_p - 1000/T$ grafiği çizildi. Çizilen grafiğin eğimi ve denklem 2 (Arrhenius denklemi) kullanılarak NiTi alaşımının hava ortamında oksitlenmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi 111,64 kJ/mol olarak bulundu. Burada: E_0 oksitlenme için aktivasyon enerjisi, k_0 sabit, T sıcaklık ve R (8.3145 j/(mol.K)) genel gaz sabitidir.

$$k_p = k_0 \exp(-E_0/RT) \quad (2)$$



Şekil 4. Hava ortamı için doğrusal oksidasyon sabitinin (k_p) 500 ile 800°C sıcaklık aralığı için Arrhenius eğrisi

Şekil hatırlamalı NiTi alaşımının dönüşüm sıcaklıklarına (M_s , M_f , A_s ve A_f) hava ortamının etkisini gözlemlemek için DSC ölçümleri alındı. Şekil 5'de 400-800°C aralığında belirlenen sıcaklıklarda ve oksitlendirilmemiş NiTi alaşımları için DSC eğrileri görülmektedir. Dönüşüm sıcaklıklarının değişimi ise Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 5. NiTi 'nin farklı sıcaklıklarda ki DSC eğrileri (1-oksitlendirilmemiş NiTi, 2-400°C, 3-500°C, 4-600°C, 5-700°C, 6-800°C)

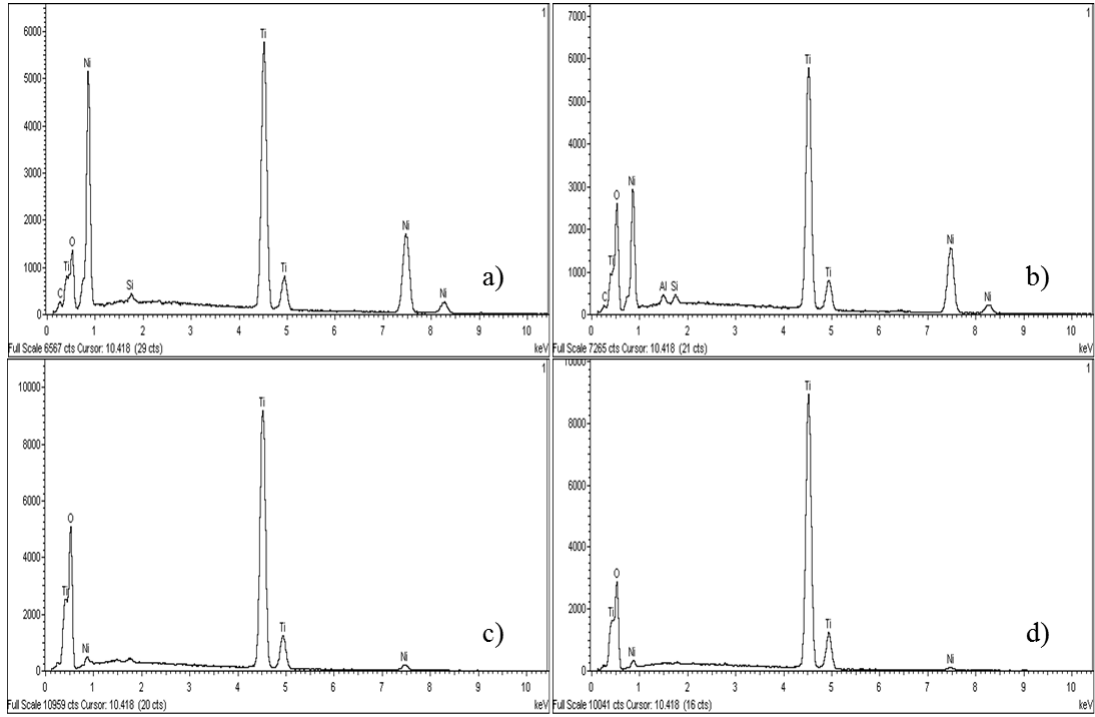
Tablo 2. 400-800°C arasındaki ve oksitlendirilmemiş NiTi alaşımının dönüşüm sıcaklıkları değerleri

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
Oksitlendirilmemiş Numune (1)	55,0	74,4	69,0	38,8	6,4	31,8	26,8	24,4
400°C (2)	59,8	77,0	72,5	36,8	14,6	31,3	---	22,2
500°C (3)	61,7	79,5	75,4	39,9	23,4	---	---	29,4
600°C (4)	63,9	84,5	81,3	41,5	24,8	---	---	30,2
700°C (5)	63,6	85,8	82,9	43,1	27,1	---	---	33,1
800°C (6)	65,2	86,3	83,1	44,4	28,1	---	---	34,4

Oksitlendirilmemiş numune ile 400°C' de oksitlendirilen NiTi alaşımında, faz geçişi iki adımda meydana gelmiştir. İlk adımda B2 (Kübik)' den R (Rombohedral)' ye, ikinci adımda ise R' den B19 (Monoklinik)' a faz geçişi olmuştur. Oksitlenmiş NiTi alaşımı için, 500 ile 800°C arasındaki sıcaklıklarda ise R fazı kaybolmuştur. 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 [11]. Hava ortamındaki alaşımın; austenit ve martensitik dönüşüm sıcaklıklarının, oksitlenme sıcaklığının artırılması ile arttığı gözlenmiştir.

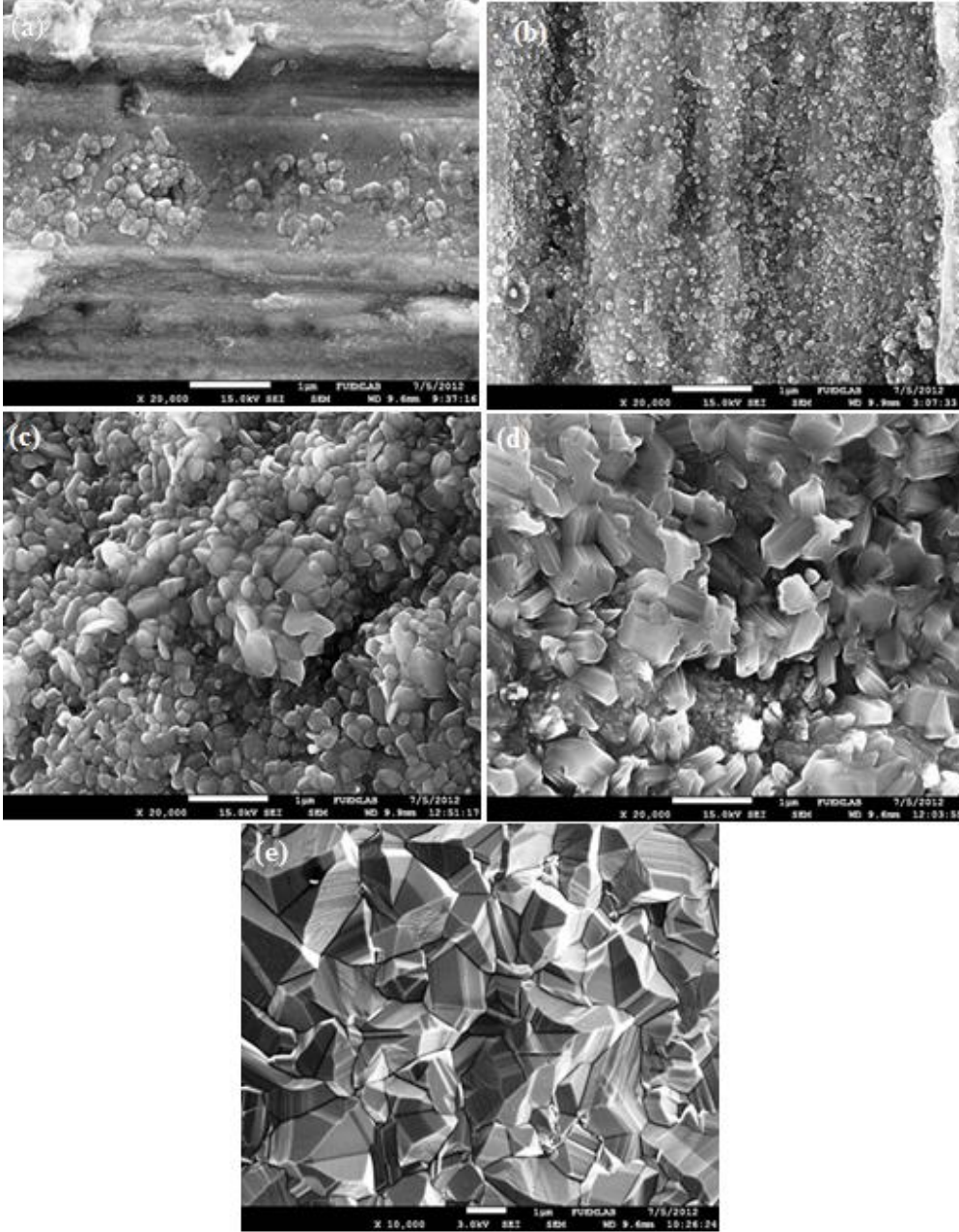
Oksitlenmiş numunelerin yüzey karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanılarak incelendi. Şekil hatırlamalı alaşımın kimyasal bileşimleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için ise numunenin yüzeyinden alınan enerji ayırım X-ışını spektrometresi (EDX) analizi yapıldı. Şekil 6'da 400, 500, 600 ve 700 °C'deki EDX spektrum sonuçları görülmektedir. Numunelerde bulunan

element miktarları ise 400°C’de; ağırlıkça % 12,98 O, % 38,42 Ti, % 46,19 Ni, % 2,14 C ve % 0,27 Si, 500°C’de; ağırlıkça % 23,71 O, 36,42 Ti, % 38,06 Ni, % 1,37 C ve % 0,44 Al, 600°C’de; ağırlıkça % 45,5 O, 46,6 Ti, % 5,03 Ni, % 2,39 Cu ve % 0,48 Si, 700°C’de; ağırlıkça % 39,95 O, % 57,84 Ti ve % 2,21 Ni elementleri bulunmuştur. Oksitlenme sıcaklıklarının arttırılmasıyla numunedeki O miktarının arttığı, belirli bir sıcaklıktan sonra numunedeki oksijen miktarının azaldığı buna karşın Ti miktarının arttığı görülmüştür. Oksitlenmeye bırakılan NiTi alaşımının içerisine nüfuz eden O miktarı sıcaklığın artmasına karşı değişmektedir. Bu değişim SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi artan sıcaklık ile tane yapısının değişip elementlerin çekirdek büyüklüklerinin artmasıyla meydana gelir. Artan çekirdek hacminden dolayı numune içerisindeki Ni ve Ti elementleri arasındaki boşluklar azalmakta ve nüfuz eden O miktarı azalmaktadır. Numunede bulunan C, Si ve Cu elementleri numunenin yüzey pürüzlülüğünün sağlanmasında yapılan zımpara işlemi ve cihazda meydana gelen kirlenmelerden oluştuğu düşünülmektedir.

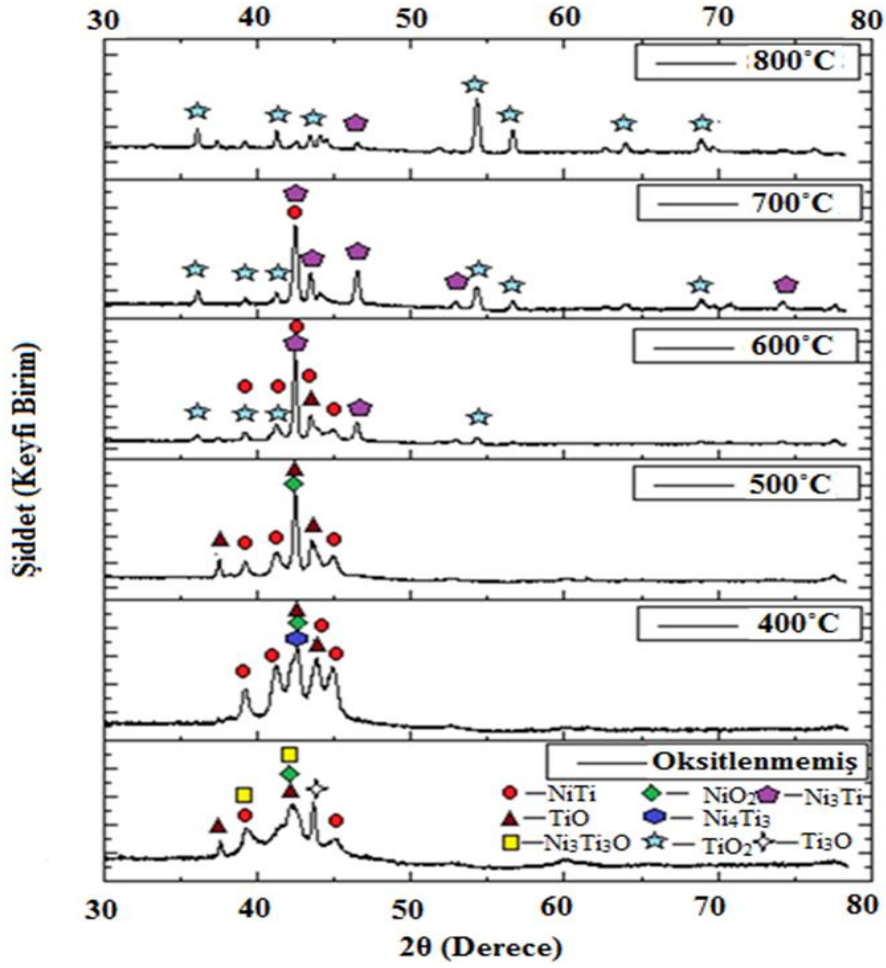


Şekil 6. Hava ortamı için NiTi alaşımının izotermal oksidasyon davranışları sonrası elde edilen EDX spektrumları (a-400°C, b-500°C, c-600°C, d-700°C)

Şekil 7’de hava ortamında 400, 500, 600, 700 ve 800°C’de oksitlendirilen numunelerin SEM görüntüleri gösterilmektedir. Düşük sıcaklıklardaki numunenin yüksek sıcaklıklardaki numuneye göre daha düşük oksitlenme gösterdiği görüldü. Ayrıca sıcaklık artışı ile tane yapısının değiştiği ve yeni martensit plakalarının oluştuğu gözlemlendi.



Şekil 7. Hava ortamı için NiTi alaşımının izotermal oksidasyon davranışları sonrası elde edilen SEM görüntüleri (a-400°C, b-500°C, c-600°C, d-700°C e-800°C)



Şekil 8. Hava Ortamı X-Işını Analiz Fotoğrafi

Oksitlendirilmemiş numuneye ait X-ışını analizinde NiTi (B2), NiTi (B19), Ni₃Ti₃O, TiO, NiO₂ ve Ti₃O fazlarına ait pikler Şekil 8'de görülmektedir. 400°C'de hava ortamında oksitlendirilmiş numunede TiO piklerinin yanı sıra Ni₄Ti₃ ve NiO₂ piklerini de içerdiği görüldü. Oksidasyon sıcaklığının arttırıldığı 500°C'deki numunenin NiTi (B2) fazının piki ile NiO ve TiO pikleri belirginleşti ve diğer piklerin kaybolduğu gözlemlendi. 600°C'de oksitlenmeye maruz bırakılan numunede ise NiTi (B2) ile NiTi (B19) fazlarının piklerinin yanı sıra, TiO₂ ve Ni₃Ti fazının pikleri meydana geldi. 700°C'de oksitlenen numunede TiO₂ ve Ni₃Ti pikleri artış gösterdi. 800°C'de oksitlenen numunelerde ise NiTi (B2) fazının pikleri kayboldu ve TiO₂ piki ile Ni₃Ti fazının pikleri daha da belirginleştiği görüldü.

Nikelce zengin NiTi şekil hatırlamalı alaşımlarda düşük sıcaklıklar için görülen ötektik dönüşümlerle, Ni çözünürlüğü azalıp yapıda oluşan yarı kararlı Ni₄Ti₃ fazı çökeltme imkânı bulur. NiTi alaşımlarının 300 ile 600°C arasında tavlandığında Ni₄Ti₃ fazının büyüdüğü ve kararlı Ni₃Ti fazına dönüştüğü bilinir. Ni₄Ti₃ fazını içeren düşük sıcaklıklarda ki NiTi alaşımlarında, B2↔R↔B19 dönüşümü gözlenirken, Ni₃Ti fazını içeren yüksek sıcaklıklarda ise B2↔B19 dönüşümü görülür [12].

4. Sonuçlar

Hava ortamında oksitlendirilmemiş numune ile 400, 500, 600, 700 ve 800°C'de oksitlendirilmiş numunelerin dönüşüm sıcaklıkları incelendiğinde, oksitlendirilmemiş numunenin martensit ve austenit dönüşüm sıcaklıkları 6,4 °C ile 74,4 °C arasında meydana gelirken, 400 °C 'de 14,6 °C ile 77,0 °C, 500 °C'de 23,4 °C ile 79,5 °C, 600 °C'de 24,8 °C ile 84,5 °C, 700 °C'de 27,1 °C ile 85,8 °C ve 800 °C'de

28,1 °C ile 86,3 °C aralıklarında değişmektedir. Sıcaklık arttıkça dönüşüm sıcaklıklarının arttığı, M_s ve A_f arasındaki dönüşüm sıcaklık farkının azalıp daha kararlı hale geldiği görüldü. Oksitlendirilmemiş numune ile hava ortamında 400°C’de oksitlendirilmiş numunede R fazı görülürken, oksitlenme sıcaklıklarının arttırıldığı 500, 600, 700 ve 800 °C’deki sıcaklıklarda R fazının kaybolduğu görüldü.

Şekil hatırlamalı NiTi alaşımının artan sıcaklık ile hava atmosferine maruz kalması sonucu alaşım yüzeyinde oksit tabakalarının oluştuğu gözlemlendi. Numunenin 400 °C’de oksitlenmesinden sonra oksit tabakası Şekil-7-a’da gözlemlendi. Bu oksit tabakası EDX spektrumu ve X-ışını ile TiO olduğu belirlendi. Tane boyutunun oldukça küçük olması nedeniyle tanelerin görülmediği anlaşıldı. Artan oksidasyon sıcaklığı ile ortalama tane boyutu Şekil 7-b ve 7-c’de görüldüğü gibi artmaya başladı. Numune yüzeyinde şekillenen yeni oksit tabakası EDX spektrumu ve X-ışını analizi ile TiO ve TiO₂ olduğu belirlendi. Şekil 7-d’de görülen SEM görüntüsünde ise numunenin tane yapısı değişmeye başladı. Çubuk şeklinde oluşan yapı martensit plakaları içerdiği görüldü. Oluşan bu martensit plakaların kendince oluşan (self-accommodating) martensit plakalar olduğu belirlendi [13]. Yeni oluşan bu martensit plakalar Şekil 7-d’de ok işareti ile belirtildi. DSC sonuçları ile karşılaştırıldığında yeni oluşan bu martensit plakalar R fazının kaybolmasına neden olmuştur. NiTi alaşımlarında 630 °C civarında meydana gelen ötektik reaksiyonlardan dolayı çökelmeler oluşur, yeni martensit plakalar belirir ve böylece R fazının kaybolmasına sebep olur [14]. 800 °C’de oksitlenmiş numunenin yüzey morfolojisi ise Şekil 7-e’de görülmektedir. Çubuk şeklindeki tanelerin daha da büyüdüğü, dolayısıyla martensit plakaların daha net bir şekilde oluştuğu görüldü.

Çalışmadaki X-ışını analizlerinde bulunan pikler Şekil 8’de gösterilmiştir. Oksitlendirilmemiş numunede TiO, NiTi, Ni₃Ti₃O NiO₂ ve Ti₃O pikleri bulundu. 400 °C’de ise Ni₃Ti₃O pikinin yerine Ni₄Ti₃ piki oluştuğu görüldü. Ni₃Ti₃O ve Ni₄Ti₃ pikleri DSC analizinde belirlenen R fazını desteklediği belirlendi. Ayrıca TiO pikinin oksitlenme ve sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı görüldü. 400 °C’de R fazını oluşturan Ni₄Ti₃, piki ötektik reaksiyon sonucu Ni₃Ti pikine dönüştüğü, böylece R fazının kaybolduğu belirlendi. Tablo 2’de verilen dönüşüm sıcaklıkları incelendiğinde 400°C’den sonra R fazının kaybolmasıyla bu durum desteklendi.

Oksitlenme sıcaklıklarının arttırılmasıyla (600, 700 ve 800 °C) TiO pikinin yanı sıra TiO₂ piklerinin de oluştuğu gözlemlendi.

Kaynaklar

1. Kök M., Yıldız K. 2014. Oxidation Parameters Determination of Cu–Al–Ni–Fe Shape-Memory Alloy at High Temperatures *Appl. Phys. A.*, DOI 10.1007/s00339-014-8394-3.
2. Kök M., Pirge G., Yıldırım A. 2013. Isothermal Oxidation Study on NiMnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloy at 600–1000 °C., *Appl. Surface Sci.*, 268: 136-140.
3. Bazochaharbaks E. 2011 Surface Nitrating and Oxidation of Nitinol, Master Thesis, San Jose State University.
4. 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.
5. Morgan N.B. 2004. Medikal Shape Memory Alloy Applications-the Market and its Products, *Mater Sci. Eng.*, A378: 16-23.
6. Thomson S.A. 2000. An Overview of Nickel-Titanium Alloys Used in Dentistry, *Int. Endod J.*, 33: 297-310.
7. Duering T., Pelton A., Stöckel D. 1999. An Overview of Nitinol Medical Applications, *Mater Sci Eng.*, A273-A275: 149-160.
8. Lin K.L., Wu S.K. 2009. Oxidation Behavior of Ti50Ni40Cu10 Shape Memory Alloys in 700-1000°C Air, *Oxid. Met.*, 71: 187-200.

9. Chu CL., Wu S.K., Yen, Y.C. 1996. Oxidation Behavior of Equiatomic TiNi Alloy in High Temperature Air Environment, *Mat. Sci. Eng.*, 216: 193-200.
10. Firstov G.S., Vitchev R.G., Kumar H., Blanpain B., Van Humbeeck J. 2002. Surface Oxidation of NiTi Shape Memory Alloys, *Biomaterials*, 23: 4863-4871.
11. Dağdelen F., Ercan E. 2014. The Surface oxidation behavior of Ni-45.16%Ti Shape Memory Alloys at Different Temperatures *J.l Thermal Anaysis Calorim*, 115: 561-565.
12. Cesari E., Santamarta R., Pons J., Segui C. 1999. Ageing Effects in Ni-Ti Shape Memory Alloys, Dept. de Fisica, Universitat de Illes Balears, 443-452 Mallorca.
13. Aydoğdu Y., Aydoğdu A., Adıgüzel O. 2002. Self-accommodating martensit plate variants in shape memory CuAlNi alloys *J. Mater. Process*, 24: 498-500.
14. Gupta K.P. 2003. The Ni–Rh–Ti (nickel–rhodium–titanium) system. *J. Phase Equilib.*, 24: 476-8.

Geliş Tarihi: 26/03/2015

Kabul Tarihi: 13/05/2015