

**ŞEKİL HATIRLAMALI Cu-%14,70Al-%4,72Ni ALAŞIMINDA
MARTENSİTİK DÖNÜŞÜMÜN KRİSTALOGRAFİK VE KİNETİK
ÖZELLİKLERİ**

Neslihan GÖKDEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2006
ANKARA**

Neslihan GÖKDEMİR tarafından hazırlanan ŞEKİL HATIRLAMALI Cu-%14,70Al-%4,72Ni ALAŞIMINDA MARTENSİTİK DÖNÜŞÜMÜN KRİSTALOGRAFİK VE KİNETİK ÖZELLİKLERİ adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. İrfan AKGÜN
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet ZENGİN

Üye : Prof. Dr. İlhan AKSOY

Üye : Prof. Dr. İrfan AKGÜN

Üye : Doç. Dr. Mehmet KASAP

Üye : Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAK

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

**ŞEKİL HATIRLAMALI Cu-%14,70Al-%4,72Ni ALAŞIMINDA
MARTENSİTİK DÖNÜŞÜMÜN KRİSTALOGRAFİK VE KİNETİK
ÖZELLİKLERİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Neslihan GÖKDEMİR

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2006

ÖZET

Bu çalışmanın amacı ağırlıkça Cu-%14,70Al-%4,72Ni kompozisyonuna sahip üçlü alaşımda, sıcaklık etkisiyle meydana gelebilecek faz dönüşümünün araştırılmasıdır. Alaşıma 930°C’de 30 dakika argon atmosferinde ısıtılma işlemi uygulanıp daha sonra tuzlu-buzlu su ortamında soğutulmuştur. Şekil hatırlamalı CuAlNi alaşımının termoelastik martensitik faz dönüşümü, Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC), Termogravimetrik Analiz (TG) ölçümleri kullanılarak faz dönüşüm sıcaklıkları, entalpi ve entropi değişimleri incelenmiştir. 20°C ile 180°C arasındaki sıcaklıklarda alınan X-ışını difraksiyon desenlerinden alaşımın örgü parametreleri hesaplanmış ve yapı analizi yapılmıştır.

Bilim Kodu : 202.1.075
Anahtar Kelimeler : Martensite, Austenite, Aktivasyon Enerjisi, Entalpi, Özgül Isı
Sayfa Adedi : 66
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. İrfan AKGÜN

**KINETIC AND CRYSTALLOGRAPHIC PROPERTIES OF MARTENSITIC
TRANSFORMATION IN Cu-14,70Al-4,72Ni SHAPE MEMORY ALLOY**

(M.Sc. Thesis)

Neslihan GÖKDEMİR

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

January 2006

ABSTRACT

The purpose of this work is to investigate the microstructural mechanisms associated with the transition in a ternary Cu–14,70 wt.% Al–4,72 wt. % Ni alloy. The samples have been initially annealed at 930 °C at 30 minute in argon atmosphere, and then speedily cooled down in ice brine. Thermoelastic martensitic transformations in CuAlNi shape memory alloys were examined using differential scanning calorimeter (DSC), thermogravimetric analysis (TG) and specific heat capacities measurements. Sample's phase transformation temperatures, entropy and enthalpy variation are interpreted in this study. According to 20°C and 180°C XRD pattern, lattice parameters are calculated and the crystal structure of the sample was determined.

Science Code : 202.1.075

**Key Words : Martensite, Austenite, Activation Energy, Enthalpy, Specific
Heat Capacity**

Page Number : 66

Adviser : Prof. Dr. İrfan AKGÜN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli katkıları ile beni yönlendiren danışman Hocam Prof. Dr. İrfan AKGÜN'e teşekkür ederim. Tez çalışmalarım esnasında katkılarından dolayı Dr. Şükrü ÇAVDAR ve Haluk KORALAY'a, yardımlarından dolayı "Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü" Arş. Gör. Volkan KILIÇLI, "Fırat Üniversitesi Fizik Bölümü" öğretim üyesi Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU' ya teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim süresince bana sağladıkları her türlü maddi ve manevi destekleri nedeniyle aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	ix
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. AUSTENİTE-MARTENSİTE FAZ DÖNÜŞÜMLERİ	3
2.1. Martensitik Dönüşümlerin Karakteristiği	3
2.2. Austenite-Martensite Faz Dönüşümünün Kristalografik Teorileri	5
2.3. Martensitik Dönüşümün Kinetik Özellikleri	11
3. ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI VE KRİSTALOGRAFİSİ	16
3.1. Cu Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşımlar ve Süper Örgüler	19
3.2. Cu Bazlı Alaşımlarda Faz Diyagramları	21
3.3. Martensite Öncesi Yapılar ve Elektron Konsantrasyonu	23
4. MATERYAL VE METOT	24
4.1. Termal Analiz Teknikleri	25
4.1.1. Diferansiyel tarama kalorimetrisi	25
4.1.2. Termogravimetrik analiz (TGA)	26
4.2. Optik Mikroskop	26

Sayfa

4.3. X Işını Toz Difraksiyonu (XRD)	27
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	28
5.1. DSC Ölçüm Sonuçları.....	28
5.1.1. Aktivasyon enerjisi hesaplamaları	34
5.1.2. Özgül ısı hesaplaması	37
5.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçüm Sonuçları.....	41
5.3. X Işını Toz Difraksiyon Deseni Ölçüm Sonuçları	42
5.4. Metalografik Gözlem Sonuçları	53
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	66

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Austenite-martensite faz dönüşümlerine ait bazı dönme bağıntıları.....	7
Çizelge 3.1. Şekil hatırlama olayı gösteren bazı alaşımlar	17
Çizelge 4.1. Bu çalışmada kullanılan alaşımın kimyasal kompozisyonu	24
Çizelge 5.1. Parça numuneden, farklı ısıtma hızlarına göre alınmış dönüşüm sıcaklıkları ve Eş. 2.12 ile Eş. 2.13 denklemleri kullanılarak hesaplanmış T_0 denge sıcaklıkları.....	33
Çizelge 5.2. Parça numunenin entalpi ve entropi değişim değerleri.....	33
Çizelge 5.3. Hesaplanan aktivasyon enerji değerleri	37
Çizelge 5.4. 20°C’de alınan X ışını toz difraksiyon deseninin analizi	47
Çizelge 5.5. 80°C’de alınan X ışını toz difraksiyon deseninin analizi	48
Çizelge 5.6. 20°C-105°C arasındaki X ışını toz difraksiyon desenlerine göre monoklinik yapı için hesaplanan örgü parametreleri	51
Çizelge 5.7. 20°C-105°C arasındaki X ışını toz difraksiyon desenlerine göre ortorombik yapı için hesaplanan örgü parametreleri	51
Çizelge 5.8. 110°C-150°C sıcaklık aralığında her iki yapı için hesaplanan örgü parametreleri	52

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kristalografik yapının sıcaklığa bağlı olarak değişimi	4
Şekil 2.2. Bain modeline göre fcc yapının bcc yapıya dönüşümü a) fcc birim hücresi b) bcc birim hücresi	6
Şekil 2.3. Austenite ve martensite yapı arasındaki sınırlı şekil değişimi a) Martensitik yüzey kabartması b) Bozulma çizgisinin kırılması	10
Şekil 2.4. Martensitik dönüşümün difüzyonsuz gerçekleşmesine bağlı olarak düzlem ve doğrultulardaki değişim	10
Şekil 2.5. Martensite oluşum yüzdesinin sıcaklık ve zamana bağlı olarak değişimi a) Patlamalı Atermal, b) Atermal, c) İzotermal	11
Şekil 2.6. Austenite ve martensite fazın kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklık ve martensitik dönüşümle ilişkisi	12
Şekil 3.1. Şekil hatırlama olayı a) Tek yönlü b) Çift yönlü	18
Şekil 3.2. Şekil hatırlama özelliğine sahip düzenli kristal yapı birim hücreleri a) CsCl yapı, b) Fe ₃ Al yapı, c) Cu ₂ MnAl tipi yapı	21
Şekil 3.3. İkili CuAl ve üçlü CuAlNi alaşımları için faz diyagramları a) CuAl alaışımının faz diyagramı, b) ağırlıkça sabit %14 Al katkılı CuAlNi alaışımının faz diyagramı	22
Şekil 4.1. Fırınlama öncesi malzemenin havadan arındırılma düzeneği	25
Şekil 5.1. M→A ve A→M dönüşümlerinin şematik DSC görünüşleri (h; pik yüksekliği, w; 1/2 yükseklikteki pik genişliği ve M _s , M _{max} , M _f , A _s , A _{max} , A _f ; dönüşüm sıcaklıkları)	28
Şekil 5.2. Parça numuneden 10°C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği	29
Şekil 5.3. Parça numuneden 15°C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği	29
Şekil 5.4. Parça numuneden 20°C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği	30
Şekil 5.5. Parça numuneden 25°C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği	30
Şekil 5.6. Parça numuneden 30°C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği	31

Şekil	Sayfa
Şekil 5.7. Parça numuneden, farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC grafiklerinin birlikte görünümü.....	31
Şekil 5.8. Farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrilerinden elde edilen $\ln(\phi/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği.....	35
Şekil 5.9. Farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrilerinden elde edilen $\ln(\phi/(T_x-T_0))$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği	36
Şekil 5.10. Farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrilerinden elde edilen $\ln\phi$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği.....	37
Şekil 5.11. Parça numunenin, DSC ile ısıtma sırasında elde edilen ısı akısı eğrileri	39
Şekil 5.12. Parça numunenin, DSC ile soğuma sırasında elde edilen ısı akısı eğrileri	39
Şekil 5.13. Isıtma sırasında alınmış özgül ısı ölçüm sonuçları	40
Şekil 5.14. Soğuma sırasında alınmış özgül ısı ölçüm sonuçları	40
Şekil 5.15. 20°C/dk ısıtma hızına göre alınmış TGA ölçüm sonucu	42
Şekil 5.16. Toz numune için 25°C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği	44
Şekil 5.17. 20°C ve 180°C arasında alınan X ışını toz difraksiyon desenleri.....	45
Şekil 5.18. 20°C'de alınan X ışını toz difraksiyon deseni	46
Şekil 5.19. 80°C'de alınan X ışını toz difraksiyon deseni	48
Şekil 5.20. 105°C'de alınan X ışını toz difraksiyon deseni	49
Şekil 5.21. 155°C'de alınan X ışını toz difraksiyon deseni	50
Şekil 5.22. 180°C'de alınan X ışını toz difraksiyon deseni	50

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Bakalit içine sabitlenmiş numune	53
Resim 5.2. Alaşımın oda sıcaklığında x50 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi	54
Resim 5.3. Alaşımın oda sıcaklığında x100 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi	54
Resim 5.4. Alaşımın oda sıcaklığında x100 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi	55
Resim 5.5. Alaşımın oda sıcaklığında x100 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi	55
Resim 5.6. Alaşımın oda sıcaklığında x400 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi	56
Resim 5.7. Alaşımın oda sıcaklığında x400 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi	56
Resim 5.8. Alaşımın oda sıcaklığında x400 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi	57
Resim 5.9. Alaşımın oda sıcaklığında x400 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
M_f	Martensite bitiş sıcaklığı
M_s	Martensite başlama sıcaklığı
A_f	Austenite bitiş sıcaklığı
A_s	Austenite başlama sıcaklığı
M_{max}	Martensite dönüşümünün maksimum olduğu sıcaklık
A_{max}	Austenite dönüşümünün maksimum olduğu sıcaklık
bcc	Cisim merkezli kübik yapı
bct	Cisim merkezli tetragonal yapı
fcc	Yüz merkezli kübik yapı
a_0	Austenite yapının örgü parametresi
T_0	Denge sıcaklığı
θ	Difraksiyon açısı
d	Kristal yapıda düzlemler arası mesafe
hkl	Miller indisleri
$\Delta H_{M \rightarrow A}$	Martensite-austenite entalpi değişimi
$\Delta H_{A \rightarrow M}$	Austenite-martensite entalpi değişimi
$\Delta S_{M \rightarrow A}$	Martensite-austenite entropi değişimi
$\Delta S_{A \rightarrow M}$	Austenite-martensite entropi değişimi
ϕ	Isıtma hızı
T_x	DSC eğrisinden elde edilen A_{max} değeri
E_a	Aktivasyon enerjisi
R	Gaz sabiti

Kısaltmalar	Açıklama
C_{pn}	Numunenin özgül ısısı
C_{pr}	Referans numunenin özgül ısısı
Y_n	Boş kap ve numune arasındaki DSC eğrisi farkı
Y_r	Referans numune ve boş kap arasındaki DSC eğrisi
M_r	Referans numunenin ağırlığı
M_n	Numunenin ağırlığı
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetresi
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X ışını saçılım deseni

1. GİRİŞ

Metal ve alaşımlar farklı fiziksel etkiler altında değişik özellikler sergilemeleri nedeniyle teknolojiye önemli bir yere sahiptir. Özellikle sıcaklık, basınç, zor ve bunların farklı kombinasyonları şeklindeki etkiler, bazı metal ve alaşımlarda mikro yapısal değişiklikler meydana getirir (1, 2). Sözü edilen etkiler sonucu alaşım veya metal atomlarının komşulukları aynı kalarak sadece kristal yapının değiştiği dönüşümlere martensitik faz dönüşümleri denir. Bu dönüşüm ilk kez A. Martens tarafından Fe bazlı alaşımlarda gözleendiğinden bu bilim adamının adıyla anılır. Bu dönüşüm sonunda oluşan makroskopik şekil değişimlerini kontrol edebilme amacı bu alaşımların hem ticari kullanımlarına hem de metalürjik araştırmalara hız vermiştir. Yoğunlaştırılan araştırmalar sonucunda Fe bazlı alaşımlar dışında metalik özellik taşımayan materyallerin bir kısmında da martensitik dönüşümün gözleendiği bilinmektedir.

Martensitik dönüşümlerde belli bir kristal yapıya sahip materyal fiziksel etkilere maruz kaldığında daha düşük serbest enerjili düşük sıcaklık fazındaki yeni bir kristal yapıyı tercih eder. Yüksek sıcaklık fazına austenite, düşük sıcaklık fazına da martensite adı verilir (3).

Martensitik dönüşümlerin termoelastik olan ve termoelastik olmayan iki tipi vardır (4). Termoelastik dönüşüm sergileyen alaşımlar şekil hatırlamalı alaşımlardır. Şekil hatırlamalı alaşımlar ısı işlemlere duyarlı fonksiyonel malzemelerdir. Temel özellikleri kritik dönüşüm sıcaklığının altında ve üstünde iki farklı şekil veya kristal yapısına sahip olmalarıdır. Şekil hatırlama mekanizmasında atomların yer değiştirme miktarı çok büyük olmamasına rağmen, hepsinin birden hacimsel olarak aynı doğrultuda nedeniyle makroskopik bir şekil değişimi olur. Düşük sıcaklıklarda deforme edilebilen bu alaşımlar, daha yüksek sıcaklıklarda deformasyon öncesi şekillerine dönebilirler.

Uygulamada şekil hatırlama etkisi gösteren çok sayıda alaşım olduğu bilinmekle beraber bunlar arasında en çok NiTi ve Cu bazlı alaşımlar ilgi görür. Cu bazlı

alaşımların korozyona karşı hassas olmalarına rağmen, NiTi alaşımlarına oranla üretimi kolay ve maliyetinin düşük olması nedeniyle bunlar üzerindeki araştırmalar yoğunluk kazanmıştır.

Bu çalışmada ağırlıkça Cu-%14,70 Al-% 4,72 Ni kompozisyonuna sahip alaşımın martensitik faz dönüşümünün termal özellikleri, örgü parametreleri ve yapıdaki sıcaklığa bağlı değişim incelendi.

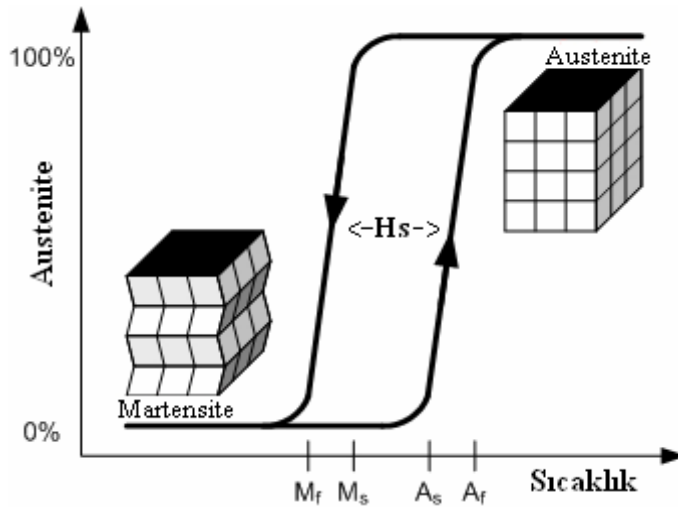
2. AUSTENİTE – MARTENSİTE FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

2.1. Martensitik Dönüşümlerin Karakteristiği

Alaşımın kristalografik ve termodinamik anlamda farklı özellikler göstererek farklı fazlarda bulunabilirler. Faz dönüşümü sıcaklığın aniden düşürülmesi veya yükseltilmesi sonucunda ya da dışarıdan uygulanacak mekaniksel zorun etkisi altında meydana gelir. Bu dönüşüm sırasında faza ait bölgelerin kristal yapıları değişir. Kristali oluşturan atomların birbirlerine göre konumları ya da komşulukları değişerek meydana gelen bu dönüşümlere “difüzyonlu faz dönüşümü”, atomların birbirine göre konumları değişmeden meydana gelen faz dönüşümlerine ise “difüzyonsuz faz dönüşümleri” denir. Martensitik dönüşümler atomların birlikte hareketini kapsadığı için difüzyonsuz faz dönüşümleridir (5).

Yüksek sıcaklık fazında belli bir kristal yapıda bulunan numuneye sıcaklık, basınç, zor veya bunların farklı kombinasyonlarının uygulanması durumunda kristal yapı değişebilir. Bu durumda, yüksek sıcaklık fazındaki numune daha küçük serbest enerjiye sahip düşük sıcaklık fazındaki farklı bir kristal yapıyı tercih eder. Bu dönüşümlerde yüksek sıcaklık fazına “austenite” (ana faz), düşük sıcaklık fazına da “martensite” (ürün faz) faz adı verilir.

Austenite kristal yapı, T_0 sıcaklığında termodinamik dengededir. Kristal yapı bu sıcaklıktan hızla soğutulursa kritik bir sıcaklıktan sonra, austenite kristal yapı içerisinde martensite yapı oluşmaya başlar. Bu sıcaklığa “martensite başlama sıcaklığı” (M_s) denir. M_s ’de başlayan dönüşüm belli bir sıcaklık aralığında devam eder ve durur. Dönüşümün bittiği bu sıcaklığa “martensite bitiş sıcaklığı” (M_f) denir. Martensite fazdaki numunenin ısıtılması durumunda “austenite başlama sıcaklığı” (A_s) olarak adlandırılan kritik bir değerden sonra austenite yapı tekrar oluşmaya başlar. Numunenin tamamen austenite yapıya dönüştüğü sıcaklığa “austenite bitiş sıcaklığı” (A_f) denir. Bu dönüşüm sıcaklıkları değişik alaşımlar için farklı değerlere sahiptir. Sıcaklığa bağlı olarak, kristal yapıdaki değişim ve dönüşüm sıcaklıkları Şekil 2.1’de verilmiştir (6).



Şekil 2.1. Kristalografik yapının sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Tersinirlik gösteren martensitik dönüşümlerde, ısıtma sırasında materyalin %50'sinin austenite'ye ve soğutma sırasında %50'sinin martensite'ye dönüşmesi arasındaki sıcaklık farkı histerezis (Hs) olarak tanımlanır (7). Bu fark 20-30°C olabildiği gibi bazı alaşımlarda daha yüksek değerlere çıkabilir (8). Bu farkın küçük olması dönüşüm için gerekli enerjinin az ve dönüşüm yüzdesinin de büyük olduğunu gösterir.

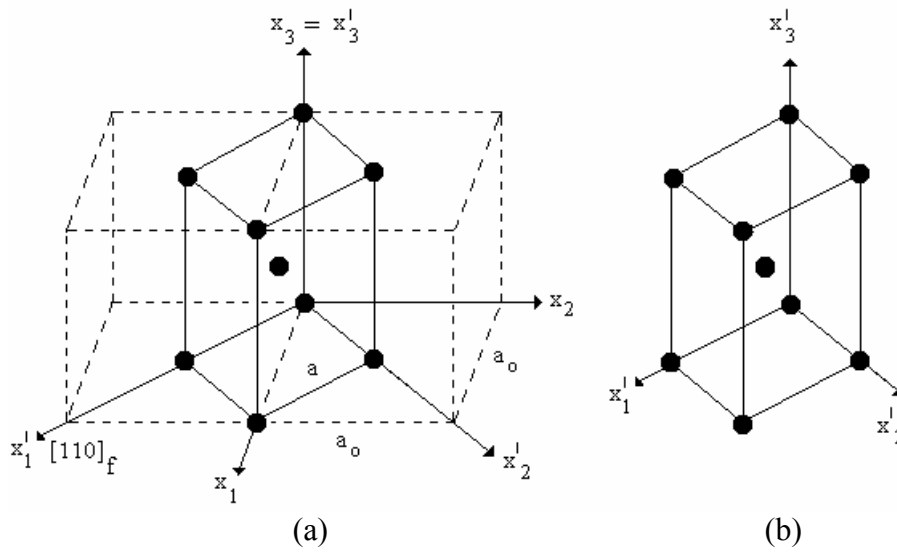
Martensitik dönüşümler termoelastik ve termoelastik olmayan dönüşümler olmak üzere iki grupta incelenebilir (4). Bu iki dönüşüm arasındaki fark histerezisten kaynaklanır. Termoelastik dönüşümlerde histerezis dar ve dönüşüm yüzdesi yüksek, termoelastik olmayan dönüşümlerde ise, histerezis geniş ve dönüşüm yüzdesi küçüktür. Termoelastik dönüşümde austenite faz soğutulurken, M_s sıcaklığında alaşım içinde kimyasal serbest enerjinin en düşük olduğu noktalarda martensitik plakalar oluşmaya başlar. Sıcaklığın düşmesiyle oluşan plakalar büyür ve bu plakalara yenileri eklenerek bu işlem, kristal tamamen martensite faza dönüşünceye kadar devam eder ve M_f sıcaklığında dönüşüm tamamlanır. Bundan sonra numune sıcaklığı A_f 'nin üzerine çıkarılırsa ters dönüşüm meydana gelir. En son oluşan martensite plakalardan başlamak kaydıyla numune tamamıyla austenite yapıya tekrar döner. Bu durumda termoelastik martensitik faz dönüşümünde sadece orijinal kristal

yapı ve yönelimi eski halini almakla kalmayıp mikro yapı da önceki halini hatırlar (9).

Termoelastik olmayan dönüşümde ise; soğutma sırasında oluşan bir martensite plakası belli bir büyüklüğe kadar gelir fakat soğutma devam etse dahi plakalarda büyüme olmaz. Sabitlenmiş ara yüzey ısıtma sırasında geri hareket etmez. Bunun yerine ana faz, sabitlenmiş martensite plakalar arasında çekirdeklenir ve bir plakanın tamamı orijinal ana faz yönelimine geri dönemez (10).

2.2. Austenite-Martensite Faz Dönüşümlerinin Kristalografik Teorileri

Martensitik dönüşüm çok hızlı bir şekilde meydana geldiğinden oluşum esnasında gözlenemez. Bu nedenle dönüşümün kristalografisi ancak iki faza ait kristalografik yapılar incelenerek ortaya konabilir. Austenite–martensite faz dönüşümünün ilk kristalografik modeli 1924'te Bain tarafından oluşturulmuştur (11). Bain, bu modelinde martensitik dönüşümde kristal örgünün belli bir deformasyona uğradığını savunmuştur. Bu modele göre, fcc kristal yapıya sahip atomlar komşuluklarını koruyarak, atomlar arası uzaklıkların değişmesi ile bcc veya bct yapıya geçebilir. Bain modeline göre Şekil 2.2'de görülen fcc kristal yapıya sahip atomlar arasındaki uzaklıklar x'_1 , x'_2 eksenleri üzerinde belirli bir oranda artarken x'_3 ekseninde aynı oranda azalarak hacim merkezli tetragonal yapıya geçebilir. Bu durumda birim hücrenin hacmi değişir.



Şekil 2.2. Bain modeline göre fcc yapının bcc yapıya dönüşümü
(a) fcc birim hücresi, (b) bcc birim hücresi

Bain modeli uzun yıllar austenite-martensite dönüşümlerinin kristalografisini açıklamak için yeterli sanıldı. Ancak sonraki araştırmalar, ana ve ürün yapı arasında kristalografik bir dönme bağıntısının olduğunu ve bu iki yapı arasında sınır özelliği taşıyacak olan dönmemiş bir yerleşim düzleminin (habit düzlem) varlığını göstermiştir (12). Austenite-martensite faz dönüşümünde, atomların birlikte hareketleri sonucunda yüzey kabartıları oluşur. Bu kabartılar Bain modeli ile açıklanamamıştır (12, 13). Dönüşmüş yapının varlığını gösteren şekil bozulmaları, ana ve ürün faza ait kristal yönelimlerinin aynı olmadığını gösterir. Yani martensite kristaldeki düzlem ve doğrultular ilk durumlarına göre bir miktar dönmüştür. Bu nedenle ana ve ürün fazlar arasında bir dönme bağımlılığı vardır. Dönme bağıntıları austenite ve martensite yapıların düzlem ve doğrultuları arasındaki açısal bağıntıyı belirler.

Kurdjumov-Sachs (K-S), Wasserman, Nishiyama(N) ve Greninger Traiano(G-T) martensitik dönüşümde, dönme bağıntılarını X- ışınları Laue metodu ile belirlemişlerdir (12). Bu araştırmacılar tarafından tanımlanan dönme bağıntıları Çizelge 2.1’de verilmiştir. Dönme bağıntıları, alaşımın cinsine ve alaşımı oluşturan

elementlerin konsantrasyonlarına bağlı olduğu gibi deformasyon etkisiyle oluşan martensitelerde deformasyon oranına da bağlıdır (1, 2, 12, 14-17).

Çizelge 2.1. Austenite-martensite faz dönüşümlerine ait bazı dönme bağıntıları

Bağıntı	K-S	N	G-T
$(011)_a-(111)_m$	0°	0°	1°
$[112]_a-[011]_m$	5°	0°	2°
$[101]_a-[111]_m$	0°	$0,54^\circ$	2°
$[011]_a-[111]_m$	$3,5^\circ$	$0,5^\circ$	$6,5^\circ$

Greninger ve Troiano çalışmalarıyla yerleşim düzleminin, austenite'in basit miller indisli düzlemlerinden birisi olduğunu saptamışlardır (18, 19). Fakat, daha sonraki bulgular büyük indisli düzlemlerinde yerleşim düzlemi olabileceğini kanıtlamıştır (20).

Dönüşümün Bain modeliyle açıklanamayacağı anlaşıldıktan sonra, “klasik” veya “tek bozulmalı” teoriler şeklinde de tanımlanan kristalografik martensite teorileri Wechsler-Lieberman-Read ile Bowles-Mackenzie tarafından geliştirilmiştir (21-23). Bu teoriler, austenite-martensite faz dönüşümü tamamlandıktan sonra, iki kristal yapı arasında dönme ve bozulmaya uğramamış bir düzlemin bulunabileceğini varsayarlar. Wechsler ve arkadaşlarının öne sürdüğü teoriden farklı olarak Bowles-Mackenzie teorisi, yerleşim düzlemi üzerindeki atomların, bu düzlemde kalırken konumlarını çok küçük boyutlarda yer değiştirdiklerini varsayarak, bu yer değiştirmeyi gösteren “açılma parametresi” ile ayrı bir serbestlik derecesi içermektedir. Ancak, matematiksel olarak bu teoriler eşleniktir (24). Ürün kristal yapı Bain modeline uygun bir şekil değişiminin ardından, kristal örgüyü değiştirmeyen bir şekil bozulmasına ve dönmeye uğrayarak dönme ve bozulmaya uğramamış bir ara düzlemin oluşmasını sağlayabilir. Kristal örgüyü bozmayan şekil değişimlerinin ikizlenme (twinning) veya kayma (slip) olabileceği de bu teorilerde öngörülmektedir. Sözü edilen dönme ise, daha önce bulunan austenite-martensite kristalografik dönmesidir (25, 26). Böylece klasik teorilerin önerdikleri modelde dönüşüm

sırasında, Bain modeline uygun bir kristal yapı değişimi, kristal yapı örgüsünü değiştirmeyen bir şekil bozulması ve iki kristal yapı arasında bir dönme olduğu varsayılmaktadır. Wechsler-Lieberman-Read ve Bowles-Mackenzie, bu şekilde belirlenen dönüşümü Eş. 2.1'deki gibi tanımlar. Bu eşitlikteki F; toplam şekil değişimine, B; Bain değişimine, S; şekil bozulmasına ve R; dönmeye karşılık gelmektedir ve F, B, S, R nicelikleri (3x3) lük bir matris ile gösterilmek üzere;

$$F=B.S.R \quad [2.1]$$

şeklinde verilmiştir.

Ana ve ürün fazdaki kristallerin ilk ve son durumlarını incelerken, oluşum sırasında neler olduğunu açıklayamayan bu teorilerde, toplam şekil değişimini ortaya çıkaran üç bileşenin oluşum sırası belirsizdir. Daha sonra yapılan gözlemler pek çok martensite kristalinde ikizlenmenin varlığını göstermiştir (27, 28). Özellikle, bazı Fe alaşımlarında ölçülen şekil değişimi ile bu teorilerin önerdiği şekil değişimi arasında bir uyum bulunmuştur (20). Ancak, yine bazı Fe alaşımlarında, Bowles-Mackenzie teorisindeki açılma parametresiyle, varsayılan konum değişikliğinin aksine yerleşim düzleminin atomları arasındaki uzaklığın değişmediği deneysel olarak kanıtlanmıştır (29). Ayrıca, elektron mikroskop gözlemleri, bazı martensite kristallerinde ikizlenme ve kayma türü şekil bozulmalarının sayısının bu teorilerde öngörülenin aksine, birden çok olabileceğini göstermiştir (30).

Klasik teorilerde ortaya çıkan bu aksaklıkları açıklayabilmek amacıyla Ross-Crocker ile Acton-Bevis, birbirlerinden bağımsız olarak “ikili bozulma ” teorileri olarak tanımlanan yeni teoriler geliştirdiler (31, 32). Bu teorilerde, toplam şekil değişimini oluşturan bileşenler klasik teorilerdekiyle aynı olmakla birlikte, kristal örgüyü değiştirmeyen şekil bozulmasının iki tane olabileceği düşünüldü. Böylece, klasik teorilerde S ile verilen bir tek şekil bozulması, yeni teorilerde S_1 ve S_2 gibi iki bozulmadan oluşuyordu. Ross-Crocker ve Acton-Bevis, teorilerinde toplam şekil değişimini Eş. 2.2'deki gibi tanımlamışlardır. Bu eşitlikte yine, B Bain değişimine, R ise dönmeye karşılık gelmektedir.

$$F=B.S_1.S_2.R$$

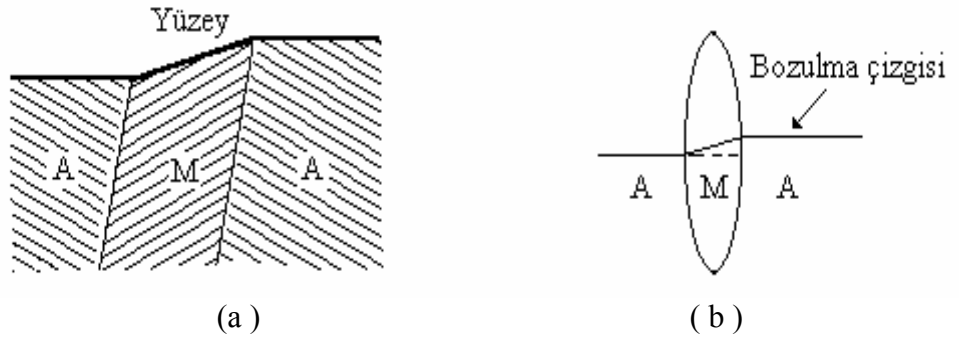
[2.2]

İki ikizlenme, iki kayma veya bir ikizlenmeyle bir kaymanın birlikte olabileceğini öne süren yeni teoriler, bazı gözlemlerle uyum sağlamış, fakat yerleşim düzlemi {225} olan martensitelerin dönme bağıntılarını bulmada başarılı olamamışlardır (33). Bu teorilerin dışında, gösterilen birkaç model ise uygulama alanları çok dar olduğu ve genelleştirilemedikleri için konuya açıklık getirememişlerdir (34).

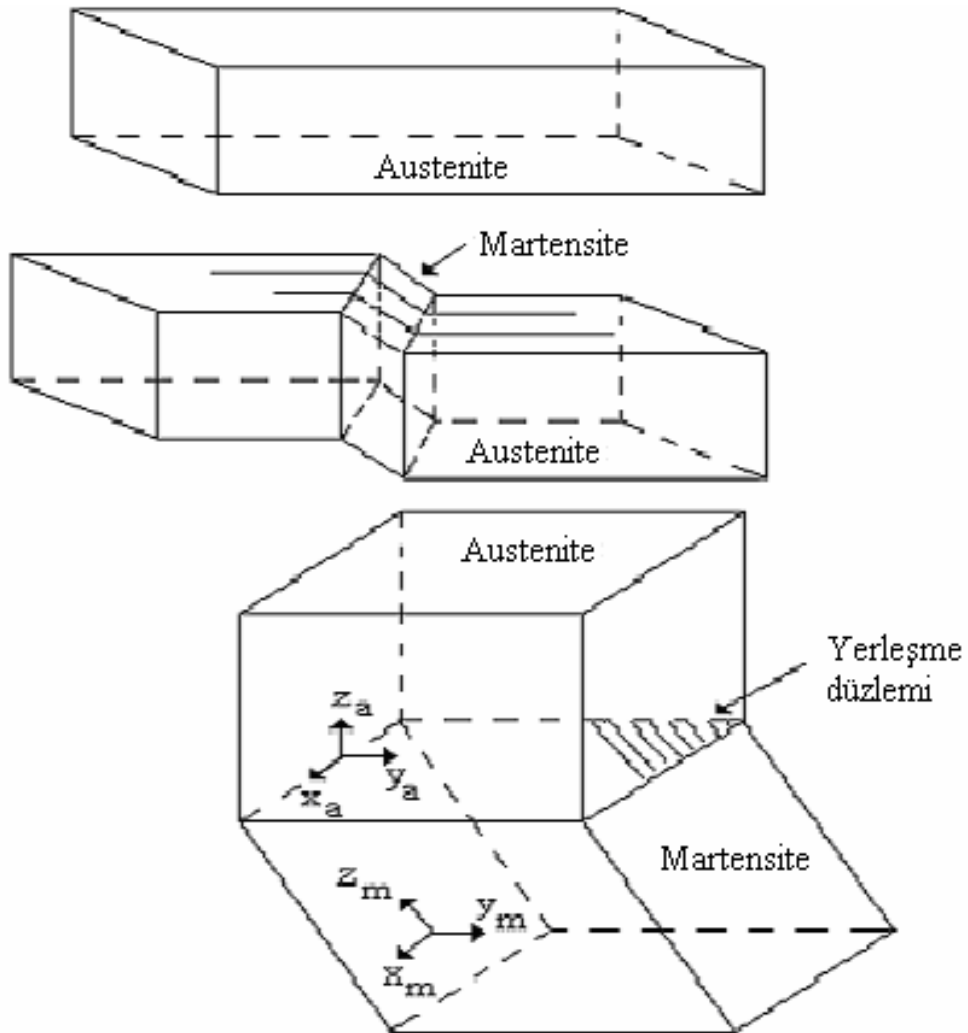
Tüm bu çalışmaların ışığında martensitik dönüşümün karakteristik özellikleri şu şekilde özetlenebilir (35, 8);

- i. Martensitik faz, ara bir katı çözeltilidir.
- ii. Kristal atomlarının dönüşüm öncesi ve sonrası komşulukları korunur. Bu nedenle dönüşüm difüzyonsuzdur.
- iii. Dönüşüm, sınırlı bir şekil değişikliğiyle meydana gelir. Ana fazdaki numune yüzeyi düzeltilip parlatıldıktan sonra sıcaklığı düşürülürse, yüzey üzerinde meydana gelen martensitik bölgeler kabartılar şeklinde gözlenir (Şekil 2.3.a). Austenite yapı ile martensite yapı arasındaki sınırdaki bozulma çizgisi ortaya çıkar (Şekil 2.3.b).
- iv. Martensitik dönüşümde, bozulmamış olarak kalan ve ana faz ile ürün fazı ayıran düzleme “yerleşme düzlemi” (habit plane) denir. Yerleşme düzlemi değişmez bir düzlemdir ve bu düzlem üzerindeki doğrultular bozulmamıştır (Şekil 2.4).
- v. Austenite faz ile martensite fazın örgüleri arasında sınırlı bir dönme bağıntısı vardır.
- vi. Dönüşümde kristal örgü kusurları da oluşur.

Kısaca martensitik dönüşümde; bir ara yüzeyin atomik hareketler anlamında düzenli ve hızlı ilerleyerek büyümesiyle ürün faz oluşur. Böyle bir ara yüzey hareketi, ürün yapının çabuk oluşmasına yardım eden dislokasyonları kapsar (36). Ara yüzeyin büyümesiyle düz bir yüzeyde kabartı şeklinde değişimler gözlenir. Bu kabartı martensite’in varlığını gösteren önemli bir özelliktir (37).



Şekil 2.3. Austenite ve martensite yapı arasındaki sınırlı şekil değişimi
(a) Martensitik yüzey kabartısı, (b) Bozulma çizgisinin kırılması



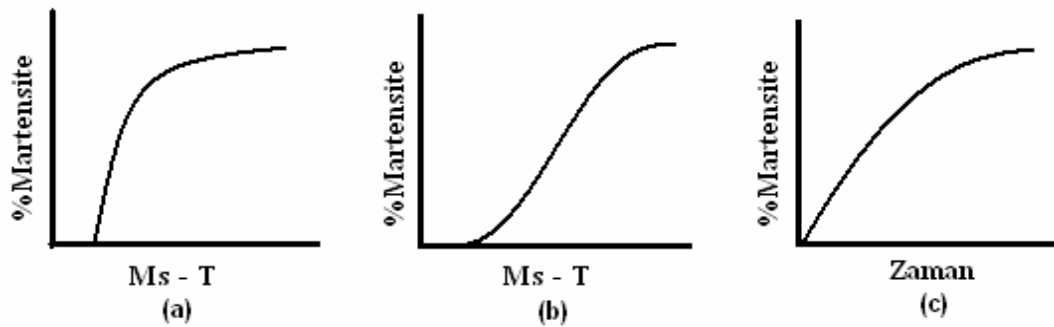
Şekil 2.4. Martensitik dönüşümün difüzyonsuz gerçekleşmesine bağlı olarak düzlem ve doğrultulardaki değişim

2.3. Martensitik Dönüşümün Kinetik Özellikleri

Difüzyonsuz faz dönüşümleri kinetik olarak incelendiğinde atermal ve izotermal özellikli iki değişik martensite oluşumun varlığı görülür. Bu iki çeşit faz geçişinde dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm sonrası ürünlerde farklılıklar gözlenir (12).

Atermal dönüşümde austenite durumdaki numune soğutulurken M_s sıcaklığına geldiğinde austenite yapı martensite yapıya dönüşmeye başlar. Numune soğutulmaya devam edilirse M_f sıcaklığına gelindiğinde dönüşecek oranın tamamı martensite'e dönüşmüş olur. Atermal dönüşüm iki gruba ayrılarak incelenebilir. Şekil 2.5.a'da görüldüğü gibi dönüşüm çok yüksek hızlarda patlama şeklinde tamamlanabilir ya da Şekil 2.5.b'deki gibi martensite oluşum yüzdesi sıcaklığa üstel bir bağımlılık gösterebilir (15, 38, 39). Sıcaklık değişimi ile oluşan martensite fazın oluşmaya başladığı sıcaklıktan daha aşağı sıcaklıklarda yeni patlamalar olabilir ancak bir kez oluşan martensite düşük sıcaklıklarda büyüme göstermez (40).

İzotermal martensite dönüşümlerde; M_s sıcaklığından daha aşağı sıcaklıklarda yeni martensite kristalleri oluşacağı gibi daha önce oluşanlar da hacimce büyüme gösterebilir (41). İzotermal özellikli martensitik faz dönüşümünde oluşan martensite yüzdesinin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 2.5.c'de görülmektedir.



Şekil 2.5. Martensite oluşum yüzdesinin sıcaklık ve zamana bağlı değişimi
a) Patlamalı Atermal, b) Atermal, c) İzotermal

Termodinamikte minimum enerji kuralına göre; sistem en düşük serbest enerjili durumu tercih eder. Austenite ve martensite fazın kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklık ve martensitik dönüşümle ilişkisi Şekil 2.6’da görülmektedir. Denge sıcaklığı olarak tanımlanan T_0 sıcaklığında iki fazın serbest enerjileri farkı sıfırdır. T_0 denge sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda martensite fazın serbest enerjisi daha küçük olduğundan minimum enerji kuralına göre martensite faz daha kararlıdır. T_0 ’ın üstündeki sıcaklıklarda ise martensite fazın serbest enerjisi daha büyük olduğundan austenite faz kararlıdır. $(T_0 - M_s)$ sıcaklık farkı, fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjiyi, bu enerji de dönüşüm için gerekli sürücü kuvveti doğurur (8).

Austenite→martensite dönüşümünde, martensite fazın kimyasal serbest enerjisi austenite fazın kimyasal serbest enerjisinden düşük olmalıdır. Eğer iki faz arasındaki kimyasal serbest enerji farkı, kimyasal olmayan serbest enerjiden (örneğin; dönüşüm zorlanma enerjisi ve ara yüzey enerjisi) küçükse dönüşüm gerçekleşmez.



Şekil 2.6. Austenite ve martensite fazın kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklık ve martensitik dönüşümle ilişkisi

Austenite–martensite faz dönüşümünde, kristal yapının değişimi ile hacim değişikliği de gözlenir. Bu durumda termodinamik yasalar gereği kapalı bir sistemin, sabit bir P basıncına karşı hacmi V_1 ’den V_2 ’ye değiştirilecek olursa; termodinamiğin birinci

kanununa göre enerji E_1 'den E_2 'ye değişmiş olur, bu durumda da ΔE enerji değişimi;

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

olur. Böyle bir değişim esnasında sistemin ΔQ ısı enerjisi değişimi, yukarıdaki ifadeden hesaplanırsa;

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

bulunur. Sabit P basıncına karşı iç yaparak hacim değiştiren kapalı sistemin ısı enerjisinde meydana gelen ΔQ farkı, iki ifade farkına eşittir. $(E + PV)$ toplamından ibaret olan bu ifadeye sistemin içerdiği ısı veya ‘‘entalpi’’ adı verilir. Buna göre, sistemin ısı enerjisindeki değişim, ilk ve son termodinamik durumlardaki entalpilerinin farkına eşittir. Genel olarak entalpi H ile gösterildiğine göre;

$$H = E + PV \quad [2.5]$$

$$\Delta Q = H_2 - H_1 \quad [2.6]$$

bağıntıları yazılabilir (42).

Austenite ve martensite arasındaki öz ısı farkı ihmal edilirse; austenite-martensite dönüşümünde ölçülen ısı, martensite-austenite dnşmde buna karşılık gelen ısıdan mutlak değer olarak daha büyük olmasına rağmen; numunenin entropi değişimi, her iki dönüşüm için aynıdır (43).

Ergime, buharlaşma gibi faz dönüşümlerinde basınc sabit kalmak kaydıyla, enerji değişimine rağmen sistemin sıcaklığı değişmez. Bu bakımdan sabit sıcaklıkta entropi değişiminin hesaplanması önemlidir. Buna göre sabit basınçta entalpi ifadesinin türevi;

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad [2.7]$$

şeklindedir. Buna göre, termodinamiğin birinci kanunundan faydalanarak,

$$\Delta E = \Delta Q - P\Delta V \quad [2.8]$$

yazıldığında;

$$\Delta H = \Delta Q \quad [2.9]$$

bulunur. Buradan sabit basınçta entropi değişimi;

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad [2.10]$$

şeklinde verilir (42). Prado ve arkadaşları, entalpi değişimini,

$$\Delta S_{M \rightarrow A} = \Delta H_{M \rightarrow A} / T_0 \quad [2.11]$$

formülüyle hesaplamışlardır. Burada M martensite, A austenite fazı T_0 ise denge sıcaklığını temsil eder. T_0 denge sıcaklığının, dönüşüm sıcaklıklarına bağlı olarak hesaplanması için iki farklı yaklaşım geliştirilmiştir.

Salzbrenner ve Cohen tarafından kabul edilen T_0 denge sıcaklığı,

$$T_o = \frac{1}{2}(M_s + A_s) \quad [2.12]$$

şeklindedir. Burada M_s ; martensite başlama sıcaklığı, A_s ; austenite başlama sıcaklığıdır (44).

Tong ve Wayman'a göre T_0 denge sıcaklığı,

$$T_o = \frac{1}{2}(M_s + A_f) \quad [2.13]$$

olarak alınmıştır. Burada A_f , austenite bitiş sıcaklığıdır (45).

3. ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI VE KRİSTALOGRAFİSİ

Şekil hatırlama olayı, martensite fazdayken deforme edilen alaşımların, ısıtıldığında deformasyon öncesi orijinal şeklini tekrar kazanma yeteneğidir. Şekil hatırlamalı alaşımların ortak özelliği termoelastik martensitik dönüşüm göstermeleridir (46). Bu alaşımlar kritik bir dönüşüm sıcaklığının altında ve üstünde iki ayrı şekil ve konfigürasyon gösterirler. M_f sıcaklığının altında tamamen martensite fazdaki bir numuneye dışarıdan bir zorun uygulanmasıyla şekli değişir. Uygulanan zor ortadan kaldırılınca numune deforme edilmiş şeklini korur. Oluşan plastik deformasyonun ortadan kaldırılması için deforme edilmiş numunenin sıcaklığı A_f 'nin üzerinde olacak şekilde arttırılır. Numune uygulanan bu ısı işlem sonucunda austenite yapıya geçer ve austenite fazda sahip olduğu orijinal şeklini geri kazanır. Böyle bir dönüşüm mekanizması ile numunenin orijinal şeklini tekrar kazanması “şekil hatırlama olayı” olarak adlandırılır.

Şekil hatırlama olayı gösteren alaşımlarda şu kristalografik özellikler görülür (47);

- a) Kristal yapı düzenli ve süper örgülüdür.
- b) Eğer düzenlilik dikkate alınmazsa ana faz bcc, martensite faz hcp yapıya sahiptir.
- c) Martensite fazdaki sabit örgü zorlanmaları ikizlenmedir, dislokasyon değildir.
- d) Martensite dönüşüm, azalan sıcaklıkla belli bir değere kadar termoelastik olarak ilerler.

Şekil hatırlama özelliği gösteren bazı alaşımlar Çizelge 3.1’de gösterilmiştir (48).

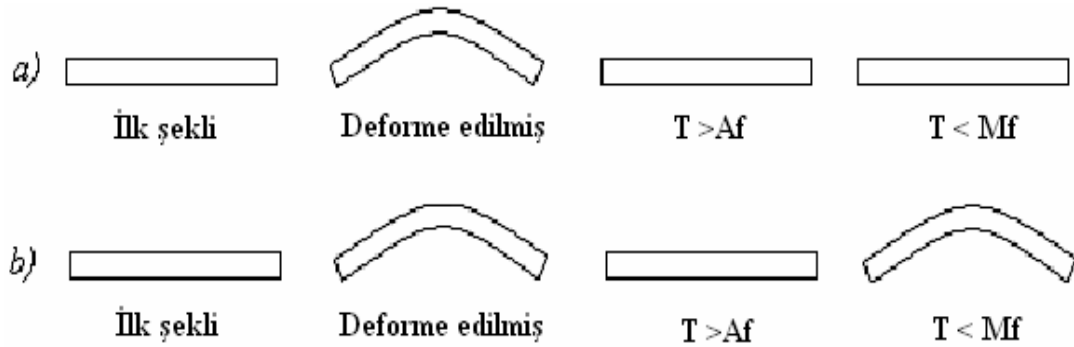
Çizelge 3.1. Şekil hatırlama olayı gösteren bazı alaşımlar

Alaşım	Kompozisyon (% atomik)	Yapı Değişimi	Sıcaklık histerezisi	Düzen
Ag-Cd	44 ~ 49 Cd	B2 – 2H	~15°	Düzenli
Au-Cd	46,5 ~ 50 Cd	B2 – 2H	~15°	Düzenli
Cu-Zn	38,5 ~ 41,5Zn	B2 - 9R Rombehebral M9R	~10°	Düzenli
Cu-Zn-X (X=Si,Sn,Al, Ga)	Birkaç % de	B2(DO ₃) - 9R, M9R (18R, M18R)	~10°	Düzenli
Cu-Al-Ni	28 ~29 Al 3 ~4,5 Ni	DO ₃ - 2H	~35°	Düzenli
Cu-Sn	~15 Sn	DO ₃ - 2H , 18R	---	Düzenli
Cu-Au-Zn	23 ~28 Au 45 ~47 Zn	Heusler - 18R	~6°	Düzenli
Ni-Al	36 ~38 Al	B2 – 3R	~10°	Düzenli
Ti-Ni	49 ~51 Ni	B2 – Monoklinik B2 – Rombehebral	20 ~100° 1 ~2°	Düzenli
In-Tl	18 ~23 Tl	FCC – FCT	~4°	Düzensiz
In-Cd	4 ~5 Cd	FCC – FCT	~3°	Düzensiz
Mn-Cu	5 ~35 Cu	FCC – FCT	---	Düzensiz
Fe-Pt	~25 Pt	LI ₁ -düzenli BCT	Küçük	Düzenli
Fe-Pd	~30 Pd	FCC – FCT	Küçük	Düzensiz

Şekil hatırlama olayı tek yönlü ve çift yönlü olmak üzere iki grupta incelenebilir. Çift yönlü şekil hatırlama davranışı, maddenin yüksek ve düşük sıcaklık şekillerini dışarıdan bir etkiye ihtiyaç duymaksızın sadece sıcaklık etkisiyle hatırlamasıdır (49). M_f sıcaklığının altında tamamen martensite fazdaki bir numuneye dışarıdan uygulanan zor ile istenilen şekil verilebilir. Uygulanan zorun kaldırılmasına rağmen numune deforme edilmiş şeklini korur. Deforme olmuş numunenin sıcaklığı A_f 'nin

üzerine çıkarıldığında plastik deformasyon ortadan kalkar ve numune deformasyon öncesi şekline ulaşır. Numunenin sıcaklığı tekrar M_f sıcaklığına düşürülürse daha önceki deforme edilmiş şeklini alır. Bu olaya çift yönlü şekil hatırlama olayı denir (50).

Tek yönlü şekil hatırlama olayında ise M_f sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta deforme edilen alaşım uygulanan zorun kaldırılması halinde orijinal şekline geri dönemez. Deforme edilmiş numune ancak ısıtılıp, kritik bir sıcaklığın üzerine çıkarılınca orijinal şekline geri dönebilir. Sıcaklığın tekrar düşürülmesi, numuneyi deforme edilmiş şekline döndüremez. Isıtma-soğutma sonucunda deformasyon öncesi orijinal ana faz yöneliminin tekrar elde edilebilmesi, tek yönlü şekil hatırlama olayının temel mekanizmasıdır (51). Şekil 3.1’de tek ve çift yönlü şekil hatırlama olayının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1. Şekil hatırlama olayı, a) Tek yönlü, b) Çift yönlü

Şekil hatırlama olayında martensite hacim oranındaki artışla şekil hatırlama etkisi azalır ve yaklaşık 10000 çevrim sonra etkisini kaybeder. CuZnAl alaşımlarında, çift yönlü şekil hatırlama özelliğindeki bu azalma hızı, NiTi gibi diğer şekil hatırlamalı alaşımlardan daha yüksektir (52).

3.1. Cu Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşımlar ve Süper Örgüler

Şekil hatırlamalı alaşımlardan imal edilen cihazlar ve malzemelerin yapımında çoğunlukla NiTi veya Cu bazlı alaşımlar kullanılır. NiTi alaşımları büyük korozyon direnci sergiler; fakat üretimi pahalıdır. Birçok uygulamada Cu bazlı alaşımları hazırlamak NiTi alaşımlarına alternatif olarak daha ekonomiktir. Gelişen teknolojiyle beraber Cu bazlı alaşımların mekaniksel özelliklerinin iyi bir hale getirilmiş olması, kolay şekil alabilme özellikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle uygulamalarda Cu bazlı alaşımlar NiTi alaşımlarından daha kullanışlıdır (53, 54).

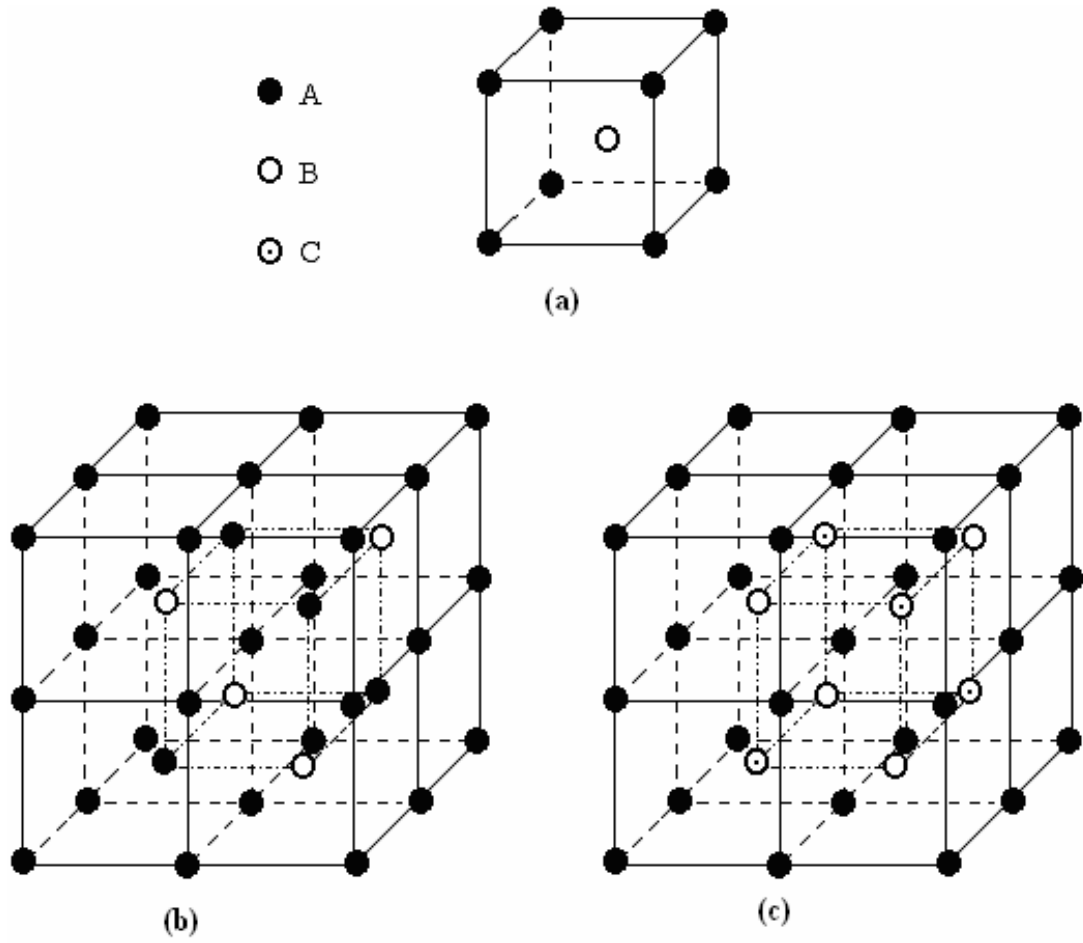
Şekil hatırlama olayı gösteren pek çok materyal, yüksek sıcaklıkta düzensiz yapıdayken daha düşük sıcaklıklarda düzenli yapıya geçer. Kritik bir değerin üzerindeki sıcaklıklarda rastgelelik hakimdir fakat sıcaklık kritik değerin altına düşünce düzen kurulur ve sıcaklık düştükçe düzen derecesi artar. Düzenli yapılarda, atomlar bir düzen dahilinde yerleşirler (55). Süper örgülü yapılar genellikle düşük sıcaklıklarda uzun periyotlu olabilir. AB ve AB₃ tipindeki alaşım kompozisyonları uzun periyotluluğa yatkındır.

Şekil hatırlama özelliğine sahip alaşımlarda süper örgülerin temeli, bcc örgülerdir. Bu örgüler aşağıdaki gibi sınıflandırılır.

- i. *B2 beta (β) brass tipi süper örgüler:* 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 3.2.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 β_2 fazıyla temsil edilir. ZnCu, AuCd, AlNi, LiTl alaşımları buna örnek olarak gösterilebilir (36).

- ii. *Fe₃Al yapı ve DO₃ tipi süper örgüler:* 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. DO₃ birim hücrelerini tanımlamak için bcc ve CsCl tipi dört hücreye ihtiyaç vardır. DO₃ tipi süper örgü 75:25 kompozisyon oranına sahip β_1 fazı ile temsil edilirler. Bu örgünün birim hücresi Şekil.3.2.b’de görülmektedir. DO₃ tipi süper örgülerin en tanınan özelliği her bir atom maksimum sayıda benzemeyen atom tarafından çevrilmiş olmasıdır. Örneğin; Cu₃Al, BiLi₃, Fe₃Si.
- iii. *Cu₂MnAl yapı veya L2₁ 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 3.2.c’de görülmektedir. Cu₂NiAl, Zn₂CuAu, Cu₂MnSn gibi alaşımlar bu yapıya iyi birer örnektir.

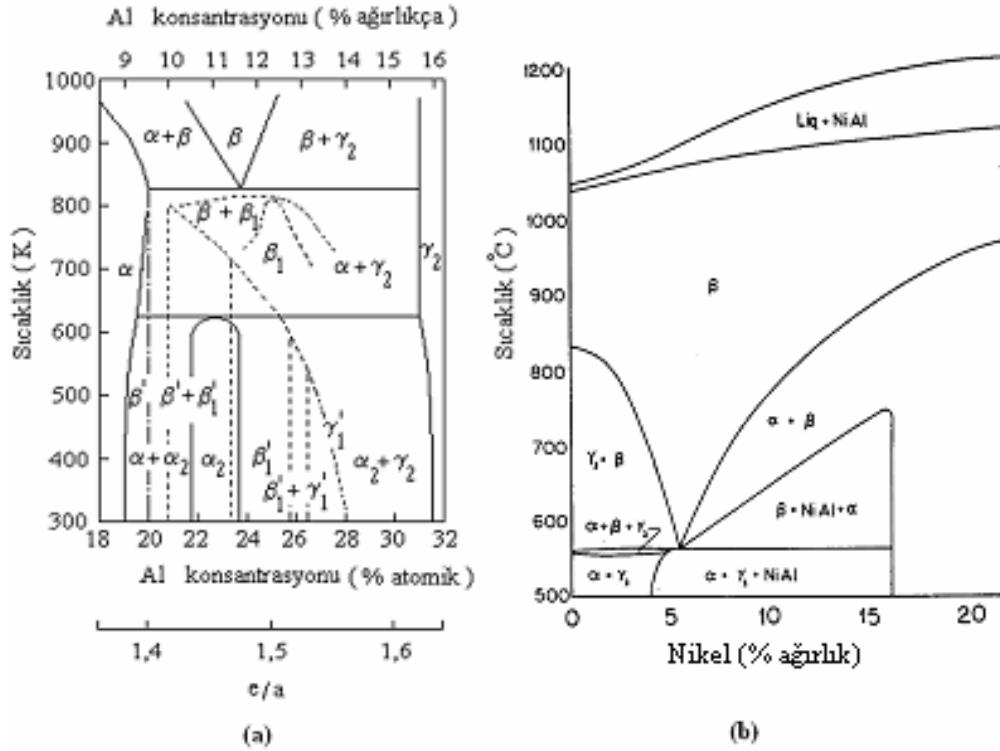
Cu bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda martensitik dönüşümler düzenli bcc β fazından meydana gelir. Yüksek sıcaklıkta düzensiz β -fazı soğutma ile kısa mesafeli düzenli dönüşüme uğrar ve B2 süper örgü yapı meydana gelir. Soğutma ile en yakın komşu düzeni oluşur ve yapı alaşım kompozisyonuna, soğutma hızına bağlı olarak DO₃ yapı ya da L2₁ süper örgü yapısı oluşur (54).



Şekil 3.2. Şekil hatırlama özelliğine sahip düzenli kristal yapı birim hücreleri
a) CsCl yapı, b) Fe_3Al yapı, c) Cu_2MnAl tipi yapı

3.2. Cu Bazlı Alaşımlarda Faz Diyagramları

Faz diyagramları, faz dönüşümleri neticesinde oluşturulur. Ergime, katılaşma, buharlaşma ve katı halde kristal yapının değişmesi (allotropik dönüşüm) gibi olaylara faz dönüşümü adı verilir (42). Sıcaklığa ve malzemenin içindeki yabancı maddelere bağlı olarak malzemede meydana gelen değişikliklerin gösterildiği şemalara faz diyagramları denir. Şekil 3.3'te CuAl ve CuAlNi alaşımlarının faz diyagramları verilmiştir.



Şekil 3.3. İkili CuAl ve üçlü CuAlNi alaşımları için faz diyagramları
a) CuAl alaşımının faz diyagramı, b) ağırlıkça sabit % 14 Al katkılı CuAlNi alaşımının faz diyagramı

Bakır bazlı diğer alaşımlarda olduğu gibi CuAlNi alaşımlarında şekil hatırlama olayı görülen kompozisyon aralığı, yüksek sıcaklıklardaki β faz bölgesidir. CuAlNi alaşımlarının faz diyagramları Şekil 3.3'te 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.

CuAl sisteminde Al oranı yüksek olunca β faz bölgesinden uzaklaşılır, termoelastik martensite dönüşüm ortaya çıkmaz ve γ_2 fazının çökmesi hızlı soğutmayla da önlenemeyebilir (55). Ni ilavesi, Cu ve Al'un difüzyonunun önlenmesi için etkin

olduğundan β faz, CuAlNi sisteminde CuAl sistemine göre daha kararlı olur. Şekil 3.3.b'deki ağırlıkça %14 Al katkılı CuAlNi alaşımının faz diyagramı Şekil 3.3.a'daki ikili Cu-Al alaşımının faz diyagramı ile karşılaştırılırsa, β ve $\beta + \gamma_2$ fazlar arasındaki sınırın, Ni ilavesiyle β fazın kararlılığı görülerek yüksek Al konsantrasyonuna doğru kaymıştır (48, 56).

3.3. Martensite Öncesi Yapılar ve Elektron Konsantrasyonu

Uzun periyotlu yığılma düzenine sahip martensiteler termoelastik davranış gösterir ve genellikle düzenli yapıdaki austenite fazdan dönüşürler. Faz alanları 1.40 ve 1.50 arasında bir elektron konsantrasyonunda merkezlendiğinden bu alaşımların martensite dönüşüm öncesindeki β fazları elektron fazı olarak da adlandırılır. e/a oranı, elektron konsantrasyonudur. Yani alaşımda atom başına ortalama serbest (valans) elektron sayısıdır (elektron/atom oranı) ve “Eş. 3.1” ile hesaplanır;

$$\frac{e}{a} = \sum_i (\text{valans})_i \times (\text{atomik oran})_i \quad [3.1]$$

burada; i ; alaşımlardaki elementlerin toplamını gösterir. Örneğin; atomik %66,9Cu-%28,8Al-%4,2Ni için elektron konsantrasyonu (Cu→1, Al→3, Ni→2 değerlikli olduğundan);

$$\frac{e}{a} = (66,9 \times 1 + 28,8 \times 3 + 4,2 \times 2) / 100 = 1,62$$

olur. Alaşımların faz durumlarında e/a oranı önemlidir. Elektron konsantrasyonuna göre yapılır, $e/a \leq 1,38$ de fcc(α) yapısı, $e/a \sim 1,5$ de bcc (β) yapısı, $e/a \sim 1,62$ de γ (kompleks) yapısı, $e/a > 1,65$ de (hcp) yapısı gözlenir.

4. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, ağırlıkça Cu-%14,70Al-%4,72Ni oranına sahip şekil hatırlamalı alaşım üzerinde ısıtıl işlem etkileri incelendi. Alaşım, Fransa'dan TREFIMETAUX Centre de Recherche'den sağlandı. 250 mm uzunluğunda 4 mm çapında çubuk halindeki alaşımın kimyasal kompozisyonu Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bu çalışmada kullanılan alaşımın kimyasal kompozisyonu

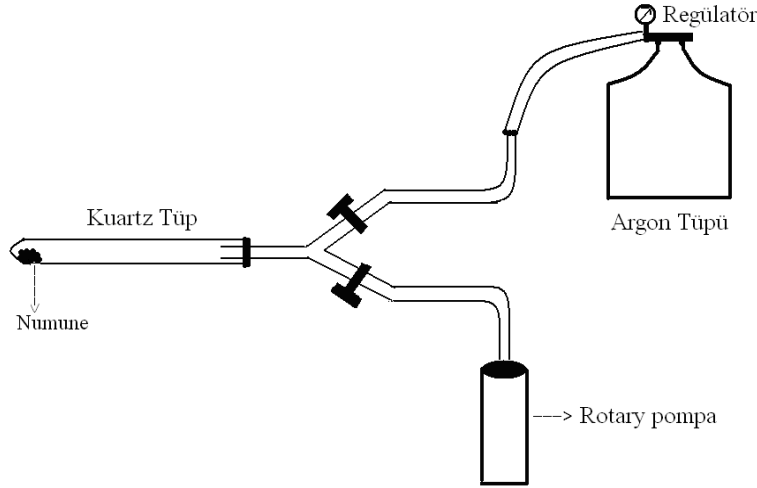
% ağırlık Cu – Al – Ni	% atomik Cu – Al – Ni	e/a oranı
80,57 – 14,70 – 4,72	66,9 – 28,8 – 4,2	1,62

Tersinir şekil hatırlama olayı gösteren alaşım ısıtıl işleme tabii tutularak homojenleştirildi. Isıtıl işleminden sonra martensite ve austenite faz üzerindeki etkilerin incelenmesi için aşağıdaki ölçümler alındı,

- Aktivasyon enerjisi, dönüşüm sıcaklıkları, özgül ısı, dönüşümün entalpi ve entropi değişim değerlerinin belirlenmesi için Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ölçümleri,
- Sıcaklığa bağlı kütle değişim (Termogravimetrik Analiz (TGA)) ölçümleri,
- Optik mikroskopla metalografik gözlemler,
- Sıcaklığa bağlı olarak örgü parametrelerinin belirlenmesi için X-ışını toz difraksiyon ölçümü.

Alaşımından, deneysel işlemlerde kullanılmak üzere parça ve toz numuneler elde edildi. Bu numuneler kesim esnasında oluşan zor-zorlanma etkisinin kaldırılması ve homojenleşmenin sağlanması için ısıtıl işleme tabii tutuldu. Numuneler Şekil 4.1'te şematik çizimi verilen, özel olarak hazırlanmış kuartz tüp içine yerleştirildi. Isıtıl işlem sırasında, oksitlenmenin minimum seviyeye indirilmesi amacıyla kuartz tüpün bir vanasından içeri argon gazı salınıp diğer vanasından mekanik pompa ile vakum yapıldı. Bu işlem tüpün içerisinde hava kalmayana kadar 8-10 defa tekrarlandı. Daha

sonra 930 °C’de 30 dakika süreyle ısıtılma tabi tutularak homojenleştirilen numuneler kuartz tüp içerisindeyken tuzlu-buzlu suda ani soğutma işlemi uygulandı.



Şekil 4.1. Fırınlama öncesi malzemenin havadan arındırılma düzeneği

4.1. Termal Analiz Teknikleri

Termal analiz, sıcaklığa karşı maddenin kütle, entalpi, ısı kapasitesi gibi bazı özelliklerindeki değişimi ölçen teknik olarak tanımlanır. Bu yöntem, termal değişim gösteren metaller, polimer, cam, seramik, süperiletken, yarı iletken ve ilaçlar olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptir. Termal analiz yöntemlerinden başlıcaları; Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) dir. Bu çalışmada DSC, TGA ölçümleri yapılmıştır.

4.1.1. Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC)

Diferansiyel tarama kalorimetrisinin çalışma prensibi, verilen sıcaklık aralıklarında örnek içinde oluşan enerji değişimini referans numunenin enerji değişimi ile karşılaştırıp, enerji farkının dış devrede pikler şeklinde gözlenmesidir. DSC yönteminde numune ve referans maddeye aynı sıcaklık uygulanırken, numunede değişiklik olması halinde, numune veya referansa bir elektriksel devre yardımıyla dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Verilen ısının

numune üzerinden akışı numunenin özgül ısısı (C_p) ile doğrudan ilişkilidir. DSC eğrileri, eklenen ısıнын sıcaklığa karşı çizilen grafikleridir. Numunedeki enerji değişimi endotermik veya ekzotermik reaksiyon şeklinde olup, bu durum dış devrede pikler şeklinde görülür. Piklerin ısıtma hızlarına göre farklı yerlerde çıkması sonucunda aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

Bu çalışmada, aktivasyon enerjisini hesaplamak için; 14,8 mg ağırlığında parça numunenin 10°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk, 25°C/dk ve 30°C/dk ısıtma hızlarında, özgül ısı hesaplamaları için de; 14,7 mg ağırlığında parça numunenin DSC ölçümleri alındı. X ışını toz difraksiyon deneyinde referans olarak kullanılmak üzere 20 mg toz numunenin 25°C/dk ısıtma hızında normal atmosfer ortamında DSC ölçümleri alınıp, dönüşüm sıcaklıkları tespit edilmiştir. DSC ölçümleri Perkin Elmer Sapphire model cihaz kullanılarak yapılmıştır.

4.1.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık numunenin kütlesindeki değişim ölçülür. Bu sıcaklık-kütle değişim eğrilerine termogram adı verilir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay TGA ile incelenebilir. Numunede sıcaklık etkisi ile oksitlenmeden doğan kütle artışı oluşabileceği gibi, madde içerisindeki su gibi uçucu bileşenlerin buharlaşması veya safsızlıkların ayrışması ile kütle kaybı da gözlenebilir. Ölçümler Perkin Elmer Pyris Diamond termal analizör kullanılarak yapılmıştır.

Bu deneyde, kütlesi 28,004 mg olan toz numune argon gazı ortamında ısı işleme tabi tutularak, sıcaklık değişimiyle küttele meydana gelebilecek değişim araştırıldı.

4.2. Optik Mikroskop

Bu çalışmada, martensitik oluşumun numune yüzeyinde gözlenmesi amaçlanmıştır. Optik mikroskop için numune hazırlama aşamasında, alaşımdan elde edilen yaklaşık 3,5 mm² yüzey alanlı parça, bakalit içine sabitlenerek farklı büyüklükteki

zımparalarla yüzey alanı temizlenip parlatıldı. Parlatılan bu numune 50 gram ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)-960 ml metanol (CH_3OH) ve 200 ml HCl çözeltisi ile dağlandıktan sonra yüzeyde oluşan martensitik yapı Panasonic dijital kamera bağlantılı Prior marka optik mikroskop kullanılarak gözlendi.

4.3. X Işını Toz Difraksiyonu (XRD)

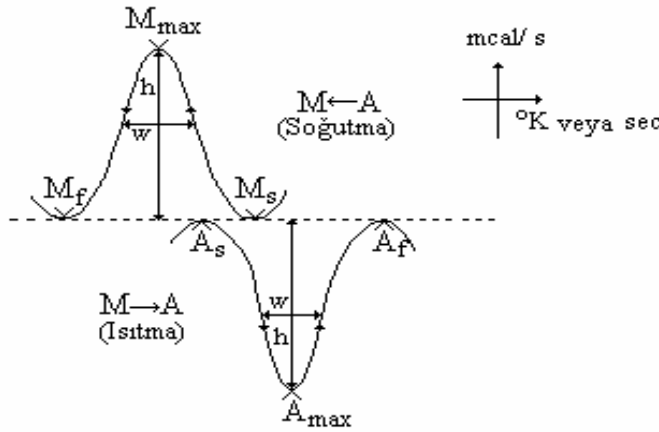
Kristaller, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde bir araya gelen atomların oluşturduğu düzenin üç boyutlu uzayda tekrarı ile oluşur. Bu nedenle gaz ve sıvılardan farklıdırlar. Çünkü gaz ve sıvılarda atomik düzenlenme periyodik değildir. Bununla beraber bütün katılar da kristal değildir, cam ve seramik gibi bazı katılar amorfudur ve atomları rastgele dizilmişlerdir. Kristal olan katılarda numunenin özelliğini belirleyen keskin ve şiddetli pikler gözlenir. Difraksiyon desenindeki bu pikler indislenerek örgü parametreleri ve kristal yapılar tespit edilir.

Bu çalışmada, ısıtılma işlemi görmüş toz numune kullanıldı. Alaşımın sahip olduğu fazı belirlemek amacıyla yapılan bu deneyler, bilgisayar kontrollü, sıcaklık kontrolü bulunan Bruker D8 Advance (XRD) difraktometresinde $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak, çekimler 20°C , 75°C , 80°C , 85°C , 90°C , 100°C , 105°C , 110°C , 115°C , 120°C , 125°C , 130°C , 135°C , 140°C , 145°C , 150°C , 155°C , 160°C , 165°C , 170°C , 175°C ve 180°C de yapıldı. Tarama hızı $1,5^\circ/\text{dk}$ olmak üzere $2\theta=10^\circ$ 'den 80° 'ye kadar alındı. Elde edilen veriler Bruker EVA Application arama programı kullanılarak literatür bilgisi ile karşılaştırıldı ve bu bilgiler doğrultusunda, TOPAS 2.1 bilgisayar programı ile örgü parametreleri hesaplandı.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

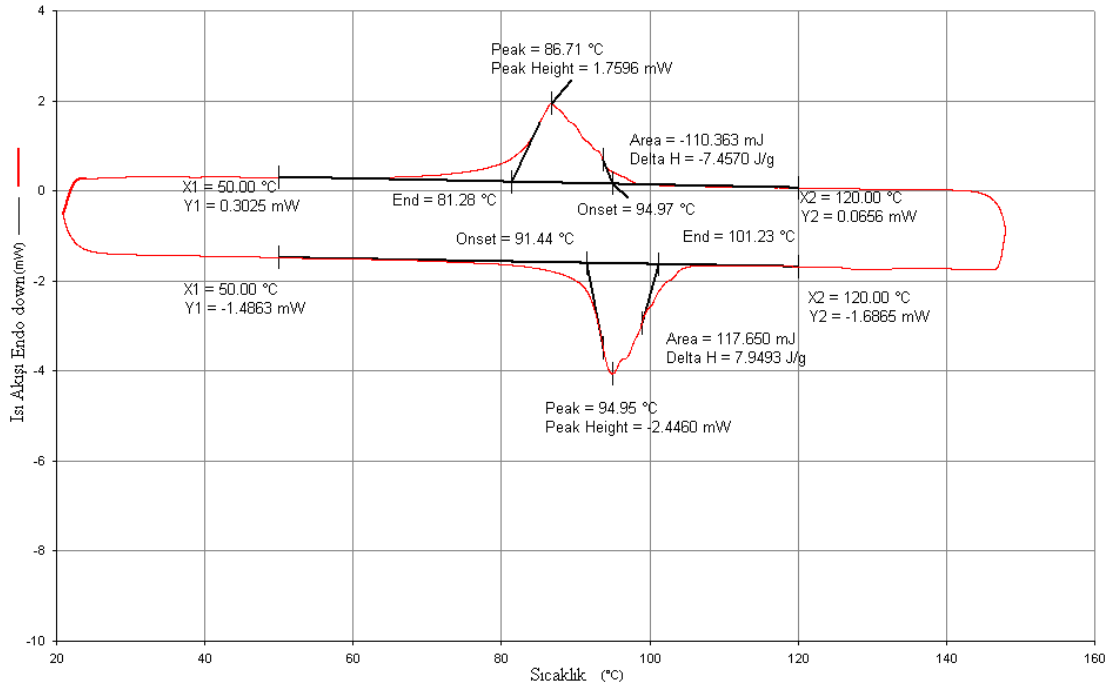
5.1. DSC Ölçüm Sonuçları

Kuartz tüp içinde, 930°C’de 30 dakika süreyle, (Bkz. Şekil 4.1) homojenleştirilip, soğutulan alaşımdan 14,70 mg ağırlığında parça ve 20 mg toz numune DSC ölçümleri için kullanıldı. Alaşımın kinetik parametrelerinin belirlenebilmesi için DSC ölçümleri alındı. DSC eğrilerinden A_s , A_f , M_s , M_f sıcaklıklarının nasıl bulunacağı Şekil 5.1’de gösterilmektedir (57).

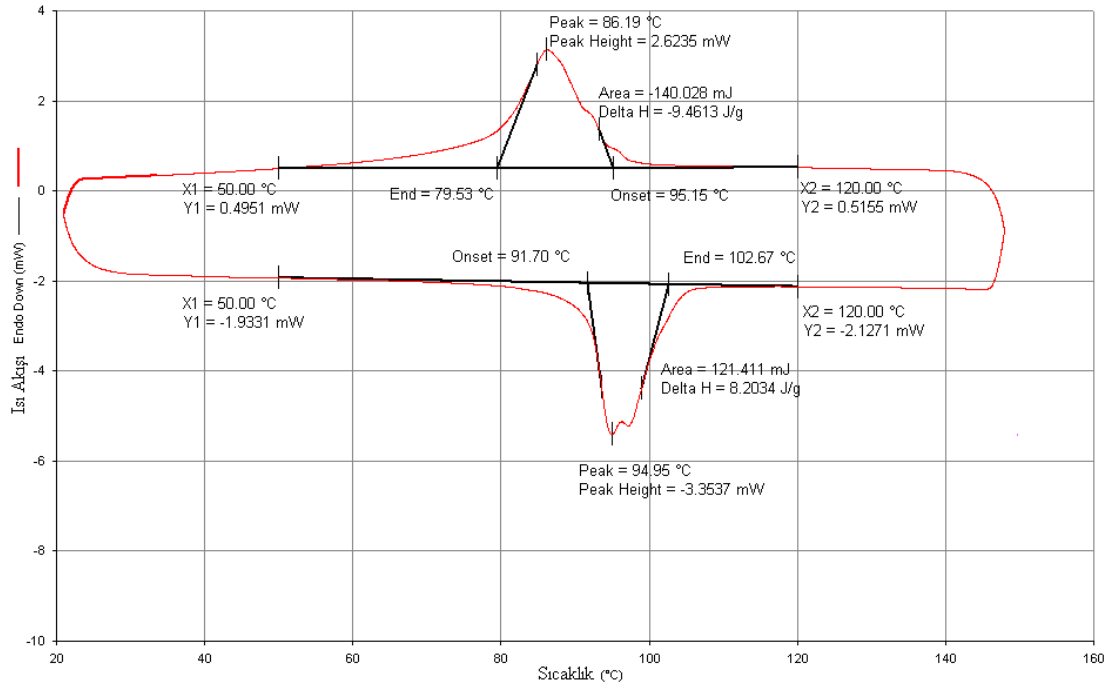


Şekil 5.1. M→A ve A→M dönüşümlerinin şematik DSC görünüşleri (h; pik yüksekliği, w; 1/2 yükseklikteki pik genişliği ve M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f dönüşüm sıcaklıkları)

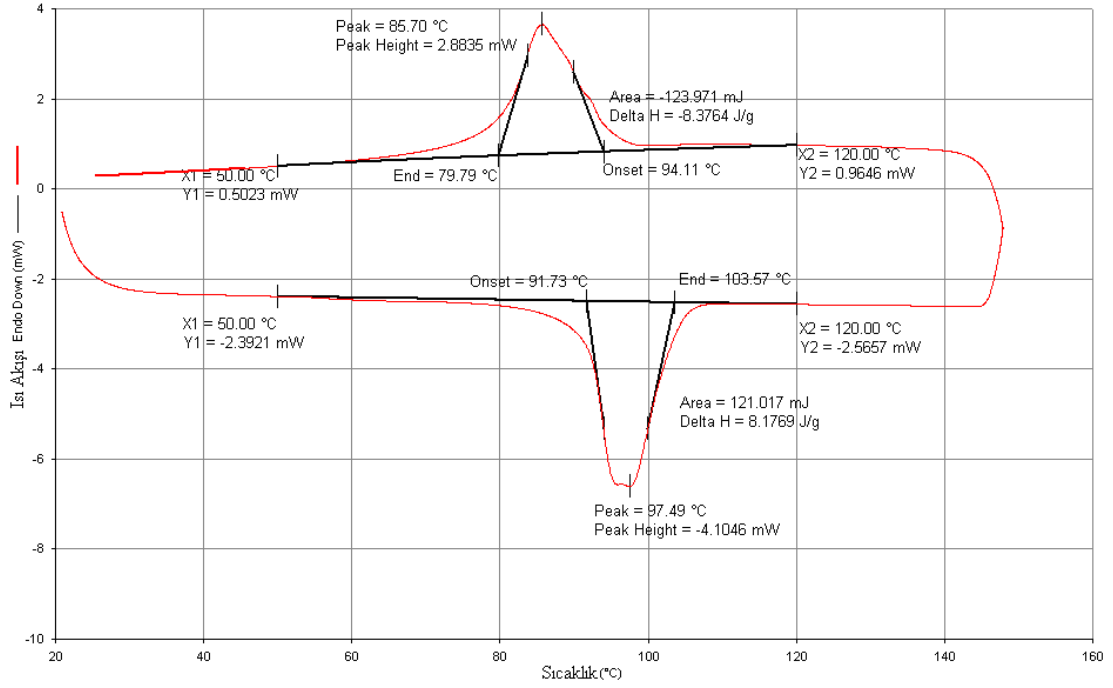
Bu bölümde 14,70 mg parça numuneden farklı ısıtma hızlarına göre alınmış ısı akışı-sıcaklık (DSC) eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerde endotermik reaksiyonun yönü ölçümün yapıldığı cihaz tarafından aşağı doğru olarak ayarlanmıştır. Şekil 5.2’de numunenin 10°C/dk, Şekil 5.3’te 15°C/dk, Şekil 5.4’te ısıtma hızının 20°C/dk, Şekil 5.5’te 25°C/dk ve Şekil 5.6’da ise 30°C/dk ısıtma hızıyla alınmış DSC ölçümleri yer almaktadır. Farklı ısıtma hızlarında yapılan ölçümleri karşılaştırabilmek için tüm bu eğriler Şekil 5.7’de birlikte verilmiştir.



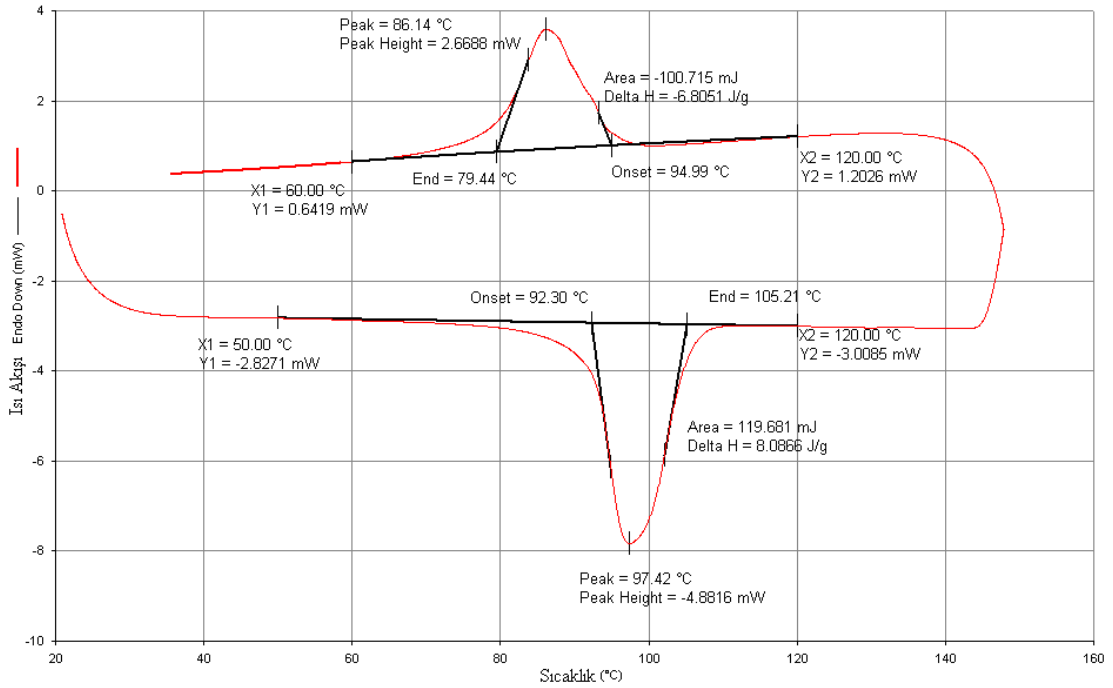
Şekil 5.2. Parça numuneden 10°C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği



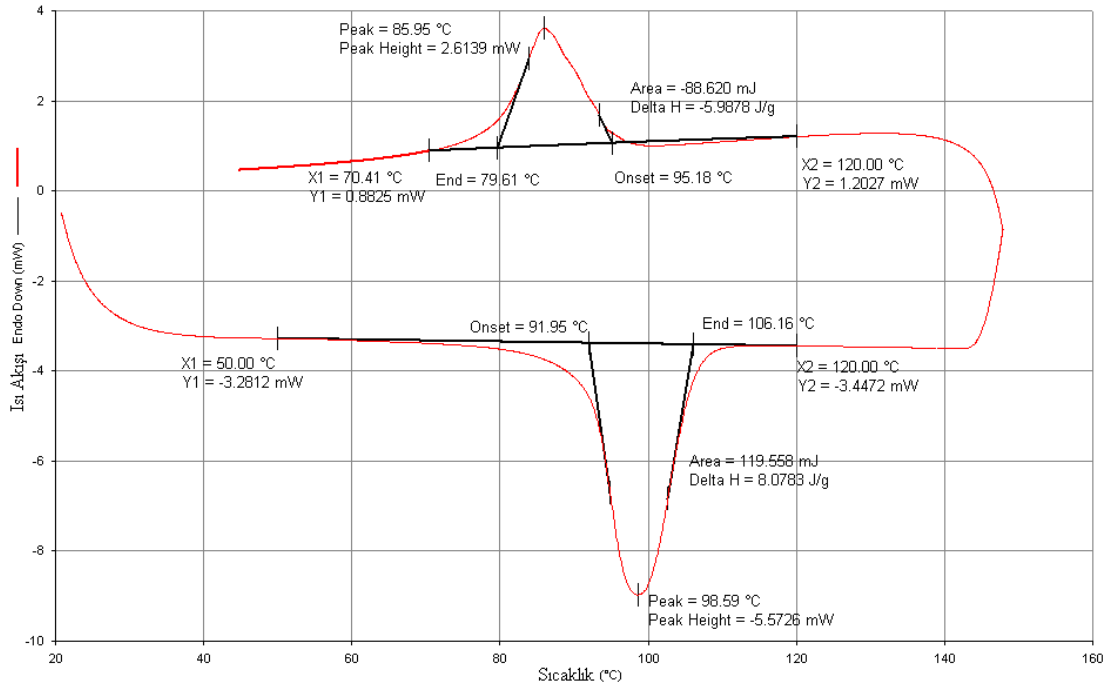
Şekil 5.3. Parça numuneden 15°C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği



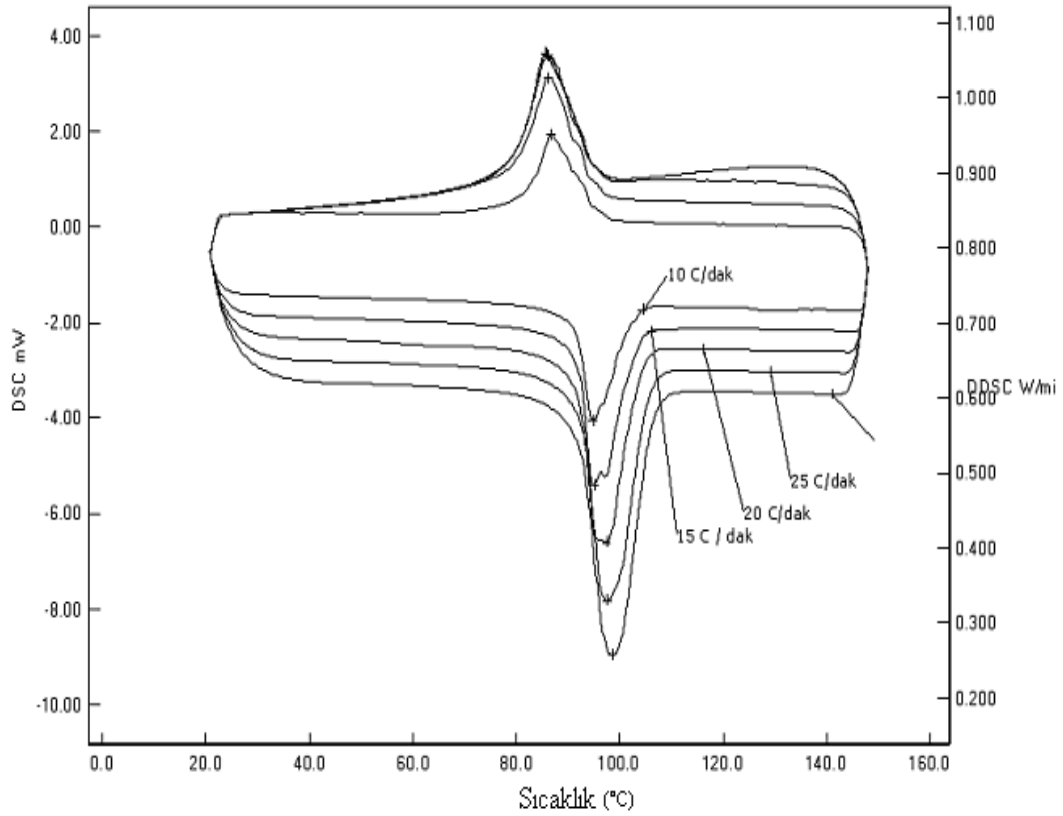
Şekil 5.4. Parça numuneden 20°C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği



Şekil 5.5. Parça numuneden 25°C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği



Şekil 5.6. Parça numuneden 30°C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği



Şekil 5.7. Parça numuneden, farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC grafiklerinin birlikte görünümü

DSC eğrilerinde sıcaklık 20°C'den 150°C'ye kadar çıkarıldığında numunenin belli sıcaklık aralıklarında endotermik reaksiyon gösterdiği yani sistemden enerji aldığı görülmüştür. Soğuma sırasındaki ekzotermik pikler ise numuneden sisteme enerji verildiğini gösterir. Endotermik ve ekzotermik reaksiyon pikleri bu bölgelerde numunede faz dönüşümünün olduğuna işarettir. Isıtma sırasında numune martensite'den austenite'e, soğumada ise austenite'ten martensite'e dönüşmektedir. Piklerin başlama ve bitiş noktaları dönüşüm sıcaklıklarını ifade eder (Bkz. Şekil 5.1).

Farklı ısıtma hızlarına göre alınmış DSC eğrilerinin birlikte görüldüğü Şekil 5.7 incelendiğinde, her iki reaksiyonun pik şiddetlerinde ısıtma hızlarıyla doğru orantılı bir artış, dönüşüm sıcaklıklarında ise belirgin bir kayma saptanmıştır. Farklı ısıtma hızlarında yapılan DSC ölçümlerinden elde edilen kinetik parametreler ile, Eş. 2.12 ve Eş. 2.13 denklemleri kullanılarak hesaplanan T_0 denge sıcaklıkları, Çizelge 5.1'de verilmiştir. Isıtma sırasında gerçekleşen martensite-austenite dönüşümü, ısıtma hızlarına göre 91,4°C'de başlamış, 106,1°C'de tamamlanmıştır. Isıtma hızının artmasıyla A_s ve A_f sıcaklıklarında artma gözlenmiştir. Soğuma sırasında ise austenite-martensite dönüşümü gerçekleşmiş ve dönüşüm ısıtma hızına bağlı olarak 95,18°C'de başlayıp 79,4°C'de tamamlanmıştır.

Farklı ısıtma hızlarına göre yapılan DSC ölçümlerinden elde edilen entalpi değişim değerleri ve Eş. 2.11'den yararlanılarak hesaplanan entropi değişim değerleri Çizelge 5.2'de yer almaktadır. Çizelge 5.2'deki $\Delta H_{M \rightarrow A}$ martensite-austenite, $\Delta H_{A \rightarrow M}$ ise austenite-martensite dönüşümünde entalpi değişimini ifade eder. Aynı şekilde $\Delta S_{M \rightarrow A}$ martensite-austenite, $\Delta S_{A \rightarrow M}$ ise austenite-martensite dönüşümündeki entropi değişimini gösterir. $\Delta S_{M \rightarrow A}(1)$, $\Delta S_{A \rightarrow M}(1)$; Eş. 2.12 denkleminde göre hesaplanmış entropi değişimleri, $\Delta S_{M \rightarrow A}(2)$, $\Delta S_{A \rightarrow M}(2)$ ise Eş. 2.13 denkleminde göre hesaplanmış entropi değişimleridir.

Çizelge 5.1. Parça numuneden, farklı ısıtma hızlarına göre alınmış dönüşüm sıcaklıkları ve Eş. 2.12 ile Eş. 2.13 denklemleri kullanılarak hesaplanmış T_0 denge sıcaklıkları

Isıtma hızı	$A_s(^{\circ}\text{C})$	$A_{\max}(^{\circ}\text{C})$	$A_f(^{\circ}\text{C})$	$M_s(^{\circ}\text{C})$	$M_{\max}(^{\circ}\text{C})$	$M_f(^{\circ}\text{C})$	$T_0(1)(\text{K})$	$T_0(2)(\text{K})$
10°C/dk	91,44	94,95	101,23	94,97	86,71	81,28	366,2	371,1
15°C/dk	91,7	94,95	102,67	95,15	86,19	79,53	366,42	371,91
20°C/dk	91,73	97,49	103,57	94,11	85,7	79,79	365,9	371,84
25°C/dk	92,3	97,42	105,21	94,99	86,14	79,44	366,64	373,1
30°C/dk	91,95	98,59	106,16	95,18	85,95	79,61	366,56	373,67

Çizelge 5.2. Parça numunenin entalpi ve entropi değişim değerleri

Isıtma hızı	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (10^3 J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (10^3 J/kg)	$\Delta S_{M \rightarrow A} (1)$ (J/kg K)	$\Delta S_{M \rightarrow A} (2)$ (J/kg K)	$\Delta S_{A \rightarrow M} (1)$ (J/kg K)	$\Delta S_{A \rightarrow M} (2)$ (J/kg K)
10°C/dk	-7,94	7,45	-21,68	-21,39	20,34	20,07
15°C/dk	-8,20	9,46	-22,37	-22,04	25,81	25,43
20°C/dk	-8,17	8,37	-22,32	-21,97	22,87	22,50
25°C/dk	-8,08	6,80	-22,03	-21,65	18,54	18,22
30°C/dk	-8,07	5,98	-22,01	-21,59	16,31	16,00

Çizelge 5.2 incelendiğinde entalpi ve entropi değişim değerlerinin ısıtma hızına bağlı olarak farklılık gösterdiği görülür. Martensite-austenite dönüşümünde entalpi değişim aralığı $7,94 \times 10^3 \text{ J/kg}$ - $8,20 \times 10^3 \text{ J/kg}$, austenite-martensite dönüşümünde ise $5,98 \times 10^3 \text{ J/kg}$ - $9,46 \times 10^3 \text{ J/kg}$ 'dır. Entropi değişim değerleri ise martensite-austenite dönüşümünde $21,39 \text{ J/kgK}$ ile $22,37 \text{ J/kgK}$, austenite-martensite dönüşümünde ise $16,31 \text{ J/kgK}$ - $25,81 \text{ J/kgK}$ aralığında farklı değerler aldığı gözlenmiştir. Martensite-austenite dönüşümünde entalpi ve entropi değişim değerleri geri dönüşümdeki entalpi, entropi değişim değerlerine oranla daha düşüktür.

5.1.1. Aktivasyon enerjisi hesaplamaları

Alaşım ısıtıldığında martensite'ten austenite'e, soğutulduğunda ise austenite'ten martensite faza dönüşür. Bu dönüşümler için gerekli olan aktivasyon enerjisi, literatürde yer alan Kissinger, Augis-Bennett ve Takhor yöntemleriyle hesaplanmıştır. Hesaplamalar için 10°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk, 25°C/dk ve 30°C/dk ısıtma hızlarına göre alınmış DSC ölçümlerinden elde edilen kinetik parametreler kullanılmıştır.

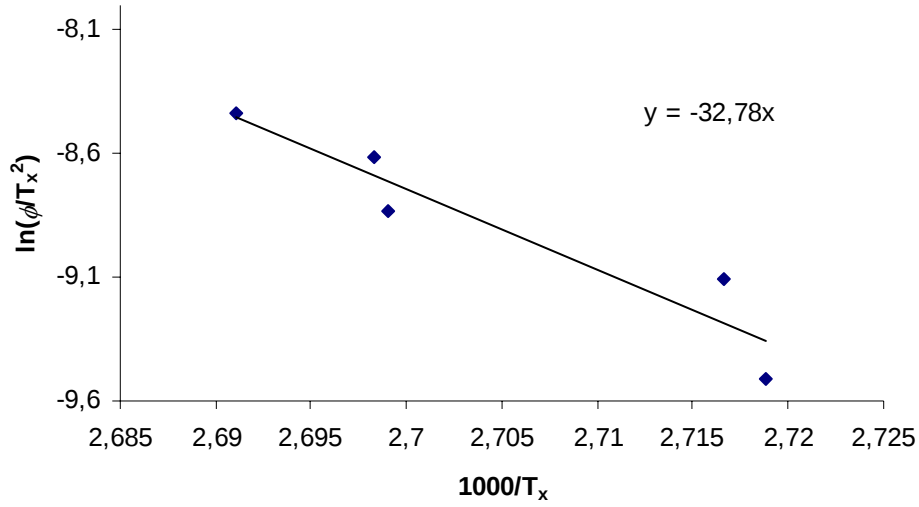
Kissinger Metodu

Aktivasyon enerjisi Kissinger metoduna göre;

$$\frac{d \ln[\phi / T_x^2]}{d[1/T_x]} = \frac{-E_a}{R} \quad [5.1]$$

denklemini kullanılarak hesaplanır (58). Burada ϕ ; ısıtma hızı, T_x ; DSC eğrisinden elde edilen A_{max} değeri, E_a ; aktivasyon enerjisi ve R ; gaz sabitidir ($R=8,314$ J/molK). DSC grafiklerinden elde edilen $A_{max}=T_x$ sıcaklıkları alınarak; $\ln(\phi/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiğı çizildiğinde, doğrunun eğiminden Kissinger metoduna göre aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Kissinger metoduna göre aktivasyon enerjisi hesabı için çizilen doğru Şekil 5.8'de görölmektedir. Bu doğrunun eğimi, Eş. 5.1'de yerine yazıldığında, $E_a=272,53$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.8. Farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrilerinden elde edilen $\ln(\phi/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

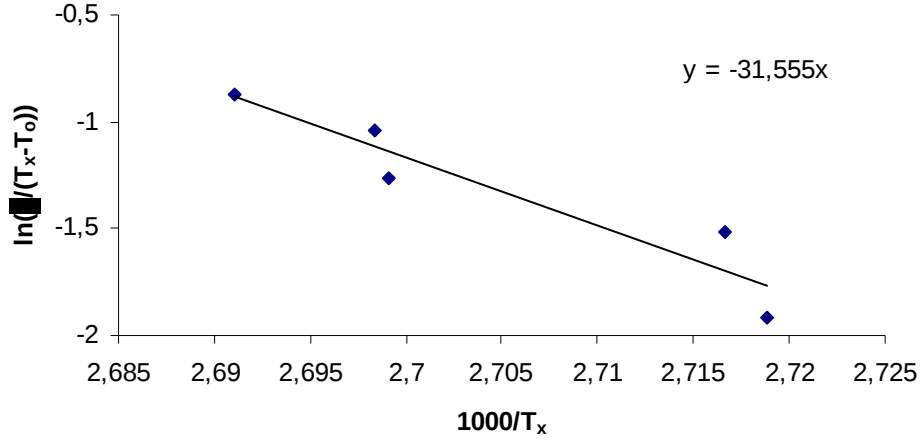
Augis-Bennett Metodu:

Diğer bir aktivasyon enerjisi hesaplama metodu ise Augis-Bennett metodudur. Bu metoda göre aktivasyon enerjisi;

$$\ln\left[\frac{\phi}{T_x - T_0}\right] = \frac{E_a}{RT_x} + Sabit \quad [5.2]$$

denklemleriyle verilir (59). Burada $T_0 = 300$ K'dir. Aktivasyon enerjisi; $\ln(\phi/T_x - T_0)$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiğinden elde edilecek doğrunun eğimi, Eş. 5.2'de yerine yazılarak hesaplanır.

Augis-Bennett metoduna göre aktivasyon enerjisi hesaplamaları için çizilen doğru, Şekil 5.9'da görülmektedir. Bu doğrunun eğiminden yararlanarak, aktivasyon enerjisi; $E_a = 262,30$ kJ/mol bulunmuştur.



Şekil 5.9. Farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrilerinden elde edilen $\ln(\phi/(T_x - T_0))$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

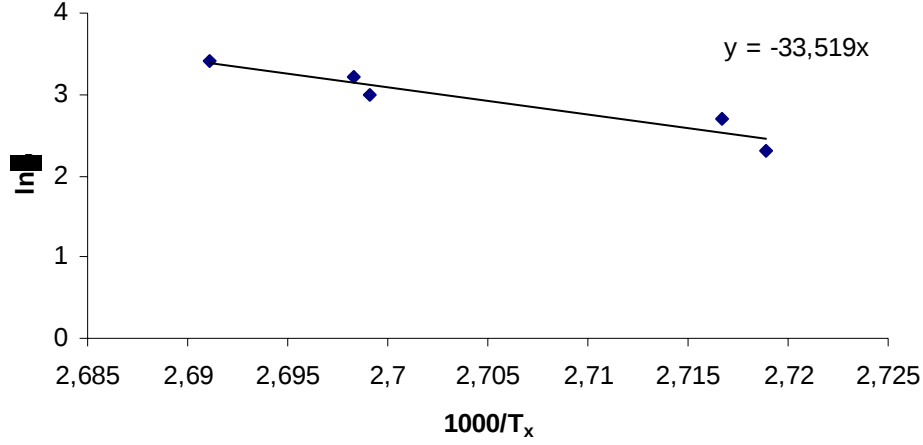
Takhor Metodu

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için diğer bir metot ise Takhor metodudur. Bu metoda göre aktivasyon enerjisi;

$$\frac{d \ln \phi}{d[1/T_x]} = \frac{-E_a}{R} \quad [5.3]$$

denklemleriyle verilir (60). Buradaki ifadeler Kissinger metoduyla aynıdır ve $\ln \phi$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden Takhor metoduna göre aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Takhor metoduna göre aktivasyon enerjisi hesaplamaları için $\ln \phi$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği çizilmiş ve bu grafik, Şekil 5.10'da verilmiştir. Bu doğrunun eğimi Eş. 5.3'te yerine yazılarak Takhor metoduna göre aktivasyon enerjisi, $E_a=278,67$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.10. Farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrilerinden elde edilen $\ln\phi$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

Alaşımın üç ayrı metotla hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 5.3'te yer almaktadır.

Çizelge 5.3. Hesaplanan aktivasyon enerji değerleri

Metot	Hesaplanan Aktivasyon Enerjisi
Kissinger	272,53 kJ/mol
Augis–Bennet	262,30 kJ/mol
Takhor	278,67 kJ/mol

Çizelge 5.3'teki aktivasyon enerjisi sonuçları karşılaştırıldığında üç farklı yöntemle hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinde yaklaşık sonuçların elde edildiği görülür.

5.1.2. Özgül ısı hesaplaması

Çalışmanın bu aşamasında, 14,7 mg'lık parça numunenin hava atmosferinde, sıcaklığa bağlı özgül ısı ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler 0-150°C aralığında, 20°C/dk ısıtma hızında alınmıştır.

Numunenin özgül ısı (C_{pn}) ölçümü için; boş kap, standart malzeme ve numunenin ısı akısı eğrileri gerekmektedir. Bu eğrilerin her biri de üç sıcaklık basamağında olmalıdır. Bu basamaklar sırasıyla şunlardır;

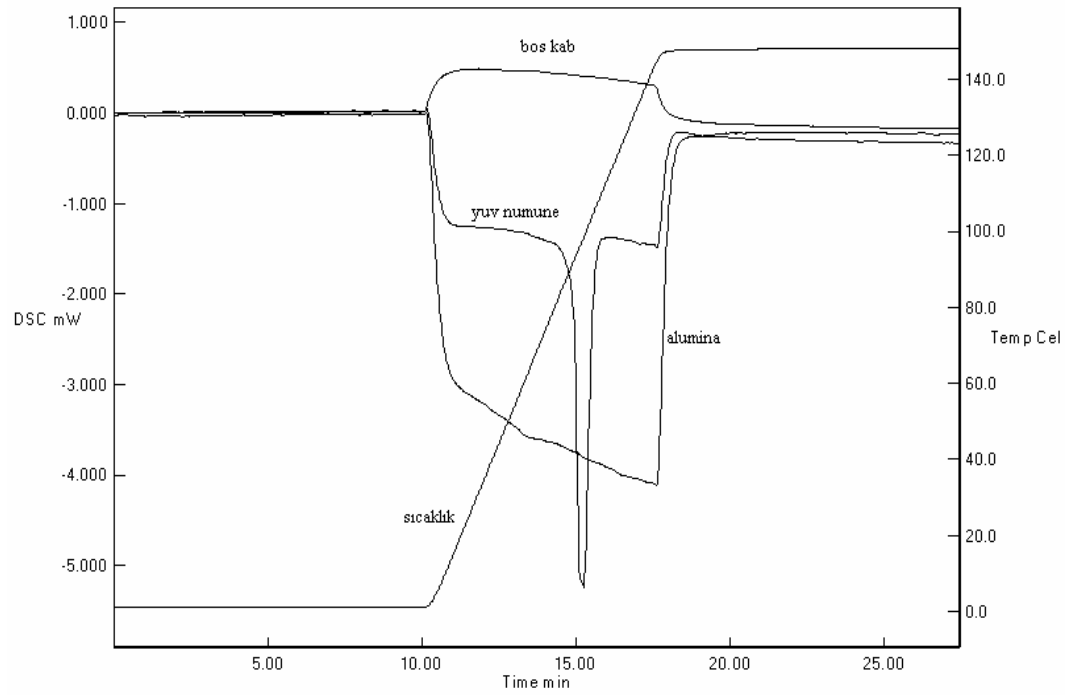
- 1) 0°C’de 10 dakika izotermal
- 2) 0°C’den 150°C’ye 20°C/dak ısıtma hızıyla artan sıcaklık
- 3) 150°C’de 10 dakika izotermal

Bu üç basamak göz önüne alınarak, ilk aşamada boş kabın ısı akısı eğrisini elde etmek için iki alüminyum boş kap ve kapak, DSC fırınının numune ve referans kısmına konularak ölçüm yapılmıştır. Daha sonra numune kısmındaki boş kaba standart malzeme olan alumina konularak standart malzeme eğrisi elde edilmiş, ve son olarak da numune kısmına 14,7 mg’lık parça numune konularak numune ısı akısı eğrisi elde edilmiştir. Bu işlem basamaklarıyla elde edilen eğriler Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de görülmektedir.

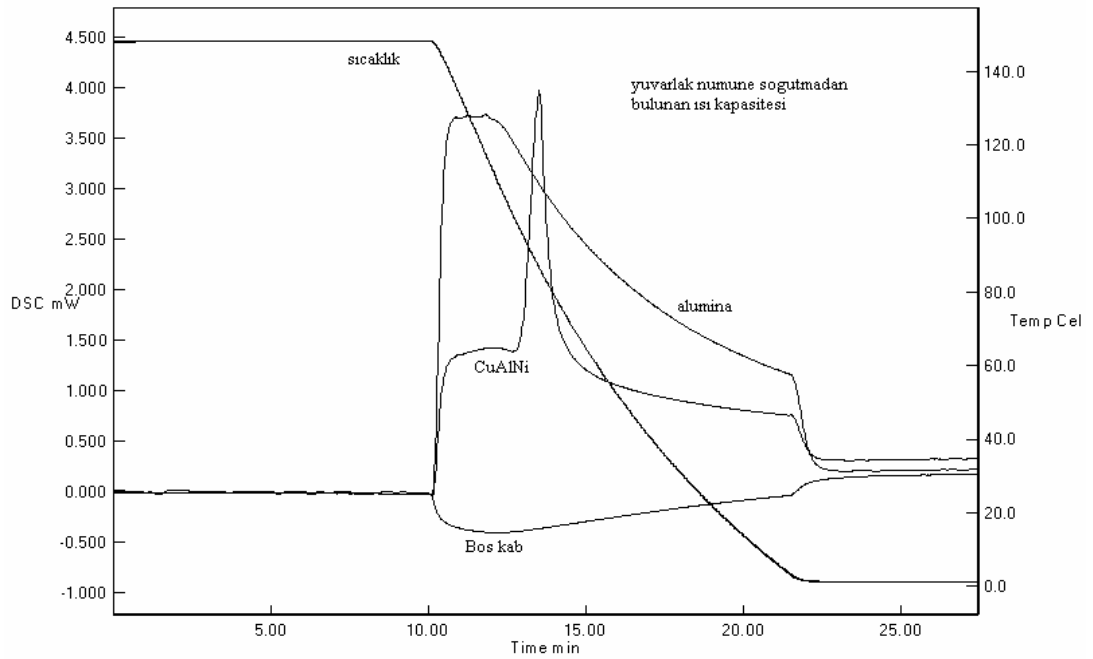
Sıcaklığa bağlı özgül ısı, bu eğrilerden elde edilen veriler ve Eş. 5.4’te verilen formül kullanılarak, PKI Muse standard analiz programı ile hesaplanmıştır. Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’teki DSC-özgül ısı eğrileri bu programla oluşturulmuştur.

$$C_{pn} = (Y_n/Y_r) \times (M_r / M_n) \times C_{pr} \quad [5. 4]$$

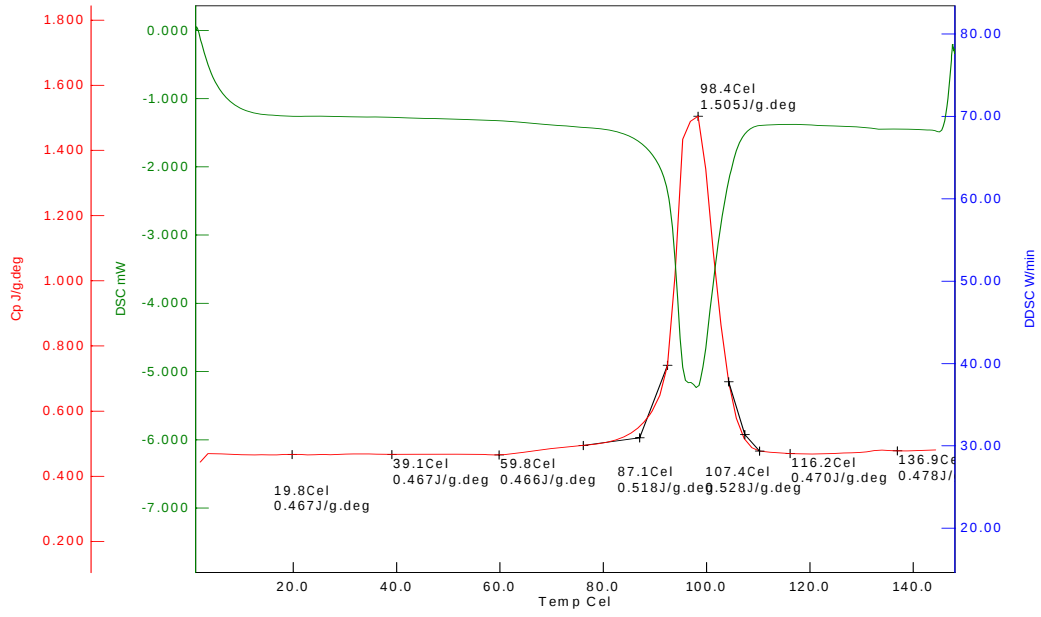
Burada C_{pn} ; numunenin özgül ısısı, C_{pr} ; referans numunenin özgül ısısı, Y_n ; boş kab ve numune arasındaki DSC eğrisi farkı, Y_r ; referans numune ve boş kap arasındaki DSC eğrisi farkı, M_r ; referans numunenin ağırlığı, M_n ; numunenin ağırlığıdır.



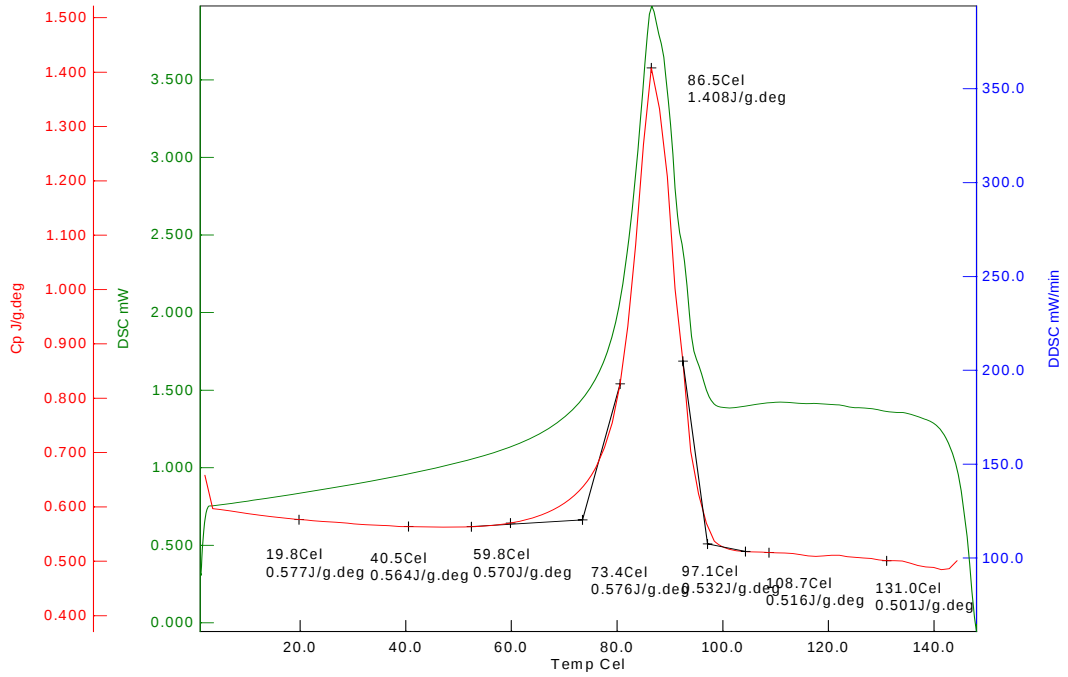
Şekil 5.11. Parça numunenin DSC ile ısıtma sırasında elde edilen ısı akısı eğrileri



Şekil 5.12. Parça numunenin DSC ile soğuma sırasında elde edilen ısı akısı eğrileri



Şekil 5.13. Isıtma sırasında alınmış özgül ısı ölçüm sonuçları



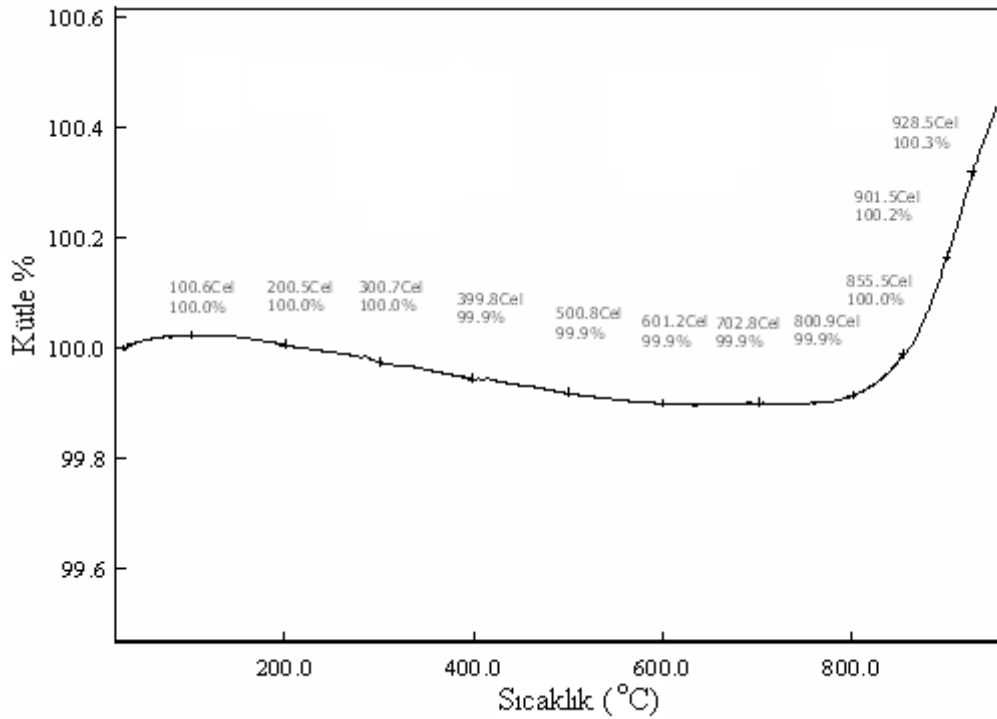
Şekil 5.14. Soğuma sırasında alınmış özgül ısı ölçüm sonuçları

Isıtma sırasında alınmış ölçümleri içeren Şekil 5.13'teki, DSC eğrisinde, 87,1°C-107,4°C sıcaklık aralığında endotermik bir reaksiyonun olduğu görülmüş; oda sıcaklığında martensite fazda bulunan numune, bu aralıkta faz geçişine uğramıştır. Buna paralel olarak Şekil 5.13'teki özgül ısı eğrisine bakıldığında, dönüşüme kadar özgül ısı değerinin 0,46 J/g°C civarında olduğu, dönüşümün gerçekleştiği sıcaklık aralığında artarak 1,505J/g°C değerini aldığı görülmüştür. Dönüşümün tamamlanmasıyla özgül ısı değeri tekrar yaklaşık 0,47 J/g°C değerini almıştır. Özgül ısı değeri, DSC eğrisine paralel olarak aynı bölgede bir faz değişimi olduğunu göstermektedir. Faz geçişinin olduğu bu bölgede özgül ısı değerinin artması, malzemenin faz geçişi esnasında sıcaklığını arttırabilmek için çok daha fazla enerjiye ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Dönüşüm öncesi ve dönüşüm sonrası özgül ısı değeri literatürle uyum içindedir (61).

Şekil 5.14'teki soğuma eğrisi incelendiğinde ise; 73,4°C-97,1°C sıcaklıkları arasında ekzotermik reaksiyonun gerçekleştiği görülmektedir. Özgül ısı değeri austenite-martensite faz dönüşümünün gerçekleştiği bu sıcaklık aralığında artarak 1,408 J/g°C değerini almıştır. Dönüşüm sonrası özgül ısı değeri 0,57 J/g°C-0,56 J/g°C arasında değerler almaktadır.

5.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçüm Sonuçları

Alaşımın kütlelerinde sıcaklık etkisiyle meydana gelebilecek değişimlerin incelenmesi amacıyla TGA ölçümleri alınmıştır. Tavlama sıcaklık ve ortamında kütlede oluşabilecek değişimleri tespit edebilmek için; 28,004 mg ağırlığındaki toz numune argon gazı atmosferinde oda sıcaklığından 930°C'ye kadar 20°C/dk ısıtma hızında ısıtılarak kütlelerinde meydana gelen değişimler tespit edilmiştir. Şekil 5.15'te 20°C/dk ısıtma hızına göre alınmış TGA ölçüm sonucu görülmektedir.



Şekil 5.15. 20°C/dk ısıtma hızına göre alınmış TGA ölçüm sonucu

Şekil 5.15 incelendiğinde, numune kütlelerinde 300,7°C'ye kadar bir değişim olmadığı fakat, 300,7°C ile 399,8°C arasında %0,1'lik bir kaybın olduğu görülmektedir. Kütledeki bu kayıp malzeme içerisindeki uçucu bileşenlerin buharlaştığını veya safsızlıkların ayrıştığını ifade eder. Malzeme kütlesi; 399,8°C ile 800,9°C arasında sabit kalmış, 800,9°C'den sonra sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmıştır. Bu artış 800,9 °C'den sonra numunenin oksitlenmeye başladığını göstermektedir. 800,9 ile 928,5°C arasında toplam kütle artışı % 0,4'tür. Bu veriler kullanılarak hesaplanan oksitlenme hızı; $11,01 \times 10^{15}$ oksijen/s'dir.

5.3. X Işını Toz Difraksiyon Deseni Ölçüm Sonuçları

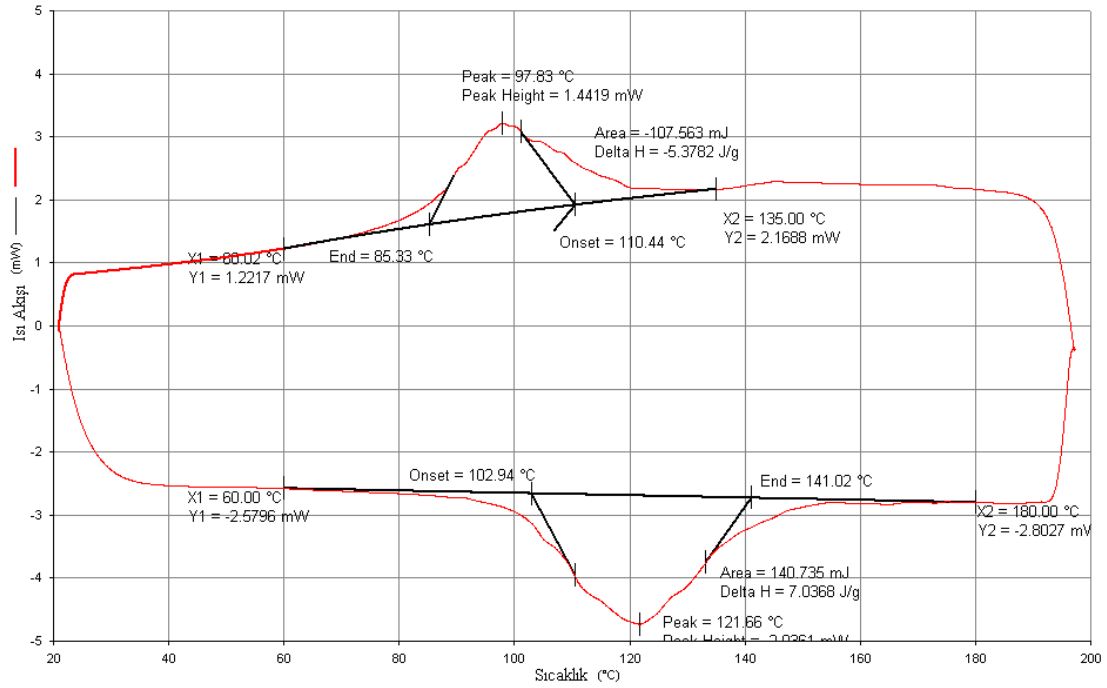
CuAlNi Şekil hatırlamalı alaşımları yüksek sıcaklıkta, DO₃ yapıdadır. DO₃ yapısı sıcaklık düşüşüyle 18R (veya 9R) yapısındaki martensite fazına dönüşür. 18R (veya 9R) yapısına dönüşen bu martensite faz, deforme edilip daha sonra sıcaklık A_f sıcaklığına kadar yükseltirise önceki deforme edilmemiş şekli elde edilir (55). Bu

nedenle CuAlNi alaşımlarının yapısının tayin edilmesi önemlidir. Alaşımların örgü parametrelerinin hesaplanması da X ışını toz difraktogramlarından mümkündür.

Cu bazlı alaşımlarda β martensite yapı B2 veya DO_3 tipi kübik yapının $(110)_\beta$ taban düzlemi üzerine yerleşir (62). Alaşımı oluşturan element atomları taban düzlem içinde rastgele dağılmışlarsa; martensite fazın örgü parametreleri oranı (a/b), 18R martensite için $\frac{\sqrt{3}}{2}$, 9R için $\sqrt{3}$ olmalıdır. Bununla birlikte, ana faz düzenli yapıda ve taban düzlem farklı büyüklükteki atomlardan oluşmuş ise a/b oranı; 18R için $\frac{\sqrt{3}}{2}$ den, 9R için $\sqrt{3}$ 'ten küçük olmalıdır. a/b oranının ideal değerlerinden sapması martensitik fazda düzen derecesinin bir ölçüsü olarak kullanılabilir (62).

Ortorombik dönüşüme uğramış Cu bazlı β tipi martensiteler austenite fazın (110) düzlemi üzerine kurulur. Bu ortorombik dönüşüm alaşımların konsantrasyonuna bağlıdır. Ortorombik dönüşüm, β tipi martensitelerin X-ışını difraktogramlarında (040) ve (320) piklerinde olduğu gibi (122) ve (202) difraksiyon piklerinde de gözlenen yarılmalarla ölçülebilir (62, 63).

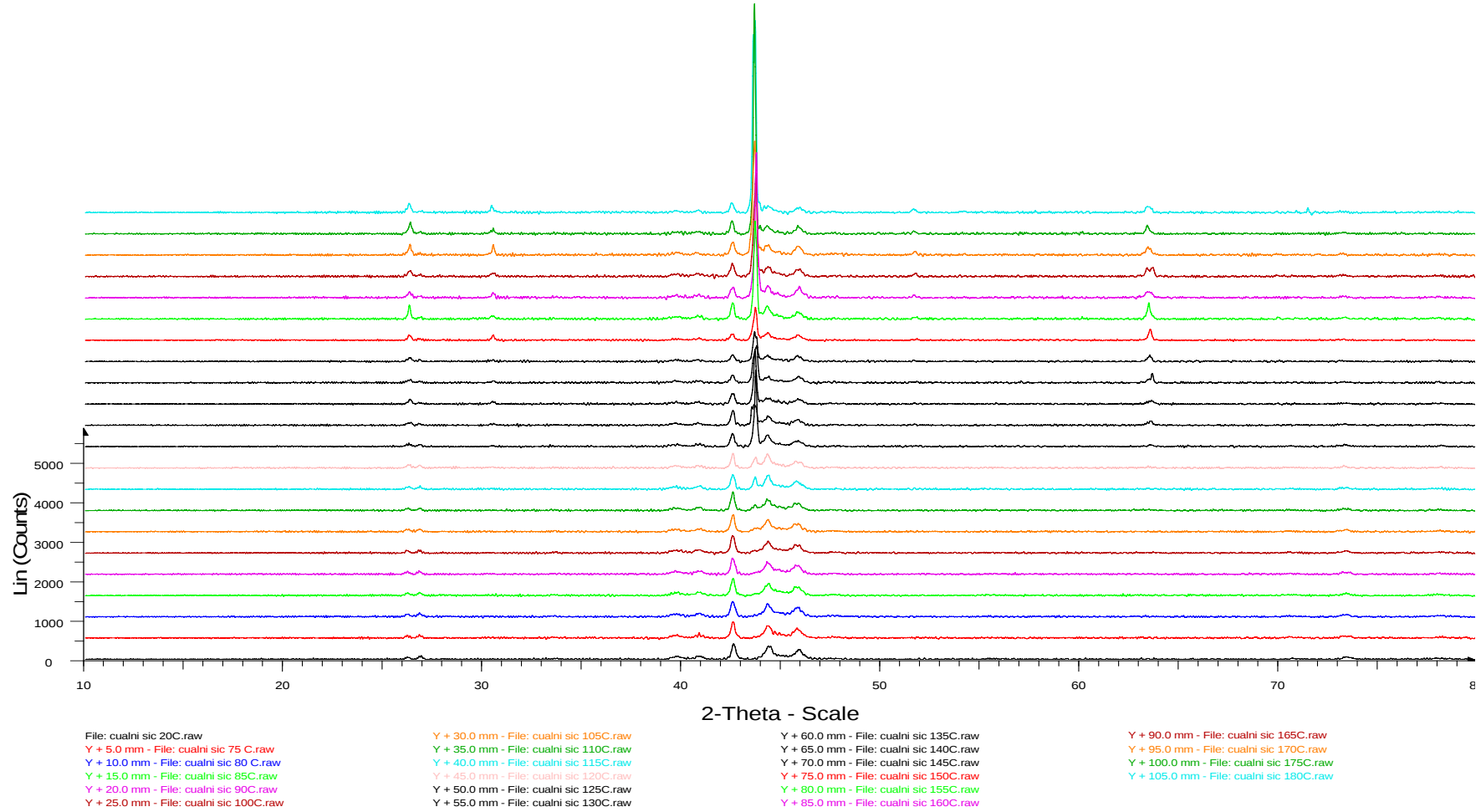
Bu bölümde yapılan X ışını toz difraksiyon ölçümleri ile alaşımların, dönüşüm öncesi kristalografik yapılar belirlenip örgü parametreleri hesaplanmıştır. Toz numuneden alınan DSC ölçümü ile alaşımların faz dönüşümüne uğrayacağı sıcaklık aralığı tespit edilmiştir. DSC ölçümü 20 mg toz numuneden $25^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 20°C ile 200°C aralığında alınmıştır. Şekil 5.16'da yer alan bu ölçüm verilerine göre numune 100°C ile 150°C sıcaklık aralığında faz dönüşümüne uğramıştır.



Şekil 5.16. Toz numune için 25°C/dk ısıtma hızında alınmış DSC grafiği

Numunenin faz dönüşüm aralığı belirlendikten sonra, bu dönüşümün X ışını toz difraksiyon desenleri üzerinde de gözlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için 20°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 100°C, 105°C, 110°C, 115°C, 120°C, 125°C, 130°C, 135°C, 140°C, 145°C, 150°C, 155°C, 160°C, 165°C, 170°C, 175°C ve 180°C sıcaklıklarında X ışını toz difraksiyon ölçümleri alınmıştır. Ölçümler bilgisayar kontrollü, sıcaklık kontrolü bulunan Bruker D8 Advance (XRD) difraktometresinde Cu-K α ($\lambda=1,5406$ Å) ışınması kullanılarak, tarama hızı 1,5°/dk olmak üzere $2\theta=10^\circ$ den 80° 'ye kadar alınmıştır. Elde edilen veriler Bruker EVA Application arama programı kullanılarak literatür bilgisi ile karşılaştırılmış ve bu bilgiler doğrultusunda, TOPAS 2.1 bilgisayar programı ile örgü parametreleri hesaplanmıştır.

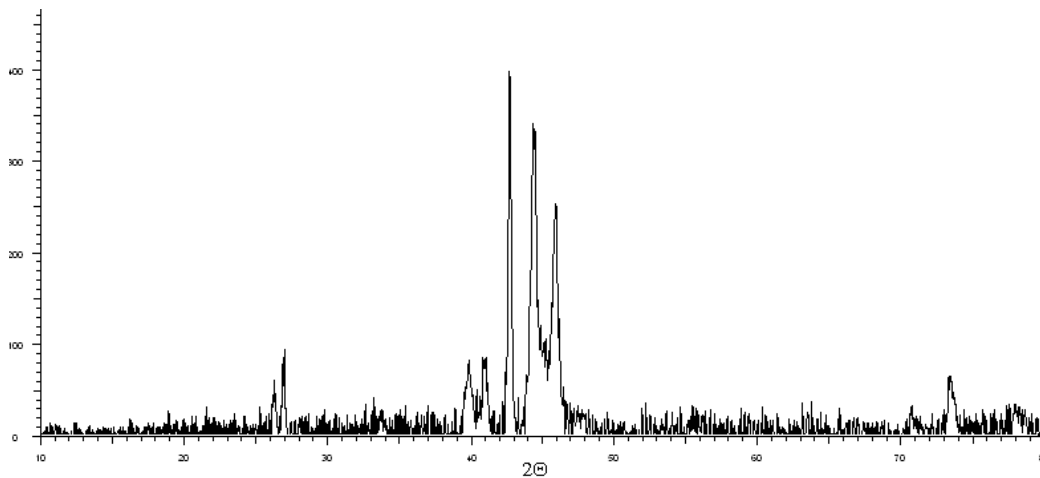
Farklı sıcaklıklarda alınan X ışını toz difraksiyon desenleri Şekil 5.17'de bir arada verilmiştir.



Şekil 5.17. 20°C ve 180°C arasında alınan X ışını toz difraksiyon desenleri

20°C ile 180°C arasındaki sıcaklıklarda alınan X ışını toz difraksiyon desenlerinin bir arada görüldüğü Şekil 5.17 incelendiğinde, 20°C ile 105°C sıcaklık aralığındaki ölçümlerde, pik değerlerinin aynı olduğu görülmektedir. 105°C’de alınan ölçümde $2\theta \approx 43,7^\circ$ ’de yeni bir pik oluşmaya başlamıştır. 105°C ile 150°C arasındaki ölçümlerde $2\theta \approx 26,8^\circ$, $2\theta \approx 39,5^\circ$, $2\theta \approx 73,5^\circ$, piklerinin kaybolduğu görülür. Bu sıcaklık aralığında $2\theta \approx 30,5^\circ$, $2\theta \approx 43,7^\circ$, $2\theta \approx 51,8^\circ$ ve $2\theta \approx 63,5^\circ$ değerlerinde ise yeni pikler oluşmuştur. Oluşan bu yeni piklerin şiddetleri 150°C ile 180°C arasındaki ölçümlerde artmaktadır. Özellikle 105°C’de oluşmaya başlayan $2\theta \approx 43,7^\circ$ pikinin şiddeti 180°C’de alınan ölçümlerde maksimum değerine ulaşmıştır.

Sıcaklığın artmasıyla 2θ değerlerinde görülen değişimler malzeme yapısında meydana gelen dönüşüme işarettir. 105°C ile 150°C arasında meydana gelen bu değişimler kristal yapıdaki dönüşümün bu sıcaklık aralığında gerçekleştiğini gösterir. Numunenin 100°C öncesi ve 150°C sonrası alınan ölçümlerinde piklerin sabit oluşu bu sıcaklık bölgelerinde belli bir kristal yapıya sahip olduğunu ifade eder. Bu nedenle dönüşüm öncesi sıcaklık aralığında yer alan 20°C ve 80°C sıcaklıklarında alınan ölçümler karşılaştırılmıştır. 20°C’de toz numune için alınan X ışını toz difraksiyon deseni Şekil 5.18’de, 80°C’de toz numune için alınan X ışını toz difraksiyon deseni Şekil 5.19’da yer almaktadır. Bu sıcaklıklarda alınan X ışını toz difraksiyon desenleri indislenerek dönüşüm öncesi kristalografik yapı belirlenmiştir.



Şekil 5.18. 20°C’de alınan X ışını toz difraksiyon deseni

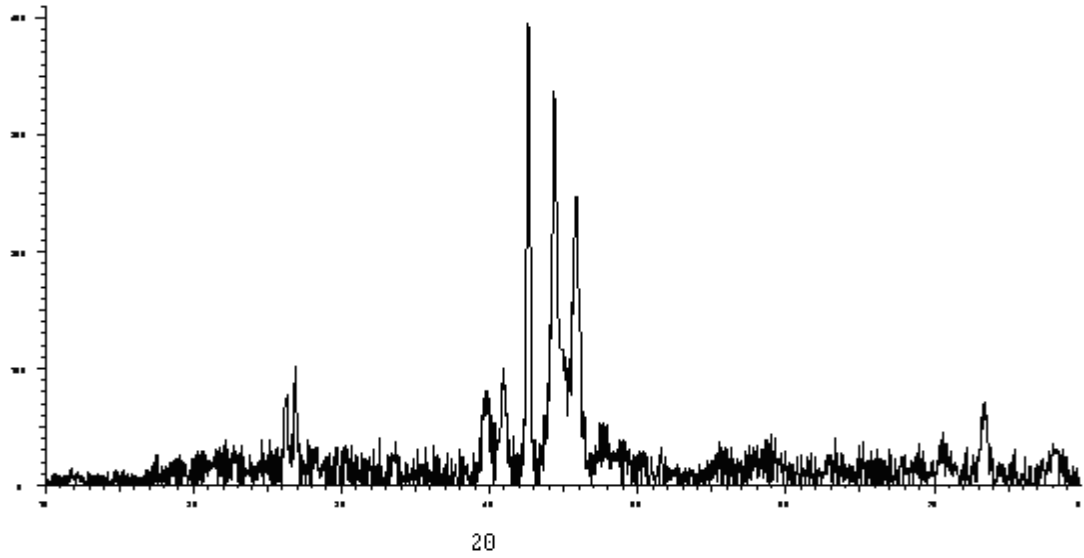
20°C’de sıcaklıkta alınan X ışını toz difraksiyon deseni indislenmiştir. Şekil 5.18’de verilen bu desen, n literatür ile karşılaştırıldığında yapının monoklinik olduğu saptanmıştır (64). TOPAS 2.1 programı ile yapılan analiz sonucunda, örgü parametreleri $a = 4,406 \text{ Å}$, $b = 5,279 \text{ Å}$, $c = 37,865 \text{ Å}$, $\varphi = 88,82^\circ$ ve $a/b = 0,834$ olarak tespit edilmiştir. a/b oranının $\frac{\sqrt{3}}{2}$ ’den küçük olması bu alaşımın martensite

fazının düzenli olduğu gösterir. Toz numunenin 20°C’deki X ışını toz difraksiyon deseninin indislenmesiyle elde edilen veriler Çizelge 5.4’te görülmektedir. Çizelgede yer alan I ; pik şiddetini, I_0 ; maksimum pik şiddet değerini, 2θ ; yansıma açısını, d ; düzlemler arası mesafeyi ifade eder.

Çizelge 5.4. 20°C’de alınan X ışını toz difraksiyon deseninin analizi

I/I_0	$2\theta^\circ$	$d \text{ (Å)}$	$(h k l)$	YAPI
13,86	26,2	3,393	(1 1 0)	$a = 4,406 \text{ Å}$ $b = 5,279 \text{ Å}$ $c = 37,865 \text{ Å}$ $\varphi = 88,82^\circ$ 18R monoklinik
20,57	26,8	3,315	(1 1 2)	
20,57	39,7	2,263	(1 2 2)	
20,79	40,9	2,202	(2 0 2)	
100	42,5	2,122	(0 0 18)	
92,05	44,4	2,035	(1 2 8)	
66,84	45,9	1,975	(1 2 10)	
17,34	73,4	1,287	(3 2 0)	

Şekil 5.19’da 80°C’de alınan X ışını toz difraksiyon deseni görülmektedir. Bu desen ile Şekil 5.17’deki 20°C’de alınan desen karşılaştırıldığında aynı 2θ değerlerinde piklerin olduğu gözlenmiştir. Buradan her iki sıcaklıkta yapının aynı olduğu sonucuna varılır.

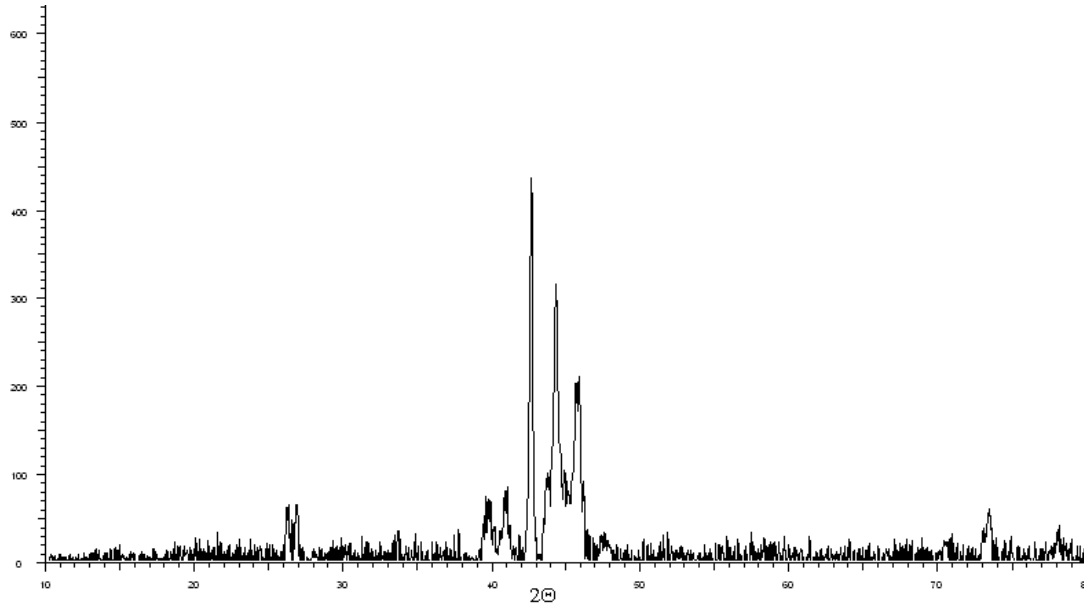


Şekil 5.19. 80°C’de alınan X ışını toz difraksiyon deseni

Şekil 5.19’da görülen, 20°C’de alınan X ışını toz difraksiyon deseninin indislenmesiyle elde edilen veriler Çizelge 5.5’te görülmektedir. TOPAS 2.1 programı ile yapılan analiz sonucunda örgü parametreleri $a=4.400 \text{ Å}$, $b=5.273 \text{ Å}$, $c=37.840 \text{ Å}$, $\varphi=88.76^\circ$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.5. 80°C’de alınan X ışını toz difraksiyon deseninin analizi

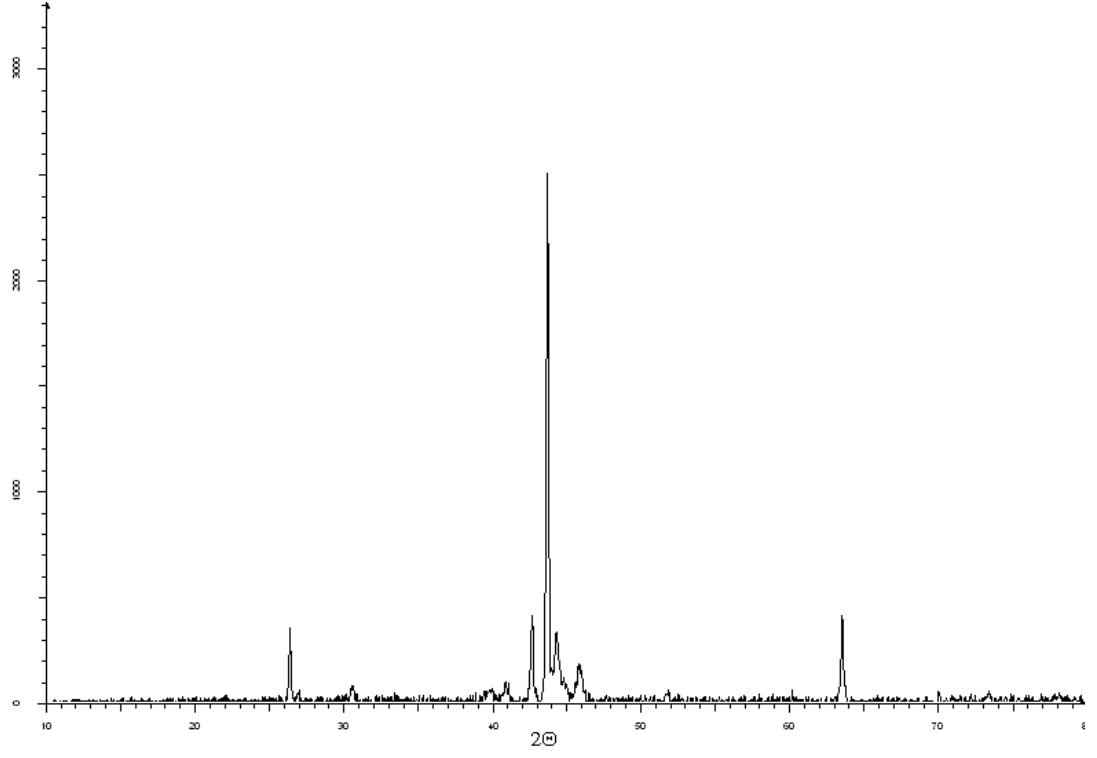
I/I_0	$2\theta^\circ$	$d (\text{Å})$	$(h k l)$	YAPI
16,40	26,2	3,391	(1 1 0)	$a=4.400 \text{ Å}$ $b=5.273 \text{ Å}$ $c=37.840 \text{ Å}$ $\varphi=88.76^\circ$ 18R monoklinik
20,13	26,8	3,322	(1 1 2)	
16,40	39,8	2,264	(1 2 2)	
21,44	40,9	2,203	(2 0 2)	
100	42,6	2,119	(0 0 18)	
85,79	44,3	2,041	(1 2 8)	
64,62	45,8	1,977	(1 2 10)	
17,07	73,5	1,286	(3 2 0)	



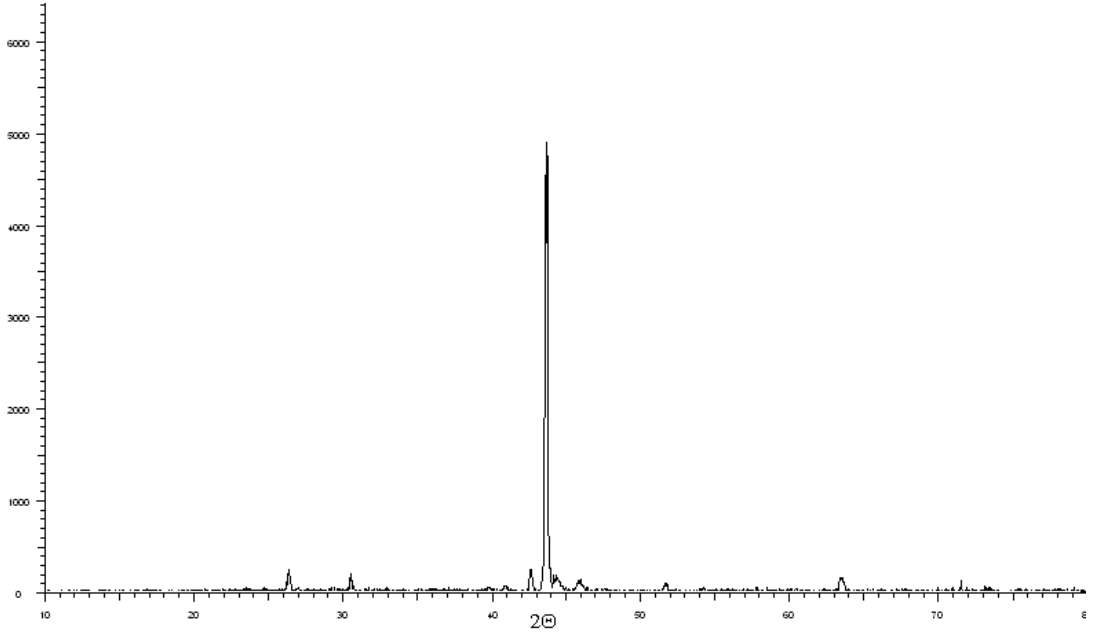
Şekil 5.20. 105°C’de alınan X ışını toz difraksiyon deseni

Şekil 5.20’de 105°C’de alınan X ışını difraksiyon deseni görülmektedir. 20°C ve 80°C’deki piklerden farklı olarak $2\theta=43,7^\circ$ ’de yeni bir pikin oluşumu dönüşümün bu sıcaklıkta başladığına işaretler.

Dönüşüm sonrası sıcaklık aralığında yer alan 155°C ve 180°C sıcaklıklarında alınan ölçümler karşılaştırılmıştır. 155°C’de toz numune için alınan X ışını toz difraksiyon deseni Şekil 5.21’de, 180°C’de toz numune için alınan X ışını toz difraksiyon deseni ise Şekil 5.22’de yer almaktadır. Cu bazlı alaşımların austenite fazı DO₃ yapıdadır ve bu iki desen karşılaştırıldığında pik değerlerinin aynı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.21. 155°C’de alınan X ışını toz difraksiyon deseni



Şekil 5.22. 180°C’de alınan X ışını toz difraksiyon deseni

Martensite fazda ortorombik yapının da oluşabileceği göz önüne alınarak ortorombik yapı için örgü parametreleri hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklar için alınan X ışını difraksiyon desenleri indislenmiş ve her biri için ayrı ayrı örgü parametreleri hesaplanmıştır. Çizelge 5.6 malzemenin 20°C ile 105°C arasında monoklinik yapıda olduğu, ve Çizelge 5.7 ise 20°C ile 105°C arasında yapının ortorombik olduğu dikkate alınarak hazırlanmıştır. Çizelge 5.6 incelendiğinde dönüşüm sıcaklık aralığına yaklaşıldıkça örgü parametrelerinden, a değerinde artma, b ve c değerinde ise azalma olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 5.6. 20°C-105°C arasındaki X ışını toz difraksiyon desenlerine göre monoklinik yapı için hesaplanan örgü parametreleri

Monoklinik $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \varphi$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	φ°
20°C	4,407	5,279	37,866	88,827
75°C	4,403	5,275	37,842	88,745
80°C	4,400	5,273	37,840	88,767
85°C	4,403	5,275	37,882	88,804
90°C	4,407	5,268	37,810	88,689
100°C	4,422	5,267	37,823	88,793
105°C	4,414	5,266	37,843	88,676

Çizelge 5.7. 20°C -105°C arasındaki X ışını toz difraksiyon desenlerine göre ortorombik yapı için hesaplanan örgü parametreleri

Ortorombik $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \varphi$	a (Å)	b (Å)	c(Å)
20°C	4,466	5,09	37,222
75°C	4,466	5,082	37,256
80°C	4,466	5,083	37,258
85°C	4,462	5,081	37,248
90°C	4,453	5,086	37,248
100°C	4,466	5,089	37,186
105°C	4,47	5,097	37,197

Dönüşüm bölgesi olan 110°C ile 150°C arasında ise her iki yapı için örgü parametreleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bu parametreler ise Çizelge 5.8’de verilmiştir. Numune bu sıcaklık aralığında endotermik bir reaksiyon gerçekleştirerek martensite fazdan austenite faza geçmektedir. Bu geçiş nedeniyle yapı içerisindeki düzlemler devamlı olarak bir dönüşüm süreci içerisinde. Bu nedenle bu sıcaklık aralığında kararlı faz analizi yapılamaz.

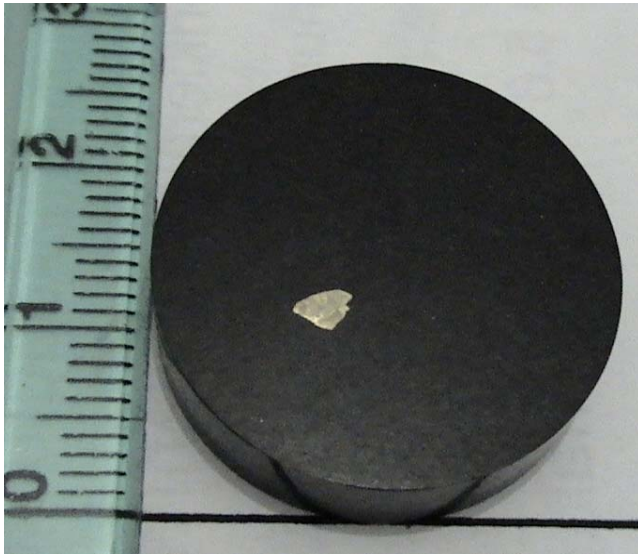
Çizelge 5.8. 110°C-150°C sıcaklık aralığında her iki yapı için hesaplanan örgü parametreleri

Sıcaklık	a (Å)		b (Å)		c (Å)		φ°	
	M*	O*	M*	O*	M*	O*	M*	O*
110°C	4,404	4,464	5,269	5,096	37,894	37,186	88,716	90
115°C	4,406	4,486	5,279	5,080	37,939	37,202	88,734	90
120°C	4,404	4,481	5,280	5,091	37,948	37,206	88,636	90
125°C	4,411	4,477	5,283	5,095	37,944	37,178	88,683	90
130°C	4,405	4,471	5,284	5,101	37,928	37,087	88,643	90
135°C	4,412	4,468	5,283	5,109	37,937	37,098	88,688	90
140°C	4,412	4,464	5,281	5,112	37,944	37,092	88,599	90
145°C	4,411	4,464	5,289	5,122	37,917	37,062	88,618	90
150°C	4,410	4,460	5,287	5,118	37,903	37,067	88,597	90

M*; monoklinik yapı, O*; ortorombik yapı

5.4. Metalografik Gözlem Sonuçları

Bu çalışmada, ısıtıl işlem sonrası numunenin yüzey morfolojisini inceleyebilmek için öncelikle numune yüzeyi hazırlandı. 3-4 mm kalınlığındaki numune zımparalama ve parlatma aşamasında kolaylık sağlaması amacıyla, bakalit içinde sabitlendi. Resim 5.1’de bakalitleme yapılmış numune görülmektedir.

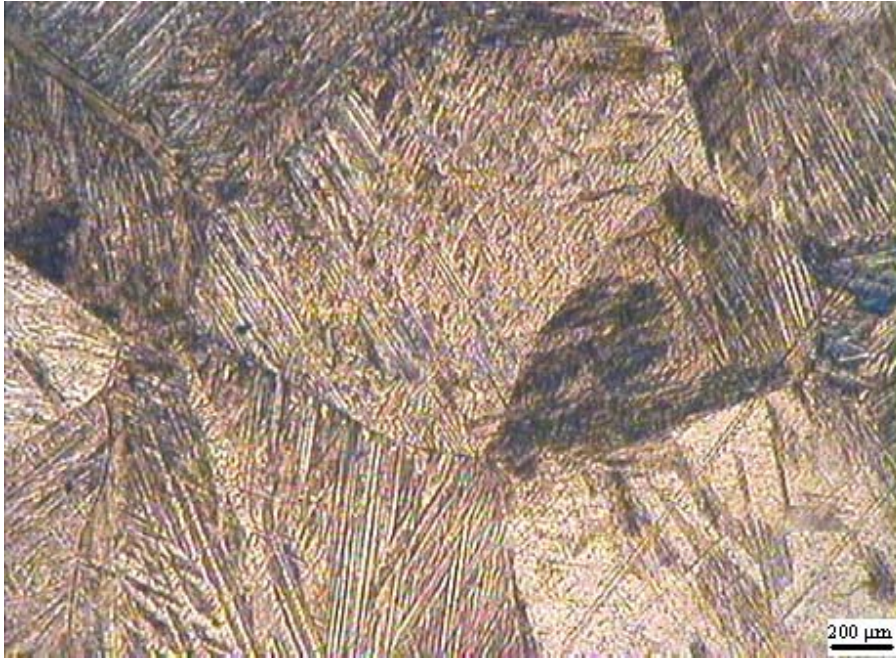


Resim 5.1. Bakalit içine sabitlenmiş numune

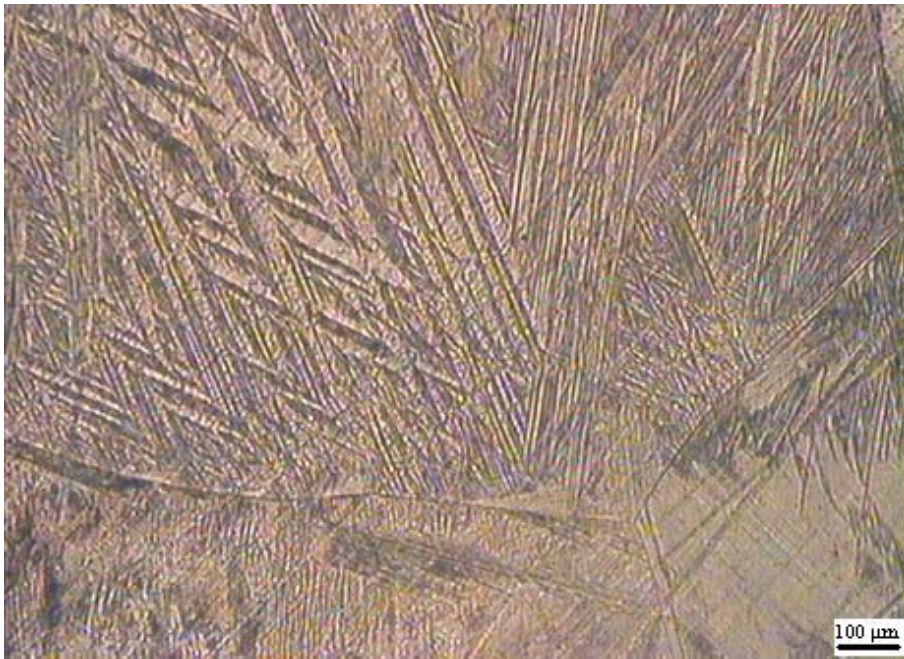
Numune yüzeyi zımparalanıp, daha sonra parlatma işlemine tabi tutuldu. Parlatılan numune yüzeyi alkol ile yıkandıktan sonra, yüzeydeki kir, yağ ve pasın temizlenmesi amacıyla, literatürde yer alan 50gr ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)+960ml(CH_6OH)+200ml (HCl) çözeltisi ile dağlandı. Yüzeyde oluşan martensitik yapı Panasonic dijital kamera bağlantılı Prior marka optik mikroskop kullanılarak gözlendi.

Numunenin oda sıcaklığında alaşım yüzeyini gösteren farklı büyütme oranlarına göre çekilmiş optik resimleri yer almaktadır. Resim 5.2’de alaşımın oda sıcaklığında x50 büyütmeyle, Resim 5.3, Resim 5.4 ve Resim 5.5’te x100 büyütmeyle, Resim 5.6, Resim 5.7, Resim 5.8, Resim 5.9’da ise x400 büyütmeyle çekilmiş yüzey resimleri görülmektedir. Bu resimler incelendiğinde tane sınırlarının belirgin, tanelerin çokgen biçimli, genel olarak iri olduğu gözlenmiştir. Fakat Resim 5.2 incelendiğinde daha

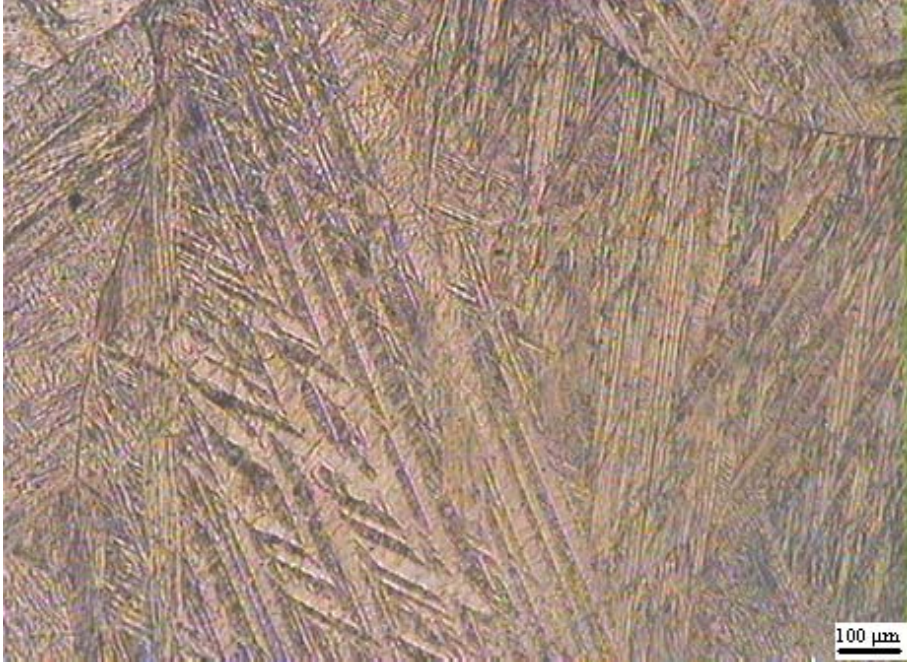
küçük taneler de göze çarpmaktadır. Malzeme, oda sıcaklığında martensite fazdadır. Martensitik yapı tanelerin içine yoğun şekilde dağılmış durumdadır. Bunların, kimi yerde V, kimi yerde iğne şeklinde olduğu görülmektedir.



Resim 5.2. Alaşımın oda sıcaklığında x50 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi



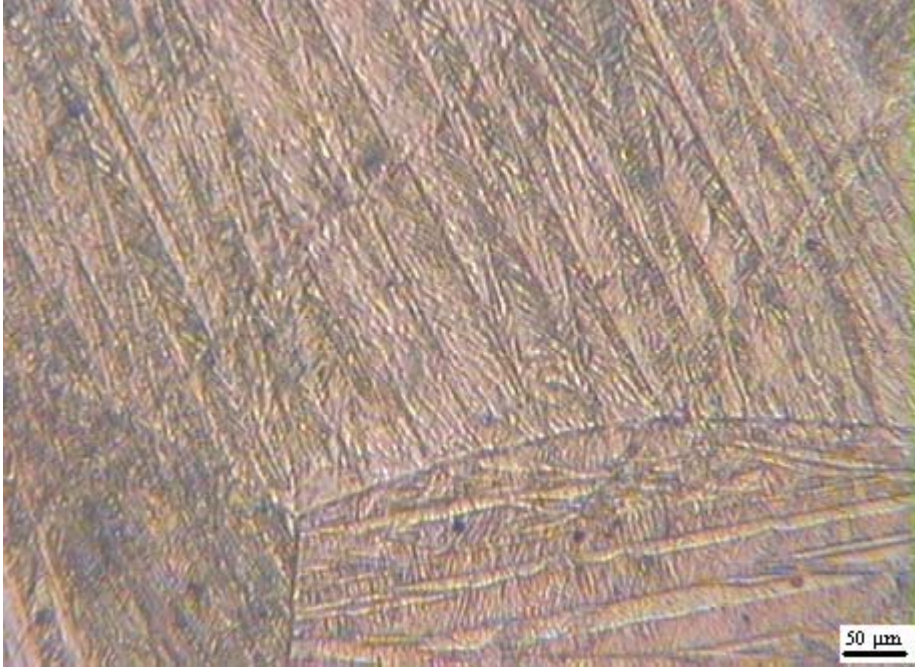
Resim 5.3. Alaşımın oda sıcaklığında x100 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi



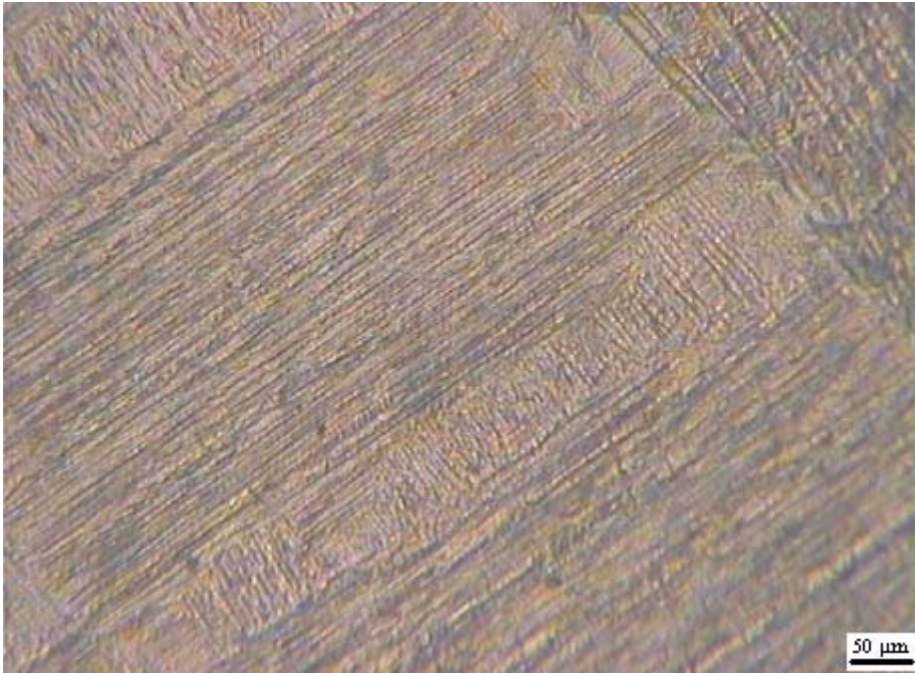
Resim 5.4. Alaşımın oda sıcaklığında x100 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi



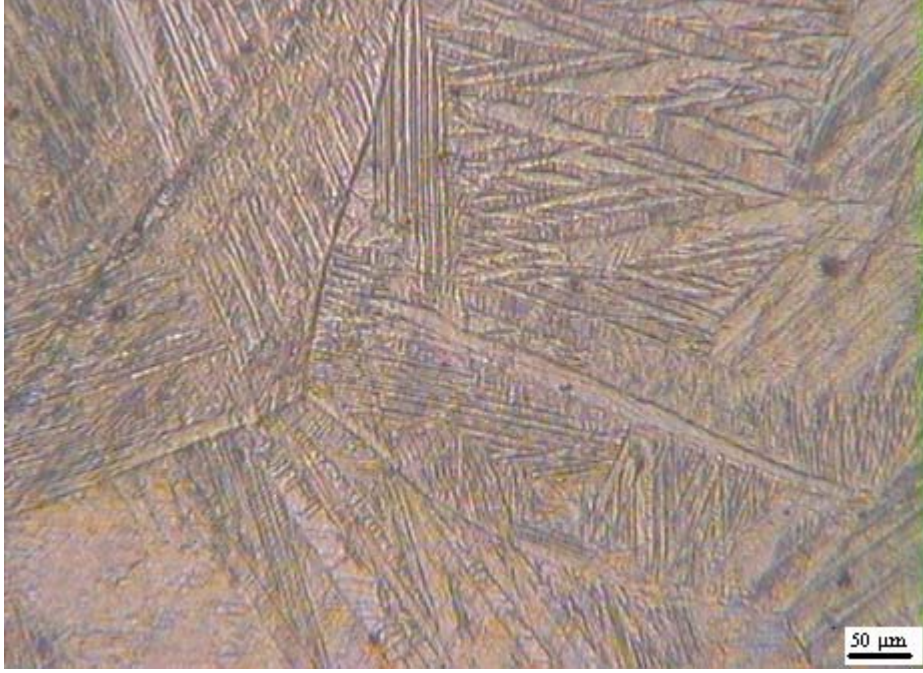
Resim 5.5. Alaşımın oda sıcaklığında x100 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi



Resim 5.6. Alaşımın oda sıcaklığında x400 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi



Resim 5.7. Alaşımın oda sıcaklığında x400 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi



Resim 5.8. Alaşımın oda sıcaklığında x50 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi



Resim 5.9. Alaşımın oda sıcaklığında x50 büyütmeyle çekilmiş yüzey resmi

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ağırlıkça Cu-%14,70Al-%4,72Ni'den oluşan şekil hatırlamalı alaşımın martensite–austenite ve austenite–martensite faz dönüşümünde; DSC ile aktivasyon enerjisi, entalpi ve entropi değişim değerleri, özgül ısı değişimi; TGA ile sıcaklığa bağlı kütle değişimi ve X ışını toz difraksiyon desenleri ile sıcaklığa bağlı faz değişimleri incelendi.

Alaşım kuartz tüp içerisinde 930°C'de 30 dakika süreyle argon atmosferinde homojenleştirildi. DSC ölçüm sonuçları incelendiğinde, numunenin oda sıcaklığında martensite faza sahip olduğu görüldü. Parça numunede martensite–austenite faz geçişi 91,44°C ile 106,16°C aralığında endotermik bir reaksiyon ile gerçekleşmiştir. Numune 95,18°C ile 79,53°C aralığında austenite fazdan düşük sıcaklık fazı olan martensite faza ekzotermik bir reaksiyon sonucu dönüşmüştür. Faz geçiş sıcaklıkları ısıtma hızına bağlı olarak değişmektedir.

Cu-%14,70Al-%4,72 Ni şekil hatırlamalı alaşım parça numunesinden elde edilen DSC ölçüm sonuçları kullanılarak, aktivasyon enerjisi; Kissinger metodu ile 272,53 kJ/mol, Augis–Bennett metodu ile 262,30 kJ/mol ve Takhor metodu ile 278,67 kJ/mol bulunmuştur. Üç ayrı metotla elde edilen sonuçlar birbirleriyle uyum içindedir.

DSC sistemi kullanılarak elde edilen özgül ısı değerleri incelendiğinde, martensite fazın özgül ısı değerinin 0,46 J/g°C olduğu ve soğutma sırasında ise 0,57 J/g°C değerini almıştır. Martensite fazdaki değerinin austenite fazdaki değerine oranla daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içindedir (61). Isıtma ve soğutma eğrilerinde yer alan özgül ısı değeri; dönüşümün gerçekleştiği sıcaklık aralığında endotermik ve ekzotermik reaksiyon pikleriyle birlikte artış göstermiştir. Endotermik reaksiyon sırasında 1,505 J/g°C, ekzotermik reaksiyon sırasında ise 1,408 J/g°C değerini almıştır.

TGA ölçüm sistemiyle, tavlama ortamında alaşım kütlelerinde oluşabilecek değişimler tespit edilmiştir. 300,7°C'ye kadar sabit kalan numune kütlesi, 300,7°C ile 399,8°C arasında malzeme içerisindeki safsızlıkların ayrışmasıyla %0,1'lik bir kayba uğramıştır. Aynı şekilde, 399,8°C ile 800,9°C arasında kütle miktarı değişmemiş, 800,9°C'den sonra sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmıştır. 800,9°C ile 928,5°C arasında toplam kütle artışı %0,4 oksitlenme hızı $11,01 \times 10^{15}$ oksijen/s olarak hesaplanmıştır.

Sıcaklık değişimiyle yapıda meydana gelebilecek değişimin X ışını toz difraksiyon desenleriyle gözlenebilmesi amacıyla alaşımın 20°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 100°C, 105°C, 110°C, 115°C, 120°C, 125°C, 130°C, 135°C, 140°C, 145°C, 150°C, 155°C, 160°C, 165°C, 170°C, 175°C ve 180°C sıcaklıklarında X ışını toz difraksiyon ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümler sonucu 20°C ile 105°C arasındaki sıcaklıklarda alınan ölçümlerde 2 θ pik değerlerinde değişim gözlenmemiştir. 20°C'de (oda sıcaklığında) alınan X ışını toz difraksiyon deseni literatürle karşılaştırılmış; yapının monoklinik olduğu belirlenmiştir. TOPAS 2.1 analizi programı ile örgü parametreleri; a=4,406Å, b=5,279Å, c=37,865Å, ve $\phi=88,82^\circ$ olarak hesaplanmıştır. Numunenin martensite-austenite faz dönüşümüyle birlikte monoklinik yapıdan DO₃ yapıya geçtiği ve bu geçiş sırasında 2 $\theta=43,7^\circ$ 'de, ortaya çıkan pikin şiddetinin sıcaklıkla artarak en yüksek pike dönüştüğü; 2 $\theta=30,5^\circ$, 2 $\theta=51,8^\circ$, 2 $\theta=63,5^\circ$ 'de yeni pikler oluştuğu, ve 2 $\theta=26,8^\circ$, 2 $\theta=39,5^\circ$ ve 2 $\theta=73,5^\circ$ 'deki piklerin kaybolduğu görülmüştür.

Malzemeye ait optik mikroskop resimleri incelendiğinde tane sınırlarının belirgin, tanelerin çokgen biçimli, genel olarak iri olduğu ancak, az da olsa küçük tanelerin bulunduğu gözlenmiştir. Oda sıcaklığında gözlenebilen ve taneler içine yoğun şekilde dağılmış olan martensite faz yapısı, kimi yerde V, kimi yerde iğne şeklinde ortaya çıkmıştır. Metalografik gözlemler literatürle uyum içindedir (65, 66).

Bu çalışmada verilen özgül ısı ve sıcaklığa bağlı faz dönüşümünde oluşan kristalografik değişim, henüz literatürde yer almadığı için, bu yönde literatüre katkı

sağlamıştır. Bundan sonraki çalışmalarda, faz dönüşümünün sıcaklığa bağlı TEM (geçirmeli elektron mikroskop) ve SEM (taramalı elektron mikroskop) ölçümleriyle incelenmesi üzerine yoğunlaşılabilir.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Shape Memory alloys. <http://www.stanford.edu/~richlin1/sma/sma.html> (2005)
2. Durlu, T. N., "Some Aspects of The Martensitic Transformation in Fe-Ni-C Alloys", Doktora Tezi, *Oxford University* (1974).
3. Clapp, P. C., "How Would We Recognize a Martensitic Transformation if it Bumped into us on a Dark & Austy Night?", *J. De Physique*, 5 (C8): 11-19 (1995).
4. Olson, G. B. and Cohen, M., "Thermoelastic Behaviour in Martensitic Transformations", *Scripta Metal.*, 9: 1247-1254 (1975).
5. James, R. D. and Hane, K. F., "Martensitic Transformations and Shape Memory Materials", *Acta Mater.*, 48:197-222 (2000).
6. İnternet: Heinz Nixdorf Institut Universitat Paderborn. <http://www.hni.uni-paderborn.de/mitarbeiter/mitarbeiter.php?id=1537&pro=ja> (2005)
7. İnternet: Oulu University. <http://herkules.oulu.fi/isbn9514252217/html/x317.html> (2005)
8. Buehler, W. J. and Wang, F. E., "A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering", *Ocean Eng.*, 1: 105-120 (1967).
9. Hornbogen, E., "On Martensitic Transformation Cycles", *Z. Metalkunde*, 86: 656-664 (1995).
10. Olson, G. B. and Owen, W. S., "Martensite", *The Materials Information Society*, 189 (1992).
11. Bain, E. C., "Nature of Martensite", *Trans. A. I. M. E.*, 70: 25-37 (1924).
12. Bhadeshia, H. K. D. H., "Martensite", Worked examples in the Geometry of Crystals, *Institute of Materials*, London, 2nd ed., 25-57 (2001).
13. Kajiwar, S., "Morphology and Crystallography of the Isothermal Martensite Transformation in Fe-Ni-Mn Alloy", *Philosophical Magazine A*, 43:1483 (1981).
14. Olson, G. B. and Cohen, M., "A General Mechanism of Martensitic Nucleation, Part III. Kinetics of Martensitic Nucleation", *Metallurgical Transactions A*, 7: 1915 (1976).

15. Machlin, E. S. and Cohen, M., "Burst Phenomenon in the Martensitic Transformation", *Journal of Metals*, 8: 746 (1951).
16. Wakasa, K. and Wayman, C. M., "Isothermal Martensite Formation in an Fe-20%Ni-5%Mn Alloy", *Metallography*, 14: 37 (1981).
17. Chang, S.N. and Meyers, M. A., "Martensitic Transformation induced by a Tensile Stress Pulse in Fe-22,5%Ni-4%Mn Alloy", *Acta Metal.*, 36: 1085 (1988).
18. Greninger, A. B. and Troiano, A. R., "Crystallography of austenite decomposition", *Trans. A. I. M. E.*, 140, 307-336 (1940).
19. Greninger, A. B. and Troiano, A. R., "The mechanism of martensite formation", *Trans. A. I. M. E.*, 185: 590 (1940).
20. Wayman, C. M. and Johnson, K. A., "The crystallography of the austenite-martensite transformation in an Fe-Cr-C-alloy", *Acta Cryst.*, 480-485 (1963).
21. Wechsler, M. S., Lieberman, D.S. ve Read, T. A., "On the theory of the formations of martensite", *Trans. A. I. M. E.*, 197: 1503 (1953).
22. Bowles, J. S. and Mackenzie, J. K., "The crystallography of martensite transformation I", *Acta Met.*, 2: 129 (1954).
23. Bowles, J. S. and Mackenzie, J. K., "The crystallography of the (225)_F transformation in steels", *Acta Met.*, 10: 625 (1962).
24. Bilby, B. A., Bullough. R., Smith, E., "Continuous distributions of dislocations 3", *The Royal Society Of London Series A-Mathematical And Physical Sciences*, 231(1207):481-505 (1956).
25. Vyalykh, D. V., Shikin, A. M., Prudnikova G.V., Grigor'ev, A. Yu., Starodubov, A. G., Adamchuk, V. K., "Quantum-well states and resonances in thin single-crystal layers of noble metals on w(110) substrates", *Physics of The Solid State*, 44: 164-170 (2002).
26. Jaswon, M. A., Wheeler, J. A., "Atomic displacements in the austenite-martensite transformation", *Acta Cryst.*, 1: 216-224 (1948).
27. internet: University of Cambridge. Martensitic transformation.
<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/martensite.html> (2002)
28. . Patterson R. L. and Wayman C. M., "Internal twinning in ferrous martensites", *Acta Met.*, 12: 1306 (1964).
29. Krauklis, P. and Bowles, J. S., "The crystallography of the bcc to orthorombic γ_1 martensite transformation in copper alloys", *Acta Met.*, 17: 273 (1969).

30. Bhadeshia, H. K. D. H., Dechamps, M. and Brown, L. M., "The structure of twins in Fe-Ni martensite", *Acta Metallurgica*, 29: 1473-1474 (1981).
31. Ross, N. H. D. and Crocker, A. G., "A generalized theory of martensite crystallography in its application to transformation in steels", *Acta Met.*, 18: 405 (1970).
32. Acton, A. F. and Bevis, M., "A Generalized Martensite Crystallography Theory", *Material Science and Engineering*, 5:19-29 (1970).
33. Dunne, D. P. and Wayman, C. M., "An Assessment of the Double Shear Theory as Applied to Ferrous Martensitic Transformations", *Acta Metallurgica*, 19: 425-438 (1971).
34. Bowles, J. S. and Dunne, D. P., "The Crystallographic Theory of Martensitic Transformations", *Metal Science Journal*, 7:118-120 (1973).
35. Ortiz, J. and Planes, A., "Thermodynamics of Thermoelastic Martensitic Transformations", *Acta Metal.*, 37(5) 1433-1441 (1989).
36. Barrett, C. S. and Massalski, T. B., "Structure of Metal", *Pergamon Pres*, 3rd edition, Oxford, 270-276 (1980).
37. Bilby, B. A. and Christian, J. W., "The Crystallography of Martensitic Transformations", *J.Iron Steel Ins.*, 192: 122-131 (1961).
38. Kaufman, L. and Cohen, M., "Thermodynamic and Kinetics of Martensitic Transformation", *Progr.Met. Phy.*, 7: 165 (1958).
39. Tomato, M., Strum, and Morris, J. W., "Tensile Deformation Behaviour of Mechanically Stabilized Fe-Mn Austenite", *Metallurgical Transactions A*, 19: 1563 (1988).
40. Durlu, T. N., "The Effect of Plastic Deformation Upon Martensite Burst Transformation in Fe-24%Ni-0.45%C Alloy Single Crystals", *Scripta Metallurgical*, 2: 865 (1978).
41. Young, D. Z. and Wayman, C. M., "Slow Growth of Isothermal Lat. Martensite in an Fe-21Ni-4Mn Alloy", *Acta Metal.*, 32: 949 (1984).
42. Serway, R. A., Beichner, R. J., "Fen ve mühendislik için fizik 1", Çeviri editörü Kemal Çolakoğlu, *Palme yayıncılık*, Ankara, 615-689 (2002).
43. Ortiz, J. and Planes, A., "Thermodynamic Analysis of Thermal Measurement in Thermoelastic Martensitic Transformations", *Acta Metall.*, 36(8): 1813-1889 (1988).

44. Salzbrenner, R. J. and Cohen, M., "On The Thermodynamics of Thermoelastic Martensitic Transformations", *Acta Metallurgica*, 27: 739-748 (1978).
45. Tong, H. C., Wayman, C. M., "Characeristic temperetures and other properties of thermoelastic martensites", *Acta Metallurgica*, 22: 882-896 (1974).
46. Perkins, J. and Sponholz, R. O., "Stress-Induced Martensitic Tarnsformation Cycling And Two-Way Shape Memory Training in CuZnAl", *Metal Trans. A*, 14: 33-36 (1984).
47. Otsuka, K. ve Shimizu, K., "Memory Effects and Thermoelastic Martensite Transformation in CuAlNi Alloy", *Scripta Metal.*, 4: 469-472 (1970).
48. Miyazaki, S. ve Otsuka, K., "Development of Shape Memory Alloys", *ISIJ International*, 29(5): 353-377 (1989).
49. Saranlı, G., Karabay, Y. Z., Tahran, E. And Bor, Ş., "Cu-Zn-Al Şekil Bellekli Alaşımların Üretim Karakterizasyonu", *9th International Metallurgy and Materials Congress*, 11-15.06.1997, İstanbul, 1293-1298 (1997).
50. Hornbogen, E., "Fatigue Of Copper-Base Shape Memory Alloys", Engineering Aspect Of Shape Memory Alloys", Unpublished Study, *Michigan State Univ. Kellog Center*, 5-17 (1988).
51. Friend, C. M., "The Effect of Applied Stress on the Reversible Strain in CuZnAl Shape Memory Alloys", *Scripta Metal.*, 20: 995-1000 (1986).
52. Langauer, S., Bochnak, I., Janak, G., Makroczy, P. and Longauerova, M., "Shape Memory Effect in CuZnAl Alloys Quenced from Alfa+Beta Zone", *J. Phys. IV*, 5(C8): 847-852 (1995).
53. Lee, E. S., and Kim, Y. G., "Precipitation Kinetics in some Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys", *Scripta Metal.*, 24: 745-750 (1990).
54. Wu, M. H., "Cu-Based Shape Memory alloys", An Engineering Aspects Of Shape Memory Alloys", Ed. Duering, T. W., Melton, K. N., Stöckel, D. and Wayman, C. M. S., *Butter Worth- Heineman Ltd*, London, 69-89 (1990).
55. Aydoğdu, A., "Şekil Hatırlamalı CuAlNi alaşımlarındaki Martensitik Dönüşümler Üzerinde Termal Yaşlandırma Etkileri", Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enst.* Elazığ, 21-22(1995).
56. Otsuka, K., Tokonami, M. and Shimizu, K., "Structure Analysis of Stres-Induced β_1 " Martensite in a Cu-Al-Ni Alloy by Neutron Diffraction", *Acta Metall.*, 27: 965-972 (1978).

57. Perkins, J., and Muesing, W. E., "Martensitic Transformation Cycling Effect in CuZnAl Shape Memory Alloys", *Metal Trans. A*, 14(A): 33-36 (1983).
58. Kissinger, H. E., "Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis", *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 57(4) 217-221 (1956).
59. Augis, J. A. and Bennett, J. D., "Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the kissinger method", *J. Thermal Anal.*, 13 (2): 283-292 (1978).
60. Takhor, R.L., "Determining the solubility of nucleating agents for glass-ceramic", *The American Ceramic Society*, Ohio, 166-167 (1972).
61. Huang, W., "On the selection of shape memory alloys for actuators", *Materials and Design*, 23: 11-19 (2002).
62. Xuan, Q., Bohang, J., and Hsu T. Y., "The Effect of Martensite Ordering on Shape Memory Effect in a Copper-Zinc-Aluminium Alloy", *Materials Science And Engineering*, 93: 205-211 (1987).
63. Adigüzel, O., Chandrasekaran, L. and Miodownik, A. P., "The Role of Ordering in the Loss of Shape Memory in Some Copper-base Alloys", *The Martensitic Transformation in Science and Technology*, 109-114 (1989).
64. Aydogdu, Y., Aydogdu, A., Adiguzel, O., "The influence of ageing on martensite ordering and stabilization in shape memory Cu-Al-Ni alloys", *Material Research Bulletin*, 32 (5): 507-513 (1997).
65. Aydogdu, Y., Aydogdu, A., Adiguzel, O., "Self-accommodating martensite plate variants in shape memory CuAlNi alloys", *J. of Mat. Processing Techn.*, 123: 498-500 (2002).
66. Recarte, V., Pérez-Landazábal, J. I., Ibarra, A., Nó, M.L., San Juan, J., "High temperature β phase decomposition process in a Cu-Al-Ni shape memory alloy", *Material Science and Engineering A*, 378: 238-242 (2004).

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Ankara’da doğdu. Ankara Cumhuriyet Lisesi’ni bitirdikten sonra 2002 yılında Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik (ing) Bölümünden mezun oldu. 2003 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.