



NiTiHf-tabanlı yüksek sıcaklıklı şekil hafızalı alaşımlar

Emre Acar^{1*}

¹ Uçak Mühendisliği Bölümü, Erciyes Üniversitesi, Melikgazi, 38039, Kayseri

(İlk Geliş Tarihi 7 Haziran 2018 ve Kabul Tarihi 12 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.431702)

Öz

Şekil hafızalı alaşımlar metalik akıllı malzemeler olup biyomedikal, havacılık, elektronik, inşaat, petrol ve otomobil dahil olmak üzere bir çok endüstri alanında kullanılmakta ve gelecekte kullanım alanlarının artacağı tahmin edilmektedir. Biyomedikal ve elektronik gibi bazı alanlarda düşük sıcaklıkta gösterilen hafıza özelliği yeterli olmakla birlikte havacılık, petrol ve otomobil uygulamaları için yüksek sıcaklıkta (>100 oC) şekil hafıza özelliği gösteren malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bundan dolayı en çok bilinen Nitinol alaşımları yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun olmamaktadır. Bu derleme makalesinde yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilen NiTiHf-tabanlı (Nikel-Titanyum-Hafniyum tabanlı) şekil hafızalı alaşımlar üzerinde yapılan en son araştırmalar ve kullanım alanlarından bahsedilmektedir. NiTiHf-tabanlı yüksek sıcaklıklı şekil hafızalı alaşımların günümüzde yaygın olarak kullanılmasının önündeki engellerden ve bu engellerin ortadan kaldırılması için yapılan çalışmalar hakkında bilgi verilecektir.

Anahtar kelimeler: Yüksek sıcaklıklı şekil hafızalı alaşımlar, NiTiHf, martenzit, faz dönüşümü, akıllı malzeme.

NiTiHf-based high temperature shape memory alloys

Abstract

Shape memory alloys are metallic smart materials that have been currently used in many industries including biomedical, aerospace, electronics, construction, oil-gas and automobile and their application areas are predicted to be increased in future. Industries such as aerospace, oil-gas and automobile requires high transformation temperatures (>100 oC) whereas low transformation temperatures are sufficient in biomedical and electronics. Thus, NiTi alloys are not good candidates for high temperature applications due to their low transformation temperatures. In this review, recent developments on research and application of NiTiHf-based high temperature shape memory alloys are discussed. On the other hand, limitations of NiTiHf-based high temperature shape memory alloys and studies to overcome those limitations are commented.

Key words: High temperature shape memory alloys, NiTiHf, martensite, phase transformation, smart materials.

¹ Sorumlu Yazar: Uçak Mühendisliği Bölümü, Erciyes Üniversitesi, Melikgazi, 38039, Kayseri, emreacar@erciyes.edu.tr

1. Giriş

Şekil hafızalı alaşımlar deforme olmuş şekillerini geri kazanabilen metalik akıllı malzemelerdir. Bu tersinir deformasyonun itici kuvvetleri; yük, sıcaklık ve manyetik etki olabilir. Geleneksel metal ve alaşımlarda görülmeyen bu özelliğin nedeni ise termo-elastik martenzitik faz dönüşümü olarak tanımlanan katı-katı faz dönüşümleridir [1]. Tersinir olan bu faz dönüşümleri sayesinde şekil hafızalı alaşımlar deforme olduktan sonra tekrar orijinal halini kazanabilmektedir. Bu alaşımlar tersinir faz dönüşümleri sayesinde yüksek gerilmeler altında dahi (> 500 MPa) yüksek oranda ($> \% 5-10$) deformasyonu geri kazanabildiklerinden dolayı iş üretebilme kapasiteleri (uygulanan gerilme \times şekil değişimi) geleneksel alaşımlara göre oldukça yüksektir [1]. Bununla birlikte yüksek iş üretebilme özelliklerinden dolayı geleneksel hidrolik aktüatör mekanizmaları yerine de kullanılabilirler. Diğer yandan şekil hafızalı alaşımlar titreşim sönmüleme, ses azaltımı ve sensörler gibi uygulamalarda da kullanılabilirler. Bu alanlarda kullanılan şekil hafızalı alaşımların en önemli avantajları geleneksel hidrolik mekanizmalara göre hafif, sessiz ve düşük hacimli olmaları ve yapısında hidrolik sıvı vb. kullanılmadığından dolayı çevre dostu olmalarıdır [2-4]. Şekil hafızalı alaşımlar, süperelastik özelliklerinden dolayı yüksek gerilmeler altında elastik kalabilmektedirler. Buda bu malzemelerin inşaat ve yapı alanlarında kullanımını kolaylaştırmaktadır [5-6]. Diğer taraftan bazı şekil hafızalı alaşımların korozyon ve yorulma dirençleri oldukça yüksektir. Aynı zamanda biyo-uyumlu da olmalarından dolayı bu alaşımlar diş hekimliği, ortopedi, kalp-damar başta olmak üzere birçok biyomedikal alanda kullanılabilirler [7-8].

Şekil hafızalı alaşımlar içinde üzerinde yapılan - süneklik, yorulma dayanımı, deformasyon oranı gibi iyi fonksiyonel ve mekanik özellikleri nedeniyle NiTi alaşımları ön plana çıkmaktadır. Günümüzde başta biyomedikal olmak üzere endüstride pratik olarak kullanılan şekil hafızalı alaşımların çoğunu NiTi alaşımları oluşturmaktadır. Bununla birlikte NiTi alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları 100 oC altında olduğu için havacılık, otomobil ve petrol endüstrisi gibi yüksek sıcaklık gerektiren alanlarda kullanımı kısıtlıdır [2]. Bundan dolayı araştırmacılar dönüşüm sıcaklıkları 100 oC' in üzerinde olan malzemeler geliştirmek için çalışmalar yapmaktadırlar. Yapılan çalışmalarda üzerinde durulan alaşım sistemlerinden en önemlileri, NiTi ikili alaşım sistemini taban olarak kullanarak alaşımlama ve çökelti oluşturma yöntemleri ile bu alaşımların dönüşüm sıcaklıklarını yükselterek elde edilen malzemelerdir. Böylece NiTi alaşımlarının iyi özelliklerinden yararlanılmakta ve bununla birlikte yüksek sıcaklıkta faz dönüşümü gösterebilen alaşımlar elde edilebilmektedir [9-10].

Bu amaç için kullanılan en önemli yöntemlerden biri alaşımlamadır [11]. NiTi ikili alaşım sistemine katılan üçüncü bir alaşım elementi ile bu alaşımların hem dönüşüm sıcaklıkları arttırılabilmekte hem de bazı mekanik özelliklerinde iyileşme sağlanabilmektedir. Yapılan çalışmalar ile üçüncü alaşım elementi olarak katılan elementlerden V, Fe, Al, Mn, Cu, Co dönüşüm sıcaklıklarını düşürürken Hf, Zr, Pt, Au ve Pd elementlerinin faz dönüşüm sıcaklıklarını artırdığı görülmüştür [2,12]. Faz dönüşüm sıcaklıklarını arttıran bu elementler içinde Au, Pt ve Pd çok pahalı elementler olduğundan dolayı araştırmacılar daha çok Hf ve Zr elementleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu iki element içinden ise Hf elementinin Zr elementine göre süneklik, iş üretebilme kapasitesi ve maliyet

açısından daha tercih edilir olduğu belirlenmiştir [2,12]. Bununla birlikte NiTiHf alaşımlarının faz dönüşüm sıcaklıkları $100-300$ oC arasında ayarlanabilmektedir. NiTiHf alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları katılan Hf oranı $\% 10$ olana kadar dikkate değer şekilde artmamaktadır. Ancak $\% 10$ Hf eklentisinden sonra hızlı biçimde artmakta ve Hf oranı $\% 30$ olduğunda ise faz dönüşüm sıcaklıkları 500 oC' nin üzerine çıkmaktadır [12].

Ni oranı düşük NiTiHf alaşımlarının temel dezavantajları düşük süneklik, yüksek termal histeresiz (> 50 oC) ve düşük mukavemet olarak sayılabilir. Bu alaşımların mukavemetini arttırmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bir tanesi yüksek oranda deformasyon ve bunun sonucunda mikro yapıda oluşan dislokasyonlar aracılığı ile mukavemetin artırılmasıdır. Bu çalışmaların sonucunda, elde edilen tersinir şekil değişiminin arttığı ve termal histeresiz değerlerinin azaldığı görülmüştür [13].

NiTiHf alaşımlarının özelliklerini iyileştirmenin diğer bir yöntemi ise çökeltme sertleşmesidir. Bu yöntem mukavemetin artırılmasında başarılı olmuş yöntemlerden biridir. Meng vd. yaptıkları çalışmalar ile NiTiHf alaşımlarının çökeltme sertleşmesi ile mukavemetlerini arttırmış ve fonksiyonel özelliklerini iyileştirmişlerdir [14-16]. Bununla birlikte bu alaşımlarda 100 oC' in üzerinde faz dönüşümü görülebilmektedir. Yine yapılan çalışmalar ile basit ısıl işlemler yardımı ile mikro yapıda oluşturulan nikelce zengin çökeltiler ile matris mukavemetinin artırıldığı ve bununla termal kararlılığı artırdığı görülmüştür. Karaca vd. yaptıkları çalışmalar ile tekli kristalli ve çoklu kristalli alaşımlar üzerinde nano boyutta çökeltiler oluşturabilmiş ve böylece bu alaşımların mukavemetleri 1500 MPa gibi oldukça yüksek seviyelere çıkarılmıştır [17-19]. Yüksek mukavemetlerinin yanında faz dönüşüm sıcaklıkları da oldukça yüksek seviyelerde bulunmuştur. Mikroyapıda oluşturulan yüzey merkezli ortorombik kristal yapılı ve H-fazı olarak adlandırılan çökeltiler dislokasyon hareketini zorlaştırmakta ve böylece NiTiHf alaşımlarının mukavemeti artmaktadır [18].

NiTiHf alaşımlarının özelliklerini iyileştirmek için kullanılan bir diğer yöntem ise çökeltme sertleşmesi ile birlikte dördüncü alaşım elementinin eklenmesidir.

Dörtlü alaşım sistemleri içinden NiTiHfPd alaşımların tek kristalli ve çok kristalli formları üzerinde 2010 yılından bu yana yoğun çalışmalar yapılmaktadır [20-25]. Genelde Ni_{45.3}Ti_{29.7}Hf₂₀Pd₅ (% at.) alaşımları üzerinde yoğunlaşan çalışmalarda tek kristalli ve çok kristalli şekil hafızalı alaşımların basma yükleri altındaki mekanik ve fonksiyonel özellikleri rapor edilmiştir. Bu çalışmalara göre çok kristalli NiTiHfPd alaşımları 35 J/cm³ enerji sönmüleme kapasitesine sahipken, [111] yönelimli tek kristalli alaşımların enerji sönmüleme kapasiteleri 44 J/cm³ seviyelerine ulaşmaktadır [26-27]. Enerji sönmüleme kapasitesi özellikle titreşim ve şok dalgalarını azaltmak amacı ile havacılık ve inşaat alanlarında önemli olmaktadır.

NiTiHf alaşımlarına eklenen bir diğer dördüncü alaşım elementi ise Nb' dur. Bu alaşımların kötü işlenebilirliklerini iyileştirmek amacı ile NiTiHf alaşımlarına değişik oranlarda Nb elementi katılmış ve malzemelerin mikroyapılarında yumuşak β -Ti fazı oluşmuştur. Oluşan yumuşak faz sayesinde NiTiHfNb alaşımlarının soğuk işlenebilirlikleri NiTiHf alaşımlarına göre daha iyi bulunmuştur. Ancak Nb eklentisi ile faz dönüşüm sıcaklıkları düşmüştür [28].

Diğer bir alaşım sistemi ise NiTiHfCu şekil hafızalı alaşımlarıdır. Katılan Cu elementi ile alaşımların termal kararlılıkları artmış ve bununla birlikte dönüşüm sıcaklıkları düşüş göstermiştir. NiTiHfCu alaşımları üzerinde yapılan araştırmalarda 100 oC in üzerinde yaklaşık % 2'lik tersinir şekil değişimi gözlenmiştir. Bununla birlikte bu alaşımlarda çift yönlü şekil hafıza özelliği bulunmuştur [29].

NiTiHfZr alaşımları Hsieh ve Wu tarafından incelenmiş ve yapılan çalışmalar sonucunda alaşımların faz dönüşüm sıcaklıklarının Hf ve Zr ilavesi ile 50 oC den 323 oC' ye çıkarılabileceği bulunmuştur [30].

Bu makalede NiTiHf-tabanlı şekil hafızalı alaşımların gelişimi ve günümüze kadar yapılan araştırmalar incelenecektir. Makalede öncelikle şekil hafızalı alaşımların faz dönüşüm mekanizmaları özetlenecek ve daha sonraki bölümlerde ise özellikle nikelce zengin NiTiHf-esaslı alaşımların şekil hafıza özellikleri ısıl işlem, alaşımlama ve mikroyapı gibi etkenler göz önünde bulundurularak yorumlanacaktır.

1.1. Şekil hafızalı alaşımlarda faz dönüşümleri

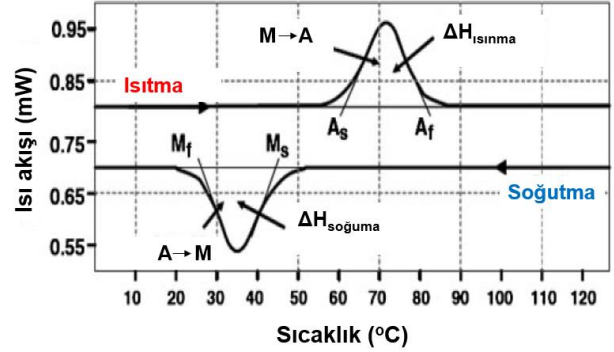
Şekil hafızalı alaşımlar deformasyondan sonra oluşan şekil değişimlerini belli seviyelere kadar (% 5-10) geri kazanabilen metalik alaşımlardır. Geleneksel metal ve alaşımlarda tersinir şekil değişiminin % 0.5 in altında olduğunu düşünürsek şekil hafızalı alaşımlar başkalaşabilen mühendislik tasarımları için geleneksel malzemelere göre oldukça avantajlı bir duruma gelmektedir.

Şekil hafızalı alaşımların en temel iki özelliği şekil hafıza etkisi ve süperelastik etki (süperelastisite) dir [1]. Şekil hafıza etkisi genel olarak alaşımların düşük sıcaklıklarda deforme edilmesi ve daha sonra ısıtılarak eski şeklini alması anlamına gelmektedir. Süperelastisite ise alaşımların yüksek sıcaklıkta deforme olmasını ve yüksek sıcaklığın ve bulunduğu katı fazın etkisi ile malzeme üzerindeki yük kaldırılınca, fazlardan bir müdahaleye gerek olmaksızın deformasyon dan önceki şeklini geri kazanmasıdır [1].

Yukarıda bahsedilen iki özelliğinde temel mekanizması termo-elastik martenzitik faz dönüşümü olarak adlandırılan tersinir katı-katı faz dönüşümleridir [1]. Şekil hafızalı alaşımlar iki temel katı faz yapısı içermektedirler. Diğer bir ifade ile şekil hafızalı alaşımların atom düzenleri düşük sıcaklıklarda ve yüksek sıcaklıklarda aynı değildir. Alaşımlar, düşük sıcaklıkta genel ismi "martenzit" olan bir atom düzenine sahipken, sıcaklık yükseltildiği zaman atomlar düzenini değiştirmekte ve genel ismi "östenit" olan ve alaşım sistemine göre farklılık gösteren bir başka düzene geçmektedir. İki atom düzeni arasındaki hacim farkı çeliklerde olduğu gibi yüksek olmadığından, çeliklerin aksine şekil hafızalı alaşımlarda bu faz dönüşümleri tersinirdir. Böylece sıcaklık ve/veya kuvvet/manyetik etki yardımı ile atomlar düzeni değiştiğinde "faz dönüşümü" gerçekleşmektedir [1]. Böylece tersinir faz dönüşümleri sayesinde eski halini hatırlayan şekil hafızalı alaşımlar ortaya çıkmaktadır.

Şekil 1'de yüksüz ortamda sıcaklık değişimi ile oluşan faz dönüşümleri şematik olarak gösterilmektedir. Grafiğin x-ekseni sıcaklığı gösterirken y-ekseni ise ısı akışını ifade etmektedir. Bu grafikte malzeme yüksüz ortamda düşük sıcaklıktan (martenzit fazında) yüksek sıcaklığa ısıtmaya başlanır. Isıtma sırasında sıcaklık belli bir değerin üzerine çıktığı zaman şekildeki gibi bir tepe görülür. Bu tepe martenzit fazından östenit fazına olan faz dönüşümünü ifade etmektedir. Tepe'nin başlangıç sıcaklığı

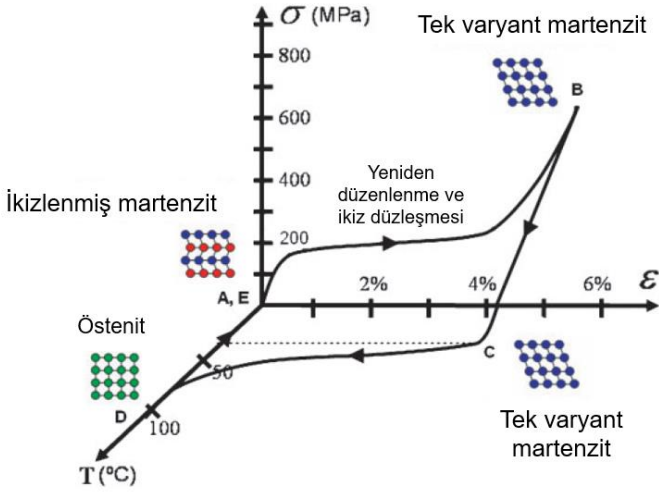
şekilde de gösterildiği gibi kesiştirme yöntemi ile bulunur ve bu sıcaklığa östenit başlangıç (austenite start, As) sıcaklığı adı verilir. Faz dönüşümünün tamamlanması belli zaman alır ve dönüşüm şeklinde gösterilen östenit bitiş (austenite finish, Af) sıcaklığında tamamlanır. Bu sıcaklık değerinin üzerindeki herhangi bir sıcaklıkta malzeme artık östenit fazında olacaktır.



Şekil 1: Şekil hafızalı alaşımlarda yüksüz ortamda faz dönüşümü [12] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Östenit fazında olan malzemeyi tekrar orijinal (deneyden önceki) durumuna getirmek için sıcaklığın düşürülmesi gerekmektedir. Malzeme yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa soğutulduğu zaman şekilde görülen alt kısımdaki tepe oluşur ve bu tepe bize malzemenin östenit fazından martenzit fazına dönüştüğünü gösterir. Faz dönüşümünün başlangıcı martenzit başlangıç (martensite start, Ms) ve bitiş de martenzit bitiş sıcaklığı (martensite finish, Mf) olarak isimlendirilir. Martenzit bitiş sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklıkta, malzeme artık deneye başlangıç fazı olan martenzit fazında olacaktır. Böylece şekil değişimi olmadan sadece sıcaklık değişimi ile gerçekleşen termo-elastik faz dönüşümü gerçekleşmiş olur. Şekilde görülen dönüşüm tepelerinin altında kalan alanlar bize dönüşüm entalpi değerlerini vermektedir.

Şekil 2'de yük altında şekil hafıza etkisi görülmektedir. Şekil hafıza etkisinin gözlenebilmesi için malzeme deney başlangıcında martenzit fazında olmalıdır. Üzerinde yük olmayan martenzit şematikte görüldüğü gibi farklı varyantlardan oluşur ve atomlar ikizlenmiş haldedir. Malzeme üzerine yük uygulanmaya başlandığında şekilde görüldüğü gibi deformasyon oluşmaya başlar. Şekilde görülen ilk doğrusal kısım martenzitin elastik deformasyonunu ifade eder. Elastik deformasyonun bitimi ile eğri düzleşmeye başlar ve bu bölgede ikizlenmiş ve bir çok varyantdan oluşan atomlar kuvvetin etkisi ile tek varyant haline dönmeye başlar ve ikizler düzleşir (de-twinned martensite). Böylece malzemede deformasyon yani şekil değişimi gözlenir. Daha sonra malzeme üzerindeki yük B noktasında kaldırılır ise elastik deformasyonlardan kaynaklanan şekil değişimi geri kazanılır. Ancak malzeme ilk şekline geri dönememiştir, çünkü sıcaklık düşük olduğundan şekil geri dönüşümünü (yani faz geri dönüşümünü) gerçekleştirmek için yeterli enerjiye sahip değildir. Orijinal şekline geri dönmesi için malzemenin ısıtılması gerekmektedir.



Şekil 2: Şekil hafızalı alaşımlarda yük altında şekil hafıza etkisi [12] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

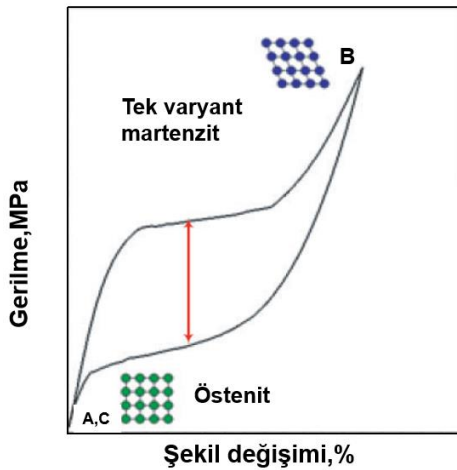
Şekil 2'de görüldüğü gibi eğer malzemenin sıcaklığı östenit bitiş sıcaklığı üzerine ısıtılırsa düzleşmiş ikizlerden oluşan atomlar ısı enerjisinin etkisi ile östenit fazına dönüşür ve şekilde de görüldüğü gibi atomlar düzenlenir ve oluşan deformasyon geri kazanılır. Sıcaklık tekrar test başlangıç sıcaklığına düşürüldüğü zaman ise malzeme üzerinde yük olmadığından dolayı herhangi bir şekil değişimi olmaz ve atomlar tekrar başlangıçtaki gibi ikiz yapılarına kavuşur. Şekil hafızalı alaşımlarda bu davranış şekil hafıza etkisi olarak tanımlanır.

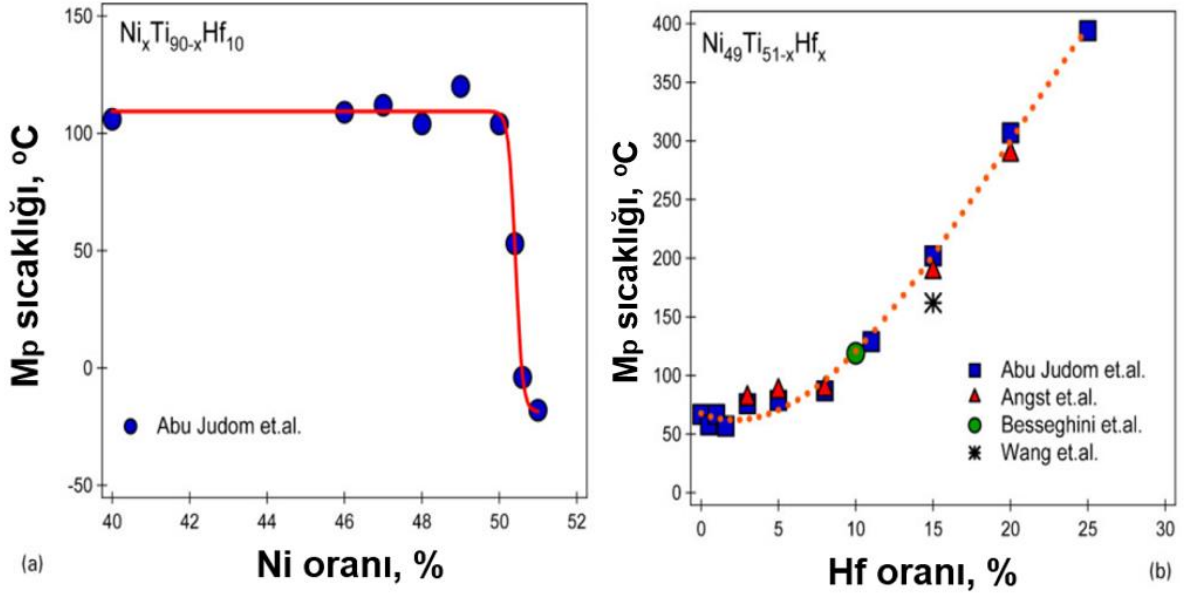
Şekil 3' de ise süperelastik davranış ve oluşan faz dönüşümleri şematik olarak görülmektedir. Süperelastik davranış gözleyebilmek için, şekilde test başlangıcı olan A noktasında malzeme östenit fazında yani ortam sıcaklığı belli bir değer üzerinde olmalıdır. Numune üzerine yük uygulanmaya başlandığında geleneksel malzemelerde görülen elastik deformasyona benzer doğrusal bir kısım görülmektedir. Bu kısım östenit fazının elastik deformasyonunu ifade eder.

Daha sonra elastik kısım bozulmakta ve doğrusal kısım plato haline gelmektedir. Bu kısımda ise östenit fazı, uygulanan gerilmenin etkisi ile martenzit fazına dönüşmeye başlamıştır. Bu faz dönüşümü plato kısmının sonuna kadar devam eder. Geleneksel metal ve alaşımlarda bu kısım genelde plastik deformasyonu ifade ederken, şekil hafızalı alaşımlarda gerilme yardımı ile östenit-martenzit katı faz dönüşümünü (stress-induced martensitic transformation) ifade eder. Plato sonunda teorik olarak malzeme tamamen martenzit fazına dönüşmüştür ve daha sonra görülen ve B noktasına kadar devam eden ikinci elastik deformasyon martenzit fazının elastik deformasyonudur. Numune üzerindeki yük artırılmaya devam eder ise bu kez malzemede plastik deformasyon görülebilir. Ancak şekilde görüldüğü gibi plastik deformasyon başlamadan önce numune üzerindeki yük kaldırılır ise malzeme teste başlangıç fazına ve şekline (C=A noktasına) geri dönecektir. Bu geri kazanımın nedeni numune sıcaklığının östenit bitiş sıcaklığının üzerinde olması ve bu sıcaklıklarda atomların martenzit faz düzeninde kararlı olmayışındandır. Atomlar kararlı oldukları östenit faz düzenine dönmek istemekte ve böylece orijinal şekillerini geri kazanmaktadırlar. Bu geri kazanım şekil hafızalı alaşımlarda süperelastik etki olarak isimlendirilir.

Faz dönüşüm sıcaklıkları

Şekil hafızalı alaşımların faz dönüşüm sıcaklıklarını artırmak için yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlardan en önemlisi malzemelerin kimyasal kompozisyonlarının faz dönüşüm sıcaklıkları üzerinde oldukça etkili olduğudur. Şekil 4 NiTiHf-tabanlı alaşımlarda Ni ve Hf elementleri oranlarının martenzit tepe sıcaklıkları (Şekil 1 de görülen Östenit-martenzit faz dönüşümü sırasında oluşan tepe eğrisinin en üst noktası) üzerindeki etkisini göstermektedir.





Şekil 4: a) Ni elementi oranının ve b) Hf elementi oranının NiTiHf-tabanlı alaşımların faz dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki etkisi [31-34] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Şekil 4a Ni elementinin etkisini göstermektedir. Görüldüğü gibi yaklaşık % 50 Ni oranlarına kadar, dönüşüm sıcaklıkları önemli şekilde değişmemektedir. Ancak daha sonra hızlı bir düşüş görülmekte ve dönüşüm sıcaklıkları 0 oC'nin altına inmektedir. Şekil 4b ise Hf elementinin NiTiHf-tabanlı şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki etkisini göstermektedir. % 5 Hf oranına kadar dönüşüm sıcaklıklarında önemli bir değişiklik görülmezken daha sonrasında dönüşüm sıcaklıklarının hızlı bir artış gösterdiği ve Hf oranı % 25'lere çıktığı zaman dönüşüm sıcaklıklarının 400 oC' lere ulaştığı görülmektedir.

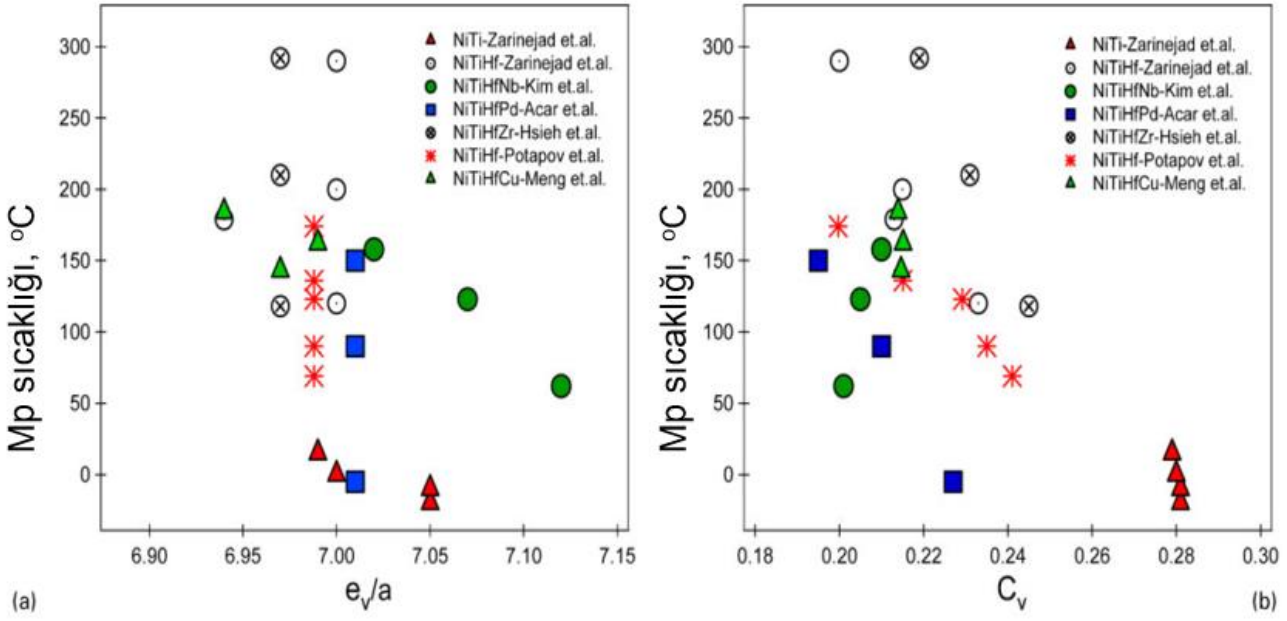
Kimyasal kompozisyona bağlı olarak dönüşüm sıcaklıklarının değişimi Zarinejad vd. tarafından araştırılmış ve faz dönüşüm sıcaklıklarının temelde atomlar arasında oluşan bağların elastik özellikleri ile ilgili olduğu sonucuna varılmıştır [35]. Zarinejad vd.'e göre malzemelerin e_v/a ve c_v değerleri ile dönüşüm sıcaklıkları arasında bağıntı bulunmaktadır. e_v/a sayısı alaşımın valans elektron sayısı olup aşağıdaki formül ile hesaplanabilir [35].

$$\frac{e_v}{a} = f_A e_v^A + f_B e_v^B + f_C e_v^C + \dots$$

Formülde f_A , A elementinin malzeme içindeki hacimsel oranı olup e_v^A ise A elementinin valans elektron sayısıdır. Aynı şekilde alaşım sisteminde kaç tane element var ise formülde gösterildiği gibi hesaba katılır ve sonuçta alaşım sisteminin valans elektron sayısı bulunur. c_v ise alaşımın ortalama valans elektron yoğunluğunu göstermekte ve aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır [35]. Denklemden Z_A A elementinin atom numarası iken e_t alaşımdaki toplam elektron sayısını ifade etmektedir.

$$c_v = \frac{e_v}{e_t} = \frac{f_A e_v^A + f_B e_v^B + f_C e_v^C + \dots}{f_A Z_A + f_B Z_B + f_C Z_C + \dots}$$

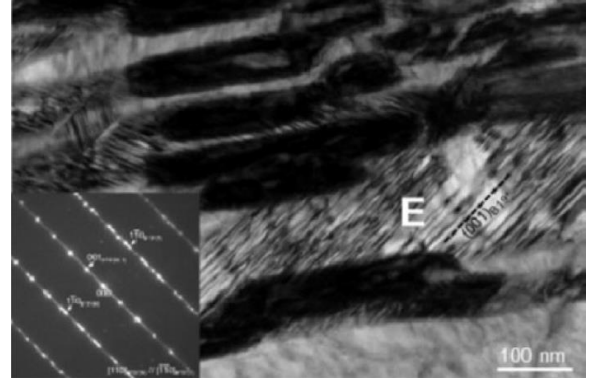
Şekil 5 NiTiHf-tabanlı alaşımlarda e_v/a ve c_v değerleri ile dönüşüm sıcaklıkları arasındaki bağıntıyı göstermektedir.



Şekil 5: NiTiHf-tabanlı alaşımlarda e_v/a ve c_v değerleri ile dönüşüm sıcaklıkları arasındaki ilişki [22,28,30,36-39] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

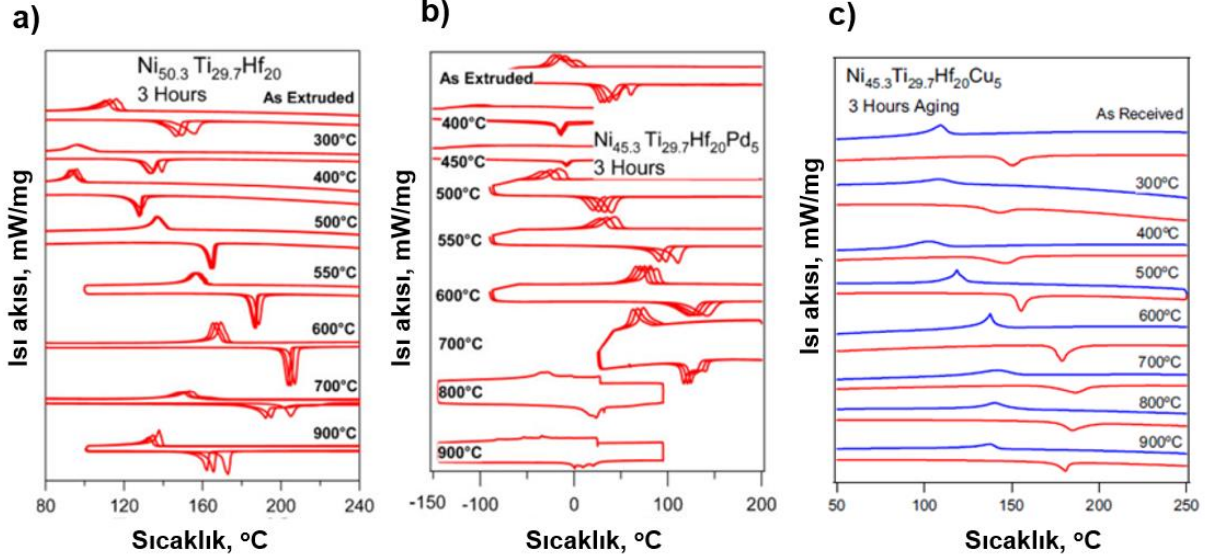
Yukarıdaki şekilden de anlaşılacağı gibi dönüşüm sıcaklıkları ile e_v/a arasında gözle görülür bir ilişki olmamakla birlikte, c_v değerleri arttıkça faz dönüşüm sıcaklıklarının düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni ise valans elektron yoğunluğunun artması ile fazların kristal yapılarının kayma direncinin arttığı tahmin edilmesidir. Kayma direnci arttıkça faz dönüşümü sırasında atomların pozisyon değiştirmeleri zorlaşmakta ve bu nedenle faz dönüşümü için fazladan soğutmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Buda faz dönüşüm sıcaklıklarının Şekil 5b de gözleendiği gibi düşmesi anlamına gelmektedir [35].

NiTiHf-tabanlı alaşımlarda dönüşüm sıcaklıklarını değiştirmenin diğer bir yolu ise malzemelerin mikroyapılarında basit ısı işlemler yardımı ile çökelti oluşturmaktır. Şekil 6'da NiTiHfPd alaşımlarında atmosfer ortamında 650 oC sıcaklıkta 3h boyunca yapılan ısı işlem sonrası TEM analizi ile çekilen mikroyapı fotoğrafı görülmektedir. Mikroyapıda koyu renkli olan kısımlar (Ni+Pd)-tabanlı çökeltileri göstermektedir. Çökelti boyutu yaklaşık olarak 300 nm olarak ölçülmüştür. Çökeltiler arası mesafeler ise mikroyapının farklı bölgelerinde değişiklik göstermektedir. E ile gösterilen bölge ise çökeltiler arasında oluşan martenzit fazını göstermektedir [26].



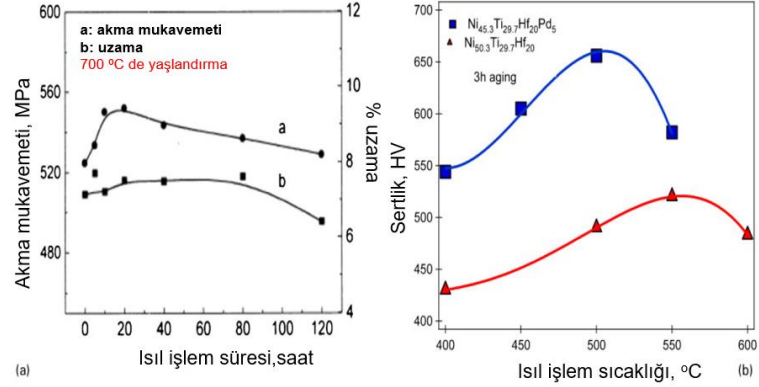
Şekil 6: NiTiHfPd alaşımlarının 650 oC sıcaklıkta 3h boyunca ısı işlemi sonrası mikroyapısı.[26]

Şekil 7 de NiTiHf, NiTiHfPd ve NiTiHfCu alaşımlarının farklı sıcaklık ve sürelerde ısı işleme tabi tutulduktan sonra DSC ile gözlenen faz dönüşümleri görülmektedir. Yapılan ısı işlemler sonucu mikroyapıda çökeltiler oluşmuş ve sonuç olarak faz dönüşüm sıcaklıkları değişim göstermiştir. Şekil 7a, 7b ve 7c sırasıyla NiTiHf, NiTiHfPd ve NiTiHfCu alaşımlarının faz dönüşüm sıcaklıklarının ısı işlem ile değişimini göstermektedir.



Şekil 7: NiTiHf, NiTiHfPd ve NiTiHfCu şekil hafızalı alaşımlarının DSC eğrileri [17,33,40] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Şekil 7' den de anlaşılabilirdiği gibi faz dönüşüm sıcaklıkları ısı işlemlerden etkilenmektedir. Üç alaşım sisteminin ortak özelliği de başlangıç malzemesi üzerinde düşük sıcaklıklarda (ör. 300 oC) yapılan ısı işlemlerden sonra faz dönüşüm sıcaklıkları düşmüş ve daha sonrasında dönüşüm sıcaklıklarında artış gözlenmiştir. Çok yüksek ısı işlem sıcaklıklarına çıkıldıkça ise dönüşüm sıcaklıkları ya artmaya devam etmemiş ya da düşmüştür. Bu durum bize çökelti oluşumunun faz dönüşüm sıcaklıklarını artırıp azaltabildiğini göstermektedir. Basit ısı işlemlerin şekil hafızalı alaşımların özelliklerini optimize etmede oldukça etkili bir yöntem olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 8: a) 700 oC de farklı süreler boyunca yapılan ısı işlemlerin akma mukavemetine etkileri ve b) NiTiHf ve NiTiHfPd alaşımlarında ısı işlemin Vickers sertlik değerleri üzerindeki etkileri [41] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

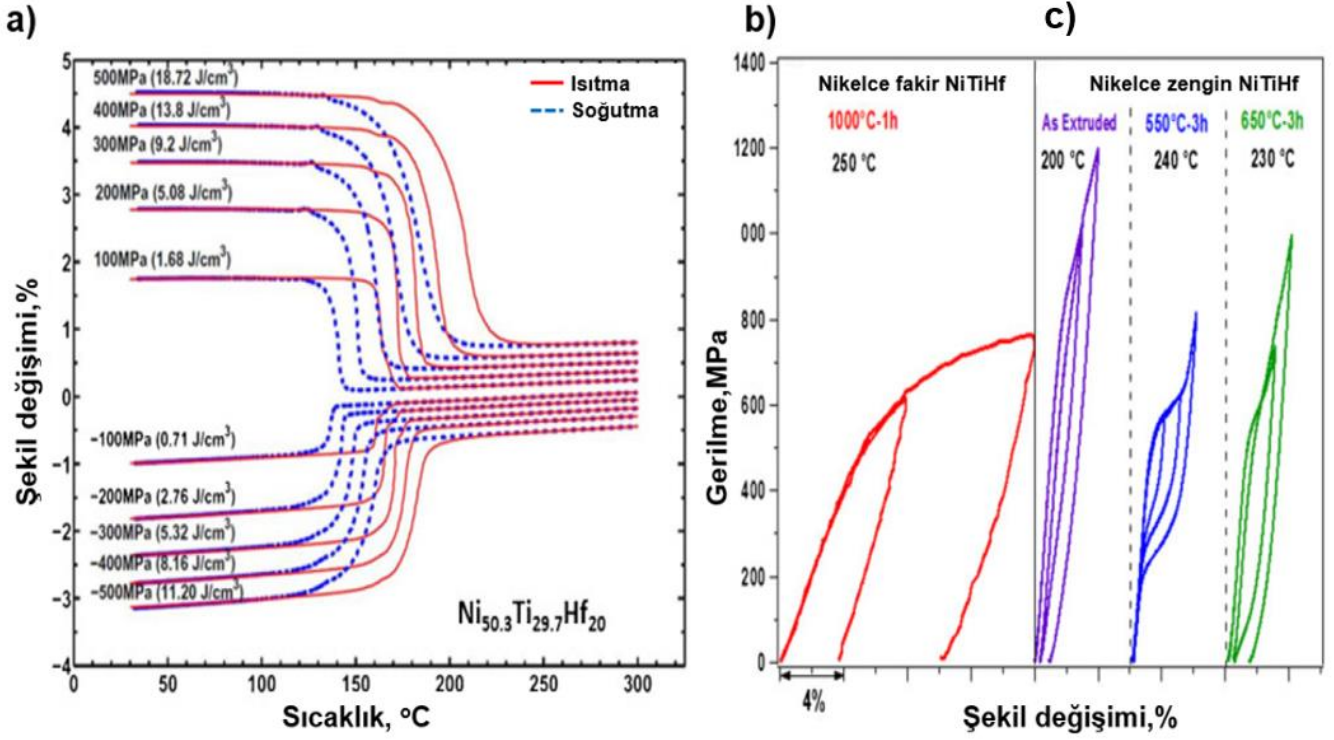
Yük altındaki mekanik ve şekil hafıza davranışları

NiTiHf alaşımlarının yaygın olarak pratik kullanımının önündeki en büyük engeller nikelce fakir alaşımlarda mukavemetin düşük olması ve nikelce zengin alaşımlarda ise yüksek derecede görülen kırılmalardır. Yapılan araştırmalar ile bu kısıtlamaların en aza indirilmesi hedeflenmektedir. Kullanılan yöntemlerden en önemli iki tanesi ısı işlem ve alaşımlamadır [2,12,20].

Isıl işlemin NiTiHf-tabanlı alaşımların mekanik özelliklerini iyileştirmede çok etkili olduğu görülmüştür. Şekil 8' de ısı işlemin mekanik özellikler üzerindeki etkisi görülmektedir. Meng vd. tarafından yapılan çalışmalarda malzeme akma mukavemetinin yapılan ısı işlemler ile ayarlanabildiği bulunmuştur [41] (Şekil 8a).

Diğer taraftan sertlik değerleri de yapılan ısı işlemler ile değiştirilebilmektedir. Şekil 8b'de NiTiHf ve NiTiHfPd alaşımlarının ısı işlem ile değişen Vickers sertlik değerleri görülmektedir. Malzemeler yaklaşık 500-550 oC'de yapılan ısı işlemler ile en yüksek sertlik değerine ulaşmıştır. Diğer taraftan NiTiHfPd alaşımlarının sertlik değerlerinin NiTiHf alaşım sistemine göre genel olarak daha yüksek olduğu görülmektedir.

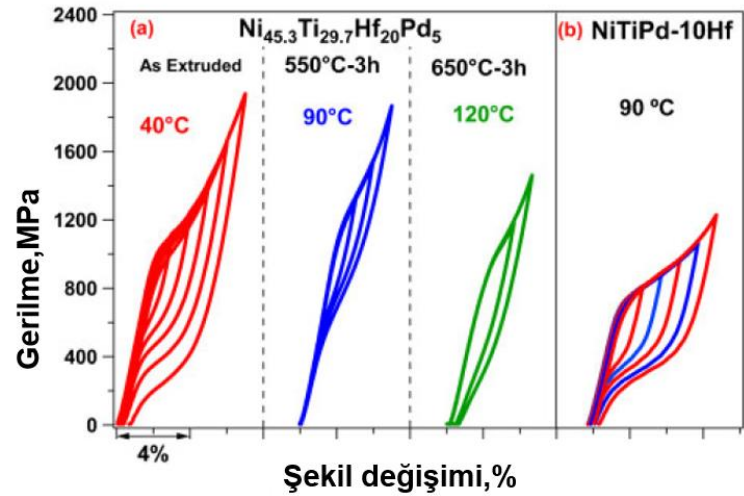
Şekil 9'da NiTiHf-tabanlı alaşımların yük altındaki şekil hafıza etkisi ve süperelastik davranışları görülmektedir. Şekil 9a, NiTiHf alaşımlarının sabit basma ve çekme yükleri altında gösterdikleri şekil değişimleridir. Eğrilerin yanında belirtilen yükler (ör. 300 MPa) yüksek sıcaklıklarda malzeme üzerine uygulanmış ve alaşımlar uygulanan sabit yük altında termal çevrimlere tabi tutulmuştur. Şekilden de anlaşılacağı gibi % 5'lere ulaşan tersinir şekil değişimi gözlenmiştir.



Şekil 9: NiTiHf-tabanlı alaşımların a) yük altındaki şekil hafıza davranışı ve b) sabit sıcaklıktaki süperelastik davranışı [17,42-43]
(Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Şekil 9b ve 9c ise nikelce fakir ve nikelce zengin alaşımlar üzerinde sabit sıcaklık altında gözlenen gerilme-şekil değişimi grafiklerini göstermektedir. Nikelce fakir alaşımın sabit sıcaklıkta deforme olduktan sonra orijinal halini geri kazanamadığı görülmektedir. Bunun nedeni malzemenin sahip olduğu düşük mukavemet değerleridir. Deformasyon sırasında malzeme mikroyapısında dislokasyonlar kolayca oluşmakta ve bunun sonucu olarak tersinir şekil değişimi görülememektedir. Şekil 9c'de ise nikelce zengin alaşımların süperelastik davranışları görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi uygun ısıl işlemler ile güçlendirilmiş malzemede tersinir şekil değişimleri görmek mümkündür. Diğer taraftan mukavemet değerleride nikelce fakir alaşımlara göre daha yüksektir.

NiTiHf-tabanlı alaşımlar içerisinde NiTiHfPd alaşımlarının yüksek mukavemet ve yüksek mekanik histeresiz açısından önemli bir yeri bulunmaktadır. Bu alaşımlar 1000 MPa basma yükleri altında % 3-4 civarı tersinir şekil değişimi gösterebilmektedir. Diğer taraftan 2000 MPa gibi oldukça yüksek basma gerilmeleri altında plastik deformasyonsuz süperelastik davranış gösterebilmektedirler [26]. Şekil 10'da NiTiHfPd alaşımlarının süperelastik davranışları görülmektedir.



Şekil 10: NiTiHfPd alaşımlarının süperelastik davranışları [22,26] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

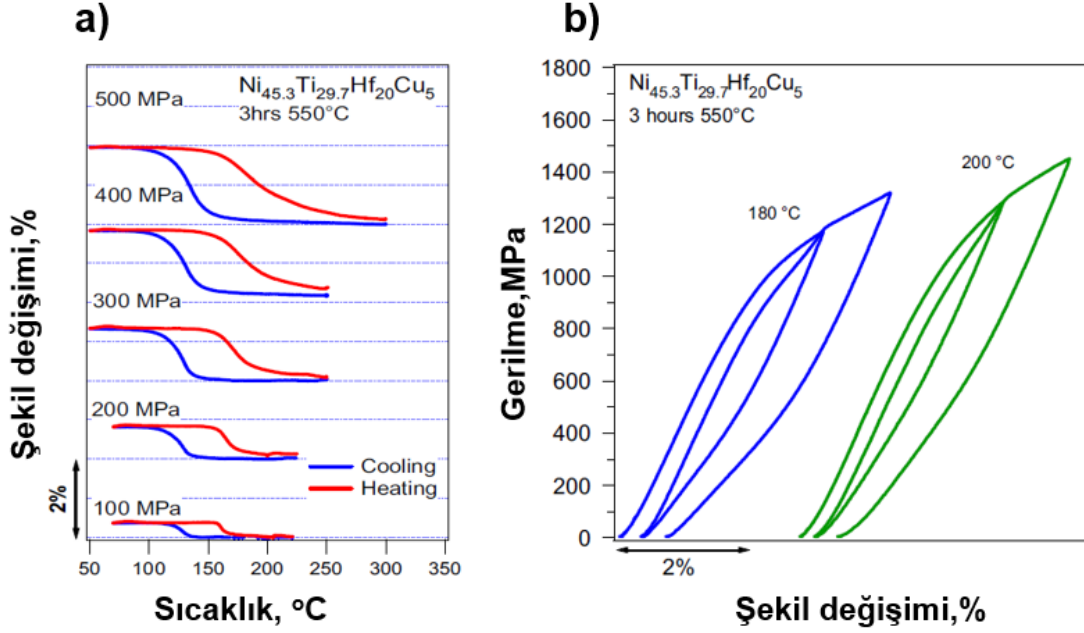
Şekil 10a % 20 Hf içeren NiTiHfPd alaşımlarının ekstrüze edilmiş ve ısıl işleme tabi tutulmuş hallerinde sabit sıcaklıktaki süperelastik davranışlarını göstermektedir. Şekil 10b'de ise % 10 Hf içeren NiTiHfPd alaşımlarının ısıl işlemsiz durumunda yapılan mekanik test sonucu görülmektedir. Alaşımlarda Hf miktarı azaldıkça elde edilen tersinir şekil değişiminin arttığı ancak şekil değişimi görülen gerilme değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Şekil 11'de ise NiTiHfCu alaşımlarının yük altında şekil hafıza davranışı ve sabit sıcaklıkta gerilme-şekil değişimi görülmektedir. NiTiHfCu alaşımlarının ısıl işlemten sonra 500 MPa basma yükü altında yaklaşık % 2 tersinir şekil değişimi

gösterdiği görülmektedir. Diğer taraftan görülen tersinir şekil değişimlerinin hepsi 100 oC'nin üzerindedir [40].

Şekil 11b'de ise sabit sıcaklıkta yapılan mekanik test sonuçları görülmektedir. Ancak bu testlerde NiTiHf ve NiTiHfPd alaşımları gibi tamamen tersinir bir şekil değişimi yoktur. Bunun

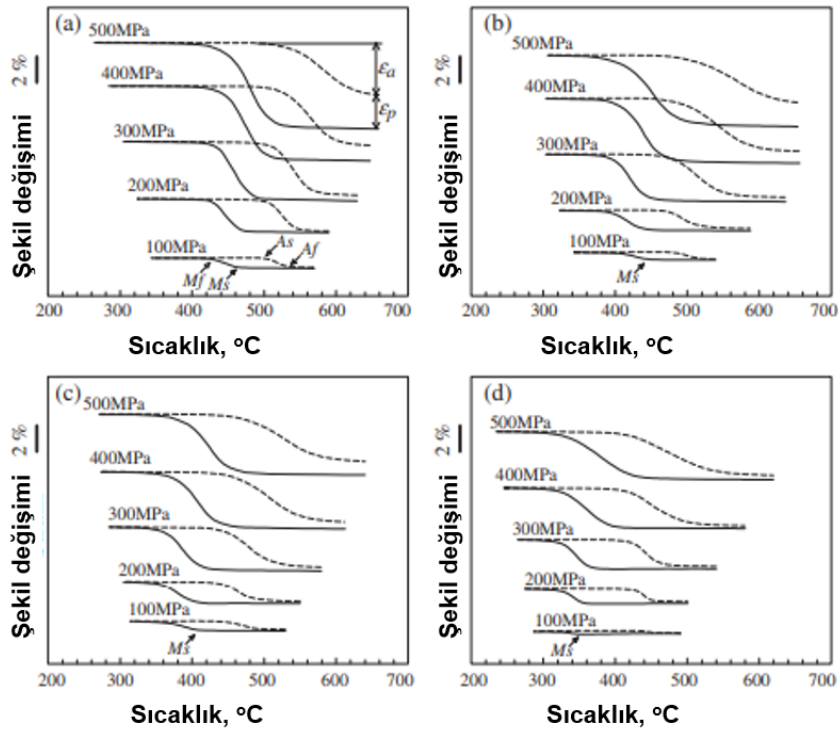
nedenlerinden en önemlileri yapılan ısıl işlem sonrası mikroyapıda mukavemet artırıcı çökeltilerin oluşmaması ve faz dönüşümü sırasında oluşan histeresiz miktarının fazla olmasıdır. Mikroyapıda çökelti oluşmadığı zaman malzeme güçlenememekte ve süperelastik davranış görülmemektedir.



Şekil 11: NiTiHfCu alaşımlarının a) sabit yük altında şekil hafıza davranışı ve b) sabit sıcaklıkta gerilme-şekil değişimi [40] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Şekil 12'de ise NiTiHfNb alaşımlarının sabit yük altındaki şekil hafıza davranışları görülmektedir. Kim vd. tarafından yapılan çalışmada NiTiHf alaşımlarına % 5, % 10 ve % 15 oranında Nb elementi ilave edilmekte ve daha sonrasında alaşım elementinin şekil hafıza davranışı ve soğuk şekillendirilebilme üzerindeki

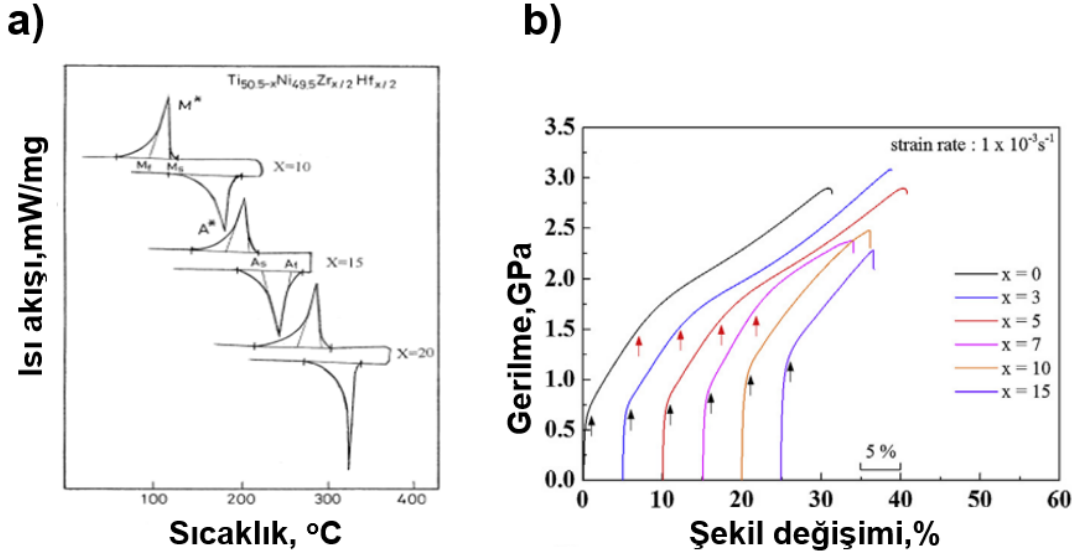
etkisi incelenmiştir. Alaşım sistemine Nb ilavesi arttıkça soğuk şekillendirmenin iyileştiği ve bununla birlikte Şekil 12'de görülen şekil hafıza davranışlarında iyileşme olduğu (kalıcı deformasyon oranının azaldığı) sonucuna varılmıştır [28].



Şekil 12: NiTiHfNb şekil hafızalı alaşımlarının sabit yük altında şekil hafıza davranışları [28] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Şekil 13a ise NiTiHfZr alaşımlarının DSC ile ölçülen ısı akışı-sıcaklık grafiklerini göstermektedir. Hsieh vd. tarafından elde edilen sonuçlara göre NiTiHf alaşımlarına % 5, % 7.5 ve %

10 oranlarında yapılan Zr ilaveleri, faz dönüşüm sıcaklıklarını ve sertlik değerlerini artırmıştır [30]. Östenit bitiş sıcaklıkları 320 oC'ın üzerine çıkmıştır.

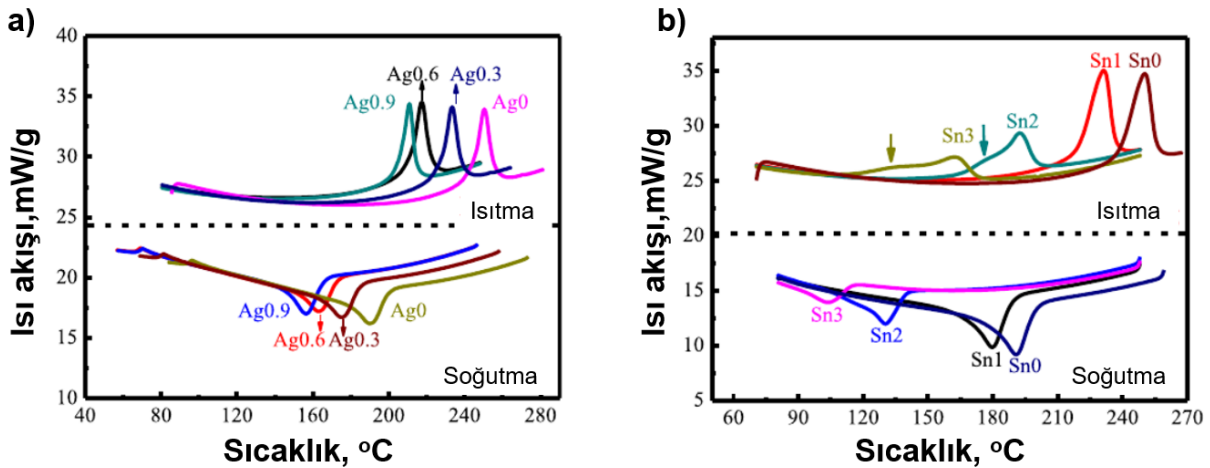


Şekil 13: NiTiHfZr alaşımlarının ısı akışı-sıcaklık grafikleri [30, 44] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Diğer taraftan Hong vd. tarafından Zr alaşım katkısının şekil hafıza ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır [44]. Şekil 13b'de görüldüğü gibi Zr elementinin kompozisyonda artması ile alaşımların akma mukavemetleri artmıştır. Diğer taraftan aynı çalışmada Zr ilave miktarı arttıkça latis parametrelerinin de arttığı belirtilmiştir [44].

Şekil 14'de Ag ve Sn elementlerinin NiTiHf alaşımlarının faz dönüşüm davranışları üzerindeki etkileri görülmektedir [45]. Yi vd. tarafından 2018 yılında yapılan çalışma da Ag ve Sn elementlerinin faz dönüşüm sıcaklıklarını düşürdüğü görülmüştür. Bu alaşımlar üzerinde bilindiği kadarı ile henüz şekil hafıza etkisi ve süperelastik davranış incelenmemiştir.

NiTiHfZr dördümlü alaşım sisteminin yük altında şekil hafıza etkisi ve süperelastik davranışları bilindiği kadarıyla henüz incelenmemiştir.



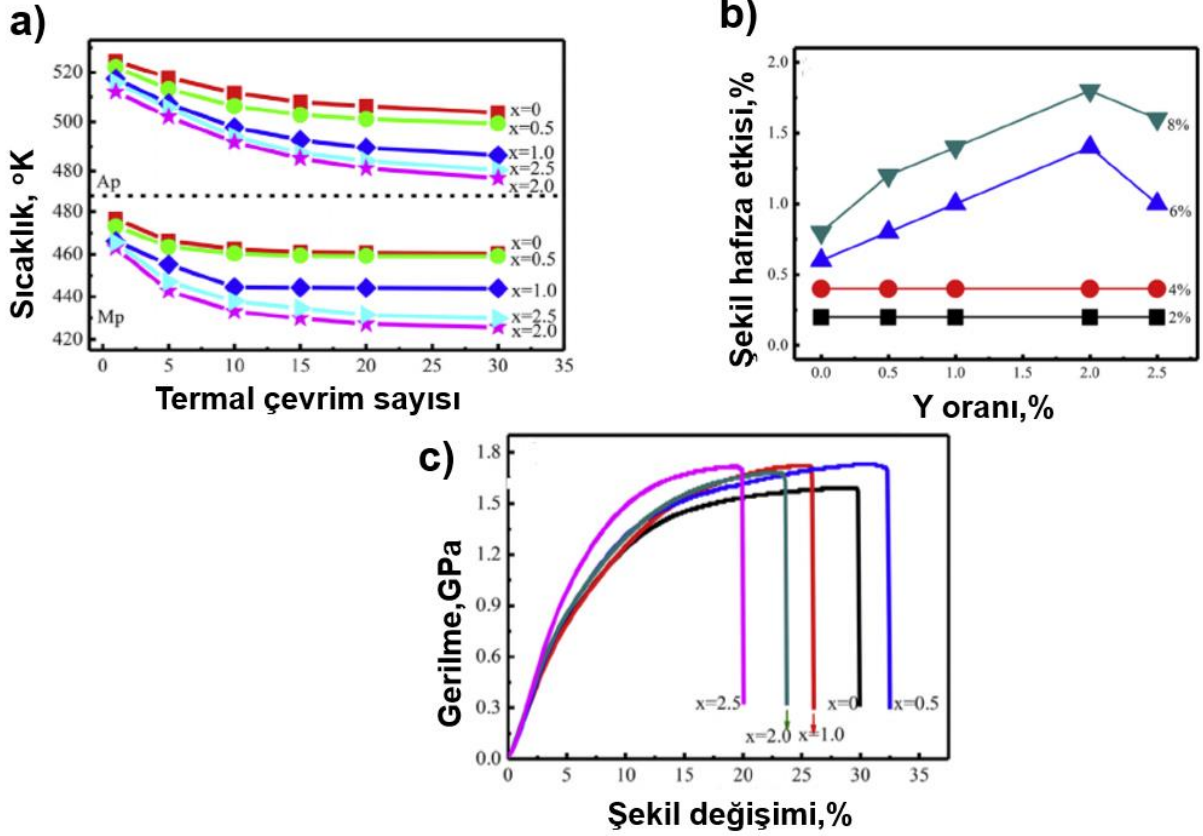
Şekil 14: Ag ve Sn elementlerinin NiTiHf alaşımlarının faz dönüşüm eğrileri üzerindeki etkileri [45] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Şekil 15 İtiryum (Y) elementinin NiTiHf şekil hafızalı alaşımları üzerindeki etkilerini göstermektedir [46]. Şekil 15a Y

elementi katkısı ile değişen faz dönüşüm sıcaklıklarını göstermektedir. Görüldüğü gibi Y elementi oranı arttıkça faz

dönüşüm sıcaklıkları düşmüştür. Şekil 15b, Y oranı ile değişen şekil hafıza etkisi değişimini göstermektedir. Yapılan çalışmada şekil hafıza etkisi değişiminin, % 2 Y oranına kadar arttığı daha sonra ise düştüğü görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi Y

oranı % 2 iken % 8 ön deformasyon sonrasında % 2'ye yakın şekil hafıza etkisi görülmektedir.

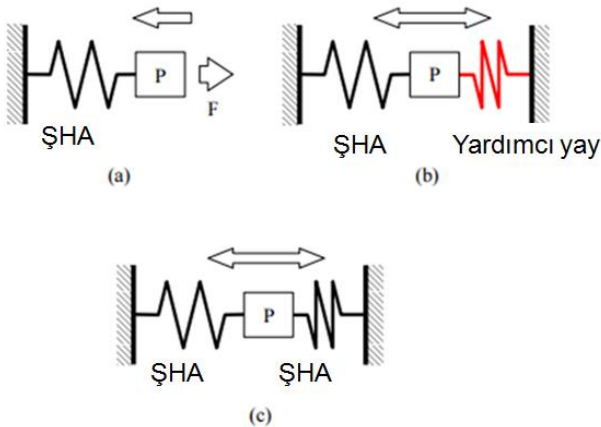


Şekil 15: Y elementinin NiTiHf alaşımlarının şekil hafıza ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri [46] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

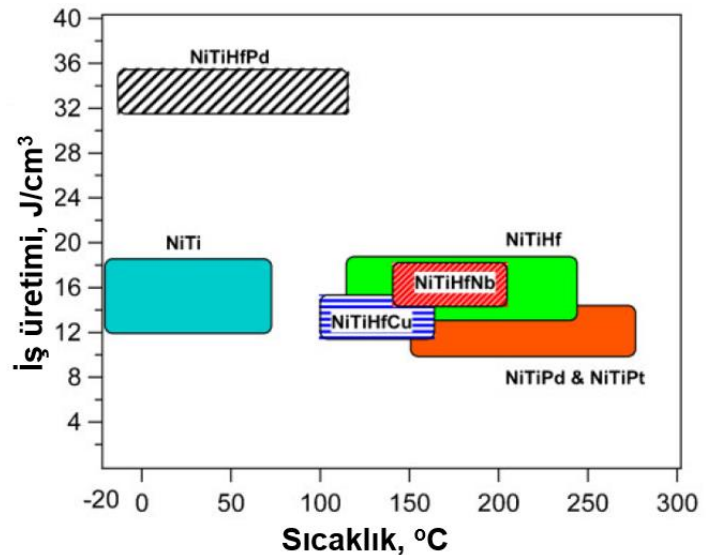
Şekil 15c Y elementi oranına göre gerilme-şekil değişimi grafiğini göstermektedir. Y oranı arttıkça NiTiHfY alaşımlarının akma mukavemetlerinin arttığı görülmektedir.

Şekil hafızalı alaşımların kullanım alanlarında en önemlileri aktüatör ve enerji (ör. Ses, şok dalgaları, titreşim vb.) sönümleme uygulamalarıdır. Şekil 16'da şekil hafızalı alaşımlar kullanılarak tasarlanmış basit aktüatör ve titreşim sönümleme mekanizmaları görülmektedir.

Aktüatör tasarımlarında mekanizmanın çalışacağı sıcaklığın yanında üretebileceği iş de önemli bir parametredir. Mekanizmanın üretebileceği iş ne kadar fazla olursa o kadar ağır yükler hareket ettirilebilir ya da aktüatör boyutları küçültülebilir. Buda kullanıcıya ağırlık tasarrufu ve portatiflik sağlar. Şekil 17a'da NiTiHf-tabanlı ve diğer önemli alaşımların iş üretebilme kapasiteleri ile çalışma sıcaklıkları karşılaştırılmıştır.



Şekil 16: Şekil hafızalı alaşımlar kullanılarak tasarlanan; a) basit bir aktüatör ve titreşim sönümleme mekanizması [47] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)



Şekil 17: NiTi-tabanlı ve NiTiHf-tabanlı bazı önemli alaşımların iş üretim kapasiteleri [48] (Not: Şekildeki bazı kısımlarda kaynaktan tercüme yapılmıştır)

Şekil hafızalı alaşımlarda iş üretebilme kapasitesini hesaplama yöntemlerinden en yaygın kullanılanı yük altında elde edilen şekil hafıza eğrilerinde (ör. şekil 12) uygulanan yük ile elde edilen tersinir şekil değişiminin çarpımı şeklindedir. NiTi alaşımlarında üretilen iş yaklaşık 12-18 J/cm³ iken çalışma sıcaklıkları 100 oC'nin altındadır. NiTiHf-Cu,Nb alaşımlarında ise çalışma sıcaklıkları grafikte görüldüğü gibi 100-250 oC arasındadır ve üretilen iş miktarı da 20 J/cm³ ün altındadır. Diğer taraftan NiTiHfPd alaşımlarının çalışma sıcaklıkları NiTi ile NiTiHf-Cu,Nb alaşımları arasında olup yüksek mukavemet ve şekil değişimi miktarlarından dolayı 30 J/cm³ üzerinde iş üretebilmektedir [48]. Bu yönü ile NiTiHfPd alaşımları ortalama sıcaklık ve yüksek mukavemet için oldukça iyi bir alaşım sistemi olarak görülmektedir.

Özet olarak, bilindiği kadarıyla NiTiHf üçlü alaşım sistemine günümüze kadar eklenen dördüncü alaşım elementleri Cu, Nb, Pd, Zr, Ag, Sn ve Y olarak sayılabilir [20]. Derlenen sonuçlardan anlaşılacağı gibi NiTiHf-tabanlı şekil hafızalı alaşımlar yüksek sıcaklık ve yüksek mukavemet uygulamaları için önemli potansiyele sahip alaşım sistemleridir. Bu alaşım sistemlerinin mekanik ve şekil hafıza özellikleri basit ısı işlemleri ile ayarlanabilmektedir. Isıl işlemler yardımı ile mikroyapıda oluşturulan çökeltilerin boyut ve ara mesafeleri ayarlanarak fonksiyonel özellikleri değiştirilebilmektedir. Buda alaşımların kullanım alanlarını oldukça artırmaktadır. Diğer taraftan, bu alaşım sistemlerinin yaygın olarak kullanılabilmesi için çözülmesi gereken bazı kısıtlamalar da bulunmaktadır. Bunlar yüksek kırılgenlik ve düşük çevrimsel kararlılık olarak sıralanabilir. Bu kısıtlamaların çözülmesi ve üretim maliyetlerinin de düşürülmesi ile NiTiHf-tabanlı şekil hafızalı alaşımların kullanım alanları genişleyecektir.

Kaynaklar

1. Wayman, C.M., Otsuka, K.1998. Shape Memory Materials, Cambridge University Press.
2. Noebe RD, Biles T and Padula SA. 2007. 'NiTi-based high-temperature shape-memory alloys: properties, prospects, and potential applications', in 'Advanced structural materials: properties, design optimization, and applications', (ed. W. O. Soboyejo and T. S.Srivatsan); New York, Taylor & Francis Group.
3. LeBlanc L. 2001. 'Part I – "Smart metals" providing actuation, sealing, and completion functions downhole', Offshore.61 (12), 58.
4. LeBlanc L.2002. 'Part II – "Smart metals" providing actuation, sealing, and completion functions downhole', Offshore.62 (1), 54.
5. Song G, Ma N and Li HN. 2006. 'Applications of shape memory alloys in civil structures', Eng. Struct..28, (9), 1266–1274.
6. Van Humbeeck J. 1999. 'Non-medical applications of shape memory alloys', Mater. Sci. Eng. A, A273, 134–148.
7. Petrini L and Migliavacca F.2011. 'Biomedical applications of shape memory alloys', J. Metall., 501483.

8. El Feninat F, Laroche G, Fiset M and Mantovani D. 2002. 'Shape memory materials for biomedical applications', Adv. Eng. Mater.4, (3), 91–104.
9. Firstov GS, Van Humbeeck J and Koval YN.2006. 'High temperature shape memory alloys problems and prospects', J. Intell. Mater. Syst. Struct.17, (12), 1041–1047.
10. Karaca HE, Kaya I, Tobe H, Basaran B, Nagasako M, Kainuma R, Chumlyakov YI.2013. 'Shape memory behavior of high strength Ni54Ti46 alloys', Mater. Sci. Eng. A. A580, 66–70.
11. Otsuka K and Ren X.2005 'Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys', Prog. Mater. Sci. 50, (5), 511–678.
12. Ma J, Karaman I and Noebe RD.2010. 'High temperature shape memory alloys', Int. Mater. Rev. 55, (5), 257–315.
13. Kockar B, Karaman I, Kim JI and Chumlyakov YI.2006. 'A method to enhance cyclic reversibility of NiTiHf high temperature shape memory alloys', Scr. Mater. 54, (12), 2203–2208.
14. Meng XL, Cai W, Wang LM, Zheng YF, Zhao LC and Zhou LM. 2001. 'Microstructure of stress-induced martensite in a Ti- Ni-Hf high temperature shape memory alloy', Scr. Mater..45, (10), 1177–1182.
15. Meng XL, Cai W, Fu YD, Li QF, Zhang JX and Zhao LC.2008. 'Shape-memory behaviors in an aged Ni-rich TiNiHf high temperature shape-memory alloy', Intermetallics. 16, (5), 698–705.
16. Meng XL, Cai W, Chen F and Zhao LC.2006. 'Effect of aging on martensitic transformation and microstructure in Ni-rich TiNiHf shape memory alloy', Scr. Mater. 54, 1599–1604.
17. Karaca HE, Saghalian SM, Ded G, Tobe H, Basaran B, Maier HJ, Noebe RD and Chumlyakov YI. 2013. 'Effects of nanoprecipitation on the shape memory and material properties of an Ni-rich NiTiHf high temperature shape memory alloy', Acta Mater., 61, (19), 7422–7431.
18. Santamarta R, Arro' R, Pons J, Evirgen A, Karaman I, Karaca HE and Noebe RD.2013. 'TEM study of structural and microstructural characteristics of a precipitate phase in Ni-rich Ni- Ti-Hf and Ni-Ti-Zr shape memory alloys', Acta Mater. 61,(16), 6191–6206.
19. Karaca HE, Saghalian SM, Basaran B, Bigelow GS, Noebe RD and Chumlyakov YI.2011. 'Compressive response of nickel-rich NiTiHf high-temperature shape memory single crystals along the [1 1 1] orientation', Scr. Mater. 65, (7), 577–580.
20. Karaca,H.E.,Acar,E.,Tobe,H. and Saghalian,S.M.2014. "NiTiHf-based shape memory alloys", Mater. Sci. Technol., 30;1530–1544.
21. Acar E, Karaca HE, Basaran B, Yang F, Mills MJ, Noebe RD and Chumlyakov YI.2013. 'Role of aging time on the microstructure and shape memory properties of NiTiHfPd single crystals', Mater. Sci. Eng. A. A573, 161–165.
22. Acar E, Karaca HE, Tobe H, Noebe RD and Chumlyakov YI.2013. 'Characterization of the shape memory properties of a Ni45?3Ti39?7Hf10Pd5 alloy', J. Alloys Compd. 578, 297–302.
23. Karaca HE, Acar E, Basaran B, Noebe RD, Bigelow GS, Garg A, Yang F, Mills MJ and Chumlyakov YI.2012. 'Effects of aging on [111] oriented NiTiHfPd single crystals under compression', Scr. Mater.67, (7–8), 728–731.

24. Acar E, Ozbulut OE and Karaca HE. 2015. Experimental investigation and modeling of the loading rate and temperature dependent superelastic response of a high performance shape-memory alloy, *Smart Mater. Struct.*, (24/7), 75020.
25. Acar E. 2015. Dynamic mechanical response of a Ni45.7Ti29.3Hf20Pd5 alloy, *Materias Science and Engineering A*, (633) 169-175.
26. Karaca HE, Acar E, Ded GS, Basaran B, Tobe H, Noebe RD, Bigelow G and Chumlyakov YI.2013. 'Shape memory behavior of high strength NiTiHfPd polycrystalline alloys', *Acta Mater.* 61, (13), 5036–5049.
27. Karaca HE, Acar E, Basaran B, Noebe RD and Chumlyakov YI.2012. 'Superelastic response and damping capacity of ultrahigh-strength [111]-oriented NiTiHfPd single crystals', *Scr. Mater.* 67, (5), 447–450.
28. Kim HY, Jinguu T, Nam TH and Miyazaki S.2011. 'Cold workability and shape memory properties of novel Ti–Ni–Hf–Nb high-temperature shape memory alloys', *Scr. Mater.* 65, (9), 846–849.
29. Liang XL, Chen Y, Shen HM, Zhang ZF, Li W and Wang YN.2001. 'Thermal cycling stability and two-way shape memory effect of Ni-Cu-Ti-Hf alloys', *Solid State Commun.* 119, (6), 381–385.
30. Hsieh SF and Wu SK.2000. 'Martensitic transformation of quaternary Ti50?5-XNi49?5ZrX/2HfX/2 (X50–20 at.%) shape memory alloys', *Mater. Charact.* 45, (2), 143–152.
31. Besseghini S, Villa E and Tuissi A.1999 'Ni-Ti-Hf shape memory alloy: effect of aging and thermal cycling', *Mater. Sci. Eng. A.* A273–A275, 390–394.
32. Angst DR, Thoma PE and Kao MY.1995. 'The effect of Hafnium content on the transformation temperatures of Ni49Ti51-xHfx shape memory alloy', *J. Phys. IV, Colloq.* C8, 747–752.
33. Abu Judom D, Thoma PE, Kao MY and Angst DR.1992. 'High transformation temperature shape memory alloy', US patent 5,114,504.
34. Wang YQ, Zheng YF, Cai W and Zhao LC.1999. 'The tensile behavior of Ti36Ni49Hf15 high temperature shape memory alloy', *Scr. Mater.* 40, (12), 1327–1331.
35. Zarinejad M and Liu Y.2010. 'Dependence of transformation temperatures of shape memory alloys on the number and concentration of valence electrons', in 'Shape memory alloys: manufacture, properties and applications', (ed. H. R. Chen), 339– 360; Hauppauge, NY Science Publishers.
36. Meng XL, Cai W, Lau KT, Zhao LC, Zhou LM.2005. 'Phase transformation and microstructure of quaternary TiNiHfCu high temperature shape memory alloys', *Intermetallics.* 13, (2), 197–201
37. Zarinejad M, Liu Y and Tong Y.2009. 'Transformation temperature changes due to second phase precipitation in NiTi-based shape memory alloys', *Intermetallics.* 17, (11), 914–919.
38. Zarinejad M and Liu Y.2008. 'Dependence of transformation temperatures of NiTi-based shape-memory alloys on the number and concentration of valence electrons', *Adv. Funct. Mater.* 18, (18), 2789–2794.
39. Potapov PL, Shelyakov AV, Gulyaev AA, Svistunov EL, Matveeva NM and Hodgson D.1997 'Effect of Hf on the structure of Ni-Ti martensitic alloys', *Mater. Lett.* 32, (4), 247–250.
40. Karaca HE, Acar E, Ded GS, Saghaian SM, Basarab B, Tobe H, Kok M, Maier HJ, Noebe RD, Chumlyakov YI. 2015. Microstructure and transformation related behaviors of a Ni45.3Ti29.7Hf20Cu5 high temperature shape memory alloy", *Mater. Sci. Eng. A.* ,627; 82–94
41. Meng XL, Zheng YF, Wang Z and Zhao LC.2000. 'Effect of aging on the phase transformation and mechanical behavior of Ti36Ni49Hf15 high temperature shape memory alloy', *Scr. Mater.* 42, (4), 341–348.
42. Meng XL, Cai W, Zheng YF, Tong YX, Zhao LC and Zhou LM.2002. 'Stress-induced martensitic transformation behavior of a Ti-Ni-Hf high temperature shape memory alloy', *Mater. Lett.* 55, (1–2), 111–115.
43. Bigelow GS, Garg A, Padula II SA, Gaydos DJ and Noebe RD.2011. 'Load-biased shape-memory and superelastic properties of a precipitation strengthened high-temperature Ni50?3Ti29?7Hf20 alloy', *Scr. Mater.* 64, (8), 725–728.
44. Hong SH, Kim JT, Park HJ, Kim YS, Suh JY, Na YS, Lim KR, Shim CH, Park JM, Kim KB. 2017. 'Influence of Zr content on phase formation, transition and mechanical behavior of Ni-Ti-Hf-Zr high temperature shape memory alloys'. *Journal of Alloys and Compounds*, 692; 77-85
45. Yi X, Pang G, Sun B, Meng X, Cai W. 2018. 'The microstructure and martensitic transformation behaviors in Ti-Ni-Hf -X (Ag, Sn) high temperature shape memory alloys'. *Journal of Alloys and Compounds.* 756;19-25.
46. Yi X, Gao W, Meng X, Gao Z, Cai W, Zhao L. 2017. 'Martensitic transformation behaviors and mechanical properties of (Ti36Ni49Hf15)100-xYx high temperature shape memory alloys'. *Journal of Alloys and Compounds.*705;98-104.
47. Huang,W.,1998. 'Shape Memory Alloys and their Application to Actuators for Deployable Structures'. PhD Dissertation ,University of Cambridge.
48. Acar, E.2014.'Precipitation, orientation and composition effects on the shape memory properties of high strength NiTiHfPd alloys', PhD Dissertation, University of Kentucky.