İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NiTi HAFIZALI ALAŞIM ŞEKİLLİ FİLM KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Güliz GÜRLÜK
(521061008)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Aralık 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Ocak 2009

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)
Doç. Dr. Levent TRABZON (İTÜ)

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Öncelikle yüksek lisans öğrenim hayatım boyunca ve tez çalışmam süresince çok değerli bilgi ve görüşlerini benimle paylaşan, tezimin hazırlanması aşamasında bütün olanakları sağlayan değerli hocalarım Doç. Dr. Kürşat Kazmanlı ve Prof. Dr. Mustafa Ürgen'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince yardımlarını benden esirgemeyen, fikirleriyle her zaman beni destekleyen değerli hocam Doç. Dr. Levent Trabzon'a teşekkürlerimi iletirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında FEG, SEM, EDS, XRD analizlerinin gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen Sevgin Türkeli ve Hüseyin Sezer'e, ayrıca DSC analizlerinin gerçekleştirilmesindeki yardımlarından ötürü Yard. Doç. Dr. Nuri Solak'a teşekkürlerimi sunarım.

"Si ve NiTi Hafızalı Alaşım Nano-Boyutlu Şekilli Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu" isimli ve 105M059 nolu proje kapsamında yapılan tez çalışmamdaki desteklerinden ötürü TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu'na teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca çağdaş ve yenilikçi öğretim anlayışıyla kendimi geliştirmemi sağlayan üniversiteme, tez çalışmam boyunca ve diğer çalışmalarda öneri ve yardımlarını esirgemeyen üniversitemin sevgili öğretim görevlilerine teşekkür ederim.

Son olarak, bütün öğrenim hayatım boyunca benim için her türlü fedakârlığı yapan, büyük bir sabır, destek ve özveriyle benim bugünlere gelmemi sağlayan sevgili aileme ve üniversite hayatım boyunca beni destekleyen ve yanımda olan sevgili arkadaşlarıma teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ocak 2009 Güliz Gürlük

Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR ..... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
SEMBOL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. ŞEKİLLİ İNCE FİLM KAPLAMALAR **3**
2.1 Şekilli İnce Film Kaplamaların Teorisi **3**
2.1.1 İnce filmler büyüme morfolojisi 3
2.1.2 Şekilli ince filmler büyüme morfolojisi 8
2.2 Eğik Açılı Biriktirme Yöntemi **9**
2.3 Şekilli İnce Film Kaplama Yöntemleri **14**
2.3.1 Termal buharlaştırma 15
2.3.1.1 Rezistans ile buharlaştırma 15
2.3.1.2 Elektron demeti ile buharlaştırma 16
2.3.2 Sıçratma yöntemi 17
2.4 Şekilli İnce Film Kaplamaların Uygulama Alanları **19**
3. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR **21**
3.1 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımlar **21**
3.1.1 NiTi alaşım metalurjisi 24
3.1.2 NiTi alaşımlarda martenzitik dönüşüm 26
3.1.3 NiTi alaşımlarda R-fazı dönüşümü 30
3.1.4 NiTi alaşımlarda östenitik dönüşüm 30
3.1.5 NiTi alaşımının mekanik özellikleri 31
3.1.6 NiTi alaşımı özelliklerinde alaşım bileşimi ve ısıl işlem etkisi 32
3.1.7 NiTi alaşımında korozyon davranımı 39
3.1.8 NiTi alaşımının biyouyumluluğu 40
3.2 Şekil Hafızalı Alaşımlarda Şekil Hafıza Etkisi **41**
3.3 Şekil Hafızalı Alaşımların Süperelastik Davranışı **46**
3.4 Tek Yönlü ve İki Yönlü Şekil Hafıza Etkisi **48**

3.5 Şekil Hafızalı Alaşımların Uygulama Alanları 50
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 57
4.1 Si Şekilli Film Kaplama Deneylerinin Yapılışı 58
4.1.1 Si şekilli film kaplamaların üretilmesi 58
4.1.1.1 Si şekilli film yatık kolonlu kaplamaların üretilmesi……..59
4.1.1.2 Si şekilli film spiral kolonlu kaplamaların üretilmesi 60
4.1.1.3 Si şekilli film zig-zag ve hibrit kolonlu kaplamaların üretilmesi..... ..60
4.1.2 Si şekilli film kaplamaların karakterizasyon sonuçları 62
4.1.2.1 Si şekilli film yatık kolonlu kaplamaların karakterizasyon sonuçları……..…….... 62
4.1.2.2 Si şekilli film spiral kolonlu kaplamaların karakterizasyon sonuçları……..…….... 62
4.1.2.3 Si şekilli film zig-zag ve hibrit kolonlu kaplamaların karakterizasyon sonuçları……..…….... 66
4.2 NiTi Şekilli Film Kaplama Deneylerinin Yapılışı..... 66
4.2.1 NiTi film kaplamaların üretilmesi..... 66
4.2.1.1 NiTi düz kaplamaların üretilmesi……... 66
4.2.1.2 NiTi şekilli film eğik ve spiral kolonlu kaplamaların üretilmesi…… 68
4.2.2 NiTi film kaplamaların karakterizasyon sonuçları…… 69
4.2.2.1 X-ışını difraksiyon analizi……...69
4.2.2.2 DSC analizi……..... 70
4.2.2.3 Isıl işlem sonuçları……..... 70
4.2.2.4 Sertlik ölçümleri……..... 74
4.2.2.5 NiTi şekilli film kaplamaların karakterizasyon sonuçları…..... 74
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... 79
KAYNAKLAR..... 81
ÖZGEÇMİŞ..... 85

KISALTMALAR

GLAD : Eğik açıyla ince film biriktirme yöntemi
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
RF : Radyo frekansı
DNA : Deoksiribonükleik asit
SME : Şekil hafıza etkisi
XRD : X ışınları difraksiyonları
ŞHA : Şekil hafızalı alaşım
DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetresi
PLC : Programlanabilir lojik kontrolör
RPM : Dakikadaki devir sayısı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : NiTi martenzit fazının kristal yapısının karşılaştırılması..... 22
Çizelge 3.2 : NiTi alaşımın özellikleri …….. 23
Çizelge 3.3 : NiTi, implant paslanmaz çelik (316LVM), titanyum (cp-Ti, IV ve Ti-6Al-4V alaşımının ortak mekanik özellikleri…… 31
Çizelge 3.4 : Farklı ısıl işlemlere tabi tutulan %57,3 gözenekli NiTi ŞHA ortalama gerilme özellikleri…….. 33
Çizelge 3.5 : Mf, Ms, As, Af dönüşüm sıcaklıkları ve katı çözelti işleminden, yaşlandırma işleminden sonra martenzitik dönüşüm histerezi…… 38
Çizelge 3.6 : Şekil hafıza etkisine sahip alaşımlar…… 46
Çizelge 4.1 : Si şekilli film için elektron demeti buharlaştırma sistemi parametreleri…… 59
Çizelge 4.2 : NiTi şekilli film için elektron demeti buharlaştırma sistemi parametreleri……. 68
Çizelge 4.3 : NiTi şekilli film eğik kolonlu kaplamalar için $\alpha = 80°$'deki elektron emisyon akımına bağlı kaplama hızları…….. 68
Çizelge 4.4 : NiTi hafızalı alaşım kaplamaların ve NiTi buharlaşma numunesinin sertlik ölçüm sonuçları…… 74

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 :	İnce film gelişim modelleri a) Frank Van Der Merwe b) Stranski Krastanov c) Volmer Weber…….	5
Şekil 2.2 :	Yapısal zon modelleri a) Movchan ve Demchishin b) Thornton….	6
Şekil 2.3 :	Eğik açıyla ince film biriktirme yönteminin şematik görünümü….	10
Şekil 2.4 :	Eğik açılı biriktirme yönteminde adım motoru kullanılmasının şematiği……	11
Şekil 2.5 :	Farklı biriktirme açılarında kaplanan TiO_2 filmlerinin SEM görüntüleri ….....	12
Şekil 2.6 :	200μm. genişliğindeki GLAD yöntemiyle üretilen mikroakışkan kanalların SEM görüntüsü……	13
Şekil 2.7 :	Farklı buhar açılarıyla, GLAD yöntemiyle üretilen silikon nanokolonların SEM görüntüleri……..	13
Şekil 2.8 :	Buharın oluşturulma şekline göre fiziksel buhar biriktirme yöntemleri …….....	14
Şekil 2.9 :	Rezistans ile buharlaştırmanın şematiği……...	15
Şekil 2.10 :	Elektron demeti ile buharlaştırma yönteminin şematiği……...	16
Şekil 2.11 :	Manyetik alanda sıçratma tekniğinin şematiği…….	18
Şekil 3.1 :	NiTi ikili faz diyagramı……	24
Şekil 3.2 :	Ti-52Ni alaşımı için sıcaklık-zaman-dönüşüm diyagramı……...	25
Şekil 3.3 :	Sabit yük altındaki bir numunede ısıtma ve soğutma durumunda tipik dönüşüm-sıcaklık eğrisi……...	26
Şekil 3.4 :	T:Sıcaklık; (a) beta fazlı kristal; (b) soğutma ve martenzite dönüşüm sonrası kendiliğinden yerleşen A,B,C ve D ikizlenmiş üniteler; (c) A ünitesi uygulanan gerilme sonunda konfigürasyonda egemen olur ve ısıtma durumunda malzeme beta fazlı yapısına dolayısıyla orijinal şekline yeniden döner……	27
Şekil 3.5 :	NiTi hafızalı alaşım sisteminde a) termo-mekanik etki, b) şekil hafıza etkisinin ortaya çıktığı faz dönüşüm sıcaklıkları……...	29
Şekil 3.6 :	B2 fazından R fazına latis değişikliği……...	30
Şekil 3.7 :	NiTi alaşımının a) martenzit ve b) östenitik yapıları……...	31
Şekil 3.8 :	Gözenekli Ni zengini NiTi ŞHA'ın optik mikrografiği……...	32
Şekil 3.9 :	1050 °C'de farklı zamanlarda a) tabi tutulmamış b) 2 saat c) 4 saat çözelti işlemine tabi tutulan gözenekli Ni zengini NiTi ŞHA'ın XRD grafikleri……..	33
Şekil 3.10 :	Farklı ısıtma/soğutma hızlarında A1 numunesinin DSC grafiği…..	34
Şekil 3.11 :	Farklı ısıtma/soğutma hızlarında B1 numunesinin DSC grafiği…..	35
Şekil 3.12 :	A1 ve B1 numunelerinin ısıtma/soğutma hızlarının fonksiyonu olarak faz dönüşüm sıcaklıkları……	35
Şekil 3.13 :	60 dak. katı çözelti işlemden sonra östenit fazı dönüşüm sıcaklığı (A_p) ve 450 °C'de 30 dak. yaşlandırmadan sonra A_p……...	36

Şekil 3.14 : A_p sıcaklığının üzerinde yaşlandırma sıcaklığının (400–550°C) ve zamanın(30 ve 45 dak.) etkileri…… 37
Şekil 3.15 : A_p sıcaklığının üzerinde yaşlandırma sıcaklığının (300–400°C) ve zamanın(30,45 ve 60 dak.) etkileri……... 37
Şekil 3.16 : Nikel esaslı bir alaşımda ısıl işlem öncesi (a) ve sonrası (b) yapı görünümü…….. 39
Şekil 3.17 : Şekil hafızalı alaşımda oluşan martenzitik dönüşüm için sıcaklıkla değişen özellikler…….. 41
Şekil 3.18 : Ti-%50 Ni alaşımında şekil hafıza etkisinin gösterimi (a-c) ve iki yönlü şekil hafıza etkisinin gösterimi (d-g)…….. 42
Şekil 3.19 : Şekil hafıza etkisinin mekanizması a) orijinal tek kristal b) kendisi yer değiştiren martenzit c-d) martenzitte deformasyon (ikizlenme) e) A_f üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılmasıyla ters dönüşümle ana faza dönüş……. 42
Şekil 3.20 : Cu-Al-Ni tek variant martenzitte ikiz sınır hareketi sayesinde deformasyon……. 43
Şekil 3.21 : Elektrik direncine karşılık sıcaklığın gösterildiği şekil hafıza etkisi……. 44
Şekil 3.22 : (T>Ms) durumundaki ve (T<Ms) durumundaki martenzit için ve ters dönüşüm için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kritik basınç…. 45
Şekil 3.23 : Süperelastik davranış…… 47
Şekil 3.24 : Cu 14.1 Al 4.2 Ni (wt %)'nin süperelastik davranışı…… 47
Şekil 3.25 : Tek yönlü şekil hafıza etkisi……. 48
Şekil 3.26 : İki yönlü şekil hafıza etkisi…….. 49
Şekil 3.27 : Ti-51Ni alaşımında şekil hafıza etkisinin gösterimi Rs=325 K, Rf= 280 K, Ms=275 K, Mf= 250 K, Af= 345 K…….. 50
Şekil 3.28 : Shinkansen hızlı trenlerinde otomatik yağlama ünitesinde ŞHA'nın uygulanması. (a) otomatik yağlama ünitesinin uygulandığı Shinkansen Nozomi-700 hızlı trenin fotoğrafı ve kullanılan ŞHA valfi (b),(c) ŞHA'dan yapılan valfin iç yapısının düşük ve yüksek sıcaklıklardaki durumu……. 51
Şekil 3.29 : Damarlardaki kan pıhtısını tutulması için ŞHA'dan yapılmış filtre. 52
Şekil 3.30 : Damarlardaki tıkanma sorunlarının çözümü için ŞHA'dan yapılmış stent…… 53
Şekil 3.31 : Medikal uygulamalarda kullanılan kateterler için süperelastik kılavuz tel. (a) beyine ait bir uygulama; (b) kılavuz telin görünümü…….. 53
Şekil 3.32 : Ortodontik düzeltme işlevli kavisli tellerin dişlerde kullanılarak üç haftada alınan sonuçlar…… 54
Şekil 3.33 : Şekil hafızalı alaşım yay ve öngerilmiş yay kullanılarak geliştirilmiş karıştırma valfi.(a) iç yapı görülmektedir. makaranın pozisyonu ve çıkış suyunun sıcaklığı sıcaklık kontrolörü döndürülerek ayarlanır. kontrolörün dönüşü şekil hafızalı alaşımın boyutunu değiştirmektedir. (b) karıştırma valfinde kullanılan şekil hafızalı elemanın sıcaklık ve sapma miktarı arasındaki ilişki şematik olarak görülmektedir. (c) geliştirilmiş karıştırma valfinin dış görünümü…… 55
Şekil 4.1 : Elektron demeti buharlaştırma sistemi……. 58
Şekil 4.2 : GLAD sisteminin şematiği……... 60
Şekil 4.3 : Numune dönüş hızını kontrol eden elektronik düzenek……... 61

Şekil 4.4 : Numune dönüşünü kontrol eden mafsal sistemi……... 61
Şekil 4.5 : Elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle a) α=75° b) α=80° c) α=85° altlık açısında üretilmiş Si eğik kolonların kesit (sol) ve yüzey (sağ) görüntüleri. (hızlandırma voltajı: 10 kV, elektron emisyon akımı: 100 mA, büyüme hızı ~ 5.0 Å/sn)…….. 63
Şekil 4.6 : α = 85°, 4 burgulu (0.067 rpm) Si spiral kolonların a) kesit b) yüzey görüntüleri; α = 85°, 6 burgulu (0.1 rpm) Si spiral kolonların c) kesit d) yüzey görüntüleri; α = 85°, 8 burgulu (0.133 rpm) Si spiral kolonların e) kesit f) yüzey görüntüleri……. 64
Şekil 4.7 : α = 80°, 4 burgulu (0.067 rpm) Si spiral kolonların a) kesit b) yüzey görüntüleri; α = 80°, 6 burgulu (0.1 rpm) Si spiral kolonların c) kesit d) yüzey görüntüleri; α = 80°, 8 burgulu (0.133 rpm) Si spiral kolonların e) kesit f) yüzey görüntüleri…… 65
Şekil 4.8 : α = 80° altlık açısında, Si Zig-Zag, 0.1 rpm Si spiral ve 0.15 rpm Si spiral kolonlu hibrit kaplamanın a) kesit ve b) yüzey görüntüleri…… 67
Şekil 4.9 : Buharlaştırma kaynağı olarak kullanılan NiTi alaşımı ve (b) NiTi alaşım kaplamaların, ısıl işlem uygulanmadan önceki X-ışını difraksiyon grafikleri…… 69
Şekil 4.10 : NiTi kaplamasına yapılan DSC analizi…… 70
Şekil 4.11 : Yüksek vakum ısıl işlem fırını……. 71
Şekil 4.12 : a)Isıl işlem uygulanmamış, b) 450°C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmış ve c) 600°C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmış NiTi kaplamaların X-ışını difraksiyon grafikleri…….. 72
Şekil 4.13 : Buharlaşma kaynağı olarak kullanılan NiTi alaşımı ve 600 °C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmış NiTi kaplamasına 21 °C oda sıcaklığında elde edilmiş XRD grafikleri……. 73
Şekil 4.14 : NiTi alaşım kaplamalara yapılan DSC eğrisi……... 73
Şekil 4.15 : Elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle α=80° altlık açısında üretilmiş NiTi eğik kolonların a) kesit b) yüzey görüntüleri. (hızlandırma Voltajı: 10 kV, elektron emisyon akımı: 180 mA, büyüme hızı ~ 5.0 Å/sn)……... 75
Şekil 4.16 : Elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle α=80° altlık açısında, 0.1 rpm numune dönme hızında üretilen NiTi spiral kolonların a) kesit b) yüzey görüntüleri. (hızlandırma voltajı: 10 kV, elektron emisyon akımı: 180 mA, büyüme hızı ~ 5.0 Å/sn)…….. 76
Şekil 4.17 : Elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle α=80° altlık açısında, a) 0.1 rpm b) 0,3 rpm c) 0,4 rpm d) 0,8 rpm e) 1,6 rpm numune dönme hızlarında üretilen NiTi spiral kolonların kesit görüntüsü. (Hızlandırma Voltajı: 10 kV, Elektron Emisyon Akımı: 180 mA, Büyüme Hızı ~ 5.0 Å/sn)……. 78

SEMBOL LİSTESİ

T_m: Ergime noktası
α : Altlık açısı
ß: Altlık normaline göre kolonların eğiklik açısı
kV: Voltaj
°C: Sıcaklık
nm: Nanometre
Å: Angstrom
µm: Mikrometre
MPa: Basınç
T: Sıcaklık
T_h: Dönüşüm histerezisi
M_s: Martenzit başlangıcı
M_f: Martenzit bitişi
A_s: Östenit başlangıcı
A_f: Östenit bitiş
mA: Akım
kW: Güç
H: Gerçek sertlik
E: Eşdeğer elastik modülü

NiTi HAFIZALI ALAŞIM ŞEKİLLİ FİLM KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Şekilli ince filmler boşluklu mikro yapıya sahip olmaları, değişik malzemelerden üretilebilmeleri ve düzgün koşullar sağlandığında istenilen nano boyutta kontrollü şekillerin oluşturulabilmesi nedeniyle bu yapılar hakkında değişik uygulama alanları öngörülmektedir. Bu uygulama alanlarından bir tanesi de ilaç salım sistemleri olarak öngörülebilir. Bu sistemlerin yüksek yüzey alanına sahip olması daha hızlı cevap verme açısından avantajlıdır. Bu çalışmada eğik açılı biriktirme yöntemi kullanılarak yüksek yüzey alanına sahip NiTi malzemelerin nano boyutlu şekilli ince film kaplamaların üretilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Şekilli ince film kaplamaların üretilmesinde elektron demeti buharlaştırma sistemi kullanılmıştır. Eğik açılı ince film biriktirme yöntemiyle gerekli açıların ayarlanabildiği bir numune tutucu sistemi kullanılarak 75°, 80°, 85° numune açılarında Si eğik kolonları kaplanmıştır. Elektron demeti buharlaştırma sisteminde eğik açı değiştirilirken elektron emisyon akımı, elektron hızlandırma voltajı, numune-pota mesafesi, pota malzemesi, kaplama süresi parametreleri sabit tutulmuştur. Yüksek numune açılarında daha fazla boşluğa sahip ayrık kolonlar elde edilmiş, numune açısının azalmasıyla kolonların daha inceldiği görülmüş, kolonlar arasındaki porozite azalmış böylelikle numune yüzey alanı artmıştır. Kolon kalınlıkları 50-100 nm. arasında değişmiştir. Si şekilli film spiral kolonlu kaplama deneylerinde 80°, 85° numune açılarında 4, 6 ve 8 spiralli kolonlar oluşturulmuştur. Kaplamalar 0.067 rpm, 0.1 rpm, 0.133 rpm hızlarında döndürüldüğünde spirallerin ortalama kalınlığı 150 nm, spiralleri oluşturan kolonların kalınlıkları ortalama 50-70 nm. olarak ölçülmüştür. Kaplama hızının arttıkça spirallerin kalınlığının azaldığı ve sık aralıklı olmayan kolonların oluştuğu görülmüştür.

Daha sonra Si şekilli film üretiminden yola çıkılarak NiTi alaşım kaplamalar üretilmiştir. NiTi şekilli film üretiminden önce kaplanan düz NiTi kaplamaların amorf nano kristalin yapıda olduğu, kristalizasyonun 360 °C civarında başladığı ve vakum altında 600°C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutularak kaplamaların tamamen kristalin hale geldiği görülmüştür. Üretilen NiTi kaplamaların ısıl işleme tabi tutulduktan sonra sertliklerinin arttığı görülmüştür. Bu çalışmada Si için elde edilen kolon şekilleri NiTi alaşımı için de başarıyla elde edilmiştir. Elektron demeti buharlaştırma sisteminde 80° altlık açısında, NiTi şekilli film kaplamadaki kolonların Si şekilli filmdekilere göre daha ayrık olduğu görülmüştür. 80° altlık açısında 0,1 rpm, 0,3 rpm, 0,4 rpm, 0,8 rpm ve 1,6 rpm numune döndürme hızlarında NiTi şekilli film kaplamalar üretilmiştir. Böylelikle numune döndürme hızı arttırılarak spirallerin kaybolmaya başladığı ve gittikçe kolonsal bir yapı halini almaya başladıkları görülmüştür. İleriki çalışmalarda bu çalışmada oluşturulan zig-zag, spiral, eğik kolon şekillerinin NiTi hafızalı alaşımı için de elde edilmesi öngörülmüştür.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATON OF NiTi MEMORY ALLOY SCULPTURED THIN FILMS

SUMMARY

Sculptured thin films can be used in so many application areas due to having porous micro structure, being produced from different materials and being formed into controlled structures in nano sizes when the conditions are well-arranged. One of the application areas is drug delivery systems. When these systems have high surface area, they are more advantageous because of getting the ability to respond quickly. In this study, we aimed to produce and characterize NiTi sculptured thin films with nano sized columns with high surface area by glancing angle deposition method.

Sculptured thin films were produced with electron beam evaporation technique. A sample holder was used for setting the required sample angles like 75°, 80°, 85° while depositing silicon nano columns by GLAD. In electron beam evaporation technique, when the sample angles were changed electron emission current, electron acceleration voltage, distance between the sample and the evaporant source, evaporant and the depositing time were not changed. When the films were deposited at high sample angles, nano columns got seperated and with decreasing sample angles columns got thinner, porosity between the columns had decreased, by this way the surface area of the sample had increased. Average diameter of the columns was measured as 50-100 nm. Silicon nano columns with 4, 6 and 8 spirals were deposited by setting the sample angles 80° and 85°. When the samples were revolved with a speed of 0.067 rpm, 0.1 rpm and 0.133 rpm, the approximate diameter of the columns was measured as 150 nm and the approximate diameter of the columns forming spirals was measured as 50-70 nm. It was seen that when the depositing speed increased, the diameter of the spirals decreased and columns got seperated.

For NiTi sculptured thin films to lead to the same results as Si sculptured thin films, the same technique was used. But before producing NiTi sculptured thin films, it was seen that crystallization of NiTi alloy coatings was low, amorphous like coatings were formed, crystallization started at 360°C and after 1 hour heat treatment at 600°C under vacuum conditions coatings were crystallized. Also, after heat treatment, hardness of the NiTi coatings increased. NiTi alloy sculptured thin films were successively deposited as silicon sculptured thin films. By setting the sample angle 80°, it was seen that NiTi alloy columns were more seperated than Si columns. NiTi STF were deposited when the samples were revolved with a speed of 0.1 rpm, 0.3 rpm, 0.4 rpm, 0.8 rpm and 1.6 rpm by setting the sample angle 80°. When the sample revolving speed increased spirals started to disappear and they started to form like columnar structures. In further studies, zig-zag, inclined and spiral shaped columns that were produced in this study will be produced for NiTi shape memory alloy also.

1. GİRİŞ

Malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirmek amacıyla yapılan işlemler malzemelere yeni mühendislik özellikler kazandırmaktadır. Yüzey işlem teknolojileri özellikle 90'lı yıllardan sonra önem kazanmış olup, hem klasik hem de modern teknolojilere dayanan yüzey işlemleri çok kullanılmaya başlanmıştır. Modern teknolojilerle yapılan yüzey işlemlerinde, buhar fazından yapılan kaplamalar çok hızlı teknolojik ve bilimsel gelişmelerin sağlandığı kaplama tekniklerinin başında gelmektedir. Buhar fazından yapılan kaplamalar içinde fiziksel buhar biriktirme teknikleri son 15 yılda yaygınlaşmaya başlamıştır [1]. Buna bağlı olarak ince film teknolojisi de bu gelişmelerden etkilenmekte ve yeni fiziksel buhar biriktirme yöntemleri tasarlanmaktadır. Temel olarak şekilli ince filmlerin üretiminde kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemleri termal buharlaştırma, manyetik alanda sıçratma ve elektron demeti buharlaştırma yöntemidir.

Geliştirilen fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden bir tanesi de elektron demeti buharlaştırma sisteminde eğik açılı biriktirme yöntemidir. Bu yöntem kullanılarak nano boyutta kontrollü olarak kolonsal, zigzag, sarmal, yay şeklinde ve boşluklu yapıda şekilli ince filmler üretilebilir. Şekilli ince filmlerin avantajları arasında istenilen morfolojinin kontrollü olarak elde edilebilmesi, istenilen düzende boşluklu yapıya sahip olabilmeleri, boşluklu yapısı sayesinde de yüzey alanını genişletmesidir. Şekilli ince film kaplamalar konusunda pek çok malzeme ile çalışılmıştır, fakat üstün mekanik özelliklere sahip olan ve vücut ile uyuşabilirliği yüksek bir malzeme olan NiTi hafızalı alaşımların şekilli filmleri henüz üretilmemiştir.

Şekilli ince filmlerin pek çok uygulama alanı bulunmaktadır. Şekilli ince filmler güneş pilleri uygulamalarında, gaz sensörü ve fotokatalist olarak, optik cihaz uygulamalarında, nem sensörleri, optoelektronik aletlerde, termal bariyer kaplamalarda, koruyucu ve sertlik arttırıcı kaplamalarda kullanılabilir. Şekilli ince filmlerin bir diğer kullanım alanı biyoteknolojidir. Mikro kanallar moleküler biyoloji alanında genetik malzemeler, proteinlerin ayrıştırılması ve belirlenmesi amacıyla kullanılır ve yüksek yüzey alanına sahip olması daha hızlı cevap vermesi açısından

avantajdır. Mikro kanalın yüzey alanının genişletilmesi işlemi eğik açılı ince film biriktirme yöntemiyle şekilli ince film üretip daha sonra üzerine birtakım basit işlemler yaparak daha kolay bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir [2-5].

Bu çalışmanın amacı şekilli film büyütme tekniğinin geliştirilmesi, elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle NiTi alaşım şekilli filminin farklı şekillerde (spiral, eğik) büyütülerek kaplama mekanizmasının incelenmesidir. Bu sebeple öncelikle çalışması daha kolay olan ve ergime sıcaklığı NiTi alaşıma göre daha düşük bir malzeme olan Si, şekilli film büyütme tekniğinin geliştirilmesi amaçlı olarak kullanılmıştır. İleriki çalışmalarda şekilli filmin farklı şekillerde NiTi hafızalı alaşım için yapılması öngörülmektedir.

2. ŞEKİLLİ İNCE FİLM KAPLAMALAR

2.1 Şekilli İnce Film Kaplamaların Teorisi

Atomik film büyümesi bir yüzey üzerinde hareketli atomların yüzeye yoğuşmasının bir sonucudur. Fiziksel buhar biriktirme prosesiyle üretilen bir filmin özellikleri 4 etkene bağımlıdır ve bu etkenler film büyümesini ve özelliklerini etkiler.

- Taban malzeme yüzey koşulları; örneğin yüzey morfolojisi (pürüzlülük, inklüzyonlar, istenmeyen partiküller, vb.), yüzey kimyası, yüzeydeki kılcal çatlaklar, gaz salma, tercihli çekirdeklenme merkezleri ve yüzey kararlılığı.
- Biriktirme işleminin detayları ve sistem geometrisi; örneğin adatomların geliş açısı, taban malzeme sıcaklığı, biriktirme hızı, kirletici gazlar ve iyon bombardımanı.
- Taban malzeme yüzeyinde film büyüme detayları; örneğin adatomların yüzeydeki hareketliliği, çekirdeklenme, arayüzey oluşumu, büyüyen filme enerji girişi, iyon bombardımanı, filmin büyüme yapısı, biriktirme ortamıyla reaksiyon, biriktirme sırasında film ve arayüzey özelliklerindeki değişimler.
- Biriktirme işlemi sonrası meydana gelen reaksiyonlar; ortamla film yüzeyinin reaksiyonu, ısıl ve mekanik çevrimler, korozyon, arayüzeyin bozulması, yumuşak yüzeylerin deformasyonu, kaplama üzerine kaplama [6].

2.1.1 İnce Filmler Büyüme Morfolojisi

İnce filmlerin biriktirilmesi altı adımda gerçekleşir:

- Birinci adımda yüzeye ulaşan atom ve moleküller yüzeye bağlanır.
- İkinci adımda film yapısına girmeden önce yüzey üzerinde belli bir mesafe yayınır.
- Üçüncü adımda, yüzeye adsorbe olan atomlar birbirleriyle ve yüzeyle reaksiyona girerler ve bunun sonucunda yüzeyle ve birbirleriyle bağ oluştururlar.

- Dördüncü adımda, film malzemesi yüzeyle kaynaşır. Bu ilk kaynaşmaya çekirdeklenme adı verilir.
- Beşinci adımda, film büyümesi meydana gelir.
- Altıncı adımda film ile taban malzemesi arasında difüzyona bağlı bir etkileşim meydana gelir. Böylelikle film tabakası ile taban malzeme arasında kuvvetli adhezyon elde edilir.

Bu adımların tümü enerjiye gereksinim duymaktadır. Kaplama işlemine enerji verilmesi çekirdeklenme reaksiyonlarını kolaylaştırmakta ve daha iyi bir film yapısının oluşmasını sağlamaktadır [6].

İnce filmlerin mikro yapılarını tanımlamada, morfoloji (kristal boyut ve şekilleri) ve tekstür (tercihli kristal yönlenmeleri) kullanılan en önemli iki özelliktir. Morfoloji, kaplama sıcaklığı, kaplama hızı, yüzeye gelen atom veya iyonların enerjileri, geliş açıları gibi kaplama parametrelerine doğrudan bağlıdır [5].

Gaz fazındaki atomlar yüzeye R hızıyla çarpmakta veya yüzeye adsorbe olmakta ya da yüzeyden yansımaktadır. Yüzeye adsorbe olan atomlar yüzeyde belli bir mesafeye kadar difüze olabilir veya yeniden buharlaşabilir. Adsorbsiyon süresi, difüzyon ve desorbsiyon, difüzyon mesafesi aktivasyon enerjilerine bağlıdır. Çok düşük yüzeye çarpma hızlarında çekirdeklenme ve film oluşumu meydana gelmez. Yüksek çarpma hızlarında kararlı ve yarı kararlı atom demetleri oluşabilir ve difüze olan atomların bağlanması sonucunda büyüyebilir. Çekirdeklenme hızı terimi, kararlı bir çekirdeğin oluşma hızı olarak tanımlanır. Çekirdeğin büyümesi; çekirdekçiklerin karşılıklı teması, kaynaşması, kompakt bir film oluşturması sonucu meydana gelir. Çekirdeklenmenin atomik teorisinde difüzyon aktivasyon enerjileriyle film- film ve film-taban malzeme atomları arasındaki bağlanma enerjileri büyük öneme sahiptir[6].

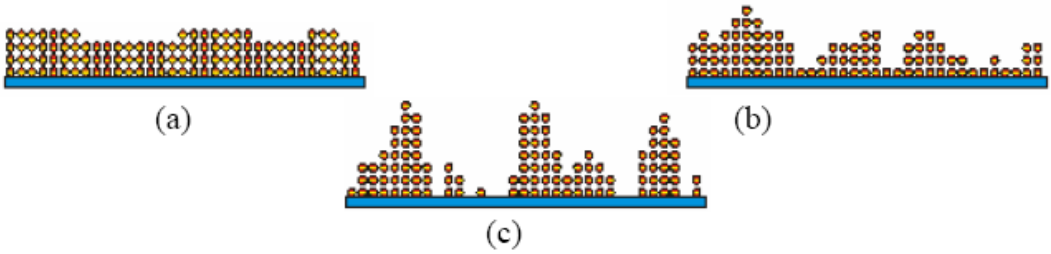
Film gelişimi hakkında geliştirilmiş 3 ana model bulunmaktadır:

1) Boyutlu adacık büyümesi (Volmer Weber) :

2) Atomik katmanlar şeklinde büyüme (Frank Van Der Merwe)

3) Ara model (Stranski – Krastanov)

Şekil 2.1'de ince film gelişim modelleri verilmektedir.



Şekil 2.1 : İnce Film Gelişim Modelleri: **a)** Frank Van Der Merwe **b)** Stranski – Krastanov **c)** Volmer Weber [7]

Daha yüksek sıcaklık ve düşük biriktirme hızlarında, taban malzeme üzerinde yüksek bir adsorbsiyon enerjisi mevcut olma durumunda atomik katmanlar oluşur. Tabaka sayısı arttıkça biriktirilen atomların üst katmanındaki adsorbsiyon enerjisi azalır. Bu kuvvetli atom-taban malzeme bağı Frank Van Der Merwe modelidir. Tabaka büyümesi modelinde en küçük kararlı çekirdeğin büyümesi taban malzeme boyunca iki boyutlu olarak gerçekleşir ve sonuçta film taban malzeme yüzeyini düzlemsel olarak sarar.

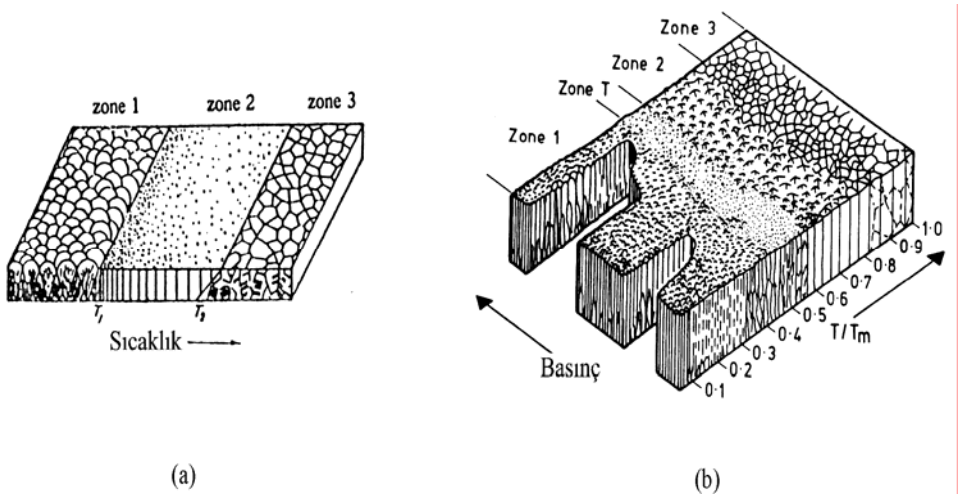
Atomların bağ enerjilerinin adsorbsiyon enerjisinden daha yüksek olması durumunda, ilk tabakanın üzerinde adacıklar oluşur. Atomlar üst katmanlardan desorbe olurlar ve film kalınlığı çok düşük seviyede kalır, bir kristal kütlesi oluşmaz. Bu model Stranski- Krastanov modelidir. Bu modelde bir veya birkaç tabakanın oluşumundan sonra ada büyümesi meydana gelir. Bu büyüme modeli metal- metal, metal- yarı iletken sistemlerinde oldukça yaygındır.

Atomlar arasındaki bağ enerjisi, taban malzeme üzerine adsorbsiyon enerjisinden daha yüksek ise, başlangıç itibariyle üç boyutlu çekirdek oluşur. Film oluşması adacığın bütünüyle büyümesi şeklinde gerçekleşir. Bu durum genel olarak yalıtkan taban malzemeler üzerine metalik filmlerin biriktirilmesi sırasında gerçekleşir. Film yüzeyinden atomların desorbe olup olmamasına bağlı olarak, tam ya da kısmi yoğunlaşma meydana gelir. Bu model ise Volmer Weber modelidir.

Film büyümesi, film yoğunluğu, yüzey alanı, yüzey yapısı, tane boyutu gibi birçok film özelliğini belirler. Film büyümesini etkileyen önemli faktörler taban malzeme yüzey pürüzlülüğü, yüzey sıcaklığı, adatomların yüzey hareketliliği, geometrik gölgeleme etkisi, biriktirme işlemi sırasında kütle transferi ve boşluk oluşumudur. Yüzey yapıları çok düzgünden çok pürüzlüye kadar geniş bir aralıkta değişir. Genel olarak film büyümesi sırasında yüzey pürüzlülüğü artar çünkü bazı bölgeler ve

kristalografik düzlemler diğerlerinden daha hızlı büyür. Yüzey pürüzlülüğü homojen olmayabilir ve bazı bölgelerde çizikler, yapışmış partiküller olabilir. Bunlar bu bölgelerdeki film özelliklerinde değişim yapar [6].

Film yapısı yapısal zon modelleriyle açıklanabilir. Yapısal zon modelleri ilk olarak vakumda yapılan kaplamalar için 1969 yılında Movchan- Demchishin tarafından modellenmiştir. Daha sonra Thornton tarafından geliştirilmiş, Meisser tarafından nokta hatalarının ve boşlukların kaynaşmasını da içerecek şekilde modifiye edilmiştir. Şekil 2.2'de sıcaklık etkisine bağlı olarak, Movchan - Demchishin ve Thornton'un deneysel verileri kullanarak kaplama morfolojisinin sıcaklığa göre değişimini gösteren modelleri verilmiştir. Movchan ve Demchishin modelinde 3 ayrı bölge (zon) bulunmaktadır. Z1' den Z2'ye geçiş metaller için 0.3 oksitler için 0.22 - 0.26 Ts/Tm oranıdır. Z2' den Z3' e geçiş ise 0.45 - 0.5 Ts/Tm oranında gerçekleşmektedir. Thornton modelinde ise Z1 ile Z2 arasında ZT adı verilen bir ara geçiş zonu bulunmaktadır. T zonuna sadece sıçratma değil iyon kaplama tekniklerinin hepsinde rastlanılmıştır.



Şekil 2.2 : Yapısal Zon Modelleri a) Movchan ve Demchishin b) Thornton [5]

Zon 1 yapısı, lifli tanelerden oluşan ve çok sayıda latis hatası ve gözenekli tane sınırı içeren ince taneli bir yapıdır. Yüzeye gelen film atomları yüzeye çarpma noktalarına yapışırlar ve yapıştıkları noktalarda hareketsiz kalırlar. Yapıda porozite miktarı fazla ve yapının yoğunluğu düşüktür. Film gelişimi 3 boyutlu adacıklar modeline uygundur ve büyüyen film yüzeyi pürüzlüdür. Birkaç nm' lik boşluklarla birbirlerinden ayrılan 10 – 100 nm çapında kolonsal kristaller bulunmaktadır.

Kolonlar hatalı kristallerden oluşmuştur. Film kalınlaştıkça yüzey difüzyonu az olduğundan hatalar büyümekte ve kalıcı hale gelmektedirler.

Zon 2 modelinin hâkim olduğu koşullarda yapının oluşmasında etkili olan temel olay tane büyümesidir. Zon 2 yapısı homojen kolonsal tanelerden oluşur. Yapısı yüksek oranda traşlı üst yüzeylere sahip olması sebebiyle düzgündür ama mat görünümlüdür. Kolon çapları Zon 1' e göre büyüktür ve çap Ts/Tm oranı arttıkça büyümektedir. Kolonlar Zon 1 ve Zon T' ye göre daha az hatalı kristal yapısına sahiptir. İdeal saf filmlerde bu Zon ince filmlerdeki yapısal gelişmeleri tanımlayan üst sınır Zon'udur. Zon 2'de alt malzeme sıcaklığı arttıkça, tanelerin yüzey boyutları da artmaktadır.

Zon T yapısı yoğun düzende lifli tanelerden oluşur ve boşluk miktarı azdır. Zon T yapısına sahip filmler, daha yoğun ve Zon 1 ve Zon 2'ye göre daha düzgün yüzey yapısına sahiptirler. Filmin tane boyutundaki azalma ve film yoğunluğundaki artış, iyon bombardımanı ile kolaylaştırılır. İyon kaplamalarda bu zona çok rastlanmaktadır. Aslında sıcaklığın düşük olduğu iyon kaplamalarda Zon 1'in gözlenmesi gerekirken iyon kaplamanın sahip olduğu kinetik enerji nedeniyle film gelişimini Zon T yapısına dönüştürmektedir. Zon-T'nin üst limit sıcaklığını tane sınırlarının taşınmasının engellenmesi tayin etmektedir. Emprüte atomları içeren filmlerde Zon T'nin alt sıcaklık limiti üst sıcaklıklara ötelenmektedir. Tane sınırı taşınımını limitlemesi nedeniyle safsızlıklar Zon T'nin üst sıcaklık limitini de daha yüksek sıcaklıklara ötelemektedir. Bununla beraber, film içerisinde az sayıda bulunan emprüte atomları çeşitli kristal düzlemlerine yerleşerek bu düzlemlerde büyümeyi engelleyebilmektedir. Bu şekilde film belirli kristal doğrultularında büyüyerek tercihli yönlenmeye sahip olacaktır.

Emprütelerin kirlettiği filmlerde tane sınırı taşınımı zorlandığından alt Zon sınırı daha yüksek sıcaklıklara ötelenir. Yüksek sıcaklıklarda (> 0.5 Tm) Zon 2'nin üst sınırında Zon 3 bölgesi ortaya çıkar. Zon 3 yapısında kolonsal tanelerin genişliği kütle difüzyonu ve yeniden kristalleşme ile artar. Zon 3 bölgesinde sıcaklığın çok yüksek olması yüzünden kütlesel difüzyon hâkim mekanizmadır [5-7].

Messier Zon 1 ile Zon T sınırının lineer olmadığını ve uygulanan taban malzeme bias voltajına bağlı olarak değiştiğini bulmuştur. Bombardıman enerjisi arttığında Zon T'nin genişliği artmakta, Zon 1'in genişliği azalmaktadır [6].

2.1.2 Şekilli İnce Filmler Büyüme Morfolojisi

Thornton modeline ek olarak, Messier Zon T morfolojisinin kontrolünün sadece gaz basıncı ile değil, ayrıca sıçratma yöntemiyle biriktirmede, büyüyen film yüzeyine yapılan iyon bombardıman prosesinin de etkili olduğunu göstermiştir. Gölgelemeyle oluşan boşluklu yapının yerine daha dolgun bir yapının oluşması enerjisi ~70–100 eV olan iyonik atomların yüzeye çarpma etkisiyle, ileri-sıçratma mekanizmasıyla sağlanmaktadır. Daha düşük enerjili iyonların çarpma etkisiyle ise Zon 1 ve Zon T arasında kibrit-çöpü bölgesi (M-Bölgesi) olarak adlandırılan başka bir morfoloji oluşmaktadır. Eğik açılı kaplamada ince film yoğunluğu malzeme yoğunluğunun %10 ile %30'u arasındadır, sütunlar daha net bir şekilde birbirinden ayrıdır. Sütunların tamamen ayrı, birbirine değmeksizin yapılması mümkündür. Açılı kaplama yapılmış filmler M bölgesi oluşumunu andırdığından, şekilli ince filmler Oblik-M-Bölgesi olarak tanımlanabilir [5].

Zig-zag kaplamaların por morfolojisi gelen buhar açısının açısal dağılımına bağlıdır. Bununla birlikte, Nieuwenhuizen ve Haanstra tarafından deneysel olarak türetilen formülde kolonların açısı ile biriktirme açısı arasında bir bağıntı kurulmuştur ve kolonların açısının altlık açısı tarafından belirlendiği kabul edilmiştir. Bu bağıntı Eşitlik 2.1'de verilmektedir.

$$\tan(\beta) = \frac{1}{2}\tan(\alpha) \qquad \textbf{(2.1)}$$

Bu formül 50° üzerindeki biriktirme (α) açılarında düzgün sonuçlar vermemektedir. Tait tarafından türetilmiş geometrik analize dayalı olan cosine eşitliği ise 50° üzerindeki biriktirme açıları için daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu bağıntı Eşitlik 2.2'de verilmektedir.

$$(\beta) = (\alpha) - \arcsin[\frac{1-\cos(\alpha)}{2}] \qquad \textbf{(2.2)}$$

Eşitliklerden, altlık normaline göre altlık açısı (α) arttığı durumda, altlık normaline göre kolonların eğiklik açısı (ß) da artar ve bunun sonucunda da daha boşluklu yapılar oluşur. Ayrıca, geliş açısı arttıkça oluşan şekillerin yoğunlukları da azalır [5].

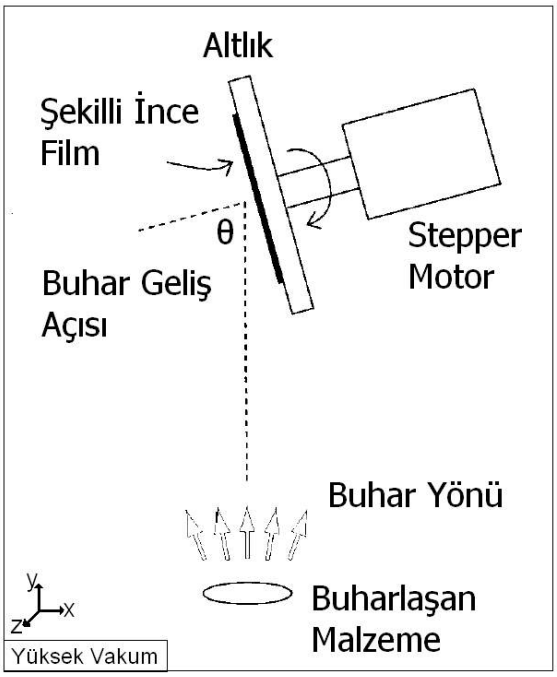
Oluşturulan kolonsal yapıdaki porlar kaplamaların fiziksel özelliklerini de etkilemektedir. Porozite, kaplamalarda elektrik iletkenliği, termal iletkenliği, elastik

modülü azaltmaktadır. Numunenin açısı değiştirilerek konik, zig-zag, spiral şekilde kaplamalar yapılabilir. Isıl iletkenlik, porların topolojisine ve hacimsel kesrine bağlıdır. Buharlaştırma yöntemiyle kaplanan kaplamalardaki porların topolojisi gelen buhar akısının açısal dağılımına, düşük adatom mobilitesine, numunenin yüzey pürüzlülüğüne, yüzeyde atomik hareketliliği kontrol eden sıcaklığa, kendiliğinden gölgeleme etkisine bağlıdır [8]. Numune- pota mesafesi, hazne içerisindeki basınç, biriktirme esnasındaki frekans yüksek kalitede şekilli ince filmler biriktirmede önemli parametrelerdir. Bu parametreler birbirleriyle bağıntılı parametrelerdir, biriktirme esnasında biri değiştirilirse diğerleri de değiştirilmelidir [9]. Biriktirme esnasında haznedeki basınçtaki değişim ince filmin yüzeyini oldukça etkiler. Basınç arttıkça ortalama partikül boyutu azalmakta, biriktirme hızı da azalmaktadır. Biriktirme voltajının azaltılması elektronların nüfuz etme derinliğini de azaltmaktadır. Elektronların nüfuz etme derinliği 10 kV ile 100 kV arasındaki biriktirme voltajının karesiyle doğru orantılı olarak azalır veya artar. Biriktirme hızı da biriktirme voltajına bağlıdır. Biriktirme hızı sabit biriktirme voltajına gelinceye kadar yavaş yavaş artar, daha sonra ani bir artış gösterir [10]. Kaplama sırasında, biriktirme hızının zamanla artmasından dolayı birbirinden ayrık kolonların zamanla birleştiği ve biriktirme hızı azaltıldığı zamanda aralarındaki mesafenin arttığı gözlenmiştir. Bu yüzden biriktirme esnasında biriktirme hızının örneğin kuartz kristal biriktirme hızı kontrol ünitesi gibi bir kontrol sistemiyle gözlenmesi gerekmektedir [5]. Ayrıca kolonların sıklığı ve genişliği elektron demeti tabancasının gücü tarafından etkilenir. Elektron demeti tabancasının gücü belirli bir güce kadar artarken kolonların sıklığı ve genişliği de artmaktadır [4] . Bunun yanı sıra, film kalınlığı biriktirme zamanıyla beraber numune-pota mesafesi, hazne içerisindeki basınçtan da etkilenmektedir [11].

2.2 Eğik Açılı Biriktirme Yöntemi

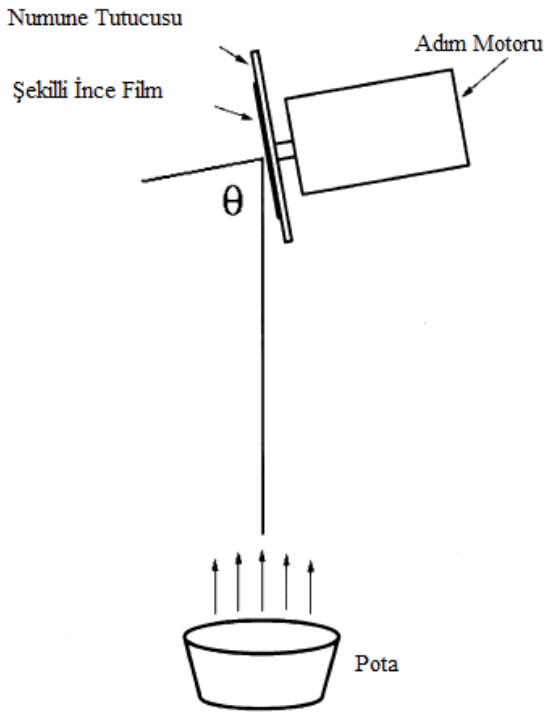
Şekilli ince filmler, malzemenin eğik açılı biriktirme yöntemi ile morfolojisinin nano düzeyde kontrollü olarak kolonsal, zigzag, sarmal, yay şeklinde ve boşluklu yapıda üretilen ince filmler olarak tanımlanabilir. Şekilli ince filmlerin üretilmesi için öncelikle vakum ortamında, kaplama esnasında biriktirmenin yapıldığı altlığın pozisyonunun, dönüş hızının, gelen atom buharına göre sahip olduğu açının değiştirilmesini sağlayacak eğik açılı biriktirme sistemine ihtiyaç vardır.

Eğik açıyla biriktirme yöntemi (Şekil 2.3) sayesinde altlığa gelen atom buharının istenilen açıyla gelmesi ve kaplama esnasında altlığın istenilen hızda hareket ettirilmesi sağlanmaktadır. Ayrıca kaplama sırasında atom buharının altlığa gelme açısının değiştirilmesi de mümkün olmaktadır [5].



Şekil 2.3 : Eğik Açıyla İnce Film Biriktirme (GLAD) Yönteminin Şematik Görünümü [5]

Temel olarak GLAD sisteminde, kontrolü dışarıdan yapılarak sağlanan, vakum ortamına uygun adım motoru mevcuttur. Adım motoru, altlığın istenilen hızda dönmesini sağlamaktadır. İnce film biriktirme esnasında, altlığın hızı, oluşturulması istenilen ince film şekline göre hızlı veya yavaş dönebilmektedir. Bunun dışında diğer bir adım motoru kullanarak da, yine kaplama esnasında atom buharının altlığa geliş açısını değiştirmek mümkündür. Böylece kaplama esnasında oluşacak filmin şeklini, yönünü değiştirmek, kontrol altında tutmak mümkün olmaktadır. Şekil 2.4'de altlığın istenilen hızda dönmesini sağlayan adım motorunun şematiği görülmektedir [5].

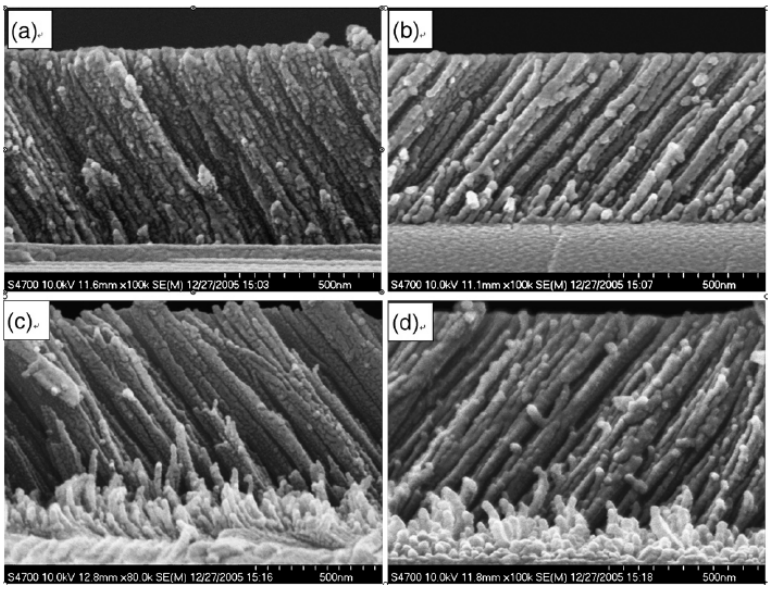


Şekil 2.4 : Eğik Açılı Biriktirme Yönteminde Adım Motoru Kullanılmasının Şematiği [12]

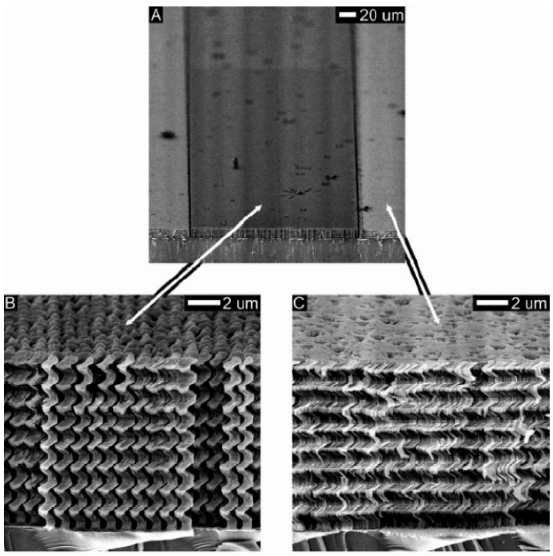
Üç parametre; yüzey difüzyonu, yığın difüzyonu ve atomik gölgeleme buharla biriktirilen ince filmlerin yapısını ve kristalliğini düzenler. İki difüzyon prosesi de büyüklükleri numune sıcaklığı ve biriktirme basıncına bağlı olan termal etkilerdir. Diğer yandan atomik gölgeleme, çekirdeğin üç boyutlu yapısından doğan geometrik faktörlere bağlıdır. GLAD yöntemiyle beraber atomik gölgeleme mekanizmasının da önemi vurgulanmaktadır. Limitli adatom mobilitesi ve α açısının yüksek değerlerde olması, filmde boşlukların artmasını ve yüksek porozite sağlayan, ince filmlerin yüzey alanını arttıran gölgeleme etkisini yaratır [13]. GLAD tekniği yüzey difüzyonu, kendiliğinden gölgeleme etkisi ve numune döndürme hareketini birleştirerek poröz yapıda nanoyapılar üretilmesini sağlar. Buhar açısının ve döndürme hızının kontrolü pek çok film morfolojisinin oluşmasını sağlamaktadır [3].

Malzeme ve yapıdaki çok yönlülüğü, yüksek porozite ve yüksek yüzey alanı sayesinde GLAD filmler pek çok uygulamada kullanılabilir. İnce filmlerin önemli fiziksel, kimyasal özellikleri mikroyapıları sayesinde belli olmaktadır. Örneğin dendritik yapıdaki ince filmler güneş pili uygulamalarında, gözenekli yapıdaki ince filmler de fotokatalist ve gaz sensörü olarak kullanılabilir. Katalist, fotokatalist, gaz sensörü ve optik cihazlar gibi pek çok uygulamada kullanıldığı için TiO_2 önem kazanmıştır [2]. Şekil 2.5'de TiO_2 filmlerinin SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil

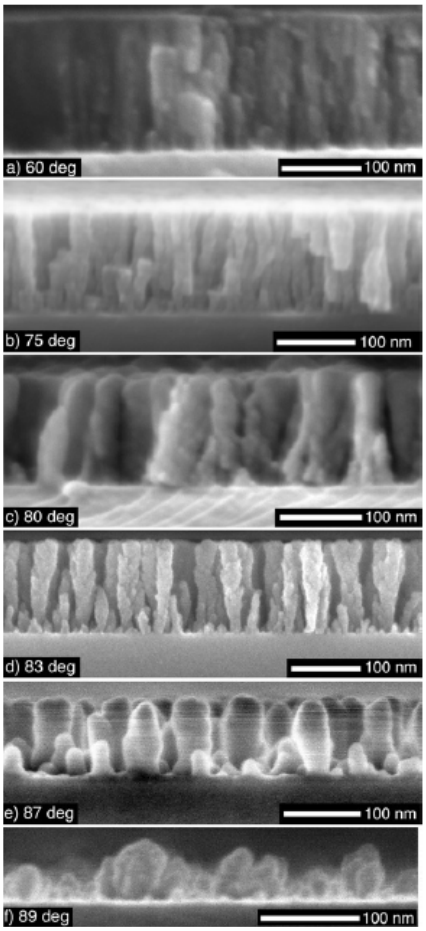
2.6'da ise mikroakışkan uygulamalar için GLAD yöntemiyle üretilen mikroakışkan kanalların SEM görüntüsü verilmektedir. GLAD filmlerin kullanıldığı alanlardan bir tanesi de biyoteknoloji alanıdır. Farklı buhar açılarıyla, GLAD yöntemiyle üretilen silikon nanokolonların SEM görüntüleri Şekil 2.7'de verilmektedir. Bu şekilden buhar açısının arttıkça kolon çaplarının ve kolonlar arasındaki boşlukların da arttığı görülmektedir [14]. GLAD yöntemiyle biriktirilen yapılar numune pozisyonu kontrol edilerek gölgeleme etkisinin bir sonucu olarak üretilmişlerdir. Buharlaşma açısı ve biriktirme hızının döndürme hızına oranı değiştirilerek kolon morfolojileri yatık, spiral, zig-zag, hibrit gibi pek çok şekil alabilir [15].



Şekil 2.5 : Farklı Biriktirme Açılarında Kaplanan TiO_2 Filmlerinin SEM Görüntüleri a) α=60°; (b) α=70°; (c) α=75°; (d) α=80° [2]



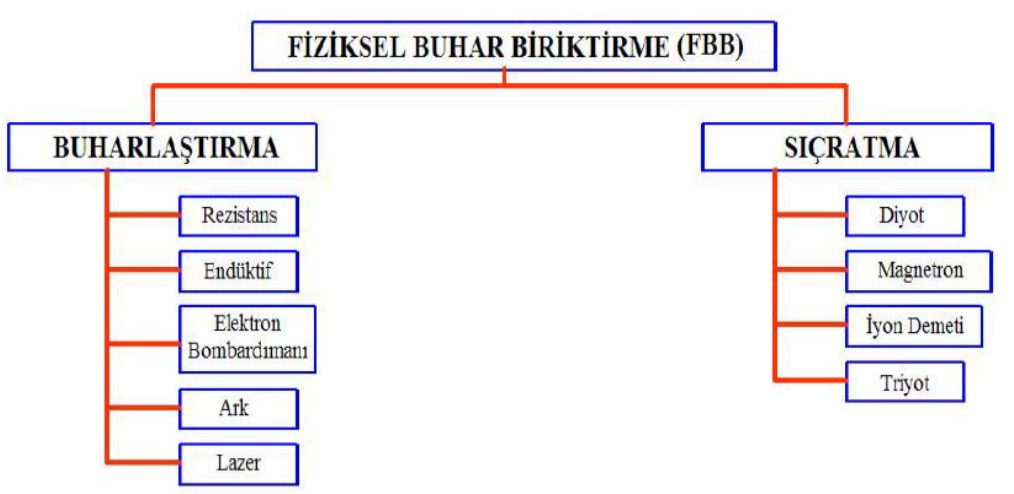
Şekil 2.6 : 200µm. Genişliğindeki GLAD Yöntemiyle Üretilen Mikroakışkan Kanalların SEM Görüntüsü [16]



Şekil 2.7 : Farklı Buhar Açılarıyla, GLAD Yöntemiyle Üretilen Silikon Nanokolonların SEM Görüntüleri [14]

2.3 Şekilli İnce Film Kaplama Yöntemleri

Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri, buharın oluşturulma şekline göre kendi içinde alt gruplara ayrılmaktadır. Şekil 2.8'de buharın oluşturulma şekline göre fiziksel buhar biriktirme yöntemleri verilmektedir.



Şekil 2.8 : Buharın Oluşturulma Şekline Göre Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemleri [7]

Fiziksel buhar biriktirme yönteminin diğer yöntemlere göre bazı üstünlükleri vardır:

1) Elde edilecek kaplamanın kompozisyonu çok geniş bir aralığa sahip olabilir. Metallerden pek çok ileri teknoloji seramik malzemelerine kadar kaplama yapmak mümkündür.

2) Taban malzemesi sıcaklığı 0°C' nin altından yüksek sıcaklık aralıklarına kadar değişebilir.

3) Biriktirme hızı oldukça arttırılabilir.

4) Kaplama ve taban malzemesi arasında iyi bir yapışma sağlanır.

5) Kaplanacak malzemenin sarfiyatı yüksektir.

6) Kaplama işleminden sonra başka bir yüzey işlemine gerek kalmaz.

7) Sistemin zehirli atık problemi yoktur.

8) Altlık malzemesi seçimi için geniş bir yelpaze sunar [7].

Temel olarak şekilli ince filmlerin üretiminde kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemleri;

- Termal buharlaştırma
- Sıçratma yöntemi

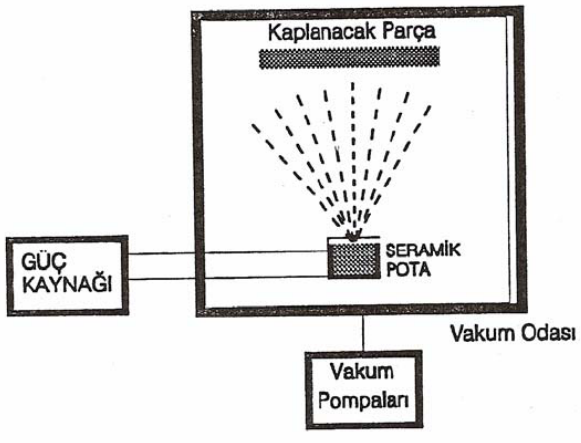
olup, bunların dışında şekilli ince filmlerin üretiminde kullanılması öngörülen bombardımanla genişletilmiş buharlaştırma, iyon demeti metodu gibi hibrit sistemler de mevcuttur [5].

2.3.1 Termal Buharlaştırma

Buharlaştırma yöntemi ile yapılan fiziksel buhar biriktirme sistemleri için gerekli olan buhar fazı; rezistanslı, endüktif, elektron bombardımanlı veya katodik ark yöntemleri ile elde edilir. Şekilli ince filmler için kullanılan termal buharlaştırma yöntemi ise çoğunlukla rezistanslı veya elektron demeti ile buharlaştırmadır.

2.3.1.1 Rezistans ile Buharlaştırma

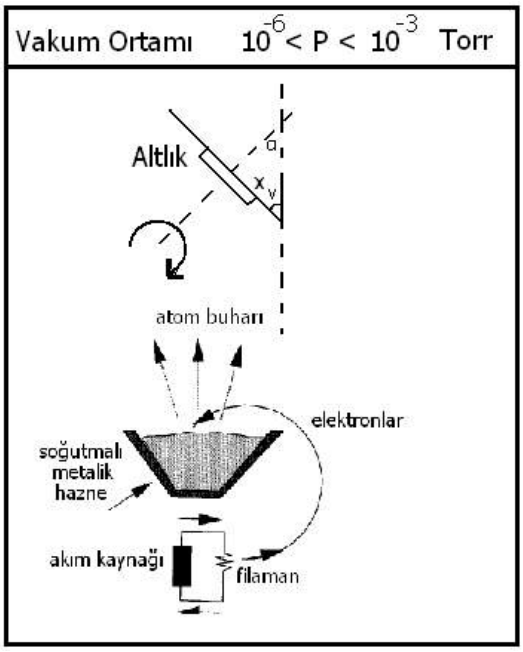
Buharlaştırmanın ısı rezistansı ile sağlandığı durumda etrafına rezistans teli sarılmış yüksek sıcaklığa dayanıklı pota içerisinde malzeme ısıtılmaktadır. Buharlaştırma indüksiyon akımı ile yapıldığında ise su soğutmalı bakır tel sarılmış sıcaklığa dayanıklı potalara RF akımı uygulanarak buharlaştırma sağlanmaktadır. Kaplama kalınlığının homojenliği potanın önünde oluşan buhar bulutuna ve buhar akışına bağlıdır. Bu yöntem diğer tekniklere göre daha ucuzdur fakat bazı önemli sınırlamaları vardır. Geometrik faktörler nedeniyle büyük çaplı üretimler çok zor ya da mümkün değildir ve düşük ergime sıcaklığına sahip malzemeler için uygulanabilir. Potanın da sıcaklıktan etkilenerek buharlaşması durumunda kaplama safiyeti bozulabilmektedir. Bileşiklerin buharlaştırılmasında bileşik elementlerinin eşit oranlarda buharlaştırılması mümkün olmadığından buharlaştırılan malzeme ve film kompozisyonu aynı olmayacaktır [7,17]. Şekil 2.9'da rezistans ile buharlaştırmanın şematiği verilmektedir.



Şekil 2.9 : Rezistans ile Buharlaştırmanın Şematiği [7]

2.3.1.2 Elektron Demeti (e-beam) ile Buharlaştırma

Bu yöntemde bir elektron kaynağı tarafından sağlanan elektronlar ile malzeme bombardımana tutularak buharlaşma sağlanmaktadır. Elektronların odaklanması kolaylıkla yapılabilmektedir. Bu nedenle yüksek güç yük yoğunlukları elde edilerek yüksek ergime sıcaklıklarına (>3500°C) sahip malzemeler bile kolaylıkla buharlaştırılabilmektedir. Elektronların da yönlendirmeleri kolay olduğundan yüzeyde tarama yaparak homojen buharlaştırma yapmak mümkün olmaktadır. Elde edilen elektronlar bir manyetik alan yardımı ile hızlandırılır ve yönlendirilirler. Yönlendirme genellikle 90°,180° veya 270°'lik açılarda yapılmaktadır. Bunun sebebi, oluşan buharın flaman üzerinde birikmesini veya flamanın buhar bulutunu gölgelemesini engellemektir [17]. Şekil 2.10'da elektron demeti ile buharlaştırma yönteminin şematiği görülmektedir.



Şekil 2.10 : Elektron Demeti ile Buharlaştırma Yönteminin Şematiği [5]

Elektron demeti ile buharlaştırma yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları bulunmaktadır. Elektron demeti ile buharlaştırma tekniğinde çok ince, yoğun tabakalar poröz yapıdaki ya da yoğun malzemeler üzerine biriktirilebilirler [18]. Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden sıçratma yöntemiyle 0,1- 0,6 nm/s gibi düşük hızlarda oksit filmler kaplanabilmektedir fakat elektron demeti ile buharlaştırma yöntemiyle bu limit ortadan kalkmaktadır [4]. Noktasal buharlaşma olduğu için, kaplama sırasında buharlaşacak malzeme ile su soğutmalı malzemenin

konduğu hazne arasında etkileşim olmaz ve böylece sistem daha temiz bir şekilde kaplama yapabilmeye olanak sunmaktadır [5]. Alaşımların ve bileşiklerin buharlaştırılması, kaynağın stokiyometrisini filmde tutturmak açısından bazı güçlüklere sebebiyet vermektedir. Elektron demeti ile buharlaştırma yönteminde biriktirilen filmin stokiyometrisinin sağlanması, buhar akısının yönlülüğü, malzemeden yararlanma verimliliği, ince filmlerin yapısal ve morfolojik kontrolü, yüksek ergime sıcaklıklarına sahip malzemelerin buharlaştırılabilmesi, yüzeyde tarama yapılarak homojen buharlaştırma yapmanın mümkün olması diğer yöntemlere göre avantajlarıdır. Ayrıca yöntemin ekonomik olması ve yüksek verimliliği diğer yöntemlere göre avantajlı olduğunu göstermektedir [17, 19, 20].

2.3.2 Sıçratma Yöntemi

İnce film kaplamalarda buhar kaynağı olarak yaygın olarak kullanılan bir yöntem de katı malzemeyi pozitif iyonlarla bombardıman yaparak yüzeyden atomları sıçratma işlemidir. Temel olarak 3 ana başlıkta incelenebilir:

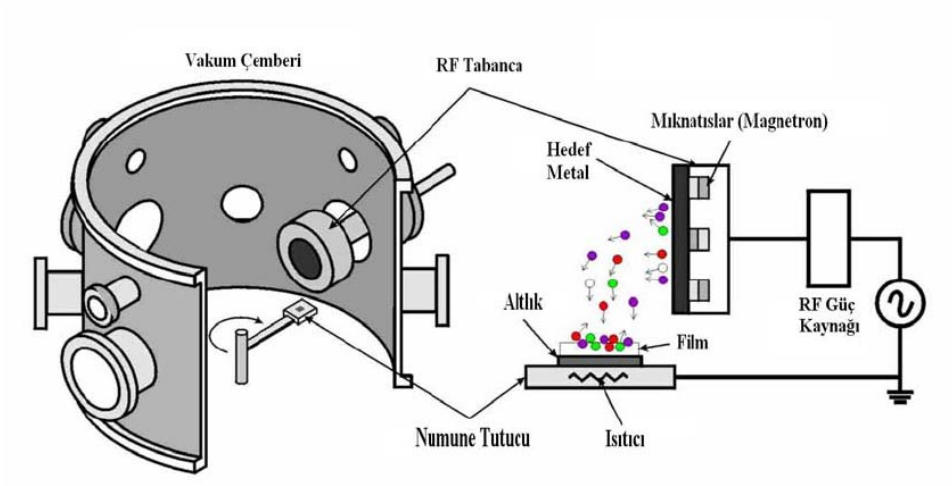
• Diyot sıçratma
• Triyot sıçratma
• Manyetik alanda sıçratma

Sıçratma işleminde diğer malzemeler ile reaksiyona girmeyecek inert gaz örneğin argon iyonları (Ar+) kullanmak gerekmektedir. İyon kaynağı olarak iyon tabancası ya da plazma kullanılabilir. Elde edilen iyonlar yüksek hızlarda hedef olarak adlandırılan buharı elde edilecek malzeme yüzeyine çarptırılarak ya malzeme latisi içine girip kalabilir, ya enerjilerini bırakarak geri saçınabilir ya da yüzeyden bir atom koparma durumları ortaya çıkabilir. Sıçratma işleminde iyonun yüzeyden atom koparması için kütlelerinin oldukça büyük olması gerekmektedir. Bu nedenle argon ile yapılan sıçratma işlemi diğer inert gazlara, örneğin helyuma göre daha verimli olmaktadır. Sıçratma yöntemi ile kaplama uygulamalarında daha çok plazma yani negatif, pozitif yüklü ve yüksüz parçacıklar, x-ışınları ve bunların çarpışmasının bulunduğu ortam iyon kaynağı olarak kullanılmaktadır. Şekilli ince film üretiminde sıçratma yöntemi ile yapılan çalışmalarda genel olarak manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılmıştır [17].

Plazma kullanılarak yapılan sıçratma yöntemlerinin temel amacı katottan çıkan elektronların anot yüzeyine doğru yol alırken ortamdaki gaz atomları ile çarpışarak

iyonizasyonu sağlamaktır. İyonizasyonun katot yüzeyine yakın bölgelerde olması sıçratma verimini arttıracaktır. Katot malzemesi arkasına yerleştirilen mıknatıs veya elektro mıknatıslar sayesinde yaratılan manyetik alan elektronların yollarını değiştirmekte ve çarpışmaların daha çok katot yüzeyine yakın yerlerde olmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte elektronların yolları da uzatılarak çarpışma olasılığı artırılmaktadır. Çarpışma olasılığının artması daha düşük basınçlarda çalışma olasılığı da vermektedir. İyonların geri saçılımı ve katot yüzeyine tekrar birikmeler azaldığından birikme hızı da artmaktadır.

Bu yöntemde diğer sıçratma yöntemlerinden farklı olarak; sıçratma verimini ve biriktirme hızını artırmak için hedef malzeme üzerinde ve vakum odası içinde manyetik alanlar yaratılmıştır. Kullanılan elektrik ve manyetik alanlar flamandan çıkan elektronların düz olmayan bir yolda ilerlemelerini sağlamış bu da daha çok Ar+ iyonizasyonuna yol açmıştır. Vakum odasında yaratılan manyetik alanlar sayesinde sıçrayan atomlar yönlendirilebilmektedir. Bu sayede büyük yüzey alanına sahip parçaların kaplanmasında uniform bir kaplama kalınlığı elde edilmesi sağlanmıştır [7]. Şekil 2.11'de manyetik alanda sıçratma tekniğinin şematiği gösterilmektedir.



Şekil 2.11 : Manyetik Alanda Sıçratma Tekniğinin Şematiği [7]

Şekilli ince film biriktirmek için sıçratma yönteminin iki tane dezavantajı vardır. Birincisi, plazmanın sürekliliği açısından diğer buharlaştırma yöntemlerine göre daha yüksek kaplama basıncından dolayı, gaz fazı saçılmasını minimize etmek için altlık ile kaynak arasındaki mesafe daha küçük olmalıdır. İkinci bölümde anlatıldığı üzere, bu mesafenin kısa olması, altlığa gelen atom buharını ayarlanamaz hale

getirmektedir, bu da şekilli ince film üretiminde bir dezavantajdır. İkincisi ise, sıçratma; düzlemsel kaynaktan yapıldığı için, sıçratılmış buharın akışının açısal dağılımı, daha iyi ayarlanabilen noktasal buhar kaynağına göre daha fazladır [5].

2.4 Şekilli İnce Film Kaplamaların Uygulama Alanları

Şekilli ince filmler boşluklu mikro yapıya sahip olmaları, değişik malzemelerden üretilebilmeleri ve düzgün koşullar sağlandığında istenilen nano boyutta kontrollü şekillerin oluşturulabilmesi nedeniyle bu yapılar hakkında değişik uygulama alanları öngörülebilir.

Dendritik yapıdaki filmler güneş pilleri uygulamalarında, poröz yapıdaki filmler gaz sensörü ve fotokatalist olarak, optik cihaz uygulamalarında kullanılabilir. Özellikle TiO_2 filmleri optik cihazlar için çok uygundur [2]. $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ (CIGS) ince filmleri yüksek soğurma katsayısı ($>10^5$ cm^{-1}), fotodegradasyon karşısında kararlılığı sayesinde güneş pilleri için uygun malzeme olarak görülmektedirler [19]. Çok yüksek sıcaklık seramik kaplamaları arasında SiC kaplamalar fizikokimyasal ve mekanik özellikleri, yüksek sertliği, korozyon ve oksidasyona dayanımı sayesinde uzay gemileri ve bunların teçhizatlarını imal eden sanayide uygulama alanı bulmaktadır [21]. GLAD yöntemiyle kontrol edilebilen morfolojiye sahip olan ince filmlerde poröz inorganik yapıya sahip olanlar üç boyutlu fotonik bant boşluklu kristaller, nem sensörleri, optoelektronik aletlerde kullanım alanı bulur [3]. Şekilli ince filmler termal bariyer kaplamalarda, koruyucu ve sertlik arttırıcı kaplamalarda kullanılabilirler [4]. GLAD yöntemiyle üretilen ince filmlerin diğer uygulama alanları ise optik polarizörler, yüksek çiftkırılımlı iki eksenli filmler, optik nem sensörleri, manyetik depolama araçları, aktüatörlerdir [22].

Şekilli ince filmlerin bir diğer kullanım alanı biyoteknolojidir. Mikro kanallar, moleküler biyoloji alanında genetik malzemeler ve proteinlerin ayrıştırılması ve belirlenmesi amacıyla kullanılır. Mikro kanallar yalnızca içinden geçen sıvıyı iletmekte değil, ayrıca; onları doğru filtreleme ve birbirinden ayırma işlemleri için de kullanıldığından, yüksek yüzey alanına sahip olması daha hızlı cevap vermesi açısından avantajdır. Genel olarak yüzey alanı genişletilmesi, kompleks mikro-fabrikasyon işlemleri ve kanalların içersine partiküller doldurmak suretiyle sağlanmakta iken, Harris ve Brett bu işlemi GLAD sistemi sayesinde de mümkün olabileceğini göstermişlerdir. Sonuç olarak mikro kanalda yüzey alanı artmakta ve

normalde karmaşık işlemler ile gerçekleştirilen mikro kanalın yüzey alanının genişletilmesi işlemi GLAD yöntemi ile şekilli ince film üretip daha sonra üzerine birtakım basit işlemler yaparak daha kolay bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir [5]. Optimal boyutlu, optimal aralıklı nanokolonların tasarımı biyoteknolojik uygulamalarda yüksek yoğunluklu proteinlerin gelişimine yol açar. Bunlar nanotoksikoloji çalışmalarında da kullanılmaktadır [14]. Son çalışmalar mikrometre veya nanometre ölçüsündeki yapıların mikroakışkan cihazlar için suni ayırma maddeleri olarak kullanılabileceğini göstermiştir. GLAD yoluyla üretilen mikroakışkan yapılar yüksek verimlilik ve DNA, protein gibi biyomoleküllerin moleküler ayrışmasında yüksek çözünürlük göstermişlerdir [16.] Yine GLAD yöntemiyle üretilen filmler biyosensör olarak kullanılabilir [23].

3. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR

Şekil hafızalı alaşım terimi, uygun ısıl ve mekaniksel prosedürlere maruz kaldığında önceden tanımlı şekil veya boyutuna geri dönebilme yeteneği gösteren metalik malzeme grupları için kullanılır. Bu malzemeler kristal yapılarında meydana gelen martenzit ve östenit faz dönüşümleri sonucunda şekil değişimi yapabilmektedir. Düşük sıcaklıkta martenzit yapıya sahipken kolay deformasyona uğrayan malzeme, uygun sıcaklıkta ısıtıldığında yüksek sıcaklık fazı olan östenit faza geçerek deformasyon öncesi orijinal şekillerine tekrar dönebilmektedir. Bu malzeme grubu sadece ısıtılması halinde tek yönlü şekil hafızaya sahip malzemeler olarak tanımlanırken, yeniden soğutma halinde ise iki yönlü şekil hafızalı malzemeler olarak tanımlanmaktadırlar.

İlk olarak şekil hafızalı dönüşüm 1932 yılında Chang ve Read tarafından Au-Cd alaşımlarında gözlenmiştir. 1938 yılında da bu dönüşümün pirinç (CuZn) malzemede de olduğu Greninger ve Mooradian tarafından saptanmıştır. Metalografik gözlemler sonucunda 1951 yılında AuCd alaşımlı bir çubukta Şekil Hafıza Etkisi (SME) tespit edilmesinden sonra 1960'lı yıllarda Buehler ve arkadaşları tarafından ABD Donanma Silah Laboratuarlarında (Naval Ordnance Laboratory-(NOL)) eş-atomlu nikel (Ni) titanyum (Ti) alaşımlarda Şekil Hafıza Etkisi belirlenmiştir. Bu malzemenin bu laboratuarda bulunmasından ötürü nikel, titanyum ve araştırma yapılan laboratuarın baş harflerinde oluşan Nitinol adıyla patentleşmiştir [24].

3.1 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımlar

Endüstride en fazla görünen şekil hafızalı NiTi alaşımları ve bakır esaslı alaşımlar önemli ticari değere sahip alaşım sistemleridir. Daha fazla ısıl kararlılığa sahip olan NiTi alaşımları, gerilmeli korozyona karşı hassas olan bakır esaslı alaşımlarla karşılaştırıldığında mükemmel bir korozyon direncine ve çok daha yüksek sünekliliğe sahiptir [25].

NiTi alaşımları ikili alaşım sistemidir ve eşatomlu intermetalik bir bileşiktir. İntermetalik bileşik, kabul edilir sınırlar içerisinde fazladan nikel veya titanyum çözebilir ve alışılagelmiş alaşımlarla mukayese edilebilir derecede sünekliliğe sahiptir. Bu aşırı çözebilme yeteneği sayesinde alaşım sisteminin hem dönüşüm özelliklerini hem de mekanik özelliklerini istenilen tarzda değiştirmek için diğer elementler katılabilir. Yaklaşık %1 oranında nikel ilavesi bile alaşım sisteminin özelliklerini etkiler. Bünyedeki fazla nikel, dönüşüm sıcaklığını önemli ölçüde düşürür ve östenitik durumda akma dayanımını arttırır [25]. Bileşimde değişiklik yapmak amacıyla hedef malzeme olan NiTi'a bazen Ti eklenebilir. Bu yöntem genelde Ti eksikliğini gidermek için kullanılmaktadır [26].

NiTi alaşımın anafazı, CsCl (a_0=0.301- 0.302 nm) yapısına benzer, kübik hacim merkezli B2-tipi kristal yapıya sahiptir. Martenzit fazdaki kristal yapısının ne olduğu görüşünde araştırmacıların çoğunun modelleri farklıdır. Martenzit fazın birim hücresi, kafes sabitlerinin birbirinden farklı olmasına rağmen monokliniktir. Yakın zamanda, Otsuka ve arkadaşları tarafından Ti- 49.75Ni alaşımının kafes parametreleri a=0.2889 nm, b=0.412 nm, c=0.4622 nm ve b=96.80º olan monoklinik kristal yapısına sahip olduğu tespit edilmiş ve standart olarak kabul görmüştür [25]. Çizelge 3.1.'de farklı araştırmacıların NiTi martenzit fazı kristal yapısı bulguları mevcuttur.

Çizelge 3.1 : NiTi Martenzit Fazının Kristal Yapısının Karşılaştırılması [27]

	OSS[a]	HS[b]	MS[c]	KTSO[d]
a (nm)	0.2889	0.2883	0.2885 (4)	0.2898 (1)
b (nm)	0.4120	0.4117	0.4120 (5)	0.4108 (2)
c (nm)	0.4622	0.4623	0.4622 (5)	0.4646 (3)
β (°)	96.8	96.8	96.8 (1.0)	97.78 (4)
V (nm^3)	0.05463	0.05449	0.05455	0.05479 (4)
Atoms per unit cell	4	4	4	4
Space group	P2/c	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P2_1/m$

[a] Otsuka et al. [77].
[b] Hehmann and Sandrock [78].
[c] Michal and Sinclair [79].
[d] Kudoh et al. [81].

NiTi ikili alaşım sisteminin temel fiziksel özellikleri ve tavlanmış alaşımın mekanik özelliklerinin bazıları Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 : NiTi Alaşımın Özellikleri [25]

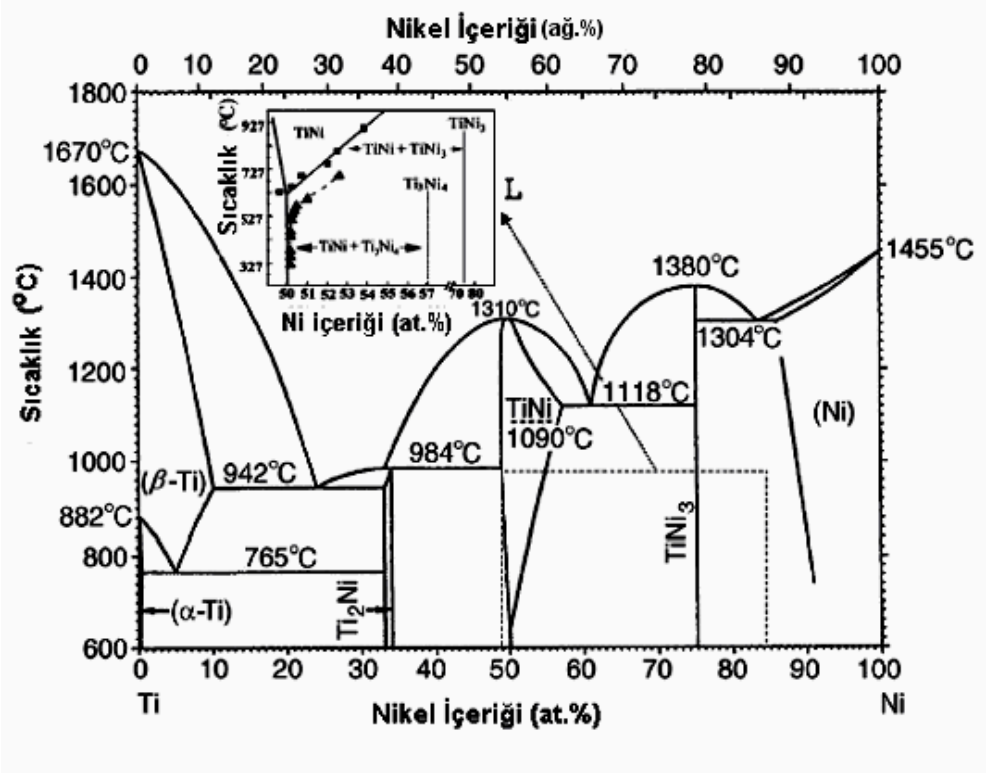
Özellik	**Değer**
Erime sıcaklığı (°C)	1300
Yoğunluk (g/cm^3)	6.45
Elektrik direnci (micro-ohm*cm)	Yaklaşık
Ostenit	100
Martenzit	70
Isıl iletkenlik (W/cm*°C)	
Ostenit	18
Martenzit	8.5
Korozyon direnci	300 serisi paslanmaz çeliklere veya titanyum alaşımlarına yakın
Young modülü (GPa)	Yaklaşık
Ostenit	83
Martenzit	28~41
Akma dayanımı (MPa)	
Ostenit	195~690
Martenzit	70~140
Maksimum çekme dayanımı (MPa)	895
Dönüşüm sıcaklığı (°C)	-200~110
Dönüşüm sırasındaki gizli ısı (kJ/kg*atom)	167
Şekil hafıza gerinimi (%)	Maksimum 8.5%

Seçilen malzemenin sertliğini düşürerek martenzitin deforme edilebilmesini kolaylaştırmak amacıyla uygun ısıl işlemler yapılır ve böylece daha dayanıklı ve

kararlı östenitik bir yapı ile hem ısıtma hem de soğutma durumunda yinelenen özelliklere sahip malzeme tipi yaratılabilir. Bu tip alaşımlarda başlıca sorun malzemeden istenilen özellikleri yerine getirecek uygun işleme metotlarının geliştirilmesidir. Isıl işlem ile istenilen hafıza şeklini vermek için sık sık 500°C-800°C arasında sıcaklıklar tercih edilir ve bu sıcaklık değeri yeterli zamanın ayarlanmasıyla birlikte en az 300°C- 350°C olmalıdır. Şekil hafızalı alaşımın ısıl işlemi sırasında arzulanan hafıza şeklinin sağlanması için kontrollü davranmak gerekir. Aksi takdirde hafıza etkisi kazandırılamaz [25].

3.1.1 NiTi Alaşım Metalurjisi

NiTi hafızalı alaşımlar, faz dönüşümüne bağlı olarak süperelastik özellikleri gösterirler. Bu malzemelerde temel olarak, östenit (yüksek sıcaklık) ve martenzit (düşük sıcaklık) fazları alaşımın süperelastiklik özelliğini belirlemektedir. Ni-Ti ikili faz diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir. NiTi faz diyagramı alaşımların ısıl işlemleri ve şekil hafıza özelliklerinin geliştirilmesi için önemlidir.



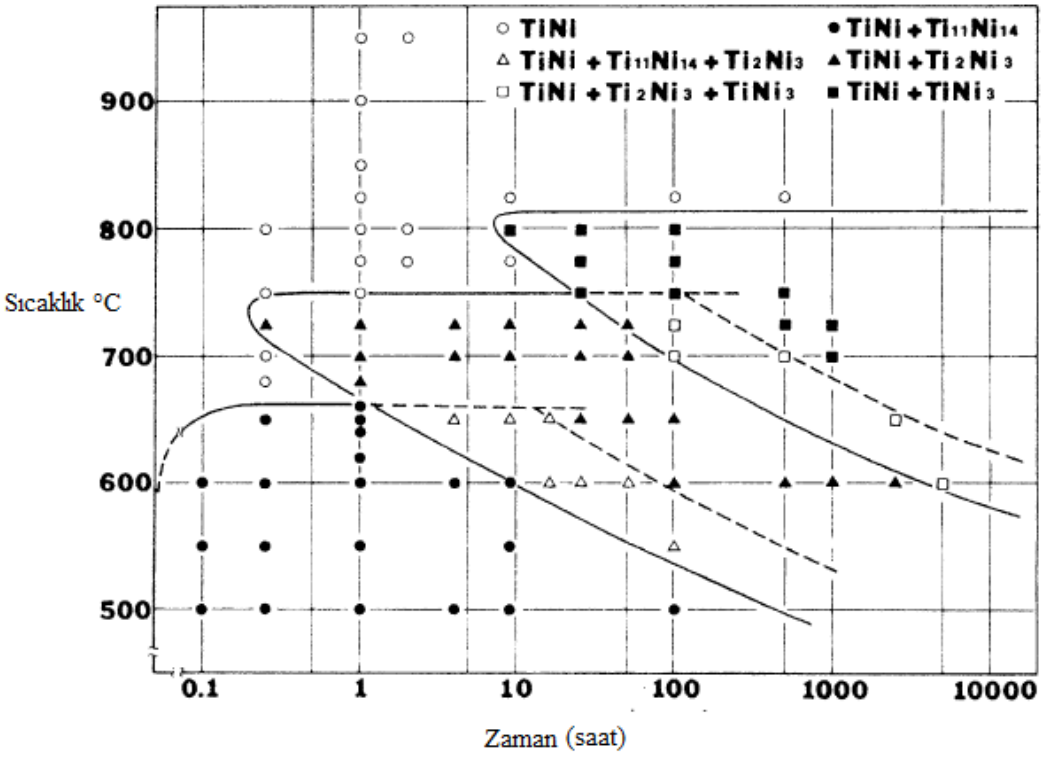
Şekil 3.1 : NiTi İkili Faz Diyagramı [27]

NiTi ikili faz diyagramı 1980'lerin sonunda yayınlanmıştır fakat son zamanlarda önemli güncellemelere gidilmiştir [28]. Şu zamana kadar pek çok araştırmacı NiTi alaşım sisteminin faz diyagramını incelemiştir ve bu araştırmalara dayanılarak,

Nishida ve diğerleri tarafından belirsiz olan fazların varlığı da açıklığa kavuşmuştur. Sonuç olarak Ti_3Ni_4, Ti_2Ni_3 ve $TiNi_3$ artan sıcaklık ve zamanla ortaya çıkar. Düşük sıcaklık ve kısa zamanda Ti_3Ni_4 fazı, yüksek sıcaklık ve daha uzun zamanda $TiNi_3$ fazı ortaya çıkar ve orta sıcaklık ve zamanda ise Ti_2Ni_3 fazı ortaya çıkar. Nishida ve diğerlerine göre Ti_3Ni_4, Ti_2Ni_3 fazları geçiş fazları iken artan sıcaklık ve zamanla aşağıdaki sıraya göre $TiNi_3$ fazının meydana geldiği dönüşümler olur.

$Ti_3Ni_4 \longrightarrow Ti_2Ni_3 \longrightarrow TiNi_3$

Bu dönüşümler zaman-sıcaklık-dönüşüm diyagramında Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Bu diyagramdan Ti_3Ni_4 fazı için en yüksek sıcaklık limitinin 680 °C olduğu görülmüştür.



Şekil 3.2 : Ti-52Ni Alaşımı İçin Sıcaklık-Zaman-Dönüşüm Diyagramı [27]

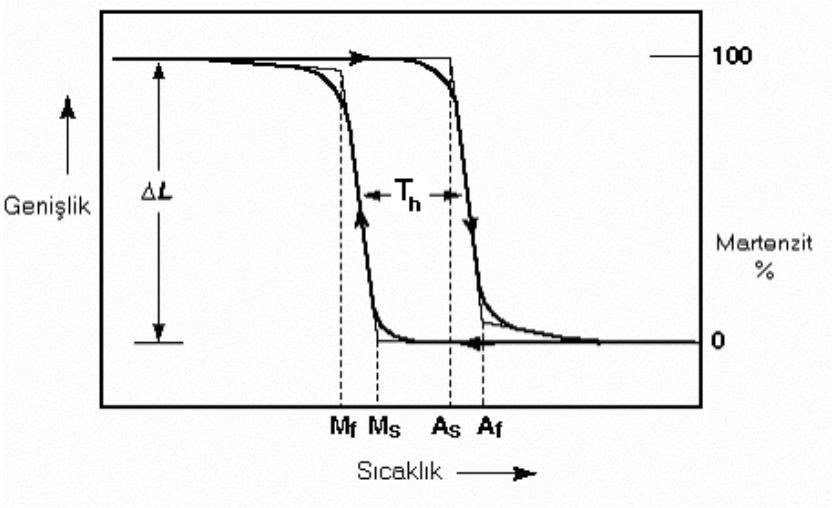
En güvenilir diyagram Şekil 3.2'de görüldüğü gibidir. Şekil 3.2, aynı zamanda dönüşüm sıcaklıklarının bulunmasında ve şekil hafıza karakteristiklerinin gelişimi için ısıl işlemin yapımında yardımcı olan TiNi ve Ti_3Ni_4 arasındaki metastabil faz dengesini de göstermektedir [27].

NiTi alaşımının düşük sıcaklıklarda stokiyometrik oranı düşük olduğundan alaşım genelde ikinci bir intermetalik fazın çökeltilerini içermektedir. Titanyum oksijene

reaktif olduğundan, oksijen NiTi alaşımının stokiyometrik oranını düşürmekte ve bu yüzden Ni_x-Ti_y-O_z gibi üç fazlı bileşimlere sebebiyet verebilmektedir [29].

3.1.2 NiTi Alaşımlarda Martenzitik Dönüşüm

Şekil hafızalı alaşımlarda, martenzitik dönüşüm martenzit fazı ile östenit fazı arasında olmaktadır. Östenitten martenzite dönüşüm esnasında termoelastik martenzit değişkenlerinde elastik gerilme enerjisi depolanır. Atomların hepsinin birden hacimsel yönde aynı doğrultuda taşınmasından dolayı, dönüşüm sonucunda makroskopik bir şekil değişimi gerçekleşir. Sonuç olarak normal metal ve alaşımlardan farklı niteliklere sahip olan şekil hafıza etkisi ve süperelastisite gibi eşsiz ve üstün özellikler açığa çıkar. Martenzitik dönüşüm çoğunlukla dar bir sıcaklık aralığında meydana gelir. Isıtma-soğutma sıcaklıkları arasında oluşan farka histerizis denir.



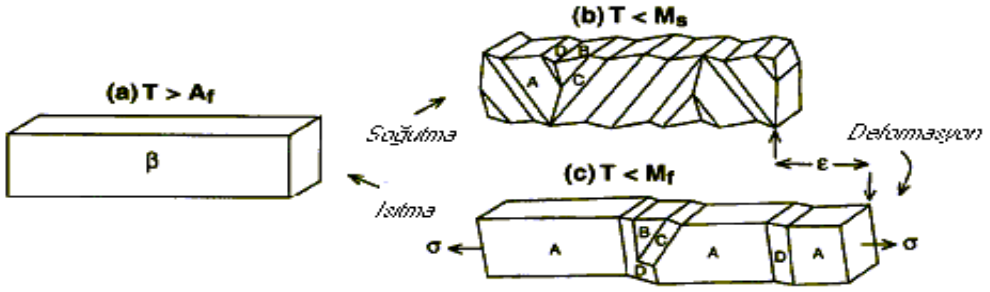
Şekil 3.3 : Sabit Yük Altındaki Bir Numunede Isıtma ve Soğutma Durumunda Tipik Dönüşüm-Sıcaklık Eğrisi [25]

T: sıcaklık; T_h: dönüşüm histerezisi; M_s: martenzit başlangıcı; M_f: martenzit bitişi; A_s: ostenit başlangıcı; A_f: ostenit bitiş. [25]

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi şekil hafızalı alaşımlarda martenzit ile östenit dönüşümlerinin tekrarlanması sırasında geniş bir histeriz çevrim ortaya çıkmaktadır. Martenzit yapılı şekil hafızalı alaşımlar ısıtıldığı zaman metalin kristal yapısı belirli bir sıcaklıktan itibaren östenite dönüşür. Bu dönüşümün olduğu sıcaklığa östenit başlangıç sıcaklığı (A_S) ve dönüşümün bittiği sıcaklığa da östenit bitiş sıcaklığı (A_F)

denir. Östenit yapılı şekil hafızalı alaşımlar soğutulduğu takdirde malzemenin kristal yapısı martenzit yapı haline dönüşecektir. Bu dönüşümün olduğu sıcaklığa martenzit başlangıç sıcaklığı (M_S) ve dönüşümün bittiği sıcaklığa da martenzit bitiş sıcaklığı (M_F) denir. Bu sıcaklıkların oluşumu esnasında A_S -A_F ve M_S - M_F sıcaklıkları arasında şekil hafızalı alaşımlar, martenzit ve östeniti ihtiva eden karışık bir düzene sahiptir [24].

Martenzitik dönüşümler difüzyonsuz atom hareketinin olmasını sağlayan kayma deformasyonu içerir. Bu, östenit fazdaki atomların bağımsızca hareket etmedikleri, tek bir ünite halinde kayma deformasyonuna uğradıkları anlamına gelir. Ana faz ve dönüşüm fazındaki atomlar arasında birebir latis eşitliği sağlanır. Dönüşüm difüzyonsuz olduğunda, martenzit fazdaki atomların konsantrasyonu ana fazdaki konsantrasyonla eşittir. Martenzitik dönüşümler, sıcaklık veya gerilme kaynaklıdır. Gerilme kaynaklı dönüşümler, A_f sıcaklığının üzerinde sabit sıcaklıklarda meydana gelir. Bu durumda süperelastiklik meydana gelmektedir. Sıcaklık M_s sıcaklığının altına düştüğünde, dönüşüm başlar ve yeni kristallerin çekirdeklenmesiyle devam eder. Katılarda elastik dalganın hızının üçte birine gelindiğinde meydana gelir. Bazı durumlarda eğer sıcaklık M_s sıcaklığının üzerindeyse ya da M_s sıcaklığının altındaki bir değerde sabitse dönüşüm alaşıma bağlı inkübasyon sürecinden sonra başlar [30].



Şekil 3.4 : T:Sıcaklık; **(A)** Beta Fazlı Kristal; **(B)** Soğutma ve Martenzite Dönüşüm Sonrası Kendiliğinden Yerleşen A,B,C ve D İkizlenmiş Üniteler; **(C)** A Ünitesi Uygulanan Gerilme Sonunda Konfigürasyonda Egemen Olur ve Isıtma Durumunda Malzeme Beta Fazlı Yapısına Dolayısıyla Orijinal Şekline Yeniden Döner [25].

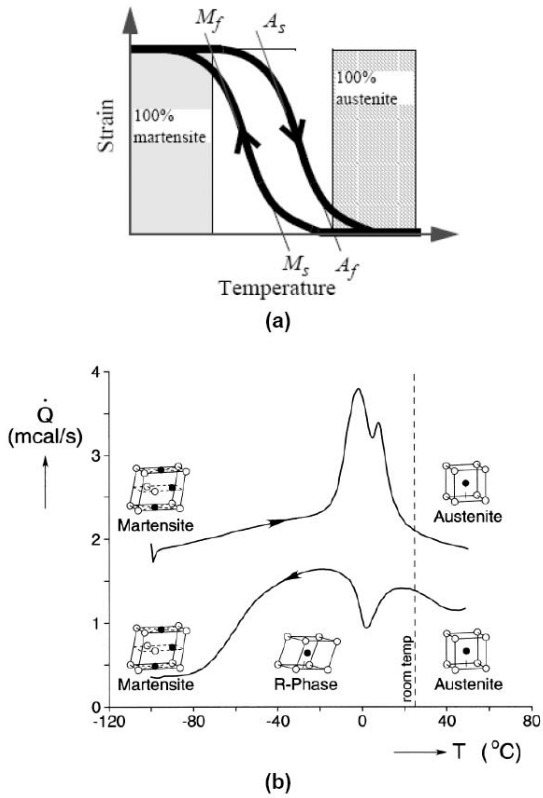
Termoelastik martenzit, dönüşüm esnasında simetri kaybı yüzünden sınırlandırılmış olarak tersinebilir. Atermal martenzitin balıksırtına benzer şekildeki yapısı esasen kendiliğinden şekillenen ünitelerin etkileşimli kaymış halidir (Şekil 3.4.b). Üniteler arasındaki şekil değişimi, ünitelerin birbirini pasifleştirmesine neden olduğundan küçük değerde makroskopik bir gerinim açığa çıkar. Gerilme kaynaklı martenzit

oluşumu durumunda veya gerilme ile kendiliğinden yerleşen bir yapı durumunda bu üniteler biçimini değiştirebilir ve uygulanan gerilme doğrultusunda meydana gelen en büyük şekil değişimi kararlı hale gelene dek değişim devam eder. Sonuç olarak Şekil 3.4.c.'de görüleceği üzere birim ünite mevcut konfigürasyonda egemen olur. Bu süreç sonunda yaratılan makroskopik gerinim, tersine dönüşüm sayesinde kristal yapının östenite geri dönüşmesi sonucu geri kazanılabilir [25].

Sıcaklık kaynaklı martenzitik dönüşümler termoelastik ve termoelastik olmayan dönüşümler olarak ikiye ayrılmaktadır. Termoelastik olmayan martenzitik dönüşümlerde martenzit kristal çekirdeklenmeyle son boyutuna büyümekte ve daha sonra sıcaklık değişimleriyle büyümemektedir. Diğer taraftan, termoelastik dönüşümlerde kristal çekirdeklendikten ve dengeye ulaştıktan sonra bile sıcaklık değişimleriyle büyümeye devam etmektedir. Büyüme hızı uygulanan ısıtma hızıyla orantılıdır. M_s sıcaklığında ilk dönüşüme uğrayan kristaller A_f sıcaklığında ters dönüşüme uğrayacak olan son kristallerdir. Bu nedenle, termoelastik martenzitik dönüşümleri tersinirdir ve şekil hafıza etkisinin oluşması için çok önemlidir. Ters dönüşüm çevriminin normal dönüşüm çevrim yolunu takip etmediği gözlenmiştir. Bu yüzden termal çevrimde bir histerizis mevcuttur. Bir histerizisin genişliği A_s- M_s diye tanımlanan histerizis sıcaklığıyla ölçülür. Histerizis sıcaklığı alaşıma özeldir. Genelde, histerizis sıcaklığı termoelastik olmayan dönüşümler için yüksek, termoelastik dönüşümler için çok düşüktür. Şekil hafızalı alaşımların martenzit dönüşümlerinde kayma deformasyonu çok küçük bir hacim değişimi gösterir. Sonuç olarak dönüşüm, ana fazın plastik deformasyonuna sebep olmadan devam eder. Bu, dönüşümlerin doğada termoelastik olmasından dolayıdır. Diğer taraftan, demirli alaşımlarda ve çeliklerde meydana gelen dönüşümlerde hacim değişimi büyük olduğundan dönüşümler termoelastik olmayan dönüşümlerdir ve bu yüzden şekil hafıza etkisi göstermezler. Şekil hafıza etkisinin oluşabilmesi için dönüşüm enerjisi ve plastik deformasyon için gerekli olan enerji önemsenmeyecek kadar küçük olmalıdır. Martenzitik dönüşümler şekil değişmelerine sebep olur. Dönüşüm sonucunda oluşan şekil deformasyonu numunenin dış şeklinde değişim olarak ortaya çıkar [30].

Şekil hafıza özelliğini sağlayan termoelastik martenzitik dönüşüm kristal latis yapısının belirli sıcaklıktaki minimum enerji durumuna uyum sağlamasındaki gerekliliğinin bir sonucudur.

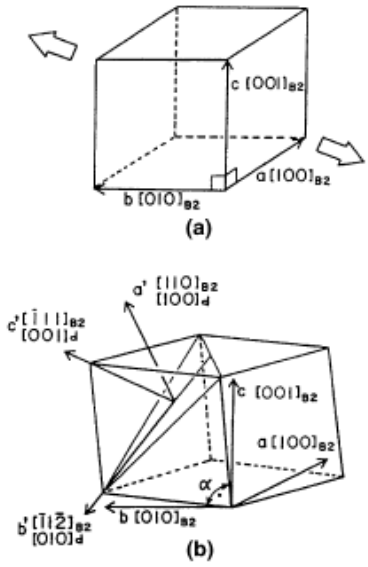
NiTi ana B2 fazından(östenitik) monoklinik B19′ fazına(martenzitik) dönüşür. Belirli koşullar altında martenzitik ve östenitik fazların arasında bir R fazı dönüşümü de mevcuttur. Ni bileşimi, yaşlanma, termo mekanik işlemler, alaşım elementlerinin eklenmesi gibi yapıyı da etkileyen faktörler şekil hafıza davranışını kontrol eder [29,32]. Likit sıcaklığından(1573 K) soğurken eşatomlu NiTi alaşımları B2 östenitik fazı oluşturur. NiTi alaşımında en genel martenzitik yapı monoklinik B19′ yapısıdır. B2 östenit fazı için latis parametresi a_0= 2,99 Å. Martenzitik yapı için ise a=2,88 Å, b=4,12 Å, c=4,62 Å ve ß=96,8°'dir. Tamamen tavlanmış NiTi alaşımlarda, M_f sıcaklığının altına düşüldüğünde B2 fazı B19′ martenzitik fazına dönüşür. Termomekanik işlemden geçtiğinde ise B2 fazından rombohedral R fazına, daha sonra R fazından B19′ fazına geçerek iki basamakta dönüşür. B2 fazından R fazına dönüşüm de martenzitik bir dönüşümdür [29]. Şekil 3.5'te NiTi hafızalı alaşım sisteminde termo-mekanik etki ve şekil hafıza etkisinin ortaya çıktığı faz dönüşüm sıcaklıkları verilmektedir.



Şekil 3.5 : NiTi Hafızalı Alaşım Sisteminde **A)** Termo-Mekanik Etki, **B)** Şekil Hafıza Etkisinin Ortaya Çıktığı Faz Dönüşüm Sıcaklıkları [33]

3.1.3 NiTi Alaşımlarda R-Fazı Dönüşümü

NiTi alaşımlarda R fazı dönüşümü martenzitik dönüşümden önce belirli koşullar altında oluşur. Ana faz kübik, düşük sıcaklıktaki faz rombohedraldir, bu yüzden bu dönüşüme R fazı dönüşümü denir [29]. R fazı dönüşümü Dautovich ve Purdy, Wang tarafından bulunmuştur fakat dönüşümün yapısı ve martenzitik dönüşümle olan ilişkisi net değildir. Miyazaki ve Otsuka mekanik özellikleriyle ilgili çalışmalar yapmıştır ve dönüşümle ilgili olarak süperelastiklik bulmuştur.

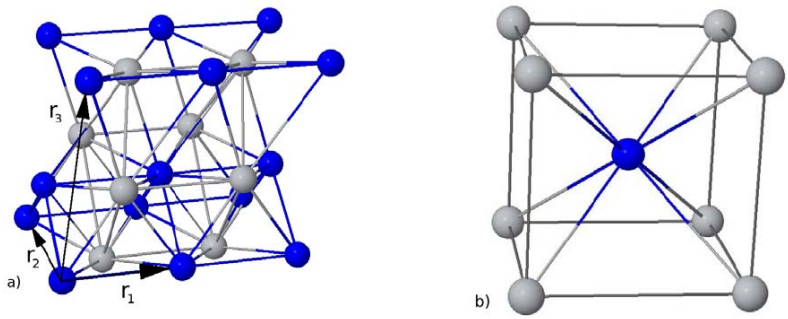


Şekil 3.6 : B2 Fazından R Fazına Latis Değişikliği [27]

Şekil 3.6'da azalan sıcaklıkla latis değişimi gözlenebilir.

3.1.4 NiTi Alaşımlarda Östenitik Dönüşüm

Martenzit–östenitik faz dönüşümü, NiTi alaşımlarda düşük sıcaklık fazı olan martenzit B19′(monoklinik), yüksek sıcaklık fazı östenit B2 (kübik) yapıdadır. Nikelce zengin NiTi alaşımları uygulanan ısıl işleme bağlı olarak bir adımlık dönüşüm (B19′→B2), iki adımlık dönüşüm (B19′→R→B2), veya çoklu dönüşüm davranışı gösterirler. Düşük sıcaklıklarda nikelin çözünürlüğü azalır ve Ni_4Ti_3 çökelti fazı oluşur bu nedenle tek adımlık dönüşüm gösterirler. 300- 600°C sıcaklık aralığında faz büyüyerek Ni_3Ti kararlı fazına dönüşür. Yapıdaki faz dönüşümü ve dönüşüm tipinin tavlama sıcaklığına ve ısıtma hızına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir [34]. Şekil 3.7'de NiTi alaşımının martenzitik ve östenitik yapıları gösterilmektedir.



Şekil 3.7 : NiTi Alaşımının a) Martenzit ve b) Östenitik Yapıları [35]

3.1.5 NiTi Alaşımının Mekanik Özellikleri

NiTi alaşımının mekanik özellikleri belirli bir sıcaklıktaki faz durumuna bağlıdır. Martenzitik ve östenitik NiTi alaşımının ortak mekanik özellikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 : NiTi, İmplant Paslanmaz Çelik (316LVM), Titanyum (cp-Ti, IV) ve Ti-6Al-4V Alaşımının Ortak Mekanik Özellikleri [36]

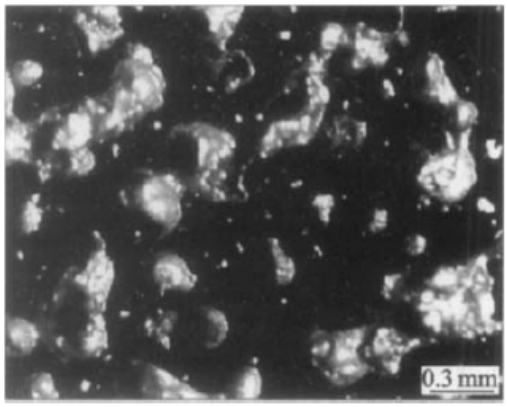
	NiTi		**Paslanmaz Çelik**	**Titanyum**	**Ti-6Al-4V**
	Östenitik	**Martenzitik**			
Çekme gerilmesi (Mpa)	800 - 1500	103 - 1100	483 - 1850	540 - 740	920 - 1140
Akma gerilmesi (Mpa)	100 - 800	50 - 300	190 - 1213	390	830 - 1070
Elastik modül (GPa)	70 - 110	21 - 69	190 - 200	105 - 110	100 - 110
Kopma anındaki uzama (%)	1 - 20	60'a kadar	12 - 40	16	8

NiTi alaşımının A_s noktasının altında titremeyi hafifletici özelliği bulunmaktadır. Bu özellik ortopedik uygulama için bir avantajdır. Elastik modülü diğer implant metallerine göre kemik elastik modülüne daha yakın olan NiTi alaşımının düşük elastik modülü pek çok uygulamada yarar sağlamaktadır. Ayrıca yüzeyde TiN, TiO_2 oluşumuna göre nitrojen ve oksijen plazma daldırma iyon implantasyonu kullanılmasıyla NiTi alaşımının korozyon özellikleri geliştirilebilmektedir [37].

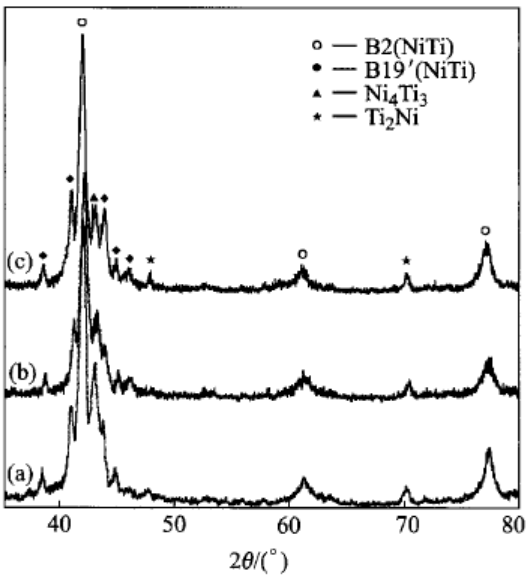
3.1.6 NiTi Alaşımı Özelliklerinde Alaşım Bileşimi, Isıl İşlem Etkisi

Ni-Ti oranlarında küçük değişiklikler yapılarak ya da Ni yerine metalik kobalt konularak kritik dönüşüm sıcaklıklarını değiştirmek mümkündür. Alaşıma Ni ekleyerek A_f sıcaklığını düşürmek mümkün olmaktadır. Eğer Ni ağırlıkça %55,6'nın üzerinde eklenirse sabit bir ikinci faz olan Ti-Ni_3 oluşur ve Ni özellikleri kaybolur. Bu problemi önlemek için kobalt eklemesi yapılabilir. Ayrıca ısıl işlemle NiTi özellikleri büyük miktarda değiştirilebilir [36]. Nitinolün hava, argon atmosferinde ısıl işlemi yüzey oksidasyonu için hep araştırılmıştır. Alaşım prosesleri ve cihaz yapımında Nitinolün ısıl işlemleri önemli bir yer tutmaktadır. 450°C- 550°C arasında optimal şekil hafıza özelliği ve süperelastiklik kazanması için, 300°C'den daha düşük sıcaklıklarda ise Nitinol yüzeyinin değiştirilmesi için ısıl işlem yapılır. Bu ısıl işlemler yığın malzemenin faz bileşimini değiştirir. Ni_xTi_y gibi kimyasal bileşimlerin NiTi yüzey tabakasında ikili, üçlü metal oksitlerle, oksikarbürlerle beraber olması galvanik korozyona sebebiyet verir. Isıl işlemlerle beraber Nitinol yüzeylerinde kristallikte dereceli bir artış söz konusu olmuştur. Bu yüzden nanokristallerin büyüklükleri ısıl işlemle 2 nm.'den 20 nm.'ye kadar artmıştır [38].

Chu'nun çalışmasında, Şekil 3.8 porlu bir yapıya sahip olan NiTi şekil hafızalı alaşımda, porların büyüklüğünün 200-500 μm. kadar olduğunu göstermektedir. Şekil 3.9.(a) ise porlu NiTi şekil hafızalı alaşımın ısıl işleme tabi tutulmadan önceki XRD grafiğini göstermektedir. Numunede B2 ana fazı ve B19 martenzit fazının dışında Ni_4Ti_3 ve Ti_2Ni fazları da bulunmaktadır, Ni_3Ti fazına rastlanmamıştır. Şekil 3.9.(b) ve (c) porlu yapıdaki NiTi şekil hafızalı alaşımın 1050 °C'de sırasıyla 2 ve 4 saat boyunca çözelti işlemine tabi tutulduğu XRD grafiği görülmektedir.



Şekil 3.8 : Gözenekli Ni Zengini NiTi ŞHA'ın Optik Mikrografiği [39]



Şekil 3.9 : 1050 °C'de Farklı Zamanlarda a) Tabi Tutulmamış b) 2 saat c) 4 saat Çözelti İşlemine Tabi Tutulan Gözenekli Ni Zengini NiTi ŞHA'ın XRD Grafikleri [39]

Bu çalışmada porlu yapıdaki NiTi şekil hafızalı alaşımdaki Ni_4Ti_3 fazının miktarı çözelti işlemine tabi tutulduktan sonra azalır ki bu şekil hafızalı alaşımın sünekliğini arttırmaktadır. Çizelge 3.4'te ısıl işleme tabi tutulmamış numunenin gerilme ve kuvvet değerleri sırasıyla % 4,8 ve 208 MPa'dır. 1050 °C'de 4 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulan numunede gerilme değeri % 6,2'ye artarken, kuvveti de 173 MPa'a düşmektedir.

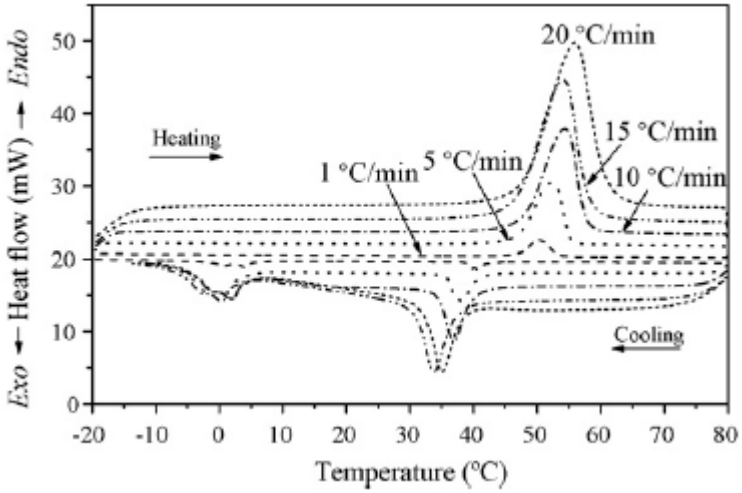
Çizelge 3.4 : Farklı Isıl İşlemlere Tabi Tutulan %57,3 Gözenekli NiTi ŞHA Ortalama Gerilme Özellikleri [39]

numune	Basınç Dayanımı (MPa)	Basınç Deformasyonu (%)
İşleme Tabi Tutulmamış	208	4.8
1050 °C'de 4 saat	173	6.2
1050 °C'de 4 saat işleme tabi tutulmuş ve 450 °C'de 1 saat yaşlandırma yapılmış	190	5.7

Bu çalışmada, yaşlanma prosesinde Ni_4Ti_3 fazının çökelmesiyle Nikelce zengin olan NiTi şekil hafızalı alaşımda martenzit dönüşümün özelliklerini etkilemektedir. B2-B19 dönüşümündeki gerilmenin 1/10'una sahip olan B2'den R fazına geçişteki ilk dönüşümdeki gerilme sistemin enerjisini düşürmektedir. Daha fazla soğutma R

fazının B19 fazına dönüşmesini sağlamaktadır çünkü B19 termodinamik olarak R fazından daha kararlıdır. Ayrıca yaşlanma prosesi boyunca Ni_4Ti_3 fazının çökelmesi porlu yapıdaki NiTi şekil hafızalı alaşımın kırılganlığını arttırmaktadır [39].

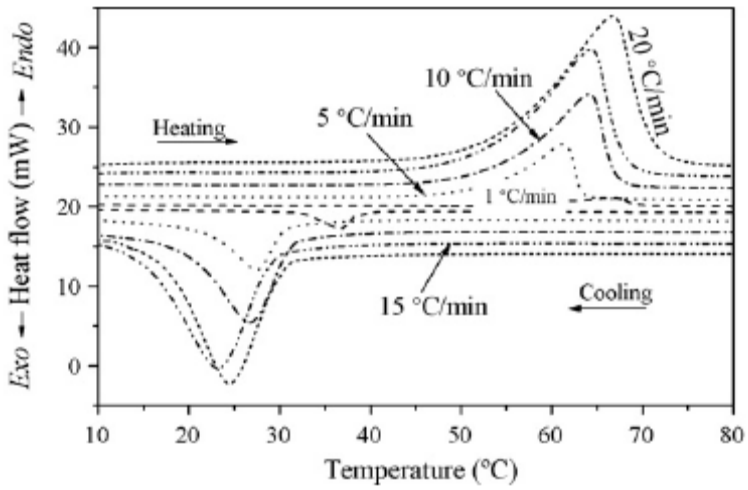
Gall ve Maier'e göre artan ısıtma/soğutma hızıyla beraber A_f'nin de sıcaklığı artmaktadır. Nurveren ve diğerlerinin çalışmasına göre, A_s ve M_s dışındaki diğer dönüşüm sıcaklıklarının ısıtma/soğutma hızına aşırı duyarlı olduğu ve ısıl işlem sıcaklığı değiştirilerek NiTi şekil hafızalı alaşımların dönüşüm davranışlarının da değişeceği saptanmıştır [40].



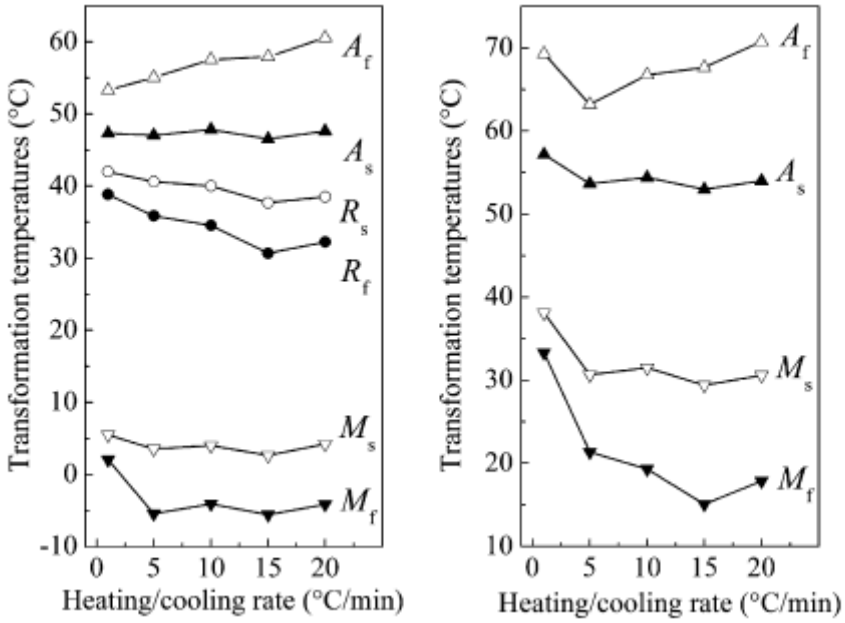
Şekil 3.10 : Farklı Isıtma/Soğutma Hızlarında A1 Numunesinin DSC Grafiği [40]

Şekil 3.10 Nurveren ve diğerlerinin çalışmasında A1 numunesinde(450 °C'de ısıl işlem gören) farklı ısıtma/soğutma hızlarında DSC grafiğini göstermektedir. Şekil 3.11 ise B1 numunesinde(600°C'de ısıl işlem gören) farklı ısıtma/soğutma hızlarında DSC grafiğini göstermektedir. Buna göre bütün ısıtma/soğutma hızlarında A1 numunesinde M_s ve A_s sabit kalırken, ısıtma/soğutma hızı arttığında A_f yükselmiş ve M_f de düşmüştür. Belirli bir hıza ulaşıldığında ise M_f kararlı hale gelmiştir. R fazının başlama ve bitiş sıcaklıkları ise soğuma hızının artmasıyla hafifçe düşmektedir. B1 numunesinde ise, bütün dönüşüm sıcaklıkları aniden düşmekte, 10°C/dak. hızın üzerinde ise sabitleşmektedir.

Aynı zamanda eğer numune daha düşük ısıl işlem sıcaklığında tavlanırsa ısıtma/soğutma hızının etkisi daha fazla belirginleşmektedir [40].



Şekil 3.11 : Farklı Isıtma/Soğutma Hızlarında B1 Numunesinin DSC Grafiği [40]

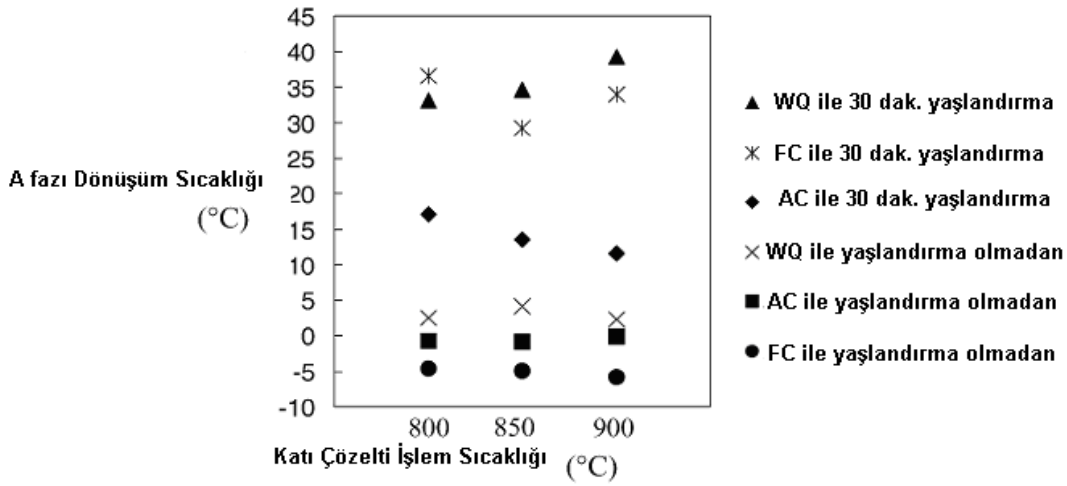


Şekil 3.12 : A1 ve B1 Numunelerinin Isıtma/Soğutma Hızlarının Fonksiyonu Olarak Faz Dönüşüm Sıcaklıkları [40]

Hafızalı alaşımların performansını en fazla etkileyen faktörler faz geçiş sıcaklıklarıdır; martenzit fazı, R fazı, östenit fazı. Bu faz geçiş sıcaklıkları hafızalı alaşım etkisini optimize etmek amacıyla kontrol gerektirmektedir. NiTi şekil hafızalı alaşım faz geçiş sıcaklıkları kimyasal bileşime, ısıl işlem prosesine, soğuk çalışma prosesi parametrelerine dayanmaktadır. Isıl işlem prosesinde, soğutma hızı, ısıl işlem sıcaklığı ve zaman martenzit ve östenit fazı arasındaki ileri ve geri faz dönüşüm sıcaklıklarını belirler. Bu proses parametreleri, R faz geçişinin varlığını da etkiler. Isıl işlem sıcaklıkları üçe ayrılır: 800-900°C'de katı çözelti işlemi, 400-550°C'de

yaşlanma işlemi, 200-400°C'de yaşlanma işlemi. Geçiş karakteristiklerinde fırınla soğutmak, hava yoluyla soğutmak ve su ile soğutmanın hızlarının belirli etkileri vardır. NiTi şekil hafızalı alaşımlar hakkındaki pek çok çalışma kimyasal bileşim değiştirilerek şekil hafızalı alaşımın iyileştirilebildiğini göstermiştir.

Yeung'un çalışmasında, Şekil 3.13'te görüldüğü gibi, 450°C'de yaşlanma işlemine tabi tutulan numunelerde östenit faz geçiş sıcaklığı (A_p) fırın veya suyla soğutma işleminde 30-40°C kadar yükselirken, havayla soğutma işleminde 15°C kadar yükselme görülmüştür. Bu, yaşlanma prosesinin östenit fazı geçiş sıcaklığını birkaç dereceden başlayarak vücut sıcaklığı kadar arttırabildiğinin göstergesidir.

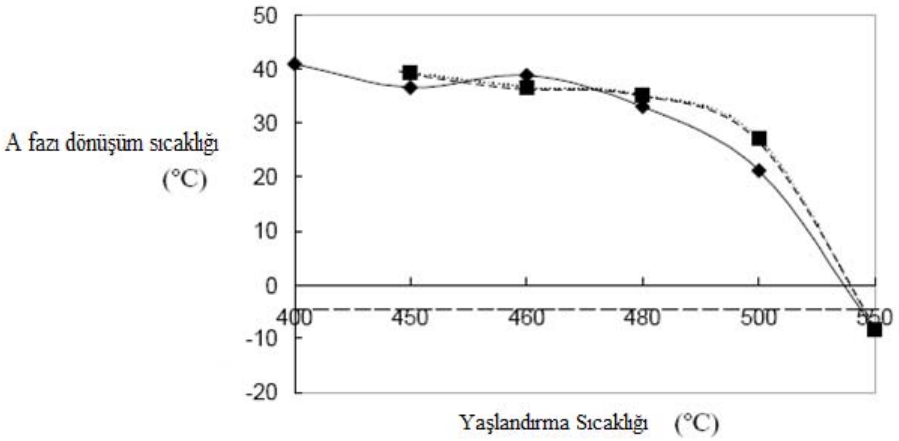


Şekil 3.13 : 60 dak. Katı Çözelti İşlemden Sonra Östenit fazı Dönüşüm Sıcaklığı (A_p) ve 450 °C'de 30 dak. Yaşlandırmadan sonra A_p [41]

Şekil 3.14'te görüldüğü üzere, 400-480°C aralığında yaşlanma, A_p sıcaklığını 0°C ile 30 °C arası kadar yükseltmiştir.

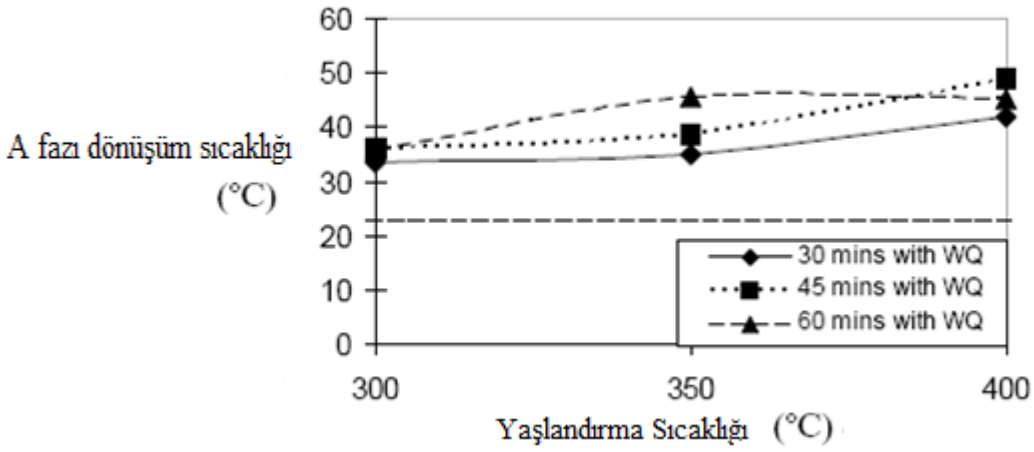
Yeung ve diğerlerinin çalışmasında, A_p faz geçiş sıcaklığı pek çok numune için ısıl işlem zamanının artmasıyla artmıştır. Şekil 3.15 bütün numunelerin geçiş sıcaklığının yaşlanma zamanının artmasıyla arttığını göstermektedir. 300°C'de gerçekleştirilen yaşlanma işleminde zamanın etkisi 350- 400°C'de gerçekleştirilen yaşlanma işleminden daha az etkilidir.

Aynı çalışmanın ışığında, katı çözelti işleminden sonra sırasıyla su, hava ve fırınla soğutma en yüksek östenit fazı geçiş sıcaklığını vermektedir. Fakat 450°C'den sonra yaşlanma işlemlerinde soğutma hızının etkisi farklıdır. Eğer 450°C'de yaşlanma prosesi söz konusuysa, hava ile soğutmayla östenit fazı geçiş sıcaklığının düştüğü görülmektedir.



Şekil 3.14 : A_p Sıcaklığının Üzerinde Yaşlandırma Sıcaklığının (400–550 °C) ve Zamanın(30 ve 45 dak.) Etkileri [41]

Bütün numuneler bu yaşlandırma işleminden önce, fırınla soğutmayla takip eden 800 °C'de katı çözelti işlemine tabi tutulmuştur. Noktalı çizgi 800 °C'de 60 dak. katı çözelti işlemi fırınla soğutmayla beraber, (◆) :30 dak. fırınla soğutma, (■) :45 dak. fırınla soğutma.



Şekil 3.15 : A_p Sıcaklığının Üzerinde Yaşlandırma Sıcaklığının (300–400°C) ve Zamanın(30,45 ve 60 dak.) Etkileri [41]

Bütün numuneler fırınla soğutmayla takip eden 800 °C'de katı çözelti işlemine ve ikinci yaşlandırma işleminden önce 45 dak. 450 °C'de suyla soğutma ile yaşlandırmaya tabi tutulmuştur.

Çizelge 3.5, M_f, M_s, A_f, A_s geçiş sıcaklıklarını göstermektedir. Katı çözelti sıcaklıklarını değiştirmenin martenzitik dönüşüm histerezinde belirli bir etkiye sebep

olmadığı görülmüştür. 450°C'den sonra yaşlandırıldıktan sonra histerezin(A_f-M_f) genişlediği saptanmıştır. Katı çözelti işleminden sonraki martenzit dönüşümde fırınla soğutma işlemi en geniş histerezin oluşmasına sebep olmuştur. Eğer 450 °C'de yaşlandırılırsa, 800°C'deki katı çözelti işlemine tabi tutulan numune dışındaki diğer numunelerde su ile soğutma işleminin en geniş histerezin oluşmasına sebep olduğu görülmüştür. Aynı zamanda histerezin genişliğinin değişimi termal veya termomekanik işlemler sonucunda da oluşabilmektedir [41].

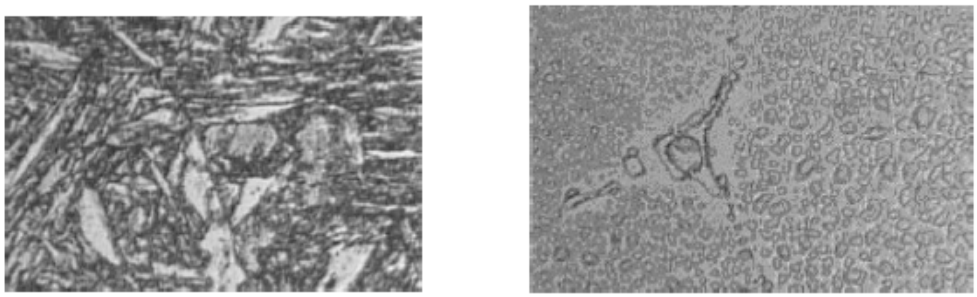
Çizelge 3.5 : Mf , Ms, As, Af Dönüşüm Sıcaklıkları ve Katı Çözelti İşleminden, Yaşlandırma İşleminden Sonra Martenzitik Dönüşüm Histerezi [41]

Temp. (°C)	Time (h)	Cooling method	A_f (°C)	A_s (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	Martensitic transformation hysteresis (A_f–M_f) °C
(A) Solid solution treatment							
(a) 800	1	AC	3	−7	−22	−37	40
(b) 850	1	AC	4	−8	−22	−36	40
(c) 900	1	AC	4	−6	−24	−37	41
(d) 800	1	WQ	7	−4	−19	−33	40
(e) 850	1	WQ	9	−3	−18	−33	42
(f) 900	1	WQ	6	−3	−21	−33	39
(g) 800	1	FC	1	−11	−38	−55	56
(h) 850	1	FC	0	−11	−37	−55	55
(i) 900	1	FC	−2	−12	−37	−55	53
(B) 450 °C ageing after solid solution treatment							
a + 450	0.5	AC	19	9	−28	−37	56
b + 450	0.5	AC	15	3	−31	−41	56
c + 450	0.5	AC	15	7	−42	−51	66
d + 450	0.5	WQ	58	27	6	34	24
e + 450	0.5	WQ	72	32	−16	−34	106
f + 450	0.5	WQ	50	29	−45	−68	118
g + 450	0.5	FC	48	31	−19	−38	86
h + 450	0.5	FC	36	22	−19	−43	79
I + 450	0.5	FC	57	27	−38	−57	114
(C) First ageing treatment							
g + 450	0.5	FC	48	31	−19	−38	86
g + 460	0.5	FC	47	36	−8	−67	114
g + 480	0.5	FC	55	29	−14	−31	86
g + 500	0.5	FC	37	11	−18	−62	99
g + 550	0.5	FC	9	−18	−34	−66	75
g + 450	0.75	FC	56	35	−13	−28	84
g + 460	0.75	FC	60	34	−12	−29	89
g + 480	0.75	FC	54	29	−11	−29	84
g + 500	0.75	FC	47	18	−17	−38	85
g + 550	0.75	FC	11	−20	−35	−65	76

Östenit faz dönüşüm sıcaklığı alaşımlama, üçüncü bir element koyma ve termomekanik işlem sonucunda değiştirilebilir. Daha çok alaşımlama ve üçüncü element koyma işlemleri tercih edilir. Medikal implantasyonda kullanılacak olan malzeme için oluşacak biyouyumluluk riskinden dolayı bazen üçüncü element koyma işlemi tercih edilmemektedir. Eğer fabrikada son şekli alacaksa bazı medikal implantlar için termomekanik işlemler uygun görülmemektedir fakat ısıl işlem NiTi alaşımlarında dönüşüm sıcaklığını belirlemek için basit ve uygun bir yöntemdir. Üçüncü bir element ekleme ve termomekanik işlemler sonucunda ortaya çıkan problemler bu işlemde ortaya çıkmaz. Özellikle medikal implantlarda prosesin son aşamasında kullanılması önerilmektedir. Sonuç olarak, ısıl işlem sıcaklığı östenit faz

dönüşüm sıcaklığını değiştirmek için en önemli faktördür. Isıl işlem zamanı ve soğuma hızının faz dönüşüm sıcaklığında hafif bir etkisi vardır. Daha uzun ısıl işlem zamanı daha yüksek A_p sıcaklığına sebebiyet verir [41].

Isıl işlemde soğutma hızının tanecik yapısına etkisi bulunmaktadır. Şekil 3.16'da nikel esaslı şekil hafızalı bir alaşımda ısıl işlem uygulanmadan önce ve sonra elektron tarama mikroskopunda 1000X büyütme ile çekilmiş yapılar görülmektedir. Alaşımın kimyasal bileşimi, Ni 65.5%, Cr 9.2%, Co 9.1%, al 5.1%, Ti 4.5%, Mo 2.5%, Fe 0.06%, ve C<0.02% şeklindedir. Bu bileşim, gaz türbinlerinin rotor kanatlarında en çok kullanılan alaşımı oluşturur. Şekil 3.16'dan görüleceği gibi, ısıl işlemden önce iğnemsi bir yapıya sahip olan alaşım sisteminde, ısıl işlemden sonra küresel tanecikler teşekkül etmiştir. Bu yeni yapı muhtemelen işlem koşulları ile birlikte düşük soğutma hızının bir sonucudur [25].



a) b)

Şekil 3.16 : Nikel Esaslı Bir Alaşımda Isıl İşlem Öncesi (a) ve Sonrası (b) Yapı Görünümü [25].

3.1.7 NiTi Alaşımında Korozyon Davranımı

NiTi alaşımının deniz suyunda korozyon direncinin çok iyi olması ilk defa Buehler tarafından 1967 senesinde rapor edilmiştir. Speck (1980), Ti malzemelerinin NiTi dahil olmak üzere Co-Cr-Mo ya da 316L paslanmaz çelikten daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu bulmuştur. Sarkar (1983) %1 NaCl çözeltisinde NiTi alaşımının titanyuma oranla korozyona daha duyarlı olduğunu bulmuştur. Paslanmaz çelik 316L 37°C, ağırlıkça %0.9 NaCl çözeltisine NiTi alaşımıyla beraber konulduğunda paslanmaz çelik 316L'nin çatlak korozyonuna uğradığı görülmüştür. (Platt et al 1997) Montera Ocampo tavlanmış NiTi alaşımının NiTi alaşımından daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu bulmuştur [36].

NiTi alaşımlar son zamanlarda ortodontik teller, kemik kırıkları için kullanılan plakalar ve stentler için önemli malzemelerdir. NiTi alaşımlarının vücut sıvılarındaki korozyon direnciyle ilgili pek çok araştırma yapılmıştır. Klorür içeren ortamda NiTi alaşımı düşük korozyon direnci göstermektedir. NiTi alaşımı yüzeyinde doğal olarak oluşan pasif filmden dolayı iyi korozyon direnci gösterir. Oksit tabakası zarar gördüğünde zehirli ve alerjik tepkiyi ortaya çıkaracak Ni iyonları komşu dokulara yayılır. İyi bir korozyon direnci iyi biyouyumluluk için bir gereklilikse ve korozyon davranımı malzeme yüzeyine bağlı ise NiTi alaşımlarını değiştirmek için bazı yüzey işlemleri geliştirmek gereklidir. Metal tabakaları havaya veya neme maruz kaldığında titanyum daha reaktif olduğundan ve oksijene karşı afinitesi nikelden daha yüksek olduğundan yüzeyde TiO_2 oluşur. Bu yüzden bazı yüzey işlemleri aracılığıyla NiTi yüzeyinde yükselen Ti bileşimi korozyon direncini yükseltmek için pozitif bir faktördür [42].

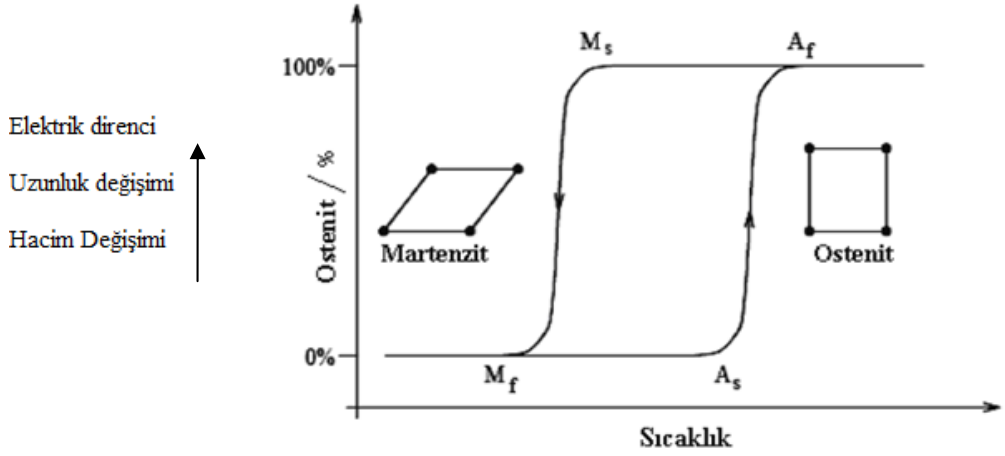
3.1.8 NiTi Alaşımının Biyouyumluluğu

Araştırmacılar, "biyomalzeme" ve "biyouyumluluk" terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliği olup, vücut ile uyuşabilirlik olarak tanımlanabilir. Biyomalzemeler, kendilerini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb.) oluşturmayan malzemelerdir. Bazı araştırmacılar, biyouyumluluk terimini biraz genişleterek, biyomalzemenin yapısal ve yüzey uyumluluğunu ayrı ayrı tanımlamışlardır [43].

Her ne kadar nikel iyonları astıma ve alerjik dermatite neden olsa da gözenekli yapıdaki NiTi şekil hafızalı alaşımlar doku tamiri ve ortopedide kullanılan en umut verici malzemelerdendir. Katı NiTi alaşımlarına kıyasla gözenekli yapının yüksek yüzey alanı nikel yayılmasına daha yatkındır. Bu yüzden görüş açısı olmayan yüzey işlem teknikleri kullanılmalıdır. Kimyasal işlemler Ti ve Ti alaşımlarının yüzeyini değiştirmek ve nikel iyonlarının yayılmasını önlemek için etkin bir yöntemdir. Kimyasal işlemlerde H_2O_2, H_2SO_4 ve HNO_3 titanyum filmi oluşturmak amacıyla kullanılır [44].

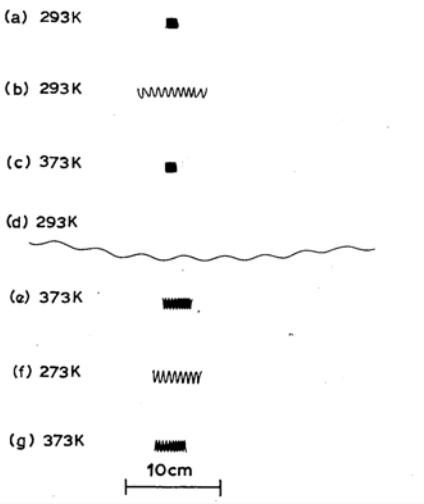
3.2 Şekil Hafızalı Alaşımlarda Şekil Hafıza Etkisi

Şekil hafıza etkisi karakteristik sıcaklıklar olan M_s, M_f, A_s, A_f'ye bağlıdır. Östenit ve martenzitin hemen hemen bütün fiziksel özellikleri farklıdır. Bu yüzden dönüşüm sıcaklığı geçildiğinde faz dönüşümünden farklı olarak pek çok özellik de değişir.

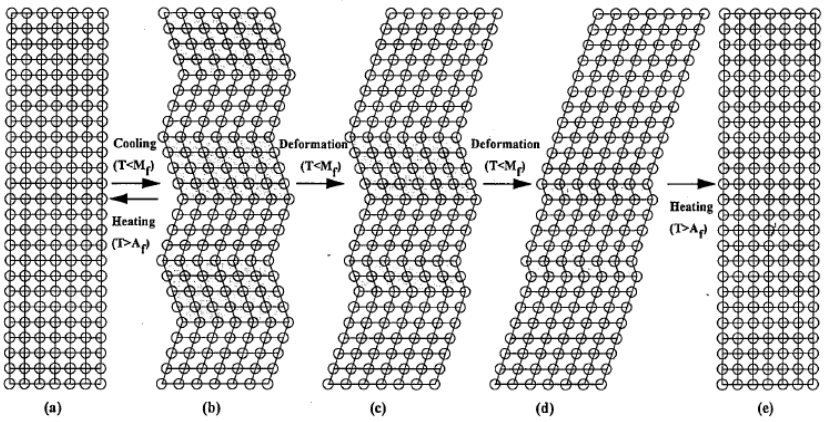


Şekil 3.17 : Şekil Hafızalı Alaşımda Oluşan Martenzitik Dönüşüm İçin Sıcaklıkla Değişen Özellikler [29]

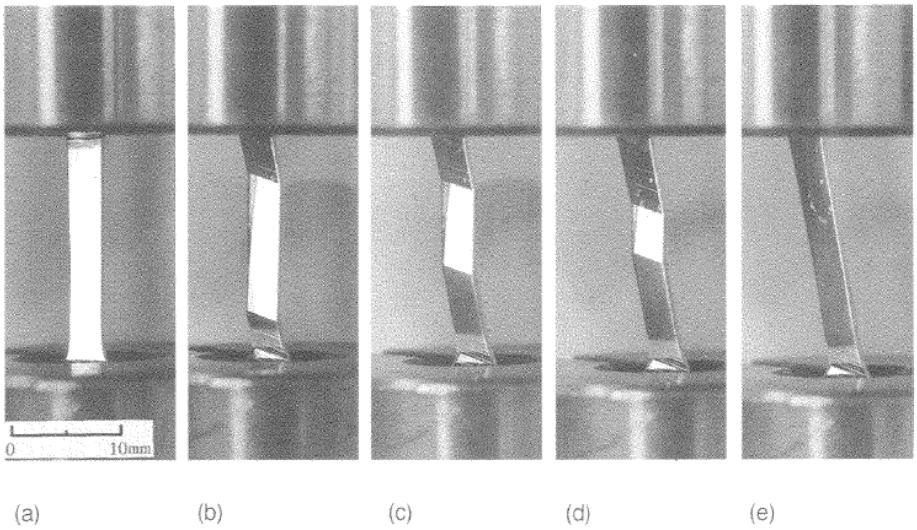
Bu değişiklikler, Şekil 3.17'de görüldüğü üzere dönüşümün ilerlemesini izlemeye yardımcı olur. Şekil hafızalı alaşımın tipine göre değişen histerizisin büyüklüğü 20-40°C arasındadır [29]. Şekil hafıza etkisine örnek olarak bir numunenin A_s sıcaklığının altında deformasyona uğradıktan sonra ters dönüşümle A_f sıcaklığının üstüne ısıtılmasıyla orijinal şekline geri dönmesi verilebilir. Deformasyon gerilim, sıkıştırma gibi türden olabilir. Şekil hafıza etkisi numune M_f sıcaklığının altında deformasyona uğradığında ya da martenzit fazının kararsız olduğu M_f –A_s sıcaklıkları arasında oluşur. Tek kristal ana fazın M_f sıcaklığının altına soğutulduğu düşünülürse, kendisi yer değiştirebilen martenzit fazı oluşur.



Şekil 3.18 : Ti-%50 Ni Alaşımında Şekil Hafıza Etkisinin Gösterimi (a-c) ve İki Yönlü Şekil Hafıza Etkisinin Gösterimi (d-g) [32]



Şekil 3.19 : Şekil Hafıza Etkisinin Mekanizması **a)** Orijinal Tek Kristal **b)** Kendisi Yer Değiştiren Martenzit **c-d)** Martenzitte Deformasyon (ikizlenme) **e)** A_f Üzerindeki Bir Sıcaklığa Isıtılmasıyla Ters Dönüşümle Ana Faza Dönüş [32]

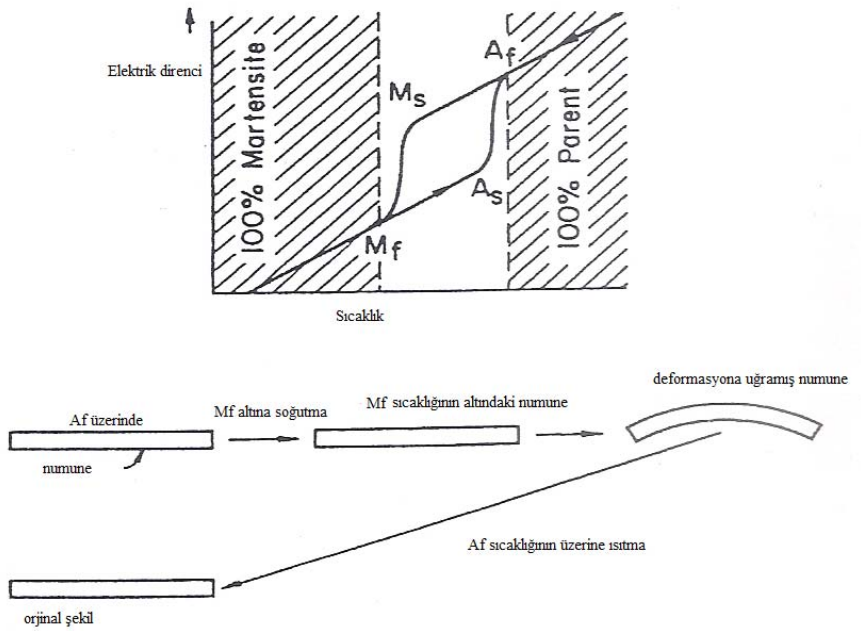


Şekil 3.20 : Cu-Al-Ni Tek Variant Martenzitte İkiz Sınır Hareketi Sayesinde Deformasyon [32]

Şekil 3.18'de Ti-%50 Ni alaşımında şekil hafıza etkisinin gösterimi ve iki yönlü şekil hafıza etkisinin gösterimi mevcuttur. Şekil 3.19'da ise şekil hafıza etkisinin mekanizması gösterilmektedir.

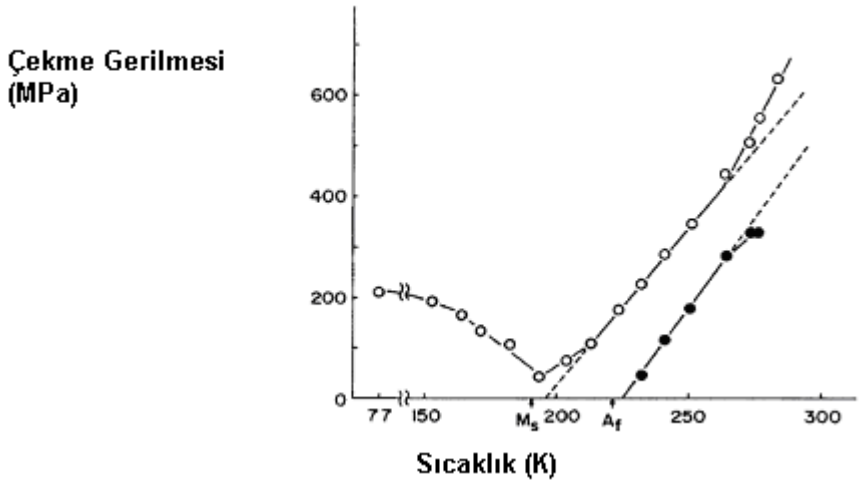
Bu proseste dönüşüm kendisi yer değiştiren martenzit fazında oluştuğu sürece numunenin şekli değişmez. Eğer bir dış basınç etki ederse, ikiz sınırlar Şekil 3.20.(c) ve Şekil 3.20.(d)'de görüldüğü üzere uygulanan basıncın yerini almak için hareket eder. Eğer basınç yeterince yüksekse martenzitin tek değişkeni haline gelecektir. Şekil 3.20'de Cu-Al-Ni martenziti için ikiz sınırın yüksek mobilitesi gösterilmektedir. Şekil 3.20. (d) deki numune A_f sıcaklığının üstündeki bir sıcaklığa ısıtılırsa Şekil 3.20. (e)'deki gibi orijinal şekle geri dönülür. Bu, şekil hafıza etkisinin mekanizmasıdır [32].

Şekil hafıza etkisi Şekil 3.21'deki soğutma ve ısıtma eğrileri referans gösterilerek tanımlanabilir. Eğer numunenin sıcaklığı, A_f sıcaklığından M_f sıcaklığının altına düşürülürse şekilde bir değişiklik meydana gelmez. Eğer numune bu noktada deformasyona uğrarsa ısıtılana kadar deforme olmuş şekilde kalır. A_s ile A_f arasındaki eğilme noktasında, orijinal şeklin yaklaşık %50'sine kavuşulur [29].



Şekil 3.21 : Elektrik Direncine Karşılık Sıcaklığın Gösterildiği Şekil Hafıza Etkisi [29]

Şekil 3.22'deki minimum noktanın yukarısındaki sıcaklıklar için mekanik davranım basınç kaynaklı martenzitik dönüşüme denk gelmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, A_f sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda basınç-gerilim eğimleri psödoelastiktir. A_f sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda gerilim gerilim boşalımına bağlı olarak sabit kalmaktadır. A_f sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılmaya bağlı olarak martenzitten ana faza ters dönüşümle beraber artık gerilme oluşmaktadır. Daha önce bahsedilen psödoelastik davranımı süperelastikliktir. Sıcaklığa bağlı olarak ters dönüşümle meydana gelen plastik gerilmeye ise şekil hafıza etkisi denilmektedir. Yüklemeye bağlı olarak basınç kaynaklı dönüşümle süperelastiklik meydana gelir. Şekil hafıza etkisi göz önüne alındığında test sıcaklığına dayanılarak iki durum oluşmaktadır. Eğer sıcaklık M_f sıcaklığının altındaysa veya M_f sıcaklığına eşitse, numune tamamen martenzitik durumdadır. Bu yüzden bu durumdaki deformasyon martenzitin deformasyonudur. Diğer taraftan sıcaklık M_f'nin üzerindeyse, özellikle M_s'nin üzerindeyse deformasyonun bir kısmı ya da tamamı basınç kaynaklı martenzitik dönüşüm tarafından oluşmaktadır ve mekanizma süperelastiklik mekanizmasına benzerlik göstermektedir. Tek fark dış basınç olmadığında oluşan martenzitin kararlı olup olmadığıdır [27].



Şekil 3.22 :(T>Ms) Durumundaki ve (T<Ms) Durumundaki Martenzit İçin ve Ters Dönüşüm İçin Sıcaklığın Bir Fonksiyonu Olarak Kritik Basınç [27]

Araştırmalarda şimdiye kadar çok sayıdaki alaşımların şekil hafıza etkisine sahip olduğu bilinmekte ve de bu özelliğe sahip yeni malzemeler bulmak için önemli çabalar harcanmaktadır. Çizelge 3.6'da şimdiye kadar bulunan şekil hafıza etkisine sahip alaşımlar gösterilmektedir. Fakat bugüne kadar çok değişik alaşım elementleri şekil hafıza etkisi özelliği göstermesine karşın, bunlardan sadece yeterince uzayabilen ve şekil değişimlerinde kullanılabilecek kadar kuvvet yaratabilen malzemeler endüstriyel olarak ilgi çekici olmuştur. Günümüze kadar Ni- Ti alaşımları ve bakır esaslı olan CuZnAl ve CuAlNi gibi malzemeler endüstriyel önemi olan şekil hafızalı alaşımlardır.

Çizelge 3.6 : Şekil Hafıza Etkisine Sahip Alaşımlar [24]

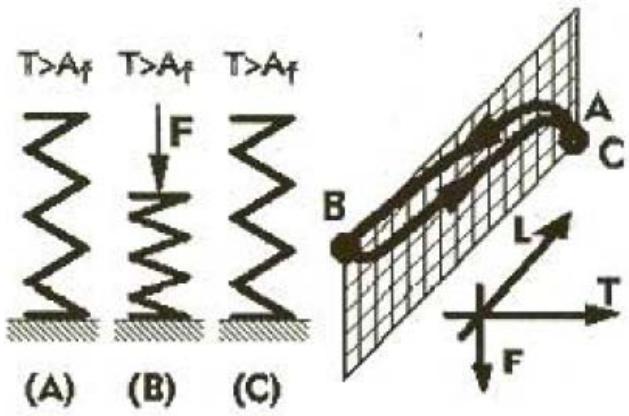
Alaşım	Kimyasal Bileşimi	Dönüşüm Sıcaklık Aralığı (°C)	Dönüşüm Histerezisi (°C)
AgCd	44 ~ 49 %Cd	-190 ~ 50	~ 15
AuCd	46.5 ~ 50 %Cd	30 ~ 100	~ 15
CuAlNi	14 ~ 14.5 %Al 3 ~ 4.5 %Ni	- 140 ~ 100	~ 35
CuSn	~15 %Sn	- 120 ~ 30	
CuZn	38.5 ~ 41.5 %Zn	- 180 ~ -10	~ 10
CuZnX (X=Si,Sn,Al)	%X (az miktarda)	- 180 ~ 200	~ 10
InTi	18 ~ 23 %Ti	60 ~ 100	~ 4
NiAl	36 ~ 38 %Al	- 180 ~ 100	~ 10
TiNi	46.2 ~ 51 %Ni	- 50 ~ 110	~ 30
TiNi X (X=Pd,Pt)	50 %Ni+X 5 ~ 50 %X	-200 ~ 700	~100
TiNiCu	~ 15 %Cu	- 150 ~ 100	~ 50
TiNiNb	~ 15 %Nb	- 200 ~ 50	~ 125
TiNiAu	50 %Ni+Au	20 ~ 610	
TiPd X (X=Cr,Fe)	50 %Pd+X ~ 15 %X	0 ~ 600	~ 50
Mn-Cu	5 ~ 35 %Cu	-250 | 180	~ 25
FeMnSi	32 %Mn, 6 %Si	- 200 ~ 150	~ 100
Fe-Pt	~ 25 %Pt	~ -130	~ 4
Fe-Pd	~ 30 %Pd	~ 50	
FeNi X (X=C,Co,Cr)	%X (az miktarda)		

3.3 Şekil Hafızalı Alaşımların Süperelastik Davranışı

Şekil hafızalı alaşımlar şekil hafıza etkisinden ayrı olarak bazı fiziksel karakteristik özellikler göstermektedirler. Bunlardan bir tanesi de süperelastik davranışıdır. A_f sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta şekil hafızalı bir alaşım süperelastik özellikler göstermektedir. Şekil hafıza etkisinden ayrı olarak süperelastik davranış sıcaklıkta bir değişim olmadan meydana gelmektedir. Belirli bir sıcaklık aralığında mekanik yükleme martenzitik dönüşüme sebep olabilir. Bu sıcaklık aralığı A_f ile M_d arasındadır. Bu sıcaklık aralığında alaşım basınç olmadığında östenit yapıdadır. Uygulanan basınç belirli bir seviyeyi geçtikten sonra, östenit yapı martenzit yapıya dönüşür. Bu basınç kaynaklı martenzitik yapı ikizlenmeyle deformasyona uğratılabilir. Martenzitik yapıdaki ikizlenme, %10 gerilmeye kadar varabileceği gibi

basınç kaldırıldığında östenit yapıya geri dönüşüm sağlanırken ortadan kaldırılabilir. Bu büyük ve tersinir davranışa süperelastik davranış denir [45].

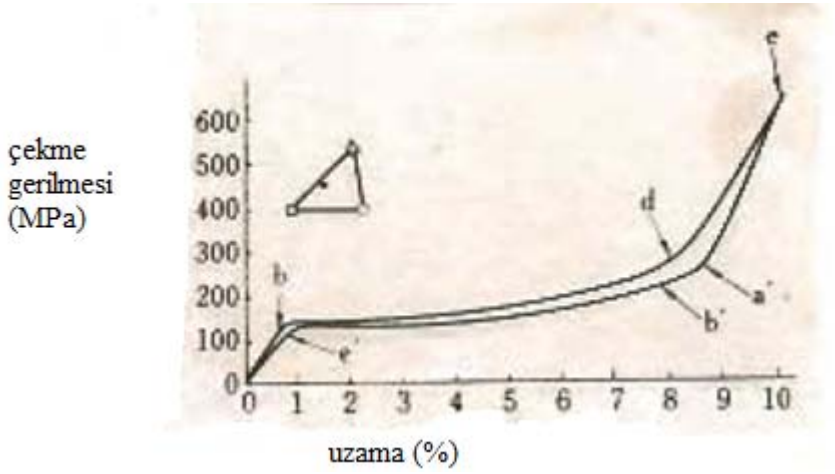
Süperelastik davranışta mekanik yüklemelerle meydana gelen büyük gerilmeler gerilim boşalımına dayanılarak kendi haline geri gelir. Konvansiyonel malzeme olan çelikte gerilme % 0.2, % 0.3 iken bu gerilmeler %8 oranında büyük de olabilir.



Şekil 3.23 :Süperelastik Davranış [30]

Şekil 3.23'te görüldüğü üzere deformasyona uğramış olan numune gerilim boşalımına bağlı olarak şekline geri dönmektedir.

Süperelastik davranışta A_f üzerindeki sıcaklıklardaki gerilme, basınç ortadan kaldırılarak yok edilebilir.



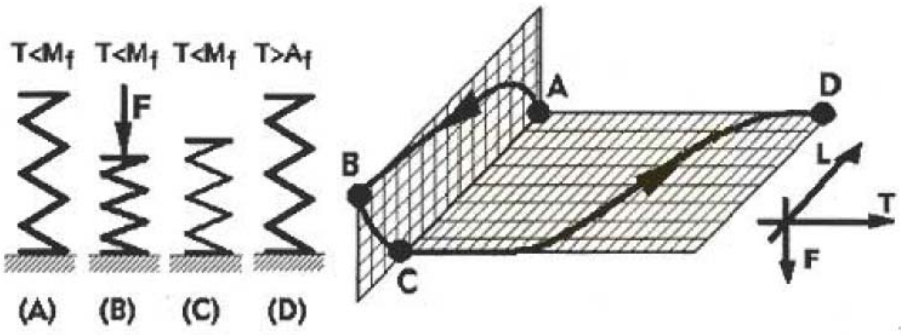
Şekil 3.24 : Cu 14.1 Al 4.2 Ni (wt %)'nin Süperelastik Davranışı [30]

Şekil 3.24'te süperelastik davranış gösteren CuAlNi'in basınç-gerilme eğimi gösterilmektedir. O noktasında, malzeme ana östenit fazdadır. Eğimdeki b noktasına

doğru olan gerilmeler ana fazın elastik deformasyonundan kaynaklanmaktadır. Basınç kaynaklı martenzitik dönüşüm b noktasında başlamaktadır. Gerilme deformasyonun bir sonucu olarak b noktasından d noktasına kadar artmaktadır. Basınç ortadan kaldırıldığında, gerilme seviyesi tekrar a' noktasına gelir. $T>A_f$ sıcaklığında, gerilmeye uğramamış martenzit fazı çok kararsızdır. Ters dönüşüm başlar ve tüm numune östenit faza dönüşünceye kadar devam eder. Daha sonra makroskopik gerilme e' noktasına düşer. Östenit fazının elastikiyette kendi haline dönmesi gerilmenin tamamen kaldırılmasını sağlar ve numune orijinal şekline geri döner [30].

3.4 Tek Yönlü ve İki Yönlü Şekil Hafıza Etkisi

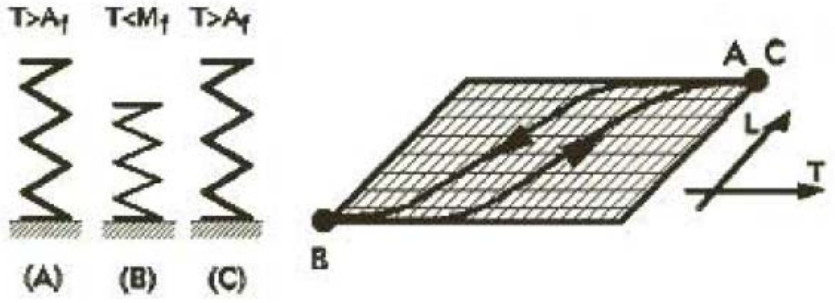
Şekil hafızalı alaşımlarda sadece östenitik faz oryantasyonu bellekte tutulur. Bu yüzden, malzeme sadece ısıtılması üzerine şekil hafıza özelliğini gösterir. Numune bellekte tutulan haline geri döndüğünde, tekrar soğutulması durumunda dahi bu hali akılda tutar. Buna tek yönlü şekil hafıza etkisi denilmektedir. Şekil 3.25.'te tek yönlü şekil hafıza etkisinin şematiği görülmektedir.



Şekil 3.25 : Tek Yönlü Şekil Hafıza Etkisi [30]

Ni-Ti alaşımı için iki yönlü şekil hafıza etkisi Wang ve Buehler tarafından bulunmuştur. Tas ve diğerleri tarafından bu davranış ilk defa 'şekil değişiminde doğrusal tersinir değişim' olarak adlandırılmıştır. Nagasawa ve diğerleri, numunelerin M_s sıcaklığının altında deformasyona uğradıklarında iki yönlü şekil hafıza etkisi gösterdiklerini ve bu etkinin Ti-Ni, Cu-Zn ve Ni-Al alaşımlarında olduğunu saptamışlardır. Saburi ve Nenno Cu-Zn-Ga alaşımında aynı etkiye rastlamıştır. Daha sonra iki yönlü şekil hafıza etkisini anlayabilmek amacıyla pek çok rapor yayınlanmıştır [27].

İki yönlü şekil hafıza etkisinde malzeme iki şekli bellekte tutar: biri östenit fazı, diğeri martenzit fazı. Her faz değişiminde şekil de değişmektedir. Tek yönlü şekil hafıza etkisi malzemede var olan bir özellikken, iki yönlü şekil hafıza etkisi sonradan oluşan bir özelliktir. Bu, martenzit durumundaki numune deforme edilerek veya martenzit durumunda deforme olduktan sonra ısıtılarak elde edilir [30]. Şekil 3.26.'da iki yönlü şekil hafıza etkisinin şematiği görülmektedir.

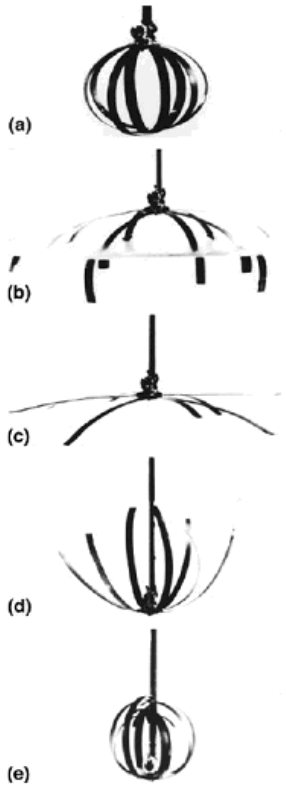


Şekil 3.26 : İki Yönlü Şekil Hafıza Etkisi [30]

Sonuç olarak, tek yönlü malzemede malzeme deformasyona uğratılmadığı anda ısıtılıp soğutulsa bile malzemede herhangi bir şekil değişimi olmamaktadır. Bu malzemede sadece deformasyona uğratılıp ısıtıldığı anda orijinal şekline dönebilmektedir. İki yönlü şekil hafızaya sahip malzemelerde ise deformasyona uğratılmasa bile soğutulup ısıtılması durumunda şekil değişimi ortaya çıkmaktadır [24].

Ni-Ti alaşımlarında iki yönlü şekil hafıza etkisinde dikkate değer olan bir rapor Nishida ve Tonma tarafından yayınlanmıştır. Bu raporda Ti-51Ni alaşımı kullanılmıştır. Alaşım çubuklarının sıcaklığı 1073 K'den 773 K'e düşürülmüş ve 773K'de yaşlanmaya tabi tutulmuştur. Alaşım çubukları, Şekil 3.27.(a)'da görüldüğü gibi yarı dairesel bir biçime sahiptir. Eğer numune 77K'e kadar soğutulursa biçim Şekil 3.27.(a)'dan 3.27.(e)' ye kadar değişim gösterir. Isıtma esnasında ise, Şekil 3.27.(e)'den Şekil 3.27.(a)'ya doğru bir değişim gösterir. Buna iki yönlü şekil hafıza etkisi denilmektedir [27].

Şekil hafızalı alaşımların orijinal şekillerine geri dönme gibi bir özellikleri olduğundan, pek çok uygulamaları mevcuttur. Özellikle elektrikli aletlerde erişim düzeneği olarak, otomobillerde, cep telefonlarının antenlerinde kullanılabilirler [27,46].



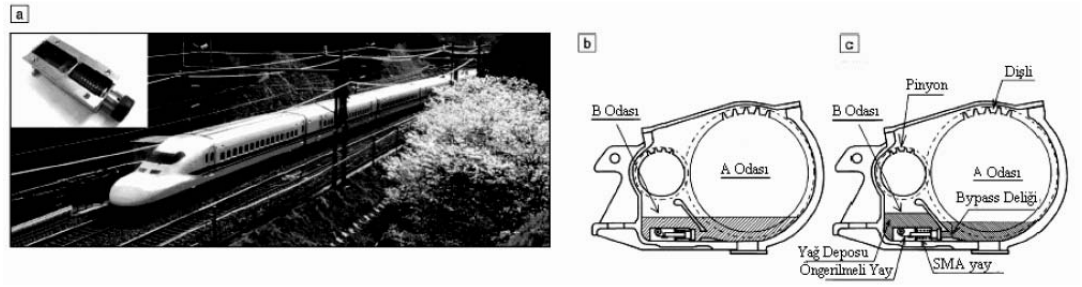
Şekil 3.27 : Ti-51Ni Alaşımında Şekil Hafıza Etkisinin Gösterimi R_s=325 K, R_f= 280 K, M_s=275 K, M_f= 250 K, A_f= 345 K [27]

3.5 Şekil Hafızalı Alaşımların Uygulama Alanları

Akıllı metaller uzay araştırmalarında, tıpta, otomotiv endüstrisinde, mikroelektromekanik gibi muhtelif alanlarda çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere başladı. Böyle malzemelerin seçimi en önemli faktörlerden birisi ise malzemenin ortamla olan uyumluluğunun iyi sonuçlar vermesidir. Şekil hafızalı alaşımlar geniş iş yoğunluğu kapasitesi ve büyük birim şekil değiştirme özelliklerine sahip olmasından ötürü bu kategoriye girmektedir. Bu malzemeler şu anda, tepki hareketlerindeki hızın, ihtiyaçlar doğrultusunda önemi az olan uygulamalarda geniş eyleme geçirme özelliğinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygulamalarda kullanılmak sureti ile uygun bir tasarım yapabilmek için bu malzemenin doğasını anlamak ve tahmin etmek önemlidir. Histerezis, direnç ve mikro yapıdaki değişimler, süper elastik gibi etkileri bünyesinde taşıyan bu malzemeler bu suretle karmaşık bir yapıya sahiptir.

ŞHA ile yapılan endüstriyel uygulamalara örnek olarak, Shinkansen hızlı trenlerinde Şekil 3.28'de gösterildiği gibi otomatik yağ seviye ayarlayıcısı olarak kullanılmıştır.

Trenin yüksek hızlara çıktığı vakit ortamdaki sıcaklığın artması ile birlikte ŞHA'dan yapılan yayın tetiklenmesiyle valfin açılması sağlanmaktadır. Buradaki amaç iki odaya ayrılan dişli kutusunun arasındaki bağlantıyı sağlayan deliğin açma-kapamasının yağın sıcaklık değeriyle sistemin kontrolü sağlanmıştır. Düşük sıcaklıklarda iki oda arasındaki yağ akışı açıkken, sıcaklığın artması durumunda ise yağın iki oda arasındaki bağlantısı sınırlandırma yoluna giderek akışkan basıncı ayarı yapılmaktadır [24].



Şekil 3.28 : Shinkansen Hızlı Trenlerinde Otomatik Yağlama Ünitesinde ŞHA'nın Uygulanması. (a) Otomatik Yağlama Ünitesinin Uygulandığı Shinkansen Nozomi-700 Hızlı Trenin Fotoğrafı ve Kullanılan ŞHA Valfi (b),(c) ŞHA'dan Yapılan Valfin İç Yapısının Düşük ve Yüksek Sıcaklıklardaki Durumu [24]

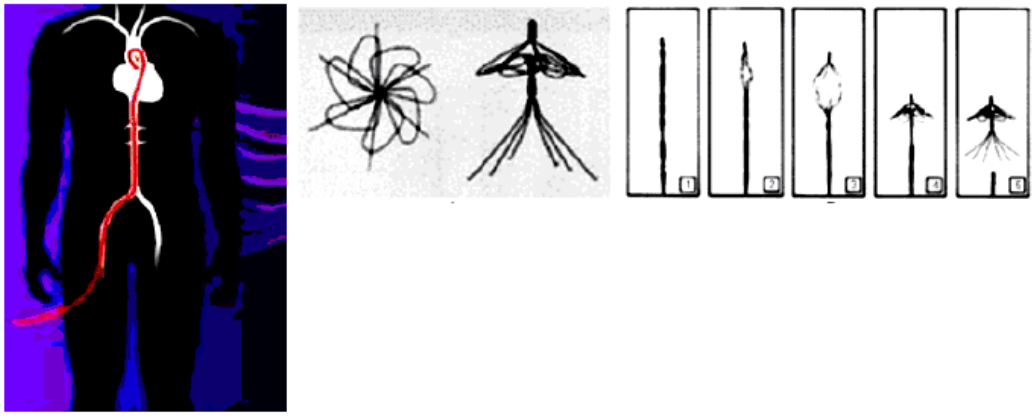
Biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı gibi dezavantajlarına rağmen kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler, altın ve kobalt gibi metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı büyüktür. Bir yandan ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak kullanılırken, diğer yandan yüz-çene cerrahisinde, diş implantında ya da kalp-damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, kateter, vana ve kalp kapakçığı olarak da kullanılmaktadırlar. Teşhis ve tedavi amaçlı kullanılan biyomedikal cihazların üretiminde de metalik biyomalzemeler tercih edilmektedir.

Metal protezlerin biyouyumluluğu, vücut içerisinde (*in-vivo* environment) korozyona uğramalarıyla ilgilidir. Korozyon, metallerin çevreleriyle istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunmasıdır. İnsan vücudundaki akışkan, su, çözünmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak

kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Malzeme, korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verebilirler. Bu yüzden *in-vivo* kullanılacak metal protezlerin, serum, tükürük veya farklı sentetik tampon çözeltiler içinde test edilmeleri gereklidir. Biyomalzeme olarak kullanılan metallerin önemli olanlarından bir tanesi de NiTi alaşımlarıdır [43].

İlk defa 1970'lerde bu malzemenin medikal alanda kullanımı için girişimler olmuştur. NiTi süperelastik telleri ilk defa ortodontide kullanılmıştır. Şu anda dünya genelinde bu malzemeden üretilen ticari ürünler mevcuttur. Gastroenteroloji, radyoloji ve kardiyovasküler uygulamalar için kendi kendine genişleyebilen stentler kullanılabilmektedir. NiTi stentlerinin kullanılması iki yazar, Cragg ve Dotter tarafından ortaya atılmıştır. Böylelikle, pek çok ameliyatın önüne geçilmiştir. Çok kritik hastalarda bazen stentler tek seçim olabilmektedir [36].

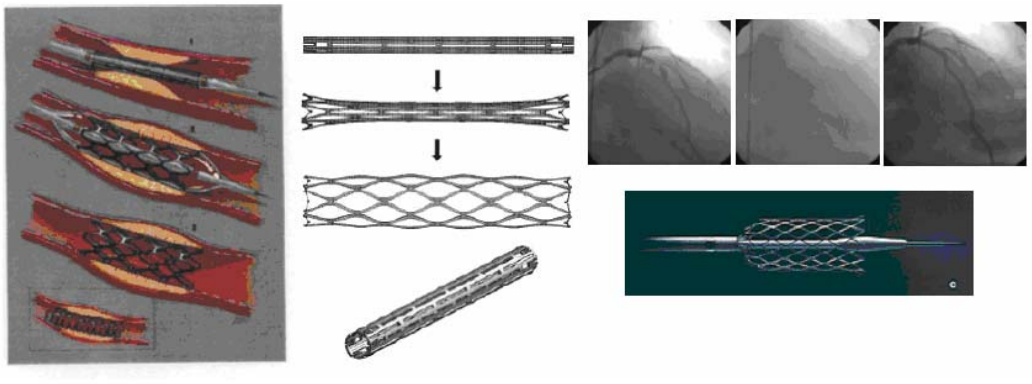
Şekil hafızalı alaşımların fonksiyonel davranışından yararlanılarak biyomedikal uygulamalarda kullanılan damarlar içindeki kan pıhtılarını yakalayan bir filtre geliştirilmiştir. NiTi alaşımlı telden yapılmış çapa şeklindeki filtre damar içine sokulmadan önce düz bir tel haline getirilir. Şekil 3.29'daki gibi damar içine yerleştirildikten sonra tel, vücut ısısı ile harekete geçerek filtre fonksiyonu sağlayacak orijinal şekline döner ve toplardamarın içinden geçmekte olan pıhtıları tutar [24].



Şekil 3.29 : Damarlardaki Kan Pıhtısını Tutulması için ŞHA'dan Yapılmış Filtre [24]

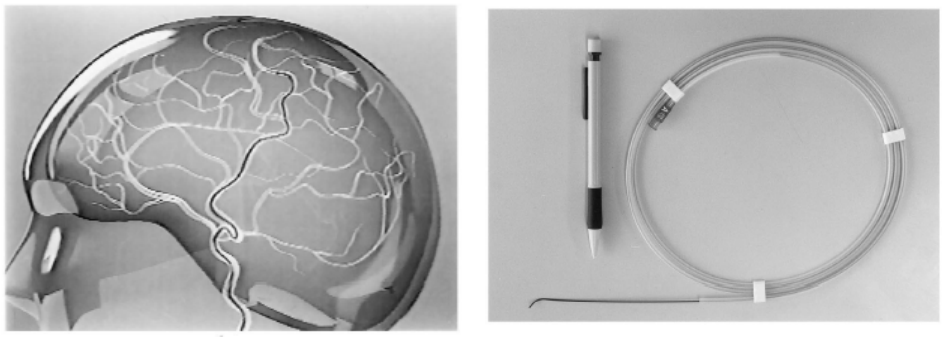
Şekil 3.30'da gösterildiği gibi NiTi alaşımından yapılan ve üretilen stent damar tıkanıklıklarında kullanılmaktadır. NiTi alaşımlı telden yapılmış stent damar içine sokulmadan önce düz bir tel haline getirilir. Damar içine yerleştirildikten sonra stent,

vücut ısısı ile harekete geçerek damarın tıkanan yerinde orijinal şekline dönerek damardaki tıkanıklığın açılması sağlanmaktadır [24].



Şekil 3.30 : Damarlardaki Tıkanma Sorunlarının Çözümü İçin ŞHA'dan Yapılmış Stent [24]

Şekil Hafızalı Alaşımların sahip oldukları elastik ya da süperelastik özelliklerinden faydalanılarak tasarlanmış ve piyasaya sürülmüş birçok ürün vardır. Çok büyük deformasyonları dahi absorbe ederek zarar görmeyen süperelastik NiTi alaşımdan imal edilmiş gözlük çerçeveleri üretilmektedir. Canlının vücudundaki damarlara yerleştirilen, Şekil 3.31'de görüleceği üzere NiTi kılavuz tellerden ibaret kontrol edilebilir kateterler yapılmıştır. Ayrıca Şekil 3.32'de gösterildiği gibi dişlere geniş bir hareket imkanı sağlayan ve yıllardır kullanılan ortodontik düzeltme işlevli kavisli teller şeklinde NiTi ürünler vardır [24].



Şekil 3.31 : Medikal Uygulamalarda Kullanılan Kateterler İçin Süperelastik Kılavuz Tel. (a) Beyine Ait Bir Uygulama; (b) Kılavuz Telin Görünümü [25].



Şekil 3.32 : Ortodontik Düzeltme İşlevli Kavisli Tellerin Dişlerde Kullanılarak Üç Haftada Alınan Sonuçlar [24]

NiTi alaşımının elastik modülünün kemiğin elastik modülüne yakın olması, ortopedi ve ortodontide ideal biyolojik mühendislik malzemesi olma özelliğini kazandırır. Son zamanlarda poröz yapıdaki NiTi şekil hafızalı alaşım yapay kemik veya diş kökü gibi kullanılmak üzere ümit verici bir biyomalzeme olarak tanımlanmıştır. NiTi alaşımıyla kıyaslandığında poröz yapıdaki NiTi şekil hafızalı alaşım sentez şartları kontrollü olduğunda farklı porozite ve por boyutlarıyla kolaylıkla yerine geçtiği kemiklere benzer yapıda onlarla uyumluluk gösterir. Dahası, poröz yapısı sayesinde vücut dokusunun içine girmesini sağlamakta, bağlantılı porlar sayesinde vücut sıvılarının aktarılmasını sağlamaktadır. Bu da iyileştirmeyi hızlandırmaktadır [47].

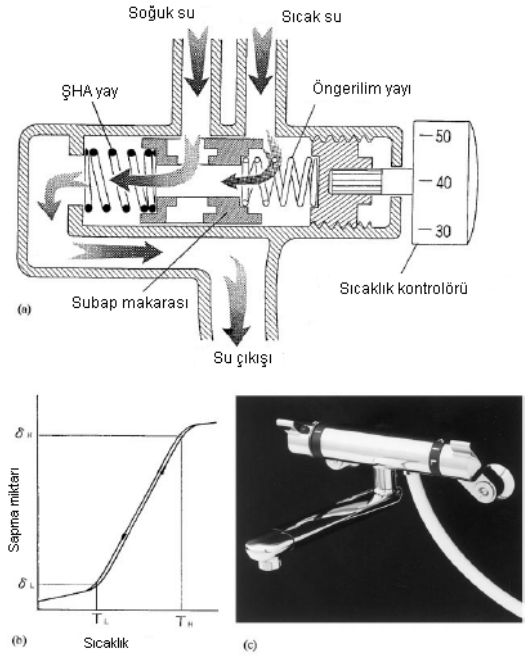
Zorlamalı enerji esaslı ürün tipinin en başarılı uygulaması ise Raychem Şirketi'nin yaptığı Cryofit hidrolik kaplinlerdir. Bu kaplinler birleştirilecekleri metal tüpten çok az küçük olacak şekilde dizayn edilmiş silindirik bileziklerdir. Çapları, malzeme martenzitik fazda iken genişletilir, montajı yapılır ve daha sonra ısıtılarak östenit faza getirilir. Böylece çap yeniden daralıp eski boyutuna dönmeye çalışır ve sıkı bir şekilde metal tüpe montelenir. Metal tüp kaplinin orijinal çapına dönmesini engeller ve yaratılan gerilme sayesinde kaynak işlemi ile elde edilen bir bağlantıya eşdeğer üstün bir birleşme sağlanmış olur.

Cyrofit kaplinlere benzer biçimde Betalloy kaplinleri CuZnAl alaşımıdır. Bakır ve alüminyum tüpler için Raychem Şirketi tarafından tasarlanmış ve piyasaya sürülmüştür. Bu uygulamada da yine aynı şekilde CuZnAl şekil hafızalı silindir ısınınca büzülmeye başlar ve tüp ile birleşme sağlayarak tüpün etrafında çizgisel basma yapar.

Bazı uygulamalarda şekil hafızalı eleman, düşünülen hareket sınırları çerçevesinde güç üretmek amacıyla tasarlanır. Örnek bir uygulama Beta Phase Inc. Tarafından geliştirilen devre kartlı konnektörlerdir. Elektrikle çalışan rabıtalı sistemde şekil hafızalı eyleyici, rabıta ısındığında bir yayı açmak için kuvvet yaratmak amaçlı kullanılır. Bu kuvvet ile rabıtadaki devre kartının geri çekilmesi sağlanır. Soğutma

durumunda NiTi eyleyici zayıf kalır ve yay eyleyiciyi deforme ederken devre kartı rabıtaya sıkıca kapanır. Böylece bağlantı gerçekleşir.

Aynı prensibe dayanarak, CuAlZn şekil hafızalı alaşımların bu alanda birçok uygulamaları mevcuttur. Yine bunlardan biri, yangın durumunda yanıcı ve zehirli gazların çıkışını kapatacak şekilde dizayn edilmiş CuZnAl eyleyicilerden oluşan yangın güvenlik valfleridir. Dönüşümün belirli bir sıcaklık aralığında meydana gelmesinden yararlanarak seçilen belirli bir geri kazanım miktarıyla kesin bir mekanizma hareketi sağlamak için şekilsel geri kazanımın bir kısmı kullanılabilir. Bunu sağlayan düzenek, bir valfi istenilen miktarda kapatmayı veya açmayı sağlayan bir tertibattır. Şekil hafızalı alaşımdan yapılmış yay sıcaklığa duyarlı olduğundan boyutlarını değiştirerek çıkış akışkanının sıcaklığını ayarlar. Alaşımın duyarlı olması istenilen sıcaklık değeri manuel ayarlanır. Şekil 3.33'te karıştırma valfi ve parçaları görülmektedir [25].



Şekil 3.33 : Şekil Hafızalı Alaşım Yay ve Öngerilmiş Yay Kullanılarak Geliştirilmiş Karıştırma Valfi.(A) İç Yapı Görülmektedir. Makaranın Pozisyonu ve Çıkış Suyunun Sıcaklığı Sıcaklık Kontrolörü Döndürülerek Ayarlanır. Kontrolörün Dönüşü Şekil Hafızalı Alaşımın Boyutunu Değiştirmektedir. (B) Karıştırma Valfinde Kullanılan Şekil Hafızalı Elemanın Sıcaklık ve Sapma Miktarı Arasındaki İlişki Şematik Olarak Görülmektedir. (C) Geliştirilmiş Karıştırma Valfinin Dış Görünümü [25]

Hafızalı alaşımlar, medikal uygulamaların yanı sıra, uçak hidrolik sistemlerinde, yarıiletken gaz tüp bağlantılarında, otomotivde radyatör pervanelerinde, egsoz çıkış kontrollerinde, uydu sistemlerinde, termostatik cihazlarda kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden ötürü gün geçtikçe kullanım alanları genişleyerek hayatlarımızda yerini alacaklardır [24].

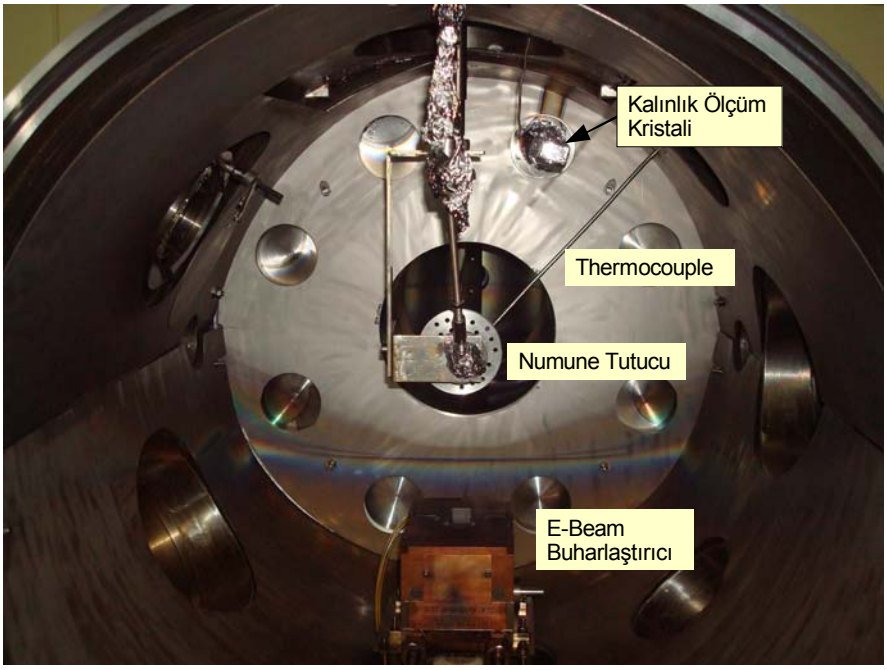
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kaplamalar Si tek kristal altlıklar üzerine, numunelerin yüzeyleri aseton ve alkolle iyice temizlenip kurutulduktan sonra vakum sisteminin içerisine konularak gerçekleştirilmiştir. Kaplama öncesi vakum sisteminin yaklaşık olarak 5×10^{-4} Pa'a gelmesi beklenmiştir. Kaplamaların yapıldığı vakum sistemi Şekil 4.1'de görülmektedir. Bu vakum sisteminde numune tutucunun açısı ayarlanarak eğik açı karşılaştırma deneyleri gerçekleştirilmiş, mafsallar yardımıyla ise daha sonra dönme hızı belirlenmiş ve şekilli film kaplamalar oluşturulmuştur.

Şekilli film kaplama sistemlerinde buharlaşma kaynağının noktasal olduğu elektron demeti buharlaştırma sistemi kullanılmaktadır. Bu yöntemle gölgeleme etkisi de efektif bir şekilde sağlanabilmektedir.

Elektron demeti buharlaştırma sisteminde, elektronlar hızlandırma voltajıyla pota içerisindeki malzemeye (Si ya da NiTi) hızlandırılmaktadır. Bu gerçekleşirken yoğun buharlaşmanın gerçekleşmesi ve buharlaşma hızının sabit kalması amacıyla 10 kV'luk voltaj sabit tutulurken flaman emisyon akımı deney süresince kontrollü bir şekilde ayarlanmıştır. Deneysel çalışmalarda ilk olarak elektron demeti buharlaştırma sisteminde Si altlık malzemesi üzerine buharlaştırma malzemesi olarak %99,995 safiyetinde olan Si ve daha sonra %55 Ti–ağ.%45 Ni içeren NiTi alaşımı kullanılmıştır. Karşılaştırma deneylerinde altlık malzemesinin eğik açısı 75°, 80° ve 85° olarak belirlenmiş ve daha sonra elektron mikroskobu altında incelenen numunelerin görüntülerinden yola çıkılarak şekilli film oluşturmaya en uygun olan eğik açı belirlenmiştir. Elektron demeti buharlaştırma sisteminde eğik açı değiştirilirken elektron emisyon akımı, elektron hızlandırma voltajı, numune-pota mesafesi, pota malzemesi, kaplama süresi parametreleri sabit tutulmuştur. Şekilli film oluşturmaya en uygun olan eğik açı belirlendikten sonra zig zag, spiral, hibrit şeklinde kaplamalar yapılmıştır. Şekilli film kaplamalar numune tutucusunun belirli bir hızda döndürülmesiyle yapılmıştır. Buharlaştırma malzemesi olarak Si kullanılan bu deneyler sayesinde elde edilen optimum parametreler kullanılarak NiTi hafızalı alaşımı eğik, spiral formlarda kaplanmıştır. Sistem parametrelerinin (buharlaştırma

açısı, elektron emisyon akımı, elektron hızlandırma voltajı) film kolon şekline olan etkisi incelenmiş, NiTi alaşım kaplamalarının kristalizasyon sıcaklığı belirlenmiş, östenit-martenzit geçiş sıcaklıkları belirlenmiş, kaplamalar ısıl işlem uygulanarak karakterize edilmiştir. Elektron demeti buharlaştırma sistemiyle yapılan NiTi şekilli film spiral kaplamaların yüzey alanını arttırdığı düşünülerek biyomedikal uygulamalarda, ilaç salınım sistemlerinde kullanılabileceği öngörülmüştür.



Şekil 4.1 : Elektron Demeti Buharlaştırma Sistemi [48]

4.1 Si Şekilli Film Kaplama Deneylerinin Yapılışı

4.1.1 Si Şekilli Film Kaplamaların Üretilmesi

Si şekilli filmler yatık, spiral, zig-zag ve hibrit şeklinde üretilmiştir. İlk önce 75°-80° ve 85° altlık malzemesi açılarıyla Si yatık kolonlu kaplamalar üretilmiştir. Si şekilli film yatık kolonlu kaplamaların taramalı elektron mikroskobu ile karakterizasyonu sonucuna ve literatürden de elde edilen bilgilere göre Si şekilli film spiral kolonlu kaplama deneylerinin 80° ve 85° altlık açılarında yapılması öngörülmüştür. Yatık ve spiral kolonlu kaplamaların üretilmesinin sonucunda 80° buhar geliş açısı uygun görülmüş ve zig zag kolonlu Si kaplamalar oluşturmak amacıyla 80° buhar geliş açısıyla numuneler kendi eksenlerinde 180° derece döndürüldükten sonra 15 dakika boyunca beklenerek malzemenin birikmesi sağlanmıştır. Son olarak, hibrit şeklinde

kolonlar üretmek amacıyla 80° buhar geliş açısında zig-zag şeklinde kolonlar, seyrek hatveli spiraller ve sıkı hatveli spiraller üstüste üretilmiştir.

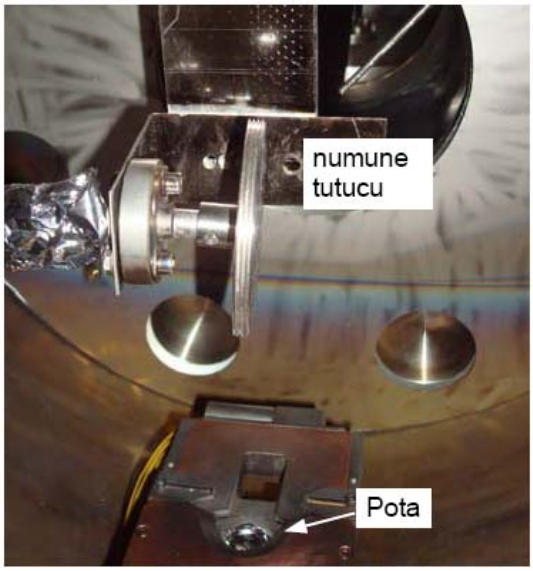
4.1.1.1 Si Şekilli Film Yatık Kolonlu Kaplamaların Üretilmesi

Elektron demeti buharlaştırma sisteminde hızlandırma voltajı 10 kV ve emisyon akımı 100 mA değerlerine ayarlanarak, buharlaştırma hızı 5 Å/sec.- 6 Å/sec. arasında tutulmuştur. Kaplama sırasında kaplama kalınlığı kristal monitör sistemi kullanılarak takip edilmiştir. Si altlıklar üzerine 1 saat boyunca farklı altlık malzemesi açılarıyla (75°-80°-85°) kaplanan Si kaplamaların ara kesit ve yüzey görüntülerinden en ideal şekilli film oluşturacak altlık malzemesi açısı belirlenmiştir. Numune açısının kolonların eğikliğine olan etkisi gözlenmiştir. Elektron demeti buharlaştırma sisteminde Si buharlaştırıldığında kullanılan parametreler şunlardır:

Çizelge 4.1 : Si Şekilli Film için Elektron Demeti Buharlaştırma Sistemi Parametreleri

Elektron Demeti Buharlaştırma Sistemi	
Elektron Emisyon Akımı	100 mA
Basınç	$\sim 5\times10^{-4}$ Pa
Numune-pota mesafesi	15 cm.
Elektron Hızlandırma Voltajı	10 kV.
Pota Malzemesi	Ta
Buharlaştırılan Malzeme	Si
Kaplama Süresi	1 saat

Vakum sistemi basıncı yaklaşık olarak 5×10^{-4} Pa'a geldiğinde Ta pota içerisindeki Si malzemesinin kısa bir süre için ısınması sağlanmıştır, daha sonra emisyon akımı kademeli olarak arttırılmıştır. Emisyon akımı kademeli olarak arttırılırken buharlaşma hızının sabit olmasına, yoğun buharlaşma sağlanması için elektronların tek bir noktaya hızlandırılmasına ve bu yüzden uzunlamasına (lateral) ve yatay (longitudinal) düzlemde şiddet, frekans ve pozisyon ayarlarına dikkat edilmiştir. Buharlaştırma 1 kW'lık güçle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2 : GLAD Sisteminin Şematiği [48]

Altlık malzemesinin açısının ayarlanması için bir sarkaç sistemi kullanılmıştır ve numune açısı kolayca belirlenmiştir. Sarkaç sistemi buharlaştırılan malzemenin numunenin merkezine gelmesini de sağlamlaştırmıştır. Elektron demeti buharlaştırma sisteminde yukarıda belirtilen parametrelerde ve sistemle elde edilen kaplamaların kesit ve yüzey görüntülerinden, kaplamadaki porozite artışından en ideal altlık malzeme açısı belirlenmiştir.

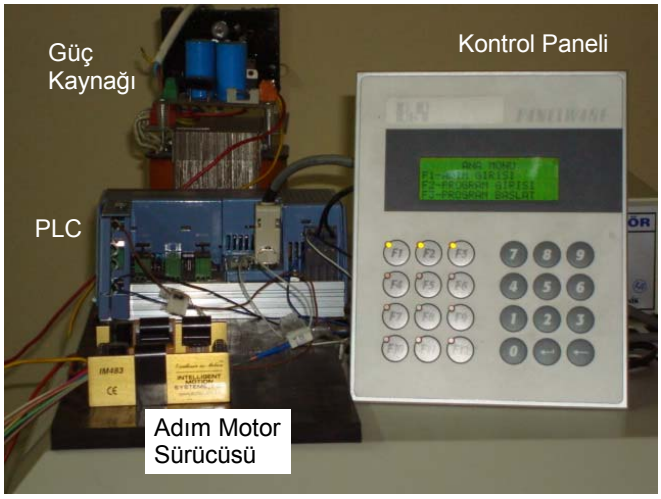
4.1.1.2 Si Şekilli Film Spiral Kolonlu Kaplamaların Üretilmesi

Spiral kolonlu kaplama buharlaştırma parametreleri yatık kolonlu kaplama deneyleri parametreleriyle aynıdır. Numuneler 80°-85° açılarında, 1 saat süreyle 4 tur, 6 tur ve 8 tur döndürülmüştür. Numuneler 4 tur için 0,067 rpm hızında, 6 tur için 0,1 rpm ve 8 tur için 0,133 rpm hızında döndürülmüştür.

Spiral kolonlu kaplama deneylerinde, numune açısının ve döndürme hızının spiral kolonlarının geometrisini ne yönde etkilediği incelenmiştir.

4.1.1.3 Si Şekilli Film Zig-Zag ve Hibrit Kolonlu Kaplamaların Üretilmesi

Numunelerin dönmesi bir mafsal sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Mafsal sisteminde bir adet PLC ve kontrol ünitesi bağlanmış mikro adım sürücüsüyle kontrol edilen bir adım motoru kullanılmış ve numunelerin dönüş hızları kontrollü bir şekilde ayarlanmıştır. Numune dönüş hızını kontrol eden elektronik düzenek Şekil 4.3'te, dönüşü sağlayan mafsal sistemi Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3 : Numune Dönüş Hızını Kontrol Eden Elektronik Düzenek [48]



Şekil 4.4 : Numune Dönüşünü Kontrol Eden Mafsal Sistemi [48]

Zig zag kolonlu Si kaplamalar oluşturmak amacıyla 80° buhar geliş açısıyla numuneler kendi eksenlerinde 180° derece döndürüldükten sonra 15 dakika boyunca beklenerek malzemenin birikmesi sağlanmıştır. Daha sonra hibrit kolonlu kaplamalarda seyrek hatveli spiral oluşturmak amacıyla aynı buhar geliş açısıyla, 0,1 rpm numune dönüş hızında kaplama süresi 40 dakika olacak şekilde ve sıkı hatveli spiral oluşturmak amacıyla 0,15 rpm numune dönüş hızında kaplama süresi 30 dakika olacak şekilde Si şekilli film kaplamalar yapılmıştır. Buna göre oluşturulan kolon şekilleri üç adımlı zig zag, dört hatveli spiral ve sıkı hatveli spiraldir. Sıkı hatveli spiralde düz kolonsal büyümeye yakın bir büyüme görülmüştür.

4.1.2 Si Şekilli Film Kaplamaların Karakterizasyon Sonuçları

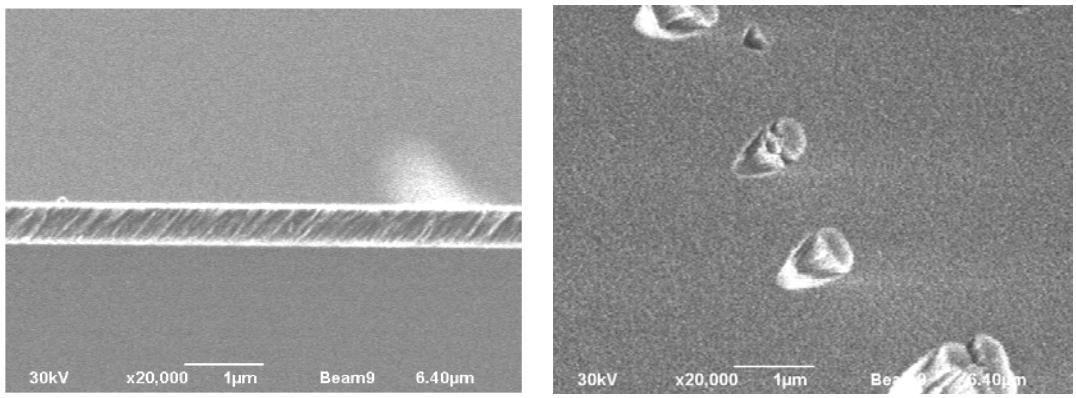
4.1.2.1 Si Şekilli Film Yatık Kolonlu Kaplamaların Karakterizasyon Sonuçları

75°, 80° ve 85°'de elde edilen kaplamaların kesit ve yüzey görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Elde edilen görüntülere göre altlık açısı (numune-buhar açısı) arttıkça kolonlar arasında boşluklar da artmıştır. Buna göre numune-buhar açısı azaldıkça kolonlar arasındaki mesafe azalmış, ince yapılı boşluklar oluşmuş, böylelikle numune yüzey alanı artmıştır. 75° ve 80° altlık açısında üretilmiş Si eğik kolonların yüzey görüntüsünde görülen büyük boşluklar kaplama yapılmadan önceki yüzeyde biriken tozlardan kaynaklanmıştır. Şekil 4.5'te görüldüğü üzere kaplama öncesi yüzeyde bulunan hatalı bölgeler, genel pürüzlülükten daha fazla yüksekliğe sahip olmuş, buhar demetinin geliş yönündeki gölgesinde kaplama olmamış ve sonuç olarak büyük boşluklar oluşmuştur. Buna gölgeleme etkisi denilmektedir. Bu şekilde kaplamada büyük boşluklar olmaması için numunenin yüzeyi düzgün bir şekilde temizlenmelidir.

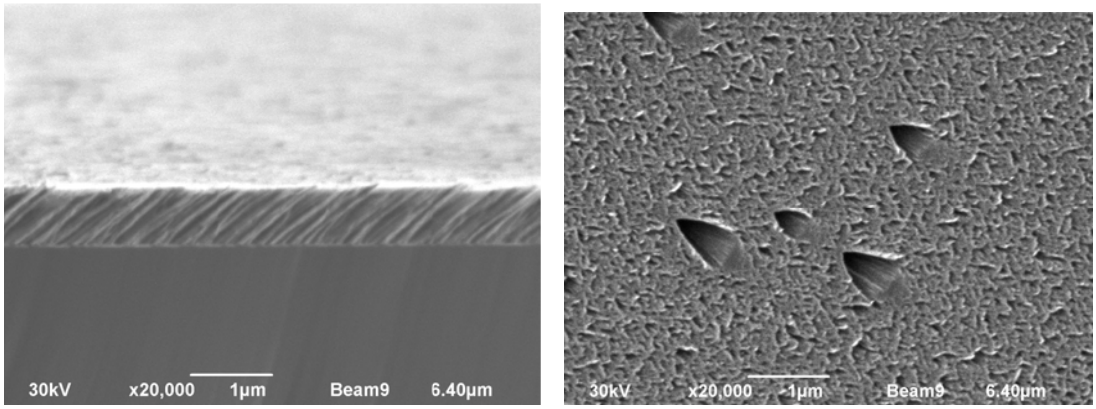
4.1.2.2 Si Şekilli Film Spiral Kolonlu Kaplamaların Karakterizasyon Sonuçları

Si şekilli film spiral kolonlu kaplama deneylerinin literatürden de elde edilen bilgilere göre 80° ve 85° altlık açılarında yapılması öngörülmüştür. Spiral kolonlu kaplama deneylerinde 4, 6 ve 8 spiralli kolonlar oluşturulmuştur. Bunun için numuneler 80° ve 85° altlık açılarında, 5 Å/sn. kaplama hızında, 1 saatte 4 (0,067 rpm), 6 (0,1 rpm) ve 8 (0,133 rpm) tur döndürülmüştür.

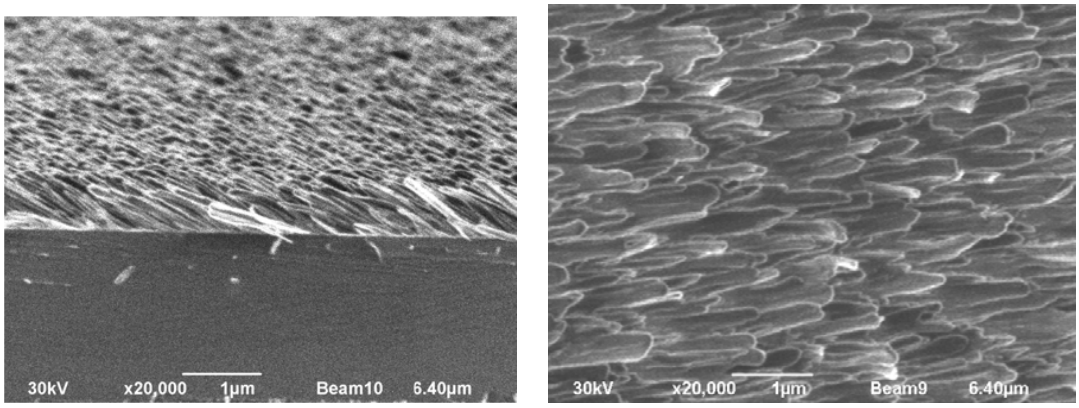
Şekil 4.6'da 85° altlık açısında, 1 saatte 4 (0,067rpm) tur, 6 (0,1 rpm) tur ve 8 (0,133 rpm) tur döndürülen numunelerin kesit ve yüzey görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.6 (a)'dan görüldüğü üzere kolonlar belirgin bir şekilde 4 burgulu olmuştur. Spirallerin ortalama olarak kalınlığı 140 nm. ve kolon kalınlığı 55 nm.dir. Şekil 4.6 (c) ve (d)'de 85° altlık açısında, 1 saatte 6 (0,1 rpm) tur döndürülen numunenin kesit ve yüzey görüntüleri verilmektedir. Yüzey görüntüleri incelendiğinde kolonların düzgün bir şekilde 6 burgulu olduğu görülebilmektedir. Spirallerin çapları ortalama olarak 150 nm. ve kolon kalınlıkları yaklaşık olarak 70 nm.dir. Şekil 4.6 (c)'de kolonların altlık malzemesine yapışan uçlarının daha ince olduğu görülmektedir. Kolonların altlık malzemesiyle yapıştığı yerin ince olması kaplamanın altlık malzemesine yapışmasını etkilemektedir. Şekil 4.6 (e) ve (f)'de ise 85° altlık açısında, 1 saatte 8 (0,133 rpm) tur döndürülen numunenin kesit ve yüzey görüntüleri verilmektedir.



(a)



(b)

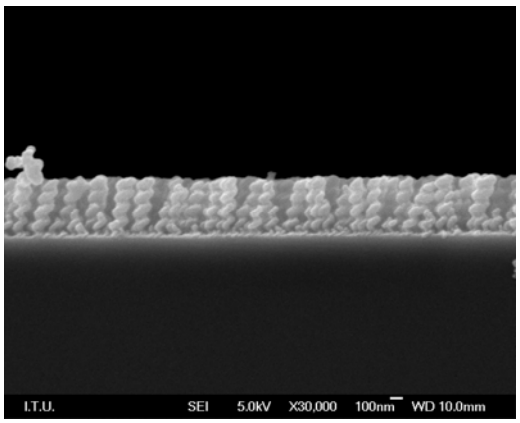


(c)

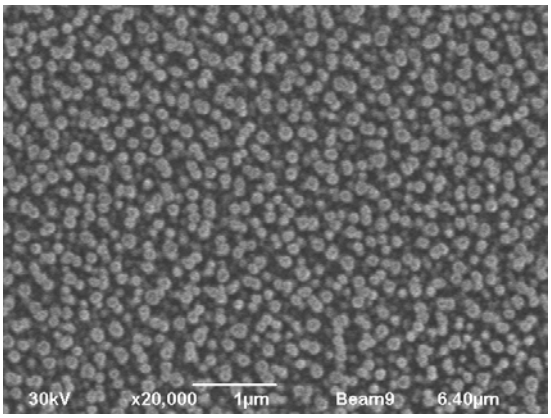
Şekil 4.5 : Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemiyle a) α =75° b) α =80° c) α=85° Altlık Açısında Üretilmiş Si Eğik Kolonların Kesit (sol) ve Yüzey (sağ) Görüntüleri. (Hızlandırma Voltajı: 10 kV, Elektron Emisyon Akımı: 100 mA, Büyüme Hızı ~ 5.0 Å/sn)

Daha düşük hızlı kaplamalara kıyasla spiraller daha belirgin bir şekilde görülmektedir. 4 burgulu ve 6 burgulu spiral kolonların kesit görüntülerinde de görüldüğü gibi kolonlar başlangıçta inceyken daha sonra kalınlaşmaktadır. Kesit görüntülerinden kaplama hızının arttıkça spirallerin kalınlığının azaldığı

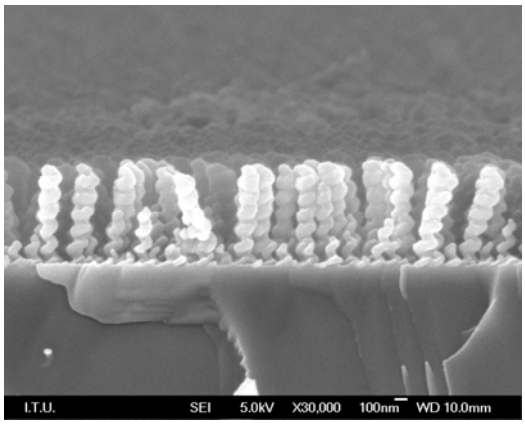
görülmektedir. Yüzey görüntülerinden ise kaplama hızının arttıkça sık aralıklı olmayan kolonların oluştuğu görülmektedir.



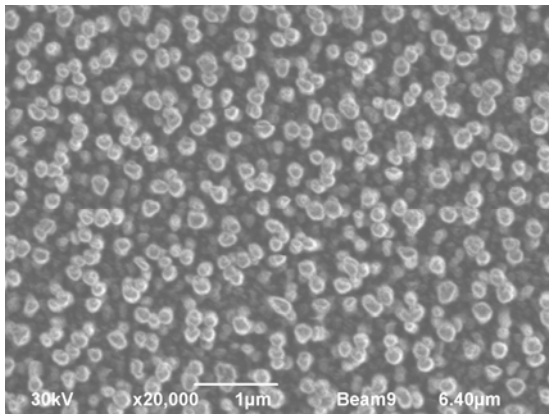
(a)



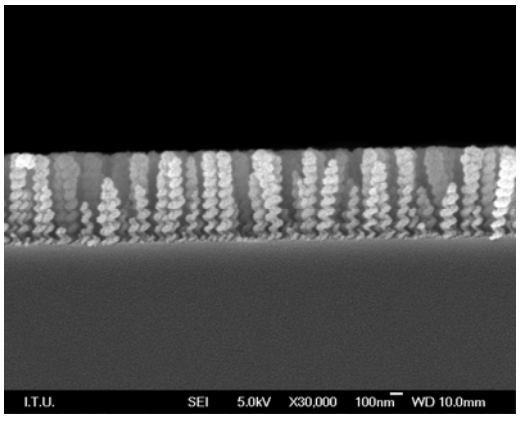
(b)



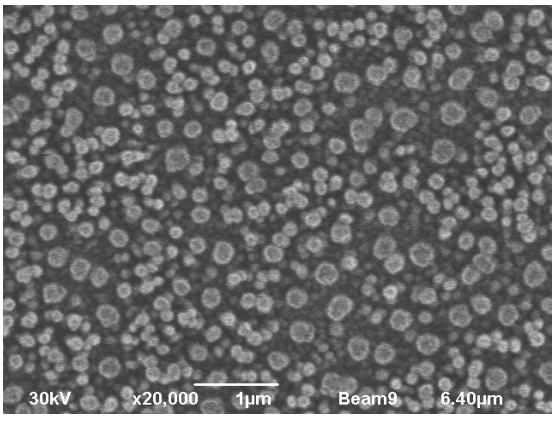
(c)



(d)



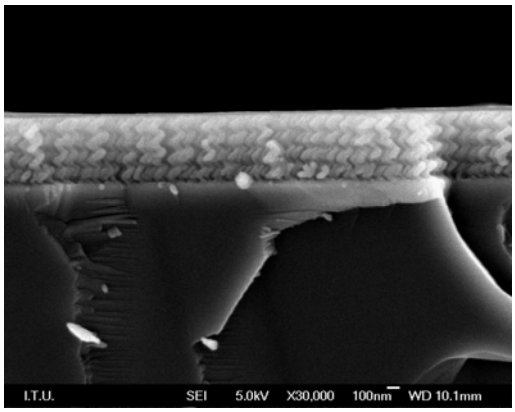
(e)

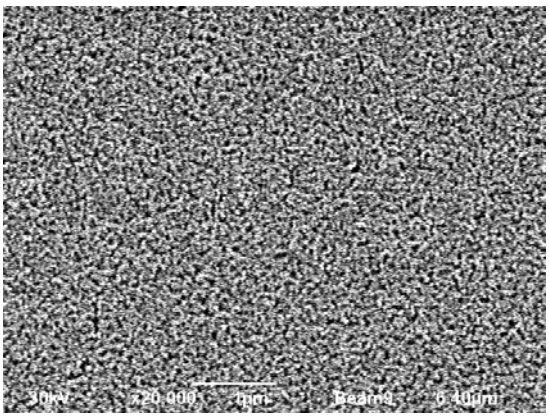


(f)

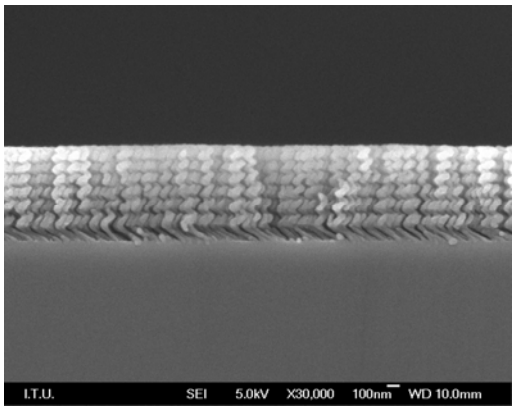
Şekil 4.6 : α = 85°, 4 Burgulu (0.067 rpm) Si Spiral Kolonların a) Kesit b) Yüzey Görüntüleri; α = 85°, 6 Burgulu (0.1 rpm) Si Spiral Kolonların c) Kesit d) Yüzey Görüntüleri; α = 85°, 8 Burgulu (0.133 rpm) Si Spiral Kolonların e) Kesit f) Yüzey Görüntüleri.

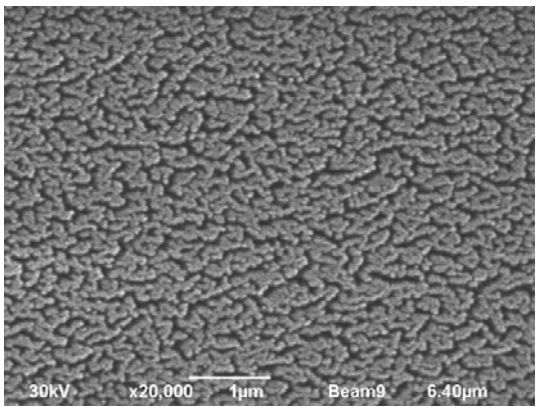
Şekil 4.7'de 80° altlık açısında, 1 saatte 4 (0,067rpm) tur, 6 (0,1 rpm) tur ve 8 (0,133 rpm) tur döndürülen numunelerin kesit ve yüzey görüntüleri verilmektedir.



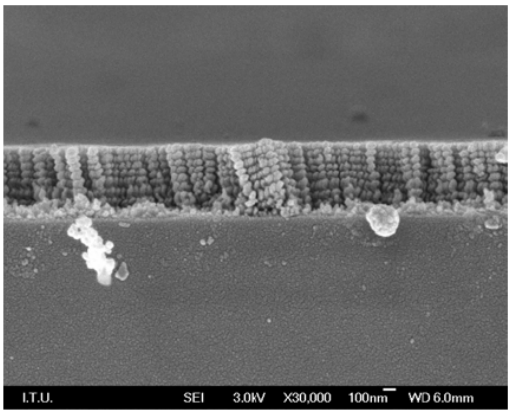


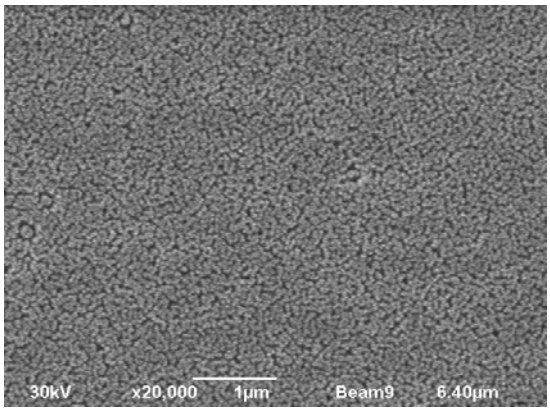
(a) **(b)**





(c) **(d)**





(e) **(f)**

Şekil 4.7 : α = 80°, 4 Burgulu (0.067 rpm) Si Spiral Kolonların a) Kesit b) Yüzey Görüntüleri; α = 80 °, 6 Burgulu (0.1 rpm) Si Spiral Kolonların c) Kesit d) Yüzey Görüntüleri; α = 80 °, 8 Burgulu (0.133 rpm) Si Spiral Kolonların e) Kesit f) Yüzey Görüntüleri

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 kıyaslandığında numune açısı azaldıkça kolonların daha inceldiği görülmüştür. Numune açısı azaldıkça, Şekil 4.7'den de görüldüğü üzere spiraller daha belirginleşmiş ve daha düzenli bir şekilde sıralanmışlardır. Aynı zamanda numune açısı azaldıkça kolonlar arası porozite azalmış, böylelikle numune yüzey alanı artmıştır.

4.1.2.3 Si Şekilli Film Zig-Zag ve Hibrit Kolonlu Kaplamaların Karakterizasyon Sonuçları

Numune açısı α= 80°'de oluşturulan kolon şekilleri üç adımlı zig zag, dört hatveli spiral ve sıkı hatveli spiraldir. Aynı şekilde kaplama hızı değiştirilerek, zig-zag kolon sayısı değiştirilerek farklı şekillerde hibrit şeklinde kolonlar oluşturulabilir. Bu kaplamanın kesit ve yüzey görüntüleri Şekil 4.8'de verilmektedir. Şekil 4.8'e göre dönüş hızı arttırıldığında spirallerin hatvelerinin arası daralmaktadır.

4.2 NiTi Şekilli Film Kaplama Deneylerinin Yapılışı

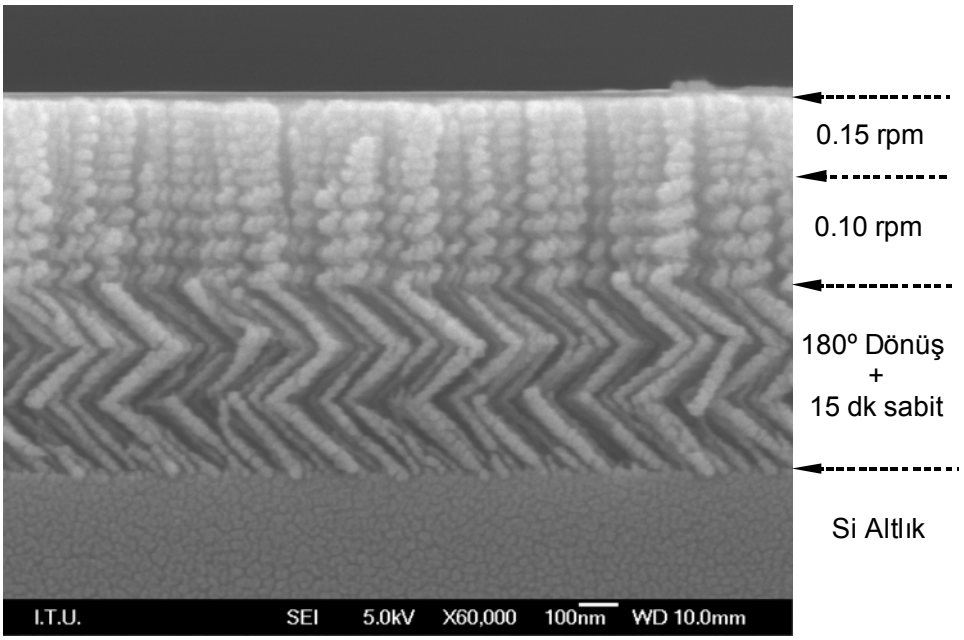
4.2.1 NiTi Film Kaplamaların Üretilmesi

NiTi şekilli film kaplamaların üretilmesinden önce ısıl işlem parametrelerinin optimizasyonu amacıyla NiTi düz kaplamalar üretilmiştir. NiTi düz kaplamalar üretildikten sonra alaşım kaplamaları ısıl işlem uygulanarak karakterize edilmiş, kristalizasyon sıcaklığı belirlenmiş, östenit-martenzit geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. NiTi şekilli film kaplamalar üretilirken ergime sıcaklığı daha düşük olan Si malzemesinin şekilli film kaplama parametreleri örnek alınmıştır.

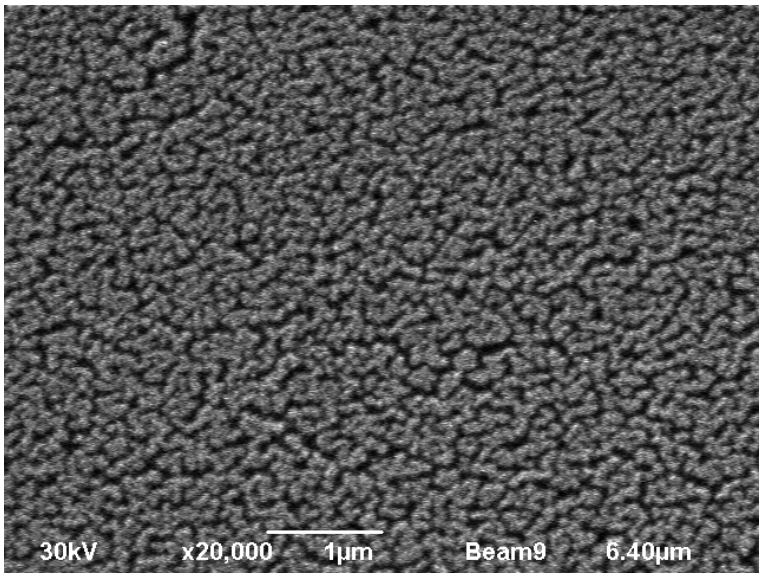
4.2.1.1 NiTi Düz Kaplamaların Üretilmesi

NiTi düz kaplamalar üretilirken Si şekilli film kaplamalarında olduğu gibi kaplama hızı 5 Å/sn -6 Å/sn'dir.

İlk yapılan buharlaştırma sonucu potanın içerisinde Ti malzemesinin daha az, Ni malzemesinin daha fazla buharlaşmasından dolayı istenen NiTi alaşım oranı yakalanamamıştır. İstenilen NiTi alaşım oranını tutturmak amacıyla potaya katılması gereken Ti ağırlığının potaya konulan NiTi ağırlığının 0,373 katı olması gerektiği hesaplanmıştır. Böylelikle kaplamaların analizi sonucunda daha önce ağırlıkça %47 Ti ve %53 Ni bulunurken, Ti katılması sonucu kaplamalarda ağırlıkça %55 Ti ve %45 Ni bulunmuştur.



(a)



(b)

Şekil 4.8 : α = 80 ° altlık açısında, Si Zig-Zag, 0.1 rpm Si spiral ve 0.15 rpm Si spiral kolonlu hibrit kaplamanın a) kesit ve b) yüzey görüntüleri

a= Potaya konulan NiTi alaşım ağırlığı (gr.)

b= Potaya katılması gereken Ti ağırlığı (gr.)

$$b=a\times 0{,}373 \qquad \textbf{(4.1)}$$

Çizelge 4.2 : NiTi Şekilli Film için Elektron Demeti Buharlaştırma Sistemi Parametreleri

Elektron Demeti Buharlaştırma Sistemi	
Elektron Emisyon Akımı	180 mA
Basınç	~5×10^{-4} Pa
Numune-pota mesafesi	15 cm.
Elektron Hızlandırma Voltajı	10 kV.
Pota Malzemesi	Grafit
Buharlaştırılan Malzeme	NiTi
Kaplama Süresi	1 saat

4.2.1.2 NiTi Şekilli Film Eğik ve Spiral Kolonlu Kaplamaların Üretilmesi

NiTi eğik ve spiral kolonlu kaplamalarında, Si şekilli film kaplamalarında iyi sonuç veren numune açısı olarak α = 80° uygun görülmüştür. NiTi şekilli film kaplama deneylerinde kaplama hızı 5 Å/sn -6 Å/sn olacak biçimde, numune buhar açısı α = 80°'de farklı elektron emisyon akımlarında, Çizelge 4.2'deki basınç, numune-pota mesafesi, elektron hızlandırma voltajı, pota malzemesi parametreleri kullanılarak kaplamalar yapılmıştır. Buna göre elektron emisyon akımının kaplama hızını ne şekilde etkilediği incelenmiş, Si eğik kolonlu kaplamalara göre NiTi eğik kolonlu kaplamalardaki kolonlar arası porozite karşılaştırılmıştır.

NiTi şekilli film kaplama hızı 5 Å/sn -6 Å/sn olan, numune buhar açısı α = 80°'de farklı elektron emisyon akımlarında yapılan kaplama deneylerinin sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Buna göre elektron emisyon akımı 180 mA. olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3 : NiTi Şekilli Film Eğik Kolonlu Kaplamalar için α = 80°'deki Elektron Emisyon Akımına Bağlı Kaplama Hızları

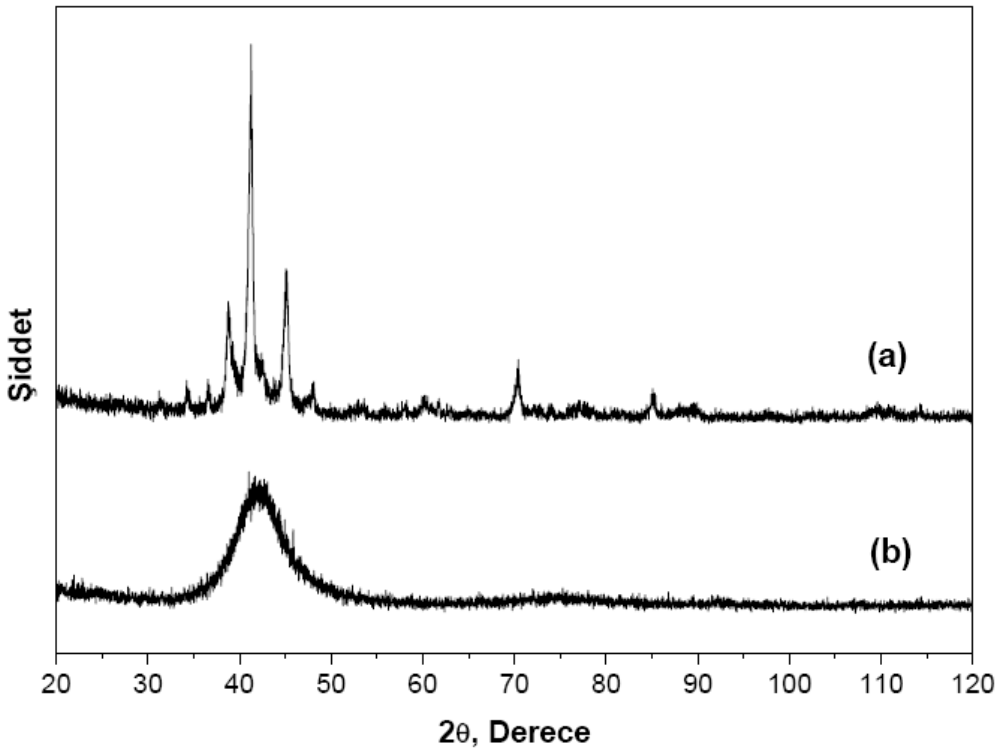
Elektron Emisyon Akımı (A)	**Kaplama Kalınlığı (nm.)**	**Kaplama Süresi(dak.)**	**Kristal Monitörde Ölçülen Kaplama Hızı (Å/sn.)**
0,075	1069	120	1,5
0,075	610	60	1,7
0,120	101	8	3,3
0,120	135	8	2,8
0,150	400	15	4,4
0,180	1050	30	5,8
0,180	1085	30	6
0,180	1027	30	5,7

NiTi spiral kolonlu kaplamalar, NiTi eğik kolonlu kaplama deneylerinden bulunan sonuca göre 180 mA. elektron emisyon akımında, farklı numune döndürme hızlarında yapılmıştır. Böylece numune döndürme hızının spiral kolonların yapısını ne şekilde etkilediği incelenmiştir.

4.2.2 NiTi Film Kaplamaların Karakterizasyon Sonuçları

4.2.2.1 X-Işını Difraksiyon Analizi

Buharlaştırma kaynağı olan NiTi alaşımı ve NiTi alaşımından elde edilen kaplamalardan X- ışını difraksiyonları alınmıştır ve faz analizleri yapılmıştır. Şekil 4.9'da buharlaştırma kaynağı olan NiTi alaşımı ve NiTi alaşım kaplamasının X-ışını analizi sonucu difraksiyon paternleri verilmiştir.



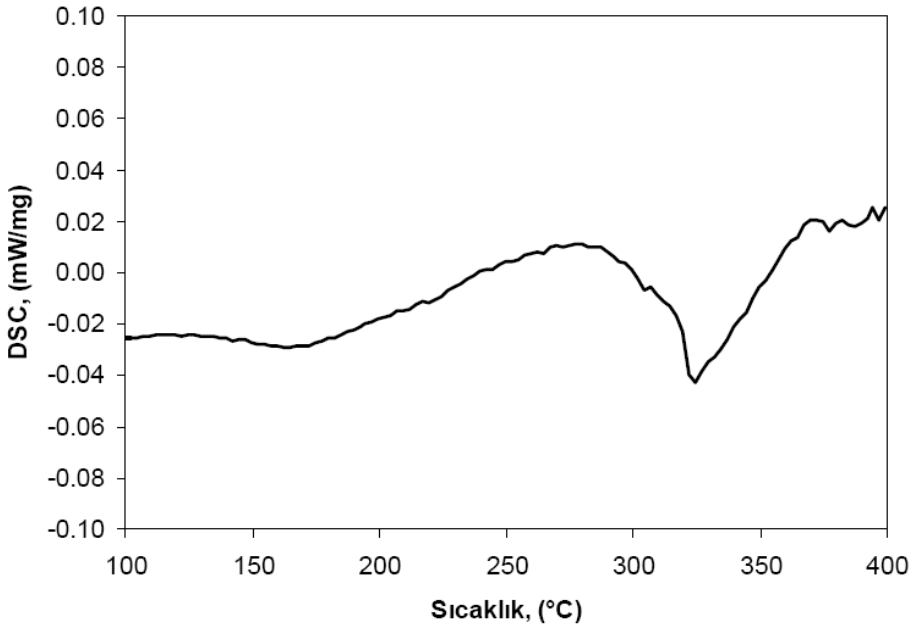
Şekil 4.9 : (a) Buharlaştırma Kaynağı Olarak Kullanılan NiTi Alaşımı ve **(b)** NiTi Alaşım Kaplamaların, Isıl İşlem Uygulanmadan Önceki X-Işını Difraksiyon Grafikleri.

Şekil 4.9'dan görüldüğü üzere NiTi alaşım kaplamasının difraksiyon paterninde geniş bir pik bulunmaktadır. Çelik altlık üzerine, Si altlık üzerine yapılan NiTi kaplamayla aynı parametrelerde kaplama yapılıp X-ışını analizi yapıldığında Şekil 4.9 (b) deki gibi bir difraksiyon paterni elde edildiğinden NiTi alaşım kaplamasının amorf nanokristalin olduğu bulunmuştur.

Amorf nanokristalin halinden tamamen kristalin haline geçmesiyle süperelastisite görülecektir. Bu yüzden kaplamalara uygun kristalizasyon ısıl işleminin yapılması gerektiği düşünülmüştür. Kristalizasyon başlama sıcaklığının bulunması amacıyla DSC analizi yapılmıştır.

4.2.2.2 DSC Analizi

NiTi kaplamasının DSC analizi inert Ar gazı altında 400°C sıcaklığına kadar ısıtılarak yapılmıştır. Şekil 4.10'da NiTi kaplamasının DSC analizi verilmiştir. Şekil 4.10'da görüldüğü üzere 300-350°C sıcaklık aralığında negatif bir pik bulunmaktadır. Grafikte görülen negatif pikin bir kristalizasyon olduğu düşünülmüştür ve buna bağlı olarak kristalizasyon için ısıl işlemin sıcaklığının 360°C üzerinde olması gerektiğine karar verilmiştir.



Şekil 4.10 : NiTi Kaplamasına Yapılan DSC Analizi

4.2.2.3 Isıl İşlem Sonuçları

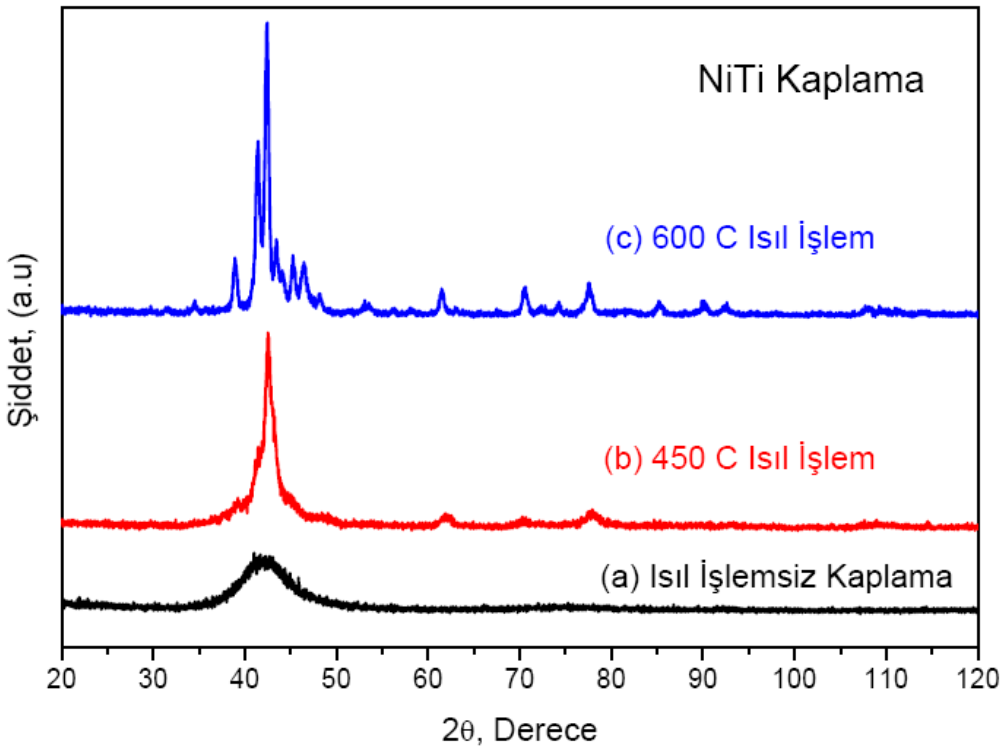
NiTi kaplamaların ısıl işlemleri yüksek vakum fırınında yapılmıştır. Isıl işlem öncesi vakum fırınının haznesi $9x10^{-4}$ Pa basınca kadar gelmiş, işlem esnasında ise $1.8x10^{-3}$ Pa basınç değerine yükselmiştir. Numuneler 30 dakikada 450 °C sıcaklığa kadar kademeli olarak ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 60 dakika kalmıştır. Isıl işlem bittikten sonra ise numuneler fırın içerisinde soğumaya bırakılmıştır. Şekil 4.11'de ısıl işlemlerin yapıldığı vakum fırını görülmektedir.



Şekil 4.11 : Yüksek Vakum Isıl İşlem Fırını [48]

450°C'deki ısıl işlem sonucunda ısıl işlem uygulanmamış numunelere kıyasla, Şekil 4.12.a ve Şekil 4.12.b arasındaki farka bakarak, XRD paternindeki geniş pikin daraldığı, farklı piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. Piklerdeki şekil değişiminin nedeni kaplamadaki amorf nano kristallerin büyümeye başlamasıdır. Şekil 4.12.b.'de 450°C'deki ısıl işlem sonucuna göre kristalizasyon işleminin tamamlanmadığı görülmektedir. Bu yüzden aynı parametrelerle numuneler 600°C'de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Böylelikle Şekil 4.12.c'de görüldüğü gibi kristal düzlem pikleri ortaya çıkmıştır.

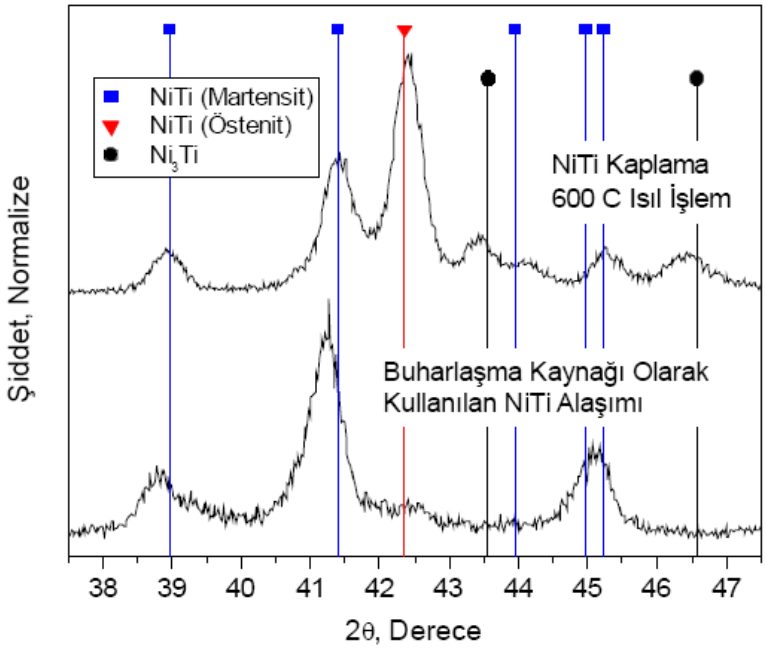
Burdan, NiTi kaplamaların kristalizasyonunun 360°C üzerinde başladığı ve daha yüksek sıcaklıklarda kristalizasyonun tamamlandığı çıkarılabilir. NiTi kaplama kristalizasyonunun tamamlanması için 600°C'de 60 dakika ısıl işlem yeterli bulunmuştur.



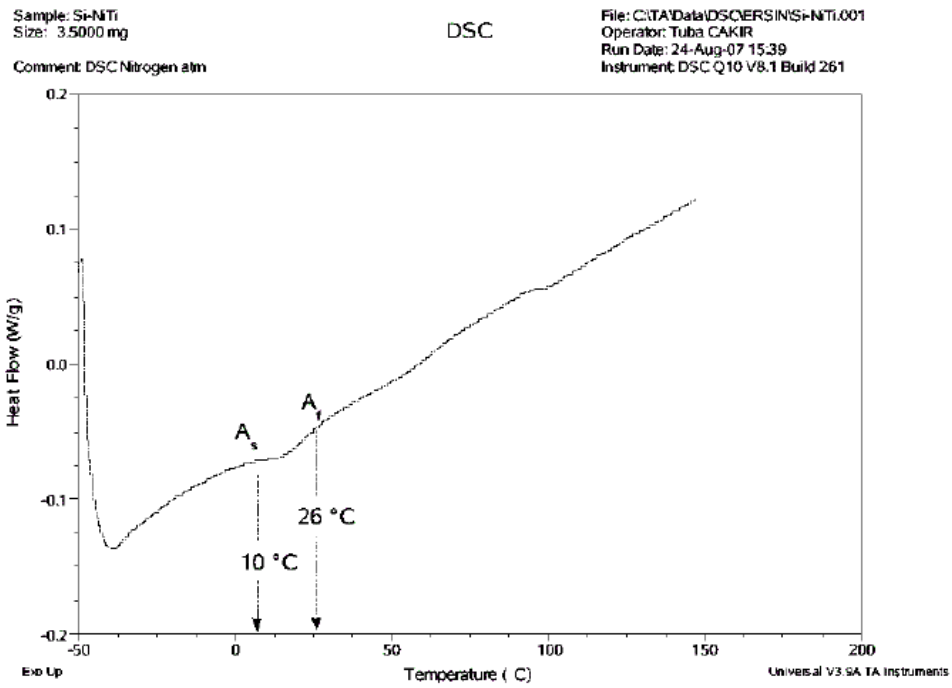
Şekil 4.12 : a) Isıl İşlem Uygulanmamış, **b)** 450 °C Sıcaklıkta Isıl İşlem Uygulanmış ve **c)** 600 °C Sıcaklıkta Isıl İşlem Uygulanmış NiTi Kaplamaların X-Işını Difraksiyon Grafikleri.

Şekil 4.13'te buharlaşma kaynağı olarak kullanılan NiTi alaşımı ve 600°C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmış NiTi kaplamaların X-ışını difraksiyon grafikleri görülmektedir. Grafikten görüleceği üzere 600°C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmış numunelerde östenit, martenzit fazlarıyla beraber Ni_3Ti fazı da bulunmaktadır. Buharlaşma kaynağı olarak kullanılan NiTi alaşımına kıyasla kaplamada Ni_3Ti fazı da olması kaplama içerisinde ağırlıkça %47 oranında Ti varken, buharlaşma kaynağı olarak kullanılan NiTi alaşımında ağırlıkça %55 Ti olmasıdır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda nikelin çözünürlüğü azalır, Ni_4Ti_3 çökelti fazı oluşur ve 300-600°C sıcaklık aralığında faz büyüyerek Ni_3Ti kararlı fazına dönüşür. Bu çökeltiler ve Ni/Ti oranı faz dönüşüm sıcaklığını ve A_f sıcaklığını değiştirmektedir [34]. Şekil 4.13'ten, buharlaştırma kaynağı olarak kullanılan NiTi alaşımının östenitten martenzit faza dönüşümünü tamamladığı fakat 600°C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmış numunelerde dönüşümün tamamlanmadığı görülmektedir. Şekil 4.14'te NiTi kaplamalara -50°C ile 150°C arasında 10°C/dak. hızla yapılan DSC ölçüm sonuçları verilmektedir. Buna göre, 600°C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmış NiTi kaplamada başlangıç sıcaklığı (A_s) 10°C ve bitiş sıcaklığı(A_f) 26°C olan endotermik bir pik görülmüştür. Literatürde NiTi alaşımlarının ısıtma eğrilerinde görülen endotermik pikler östenit dönüşüme

yorumlanmıştır. NiTi kaplamalarında östenit dönüşümü oda sıcaklığında olursa, onunla beraber dönüşümünü tamamlamamış martenzit fazı beraber görülebilmektedir.



Şekil 4.13 : Buharlaşma Kaynağı Olarak Kullanılan NiTi Alaşımı ve 600 °C Sıcaklıkta Isıl İşlem Uygulanmış NiTi Kaplamasına 21 °C Oda Sıcaklığında Elde Edilmiş XRD Grafikleri.



Şekil 4.14 : NiTi Alaşım Kaplamalara Yapılan DSC Eğrisi.

4.2.2.4 Sertlik Ölçümleri

NiTi kaplama ve buharlaştırma malzemesi olarak kullanılan NiTi alaşımında sertlik ölçümleri 20 mN. yük uygulanarak yapılmıştır. Sertlik ölçümlerine göre, östenit fazı içeren kaplama martenzit fazı içeren buharlaşma numunesine göre daha fazla sertliğe sahip olmakla birlikte daha yüksek elastisite modülüne sahiptir. Buharlaşma için kullanılan NiTi malzemesinin sertliği 3,429 GPa iken, üretilen NiTi kaplamaların sertliği 9,592 GPa civarında bulunmuştur. Ayrıca, buharlaşma numunesinin elastisite modülü ($E/(1-\nu^2)$) 58.49 GPa iken, bu değer NiTi kaplamalarda 130.56 GPa olarak ölçülmüştür. Değerler Çizelge 4.4.'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : NiTi hafızalı alaşım kaplamaların ve NiTi buharlaşma numunesinin sertlik ölçüm sonuçları

Buharlaşma malzemesi NiTi alaşımı	600°C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmış NiTi alaşım kaplama
$E/(1-\nu^2)$= 58.49 GPa Hv= 3.429 GPa	$E/(1-\nu^2)$= 130.56 GPa Hv= 9.592 GPa

4.2.2.5 NiTi Şekilli Film Kaplamaların Karakterizasyon Sonuçları

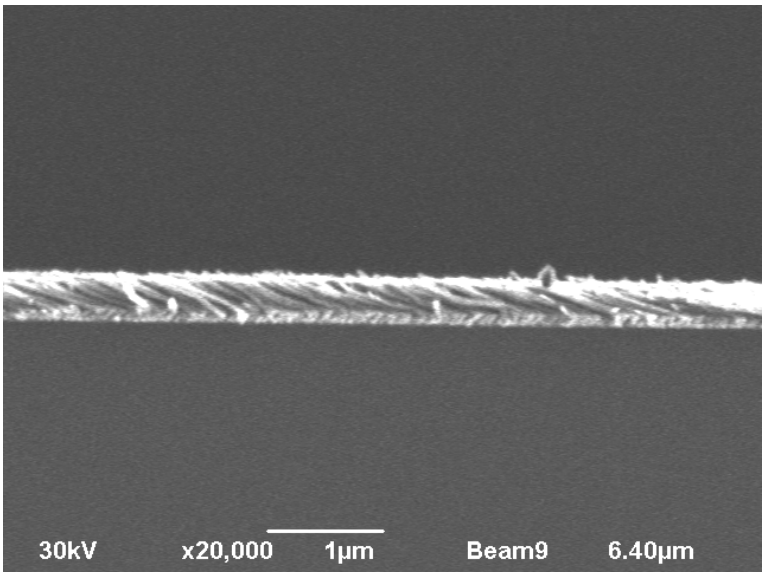
- **NiTi Şekilli Film Eğik Kolonlu Kaplama Deneyleri**

Şekil 4.15'te 80° altlık açısında, Çizelge 4.2'deki parametreler kullanılarak kaplanan NiTi şekilli film kaplamaların kesit ve yüzey görüntüleri görülmektedir. Buna göre NiTi şekilli film kaplamadaki kolonlar Si şekilli filmdekilere göre daha ayrıktır.

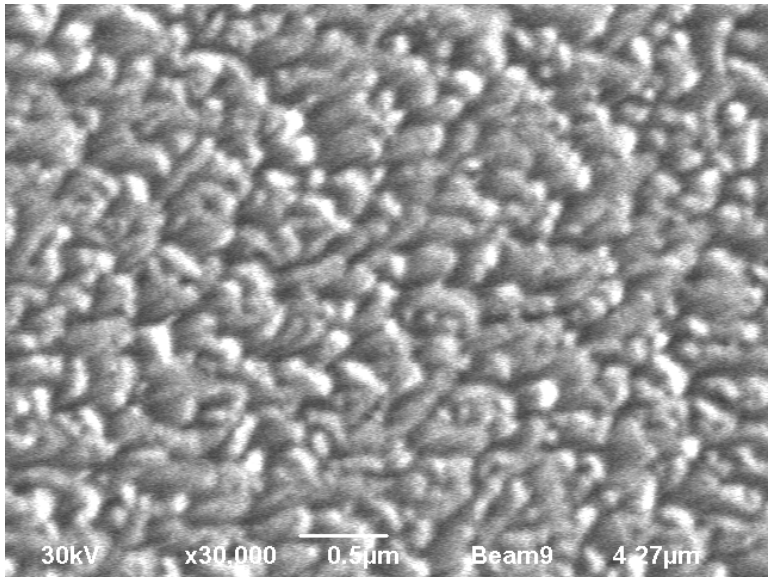
- **NiTi Şekilli Film Spiral Kolonlu Kaplama Deneyleri**

NiTi şekilli film spiral kolonlu kaplama deneyleri α=80° altlık açısında, NiTi eğik kolonlu kaplama deneylerinden bulunan sonuca göre 180 mA. elektron emisyon akımında, farklı numune döndürme hızlarında yapılmıştır.

Şekil 4.16'da bu kaplamanın kesit ve yüzey görüntüleri görülmektedir. Kaplama α=80° altlık açısında, 0.1 rpm numune dönme hızında yapılmıştır.

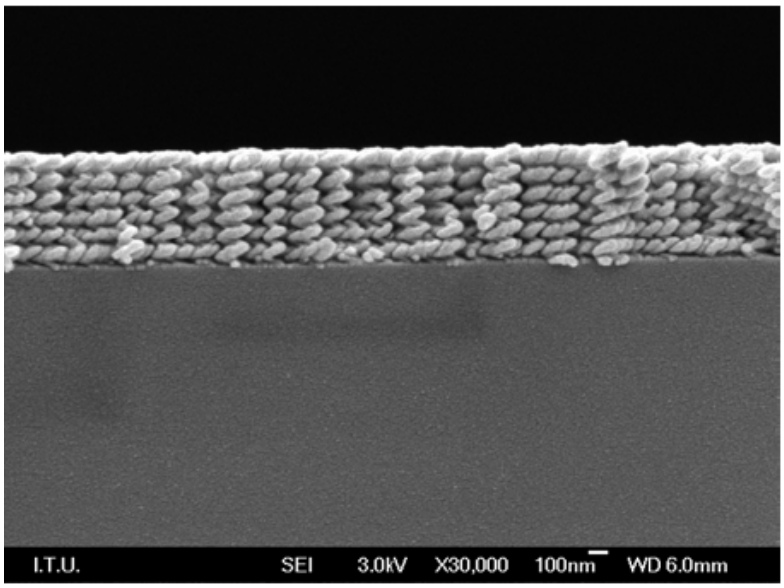


(a)

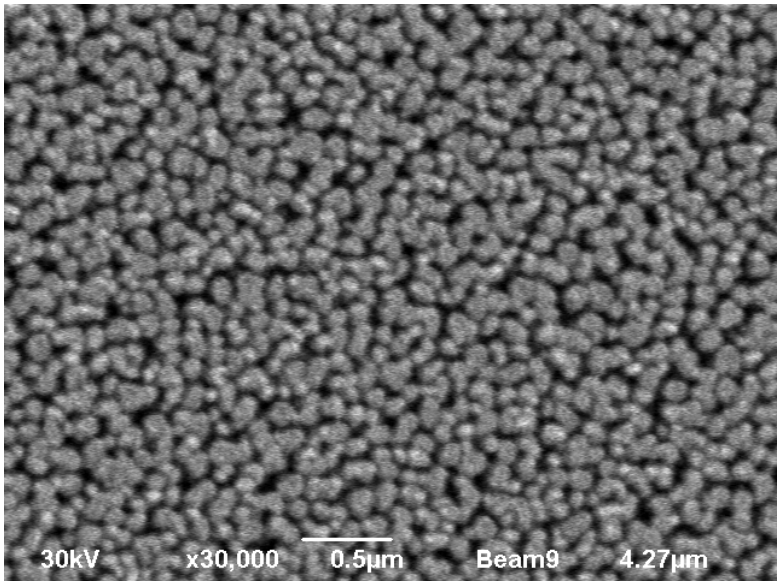


(b)

Şekil 4.15 : Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemiyle α=80° Altlık Açısında Üretilmiş NiTi Eğik Kolonların a) Kesit b) Yüzey Görüntüleri. (Hızlandırma Voltajı: 10 kV, Elektron Emisyon Akımı: 180 mA, Büyüme Hızı ~ 5.0 Å/sn)



(a)

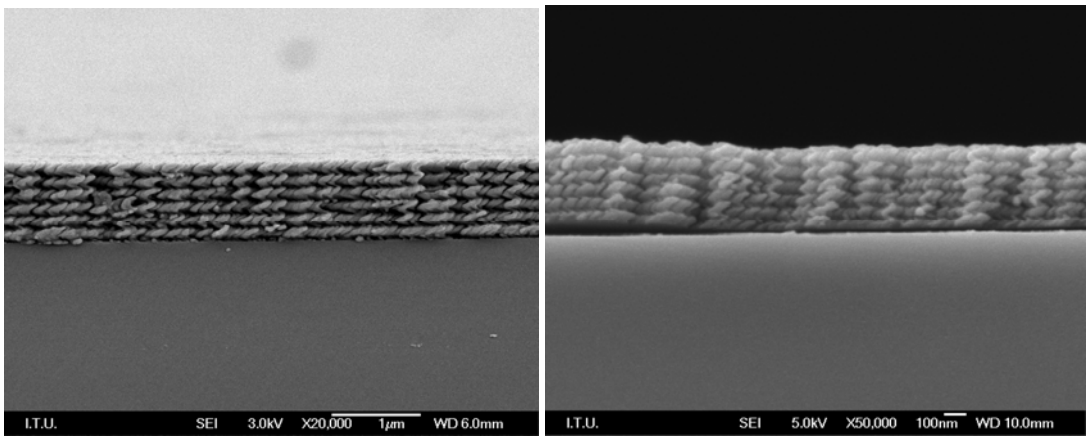


(b)

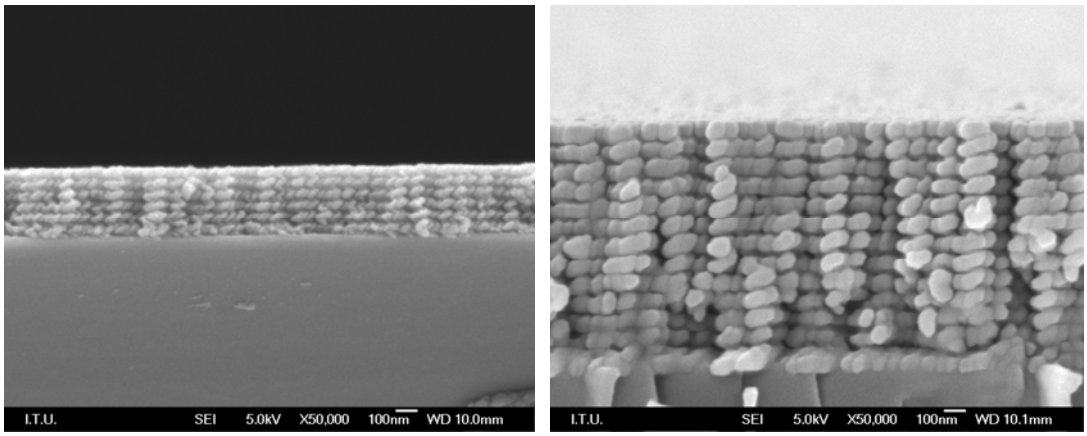
Şekil 4.16 : Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemiyle α=80° Altlık Açısında, 0.1 rpm Numune Dönme Hızında Üretilen NiTi Spiral Kolonların a) Kesit b) Yüzey Görüntüleri. (Hızlandırma Voltajı: 10 kV, Elektron Emisyon Akımı: 180 mA, Büyüme Hızı ~ 5.0 Å/sn)

Şekil 4.17 (a)'da α=80° altlık açısında, 0.1 rpm numune dönme hızında ve Çizelge 4.2'deki parametreler kullanılarak yapılan kaplamanın kesit görüntüsü verilmektedir. Burada burgular çok belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Kristal monitörde ölçülen kaplama kalınlığı 1903 nm.'dir. Şekil 4.17 (b)'de α=80° altlık açısında, 0.3 rpm (6 tur, 20 dak.) numune dönme hızında yapılan kaplamanın kesit görüntüsü verilmektedir. Kaplama yapılmadan önce pota içerisine 0,4323 gr. NiTi ve 0,373 gr.

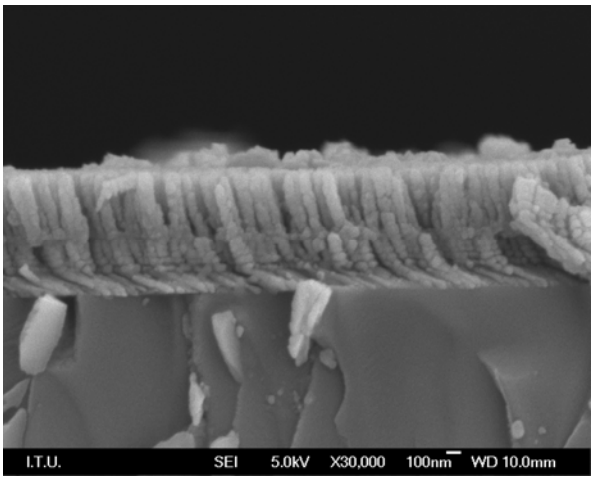
Ti konulmuştur. Böylelikle %55 Ti ve %45 Ni ağırlıkça yüzdeleri yakalanmıştır. Kristal monitörde ölçülen kaplama kalınlığı 632 nm.'dir. Si şekilli film kaplama deneylerinde de görüldüğü gibi numune dönme hızı arttıkça spirallerin hatve arası daralmaktadır. Şekil 4.17 (c)'de α=80° altlık açısında, 0.4 rpm (6 tur, 15 dak.) numune dönme hızında yapılan kaplamanın kesit görüntüsü verilmektedir. Kristal monitörde ölçülen kaplama kalınlığı 500 nm.'dir. Şekil 4.17 (d)'de α=80° altlık açısında, 0.8 rpm (12 tur, 15 dak.) numune dönme hızında yapılan kaplamanın kesit görüntüsü verilmektedir. Kaplama pota içerisine 0,7606 gr. NiTi ve 0,29 gr. Ti konularak yapılmıştır. Kristal monitörde ölçülen kaplama kalınlığı yaklaşık 530 nm.'dir. Şekil 4.17 (e)'de α=80° altlık açısında, 1.6 rpm (24 tur, 15 dak.) numune dönme hızında yapılan kaplamanın kesit görüntüsü verilmektedir. Kristal monitörde ölçülen kaplama kalınlığı yaklaşık 480 nm.'dir. Şekil 4.17 (e)'de görüldüğü gibi numune dönme hızı arttıkça spiraller giderek kaybolmaya başlamış ve düz kolonlu bir yapı halini almaya başlamıştır.



(a) **(b)**



(c) **(d)**



(e)

Şekil 4.17. Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemiyle α=80° Altlık Açısında, a) 0.1 rpm b) 0,3 rpm c) 0,4 rpm d) 0,8 rpm e) 1,6 rpm Numune Dönme Hızlarında Üretilen NiTi Spiral Kolonların Kesit Görüntüsü. (Hızlandırma Voltajı: 10 kV, Elektron Emisyon Akımı: 180 mA, Büyüme Hızı ~ 5.0 Å/sn)

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Eğik açılı ince film biriktirme sistemiyle yapılan deneyler sonucunda şu sonuçlar elde edilmiştir:

- Üretilen filmlerde gölgeleme etkisi sayesinde boşluklu yapıların üretilebildiği gözlenmiştir.
- Elektron demeti buharlaştırma yönteminde eğik açılı biriktirme sistemiyle numune açısı değiştirilerek istenilen eğiklikte kaplamalar yapılabilmiştir. Numune açısı azaldıkça kolonların dikleştiği ve inceldiği görülmüş, aynı zamanda kolonlar birbirine yaklaşmış, porozite azalmış, böylelikle numunenin yüzey alanının arttığı görülmüştür.
- Dönme sayısı ayarlanarak istenilen hatveye sahip spiraller elde edilmiştir. Dönüş hızı azaldıkça daha kalın spiraller elde edilmiş, hız arttıkça spirallerin kalınlığı azalmıştır. Dönüş hızı arttırıldığında spirallerin çaplarının küçüldüğü ve hatve aralıkları daralarak düz kolonsal yapıya doğru gittiği gözlenmiştir. Spirallerin kalınlıkları ortalama olarak 100- 150 nm., spirali oluşturan kolon kalınlıkları ise 50-70 nm. olarak ölçülmüştür.
- Belirli aralıklarla altlık 180° döndürüldüğünde zig-zag yapıda ince filmler üretilebilmiştir. Aynı zamanda numune dönüş hızı, numune açısı ayarlandığında hibrit şeklinde kolonlar oluşturulabilmiştir.
- Buharlaştırılan NiTi alaşımın konsantrasyonunun ağ. %55 Ti, % 45 Ni olmasına rağmen kaplama içeriğinde Ti oranı daha az bulunmuştur. Bu nedenle pota içerisine NiTi (%45 / %55) alaşımının ağırlıkça 0.373 katı oranında Ti eklenmiştir. Böylelikle ağ. %47 Ti ve % 53 Ni içeren kaplamalar elde edilirken Ti malzemesi eklendikten sonra ağ. %55 Ti ve %45 Ni içeren kaplamalar elde edilmiştir.
- NiTi kaplamaların amorf nano kristalin olduğu, kristalizasyonun 360°C civarında başladığı ve tam kristalizasyonun 600°C ‘de ısıl işleme tabi tutulmasıyla mümkün olduğu görülmüştür.

- NiTi alaşım kaplamalarına ısıl işlem uygulanmıştır ve sonucunda östenit, martenzit ve Ni_3Ti fazlarından oluşan karışık faz yapısı kristallenmiştir. DSC analizi sonucunda bu kaplamaların martenzitten östenite dönüşüm sıcaklığının 10°C ile 26°C arasında olduğu görülmüştür.
- Üretilen NiTi kaplamaların sertliğinin buharlaşma için kullanılan NiTi alaşımından daha fazla olduğu görülmüştür.
- NiTi alaşım şekilli ince filmler Si şekilli ince film kaplamasında olduğu gibi başarıyla üretilmiştir.
- NiTi alaşım kaplamalarda altlığın dönüş hızının arttıkça, dönüş hızı 1,6 rpm iken spiral yapının kaybolmaya başladığı ve kolonsal yapı halini almaya başladığı görülmüştür.

İleriki çalışmalarda NiTi hafızalı alaşım şekilli film kaplamasının yüzey alanını arttırdığı göz önünde bulundurularak oluşturulan şekilli filmlerin yüzey alanlarının ölçülmesi bu filmlerin kullanım alanlarının, örneğin ilaç salım sistemleri, genişletilmesi açısından önemli olacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Manyetik alanda sıçratma yöntemi. http://www.webhatti.com/kimya/54969-manyetik-alanda-sicratma-yontemi.html, alındığı tarih 29.09.2008.

[2] Fan, Z., Hea, H., Shao, J., Wang, S., Xia, G. and Yia, K., 2007. Structural and optical properties of nanostructured TiO_2 thin films fabricated by glancing angle deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, **431**, 287–291.

[3] Brett, M.J., Fleischauer, M.D., Szeto, B., Tsoi, S. and Veinot, J.G.C., 2007. Control of Alq3 wetting layer thickness via substrate surface functionalization, *Langmuir,* **23**, 6498-6500.

[4] Dudonis, J., Laukaitis, G. and Milcius D., 2007. Microstructure and surface morphology of YSZ thin films deposited by e-beam technique, *Applied Surface Science.*

[5] Şener, Y.A., 2005. Şekilli ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[6] Türküz, M. C., 2005. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile yapılan zirkonyum nitrür ince film kaplamanın kaplama parametrelerinin incelenmesi ve optimizasyonu, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[7] Demir, S.F., 2007. CrN kaplamalara antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla Ag ve AgPd katkılandırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[8] Hass, D.D., Wadley, H.N.G. and Yang, Y.G., 2005. Porosity control in zig-zag vapor-deposited films, *Thin Solid Films,* **471**, 1– 11.

[9] Chen, L.M., Guo, X., Guo, Y.F., Lei, M., Li, P.G., Shen, J.Q. and Tang, W.H., 2007. Different parameters for the deposition of La1.85Sr0.15CuO4 and Nd1.85Ce0.15CuO4 superconducting films by the novel pulsed electron deposition technique, *Physica C*, **453**, 64–69.

[10] Christen, H.M. and Mathis, J.E., 2007. Factors that influence particle formation during pulsed electron deposition of YBCO precursors, *Physica C,* **459**, 47-51.

[11] Chena, L.M., Guob, Y.F., Tang, W.H. and Zenga, F.M., 2006. Thickness dependence of superconductivity for $La_{1.85}$ $Sr_{0.15}CuO_4$ thin film deposited by pulsed electron deposition technique, *Journal of Alloys and Compounds*, **450**, 473-476.

[12] Brett, M.J., Gonzalez, E.J., Harris, K.D., Robbie, K., Smy, T. and Vick, D., 2001. Porous thin films for thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, **138**,185-191.

[13] Fok, E., Sit, J.C., Tsoi, S., and Veinot, J.G.C., 2006. Surface functionalization of porous nanostructured metal oxide thin films fabricated by glancing angle deposition, *Chem. Mater.,* **18***,* 5260-5266.

[14] Beydaghyan, G., Buzea, C., Elliott, C. and Robbie, K., 2005. Control of power law scaling in the growth of silicon nanocolumn pseudo-regular arrays deposited by glancing angle deposition, *Nanotechnology*, **16**, 1986–1992.

[15] Lu, T.-M., Wang, G.-C. , Ye, D.-X. and Zhao, Y.-P., 2002. Novel nano-column and nano-flower arrays by glancing angle deposition, *Nano Letters*, **4**, 351-354.

[16] Brett, M.J., Jensen, M.O. and Kiema, G.K., 2005. Glancing angle deposition thin film microstructures for microfluidic applications, *Chem. Mater.,* **17,** 4046-4048.

[17] Kaplama teknikleri ders notları.
http://www.kimmuh.com/evcin/coating/coating10.pdf, alındığı tarih 20.06.2008.

[18] Dudonis, J., Laukaitis, G. and Milcius, D., 2008. Gadolinium doped ceria thin films deposited by e-beam technique, *Solid State Ionics*, **179**, 66–71.

[19]Balasundaraprabhu, R., Jayakumar, S., Kannan, M.D., Muthukumarasamy, N., and Venkatachalam, M., 2008. Effect of annealing on the structural properties of electron beam deposited CIGS thin films, *Thin Solid Films,* **516**, 6848-6852.

[20] Chen, J., Fan, H., Li, Z., Xi Y. and Yang, C., 2008. Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO_2 film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation, *Applied Surface Science*, **254**, 2685–2689.

[21] He, X.D., Sun, Y. and Yi, J., 2007. Characterization of a stoichiometric SiC film deposited on a thermally oxidized Si substrate, *Journal of Alloys and Compounds,* **461,** L11-L13.

[22] Gall, D., Kesapragada, S.V., Nalamasu, O. and Victor, P., 2006. Nanospring pressure sensors grown by glancing angle deposition, *Nano Letters*, **4**, 854-857.

[23] Brett M.J., Gish, D.A., McDermott, M.T. and Nsiah, F., 2007. Localized surface plasmon resonance biosensor using silver nanostructures fabricated by glancing angle deposition, *Anal. Chem*., **79**, 4228-4232.

[24] Akkuş, N. ve Toptaş, E., 2007. Şekil hafızalı alaşımlar ve endüstriyel uygulamaları, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **4**, 15-22.

[25] Şekil hafızalı alaşımlar.
http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2003/haziran/makale_sekil_hafi.htm, alındığı tarih 28.02.2008.

[26] Adams, T.M., Kirkpatrick, S.R., Siahmakoun A. and Wang, Z., 2005. NiTi shape memory alloy thin films deposited by co-evaporation, *Materials Letters*, **59**, 1161– 1164.

[27] Otsuka, K. and Ren, X., 2005. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Progress in Materials Science*, **50**, 511–678.

[28] Ding, X., Fan, G., Nakamura, K., Otsuka, K., Ren, X., Sun, J., Zhang, J. and Zhou, Y., 2007. Does order–disorder transition exist in near-stoichiometric Ti–Ni shape memory alloys?, *Acta Materialia*, **55,** 2897–2905.

[29] Telli, Ş.,M., 2004. Manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretilen NiTi hafızalı alaşım filmlerin karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[30] Batra, A., 1999. Shape memory alloys an introduction, *Seminar Report*, Bombay, India.

[32] Otsuka, K. and Wayman, C.M., 1998. Shape Memory Materials, Cambridge University Press, New York.

[33] Shaw, J.A., 2000. Simulations of localized thermo-mechanical behavior in a NiTi shape memory alloy, *International Journal of Plasticity,* **16**, 541-562.

[34] Akgün, İ., Çavdar, E., Çavdar Ş. ve Gökdem, N., 2008. Ni-% 45,2 Ti alaşımının farklı tavlama sıcaklıklarında termal özelliklerinin incelenmesi, *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi*, **20**, 265-270.

[35] Černý, M., Pokluda, J. and Šesták, P., 2008. The elastic constants of austenitic and martensitic phases of NiTi shape memory alloy, *Material Science and Technology*, **8**, 120-124.

[36] Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy. http://herkules.oulu.fi/isbn9514252217/html/index.html,alındığı tarih 11.08.2008.

[37] Chan, D., Chan, R.Y.L., Cheung, K.M.C., Chu, P.K., Chung, C.Y., Lam, K.O., Liu, X.M., Lu, W.W., Luk, K.D.K., Wu, S.L., and Yeung, K.W.K., 2007. In vitro and in vivo characterization of novel plasma treated nickel titanium shape memory alloy for orthopedic implantation, *Surface & Coatings Technology*, **202**, 1247–1251.

[38] Anderegg, J., Humbeeck, J.V. and Shabalovskaya, S., 2008. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications, *Acta Biomaterialia,* **4**, 447–467.

[39] Chu, C., Chu, P.-K. and Chung, J.-C.Y., 2006. Effects of heat treatment on characteristics of porous Ni-rich NiTi SMA prepared by SHS technique, *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*, **16**, 49-53.

[40] Akdoğan, A., Huang, W.M. and Nurveren, K., 2008. Evolution of transformation characteristics with heating/cooling rate in NiTi shape memory alloys, *Journal of materials processing technology*, **196**, 129–134.

[41] Cheung, K.M.C., Chung, C.Y., Lu, W.W. and Yeung, K.W.K., 2004. Optimization of thermal treatment parameters to alter austenitic phase transition temperature of NiTi alloy for medical implant, *Materials Science and Engineering A*, **383**, 213–218.

[42] Dong, C., Grosdidier, T., Yang, D.Z., Zhang, K.M. and Zou, J.X., 2006. Improved in vitro corrosion resistance of a NiTi alloy by high current pulsed electron beam treatment, *Surface & Coatings Technology*, **201**, 3096–3102.

[43] Pasinli, A., 2004. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **4**, 25-34.

[44] Chan, Y.L., Cheung, K.M.C., Chu, C.L., Chu, P.K., Chung, C.Y., Lam, K.O., Liu, X., Lu, W.W., Luk, K.D.K., Wu, S. and Yeung, K.W.K., 2008. In vitro bioactivity and osteoblast response on chemically modified biomedical porous NiTi synthesized by capsule-free hot isostatic pressing, *Surface & Coatings Technology*, **202**, 2458–2462.

[45] Chen, W.W., Kang, J.H., Winfree, N.A. and Wu, Q., 2001. Compressive superelastic behavior of a NiTi shape memory alloy at strain rates of 0.001-750 s^{-1}, *International Journal of Solids and Structures*, **38**, 8989-8998.

[46] Bauer, B., Knopik, A. and Predki, W., 2008. Engineering applications of NiTi shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A*, **481–482**, 598–601

[47] Chua, C.L., Chung, C.Y., Lin, P.H. and Wang, S.D., 2004. Fabrication of porous NiTi shape memory alloy for hard tissue implants by combustion synthesis, *Materials Science and Engineering A*, **366**,114–119.

[48] Kazmanlı, M.K., Trabzon, L., Göktepe, M. ve Ürgen, M., 2008. 'Si ve NiTi hafızalı alaşım nano-boyutlu şekilli filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu' *Tübitak proje raporu*, **105M059**, İstanbul, Türkiye.

ÖZGEÇMİŞ

Güliz Gürlük 3 Kasım 1984 tarihinde Bursa'da doğdu. İlköğrenimini Setbaşı İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini Bursa Gazi Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Üniversite öğrenimine 2002 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde başladı ve İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde öğrenimini devam ettirerek bu bölümden 2006 yılında mezun oldu. 2006 yılında başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi İleri Teknolojiler ana bilim dalı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.