

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLARIN
FARKLI SICAKLIKLARDA (5-300 °K)
MAGNETİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

GÜLDEN ÖZCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

MALATYA
MART 2010

Tezin Başığı : **Şekil Hafızalı Alaşımınların Farklı Sıcaklıklarda (5-300 °K) Magnetik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi**

Tezi Hazırlayan : **Gülden ÖZCAN**

Sınav Tarihi : **14 Nisan 2010**

Yukarıda adı geçen tez, jürimizce değerlendirilerek Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof.Dr. Yıldırım AYDOĞDU.....

Prof.Dr. M. Eyyuphan YAKINCI.....

Doç. Dr. Yakup BALCI.....

.....

.....

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Şekil Hafızalı Alaşımaların Farklı Sıcaklıklarda (5-300 °K) Magnetik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

.....
Gülđen ÖZCAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLARIN FARKLI SICAKLIKLARDA (5-300 °K)
MAGNETİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gülden Özcan
İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

76 + ix sayfa

2010

Danışman: Prof.Dr. M. Eyyuphan YAKINCI

Bu çalışmanın amacı ağırlıkça Cu-%11Al-%3.38Ni kompozisyonuna sahip şekil hafızalı alaşımın elektriksel ve manyetik özellikleri ile birlikte genel özelliklerinin araştırılması ve alaşımın yapısında, ısıl işlem ve bu işlem süresinin etkisiyle meydana gelebilecek değişikliklerin incelenmesidir. Hazırlanan alaşım 930°C'de argon atmosferinde 30 dakika ve 60 dakika ısıl işlem uygulanmış ve tuzlu-buzlu su ortamında soğutulmuştur.

Malzemenin genel özelliklerinin tespiti için öncelikle Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ölçümleri kullanılarak CuAlNi alaşımındaki austenit-martensitik faz dönüşümü, dönüşüm sıcaklıkları, entalpi ve entropi değişimleri incelenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden alaşımın örgü parametreleri hesaplanmış ve kristal yapı analizi yapılmıştır. Daha sonra malzemenin elektriksel direnç ölçümleri ve farklı sıcaklıklar altında uygulanan manyetik alana göre manyetizasyondaki değişimin ölçümleri yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar ise genel olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Şekil Hafızalı Alaşım, Martensite, Termoelastik Faz Dönüşümü,

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF
SHAPE MEMORY ALLOYS AT DIFFERENT TEMPERATURES (5-300 °K)

Gülden Özcan
İnönü University
Institute of Science and Technology
Department of Physics

76 + ix pages

2010

Supervisor: Prof.Dr. M. Eyyuphan YAKINCI

The purpose of this work is to investigate the electrical and magnetic properties as well as general properties of ternary Cu-11Al-3.38Ni shape memory alloys and effect of the heat treatments and its duration on the structure of the alloys. Prepared samples have been initially annealed at 930 °C in argon atmosphere for 30 minutes and 60 minutes. With a subsequent rapid cooling in ice brine.

The identification of the general properties of samples mainly investigated by differential scanning calorimeter (DSC), examining the austenite- martensitic phase transformation temperatures, entropy and enthalpy variation in CuAlNi shape memory alloys. According to x-ray diffraction pattern, lattice parameters were calculated and the crystal structure analysis of the sample was determined. Then, electrical resistance and magnetization of the sample to the applied magnetic field under the different temperatures have been measured.

Key Words : Shape memory alloys, Martensite, Thermoelastic phase
Transformation

TEŞEKKÜR

“Şekil Hafızalı Alaşımın Farklı Sıcaklıklarda (5-300 K) Manyetik Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi” isimli yüksek lisans tezimin hazırlanmasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan danışman hocam Sayın Prof. Dr. M. Eyyuphan YAKINCI'ya;

Deneyisel çalışmalarda kullanılan numunelerin teminini sağlayan ve DSC ölçümlerinin ve tüm deneysel sonuçların analizinde bana yardımcı olan Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Başkanı Sayın Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU'ya;

Deneyisel bulguların analizinde bilgilerini benden esirgemeyen Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe AYDOĞDU'ya;

Deneyisel çalışmalarım ve tezimin yazımı sırasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım hocalarım Sayın Doç.Dr. Yakup BALCI ve Doç.Dr. M. Ali AKSAN' a;

Çalışmalarım süresince yardımcı olan tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma;

Son olarak da yaşamımın her anında benden destek ve güvenlerini esirgemeyen aileme:

En içten teşekkürlerimi sunarım.

GÜLDEN ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Kısa Tarihçe.....	4
2.2. Faz Dönüşümleri.....	6
2.3. Martensitik Faz Dönüşümleri.....	8
2.3.1. Martensitik Dönüşümlerin Kinetiği.....	10
2.3.2. Martensitik Dönüşümlerin Genel Karakteristiği.....	14
2.3.3. Martensitik Dönüşümlerin Termodinamik özellikleri.....	18
2.3.4. Atermal ve İzotermal Martensitik Dönüşümler.....	21
2.4. Şekil Hatırlama Olayı.....	23
2.4.1. Tek Yönlü Şekil Hatırlama Olayı.....	25
2.4.2. Çift Yönlü Şekil Hafızalı Alaşım lar.....	25
2.4.3. Şekil Hatırlama Olayının Kristalografisi.....	28
2.4.4. Faz Diyagramları.....	32
2.4.5. Elektron Konsantrasyonu.....	33
2.5. Şekil Hatırlamalı Alaşım Sistemleri.....	34
2.5.1. NiTi Bazlı Alaşım Sistemleri.....	34
2.5.2. Cu Bazlı Alaşım Sistemleri.....	35
2.5.3. Diğer Şekil Hatırlamalı Alaşım Sistemleri.....	37
2.6. Şekil Hafızalı Alaşım ların Başlıca Uygulamaları.....	38
2.6.1. Medikal Uygulamalar Endüstriyel Uygulamalar.....	38
2.6.2. Endüstriyel Uygulamalar.....	40
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
3.1. Materyal.....	43
3.2. Yöntem.....	45
3.2.1. DSC analizleri.....	45
3.2.2. XRD Analizleri.....	46
3.2.3. Mikroskopik Analizler.....	47
3.2.4. Elektriksel direnç ölçümleri ve manyetik ölçümler.....	48
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	49
4.1. DSC Ölçüm Sonuçları.....	49
4.1.1. Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları.....	54
4.2. XRD Ölçüm Sonuçları.....	57
4.3. Mikroskopik Gözlemler.....	61
4.4. Elektriksel Direnç ve Manyetizasyon ölçümleri.....	67
4.4.1. Elektriksel Direnç Ölçümleri.....	68
4.4.2. Manyetizasyon Ölçümleri.....	69
5. SONUÇ.....	73
6. ÖNERİLER.....	74
7. KAYNAKLAR.....	75

SİMGELER VE KISALTMALAR

A_s	: Martensite → Austenite dönüşümde austenit dönüşümün başlama sıcaklığı
A_f	: Martensite → Austenite dönüşümde austenit yapıya dönüşümün tamamlandığı sıcaklık
a_0	: Austenit örgünün örgü parametresi
bcc	: Cisim merkezli kübik yapı
fcc	: Yüzey merkezli kübik yapı
bct	: Cisim merkezli tetragonal yapı
M_s	: Austenite → Martensite dönüşümünde martensite yapıya dönüşümün başladığı sıcaklık
M_f	: Austenite → Martensite dönüşümünde martensite yapıya dönüşümün tamamlandığı sıcaklık
A_{max}	: Austenite dönüşümünün maksimum olduğu sıcaklık
T_0	: Denge sıcaklığı
θ	: Difraksiyon açısı
d	: Kristal yapıda düzlemler arası mesafe
χ	: Manyetik alınganlık
$\Delta H_{M \rightarrow A}$: Martensite-austenite entalpi değişimi
$\Delta H_{A \rightarrow M}$: Austenite-martensite entalpi değişimi
$\Delta S_{M \rightarrow A}$: Martensite-austenite entropi değişimi
$\Delta H_{A \rightarrow M}$: Austenite-martensite entropi değişimi
φ	: Isıtma hızı
T_p	: DSC eğrisinden elde edilen A_{max} değeri
E_a	: Aktivasyon enerjisi
R	: Gaz sabiti

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Kayma türü yapı bozukluğu.....	8
Şekil 2.2.	İkizlenme türü yapı bozukluğu.....	9
Şekil 2.3.	Kayma ve ikizlenme türü deformasyonların optik mikroskop görüntüleri.....	9
Şekil 2.4.	Sıcaklık etkisiyle gerçekleşen austenit-martensit faz dönüşümünün şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.5.	Serbest enerji eğrilerinin ana faz ve martensit faz için şematik olarak gösterimi ve M_s ve A_s sıcaklıkları ile ilişkisi.....	11
Şekil 2.6.	Martensitik dönüşüme etki eden bozulma çizgisinin kırılması ve yüzey kabartısının şekli.....	15
Şekil 2.7.	Martensitik dönüşümde referans çizgileri ve kristalin şekil değişimi.....	15
Şekil 2.8.	Cu-14.2%Al-4.2%Ni alaşımındaki iğnemsiz martensitin optik Mikrografisi.....	16
Şekil 2.9.	CuAlNi alaşımında Al konsantrasyonu ile dönüşüm sıcaklığı arasındaki ilişki.....	17
Şekil 2.10.	Martensitik dönüşüm – Sıcaklık histerisisi.....	17
Şekil 2.11.	Termoelastik olmayan FeNi ve termoelastik AuCd martensitik dönüşümlerinin sıcaklığa bağlı olarak elektriksel direnç histerisizlerinin karşılaştırılması.....	19
Şekil 2.12.	Termoelastik martensitik dönüşümler için iki tip elektriksel direnç-sıcaklık eğrileri.....	20
Şekil 2.13.	$Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$ alaşımı için sıcaklığın manyetik alınganlıkla değişimi.....	20
Şekil 2.14.	Austenit yapıyla martensit yapı arasındaki izotermal dönüşümü karakterize eden sıcaklıklar.....	21
Şekil 2.15.	Şekil hatırlama olayı ve mekanizması.....	24
Şekil 2.16.	Tek ve çift yönlü şekil hatırlama olayı.....	26
Şekil 2.17.	Bain modeline göre fcc yapının bcc yapıya dönüşümü.....	28
Şekil 2.18.	Şekil hatırlama özelliğine sahip düzenli kristal yapı birim hücreleri..	31
Şekil 2.19.	Cu-Al alaşımının faz diyagramı.....	32
Şekil 2.20.	Şekil hafızalı alaşımda yapılmış damar içi araçlar.....	38
Şekil 2.21.	Tıkanık olan damarın stentle.....	39
Şekil 2.22.	Kırık kemikleri birleştirmede kullanılan NiTi bağlantı.....	39

Şekil 2.23.	SMA'ların su sıcaklığını kontrol amacıyla vana sistemlerinde kullanımı.....	40
Şekil 2.24.	Shinkansen hızlı treninin otomatik yağlama ünitesinde şekil hafızalı alaşım uygulaması.....	41
Şekil 2.25.	SMA'ların düdüklü tencerelerde buhar basıncını kontrol eden vana olarak kullanımı.....	42
Şekil 3.1.	Şekil bellekli bir alaşımın dönüşüm sıcaklıkları ve entalpi değişimini gösteren tipik bir DSC eğrisi.....	45
Şekil 4.1.	Numuneden 10 °C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği.....	49
Şekil 4.2.	Numuneden 15 °C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği.....	50
Şekil 4.3.	Numuneden 20 °C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği.....	50
Şekil 4.4.	Numuneden 25 °C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği.....	51
Şekil 4.5.	Numuneden farklı ısıtma hızlarıyla alınan DSC eğrilerinin birlikte görünümü.....	51
Şekil 4.6.	Kissinger Eğrisi.....	55
Şekil 4.7.	Augis-Bennet Eğrisi.....	56
Şekil 4.8.	Numunenin üretimden hemen sonra alınmış XRD grafiği.....	58
Şekil 4.9.	30 dk homojenleştirilmiş numunenin toz XRD deseni.....	58
Şekil 4.10.	30 dk homojenleştirilmiş parça halindeki numunenin XRD deseni...	59
Şekil 4.11.	60 dk homojenleştirilmiş numunenin parça halindeki XRD deseni...	59
Şekil 4.12.	Isıl işlem görmemiş malzemenin ×10000 büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı.....	60
Şekil 4.13.	Isıl işlem görmemiş malzemenin ×10000 büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı.....	61
Şekil 4.14.	30 dk homojenleştirilen malzemenin optik mikroskopla ×5000 büyütmeyle çekilmiş fotoğrafı.....	61
Şekil 4.15.	30 dk homojenleştirilen malzemenin optik mikroskopla ×5000 büyütmeyle çekilmiş fotoğrafı.....	62
Şekil 4.16.	30 dk homojenleştirilen malzemenin ×10000 büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı.....	62
Şekil 4.17.	30 dk homojenleştirilen malzemenin ×10000 büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı.....	63

Şekil 4.18.	30 dk homojenleştirilen malzemenin $\times 10000$ büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı.....	63
Şekil 4.19.	60 dk homojenleştirilen malzemenin $\times 2500$ büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı.....	64
Şekil 4.20.	60 dk homojenleştirilen malzemenin $\times 3500$ büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı.....	65
Şekil 4.21.	60 dk homojenleştirilen malzemenin $\times 5000$ büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı.....	65
Şekil 4.22.	Isıl işlem görmemiş numunenin R –T grafiği.....	66
Şekil 4.23.	30 dakika ısıl işlem görmüş numunenin R –T grafiği.....	66
Şekil 4.24.	60 dk ısıl işlem görmüş numunenin R –T grafiği.....	67
Şekil 4.25.	Isıl işlem görmemiş numunenin 5K de alınmış M-H eğrisi.....	68
Şekil 4.26.	Isıl işlem görmemiş numunenin 150K de alınmış M-H eğrisi.....	68
Şekil 4.27.	Isıl işlem görmemiş numunenin 300K de alınmış M-H eğrisi.....	69
Şekil 4.28.	60 dk homojenleştirilmiş numunenin 5K de alınmış M-H eğrisi.....	69
Şekil 4.29.	60 dk homojenleştirilmiş numunenin 150K de alınmış M-H eğrisi...	70
Şekil 4.30.	60 dk homojenleştirilmiş numunenin 300K de alınmış M-H eğrisi...	70

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1.	Şekil hatırlama davranışı sergileyen bazı alaşımlar.....	29
Tablo 2.2.	e/a oranına göre faz yapıları.....	33
Tablo 2.3.	Bazı şekil bellekli alaşımların bileşimi, dönüşüm sıcaklıkları.....	36
Tablo 3.1.	Bu çalışmada kullanılan alaşım kompozisyonu.....	43
Tablo 4.1.	Numunenin farklı ısıtma hızlarına göre alınmış dönüşüm sıcaklıkları ve bunlara göre hesaplanmış T_0 kritik sıcaklık değerleri.....	53
Tablo 4.2.	Numunenin farklı ısıtma hızlarına göre hesaplanmış entalpi ve entropi değerleri.....	53

1. GİRİŞ

Teknolojinin günlük hayatımızda giderek artan formatta yer almaya başlaması ile birlikte kullanım amacına uygun olacak şekilde fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip malzeme üretimi ihtiyacını hızlandırmıştır. Buna bağlı olarak da malzeme bilimi üzerine yapılan çalışmaların artması kaçınılmaz hale gelmiştir.

Özellikle metalik yapıların kullanım alanının genişliği ise bu yapılar üzerindeki çalışmalara ağırlık verilmesine neden olmuştur. Tek fazlı metal yapılarda istenilen özellikleri elde etmek ve metal yapıyı ihtiyaç duyulan şekilde kullanışlı hale getirmek isteği alaşımlara ve alaşım üretimine yönelik ilgiyi arttırmıştır. Metal alaşımlarının farklı fiziksel koşullarda sergiledikleri davranışlar ise son yıllarda bu malzemeler üzerine yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Bir metal karışım eritildiğinde, atomların yüksek serbest enerjilerinden dolayı mobilitesi artar ve değişik stokiyometrilere birleşerek alaşım oluştururlar. Buna bağlı olarak sıcaklık, basınç ve kimyasal bileşiminde etkisiyle herhangi bir alaşım sisteminde birden fazla faz çeşidi de bulunabilir. Böylece alaşımlar, kendilerini oluşturan maddelerin özelliklerini taşıyabildikleri gibi yeni ve çok farklı özellikler de gösterebilmektedirler [1].

Alaşım elementlerinin çeşidine bağlı olarak bir kısım alaşımlar, uygun koşullarda herhangi bir ısı veya mekanik etkiye maruz bırakıldığında önceden tanımlı şekline ve boyutuna geri dönebilme yeteneğine sahiptirler. Bu metalik malzemeler “Şekil Hafızalı Alaşımlar” olarak adlandırılırlar. Endüstride en çok kullanılanlar nikel-titanyum alaşımları ile bakır bazlı alaşımlar olmakla beraber, demir bazlı alaşımlarla yapılan çalışmalar da son yıllarda geniş bir yer tutmaktadır [2].

Şekil hafızalı alaşımların temel karakteristikleri, kritik dönüşüm sıcaklığının üzerinde ve altında iki farklı şekil veya kristal yapısına sahip olmalarıdır. Nispeten düşük sıcaklıklarda deforme edilebilen bu malzemeler, daha yüksek sıcaklıklarda deformasyon öncesi şekillerine dönebilmektedirler [2].

Şekil hafızalı alaşımlar, kararlı iki faza sahiptir. Bu fazlar, austenit adı verilen yüksek sıcaklık fazı ve martensit adı verilen düşük sıcaklık fazıdır. Temelde, metal veya alaşımlarda dönüşüm öncesi faz, austenit fazı olarak bilinir. Ana faz olarak da adlandırılan dönüşüm öncesi bu faz ilk kez Bain [3], tarafından kristalografik olarak açıklanmış ve malzemenin dışarıdan sıcaklık, basınç, zor veya hepsinin birlikte uygulanması ile yeni faza dönüştüğü tespit edilmiştir [4].

Şekil hafızalı alaşımlarda, yüksek sıcaklıktaki austenit fazın uzun süren dönüşümü sonucunda termoelastik martensitenin meydana gelmesi, “martensitik dönüşüm” olarak isimlendirilir. Atomların yer değiştirme miktarı çok büyük olmamasına rağmen, hepsinin birden hacimsel yönde aynı doğrultuda taşınmasından dolayı, dönüşüm sonucunda makroskopik bir şekil değişimi gerçekleşir. Sonuç olarak, şekil hafızalı alaşımlarda, normal metal ve alaşımlardan farklı niteliklere sahip olan şekil hafıza etkisi ve süperelastisite gibi eşsiz ve üstün özellikler açığa çıkar [5].

Son zamanlarda demir esaslı şekil hafızalı alaşımlar üzerinde yapılan çalışmalar bu tip alaşımlarda görülen uzun aralıkta düzenlenen termoelastik martensitik dönüşümün şekil hafıza etkisi için gerekli koşulları sağladığını göstermiştir. Bu alaşımlar arasında FePt, FePd ve FeNiCoTi ısıtma işlemleriyle termoelastik martensitik dönüşüme sahip olduklarından bu malzemelere şekil hafıza özelliği kazandırılmaktadır. Fakat FeNi, FeMnSi ve FeMnSiCrNi gibi alaşımlar düzenli termoelastik olmayan bir martensitik dönüşüme uğrarlar ve iyi bir şekil hafıza etkisine sahip değildirler [6].

Martensitik dönüşüm gösteren alaşımlar, sıcaklık, zorlanma ve termal çevrimlere karşı oldukça hassas olup, elektriksel iletkenlikleri de sıcaklık değişimlerine karşı oldukça duyarlı olmaktadır [4,7].

Şekil hafızalı alaşımların manyetik özellikleri kapsamında bugüne kadar yapılan çalışmaların büyük bir kısmı, manyetik alan etkisiyle oluşturulan faz değişimlerini kapsamaktadır [6].

Fe bazlı sistemler üzerinde yapılan çalışmalarda sisteme manyetik alan uygulanmasının martensitin serbest enerjisinin azalmasına neden olduğunu böylece martensitik başlangıç sıcaklığının daha aşağıya çekilmesinin mümkün olabileceğini göstermiştir. Öte yandan CuAl sistemlerine Mn katkılanarak oluşturulan şekil hafıza etkisine sahip ferromanyetik malzemelerle yapılan çalışmalar katkılama oranına bağlı olarak alaşımların süperparamagnetik özellik gösterdiğini ortaya koymuştur [8-9].

Son yıllarda Ni-Mn bazlı sistemler üzerine yapılan çalışmalar ise katkılamaya bağlı olarak sisteme uygulanan manyetik alanın sistemdeki zorlanmaları etkilediğini göstermiştir. Öyle ki, sistemdeki bu zorlanmalar %10' a varan mertebelerde artabilmiştir. Bunların yanı sıra şekil hafızalı sistemlerde sistemin manyetik momenti, martensitik durum için austenitik durumunkinden daha düşük olmaktadır. Bu da, geçiş sıcaklıklarının manyetik alanla ilişkisini açıklamaktadır [10-12].

Şekil hafızalı alaşımlar günlük hayatta sıklıkla karşılaştığımız fakat şekil hafızası niteliklerinin pek de farkında olmadığımız bir malzeme çeşididir. Mutfağımızdaki kahve makinesinden, gözlük çerçevelerimize hatta uzay araçlarına kadar çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Günümüzde endüstriyel alanda kullanılan malzemelerde elastikiyeti yüksek, hafif ve kullanımda kolaylık sağlayan malzemeler kullanma yönündeki eğilim ve arayışlar, şekil hatırlamalı alaşımlardan üretilmiş malzemelere ilgiyi arttırmış ve bu konuda yapılan çalışmalar kapsamı genişleyerek ivme kazanmıştır. Bu malzemelerin elektriksel ve manyetik özelliklerinin araştırılmasıyla kullanım alanları ve amaçları da önemli ölçüde genişleyecek ve buna bağlı olarak da kullanım amacına uygun kompozisyonda malzeme üretiminde ilerlemeler kaydedilebilecektir.

Bu tez çalışmasında $Cu_{11}Al_{3,38}Ni$ kompozisyonuna sahip şekil hafızalı alaşımın yapısında sıcaklığa bağlı olarak oluşan değişimler incelenip, malzemelerin genel özellikleri ile birlikte elektriksel ve manyetik özellikleri araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Tarihsel Gelişim

Şekil hatırlama olayının temeli olan ve hem katıhal fiziğinde hem de metalurji mühendisliğinde geniş bir yer tutan martensitik faz dönüşümü, ilk kez 1890'da Adolf Martens tarafından gözlenmiştir ve 1900'lerin ilk yılları boyunca üzerinde en çok çalışılan metalurji konusu olmuştur. Metal alaşımlarda martensitik dönüşümler ilk olarak tersinir bir dönüşüm sağlayan Fe-C sistemlerinde gözlenmiştir [13].

Martensitik dönüşümlere bağlı olarak şekil hatırlama olayının gözlenmesi ise 1930'ların başına rastlar. 1932 yılında Chang ve Read [14], metalografik gözlemler ve elektriksel direnç değişimleriyle AuCd tersinir dönüşümlerin olduğunu gördüler [2]. Ancak şekil hatırlama olayı ilk kez 1938 de, bir bakır-çinko (CuZn) alaşımı olan adi pirinçte ortaya konulmuştu. Bu alaşım -150°C 'de şekil değiştirmekteydi ve bu özellik uzun yıllar teknik bir gariplik olarak benimsendi. Aynı yıl, Greninger ve Mooradian pirinç malzeme içerisindeki martensit fazın sıcaklığın değişmesi sırasında yok olduğunu gözlediler [13,15].

Termoelastik martensitik dönüşümlerin içeriği ise en genişçe Kurdjumov ve Khandras [16], tarafından 1949'da açıklandı. Kurdjumov, martensit kristalografisi üzerinde çalışmış ve tersinir martensitik yapıdaki CuZn ve CuAl alaşımları ile yaptıkları deneylerle çelik içinde hızlı soğutmayla oluşan martensiteyi incelemiştir [4,13].

Chang ve Read, 1951 yılında AuCd alaşımından yapılmış bir çubukta şekil hafıza etkisinin varlığını tespit ettiler, 1953'de ise In-Ti alaşımlarında şekil hafıza etkisinin varlığını tespit ettiler. Yine aynı yıl, Chang ve Read tarafından alaşımlı bir çubukta şekil bellek etkisi gözlenmiştir [2,13].

1963'e gelindiğinde ise Amerika'daki Naval Ordnance Laboratuvarı'nda Buehler ve arkadaşları [17], tarafından yaklaşık eşit atomlu NiTi alaşımlarında şekil hatırlama olayı gözlemlendi. Burada Buehler ve arkadaşları düşük sıcaklıktaki numuneyi deforme ettikten sonra sıcaklığı arttırdılar ve numunenin orijinal haline geri döndüğünü gözlediler. Bu malzemenin bu laboratuvarında keşfine ithafen bu alaşımlar Nitinol adıyla patentlenmiştir. Nitinolün keşfiyle bu alandaki çalışmalar hız kazanmıştır. Sıcaklığın etkisi, kompozisyon ve mikro yapıları daha geniş incelenmeye ve anlaşılmaya başlanmıştır [2,13,18,].

1965 yılında ise NiTi sistemine Co veya Fe gibi üçüncü bir alaşım sisteminin eklenmesiyle şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklığında kritik bir düşüşe sebep olduğu keşfedildi [13]. 1968 yılında Johnson ve Alicandri tarafından NiTi malzemelerden ilk implant (yapay diş kökü) malzemesi üretildi [18]. Bu malzemenin ilk kullanımı ise 1970 yılında oldu [18].

1970 yılı başlarında Lawrence Berkeley Laboratuvarı'nda Nitinol'den yapılan, ılık ve soğuk su içerisinde çalışabilen bir ısı motoru üretildi. Motorun mucidi Ridgway Banks, Nitinol alaşımında şekil hafızası etkisi olduğunu ve bilinen diğer malzemelerden farklı olarak aynı eşdeğer kütlede daha fazla enerji depolama kapasitesine sahip olduğunu anladı. Böylece, nükleer santrallerdeki artık ısıdan, okyanuslarda su yüzeyi ve dibi arasındaki ısı farkından ve depolanmış güneş enerjisinden serbest enerji ortaya çıkarabilecek büyük motorlar planlamaya başlanmıştır. Fakat bu tür gelişmeler çok yavaş olmuş ve çok az şekil hafızalı alaşım geliştirilebilmiştir [15].

1980'lerden sonra başlıca ortodontik ve ortopedik uygulamalarla karşımıza çıkan şekil hatırlamalı alaşımların 1990'ların ortasından itibaren stent olarak kullanılmaya başlamasıyla ticari anlamda ilk geniş uygulamaları medikal endüstrisinde başlamıştır. [13,18].

Şekil hafızalı alaşımların sahip oldukları üstün özelliklerinden faydalanarak tıp, elektronik, makina, kimya, otomotiv ve daha pek çok alanda farklı şekillerde kullanılmaya başlanmıştır.

2.2. Faz Dönüşümleri

Bir malzeme en düşük enerjili denge konumunda bulunan atom grubundan oluşur. Malzeme içerisinde özellikleri ve kompozisyonları bakımından kendi içinde homojen olan ve fiziksel olarak diğer kısımlardan ayrılmış her bölge “faz” olarak adlandırılır. Bir katı tek fazlı olabileceği gibi birden fazla faz da içerebilir. Böyle sistemlere çok fazlı sistemler denir [19].

Yapı içinde belirli fazlardan oluşan bir denge yapısının, değişik fazlardan oluşan bir denge yapısına geçişi “faz dönüşümü” olarak adlandırılır. Malzemenin içinde bulunduğu koşullar mevcut enerji dengesini bozacak şekilde değişirse, yapıyı oluşturan atomlar buldukları konumdan daha düşük enerji gerektiren başka bir konuma geçmeye zorlanırlar. Kütle halinde atomsal hareket sonucu, iç yapı değişir ve yeni bir denge yapısı elde edilir. Bir başka deyişle bir faz diğer bir faza dönüşmüş olur. Malzeme içerisindeki sıcaklık değişimleri, basınç mekanik zorlar veya yapı kusurları dönüşümün asıl sebeplerindedir [19].

Bir sistemin kararlılığı enerjisi ile ölçülür. Sistemin içinde bulunduğu koşullar değiştiğinde, atomların enerjisi, dolayısıyla hareket enerjisi de değiştiğinden, denge yapıları da değişir. Sistemler her zaman enerjisinin en az olduğu konumda bulunarak daha kararlı hale gelmek eğilimi gösterirler. Sistem daha kararlı hale geçerken de faz dönüşümü gerçekleşir [19].

Sabit sıcaklık ve basınçta gerçekleşen dönüşümler için sistemin kararlılığı Gibbs serbest enerjisi ile ölçülür ve,

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

şeklinde tanımlanır. Burada H entalpi, T mutlak sıcaklık, S ise sistemin entropisidir. Entalpi, sistemin ısı miktarının bir ölçüsü olup

$$H = E + PV \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada E sistemin iç enerjisi, P basınç, V ise hacmi ifade eder. Sistemin iç enerjisi, sistemdeki atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamından oluşur. Kinetik enerji, katıdaki atomların titreşimlerinden, potansiyel enerji ise atomlar arası bağlar ve etkileşimlerden kaynaklanır. Sistemin iç enerjisindeki değişime bağlı olarak ısı miktarında değişim olduğunda faz dönüşümü gerçekleşir. Bunun yanı sıra, ısı

miktarı sistemin hacmindeki değişime de bağlıdır. Katılarda ise, sabit basınç altında “PV” terimi sistemin iç enerjisi yanında ihmal edilebilir ve $H \approx E$ alınabilir [19].

Sistemin Gibbs serbest enerjisini etkileyen bir diğer faktör de entropidir. Denklem (2.1)' den de görüldüğü gibi düşük entalpi ve yüksek entropi durumunda sistem daha kararlı yapıya sahip olacaktır. Böylece düşük sıcaklık katı fazları, güçlü atomik bağlanmaya ve böylece de en düşük iç enerjiye (entalpiye) sahip olduğundan en kararlı fazları meydana getirir [19].

Faz dönüşümleri atomların dönüşüm anındaki hareketlerine, yani oluşum mekanizmalarına göre difüzyonlu ve difüzyonsuz faz dönüşümleri olmak üzere 2'ye ayrılırlar.

i. Difüzyonlu faz dönüşümleri:

Faz dönüşümü esnasında kristal yapıyı oluşturan atomların birbirlerine göre konumları ya da komşulukları değişiyorsa bu tür dönüşümler difüzyonlu dönüşümler olarak adlandırılırlar. Saf metallerin katılaşması, ve ötektoid dönüşümler bu tür dönüşümlere örnektirler.

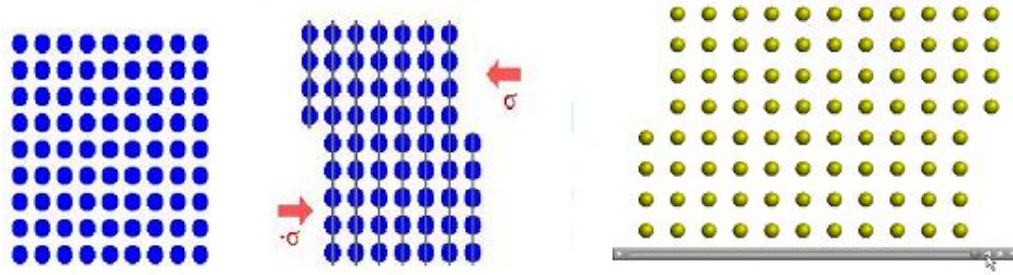
ii. Difüzyonsuz faz dönüşümleri:

Dönüşüm sonunda yapıyı oluşturan atomlar önceki komşuluklarını koruyor ve atomların birbirlerine göre konumları değişmiyorsa bu tür dönüşümler difüzyonsuz dönüşümler olarak adlandırılırlar. Şekil hatırlamalı alaşımların temelini oluşturan austenit-martensitik faz dönüşümleri bu tip dönüşümlerdir.

2.3. Martensitik Faz Dönüşümleri

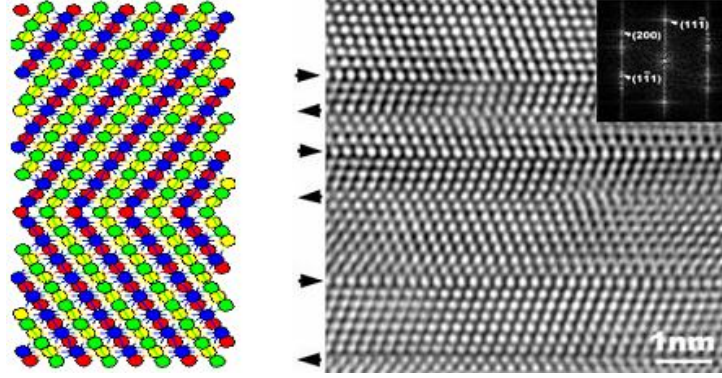
Kaufman ve Cohen [20] Martensitik dönüşümleri, dönüşüm zorlanmasına uğramış bir bölgeden atomların topluca hareket etmeleri sonucu oluşan yer değiştirmeler olarak tanımlamıştır. Oluşumun difüzyonsuz olması nedeniyle ürün ve ana faz aynı kompozisyona sahiptirler [21] .

Martensitik dönüşümlerde görülen plastik deformasyonlar kayma ve ikizlenme türü plastik deformasyonlardır. Kayma türü deformasyonlar, kristali oluşturan düzeni bozmadan, kristalin iki bölümünün kayma düzlemi olarak bilinen bir düzlem üzerinde atomik uzaklıklar düzeyinde birbirlerine göre kaymaları şeklinde ortaya çıkarlar. Kayma türü yapı bozuklukları kristalin en çok atom içeren düzlemlerinde oluşur. Böylece komşu atomlar zorlanarak hep ileri itilir. Bu olay malzeme kırılıncaya kadar sürer. Atomlar kayma düzlemlerinde hareket eder [22].



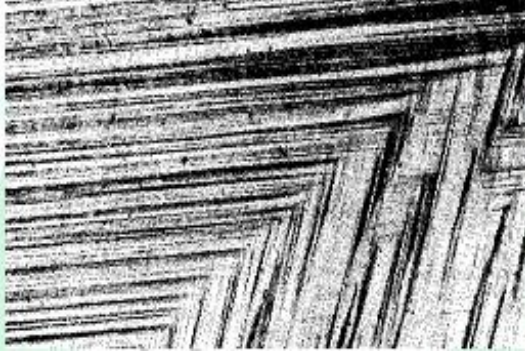
Şekil 2.1. Kayma türü yapı bozukluğu [23].

İkizlenme türü yapı bozukluklarında ise, yine kristalin bir bölümü diğer bir bölümüne göre yer değiştirmiştir fakat, bu defa kristalin bir bölümünün hacmi diğerine göre belli bir açı altında dönmüştür. Böylece, her iki hacim de aynı atomik düzeni korumalarına rağmen birbirlerine göre bu açı kadar dönmüş olurlar. Her iki hacim de kendi atomik düzenlerini korurlar fakat, görünümde farklı iki düzlemin aralarında açı bulunacak şekilde yapıştırılması gibidirler. Bu düzleme ise ikiz düzlemi denilir [22].



Şekil 2.2. İkizlenme türü yapı bozukluğu [23].

Kayma oluşumu sırasında ortaya çıkan atomik yer değiştirme uzunlukları atomlar arası uzaklığın tam katlarıdır. Bu olayın mikroskoptaki görüntüsü ince çizgiler halinde görülmesidir. Bu çizgiler parlatma işlemi yapılıncaya kadar gider, kaybolur. Eğer deformasyon ikiz mekanizması yolu ile olursa, referans bir eksene göre atomlar, atomlar arası mesafenin kesri kadar bir yer değiştirme yaparlar. Mikroskop altındaki görüntüleri geniş bandlar şeklinde olur. Bu geniş bandlar parlatma işlemi ile giderilemezler [23].



(a)

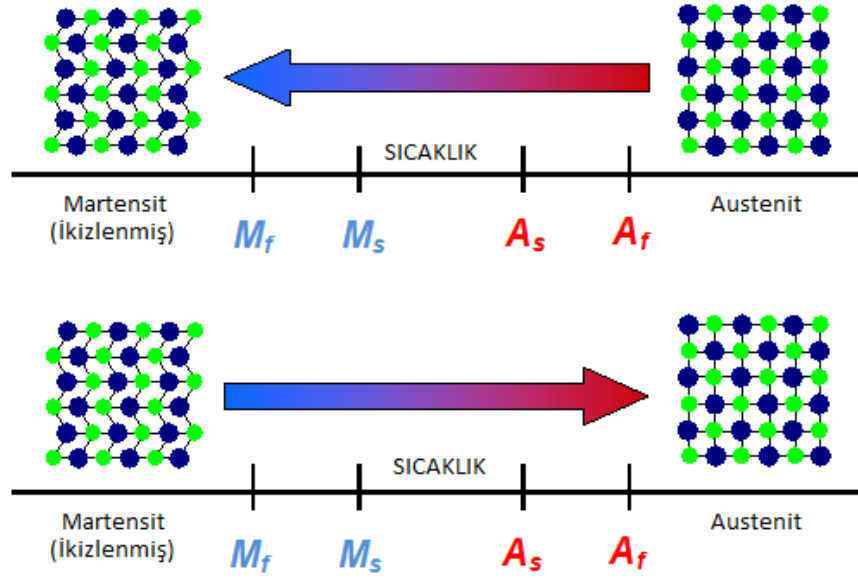


(b)

Şekil 2.3. Kayma ve ikizlenme türü deformasyonların optik mikroskop görüntüleri [24]. (a) Cu 'da kayma sonucu oluşan çizgiler ve (b) Zn 'de ikiz band görüntüsü.

2.3.1. Martensitik dönüşümlerin kinetiği

Martensitik faz dönüşümü numune sıcaklığının hızla düşürülmesi veya austenit yapıya dıştan uygulanan bir mekanik zor ya da her ikisinin aynı anda uygulanmasıyla oluşur. Bir T_0 denge sıcaklığında austenit ve martensit fazın serbest enerjileri eşittir. T_0 sıcaklığında termodinamik dengede olan austenit yapı aniden soğutulursa kritik bir M_s sıcaklığından sonra austenit kristal yapı içerisinde martensit yapı oluşmaya başlar. Bu kritik sıcaklığa “martensit başlama sıcaklığı” denir ve değişik alaşımlar için farklı değerlere sahiptir [25].



Şekil 2.4. Sıcaklık etkisiyle gerçekleşen austenit-martensit faz dönüşümünün şematik gösterimi [13].

Şekil bellekli alaşımların dönüşüm sıcaklıkları,

M_s : Martensit başlangıç sıcaklığı

M_f : Martensit bitiş sıcaklığı

A_s : Ters dönüşüm başlangıç sıcaklığı

A_f : Ters dönüşüm bitiş sıcaklığı olarak karakterize edilir [26].

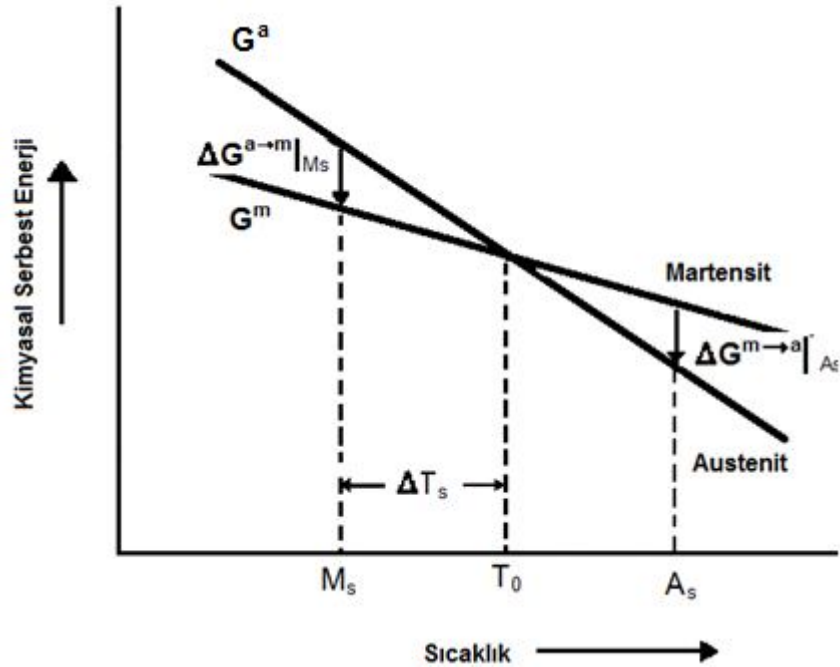
Dönüşüm, alaşım içerisinde kimyasal serbest enerjinin en düşük olduğu noktalarda başlar ve M_f değerinde tamamlanır.

Bir martensitik reaksiyonda çok sayıdaki atomun birlikte hareketi kristal içerisinde ses dalgalarına yakın bir hızla meydana gelir. Dönüşüm öncesi ana fazın düzenli bir

yapı sergilemesi durumunda oluşacak ürün faz da düzenli bir yapıya sahip olacaktır. Bu durumda ana faz olan austenit yapı mekanik kararsızlıktan etkilenir ve reaksiyon belli bir sıcaklıkta kendiliğinden başlar. Benzer şekilde, bir iç enerji farkının yerine uygulanacak dış zorlanmanın oluşturacağı sürücü kuvvet, martensitik reaksiyonun özel bir türü olan mekanik ikizlenme meydana getirebilir [25].

Denge sıcaklığı olan T_0 ile M_s sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkı, fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjisi sağlar. Austenit→martensit dönüşümünün başlaması için, martensit fazın kimyasal serbest enerjisi austenite fazın kimyasal serbest enerjisinden düşük olmalıdır. Bununla beraber, dönüşümün gerçekleşmesi için kimyasal olmayan serbest enerjiye de (örneğin; dönüşüm zorlanma enerjisi ve ara yüzey enerjisi) ihtiyaç vardır. Eğer iki faz arasındaki kimyasal serbest enerji farkı, kimyasal olmayan serbest enerjiden küçükse dönüşüm gerçekleşmez, Şekil 2.5. Başka bir deyişle sürücü kuvvet gereklidir [7].

Şekil 2.5 den de görüldüğü üzere denge sıcaklığı olan T_0 ' in altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda austenit faz ile martensit faz arasındaki enerji farkı sıfırdan farklıdır. T_0 ' in altındaki sıcaklıklarda martensit fazın enerjisi daha küçüktür dolayısıyla da martensit faz daha karardır. T_0 ' in üstündeki sıcaklıklarda ise austenit fazın enerjisi daha düşüktür ve bu durumda ise austenit faz daha karardır.



Şekil 2.5. Serbest enerji eğrilerinin ana faz ve martensit faz için şematik olarak gösterimi ve M_s ve A_s sıcaklıkları ile ilişkisi [27].

Martensit yapıdaki bir malzeme tekrar ısıtılırsa ana faz yapısı olan austenit yapıya dönüşür. Bu nedenle martensitik dönüşümler tersinirdir. Aynı şekilde austenit faza dönüşüm de belli bir sıcaklıkta başlayıp belli bir aralıkta devam ettikten sonra tamamlanır. Bu sıcaklıklar austenit başlama (A_s) ve austenit bitiş (A_f) sıcaklıkları olarak adlandırılırlar [7,25].

Austenit–martensit faz dönüşümlerinde kristal yapıda meydana gelen değişim hacimsel bir değişikliğe neden olur. Bu durumda termodinamiğin birinci yasasına göre, kapalı bir sistemin hacminin V_1 değerinden V_2 'ye değiştirilmesi (sabit bir P basıncına karşın) sistemin enerjisinde de E_1 den E_2 'ye bir değişime yol açar. Bu durumda ΔE enerji değişimi;

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta Q - P(V_2 - V_1) \quad (2.3)$$

olur. Bu değişim esnasında sistemin ısı enerjisi değişimi ΔQ ,

$$\Delta Q = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \quad (2.4)$$

ile verilir. Eşitlik (2.2), eşitlik (2.4) 'e uygulanınca

$$\Delta Q = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.5)$$

bulunur. Böylece, sabit basınç altında hacim değişimine uğrayan kapalı bir sistemin ısı enerjisindeki değişim ΔQ 'nun sistemin iki termodinamik durumu arasındaki entalpi farkına eşit olduğu sonucuna ulaşılır [28].

Bu durumda sistemin Gibbs serbest enerjisindeki değişim

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.6)$$

olur. Sabit basınç altında bir T_0 denge sıcaklığına ulaşmış sistemdeki fazların Gibbs enerjileri eşit olduğundan $\Delta G = 0$ olur.

Bu durumda iki faz durumu arasındaki Gibbs entalpi değişimi eşitlik (2.2)' den

$$\Delta G = \Delta H - T_0\Delta S = 0 \quad (2.7)$$

$$\Delta H = T_0\Delta S \quad (2.8)$$

olarak hesaplanır.

Böylece, sabit basınçta entropi değişimi,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_0} \quad (2.9)$$

şeklinde verilir [19].

Prado ve arkadaşları [29], entropi değişimini,

$$\Delta S_{M \rightarrow A} = \frac{\Delta H_{M \rightarrow A}}{T_0} \quad (2.10)$$

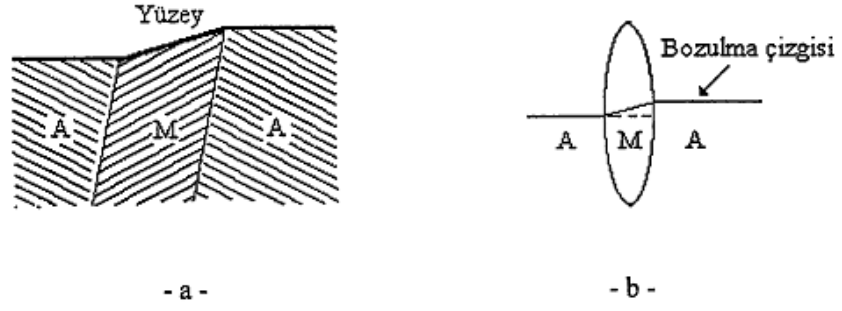
formülüyle hesaplamışlardır. Burada $M \rightarrow A$ martensitten austenite faza geçişi temsil eder.

2.3.2 Martensitik dönüşümlerin Genel karakteristiği

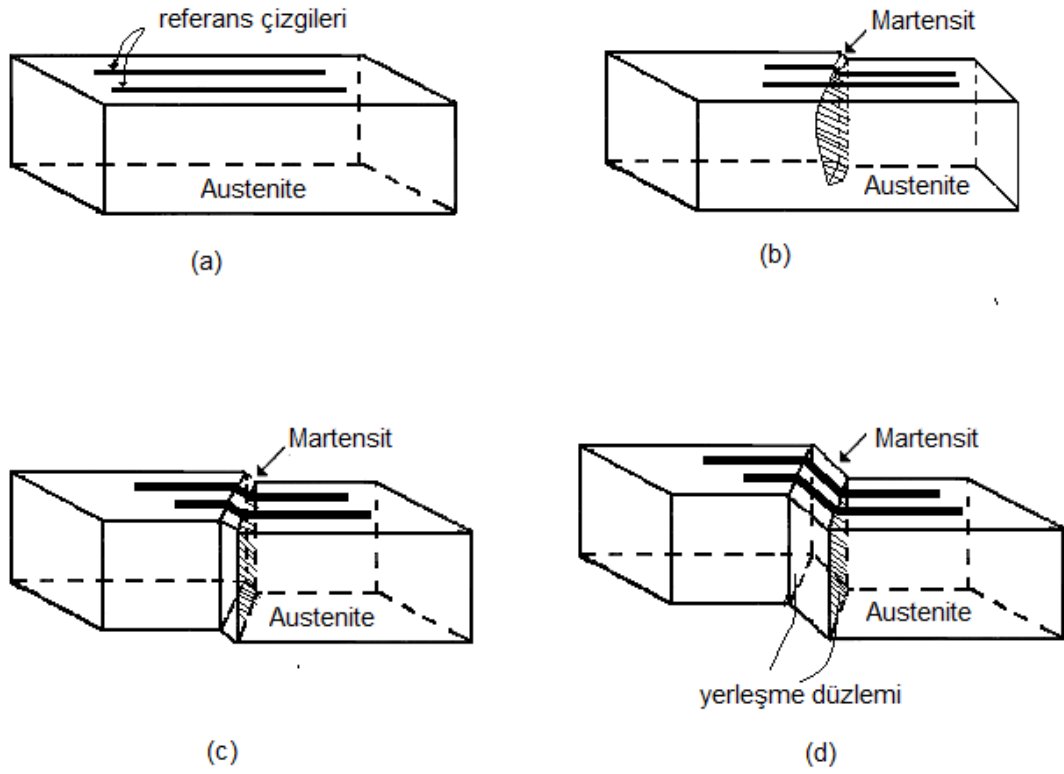
“Martensitik dönüşüm” basitçe ve tam olarak, kesme deformasyonunu ve atomların birlikte hareketini içine alan bir örgü dönüşümü olarak tanımlanabilir [7].

Martensitik dönüşümlerin genel karakteristikleri şu şekilde özetlenebilir:

- 1) Martensitik faz, bir yer değiştirme veya ara yer katı çözeltilidir.
- 2) Dönüşüm difüzyonsuzdur. Martensit fazdaki dağılmış katı atomların konsantrasyonu ana fazdakine eşittir. Ötektoid dönüşümde olduğu gibi uzun mesafeli difüzyon yoktur.
- 3) Dönüşüm, sınırlı bir şekil değişikliğiyle (ya da yüzey pürüzleri) meydana gelir. Eğer oda sıcaklığının altında dönüşüme başlayan bir numunenin yüzeyi ana faz durumunda, düzeltilip parlatıldıktan sonra sıcaklığı düşürülürse, yüzey üzerinde meydana gelen martensitik fazlı bazı bölgeler, kabartılar şeklinde gözlenir, Şekil 2.7.a. Bundan başka, ana faz durumundaki yüzey üzerine bir çizgi çekildiğinde Şekil 2.7.b’ de görüldüğü gibi austenit yapı ile martensit yapı arasındaki sınırdaki bozulma çizgisi ortaya çıkar. Yüzey kabartısı ve çizilmiş hattaki kıvrımlar anafazın kristal yönlenmesine bağlı bir değere sahiptir. Bu belirli değer, dönüşümün yanında şekil değişiminin olmasından dolayıdır. Martensitik dönüşümlere eşlik eden şekil değişiklikleri şekil hatırlama olayında önemli bir rol oynar.
- 4) Martensitik bir kristalin belirli bir “yerleşme düzlemi” vardır. Bu düzlem ana faz ile ürün fazı birbirinden ayıran ve martensitik dönüşümde bozulmamış olarak kalan düzlemdir. Şekil 2.7.c. ve 2.7.d. de görüldüğü gibi yerleşme düzlemi değişmez bir düzlemdir ve bu düzlem üzerindeki doğrular bozulmamıştır.
- 5) Austenit Martensit fazların örgüleri arasında sınırlı bir dönme bağıntısı vardır.
- 6) Dönüşümde kristal örgü kusurları da oluşur [7].



Şekil 2.6. Martensitik dönüşüme etki eden bozulma çizgisinin kırılması ve yüzey kabartmasının şekli, a) yüzey kabartması, b) bozulma çizgisinin kırılması [7].



Şekil 2.7. Martensitik dönüşümde referans çizgileri ve kristalin şekil değişimi [30].

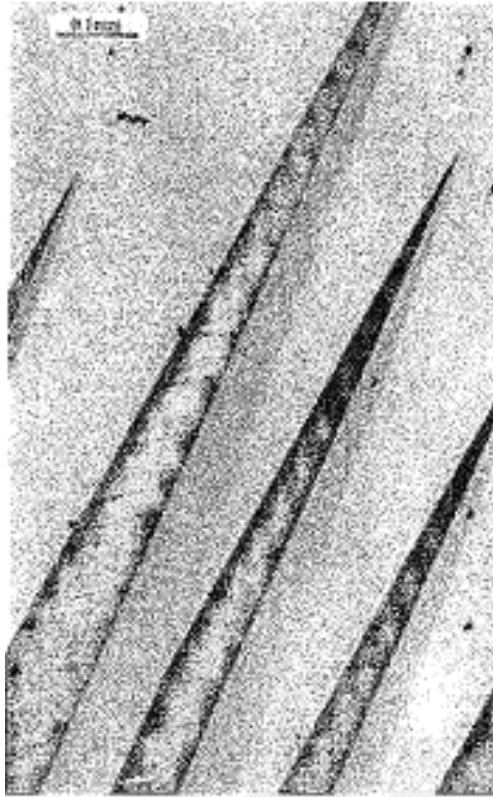
Austenit fazdan martensit faza dönüşüm olayı kristalografik olarak ele alındığında bu olay, özelliği materyalin kompozisyonuna ve kristalografik özelliklerine göre değişen belirli fiziksel etkenler altında oluşur. Bu dönüşümlerin genelde 3 tür fiziksel etkiyle oluştukları gözlenmiştir [25].

i. Soğutmayla oluşturulan martensitik dönüşümlerin oluşumu ilk kez Bain modeli ile açıklanmış olup, bu tür oluşumlarda yalnızca sıcaklığın etkisi vardır.

ii. Martensitik fazın oluşmaya başladığı sıcaklık olan M_s sıcaklığının hemen altında uygulanan ve elastik sınırı aşmayan zorla etkilendirilerek, soğutma ile meydana getirilen martensitik dönüşümler.

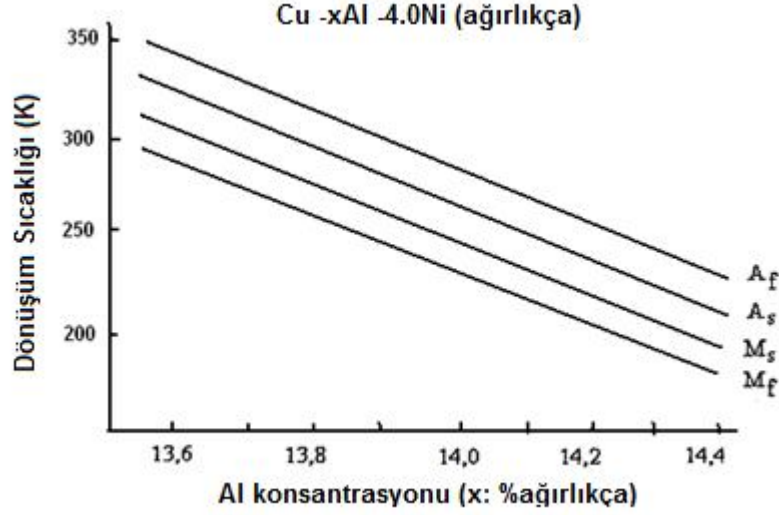
iii. M_s sıcaklığının üzerinde zorlanma ile meydana getirilen martensitik dönüşümler.

Martensit faz alaşımının cinsine bağlı olarak plaka, iğne veya kama gibi şekillerde ortaya çıkabilir. Martensitik plakaları ikizlenme kristal kusurlarını içerir, ve bu plakalar kristalin yüzeyinde oluşurlarsa kabartılara yol açarlar.



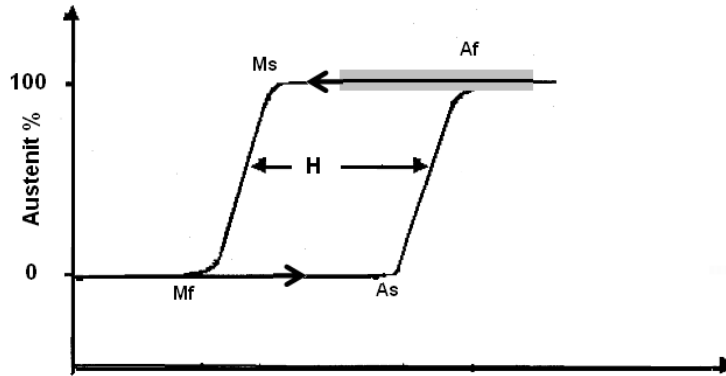
Şekil 2.8 Cu-14.2%Al-4.2%Ni alaşımındaki iğnems martensitin optik mikrofisi [27].

CuAlNi alaşımlarıyla yapılan çalışmalar alaşımın içeriğindeki Al konsantrasyonuna karşı çok hassas olduğunu göstermiştir. Ağırlıkça sabit %4 Ni oranına sahip alaşımdaki Al oranının değişmesi sistemin dönüşüm sıcaklığında değişime neden olmuştur. Şekil 2.9' da [27] da görüldüğü gibi sistemdeki Al oranının artması sistemin dönüşüm sıcaklıklarının da düşmesine neden olmuştur [27] .



Şekil 2.9. CuAlNi alaşımında Al konsantrasyonuyla dönüşüm sıcaklığı arasındaki ilişki [27]

Tersinirlik gösteren martensitik dönüşümlerde, malzemenin ısıtılması esnasında malzemenin %50' sinin austenit faza ve soğutma esnasında da % 50' sinin martensit faza dönüşmesi arasındaki sıcaklık farkı histeresis (H_s) olarak tanımlanır [17]. Bu fark 20 -30 °C olabildiği gibi bazı alaşımlarda daha da artabilir. Bunun uygulamadaki anlamı ise, bir alaşımın, vücut sıcaklığı ile tamamen martensit faza dönüştürmek için $A_f < 37^\circ\text{C}$ 'nin üstüne ısıtmanın ve yaklaşık olarak $+5^\circ\text{C}$ ' ye soğutmanın gerektiğidir [18].



Şekil 2.10, Martensitik dönüşüm – Sıcaklık histerisisi [18].

2.3.3. Martensitik dönüşümlerin termodinamik özellikleri

Martensitik dönüşümler, termoelastik dönüşümler ve termoelastik olmayan dönüşümler olmak üzere ikiye ayrılırlar: Termoelastik martensitik dönüşümler dar histeresis sıcaklıkları, hareketli ikiz arayüzleri ve kristalografik olarak tersinir dönüşümlerle karakterize edilirler. Termoelastik olmayan martensitik dönüşümler ise geniş histeresis aralıkları, serbestçe hareket edemeyen arayüzleri ve tersinir olmayan dönüşümlerle karakterize edilirler. Bu özelliklerinden dolayı şekil hafızalı alaşımlar termoelastik martensitik dönüşüm gösterirler [5].

FeNi gibi alaşımlarda görülen termoelastik olmayan dönüşümlerde tek martensit kristalleri aniden büyüyerek son büyüklüklerine ulaşırlar bununla beraber soğutma devam etse bile plakalarda büyüme olmaz. Martensit kristalleri ters dönüşüme uğradıkları zaman küçülmezler ve austenit faza geri dönerler. İlerleyen dönüşümde $\Delta G^{a \rightarrow m}$ ve ters dönüşümde $\Delta G^{m \rightarrow a}$ sürücü kuvvetleri yaklaşık olarak birbirine eşitlerdir. T_0 denge sıcaklığı ise bu iki kuvvetin sıfır olduğu sıcaklık olarak tanımlanmışlardır. Aşırı soğutmanın değerinin ($T_0 - M_s$), aşırı ısıtma değerine ($A_s - M_s$) eşit olduğu kabul edilirse T_0 denge sıcaklığı

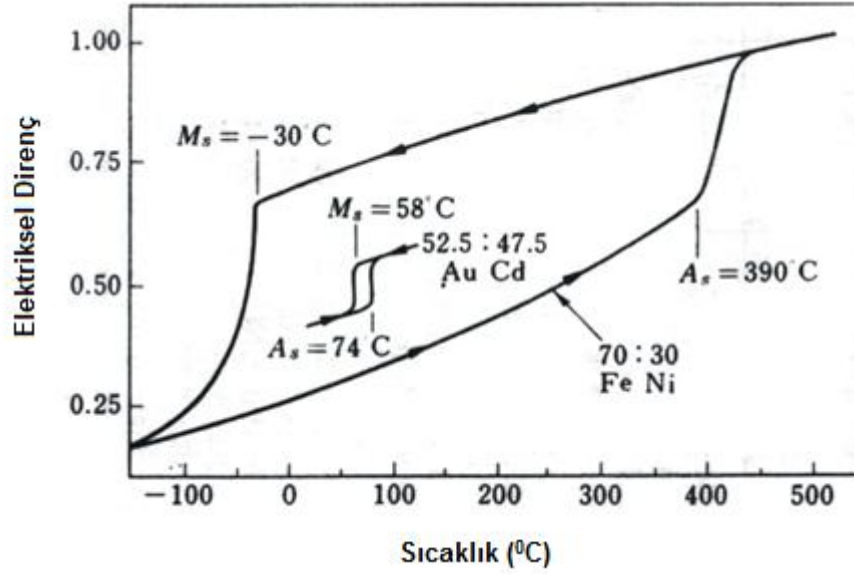
$$T_0 = \frac{1}{2}(M_s + A_s) \quad (2.11)$$

olarak hesaplanabilir [7].

Termoelastik dönüşüm, M_s sıcaklığında, alaşım içerisinde kimyasal serbest enerjinin en düşük olduğu noktalarda plakalar oluşturmak suretiyle başlar. Sıcaklık düşüşüyle mevcut plakalar büyüdüğü gibi bunlara yenileri eklenerek bu işlem kristal tamamen ürün faza dönüşüne kadar devam eder. Dönüşümün tamamlandığı bu sıcaklık, M_f martensit bitiş sıcaklığı olarak adlandırılır. Bundan sonra numune $T > A_f > A_s$ sıcaklığına kadar ısıtılırsa ters dönüşüm meydana gelir. Sonuçta en son oluşan martensit plakalarından başlamak kaydıyla ters dönüşümün etkisi ile austenit yapı elde edilir [28].

Termoelastik olan ve olmayan dönüşümler için ağırlıkça Fe-30%Ni ve atomik Au-47.5%Cd alaşımlarının dönüşüm histerisizleri Şekil 2.11 'deki gibidir. Au-47.5%Cd alaşımındaki dönüşüm histerisizi 15 K kadar küçük bir değerken Fe-30%Ni alaşımında ise 400 K gibi büyük bir değerdir. Bu da sürücü kuvvet ve dönüşüm için gerekli olan kimyasal serbest enerjinin FeNi' de büyük AuCd' da küçük olduğunu gösterir. Buna göre, büyük histerisiz gösteren FeNi alaşımı termoelastik olmayan bir dönüşüm

gösterirken küçük histerizis gösteren AuCd alaşımı termoelastik bir dönüşüm gösterir [27].



Şekil 2.11. Termoelastik olmayan FeNi ve termoelastik AuCd martensitik dönüşümlerinin sıcaklığa bağlı olarak elektriksel direnç histerizislerinin karşılaştırılması [27].

Termoelastik martensitik dönüşüm hakkındaki orijinal bilgiler, Kudjumov ve Khandros [16] tarafından CuAlNi alaşımında martensit düzleminin ısıtma ve soğutma esnasındaki büyüme ve daralmasını incelemek suretiyle verilmiştir. Böylece, kimyasal enerji ve elastik enerji arasındaki dönüşüme direnç gösteren bir eşitlik düşünmüşlerdir. Olson ve Cohen [31] ise, termoelastik eşitliği daha kanitatif düşünmüşler ve aşağıdaki eşitliği türetmişlerdir [27],

$$\Delta g_c + 2\Delta g_e = 0 \quad (2.12)$$

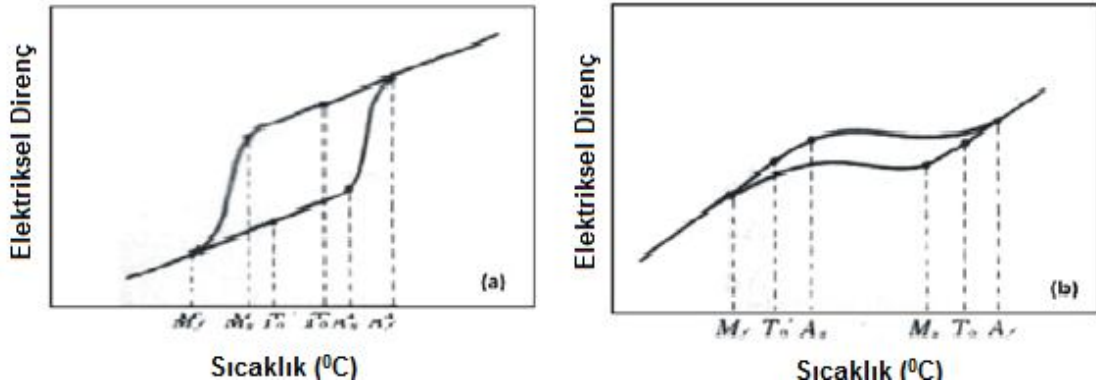
burada $\Delta g_c = g^m - g^a$ austenit faz ve martensit fazda hacim başına kimyasal serbest enerji değişimi ve Δg_e de martensit düzlemi çevresinde elastik gerinme enerjisidir. Bu eşitlik, kimyasal serbest enerji değişiminin yarısının numunede elastik enerji olarak depolandığı anlamına gelir. Bu analiz, A_s sıcaklığının T_0 'ın altında olabileceğini gösterir. Böylece Tong ve Wayman [32] tarafından önerilen,

$$T_0 = \frac{1}{2}(M_s + A_f) \quad (2.13)$$

değeri termoelastik dönüşüm için daha yaklaşık bir değerdir [27].

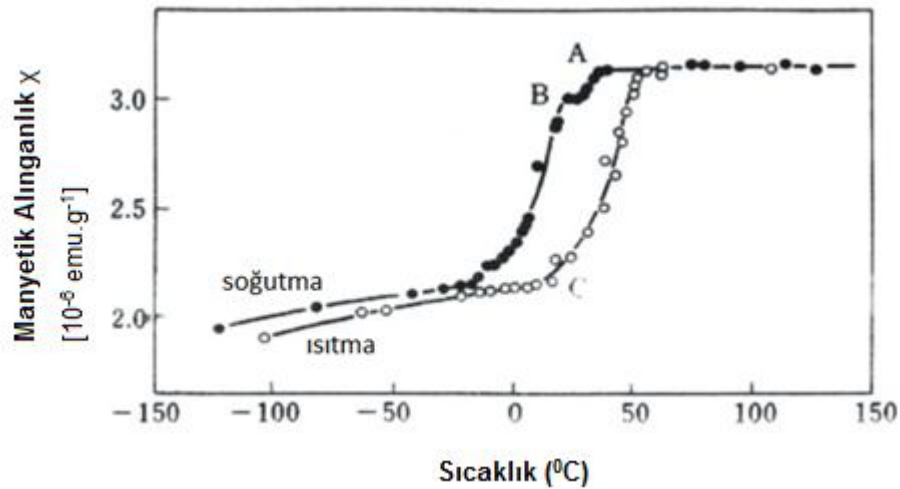
Termoelastik martensit gösteren alaşımların büyük çoğunluğu anafaz yapısı olarak yüzey merkezli kübik (fcc) yapıya sahiptirler ve dönüşüm sonucunda hacim merkezli kübik (bcc) yapıya dönüşürler. Kimi yapılarda ise dönüşüm sonucu hacim merkezli tetragonal (bct) veya sıkı paketlenmiş hekzagonal (hcp) yapı görülebilir [7].

Martensitik dönüşüm gösteren alaşımların elektriksel iletkenlikleri, sıcaklık değişimlerine karşı oldukça hassas olup, sıcaklık artışı ile elektriksel dirençlerinde de artış olduğu belirlenmiştir [7].



Şekil 2.12. Termoelastik martensitik dönüşümler için iki tip elektriksel direnç sıcaklık eğrileri [7].

Bununla beraber termoelastik dönüşümler için dikkat çekici bir başka nokta ise sıcaklık- elektriksel direnç histerisizlerinde de görülen austenit dönüşümün başlangıç sıcaklığının martensit dönüşümün başlama sıcaklığından küçük olmasıdır (Şekil 2.12). Bu durumda, termoelastik martensitik dönüşümler 2.11 eşitliği kullanılarak analiz edilemeyebilirler [7].

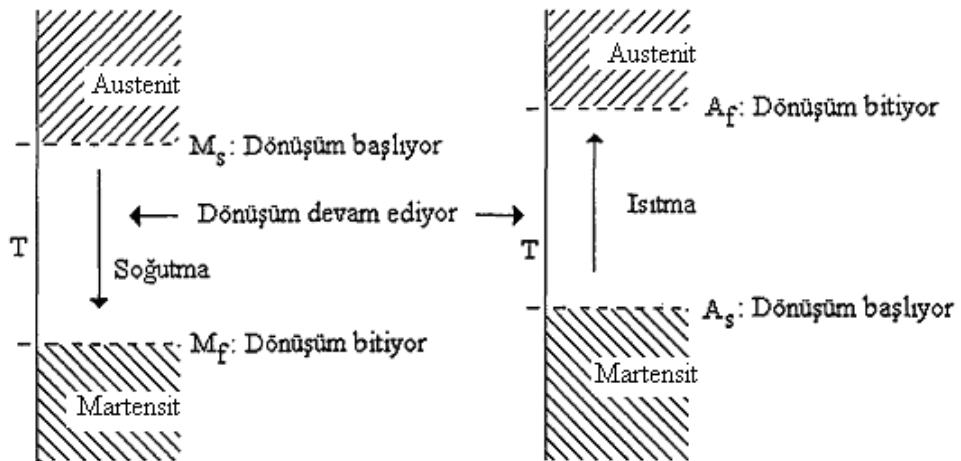


Şekil 2.13. Ti₅₀Ni₄₉Fe₁ alaşımı için sıcaklığın manyetik alınganlıkla değişimi [6].

Alaşımların, dönüşüm sıcaklıklarının tespitinde manyetik alınganlık (χ) ölçümleri de önemli bir yer tutar. Şekil 2.13 [7], $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$ alaşımı için sıcaklığın manyetik alınganlıkla değişimini gösteriyor. Yüksek sıcaklık fazında manyetik alınganlıkta değişim gözlenmemiştir. Bununla beraber, elektriksel direncin azalmasıyla (şekildeki B noktası, M_s), manyetik alınganlığın hızlı bir şekilde önceki değerinin 2/3'sine düştüğü görülür. Düşük sıcaklık martensit fazında ise, sıcaklık azalırken manyetik alınganlık χ' in de yavaşça azaldığı görülür. Isıtma süresince, manyetik alınganlık C noktasında hızlı bir artış gösterir, ve bu nokta ters dönüşüm sıcaklığı A_s 'yi kusursuz bir şekilde ölçmede kullanılır. Alaşımların manyetik alınganlıklarının ölçülmesi çeşitli dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için çok uygun bir yöntemdir. Bununla beraber, yüksek maliyet gerektiren ölçüm cihazları ve ölçüm tekniklerinin karmaşıklığı buna engel olmaktadır [7].

2.3.4. Atermal ve izotermal martensitik dönüşümler

Martensit miktarının zamana ve sıcaklığa bağlılığı dönüşüm sistemlerinin termal ve izotermal dönüşümler olarak sınıflandırmamızı sağlar. Nishiyama [33] 'ya göre, martensitik dönüşümlerin izotermal ve atermal olması alaşımın kimyasal bileşiminden bağımsızdır. Bu yüzden izotermal ve atermal dönüşümlerin her ikisi de aynı alaşım içinde gözlenebilir. Fakat, dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm sonrası ürün yapıları farklılık gösterir [28].



Şekil 2.14. Austenit yapıyla martensit yapı arasındaki izotermal dönüşümü karakterize eden sıcaklıklar [28].

Atermal dönüşümlerde austenit fazdaki numunenin sıcaklığı düşürülürse belirli bir M_s sıcaklığına gelindiğinde austenit yapı martensit yapıya dönüşür ve dönüşüm tamamlanır. Bazı durumlarda martensit, M_s sıcaklığının altında veya üstünde atermal olarak oluşabilir. Dönüşüm çok hızlı olup patlama (burst) reaksiyonları şeklinde olduğundan bu dönüşümde şekil hatırlama olayı gözlenmez [5]. Sıcaklık değişimi ile oluşan martensitik fazın oluşmaya başladığı sıcaklıktan daha aşağı sıcaklıklarda yeni patlamalar olabilir. Ancak bir kez oluşan martensit düşük sıcaklıklarda büyüme göstermez [34].

İzotermal dönüşümde austenit haldeki numunenin sıcaklığı düşürülerek belli bir M_f sıcaklığında tamamlanır. Bunun tersi de mümkündür. Martensit fazdaki alaşım ısıtılınca A_s sıcaklığında, austenit yapı oluşmaya başlar ve A_f sıcaklığında yapı tamamen austenit faza dönüşür. İzotermal dönüşüm belli bir sıcaklıkta ani olarak başlayıp bitmediğinden ve belli bir sıcaklık aralığında devam ettiğinden bu dönüşümün olduğu alaşımlarda şekil hatırlama olayı gözlenir [28].

İzotermal martensitik dönüşümlerde; M_s sıcaklığında daha aşağı sıcaklıklarda yeni martensit kristalleri oluşacağı gibi daha önce oluşanlar da hacimce büyüme gösterebilir [35].

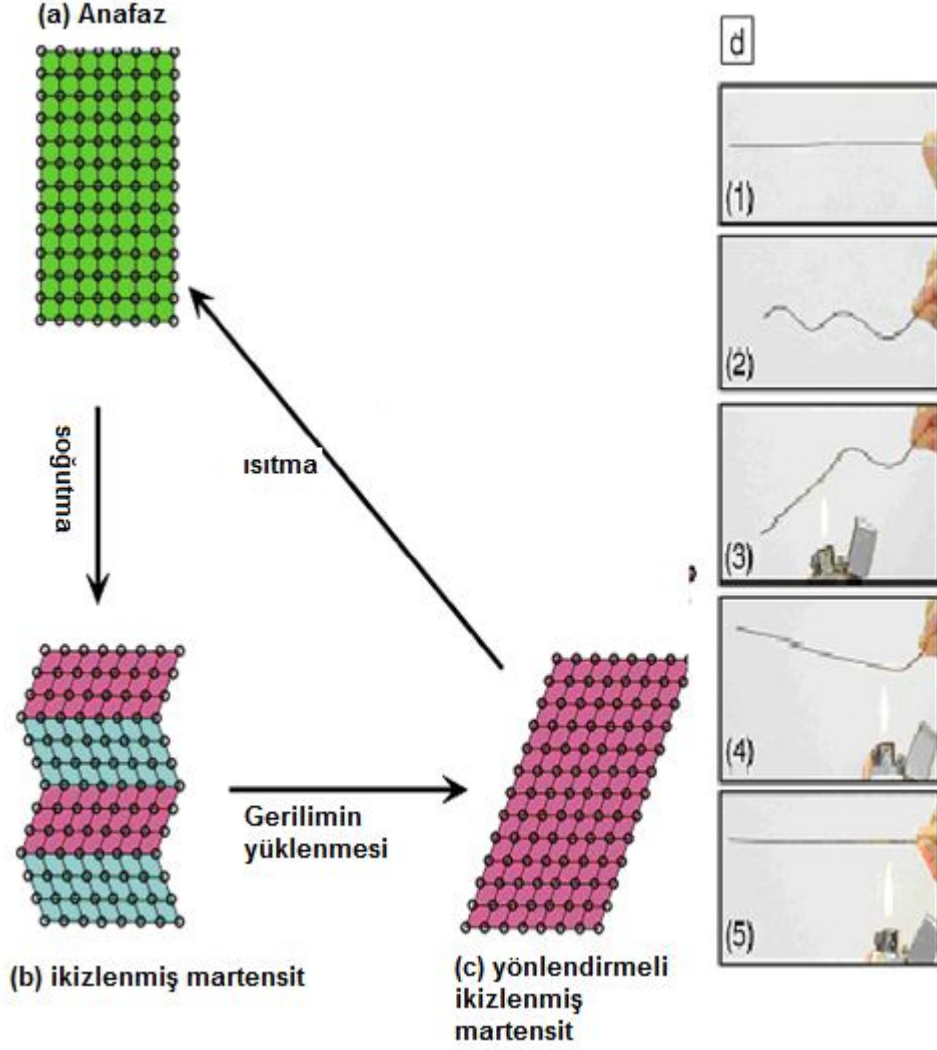
2.4. Şekil Hatırlama Olayı

Metal ve alaşımlarda şekil hatırlama olayı oluşum mekanizmalarına göre tek yönlü ve çift yönlü şekil hatırlama olayı olarak ikiye ayrılır. Günümüzde yapılan çalışmaların çoğu çift yönlü şekil hafıza etkisine sahip alaşımların eldesi üzerine yoğunlaşmıştır. Tam ve net bir şekil değişimi elde etmek amacıyla uygun iç gerilimlerin oluşturulması ise başlıca amaçtır.

Şekil bellek etkisinin temel oluşumu tipik ve pratikte kullanımı çok olan NiTi tel için, Şekil 2.15 de açıkça görülmektedir. 1 numaralı resimde tel martensitik yapıda olup şekli ana fazdaki gibidir. Bu yapıdaki tel (2) no lu resimdeki gibi oda sıcaklığında deforme edilirse (b) deki gibi ikizlenmiş martensit yapı oluşur. Eğer malzeme, (3-5) numaralı resimdeki gibi bir A_f sıcaklığının üzerinde bir değere ısıtılırsa, tersinir dönüşümden dolayı malzeme tekrar eski haline geri (Şekil 2.15 (a)'ya) dönecektir. Şekil 2.15 (a) daki ana faz M_f sıcaklığının altına soğutulduğunda martensit varyantları Şekil 2.15 (b) [5] de gösterildiği gibi kendiliğinden ve yan yana oluşurlar. Eğer, malzemeye bir gerilme uygulanırsa, deformasyon Şekil 2.15(b) ve 2.16(c) deki gibi ikiz sınırlarında hareket ederek ilerler [5].

Bununla beraber, malzeme tekrar A_f sıcaklığının üstünde bir değere ısıtılırsa martensit oluşumları ana fazdaki orijinal yönelmelerine uygun bir biçimde tekrar yönelirler. Çünkü, termoelastik martensitik dönüşümler kristalografik olarak tersinirdirler [5].

Eğer, malzeme A_f sıcaklığının üzerinde zorlanırsa Şekil 2.15 de Cu-Al-Ni tek kristali için elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde ederiz, bu durumda giderilebilecek gerilme miktarı ise %10'u geçer. Bu durum "süperelastiklik" olarak tanımlanır ve Şekil 2.15. (a) ve 2.15(c) deki şekillerle açıklanabilir [5].



Şekil 2.15. Şekil hatırlama olayı ve mekanizması [5].

Şekil hatırlama olayı gösteren alaşımlarda şu kristalografik özellikler görülür;

- Kristal yapı düzenli ve süper örgülüdür
- Eğer düzenlilik dikkate alınmazsa anafaz bcc, martensitik faz hcp yapıya sahiptir.
- Martensitik fazdaki örgü zorlanmaları ikizlenmedir, dislokasyon değildir.
- Martensitik dönüşüm azalan sıcaklıkla belli bir değere kadar termoelastik olarak ilerler [36].

2.4.1. Tek yönlü şekil hatırlama olayı

Friend, [37] M_f sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta deforme edilen şekil hafızalı alaşımın, uygulanan zorun kaldırılması durumunda kendi orijinal durumuna dönmeyişini “tek yönlü şekil hafıza olayı” olarak tanımlar. Deforme edilmiş numune ısıtılırsa numunedeki artık zor, sıcaklık kritik bir değerin üzerine çıkarken kademeli olarak geri döner. Sıcaklığın tekrar düşürülmesi üzerine, numuneye deforme edilmiş şeklini geri kazandırmaz. Martensit dönüşümü ve ısıtma sonucunda deformasyon öncesi orijinal faz yöneliminin tekrar elde edilebilmesi, tek yönlü şekil hatırlama olayının mekanizmasıdır [28] .

Tek yönlü şekil hatırlama olayına tersinmez şekil hatırlama olayı da denir. Şekil 2.16 (a)' da görüldüğü gibi austenit fazda bulunan çubuk şeklindeki bir alaşım soğutulurken martensit faza getirildiğinde şekli değişime uğramaz. Ancak, bu martensitik çubuğun şekli değiştirilerek deformasyona uğratılır ve daha sonra tekrar ısıtılırsa çubuk başlangıçtaki kendi orijinal şeklini alarak austenit faza döner, Şekil 2.16 (a).

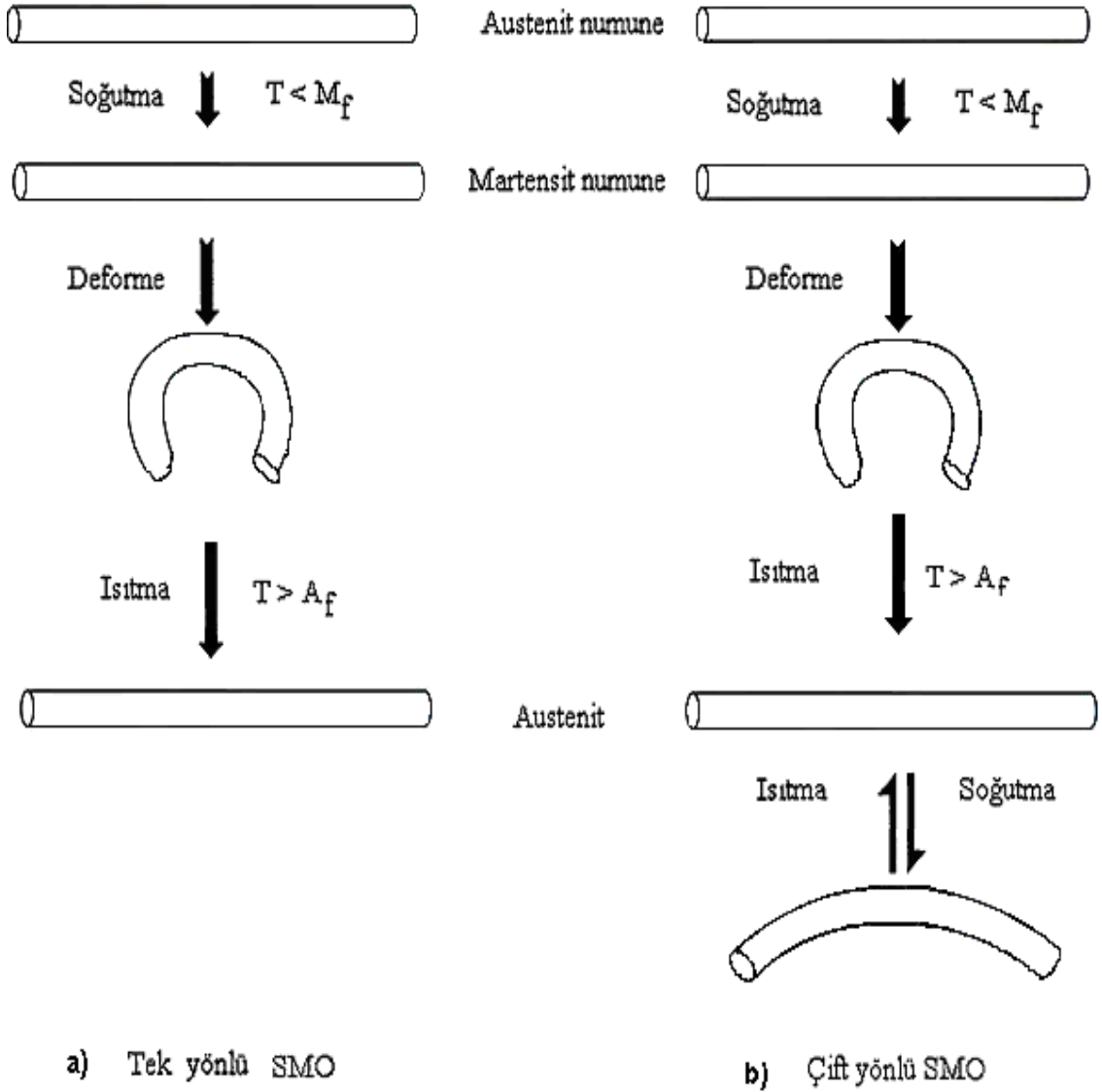
2.4.2. Çift yönlü şekil hafızalı alaşımlar

Şekil hafızalı alaşımların bir kısmı iki yönlü hafıza etkisi gösterir. Bu alaşımlar, austenit dönüşüm bitiş sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıktaki ve martensit dönüşüm sıcaklığının altındaki bir düşük sıcaklıktaki şekillerini hatırlayabilirler. Bu nedenle çift yönlü şekil hafızalı alaşımlar, tekrarlayan ısıtma ve soğutma işlemleri süresince herhangi bir dış zorlanma etkisine gerek duymadan geometrik şekillerini hatırlayan malzemelerdir. Şekil değişiminin miktarı her zaman tek yönlü hafıza ile olandan daha azdır [38].

$T < M_f$ sıcaklığında martensitik fazdaki malzeme deformasyona tabi tutularak istenilen şekle getirilebilir. Oluşturulan bu plastik deformasyon sonucunda, uygulanan dış zorun kaldırılmasıyla malzeme deformasyon sonrası şeklini korur. Ancak, deforme edilmiş malzeme $T > A_f$ sıcaklığına çıkarılırsa deformasyon yok olur ve malzeme deformasyon öncesi şekline geri döner. Bu durumda malzeme tekrar $T < M_f$ sıcaklığına düşürülürse malzeme deforme edilmiş şekline geri döner, Şekil 2.16 (b).

Çift yönlü şekil hatırlama etkisi: martensitik durumdaki aşırı deformasyon, martensitik plakalardaki dislokasyonları ortaya çıkarır, ısıtma üzerine martensitler kaybolur fakat dislokasyonlar kalır. Sonraki soğutma üzerine martensit plakaların

görünüŖü dislokasyonlar tarafından oluŖturulan gerilme zemini kendiliğinden olduğu için yeniden oluŖur. Özel martensit deėiŖkenlerinin tercihli formasyonu malzemenin makroskopik Ŗekil deėiŖikliėine neden olur ve böylece çift yönlü Ŗekil bellek etkisi dislokasyonların daimi olması süresince tekrar meydana çıkar [39].



Ŗekil 2.16. Tek ve çift yönlü Ŗekil hatırlama olayı ([4]'den deėiŖtirilerek alınmıŖtır).

Malzemeye çift yönlü şekil hatırlama özelliğinin kazandırılması şu şekilde olabilir:

i. Numune martensitik durumda iken deforme edilebilir, sonra A_f sıcaklığının üzerine ısıtılır (böylece tek yönlü şekil hafıza etkisi gösterir) ve sonra M_f sıcaklığının altına soğutulur. Eğer, başlangıçtaki deformasyon yeteri kadar büyükse ve/veya bu çevrim birkaç kez tekrarlanırsa, düşük sıcaklıkta deforme olmuş numune soğutma sırasında başlangıçtaki şekline kendiliğinden geri dönecektir. Böylece, numune çift yönlü şekil hatırlama özelliği gösterecektir. Bu olay şekil hatırlama eğitimi olarak adlandırılır. Her zaman aynı şekilde deformasyona uğrayan martensitik numune dikkatlice incelenmelidir. Eğer, numunede oluşturulan deformasyon eğme şeklinde ise numune her zaman aynı eğrilik çapıyla eğilecektir.

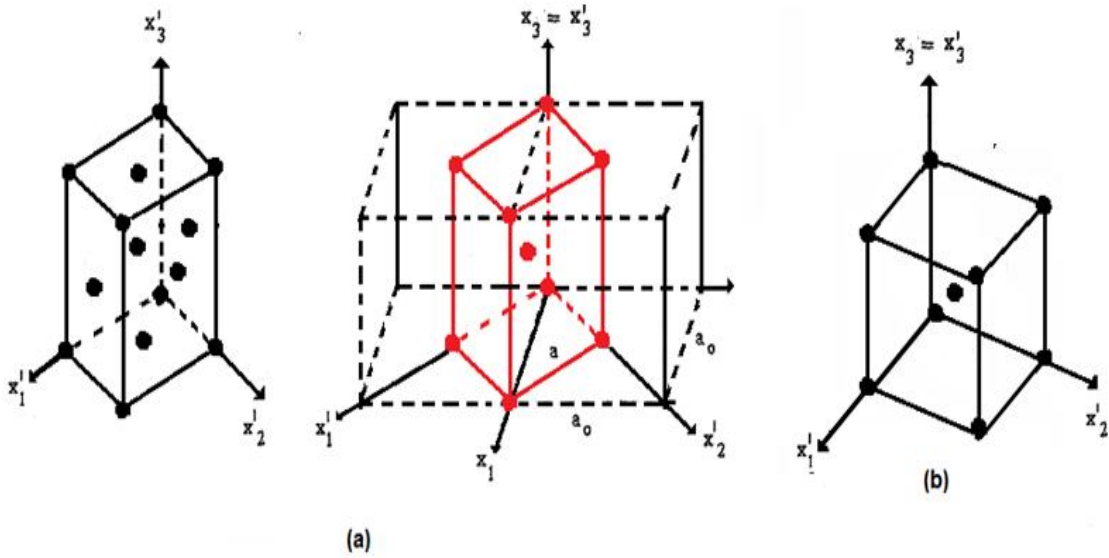
ii. Numune A_f sıcaklığının üzerinde tekrar tekrar deforme edilmiş olabilir, böylece pseudoelastik etkisi yoluyla gerilim esaslı martensit oluşur. İki yönlü şekil hafızası M_f sıcaklığının altına soğutulduktan sonra ortaya çıkar. Bu olay gerilim esaslı martensit eğitimi olarak adlandırılır.

iii. Yukarıdaki iki çevrimin kombinasyonu ile numune, A_f sıcaklığının üzerinde pseudoelastik olarak deforme edilebilir ve sonra numunedeki deformasyon korunurken M_f sıcaklığının altına soğutulur. Sonra numune üzerindeki yük kaldırılır ve A_f sıcaklığının üzerine ısıtılır. Eğer, bu işlemler birkaç kez tekrarlanırsa, iki yönlü şekil hatırlama davranışı gözlenir [40].

2.4.3. Şekil hatırlama olayının kristalografisi

Şekil hatırlama olayının temelini oluşturan austenit-martensitik faz dönüşümlerinin kristalografisi ilk kez Bain tarafından bir modelle açıklanmıştır [41]. Bain, martensitik dönüşümde atomların komşuluklarını değiştirmemekle birlikte kristal örgünün deformasyona uğradığını savunmuştur. Bain modelinde, kristal yapıdaki atomların komşuluklarını korumakla beraber atomlar arası uzaklıkların değişmesi suretiyle bir yapıdan diğerine dönüşüm gerçekleşmektedir. Bain, austenit örgünün deformasyonu için $fcc \rightarrow bcc$ (bct) dönüşümü, $bcc \rightarrow fcc$ (fct) dönüşümü ve $bcc \rightarrow$ ortorombik dönüşümlerini düşünmüştür [4].

Bain, $fcc \rightarrow bcc$ (bct) dönüşümü için Şekil 2.17' deki modeli ortaya koymuştur. Buna göre Şekil 2.17 (a) da görülen fcc yapıya sahip atomlar arası mesafe x'_1 ve x'_2 eksenleri üzerinde belirli bir miktarda artarken x'_3 ekseninde aynı oranda azalarak bct yapıya geçebilir. Dolayısıyla bu dönüşüm birim hücrenin hacminde de değişime neden olur [3].



Şekil 2.17. Bain modeline göre fcc yapının bcc yapıya dönüşümü [3]. (a) fcc birim hücresi ve (b) bct birim hücresi.

Şekil hatırlama olayı gösteren bazı alaşımlar tablo 2.1 de verilmiştir:

Tablo 2.1. Şekil hatırlama davranışı sergileyen bazı alaşımlar [7,27].

Alaşım	Kompozisyon (% atomik)	Yapı Değişimi	Sıcaklık Histerisizi	Yapı Düzeni
Ag-Cd	44~ 49 Cd	B2-2H	~ 15 ⁰	Düzenli
Au-Cd	46,5~ 50 Cd	B2 - 2H	~ 15 ⁰	Düzenli
Cu-Zn	38,5~ 41,5 Zn	B2- 9R Rombohedral M9R	~ 10 ⁰	Düzenli
Cu-Zn-X (X=Si,Sn,Al,Ga)	Birkaç % de	B2(DO ₃) – 9R, M9R (18R,M18R)	~ 10 ⁰	Düzenli
Cu-Al-Ni	28~29 Al3~4,5 Ni	DO ₃ - 2H	~ 35 ⁰	Düzenli
Cu-Sn	~15 Sn	DO ₃ - 2H, 18R	-----	Düzenli
Cu-Au-Zn	23~28 Au 45~47 Zn	Heusler – 18R	~ 6 ⁰	Düzenli
Ni-Al	36~38 Al	B2 – 3R	~ 10 ⁰	Düzenli
Ti-Ni	49~51 Ni	B2 – Monoklinik B2 - Rombohedral	20~ 100 ⁰ 1~ 2 ⁰	Düzenli
In-Tl	18~23 Tl	FCC-FCT	~ 4 ⁰	Düzensiz
In-Cd	4~5 Cd	FCC-FCT	~ 3 ⁰	Düzensiz
Mn-Cu	5~35 Cu	FCC-FCT	-----	Düzensiz

Şekil hatırlama olayı gösteren katıların bir çoğu, yüksek sıcaklıkta düzensiz yapıda iken düşük sıcaklıklarda düzenli yapıya geçerler. Düzenli yapılarda atomlar yerleşebileceği yerlere belirli bir düzen dahilinde yerleşirler [4].

Şekil hatırlama özelliğine sahip alaşımlarda süper örgülerin temeli, bcc örgülerdir. Bu örgüler şu şekilde sınıflandırılırlar.

a) B2- beta (β) brass tipi süper örgüler:

Barret ve Massalki [42]' ye göre bu yapı, iç içe girmiş iki tane basit kübik yapı olarak görülebilir. Başka deyişle bu yapının bazı, iki atomludur. Bu süper örgüye CsCl yapı da denir. Şekil 2.18.a' da görüldüğü gibi Cl atomları küpün köşelerine, Cs atomları merkeze yerleşecek şekilde dağılır. Bu tip süper örgülere şekil hatırlamalı alaşım sistemlerinde sık sık rastlanır. CsCl tipi B2 süper örgüsü 50:50 kompozisyon oranı ile sağlanır ve $\beta 2$ fazıyla temsil edilir. ZnCu, AuCd, AlNi, LiTi alaşımları buna örnek olarak gösterilebilir [4].

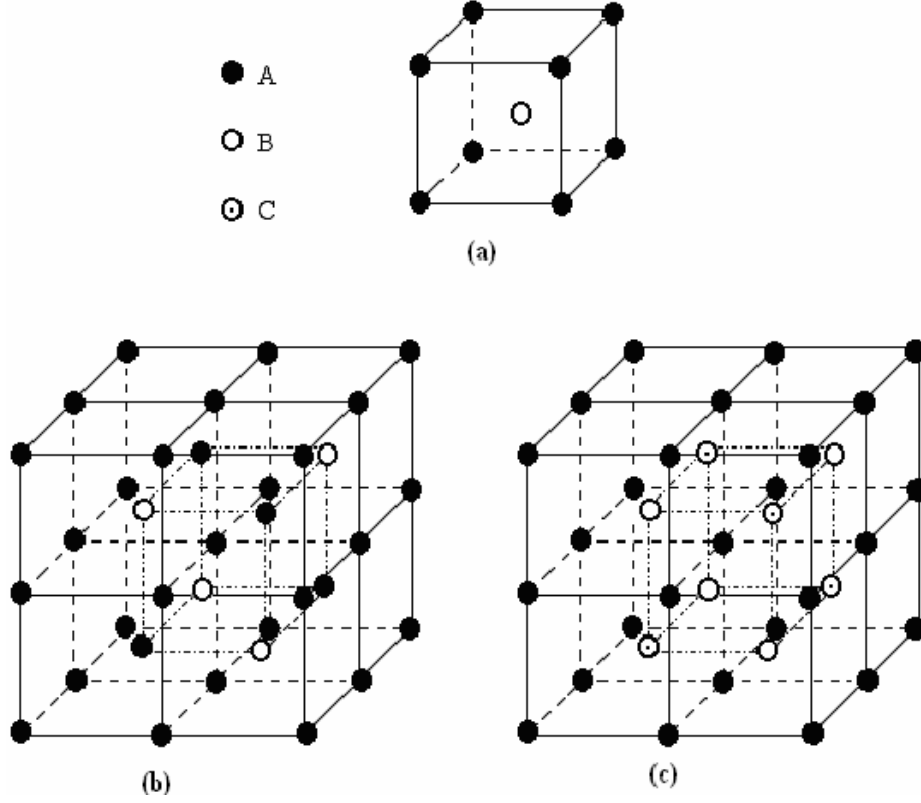
b) $Fe_3 Al$ yapı ve DO_3 tipi süper örgüler:

Bu tip süper örgüler normal bcc tipinde birim hücrelerle, CsCl tipi hücrelerin periyodik olarak yan yana gelmeleriyle oluşan bir yapıdır. Bu yapıda, bcc alt yapının bütün örgü noktaları ile CsCl tipi alt yapının köşelerinde Fe türü atomlar ve CsCl yapının cisim merkezinde ise Al türü atomlar bulunur. DO_3 birim hücrelerini tanımlamak için bcc ve CsCl tipi dört hücreye ihtiyaç vardır. DO_3 tipi süper örgü 75:25 kompozisyon oranına sahip $\beta 1$ fazı ile temsil edilirler. Bu örgünün birim hücresi Şekil.2.18.b' de görülmektedir. DO_3 tipi süper örgülerin en tanınan özelliği her bir atom maksimum sayıda benzemeyen atom tarafından çevrilmiş olmasıdır. Örneğin; Cu_3Al , $BiLi_3$, Fe_3Si [4].

c) Cu_2MnAl yapı veya $L2_1$ tipi süper örgüler:

Köşelerinde Cu türü atomlar ve cisim merkezinde sırasıyla periyodik olarak Mn ve Al türü atomlar bulunan CsCl tipi birim hücrelerin yanyana gelmesiyle oluşan düzenli bir yapıdır. Birim hücre tanımı için sekiz tane CsCl tipi hücreye ihtiyaç vardır. Bu hücre Şekil 2.19(c)'de görülmektedir. Bu yapıya sahip alaşımlar genellikle Heusler alaşımları olarak isimlendirilirler. Cu_2NiAl , Zn_2CuAu , Cu_2MnSn gibi alaşımlar bu yapıya iyi birer örnektir [4].

Cu bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda martensitik dönüşümler düzenli bcc fazından meydana gelir. Yüksek sıcaklıkta düzensiz fazı soğutma ile kısa mesafeli düzenli dönüşüme uğrar ve B2 süperörgü yapısı meydana gelir. Soğutma ile en yakın komşu düzeni oluşur ve yapı alaşım kompozisyonuna, soğutma hızına bağlı olarak DO₃ yapısı ya da L2₁ süper yapısı olur [4].

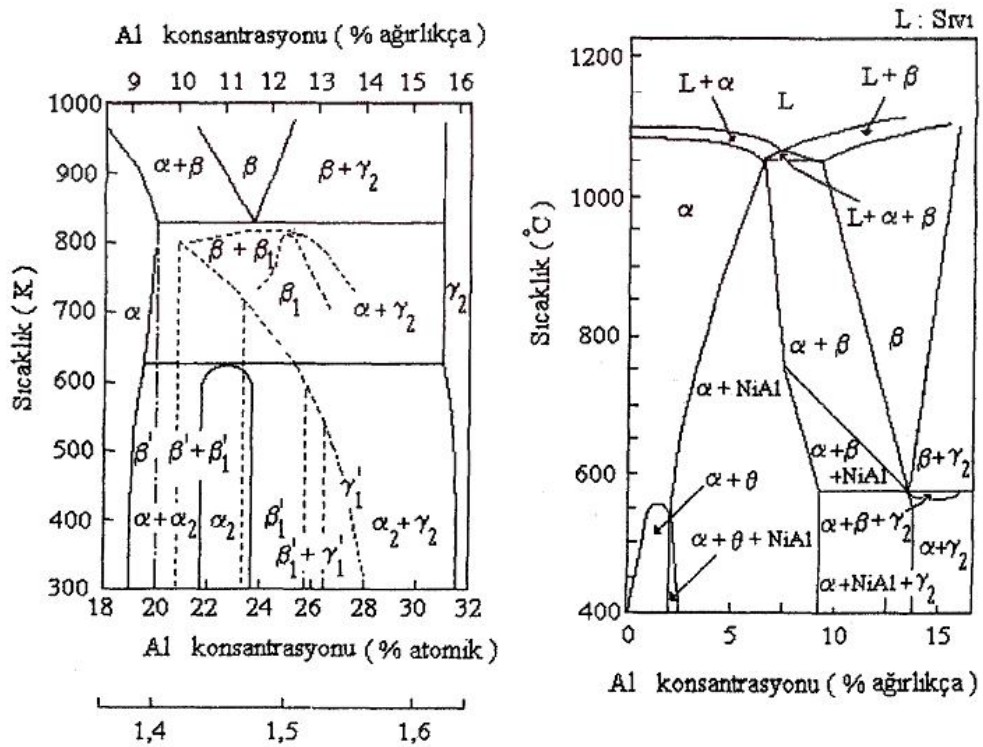


Şekil 2.18. Şekil hatırlama özelliğine sahip düzenli kristal yapı birim hücreleri [4]. a) CsCl yapısı, b) Fe₃Al yapısı ve c) Cu₂MnAl tipi yapısı

2.4.4. Faz diyagramları

Faz diyagramları malzemede, faz dönüşümlerine bağlı olarak meydana gelen değişikliklerin gösterildiği diyagramlardır. Bir alaşım sisteminde sıcaklık, basınç, bileşen oranı gibi niceliklere bağlı olarak hangi fazların bulunabileceği sistem termodinamik dengedeyken saptanır ve elde edilen sonuçlar faz diyagramlarıyla toplu halde gösterilir [43]. Faz diyagramları ikili sistem diyagramları olabileceği gibi üçlü sistemlere de ait olabilirler.

Bakır bazlı diğer alaşımlarda olduğu gibi CuAlNi alaşımlarında da şekil hatırlama olayı görülen kompozisyon aralığı, yüksek sıcaklıklardaki β faz bölgesidir. CuAlNi alaşımlarının faz diyagramları Şekil 2.19' da verilen CuAl alaşımının faz diyagramıyla temelde aynıdır. Yüksek sıcaklık bölgelerinde ağırlıkça %12 Al kompozisyonu civarında bcc yapılı β faz bölgesi vardır. Bir denge durumunda; β faz, ötektik ayrışma ile 838 °K' de γ_2 ve α faza (fcc) ayrılmış olur. Eğer numune β faz bölgesinden hızlı olarak soğutulursa ötektik ayrışım önlenir ve M_s 'nin altındaki sıcaklıklarda martensite dönüşüm ortaya çıkar. Al konsantrasyonu %11 den daha yüksek olunca, düzensiz β faz düzenli β_1 faza (DO_3 (Fe_3Al) tipi yapıya) dönüşür [4].



Şekil 2.19. a) İkili Cu-Al alaşımının faz diyagramı [4] ve b) Üçlü Cu-Al-Ni alaşımı için faz diyagramı [sabit %3 (ağırlıkça)] Ni için [27].

CuAl sisteminde Al oranı yüksek olunca β faz bölgesinden uzaklaşılır, termoelastik martensitik dönüşüm oluşmaz ve γ_2 fazının çökmesi hızlı soğutmayla da önlenemeyebilir. Ni ilavesi, Cu ve Al'un difüzyonunun önlenmesi için etkin olduğundan β faz, CuAlNi sisteminde CuAl sistemine göre daha kararlı olur. Şekil 2.19(b)'deki ağırlıkça %14 Al katkılı CuAlNi alaşımının faz diyagramı Şekil 2.19(a)'daki ikili Cu-Al alaşımının faz diyagramı ile karşılaştırılırsa, β ve $\beta + \gamma_2$ fazlar arasındaki sınır, Ni ilavesiyle yüksek Al konsantrasyonuna doğru kaymıştır.

2.4.5. Elektron Konsantrasyonu

Şekil hatırlama özelliğine sahip alaşımlar, termoelastik martensitik dönüşüm gösterirler ve genellikle düzenli yapıdaki austenit fazdan dönüşürler. Bu alaşımların faz alanları 1,40 ve 1,5 arasında bir elektron konsantrasyonunda merkezlendiğinden bu alaşımların martensitik dönüşüm öncesindeki β fazları elektron fazı olarak adlandırılırlar [28].

Alaşımların faz durumlarında e/a oranı önemlidir. e/a (elektron/atom) oranı alaşımdaki atom başına ortalama serbest elektron (valans elektronu) sayısıdır. Yani, elektron konsantrasyonudur. Bu oran (2.13) eşitliği ile hesaplanır [28].

$$e/a = \sum_i (\text{valans})_i \times (\text{atomik oran})_i \quad (2.13)$$

i; alaşımı oluşturan element sayısı.

Alaşım sistemlerinde e/a oranına göre şu yapılar gözlenir

Tablo 2.2. e/a oranına göre faz yapıları [28].

e/a oranı	$\leq 1,38$	$\sim 1,5$	$\sim 1,62$	$> 1,65$
Faz Yapısı	fcc(α)	bcc (β)	γ (kompleks)	(hcp)

2.5. Şekil Hatırlamalı Alaşım Sistemleri

Şekil hafıza etkisinin keşfinden bu yana çok farklı alaşım sistemleri üzerinde çalışılmış olmakla beraber üzerinde en çok çalışılan sistemler NiTi bazlı ve Cu bazlı alaşım sistemleridir. Bununla beraber, son yıllarda Fe bazlı ve Ni bazlı alaşımlar da bu alaşım sistemlerinin özellikle manyetik özelliklerinin araştırılması bağlamında üretilmekte ve incelenmektedir.

2.5.1. NiTi bazlı alaşım sistemleri

Bilinen şekil hafızalı alaşım sistemleri içinde üzerinde en çok çalışılan ve ticari anlamda en yaygın kullanıma sahip alaşımlardır. Bu alaşımlar çok büyük şekil hafıza gerinimine (bakırdaki %4-5'lik değere karşın %8'lik bir değere) sahip, termal kararlılıkları yüksek alaşımlardır. Bu alaşımlar, korozyona karşı dayanıklılıkları ve biyo uyumlulukları sebebiyle biyomedikal uygulamalarda rahatlıkla kullanılmaktadır [2,13].

NiTi sistemi ikili alaşım sistemi olup eş atomlu intermetalik bir bileşiktir. İntermetalik bir bileşik sıra dışıdır, çünkü bu tür bir bileşik kabul edilir sınırlar içerisinde fazlardan nikel veya titanyum çözebilir. Bu aşırı çözebilme yeteneği sayesinde alaşım sisteminin hem dönüşüm özelliklerini hem de mekanik özelliklerini istenilen şekilde değiştirmek için diğer elementler katılabilir. Yaklaşık %1 oranında nikel ilavesi bile alaşım sisteminin özelliklerini etkiler. Bünyedeki bu fazla nikel, dönüşüm sıcaklığını önemli ölçüde düşürür [2]. Eş atomlu kompozisyona sahip NiTi alaşımı için A_f yaklaşık $100^{\circ}C$ de maksimum değeri verirken nikel oranındaki %1'lik artış sistemin A_f sıcaklığını $-40^{\circ}C$ gibi bir değere düşürür [18].

NiTi alaşımının elektrik direncinin $80 -100 \mu.\Omega.cm.$ olması durumunda, alaşım üzerinden elektrik akımı geçirilerek şekil değişimi için gerekli sıcaklık derecesine hızla ulaşılabilmektedir [44]. Ancak yorulmaya karşı dirençli olan bu alaşımlar titreşim ve sarsıntılardan etkilenmezler. Bu alaşımlar manyetik özellik de sergilemediklerinden manyetik rezonans cihazlarının yan etkilerinden insanların zarar görmesini de engellerler [16].

NiTi alaşımlarının özelliklerini daha da iyileştirebilmek amacıyla çok küçük oranlarda üçüncü bir alaşım elementi ilavesi yapılabilir ve ilave edilen alaşımların sisteme etkileri de farklılıklar gösterir.

Bunlar şu şekilde sıralanabilir;

- NiTi sistemine Cu ilavesi alaşımın histerisizini küçültür ve dönüşüm zorlanmasında bir düşüşe yol açar (%10 Cu ilavesi yaklaşık %4'lük bir düşüşe neden olur) [45].
- NiTi sistemine Nb ilavesi termal histerisizde genişlemeye neden olur ve dönüşüm sıcaklığını artırır [13].
- NiTi sistemine Pd,Pt,Hf veya Zr ilavesi ise dönüşüm sıcaklıklarını artırır. Bu sayede dönüşüm sıcaklıklarının 100 ° C'den daha büyük sıcaklıklara çıktığı yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımları (HTSMA) olarak bilinen bir sistemin oluşturulmuştur [13].
- Sıkça kullanılan diğer alaşımlandırma elementlerinden demir ve krom daha düşük dönüşüm sıcaklığı için bakır ise histerisizini azaltmak ve martensitik durumda daha düşük deformasyon gerilmesi için daha sık kullanılır. Oksijen ve karbon gibi safsızlıkların, dönüşüm sıcaklığını değiştirdiği ve mekanik özellikleri zayıflattığı için sistemde bulunması istenmez [2].

2.5.2. Cu Bazlı Alaşım Sistemleri

Cu bazlı alaşımların NiTi alaşımlarına göre daha ucuz olmalarının yanı sıra, daha iyi elektriksel ve termal iletkenliklerinin olması NiTi alaşımlarına alternatif yapmıştır. Cu bazlı alaşımlar NiTi alaşımlarına göre daha küçük bir histerisiz gösterirler. En temel alaşım sistemleri ise, CuZn ve CuAl alaşımlarıdır [13].

Bakır esaslı alaşımlar, CuZnAl ve CuAlNi alaşımlar şeklinde üçlü alaşımlar olabileceği gibi ayrıca manganez de içeren dördümlü modifikasyonu da mümkündür. Bor, seryum, kobalt, demir, titanyum, vanadyum ve zirkonyum gibi elementler ince taneli yapı elde etmek için bünyeye katılır [2].

- CuZnAl Sistemleri: CuZn ikili alaşımları kolayca şekil alabilen alaşımlar olup, martensitik dönüşüm sıcaklıkları oda sıcaklığının altındadır. Bu ikili alaşım sistemlerine alüminyum katkısı dönüşüm sıcaklıklarını artırır. %5 ve %10 arasında değişen alüminyum konsantrasyonu M_s sıcaklığını $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' den $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kaydırabilir [27].

•CuAlNi Sistemleri: Stabilizasyona ve yaşlandırmaya karşı daha az duyarlıdırlar. CuZnAl sistemlerinde olduğu gibi dönüşüm sıcaklıkları alüminyum veya nikel miktarıyla değişebilir. Alüminyum miktarının %14 ve %14.5 arasında değişimi M_s sıcaklığını $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' den 100°C 'ye değiştirir. Üretimlerinin güçlüğü nedeniyle, kolayca şekil verebilmek için mangan ve ince tanecik eldesi içinde Ti eklenir [7].

•CuAlBe Sistemleri: 1982'den sonra yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanan bu sistemler çok iyi bir termal kararlılığa sahiptirler [13].

Tablo 2.3. Bazı şekil hatırlamalı alaşımların bileşimi ve dönüşüm sıcaklıkları [44].

Alaşım	Bileşim Oranı	Martensitik Dönüşüm Sıcaklığı M_s ($^{\circ}\text{C}$)
Bakır Esaslı		
CuZn	%38,5 / % 41.5 Zn (ağı.)	-180 ile -10 arası
CuAuZn	%23 ~28 Au, % 45 ~47 Zn (at.)	-140 ile 100 arası
CuAlNi	%14 Al , % 3.5 Ni (ağı.)	-150 ile 200 arası
CuSn	~ %15 Sn (at.)	-120 ile 30 arası
Nikel Esaslı		
NiTi	% 49 – 51 Ni (at.)	-50 ile 100 arası
NiAl	% 36 – 38 Al (at.)	-180 ile 100 arası
Demir Esaslı		
FeMnSi	% 32 Mn , % 6 Si (at.)	-200 ile 150 arası
FePt	% 25 Pt (at.)	~ -130

2.5.3. Diğer Şekil Hatırlamalı Alaşım Sistemleri

- Fe Bazlı Sistemler: FeNiCoTi ve FeMnSi Demir bazlı şekil hatırlamalı alaşımların başlıcalarıdır. FeNi₃₁Co₁₀Ti₃ alaşımı özel termomekanik işlemlerden sonra Şekil hafızası etkisi gösterir. Yaklaşık 150 °C de termal bir histerizisi vardır. Bir başka demir alaşımı ise, ticari anlamda iyi bilinen FeMnSi 'dir. Si şekil hafızası etkisini iyileştirmek için kullanılır. Bu alaşımlarda dönüşüm zorlanması %25 ile %4.5 arasındadır [27].
- CoNiAl Alaşımları: bu alaşımlar ya NiAl sistemine Co veya CoAl sistemine Ni ilavesiyle oluşturulur (her iki ikili sistem de yüksek sıcaklıklarda iyi korozyon ve oksidasyon direncine sahiptir). CoNiAl alaşımları dönüşüm altında austenit kübik yapısal fazından tetragonal martensitik faza dönüşür [40,46]. CoNi₃₃Al₂₉ için dönüşüm sıcaklıkları M_f yaklaşık -57 °C ve A_f ise yaklaşık -26° 'dir. Ayrıca termal çevrim süresince %4'lük bir dönüşüm zorlanması gösterir [47].
- NiMnGa: üzerinde en çok çalışılan manyetik şekil hafızalı alaşımlar (MSMA) dır. Ni₂MnGa alaşımında magnetik alan etkisiyle şekil hafıza etkisinin oluşturabileceğine dair ilk öneri 1996 yılında ortaya atılmıştır. Martensitik fazdaki Ni₂MnGa tek kristaliyle yapılan deneylerde kristal üzerinde manyetik alan etkisiyle yaklaşık %0.2'lik bir zorlanma oluşturulmuştur [13]. Yakın zamanlarda yapılan çalışmalar manyetik alan etkili bu zorlanmaların tek kristallerde %10'a kadar çıkabildiğini göstermiştir [10-12].

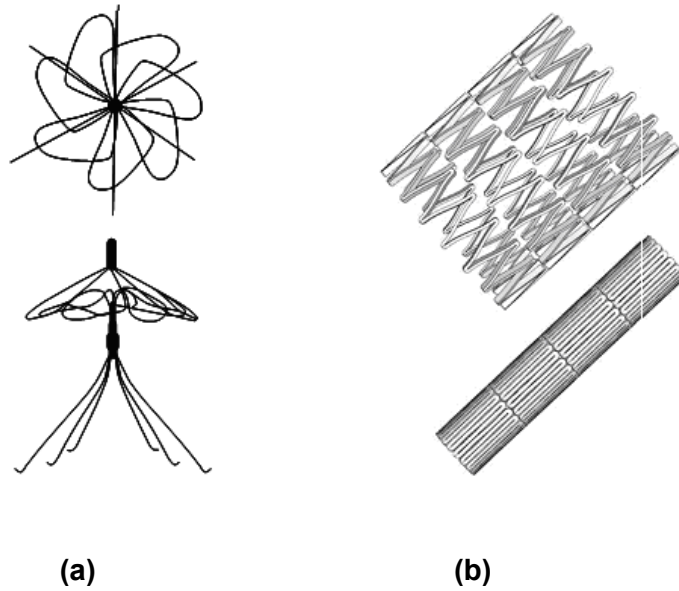
2.6. Şekil Hafızalı Alaşımların Başlıca Uygulamaları

Şekil hafızalı alaşımların kullanım alanları alaşımların süper elastik özellik göstermesi veya şekil hafıza etkisi özelliklerinden faydalanılmalarına bağlı olarak çeşitlilik gösterir.

2.6.1. Medikal uygulamalar

Şekil hafızalı alaşımların medikal uygulamaları bu malzemelerin süperelastiklik özelliklerinden faydalanarak üretilen cihazları içerir. Bu kapsamda ortodontik teller, ortopedik bağlantı elemanları, damar içi araçlar ve gözlük çerçeveleri gibi günlük hayatımızı kolaylaştıran pek çok araç üretilmektedir

Günümüzde medikal endüstrisindeki en bilinen uygulamalardan biri damar içine yerleştirilerek kan pıhtılarını tutmaya yarayan filtrelerdir. Damar içinde oluşan pıhtıları kalbe veya beyne gitmesini engellemek için kullanılan bu filtreler NiTi alaşımından yapılırlar, Şekil 2.20.a. Filtre vücut dışında düzeltilerek (martensit durumda iken deformasyona uğratarak) damar içine yerleştirilir. Vücut ısıyla birlikte ısınan filtre orijinal şeklini alarak damar içinde süzgeç şekline dönüşür. Böylece damar içindeki pıhtıları yakalar [13].



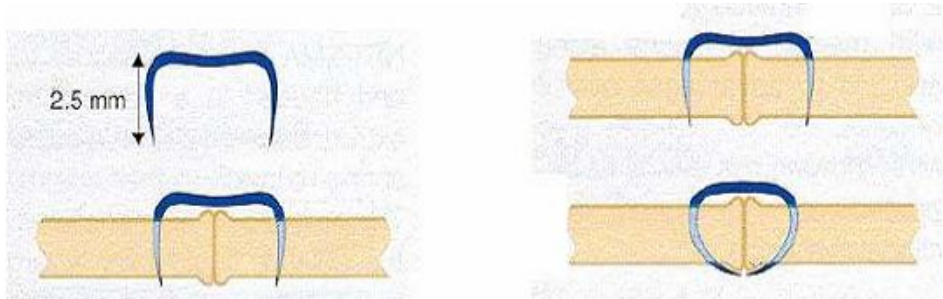
Şekil 2.20. Şekil hafızalı alaşımda yapılmış damar içi araçlar [13]. a) Damar içi kan pıhtılarını tutan filtre ve b) Tıkalı damarları açmakta kullanılan Nitinol stent.

Nitinolun biyomedikal alandaki farklı bir kullanım örneği de kalp damar tıkanıklıklarının ameliyatsız tedavisinde kullanılan stentlerdir. Stentler, Şekil 2.21.b'de gösterildiği gibi radyal bir yay şekline sahip olup, damar tıkanıklığının bulunduğu bölgeye, martenzitik yapıda büzülmüş olarak bir baloncuk vasıtasıyla yerleştirilirler. Baloncunun çekilmesi ile vücut sıcaklığına ulaşan stent şekil bellek etkisi ile dönüşüm göstererek, büzüştürülmeden önceki çapına genişlemek ister ve damara genişleme yönünde bir kuvvet uygular. Damar çeperinin genişlemesi ile neticelenen bu süreç, tıkanık olan damarın yüksek oranda açılmasını sağlar, Şekil 2.21 [44].



Şekil 2.21. Tıkanık olan damarın stentle açılması [46].

Şekil hafızalı alaşımların ortopedik alandaki kullanımları da medikal uygulamalar içinde geniş bir yer tutmaktadır. Kırılmış olan kemiklere vidalanan NiTi plakalar vücut sıcaklığına ulaştığında iki parçayı sıkıştırma yönünde bir kuvvet uygulayarak kırık olan kemiğin birleşmesini sağlamaktadır [44].

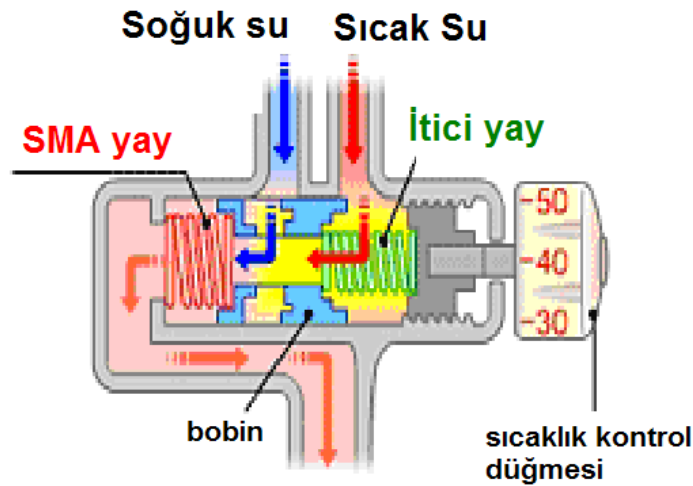


Şekil 2.22. Kırık kemikleri birleştirmede kullanılan NiTi bağlantı plakaları [44].

2.6.2. Endüstriyel uygulamalar

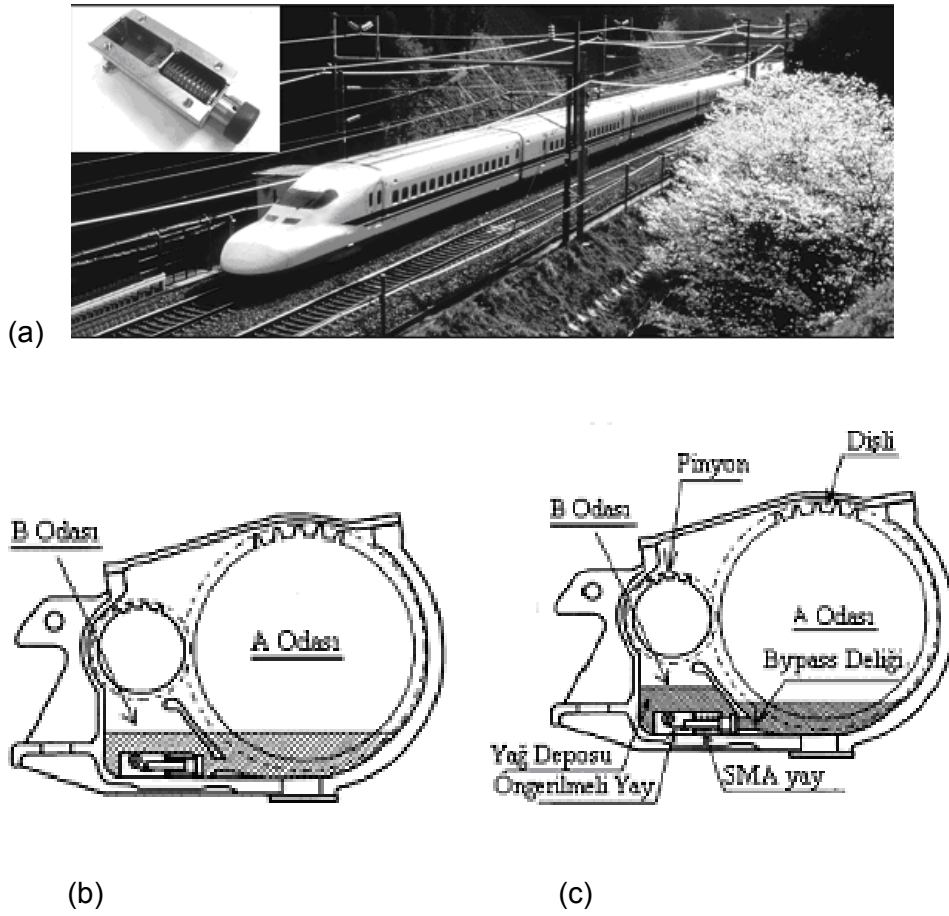
Alaşımların şekil hatırlama özelliklerinden faydalanarak bağlantı elemanı, vanalar ve hareketlendiriciler üretilmiştir. Şekil hafızalı alaşımların bağlantı elemanı olarak ilk en başarılı uygulaması Raychem şirketinin F-14 jet uçaklarının hidrolik sistemlerinde kullanılmasıyla olmuştur [26].

Şekil hatırlamalı malzemeler çeşitli vana sistemlerinde de karşımıza çıkmaktadır. Sıcak su ve soğuk su girişleri birbirlerine bir yay sistemi ile bağlanmış olan termal vanalarda, karışım suyu sıcaklığının artması durumunda, şekil hafıza etkili yay geriye doğru açılarak sıcak su girişini kısıtlar ve sıcaklığın ayarlanmasını sağlar. Sıcaklığın azalması ve yayın martensitik geçiş sıcaklığına gelmesi durumunda ise yay tekrar daralarak eski formunu alır. Böylece malzemenin geçiş sıcaklığına dayalı bir termal kontrol sağlanmış olur [26].

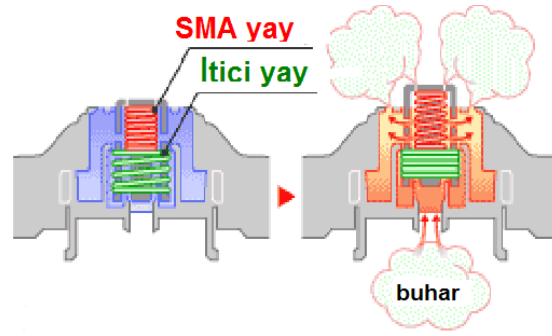
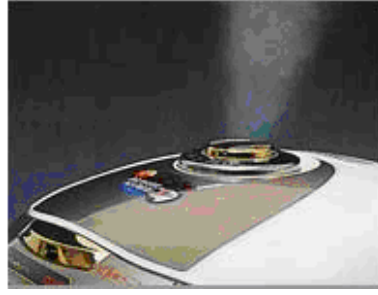


Şekil 2.23. SMA'ların su sıcaklığını kontrol amacıyla vana sistemlerinde kullanımı [48].

Şekil hatırlamalı alaşımların hareketlendirici olarak kullanımına örnek bir uygulama ise Japon Shinkansen hızlı trenlerinde otomatik yağ seviye ayarlayıcısı olarak kullanılmaları verilebilir. Burada tren yüksek hızlara çıktığında dişli kutusundaki ortam sıcaklığının artacak şekil hatırlamalı alaşımdan imal edilen yayın tetiklenmesiyle valf açılacaktır. Burada amaç, iki odaya ayrılan dişli kutusunu arasındaki bağlantıyı sağlayan deliğin açma- kapamasını yağın sıcaklığıyla kontrol etmektir [5].



Şekil 2.24. Shinkansen hızlı treninin otomatik yağlama ünitesinde şekil hafızalı alaşım uygulaması [5]. (a) Shinkansen Nozomi-700 hızlı treninin fotoğrafı; iç fotoğrafta şekil hatırlamalı alaşımdan üretilen valf içeren yağ seviyesi ayarlama cihazı (b) ve (c) dişli ünitesinin yapısı.



Şekil 2.25. SMA'ların düdüklü tencelerde buhar basıncını kontrol eden vanası olarak kullanımı [48].

Bu gibi uygulamaların yanı sıra şekil hafızalı alaşımlar uzay endüstrisinden, iletişim endüstrisine ve hatta tekstil endüstrisine uzanan çok geniş alanlarda kullanılmaktadırlar.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmamızda şekil hatırlama özelliği gösteren CuAlNi alaşımına uygulanan ısıtıl işlemin malzeme üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla kullanılmak üzere Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümü başkanı Prof. Dr. Yıldırım Aydoğdu' dan temin edilen 2 mm çapındaki silindirik çubuktan kesilen 0.5 mm kalınlığındaki alaşımın kimyasal kompozisyonu tablo 1 de verildiği gibidir.

Tablo 3.1 Tez kapsamında kullanılan alaşımın kompozisyonu.

% ağırlık			% atomik			e/a oranı
Cu	Al	Ni	Cu	Al	Ni	
85,62	11,00	3,38	74,33	22,49	3,17	1,4814

Cu→1, Al→3, Ni→2 değerliğe sahip olduğundan, Bu çalışmada kullandığımız ağırlıkça Cu%11Al %3,38Ni oranına sahip bileşiğin alaşımın e/a oranı,

$$e/a = (74,33 \times 1 + 22,49 \times 3 + 3,17 \times 2) / 100 = 1,4814$$

olarak hesaplandı. Bu da malzememizin dönüşüm öncesi fazının bcc(β) yapısı olduğunu gösterir.

Şekil hatırlama özelliği gösteren alaşım kesim sırasında oluşabilecek zorlanma etkisinin kaldırmak ve homojenleşmeyi sağlamak amacıyla ısıtıl işleme tabi tutuldu. Isıl işlem sırasında oluşabilecek oksitlenmeleri önlemek amacıyla işlem argon gazı altında yapıldı. Fırın içerisinde 930^oC'de 30 dakika ve 60 dakika süreyle bekletilerek homojenleştirilen numune β tipi martensitik yapının sağlanması için tuzlu-buzlu suda ani soğutuldu.

Isıl işlemin malzeme üzerindeki etkilerini incelemek maksadıyla aşağıdaki deneysel ölçüm teknikleri kullanıldı:

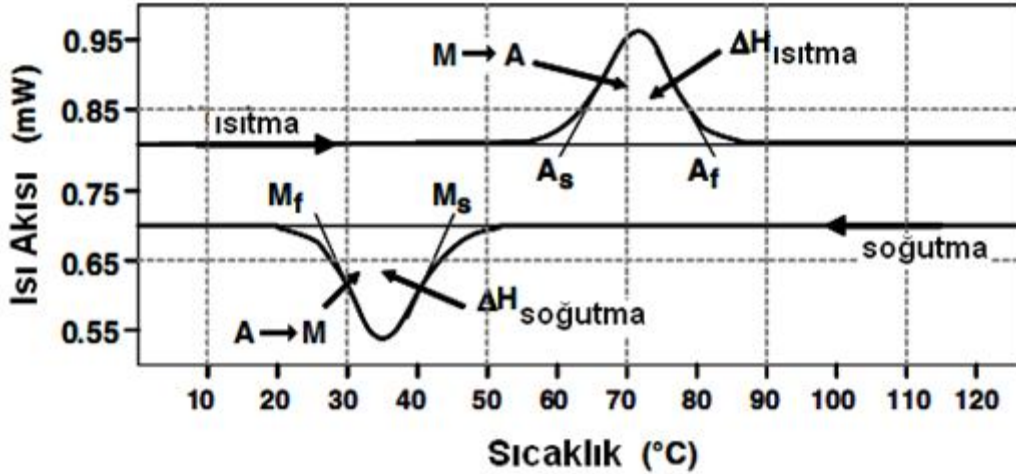
- i. Dönüşüm sıcaklıkları, dönüşümün entalpi ve entropi değerleri ile aktivasyon enerjisinin belirlenmesi amacıyla DSC (diferansiyel tarama kalorimetrisi) ölçümleri,
- ii. Örgü parametrelerinin belirlenmesi amacıyla XRD ölçümleri,
- iii. Metalografik gözlemler için optik mikroskop görüntüleri alımı,
- iv. Malzemelerin mikroyapısal özelliklerinin gözlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinin alımı,
- v. Elektriksel direnç ve manyetizasyon ölçümleri.

3.2. Yöntem

3.2.1. DSC analizleri

Austenitten martensite ya da martensitten austenite dönüşümler gizli ısının soğurulması ya da serbest kalması ile ilgilidir. Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ise, dönüşüm sıcaklıklarının tespitinde kullanılan en çok tercih edilen termal analiz tekniğidir. Bu teknikle dönüşüm sıcaklıklarının yanı sıra numunedeki farklı fazların ısı kapasitesi de ölçülebilir. Bundan dolayı şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklıklarının tespitinde sıkça kullanılır. Ölçüm için çok az miktarda numuneye ihtiyaç duyulması ise başlıca avantajıdır [13].

Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), belirli bir sıcaklık aralığında numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu sistem, numunede meydana gelen enerji değişiminin referans malzemede meydana gelen enerji değişimiyle karşılaştırılması prensibine dayanır. DSC analizi sonucu elde edilen grafikteki pikler ekzotermik faz dönüşümlerini, çukurlar ise endotermik faz dönüşümlerini temsil eder. Numune ısı alırken endotermik çukurlar; ısı verirken ekzotermik pikler elde edilir.



Şekil 3.1. Şekil hatırlamalı bir alaşımın dönüşüm sıcaklıkları ve entalpi değişimini gösteren tipik bir DSC eğrisi (13)

Şekil 3.1 de SMA' lar için tipik bir DSC eğrisi verilmiştir. SMA numunesi için sabit bir ısıtma ya da soğutma hızı sağlamak için gereken enerji (mW) düşey ekseninde, verilen ısı aralığı ise yatay ekseninde gösterilmiştir. Martensit yapıdaki numune ısıtılırsa, A_s sıcaklığında austenit'e dönüşüm başlar ve numunede endotermik reaksiyon şeklinde bir enerji değişimi görülür. Aynı şekilde malzeme tekrar soğutulursa, M_s sıcaklığında martensit dönüşüm başlar ve ekzotermik bir reaksiyon şeklinde enerji değişimi görülür. Bu durum dış devrede pikler şeklinde görülür. Bu piklerden ısıtma ve soğutma eğrilerine çizilen teğetlerin kesişme noktaları bize dönüşümlerin başlangıç ve bitiş noktalarını verir [13].

DSC eğrilerinde gözlemlenen endotermik ve ekzotermik reaksiyon eğrilerinin altında kalan alan ise dönüşümlerin ΔH entalpi değişimini verir. Günümüzde kullanılan pek çok DSC ölçüm cihazı bu teğetlerin kesim noktalarını otomatik olarak belirleyip dönüşüm sıcaklıklarını tespit etmekte ve entalpi değişimini de otomatik olarak hesaplamaktadır.

Bu çalışmada aktivasyon enerjisini hesaplamak için numunenin $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$, $15\text{ }^\circ\text{C/dk}$, $20\text{ }^\circ\text{C/dk}$, $25\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızlarında DSC ölçümleri alınarak dönüşüm sıcaklıkları tespit edilmiştir. DSC Ölçümleri Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Perkin Elmer Sapphire model cihaz kullanılarak yapılmıştır.

3.2.2. XRD Analizleri

X-Işınları Kırınımı (XRD), X ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi elde etmek amacıyla kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu yöntemle üretilen malzemelerin yapısal formları hakkında bilgi edinilir.

Katı malzemelerin bir kısmı kristal yapıya sahipken cam ve seramik gibi bir takım katılarda amorf yapıya sahiptirler. Amorf katılarda periyodik bir atomik düzenlenme görülmez. Oysa, kristal yapıya sahip katılar bir düzen dahilinde bir araya gelen atomların üç boyutlu uzayda periyodik olarak tekrarlanması ile oluşmuşlardır. XRD yönteminde, malzeme üzerine gönderilen belirli bir dalga boyundaki X-ışını Bragg yasasına göre ($n\lambda=2d\sin\theta$) yansır. Yansımaya uğrayan bu ışın bir dedektör tarafından algılanarak sistemde bulunan yazılım vasıtasıyla malzemenin özelliğini belirleyen keskin ve şiddetli pikler olarak yansıma açısının pik şiddetine bağlı grafiği çizilir.

Difraksiyon desenindeki bu pikler indislenerek örgü parametreleri ve kristal yapılar tespit edilir.

X- ışınları kırınım deseninden,

- i. Katı malzemenin kristal yapısı ve örgü parametreleri.
- ii. Tek kristalin veya taneciğin yönelimi.
- iii. Tanecik boyutu ve şekli hakkında bilgi elde edilebilir.

Bu çalışmadaki XRD analizleri bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II difraktometresinde CuK_α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak alınmıştır. Ölçümler, tarama hızı $2^\circ /\text{dk}$ olmak üzere $2\theta=30^\circ$ den 80° ye kadar alınmıştır. Elde edilen kırınım desenleri *Jade 6.0* kristal yapı analiz programı yardımıyla PDF(Pattern Indexing File) kartları karşılaştırılarak oluşan fazlar belirlenmiş ve bu fazların kristal parametreleri hesaplanmıştır.

3.2.3. Mikroskopik Analizler

Mikroskopik gözlemler için numunelerin yüzeyi zımparalanarak temizlenip parlatılmıştır. Parlatılan bu numune 50 gram ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)-960 ml metanol (CH_6OH) ve 200 ml HCl çözeltisi ile dağlandıktan sonra martensitik oluşumun numune yüzeyinde gözlenmesi amacıyla optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Mikroskop görüntüleri İnönü Üniversitesi Kimya Bölümünde Olympus BX41M marka cihazla 5000,20000,ve 50000 büyütmeyle alınmıştır.

Numunelerin mikro yapısal analizleri için taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmıştır. Sem Görüntüleri İnönü Üniversitesi Fizik Bölümünde yüksek çözünürlüğe sahip Leo Evo40xVP model taramalı elektron mikroskopu kullanılarak yapılmıştır. Görüntüler 100 büyütmeden 40000 büyütme kadar alınmıştır.

Optik mikroskop ve SEM'le alınan görüntüler için değerlendirmelerde ise, net olan resimler göz önüne alınmıştır.

3.2.4. Elektriksel direnç ölçümleri ve manyetik ölçümler

Numunelerin elektriksel ölçümleri direnç-sıcaklık (R-T) değişimlerinin ölçülmesiyle yapıldı. Bunun için AC dört nokta kontak yöntemi kullanıldı. Ölçümler için numunelerin üzerine iletken gümüş boya kullanılarak, bakır tellerle kontak yapılmıştır. Ölçüm hatalarını en aza indirmek için kontaklar arası mesafenin aynı olmasına dikkat edilir. Ölçümler belirli sıcaklık ve akım sınırlarında, sıcaklık artışı veya azalışına göre alınır. Alınan bu veriler, doğrudan bilgisayar sistemine aktarılır ve direncin sıcaklığa karşı değişim grafiği çizilir.

Bu tez çalışmasında elektriksel direnç ölçümleri Leybold LT-10 kapalı devre cryostat sisteminde dört nokta kontak yöntemi kullanılarak, 10 mA lik akım altında 300 K den 10 K' e kadar 1,5 K/dk. hızında azalan sıcaklık uygulanarak yapıldı.

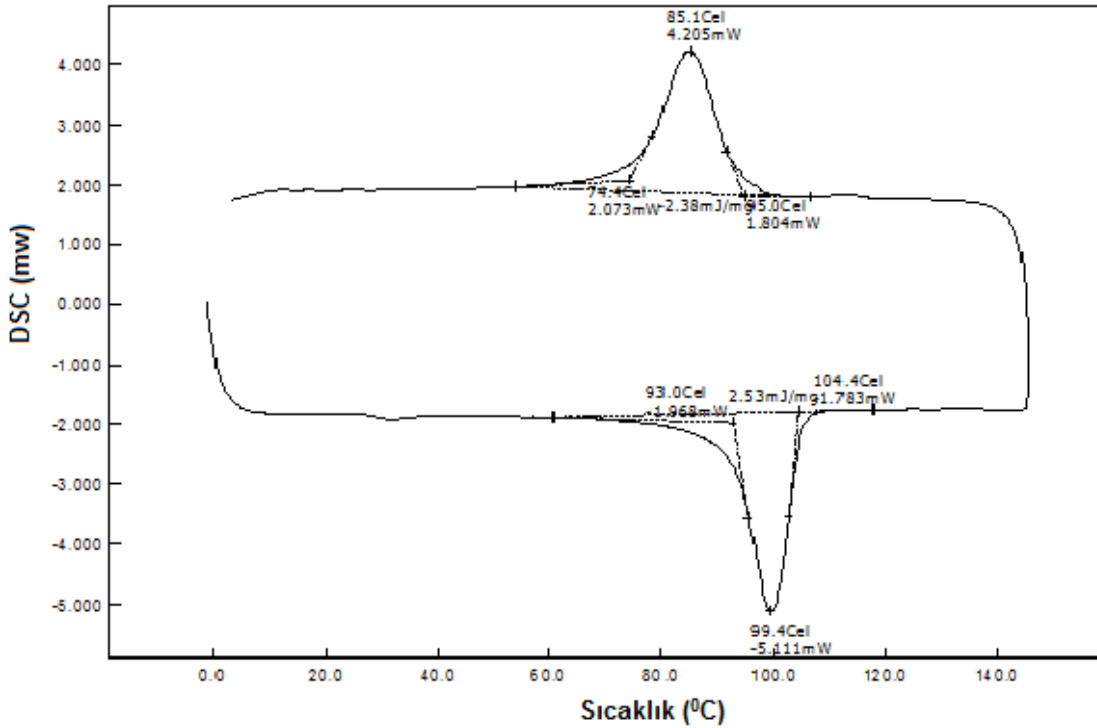
Numunelerin manyetik ölçümleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünde Quantum Design Fiziksel ölçüm sistemi (PPMS) kullanılarak yapıldı. Fiziksel ölçüm sistemi (PPMS); manyetik alan akım kaynağı, sıvı azotceketli helyum tankı ve tüm bu bileşenleri hassas bir şekilde kontrol edebilen Quantum Design Model 6000 ana kontrolcüsünden meydana gelmektedir . Ana kontrolcü; sıcaklık kontrolcüsü (1,9 K – 400 K) ile manyetik alan kontrolcüsü (-7T ,7T) içerir ve, bilgisayar tarafından data iletişim kartı yardımıyla kontrol edilebilmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

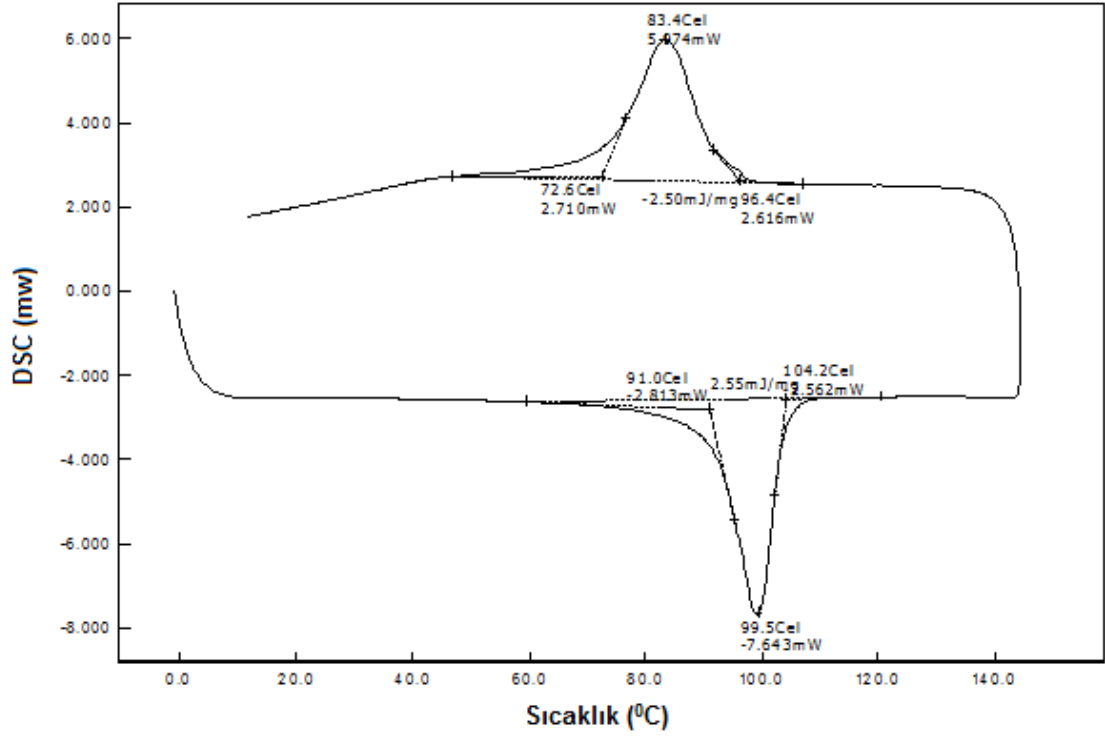
4.1. DSC Ölçüm Sonuçları

Örneklerin DSC ölçümleri için 77,50 mg ağırlığındaki numuneler kullanılmıştır. Şekil 4.1'den Şekil 4.4'e kadar sırasıyla 10 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk, 25 °C/dk ısıtma hızlarında alınmış olan DSC eğrileri verilmiştir.

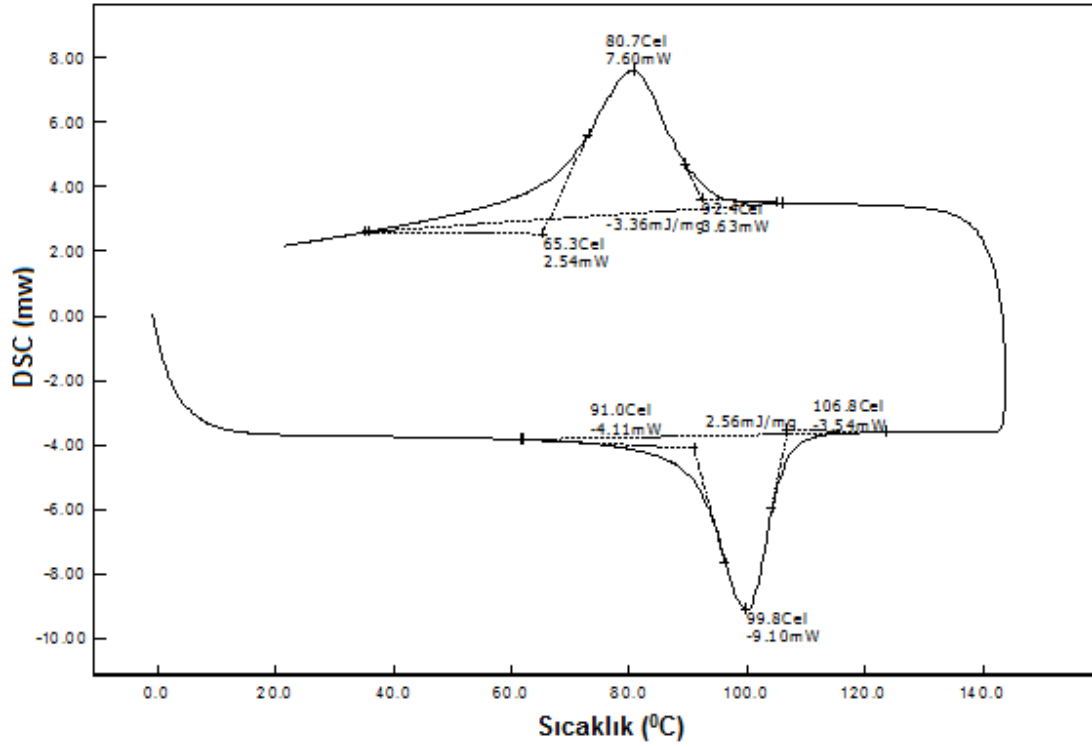
DSC eğrilerinde sıcaklık 0°C'den ~150 °C'ye çıkarıldığında (ısıtıldığında) numunenin belirli bir sıcaklık aralığında endotermik bir tepki gösterdiği, yani sistemden enerji aldığı; sıcaklık 150°C'den 0°C'ye düşürüldüğünde (soğutulduğunda) ise ekzotermik bir tepki gösterdiği, yani sisteme enerji verdiği görülmüştür. Görülen bu endotermik ve ekzotermik reaksiyon pikleri bu bölgelerde numunede faz dönüşümünün olduğunu belirtir. Isıtma sırasında numune martensit'den austenit'e, soğutmada ise austenit'den martensite dönüşmektedir. Piklerin başlama ve bitiş noktaları dönüşüm sıcaklıklarını ifade etmektedir.



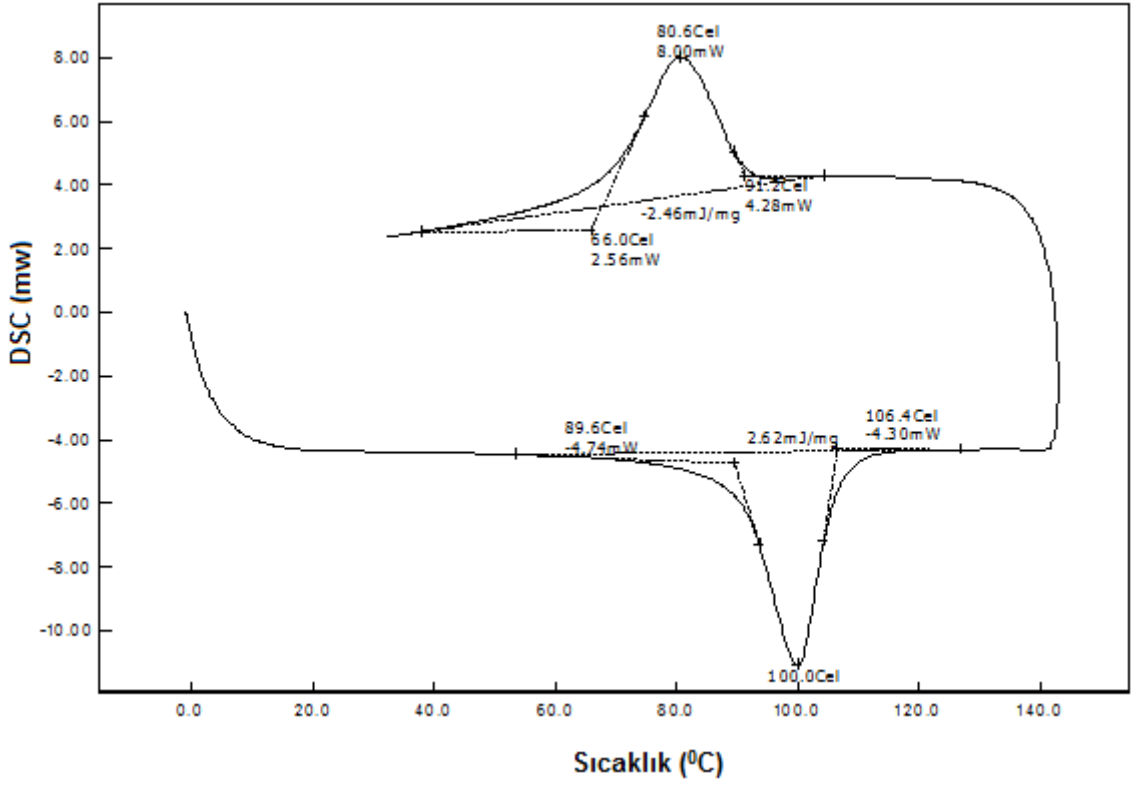
Şekil 4.1. Numuneden 10 °C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği



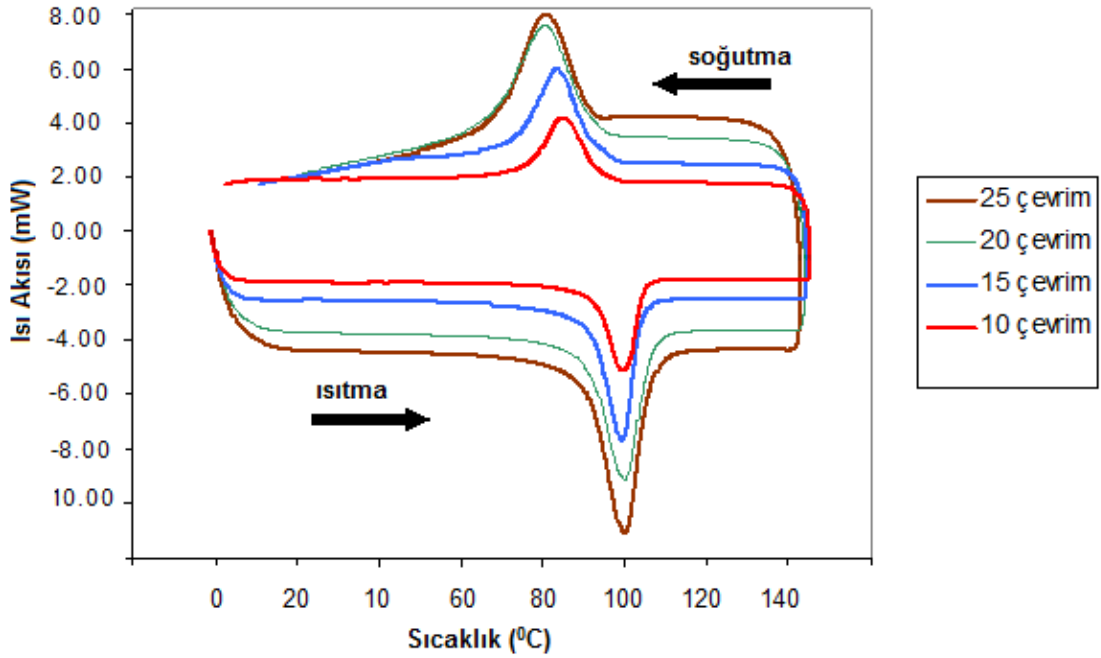
Şekil 4.2. Numuneden 15 °C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği



Şekil 4.3. Numuneden 20 °C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği



Şekil 4.4. Numuneden 25 °C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği



Şekil 4.5. Numuneden farklı ısıtma hızlarıyla alınan DSC eğrilerinin birlikte görünümü

Farklı ısıtma hızlarına göre alınmış DSC eğrilerinin birlikte görüldüğü Şekil 4.5. incelendiğinde, her iki reaksiyonun pik şiddetlerinde ısıtma hızlarıyla doğru orantılı bir artış gözlenirken, dönüşüm sıcaklıklarında ise bir kayma olduğu görülmektedir.

Farklı ısıtma hızlarında yapılan DSC ölçümlerinden elde edilen değerler ve 2.11 ile 2.13 eşitlikleri kullanılarak hesaplanan T_0 denge sıcaklıkları, Tablo 4.1'de verilmiştir. Isıtma sırasında gerçekleşen martensit-austenit dönüşümü, ısıtma hızlarına göre 90,7°C'de başlamış, 106,8°C'de tamamlanmıştır. Soğuma sırasında ise austenit-martensit dönüşümü gerçekleşmiş ve dönüşüm ısıtma hızına bağlı olarak 91,2°C'de başlayıp 65,3°C'de tamamlanmıştır. Malzemenin oda sıcaklığında martensit yapıda olduğu görülmüştür.

Şekil 4.5 incelendiğinde, ısıtma hızının artmasıyla austenit başlangıç sıcaklığının azadığı, bitiş sıcaklığının ise arttığı görülür. Isıtma hızındaki artış A_s ve A_f sıcaklıkları arasındaki farkın artmasına neden olmuştur. Soğutma sırasında soğuma hızının artmasıyla beraber martensit başlama ve bitiş sıcaklıkları arasındaki farkın da arttığı görülmüştür.

Tablo 4.1. Numunenin farklı ısıtma hızlarına göre alınmış dönüşüm sıcaklıkları ve bunlara göre hesaplanmış T_0 kritik sıcaklık değerleri.

Isıtma Hızı (°C/dk)	A_s (°C)	A_f (°C)	A_{max} (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	M_{max} (°C)	$T_0(1)$ (K)	$T_0(2)$ (K)
10	93,0	104,4	99,4	95,0	74,4	85,1	367	372,7
15	91,0	104,2	99,5	96,4	72,6	83,4	366,7	373,3
20	91,0	106,8	99,8	92,4	65,3	80,7	64,7	372,6
25	89,6	106,4	100,0	91,2	66,0	80,06	363,4	371,8

Farklı ısıtma hızlarına göre yapılan DSC ölçümlerinden elde edilen entalpi değişimi değerleri ve 2.9 eşitliğinden yararlanılarak hesaplanan entropi değişim değerleri Tablo 4.2. de yer almaktadır. $\Delta S_{M \rightarrow A}(1)$, $\Delta S_{A \rightarrow M}(1)$; Eş. 2.11 eşitliğine göre hesaplanan entropi değişimleri, $\Delta S_{M \rightarrow A}(2)$, $\Delta S_{A \rightarrow M}(2)$ ise Eş. 2.13 eşitliğine göre hesaplanan entropi değişimleridir.

Tablo 4.2. Numunenin farklı ısıtma hızlarına göre hesaplanmış entalpi ve entropi değerleri.

Isıtma Hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(1)$ (J/g K)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(2)$ (J/g K)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(1)$ (J/g K)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(2)$ (J/g K)
10	-2,53	2,38	-6,89	-6,79	6,49	6,39
15	-2,55	2,50	-6,95	-6,83	6,82	6,69
20	-2,56	3,36	-7,02	-6,87	9,21	9,02
25	-2,62	2,46	-7,21	-7,05	6,77	6,62

Tablo 4.2'deki ısıtma hızlarına göre alınan veriler karşılaştırıldığında, martensitten austenite geçişte malzemenin sistemden aldığı enerjinin $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'lık ısıtma hızında en küçük değerde olduğu görülmüştür. Malzememiz dönüşüm için sistemden -2.53 J/g'lık bir enerji almıştır.

Austenitten martensite geçişte ise malzemenin sistemden enerjinin $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'lık ısıtma hızında en küçük değerde olduğu görülmüştür. Malzemenin dönüşüm için sisteme verdiği enerji 2.38 J/g olarak hesaplanmıştır. Austenitten martensite dönüşümlerde ihtiyaç duyulan enerjinin martensitten austenite dönüşümdekine göre daha düşüktür.

Tablo 4.2'deki ısıtma hızlarına göre alınan veriler karşılaştırıldığında martensitten austenite geçişlerdeki entropi değerlerinin austenitten martensite geçişlerdeki entropi değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Entropi değerlerinin her iki faz geçişi için de aynı olması beklenirken farklılığın görülmesinin austenit-martensit arasındaki öz ısı farkından kaynaklandığı düşünülmüştür.

4.1.1. Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

Bu bölümde alaşımların, ısınma ile martensitten austenite ve soğuma ile austenitten martensite dönüşümleri sırasında gerekli olan aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplamalar için iyi bilinen Kissinger ve Augis- Bennet metodları kullanılmıştır.

Kissinger [49] metodu için,

$$\frac{d \ln(\alpha / T_p^2)}{d(1000 / T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (4.1)$$

Augis-Bennet [50] metodu için ise,

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p - T_0}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + \text{sabit} \quad (4.2)$$

eşitlikleri kullanılmıştır [4]

Burada

$\alpha \rightarrow$ ısıtma veya soğutma hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)

$T_p \rightarrow$ DSC eğrisinden elde edilen pik sıcaklığı (A_{\max})

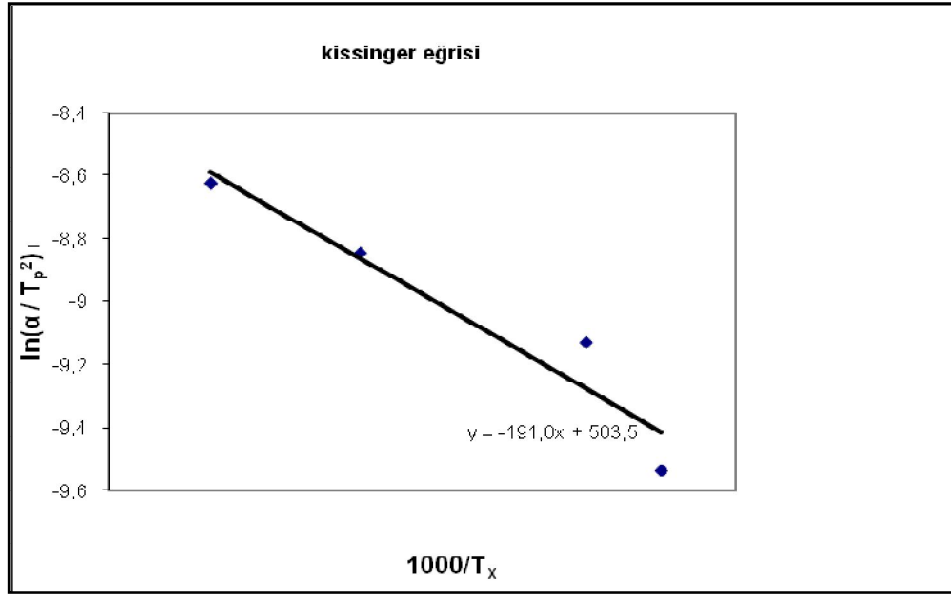
$E_a \rightarrow$ Aktivasyon enerjisi

$R \rightarrow$ Evrensel gaz sabiti ($R=8,314 \text{ J/mol K}$)

Kissinger metodu için;

(4.1) ile verilen eşitliğin sol tarafı aslında doğrunun eğimini verdiği görülür. Bu eğimi hesaplamak için $\ln(\alpha / T_p^2)$ 'nin $1000 / T_p$ 'ye göre grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğimi hesaplanır. Elde edilen bu denklemde R gaz sabitinin değeri yerine

yazılarak hesaplandığında aktivasyon enerjisi bulunmuş olur. Çizilen bu grafiğe Kissinger eğrisi adı verilir, Şekil 4.6.



Şekil 4.6. Farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrilerinden elde edilen verilerle çizilen $\ln(\alpha / T_p^2)$ 'nin $1000 / T_p$ 'ye karşı grafiği ve doğrunun eğimi.

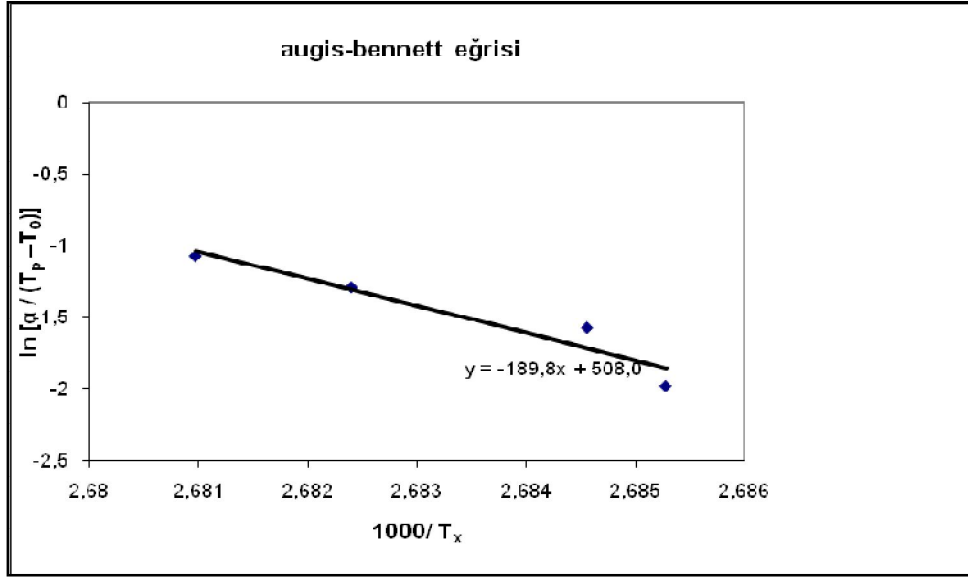
Elde edilen grafiğin eğimi kullanılarak Kissinger metodu için aktivasyon enerjisi 1084,474 Kj/mol hesaplanmıştır.

Augis-Bennet metodu için:

(4.2) ile verilen eşitliğin her iki tarafının diferansiyelini aldığımızda,

$$\frac{d \ln(\alpha / T_p - T_0)}{d(1000 / T_p)} = \frac{E_a}{R} \quad (4.3)$$

Eşitliğine ulaşırız. Bu eşitliğin sol tarafının da (Kissinger dekleminde olduğu gibi) doğrunun eğimi olduğunu görürüz. Bu eğimi hesaplamak için $\ln(\alpha / T_p - T_0)$ 'nin $1000 / T_p$ 'ye göre grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğimi hesaplanır. Elde edilen bu denklemde R gaz sabitinin değeri yerine yazılarak hesaplandığında aktivasyon enerjisi bulunmuş olur, Şekil 4.7.



Şekil 4.7. Farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrilerinden elde edilen verilerle çizilen $\ln(\alpha / T_p - T_0)$ 'nin $1000 / T_p$ 'ye karşı grafiği ve doğrunun eğimi.

Elde edilen grafiğin eğimi kullanılarak Augis-Bennet metodu için aktivasyon enerjisi 1069,9972 Kj/mol hesaplanmıştır.

İki farklı metodla hesaplanan aktivasyon enerjilerinin birbirine yakın değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bu da deneysel sonuçlarımızın tam birbirleriyle uyduğunu gösterir.

4.2. XRD Ölçüm Sonuçları

Şekil hatırlamalı CuAlNi alaşımları, termoelastik martensitik dönüşüm gösterirler ve yüksek sıcaklıkta DO₃ yapıdadırlar. DO₃ yapısı sıcaklık düşüğüyle beraber 18R (veya 9R) martensitik yapıya dönüşür. 18R (veya 9R) yapısına dönüşen bu yapı, deforme edilip daha sonra sıcaklık austenit bitiş sıcaklığına kadar yükseltirise önceki deforme edilmemiş şekli elde edilir. Bu nedenle CuAlNi alaşımının yapısının tayin edilmesi önemlidir [4]. Alaşımın örgü parametrelerinin hesaplanmasında ve fazların tayininde XRD ölçüm sonuçlarından faydalanılır.

Xuan ve arkadaşlarının [51] çalışmaları Cu bazlı alaşımlarda β martensite yapı B2 veya DO₃ tipi kübik yapının (110)β taban düzlemi üzerine kurulduğunu göstermiştir.

Eğer, alaşımı oluşturan element atomları taban düzlem içinde rastgele dağılmışlarsa; martensite fazın örgü parametreleri oranı (a/b), 9R için $\sqrt{3}$ 'e, 18R için $\sqrt{3}/2$ ' e eşit olmalıdır. Bununla beraber, ana faz düzenli yapıda ve taban düzlemi farklı büyüklükteki atomlardan oluşuyorsa, a/b oranı; 9R için $\sqrt{3}$ 'ten, 18R için $\sqrt{3}/2$ ' den küçük olmalıdır. Bu oranın ideal a/b değerlerinden sapması ortorombik martensitik fazda belirli difraksiyon çizgilerinin kaymasına yol açar ve martensitik fazda düzen derecesinin bir ölçüsü olarak kullanılabilir [52].

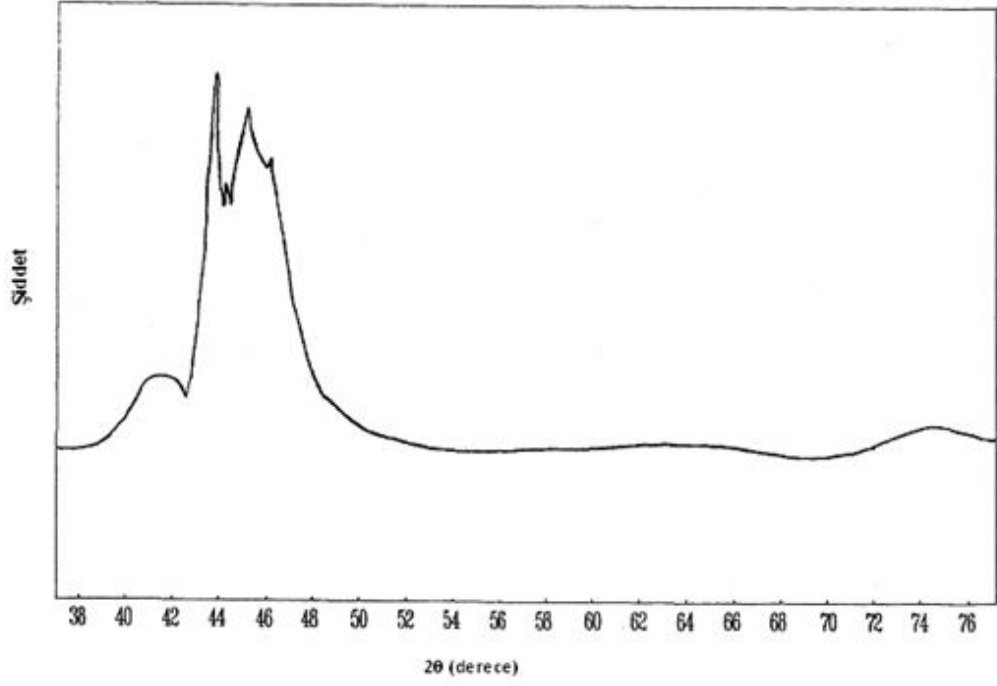
Bakır esaslı β -tip martensitlerin yapısı ana fazın $(110)_\beta$ temel düzlemi üzerine kurulur ve ortorombik bir distorsiyona sahiptir. Bu distorsiyon konsatrasyona bağlı olup martensitin düzen durumunun da ölçüsüdür. Martensitte görülen bu ortorombik distorsiyon, β tip martensitlerin x-ışını kırınım desenlerindeki (040) ve (320) piklerinde olduğu gibi $(12\bar{2})$ ve (202) piklerindeki yarılmayla ölçülebilir. Düzensiz durumda $(12\bar{2})$ ve (202) düzlemleri, (040) ve (320) düzlemleri tarafından yansıtılan kırınım desenleri birbirini üzerine binerler ve yarıma gözlenmez.

Bu çalışmada kullandığımız Cu-11Al-3,82Ni (ağırlıkça) kompozisyonuna sahip alaşım, 930°C ' de β faz bölgesinde 30 dakika ve 60 dakika sürelerle ısıtılarak homojenleştirilip, tuzlu-buzlu su içerisine atılarak ani soğutuldu.

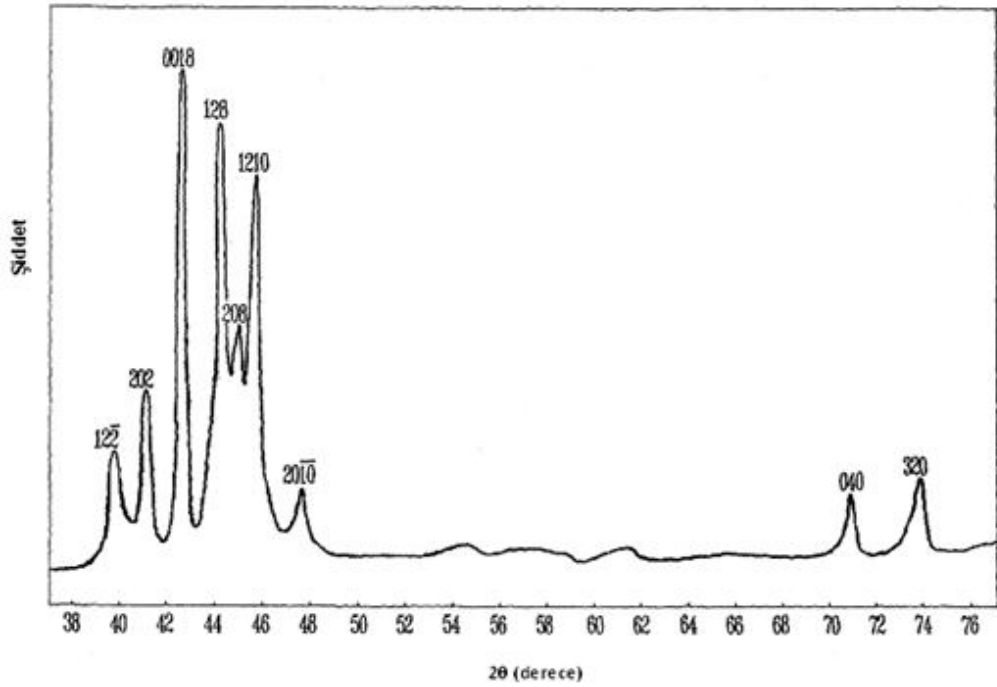
Alaşımın, üretimden hemen sonra toz numunelerinden alınan XRD grafiklerinde (Şekil 4.8) difraksiyon piklerinin birbiri üstüne gelmiş tepe görünümünde olduğu yani, yukarda bahsedilen düzlemlere ait piklerin ayrılmadığı ve bu bölgelerde geniş piklerin mevcut olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara dayanarak alaşımın ısıl işlem öncesinde düzenli bir yapıya sahip olmadığı belirtilmiştir.

30 dk homojenleştirme işlemine tabi tutulan numunenin XRD grafiği literatürde yer alan çalışmayla [4], karşılaştırıldığında $(12\bar{2})$, (208) , $(20\bar{1}0)$ ve (040) piklerinin olmadığı gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak da, literatürdeki ölçümlerin toz malzemeyle, yeni ölçümlerin ise toz olmayan malzemeyle alınmış olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür, Şekil 4.9 ve 4.10.

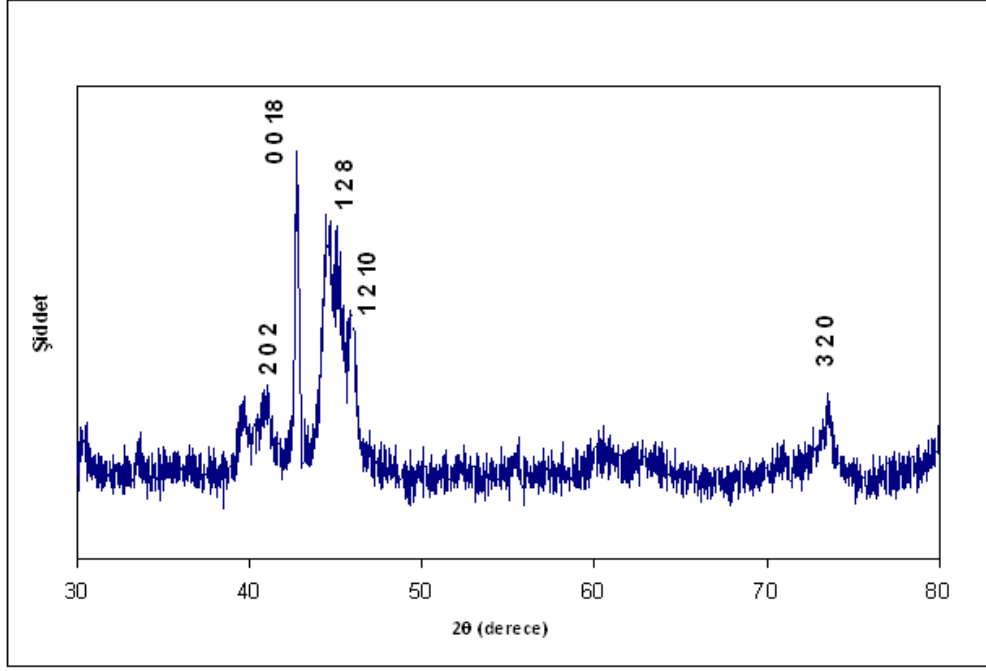
60 dk homojenleştirme işlemine tabi tutulan numunenin XRD grafiği incelendiğinde ise piklerin şiddetinde belirgin bir azalma olduğu ve (122) pikinin ortaya çıktığını fakat ana faz olarak kabul edilen (0018) pikinin şiddetinin oldukça azaldığını gözledik. Bunun yanı sıra $(12\bar{2})$, (202) , (128) , (208) , $(20\bar{1}0)$ ve (040) piklerinin kaybolduğunu gördük. Bunun da, malzeme yapısının bozulmasından ileri geldiği düşünülmüştür, Şekil 4.11.



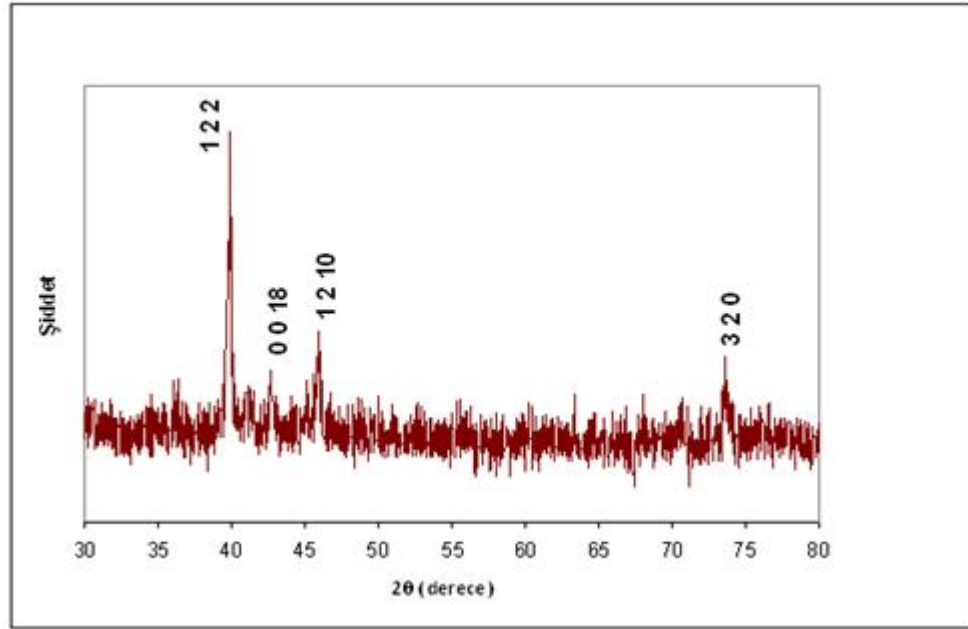
Şekil 4.8. Numunenin üretimden hemen sonra alınmış toz XRD deseni [4].



Şekil 4.9. 30 dk homojenleştirilmiş numunenin toz XRD deseni [4].



Şekil 4.10. 30 dk homojenleştirilmiş parça halindeki numunenin XRD deseni.



Şekil 4.11. 60 dk homojenleştirilmiş numunenin parça halindeki XRD deseni

Alınan XRD desenlerinin indislenmesiyle elde verilen *Jade 6.0* kristal yapı analiz programı yardımıyla PDF(Pattern Indexing File) kartları karşılaştırılarak oluşan fazlar belirlendi ve bu fazların kristal parametreleri de; $a=4,44\text{Å}$, $b=5,26\text{Å}$, $c=37,89\text{Å}$ ve

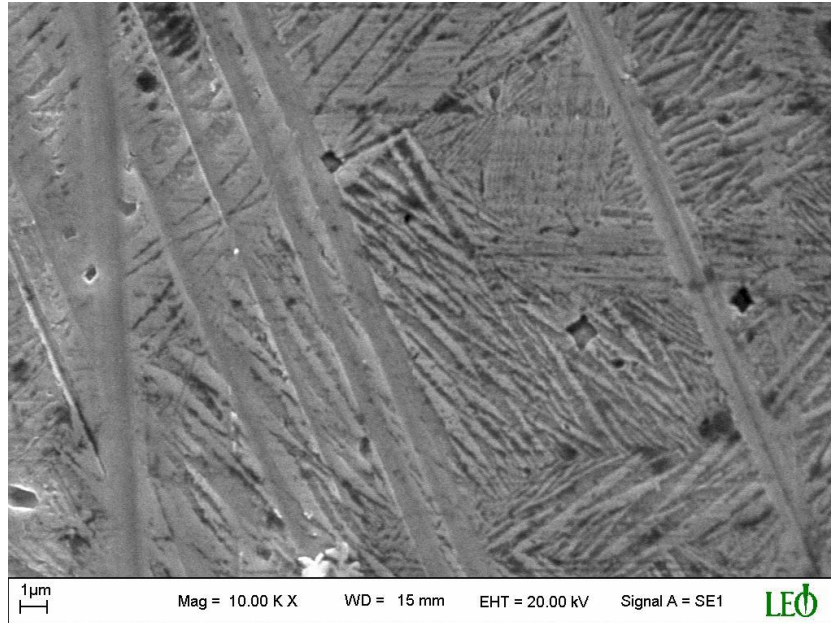
$\beta=89,67^\circ$ olarak bulundu. Alaşımın a/b oranı 0,8441 olarak hesaplandı. Bu oran $\sqrt{3}/2$ değerinden daha küçük olduğundan alaşımın ana fazlarının düzenli yapıda olduğunu ve temel düzlemlerinde de farklı büyüklükte atomlar olduğunu söyleyebiliriz.

Sonuç olarak numunemizin ana fazdan martensitik faza dönüşümü DO_3 yapıdan 18R yapıya şeklindedir. Alaşımımızda β açısının 90° den farklı bulunması ortorombik bir dönüşümün varlığını göstermektedir.

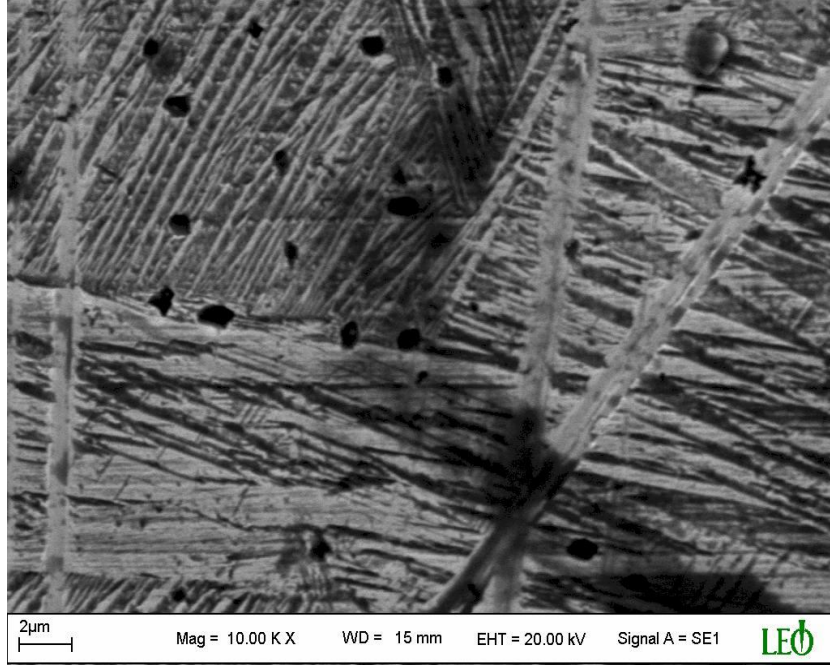
4.3. Mikroskopi Çalışmaları

Bu bölümde ısıtılmış ve 930 °C' de β faz bölgesinde 30 dakika ve 60 dakika homojenleştirilen ve zımparalanıp parlatılan numunelerin optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri karşılaştırılmıştır.

Isıl işlem görmemiş malzemenin Şekil 4.12 ve 4.13 ile verilen SEM görüntülerinde tane sınırları ve martensit plakaların varlığı net bir şekilde görülmüştür. Martensit plakalarının tane içine dağılmış olup kimi yerde mızrak kimi yerde iğne şeklinde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.12. Isıl işlem görmemiş malzemenin $\times 10000$ büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı

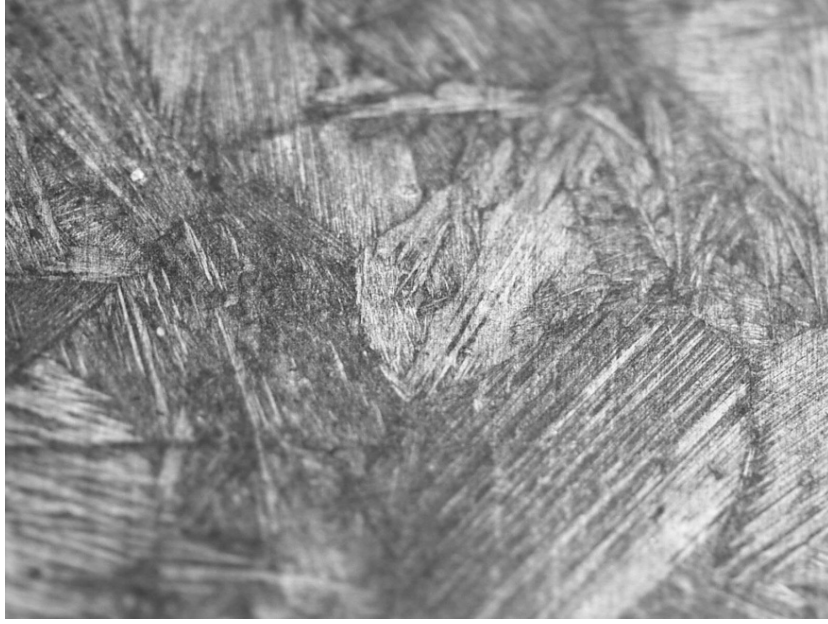


Şekil 4.13. Isıl işlem görmemiş malzemenin $\times 10000$ büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı

30 dakika homojenleştirilen numunenin Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 ile verilen optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde tane sınırları belirgin olduğu ve martensit plakaların bu sınırlarda keskin bir şekilde kesilmiş olduğu görülmüştür. Tanelerden bazılarında farklı yönelimlere sahip martensit plakalarının varlığı söz konusudur.

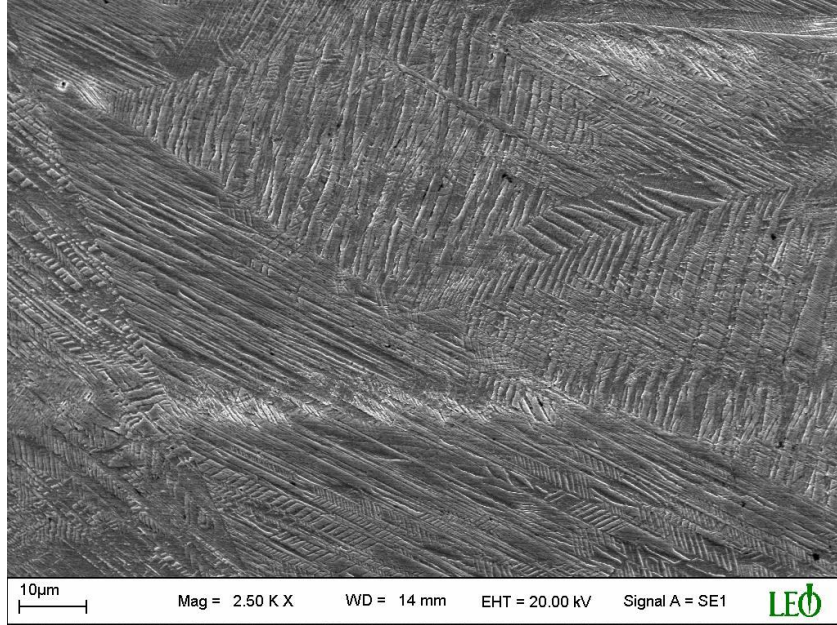


Şekil 4.14. 30 dk homojenleştirilen malzemenin optik mikroskopla $\times 5000$ büyütmeyle çekilmiş fotoğrafı



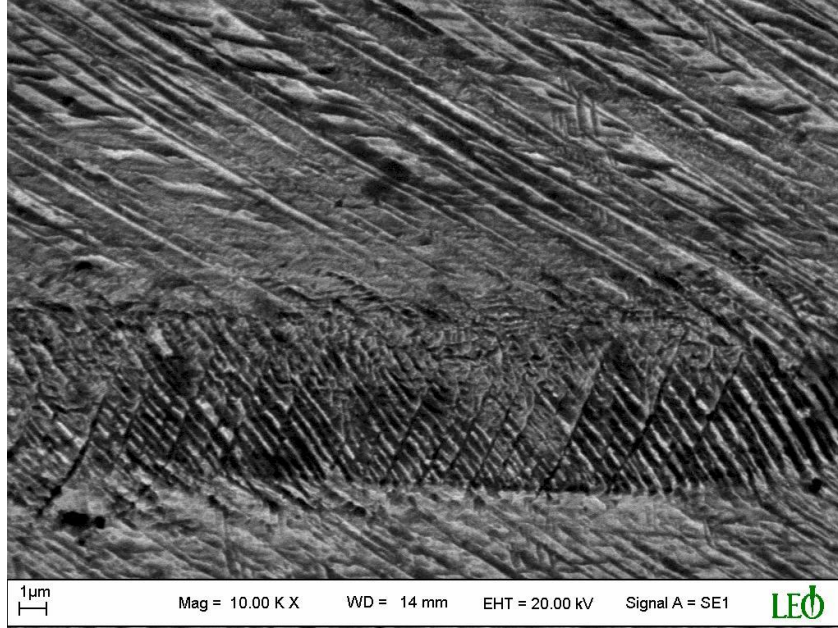
Şekil 4.15. 30 dk homojenleştirilen malzemenin optik mikroskopla $\times 5000$ büyütmeyle çekilmiş resmi

Aynı numunenin daha net gözlenebilmesi amacıyla ile alınan SEM görüntüleri incelendiğinde tane sınırlar ve martensitik plakaların ve yönelimlerin ısı işlem öncesine göre oldukça belirginleştiği saptanmıştır, Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18.



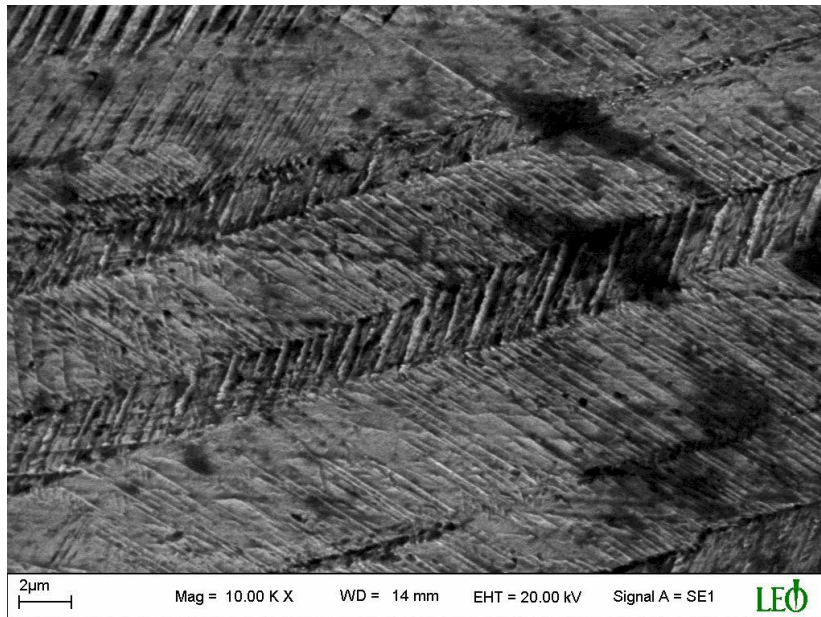
Şekil 4.16. 30 dk homojenleştirilen malzemenin $\times 2500$ büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı.

Şekil 4.16' da martensitik plakalarının varlığı açıkça görülmektedir. Martensit plakaları çoğunlukla mızrak şeklinde olup bazıları küçük bazıları büyüktür. Plakaların birbirleriyle uyumlu olmasının ani soğutmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.



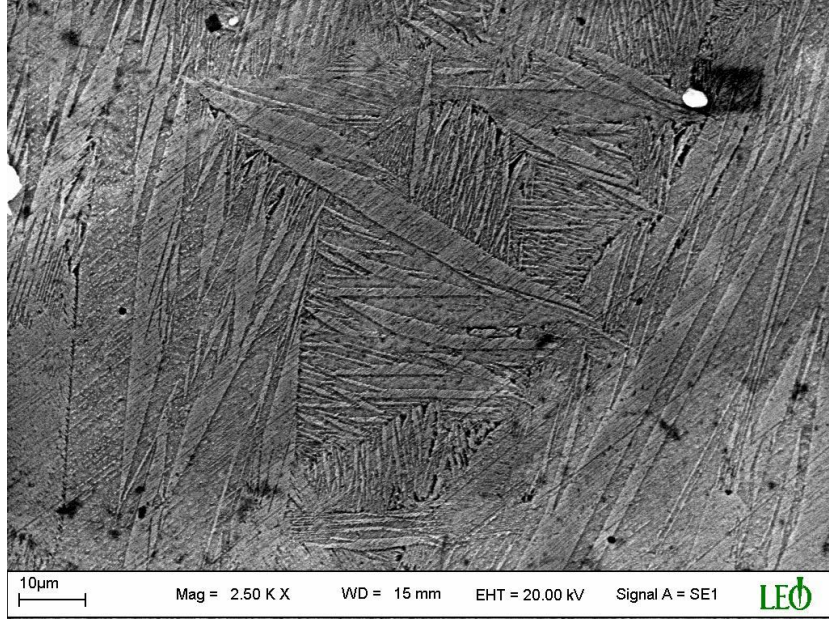
Şekil 4.17. 30 dk homojenleştirilen malzemenin $\times 10000$ büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı

Şekil 4.17 ve 4.18' de ise uyumlu martensit plakaların yanı sıra ikiz sınırları da görülmektedir. Şekil 4.18'de daha belirgin olan ikiz sınırlarının yanı sıra ikizlenme düzlemleri de açıkça görülmektedir.



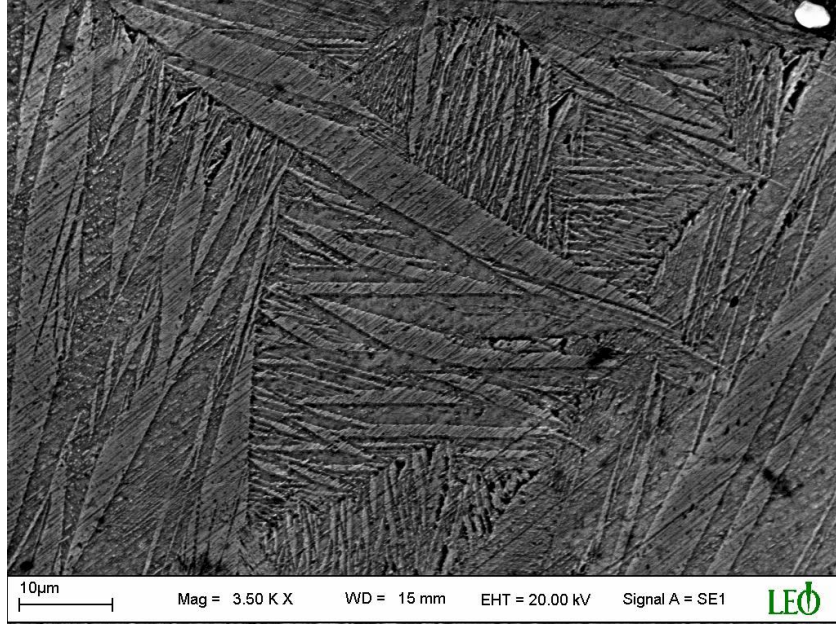
Şekil 4.18. 30 dk homojenleştirilen malzemenin $\times 10000$ büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı

60 dakika homojenleştirilen numunenin Şekil 4.19, 4.20 ve 4.21 ile verilen SEM görüntüleri incelendiğinde martensitik plakaların belirgin ve dağınık olduğu gözlenmiştir. Plakalar kimi yerde çok büyük kimi yerde çok küçük olup genellikle mızrak şeklindedirler.

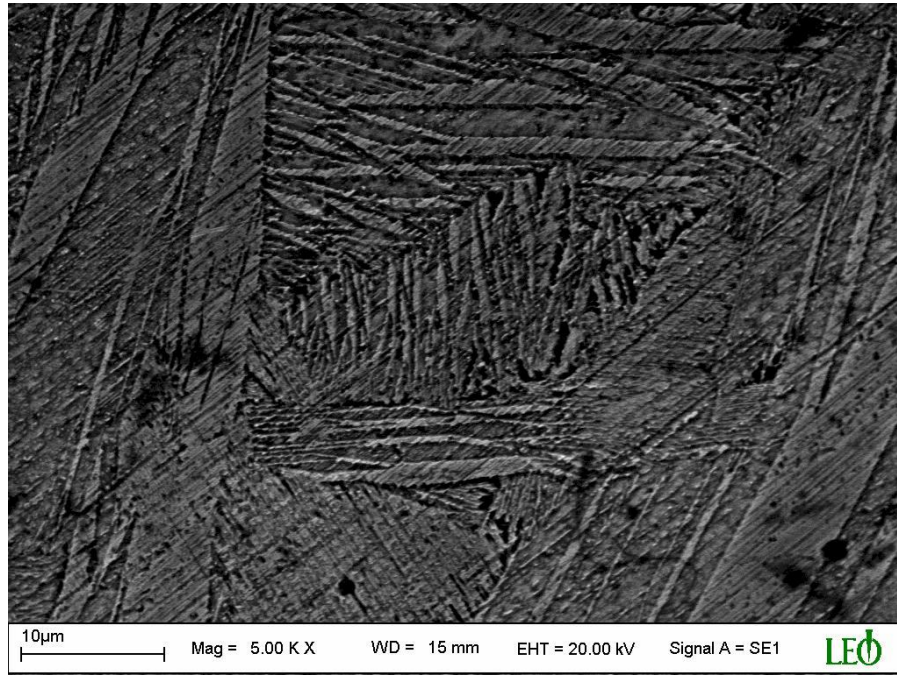


Şekil 4.19. 60 dk homojenleştirilen malzemenin $\times 2500$ büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı

Şekil 4.20 ve 4.21 deki görülen bölgeler Şekil 4.19 da görülen bölgenin ortasında yer alan bölgenin daha yüksek oranda büyütme kullanılarak alınmış fotoğrafıdır. Bu fotoğraflar incelendiğinde küçük boyutlu martensit plakaların daha yoğun olduğu ve kimi yerlerde üst üste binen plakaların varlığı görülmüştür.



Şekil 4.20. 60 dk homojenleştirilen malzemenin $\times 3500$ büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı



Şekil 4.21. 60 dk homojenleştirilen malzemenin $\times 5000$ büyütmeyle alınmış SEM fotoğrafı

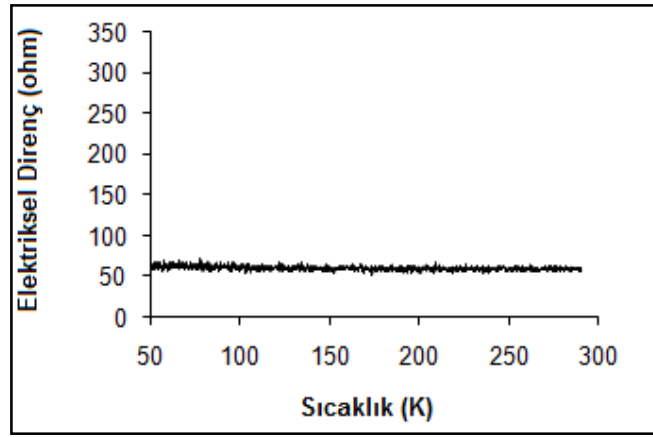
4.4. Elektriksel Direnç Ve Manyetizasyon Ölçümleri

4.4.1. Elektriksel direnç ölçümleri

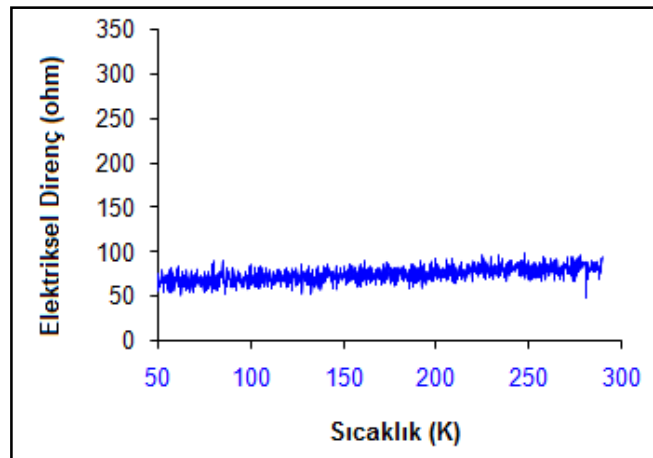
Numunelerin R-T eğrileri dört nokta kontak yöntemi kullanılarak, 10 mA lik akım altında 300 K den 10 K' e kadar 1,5 K/dk. hızında azalan sıcaklık uygulanarak yapıldı. Alınan veriler bilgisayar sistemine aktarılarak R-T eğrilerine dönüştürüldü.

Isıl işlem görmemiş numune ile 30 dakika ve 60 dakika ısıl işlem görmüş numunelere ait elektriksel direnç-sıcaklık eğrileri şekil 4.23, 4.24 ve 4.25' de verilmiştir.

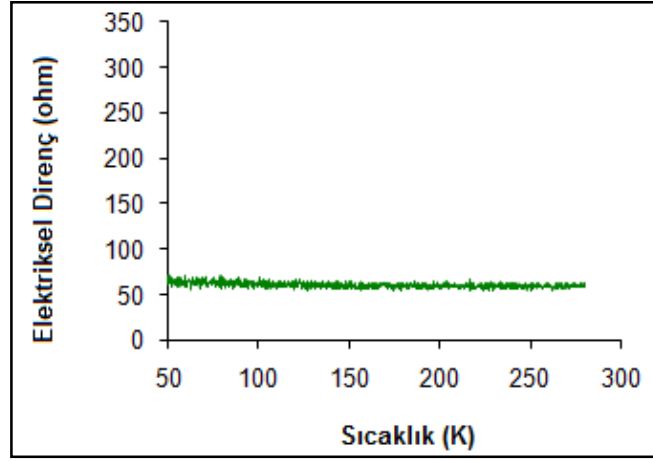
Şekil hafızalı alaşımların elektriksel dirençleri sıcaklık değişimlerine karşı duyarlıdır. Ve dönüşüm sıcaklıklarını belirlemede elektriksel direnç-sıcaklık eğrilerinden yararlanılabilir. Ölçümlerin alınacağı sıcaklık aralığı doğru belirlenebilirse bu eğriler üzerinde A_s , A_f , M_s , M_f , değerleri bulunabilir.



Şekil 4.22. Isıl işlem görmemiş numunenin R –T grafiği



Şekil 4.23. 30 dakika ısıl işlem görmüş numunenin R –T grafiği



Şekil 4.24. 60 dk ısı işlem görmüş numunenin R –T grafiği

4.22, 4.23 ve 4.24' de verilen eğrilerde direnç değerlerinde sıcaklığa bağlı bir değişim gözlenmemiştir. Yani, ölçüm alınan sıcaklık aralığında malzeme de herhangi bir faz değişimi olmamıştır.

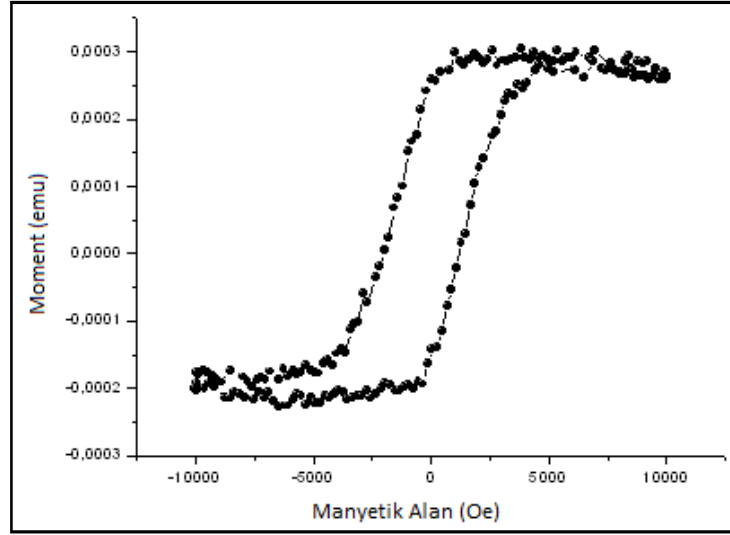
Bu sonuç DSC analizleri tespit ettiğimiz sonuçlarla uyumludur ve beklenen bir sonuçtur. Çünkü, DSC sonuçlarına göre bu dönüşüm sıcaklıkları $A_s=366$ K ve $A_f= \sim 278$ K olarak ölçülmüştür ve bulunan bu sıcaklık değerleri elektriksel direnç ölçüm aralığımızın dışındadır.

4.4.2. Manyetizasyon ölçümleri

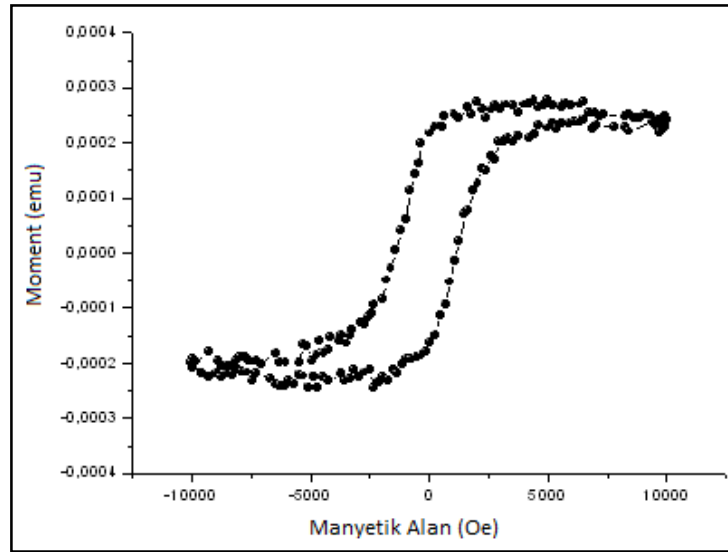
Numunelerin manyetik ölçümleri Quantum design fiziksel ölçüm sisteminde 5, 150 ve 330K 'lik sabit sıcaklıklarında -1T ile +1T manyetik alan aralığı kullanılarak M-H ölçümleri alınarak yapılmıştır.

Alınan M-H eğrileri karşılaştırıldığında ısı işlem görmemiş numunenin 60 dakika ısı işlem görmüş malzemeye nazaran daha geniş bir histerizise sahip olduğu görülmüştür.

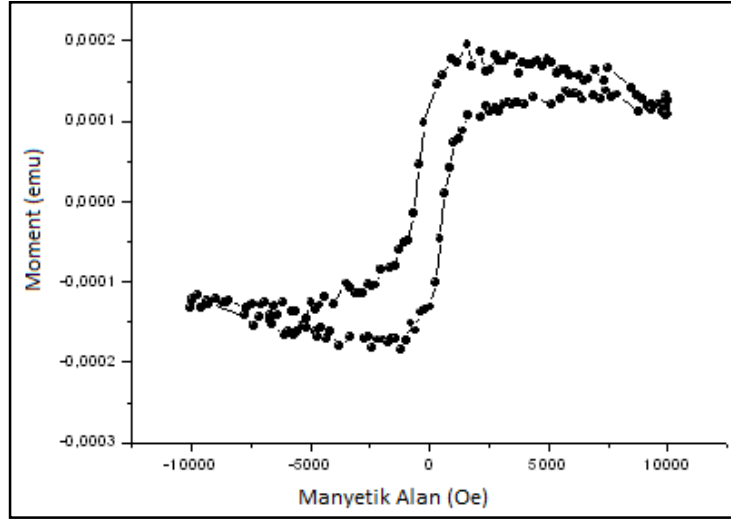
Isıl işlem görmemiş malzemelerin histesizlerinde sıcaklık artışı ile daralan ve giderek bozulan bir histerizis vardır. Bunun yanı sıra numunelerin manyetik momentinin de sıcaklık artışıyla beraber giderek azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.25. Isıl işlem görmemiş numunenin 5K de alınmış M-H eğrisi

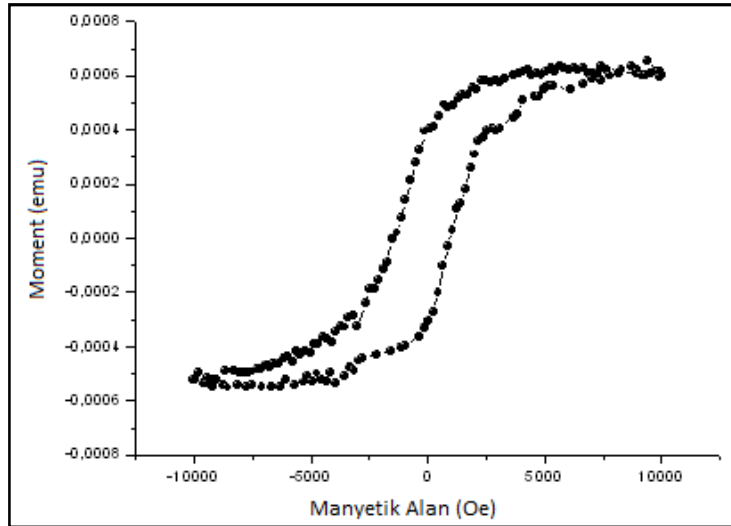


Şekil 4.26. Isıl işlem görmemiş numunenin 150K de alınmış M-H eğrisi

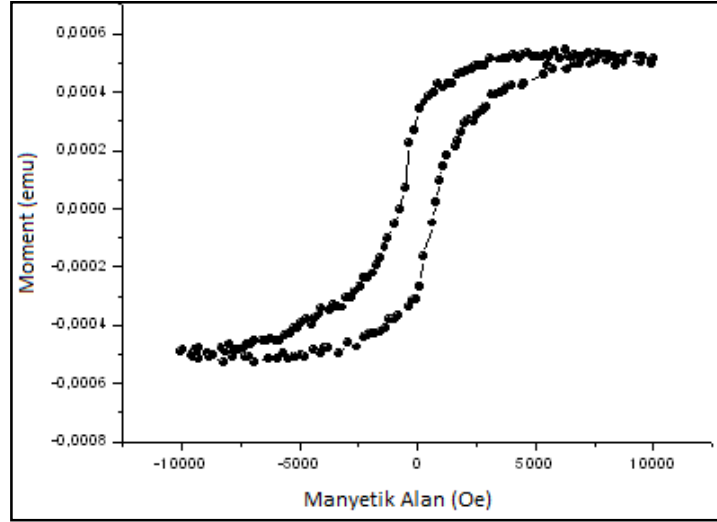


Şekil 4.27. Isıl işlem görmemiş numunenin 300K de alınmış M-H eğrisi

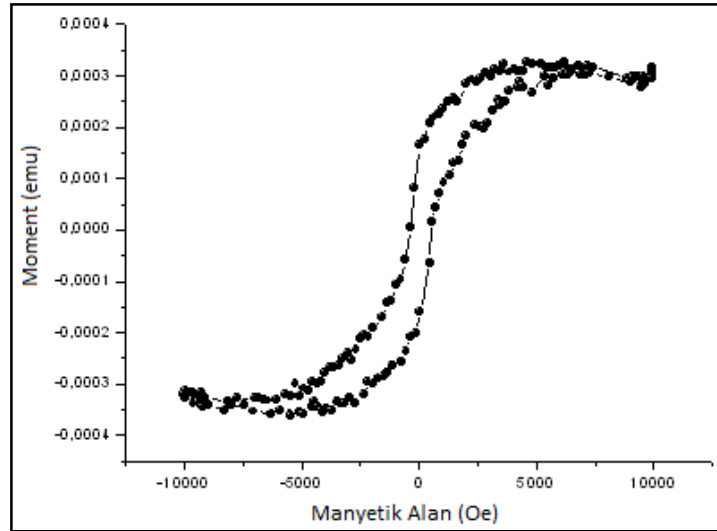
60 dakika ısıl işlem görmüş ve ani soğutma uygulanmış numunelerin histerizis eğrilerinde sıcaklık artışıyla beraber bir daralma ve net manyetik moment de belirgin bir azalma görülmüştür. Ancak, histerizis eğrilerinde görülen deformasyon ısıl işlem görmemiş malzemedekine göre çok daha azdır.



Şekil 4.28. 60 dk homojenleştirilmiş numunenin 5K de alınmış M-H eğrisi



Şekil 4.29. 60 dk homojenleştirilmiş numunenin 150K de alınmış M-H eğrisi.



Şekil 4.30. 60 dk homojenleştirilmiş numunenin 300K de alınmış M-H eğrisi

Isıl işlem görmemiş malzemelerle ısıl işlem görmüş ve ani soğutma uygulanmış malzemelerin aynı sıcaklık değerleri için alınan histerisizleri karşılaştırıldığında numunenin düzensiz bir yapıda daha düzenli bir yapıya geçtiği sonucuna ulaşılmıştır.

5. SONUÇLAR

Şekil hafızalı alaşımlar sıcaklık değişimlerine karşı son derece duyarlı malzemelerdir. Bu çalışmada, ağırlıkça Cu-%11Al-%3Ni'den oluşan şekil hatırlamalı alaşımının faz dönüşüm sıcaklıkları, entalpi ve entropi değerleri hesaplandı. Isıl işlemlerin malzeme yapısına etkieri farklı yönlerden incelenmiştir.

Numunede martensit-austenit dönüşümü 89,6°C ile 106,8°C aralığında endotermik bir reaksiyon ile gerçekleşirken, austenit- martensit dönüşümü 91,2°C ile 65,3°C aralığında gelişmiştir. DSC ölçüm sonuçları kullanılarak, $A_s=366$ K ve $A_f=277,4$ K, $M_s=368$ K ve $M_f=347,4$ K ve aktivasyon enerjisi; Kissinger metodu ile 1084.474 kJ/mol, Augis–Bennett metodu ile 1069,997 kJ/mol olarak bulunmuştur ve iki ayrı metotla elde edilen sonuçlar birbirleriyle uyum içindedir.

Malzemenin monoklinik yapıda olduğu belirlenmiş ve örgü parametreleri $a=4,44\text{Å}$, $b=5,26\text{Å}$, $c=37,89\text{Å}$ ve $\beta=89,67^\circ$ olarak hesaplanmıştır. Numunemizin ana fazdan martensitik faza dönüşümüyle beraber DO_3 yapıdan 18R yapıya geçtiği görülmüştür. Isıl işlem öncesi düzensiz olan yapının ısı işlem sonrası ani soğutmayla düzenli forma girdiği görülmüştür.

Malzemeye ait optik mikroskop resimleri incelendiğinde tane sınırlarının genel olarak belirgin olduğu, SEM resimlerinde ise yapılan ısı işlem sonrası martensitik faz yapısının belirgin bir şekilde görüldüğü saptanmıştır. Bu martensitik faz yapısı malzeme içinde bazı bölgelerde iğne şeklinde gözlenirse de çoğunlukla mızrak şeklinde ortaya çıkmıştır. Bununla beraber 30 dakika ısıleme tabi tutulan malzemenin SEM fotoğraflarında ikizlenme düzlemleri oldukça belirgin olduğu görülmüştür.

Elektriksel direnç ölçümleri, malzemenin dönüşüm aralığı dışında ölçüm aldığımız için, değişim göstermemiştir. Bu sonuç DSC ölçümleri ile elde ettiğimiz verilerle uyumludur.

Manyetizasyon ölçümleri ile elde edilen veriler ısı işlem sonrası uygulanan ani soğutmanın malzemenin yapısını daha düzenli bir forma getirdiğini göstermiştir. Elde edilen bu sonuç x- ışını kırınımı ölçümleriyle uyumludur.

6. ÖNERİLER

Bu çalışmada kullanılan CuAlNi alaşımlarıyla yapılacak yeni çalışmalarda farklı ısıtım ve soğutma prosedürleri uygulanarak sonuçları araştırılabilir.

Malzemelerin x-ışını kırınımı desenleri farklı sıcaklıklarda alınarak, farklı sıcaklıklarda oluşan fazlar belirlenebilir.

Dönüşüm sıcaklıklarını içine alan bir aralıkta elektriksel direnç ölçümleri yapılarak malzemelerin dönüşüm aralıkları içindeki direnç eğrileri çıkarılabilir. Farklı ısıtım ve mekanik işlemlerin malzemenin elektriksel karakterizasyonuna etkileri araştırılabilir.

Malzemelerin manyetik özellikleri daha geniş araştırılıp, ısıtım ve mekanik işlemlerin malzemenin manyetik karakterizasyonuna etkileri incelenebilir.

Bütün bu çalışmalar ışığında, özellikle düşük sıcaklıklarda dönüşüme uğrayabilecek kompozisyona sahip şekil hafızalı alaşımların üretimine yönelik çalışmalarda bulunulabilir.

Elde edilen verilerle farklı formlarda üretilecek malzemelerin teknolojiye uygulanılabilirliğini araştırma çalışmaları yapılabilir.

7. REFERANSLAR:

- [1] L.H. Van Vilack, *Malzeme Bilimine Giriş*, (Çeviri), A.R. Safođlu, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, 1972, 147 -148.
- [2] D.E. Hodgson, M.H. Wu, R.J. Biermann, *Shape Memory Alloys, Shape Memory Applications, Inc.*, www.sma-inc.com, 2002
- [3] E.C. Bain, *Nature of Martensite*, Trans A.I.M.E., 1924, 70 25-37.
- [4] A. Aydoğdu, "Şekil Hatırlamalı CuAlNi Alaşımındaki Martensitik Dönüşümler Üzerindeki Termal Yaşlandırma Etkileri" Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, 1995.
- [5] K. Otsuka ve T. Kakeshita, *Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments*, www.mrs.org/publications/bulletin (2002).
- [6] A. Akdoğan ve K. Nurveren, *Şekil Hafızalı Alaşımalar*, **Mühendis ve Makine**, 521 (2003) 35-45.
- [7] H. Funakubo, *Shape Memory Alloys* (Japonyadan İngilizceye Çeviri), J. B Kennedy, Gordon & Breach Science, London, 1987.
- [8] M.O. Prado, F.C. Lovey, L. Civale, *Magnetic Properties of CuMnAl alloys with SME*, **Acta Metallurgica**, 46:1 (1997) 137-147.
- [9] T. Kakeshita, T. Saburi, K. Shimizu, *Effects of Hydrostatic Pressure and Magnetic Field on Martensitic Transformations*, **Material Science and Engineering**, A273-275 (1999) 375-379.
- [10] X. Moya, L. Manosa, A. Planes, T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, *Martensitic Transition and Magnetic Properties in Ni-Mn-X Alloys*, **Materials and Engineering**, A438-440 (2006) 911-915.
- [11] A. Planes, L. Manosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, *Magnetocaloric Effect in Heusler Shape Memory Alloys*, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 310 (2007) 2767-2769.
- [12] M. Ohtsuka, M. Sanada, M. Matsumoto, K. Itagaki, *Magnetic-Field Induced Shape Memory Effect in Ni₂MnGa Sputtered Films*, **Materials Science and Engineering**, A378 (2004) 377-383.
- [13] D.C. Lagoudas, *Shape Memory Alloys Modelling and Engineering Applications*, Springer, New York, 2008.
- [14] L.C. Chang ve T.A. Read, Trans. AIME, 191 (1951) 47.
- [15] J. Hansen, Çeviri, F. Görgülü, *Hatırlayan Metaller*, **Bilim ve Teknik**, 169 (1981) 32-36.
- [16] G.V. Kurdjumov ve L.G. Khandros, *First reports of the thermoelastic behaviour of the martensitic phase of Au-Cd alloys*, **Doklady Akademi Nauk**, SSSR ,66, 1949, 211-213.

- [17] W.J. Buehler, J.V. Gilfrich, R.C. Wiley, *Effects of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi*, **Journal of Applied Physics**, 34 (1963) 1475.
- [18] J. Ryhänen, *Biocompatibility Evaluation of Nickel-Titanium Shape Memory Metal Alloy*, Oulu University, Finland, 1999, p.24-30.
- [19] D.A. Porter ve K.E. Easterling, *Phase Transformations In Metal And Alloys*, 2nd ed., Chapman& Hall, London, 1991, p.1-3.
- [20] L. Kaufman ve M. Cohen, *Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformations*, **Progress in Metal Physics**,7 (1958) 165-246.
- [21] U. Sarı, “*Şekil Hatırlamalı Cu%11.92Al%3.78Ni Alaşımında Martensitik dönüşümler Üzerinde Termal ve Mekanik Etkiler*” Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, 2004.
- [22] T.N. Durlu, *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim Yayınları, Ankara, 1996.
- [23] İ. Ay, Plastik Şekil Vermede Metalurjik Esaslar, <http://w3.balikesir.edu.tr/~ay>
- [24] <http://info.lu.farmingdale.edu/depts/met/met205/plasticdeformation.html>
- [25] J.W. Christian, *The Theory of Transformations In Metals and Alloys*, Part1, 3rd ed., Pergamon, Oxford, 2002.
- [26] K. Otsuka and X. Ren, *Recent Development In The Research Of Shape Memory Alloys*, **Intermetallics**, 7 (1999) 511-528.
- [27] K. Otsuka and C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [28] T. Gökhan, “*Şekil Hatırlamalı CuAlNi ve CuZnAl Alaşımaları Üzerinde Isıl İşlem Etkilerinin İncelenmesi*” Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, 2002.
- [29] M.O. Prado, P.M. Decorte ve F.C. Lovey, *Martensitic Transformation in CuMnAl alloys*, **Scripta Metallurgica et Materialia**, 33:6 (1995) 887-883.
- [30] P. G. Shewmon, *Transformations in Metals*, McGraw-Hill, U.S.A, 1969.
- [31] G. B. Olson ve M. Cohen, *Thermoelastic Behaviour in Martensitic Transformation*, **Scripta Metallurgica**, 9 (1975) 1247-1254.
- [32] H.C. Tong and C.M. Wayman, *Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites*, **Acta Metallurgica**, 22:7 (1974) 887-896.
- [33] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, Academic Pres, New York, 1978.
- [34] T.N. Durlu, *The Effect of Plastic Deformation Upon Martensite Burst Transformation in Fe-24%Ni-0.45%C Alloy Single Crystals*, **Scripta Metallurgical**, 12:10 (1978) 865-868.
- [35] D.Z. Young and C. M. Wayman, *Slow Growth of Isothermal Lath Martensite in an Fe-21Ni-4Mn Alloy*, **Acta Metallurgica**, 32:6 (1984) 949-954.

- [36] J. Ortín and A. Planes, *Thermodynamics of Thermoelastic Martensitic Transformations*, **Acta Metallurgica**, 37:5 (1989) 1433-1441.
- [37] C.M. Friend, *The Effect of Applied Stress on The Reversible Strain In CuZnAl Shape Memory Alloys*, **Scripta Metallurgica**, 20:7 (1986) 995-1000.
- [38] X.L. Meng, Y.F. Zheng, W. Cai, L.C. Zhao, *Two-Way Shape Memory Effect of a TiNiHf High Temperature Shape Memory Alloys*, **Journal of Alloys and Compounds**, 372 (2004) 180-186.
- [39] T. Tadaki, K. Otsuka and K. Shimizu, *Shape Memory Alloys*, **Annual Review of Materials Science**, 18 (1988) 25-45.
- [40] E. Selimbeyođlu, "Design Of Shape Memory Alloy Actuators" Doktora Tezi, Orta Dođu Teknik Üniversitesi, 1992.
- [41] E.C. Bain, *Nature of Martensite*, **Trans. A.I.M.E.**, 70: (1924) 25-37.
- [42] C.S. Barrett ve T.B. Massalski, *Structure of Metal*, Pergamon, 3rd ed., Oxford, 1980.
- [43] H.J. Bargel, G. Schulze, *Malzeme Bilgisi*, (Almancadan Çeviri), Ş. Güleç ve A. Aran, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 1993.
- [44] S. Dilibal, N. Sönmez and H. Dilibal, *Ni-Ti Şekil Bellekli Alaşımlar (ŞBA) ve Teknolojik Kullanım Alanları*, 3ncü Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, Ankara, 18-20 Ağustos, (2003)
- [45] T. H. Nam, T. Saburi, and K. Shimizu, *Cu-Content Dependence of Shape Memory Characteristics in Ti-Ni-Cu Alloys*, **Materials Transactions, JIM**, 31:11 (1990) p.959-967.
- [46] D.Schryvers, P. Boullaya, P. Potapov, R. Kohn and J. Ball, *Microstructures and interfaces in Ni-Al martensite: comparing HRTEM observations with continuum theories*, **International Journal of Solids and Structures**, 39:13-14 (2002) 3543-3554.
- [47] H. E. Karaca, I. Karaman, D. C. Lagoudas, H. J. Maier and Y.I. Chumlyakov, *Recoverable stress-induced martensitic transformation in a ferromagnetic CoNiAl alloy*, **Scripta Materialia**, 49: 9 (2003) 831-836
- [48] <http://www.fitec.co.jp/ftm/english/nt-e/appli/index.html>
- [49] H. E Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, **J. Res. Nat. Bur. Stand.**, 57:4 (1956) 217-221.
- [50] J. A. Augis ve J. D Bennett, Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the kissinger method, **J. Thermal Anal.**, 13:2 (1978) 283-292.

- [51] Q. Xuan, J. Bohang ve T.Y. Hsu, *The Effect of Martensite Ordering on Shape Memory Effect in a Copper-Zinc-Aluminium Alloy*, **Materials Science And Engineering**, 93: 205-211 (1987).
- [52] O. Adiguzel, L. Chandrasekaran and A. P. Miodownik, *The Role of Ordering in the Loss of Shape Memory in some Copper-base Alloys*, **ESOMAT 1989**, Fransa, (1989).

ÖZGEÇMİŐ

1975 Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Malatya'da tamamladı. Yüksek öğrenimini 2003-2007 yılları arasında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde tamamladı. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı.