

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**CUALMG ESASLI ALAŞIMIN ŞEKİL HAFIZA ÖZELLİĞİNE X  
ELEMENTİNİN ETKİSİ VE ELAZIĞ BÖLGESİ KALKOPİRİT  
KONSANTRESİNDEN ÜRETİLEN BAKIRIN BU ALAŞIMDA  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Güneş BAŞBAĞ**

Doktora Tezi

METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2025

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

**CUALMG ESASLI ALAŞIMIN ŞEKİL HAFIZA ÖZELLİĞİNE X  
ELEMENTİNİN ETKİSİ VE ELAZIĞ BÖLGESİ KALKOPİRİT  
KONSANTRESİNDEN ÜRETİLEN BAKIRIN BU ALAŞIMDA  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Tez Yazarı  
**Güneş BAŞBAĞ**

Danışman  
Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI

İkinci Danışman  
Prof. Dr. Canan AKSU CANBAY

TEMMUZ 2025  
ELAZIĞ

**T.C.**  
**FIRAT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

---

Başlığı: CuAlMg Esaslı Alaşımın Şekil Hafıza Özelliğine X Elementinin Etkisi ve Elazığ Bölgesi Kalkopirit Konsantresinden Üretilen Bakırın Bu Alaşımında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Yazarı: Güneş BAŞBAĞ

İlk Teslim Tarihi: 18.06.2025

Savunma Tarihi: 18.07.2025

---

**TEZ ONAYI**

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Prof. Dr. Ömer GÜLER Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Üye:	Dr. Öğr. Üyesi Akın ODABAŞI Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Üye:	Dr. Öğr. Üyesi Elif ARANCI ÖZTÜRK Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir Meslek Yüksek Okulu	Onayladım
Üye:	Dr. Öğr. Üyesi Selçuk KARATAŞ Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun ...../...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

*İmza*

Prof. Dr. Burhan ERGEN  
Enstitü Müdürü

## BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “CuAlMg Esaslı Alaşımın Şekil Hafıza Özelliğine X Elementinin Etkisi ve Elazığ Bölgesi Kalkopirit Konsantresinden Üretilen Bakırın Bu Alaşımında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi” Başlıklı Doktora Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

18.07.2025

**Güneş BAŞBAĞ**



# ÖNSÖZ

Teknik özellikleri ve tersine çevrilebilir faz dönüşümleri sayesinde büyük deformasyonları geri kazanabilen şekil hafızalı alaşımlar, günümüzde malzeme biliminin en dikkat çekici yeniliklerinden biri olarak öne çıkmaktadır. Bu doktora tezi çalışması ile kalkopiritten bakır üretilerek bakır bazlı alaşım üretimi ve %99,9 saflıkta elementler kullanılarak ŞHA üretimi gerçekleştirilmiştir.

Doktora tez çalışmalarım boyunca, maddi ve manevi destekleri üzerimde olan ve her zaman yanımda olan canım annem Makbule BAŞBAĞ, ablam Dilek TARHAN, neşem herşeyim Elisa Ada TARHAN'a ve BAŞBAĞ, EKİCİ, KILIÇ, KURT, AYDURAN, ÇELİKEL, ÇELİKTAŞ ailelerine sonsuz teşekkür ederim.

Doktora eğitimimin başlangıcından bugüne kadar kapılarını sonuna kadar açan, her daim yanımda olan yol gösteren, zorlandığımda destek olan ve bilgi, deneyim ve hoşgörülerinden yararlandığım çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI ve ikinci danışman hocam Prof. Dr. Canan AKSU CANBAY hocama sonsuz teşekkür ederim. Doktora çalışmalarım boyunca Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün imkanlarından yararlanmamızı sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. M. Deniz TURAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Doktora tez çalışmalarımda desteklerini ve laboratuvarında deneylerimizi yapmamıza yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. İskender ÖZKUL' teşekkürü bir borç bilirim. Elazığ Maden ilçesinde Yıldızlar Holding'e ve Bekir Sıtkı VARLI'ya kalkopirit teminini sağladığı için teşekkür ederim.

Doktora başladığımdan bugüne birlikte olduğumuz bilgi, beceri ve deneyimlerinden yararlandığım ve hiçbir zaman cevapsız kalmadığım çok değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Oktay KARADUMAN ve Araştırma görevlisi Emrah ÇELİK ve Dr. Öğr. Üyesi Nihan ÜNLÜ ve Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Sait KANCA'ya sonsuz teşekkür ederim.

Doktora eğitimimin her aşamasında yanımda olan birlikte çalıştığım, bana yol gösteren, her daim bilgilerinden, becerilerinden yararlandığım çok değerli arkadaşlarım Meltem ÇOŞKUN, Duygu ÇİMENOĞLU, Esengül AYDIN GÜNGÖZ, Mustafa SÜNER, Deniz ÇELİK, Hasan NİZAMOĞLU, Tuğrulhan DEMİR, Gizem KİŞMAN, Farih SARIHAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım boyunca çalışmalarımı destekleyen her daim yanımda olan iş arkadaşlarım Abdullah CÜNEDİOĞLU, Yaser APİŞ, Bülent TAZE, Fatma DEMİR, Serkan KIZMAZ, Ela ÖZKÖRÜKLÜ, Burak YÜKSEL, Abdullah YILDIRIM, Abdullah SÜLYMAN, Ferhat BULUT, Abdulvahap YÜCE ve daha ismini saymadığım arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

**Güneş BAŞBAĞ**  
ELAZIĞ, 2025

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER .....	v
ÖZET .....	vii
ABSTRACT .....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xi
TABLolar LİSTESİ .....	xvii
<b>1. Giriş .....</b>	<b>1</b>
<b>2. BAKIR MİNERALLERİ.....</b>	<b>3</b>
2.1. Bakırın Üretim Metotları .....	5
2.1.1. Pirometalurji.....	6
2.1.2. Hidrometalurji .....	6
<b>3. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR (ŞHA).....</b>	<b>9</b>
3.1. Şekil Hafızalı Alaşımın Tarihi.....	10
3.2. Şekil Hafızalı Alaşımın Özellikleri .....	11
3.2.1. Şekil Hafıza Etkisi (ŞHE).....	11
3.2.2. Süperelastisite (SE) .....	14
3.3. Şekil Hafızalı Alaşımın Karakteristiği .....	14
<b>4. MARTENSİTİK DÖNÜŞÜMLER (MD).....</b>	<b>16</b>
4.1. Martensitik Dönüşümün Termodinamiği.....	17
4.2. Bakır Bazlı Şekil Hafızalı Alaşım .....	20
<b>5. ŞHA'LARIN ÜRETİM TEKNİKLERİ .....</b>	<b>22</b>
5.1. Döküm .....	22
5.1.1. Vakum Ark Eritme (VAR) .....	23
5.1.2. Vakum İndüksiyon Eritme .....	24
5.2. Toz Metalürjisi (TM).....	25
5.3. Hızlı Soğutma .....	25
<b>6. ŞHA'LARIN ANALİZ METOTLARI.....</b>	<b>26</b>
6.1. Enerji Dağılım X-Işını .....	26
6.2. X-Işını Kırınımı (XRD) .....	26
6.3. Titreşimli Örnek Magnometresi (VSM) .....	28
6.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) .....	29
6.5. Termogravimetrik Analiz/ Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA) .....	30
6.6. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM).....	31
<b>7. LİTERATÜR TARAMASI .....</b>	<b>33</b>
<b>8. MATERYAL METOT .....</b>	<b>42</b>
8.1. Materyal.....	42
8.1.1. Kullanılan Hammadeler ve Cihazlar .....	42
8.2. Metot 1 (I.Kısım).....	49
8.2.1. Öğütme ve Kavurma .....	50
8.2.2. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Konsantrasyonunun Belirlenmesi .....	53

8.2.3. Kalkopiritten Bakır Eldesi ve CuAlMnMg Alaşımının Üretilmesi .....	58
8.3. Metot II (2. Kısım) .....	60
<b>9. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>63</b>
9.1. Kalkopirit ve Kalkopiritten Üretilen Alaşımın Analizleri (I. Kısım).....	63
9.1.1. Kalkopiritin İleri Öğütme Numunelerinin XRD Analizleri.....	63
9.1.2. Kalkopiritin İleri Öğütme Numunelerinin DTA/TGA Analizleri.....	64
9.1.3. Kalkopiritin SEM Analizleri .....	70
9.1.4. Kalkopiritten Elde Edilen Bakır ile Yapılan Alaşımın DSC/DTA Analizi .....	74
9.1.5. Kalkopiritten Elde Edilen Bakır ile Yapılan Alaşımın SEM/EDX Analizi .....	76
9.1.6. Kalkopiritten Elde Edilen Bakır ile Yapılan Alaşımın XRD Analizi .....	76
9.2. CuAlXMg Alaşım Numunelerinin Analizleri (II: Kısım).....	77
9.2.1. CuAlXMg Alaşım Numunelerinin SEM/EDX Analizleri .....	77
9.2.2. CuAlXMg Alaşım Numunelerinin XRD Analizleri .....	80
9.2.3. CuAlXMg Numunelerinin DTA Analizleri.....	86
9.2.4. CuAlXMg Numunelerinin DSC Analizleri .....	93
9.2.5. CuAlXMg Numunelerinin Manyetik Ölçüm Analizleri (M-H) .....	103
<b>10. SONUÇLAR.....</b>	<b>108</b>
ÖNERİLER .....	111
KAYNAKLAR.....	112
ÖZGEÇMİŞ	

## ÖZET

# CuAlMg Esaslı Alaşımın Şekil Hafıza Özelliğine X Elementinin Etkisi ve Elazığ Bölgesi Kalkopirit Konsantresinden Üretilen Bakırın Bu Alaşımında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Güneş BAŞBAĞ

Doktora Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2025, Sayfa: xviii + 117

Kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), sülfürlü bakır cevherleri arasında en yaygın ve ekonomik açıdan en önemli mineraldir. İçeriğinde bulunan demir ve sülfür nedeniyle doğrudan metalurjik işlemlere uygun olmamakla birlikte, uygun kimyasal çözücülerle gerçekleştirilen hidrometalurjik işlemler sayesinde etkin biçimde bakır geri kazanımı sağlanabilmektedir. Bu yöntem, yüksek sıcaklık gerektiren pirometalurjik yöntemlere kıyasla daha düşük enerji tüketimi ve çevresel etkiler sunarak sürdürülebilir üretim açısından avantaj sağlamaktadır. Ayrıca düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesine olanak tanınması ve proses kontrolünün yüksek hassasiyetle yürütülebilmesi, hidrometalurjiyi kalkopiritin işlenmesinde stratejik bir alternatif haline getirmektedir. Kalkopiritin hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi hem ekonomik kaynakların verimli kullanımı hemde çevre dostu üretim süreçlerinin geliştirilmesi açısından kritik bir rol üstlenmektedir. Şekil hafızalı alaşımlar gibi ileri fonksiyonel malzemelerin üretiminde sürdürülebilir kaynaklara yönelmek, bu yaklaşımın önemini artırmaktadır. ŞHA'lar belirli bir şekli hatırlayarak dış etkiler karşı tepki verebilme yetenekleri sayesinde akıllı malzeme sınıfına girmektedir. Yüksek sıcaklık dayanımı ve dönüşüm kabiliyeti, bu alaşımların mühendislik alanında stratejik bir öneme sahip olduğunu göstermektedir.

Bu tez çalışması iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ) kullanılarak metalik bakır üretimi ve bu üretilen bakırdan yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşım (YSSHA) üretmek amaçlanmıştır. Hidrometalurjik olarak üretilen kalkopirit konsantresine ilk olarak ileri öğütme işlemleri uygulanmış ve XRD analizleri sonucunda XRD pik şiddetinin öğütme süresi ile azaldığı, ancak kuvars piklerinde değişim olmadığı belirlenmiştir. Öğütme işlemi ile taneciklerin yüzey alanı artmış, reaksiyon sıcaklıkları düşmüş ve aktivasyon enerjisi azalmıştır. Ancak 60 dakika ve üzeri öğütme süresinde topaklanma gözlemlenmiş ve optimum öğütme süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Sülfürik asit liçi ve elektrolizle bakır alınmış, alınan bakır ile dörtlü CuAlMnMg ark eritme cihazında argon atmosferinde külçe alaşım halinde döküm yapıldı. Elde edilen alaşım 3x4x5 mm ebatlarında kesilip 900 °C'da 1 saat ısıl işleme tabi tutuldu ve hemen suya çekildi. Yapılan analizlerde elde edilen alaşımın her ne kadar XRD ve SEM görüntülerinde ŞHA ların görüntülerine benzer görüntü verse de DSC/DTA eğrilerinde sadece 700 °C'de bir pik vermiş olması, ŞHA olma özelliğini sergileyememiştir. Bunun sebebinin, elektroliz ile alınan bakırın yeterli saflıkta olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tezin ikinci aşamasında ise, CuAlXMg (X= Co, Cr, Mn, V, Ti, Ni, Zn, Fe) alaşım elementleri %99,9 saflıkta ticari olarak temin edilmiştir. Alaşımın ark eritme cihazında argon atmosferinde külçe alaşım halinde dökümleri yapılarak, elde edilen alaşımın belirli oranlarda kesilerek 900 °C’ de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş ve sonra suya çekilmiştir. Homojenleştirilen alaşımın DSC, DTA, SEM-EDX, XRD ve VSM analizleri yapılmıştır. Literatürde 100 °C’nin üzerinde martensitik dönüşüm sıcaklığına sahip alaşımın yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımı olarak tanımlanmaktadır ve üretilen bu alaşımın YSSHA’dır. CuAlXMg alaşımın, ileri mühendislik uygulamaları ve fonksiyonel malzeme geliştirme çalışmaları için yüksek potansiyele sahiptir.

Sonuç olarak tezin ilk aşamasında üretilen alaşımın şekil hafıza özelliği sergileyememiştir. İkinci aşamada ise yüksek saflıktaki elementlerin YSSHA üretimi için kritik öneme sahip olduğu ve bu alaşımın endüstriyel uygulamalar ve ileri araştırmalar için önemli bir potansiyele sahip olduğu değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kalkopirit, Şekil Hafızalı Alaşım, ŞHA, Yüksek Sıcaklık Şekil Hafızalı Alaşım (YSSHA).

## ABSTRACT

---

### The Effect of Element X on The Shape Memory Properties of CuAlMg Based Alloy and Investigation of The Usability of Copper Produced from Chalcopyrite Concentrate of Elaziğ Region in This Alloy

Güneş BAŞBAĞ

Ph.D. Thesis

FIRAT UNIVERSITY

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgical and Materials Engineering

July 2025, Pages: xviii + 117

---

Chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) is the most common and economically important mineral among sulphide copper ores. Although it is not suitable for direct metallurgical processes due to the iron and sulphur it contains, effective copper recovery can be achieved through hydrometallurgical processes carried out with appropriate chemical solvent. This method offers advantages in terms of sustainable production by providing lower energy consumption and environmental impact compared to pyrometallurgical methods that require high temperatures. Additionally, its ability to process low-grade ores and the high precision of process control make hydrometallurgy a strategic alternative for chalcopyrite processing. The hydrometallurgical processing of chalcopyrite plays a critical role in the efficient use of economic resources in the production of advanced functional materials such as shape memory alloys (SMAs) further highlights the importance of this approach. SMAs belong to the class of smart materials due to their ability to respond to external stimuli by remembering a specific shape. Their high temperature resistance and transformation capability demonstrate the strategic importance of these alloys in the field of engineering.

This thesis study consists of two stages. In the first stage, the aim is to produce metallic copper using chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) and to produce high temperature shape memory alloy (HTSMA) from this copper. Advanced grinding processes were first applied to the chalcopyrite concentrate to be produced hydrometallurgically, and XRD analyses revealed that the XRD peak intensity decreased with grinding time, but there was no change in the quartz peaks. The grinding process increased the surface area of the particles, reduced the reaction temperatures, and decreased the activation energy. However, agglomeration was observed at grinding times of 60 minutes and above, and the optimal grinding time was determined to be 30 minutes. Copper was extracted using sulphuric acid leaching and electrolysis, and the extracted copper was cast into ingot alloys in a quaternary CuAlMnMg arc melting furnace under an argon atmosphere. The obtained alloy was cut into 3x4x5 mm dimensions, subjected to heat treatment at 900 °C for 1 hour, and immediately quenched in water. Although the obtained alloy exhibited images similar to those of SMAs in XRD and SEM images, it failed to demonstrate the characteristics of an SMA, as it only produced a peak at 700 °C in DSC/DTA curves. This is believed to be due to the insufficient purity of the copper obtained through electrolysis.

In the second stage of the thesis, CuAlXMg (X= Co, Cr, Mn, V, Ti, Ni, Zn, Fe) alloy elements were commercially obtained with 99.9 % purity. The alloys were cast in ingot form in an argon atmosphere using an arc melting device, and the resulting alloys were cut into specific proportions, subjected to heat treatment at 900 °C for 1 hour, and then quenched in water. The homogenized were analyzed using DSC, DTA, SEM-

EDX, XRD and VSM. In the literature, alloys with a martensitic transformation temperature above 100 °C are defined as high temperature shape memory alloys, and the alloys produced in this study are HTSMA. CuAlXMg alloys have high potential for advanced engineering applications and functional material development studies.

As a result, the alloy produced in the first phase of the thesis did not exhibit shape memory properties. In the second phase, it was determined that high purity elements are critical for the production of HTSMA and that these alloys have significant for industrial applications and advance research.

**Keywords:** Chalcopyrite, Shape Memory Alloy (SMA), High Temperature Shape Memory Alloy (HTSMA).



## ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1.	Kalkopiritin kristal yapısı [8]..... 5
Şekil 2.2.	Bakır üretim metotları, pirometalurji ve hidrometalurji [13]..... 6
Şekil 2.3	Hidrometalurjik bakır üretimi [11]. ..... 7
Şekil 3.1.	ŞHE sırasında kristalografik değişimler için gerilim, gerilme ve sıcaklık arasındaki ilişki [20]. ..... 12
Şekil 3.2.	Tek yönlü şekil hafıza etkisi (TYŞHE) [21]. ..... 13
Şekil 3.3.	ŞHE'nin mikroskopik gösterimi [21]..... 13
Şekil 3.4.	Çift yönlü şekil hafıza etkisi (ÇYŞHE) [21]. ..... 14
Şekil 3.5.	a. Süperelastite yük grafiği, b. Süperelastite gerilim-gerinim grafiği.[21]. ..... 14
Şekil 3.6.	Sabit gerinim altında sıcaklık değişimi [24]. ..... 15
Şekil 4.1.	Martensit Dönüşüm [26]..... 17
Şekil 4.2.	Östenit ve martensit faz dönüşümlerinin serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi ( $\Delta G^{P-M}$ , östenit-martensit itici kuvvet, $\Delta G^{M-P}$ , martensit-östenit itici kuvvet) [29]. ..... 20
Şekil 4.3.	Bakır bazlı ŞHA [34]. ..... 21
Şekil 5.1.	a. Vakum ark eritmenin şeması, b. Eritme ve külçe oluşturma yöntemi [36]..... 24
Şekil 5.2.	Hızlı soğutma sisteminin şematik gösterimi [4]..... 25
Şekil 6.1.	X-ışını yöntemi [28]..... 26
Şekil 6.2.	a. X-ışını cihazının gösterimi, b. X-ışını kırınım test tekniği ve c. Pikler [36]. ..... 27
Şekil 6.3.	Bragg kanunu ve hedef malzemenin düzlemlerinde X-ışını kırınımı [28]. ..... 28
Şekil 6.4.	VSM cihazının şematik diyagramı [36]. ..... 29
Şekil 6.5.	Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) [28]. ..... 29
Şekil 6.6.	DSC eğrisinden As ve Af dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi [7]. ..... 30
Şekil 6.7.	Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazı [5]. ..... 30
Şekil 6.8.	Analizlerde kullanılan Shimadzu DTG- 60AH markalı cihaz. .... 31
Şekil 6.9.	SEM-EDX cihazının şematik gösterimi [36]. ..... 32
Şekil 8.1.	Kurutma işlemlerinin yapıldığı Etüv..... 43
Şekil 8.2.	Speks değirmende kullanılan çelik bilyalar. .... 44
Şekil 8.3.	a) Speks değirmeni, b) Speks haznesi. .... 44
Şekil 8.4.	a) Hassas terazi ve b) terazi. .... 45
Şekil 8.5.	Hidrolik el presi. .... 45

<b>Şekil 8.6.</b>	İleri öğütme işlemi yapılmış numuneler 400, 500, 600 ve 700 °C de oksijen gazı verilerek 5, 10, 15, 30, 60 ve 120 dk kavurma işlemi .....	45
<b>Şekil 8.7.</b>	Çok kanallı manyetik karıştırıcı.....	47
<b>Şekil 8.8.</b>	Kavrulmuş kalkopirit numunelerinin asit liçi deney düzeneği.....	48
<b>Şekil 8.9.</b>	AAS (Perkin Elmer, Analyst 400 Model) cihazı. ....	48
<b>Şekil 8.10.</b>	Elektroliz uygulanan kalkopirit çözeltisi ve deney düzeneği.....	49
<b>Şekil 8.11.</b>	Kalkopiritten metalik bakır üretimi ve üretilen bakırdan ŞHA üretiminde izlenen yol. ....	50
<b>Şekil 8.12.</b>	400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıkta farklı sürelerde yapılan kavurma işlemi sonucu malzemedeki kütle değişimi (ileri öğütme işlemi uygulanmamış). ....	51
<b>Şekil 8.13.</b>	600 ve 700 °C sıcaklıkta farklı sürelerde yapılan kavurma işlemi sonucu malzemedeki kütle değişimi (ileri öğütme işlemi uygulanmış). ....	51
<b>Şekil 8.14.</b>	Cu-S-O sisteminde 527 ve 627 °C sıcaklıklarında denge durumları [66]. ....	52
<b>Şekil 8.15.</b>	Cu-S-O sisteminde 927 °C sıcaklığında denge durumları [66]. ....	52
<b>Şekil 8.16.</b>	30 dakika öğütme yapıp 700 °C de 1,5 saat kavurma yapılan kalkopirit konsantresinin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile liç işlemi sonucu çözeltiye geçen bakır oranı. (T= 25 °C, t=60 dak. M <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 0,025 mol/L, 0,05 mol/L, 0,1 mol/L,0,25 mol/L, 0,5 mol/L, 1,0 mol/L -2,0 mol/L ve 4,0 mol/L, Whız = 400 rpm). ....	53
<b>Şekil 8.17.</b>	50°C'de gerçekleştirilen liç deneyleri. ....	54
<b>Şekil 8.18.</b>	65°C'de gerçekleştirilen liç deneyleri. ....	55
<b>Şekil 8.19.</b>	Demir için çizilen Pourbaix diyagramında denge durumları [79]. ....	56
<b>Şekil 8.20.</b>	Fe sistemi için Pourbaix diyagramı, 25 °C'de [80]. ....	56
<b>Şekil 8.21.</b>	Kalsininin farklı derişimlerdeki peroksitli ortamda liçi sonrası çözeltiye geçen bakır oranı (Öğütme süresi =TÖ= 30 dak., Kavurma süresi =TK = 90 dak., Liç süresi = TL = 5, 10, 15, 30, 60 ve 90 dak. Kavurma sıcaklığı = TK =700 °C, Liç sıcaklığı = TL = 65°C). ....	58
<b>Şekil 8.22.</b>	a) Kalkopiritin liçi, b) liç sonrası süzme ve c) çözelti. ....	59
<b>Şekil 8.23.</b>	a-Kalkopirit çözeltisinin elektroliz düzeneği, b- elektroliz sonucu alınan bakır. ....	59
<b>Şekil 8.24.</b>	a- CuAlMnMg ŞHA numunesinin briketlenmesi, b-ark eritme sonucu oluşan CuAlMnMg. .	60
<b>Şekil 8.25.</b>	a) Homojenleştirme için kesilmiş numuneler, b) numunelerin homojenleştirilmesi. ....	60
<b>Şekil 8.26.</b>	Ticari olarak satın alınan %99,99 saflıktaki element tozlarından ŞHA üretiminde izlenecek yol. ....	61
<b>Şekil 8.27.</b>	ŞHA'ların üretim basamakları a) hassas terazide tartım, b) hidrolik el presinde briketleme, c)ark eritmeye alaşımların eritilmesi, d) külçe halindeki alaşımlar, e) alaşımların kesimi, f) kesilmiş numuneler, h) ısıl işlem ve g) suya çekme. ....	62
<b>Şekil 9.1.</b>	Farklı sürelerde ileri öğütme işlemi uygulanan numunelerin XRD görüntüleri.....	63
<b>Şekil 9.2.</b>	5 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin argon gazı ortamında TG/DTA. ....	64
<b>Şekil 9.3.</b>	5 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin hava ortamında TG/DTA. ....	64
<b>Şekil 9.4.</b>	10 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin argon gazı ortamında TG/DTA. ....	67

<b>Şekil.9.5.</b>	10 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin hava ortamında TG/DTA. ....	67
<b>Şekil.9.6.</b>	15 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin argon gazı ortamında TG/DTA. ....	67
<b>Şekil.9.7.</b>	15 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin hava ortamında TG/DTA. ....	68
<b>Şekil.9.8.</b>	30 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin argon gazı ortamında TG/DTA. ....	68
<b>Şekil.9.9.</b>	30 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin hava ortamında TG/DTA. ....	68
<b>Şekil.9.10.</b>	60 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin argon gazı ortamında TG/DTA. ....	69
<b>Şekil.9.11.</b>	60 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin hava ortamında TG/DTA. ....	69
<b>Şekil.9.12.</b>	120 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin argon gazı ortamında TG/DTA. ....	69
<b>Şekil.9.13.</b>	120 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin hava ortamında TG/DTA. ....	70
<b>Şekil 9.14.</b>	a)Öğütme olmamış ve b) 5 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEM görünsütü. ....	70
<b>Şekil 9.15.</b>	a)10 ve b) 15 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEM görünsütü. ....	71
<b>Şekil 9.16.</b>	a) 30 ve b) 60 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEM görünsütü. ....	71
<b>Şekil 9.17.</b>	120 dakika ileri öğütme uygulanmış K120 SEM görünsütü. ....	71
<b>Şekil 9.18.</b>	a) Öğütme olmamış ve b) 5 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEMx5000 görünsütü. ....	72
<b>Şekil 9.19.</b>	a) 10 ve 15 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEMx5000 görünsütü. ....	72
<b>Şekil 9.20.</b>	a) 30 ve b) 60 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEMx5000 görünsütü. ....	72
<b>Şekil 9.21.</b>	120 dakika ileri öğütme uygulanmış K120 SEMx5000 görünsütü. ....	73
<b>Şekil 9.22.</b>	a) Öğütme olmamış ve b) 5 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEMx10000 görünsütü. ....	73
<b>Şekil 9.23.</b>	a) 10 ve b) 15 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEMx10000 görünsütü. ....	73
<b>Şekil 9.24.</b>	a) 30 ve b) 60 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEMx10000 görünsütü. ....	74
<b>Şekil 9.25.</b>	120 dakika ileri öğütme uygulanmış K120 SEMx10000 görünsütü. ....	74
<b>Şekil 9.26.</b>	Kalkopiritten elde edilen bakır ile yapılan CuAlMnMg alaşımının farklı ısıtma soğutma hızlarında alınan DSC eğrileri. ....	75
<b>Şekil 9.27.</b>	Kalkopiritten elde edilen bakırı ile yapılan CuAlMnMg alaşımının DTA eğrisi. ....	75
<b>Şekil 9.28.</b>	Kalkopiritten elde edilen bakır ile yapılan CuAlMnMg alaşımının SEM/EDX analizi. ....	76
<b>Şekil 9.29.</b>	Kalkopiritten üretilen bakır ile yapılan CuAlMnMg alaşımının XRD grafiği. ....	77
<b>Şekil 9.30.</b>	CuAlCoMg alaşımının a) SEM görüntülü b) EDX ölçümü sonucu. ....	77
<b>Şekil 9.31.</b>	CuAlCrMg alaşımının a) SEM görüntülü b) EDX ölçümü sonucu. ....	78
<b>Şekil 9.32.</b>	CuAlFeMg alaşımının a) SEM görüntülü b) EDX ölçümü sonucu. ....	78
<b>Şekil 9.33.</b>	CuAlMnMg alaşımının a) SEM görüntülü b) EDX ölçümü sonucu. ....	78
<b>Şekil 9.34.</b>	CuAlTiMg alaşımının a) SEM görüntülü b) EDX ölçümü sonucu. ....	79
<b>Şekil 9.35.</b>	CuAlNiMg alaşımının a) SEM görüntülü b) EDX ölçümü sonucu. ....	79

<b>Şekil 9.36.</b>	CuAlVMg alaşımının a) SEM görüntüsü b) EDX ölçümü sonucu. ....	80
<b>Şekil 9.37.</b>	CuAlZnMg alaşımının a) SEM görüntüsü b) EDX ölçümü sonucu. ....	80
<b>Şekil 9.38.</b>	CuAlCoMg ŞHA'nın XRD grafiği. ....	81
<b>Şekil 9.39.</b>	CuAlZnMg ŞHA'nın XRD grafiği. ....	82
<b>Şekil 9.40.</b>	CuAlCrMg ŞHA'nın XRD grafiği. ....	82
<b>Şekil 9.41.</b>	CuAlTiMg ŞHA'nın XRD grafiği. ....	83
<b>Şekil 9.42.</b>	CuAlVMg ŞHA'nın XRD grafiği. ....	84
<b>Şekil 9.43.</b>	CuAlFeMg ŞHA'nın XRD grafiği. ....	84
<b>Şekil 9.44.</b>	CuAlMnMg ŞHA'nın XRD grafiği. ....	85
<b>Şekil 9.45.</b>	CuAlNiMg ŞHA'nın XRD grafiği. ....	85
<b>Şekil 9.46.</b>	a) CuAlCrMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlCrMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) ekseninde olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	87
<b>Şekil 9.47.</b>	a) CuAlTiMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlTiMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) ekseninde olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	88
<b>Şekil 9.48.</b>	a) CuAlCoMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlCoMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) ekseninde olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	88
<b>Şekil 9.49.</b>	a) CuAlZnMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlZnMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) ekseninde olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	89
<b>Şekil 9.50.</b>	a) CuAlVMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlVMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) ekseninde olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	90
<b>Şekil 9.51.</b>	a) CuAlFeMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlFeMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) ekseninde olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	91
<b>Şekil 9.52.</b>	a) CuAlMnMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlMnMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) ekseninde olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	92
<b>Şekil 9.53.</b>	a) CuAlNiMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlNiMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) ekseninde olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	93
<b>Şekil 9.54.</b>	CuAlCrMg alaşımının DSC grafiği. ....	94
<b>Şekil 9.55.</b>	a) CuAlCrMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve b) CuAlCrMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) ekseninde olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	94
<b>Şekil 9.56.</b>	CuAlTiMg alaşımının DSC grafiği. ....	95

<b>Şekil 9.57.</b>	<b>a)</b> CuAlTiMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve <b>b)</b> CuAlTiMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	96
<b>Şekil 9.58.</b>	CuAlVMg alaşımının DSC grafiği. ....	97
<b>Şekil 9.59.</b>	<b>a)</b> CuAlVMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve <b>b)</b> CuAlVMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	97
<b>Şekil 9.60.</b>	CuAlCoMg alaşımının DSC grafiği. ....	98
<b>Şekil 9.61.</b>	<b>a)</b> CuAlCoMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve <b>b)</b> CuAlCoMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	98
<b>Şekil 9.62.</b>	CuAlFeMg alaşımının DSC grafiği. ....	99
<b>Şekil 9.63.</b>	<b>a)</b> CuAlFeMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve <b>b)</b> CuAlFeMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	99
<b>Şekil 9.64.</b>	CuAlMnMg alaşımının DSC grafiği. ....	100
<b>Şekil 9.65.</b>	<b>a)</b> CuAlMnMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve <b>b)</b> CuAlMnMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	100
<b>Şekil 9.66.</b>	CuAlNiMg alaşımının DSC grafiği. ....	101
<b>Şekil 9.67.</b>	<b>a)</b> CuAlNiMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve <b>b)</b> CuAlNiMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	101
<b>Şekil 9.68.</b>	CuAlZnMg alaşımının DSC grafiği. ....	102
<b>Şekil 9.69.</b>	<b>a)</b> CuAlZnMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve <b>b)</b> CuAlZnMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri. ....	102
<b>Şekil 9.70.</b>	CuAlMnMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-1 eğrisi. İncet grafik alaşımın ±200 Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir. ....	103
<b>Şekil 9.71.</b>	CuAlNiMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-2 eğrisi. İncet grafik alaşımın ±200 Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir. ....	104
<b>Şekil 9.72.</b>	CuAlZnMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-3 eğrisi. İncet grafik alaşımın ±200 Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir. ....	104
<b>Şekil 9.73.</b>	CuAlFeMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-4 eğrisi. İncet grafik alaşımın ±200 Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir. ....	105

- Şekil 9.74.** CuAlCrMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-5 eğrisi. İncet grafik alaşımın  $\pm 200$  Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir..... 105
- Şekil 9.75.** CuAlTiMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-6 eğrisi. İncet grafik alaşımın  $\pm 200$  Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir..... 106
- Şekil 9.76.** CuAlVMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-7 eğrisi. İncet grafik alaşımın  $\pm 200$  Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir..... 106
- Şekil 9.77.** CuAlCoMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-8 eğrisi. İncet grafik alaşımın  $\pm 200$  Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir..... 107



# TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
<b>Tablo 2.1.</b> Önemli bakır mineralleri [6].	4
<b>Tablo 8.1.</b> Kalkopirit ICP-MS Analizi.	42
<b>Tablo 8.2.</b> 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıkta farklı sürelerde yapılan kavurma işlemi sonucu malzemedeki kütle değişimi (ileri öğütme işlemi uygulanmamış).	50
<b>Tablo 8.3.</b> 600 ve 700 °C sıcaklıkta 5,10,15,30,60 ve 90 dakika kavurma işlemi sonucu malzemedeki kütle değişimi (ileri öğütme işlemi uygulanmış).	51
<b>Tablo 8.4.</b> Kalkopiritin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi sonucu AAS analizi.	53
<b>Tablo 8.5.</b> Farklı H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişimi ve farklı sıcaklıklarda yapılan liç işlemi sonucunda çözeltiye geçen bakır ve oranları.	54
<b>Tablo 8.6.</b> 50°C'de gerçekleştirilen liç deneylerinde bakırın çözeltiye geçme oranları.	54
<b>Tablo 8.7.</b> 65°C'de gerçekleştirilen liç deneyleri.	55
<b>Tablo 8.8.</b> 4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi içine farklı konsantrasyonlarda H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesi yapılarak gerçekleştirilen liç işlemi sonrası çözeltiye geçen Fe ve Cu oranları (öğütme süresi =TÖ= 30 dak., Kavurma süresi =TK = 90 dak., Liç süresi =TL= 5, 10, 15, 30, 60 ve 90 dak. Kavurma sıcaklığı = TK =700 °C, Liç sıcaklığı = TL = 65°C).	58
<b>Tablo 8.9.</b> CuAlMnMg alaşımının kütlece % oranları.	59
<b>Tablo 8.10.</b> CuAlXMg ve değişken katkı elementi X= Mn, Ni, Zn, Fe, Cr, Ti, V, Co alaşımlarının kütlece % oranları.	61
<b>Tablo 9.1.</b> Kalkopiritin baskın literatür pik verileri.	63
<b>Tablo 9.2.</b> CuAlCrMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.	87
<b>Tablo 9.3.</b> CuAlTiMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.	88
<b>Tablo 9.4.</b> CuAlCoMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.	89
<b>Tablo 9.5.</b> CuAlZnMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.	90
<b>Tablo 9.6.</b> CuAlVMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.	90
<b>Tablo 9.7.</b> CuAlFeMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.	91
<b>Tablo 9.8.</b> CuAlMnMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.	92
<b>Tablo 9.9.</b> CuAlNiMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.	93
<b>Tablo 9.10.</b> CuAlCrMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.	95
<b>Tablo 9.11.</b> CuAlTiMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.	96
<b>Tablo 9.12.</b> CuAlVMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.	97
<b>Tablo 9.13.</b> CuAlCoMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.	98
<b>Tablo 9.14.</b> CuAlFeMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.	99
<b>Tablo 9.15.</b> CuAlMnMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.	101

**Tablo 9.16.** CuAlNiMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri. .... 102  
**Tablo 9.17.** CuAlZnMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri. .... 103



# 1. GİRİŞ

Kalkopirit sadece en bol bulunan bakır sülfür minerali değil, aynı zamanda yapısal konfigürasyonu (yüzey merkezli tetragonal kafes) nedeniyle en kararlı mineraldir. Ayrıca hidrometalurjik işleme en dayanıklı mineraldir. Kalkopirit, bakırın zenginleşmesiyle değişime uğrayarak bir dizi mineral oluşturur. Bu mineraller başta kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ) olmak üzere bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}$ ), kovellit ( $\text{CuS}$ ), kalkosit ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ve nadiren doğal olan bakır olarak biter. Günümüzde kalkopiriti metal üretimi için işlemek amacıyla dünya genelinde esasen iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlisi geleneksel pirometalurji yöntemidir: kırma, öğütme, flotasyon, eritme, rafinasyon ve elektro rafinasyon şeklinde uygulanır. İkinci yöntem ise hidrometalurjidir ve bu yöntem dünya genelinde birincil bakır üretiminin geri kalanına uygulanır. Hidrometalurji, kırma, liç (oksidasyonlu olmayan liç, atmosferik liç ve basınçlı liç), çözücü ekstraksiyonu ve elektrokazanımı içerir. Hidrometalurjik işlem,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , karbonatlar ve bazı silikatler içeren oksitlenmiş cevherler ile baskın bakır minerali olarak kalkopirit içeren sülfür cevherlerine etkili bir şekilde uygulanabilir. Hidrometalurjik yöntemler, düşük bakır içeriğine sahip oksitlenmiş sülfür yataklarının kolayca bulunabildiği ülkelerde (ABD, Şili, Avusturya ve Peru) kullanılır. Kalkopirit konsantrelerinin hidrometalurjik işlenmesi son yıllarda büyük ilgi görmüştür.

Kalkopirit dünya genelinde en bol ve yaygın bulunan bakır içeren minerallerden biridir ve dünya bakır rezervlerinin yaklaşık %70'ini oluşturur. Bakır üretiminin büyük kısmı (%80-85) pirometalurjik süreçler aracılığıyla gerçekleşmesine rağmen hidrometalurjik işleme yöntemleri de önemli ilgi görmektedir. Özellikle düşük tenörlü bakır içeren sülfür mineralleri söz konusu olduğunda, kalkopiritten bakırın hidrometalurjik olarak çıkarılması, pirometalurjik yöntemlere kıyasla hem daha ekonomik hem de çevre dostu bir seçenek olarak değerlendirilmektedir. Günümüze kadar kalkopirit liçi son derece yavaş liç kinetikleri nedeniyle endüstride yaygın olarak benimsenmemiştir. Bu nedenle, başarılı bir endüstriyel hidrometalurjik liç uygulaması için kalkopirit liçinin kinetiklerini ve mekanizmasını daha iyi anlamaya ihtiyaç vardır [1].

Günümüzde artan teknolojik ihtiyaçlar doğrultusunda malzeme bilimi sürekli olarak gelişmekte ve seramikler, cam, polimerler, metaller ve alaşımlar gibi malzeme tipleri hem günlük uygulamalarda hem de endüstride yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemeler arasında en fonksiyonel yapılardan biri olarak şekil hafızalı alaşımlar (ŞHA) öne çıkmaktadır [2]. ŞHA'lar, sıcaklık veya gerilim değişiklikleri yoluyla büyük deformasyonların uyarılabildiği ve tekrar eski şekline dönebilen, özel olarak tasarlanmış malzemelerdir [3]. Bu alaşımlar, östenit (ana) ve martensit (ürün fazı) arasında tersine çevrilebilir faz dönüşümü sayesinde büyük inelastik deformasyonları geri kazanabilmektedir [4]. ŞHA'lar, düşük sıcaklıklarda meydana gelen şiddetli deformasyon sonrasında ısıtıldığında orijinal şekillerine dönebilme kabiliyetine sahiptirler [2].

ŞHA'lar tıp, havacılık, uzay, elektronik ve inşaat sektörlerinde örneğin stentler, jet motor parçaları, güneş panelleri ve aktuatörler gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. İlk olarak 1932 yılında Arne Olander tarafından keşfedilen ŞHA'lar, Au-Cd alaşımları olarak başlamış ve zamanla NiTi bazlı, Fe bazlı ve Cu bazlı olmak üzere üç ana gruba ayrılmıştır. NiTi bazlı alaşımlar daha pahalı olmakla birlikte Cu bazlı alaşımlara göre daha etkili özellikler göstermektedir [2]. ŞHA'ların iki temel özelliğe sahiptir: şekil hafıza etkisi (ŞHE) ve süperelastisite. Bu özellikler onları geleneksel malzemelerden ayıran ve difüzyonsuz katı hal faz geçişlerine dayanan özel bir malzeme sınıfı haline getirmektedir [3]. ŞHE, malzemenin deforme olduktan sonra ısıtıldığında orijinal şekline dönebilmesi olarak tanımlanır ve bu dönüşüm östenit ve martensit fazları arasında gerçekleşen difüzyonsuz faz geçişiyle sağlanır. Dönüşüm sıcaklıkları ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ) alaşımın fiziksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Şekil hafızalı alaşımlar; toz metalurjisi, döküm ve hızlı katılaşma gibi çeşitli tekniklerle üretilebilmektedir [5].

Bu tez çalışması iki kısımdan oluşmaktadır. Tezin ilk kısmında kalkopiritten metalik bakır üretilerek bu bakır ile CuAlXMg ( $X=Mn, Ni, Zn, Ti, Fe, Cr, Co$  ve  $V$ ) dördü yüksek sıcaklıklı bir şekil hafızalı alaşım üretmek amaçlanmıştır. Tezin ikinci kısmında, CuAlXMg ( $X=Mn, Ni, Zn, Ti, Fe, Cr, Co$  ve  $V$ ) (at%.) kimyasal kompozisyonuna sahip dördü şekil hafızalı alaşım üretmek için (99,9%) saflıkta elementler temin edilip ve alaşım oranları belirlenip ark eritme yöntemi ile alaşımlar eritilmesi ve külçe haline getirilmesi ve alaşımların homojenleştirilerek karakterizasyonun yapılması amaçlanmıştır. İki aşamadan oluşan bu çalışmada şekil hafızalı alaşımların üretilmesi amaçlanmıştır. Bunun yanı sıra ŞHA'ları oluşturan alaşım elamanlarından biri laboratuvar ortamında üretilmiş ve şekil hafızalı alaşım üretiminde kullanılmıştır.

## 2. BAKIR MİNERALLERİ

Altın dışında gri tondan farklı bir renge sahip olan tek metalik element kırmızı metal bakır, insanlığın başlangıcından itibaren bilinmektedir. Bakırın atom numarası 29, ergime sıcaklığı 1083°C, kaynama sıcaklığı 2595 °C, yoğunluğu 8,93 g/cm<sup>3</sup> 'tür. 1B grubu geçiş elementlerinden oluşan bakırın manyetik özelliği yoktur. Bakır, her zaman önemli malzemelerden biri olmuştur ve günümüzde en sık kullanılan ağır demir dışı metaldir. Saf bakırın avantajları, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, elektrik ve ısı iletkenliğine, sünekliliğine ve işlenebilirliğine ve korozyon direncine dayanmaktadır. Metalik bakırın çoğu özelliği saflık derecesine ve metalin kaynağına bağlıdır.

Özelliklerdeki değişimler şunlardan kaynaklanır:

i-Bakırın derecesi, yani oksijen içeriği: sert bakır, oksijeni giderilmiş bakır, oksijensiz bakır,  
ii-Tane sınırlarında katı çözeltiler veya ayrı fazlar oluşturan doğal safsızlıkların veya katı maddelerin içeriği,

iii-Döküm bakır, sıcak haddelenmiş bakır, soğuk işlenmiş bakır, tavlanmış bakır ve sinterlenmiş bakır gibi durumlara yol açan metalin termal ve mekanik ön işlemleri,

Bu özelliklerdeki farklılıklar, kristal kafesteki kusurlardan kaynaklanır. İki grup özellik ayırt edilmelidir:

- Kristal kafesin düşük seviyedeki dayanıklılığı, örneğin kalorik ve termodinamik özellikleri, manyetik davranışı ve nükleer özellikleri belirler.
- Elektriksel ve termal iletkenlik, plastik davranış, kinetik olaylar ve korozyona karşı direnç gibi kusurlara yüksek bağımlılık,

Özelliklerdeki değişimler ya kafes kusurlarından (dislokasyonlar, kafes boşluklar) ya da kimyasal kusurlardan (katı çözeltiler yerine geçenler) kaynaklanır.

Bakır içeren 200'den fazla mineral tanımlanabilir, ancak sadece 20 tanesi bakır cevheri (Tablo 2.1) olarak önemlidir. Bakır tipik bir kalkofilik elementtir; bu nedenle başlıca mineralleri sülfürlerdir, çoğunlukla kalkopirit, bornit ve kalkosit olup, genellikle pirit, galenit ve sfalerit ile bulunmaktadır.

Bakır cevherlerinde sıklıkla bulunan diğer metalik elementler demir, kurşun, çinko, antimon ve arseniktir; daha az yaygın olanları ise selenyum, tellur, bizmut, gümüş ve altındır. Karmaşık cevherlerde nadiren önemli zenginleştirmeler meydana gelir. Örneğin; Zambiya'daki bakır cevherleri faydalı kobalt kaynağı, Amerika'daki birçok saf bakır cevheri önemli miktarda molibden içerir ve en önemli kaynağı renyumdur. Değerli metallerin ve diğer nadir elementlerin ekstraksiyonu bakır madenlerinin, izabe tesislerinin ve rafinerilerin karlılığı için belirleyici olabilir [6].

**Tablo 2.1.** Önemli bakır mineralleri [6].

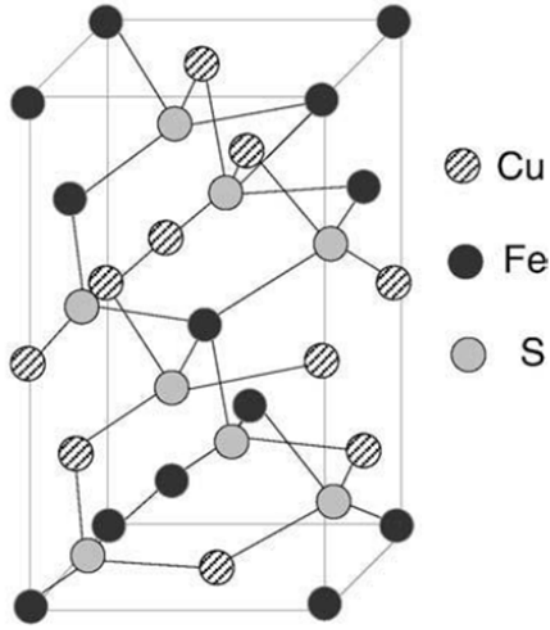
Mineral	Bakır Miktarı (%)	Formülü	Kristal Yapısı	Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )
Doğal bakır	≤99.92	Cu	Kübik	8,9
Kalkosit	79.9	Cu <sub>2</sub> S	Ortorombik	5,5-5,8
Dijenit	78.0	Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub>	Kübik	5,6
Kovellin	66.5	CuS	Hegzagonal	4,7
Kalkopirit	34.6	CuFeS <sub>2</sub>	Tetragonal	4,1-4,3
Bornit	55.5-69.7	Cu <sub>3</sub> FeS <sub>3</sub>	Tetragonal	4,9-5,3
Tenantit	42-52	Cu <sub>3</sub> As <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (3CuS.As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	Kübik	4,4-4,8
Tetrahedrit	30-45	Cu <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> (3Cu <sub>2</sub> S.Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	Kübik	4,6-5,1
Enargit	48.4	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub> (3Cu <sub>2</sub> S.As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> )	Ortorombik	4,4-4,5
Bronit	13.0	CuPbSbS <sub>3</sub>	Ortorombik	5,7-5,9
Kuprit	88.8	Cu <sub>2</sub> O	Kübik	6,15
Tenörit	79.9	CuO	Monoklinik	6,4
Malahit	57.5	CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>	Monoklinik	4,0
Azurit	55.3	2CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>	Monoklinik	3,8
Krisokol	30-36	CuSiO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	Amorf	1,9-2,3
Diyoptaz	40.3	Cu <sub>6</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ).6H <sub>2</sub> O	Rombohedral	3,3
Brokantit	56.2	CuSO <sub>4</sub> .3Cu(OH) <sub>2</sub>	Monoklinik	4,0
Antlerit	53.8	Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )	Ortorombik	3,9
Kalkantit	25.5	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	Triklinik	2,2-2,3
Atakamit	59.5	CuCl <sub>2</sub> .3Cu(OH) <sub>2</sub>	Ortorombik	3,75

İkincil mineraller, dünya yüzeyine yakın sülfür cevheri yataklarında iki aşamada oluşur. Oksidasyon bölgesinde, oksijen içeren su bakır oksitler, alt tuzlar (alt karbonatlar ve alt sülfatlar) ve silikatlar oluşturur. Bakır cevherlerinde sıklıkla bulunan diğer metalik elementler demir, kurşun, çinko antimon ve arseniktir; daha az yaygın olanlar ise selenyum, tellür, bizmut, gümüş ve altındır [6].

#### ❖ Kalkopirit

Kalkopirit (CuFeS<sub>2</sub>), Yunanca 'chalkos' (bakır) ve 'pyrites' (ateş çakmak) kelimelerinden türetilmiştir ve bakır pirit olarak bilinir. Bu mineral, pirinçten altın sarısına kadar değişen bir renge sahiptir ve ilk olarak 1847 yılında Polk Country'de keşfedilmiştir. İlk maden 1850 yılında açılmış, ilk izabe tesisi ise 1885 yılında faaliyete geçmiş ve ekonomik nedenlerle 1987 yılında kapatılmıştır [1].

Doğal kalkopiritin molekül ağırlığı 183,5 g/mol olup, teorik bileşimi %34,6 Cu, %30,4 Fe ve %34,9 S'tir. Bu mineral genellikle pirinç sarısı bir renge sahiptir. Bazen oksidasyon nedeni ile yüzeyde çeşitli parlak tonlar veren bir katman ortaya çıkar. Oksidasyon feröz (FeS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) veya küpröz (Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tiyosülfatların oluşumu ile gerçekleşir ve bunlar daha sonra ferrik ve kuprik sülfatlarla oksitlenir. Yeşilimsi siyah bir çizgi ve mohs ölçeğine göre 3,5-4 arasında bir sertliğe sahiptir. Yoğunluğu yaklaşık 4,2 g/cm<sup>3</sup> olup erime noktası yaklaşık 880 °C'dir. Tipik kristal yapısı, basit tetragonal bir yapı (β-kalkopirit) şeklindedir ve sistemin geometrisi Şekil 2.1'de verilmiştir [7,8].

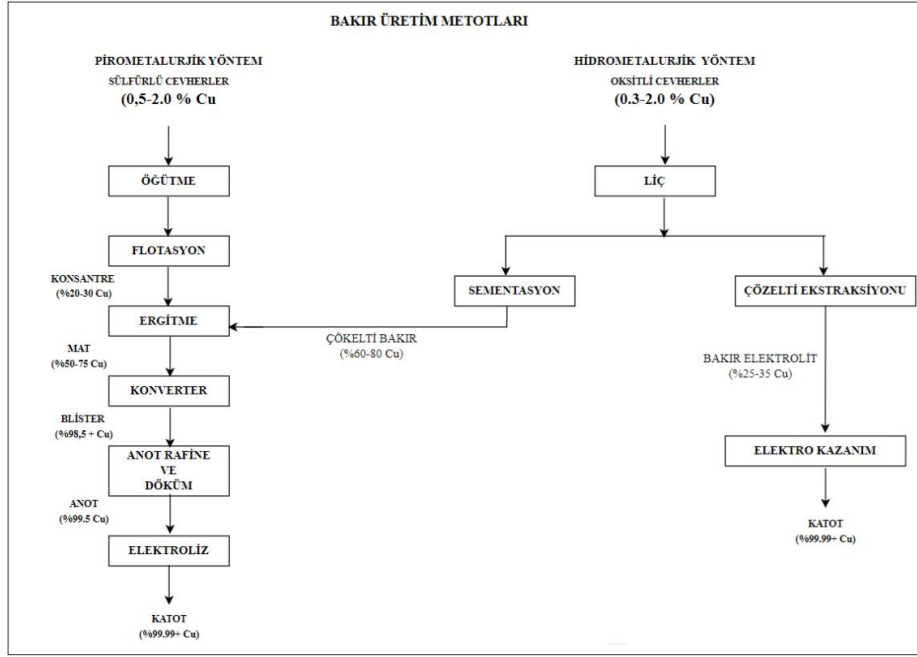


Şekil 2.1. Kalkopiritin kristal yapısı [8].

Her ne kadar kalkopiritin kristal yapısı sülfürle kovalent metal bağı kurarak oluşmuş olsa da tüm elektronların basit kovalent kristal karşılığı olmadığı için yarı iletken özelliğinin olduğunu işaret etmektedir [9].

## 2.1. Bakırın Üretim Metotları

Cevherlerin mineralizasyon türüne bağlı olarak içerdiği cevher tenörü değişiklik göstermektedir. Yeraltı maden ocaklarından çıkarılan cevherler genellikle %0,5 ile %3 arasında bakır içeriğine sahiptir. Bu cevherlerin saf bakıra dönüştürülmesi amacıyla ilk aşamada, cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleri uygulanmakta olup, böylece bakır tenörü %25-35 seviyelerine yükseltilmektedir. Zenginleştirilmiş bakır konsantresi elde edildikten sonra metalin saf hale getirilmesi amacıyla ya pirometalurjik ya da hidrometalurjik yöntemler tercih edilerek bakır metaline dönüştürülmektedir [10]. Cevherin özellikleri, üretim yöntemlerinin seçimlerinde önemli bir faktördür. Sülfür içeriğine sahip bakır cevherleri genellikle pirometalurjik yöntemlerle kullanılırken, oksitli bakır cevherleri için hidrometalurjik yöntemler tercih edilmektedir. Hidrometalurjik yöntemler, çoğunlukla yaş işlemlerin bir kombinasyonunu içermektedir. Bazı durumlarda bu iki yöntem tek başına veya birlikte kullanılabilir [11,12]. Bakır üretim yöntemleri pirometalurji ve hidrometalurji Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Bakır üretim metotları, pirometalurji ve hidrometalurji [13].

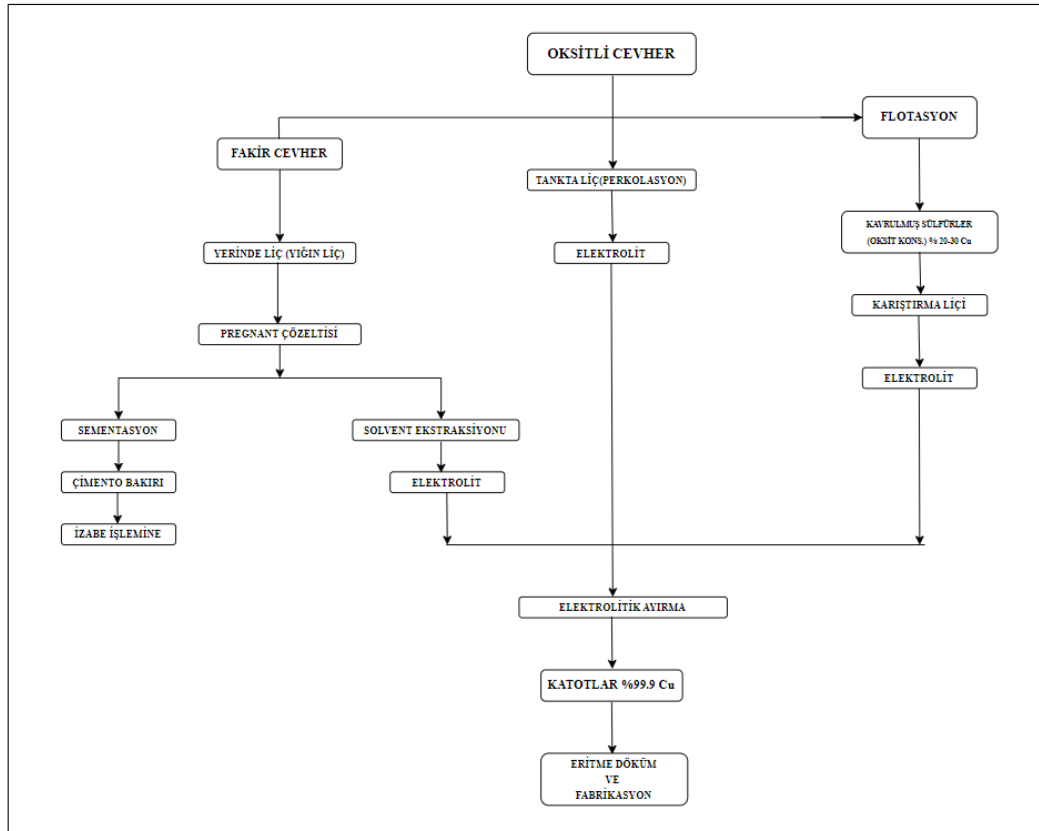
### 2.1.1. Pirometalurji

Günümüzde bakır üretiminde çoğunlukla pirometalurjik teknikler tercih edilmektedir. Bu yöntemlerde temel prensip bakır cevherini yüksek sıcaklık altında cüruf oluşturan maddelerle birlikte ergitmek ve ilk olarak bakır bakımından zenginleştirilmiş mat fazını elde etmek ve bu mat fazını havadaki oksijenle reaksiyona sokarak bakırın yükseltgeyerek %98-99 saflıkta blister bakır üretimini sağlamaktır. İzabe işlemlerine başlamadan önce, cevher veya konsantrede bulunan fazla miktarda kükürt, kavurma veya sinterleme işlemleri ile uzaklaştırılır. Bu aşamalardan sonra elde edilen ürün ile flotasyon konsantresi, reverber fırında ergitilmektedir. İzabe süresince bakır mat fazında yoğunlaşmakta ve ardından reverber fırınındaki ergimiş metal, konverter fırınında yükselticiyi işlemlerle blister bakıra dönüştürülür. Elde edilen blister bakır ise öncelikle yüksek sıcaklıkta arıtılır (ateşle rafine edilir) ve son olarak anodik saflaştırma işlemiyle elektrolitik olarak rafine edilerek yüksek saflıkta bakır elde edilir. [14].

### 2.1.2. Hidrometalurji

Geleneksel hidrometalurji, cevherden, konsantrelerden ve atık malzemelerden metaller veya metal bileşikleri elde etmek için sıvı faz kimyasına dayanır. Kimyasal reaksiyonlar genel olarak oksidasyon, indirgeme, nötralizasyon, hidroliz ve kompleksleşmeyi içerir. İşlem sırasında kullanılan sıcaklıklar genellikle 100 °C'nin altında veya 300 °C civarındadır. Hidrometalurji, düşük kaliteli cevherlerin işlenmesi için en uygun yöntemdir; ancak maliyeti nispeten yüksektir. Bilim ve

teknolojinin gelişimiyle, hidrometalurjinin verimliliğini arttırmak için giderek daha fazla yenilik geliştirilmekte ve uygulanmaktadır. Hidrometalurjik sürecin ana yöntemleri liç, ayırma, zenginleştirme ve ekstraksiyondur [15]. Hidrometalurjinin ilk adımları katı malzemeyi çözmek için bir dizi asidik işlem içerir. Sonraki adımlarda çözeltiler ilgili metalleri izole etmek için solvent ekstraksiyonu, çökeltme, sementasyon, iyon değişimi, filtrasyon ve damıtma gibi ayırma işlemlerine tabi tutulur [16]. Hidrometalurji, çinko alümina ( $Al_2O_3$ ) ve bazı nadir metallerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.3’ de hidrometalurjik bakırın üretimi verilmiştir [11].

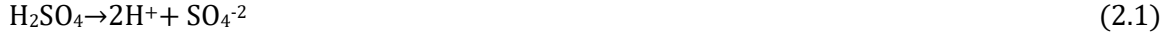


Şekil 2.3 Hidrometalurjik bakır üretimi [11].

Hidrometalurjik prosesler, toplam bakır üretiminin %20'sini oluşturmaktadır. Bu yöntemlerde genellikle oksitli ve karbonatlı bakır mineralleri kullanılmaktadır. 2010 yılı verilerine göre yılda yaklaşık 4,5 milyon ton bakır, hidrometalurjik yöntemler kullanılarak başarıyla üretilmiş ve piyasaya arz edilmiştir. Bu üretim miktarındaki artış, düşük tenörlü bakır rezervlerinin keşfi ve kullanımına paralel olarak gelişmektedir.

Liç işlemlerinde kullanılan çözücü olarak ekonomik ve kolay bulunabilirliği nedeniyle, genellikle sülfirik asit( $H_2SO_4$ ) tercih edilmektedir. Sülfirik asidin diğer inorganik asitlere kıyasla

avantajı, yüksek konsantrasyonlarda (>98%) üretilebilir olması ve iyonlaşma sırasında 1 mol sülfirik asidin 2 mol H<sup>+</sup> iyonu salmasıdır.



Ortamın pH seviyesinin 5'in altında olması, bakır iyonlarının çözeltide kalması açısından yeterli bir koşuldur. Bu durumda düşük miktarda sülfirik asidin kullanılması, oksitli ve karbonatlı bakır minerallerinin çözünmesini sağlayabilir. Ancak sülfirik asidin tüketimi yalnızca bakırın çözünmesiyle bağlı olmayıp, cevher içinde bulunan diğer minerallerin özellikleri de asit tüketimini etkileyebilir. Özellikle yan kayaçlarda bulunan fazla miktarda Ca, Mg, Fe, Zn gibi iyonlar, asit tüketimini artırabilir ve bu durum işlemin ekonomikliğini olumsuz yönde etkileyebilir. Dolayısıyla çözeltide bu minerallerin iyonlarının bulunması kaçınılmazdır [17]. Aşağıda bazı oksitli bakır minerallerinin sülfirik asit ortamında çözünme reaksiyonlarına örnekler verilmiştir [11].

Kuprit;

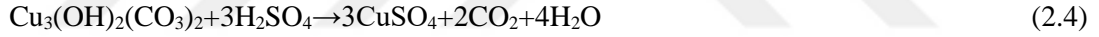
Ortamda oksijen varsa,



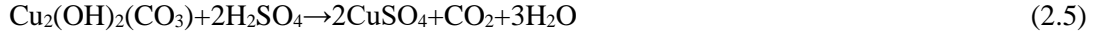
Oksijensiz ortamda,



Azurit;



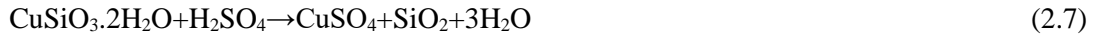
Malahit;



Tenörit;



Krizokol;



### 3. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR (ŞHA)

Akıllı metallerdeki en işlevsel yapılardan biri şekil hafızalı alaşımlardır (ŞHA). ŞHA'lar, düşük sıcaklıklarda meydana gelen şiddetli deformasyonlar nedeni ile ısıtma sonrasında malzemeyi yeniden oluşturma yetenekleri ile tanımlanır [2]. (ŞHA), iki faz halinde bulunabilirler: östenit ve martensit. Östenit, daha yumuşak bir ürün fazı olan martensite dönüşümün gerçekleştiği ana faz olarak tanımlanır. Bu katı-katı dönüşümü, kristal yapının dönüşüm davranışına istinaden difüzyonsuz olarak adlandırılır ve atomlar difüzyonun tersi olan küçük uzunlukta düzenli yer değiştirmeler yapar. Ana fazdan dönüşüm, sıcaklık düşüşü veya bir stres artışı ile indüklenebilir ve her ikisinde karakteristik bir martensit türü ile sonuçlanır: ilk durumda ikizlenmiş veya çok varyantlı martensit, ikinci durumda ise ikizlenmemiş veya tek varyantlı martensit oluşur. Bu terimler, oluşan martensitin kristalografik geometrisinden kaynaklanmaktadır. Makroskopik olarak, ŞHA'ların davranışı süperelastite (SE) ve şekil hafıza etkisi (ŞHE) ile karakterize edilir. Bu etkilerden ilki, yükleme kaynaklı %8 veya %10' a varan gerilmelerin önemli kalıntı gerilmeler olmaksızın geri kazanılması ile ilişkilidir. İkinci etki ise, sıcaklık değişimi ile döngüsel stresten sonra oluşan kalıntı gerilmeleri geri kazanma özelliği ile karakterize edilir.

Gerilimsiz ŞHA'lar dört geçiş sıcaklığı ile en düşükten en yükseğe doğru karakterize edilirler:  $M_f$ ,  $M_s$ ,  $A_s$  ve  $A_f$ . Burada, M martensitik ve A östenitik hal fazlarını ifade eder. f ve s dönüşüm sürecinin bitiş ve başlangıç sıcaklıklarını ifade eder. Sıcaklık, T,  $M_f$ 'den düşük olduğunda martensit kararlıdır.  $A_f$ 'den daha yüksek T değerleri için kararlı faz östenittir.  $A_s$  ve  $M_s$  arasındaki sıcaklık değerleri için her iki fazda kararlıdır. Başlangıçtan bitiş sıcaklıklarına kadar martensitik, ileri ve östenitik, ters, dönüşümler meydana gelir. Sıcaklık  $M_f$ 'den düşerse, martensit kristallerinin yeniden yönlendirilmesi nedeni ile meydana gelen gerilme uygulaması ile çok değişkenli martensitten tek değişkenli martensit elde edilebilir. Gerilim boşaltıldıktan sonra önemli kalıntı gerilmeler kalır. Çok değişkenli martensiti geri kazanmak için ŞHA'ın sıcaklığını  $A_f$ 'den daha yükseğe çıkararak malzemeyi östenite dönüştürmek ve ardından sıcaklık düşürüldükçe tekli martensite geri dönmek gerekir. Süperelastik etki  $A_f$ 'den daha yüksek bir sıcaklıkta yükleme nedeniyle ana fazdan tek değişkenli martensit dönüşümü ile karakterize edilir. Bu etki elastik östenit ile başlar, sonra tek değişkenli martensite dönüşüm kritik bir gerilme değerinde başlatılır. Martensitin elastik yüklenmesi dönüşüm tamamlandıktan sonra başlar. Artan yükleme ŞHA'nın plastikleşmesine yol açar. Elastik martensitin boşaltılması ters dönüşümü başlatır, çünkü bu T değerleri aralığında sadece östenit gerilimsiz durumda kararlıdır. Yükleme aşamasına göre daha düşük gerilmelerin görüldüğü boşaltma yolu, döngüsel yüklemelerle ilgili enerji dağılımına olanak tanır. Tamamen boşaltma işleminden sonra ŞHA neredeyse sıfır gerilme gösterir. Dönüşüm sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklar için ŞHA malzemeleri elatik-plastik bir davranış sergiler.

ŞHA'lar malzeme bileşimi ve termomekanik işlemlerdeki değişikliklere karşı oldukça hassas olmalarına rağmen, genellikle nikel-titanyum (Ni-Ti), demir (Fe) bazlı ve bakır (Cu) bazlı alaşımlar olarak üçe ayrılabilirler. Soğuk işleme ve tavlama işlemlerine sahip eşitliğe yakın NiTi alaşımı, daha iyi bir süperelastik özellikleri, daha yüksek sıcaklık değişimleri kararlılığı ve korozyon ve yorulmaya karşı daha yüksek direnci göz önüne alındığında, bir dizi mühendislik uygulaması için en uygun alaşım olarak kabul edilir [18].

### 3.1. Şekil Hafızalı Alaşımların Tarihi

Adolf Martens tarafından 1890'larda çeliklerde martensitin keşfi sonucunda şekil hafızalı alaşımların keşfi için önemli bir adım atıldı. Martensitik dönüşüm 1900'lerin başında üzerinde en çok çalışılan metalurjik bir olgu olmuştur. Fe-C sisteminde gözlemlendiği gibi martensitik dönüşüm, geri dönüşü olmayan bir yöntem olarak belirlenmiştir. Martensitin tersinir dönüşümünü açıklayan termoelastik martensitik dönüşüm kavramı, 1949 yılında Kurju mov ve Khandros tarafından CuZn ve CuAl alaşımlarındaki termal olarak tersinir martensitik yapının deneysel gözlemleri sonucu ortaya atılmıştır. 1953 yılında ise termoelastik martensitik dönüşümün varlığı InTi ve CuZn gibi diğer alaşımlarda da göstermiştir. Tersine çevrilir martensitik dönüşüm ve bu özelliği gösteren alaşımlar 1963 yılına kadar kullanılmamıştır. Beuhler ve arkadaşları ısı kalkanı için yararlı malzemeleri araştırırken NiTi'yi keşfetmeleri ile mühendislik araştırmaları için bir süreç gerçekleşmiştir. İyi mekanik özelliklerinin yanında malzemenin aynı zamanda şekil geri kazanımına sahip olduğu fark edilmiştir. Donanma mühimmat laboratuvarında (NOL) bu keşifin yapılmasından dolayı NiTi malzemesi için NİTİNOL terimi ortaya çıkmıştır. Şekil hafıza etkisi (ŞHE) terimi, bununla ilişkili şekil geri kazanma davranışına verildi. NİTİNOL'ün keşfi ile ŞHA'lara yönelik araştırmalara öncülük etmiştir. Isıl işlem, bileşim ve mikroyapının etkileri geniş çapta araştırılmış ve bu süreçte anlaşılmaya çalışılmıştır. 1965 yılında yapılan çalışmalar NiTi sistemine Co veya Fe gibi üçüncü bir alaşım elementinin eklenmesinin, ŞHA uygulamasında önemli bir azalmaya neden olduğunu göstermiştir. Bu uygulama, ŞHA malzemesinin F-14 savaş uçağının bağlantı borularında kullanıldığı cryofit olarak bilinir. Cryofit için dönüşüm sıcaklıkları o kadar düşük seviyelerdedir ki, montajdan önce harekete geçmesini önlemek için boru kaplinleri nitrojen içinde taşınmıştır. Bu sorunu çözmek için 1989 yılında daha büyük sıcaklık histerisis nedeni ile kullanımı daha kolay olan NiTiNb sistemi geliştirilmiş ve savaş hasarı onarımlarında ve nükleer reaktörlerin onarımında yaygın uygulamalar bulunmuştur. TiPt, Ti Pb ve TiAu (100°C'den daha yüksek dönüşüm sıcaklıklarına sahip) gibi yüksek sıcaklık ŞHA'ları (YSSHA) 1970 gibi erken bir tarihte geliştirilmiştir. Melton ve Mercier 1978 yılında NiTi'nin yorulma özelliklerini incelerken, malzemenin Cu ile alaşımlanmasının dönüşüm sıcaklıklarını önemli ölçüde değiştirmedeğini, fakat gerilme histerisini daralttığını göstermiştir. Miyazaki 1999 yılında NiTiCu alaşımları için geliştirilmiş yorulma ömrü göstermiştir. Bu malzeme sistemi ile ilişki iyileştirilmiş

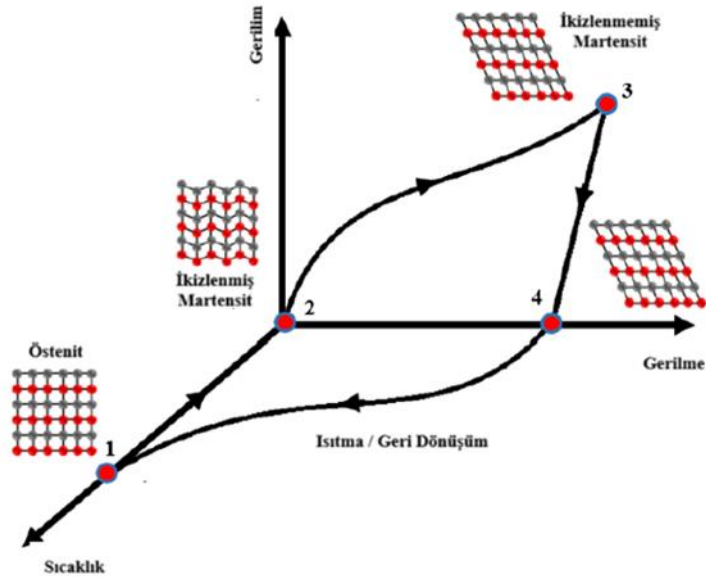
yorulma ömrü ve düşük maliyet, bunu çok çeşitli mühendislik uygulamaları için uygun hale getirmiştir.

NİTİNOL'un 1963'teki ilk keşfinden bu yana birçok ticari uygulama geliştirilmiş, 1970'lerde NiTi'nin biyomedikal uygulamalarda çeşitli kullanımları ortaya çıkmış fakat NiTi stentlerin ticari olarak öne çıkması 1990'lara kadar gerçekleşmemiştir. Bu zamana kadar, ŞHA'lar klima menfezlerinde, elektronik kablo konnektörlerinde, valflerde ve diğer çeşitli ürünlerde ek uygulama alanları bulmuştur. Ayrıca havacılık ve petrol endüstrileri tarafından yönlendirilen yüksek sıcaklık çalışma koşulları altında çalıştırma ihtiyacı, YSSHA'ların geliştirilmesine yönelik ilgiyi yeniden ortaya çıkarmıştır [19].

## 3.2. Şekil Hafızalı Alaşımların Özellikleri

### 3.2.1. Şekil Hafıza Etkisi (ŞHE)

ŞHA'larda şekil hafıza etkisi nedeniyle termo elastik martensitik dönüşüm gerçekleşmektedir [20]. Yani deforme olan geri dönüşümsüz ŞHA'lar belirli bir geçiş sıcaklığının üzerinde ısıtıldığında ve orijinal şekline geri döndürüldüğünde, şekil hafıza etkisi (ŞHE) meydana gelir. ŞHA'ya ısı veya stres uygulandığı zaman, iki faz östenit ve martensit arasında geri dönüşümlü bir martensit dönüşüm meydana gelir. Martensitik faz dönüşümü sırasında moleküler yapı ikizlenir. Makroskopik ölçekte, deforme olmamış martensit fazı, kübik östenitik faz ile aynı boyut ve şekildedir. Bu değişkenler hem östenit fazının hem de martensit fazının başladığı ve bittiği sıcaklığı belirlemiştir.  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  ve  $A_f$ .  $M_s$ , ısıtma sırasında martensit başlangıç sıcaklığını,  $M_f$ , martensit bitiş sıcaklığını temsil eder.  $A_s$  ve  $A_f$  ise ısıtma sırasında östenitin başladığı ve bittiği sıcaklığı temsil eder. Bu dört değişkenle ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ), yüklenen ŞHA miktarı artar, ŞHA sıcaklığı  $M_f$ 'nin altında olduğunda ve alaşım deforme olmuş martensitte olduğunda, ŞHE gözlenir. ŞHA, numune  $A_f$ 'nin üzerinde ısıtılması ile orijinal şekline geri döner [21]. Örneğin bir yükleme rotası  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Bu şekilde  $1 \rightarrow 2$  döngüsünde gösterildiği gibi ŞHE karakteristiği fark edilebilir. Ana faz soğutulduğu zaman ikizlenmiş martensite dönüşür. Malzemeler gerilime maruz kaldığında  $2 \rightarrow 3$  döngüsü, ikizlenmemiş ve elastik olmayan gerilmeler ortaya çıkabilir. Gerilim olmadığında, martensit fazı ikizlenmemiş yapı ile aynı durumda kalır ve geri kazanılabilir elastik olmayan gerilmeler oluşmaz.  $A_f$  ( $4 \rightarrow 1$ ) sıcaklığının üzerinde ısıtıldığında elastik olmayan gerilmeler geri kazanılır ve malzemeler orijinal haline geri döner [20].



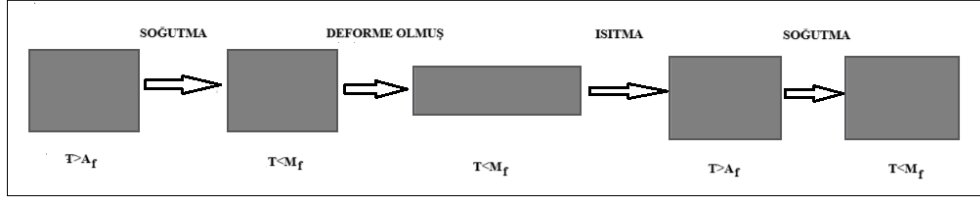
Şekil 3.1. ŞHE sırasında kristalografik değişimler için gerilim, gerilme ve sıcaklık arasındaki ilişki [20].

ŞHE alaşımın kafes yapısını östenitten (B2) martensite (B19) monoklinik yüzey merkezli kübik forma (B19 formu) veya ortorombik yüzey merkezli kübik forma değiştirir. Monoklinik faz, eğik veya basık olduğu için kristal hücrede eşit kenarlara ve dik açılara sahip değildir. Kübik ana fazın deformasyonu, östenit ve martensit (rombohedral) arasında bir ara faz olan R fazının (trigonal) oluşumu ile sonuçlanır. B2'den R dislokasyonlarına, ince R fazı plakaları oluşur, genişler ve birleşir ve tüm bölge R fazına dönüşene kadar daha çok plaka oluşur. Plakalar büzülüp yok olduğunda faz östenite dönüşür. Alaşımın dönüşüm sıcaklığının üzerinde ısıtılmasıyla bu proses tersine çevrilebilir. Alaşımın yapısı, yüksek sıcaklıklarda daha kararlı orijinal şekline (östenit fazına) geri döner [21].

ŞHE, tek yönlü şekil hafıza etkisi (TYŞHE), çift yönlü şekil hafıza etkisi (ÇYŞHE) ve süperelastite (SE) olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Bu üç sınıflandırma ŞHA'ların sıcaklık ve uygulanan mekanik yükte bir değişiklik olması durumunda bu alaşımlarda ŞHE'yi indükleyen farklı östenit-martensit faz dönüşümünden kaynaklanan davranışları temsil eder [22].

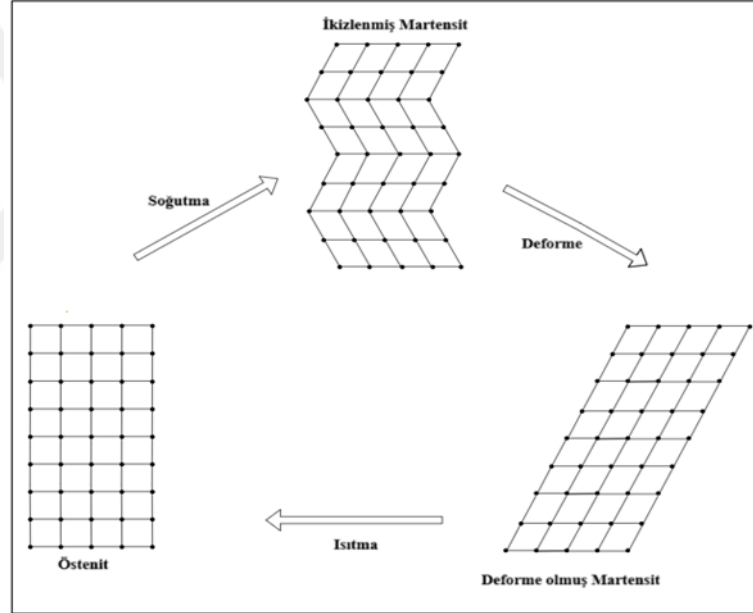
#### ❖ Tek Yönlü Şekil Hafıza Etkisi (TYŞHE)

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi, yüksek simetrikli östenitik faz TYŞHE için başlangıç noktasıdır. Martensitik faza soğutulduğunda, malzeme kalıcı deforme olur. Dönüşüm sıcaklığına kadar ısıtıldığında ise durum tersine döner.



Şekil 3.2. Tek yönlü şekil hafıza etkisi (TYŞHE) [21].

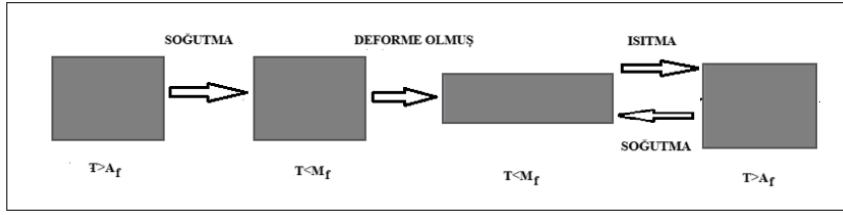
Şekil 3.3'te TYŞHE'nin gösterimi görülmektedir. İkizlenmiş martensit, östenit  $M_f$ 'nin altındaki sıcaklığa soğutulduğunda oluşur. Gerilim uygulandığında ikizlenmemiş martensit oluşur.  $A_f$ 'nin üzerinde ısıtıldığında ikizlenmemiş martensit orijinal şekline (östenit fazı) geri döner. NiTi ŞHA'lardaki geri kazanım işlemi sonrası, %9'a kadar gerinim geri kazanılabilir ve 500 MPa ile 900 MPa arasında gerilme geri kazanımı üretilebilir. (Sınırlı geri kazanım).



Şekil 3.3. ŞHE'nin mikroskopik gösterimi [21].

#### ❖ Çift Yönlü Şekil Hafıza Etkisi (ÇYŞHE)

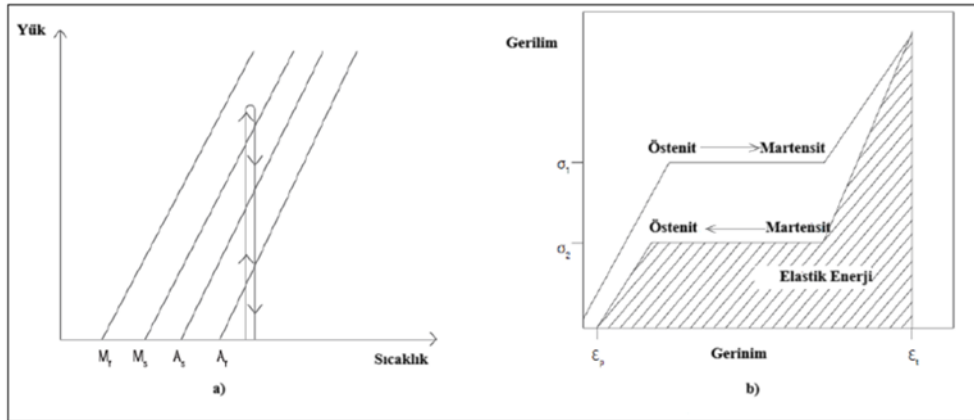
Çift yönlü şekil hafıza etkisi (ÇYŞHE) Şekil 3.4'te gösterilmiştir. ÇYŞHE, ŞHA'ların sıcaklık yüksek olduğunda ( $A_f$ 'den büyük), şekli ve sıcaklık düşük olduğunda ( $M_f$ 'den düşük) şekli hatırlamak için termomekanik bir teknik kullanılarak oluşturulur.  $M_f$ 'nin altındaki sıcaklıklarda ŞHA büyük ölçüde deforme olur. Deforme olmuş martensit  $A_f$ 'nin üzerinde ısıtıldığında ŞHA orijinal şekline geri döner ve soğuduktan sonra deforme olmuş şekle geri döner.



Şekil 3.4. Çift yönlü şekil hafıza etkisi (ÇYŞHE) [21].

### 3.2.2. Süperelastisite (SE)

Süperelastisite (SE), ŞHA'ların  $A_f$ 'nin üzerindeki bir sıcaklığa maruz kaldığında şiddetli deformasyondan sonra orijinal şeklini geri kazanma yeteneğini ifade eder. ŞHA'lar neredeyse sabit deformasyon ve sabit sıcaklıkta bu fonksiyonel özelliğe sahiptir. ŞHA  $M_s$ 'nin altında soğutulduğunda ve martensit oluştuğunda meydana gelen ŞHE'nin tersine, süperelastite ŞHA tamamen östenit fazı şeklinde olduğunda meydana gelir. Östenit, gerilime maruz kaldığında martensite dönüşür ve gerilim ortadan kalktığında martensit tekrar östenite döner. Gerilme kaynaklı martensit, bu dönüşümden kaynaklanan martensittir (Şekil 3.5) [21].



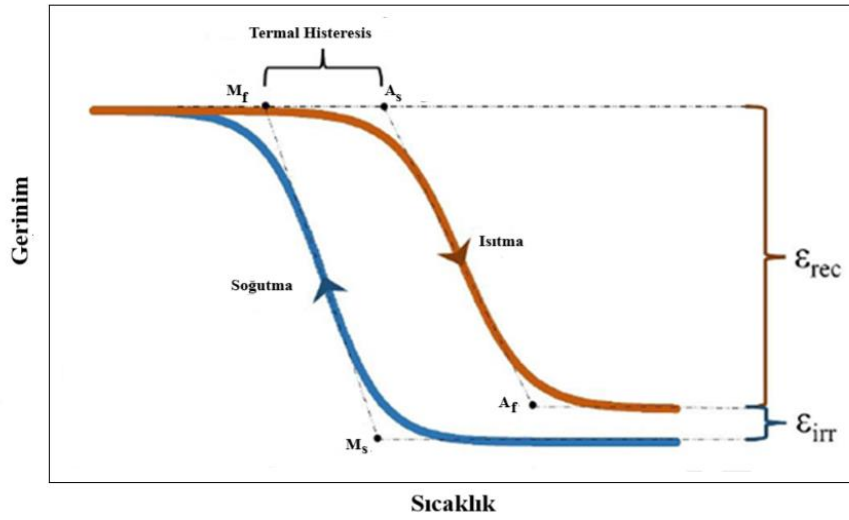
Şekil 3.5. a. Süperelastite yük grafiği, b. Süperelastite gerilim-gerinim grafiği.[21].

### 3.3. Şekil Hafızalı Alaşımların Karakteristiği

Şekil hafızalı alaşımlarda meydana gelen martensitik dönüşüm termoelastik martensit ve uzun menzilli düzene sahip yüksek sıcaklıklı bir östenit fazından oluşur. Martensitik, tipik olarak sırasıyla kesilmiş plakalar şeklinde meydana gelir ve metalografik olarak incelendiğinde balıksırtı yapısı olarak görülür. Dönüşüm, birinci dereceden bir faz değişimi olmasına rağmen sadece sıcaklıkta değil, her alaşım sistemine göre değişen bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Dönüşümün büyük bir kısmı dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşir, fakat ısıtma veya soğutma sırasında dönüşümün başlangıç sıcaklığı ve bitişi çok geniş bir sıcaklık aralığına yayılır. Ayrıca dönüşüm,

ısıtma ve soğutma sırasında dönüşümün üst üste gelmesi sebebi ile bir sıcaklık histerisi gösterir [23].

ŞHA'ların üzerinde durulması gereken birçok yönü vardır; bunlardan biri, ŞHE'nin bir ölçüsü olan ve tam termal döngünün sonunda devam eden gerinim tarafından belirlenen alaşımların tersine çevrilebilirliğidir. Bir ŞHA ikizlenmemiş martensit deforme olduğunda, toplam gerinim üç farklı kısımdan oluşur: elastik gerinim, şekil gerinimi ( $\epsilon_{sme}$ ) ve geri kazanımı olmayan gerinim ( $\epsilon_{irr}$ ). Şekil gerinimi, tersinir faz dönüşümünde ŞHE tarafından geri kazanılan gerinimi ifade eder ve ikinci termal döngüden sonra kalıcı gerilimi tanımlar. Elastik gerinim ve şekil geriniminin toplamı kazanılabilir gerinimi ( $\epsilon_{rec}$ ) oluşturur. Daha düşük  $\epsilon_{irr}$ , daha verimli ŞHE ve tersinir olmayan parçalar yolu ile daha az enerji dağılımı anlamına gelir [24].



Şekil 3.6. Sabit gerinim altında sıcaklık değişimi [24].

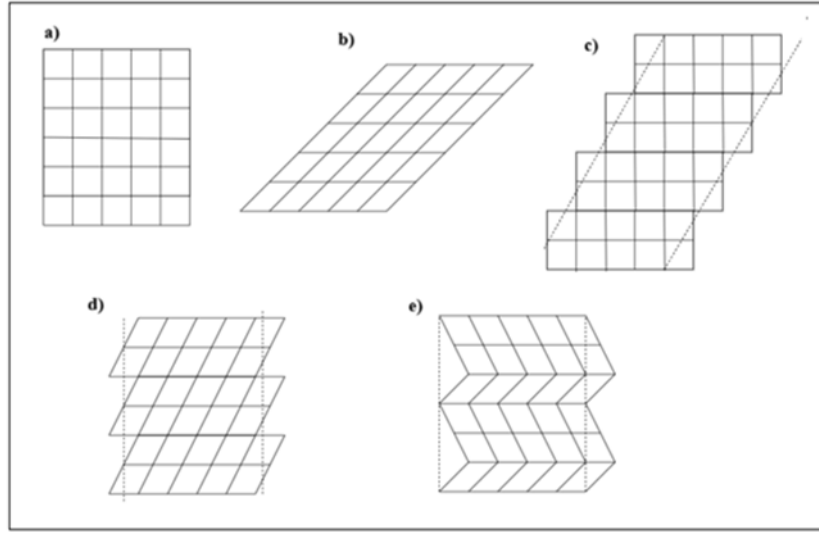
Termal histeris martensitik dönüşümün (MD) ne kadar verimli olduğunu gösterir, çünkü MD'deki tersinir olmayan mekanizmalar termal histeris yükselten bir miktar enerji kaybına neden olur. Daha önemli bir termal histerise sahip ŞHA geniş bir sıcaklık aralığı gerektirir, bu ise alaşımın harekete geçmesi için daha fazla ısı veya enerji artışı anlamına gelir, bu sebeple termal histerisin en aza indirilmesi istenir. ŞHA'ların bir diğer özelliği, Şekil 3.6'da gösterildiği gibi  $A_f$  ve  $M_s$  arasındaki fark olan termal histeristir [23,25].

## 4. MARTENSİTİK DÖNÜŞÜMLER (MD)

Martensitik dönüşüm (MD), difüzyonsuzdur, yani dönüşüm sırasında hiçbir atomun yeniden dağılımına izin verilmez, bu kristal yapıdaki değişiklikleri içeren birinci dereceden bir faz geçiştir [26]. MD, ilk olarak çeliklerin yüksek sıcaklığa çıkarılması için ısıtılma ve ardından su verildiğinde oluşan sert mikro bileşeni tanımlamak için kullanılmıştır. Martensit 1895 yılında Adolf Martens'ten ismini alarak, bu şekilde oluşan sert ve kırılğan fazı tanımlamak için kullanılmıştır [27].

MD, sıcaklık veya stres tarafından harekete geçirilen, yüksek sıcaklıktaki bir fazın (östenit) simetrisini değiştiren ve düşük sıcaklıktaki bir fazın (martensit) varyantlarını oluşturan difüzyonsuz bir faz geçiştir. Dönüşüm sırasında dislokasyonlar, kayma ve plastik deformasyon olduğu için martensitik dönüşümlerin çoğu geri dönüşümsüzdür. Ancak martensitin simetrisi östenitinkinden daha düşük ve kafes parametreleri ile atomik hacimlerdeki değişimler küçükse, MD geri döndürülebilir [24]. Genellikle ana (östenit) faz kübiktir ve ürün (martensite) faz ise daha düşük bir simetriye sahiptir. Ancak çoğu demir ve çelikteki martensitik dönüşüm krsitalografik olarak termoelastik değildir, bu nedenle şekil hafıza etkisi (SHE) sergilemez. Şekil hafızalı alaşımlardaki şekil hafıza etkisi ve süperelastiklik, krsitalografik olarak tersine çevrilebilir, martensitin simetrisi östenitinkinden daha küçük ve kafes parametreleri ile atomik hacimlerdeki değişimler küçükse, martensitik dönüşümler gerçekleşir yani sistem küçük gizli ısı ile iki faz arasında değiştirebilir [24,27]. Metaller veya polimerlerdeki tersinir MD'ler genellikle şekil hafıza etkisi, ısıtma üzerine önceden belirlenmiş bir şekli geri kazanma yeteneği ve plastisite olmadan büyük deformasyonları barındırma kapasitesi ile sonuçlandıkları için cazip olmaktadır [24].

Martensitik dönüşüm (MD), kayma benzeri bir mekanizma veya kristal yapıdaki atomların düzeninin değiştirilmesi yoluyla tanımlanan difüzyonsuz bir dönüşümdür. Ana fazdan (yüksek sıcaklık fazı) Şekil 4.1 (a ve b)'de görüldüğü gibi, şekil daha düşük simetrik yolla martensitik fazına (düşük sıcaklık fazı) dönüşür. Düşük sıcaklıktaki martensit fazı, deformasyondan önce ikiz martensit fazı (Şekil 4.1-b) ve deformasyondan sonra ikizlenmiş martensit değişimi (Şekil 4.1-c) olarak adlandırılan farklı bir kristal yapıya sahiptir [28].



Şekil 4.1. Martensit Dönüşüm [26].

Martensitik dönüşümlerin kristalografisi açıkça kayma- gerinim enerjisinin minimizasyonu ile yönetilir. Bu alışkanlık düzleminin döndürülmemiş ve mümkünse deforme edilmemiş olmasını gerektirir. Sabit kafes yönelimi ilişkileri ve yerleşim düzlemleri her zaman martensitik dönüşümleri karakterize eder [26].

#### 4.1. Martensitik Dönüşümün Termodinamiği

Malzemeler katı, sıvı ve gaz gibi farklı hallerde bulunabilir ve bu haller faz olarak adlandırılır. Bununla birlikte kristal yapı açısından değerlendirildiğinde bir malzeme içerisinde fiziksel ve kimyasal özellikleri aynı olan homojen bölgeler de faz olarak adlandırılır. Faz termodinamik bir denge durumudur ve malzemenin basıncı, sıcaklığı ile bileşimi bu dengeyi etkileyen faktörlerdir. Bu parametrelerin değişmesiyle malzemeler farklı fiziksel koşullarda farklı kristalografik ve termodinamik özellikler sergileyebilir, dolayısıyla farklı fazlara dönüşebilirler.

Metal ve alaşımlarda faz dönüşümleri, difüzyonlu ve difüzyonsuz olmak üzere iki gruba ayrılır. Difüzyonlu faz dönüşümleri, atomların rastgele hareket ederek yer değiştirmesiyle gerçekleşir. Örneğin, saf metallerin katılaşması ve ötektoid dönüşüm bu tür dönüşümlere örnek verilebilir. Diğer yandan atomların komşuluk ilişkilerini koruyarak yalnızca kristal yapının değişmesiyle meydana gelen dönüşümler ise difüzyonsuz faz dönüşümü olarak adlandırılır. ŞHA’larda gözlemlenen östenit ve martensit faz dönüşümleri, difüzyonsuz faz dönüşümüne örnek verilebilir.

Martensitik faz dönüşümleri, sıcaklık ve basınç gibi parametrelerle doğrudan ilişkilidir ve belirli termodinamik prensiplere dayanır. Termodinamik, sistemdeki ısı, iş ve bu ikisi arasındaki etkileşimleri inceleyen aynı zamanda enerjinin dönüşüm süreçlerini analiz eden bir bilim dalıdır.

Bir sistemin toplam enerjisi E, kinetik enerjisi, potansiyel enerjisi ve iş enerji bileşenlerinin toplamı olarak ifade edilir.

$$E=U+KE+PE \quad (4.1)$$

Kapalı sistemlerin büyük bir kısmı hal değişimi sırasında hareketsiz kalır. Bu durum kinetik ve potansiyel enerjilerde herhangi bir değişim olmadığı anlamına gelir. Bu nedenle sistemin toplam enerjisindeki değişim (dE), yalnız iç enerjisindeki değişime (dU) eşit olur. Bu ilişki kullanılarak enerjinin korunumu ilkesi (termodinamiğin birinci yasası) aşağıdaki gibi bir diferansiyel denklemle ifade edilebilir:

$$dU=dE=dq-PdV-dw \quad (4.2)$$

Denklemde dq, sistemin sınırları boyunca gerçekleşen net ısı değişimini, PdV, sabit basınç olan P karşısında sistemin hacminin dV kadar değişmesiyle yapılan mekanik işi, dw ise sistemin diğer dış kuvvetler karşı yaptığı işi ihmal eder (dw=0), bu nedenle enerjinin korunumu yasası genellikle bu şekilde ifade edilir:

$$dU=dE=dq-PdV \quad (4.3)$$

$$dU+PdV=dq \quad (4.4)$$

$$dU+F/A(A.dx)=dq \quad (4.5)$$

$$dU+F.dx=dq \quad (4.6)$$

Eğer sistemde hacim değişimi gerçekleşmiyorsa, dU=dq olur. Bu durum toplam enerji değişiminin dışarıdan alınan ısı enerjisine eşit olduğunu ifade eder (dE=dq). Kapalı bir sistemde basınç sabit kalırken hacim V<sub>1</sub>'den V<sub>2</sub>'ye değişirse enerji (dE=dq-PdV denklemine göre) E<sub>1</sub>'den E<sub>2</sub>'ye değişir. Bu bağlamda sistemin iç enerjisi şu şekilde gösterilebilir:

$$dE=E_2-E_1=dq-P(V_2-V_1) \quad (4.7)$$

$$dq=dE+PdV \text{ termodinamik 1. Kanununa göre} \quad (4.8)$$

$$dq=E_2-E_1+P(V_2-V_1) \quad (4.9)$$

$$dq=(E_2+PV_2)-(E_1+PV_1) \quad (4.10)$$

dir.

E+PV=H olur. H, sistemin sahip olduğu enerjinin toplamı entalpidir ve birimi cal/atom veya cal/mol'dur. H termodinamiğin 1. Kanununda yerine yazılır ise:

$$dq=dH \text{ yani } dq=H_2-H_1 \text{ olur. Sabit basınç altında ise,} \quad (4.11)$$

$$dS=dq/T=dH/T \text{ entropi hesaplanabilir [5,29].} \quad (4.12)$$

Denklem 4.12 bize eğer sistemdeki entalpi değişimini bilirsek entropi değişimini de hesaplayabileceğimizi göstermektedir.

Martensitik faz dönüşümü, sıcaklık değişimine bağlı olarak gerçekleşir ve bu dönüşüm termal etkili faz dönüşümü olarak adlandırılır. Östenit ve martensit arasındaki dönüşüm sırasında kristal yapısında bir değişiklik meydana gelir. Sistemin enerjisinde artış veya azalış meydana gelebilir. Bu enerji değişimi çevresi ile meydana gelen enerji değişimi  $dE=dq-PdV$  şeklinde yazılabilir. Termodinamiğin 2. Yasasına göre  $dq=T.dS$  olduğuna göre denklem,

$$dE=TdS-PdV \quad (4.13)$$

şeklinde yazılabilir.

Kararlı bir sistem en düşük enerjiye sahip olan faz düzeninde kendinin daha kararlı şekilde gösterir. Sistem daha kararlı bir hale gelirken faz dönüşümleri gerçekleşir. Sabit sıcaklık ve basınçta sistemin denge durumu Gibbs serbest enerjisi ile tanımlanır. Sabit sıcaklık ve basınçta sistemin kararlılığı,

$$dG=H-TdS \quad (4.14)$$

Gibbs serbest enerjisinin en küçük değeri ile belirlenir.

Termodinamikte, sistem en düşük enerjiye sahip fazı tercih eder. Östenit ve martensit fazlarının kimyasal serbest enerjileri, sıcaklık ve dönüşüm ile ilgilidir. Denge sıcaklığı olan  $T_0$ 'da iki fazın serbest enerjisi eşittir.  $T_0$ 'ın üzerindeki sıcaklıklarda östenit daha karardır, çünkü martensitin serbest enerjisi daha yüksektir.  $T_0$ 'ın altındaki sıcaklıklarda ise martensit faz daha karardır, çünkü onun serbest enerjisi daha düşüktür [5,29].

Salzbrenner ve Cohen  $T_0$  denge sıcaklığı,

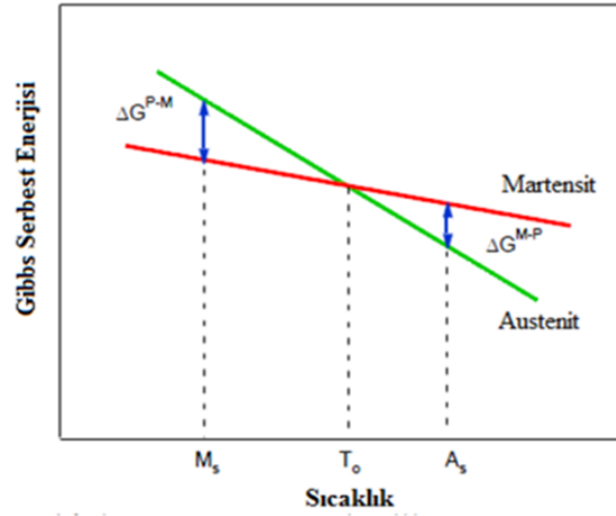
$$T_0=1/2(M_s+A_s) \quad (4.15)$$

Tong ve Wayman'a göre denge sıcaklığı,

$$T_0=1/2(M_s+A_f) \text{ şeklindedir [5].} \quad (4.16)$$

Burada  $M_s$ , martensit başlangıç sıcaklığı,  $M_f$ , martensit bitiş sıcaklığı,  $A_s$  östenit başlangıç sıcaklığı ve  $A_f$  östenit bitiş sıcaklığıdır [5,29]. Östenit, denge sıcaklığında termodinamik olarak dengededir. Kristal yapı denge sıcaklığından hızlı bir şekilde soğutulursa kritik bir martensit başlangıç sıcaklığından sonra, östenit kristal yapı içerisinde martensit yapılar oluşmaya başlar.  $T_0$ -

$M_s$  sıcaklık farkı, kimyasal serbest enerjideki dönüşüm için sürücü kuvvet oluşur. Şekil 4.2’de östenit ve martensit faz dönüşümlerinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir [5].



**Şekil 4.2.** Östenit ve martensit faz dönüşümlerinin serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi ( $\Delta G^{P-M}$ , östenit-martensit itici kuvvet,  $\Delta G^{M-P}$ , martensit-östenit itici kuvvet) [29].

#### 4.2. Bakır Bazlı Şekil Hafızalı Alaşımlar

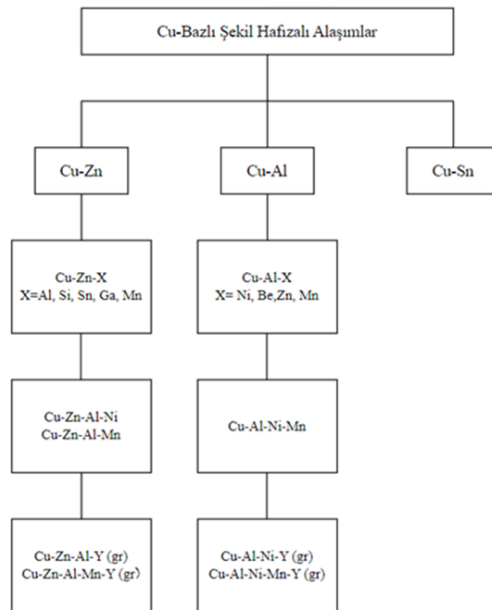
1960’lı yıllarda geliştirilmeye başlanan bakır bazlı ŞHA’lar, ekonomik olmaları ve ŞHE göstermeleri nedeniyle ticari olarak yaygın bir şekilde tercih edilmiştir. Üretim maliyetlerinin düşük olması, bu alaşımları Ni-Ti alaşımlarına kıyasla daha uygun maliyetli bir alternatif haline getirmiştir. Bunun yanı sıra ŞHA’lar arasında farklı türler bulunmaktadır. NiTi alaşımları, biyouyumluluklarının yanı sıra ŞHE ve süperelastisite özelliklerini başarılı bir şekilde sergilemeleri nedeniyle dikkat çekmektedir [30–32].

Cu bazlı ŞHA’lar, düşük sıcaklıklarda dahi ısıtma veya soğutma sonrası orijinal şekil ve boyutlarını geri kazanma özellikleri sayesinde geniş bir ticari uygulama alanı bulmuştur. Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn gibi bakır bazlı ŞHA’lar iyi şekil geri kazanımı göstermelerine rağmen, kırılma, düşük termal kararlılık ve düşük mekanik mukavemet gibi dezavantajlara sahiptir. Bu zayıflıklar, mikro yapısal özellikler, iri tane boyutları ve tane sınırlarında biriken ikincil fazlar veya safsızlıklarla ilişkilendirilmiştir. Özellikle iri tane boyutları, kırılmanın temel nedenlerinden biridir. Bu sorunun üstesinden gelmek için bor, kobalt, demir, seryum, vanadyum, titanyum ve zirkonyum gibi katkı maddeleri kullanılarak tane boyutu kontrol altına alınmıştır. Ancak bu katkı maddelerinin dikkatli bir şekilde eklenmesi gerekmektedir. Çünkü yapının stabilitesini bozarak alaşımların şekil hafıza özelliklerini olumsuz etkileyebilir.

Günümüzde Cu bazlı ŞHA'ların performansını artırmak için alternatif işleme yöntemleri optimize edilmiş ısıl işlemler ve seçici üçlü katkı maddeleri (örneğin Ni, Al, Mn, Zn, Sn) kullanılmaktadır. Bu yöntemler faz geçiş sıcaklıklarını ayarlayarak mekanik özellikleri iyileştirmeyi amaçlamaktadır. Cu bazlı ŞHA'lar genellikle NiTi alaşımlarına kıyasla daha düşük histerisis sergiler ve daha geniş bir dönüşüm sıcaklığı aralığına sahiptir. Özellikle Cu-Al-Ni ve Cu-Zn-Al alaşımları, düşük maliyetleri ve kararlı özellikleri nedeniyle öne çıkmaktadır. Örneğin Cu-Zn ikili alaşımına Sn eklenmesi dönüşüm sıcaklıklarını düşürürken, Cu-Al alaşımlarına berilyum ilavesi termal kararlılığı artırmıştır.

Cu bazlı ŞHA'lar, düşük üretim maliyetleri ve geniş dönüşüm sıcaklık aralıkları nedeniyle araştırmacılar tarafından NiTi alaşımlarına kıyasla daha fazla ilgi görmektedir. Bu alaşımlar, otomotiv gibi endüstriyel uygulamalarda geniş bir çalışma sıcaklık aralığı sunarak ticari alanda önemli bir potansiyel taşımaktadır [33]. Cu bazlı alaşımlar, başka bir elementle birlikte ikili bir sistemde ŞHE sergileyen üç alaşım türüne ayrılabilir: Cu-Zn, Cu-Al ve Cu-Sn.

Cu-Zn ŞHA'lar, büyük tane boyutları ve ŞHA'ların özelliklerini dönüşüm sıcaklığından sertliğe ve süneklığe ve manyetik, elektriksel vb. gibi değişebilen diğer özelliklere kadar değiştiren yüksek dereceleri nedeniyle sünektir. Cu-Al ŞHA'lar büyük tane boyutları ve yüksek düzen dereceleri nedeniyle sünektir, ŞHE genel olarak Cu bazlı alaşımlardaki yüksek  $\beta$ -fazlı martensitik dönüşümden kaynaklanmaktadır. Bu tür Cu bazlı ŞHA'ların süneklığı ve yüksek sıcaklığı nedeniyle, çoğu zaman elementlerin eklenmesi, daha düşük bir martensit başlangıç sıcaklığı ile daha sert bir yapı kazandırmak için hazırlanır, böylece çeşitli alanlarda uygulanabilir olabilir. Cu-Sn martensitik dönüşümü termoelastik değildir ve tavlama sıcaklıkları ŞHE'nin kaybolmasına neden olabilir. Bu alaşımların tablosu şekil 4.3'te verilmiştir [34].



Şekil 4.3. Bakır bazlı ŞHA [34].

## 5. ŞHA'LARIN ÜRETİM TEKNİKLERİ

### 5.1. Döküm

ŞHA malzemelerinin çoğu, amaçlanan uygulamaya göre yarı bitmiş formda dökülür. En yaygın formlar arasında külçeler, levhalar, kütükler, şeritler, folyolar, çubuklar veya teller bulunur. Döküm ürününün istenen formu, kullanılan döküm yöntemini tanımlar. Her bir döküm süreci için kullanılan aletler, yarı bitmiş istenen formunun, kullanılan ŞHA'nın ve seçilen döküm sürecinin mekanizmasının bir kombinasyonudur. Kullanılan ŞHA için ideal eritme ve döküm yönteminin yanı sıra istenen formu en iyi şekilde sağlayan süreç dikkatlice incelenmelidir.

Eriyik, her bir bileşenin ayrı ayrı ergitilmesi ile uygun stokiyometrik oranlarda hazırlanır. Eriyik bileşenlerinin her birinin miktarındaki küçük bir farklılaşma, özelliklerinde büyük farklılaşma olan farklı bir ŞHA ile sonuçlanır. Aynı durum, üçüncü elementler küçük konsantrasyonlarda eklense dahi, belirli üçüncü elementlerin eklenmesi için geçerlidir. Farklı elementler doğru konsantrasyonlarda olduğunda, bunlar tek bir karışımda karıştırılır ve sonra uygun bir döküm yöntemiyle istenilen formda dökülür. Bazı durumlarda, ŞHA'nın ilk dökümünü, elde edilen malzemenin daha iyi homojenlik göstermesi için birkaç yeniden eritme izleyebilir.

Alaşımın bütünlüğüne yönelik bir diğer tehditte bazı kirletici faktörlerin varlığıdır. Kirleticiler, orijinal malzemelerin düşük saflığı nedeni ile veya ürünün dökümü sırasında alışıma girebilir. Yüksek saflıkta (genellikle %99,9'un üzerinde) bileşen malzemelerin kullanılması ilk durumu ortadan kaldıracaktır. Alaşımın dökümü sırasında olası kirlenmeyi önlemek için, bileşen malzemelerin hem eritilmesi hem de dökümü genellikle argon (Ar) veya diğer soy gazlardan oluşan koruyucu bir ortamda veya vakumda gerçekleştirilir. Bu adım sırasında kirletici unsurların diğer kaynakları pota ve eriyiğin katılması sırasında oluşan oksitlerdir. Bu eriyik için uygun, kirletici olmayan bir potanın doğru seçilmesi ihtiyacını son derece önemli hale getirmektedir. Çoğu durumda pota, dökülen alışıma bağlı olarak bazıları diğerlerinden daha uygun olmak üzere grafit, kalsiyum, alüminyum, magnezyum ve diğer benzer malzemelerden yapılabilir. Koruyucu atmosferin yanı sıra, oluşan oksitlerin nihai malzemenin ana hacmini kirletmesini önlemek için, bazen döküm malzemesinin etrafında su dolaştırılır. Sirküle edilen su, malzemenin dış yüzeyinden ısı akışını artırarak oksitlerin burada oluşmasına neden olur, böylece alایشımın saflığını korurken oksitlerin daha sonra çıkarılmasını kolaylaştırır. Kirletmenin nihai malzemenin kalitesinde önemli etkileri olabilir. Çoğu durumda, nihai malzemenin sıcaklık seviyelerinde önemli değişikliklere neden olarak davranışını öngörülemez ve hatta amaçlanan uygulama için uyumsuz hale getirirler. Ayrıca bazı bileşenlerin (örneğin Ti gibi) yüksek reaktif davranışı nedeniyle, vakumda eritme işlemleri genellikle gereklidir. Bu tür yaygın işlemlerden bazıları vakumlu indüksiyon ergitme ve vakumlu ark ergitme işlemleridir.

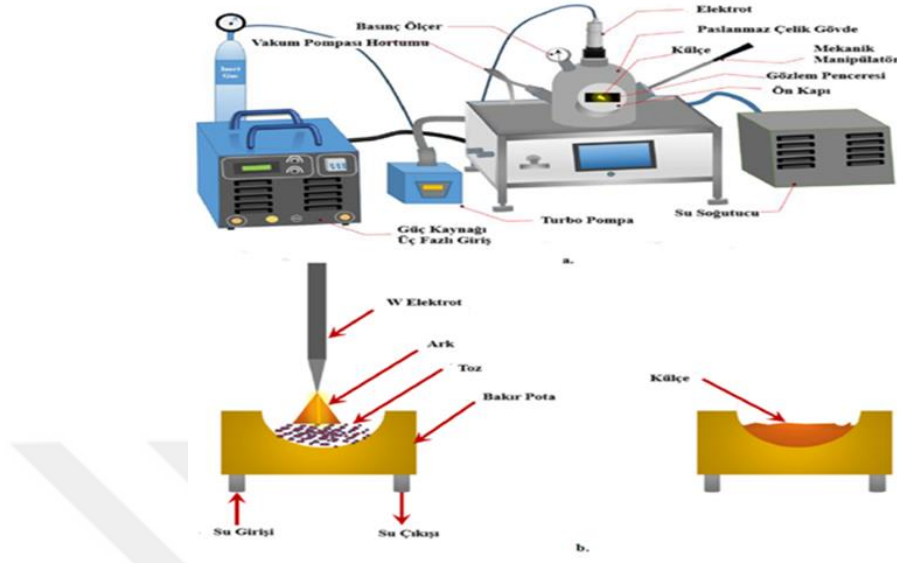
ŞHA'ların üretiminde döküm sürecinin en önemli adımlarından biri eriyiğin katılaştırılmasıdır. Bir ŞHA'nın dökümünde kullanılan proseslerin çoğu hızlı katılma prosesleridir, bu da eriyikten gelen ısı akışının önemli ölçüde yüksek olduğu anlamına gelir. Bu nihai malzemenin ŞHE'yi sunması için önemli olan nihai katı içinde belirli bir mikro yapının oluşmasına neden olur. Eriyikten gelen yüksek ısı akışı genellikle ya kalıbın çıkışının etrafında bir soğutma ortamının dolaştırılmasıyla ya da kalıbın soğutma ortamındaki eriyikle hızlı bir şekilde ısıtılmasıyla elde edilir. Yaygın soğutma ortamları su, tuzlu su çözeltileri ve sıvı azottur. Her döküm işlemi için uygun katılaştırma yöntemi ve uygun soğutma ortamı dikkate alınmalıdır. Çok yüksek bir ısı akış hızı, dökülen ŞHA'ya bağlı olarak, tam bir martensit fazı ile sonuçlanabilir, fakat aynı zamanda kusurların (çatlak gibi) oluşmasına neden olabilir. Ayrıca bazı hızlı katılaştırma teknikleri düşük homojenliğe sahip nihai bir malzeme oluşumuna yol açar. Bu homojenlik eksikliği genellikle ısı işlem süreçleri ile iyileştirilir [35].

#### **5.1.1. Vakum Ark Eritme (VAR)**

Vakum ark eritme, çoğu uygulamalarda alaşımları üretmek için yaygın kullanılan bir cihazdır. Atmosferik bir vakum ortamında gerçekleştiğinden dolayı, kirliliği önlemek için inert gaz sağlanabilir. Zaman alıcı ve pahalı maliyetlerden dolayı bu yöntemin sınırlamalarıdır. Ayrıca teknoloji gözeneklilik oluşumu sunma ve Ti kolayca oksitlenirken, düzenlenmiş bir ortam istenmeyen reaksiyonları ortadan kaldırır. Şekil 5.1'de yüksek voltajlı bir güç kaynağı, vakum ark eritme ekipmanının şematik şeması, bir soğutucu ve bir turbo pompa gösterilmiştir. Ark eritme cihazı üretiminde bir eritme işlemi için aşağıdaki prosedürler gereklidir. İlk olarak, istenmeyen toz veya son eritme işlemlerinin kalıntıları tüm odayı alkol ve kâğıt mendil ile düzgün şekilde temizlenir. İkinci olarak, bakır bir fırına kompakt karışık elemanlar yerleştirilir. Hazne kilitlenir ve vakum pompası etkinleştirilir. Hazne ne kadar çok vakumlanırsa, en az kirlilikle o kadar iyi külçe sonucu elde edilir. Daha sonra hazne, elektrottan tozlara (ham madde) bir kıvılcım oluşturmak için gerekli bir ortam olan argon gazı ile doldurulur. Yüksek sıcaklıklarda bile argon gazı hammaddelerle etkileşime girmez. Hazne basıncı genellikle değerlendirilen sıcaklık nedeni ile haznede oluşabilecek hava basıncından (<105 Pa) daha küçük seçilir. Bir güç kaynağı ile uygun voltaj ve akım kullanılarak, elektrot inert gaz enjeksiyonundan sonra itilir.

Elektrot negatifken, pota pozitifdir ve elektron ışını elektrottan hareket eder. Argon gazı ile çarpışarak iyonize bir ortam gösteren kıvılcım benzeri bir şey oluşturur. Hammadde, sağlanan enerjiye bağlı olarak yüksek bir dereceye kadar ısıtılabilir. Malzemeyi eritmek için güç gerçekten değiştirilmelidir. Mekanik bir manipülatör kullanmak, tüm malzemeyi erittikten sonra geri dönebilir. Alaşımın homojenleşmesini sağlamak için eritme işlemi çoğu kez tekrarlanabilir. Malzemenin bir kısmı buharlaştırılabilir veya bir fan kullanılarak boşaltılması gereken bir bölme

içinde dağıtılabılır ve ardından havanın fırın içinde soğuması için aynı hava basıncı ile bölmenin doldurulmasına izin verilebilir [36].



Şekil 5.1. a. Vakum ark eritmenin şeması, b. Eritme ve külçe oluşturma yöntemi [36].

### 5.1.2. Vakum İndüksiyon Eritme

Önemli derecede ısıya dayanıklı çelik ve yüksek sıcaklık alaşımları hala açık ocaklarda ergitilse de vakum indüksiyon eritme (VIM) prosesi birçok önemli avantajı nedeni ile giderek daha fazla uygulanmaktadır. Vakum indüksiyon ocağında ergitme, basınç ve sıcaklık gibi iki termodinamik parametrenin ayarlanmasına ve kontrol edilmesine izin verir, bu ise tüm eritme ve rafine etme sürecinin mükemmel metalürjik kontrolü ile sonuçlanır. Burada üç temel üretim adımı ayırt edilebilir:

- Alaşımın ilk eritilmesi,
- Elektrotlara döküm (veya külçelere),
- Elektrotların külçelere tekrar eritilmesi.

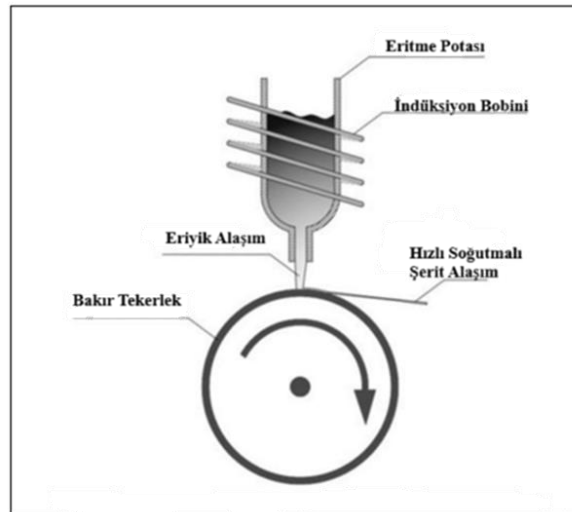
Bu üç adımı tek bir cihazda birleştirmeye yönelik birçok çabaya rağmen, örneğin elektron ışını soğuk ocak işlemi böyle bir işlemin çok umut vaat etmediği görülmektedir. En iyi malzeme kalitesini en ekonomik şekilde elde etmek için çok çeşitli alaşımlar için en uygun üretim süreçleri kombinasyonunu seçmede oldukça esneklerdir. Bilinen tüm endüstriyel eritme yöntemleri arasında vakum indüksiyon eritme, yalnızca istenen alaşım bileşimi üzerinde değil, aynı zamanda eser elementler ve zararlı safsızlıklar üzerinde de tüm alaşım kimyası üzerinde en iyi kontrolü sağlar. Bu proses için en önemli metalürjik gerekçelerden biridir. Ayrıca ısıdan ısıya hassas bileşim kontrolünün tekrarlanabilirliği çok iyidir ve malzeme özelliklerinde çok iyi tutarlılıkla sonuçlanır [37].

## 5.2. Toz Metalürjisi (TM)

Toz metalürjisi, günümüzde klasik üretim tekniklerinden biridir. Bu yöntemde nihai ürün içeriğinde özel yöntemlerle üretilen malzemeler sıcak izostatik presleme, soğuk izostatik presleme, sinterleme gibi yöntemlerle sıkıştırılarak nihai ürün elde edilir. Ürünler genellikle gözenekli bir yapıya sahiptir. ŞHA için toz metalürjisi yöntemi gelişmekte olan bir yöntemdir. Bu yöntem iki şekilde kullanılmaktadır. Birincisi istenilen ürünün içeriği harmanlanır ve sıkıştırma işleminden sonra sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Fakat bu yöntemde homojen olmayan dağılım önemli bir sorundur. İkinci yöntem ise, alaşım türüne göre farklı yöntemlerle önceden hazırlanmış alaşım tozları kullanılarak gerçekleştirilir. Bu işlemde NiTi alaşımları iyi derecede ŞHE'ye sahiptir.

## 5.3. Hızlı Soğutma

Eriyikten döndürme işleminde ürünler genellikle şerit veya elyaf şeklinde elde edilir. İndüksiyon ergitme işlemi sisteminin bir parçası olmasına rağmen, yöntemin diğer mekanik düzenlemesi elde edilen ürünün çok farklı özelliklere sahip olmasına rağmen, yöntemin diğer mekanik düzeni elde edilen ürünün çok farklı özelliklere sahip olmasını sağlar. Kuvars tüp içerisinde inert gaz ortamında eritilen alaşım dönen bir bakır çark üzerine dökülür. Bakır çark, dökülen alaşımın soğutulmasına yardımcı olmak için harici bir soğutma ortamına sahiptir. Çark üzerinde dökülen eriyik  $-169$  ile  $-167$  °C/s arasında bir soğutma hızında  $20-100$  µm gibi çok ince bir tabaka halinde oluşturulur. Elde edilen alaşım, tane inceltmesi için başka bir işleme gerek kalmadan işlemin sonunda yapılır. Tane inceltme, ŞHA'larda yorulmanın neden olduğu sorunları iyileştirir. Aynı zamanda bu yöntem ile üretilen malzemeler çok iyi ŞHE göstermektedir. Hızlı soğutma işlemi Şekil 5.2' de görülmektedir [4].

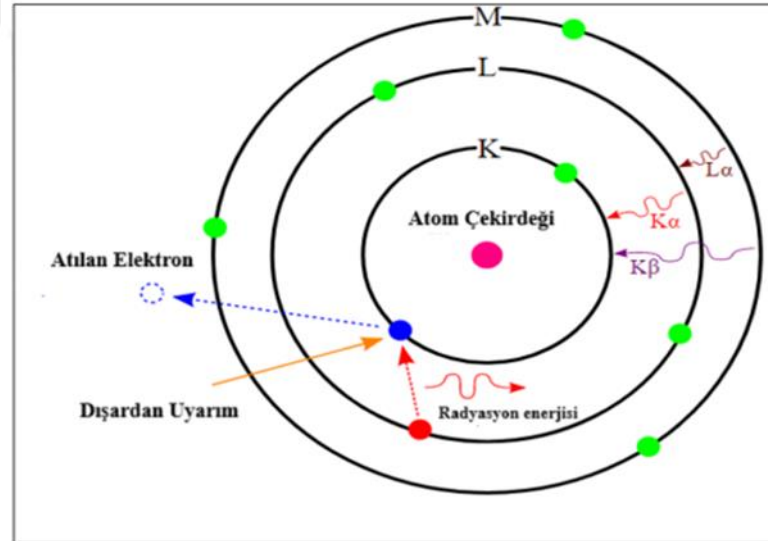


Şekil 5.2. Hızlı soğutma sisteminin şematik gösterimi [4].

## 6. ŞHA'LARIN ANALİZ METOTLARI

### 6.1. Enerji Dağılım X-Işını

Enerji dağılım X-ışını, bir numunenin kimyasal karakterizasyonu veya element analizi için kullanılan analitik bir teknik olan yöntemlerden biridir. Bir tür spektroskopi olarak, madde ve elektromanyetik radyasyon arasındaki örnek etkileşiminin gerçekleştirilmesine bağlıdır, bu süreçte X-ışını enerjileri malzemenin iç kabukları, malzemenin kabuklarındaki elektronları elde etmek için yüksek enerjili ışın tarafından devre dışı bırakılır. Yüksek enerji, elektronun daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılmasını sağlar. Bu süreç yöntemin ilk adımıdır. İkinci adım ise, X-ışınının üretilmesi, devre dışı bırakılan elektronun arkasında bir iz olarak pozitif bir delik bırakması ile başlar ve bu daha yüksek enerji seviyesi kabuklarından negatif elektronun dahil olmasını sağlar ve anında bir elektron bu boşluğu doldurmak için atlar. Daha yüksek bir enerji seviyesinden daha düşük bir enerji seviyesine atlamak, serbest bırakılması gereken bir miktar ek enerji olduğu anlamına gelir, bu serbest bırakma bazı elektromanyetik dalgalar veya daha spesifik olarak X-ışını şeklinde gelir Şekil 6.1'de görülmektedir. Her elementin farklı sayıda elektronu vardır ve bu onları X-ışını üretiminde farklı kılar [28].

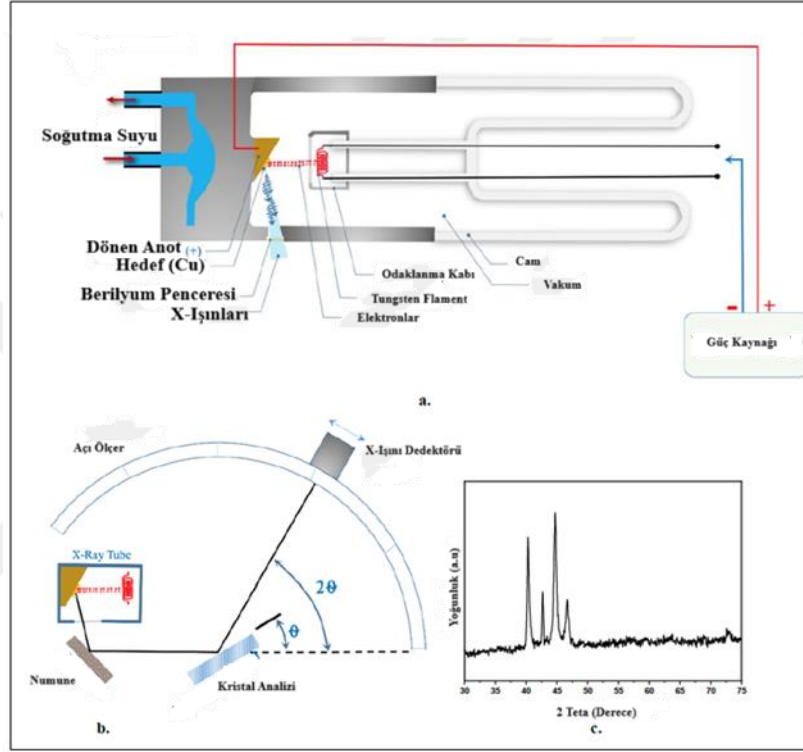


Şekil 6.1.X-ışını yöntemi [28].

### 6.2. X-Işını Kırınımı (XRD)

Kristal yapı ve atomik aralık ile ilgilenmek için en çok kullanılan teknik X-ışını kırınımıdır (XRD). Bunun nedeni, malzemenin kristal yapısının mekanik ve diğer fiziksel nitelikleri etkilemesidir. XRD cihazı üç ana parçadan oluşur: bir numune tutucu, bir X-ışını tüpü ve kırılan

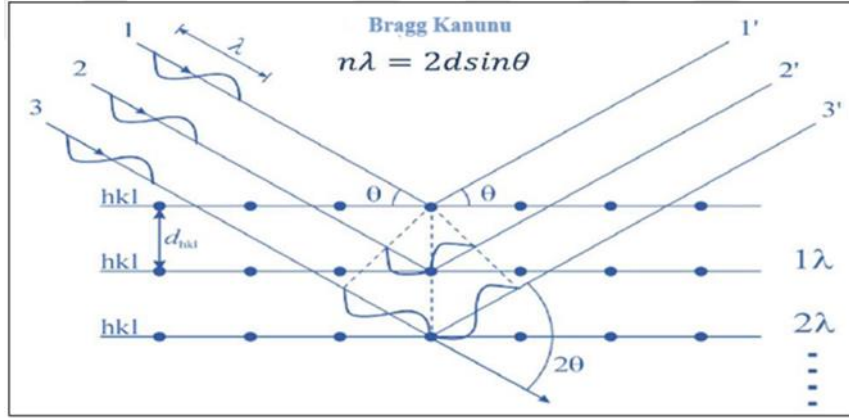
X-ışını ışınlarını tespit etmek için bir dedektör. X- ışınlarının oluşturulması bir tel metalin ısıtılması ile gerçekleştirilir, yüksek erime sıcaklığına sahip metal kullanılır, bir katot tüpünde, tel metalden bir elektron üretmek zorundadır, tel metal ısıtıldıktan sonra elektronlar yeterli enerjiye sahip oldukları için atomların dış kabuğundan kaçmaya başlar. Bu işlemden sonra şekillendirilmiş elektronlar, Şekil 6.2'de gösterildiği gibi, hedef malzeme üzerine yüksek voltaj verilerek hedef yöne hızlandırılmalı ve elektron bombardımanına tutulmalıdır [36].



Şekil 6.2. a. X-ışını cihazının gösterimi, b. X-ışını kırınım test tekniği ve c. Pikler [36].

X-ışınları kısa dalga boyuna sahip olduğundan, krsitalografik sorunları araştırmak için kullanılabilirler, Şekil 6.2.a bir X-ışını tüpünün genel görünümünü ve X-ışını testi performansını göstermektedir. Ayrıca, Şekil 6.2.c X-ışını kırınım desenlerinin pik noktalarını göstermektedir. Ayrıca sonuç kolayca anlaşılmayan ancak analiz edilmesi gereken bir desendir. Farklı elementler ve bileşikler için kafes özellikleri farklıdır ve bu nedenle bulguları indekslemek için güncellenmiş bir veri tabanı kullanılmalıdır. Bir X-ışını hattında hedef genellikle bakır kullanılır ve bombardıman edilen elektronlar tarafından farklı dalga boylarına sahip X-ışınları üretilir. Monokromatik radyasyon kullanılır ve kalan dalga boyları berilyum camdan süzülür.

Ayrıca, bir atomun kristal yapısı Bragg yasasına ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ) dayalı olarak X-ışını sonuçlarından elde edilebilir; burada n bir tam sayı,  $\lambda$  X-ışını demetinin dalga boyu, d kristalin sabit mesafesi ve  $\theta$  X-ışını kırınım açısıdır (Şekil 6.3) [36].

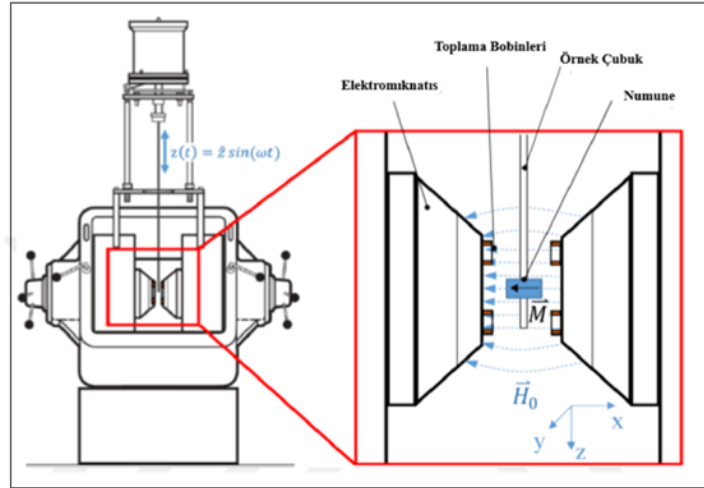


Şekil 6.3. Bragg kanunu ve hedef malzemenin düzlemlerinde X-ışını kırınımı [28].

### 6.3. Titreşimli Örnek Magnometresi (VSM)

Titreşim örneği magnometresi (VSM), bir ölçüm ucundan geçen akı değiştiğinde küresel bir bobinde üretilen elektromanyetik kuvveti sağlayan Faraday yasasına bağlıdır. Manyetik bir numune, ölçüm işlemi sırasında Şekil 6.4'te görüldüğü gibi iki alıcı bobine doğru hareket eder. Osilatör, dönüştürücünün hareketi ile dikey titreşime dönüştürülen sinüzoidal bir sinyal gönderir. Numune çubuğuna bağlı numune 60-80 Hz. aralığında belirli bir frekansta ve 1 mm genlikte sallanır. Yüksek homojenlikte bir manyetik alan ( $\vec{H}_0$ ) oluşturan bir elektromıknatısın iki kutbu arasında merkezi olarak konumlandırılmıştır. Laboratuvar VSM kurulumlarında genellikle 106 A/m'lik alan güçlülere mümkündür. Sabit toplama bobinleri elektromıknatıs kutuplarına yerleştirilir. Simetri merkezleri çoğunlukla statik numune mıknatısına karşılık gelir. Mıknatıslanmış bir numunenin dikey hareketinden kaynaklanan manyetik akı dalgalanması bobinlerde bir gerilime neden olur. ( $\vec{H}_0$ ) değişmeden kalır, voltaj etkisi yoktur, fakat sadece numune mıknatıslanması için gereklidir. Numune, x-eksenindeki homojen ( $\vec{H}_0$ ) alanına getirildiğinde  $\vec{m}$  mıknatıs momenti vererek alan yönünde mıknatıslanır. Örnek daha sonra toplama bobinleri ile ilgili olarak düzenli bir şekilde kaydırılır.

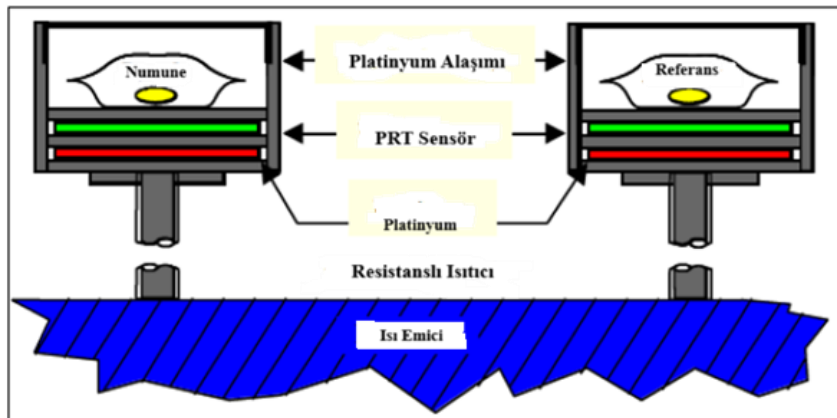
Manyetik akı yoğunluğu  $\vec{B}$ 'nin değişimi, manyetik moment numuneden bir nokta uzaklıkta r hareket ettiğinde gözlemlenebilir. Manyetik akı süresindeki değişiklikler, bobinlere ilişkin dikey numune hareketinden anlaşılmaktadır. Bu sebeple bobinler tarafından kaydedilen akı değişiklikleri birkaç etkene bağlıdır: numunenin manyetik momenti, alıcı bobinlere olan mesafe, titreşimin frekansı ve genliği. Sonuç olarak değiştirilmiş cihazda kullanılan sarım sayısı ve toplama bobinlerinin sayısı artırılarak bir voltaj yükseltilebilir. İndüksiyon bobinlerin şekli de etkilenir. Çok düşük manyetik momentlerde dahi ölçümler hassastır. Son zamanlarda numunenin titreşimli manyometreleri 10<sup>-9</sup> g demire eşdeğer olan  $\mu$  emu'luk manyetik momentleri belirleyebilmektedir [36].



Şekil 6.4.VSM cihazının şematik diyagramı [36].

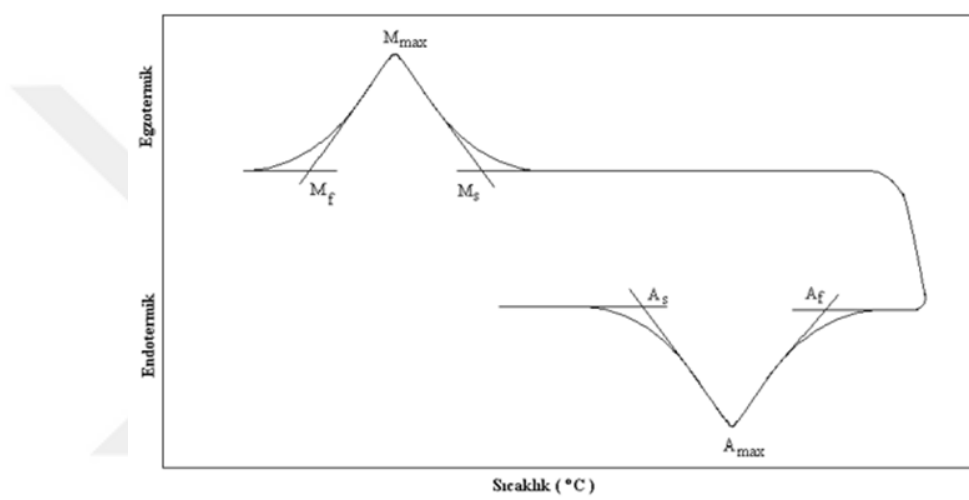
#### 6.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Kalorimetri, bir ısı ölçümüdür. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), malzeme ve alaşımların termal analizi açısından temel bir araçtır. Kalorimetri, elektronikteki son gelişmeler ve yeni cihazların ortaya çıkması ile maddelerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu yaygın şekilde kullanılmaya başlamıştır. Deneyler sırasında elde edilen reaksiyon termodinamiği, reaksiyon kinetiği, ısı kapasitesi değişimi, entalpi ve entropi değişimleri ile reaksiyon mekanizması hakkında önemli bilgiler sunmaktadır [5]. DSC, sıfır gerilimde dönüşüm sıcaklıklarının değerlerini belirlemek için bir yöntemdir. DSC, referans ve bir numunenin sıcaklığını yükseltmek için gereken ısı akışı miktarındaki farkın sıcaklığın bir etkisi olarak hesaplandığı bir termal analiz prosedürü olabilir. Hem referans hem de test, test sırasında yaklaşık aynı sıcaklıkta korunur. DSC'ler bir araştırma sırasındaki numune için, diğeri ise genellikle boş bir kroze veya Şekil 6.5'te gösterdiği gibi inert bir malzeme ile dolu bir referans numunesi normalde iki numune konumuna sahiptir.



Şekil 6.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) [28].

DSC cihazı Şekil 6.6'da gösterildiği gibi termogram adı verilen bir grafik üretim. X eksenindeki sıcaklık ile Y eksenindeki ısı akışı miktarı arasında, alaşımın bir numunesi tarafından veya faz dönüşümlerinde numune boyunca ısı verilir veya emilir. Çizim hem ekzotermik pikleri hem de endotermik pikleri gösterir, endotermik pikleri enerji gerektiren eylemdir. Çünkü DSC referans ve numuneye eşdeğer sıcaklıkta tutmak için numuneye ek güç vermeyi gerektirir. Bir ısı akışı DSC'sinde, bu benzer durumlar numunenin ısıyı emmesine ve fırından daha soğuk olmasına neden olur, bu yüzden aşağı bakarlar. Enerji açığa çıktığında ekzotermik faaliyetler için tam tersi bir mantık geçerlidir [28]. DSC cihazının gösterimi Şekil 6.7'de görülmektedir.



Şekil 6.6.DSC eğrisinden  $A_s$  ve  $A_f$  dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi [7].



Şekil 6.7.Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazı [5].

## 6.5. Termogravimetrik Analiz/ Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA)

Termogravimetrik analiz/ Diferansiyel termal analiz (TGA/DTA), bir malzemenin izotermal ve atermal şartlarda kütle değişikliklerini ve diğer termal özellikleri ölçen bir cihazdır [36]. Şekil 6.8, TGA/DTA cihazının gösterimi görülmektedir.



Şekil 6.8 Analizlerde kullanılan Shimadzu DTG- 60AH markalı cihaz.

TGA/DTA cihazı, mikrogram cinsinden kütle değişimini belirlemek için iki hassas teraziye sahiptir. Numune genellikle malzeme türüne bağlı olarak gümüş, alüminyum ve platin gibi inert malzemedan yapılmış bir potaya yerleştirilir. Bazı DTA durumlarında, buharlaşmayı sınırlamak için pota kapatılır. Potanın termogravimetri prosedürü boyunca numunede ağırlık kaybı ve kütle artışı olabilmesi için açık olması gerekir. Başarılı bir ölçüm elde etmek için, potanın bazı termal etkileri ortadan kaldırılmalıdır. Bu nedenle, bu cihazda kullanılan referans aynı boş kap olabilir. Potaların (referans ve numune) tabanı, zamana bağlı olarak sıcaklığı ölçmek için hassas bir termokulpa bağlıdır.

Bu cihaz DTG/DTA yöntemiyle iki farklı şeyi ölçebilen iki aleti bir araya getirir. Atermal ve izotermal süreçler için TGA gerçekten yapılabilir. Atermal süreç sırasında numune atmosferi kontrol edilmez ve sıcaklık sürekli olarak artırılır. Sıcaklık farkı, oksidasyon veya indirgeme ile gözlemlenebilir.

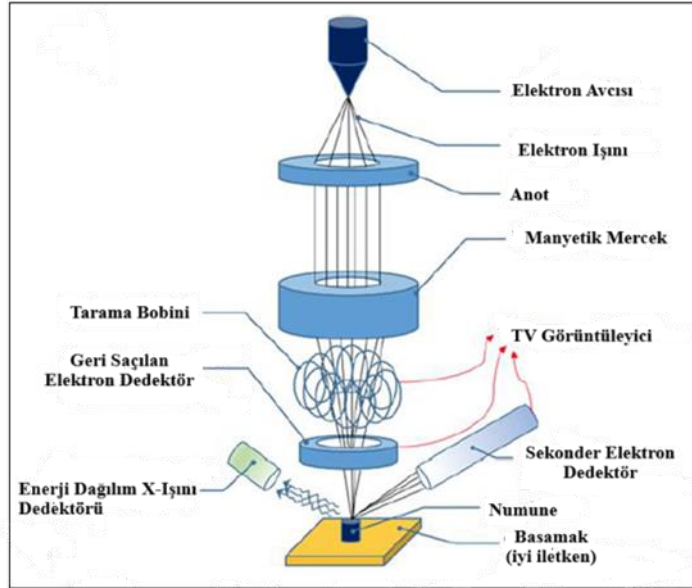
DTA, düzenlenmiş bir atmosfer gerektirir; bu nedenle, gerçek test sırasında saf gaz kullanılır. Argon, nitrojen, helyum, hava, çeşitli gazlar ve vakum atmosferi kontrol edebilir. Cam, seramik, polimer, plastik, metal ve kompozit malzemeler olmak üzere birçok malzeme analiz edilebilir [36].

## 6.6. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek enerjili bir elektron demeti kullanılarak malzemenin yüzey özellikleri, homojenliği ve bileşimi hakkında bilgi sağlayan bir analiz yöntemidir. Bu sistem malzeme yüzeyine ait görüntülerin elde edilmesini sağlar ve üç farklı dedektör yardımıyla çalışır. Geri saçılan elektron dedektör, malzemenin homojenlik durumunu ortaya koyarken, ikincil elektron dedektörü yüzeyin morfolojisi hakkında bilgi sunar. Enerji dağılımlı X-ışınli spektrometresi (EDX) ise malzemeyi oluşturan atomların alaşımdaki atomik ağırlıklarını ve oranlarını belirler.

SEM, tungsten, lantan hekzaborit katot veya alan emisyonu tabancadan yayılan elektronların malzeme yüzeyine yönlendirilmesi ile yüzeydeki etkileşimlerin incelenmesine dayanan bir tekniktir. Bu elektronların enerjisi farklı seviyelerde ayarlanabilir. Elektron demeti, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekler tarafından toplanır ve objektif mercekler yardımıyla odaklanarak numune yüzeyine tarama işlemi gerçekleştirilir. Bu tarama elektromanyetik saptırıcı bobinler kullanılarak yapılır. SEM 'de görüntü oluşumu, elektron demetinin malzeme yüzeyi ile fiziksel etkileşimleri sonucu ortaya çıkan sinyallerin algılanması ve analiz edilmesi prensibine dayanır. Bu sinyallerden biri elektron demetinin malzeme atomlarıyla yaptığı elastik olmayan çarpışmalar sonucunda oluşan ikincil elektronlardır. İkincil elektronları malzeme yüzeyinin yaklaşık 10 nm derinliğinden çıkar ve enerjileri genellikle 50 eV'u geçmez. Bu elektronlar foto çoğaltıcı tüplerle toplanır ve tarama sırasında sinyal konumuyla ilişkilendirilerek yüzeyin detaylı bir görüntüsü elde edilir.

Elektron demetinin numune yüzeyindeki malzeme ile etkileşimi sonucunda ortaya çıkan bir diğer elektron grubu geri saçılan elektronlardır. Geri saçılan elektronlar yüzeyin daha derin bölgelerden gelen ve daha yüksek enerjiye sahip olan elektronlardır. Bu yüksek enerjili elektronlar, foto çoğaltıcı tüpler tarafından algılanmayacak kadar büyük enerjiye sahip oldukları için genellikle katı hal dedektörleri kullanılarak tespit edilir. Katı hal dedektörleri, yüzeylerine çarpan elektronların oluşturduğu elektrik akımının şiddetine bağlı olarak çıkış sinyali üretir. Bu sinyaller, incelenen malzemenin kompozisyonu hakkında bilgi sağlar (Şekil 6.9) [38].



Şekil 6.9. SEM-EDX cihazının şematik gösterimi [36].

## 7. LİTERATÜR TARAMASI

Canbay ve ark. 2014 yılında, Cu-Al-Mn alaşımlarına az miktarda Mg eklenerek yeni dörtlü şekil hafızalı alaşım üretmeyi amaçlamıştır. Bu yeni alaşımlar yüksek sıcaklıklarda yüksek işlenebilirliği ve iyi bir şekil hafıza etkisine sahiptir. Bu amaçla şekil hafıza etkisini kötü hale getiren Al içeriğini azaltmadan, Mn içeriği Mg ile değiştirilmiştir, son zamanlarda iyi bir işlenebilirlik elde etmek için birçok alaşıma az miktarda Mg eklenmiştir. Cu-Al-Mn şekil hafızalı alaşımlarına az miktarda Mg eklenmesi, ortak özelliklerini önemli ölçüde değiştirmez. Mg içeriği arttıkça ince çökeltilerin yoğunluğunun arttığı ve bununda alaşımların ŞHE ve işlenebilirliğini etkileyebileceği gözlemlenmiştir. Mg alaşımlarının çoğunda hızlı ve yaşlanma sertleşmesinin meydana gelmesi nedeniyle burada kullanılan alaşımlar için yaşlanma sıcaklığı ve süresinin bulgular üzerindeki etkisi araştırılmalıdır [39].

Fistov ve ark. 2015 yılında, B2 yüksek entropili intermetaliklerde martensitik dönüşüm ve şekil hafıza etkisini incelemiştir. Alaşımlar ark ergitme yöntemi ile üretilmiştir. Homojenleştirme sağlamak için peletler birkaç kez ters çevrilmiş ve eritilmiştir. Faz dönüşüm sıcaklıkları ve ısıları, şekil hafıza davranışı incelenmiştir.

i- TiZrHfCoNiCu çok bileşenli yüksek entropili alaşımların B2 kristal yapıya sahip olduğu bulunmuştur.

ii- Bahsedilen yüksek entropili alaşımlar, daha az yoğun yapıya sahip Co içermeyen alaşım ile karşılaştırılırsa yüksek seviyede atomlar arası etkileşime işaret eden yoğun paketlenmiş kristal yapı gösterir, bu alaşım için NiTi'ye benzer(B2+B19') benzer iki faz karışımı gözlenmiştir.

iii-Martensitik dönüşüm NiTi örneği ile karşılaştırıldığında önemli sertleşmeden dolayı yüksek sıcaklıklarda tam şekil geri kazanımı ile şekil hafıza etkisi eşlik etmiştir.

iv-Yüksek entropili şekil hafızalı alaşımların yüksek sıcaklıklar dahil birçok uygulamada daha ilgi çekici olduğu fırsatı vermiştir [40].

Mohammadabad ve ark. 2016 yılında, kalkopirit konsantrelerinin liç verimliliğini arttırmak için ortam sıcaklığı ve basıncında yeni ve uygun maliyetli yöntem sunması amaçlanmıştır. Kalkopirit konsantrelerinin sıcaklığında ve atmosfer basıncında sülfürik asit ortamında liç edilmesi sırasında mekanik aktivasyon kullanılmıştır. Mekano kimyasal liç koşulunu sağlamak için liç sırasında yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemi kullanılmış ve kalkopiritin liç davranışını belirlemek için atomik absorpsiyon spektroskopisi ve döngüsel voltametre kullanılmıştır. Kalkopiriti liç öncesi ve sonrası karakterize etmek için taramalı elektron mikroskopu ve X-ışını kırınımı kullanılmıştır. Mekano kimyasal liç işleminin etkili olduğu görülmüştür; bakır ekstraksiyonu önemli ölçüde ve sürekli olarak artmıştır. Elde edilen sonuçlar, oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta kalkopirit konsantresi için ihmal edilebilir kimyasal liç oranını işaret etsede mekano kimyasal liçte bakır ekstraksiyonu tüm liç adımları boyunca sürekli olarak artmakta ve 25 °C'de

atmosfer basıncında 30 saatlik liçten sonra %18'e ulaşmaktadır. Kalkopiritin liç verimi ortam sıcaklığında çok düşük olmasına rağmen, 20 saatlik mekano kimyasal liç sonrası hidrojen peroksit ve ferrik sülfat varlığında çözünen bakır yüzdeleri sırası ile %28 ve %32'ye ulaşmıştır. Liç endüstrisi için ekonomik ve kullanımı kolay bir yöntemi temsil etmiştir [41].

Ruiz Sanches ve ark 2017 yılında, etilen ve glikol ilavesi ile ve ilave olmadan kalkopirit liçinin doğası ve bu polar çözücünün karakteristik davranışının değişimindeki rolünü araştırmayı amaçlamıştır. Saf kalkopirit konsantresi 20 °C'de ve atmosfer basıncında sulu sülfürik asit çözeltilerinde hidrojen peroksit ile etilen ve glikollü ve bu polar sulu çözeltiler olmadan liç yapılmıştır. Polar sulu çözeltilerin yokluğunda 24 saat içinde başlangıçtaki hidrojen peroksitin %99'unun ayrışmasının, sızıntının kendisinin bir sonucu olarak mevcut olan  $Fe^{3+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonları tarafından katalize edildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca ilk 6 saatten sonra bakır ve demir çözünmesi etkili bir şekilde durmuştur. Polar sulu çözeltilerin varlığında ise hidrojen peroksit tüketimi aynı zamanda minimum düzeyde ve büyük ölçüde oksidasyon reaksiyonlarından kaynaklanmıştır. Bakır ve demir için nihai ekstraksiyonlar, yükselme eğilimi ile %90 ve %71 olmuştur. Etilen ve glikol varlığında kalkopirit çözünme kinetiği, reaksiyon kontrollü küçülen parçacık modeli ile iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Çözünme sürecini kontrol eden reaksiyonun kalkopiritik sülfürün elementel sülfüre dönüşümü olduğu belirlenmiştir, bunu sülfata oksidasyonu izlemiştir. Fakat liç kinetiğini etkilememiştir [42].

Faris ve ark. 2017 yılında, kalkopiritin farklı atmosferler altında yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldığında meydana gelen sonuçları gözlemledikten sonra, kalkopiritin hem indirgeyici hem de inert atmosferde termal ön işleminin, harici bir oksidanın (demir, hidrojen peroksit veya hava gibi) yokluğunda sülfürik asit ortamında bakırın çözünme derecesini araştırmayı amaçlamıştır. Liç çalışmaları, galvanik etkileşim yolu ile kalkopiritin çözünmesine yardımcı olmak için pirit ilavesi ile 30 ve 50 °C'de gerçekleştirilmiştir. Kalkopirit numuneleri üzerinde liç öncesi ve sonrası karakterizasyonu yapılmıştır. Termal ön işlemin kalkopiritin liçi üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. XRD ve EPMA sonuçları hem inert hem de indirgeyici koşullar altında 200 °C'ye kadar ısıtılan numunelerde gözlemlenebilir bir değişiklik olmadığını göstermiştir. İndirgenmiş atmosferde ön işleme tabi tutulan kalkopiritin liçi %21 Cu ve %24 Cu liçi ile 200 ve 550 °C numuneleri arasında bakır ekstraksiyonunda küçük artışlara yol açmıştır. 800 °C'deki işlemde %78 Cu ekstraksiyonuna ulaşan önemli bir artış ile sonuçlanmıştır [43].

Ansari ve ark. 2017 yılında, şekil hafıza özelliklerini geliştirmek için Cu- Al- Mn alaşımına yedi element ilavesinin dönüşüm sıcaklığı, sertlik ve XRD deseni açısından etkisini incelemiştir. Alaşımlar sıvı metalürji yöntemi ile indüksiyon fırınında dökülmüştür. Tüm numuneler homojenleştirilmiştir. Etkilenen özellikler, mikro yapısal çalışmalar, sertlik ve dönüşüm sıcaklık çalışmaları, sertliktir. Cu-12.5 Al-5 Mn baz alaşımına Zn ve Ni ilavesinin (Cu-12.5 Al-5 Mn-1Zn, Cu- 12,5 Al-5 Mn- 1Ni), çökelmiş  $\beta$  martensit oluşumuna bağlı olarak şekil hafıza etkisini önemli

ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Şekil hafıza etkisinden sorumlu süreç ve daha da parametrelerin optimize edilmesi ile geliştirilme potansiyeli taşımaktadır [44].

Tesinsky ve ark. 2017 yılında, mekanik aktivasyon ile kalkopiritten ( $\text{CuFeS}_2$ ) bakırın çözünme olasılığının artırılmasının incelemiştir. Mekanik aktivasyon süresinin bakırın çözünme verimliliği üzerindeki etkisi karşılaştırılmıştır. Ayrıca mekanik aktivasyon süresinin bakır ve demir çözünme seçiciliğini nasıl etkilediği incelenmiştir. Mekanik aktivasyon için 400 devir/ dakika hızında ve oda sıcaklığında değirmen kullanılmıştır.  $250 \text{ cm}^3$  hacminde öğütme haznesi ve 50 adet (10 mm çapında) bilyalar kullanılmıştır. Mekanik aktivasyon süresinin (4, 20, 30 dakika), sıcaklığın (40, 60, 80 °C) bakırın çözünmesi ile geri kazanımı üzerindeki etkisi ve çözünme atmosferinin (hava, argon) etkisi araştırılmıştır. Kalkopiritten bakırın geri kazanımı 20 dakikalık öğütmeden sonra 80 °C'de hidroklorik asitte, oksitleyici reaktör olmadan hava atmosferinde elde edilmiştir. 4 dakikalık mekanik aktivasyondan sonra özgül yüzey alanı mekano kimyasal denge sonucunda stabil kalmıştır. Bakır ve demirin çözünme verimliliğinin mekanik aktivasyon süresine bağlılığı gözlemlenmiştir. 20 dakikalık mekanik aktivasyondan sonra bakırın çözünme verimliliğinde azalma gözlemlenmiş, bu durum mekanik aktivasyon sonrası yapısal değişikliklerden kaynaklanabilir [45].

Petrović ve ark. 2018 yılında, kalkopirit konsantrasyonunun güçlü bir oksitleyici olarak hidrojen peroksit ile hidroklorik asit içinde liçini araştırmayı amaçlamıştır. Karıştırma hızı, katı-sıvı oranı, sıcaklık ve HCl ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonları liç değişkenlerinin metal ekstraksiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Liç atıklarının XRD ve SEM/EDX analizleri yapılmıştır. %33 bakır ekstraksiyonu, 180 dakika reaksiyondan sonra oda sıcaklığında HCl ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile elde edilmiştir. Bakır ekstraksiyonunun reaksiyonun ilk 60 dakikasında arttığı, sonra hidrojen peroksitin hızlı katalitik ayrışmasından dolayı durmuştur. Katı-sıvı oranı bakır ekstraksiyonunu önemli derecede etkilemiş ve en yüksek bakır ekstraksiyonu en seyreltik süspansiyonda elde edilmiştir. Hidroklorik asit ve hidrojen peroksit liç sisteminde, hidrojen peroksitin ayrışması Fe (III) iyonları, klor ve katı mineral parçacıkları tarafından katalize edilmiş ve hidrojen peroksitin oksitlenme gücünün azalmasına ve çözünme hızının düşmesine yol açmıştır. XRD ve SEM/EDX analizi kalkopirit yüzeyini pasifleştiren ve mineralin başlangıçtaki reaktivitesini azaltan elementel sülfür oluşumunu göstermiştir [46].

Karaduman ve ark. 2018 yılında,  $\text{CuAlTiCo}$  ve  $\text{CuAlFeCoTi}$  alaşımları birçok yüksek sıcaklıklarda termal ve yapısal etkisi incelemiştir. Dörtlü  $\text{Cu-24.07Al-1.85Ti-1.40Co}$  (% at) ve  $\text{Cu-24.08Al-2.23Fe-1.34Co-0.97Ti}$  (% at) yeni bileşimlerine sahip Cu bakımından zengin yüksek entropili şekil hafızalı alaşımlar ark ergitme ile üretilmiş ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. DTA ölçümleriyle, martensitik dönüşüm sıcaklıkları 200 °C'nin üzerinde (Fe içeren alaşım için daha yüksek) gözlemlenmiş ve alaşımların kinetik parametrelerinin farklı ısıtma/ soğutma hızlarında değiştiği belirlenmiştir. Her iki alaşım için faz geçişleri gözlemlenmiştir. XRD desenlerinde  $\beta 1'$  ve

$\gamma_1'$  formlarına ait pikler gözlemlenmiş ve bu martensit formlarının varlığı, optik mikrograflarda morfolojik yüzey görüntüleri olarak çeşitli türde çökeltilerle iç içe geçmiş olarak doğrulanmıştır. Sonuç olarak, bu yeni yüksek entropili şekil hafızalı alaşımların yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılması mümkün olabilir [47].

Zhou ve ark. 2018 yılında, Mg katkılı Ni-Mn-In-Mg şekil hafızalı alaşımlarında martensitik dönüşüm kinetiği ve mikro yapısı incelenmiştir. Katkı elementinin alaşımların işlevselliği üzerine etkisini ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Alaşımlar argon atmosfer altında ark ergitme yöntemi ile hazırlanmıştır. Külçelerin homojenliğini sağlama için numune külçeler dört kez çevrilip eritilmiştir. Homojenleştirmeden sonra numuneler mekanik olarak parlatılmış ve çözelti ile kimyasal aşındırılmıştır. Mikro yapı ve martensit dönüşümler için ölçümler alınmıştır. Mg katkısı faz geçişi aktivasyon enerjisini önemli ölçüde artırmıştır, bu da faz geçiş engelini artırmış ve ana fazı dengede tutmuştur. Mg katkılanması sonucu ikinci faz ortaya çıkmıştır. Fakat mikro yapının aktivasyon enerjisi üzerine etkisinin altında yatan mekanizma yeterli değildir üzerinde çalışma yapılması gerektiği belirtilmiştir. Aktivasyon enerjisi ısıtma oranına bağlı ve bu faz sıcaklık geçiş sıcaklığının ısıtma oranını değiştirerek düzenlenebileceğini göstermiştir [48].

Li ve ark. 2019 yılında, bakır ekstraksiyonu için kalkopiritin endüstride daha iyi koşullarda  $\text{NaClO}_2$  ve mekanik aktivasyon işlemine ilişkin mekanik bir bakış açısı amaçlamıştır. Kalkopiritin bakır ekstraksiyonunu iyileştirmek için liçten önce mekanik aktivasyon uygulanmıştır. Sodyum klorit ile öğütülmüş kalkopirit için ilk kez iki aşamalı liç önerilmiştir. Mekanik aktivasyon işleminden sonra bakır kazanımı, kalkopiritin öğütülmesi sırasında kullanılan  $\text{NaClO}_2$  miktarının artması ile önemli ölçüde artmıştır. Kalkopiritin sodyum klorit ile öğütülmesinin kalkopiritten yüksek verimli bakır ekstraksiyonu için faydalı olduğunu göstermiştir. Mekanik aktivasyon ve liç için kullanılan deneysel koşulların tümü madencilik ve metalürji endüstrisinde elde edilebilir ve bu nedenle ilgili endüstride kalkopiritten bakır kazanımını iyileştirmek için doğrudan uygulanabilir [49].

Chaidez ve ark. 2019 yılında, düşük sıcaklık ve oksijen basıncı altında reaktör kullanılarak sıvı fazdaki bakır ve demiri geri kazanmak için hidrometalurjik işlemin liç aşamasına odaklanılmıştır. Düşük basınçlı bir reaktör kullanılarak kalkopirit konsantrelerinden bakır liçi işlemi yapılmıştır. Sıcaklık, partikül boyutu ve başlangıç asit konsantrasyonu Taguchi L9 deneysel tasarımına göre değiştirilmiştir. Çalışmanın ilk ve son numuneleri kimyasal analiz, XRD ve partikül boyutu dağılımı ile karakterize edilmiştir. Bakırın %98'inin sadece 3 saatte elde edilebileceğini göstermiştir. Bu sonuç literatür ile karşılaştırıldığında hızlı proses olduğunu göstermektedir. İstatistiksel bir analiz sıcaklığının bakırın ekstraksiyonunu ve oksijen tüketimini etkileyen en önemli değişken olduğunu göstermiştir. Kalkopiritin ayrışmasını etkinleştirmek için 92 °C sıcaklık gereklidir. Başlangıçtaki sülfürik asit konsantrasyonunun da ekonomik açıdan önemli bir değişken olarak dikkate alınmalı, sülfürik asidin fazlalığı liç işleminin sonraki aşamalarında nötrleştirici

maddeyi artırırken, sülfürik asit eksikliği demirin çökmesine neden olabilir ve bu nedenle sonraki aşamalarda değerli metallerin geri kazanımında zorluklar yaratabilir [50].

Arslanoğlu, H., ve Yaraş, A. 2020 yılında, hidrojen peroksit kullanılarak kalkopiritin formik asit ortamında çözünmesini ayrıntılı bir şekilde incelemek ve liç kinetiğini etkileyen parametrelerini belirlemeyi amaçlamıştır. Kalkopirit konsantresinden bakırın hidrojen peroksit ve formik asit ile liç işlemi yapılmıştır. Oksitleyici liç ortamını elde etmek için gerekli oksijen hidrojen peroksit ayrışması ile sağlanmıştır. Liç etkileyen parametreler; hidrojen peroksit konsantrasyonu, sülfürik asit konsantrasyonu, liç süresi, katı/ sıvı oranı ve karıştırma hızı incelenmiştir. Liç deneyinde hidrojen peroksitin hızlı bozunması, çözünme sürecinde formik asitin varlığı büyük önem taşımıştır. Bu nedenle kalkopirit konsantresi ile formik asit kullanımı çözeltildeki hidrojen peroksitin bozunma hızını yavaşlatır ve liç daha düşük katı/ sıvı oranında gerçekleşir. Katı/ sıvı oranının 20 formik asitin 5 M olduğu deneysel koşullarda izotermal liç koşullarının 2M hidrojen peroksit konsantrasyonuna kadar korunduğu belirlenmiştir. 3M'dan yüksek formik asit konsantrasyonlarının çözeltilerden geçen demir ve bakır miktarı üzerinde etkili olmadığı tespit edilmiştir. Metallerin ekstrasyon verimlerinin sülfürik asit konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve karıştırma hızı üzerinde çok etkili olmadığını göstermiştir. Bakırın liç veriminin büyük ölçüde katı/ sıvı oranına bağlı olduğu görülmüştür. Sonuç olarak formik asit bakır, kurşun ve çinko gibi değerli metaller içeren diğer oksitlenmiş ve sülfürlenmiş cevherlerin liç işlemlerinde etkili bir organik liç maddesi olarak kullanılabilir [51].

Bai ve ark. 2021 yılında, sülfürik asit-ferrik sülfat çözeltisi içerisinde aktive edilmemiş ve aktive edilmiş kalkopiritin bakır ekstraksiyonu yapılmıştır. Mekanik aktivasyonun kalkopiritin çözünmesi üzerindeki etkisi elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Kalkopiritin mekanik aktivasyonu bilyalı değirmen ile gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyonun bakır ekstraksiyonu üzerine etkisini belirlemek için, 80 °C sıcaklıkta 200 ml liç çözeltisinde kapalı bir beherde mekanik çalışma ile gerçekleştirilmiştir. 0,1 mol/l sülfürik asit ve 0,1 mol/l ferrik sülfat çözeltisinde mekanik aktivasyonun bakır ekstraksiyonu, elektrokimyasal oksidasyon davranışı üzerine etkisi araştırılmıştır. Mekanik aktivasyonun kalkopirit liç kinetiğini büyük ölçüde artırabileceğini ve bakır ekstraksiyonunun birincil ve ikincil mekanik aktivasyondan sonra sırasıyla %14,1'den %55,7'ye ve %91,8'e yükseldiği görülmüştür. Mekanik aktivasyonun anodik çözelti kinetiği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu, ancak katodik reaksiyon kinetiği üzerinde çok az etkiye sahip olduğunu göstermiştir. EIS ve CV sonuçları, kalkopiritin liç mekanizmasının mekanik aktivasyon nedeniyle değişebileceği görülmüştür. XRD ve DSC/TGA sonuçları, kalkopirit liç mekanizmasının tane boyutunun küçülmesi, kristal kusurlarının oluşumu ve kafes deformasyonu nedeni ile kalkopiritin aktive edilebileceğini ve kalkopirit liçinin ana katı ürününün elementel kükürt olduğu ortaya konulmuştur [52].

Yuan ve ark. 2021 yılında, polikristal Cu-Al-Mn-Fe şekil hafızalı alaşımlarda uygun martensit dönüşüm sıcaklığı ve iyi şekil hafıza etkisi elde etmek istemiştir. Cu-Al-Mn-Fe polikristal alaşımları hazırlanmış ve bunların mikro yapıları, tersinir martensitik dönüşümleri, mekanik özellikleri ve şekil hafıza etkileri araştırılmıştır.

i- Hazırlanan iki alaşımında martensitik ve bcc  $\beta$  (FeAl) nanopartiküllerinden oluşmuştur.

ii- Her iki alaşımda tersinir martensit dönüşüm sergilemiştir.

iii-Cu-12.9 Al-4.5 Mn-2.6 Fe alaşımı deformasyonu %5' ten %8' e değiştirirken her zaman tam şekil kazanım özelliklerinin elde edildiği şekil hafıza özellikleri göstermiştir. Maksimum geri kazanılabilir gerinim %100 geri kazanım oranıyla %4,4'e kadar çıkmaktadır. Deformasyon %6' ya çıktığında Cu-12.9 Al-4.5 Mn-2.6 Fe alaşımında %100 geri kazanım oranı ile %2,7'lik bir geri kazanılabilir gerinim elde edilir, fakat deformasyon %6' yı aştığında şekil geri kazanım oranı düşmeye başlar [53].

Turan, M., D., ve ark 2021 yılında, kalkopirit konsantrisinin hidrojen peroksit varlığında basınçlı reaktörde oksalik asit ile liçi ve çeşitli parametrelerin etkileri incelenerek, belirli koşullar altında kalkopiritin çözünme mekanizmasının açıklanması amaçlanmıştır. Kalkopirit konsantrisi - 200 mesh elekten geçirilerek sınıflandırılmış ve deneylerin tümünde bu tane boyutu kullanılmıştır. Basınçlı liç deneyleri bir otoklavda, oksalik asit dehidrat tuzu ve hidrojen peroksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çeşitli parametrelerin metallerin kalkopiritten ekstraksiyonu üzerindeki etkilerine bakılmıştır.

i-Hidrojen peroksit kullanılarak dışarıdan gaz beslenmeden otoklav sisteminde gerekli basınç değerlerinin ve gerekli oksitleyici ortamın sağlanabileceği,

ii-Oksalik asit varlığında bakır ve demir oksalatın çözünürlük farklılıklarına bağlı olarak artan sıcaklıkla seçimli liç yapmak mümkün olabileceği,

iii-Oksalik asit ve hidrojen peroksit varlığında kalkopirit konsantrisinin otoklav liçinde bakır ve demirin çözünme davranışlarının değiştiği ve belirli bir sıcaklıktan sonra tersine döndüğü,

iv- Bakırın çözünebilirlik davranışı 378 K'lik liç sıcaklığından sonra başladığı,

v- Kalkopirit konsantrisindeki demir ve bakırın Eh-Ph diyagramları mevcut koşullar altında oluşturulmuş ve çözünme mekanizması açıklanmıştır.

vi-XRD sonuçlarına göre düşük sıcaklık koşullarında liç kalıntısı bakır oksalatken, yüksek sıcaklıklarda tamamen hematit formunda olduğu görülmüştür [54].

Canbay ve ark. 2021 yılında, CuAlBe alaşımına Be elementinin eklenmesinin alaşımın matrisi üzerindeki etkisini incelemek ve karakteristiğini nasıl değiştiğini gözlemlemeyi amaçlamıştır. ŞHA vakum ark eriticide üretilmiştir. ŞHE özelliğinin varlığı ve  $\beta 1$  martensit fazının oluşumuna işaret eden ara martensitik dönüşüm sıcaklıkları gözlemlenmiştir. Yapısal XRD ve optik mikroskopi analizleri martensitin varlığı göstermiş ve e/a oranı hesaplaması üzerine teorik tahmini doğrulamıştır. CuAlBe alaşımının martensitik dönüşüm sıcaklıklarında çalışan bazı yığın ve mikro/

nano ölçekli ince film ŞHA uygulamalarında daha fazla esnekliğin yararlı olmasını sağlayabileceği söylenmiştir [55].

Gomez ve ark. 2021 yılında, Cu-Al-Ni ve Cu-Al-Be, Cu-al-Ni-Be ve Cu-Al-Ni-Ga üçlü ve dörtdü bakır bazlı şekil hafızalı alaşımların süper elastik davranışı ve sönümleme kapasitesini ölçmeyi ve küçük ölçekte mekanik sönümleme kapasitesini karşılaştırmayı amaçlamıştır. Cu-Al-Ni ve Cu-Al-Be, Cu-al-Ni-Be ve Cu-Al-Ni-Ga üçlü ve dörtdü bakır bazlı şekil hafızalı alaşımları Bridgman yöntemi ile büyütülen [001] yönlendirilmiş tek kristallerden kesilmiştir. Alaşımların kimyasal bileşimleri, dönüşüm sıcaklıkları incelenmiştir. Tüm kristal yapılar tamamen kapalı bir süperelastik davranış göstermiştir. Süperelastik ve sönümleme davranışı tekrarlanabilirliği her bir kristal için ve hatta aynı alaşımın kristaller için dikkat çekici olduğu görülmüştür. Mikrometrik düzende sınırlı hacimlerde gerilim kaynaklı martensitik dönüşümün anlaşılmasına katkıda bulunur. Bu sonuçlar mühendislik için bir referans teşkil eder, çünkü bu tür mikro/nano yapılar yalnızca sensörler ve aktüatörler olarak değil, aynı zamanda güvenilirliğini arttırmak için küçük malzeme hibrit malzeme sistemlerinin tasarımında sönümleyici olarak entegre edilebileceği söylenmiştir [56].

Ergen, S. 2021 yılında, havacılık endüstrisinde uçak motor parçalarında kullanmak için tasarlanan  $Ti_{15}V_2Al$  ŞHA'nın yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerinin ve süperelastisitesinin belirlenmesini amaçlamıştır.  $Ti_{15}V_2Al$  alaşımını vakum ark eritme yöntemi ile üretilmiş ve ŞHA'nın faz dönüşümü, mekaniksel ve mikro yapısal özellikleri, XRD, SEM ve DSC analizleri yapılmıştır. Alaşımın mikro yapısında  $\theta_{11}$  martensit fazının yanında  $\beta$  fazı bir miktar tespit edilmiştir. Isıtma soğutmada ters martensit dönüşüm sıcaklıkları  $A_s$  ve  $A_f$  sırası ile 195 °C ve 285°C bulunmuştur. Fakat ekzotermik pike rastlanmamıştır. Martensitik dönüşüm sıcaklıklarında önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Alaşımın süperelastiklik davranışının 450 °C'de 24 °C'ye göre daha iyi olduğu belirlenmiştir [57].

Bağ, Ö. 2022 yılında, Ti- 12V- 8Al (ağ %) alaşımının dönüşüm sıcaklıkları, faz dönüşümü, mikro yapı ve termal aktivasyon enerjisi özellikleri incelenmiştir. Yüksek saflıkta toz elementler kullanılarak argon atmosferi altında ark eritme yöntemi ile alaşımlar üretilmiştir. Üretilen alaşımlar kesilmiş ve homojenleştirme işlemi yapılmıştır. Ti- 12V- 8Al alaşımının martensit-östenit dönüşüm sıcaklıkları, faz oluşumları ve mikro yapıları incelenmiştir.

i- Isıtma hızı arttıkça, DSC analizinde alaşımın ters martensitik dönüşüm sıcaklığı azalmıştır. Alaşım 350 °C'den oda sıcaklığına soğutulurken herhangi bir ekzotermik pike rastlanmamıştır.

ii- Oda sıcaklığındaki XRD grafiği, alaşımın bir miktar  $\beta$  fazında ve ortorombik martensitik faz olduğunu göstermiştir. Ayrıca XRD ile SEM ve optik mikroskop analizleri uyumu gözlemlenmiştir.

iii-Ti-V-Al yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımlar üzerine farklı katkılar yapılarak araştırmalar derinleştirilirse gelecekte havacılıkta NiTi alaşımlarının yerini alabilecek daha hafif ve etkili yapıların ortaya çıkabileceği düşünülmektedir [58].

Yang ve ark. 2022 yılında, gezegensel değirmen kullanılarak kuru öğütme, yaş öğütme (katı/sıvı oranı 5) ve yaş öğütme (katı/sıvı oranı 1) olmak üzere üç deney gerçekleştirilmiştir. Çeşitli öğütme modlarının granülatik ve mikro yapısal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Kuru, nemli ve yaş öğütme modellerinde kalkopiritin mekanik aktivasyonunu gerçekleştirmek için yüksek enerjili gezegensel değirmen kullanılmıştır. Liç deneyleri 200 ml çözeltisi, 1 M sülfürik asit ve 1 gram aktifleştirilmiş kalkopirit kullanılmıştır.

i-Kuru öğütme numunelerinde, yaş öğütme numunelerine su eklenerek aglomerasyon önlenmiştir. Mikro yapısal değişikliklerin boyutu yaş öğütme (katı/sıvı 1)> yaş öğütme (katı/sıvı 5)> kuru öğütme sırasına göre azalmıştır.

ii- Mekanik aktivasyon kalkopirit liç işlem süresini önemli ölçüde etkilemiştir.

iii- Kinetik analiz, çeşitli parametrelerin kalkopirit reaktivitesi üzerindeki etkisi şu sıra ile arttığı görülmüştür. Tane boyutu ve kafes gerilimi> amorflaşma derecesi> yüzey alanı.

iv- Kuru öğütme, yaş öğütmeye göre daha şiddetli yüzey oksidasyonuna ve kalkopirit kafesinin kopmasına neden olmuş bu da yaş öğütmeyi önemli ölçüde sınırlandırmıştır. Liç sırasında seçici kopmanın etkisi ile kuru ve yaş öğütme numunelerinin yüzeylerinde oluşan sülfür gözenekleri liçi desteklemiştir. Kuru öğütme numuneleri şiddetli kopmalara maruz kalmış ve liç sonuçları daha iyi çıkmıştır [59].

Santos ve ark. 2022 yılında, Al katkısı arttıkça alaşımlarda nasıl değişimlerin meydana geleceğini araştırmayı amaçlamıştır. Alaşımı dönüşüm sıcaklıkları, faz dönüşümü, mikro yapı ve termal aktivasyon enerjisi özellikleri araştırılmıştır. Dönüşüm sıcaklıkları, faz oluşumu, mikro yapı ve kimyasal bileşim DSC, XRD, SEM ve OM ile araştırılmıştır. Termal aktivasyon enerjileri Kissinger ve Ozawa yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Isıtma hızı arttıkça, DSC analizinde alaşımın ters martensitik dönüşüm sıcaklığı azalmıştır.  $A_s$  ve  $A_f$  ters martensitik dönüşüm sıcaklıkları 171 °C ve 256 °C olarak belirlenmiştir. Alaşım 350 °C'den oda sıcaklığına soğutulurken herhangi bir ekzotermik pike rastlanmamıştır. XRD grafiğinde martensit fazı olduğu gözlemlenmiş ve bu XRD analizi ile uyumlu olan SEM ve OM 'den görülmüştür. Her iki teknikte de edilen termal aktivasyon enerji miktarlarının daha önce yapılan çalışmaya göre küçük olduğu gözlemlenmiştir [60].

Deng ve ark. 2023 yılında, manyetit, kalkopiritin ortak minerallerinden biridir. Manyetit, kalkopiritin sülfürik asit içerisinde çözünmesi üzerindeki liç etkisi araştırılmıştır. Liç deneyleri %20 seyreltilmiş sülfürik asit ve çözelti Ph=1,6 ayarlanmıştır. Deney şişelerine 1 gram kalkopirit ve farklı kütlelerde manyetit eklenmiş ve sıcaklık sabit tutularak liç yapılmıştır. Liç sistemine ne kadar manyetit eklenirse eklensin kalkopiritin çözünmesi belli bir dereceye kadar desteklemiştir.

Manyetit ve kalkopirit oranı 0,5 olduğunda, redoks potansiyeli 650-700 mV aralığında kalmış, kalkopirit kalkosite indirgenmiş ve  $Cu^{+2}$  'ye oksitlenmiştir, bu oranlar arasında en yüksek bakır ekstraksiyonu ile sonuçlanmıştır. Sonuç olarak demir iyonlarının redoks potansiyelini ve kalkopiritin liç kinetiğini etkilemediğini göstermiştir [61].

Sarı, Z., A. ve Turan, M., D. 2024 yılında, kalkopirit konsantresinin aşırı öğütmeye tabi tutularak nitrik asit ve potasyum dikromat varlığında seçimli liçi ile yüksek bakır kazanımı ve demirin çözünmesinin aşılması amaçlanmıştır. Kalkopirit konsantresinin topaklanmalarını engellemek ve belirli bir tane boyutuna sahip olmak için halkalı değirmende öğütme yapılmış ve -200 mesh tane boyutunda eleme yapılarak deneylerde kullanılmıştır. Aşırı öğütmeye tabi tutulan ve hiç öğütme yapılmamış numuneler aynı atmosferik koşullarda nitrik asit ve potasyum dikromat varlığında liç parametrelerine tabi tutulmuştur. Kalkopiritin aşırı öğütülmesi ile nitrik asit ve potasyum dikromat varlığında atmosferik koşullarda liç yapılarak seçimli bakır elde edilmiştir. Liç parametrelerinden liç süresi ve sıcaklığının metal çözünmesi üzerine etkin olduğu gözlemlenmiştir. Öğütmesiz koşullarda ise aynı koşullarda yapılan kalkopirit liç deneylerinde, bakır ekstraksiyonunun %50 'ye yakın kaldığı görülmüştür. Ayrıca kalkopiritten bakır kazanımı benzer çalışmalara göre daha düşük sıcaklık ve zamanlarda yapıldığında daha avantajlı olduğunu göstermiştir [62].

Yang ve ark. 2024 yılında, kalkopiritin liçini artırmak için mekanik aktivasyonun özelliklerini belirlemek, farklı mekanik aktivasyon koşulları altında kalkopiritin fizikokimyasal davranışı araştırmıştır. Mekanik aktivasyon, bilyalı değirmende gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyondan sonra kalkopirit liçi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Mekanik aktivasyon, kalkopiritin parçacık boyutunu azaltmıştır, ayrıca kristal boyutu azalmıştır. Mekanik olarak aktive edilen kalkopirit liç oranı yaklaşık %85'e ulaşmıştır. Mekanik aktivasyonun kalkopiritin elektrokimyasal aktivitesini artırabileceğini göstermiştir. Ayrıca mekanik aktivasyon kalkopiritin enerji bant yapısını açıkça değiştirmiştir. Ayrıca pasifleştirme kalkopiritin liçini etkileyebilir, fakat kalkopiritin yapısal özellikleri kalkopirit liçinin zorluk nedenidir [63].

Liu ve ark. 2025 yılında, klorür konsantrasyonunun kendine özgü rollerini açıklarken, kalkopirit bakımından zengin ve karmaşık cevherlerden bakır ekstraksiyonunu arttırmak amaçlanmıştır. Mekanik aktivasyon ile düşük sıcaklıklarda yaş öğütme yapılmıştır. Klorür ve sülfürik asit ile liç yapılarak bakırın çözünme verimliliğini arttırmaya çalışılmıştır. Mekanik aktivasyon derecesi karmaşık cevherlerde bakır liç davranışlarını etkileyen en etkili faktör olarak ortaya çıkmıştır. Karmaşık sülfürlü cevherlerden bakır liçi için önerilen optimum koşullar altında bakır liç verimliliği %89,46 ya ulaşmıştır. Aktivasyon sürelerinin bakır liçi üzerine önemli etkisi olduğu görülmüştür. Mg ve Ca gibi safsızlıkların varlığı bakırın liçini etkilemediği görülmüştür [64].

## 8. MATERYAL METOT

### 8.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammadeler, cihazlar ve ekipmanlar ile ilgili bilgi aşağıda verilmiştir.

#### 8.1.1. Kullanılan Hammadeler ve Cihazlar

##### ❖ Kalkopirit

Deneysel Elazığ-Maden İlçesinde bulunan Yıldızlar Holding AŞ' den temin edilen kalkopirit konsantresi kullanıldı. Kalkopirit konsantresi (~%20 Cu içerikli) önce laboratuvar ortamında yassı bir kap içerisine serilerek silkülasyonlu bir etüvde 70 °C sıcaklıkta bir gece kurutuldu. Kurutulmuş numuneden bir miktar alındı ve ICP-MS analizi için ARGTEST Cevher Zenginleştirme ve Analiz Hizmetleri'ne gönderilerek analizi gerçekleştirildi. Analiz sonucu aşağıdaki Tablo 8.1'de verilmiştir.

Tablo 8.1 Kalkopirit ICP-MS Analizi.

Bileşen	
Ag	12.06(ppm)
Al	0.60 (%)
Co	1159.0(ppm)
<b>Cu</b>	<b>19.03 (%)</b>
Fe	33.32 (%)
S	26.56 (%)

❖ **Sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):** Liç oranlarının belirlenmesinde CAS No:7654-03-4 MERCK marka sülfürik asit kullanılmıştır.

❖ **Hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):** Liç oranlarının belirlenmesinde MERCK marka %35 saflıkta hidrojen peroksit kullanılmıştır.

❖ **Bakır (Cu):** Alaşım üretiminde kullanılan NANOGRAFİ marka %99,9 saflıkta bakır mikron tozu kullanılmıştır.

❖ **Alüminyum (Al):** Alaşım üretiminde kullanılan NANOGRAFİ marka %99,9 saflıkta alüminyum mikron tozu kullanılmıştır.

❖ **Magnezyum (Mg):** Alaşım üretiminde kullanılan NANOGRAFİ marka %99,9 saflıkta magnezyum mikron tozu kullanılmıştır.

❖ **Demir (Fe):** Alaşım üretiminde kullanılan NANOGRAFİ marka %99,9 saflıkta demir mikron tozu kullanılmıştır.

- ❖ **Kobalt (Co):** Alaşım üretiminde kullanılan NANOGRAFİ marka %99,9 saflıkta kobalt mikron tozu kullanılmıştır.
- ❖ **Krom (Cr):** Alaşım üretiminde kullanılan NANOGRAFİ marka %99,9 saflıkta krom mikron tozu kullanılmıştır.
- ❖ **Titanyum (Ti):** Alaşım üretiminde kullanılan NANOGRAFİ marka %99,9 saflıkta titanyum mikron tozu kullanılmıştır.
- ❖ **Nikel (Ni):** Alaşım üretiminde kullanılan NANOGRAFİ marka %99,9 saflıkta nikel mikron tozu kullanılmıştır.
- ❖ **Çinko (Zn):** Alaşım üretiminde kullanılan NANOGRAFİ marka %99,9 saflıkta çinko mikron kullanılmıştır
- ❖ **Vanadyum(V):** Alaşım üretiminde kullanılan NANOGRAFİ marka %99,9 saflıkta vanadyum mikron tozu kullanılmıştır
- ❖ **Mangan (Mn):** Alaşım üretiminde kullanılan NANOGRAFİ marka %99,9 saflıkta mmangan mikron tozu kullanılmıştır
- ❖ **Etüv:** Kurutma işlemleri için Şekil 8.1’de gösterilen SANTEZ SE-65 markalı fırın kullanılmıştır.



Şekil 8.1. Kurutma işlemlerinin yapıldığı Etüv.

- ❖ **Bilyalar:** İleri öğütme için kullanılan speks değirmen deneylerinde 6 mm çapında 0,49 g ağırlığında çelik bilyalar kullanılmıştır (Şekil 8.2).



Şekil 8.2. Speks değirmende kullanılan çelik bilyalar.

❖ **Speks Haznesi ve Değirmen:** Mekanik aktivasyon için Şekil 8.3.a’da MTI Corporation SFM-3 Desk-Top High Speed Vibrating Ball Miller markalı, yüksek enerjili bilyalı speks değirmen kullanılmıştır. Speks haznesi olarak, Şekil 8.3.b görülen, tungsten karbürden yapılmış derinliği 56 mm, iç çapı 48 mm ve kalınlığı 7 mm olan hazne kullanılmıştır.

Bu çalışmada mekanik aktivasyonun etkisi kalkopiritin 0, 5, 10, 15, 30, 60 ve 120 dk öğütülmesi ile incelenmiştir. Kalkopirit tozları speks haznesinin üçte biri dolacak şekilde toz / bilya oranı 1 / 15 olarak (6 mm çapında ~0,49 g ağırlığında çelik bilya) belirlenmiş ve 10 g kalkopirit tozu ve 150 g bilya tartılarak speks haznesine konulmuştur. Farklı sürelerde mekanik aktivasyona tabi tutulan kalkopirit numunesi haznedeki çıkarılmış ve öğütme sürelerine bağlı olarak numuneler K1, K5, K10, K15, K30, K60 ve K120 isimleri verilmiştir.



Şekil 8.3..a) Speks değirmeni, b) Speks haznesi.

❖ **Hassas Terazı:** Kavurma işlemi öncesi ve sonrası konsantrelerin ve alaşım elementlerinin belirlenmiş oranlarının tartılması için şekil 8.4 a ve b’de gösterilen Denver Instrument Germany TP-303 marka terazı ve KERN ABJ 220-4M marka hassas teraziler kullanılmıştır.



Şekil 8.4. a) Hassas terazi ve b) terazi.

❖ **Hidrolik El Presi:** Belirli oranlarda hazırlanmış alaşımlar briketlenmek için kalıba dökülerek Şekil 8.5'te görülen hidrolik el presinde preslenmiştir.



Şekil 8.5. Hidrolik el presi.

❖ **Kül Fırını:** Mekanik aktivasyona uğratılmış numuneler 12 litrelik Nevola 160/7 markalı kül fırınında Şekil 8.6'da 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıklarda, oksijen gazı verilerek 5, 10, 15, 30, 60 ve 120 dk süreyle kavurma işlemi uygulanmıştır.



Şekil 8.6. İleri öğütme işlemi yapılmış numuneler 400, 500, 600 ve 700 °C de oksijen gazı verilerek 5, 10, 15, 30, 60 ve 120 dk kavurma işlemi.

### ➤ Oksitleyici Kavurma İşlemleri

Sülfür mineralleri metalürjik metal kaynağı açısından Dünya'daki en büyük paya sahiptir. Bunlar bakır, kurşun, çinko, kadmiyum, kobalt ve nikelidir. Kavurma işlemlerindeki ana prensip cevher bileşiklerinin ayrılarak yeni bileşiklere dönüştürülmesidir. Cevher mineralleri metallere dönüştürülmek üzere her zaman uygun kimyasal ve fiziksel koşullarda değildir. Oksitli bileşikler (oksitler) kükürtlü bileşiklere (sülfürlere) oranla daha kolay ve uygun bir şekilde metal haline indirgenebilir. Bir metal sülfat, klorür veya oksit halinde bulunuyorsa daha kolay çözündürülebilir [65].

Metalürjide kavurma terimi metal sülfür, arsenit veya antimonit gibi hammadde veya ara ürünlerin hava ile reaksiyonu sonucu oksitler haline çevrilmesini gerçekleştiren "Oksitleyici Kavurma", teşekkül eden oksitlerin gaz haline dönüştürülmesini sağlayan "Oksitleyici Uçurma", teşekkül eden oksitlerin kısmi ergimesi ile aglomerasyonunu öngören "Sinterleyici Kavurma" gibi çeşitli şekillerde uygulanan önemli hazırlık çalışmalarını belirler. Kavurma ürünleri pirometalürjik veya hidrometalürjik işlemler için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar [66].

Pratik olarak bütün sülfürlü mineraller ateş alıp yanabilmektedir. Bu yüzden bazı yüksek kükürtlü cevher ve konsantreler otojen olarak (kendiliğinden) kavrulabilirler. Bahis konusu sülfürlerin yanması sonucu elde edilen ısı reaksiyonun ilerlemesine yeterli olmaktadır. Bazen bu ısı yeterli gelmeyebilir, o nedenle sisteme dışarıdan ısı vermek gerekir. Bir cevher veya konsantrenin otojen olarak yanması üç şarta bağlıdır [67].

1. Cevherdeki sülfür mineralinin cinsi,
2. Cevherdeki sülfür mineralinin yüzdesi,
3. Kullanılan kavurma fırını tipi.

Kavurmanın amacı, sülfür minerallerini daha sonraki metalürjik işlemlere uygun düşecek tarzda oksit ve sülfat haline getirmektir. Bu oksitleme işlemi yapılırken sülfürlerin erimemesi lazımdır. Kavurma yaparken aynı zamanda istenen diğer hususlardan, bazı yabancı maddelerin kavurma esnasında uçarak cevherin yapısından uzaklaşması, kavurma yaptığımız şarjın poroz bir yapı kazanması sayılabilir. Ne çeşit bir fırın kullanılırsa kullanılsın, sülfür mineral tanelerinin hava akımına tabi tutulması ve yakılması istenmektedir [68].

Kavurma, cevher ve konsantrenin yapısını değiştirmek için hava, oksijen, su buharı, karbon, kükürt ve klor ile temas halinde onların füzyon noktasının altında ısıtılması ile gerçekleştirilmektedir. Kavurma işlemlerinin çeşitleri aşağıda verilmektedir.

- a. Kısmi oksitleyici kavurma
- b. Tam veya total oksitleyici kavurma
- c. Manyetikleştirici kavurma
- d. Hematitleştirici kavurma
- e. İndirgeyici kavurma

- f. Klorlayıcı kavurma
- g. Sinterleyici kavurma
- h. Sülfitleyici kavurma
- i. Sülfatlaştırıcı kavurma

Bu çalışmada tam oksitleyici kavurma gerçekleştirilmiştir.

❖ **Çok Kanallı Manyetik Karıştırıcı:** Liç deneylerinin yapıldığı Şekil 8.7’de gösterilen JEIO TECH MS-53M Multi-Channel Stirrer markalı çok kanallı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 8.7. Çok kanallı manyetik karıştırıcı.

❖ **Liç:** Tam oksitleyici kavurma işleminden sonra elde edilen numuneler, sülfürik asit ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Bakır oksitli yapının liçinde önemli olan bakırın tamamını çözeltilmeye alırken, demirin ise minimum seviyede çözeltilmeye geçmesini temin etmektir. Kalkopiritin liçi için çeşitli liç ajanlarının kullanıldığı pek çok araştırma yapılmıştır [69–77]. Fakat, sülfürlü cevherlerin, sahip oldukları sıkı dokuları nedeniyle direkt olarak liç edilmeleri güçtür [78]. Bu nedenle, kalkopirit gibi sülfürlü bakır cevherlerin liç edilmeden önce, metallerin serbest kalmasını sağlayacak ön işlemlere tabi tutulması gerekmektedir. Bu ön işlemlerden biri de kavurma işlemidir. Bununla beraber, kalkopirit konsantresinin kavurmasına dair literatürde çok fazla çalışma yoktur. Biz çalışmamızda, kalkopirit konsantresini önce mekanik olarak aktiveleştirip, daha sonra kavurma işlemine tabi tuttuğumuzu belirtmiştik. Bu bölümde ise kavrulmuş ürünün (kalsine) asit liçi koşulları incelenmiştir. Şekil 8.8’de kavrulmuş kalkopirit numunelerine asit liçi koşullarını belirlemek için deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 8.8. Kavrulmuş kalkopirit numunelerinin asit liçi deney düzeneği.

❖ **Atomik Apsorpsiyon Spektrometresi Analiz Cihazı (AAS)**

Liç işleminden sonra numuneler AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrometresi- Perkin Elmer, Analyst 400 Model)'de analiz edilmiştir. Şekil 8.9'da AAS cihazı gösterilmiştir.



Şekil 8.9. AAS (Perkin Elmer, Analyst 400 Model) cihazı.

AAS analizi için çözelti seyreltilmiş ve katı numunenin çözeltiliye geçme miktarı hesaplanmıştır. Bu hesaplama denklem (8.1)'de

$$\text{Metal Çözünmesi \%} = \frac{A_{\text{çözeltildeki metal konsantasyonu}} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times B_{\text{Başlangıç çözelti hacmi (L)}}}{C_{\text{başlangıçtaki metal miktarı (mg)}}} \times 100 \quad (8.1)$$

verilmiştir.

❖ **Elektroliz Düzeneği:** Liç işlemi sonrası çözeltilere elektroliz uygulamak için çözeltiler birkaç saat ısıtılıp 45-55 °C sıcaklığa ulaştıktan sonra elektroliz yapılarak metalik bakır tozları alınmıştır. Şekil 8.10'da elektroliz düzeneği gösterilmiştir.



**Şekil 8.10.** Elektroliz uygulanan kalkopirit çözeltisi ve deney düzeneği.

#### ❖ Vakum Ark Eritme Cihazı

Oda sıcaklığında (300 K) yapılan titreşimli numune manyometresi (VSM) ölçümü ise  $\pm T$  manyetik alan aralığında bir Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS) ile VSM ekipmanı ile yapılmıştır.

### 8.2. Metot 1 (I.Kısım)

Bu tez çalışması iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde tezde kullanılacak olan kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ) konsantresi (~%20 Cu içerikli) Elazığ-Maden ilçesinde faaliyet gösteren Yıldızlar Holding A.Ş.' den (~10 kg) temin edildi. Öncelikle kalkopirit numunesi laboratuvar ortamında ince bir zemin üzerine serilerek 70 °C etüvde bir gece kurutuldu. Daha sonra bu konsantre yüksek enerjili bir değirmende farklı sürelerde mekanik aktivasyona tabi tutuldu ve aktive olmuş toz konsantreler oksijen ( $\text{O}_2$ ) gazı ile beslenerek farklı sıcaklık ve sürelerde kül fırınında optimum kavurma sıcaklığı ve süresi belirlendi. Farklı molarite (M), sıcaklık (°C) ve sürelerde (h) liç işlemleri kullanılarak uygun liç molaritesi, sıcaklığı ve süresi belirlendi. Elde edilen çözelti elektroliz işlemine tabi tutuldu. Elde edilen bakır tozları şekil hafızalı alaşım (ŞHA) üretiminde kullanıldı ve karakterizasyonu yapıldı (Şekil 8.11).



Şekil 8.11. Kalkopiritten metalik bakır üretimi ve üretilen bakırdan ŞHA üretiminde izlenen yol.

### 8.2.1. Öğütme ve Kavurma

Öğütme işlemine tabi tutulan ve öğütme yapılmamış numuneler için farklı süre ve sıcaklıklarda kavurma işlemleri uygulanmıştır.

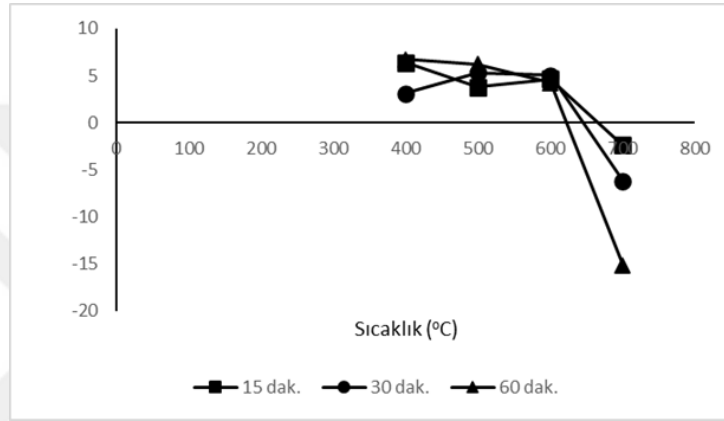
Kurutulmuş konsantrenin bir kısmı ileri öğütme yapılmadan 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıklarda 15, 30 ve 60 dakika hava atmosferinde kavurma işlemi uygulandı. Kurutulmuş konsantrenin bir kısmı ise şekil 8.11’de verilen akım şemasına uygun bir şekilde, önce yüksek enerjili bir değirmende farklı sürelerde ileri öğütme işlemine tabi tutuldu. Öğütülen numunelere 600 ve 700°C sıcaklıklarda 5, 10 ,15, 30, 60 ve 90 dakika hava atmosferinde kavurma işlemi uygulandı. Elde edilen kavurulmuş numunelere sülfürik asit liçi uygulandı. Tablo 8.2, ve tablo 8.3’te süre ve sıcaklığa bağlı olarak numunede meydana gelen ağırlık değişimi verilmiştir.

**Tablo 8.2.** 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıkta farklı sürelerde yapılan kavurma işlemi sonucu malzemedeki kütle değişimi (ileri öğütme işlemi uygulanmamış).

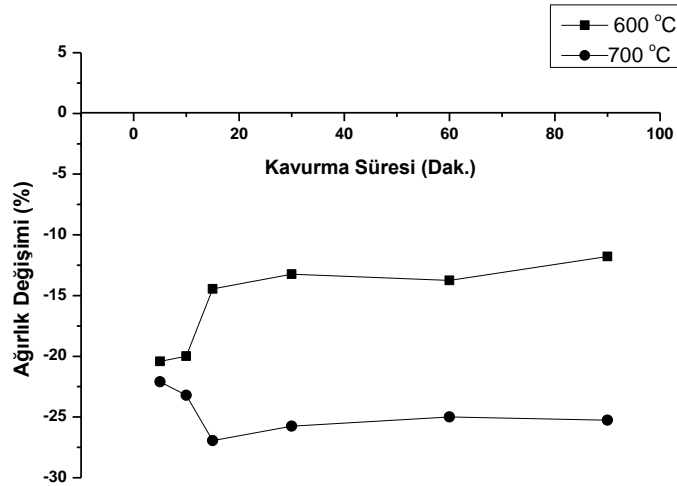
SICAKLIK (°C)	15 DAKİKA KAVURMA $\Delta M$ (%)	30 DAKİKA KAVURMA $\Delta M$ (%)	60 DAKİKA KAVURMA $\Delta M$ (%)
400	6,38	3,11	6,76
500	3,80	5,31	6,20
600	4,61	5,04	4,23
700	-2,38	-6,16	-15,13

**Tablo 8.3.** 600 ve 700 °C sıcaklıkta 5,10,15,30,60 ve 90 dakika kavurma işlemi sonucu malzemede ki kütle değişimi (ileri öğütme işlemi uygulanmış).

Süre (Dak.)	$\Delta M$ (%) (600 °C)	$\Delta M$ (%) (700 °C)
5	-20,41	-22,11
10	-19,98	-23,20
15	-14,44	-26,95
30	-13,24	-25,75
60	-13,76	-25,00
90	-11,78	-25,27

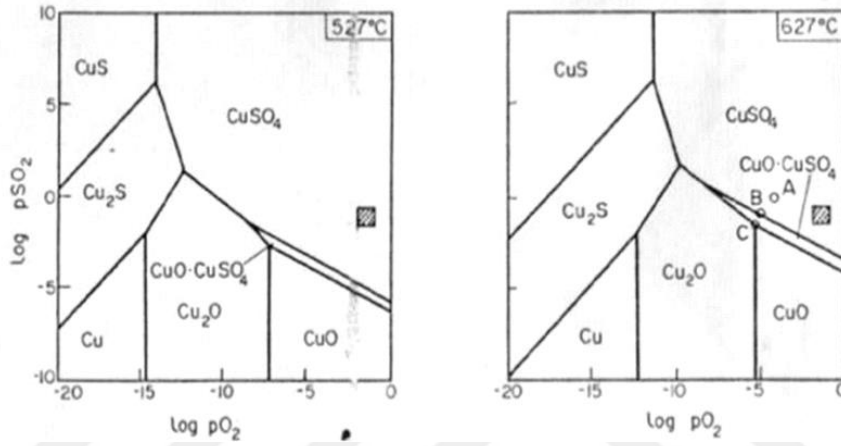


**Şekil 8.12.** 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıkta farklı sürelerde yapılan kavurma işlemi sonucu malzemede ki kütle değişimi (ileri öğütme işlemi uygulanmamış).

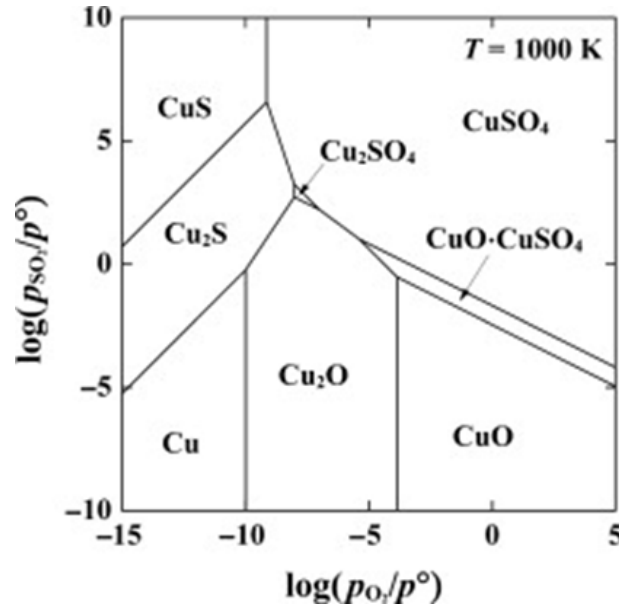


**Şekil 8.13.** 600 ve 700 °C sıcaklıkta farklı sürelerde yapılan kavurma işlemi sonucu malzemede ki kütle değişimi (ileri öğütme işlemi uygulanmış).

İleri öğütme işlemi uygulanmamış olan numunelerin hava atmosferinde 400, 500 ve 600°C sıcaklıklarda kavrulması sonucu, numunenin ağırlığında verilen havanın oksijeni ile reaksiyona girip, metal oksit ve metal sülfat oluşturmalarından dolayı artış olduğu, ancak 700 °C sıcaklıkta metal sülfürün bünyesindeki kükürtün oksijenle reaksiyona girip, SO<sub>2</sub> halinde uzaklaşmasından dolayı fark edilir bir şekilde azalış olduğu görülmektedir. Bu durumu gösteren diyagramlar şekil 8.12, ve şekil 8.13'te verilmektedir. Ayrıca şekil 8.14 ve şekil 8.15'te 527, 627 ve 927 °C sıcaklıktaki Cu-S-O sistemlerinin denge durumları verilmiştir. Diyagramlarda O<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> kısmi basınçlarına bağlı olarak denge durumları gözükmemektedir.



Şekil 8.14. Cu-S-O sisteminde 527 ve 627 °C sıcaklıklarında denge durumları [66].



Şekil 8.15. Cu-S-O sisteminde 927 °C sıcaklığında denge durumları [66].

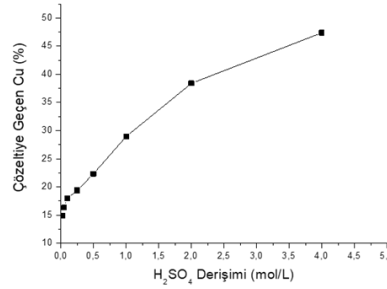
## 8.2.2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Liç işlemi; bir katının bir çözücü içerisinde selektif olarak çözündürülmesi olarak bilinir. Çözünürlüğe etki eden faktörler ise; çözücünün konsantrasyonu, sıcaklık, basınç, çözücü ve çözünen maddenin türü, ortak iyon etkisi, yabancı iyon etkisi (tuz etkisi), pH'ın etkisi olarak sıralanabilir. Malzemenin tane boyutu, çözünürlük dengesinin değiştirilmesi (çözücü ya da çözünen ilave edilmesi), çözeltiyi karıştırma gibi eylemler ise çözünme hızına etki eden faktörlerdir.

30 dakika öğütme yapıp 700 °C de 1,5 saat kavurma yapılan kalkopirit konsantresi (kalsine) oda sıcaklığında (25 °C), 0,025 mol/L, 0,05 mol/L, 0,1 mol/L, 0,25 mol/L, 0,5 mol/L, 1,0 mol/L, 2,0 mol/L ve 4,0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 1 saat liç yapıldı. Liç işlemi, manyetik bir karıştırıcı üzerine konan 250 ml.lik beher içerisinde atılan manyetik balık vasıtasıyla karıştırılarak gerçekleştirildi. Liç işleminden sonra bakırın hangi oranda çözeltiye alındığını görmek için yapılan AAS analizi Tablo 8.4 ve şekil 8.16'da verilmiştir.

**Tablo 8.4.** Kalkopiritin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi sonucu AAS analizi.

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Derişimi (mol/L)	Cu (%)
0,025	14,87
0,050	16,34
0,1	17,97
0,25	19,39
0,5	22,32
1,0	28,96
2,0	38,41
4,0	47,4



**Şekil 8.16.** 30 dakika öğütme yapıp 700 °C de 1,5 saat kavurma yapılan kalkopirit konsantrasyonunun H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liç işlemi sonucu çözeltiye geçen bakır oranı. (T= 25 °C, t=60 dak. M<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 0,025 mol/L, 0,05 mol/L, 0,1 mol/L, 0,25 mol/L, 0,5 mol/L, 1,0 mol/L -2,0 mol/L ve 4,0 mol/L, Whız = 400 rpm).

Oda sıcaklığında, farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonlarında yapılan liç işlemleri sonucu, bakırın ekstraksiyonu 4 molar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminde yüksek çıktığı görülmektedir. Yine farklı derişim ve

farklı sıcaklıklarda yapılan liç işlemi sonuçları ise tablo 8.5'te verilmektedir. Liç işlemlerine farklı çözücü derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda devam edilmiştir.

**Tablo 8.5.** Farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi ve farklı sıcaklıklarda yapılan liç işlemi sonucunda çözeltiliye geçen bakır ve oranları.

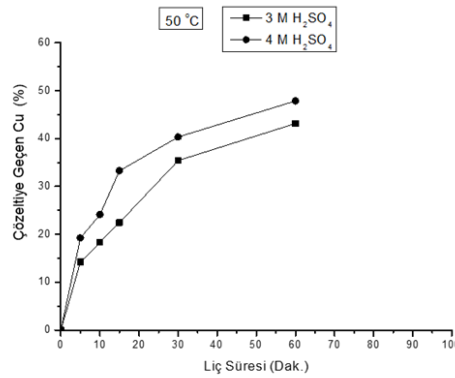
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Derişimi (mol/L)	Cu (%)		Fe (%)	
	50 °C	65 °C	50 °C	65 °C
3	53,70	70,78	15,32	37,97
4	58,01	91,36	23,35	51,50
5	56,86	90,32	24,19	47,52

Tablo 8.5 ve tablo 8.4 birlikte incelendiğinde, 65 °C sıcaklıkta 4 molarlık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun bakırın çözeltiliye maksimum düzeyde geçtiği konsantrasyon olduğu anlaşılmaktadır. Demirinde 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda ve 65 °C sıcaklıkta %51,50 oranında çözeltiliye geçtiği görülmektedir.

3M ve 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimlerinde yapılan çözdürme işlemlerine sıcaklığın ve çözdürme süresinin etkisini görmek amacıyla, 50 ve 65 °C sıcaklıklarda 5-120 dakika arasında değişen sürelerde liç işlemi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar tablo 8.6, tablo 8.7, şekil 8.17 ve şekil 8.18'de verilmiştir.

**Tablo 8.6.** 50°C'de gerçekleştirilen liç deneylerinde bakırın çözeltiliye geçme oranları.

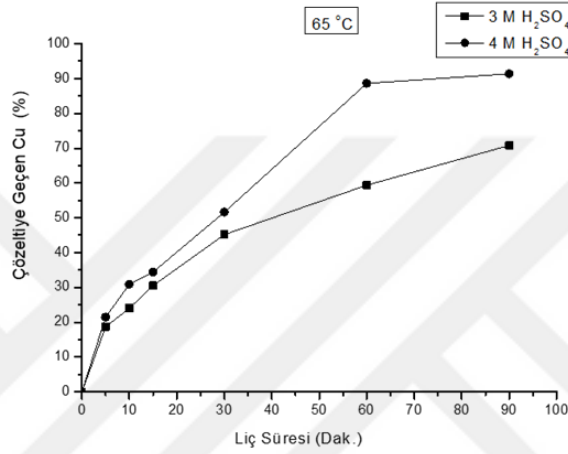
Süre (dk)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	3 mol/L	4 mol/L
0	0	0
5	14,2	19,25
10	18,32	24,12
15	22,45	33,28
30	35,42	40,33
60	43,14	47,86
90	53,7	58,01



**Şekil 8.17.** 50°C'de gerçekleştirilen liç deneyleri.

**Tablo 8.7.** 65°C’de gerçekleştirilen liç deneyleri.

Süre (dk)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	3 mol/L	4 mol/L
	Cu (%)	Cu (%)
0	0	0
5	18,68	21,44
10	24,02	30,88
15	30,54	34,42
30	45,21	51,65
60	59,36	88,65
90	70,78	<b>91,36</b>



**Şekil 8.18.** 65°C’de gerçekleştirilen liç deneyleri.

Tablo 8.7’da 3 ve 4 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimlerinde yapılan liç deneylerinde demirinde yüksek oranlarda çözültüye geçtiği görülmektedir. Demirin çözültüye geçmesini minimize etmek amacıyla, 4 molarlık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözültüsüne farklı oranlarda peroksit ilavesi yapılmış ve +2 değerlikli demirin, +3 değerliğe yükseltgenmesine çalışılmıştır.

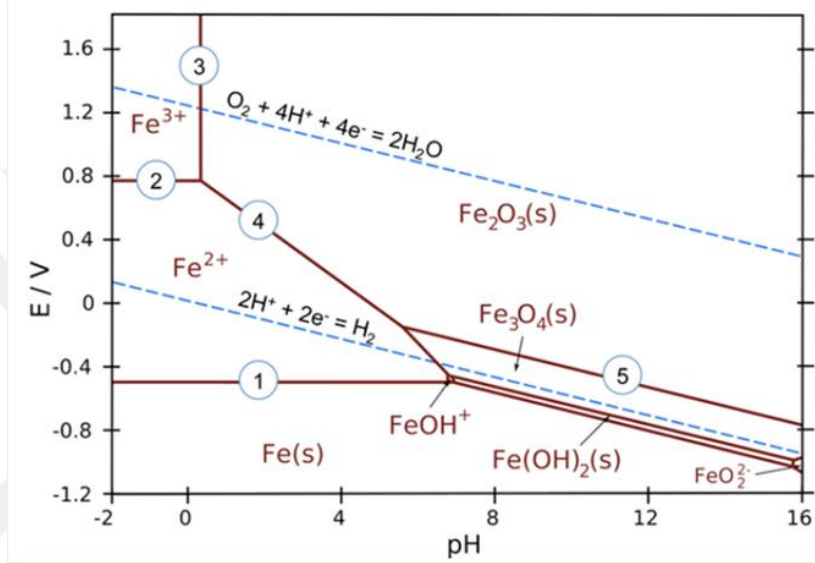
Pourbaix diyagramları, bir elementin farklı redoks durumları için pH’ın bir fonksiyonu olarak elektrokimyasal kararlılığını çizer [79]. Yukarıda belirtildiği gibi, bu diyagramlar esasen farklı redoks türlerinin kararlı olduğu potansiyel ve pH koşullarını (genellikle sulu çözültülerde) haritalayan faz diyagramlarıdır. Pourbaix diyagramlarındaki çizgiler redoks ve asit-baz reaksiyonlarını temsil eder ve diyagramın iki türün dengede var olabileceği kısımlarıdır. Şekil 8.19’te Fe için Pourbaix diyagramında, Fe<sup>3+</sup> ve Fe<sup>2+</sup> bölgeleri arasındaki yatay çizgi, +0,77 V’luk standart bir potansiyele sahip olan



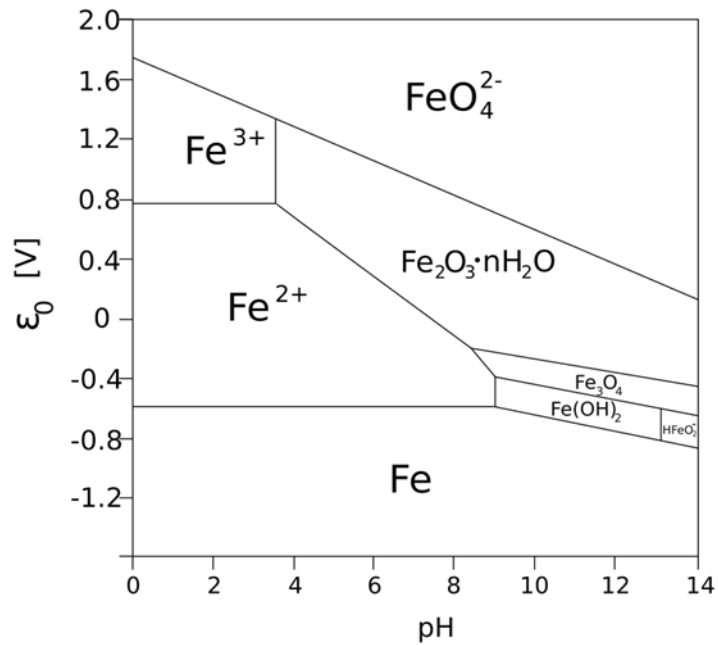
tepkimesini temsil eder.

Pourbaix diyagramındaki alanlar, tek bir türün ( $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ , vb.) kararlı olduğu bölgeleri gösterir. Daha kararlı türler daha büyük alanları işgal etme eğilimindedir. Çizgiler, iki türün dengede bulunduğu yerleri gösterir. Saf redoks reaksiyonları yatay çizgilerdir. Bu reaksiyonlar pH'a bağlı değildir. Saf asit-baz reaksiyonları dikey çizgilerdir- bunlar potansiyele bağlı değildir. Hem asit-baz hem de redoks olan reaksiyonların eğimi  $-0,0592 \text{ V/pHx} (\text{H}^+/\bar{e})$  değerine eşittir.

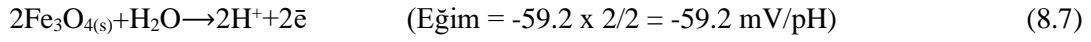
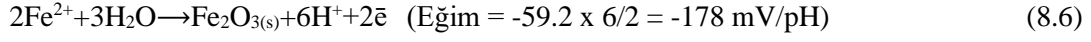
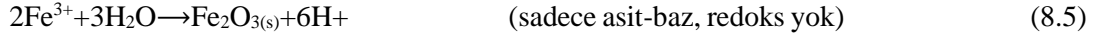
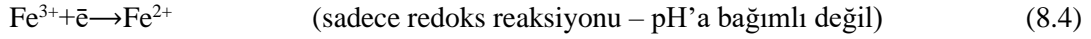
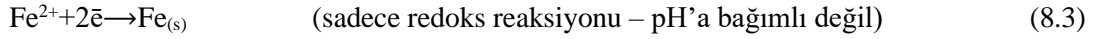
Demir için çizilen Pourbaix diyagramındaki denge durumları (grafikte numaralandırılmıştır):



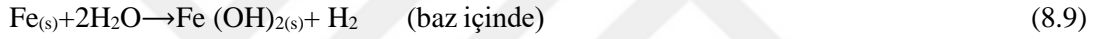
Şekil 8.19. Demir için çizilen Pourbaix diyagramında denge durumları [79].



Şekil 8.20. Fe sistemi için Pourbaix diyagramı, 25 °C'de [80].



Suyun redoks çizgileri, demir gibi bir element için bir Pourbaix diyagramında özel bir öneme sahiptir. Sıvı haldeki su yalnızca noktalı çizgiler arasındaki bölgede kararlıdır. H<sub>2</sub> çizgisinin altında, su hidrojen gazına göre kararsızdır ve O<sub>2</sub> çizgisinin üstünde, su oksijene göre kararsızdır. Fe gibi aktif metaller için, saf elementin kararlı olduğu bölge genellikle H<sub>2</sub> çizgisinin altındadır. Bu, demir metalinin suyla temas halinde kararsız olduğu ve şu reaksiyonlara girdiği anlamına gelir:



Demir (ve diğer metallerin çoğu) ayrıca hava ile doymuş suda termodinamik olarak kararsızdır, burada çözelti potansiyeli Pourbaix diyagramındaki O<sub>2</sub> çizgisine yakındır. Burada kendiliğinden oluşan tepkimeler şunlardır [79]:

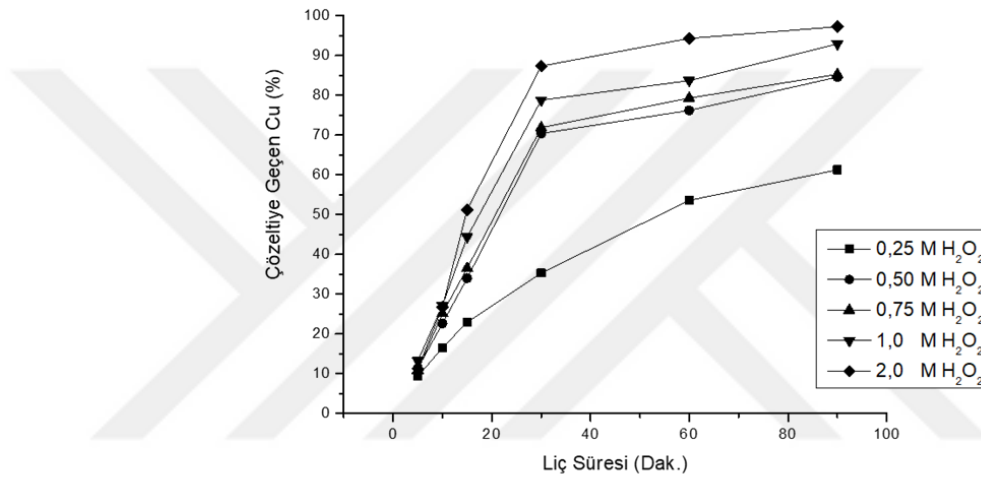


Şekil 8.20'de görüldüğü gibi, demirin +2'den +3 değerliğe yükseltgenmesi için, pH'ın 4'ten yüksek olması gerekmektedir. Ayrıca çözelti içerisindeki demiri yükseltmek için farklı oranlarda oksitleyici bir ajan olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi yapılarak liç işlemlerine devam edilmiştir.

30 dakika öğütme yapıp 700 °C de 1,5 saat kavurma yapılan kalkopirit konsantresi (kalsine) 65° C sıcaklıkta, 4 molar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sabit tutularak çözeltiye 0,25 mol/L, 0,5 mol/L, 1 mol/L ve 2,0 mol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi yapılarak farklı sürelerde ( 5, 10, 15, 30, 6 ve 90 dakika) liç yapıldı. Liç işlemi, manyetik bir karıştırıcı üzerine konan 250 ml.lik beher içerisine atılan manyetik balık vasıtasıyla karıştırılarak gerçekleştirildi. Liç işleminden sonra bakırın hangi oranda çözeltiye alındığını görmek için yapılan AAS analizi tablo 8.8 ve şekil 8.21'de verilmiştir.

**Tablo 8.8.** 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içine farklı konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi yapılarak gerçekleştirilen liç işlemi sonrası çözeltiliye geçen Fe ve Cu oranları (öğütme süresi =TÖ= 30 dak., Kavurma süresi =TK = 90 dak., Liç süresi =TL= 5, 10, 15, 30, 60 ve 90 dak. Kavurma sıcaklığı = TK =700 °C, Liç sıcaklığı = TL = 65°C).

Süre (dak.)	0,25 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		0,50 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		0,75 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		2 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	Cu (%)	Fe (%)	Cu (%)	Fe (%)	Cu (%)	Fe (%)	Cu (%)	Fe (%)	Cu (%)	Fe (%)
5	9,31	1,42	11,35	1,96	10,86	2,30	13,24	3,28	11,28	3,96
10	16,51	2,13	22,63	2,14	25,12	2,67	27,12	4,33	26,81	6,52
15	22,91	4,48	34,02	4,29	36,54	6,98	44,35	7,58	51,23	10,69
30	35,29	7,99	70,42	8,55	71,85	7,56	78,77	11,78	87,33	15,04
60	53,55	11,35	76,21	12,65	79,32	13,74	83,68	12,58	94,32	16,50
90	61,25	17,21	84,57	18,33	85,31	15,40	92,89	14,11	<b>97,24</b>	<b>17,14</b>



**Şekil 8.21.** Kalsinenin farklı derişimlerdeki peroksitli ortamda liç sonrası çözeltiliye geçen bakır oranı (Öğütme süresi =TÖ= 30 dak., Kavurma süresi =TK = 90 dak., Liç süresi = TL = 5, 10, 15, 30, 60 ve 90 dak. Kavurma sıcaklığı = TK =700 °C, Liç sıcaklığı = TL = 65°C).

Yukarıda verilen şartlarda gerçekleştirilen liç işlemi sonrası, kalkopiritten bakırın en fazla çözeltiliye geçtiği bakırın 97,24 ile 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 2M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'den oluşan çözeltili olduğu görülmektedir.

### 8.2.3. Kalkopiritten Bakır Eldesi ve CuAlMnMg Alaşımının Üretilmesi

Kalkopiritten bakır elde edilmesi amacıyla liç koşulları şu şekilde belirlenmiştir. İlk olarak, kalkopirit konsantrasyonu farklı sürelerde ileri öğütme uygulanmış ve 30 dakika ileri öğütmeye karar verilmiştir ve sonra farklı sıcaklık ve sürelerde kavurma işlemi yapılmıştır. 700 °C'de 1,5 saat kavurma yapılan kalkopirit konsantrasyonunda (kalsine) daha iyi sonuç alınmıştır. Liç sıcaklık, süre ve konsantrasyon oranlarını belirlemek için önce farklı sıcaklıklarda liç yapılmış ve liç sıcaklığı 65 °C olarak belirlenmiştir. Daha sonra sülfürik asit konsantrasyonunu belirlemek için sabit sıcaklıkta (65 °C) farklı derişimlerde liç yapılmış ve 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olarak belirlenmiştir. Ayrıca çözeltili içerisindeki demirin fazla olmasından dolayı demiri yükseltmek için farklı sürelerde ve oranlarda oksitleyici

bir ajan olan  $H_2O_2$  ilavesi yapılarak liç işlemlerine devam edilmiştir  $2 M H_2O_2$ 'de ve 90 dakika liçte en iyi sonuç alınmıştır. Belirlenen liç şartları 30 dakika öğütme,  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1,5 saat kavurma,  $4 M H_2SO_4$ ,  $2M H_2O_2$ ,  $65^\circ\text{C}$  liç sıcaklığında 1,5 saat liç süresidir ve bu liç ile ilgili süreç Şekil 8.22'de gösterilmektedir



Şekil 8.22. a) Kalkopiritin liçi, b) liç sonrası süzme ve c) çözelti.



Şekil 8.23. a-Kalkopirit çözeltisinin elektroliz düzeneği, b- elektroliz sonucu alınan bakır.

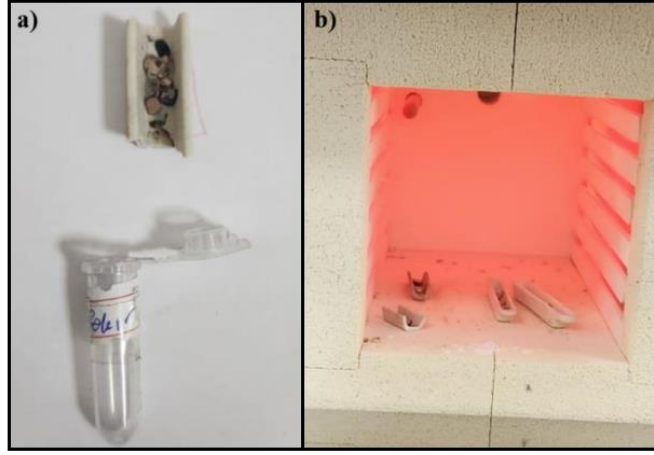
Liç sonrası elde edilen çözeltiliye uygulanan elektroliz düzeneği şekil 8.23.a'da görülmektedir. Elektroliz işlemi anot/katot voltajı  $0.4\text{ Volt}$ 'ta gerçekleşmektedir. Kalkopiritten elektroliz ile elde edilen bakır (Şekil 8.23.b) ile CuAlMnMg ŞHA üretmek için bu element tozları (ağ% oranları tablo 8.9) tartılarak manyetik karıştırıcıda 10 dakika boyunca karıştırıldı ve sonra bu toz karışımı hidrolik el presi ile basınç uygulanarak briket haline getirildikten (Şekil 8.24) sonra ark eritme cihazında argon atmosferinde külçe alaşım halinde döküm yapıldı. Elde edilen alaşım  $3 \times 4 \times 5\text{ mm}$  ebatlarında kesilip  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'da homojenleştirme yapıldı (Şekil 8.25) ve ölçüme hazır hale getirildi.

Tablo 8.9. CuAlMnMg alaşımının kütlece % oranları.

CuAlMnMg	Cu (%)	Al (%)	Mn (%)	Mg (%)
	83	12	3,75	1,25



Şekil 8.24. a- CuAlMnMg ŞHA numunesinin briketlenmesi, b-ark eritme sonucu oluşan CuAlMnMg.

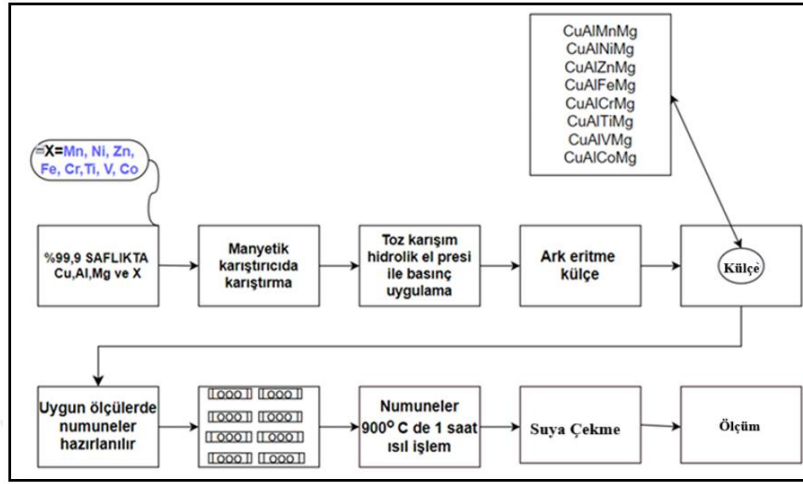


Şekil 8.25. a) Homojenleştirme için kesilmiş numuneler, b) numunelerin homojenleştirilmesi.

### 8.3. Metot II (2. Kısım)

Tezin ikinci kısmında yeni ve benzersiz olan Cu- Al- X- Mg (X= Fe, Mn, Zn, V, Ti, Ni, Co, Cr) (at%) kimyasal kompozisyonuna sahip dörtlü CuAlXMg yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımlarını (ŞHA) üretmek için ilk olarak yüksek saflıkta (99,9 %) Cu, Al, X, Mg (X= Fe, Mn, Zn, V, Ti, Ni, Co, Cr) elementlerinin tozları önce tartılarak karıştırıcıda 10 dakika boyunca karıştırılmış ve sonrasında bu toz karışımının hidrolik el presi ile (~4 ton) basınç uygulanarak briket haline getirildikten sonra bu briketler ark eritme cihazında argon plazma ortamında eritilip külçe alaşım halinde dökümü yapılarak elde edilmiştir. Sonraki etapta elde edilen ham külçe alaşımı uygun ölçütlerde (yaklaşık 3×4×5 mm ebatlarında, 30-60 mg arasında) kesilmiş ve bu alaşım örnekleri  $\beta(A2)$  faz sıcaklık bölgesinde (900 °C'de) 1 saat boyunca birlikte çözüm işlemine tabi tutulmuştur. Bu ısıl işlem sonrası, alaşım örnekleri  $\beta(A2)$  fazından hızlı bir soğutma sağlamak için hemen dondurulmuş tuzlu su çözeltisine soğutulmuştur; bu işlem, hipoeutektik çökelti fazlarının

oluşumunu aşarak alaşımın matrisinde martensit oluşumuna yol açmıştır. Homojenleştirme işleminden sonra alaşımlar ölçüme hazır hale getirilmiştir. ŞHA üretiminde izlenecek yol Şekil 8.26'da görülmektedir.



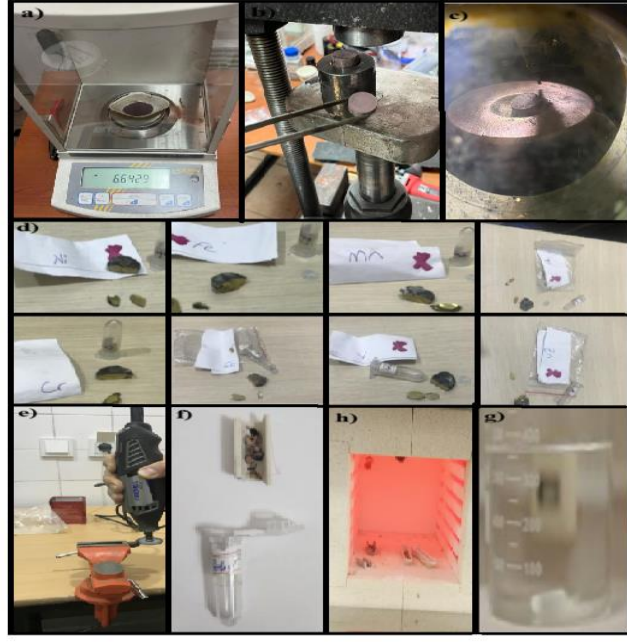
**Şekil 8.26.** Ticari olarak satın alınan %99,99 saflıktaki element tozlarından ŞHA üretiminde izlenecek yol.

Bu çalışmada kullanılan CuAlXMg (X=Mn, Ni, Zn, Fe, Cr, Ti, V, Co) alaşımlarının belirlenen kimyasal kompozisyonları Tablo 8.10'da verilmiştir.

**Tablo 8.10.** CuAlXMg ve değişken katkı elementi X= Mn, Ni, Zn, Fe, Cr, Ti, V, Co alaşımlarının kütlece % oranları.

	Alaşım kodu (X elementi)	Alaşım	Oranları (kütlece.%)			
			Cu	Al	X	Mg
1	Mn	CuAlMnMg	83	12	3.75	1.25
2	Ni	CuAlNiMg	83	12	3.75	1.25
3	Zn	CuAlZnMg	83	12	3.75	1.25
4	Fe	CuAlFeMg	83	12	3.75	1.25
5	Cr	CuAlCrMg	83	12	3.75	1.25
6	Ti	CuAlTiMg	83	12	3.75	1.25
7	V	CuAlVMg	83	12	3.75	1.25
8	Co	CuAlCoMg	83	12	3.75	1.25

Bu doktora tez çalışmasının ikinci kısmında ticari olarak alınan %99,99 saflıktaki element tozlarından ŞHA üretimi ile ilgili tozların oranlarının belirlenerek karıştırılması, briket haline getirilmesi, ark eritmeye eritilerek külçe haline getirilmesi, oluşan külçe alaşımlarının belirli oranlarda kesilmesi ve homojenleştirilerek ölçüme hazır hale getirilme aşamaları şekil 8.27'de görülmektedir.



**Şekil 8.27.** ŞHA'ların üretim basamakları **a)** hassas terazide tartım, **b)** hidrolik el presinde briketleme, **c)** ark eritmede alaşımların eritilmesi, **d)** külçe halindeki alaşımlar, **e)** alaşımların kesimi, **f)** kesilmiş numuneler, **h)** ısıtma işlemi ve **g)** suya çekme.

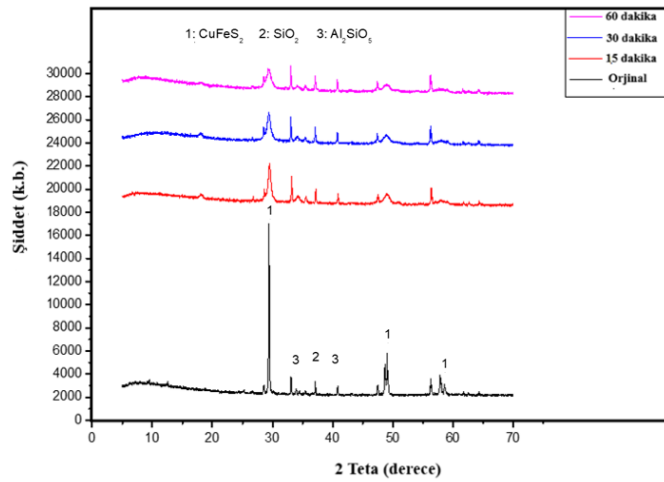
## 9. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 9.1. Kalkopirit ve Kalkopiritten Üretilen Alaşımın Analizleri (I. Kısım)

#### 9.1.1. Kalkopiritin İleri Öğütme Numunelerinin XRD Analizleri

Kalkopirit konsantrasyonunun ileri öğütme uygulanmamış ve farklı sürelerde ileri öğütme uygulanmış numunelerin analizleri oda sıcaklığında  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonlu Rigaku MiniFlex600 marka X-ışını difraktometre kullanılarak yapısal X-ışını kırınımı ile belirlendi.

Kalkopirit konsantrasyonuna, kavurma işlemlerinin daha düşük enerji seviyelerinde gerçekleşmesi ve hidrometalurjik süreçte, çözünmenin daha hızlı olmasını sağlamak amacıyla 15, 30 ve 60 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunelerin XRD görüntüleri şekil 9.1'de verilmektedir. Kalkopiritin literatür pik verileri ise tablo 9.1'de verilmektedir.



Şekil 9.1. Farklı sürelerde ileri öğütme işlemi uygulanan numunelerin XRD görüntüleri.

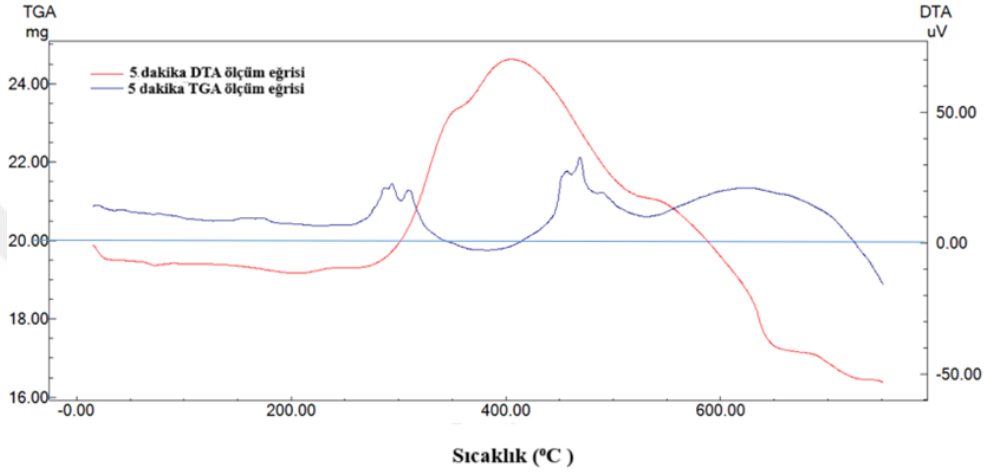
Tablo 9.1. Kalkopiritin baskın literatür pik verileri.

2 $\theta$ (°)	Şiddet (k.b.)	2 $\theta$ (°)	Şiddet (k.b.)
29.25	100.00	58.30	10.50
33.73	6.06	60.67	1.75
34.26	2.89	70.93	4.56
48.44	18.43	72.18	2.15
48.84	35.88	78.51	3.47
57.60	21.93	79.11	6.77

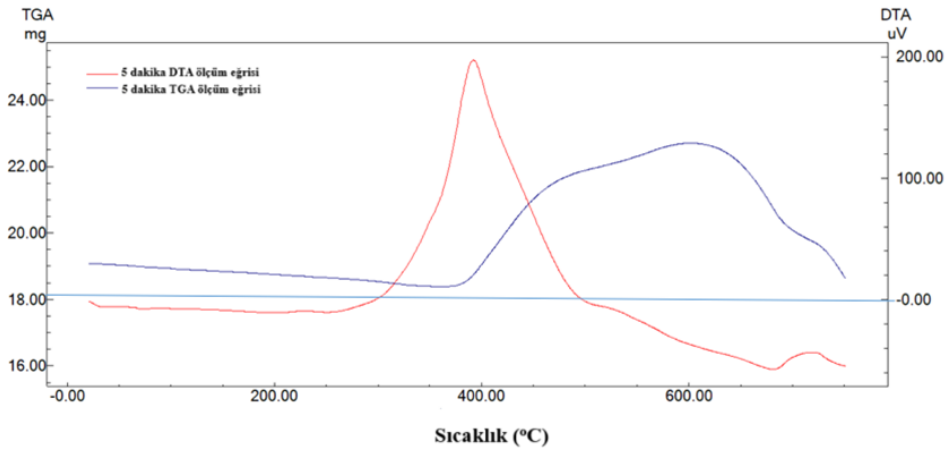
İleri öğütme işlemi sonrası 29.25'lik  $2\theta$  değerinde bulunan kalkopirit pik şiddetinin artan öğütme süresine bağlı olarak azaldığı, oysa kuvars piklerinde hemen hemen hiçbir değişimin olmadığı görülmektedir.

### 9.1.2. Kalkopiritin İleri Öğütme Numunelerinin DTA/TGA Analizleri

Termal karakterizasyon için, ileri öğütme işlemi uygulanmış numunelere, Shimadzu marka DTG-60AH model bir diferansiyel termal analiz (DTA) cihazında termal karakterizasyon deneyleri gerçekleştirildi. Numuneler, hem 100 ml/dakika sabit akışlı argon gazı ortamında 20 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında, oda sıcaklığı ile 750 °C arasında, hem de aynı şartlarda hava ortamında ısıtılıp soğutulularak yapılan ölçümlerle numunelerin termal etkiye karşı davranışını karakterize eden TG/DTA eğrileri elde edilmiştir.



Şekil.9.2. 5 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin argon gazı ortamında TG/DTA.



Şekil 9.3. 5 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin hava ortamında TG/DTA.

Şekil 9.2 ve 9.3'te 5 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunelerde yaklaşık 300 °C'de başlayan 580°C biten bir endotermik reaksiyon görülmektedir. Bu sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlar arasında olayı belirleyebilecek temel değişimler aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilmektedir.

Pirit: 200-300 °C civarında



reaksiyonuna göre parçalanır.

Kalkopirit: termik parçalanma



sonucu elementler kükürt verir.

Kovellin: 358 °C' den itibaren



parçalanarak kükürt açığa çıkar.

Bu reaksiyonların hepsi endotermiktir ve dışarıdan bir enerji verilmesini (bir ısı verilmesini) gerektirirler. Bu reaksiyonlardan sonra oksidasyon reaksiyonları gerçekleşmeye ve hepsi ekzotermik bir şekilde kükürt eliminasyonu başlar [66].

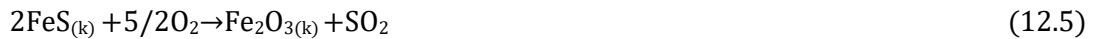
Hava ortamında alınan TG/DTA analizlerinde ise (şekil 9.3); bu endotermik reaksiyonlar yaklaşık 300-500 °C arasında gerçekleşmektedir. Termogravimetrik analizde 400 °C' den sonra ağırlıktaki artış ise havanın oksijeni ile reaksiyona giren demir sülfür ve bakır sülfür bileşiklerinin, önce ağırlık artışına neden olduğu, ardından ekzotermik reaksiyonların başlamasıyla bu oksitli yapıların bünyeden uzaklaşarak ağırlık azalışına neden olduğu söylenebilir.

Nitekim literatürde, yukarıda bahsi geçen reaksiyonlardan sonra oksidasyon reaksiyonları gerçekleşmeye ve hepsi ekzotermik olan bu olaylarla kükürt eliminasyonu başlar.

Pirotin: 250-370 °C sıcaklıklarında;



reaksiyonu ile başlayan oksidasyonda sıcaklığın yükselmesi ile demiroksidül manyetit üzerinden hematite kadar dönüşür. Toplam reaksiyon olarak

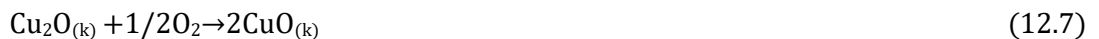


belirlenebilir.

Kalkosin: hava ile teması sonucu 230 °C' den itibaren



reaksiyonu ile başlayan oksidasyon



üzerinden devam eder.

Teşekkül etmiş SO<sub>2</sub> gazı sistemdeki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşkenlerinin katalitik etkisi ile kısmen



haline dönüşür. Ve bununla birlikte sülfatlanma reaksiyonları başlar.



veya

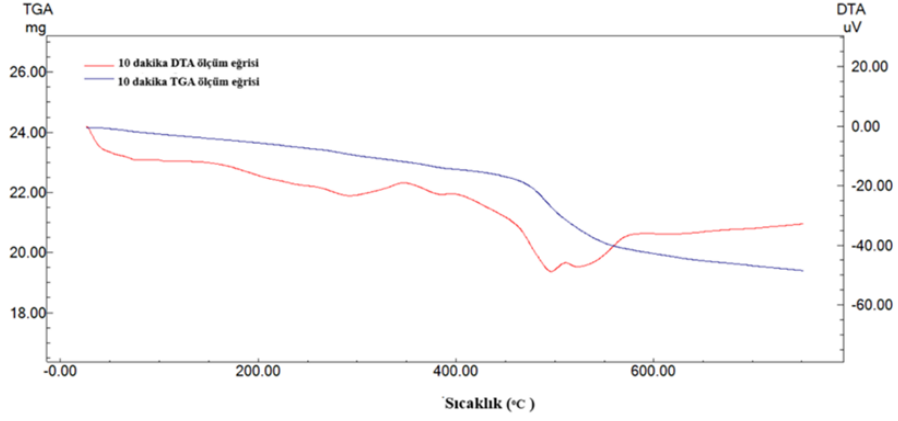


Sülfatlanma reaksiyonlarının oksitler üzerinden değil doğrudan sülfür-oksijen arasında vuku bulunduğu da iddia edilmektedir. İnanılan durum kükürt eliminasyonunun oldukça kuvvetli bir şekilde sülfatlanmasıyla bağıntılı bulunduğuudur. Örneğin bakır sülfat teşekkülü 350°C’de başlamakta ve 550 °C’de maksimum olmaktadır. 500 °C civarında CuSO<sub>4</sub> ile CuO birleşerek bazik sülfat (CuO. CuSO<sub>4</sub>) teşekkül edebilmektedir. Aynı şekilde 650 °C’ sülfat parçalanarak bazik sülfata, sıcaklığın yükselmesi ile de 700 °C’de CuO ve SO<sub>3</sub> haline dönüşmektedir [66].

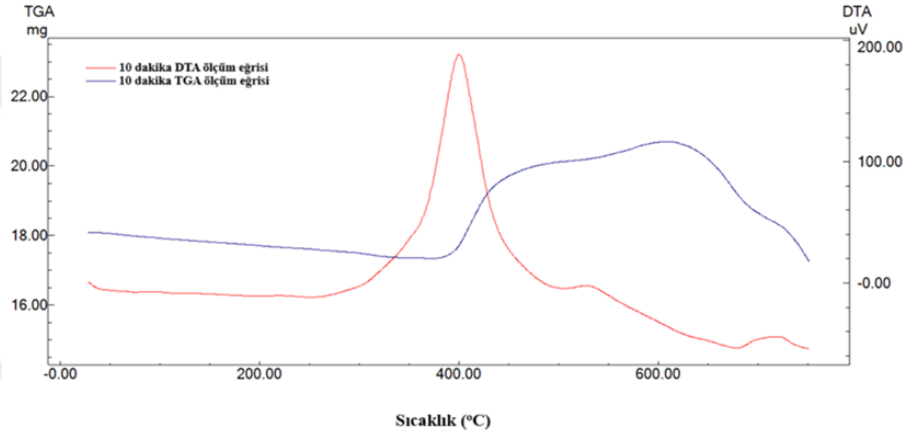


Reaksiyonları sülfatların parçalanarak ferritlerin teşekkülüne sebebiyet vermektedir. Bakır ferrit teşekkülü 600 °C’de başlamaktadır. Sıcaklığın daha da yükselmesi Cu<sub>2</sub>O. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> teşekkülüne sebebiyet verir ki, bu ferrit 1100 °C’nin üzerinde stabil bir bileşiktir. Pirometalurjik işlemlerde ferrit teşekkülü fazla tehlikeli değildir, zira redüksiyonu kolaydır. Buna karşılık sülfatlayıcı kavurma şartlarında bu teşekkülün önlenmesi gerekir.

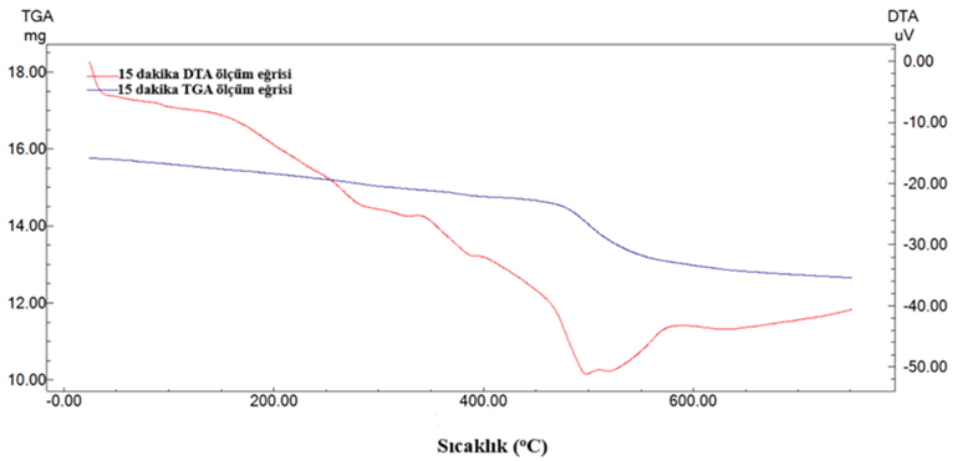
Şekil 9.2 - Şekil 9.13’te farklı sürelerde öğütme yapılan numunelerin hem argon atmosferinde hem de hava ortamında, alınmış TG-DTA analizleri verilmektedir. Bu analizlerde dikkat edilmesi gereken husus, öğütme süresi arttıkça gerçekleşen reaksiyon sıcaklıklarının düşmesidir. Öğütme işlemi ile taneciklerin yüzey alanlarında bir artış olmakta, yüzeyler aktifleşmekte ve reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşmektedir.



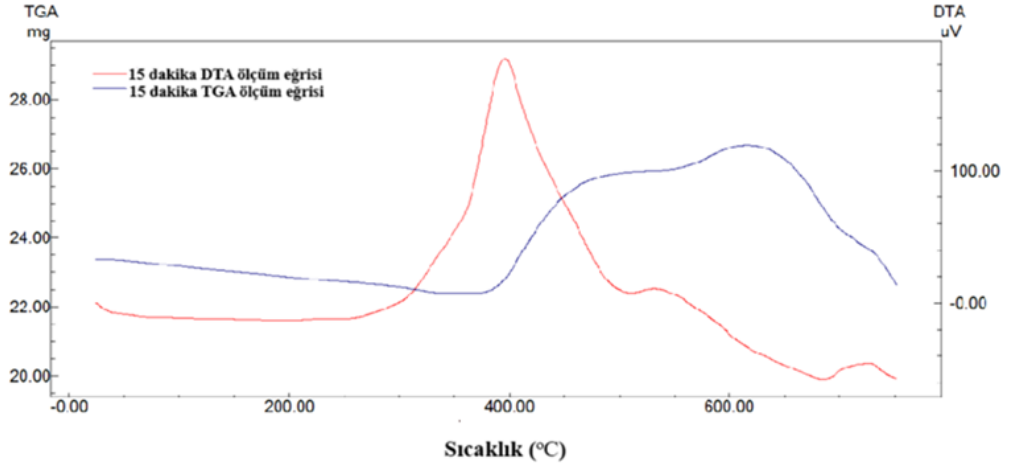
Şekil.9.4. 10 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin argon gazı ortamında TG/DTA.



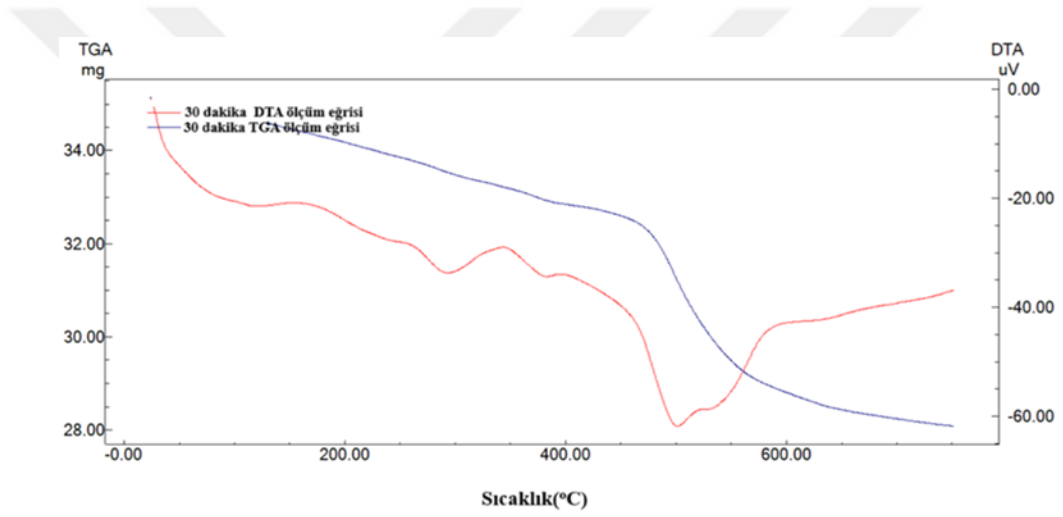
Şekil.9.5. 10 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin hava ortamında TG/DTA.



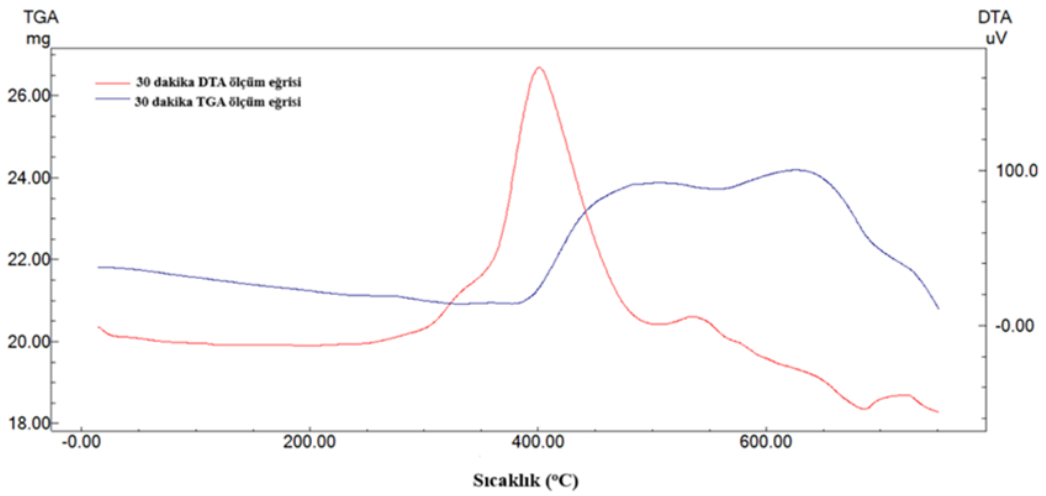
Şekil.9.6. 15 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin argon gazı ortamında TG/DTA.



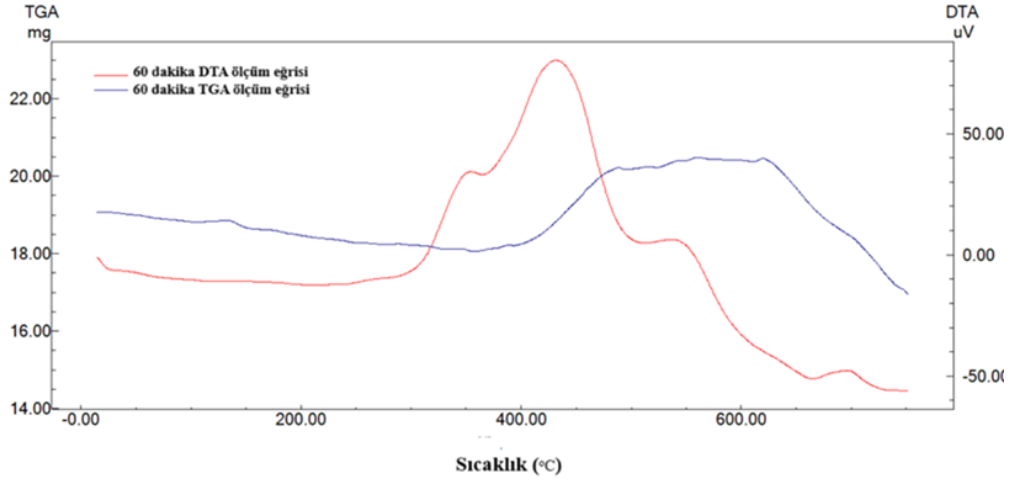
Şekil.9.7. 15 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin hava ortamında TG/DTA.



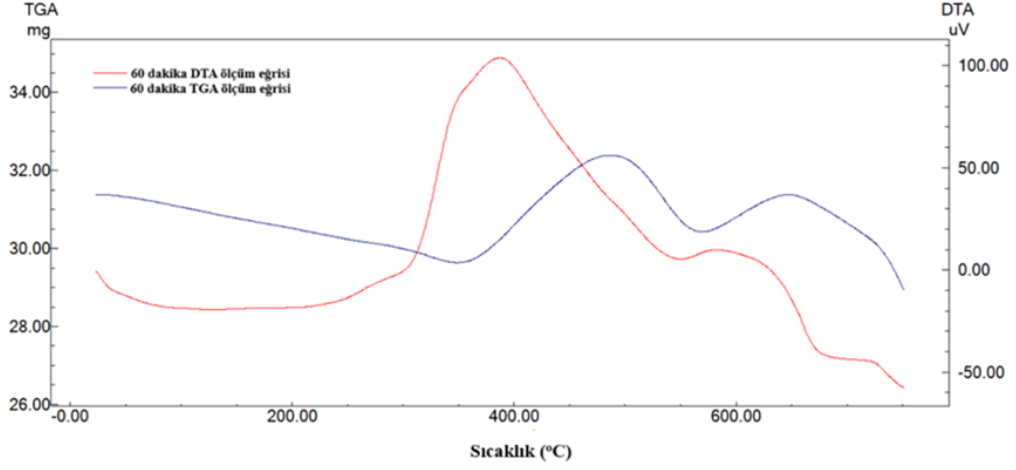
Şekil.9.8. 30 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin argon gazı ortamında TG/DTA.



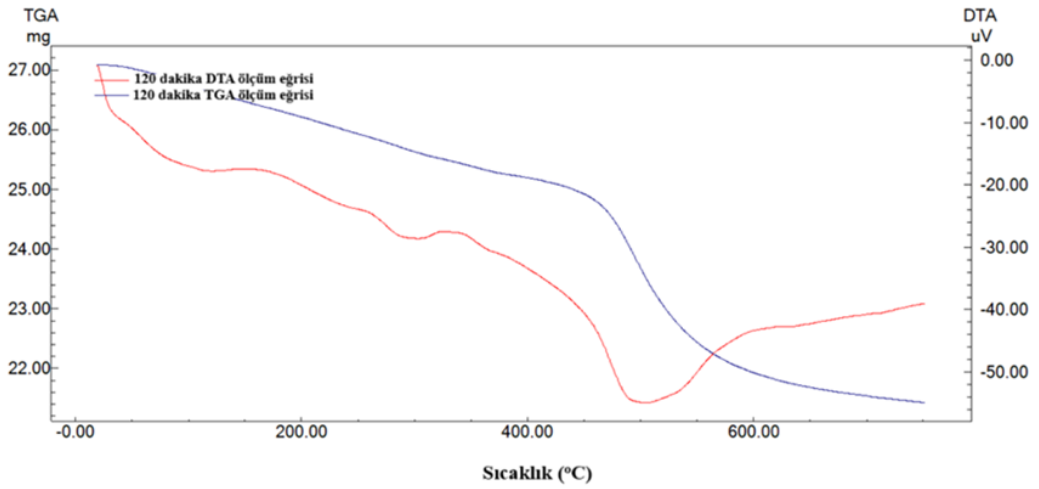
Şekil.9.9. 30 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin hava ortamında TG/DTA.



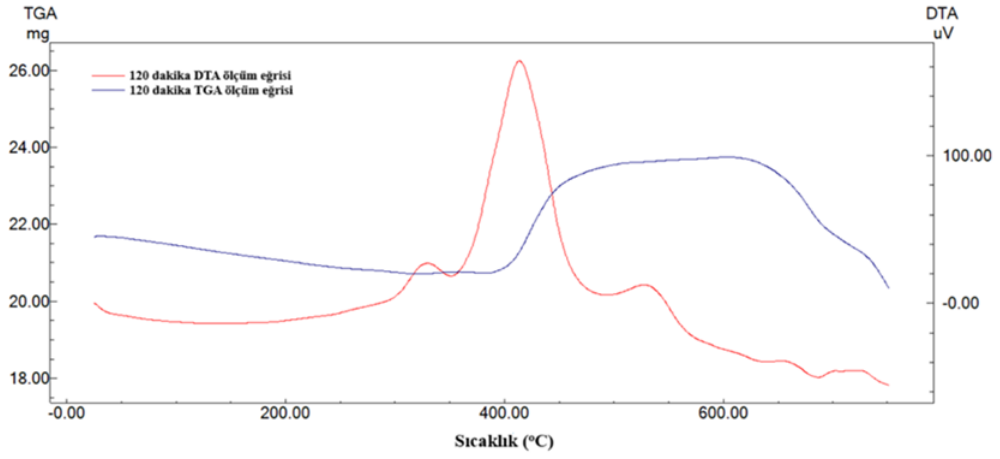
Şekil.9.10. 60 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin argon gazı ortamında TG/DTA.



Şekil.9.11. 60 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin hava ortamında TG/DTA.



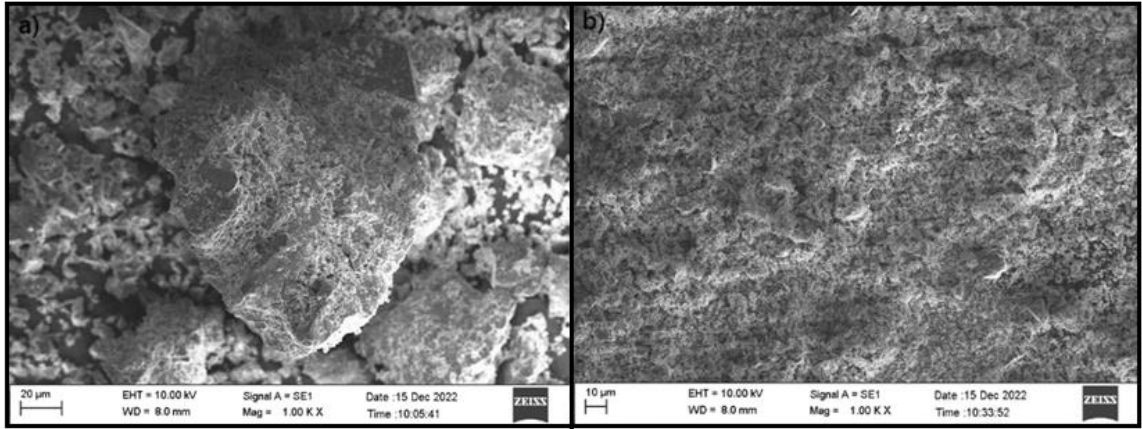
Şekil.9.12.120 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin argon gazı ortamında TG/DTA.



Şekil.9.13. 120 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunenin hava ortamında TG/DTA.

### 9.1.3. Kalkopiritin SEM Analizleri

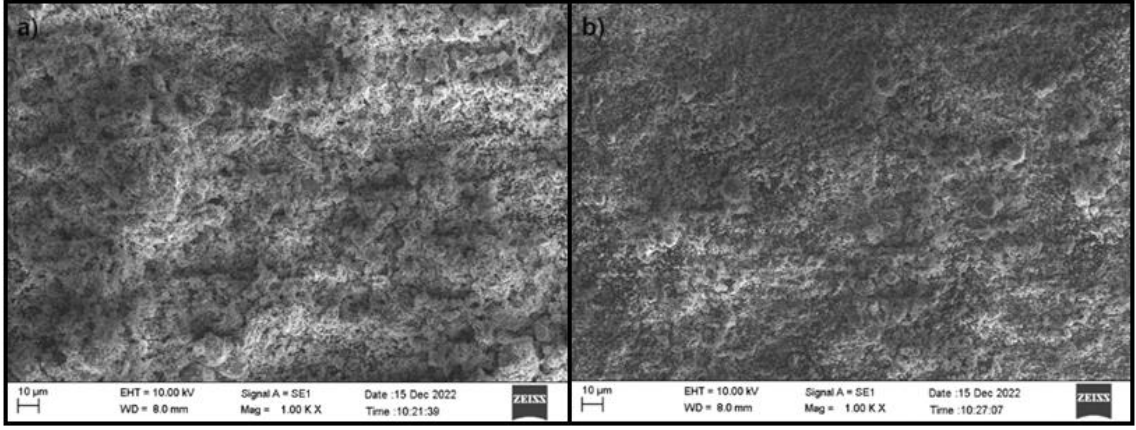
İleri öğütme işlemi sonrasında numunelerin SEM görüntüleri alınmış ve 5, 10,15,30 dakikalık öğütme sonrası taneciklerin mikron altı seviyelere indiği görülmüştür. Ancak 60 ve 120 dakika ileri öğütme işlemi uygulanan numunelerin, taneciklerin yüzeylerinde meydana gelen manyetiklikten dolayı, toplaklaştığı görülmüştür. Bu nedenle, öğütme süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Bu SEM görüntüleri şekil 9.14, şekil 9.15, şekil 9.16 ve şekil 9.17’te gösterilmiştir.



a)

b)

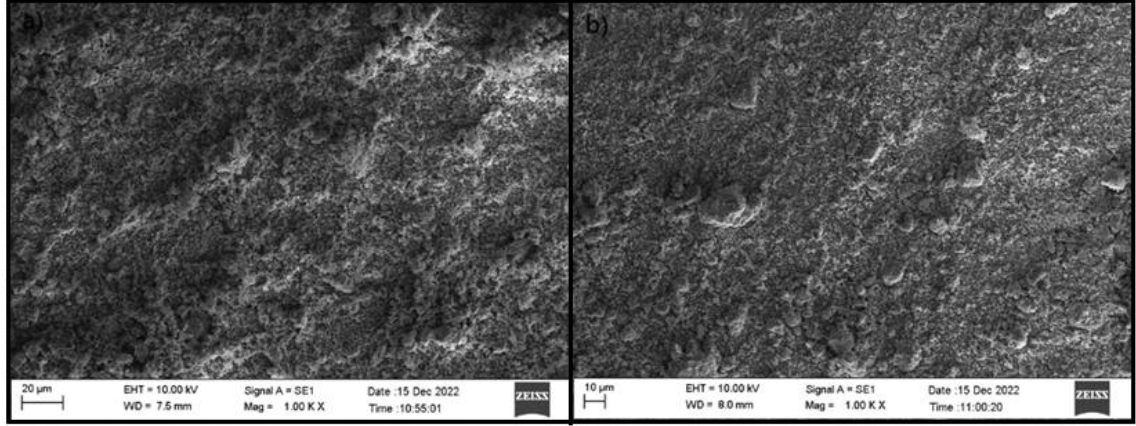
Şekil 9.14. a)Öğütme olmamış ve b) 5 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEM görünsütü.



a)

b)

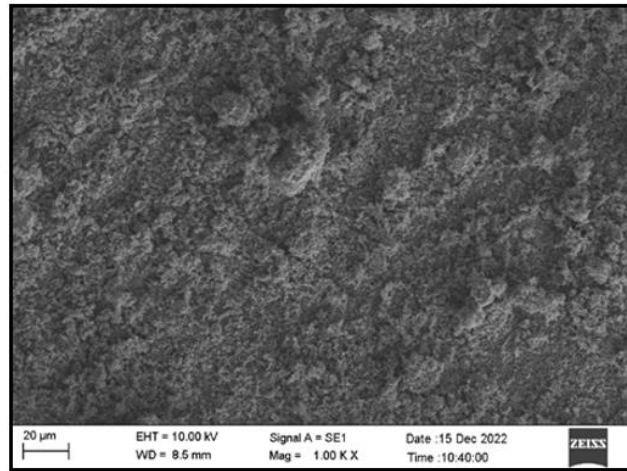
Şekil 9.15. a) 10 ve b) 15 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEM görüntüsü.



a)

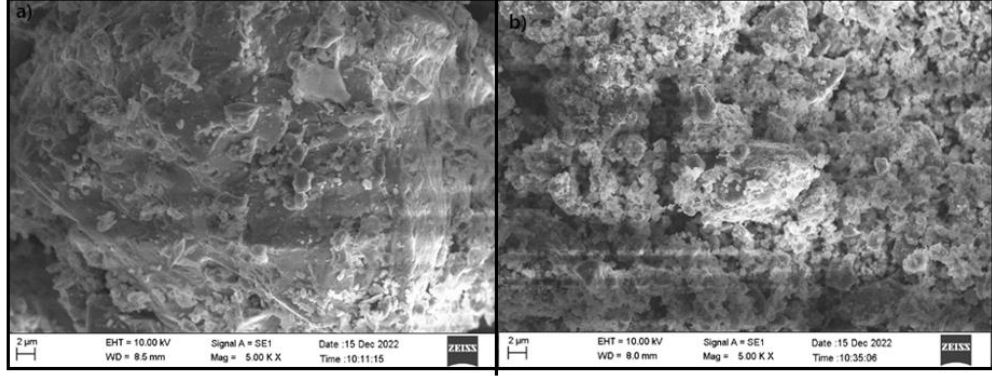
b)

Şekil 9.16. a) 30 ve b) 60 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEM görüntüsü.



Şekil 9.17. 120 dakika ileri öğütme uygulanmış K120 SEM görüntüsü.

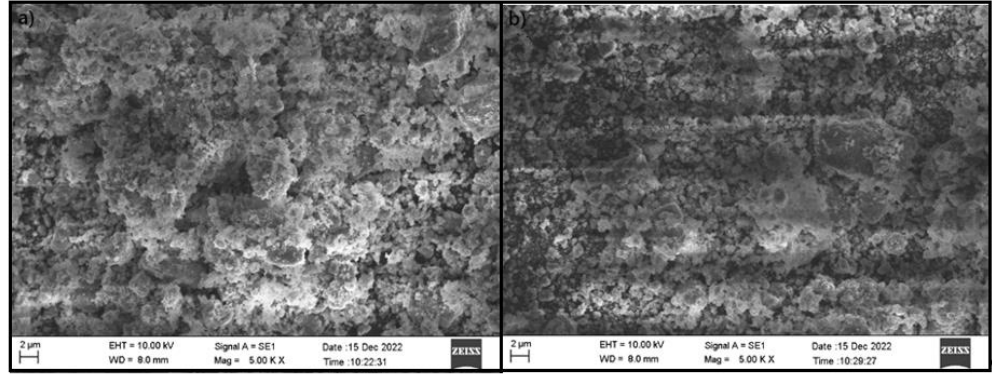
Öğütülmemiş ve ileri öğütme uygulanmış K1, K5, K10, K15, K30, K60 ve K120 kalsopirit numunelerinin 5000 kat büyütme ile SEM görüntüleri aşağıda şekil 9.18, şekil 9.19, şekil 9.20 ve şekil 9.21’de gösterilmiştir.



a)

b)

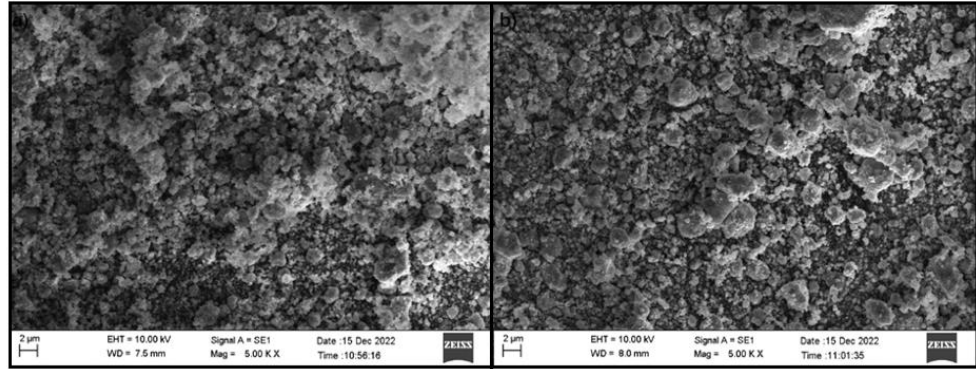
Şekil 9.18. a) Öğütme olmamış ve b) 5 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEMx5000 görüntüsü.



a)

b)

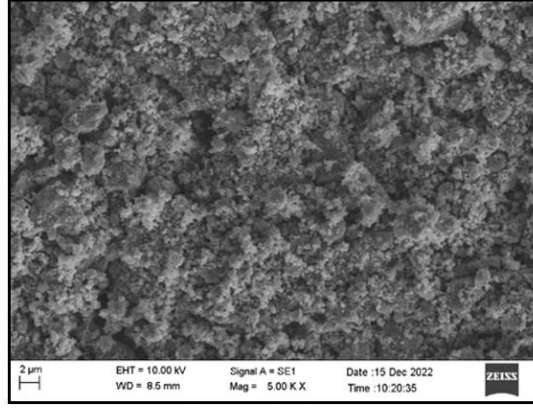
Şekil 9.19. a) 10 ve b) 15 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEMx5000 görüntüsü.



a)

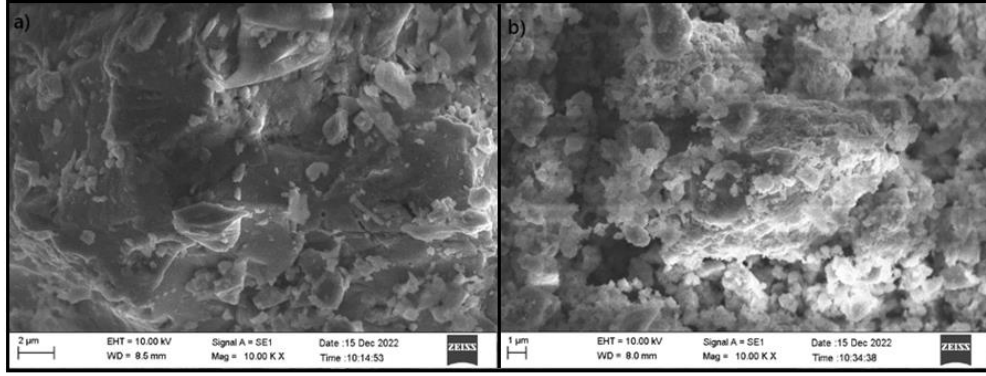
b)

Şekil 9.20. a) 30 ve b) 60 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEMx5000 görüntüsü.



Şekil 9.21. 120 dakika ileri öğütme uygulanmış K120 SEMx5000 görüntüsü.

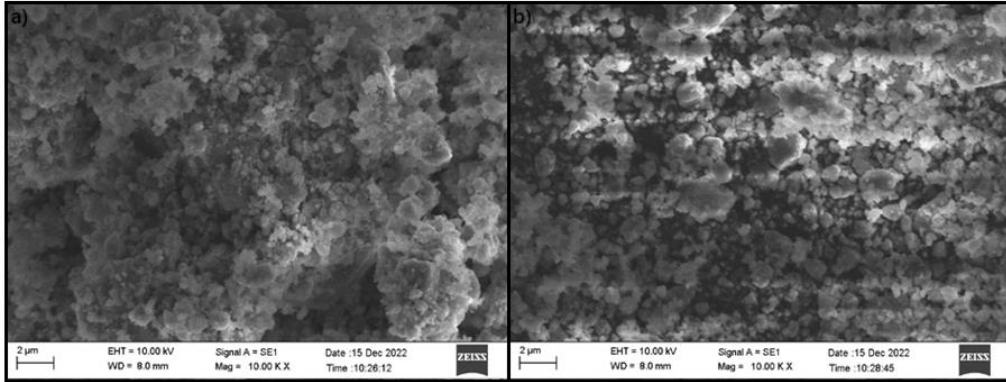
Öğütülmemiş ve ileri öğütme uygulanmış K1, K5, K10, K15, K30, K60 ve K120 kalkopirit numunelerinin 10000 kat büyütme ile SEM görüntüleri aşağıda şekil 9.22, şekil 9.23, şekil 9.24 ve şekil 9.25 'de gösterilmiştir.



a)

b)

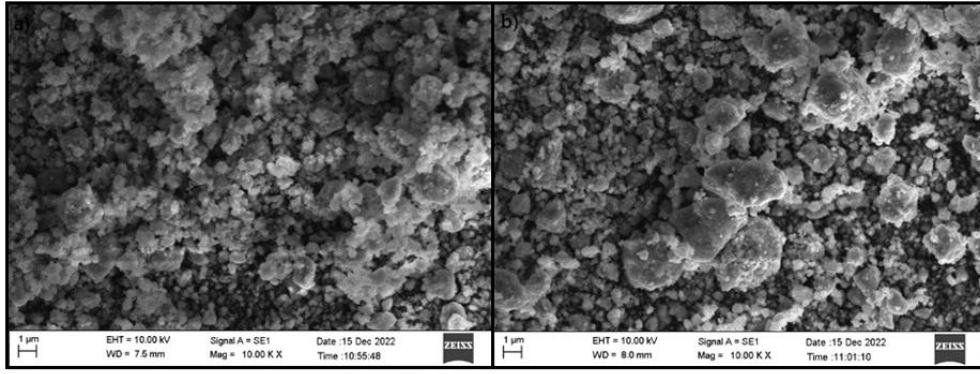
Şekil 9.22. a) Öğütme olmamış ve b) 5 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEMx10000 görüntüsü.



a)

b)

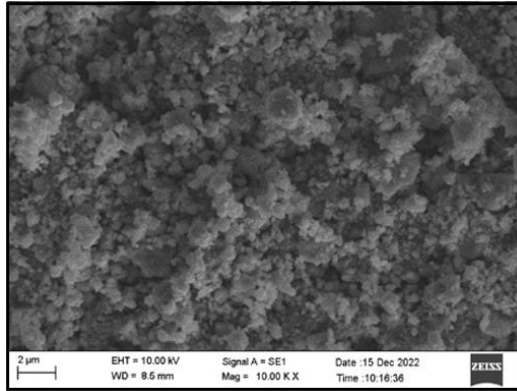
Şekil 9.23. a) 10 ve b) 15 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEMx10000 görüntüsü.



a)

b)

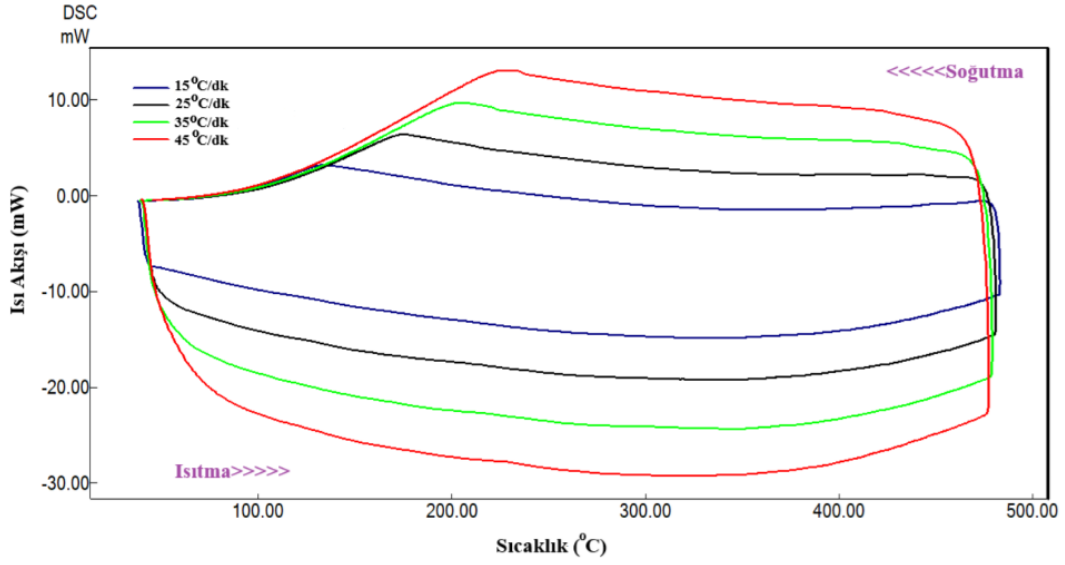
Şekil 9.24. a) 30 ve b) 60 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerin SEMx10000 görüntüsü.



Şekil 9.25. 120 dakika ileri öğütme uygulanmış K120 SEMx10000 görüntüsü.

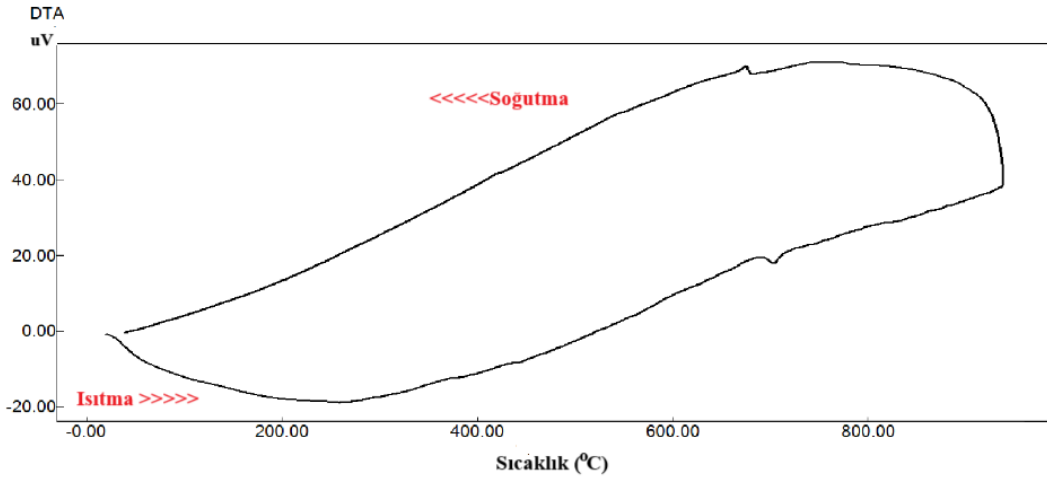
#### 9.1.4. Kalkopiritten Elde Edilen Bakır ile Yapılan Alaşımın DSC/DTA Analizi

Kalkopiritten bakırın elde edilmesinden sonra dörtlü CuAlMnMg alaşımına bakır dışında diğer elementler ticari olarak satın alınmış, bakır ise üretilmiştir. Bu dört element oranları tezin ikinci kısmında kullanılan fakat dört elementinde ticari olarak satın alındığı alaşım oranı ile aynı belirlenmiştir. Elde edilen alaşım homojenleştirildikten sonra Şekil 9.26 'da DSC analizinde 15, 25, 35 ve 45 °C/dk ısıtma soğutma hızlarında alınan eğrilerde martensitten östenite ve östenitten martensite olan noktalar görülmemektedir.



**Şekil 9.26.** Kalkopiritten elde edilen bakır ile yapılan CuAlMnMg alaşımının farklı ısıtma soğutma hızlarında alınan DSC eğrileri.

Şekil 9.27’de CuAlMnMg alaşımının akışlı argon gazı ortamında 25 °C/dakika ısıtma/soğutma hızı oda sıcaklığı ile 900 °C arasında ısıtılıp soğutularak yapılan ölçümlerde alaşımın termal etkiye karşı davranışını karakterize eden DTA eğrileri (termogramları) elde edilmiştir.



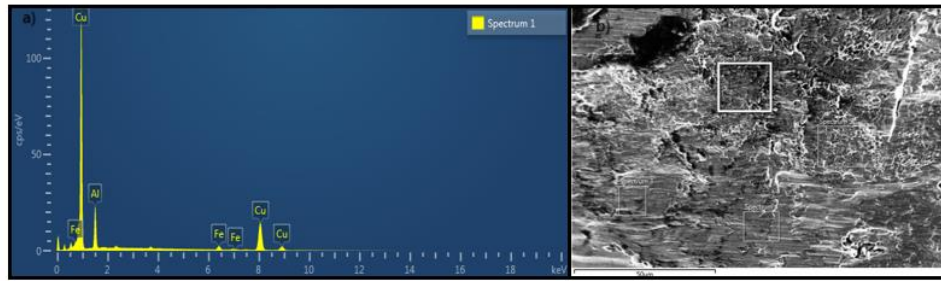
**Şekil 9.27.** Kalkopiritten elde edilen bakır ile yapılan CuAlMnMg alaşımının DTA eğrisi.

Literatürde CuAlMnMg alaşımlarında martensitik faz dönüşümlerinin genellikle 120-180 °C aralığında gerçekleştiğini göstermektedir [81]. Ancak Mn içeriğinin artışı  $\beta$  fazını stabilize ederek martensitik dönüşümleri zorlaştırmakta ve dönüşüm sıcaklığını kaydırabilmektedir [82]. Bu çalışmada gözlemlenen ~700 °C sıcaklıkta belirgin pik elde edilmiştir. Alaşımda kullanılan bakırın kalkopirit cevherinden elde edilmesinden dolayı içerisinde bazı empüriteler içerebilir. Bu

empüriteler alaşımın kristal yapısını bozarak faz dönüşüm sıcaklıklarının yükselmesine ve termal analiz eğrisinde beklenmedik piklerin oluşmasına neden olabilir.

### 9.1.5. Kalkopiritten Elde Edilen Bakır ile Yapılan Alaşımın SEM/EDX Analizi

Şekil 9.28’de kalkopiritten elde edilen bakır kullanılarak üretilen CuAlMnMg alaşımının SEM/EDX analiz sonuçları verilmiştir. EDX spekturumunda Cu ve Al elementleri belirgin bir şekilde görülürken Mn ve Mg elementlerine rastlanmamıştır. Bu durum amaçlanan CuAlMnMg kompozisyonunu homojen şekilde oluşturmadığını göstermektedir. Ayrıca %4,25 oranlı Fe içeriği, kalkopirit cevherinden gelen ve tam olarak uzaklaştırılmamış olan empüritedir. Bu tür empüriteler alaşımda istenmeyen intermetalik faz oluşumuna neden olabilir ve mikroyapının homojenliğini bozabilir.

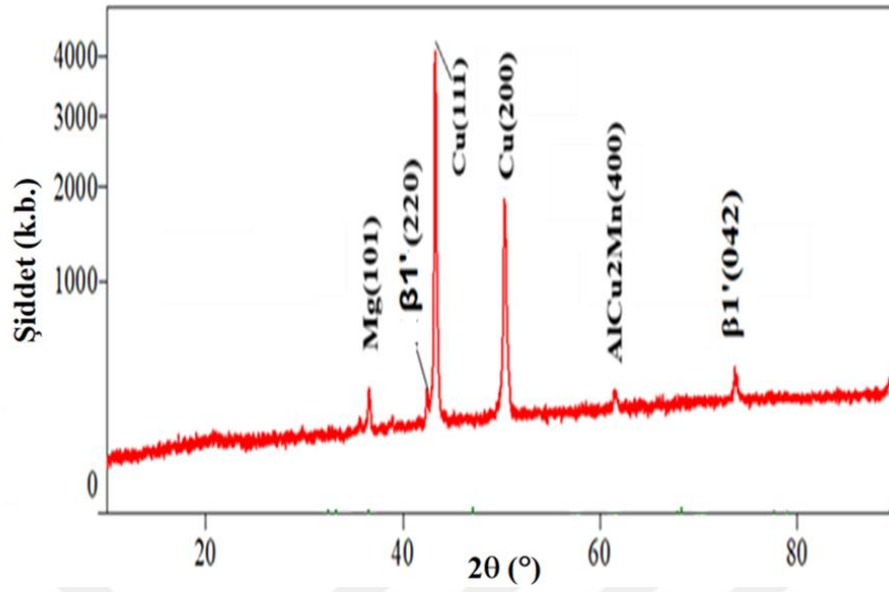


Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
Al	K series	11.68	0.13	23.63
Fe	K series	4.35	0.15	4.25
Cu	L series	83.97	0.19	72.12
Total		100.00		100.00

Şekil 9.28. Kalkopiritten elde edilen bakır ile yapılan CuAlMnMg alaşımın SEM/EDX analizi.

### 9.1.6. Kalkopiritten Elde Edilen Bakır ile Yapılan Alaşımın XRD Analizi

Şekil 9.29’de kalkopiritten üretilen bakır ile dörtlü CuAlMnMg alaşımının XRD grafiği verilmiştir. XRD deseninde Cu, Mg,  $\beta 1$ ’ve AlCu<sub>2</sub>Mn piklerinin tespit edilmesi, alaşımın çok fazlı bir mikroyapıya sahip olduğunu göstermektedir. B1’ fazının olması CuAlMn esaslı alaşımın şekil hafıza özelliği sergileyebileceği fakat Cu fazının baskın olması kalkopiritten gelen bakırın tam olarak alaşıma entegre olmadığını düşündürmektedir. Ayrıca oluşan AlCu<sub>2</sub>Mn intermetalik fazlarının varlığı, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıl işlemler veya alaşım bileşimindeki dengesizlikler sonucu oluşabilir [81,83–86].

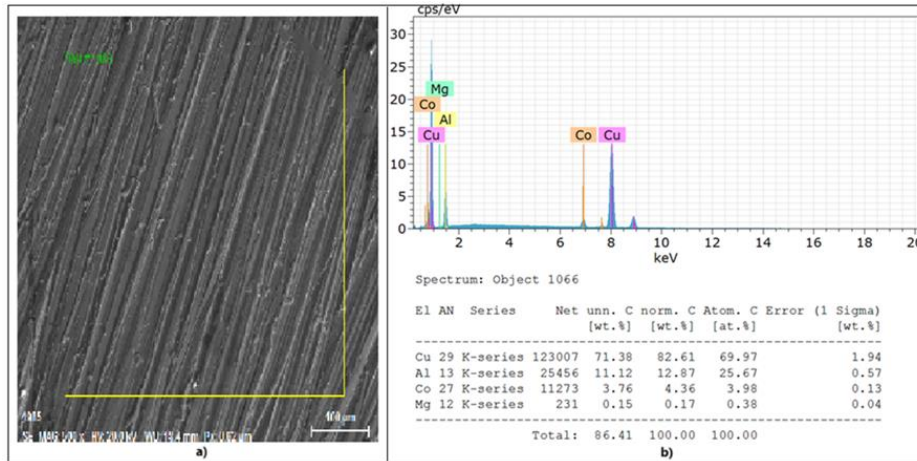


Şekil 9.29. Kalkopiritten üretilen bakır ile yapılan CuAlMnMg alaşımlarının XRD grafiği.

## 9.2. CuAlXMg Alaşım Numunelerinin Analizleri (II: Kısım)

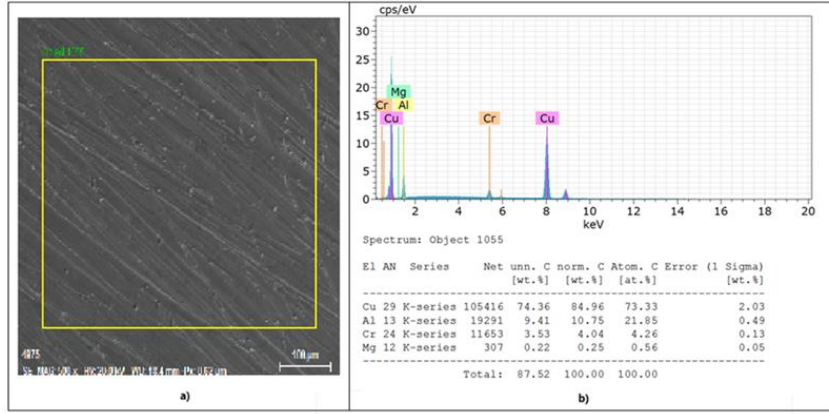
### 9.2.1. CuAlXMg Alaşım Numunelerinin SEM/EDX Analizleri

CuAlXMg, X=Co, Cr, Fe, Mn, Ti, Ni, V ve Zn numunelerinin SEM ve EDX görüntüleri Şekil 9.30, 9.31, 9.32, 9.33, 9.34, 9.35, 9.36 ve 9.37’de verilmiştir. Alaşımların kimyasal bileşimleri Zeiss EVO MA10 model EDS (energy dispersive X-ray spectrum) kullanılarak belirlenmiştir.



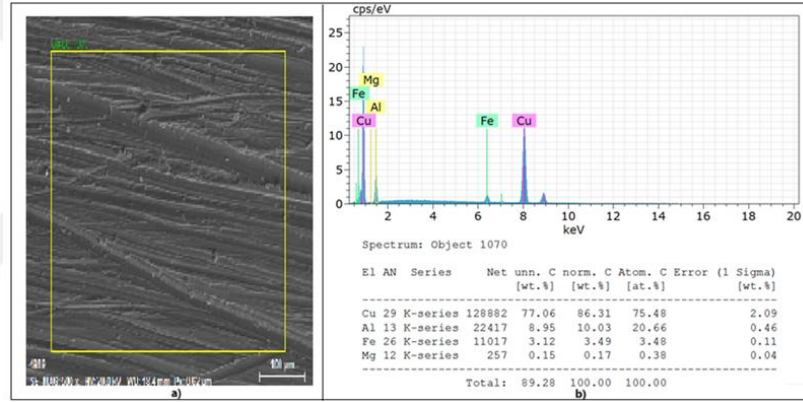
Şekil 9.30. CuAlCoMg alaşımlarının a) SEM görüntüsü b) EDX ölçümü sonucu.

CuAlCoMg alaşımının kimyasal bileşimi 69.97Cu-25.67Al- 3.98 Co- 0.38Mg (at%) olarak gözlemlenmiştir.



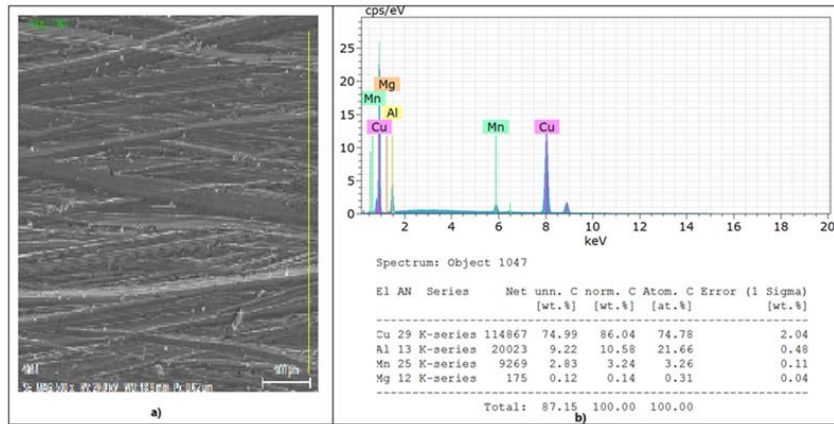
Şekil 9.31. CuAlCrMg alaşımının a) SEM görüntüsü b) EDX ölçümü sonucu.

CuAlCrMg alaşımın kimyasal bileşimi 73.33Cu-21.85Al- 4.26Cr- 0.56Mg (at%) olarak gözlemlenmiştir.



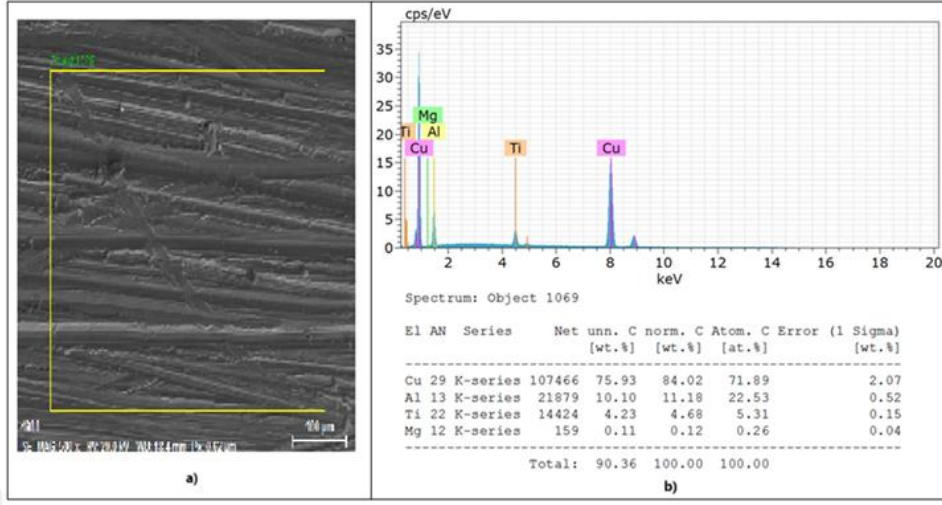
Şekil 9.32. CuAlFeMg alaşımının a) SEM görüntüsü b) EDX ölçümü sonucu.

CuAlFeMg alaşımın kimyasal bileşimi 75.48Cu-20.66Al- 3.48Fe- 0.38Mg (at%) olarak gözlemlenmiştir.



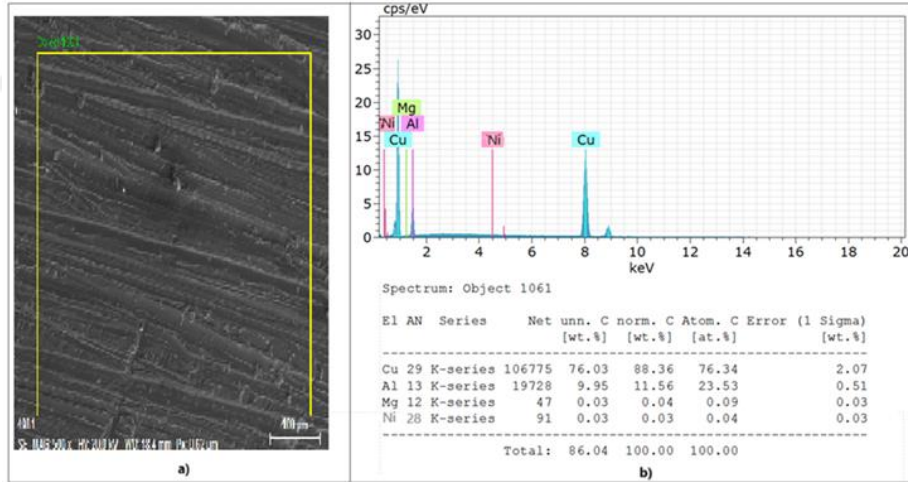
Şekil 9.33. CuAlMnMg alaşımının a) SEM görüntüsü b) EDX ölçümü sonucu.

CuAlMnMg alaşımının kimyasal bileşimi 74.78Cu-21.66Al- 3.26Mn- 0.31Mg (at%) olarak gözlemlenmiştir.



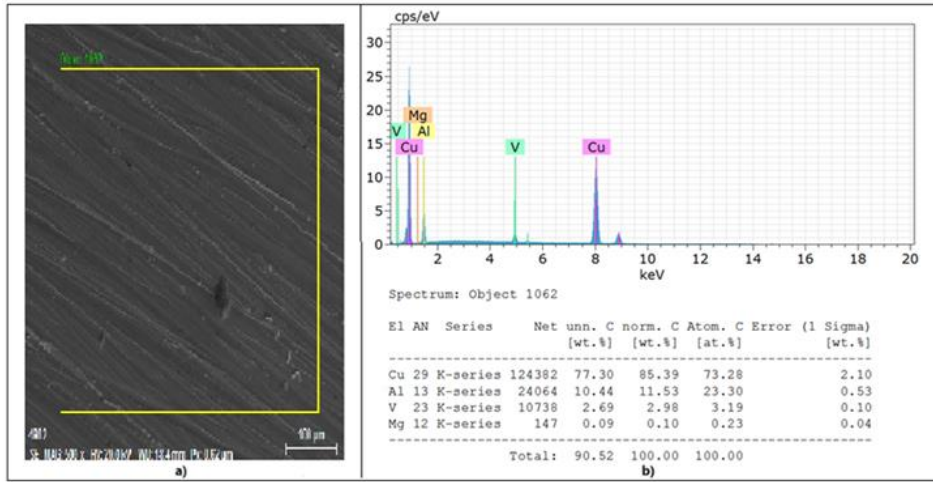
şekil 9.34. CuAlTiMg alaşımının a) SEM görüntülü b) EDX lm sonucunu.

CuAlTiMg alaşımının kimyasal bileşimi 71.89Cu-22.53Al- 5.31Mn- 0.26Mg (at%) olarak gözlemlenmiştir.



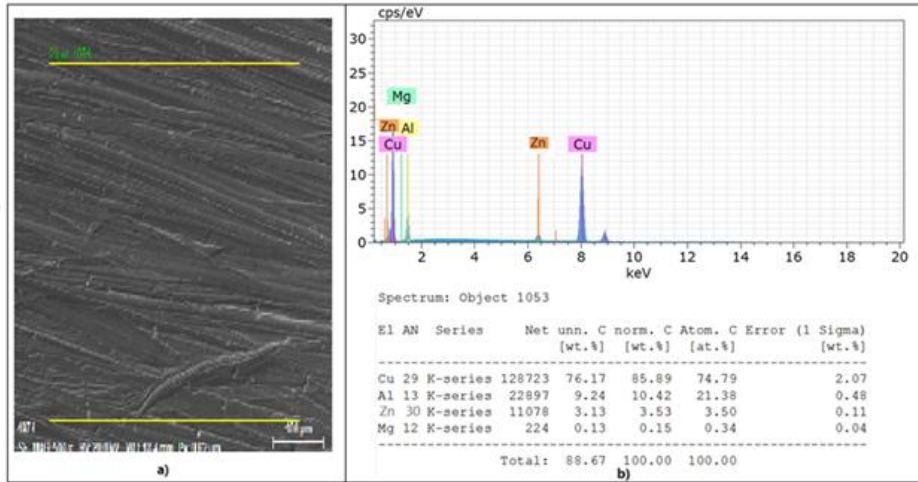
şekil 9.35. CuAlNiMg alaşımının a) SEM görüntülü b) EDX lm sonucunu.

CuAlNiMg alaşımının kimyasal bileşimi 76.34Cu-23.53Al- 0.04Ni- 0.09Mg (at%) olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 9.36. CuAlVMg alaşımının a) SEM görüntülü b) EDX ölçümü sonucu.

CuAlVMg alaşımının kimyasal bileşimi 73.28Cu-23.30Al- 3.19V- 0.23Mg (at%) olarak gözlemlenmiştir.



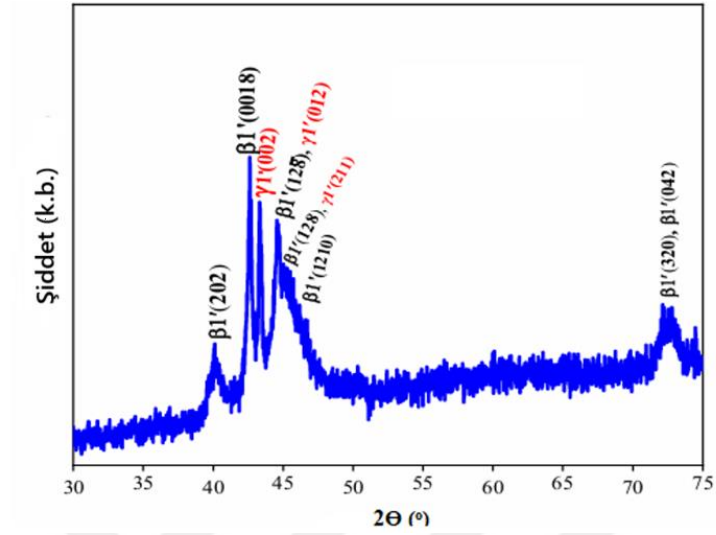
Şekil 9.37. CuAlZnMg alaşımının a) SEM görüntülü b) EDX ölçümü sonucu.

CuAlZnMg alaşımının kimyasal bileşimi 74.79Cu-21.38Al- 3.50V- 0.34Mg (at%) olarak gözlemlenmiştir.

## 9.2.2. CuAlXMg Alaşım Numunelerinin XRD Analizleri

CuAlCoMg YSSHA'nın XRD deseni Şekil 9.38'de verilmiştir. Bu alaşımların analizleri oda sıcaklığında CuK $\alpha$  radyasyonlu Rigaku RadB-DMAX II difraktometre kullanılarak yapısal X-ışını kırınımı ile belirlendi. Burada oluşan en yüksek yoğunluklu ana pik  $\beta 1'$  (0018) martensitin atomik düzlemine aittir ve bu pike en yakın ikinci yüksek pik  $\gamma 1'$  (002) pikidir ve diğer pikler ise  $\beta 1'$  (202),

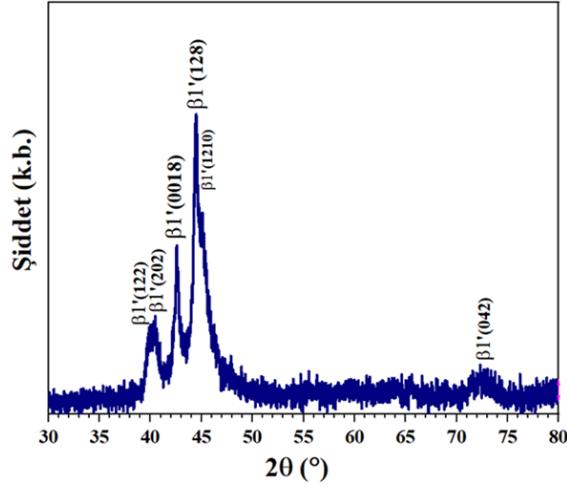
$\beta_1'$  (128),  $\beta_1'$  (12 $\bar{8}$ ),  $\beta_1'$  (1210),  $\beta_1'$  (320),  $\beta_1'$  (042),  $\gamma_1'$  (012) ve  $\gamma_1'$  (211) martensit piklerini göstermektedir [87–90].



Şekil 9.38. CuAlCoMg ŞHA'nın XRD grafiği.

CuAlCoMg ŞHA'nın atom başına valans veya değerlik elektron oranı ( $e/a = \sum f_i \cdot v_i$ ) formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Burada  $f_i$ , alaşım elementlerinin atomik fraksiyonlarını,  $v_i$  ise valans elektron sayılarını temsil etmektedir [88]. CuAlCoMg YSSHA'nın  $e/a$  oranı 1,55 bulunmuştur ve bu değer  $\gamma_1'$  martensitinin  $\beta_1'$  martensitine göre hacimsel baskınlığını ve bu iki martensit fazının alaşımda olduğunu göstermektedir, bu XRD grafiğinde şekil 9.38'de bu doğrulanmıştır. XRD verilerinde en yüksek şiddetteki (%) 100 pike ait  $2\theta$  açısı ve FWHM değerleri kullanılarak alaşımın ortalama kristalit boyutu (D) bilinen  $D = 0.9 \lambda / B_{1/2} \cdot \cos \theta$  Debye Scherrer formülü [34,91] kullanılarak 22,75 nm olarak bulunmuştur. Bu formülde;  $\lambda$  kullanılan  $\text{CuK}\alpha$  X-ışınının dalga boyu ( $\lambda = 0,15406$  nm),  $B_{1/2}$  en şiddetli pikin FWHM değeri ve  $\theta$  ise Bragg difraksiyon açısıdır.

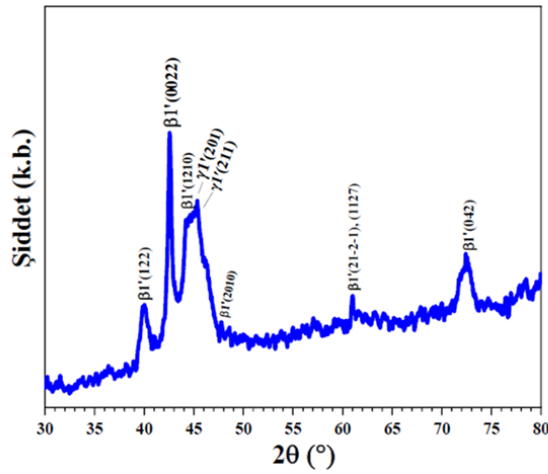
CuAlZnMg YSSHA'nın XRD deseni Şekil 9.39'te verilmiştir. Burada oluşan en yüksek yoğunluklu ana pik  $\beta_1'$  (128) martensit faz piki olup diğer pikler  $\beta_1'$  (122),  $\beta_1'$  (202),  $\beta_1'$  (0018),  $\beta_1'$  (1210) ve  $\beta_1'$  (042) martensit pikleridir [92–95]. CuAlZnMg alaşımını polikristal yapıya sahiptir. Bu alaşımda ŞHE'nin ortaya çıkması için  $\beta_1'$  martensitik yapının alaşımda başarılı bir şekilde oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 9.39. CuAlZnMg ŞHA'nın XRD garfiği.

CuAlZnMg YSSHA'nın e/a oranı 1,466 bulunmuştur, e/a oranı genellikle iyi bir şekil hafıza etkisi sergilemesi için 1.45-1.51 arasında [80] değer alır. Bu değer aralığında bulunan bu teorik değer düşük hacimli  $\gamma$ 1 tipi martensit fazı ile bulunan  $\beta$ 1' fazının yüksek hacimli baskınlığını işaret etmektedir. Bu teorik beklenti yukarıda Şekil 9.39' da XRD grafiği ile doğrulanmıştır. D ortalama kristalit boyutu 15,84 nm olarak bulunmuştur.

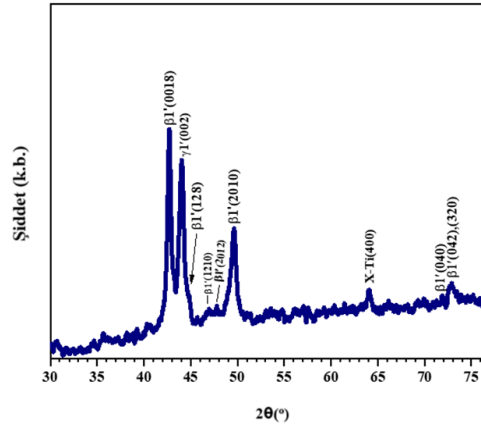
CuAlCrMg YSSHA'nın XRD deseni Şekil 9.40'te verilmiştir. Burada oluşan en yüksek şiddetli ana pik  $\beta$ 1'(0022) martensit faz piki olup diğer pikler ise  $\beta$ 1'(122),  $\beta$ 1'(1210),  $\beta$ 1'(210),  $\beta$ 1'(21-2-1),  $\beta$ 1'(1127),  $\beta$ 1'(042),  $\gamma$ 1'(201) ve  $\gamma$ 1'(211) martensit fazlarıdır [87–89,96]. D ortalama kristalit boyutu 23,24 nm olarak bulunmuştur. Kristalit boyutunun, tane boyutuna kıyasla daha küçük olması durumunda, kristalit boyutunun büyüklüğü arttıkça alaşımın mikroyapısında tek kristallik oranı artar. Bu da şekil hafıza etkisinin seviyesini aynı oranda iyileştirir.



Şekil 9.40. CuAlCrMg ŞHA'nın XRD garfiği.

CuAlCrMg YSSHA'nın e/a oranı 1.4426 olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak 1,45 değerine yakın olan bu alaşımda  $\beta 1'$  ve  $\gamma 1'$  fazlarından baskın olanın  $\beta 1'$  tipi martensit olduğunu göstermektedir bu teorik beklenti şekil 9.40'ta XRD grafiği ile doğrulanmıştır. D ortalama kristalitin boyutu 23,24 nm olarak hesaplanmıştır. Kristalit boyutu ne kadar büyük ise alaşımın mikroyapısında o kadar tek kristallik artar ve bu ŞHE'nin derecesinde o oranda arttırır.

CuAlTiMg YSSHA'nın XRD deseni Şekil 9.41'te verilmiştir. Burada oluşan en yüksek şiddetli pik  $\beta 1'$ (0018) pikidir ve oluşan diğer pikler ise  $\beta 1'$  (0018),  $\beta 1'$  (128),  $\beta 1'$  (1210),  $\beta 1'$  (2012),  $\beta 1'$  (2010),  $\beta 1'$  (040),  $\beta 1'$  (042) ve  $\beta 1'$  (320) pikleri ve  $\gamma 1'$  (002) ve düşük yoğunluklu bir X-Ti (400) çökmesi (X-fazı Ti<sub>3</sub>.3Al) pikidir. CuAlTiMg YSSHA'nın ortalama kristalit boyut değeri 23,12 nm olarak bulunmuştur. X-ışını dalga boyunu ve B<sub>1/2</sub> XRD pikinin maksimum daki tam genişliğ değeri  $2\theta=42,681^\circ$  de 0,369'dur [47,97–99].



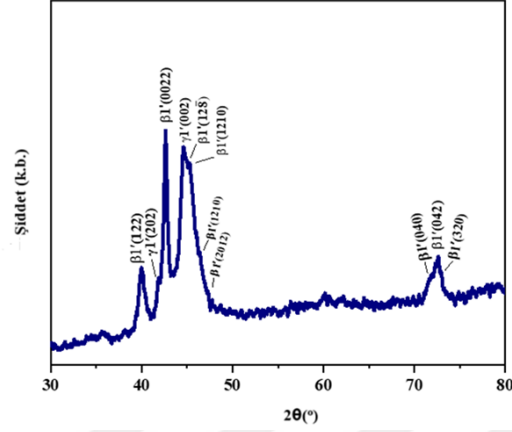
Şekil 9.41. CuAlTiMg ŞHA'nın XRD grafiği.

CuAlTiMg YSSHA'nın e/a oranı 1.506 olarak hesaplanmıştır. Üretilen CuAlTiMg alaşımının neredeyse eşit hacimlerde oluşan  $\beta 1'$  ve  $\gamma 1'$  tipi martensit yapıları içerdiği anlamına gelmektedir ve bu teorik beklenti de şekil 9.41'de XRD grafiği ile gösterilmiştir.

CuAlVMg yüksek sıcaklık ŞHA (YSSHA)'nın XRD deseni Şekil 9.42'de verilmiştir. Bu şekilde görüldüğü gibi,  $\beta 1'$ (18R) ve  $\gamma 1'$ (2H) farklı yoğunluklardaki martensit pikleri ortaya çıkmaktadır. En yüksek yoğunluklu pik  $\beta 1'$  (0022) pikidir ve diğer pikler (122), (128), (1210), (2012), (040), (042) ve (320)  $\beta 1'$  martensit düzlemleri ile (202) ve (002)  $\gamma 1'$  martensit düzlemleridir [86,88,97,100,101]. Bu pikler CuAlVMg YSSHA'nın polikristalin doğasını gösterir.  $2\theta=42,64^\circ$  de gözlemlenen en yüksek yoğunluklu XRD pikinin yarı maksimumdaki tam genişlik değeri, CuAlVMg YSSHA'nın ortalama kristalit boyutu (D) aşağıda verilen Debye-Scherrer formülü [80,96,97] kullanılarak verilmiştir.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B_{1/2} \cos\theta} \quad (12.1)$$

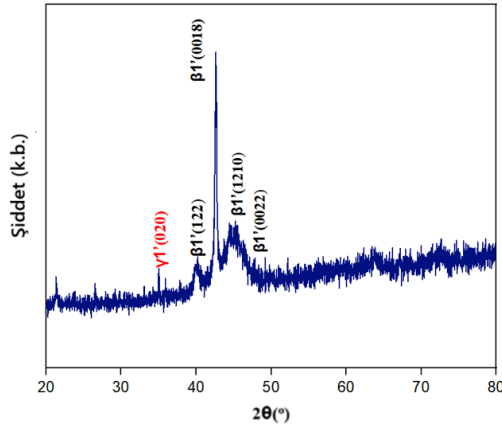
$\lambda$  alaşımının XRD testinde kullanılan  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonunun ( $\lambda = 0.15406$  nm) X-ışını dalga boyunu ve  $B_{1/2}$  XRD pikinin yarı maksimumdaki tam genliği değerini (= 0.431) ifade eder.  $\text{CuAlVMg}$  YSşHA'ında 18R martensit fazının D ortalama kristalit boyutu 19,79 nm olarak bulunmuştur.



şekil 9.42.  $\text{CuAlVMg}$  şHA'nın XRD garfiği.

$\text{CuAlVMg}$  YSşHA'nın e/a oranı 1.50 bulunmuştur ve bu değer üretilen  $\text{CuAlVMg}$  alaşımının neredeyse eşit hacimlerde oluşan  $\beta 1'$  ve  $\gamma 1'$  tipi martensit yapıları iğerdiği anlamına gelmektedir ve bu teorik beklenti de şekil 9.42'de XRD grafiği ile gösterilmiştir.

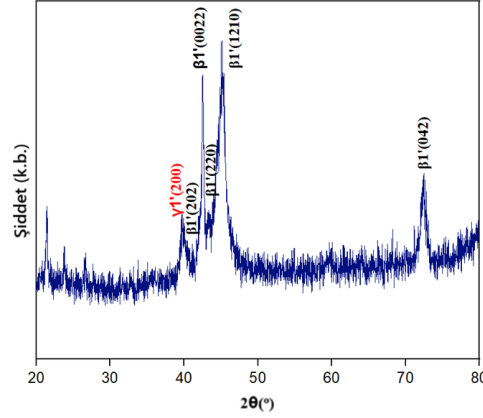
şekil 9.43'te  $\text{CuAlFeMg}$  YSşHA'nın XRD garfiği verilmiştir ve oda sıcaklığında oluşan martensit ve diğer fazları gösteren pikler;  $\gamma 1'(020)$ ,  $\beta 1'(122)$ ,  $\beta 1'(0018)$ ,  $\beta 1'(1210)$ ,  $\beta 1'(0022)$  'dir [88,94,102,103].



şekil 9.43.  $\text{CuAlFeMg}$  şHA'nın XRD garfiği.

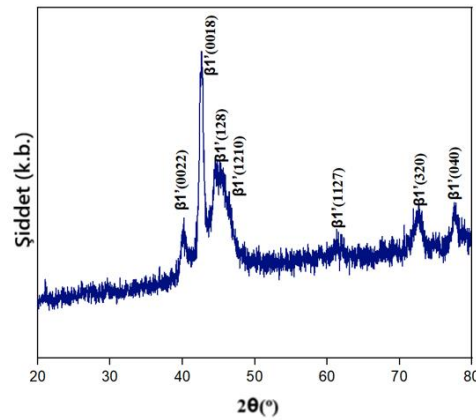
$\text{CuAlFeMg}$  şHA'nın atom başına valans veya değerlik elektron oranı ( $e/a = \sum f_i \cdot v_i$ ) formülü kullanarak hesaplanmıştı. Burada  $f_i$ , alaşım elementlerinin atomik fraksiyonlarını,  $v_i$  ise valans elektron sayılarını temsil etmektedir. e/a oranı 1,4515 bulunmuştur, e/a oranı genellikle iyi bir şekil

hafıza etkisi sergilemesi için 1.45-1.51 arasında [88] değer alır. Bu değer aralığında bulunan bu teorik değer düşük hacimli  $\gamma 1'$  tipi martensit fazı ile bulunan  $\beta 1'$  fazının yüksek hacimli baskınlığını işaret etmektedir. Bu teorik beklenti yukarıda Şekil 9.43' de XRD grafiği ile doğrulanmıştır. D ortalama kristalitin boyutu 29,73 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 9.44. CuAlMnMg ŞHA'nın XRD grafiği.

CuAlMnMg yüksek sıcaklık ŞHA (YSSHA)'nın XRD deseni Şekil 9.8'de verilmiştir ve oda sıcaklığında oluşan martensit pikleri ve diğer pikler;  $\gamma 1'(200)$ ,  $\beta 1'(202)$ ,  $\beta 1'(0022)$ ,  $\beta 1'(220)$ ,  $\beta 1'(1210)$  ve  $\beta 1'(042)$ 'dir [39,53,98]. CuAlMnMg ŞHA'nın atom başına valans veya değerlik elektron oranı ( $e/a = \sum f_i \cdot v_i$ ) formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Burada  $f_i$ , alaşım elementlerinin atomik fraksiyonlarını,  $v_i$  ise valans elektron sayılarını temsil etmektedir.  $e/a$  oranı 1,469 bulunmuştur,  $e/a$  oranı genellikle iyi bir şekil hafıza etkisi sergilemesi için 1.45-1.51 arasında [88] değer alır. Bu değer aralığında bulunan bu teorik değer düşük hacimli  $\gamma 1'$  tipi martensit fazı ile bulunan  $\beta 1'$  fazının yüksek hacimli baskınlığını işaret etmektedir. Bu teorik beklenti yukarıda Şekil 9.44' de XRD grafiği ile doğrulanmıştır. D ortalama kristalitin boyutu 11,08 nm olarak hesaplanmıştır.



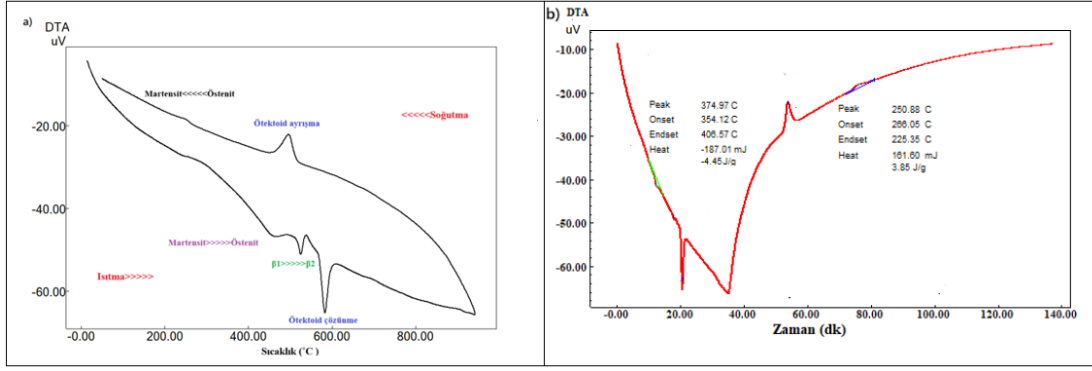
Şekil 9.45. CuAlNiMg ŞHA'nın XRD grafiği.

CuAlNiMg yüksek sıcaklık ŞHA (YSSHA)'nın XRD deseni Şekil 9.9'da verilmiştir ve oda sıcaklığında oluşan martensit pikleri,  $\beta_1'(0022)$ ,  $\beta_1'(0018)$ ,  $\beta_1'(128)$ ,  $\beta_1'(1210)$ ,  $\beta_1'(1127)$ ,  $\beta_1'(320)$  ve  $\beta_1'(040)$ 'dir [20,96,97]. CuAlNiMg ŞHA'nın atom başına valans veya değerlik elektron oranı ( $e/a = \sum f_i \cdot v_i$ ) formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Burada  $f_i$ , alaşım elementlerinin atomik fraksiyonlarını,  $v_i$  ise valans elektron sayılarını temsil etmektedir [88].  $e/a$  oranı 1,4719 bulunmuştur,  $e/a$  oranı genellikle iyi bir şekil hafıza etkisi sergilemesi için 1.45-1.51 arasında [88] değer alır. Bu değer aralığında bulunan bu teorik değer  $\beta_1'$  fazının yüksek hacimli baskınlığını işaret etmektedir. Bu teorik beklenti yukarıda Şekil 9.45' de XRD grafiği ile doğrulanmıştır. D ortalama kristalittin boyutu 15,02 nm olarak hesaplanmıştır.

### 9.2.3. CuAlNiMg Numunelerinin DTA Analizleri

Termal karakterizasyon için, şekil hafıza etkisi özelliği yüklenmiş alaşım numunelerinin hepsi Shimadzu marka DTG-60AH model bir diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı kullanılarak sabit 100 ml/dakika sabit akışlı argon gazı ortamında 25 °C/dakika ısıtma/soğutma hızı oda sıcaklığı ile 900 °C arasında ısıtılıp soğutulmuş olarak yapılan ölçümlerde alaşımların termal etkiye karşı davranışını karakterize eden DTA eğrileri (termogramları) elde edilmiştir. Bu eğrilerde zaman eksenini kullanarak dönüşüm süreçleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Isıtma sırasında gerçekleşen endotermik ters dönüşüm ( $M \rightarrow A$ ) ve soğutmadaki egzotermik direkt ( $A \rightarrow M$ ) martensitik dönüşüm piklerinin termal analiz cihazının yazılım programı ile manuel olarak seçilen pik sınırları içerisinde kalan pik alanlarına otomatik olarak pik analizleri yapılmış ve alaşımın martensitik dönüşüm sıcaklıkları ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  ve  $M_f$ ),  $A_{max}$  ve bu faz dönüşümlerinde oluşan  $\Delta H_{M \rightarrow A}$  entalpi değişim değerleri doğrudan data insetleri olarak analiz yapılan piklerin yanlarına yerleştirilmiştir. Bu data insetlerinde PEAK değerleri minimum ve maksimum pik sıcaklıklarını ( $A_{max}$ ), ONSET değerleri faz başlangıç sıcaklıklarını ( $A_s$  ve  $M_s$ ), ENDSET pik bitiş sıcaklıklarını ( $A_f$  ve  $M_f$ ) ve HEAT (j/g) değerleri ise entalpi değişim değerlerini göstermekte olup tablolarda ek olarak, hesaplanan histeresis aralıkları ( $A_s - M_f$ ), martensit ve östenit fazı arasında her iki fazın Gibbs serbest enerjilerinin eşit olduğu termodinamik denge sıcaklığı ( $T_o$ ) değerleri ve  $\Delta S_{M \rightarrow A}$  entropi değişim değerleri de verilmiştir. Bu parametrelerden  $T_o$  ve  $\Delta S_{M \rightarrow A}$  parametreleri  $T_o = 0,5 \times (A_f + M_s)$  ve  $\Delta S_{M \rightarrow A} = \Delta H_{M \rightarrow A} / T_o$  formülleri kullanılarak hesaplanmıştır [34].

CuAlCrMg alaşımının Şekil 9.46 a ve b'de sırası ile DTA eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenini verilmiştir. DTA eğrisinin en solundan en sağına doğru faz geçişleri; bu dizilimin başlangıcında martensitten östenite ( $M \rightarrow A$ ) faz geçişi ters martensitik dönüşümdür. Alaşım soğutulduktan sonra faz geçişlerinin tamamı tekrar martensit fazına geri döner [5,88].



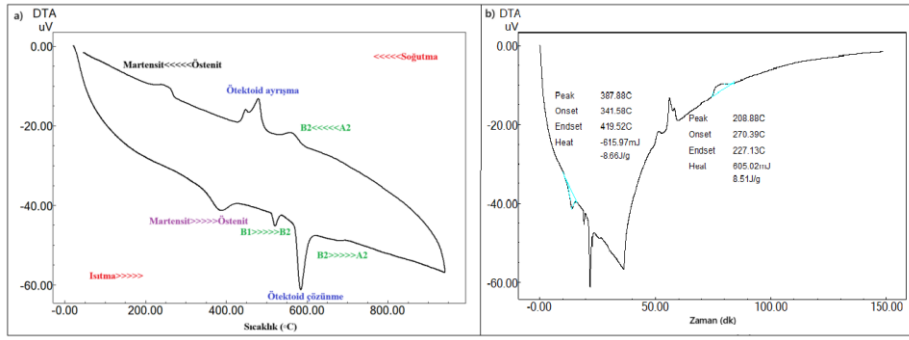
**Şekil 9.46.** a) CuAlCrMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlCrMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

**Tablo 9.2.** CuAlCrMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

Test tipi	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$A_{max}$ (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$A_s - M_f$ (°C)	$T_o$ (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/g)
DTA	354,12	406,57	374,97	266,05	225,35	128,77	336,31	4,45	0,01323

Martensitik dönüşümlerin karakteristik sıcaklıkları ve M→A dönüşümü ile ilgili bazı termodinamik parametreler belirlenmiş ve tablo 9.2'de verilmiştir. Tabloda görülen dönüşüm sıcaklıklarının tamamı 100 °C'nin üzerinde olduğu anlaşılmıştır (yaklaşık 225 °C ve 406 °C aralığında) ve ürettiğimiz CuAlCrMg alaşımın yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşım olarak sınıflandırılmaktadır [5,88].

CuAlTiMg alaşımının Şekil 9.47 a ve b'de sırası ile DTA eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenine verilmiştir. DTA eğrisinde çıkan çoklu pikler Cu bazlı ŞHA'ların yüksek sıcaklık davranışını göstermektedir. Bu davranışları ısıtma ile birbirini takip eden faz geçişlerini ve soğutma ile ters oluşan alaşım; martensit( $\beta_1'(18R) + \gamma_1'(2H)$ ) → östenit ( $\beta_1(L2_1)$ ) →  $\beta_2$  → Ötektoid çözünme →  $\beta_2(B2)$  → A2 → östenit → martensit şeklindedir [46,88,104].



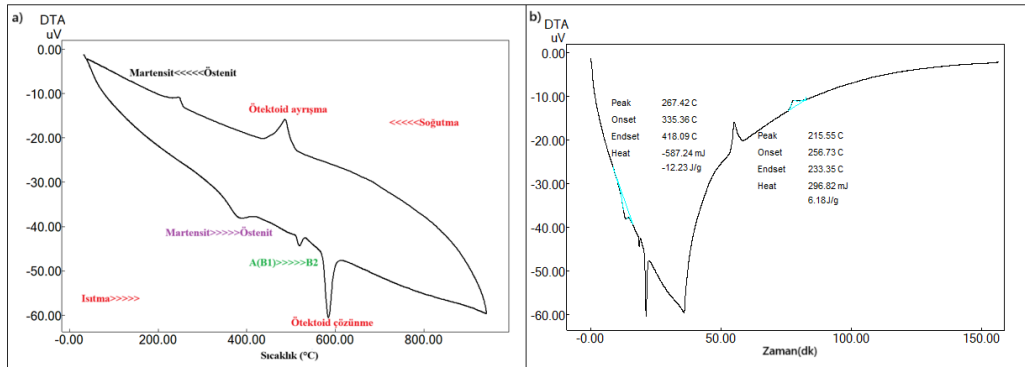
Şekil 9.47. a) CuAlTiMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlTiMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

Tablo 9.3. CuAlTiMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

Test tipi	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$A_{max}$ (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$A_s-M_f$ (°C)	$T_o$ (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/g)
DTA	341,58	419,52	387,88	270,39	227,13	116,45	344,955	8,66	0,0251

Tablo 9.3'te martensitik dönüşüm sıcaklıkları, entalpi değişimi ve diğer önemli termodinamik parametreleri verilmiştir. Tabloda dönüşüm sıcaklıklarının hepsi 100°C'nin üzerindedir ve bu ürettiğimiz CuAlTiMg alaşımının yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşım olduğunu göstermiştir [47,88,104]. Martensit dönüşümler sırasında meydana gelen entalpi değerleri güçlü şekil hafıza etkisini gösterecek şekilde yüksek bulunmuştur.

CuAlCoMg Şekil 9.48 a ve b'de sırası ile DTA eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenine verilmiştir. DTA eğrisinin en soldan en sağına doğru faz geçişleri; martensit→östenit→A(B1) →B2→ötektoid çözünme→ötektoid ayrışma→östenit→martensit şeklindedir. Bu faz geçişleri Cu bazlı şekil hafızalı alaşımlarda yaygın olarak görülmektedir [5,104].



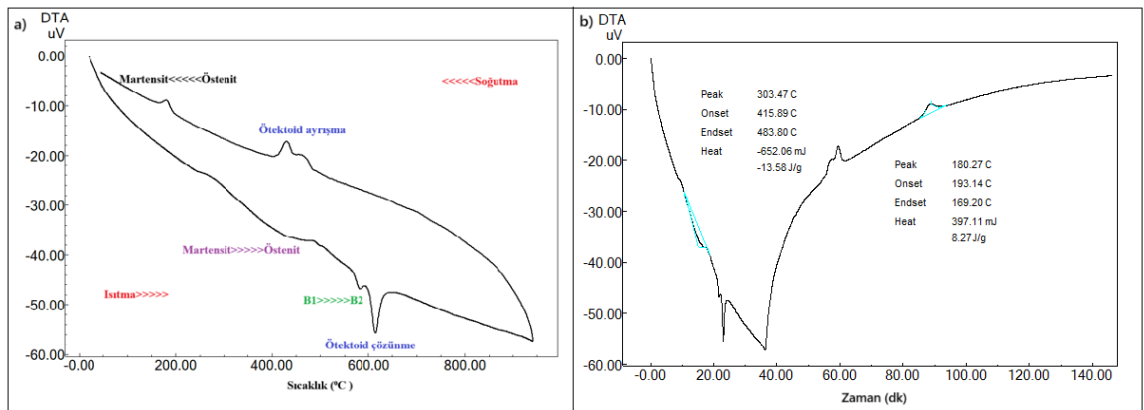
Şekil 9.48. a) CuAlCoMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlCoMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

**Tablo 9.4.** CuAlCoMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

Test tipi	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	A <sub>max</sub> (°C)	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	A <sub>s</sub> -M <sub>f</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	ΔH <sub>M→A</sub> (J/g)	ΔS <sub>M→A</sub> (J/g)
DTA	335,36	418,09	267,42	256,73	233,35	102,01	337,41	12,23	0,03625

Tablo 9.4'te görülen bütün martensitik dönüşüm sıcaklıklarının hepsi 100 °C'nin üzerinde olması nedeni ile CuAlCoMg alaşımı yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşım olarak sınıflandırılmaktadır [5,47,104]. Yüksek entalpi değişim değeri güçlü ters dönüşümü sağlaması nedeni ile CuAlCoMg YSSHA'nın şekil hafıza etkisini göstermektedir [102].

CuAlZnMg Şekil 9.49 a ve b'de sırası ile DTA eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenini verilmiştir. Şekil 9.49 a'da CuAlZnMg DTA termogram eğrilerinden ölçümlerde alınan eğri üzerinde en solda (ısıtma başlangıcından sonra) martenzitten östenite (M→A) şeklinde ters martensitik faz dönüşümü ve östenitten martenzite (A→M) şeklinde ters martensitik dönüşüm pikleri olduğu gözlenmiştir. Bu dönüşümler martenzit (β'1) fazı ile östenit (L21) fazları arasında gerçekleşen katı↔katı faz dönüşümleri olup alaşımın ısıl uyarıyla şekil hafıza etkisi davranışını sergilediğini göstermektedir [88,102,105]. Alaşım soldan sağa doğru tüm DTA ısıtma eğrisi üzerinde Cu-bazlı ŞHA'ların yaygın olarak gösterdikleri β1' → β1(L21) → β2(veya B2, metafaz) → ötektoid altı çökelti fazları (α+γ2) → ötektoid (çökeltilerin) çözünme reaksiyonu → β2(veya B2, kararlı ya da düzenli faz) → β (A2düzensiz faz) şeklindeki zincirleme reaksiyon piklerini ve dalgalanmaları göstermiştir [88,106,107]. Bu eğrilerin soğutma kısımlarında ise bu zincirleme reaksiyonlar tersine şekilde ilerlemiştir.



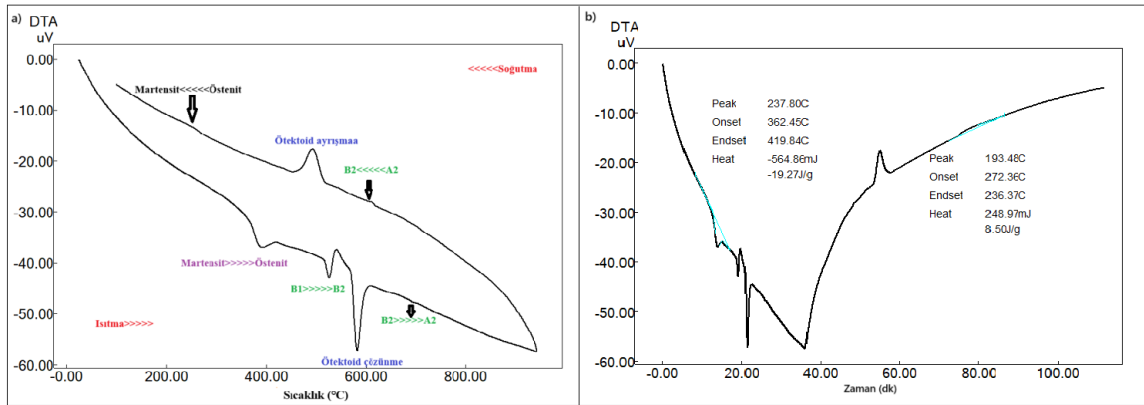
**Şekil 9.49.** a) CuAlZnMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlZnMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenini olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

**Tablo 9.5.** CuAlZnMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

Test tipi	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	A <sub>max</sub> (°C)	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	A <sub>s</sub> -M <sub>f</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	ΔH <sub>M→A</sub> (j/g)	ΔS <sub>M→A</sub> (j/g)
DTA	415,89	483,8	303,47	193,14	169,2	246,69	338,47	13,58	0,04012

Tablo 9.5'te CuAlZnMg alaşımının martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri verilmiştir. Martensitten östenite ters dönüşümün endotermik pikleri son derecede uzamış görülmektedir. Bazı martensit bölgeleri östenite dönüşmeye zorlamak için fazla enerjiye ihtiyaç duymuş ve bu ise dönüşüm tamamlanana kadar uzamasına neden olmuştur. Tabloda entalpi değeri  $\Delta H_{M \rightarrow A} = 13,58$  j/g, diğer Cu bazlı ŞHA'larda entalpi değeri 1-12 j/g arasında değişmektedir, zor iletim yollarında ilerleyerek martensit dönüşüm meydana geldiğini işaret etmektedir [47,48,55,88,93].

CuAlVMg Şekil 9.50 a ve b'de sırası ile DTA eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenini verilmiştir. DTA eğrisinde görülen pikler alaşımın, Cu bazlı ŞHA'ların karakteristik yüksek sıcaklık davranışını sergilemektedirler [5,47]. Bu ısıtma sırasında meydana gelen faz geçişleri martensit  $\beta_1'(\gamma_1) \rightarrow$  östenit  $\beta_1(L_{21}) \rightarrow \beta_2(B_2) \rightarrow$  ötektoid çözünme şeklindedir ve soğutma ise ötektoid ayrışma  $\rightarrow$  östenit  $\beta_1 \rightarrow$  martensit  $\beta_1'$  şeklinde görülür [47].



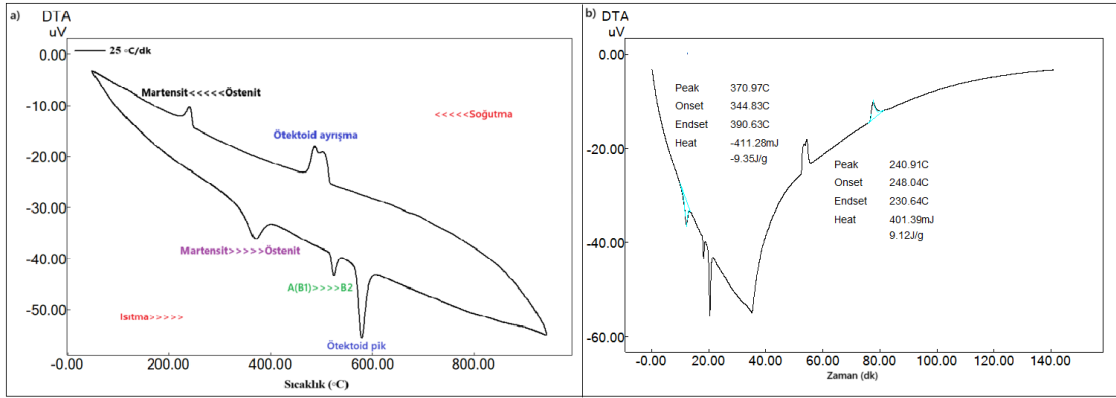
**Şekil 9.50.** a) CuAlVMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlVMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenini olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

**Tablo 9.6.** CuAlVMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

Test tipi	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	A <sub>max</sub> (°C)	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	A <sub>s</sub> -M <sub>f</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	ΔH <sub>M→A</sub> (j/g)	ΔS <sub>M→A</sub> (j/g)
DTA	362,45	419,84	237,8	272,36	236,37	126,08	346,1	19,27	0,0557

Tablo 9.6'da martensitten östenite ve östenitten martensite dönüşüm sıcaklıkları, denge sıcaklığı ve diğer önemli parametreler verilmiştir. Şekil 9.50'de martensitten östenite geçişte pikte azalma görülmektedir. Bunun nedeni DTA soğutma hızının su vermenin hızlı soğutma hızından çok daha yavaş olmasıdır. 900 °C yüksek sıcaklıktan böyle bir yavaş soğutmayla bazı Cu, Al ve V çökeltileri meydana gelmiş ve martensit dönüşümün bir kısmını engellemiştir.

CuAlFeMg Şekil 9.51 a ve b'de b'de sırası ile DTA eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenini verilmiştir. DTA eğrisinin en solundan en sağına doğru faz geçişleri; martensit  $\beta_1'$ ( $\gamma_1$ ) → östenit  $\beta_1$ (L2<sub>1</sub>) →  $\beta_2$ (B2) → ötektoid çözünme şeklindedir ve soğutma ise ötektoid ayrışma → östenit  $\beta_1$  → martensit  $\beta_1'$  şeklinde görülür [103].



Şekil 9.51. a) CuAlFeMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlFeMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenini olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

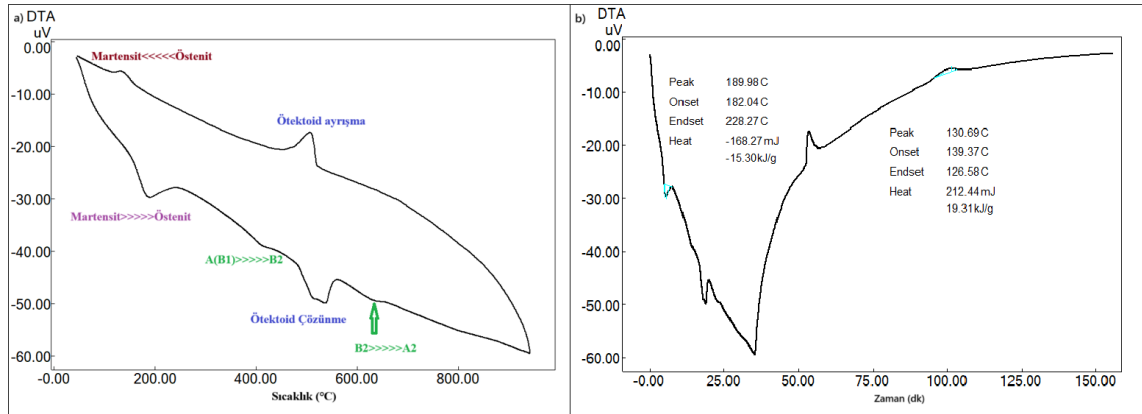
Tablo 9.7. CuAlFeMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

Test tipi	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	A <sub>max</sub> (°C)	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	A <sub>s</sub> -M <sub>f</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	ΔH <sub>M→A</sub> (J/g)	ΔS <sub>M→A</sub> (J/g)
DTA	344,83	390,63	370,97	248,04	230,64	114,19	319,34	9,35	0,02928

Tablo 9.7'de CuAlFeMg alaşımının martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri verilmiştir. Alaşımın dönüşüm sıcaklıkları 100 °C'nin üzerinde yaklaşık 230 °C ve 390 °C arasında olduğu görülmüştür ve bu alaşımlar yüksek şekil hafızalı alaşım sınıfına girmektedir [103].

CuAlMnMg Şekil 9.52 a ve b'de b'de sırası ile DTA eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenini verilmiştir. DTA eğrisinin en solundan en sağına doğru faz geçişleri; martensit  $\beta_1'$ ( $\gamma_1$ ) → östenit  $\beta_1$ (L2<sub>1</sub>)

→ $\beta_2(B_2)$  → ötektoid çözünme → A2 şeklindedir ve soğutma ise ötektoid ayrışma → östenit  $\beta_1$  → martensit  $\beta_1'$  şekilde görülür [34].



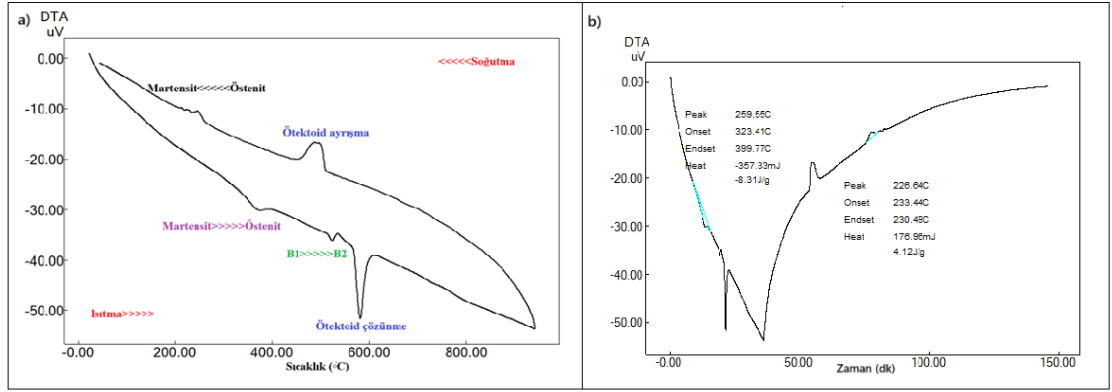
**Şekil 9.52.** a) CuAlMnMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlMnMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

**Tablo 9.8.** CuAlMnMg YSŞHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

Test tipi	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$A_{max}$ (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$A_s-M_f$ (°C)	$T_o$ (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (j/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (j/g)
DTA	182,04	228,27	189,98	139,37	126,58	55,46	183,82	15,3	0,08323

Tablo 9.8'de CuAlMnMg alaşımının martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri verilmiştir. Alaşımın dönüşüm sıcaklıkları 100 °C'nin üzerinde yaklaşık 126 °C ile 228 °C arasında olduğu görülmüştür ve bu alaşımlar yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımıdır [5,47]. Bazı martensit bölgelerinin östenite dönüşüm sürecinde daha yüksek enerjiye gereksinim duyması, dönüşüm kinetiğinde yavaşlamaya neden olmuş ve bu dönüşüm süresinin uzamasına neden olmuştur. Martensit-östenit dönüşümüne ilişkin entalpi değeri  $\Delta H_{M \rightarrow A} = 15,30$  j/g olarak tespit edilmiştir. Diğer Cu bazlı ŞHA'larda bildirilen 1-12 j/g aralığındaki entalpi değerlerinden daha yüksektir. Bu dönüşümün daha zorlu kristalografik yollar üzerinden gerçekleştiğini ve martensit fazının zorlu iletim yollarından geçerek dönüşüm tamamlandığını göstermektedir [47,55,88,93,102,105].

CuAlNiMg alaşımına ait Şekil 9.53 a ve b'de b'de sırası ile DTA eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenine verilmiştir. Şekil 9.53 a'da CuAlNiMg DTA eğrisinin en solundan en sağına doğru faz geçişleri  $M \rightarrow A$ ,  $B_1(DO_3 \text{ veya } L_{21}) \rightarrow \beta_2(B_2)$ , ötektoid çözünme, ötektoid ayrışma ve  $A \rightarrow M$  şeklinde çoklu faz geçiş dizisi gözlemlenmiştir [5,34,94].



**Şekil 9.53.** a) CuAlNiMg ŞHA'nın DTA eğrisi ve b) CuAlNiMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

**Tablo 9.9.** CuAlNiMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

Test tipi	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$A_{max}$ (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$A_s-M_f$ (°C)	$T_0$ (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/g)
DTA	323,41	399,77	259,55	233,44	230,49	92,92	316,61	8,31	0,02625

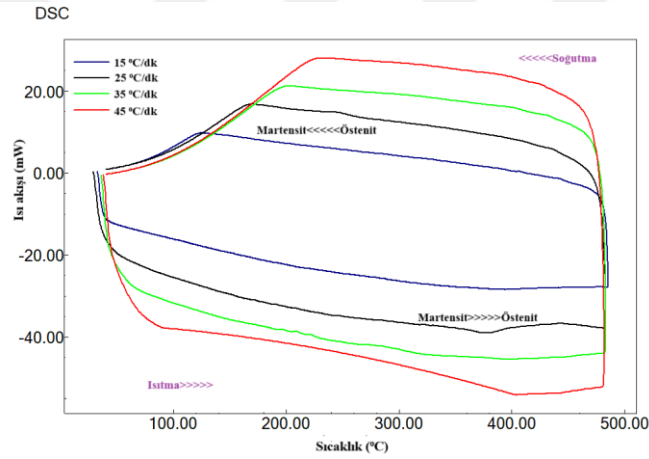
Tablo 9.9'da CuAlNiMg alaşımının martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve bazı kinetik parametreleri verilmiştir. Tablo 9.9'da görülen dönüşüm sıcaklıklarının tamamı 100 °C'nin üzerinde olduğu anlaşılmıştır (yaklaşık 230 °C ve 399 °C aralığında) ve ürettiğimiz CuAlNiMg alaşımın yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşım olarak sınıflandırılmaktadır [5,47,88].

#### 9.2.4. CuAlNiMg Numunelerinin DSC Analizleri

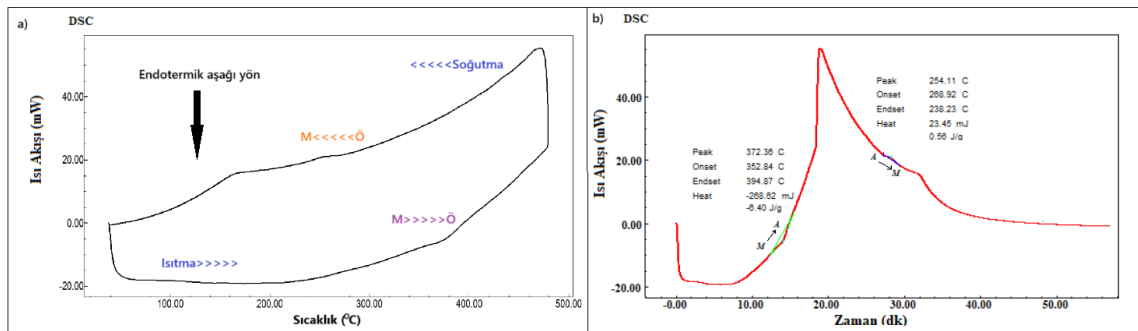
Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) testleri 100 ml dk<sup>-1</sup>'lik inert argon gazı akışı altında 15, 25, 35, 45 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında Shimadzu marka DSC-60A model bir diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazı ile gerçekleştirildi. Alaşımın martensit dönüşüm pikleri sadece 500 °C'ye kadar çıkılabilen döngüsel DSC eğrilerinde görülmekte olup bu DSC eğrisi üzerindeki piklerinde zaman (dk) ekseninde analiz edilmiş halleri DSC şekillerinde ve elde edilen değerler tablolarda yazılmıştır. Bu eğrilerde zaman eksenini kullanarak dönüşüm süreçleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Isıtma sırasında gerçekleşen endotermik ters dönüşüm (M→A) ve soğutmadaki egzotermik direkt (A→M) martensitik dönüşüm piklerinin termal analiz cihazının yazılım programı ile manuel olarak seçilen pik sınırları içerisinde kalan pik alanlarına otomatik olarak pik analizleri yapılmış ve alaşımın martensitik dönüşüm sıcaklıkları ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  ve  $M_f$ ),  $A_{max}$  ve bu faz dönüşümlerinde oluşan  $\Delta H_{M \rightarrow A}$  entalpi değişim değerleri doğrudan data insetleri olarak analiz yapılan piklerin yanlarına yerleştirilmiştir. Bu data insetlerinde PEAK değerleri minimum

ve maksimum pik sıcaklıklarını ( $A_{max}$ ), ONSET değerleri faz başlangıç sıcaklıklarını ( $A_s$  ve  $M_s$ ), ENDSET pik bitiş sıcaklıklarını ( $A_f$  ve  $M_f$ ) ve HEAT (j/g) değerleri ise entalpi değişim değerlerini göstermekte olup tablolarda ek olarak, hesaplanan histeresis aralıkları ( $A_s-M_f$ ), martensit ve östenit fazı arasında her iki fazın Gibbs serbest enerjilerinin eşit olduğu termodinamik denge sıcaklığı ( $T_0$ ) değerleri ve  $\Delta S_{M \rightarrow A}$  entropi değişim değerleri de verilmiştir. Bu parametrelerden  $T_0$  ve  $\Delta S_{M \rightarrow A}$  parametreleri  $T_0=0,5x(A_f+M_s)$  ve  $\Delta S_{M \rightarrow A}=\Delta H_{M \rightarrow A}/T_0$  formülleri kullanılarak hesaplanmıştır [34].

CuAlCrMg alaşımının Şekil 9.54'te farklı ısıtma/soğutma eğrisinde alaşımın ileri martensitten östenit fazına ve ters östenitten martensite geçişlerin pikleri gösterilmiştir. Şekil 9.55 a ve b'de sırası ile DSC eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenini verilmiştir. Fakat diğer ısıtma/ soğutma hızındaki eğrilerde termal gecikmeden kaynaklı dönüşümün belirginliği azalmış ve sığlaşmasına neden olmuştur [47,86,89,96].



Şekil 9.54. CuAlCrMg alaşımının DSC garfı.



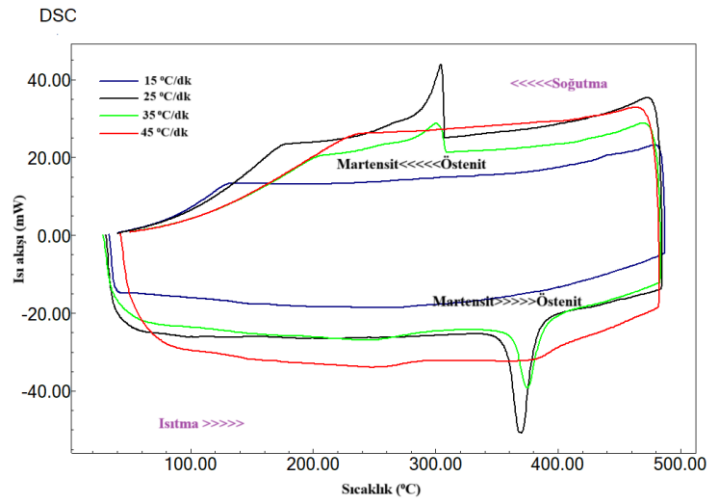
Şekil 9.55. a) CuAlCrMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve b) CuAlCrMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenini olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

**Tablo 9.10.** CuAlCrMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

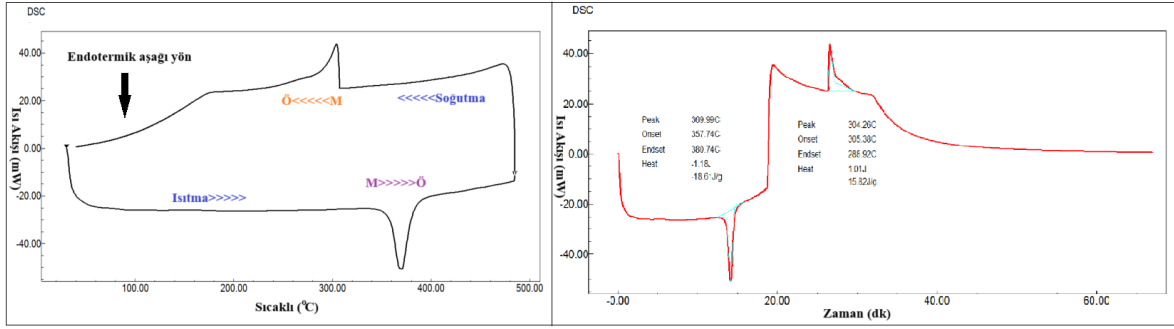
Test tipi	Isıtma/soğutma hızı (°C/dk)	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	A <sub>max</sub> (°C)	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	A <sub>s</sub> -M <sub>f</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	ΔH <sub>M→A</sub> (J/g)	ΔS <sub>M→A</sub> (J/g)
DSC	25	352,84	394,87	372,36	268,92	238,23	114,61	331,895	6,4	0,01928

Tablo 9.10'da CuAlCrMg alaşımının martensit dönüşüm sıcaklıkları ve bazı kinetik parametreleri 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında DSC eğrisinin x-ekseninin zaman eksenini üzerindeki analiz değerleri verilmiştir. DTA ve DSC eğrilerinin pik analizinden martensitik dönüşüm sıcaklıklarının ve diğer kinetik parametrelerin birbirine yakın olduğu ölçümlerin tutarlılığının yüksek olduğunu gösterir.

CuAlTiMg alaşımının Şekil 9.56'da farklı ısıtma/soğutma eğrisinde alaşımın ileri martensitten östenit fazına ve ters östenitten martensite geçişlerin pikleri gösterilmiştir. Şekil 9.57 a ve b'de sırası ile DSC eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenini verilmiştir. Şekil 9.56'da CuAlTiMg alaşımının farklı ısıtma/ soğutma hızlarının 15, 25, 35 ve 45 °C/dk alınan eğrilerde martensit dönüşüm sıcaklıkları görülmemektedir.45 °C/dk ısıtma/ soğutma hızında termal gecikmeden kaynaklı dönüşümün belirginliği azalmış ve sığlaşmasına neden olmuştur. Fakat 25 ve 35 °C/dk ısıtma/ soğutma hızında aşağı pik martensitten östenite ve yukarı pik östenitten martensite geçiş pikleri belirgin bir şekilde görülmüştür [47,86,89,96].



**Şekil 9.56.** CuAlTiMg alaşımının DSC garfıği.



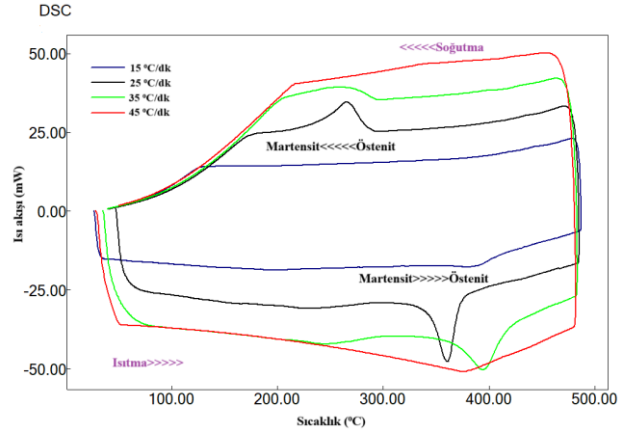
**Şekil 9.57.** a) CuAlTiMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve b) CuAlTiMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

**Tablo 9.11.** CuAlTiMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

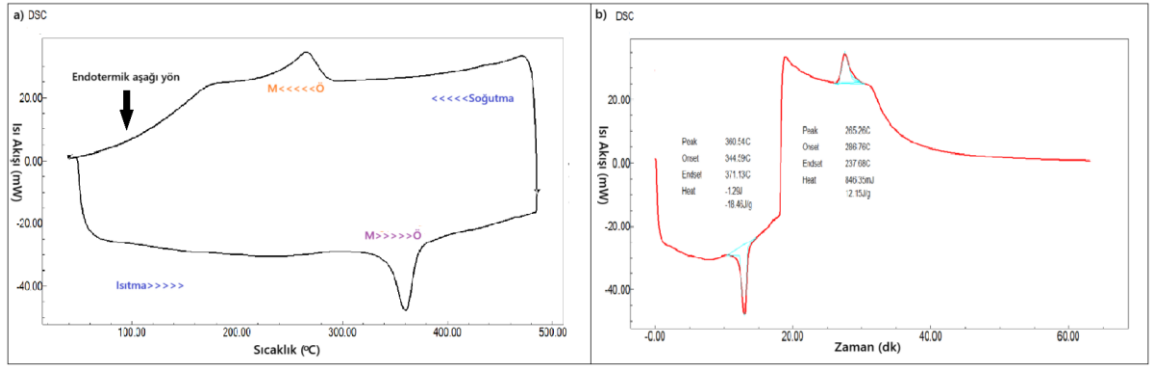
Test tipi	Isıtma/soğutma hızı (°C/dk)	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$A_{max}$ (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$A_s-M_f$ (°C)	$T_0$ (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/g)
DSC	25	357,74	380,74	369,99	305,38	288,92	68,82	343,06	18,61	0,05425

Tablo 9.11'de CuAlTiMg alaşımının martensit dönüşüm sıcaklıkları ve bazı kinetik parametreleri 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında DSC eğrisinin x-ekseninin zaman eksenine üzerindeki analiz değerleri verilmiştir. Bu tabloda görüldüğü gibi, dönüşüm sıcaklıkları 100 °C'nin çok üzerindedir (genel olarak  $A_s > \sim 300$  °C), bu da üretilen CuAlTiMg alaşımının yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşım (YSSHA) olduğunu gösterir ve büyük entalpi değişimi alaşımın güçlü şekil hafıza özelliği gösterir.

CuAlTiMg alaşımının Şekil 9.58'de farklı ısıtma/soğutma eğrisinde alaşımın ileri martensitten östenit fazına ve ters östenitten martensite geçişlerin pikleri gösterilmiştir. Şekil 9.59 a ve b'de sırası ile DSC eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenine verilmiştir. DSC eğrilerinin her birinde aşağı yönde ısıtma ile martensitten östenite ters martensit dönüşüm tepeleri görülmekte ve yukarı yönde soğutma ile östenitten martensite doğru martensit dönüşüm tepeleri 15 ve 45 °C/dk ısıtma soğutma hızlarında çok belirgin görülmemektedir. Martensit dönüşüm tepelerinin görülmemesi nedeni termal gecikmeden kaynaklı pikler görülmemektedir [88,100].



Şekil 9.58. CuAlVMg alaşımasının DSC garfıği.

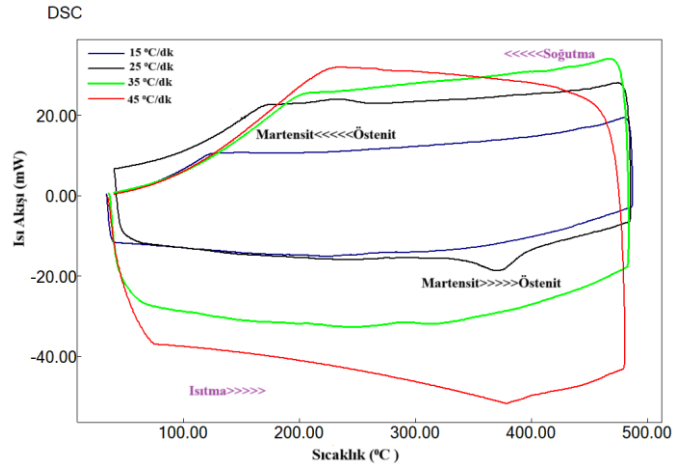


Şekil 9.59. a) CuAlVMg ŞHA'ın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve b) CuAlVMg ŞHA'ın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

Tablo 9.12. CuAlVMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

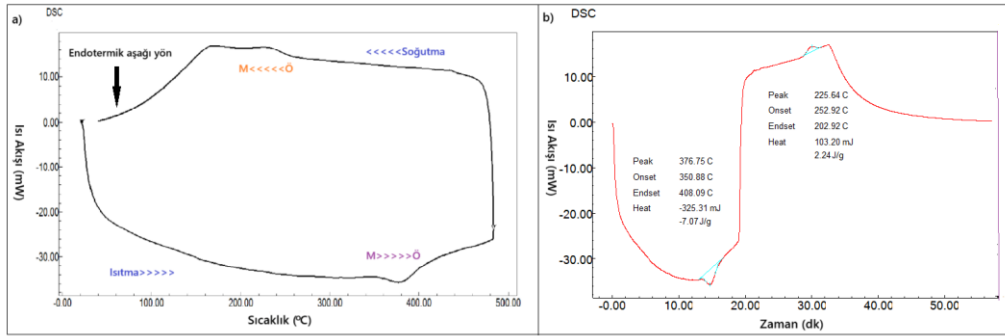
Test tipi	Isıtma/soğutma hızı (°C/dk)	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$A_{max}$ (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$A_s - M_f$ (°C)	$T_0$ (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/g)
DSC	25	344,59	371,13	360,54	286,76	237,68	106,91	304,405	18,46	0,0606

Tablo 9.12'de CuAlVMg alaşımasının martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve bazı kinetik parametreleri 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında DSC eğrisinin x-ekseninin zaman eksenine üzerindeki analiz değerleri verilmiştir. Tablo 9.12'de görüldüğü gibi dönüşüm sıcaklıkları ~237 -371 °C arasında olduğundan, üretilen CuAlVMg alaşımı yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımdır (YSSHA).



Şekil 9.60. CuAlCoMg alaşımasının DSC grafiği.

Şekil 9.60’ da CuAlCoMg alaşımasının farklı ısıtma/soğutma eğrisinde alaşımanın ileri martensitten östenit fazına ve ters östenitten martensite geçişlerin pikleri gösterilmiştir. Şekil 9.61 a ve b’de sırası ile DSC eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenine verilmiştir. Farklı 15, 25, 35 ve 45 °C/dk ısıtma soğutma hızlarında alınan döngüsel DSC, ısıtma/soğutma eğrileri ve bu eğrilerin ısıtma ters martensitten östenite dönüşüm pikleri ve bu eğrilerin soğutma ileri östenitten martensite dönüşüm pikleri görülmektedir [36].



Şekil 9.61. a) CuAlCoMg ŞHA’ın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve b) CuAlCoMg ŞHA’ın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

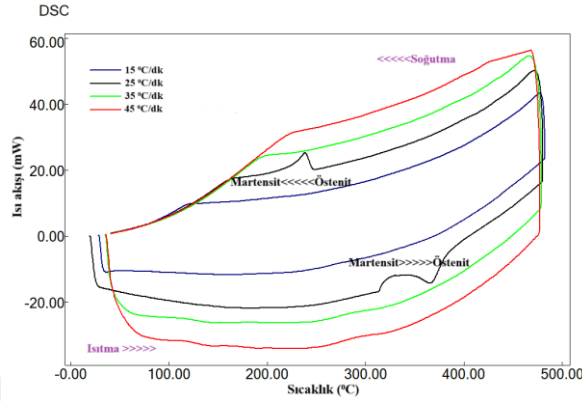
Tablo 9.13. CuAlCoMg YSSHA ’nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

Test tipi	Isıtma/soğutma hızı (°C/dk)	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$A_{max}$ (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$A_s-M_f$ (°C)	$T_o$ (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/g)
DSC	25	350,88	408,09	376,75	252,92	202,92	147,96	330,505	7,07	0,02139

Tablo 9.13’te CuAlCoMg alaşımasının martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve bazı kinetik parametreler parametreleri 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında DSC eğrisinin x-ekseninin zaman

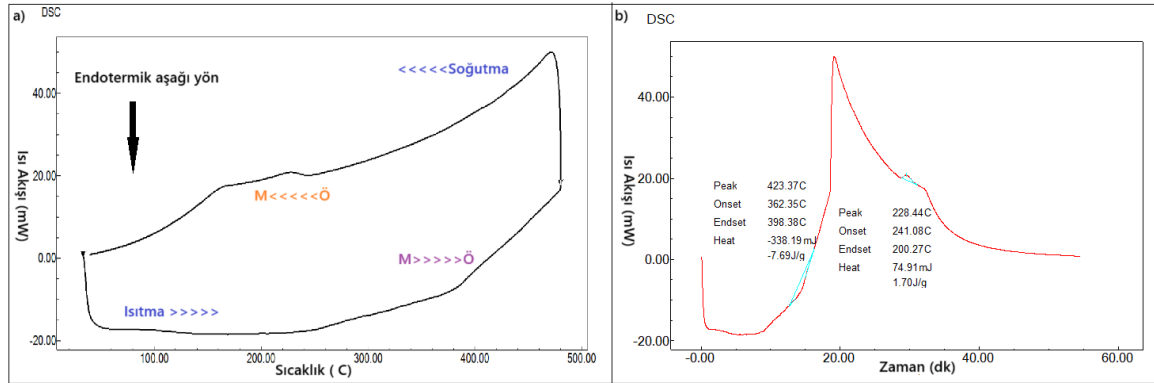
ekseni üzerindeki analiz değerleri verilmiştir. Bu tabloda dönüşüm sıcaklıkları 100 °C'nin üzerindedir ve bu üretilen alaşım YSSHA'dır.

Şekil 9.62'de CuAlFeMg alaşımının farklı ısıtma ve soğutma hızlarında elde edilen çoklu ısı akış eğrileri verilmiştir. Şekil 9.63 a ve b'de sırası ile DSC eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenini verilmiştir.



Şekil 9.62. CuAlFeMg alaşımının DSC grafiği.

CuAlFeMg alaşımının 25 °C/dk ısıtma/ soğutma hızında aşağı pik martensitten östenite ve yukarı pik östenitten martensite geçiş pikleri belirgin bir şekilde görülmektedir. Diğer piklerin net görülmemesi hızlı soğutma ve termal geçikmeden kaynaklı dönüşümün pikleri görülmemektedir [47,88,102].

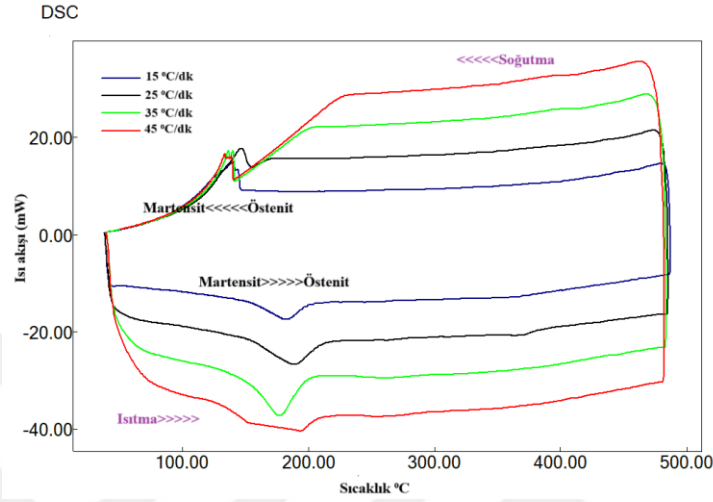


Şekil 9.63. a) CuAlFeMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve b) CuAlFeMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenini olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

Tablo 9.14. CuAlFeMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

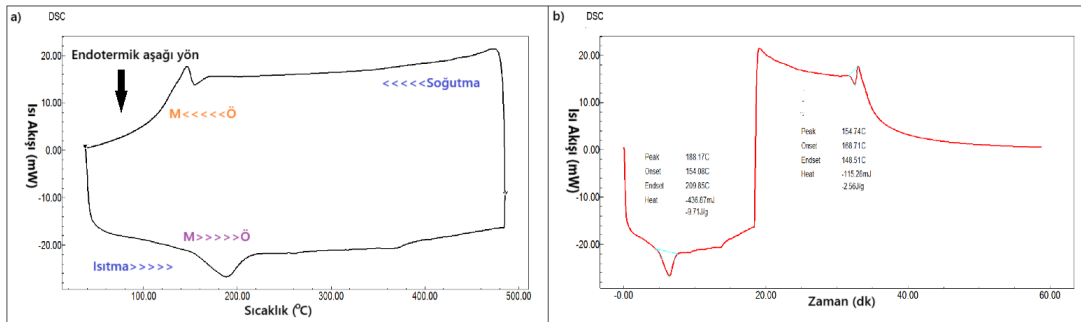
Test tipi	Isıtma/soğutma hızı (°C/dk)	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	A <sub>max</sub> (°C)	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	A <sub>s</sub> -M <sub>f</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	ΔH <sub>M→A</sub> (J/g)	ΔS <sub>M→A</sub> (J/g)
DSC	25	362,35	398,38	423,37	241,08	200,27	162,08	319,73	7,69	0,02405

Tablo 9.14'te CuAlFeMg alaşımının martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve bazı kinetik parametreleri 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında DSC eğrisinin x-ekseninin zaman eksenini üzerindeki analiz değerleri verilmiştir. Üretilen alaşımın dönüşüm sıcaklıklarının hepsi 100 °C'nin üzerindedir ve bu da alaşımın YSSHA olduğunu göstermektedir.



şekil 9.64. CuAlMnMg alaşımının DSC grafiği.

şekil 9.64'te CuAlMnMg alaşımının farklı ısıtma/ soğutma hızlarının eğrilerinde aşağı yönde ısıtma ile martensitten östenite ters martensit dönüşüm pikleri ve üst yönde östenitten martensite dönüşüm pikleri gözlemlenmiştir [88,98]. şekil 9.65 a ve b'de sırası ile DSC eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölüm döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenini verilmiştir. CuAlMnMg alaşımının pikleri 100 °C'nin üzerinde gerçekleştiğinden dolayđı yüksek şekil hafızalı alaşım olduğu anlaşılmıştır.



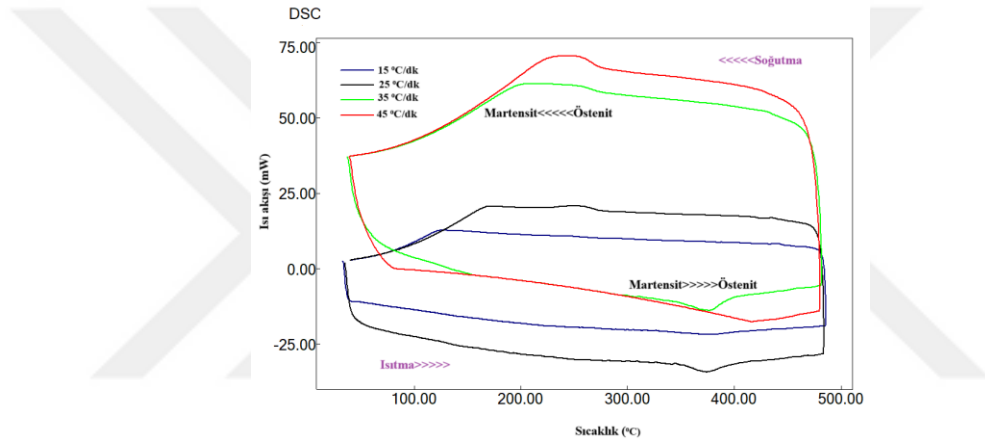
şekil 9.65. a) CuAlMnMg şHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC lm ve b) CuAlMnMg şHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenini olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

**Tablo 9.15.** CuAlMnMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

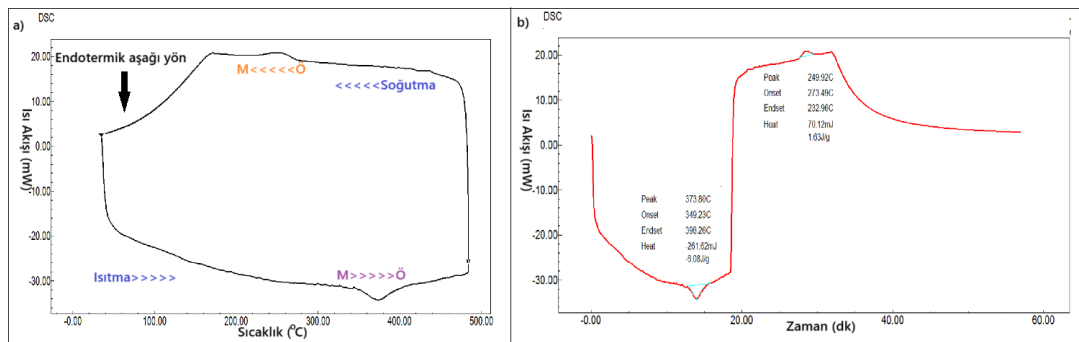
Test tipi	Isıtma/soğutma hızı (°C/dk)	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	A <sub>max</sub> (°C)	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	A <sub>s</sub> -M <sub>f</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	ΔH <sub>M→A</sub> (J/g)	ΔS <sub>M→A</sub> (J/g)
DSC	25	154,08	209,85	188,17	168,71	148,51	5,57	189,28	9,71	0,0513

Tablo 9.15'te CuAlMnMg alaşımının martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve bazı kinetik parametreleri 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında DSC eğrisinin x-ekseninin zaman eksenini üzerindeki analiz değerleri verilmiştir. Üretilen alaşımın dönüşüm sıcaklıklarının hepsi 100 °C'nin üzerindedir ve bu da alaşımın YSSHA olduğunu göstermektedir.

Şekil 9.66'da CuAlNiMg alaşımının farklı ısıtma ve soğutma hızlarında elde edilen çoklu ısı akış eğrileri verilmiştir. Şekil 9.67 a ve b'de sırası ile DSC eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenini verilmiştir.



**Şekil 9.66.** CuAlNiMg alaşımının DSC grafiği.



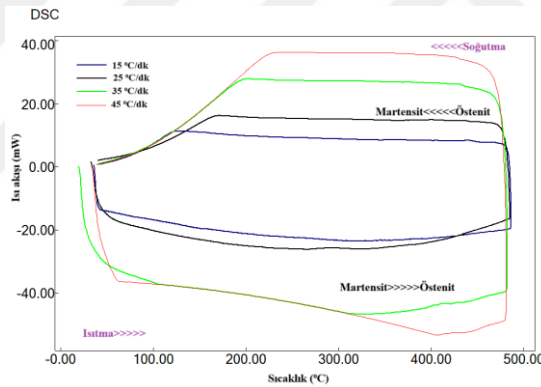
**Şekil 9.67.** a) CuAlNiMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve b) CuAlNiMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenini olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

**Tablo 9.16.** CuAlNiMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

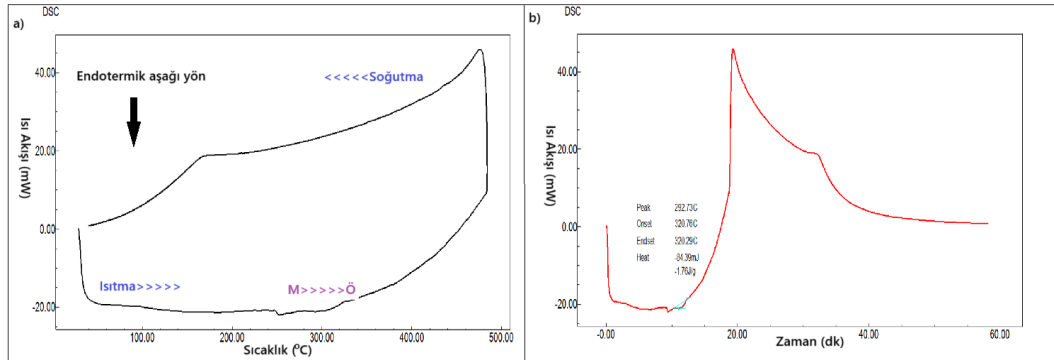
Test tipi	Isıtma/soğutma hızı (°C/dk)	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	A <sub>max</sub> (°C)	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	A <sub>s</sub> -M <sub>f</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	ΔH <sub>M→A</sub> (j/g)	ΔS <sub>M→A</sub> (j/g)
DSC	25	349,23	398,26	373,8	273,49	232,96	116,27	335,875	6,08	0,0181

Tablo 9.16'da CuAlNiMg alaşımının martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve bazı kinetik parametreleri 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında DSC eğrisinin x-ekseninin zaman eksenine üzerindeki analiz değerleri verilmiştir. Üretilen alaşımın dönüşüm sıcaklıklarının hepsi 100 °C'nin üzerindedir ve bu da alaşımın YSSHA olduğunu göstermektedir.

Şekil 9.68'de CuAlZnMg alaşımının farklı ısıtma/ soğutma hızlarının °C/dk alınan eğrilerde martensitten östenit fazına olan noktaları ve östenitten martensite olan noktaları görülmektedir. Bu DSC eğrisinde 15, 25, 35, 45 °C/dk ısıtma/ soğutma hızında termal gecikmeden kaynaklı martensit dönüşüm görülmemiştir [47,88]. Şekil 9.69 a ve b'de sırası ile DSC eğrisi ve 25 °C/dk ısıtma /soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman(dk) eksenine verilmiştir.



**Şekil 9.68.** CuAlZnMg alaşımının DSC garfıği.



**Şekil 9.69.** a) CuAlZnMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında DSC ölçümü ve b) CuAlZnMg ŞHA'nın 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

**Tablo 9.17.** CuAlZnMg YSSHA'nın martensit dönüşüm sıcaklıkları ve kinetik parametreleri.

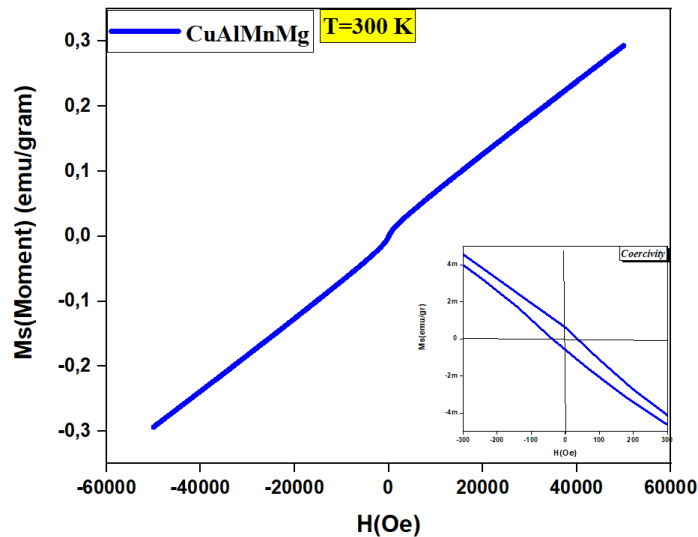
Test tipi	Isıtma/soğutma hızı (°C/dk)	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	A <sub>max</sub> (°C)	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	A <sub>s</sub> -M <sub>f</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	ΔH <sub>M→A</sub> (j/g)	ΔS <sub>M→A</sub> (j/g)
DSC	25	320,76	320,29	292,73	-	-	-	-	1,76	-

Üretilen yeni CuAlXMg alaşımlarının martenzitik faz dönüşümlerini 100 °C'nin üzerinde olduğundan yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşım olduğu anlaşılmıştır.

### 9.2.5. CuAlXMg Numunelerinin Manyetik Ölçüm Analizleri (M-H)

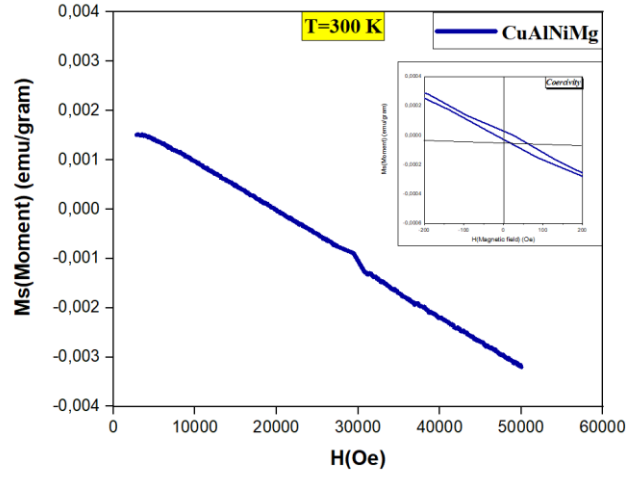
CuAlXMg alaşımlarının 300 K' de (oda sıcaklığında) yapılan titreşimli numune manyometresi (VSM) testi ile elde edilen magnetizasyona(M) karşı manyetik alan şiddeti(H) grafiği, şeklindeki manyetik histeresiz eğrileri Şekil 9.70, 9.71, 9.72, 9.73, 9.74, 9.75, 9.76 ve 9.77' de verilmiştir. Burada magnetizasyon birim kütle başına manyetik momenttir (emu/g). Bu manyetik histeresiz eğrisi alaşımların uygulanan manyetik alana karşılık lineer bir magnetizasyon davranışı sergilediği ve paramanyetik özelliğe sahip olduklarını göstermektedir. Ayrıca alaşımların ±200 Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık histeresiz profillerini gösteren grafikler Şekil 9.70, 9.71, 9.72, 9.73, 9.74, 9.75, 9.76 ve 9.77' de küçük inset grafikleri olarak verilmiştir ve alaşımların paramanyetik özelliğinin yanında diyamanyetik ve çok az ferromanyetik özelliğine sahip olduğunu göstermektedir

Şekil 9.70'te CuAlMnMg alaşımının M-H grafiğinde, alaşımın zayıf bir ferromanyetik koersivite ile paramanyetik bir davranış gösterdiğini gözlemlendi [5,108].



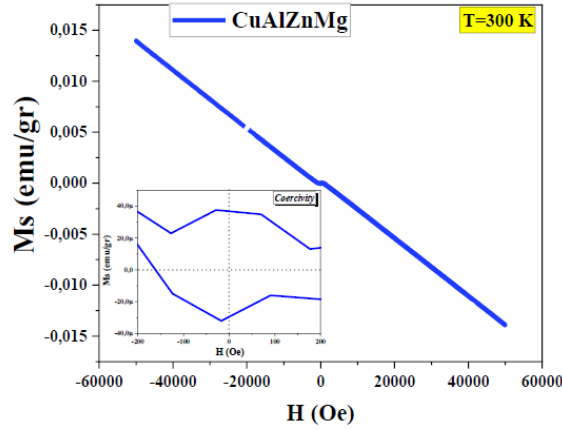
**Şekil 9.70.** CuAlMnMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-1 eğrisi. İnet grafik alaşımın ±200 Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir.

Şekil 9.71’de CuAlNiMg alaşımının M-H grafiği incelendiğinde, alaşımın çok zayıf bir ferromanyetik koersivite ile diyamanyetik bir davranış gösterdiğini gözlemlendi. [5,108].



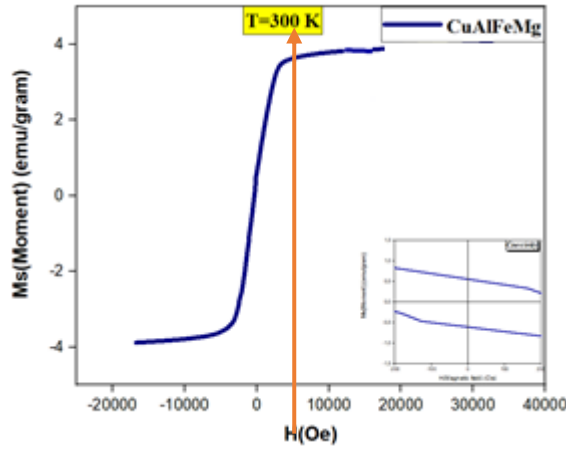
**Şekil 9.71.** CuAlNiMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-2 eğrisi. İncet grafik alaşımın  $\pm 200$  Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir.

Şekil 9.72’ de CuAlZnMg alaşımının M-H grafiği incelendiğinde, alaşımın zayıf bir ferromanyetik koersivite ile diyamanyetik bir davranış gösterdiğini gözlemlendi. Ayrıca alaşımdaki ana bakır ve küçük çinko bileşeninden kaynaklanan diyamanyetik karakteristik göstermiştir [5,108,109].



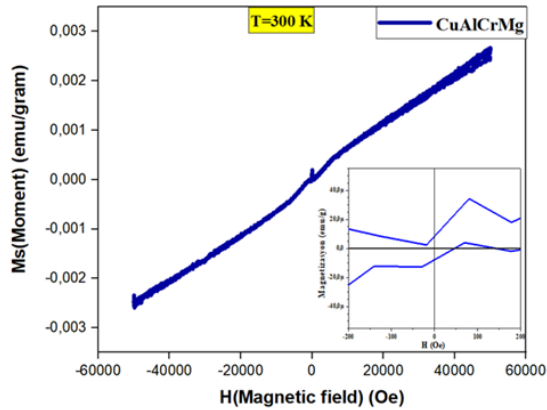
**Şekil 9.72.** CuAlZnMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-3 eğrisi. İncet grafik alaşımın  $\pm 200$  Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir.

Şekil 9.73’te CuAlFeMg alaşımının M-H grafiği incelendiğinde, doygunluk mıknatıslanması yaklaşık olarak 39 emu/g olarak belirlendi. Parçacıklar 300 K’de kalıcı mıknatıslanma veya koersivite göstermedi, yani süperparamagnetik davranış gösterdi. Literatürde bu duruma benzer sonuçların elde edildiği çalışmalar mevcuttur. [110].



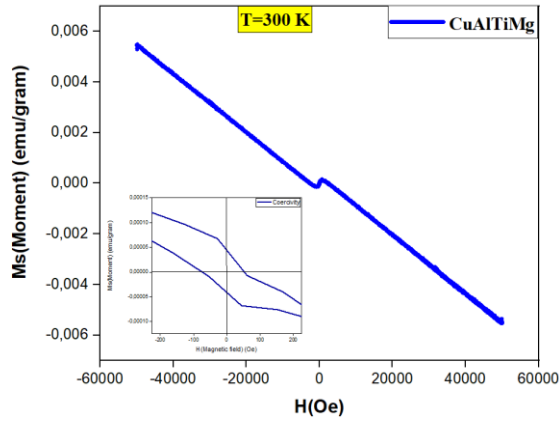
**Şekil 9.73.** CuAlFeMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-4 eğrisi. İnet grafik alaşımın  $\pm 200$  Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir.

Şekil 9.74’ te CuAlCrMg alaşımının  $\pm 200$  Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık histeresis profilini gösteren grafiğinde küçük inset grafik olarak verilmiştir ve alaşımın paramanyetik özelliğine ek olarak oldukça zayıf bir ferromanyetik özelliğe sahip olduğunu da göstermektedir [5,96,108,109].



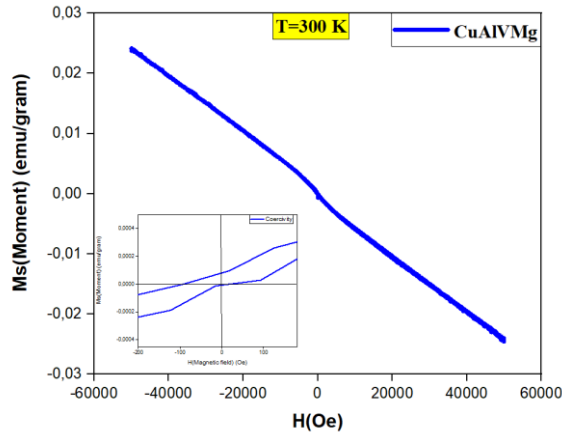
**Şekil 9.74.** CuAlCrMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-5 eğrisi. İnet grafik alaşımın  $\pm 200$  Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir.

Şekil 9.75’te CuAlTiMg alaşımının manyetik özellikleri titreşimli numune manyometresi (VSM) ile belirlenmiştir. CuAlTiMg eğrisi alaşımın zayıf ferromanyetik koersiviteye sahip olduğu ve diyamanyetik bir davranış gösterdiği belirlenmiştir [101,108,109].



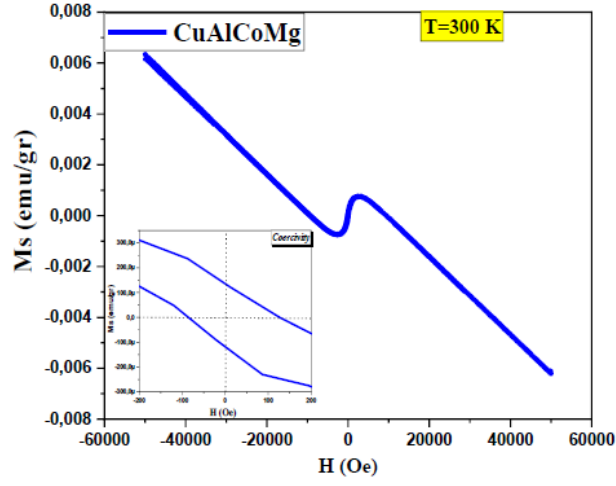
**Şekil 9.75.** CuAlTiMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-6 eğrisi. İnsert grafik alaşımın  $\pm 200$  Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir.

Şekil 9.76'da CuAlVMg YSSHA'nın  $\pm 200$  Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık histeresiz profilini gösteren grafiğinde küçük inset grafik olarak verilmiştir. VSM testi, diyamanyetik bir davranış gösterdiğini ve alaşımın zayıf bir ferromanyetik koersiviteye sahip olduğu görüldü [100,108,109].



**Şekil 9.76.** CuAlVMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-7 eğrisi. İnsert grafik alaşımın  $\pm 200$  Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir.

Şekil 9.77'da CuAlCoMg YSSHA'nın  $\pm 200$  Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık histeresiz profilini gösteren grafiğinde küçük inset grafik olarak verilmiştir. VSM testi, alaşımın zayıf bir ferromanyetik koersivite ile diyamanyetik bir davranış gösterdiğini görüldü. Bu zayıf ferromanyetik katkı ikincil kristal fazları ve tane sınırlarındaki ferromanyetik Co bakımından zengin çökeltilerin katkısından kaynaklanmış olabilir [5,36,108,109].



**Şekil 9.77.** CuAlCoMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H)-8 eğrisi. İnsert grafik alaşımın  $\pm 200$  Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir.

## 10. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasının birinci aşamasında, kalkopirit konsantresinden hidrometalurjik-elektrometalurjik yöntem kullanılarak metalik bakır üretimi gerçekleştirildikten sonra ŞHA üretilmeye çalışılmıştır. İkinci aşamada ise, bakır bazlı şekil hafızalı alaşım üretimi için satın alma yoluyla temin edilen %99,9 saflıkta metalik bakır tozları kullanılarak ŞHA üretilmiştir. Kalkopirit konsantresinden metalik bakır üretiminde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Kalkopirit konsantresine uygulanan ileri öğütme işlemleri sonrası alınan XRD görüntülerinde kalkopirite ait pik şiddetinin artan öğütme süresine bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Kalkopiritin DTA/TGA eğrilerinde ise öğütme süresi arttıkça gerçekleşen reaksiyon sıcaklıklarının düştüğü görülmüştür. Öğütme işlemi ile taneciklerin yüzey alanlarında bir artış olmakta, yüzeyler aktifleşmekte ve reaksiyon aktivasyon enerjisi düşmektedir. İleri öğütme sonrası SEM görüntüleri alınan numunelerde öğütme sonrası taneciklerin mikron altı seviyeye indiği gözlemlenmiştir. Fakat 60 ve 120 dakika ileri öğütme uygulanmış numunelerde taneciklerin yüzeylerinde meydana gelen manyetiklikten dolayı, topaklaştığı görülmüş ve öğütme süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

30 dakika ileri öğütme yapılan kalkopirit konsantresine farklı süre ve sıcaklıklarda kavurma işlemi uygulanmıştır. Kavurma işlemlerinden elde edilen kalsineye farklı derişimlerde  $H_2SO_4$  kullanılarak, liç işlemi yapılmış ancak demirin de bakırla beraber yüksek oranda çözeltilmeye geçtiği belirlenince, çözeltideki demir miktarını azaltmak için,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu sabit tutularak bir oksitleyici ajan olan  $H_2O_2$  çözeltilmeye eklenmiş ve demirin minimum miktarda çözeltide kalması sağlanmıştır. Bunun üzerine, 4M  $H_2SO_4$ , 2M  $H_2O_2$  derişimlerinde ve 65 °C sıcaklık 90 dakika süre ile çözündürme işlemi, en uygun liç koşulları olarak belirlenmiştir.

Liç işlemlerinden elde edilen yüklü çözeltili, 55°C sıcaklıkta 3 saat elektroliz işlemine tabi tutulmuştur. Elektroliz işlemi sonucunda elde edilen bakır tozları ŞHA üretiminde kullanılmıştır. Fakat elde edilen alaşımın her ne kadar XRD ve SEM görüntülerinde ŞHA ların görüntülerine benzer görüntü verse de DSC/DTA eğrilerinde sadece 700 °C’de bir pik vermiş olması, ŞHA olma özelliğini sergileyememiştir. Bunun sebebinin, elektroliz ile alınan bakırın yeterli saflıkta olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü ŞHA üretmek için kullanılan metal tozlarının %99,9’un üzerinde bir saflık derecesine sahip olması gerekmektedir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise  $CuAlXMg$  ŞHA’larda (X=Mn, Ti, Ni, Zn, Co, Fe, Cr, V) kullanılacak elementler %99,9 saflıkta temin edilmiştir. Sekiz adet ŞHA üretilmiştir.  $CuAlXMg$  ŞHA’ları ark eritme yöntemi kullanılarak üretilmiştir.

$CuAlCoMg$  ŞHA, DTA sonuçları, alaşımın yaklaşık 233 °C ve 418 °C arasında karakteristik martensitik dönüşüm sıcaklıklarına sahip olduğu ve yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşım özellikleri sergilediği görülmüştür. XRD analizinde ise ŞHE’ni oluşturan martensit fazlarının varlığı

doğrulanmıştır. VSM analizinde ise CuAlCoMg YSSHA'nın diyamanyetik ve zayıf ferromanyetik özelliğe sahip olduğunu göstermiştir.

CuAlCrMg ŞHA DTA ve DSC karakterizasyon sonucu alaşımın yaklaşık 225 °C ve 406 °C sıcaklık aralığında katı katı martensitik faz dönüşümleri gerçekleştiği gözlemlenmiş ve bu alaşımın yüksek sıcaklıklı ŞHA özelliklerine sahip olduğunu doğrulamıştır. XRD analizleri ve e/a oranı hesaplamasıyla uyumlu olduğu kanıtlanmıştır. VSM ölçümleri sonucunda alaşımın paramanyetik özellik sergilediği ve çok az seviyede ferromanyetik zorlayıcılık gösterdiği ortaya koymuştur.

CuAlTiMg alaşımının DTA ve DSC karakteristik dönüşüm sıcaklıkları yaklaşık 225 °C ve 410 °C aralığında tespit edilmiştir. XRD analizinde düşük yoğunluklu pikler, alaşımdaki Ti elementinin yüksek katı çözünebilirliğini ve bu çözünebilirliğin ısı işlemleri (DSC, DTA) sırasında azaldığını göstermektedir. VSM ölçümleri sonucunda alaşımın diyamanyetik özellik sergilediği ve çok az seviyede ferromanyetik zorlayıcılık gösterdiği ortaya koymuştur.

CuAlVMg ŞHA, DSC ve DTA analiz sonuçlarında, alaşımın B1 östenit fazı sıcaklık aralığına kadar ısıtıldığında, Cu bazlı matrisin dışında yaygın dönüşüm sıcaklıklarına sahip yüksek sıcaklık alaşımı olduğunu ortaya koymuştur. B2 (A2) fazı sıcaklık bölgesine kadar ısıtıldığında, martensitik dönüşümün bir kısmını engelleyen homojen dağılımlı vanadyum ayrışması ile ilişkilendirilmiştir. SEM görüntüleri ile bu çökeltilerin oluşumu desteklenmiştir. VSM ölçümleri sonucunda alaşımın diyamanyetik özellik sergilediği ve çok az seviyede ferromanyetik zorlayıcılık gösterdiği ortaya koymuştur.

CuAlMnMg alaşımının DSC ve DTA karakteristik dönüşüm sıcaklıkları yaklaşık 145 °C ve 390 °C aralığında tespit edilmiştir. Martensit-östenit dönüşümüne ilişkin entalpi değeri  $\Delta H_{M \rightarrow A} = 15,30$  j/g olarak tespit edilmiştir. Diğer Cu bazlı ŞHA'larda bildirilen 1-12 j/g aralığındaki entalpi değerlerinden daha yüksektir. Bu dönüşümün daha zorlu kristalografik yollar üzerinden gerçekleştiğini ve martensit fazının zorlu iletim yollarından geçerek dönüşüm tamamlandığını göstermiştir. VSM ölçümleri sonucunda alaşımın paramanyetik ve zayıf ferromanyetik zorlayıcılık gösterdiği ortaya koymuştur.

CuAlNiMg alaşımının DSC ve DTA karakteristik dönüşüm sıcaklıkları yaklaşık 230 °C ve 400 °C aralığında tespit edilmiştir. VSM ölçümleri sonucunda alaşımın diyamanyetik ve zayıf ferromanyetik zorlayıcılık gösterdiği ortaya koymuştur.

CuAlZnMg alaşımının DSC ve DTA karakteristik dönüşüm sıcaklıkları yaklaşık 169 °C ve 483 °C aralığında tespit edilmiştir. DSC eğrisinde 15, 25, 35, 45 °C/dk ısıtma/ soğutma hızında termal gecikmeden kaynaklı martensit dönüşüm görülmemiştir. XRD analizinde CuAlZnMg alaşımı polikristal yapıya sahiptir. Bu alaşımda ŞHE'nin ortaya çıkması için  $\beta 1'$  martensitik yapının alaşımda başarılı bir şekilde oluştuğu gözlemlenmiştir. VSM ölçümleri sonucunda alaşımın diyamanyetik ve zayıf ferromanyetik zorlayıcılık gösterdiği ortaya koymuştur.

CuAlFeMg alaşımının DSC ve DTA karakteristik d6nüşüm sıcaklıkları yaklaşık 200 °C ve 398 °C aralığında tespit edilmiştir. CuAlFeMg alaşımının 25 °C/dk ısıtma/ soğutma hızında aşağı pik martensitten östenite ve yukarı pik östenitten martensite geçiş pikleri belirgin bir şekilde görölmektedir. Diğer piklerin net görölmemesi hızlı soğutma ve termal geçikmeden kaynaklı d6nüşümün pikleri görölmemiştir. VSM ölçümleri sonucunda alaşımın ferromanyetik özellik gösterdiğini ortaya koymuştur.

Yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımlar ile ilgili endüstriyel uygulamalarda ve bu tür alaşımlar üzerinde yapılacak ileri düzey araştırmalarda önemli bir potansiyele sahip olduğu değerlendirilmektedir

Kalkopiritten bakır üretildikten sonra bu bakır ile d6rtlü CuAlMnMg alaşımı üretilmeye çalışılmıştır. Literatürde CuAlMnMg alaşımlarında martensitik faz d6nüşümlerinin genellikle 120-180 °C aralığında gerçekleştiğini gösterirken, Mn içeriğinin artışı  $\beta$  fazını stabilize ederek martensitik d6nüşümleri zorlaştırmakta ve d6nüşüm sıcaklığını kaydırabildiği literatürde verilmiştir. Bu çalışmada gözlemlenen ~700 °C sıcaklıkta belirgin pik elde edilmiştir. Alaşımda kullanılan bakırın kalkopirit cevherinden elde edilmesinden dolayı içerisinde bazı empüriteler içerebilir. Bu empüriteler alaşımın kristal yapısını bozarak faz d6nüşüm sıcaklıklarının yükselmesine ve termal analiz eğrisinde beklenmedik piklerin oluşmasına neden olabilir. EDX spekturumunda Cu ve Al elementleri belirgin bir şekilde görölürken Mn ve Mg elementlerine rastlanmamıştır. Bu durum amaçlanan CuAlMnMg kompozisyonunu homojen şekilde oluşturmadığını göstermektedir. XRD analizinde, alaşımın çok fazlı bir mikro yapıya sahip olduğu ve B1' fazının olması CuAlMn esaslı alaşımın şekil hafıza özelliği sergileyebileceği fakat Cu fazının baskın olması kalkopiritten gelen bakırın tam olarak alaşıma entegre olmadığını d6şündürmektedir.

## ÖNERİLER

“CuAlMg Esaslı Alaşımın Şekil Hafıza Özelliğine X Elementinin Etkisi ve Elazığ Bölgesi Kalkopirit Konsantresinden Üretilen Bakırın Bu Alaşımında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi” başlıklı bu tez çalışmasında ŞHA üretiminde kullanılan bakır, kısmen kalkopirit konsantresinden üretilmeye çalışılmış ancak yeterli saflıkta üretilmemiştir. Bu tür alaşımların üretilmesinde kullanılan Cu, Mg, Al, Cr gibi metaller laboratuvar ortamında uygun koşullar sağlanarak üretilbilir. Bu da ülke ekonomisine katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmada temin edilen kalkopirit konsantresi yaklaşık %19 Cu içermektedir. Bu konsantreden üretilen bakır ise hidrometallurjik teknikler kullanılarak ve sınırlı deneyler yapılarak saflaştırılmıştır. Kullanılan asitler çeşitlendirilerek ve elektrolis koşulları optimize edilerek bakır ileri saflık derecesine eriştirilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] A. A. Baba, K. I. Ayinla, F. A. Adekola, M. K. Ghosh, O. S. Ayanda, R. B. Bale, A. R. Sheik, S. R. Pradhan, A Review on Novel Techniques for Chalcopyrite Ore Processing, *Int. J. Min. Eng. Miner. Process.* 1 (2012) 1–16. <https://doi.org/10.5923/j.mining.20120101.01>.
- [2] İ. Özkul, M.A. Kurgun, E. Kalay, C.A. Canbay, K. Aldaş, Shape memory alloys phenomena: classification of the shape memory alloys production techniques and application fields, *Eur. Phys. J. Plus* 134 (2019) 585. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2019-12925-2>.
- [3] C. Naresh, P.S.C. Bose, C.S.P. Rao, Shape memory alloys: a state of art review, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 149 (2016) 012054. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/149/1/012054>.
- [4] C. Cissé, M. Asle Zaeem, Transformation-induced fracture toughening in CuAlBe shape memory alloys: A phase-field study, *Int. J. Mech. Sci.* 192 (2021) 106144. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2020.106144>.
- [5] C.A. Canbay, Bakır Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşım Üretimi ve Alaşımların Yapısal, Termal, ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Fırat Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü (2010).
- [6] F. Habashi, ed., *Handbook of extractive metallurgy*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [7] C.I. Castellón, N. Toro, E. Gálvez, P. Robles, W.H. Leiva, R.I. Jeldres, Froth Flotation of Chalcopyrite/Pyrite Ore: A Critical Review, *Materials* 15 (2022) 6536. <https://doi.org/10.3390/ma15196536>.
- [8] K. Önel, Kalkopirit Cevher ve Konsantrelerinin Liçi Üzerinde Mikrodalga Etkisinin İncelenmesi, Tez, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [9] E. Uzun, Kalkopirit Konsantresinden Hidrometalurjik Yöntemle Katodik Bakır Üretimi, Tez, Karabük Üniversitesi, 2015.
- [10] M.T.O. Ahmed, Sülfürlü Bakır Konsantresinin Asidik Ortamda Yükseltgen Etkisinde Liç Koşullarının ve Solvent Ekstraksiyonunun Araştırılması, Tez, Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2023.
- [11] M. Boyrazlı, Bakır Konverter Cürufunun Dikromatlı Ortamda Liçinin İncelenmesi, Tez, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001.
- [12] G. Uçar, Kalkopirit Konsantresinin Sülfürik Asitli Ortamda Potasyum Dikromat Etkisinde ve Liç Şartlarının Belirlenmesi, Tez, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [13] K.C. Yılmaz, Bakır Cürufu Flotasyonunda İki Farklı Toplayıcı Kullanımının Üç Tane Boyları Verimlerine Etkisinin İncelenmesi, Tez, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2018.
- [14] H. NiZamoğlu, Hidrometalurjik Bakır Ekstraksiyonunda Tufalden Elde Edilen Reaktanın Kullanılması, Tez, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019.
- [15] L.Y. Jiang, *Metallurgy: Importance, Processes, and Development Status*, Elsevier (2017) 3–18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803410-1.00001-3>.
- [16] H.M. Veit, A. Moura Bernardes, eds., *Electronic Waste: Recycling Techniques*, Springer International Publishing, Cham, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15714-6>.
- [17] A. Emek, Kalkopirit Konsantresinin Sitrik Asit ve Hidrojen Peroksit Ortamında Çözünübilirliğinin Araştırılması, Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2022.
- [18] P.S. Lobo, J. Almeida, L. Guerreiro, Shape Memory Alloys Behaviour: A Review, *Procedia Eng.* 114 (2015) 776–783. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.025>.
- [19] P.K. Kumar, Lagoudas, D.C, Introduction to shape memory alloys. In *Shape memory alloys: modeling and engineering applications*, MA: Springer US, Boston, 2008.
- [20] M.R.A. Al-Mahdi, Influence of Pro-Rolling Process on The Microstructure, Mechanical and Shape Memory Alloys, Karabük Üniversitesi, 2022.
- [21] S.H. Mohammed, S.H. Shahatha, Shape memory alloys, properties and applications: A review, in: *Cyberjaya, Malaysia*, 2023: p. 020008. <https://doi.org/10.1063/5.0112999>.

- [22] A. Nazarahari, for Biomedical and High-Temperature Applications, (n.d.).
- [23] D.E. Hodgson, M.H. Wu, R.J. Biermann, Shape Memory Alloys, in: ASM Handbook Committee (Ed.), Prop. Sel. Nonferrous Alloys Spec.-Purp. Mater., ASM International, 1990: p. 0. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v02.a0001100>.
- [24] A. Ferrari, D.G. Sangiovanni, J. Rogal, R. Drautz, First-principles characterization of reversible martensitic transformations, *Phys. Rev. B* 99 (2019) 094107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.094107>.
- [25] A.A. Çatal, Design with the Assistance of Machine Learning, (n.d.).
- [26] H.I. Aaronson, M. Enomoto, J.K. Lee, Mechanisms of Diffusional Phase Transformations in Metals and Alloys, 0 ed., CRC Press, 2016. <https://doi.org/10.1201/b15829>.
- [27] A. Agrawal, R.K. Dube, Methods of fabricating Cu-Al-Ni shape memory alloys, *J. Alloys Compd.* 750 (2018) 235–247. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.390>.
- [28] Hiwa Ahmed, The Effect of High Melting Point Additive Elements on Characteristic Transformation Temperatures and Structure of Cu-Based Shape Memory Alloys, Fırat Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü (2020). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.13030.29765>.
- [29] Ö. Çakmak, M. Kaya, Akıllı Malzeme Şekil Hafızalı Alaşımların Termodinamiği, *Nevşehir Bilim Ve Teknol. Derg.* 6 (2017) 541–555. <https://doi.org/10.17100/nevbittek.311306>.
- [30] C. EmeksiZ, Şekil Hafızalı Alaşımlar Kullanılarak Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Değişken Devirli Rüzgar Türbini Modellemesi, Tez, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014.
- [31] B.A.M. Faraj, Investigation of Heat Treatment Effect on Physical Properties of Cu-Al-Ni-Nb Quaternary Shape Memory Alloys, Tez, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2020.
- [32] İ. Özkul, Cu Bazlı Şekil Hafızalı Metallerin Üretimindeki Alaşım Miktarlarının Faz Dönüşüm Sıcaklıklarına Etkisi ve Karakterizasyonu, Tez, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
- [33] M.R. Maurya, K.K. Sadasivuni, J.-J. Cabibihan, S. Ahmad, S. Kazim, eds., Shape Memory Composites Based on Polymers and Metals for 4D Printing: Processes, Applications and Challenges, Springer International Publishing, Cham, 2022. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-94114-7>.
- [34] S.A. Baiz, The Effect of Ageing and Quenching Media on Thermodynamic Parameters and Structure in Cu Based SMAs, Tez, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, n.d.
- [35] A.P. Markopoulos, I.S. Pressas, D.E. Manolakos, Manufacturing processes of shape memory alloys, in: Mater. Form. Mach., Elsevier, 2016: pp. 155–180. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-483-4.00007-7>.
- [36] Pshdar Ahmed, Magnetic and Thermal Properties of CoFeNi-Based High Entropy Alloys, (2022). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.22810.72644>.
- [37] R. Schlatter, Vacuum Induction Melting, *J. Met.* (1972).
- [38] A.I. Yıldız, Ferromanyetik Şekil Hafızalı FePd Alaşımlarında Manyetik ve Martensitik Dönüşümler, Tez, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
- [39] C.A. Canbay, S. Ozgen, Z.K. Genc, Thermal and microstructural investigation of Cu–Al–Mn–Mg shape memory alloys, *Appl. Phys. A* 117 (2014) 767–771. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8643-5>.
- [40] G.S. Firstov, T.A. Kosorukova, Yu.N. Koval, V.V. Odnosum, High Entropy Shape Memory Alloys, *Mater. Today Proc.* 2 (2015) S499–S503. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.335>.
- [41] F.K. Mohammadabad, S. Hejazi, J.V. Khaki, A. Babakhani, Mechanochemical leaching of chalcopyrite concentrate by sulfuric acid, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 23 (2016) 380–388. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1247-7>.
- [42] Á. Ruiz-Sánchez, G.T. Lapidus, Study of chalcopyrite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media, *Hydrometallurgy* 169 (2017) 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.014>.

- [43] N. Faris, R. Ram, M. Chen, J. Tardio, M.I. Pownceby, L.A. Jones, S. McMaster, N.A.S. Webster, S. Bhargava, The effect of thermal pre-treatment on the dissolution of chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) in sulfuric acid media, *Hydrometallurgy* 169 (2017) 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.12.006>.
- [44] M.A. Ansari, A.K. Jain, R. Dasgupta, Effects of quaternary alloying additions on the behaviour of Cu-12.5Al-5Mn alloy, *Mater. Today Proc.* 4 (2017) 9408–9412. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.194>.
- [45] M. Tešinský, P. Baláž, Copper Leaching from Chalcopyrite: Mechanochemical Approach, (n.d.).
- [46] S.J. Petrović, G.D. Bogdanović, M.M. Antonijević, Leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in hydrochloric acid solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 28 (2018) 1444–1455. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64788-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64788-0).
- [47] O. Karaduman, İ. Özkul, S. Altın, E. Altın, Ö. Bağlayan, C.A. Canbay, New Cu-Al based quaternary and quinary high temperature shape memory alloy composition systems, in: Santiago, Chile, 2018: p. 020030. <https://doi.org/10.1063/1.5078902>.
- [48] Z.N. Zhou, L. Yang, R.C. Li, J. Li, Q.D. Hu, J.G. Li, Martensitic transformations and kinetics in Ni-Mn-In-Mg shape memory alloys, *Intermetallics* 92 (2018) 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.09.016>.
- [49] Y. Li, Y. Yao, B. Wang, G. Qian, Z. Li, Y. Zhu, New insights into chalcopyrite leaching enhanced by mechanical activation, *Hydrometallurgy* 189 (2019) 105131. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105131>.
- [50] J. Cháidez, J. Parga, J. Valenzuela, R. Carrillo, I. Almaguer, Leaching Chalcopyrite Concentrate with Oxygen and Sulfuric Acid Using a Low-Pressure Reactor, *Metals* 9 (2019) 189. <https://doi.org/10.3390/met9020189>.
- [51] H. Arslanoğlu, A. Yaraş, Chalcopyrite Leaching with Hydrogen Peroxide in Formic Acid Medium, *Trans. Indian Inst. Met.* 73 (2020) 785–792. <https://doi.org/10.1007/s12666-020-01896-x>.
- [52] Y. Bai, W. Wang, S. Zhao, D. Lu, F. Xie, D. Dreisinger, Effect of Mechanical Activation on Leaching Behavior and Mechanism of Chalcopyrite, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 43 (2022) 440–452. <https://doi.org/10.1080/08827508.2021.1906239>.
- [53] S. Yang, S. Hong, M. Li, X. Qing, L. Guo, Y. Guo, C. Wang, X. Liu, Microstructure, martensitic transformation and shape memory effect of polycrystalline Cu-Al-Mn-Fe alloys, *Sci. China Technol. Sci.* 64 (2021) 400–406. <https://doi.org/10.1007/s11431-020-1617-x>.
- [54] M.D. Turan, Z.A. Sarı, H. Nizamoğlu, Pressure leaching of chalcopyrite with oxalic acid and hydrogen peroxide, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 118 (2021) 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.021>.
- [55] C.A. Canbay, O. Karaduman, N. Ünlü, İ. Özkul, Study on Basic Characteristics of CuAlBe Shape Memory Alloy, *Braz. J. Phys.* 51 (2021) 13–18. <https://doi.org/10.1007/s13538-020-00823-1>.
- [56] J.F. Gómez-Cortés, V. Fuster, M. Pérez-Cerrato, P. Lorenzo, I. Ruiz-Larrea, T. Breczewski, M.L. Nó, J.M. San Juan, Superelastic damping at nanoscale in ternary and quaternary Cu-based shape memory alloys, *J. Alloys Compd.* 883 (2021) 160865. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160865>.
- [57] S. Ergen, Mechanical and Microstructural Properties of Ti-V-Al High Temperature Shape Memory Alloy, *Eur. J. Sci. Technol.* (2021). <https://doi.org/10.31590/ejosat.953551>.
- [58] Ö. Bağ, Characterization of Martensitic Transformation, Microstructure and a Kinetic Study of Ti-based High Temperature Shape Memory Alloy, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edeb. Fakültesi Fen Derg. 17 (2022) 341–348. <https://doi.org/10.29233/sdufeffd.1076262>.
- [59] H. Yang, S. Zhao, G. Wang, Q. Zhang, Z. Jin, L. Tong, G. Chen, X. Qiu, Mechanical activation modes of chalcopyrite concentrate and relationship between microstructure and leaching efficiency, *Hydrometallurgy* 207 (2022) 105778. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105778>.
- [60] S. S, K.T. J, R. K, S. A, Effect of Ni and Mn additions on the damping characteristics of Cu-Al-Fe based high temperature shape memory alloys, *J. Alloys Compd.* 924 (2022) 166258. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166258>.

- [61] S. Deng, J. Yang, Y. Wang, T. Long, W. Yang, Influence of magnetite on the leaching of chalcopyrite in sulfuric acid, *Arab. J. Chem.* 16 (2023) 104905. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104905>.
- [62] Z.A. Sarı, M.D. Turan, Aşırı öğütülmüş kalkopirit konsantrinden bakırın nitrik asit ve dikromat ortamında seçimli kazanımı, *DÜMF Mühendis. Derg.* (2024). <https://doi.org/10.24012/dumf.1494580>.
- [63] C. Yang, Y. Li, Z. Tian, W. Qin, X. Liu, X. Wang, Enhanced chalcopyrite leaching by mechanical activation: New insights from microstructure, *Miner. Eng.* 212 (2024) 108719. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108719>.
- [64] Y. Liu, S. Zhao, G. Wang, H. Yang, Copper leaching from complex chalcopyrite-rich ores: Utilizing mechanical activation and wastewater-based sulfuric acid system, *Sep. Purif. Technol.* 354 (2025) 128631. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128631>.
- [65] S. R.R, C. W, R. H.J., Roasting practices at International Nickel, *Can. Inst. Min. Metall. Min. Soc. N. S. LXIB* (1961) 359–366.
- [66] B. Fuat Yavuz, *Ekstraktif metalurji prensipleri: kısım I*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1977.
- [67] C. Cankut, *Ekstraktif metalürji*, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul, 1972.
- [68] C. Cankut, *Türkiye’de Bakır Teknolojisi*, İTÜ Maden Fakültesi İstanbul (1974).
- [69] T. Hirato, H. Majima, Y. Awakura, The leaching of chalcopyrite with ferric sulfate, *Metall. Trans. B* 18 (1987) 489–496. <https://doi.org/10.1007/BF02654260>.
- [70] R.P. Hackl, D.B. Dreisinger, E. Peters, J.A. King, Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media, *Hydrometallurgy* 39 (1995) 25–48. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00023-A](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00023-A).
- [71] Z.Y. Lu, M.I. Jeffrey, F. Lawson, The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions, *Hydrometallurgy* 56 (2000) 189–202. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00075-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00075-X).
- [72] A.O. Adebayo, K.O. Ipinmoroti, O.O. Ajayi, *Dissolution Kinetics of Chalcopyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric acid Medium*, (n.d.).
- [73] M.C. Ruiz, K.S. Montes, R. Padilla, Chalcopyrite leaching in sulfate–chloride media at ambient pressure, *Hydrometallurgy* 109 (2011) 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.05.007>.
- [74] Y. Cai, X. Chen, J. Ding, D. Zhou, Leaching mechanism for chalcopyrite in hydrochloric acid, *Hydrometallurgy* 113–114 (2012) 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.002>.
- [75] O.J. Solis-Marcía, G.T. Lapidus, Improvement of chalcopyrite dissolution in acid media using polar organic solvents, *Hydrometallurgy* 131–132 (2013) 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.006>.
- [76] J. Lu, D. Dreisinger, Copper chloride leaching from chalcopyrite and bornite concentrates containing high levels of impurities and minor elements, *Hydrometallurgy* 138 (2013) 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.06.001>.
- [77] G. Qian, J. Li, Y. Li, A.R. Gerson, Probing the effect of aqueous impurities on the leaching of chalcopyrite under controlled conditions, *Hydrometallurgy* 149 (2014) 195–209. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.08.009>.
- [78] J.E. Dutrizac, Sulphate control in chloride leaching processes, *Hydrometallurgy* 23 (1989) 1–22. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(89\)90014-5](https://doi.org/10.1016/0304-386X(89)90014-5).
- [79] Chemistry 310 (Wikibook), Introduction to Inorganic Chemistry, Penn State University, Pensilvanya, 2025. <https://chem.libretexts.org/@go/page/210012>.
- [80] Beverskog, B., Puigdomenech, I, Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300°C, 38 (1996) 2121–2135.
- [81] C.A. Canbay, Kinetic parameters and structural variations in Cu-Al-Mn and Cu-Al-Mn-Mg shape memory alloys, in: Bodrum, Turkey, 2017: p. 120001. <https://doi.org/10.1063/1.4976473>.

- [82] G. Zhang, H. Yin, C. Zhang, Z. Deng, R. Zhang, X. Jiang, X. Qu, Effect of Mn on microstructure and properties of Cu-12Al powder metallurgy alloy, *Mater. Res. Express* 7 (2020) 016546. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab63f8>.
- [83] M. Muzammil, A. Chandra, P.K. Kankar, H. Kumar, eds., *Recent Advances in Mechanical Engineering: Select Proceedings of ITME 2019*, Springer Singapore, Singapore, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-8704-7>.
- [84] E.M. Mazzer, M.R. Da Silva, P. Gargarella, Revisiting Cu-based shape memory alloys: Recent developments and new perspectives, *J. Mater. Res.* 37 (2022) 162–182. <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00444-7>.
- [85] J. Marcos, A. Planes, L. Mañosa, A. Labarta, B.J. Hattink, Martensitic transition and magnetoresistance in a Cu-Al-Mn shape-memory alloy: Influence of ageing, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 054428. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.054428>.
- [86] U.S. Mallik, V. Sampath, Influence of quaternary alloying additions on transformation temperatures and shape memory properties of Cu–Al–Mn shape memory alloy, *J. Alloys Compd.* 469 (2009) 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.128>.
- [87] O. Karaduman, C.A. Canbay, İ. Özkul, Shape Memory Effect Characterization of a Ternary CuAlNi High Temperature SMA Ribbons Produced By Melt Spinning Method, *Adv. Eng. Sci.* 1 (2021) 26–33.
- [88] C.A. Canbay, O. Karaduman, N. Ünlü, S.A. Baiz, İ. Özkul, Heat treatment and quenching media effects on the thermodynamical, thermoelastical and structural characteristics of a new Cu-based quaternary shape memory alloy, *Compos. Part B Eng.* 174 (2019) 106940. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106940>.
- [89] S. Yang, F. Zhang, J. Wu, J. Zhang, C. Wang, X. Liu, Microstructure characterization, stress–strain behavior, superelasticity and shape memory effect of Cu–Al–Mn–Cr shape memory alloys, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 5917–5927. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0827-x>.
- [90] F.D.O. Braga, A.N. Matlakhov, L.A. Matlakhova, S.N. Monteiro, C.J.D. Araújo, Martensitic Transformation Under Compression of a Plasma Processed Polycrystalline Shape Memory CuAlNi Alloy, *Mater. Res.* 20 (2017) 1579–1592. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0476>.
- [91] C.A. Canbay, O. Karaduman, İ. Özkul, Lagging temperature problem in DTA/DSC measurement on investigation of NiTi SMA, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 13284–13291. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03881-y>.
- [92] S.-K. Wu, W.-J. Chan, S.-H. Chang, Damping Characteristics of Inherent and Intrinsic Internal Friction of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys, *Metals* 7 (2017) 397. <https://doi.org/10.3390/met7100397>.
- [93] O. Karaduman, C.A. Canbay, N. Ünlü, İ. Özkul, Structural and thermodynamical study of Cu-Zn-Al shape memory alloys with new compositions produced by hot isostatic press (HIP), in: *Bodrum, Turkey, 2019*: p. 030040. <https://doi.org/10.1063/1.5135438>.
- [94] C.A. Canbay, O. Karaduman, İ. Özkul, Investigation of varied quenching media effects on the thermodynamical and structural features of a thermally aged CuAlFeMn HTSMA, *Phys. B Condens. Matter* 557 (2019) 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.01.011>.
- [95] J. Ma, C. Liu, K. Chen, Assembling non-ferromagnetic materials to ferromagnetic architectures using metal-semiconductor interfaces, *Sci. Rep.* 6 (2016) 34404. <https://doi.org/10.1038/srep34404>.
- [96] C. Aksu Canbay, A. Dere, K. Mensah-Darkwa, A. Al-Ghamdi, Z. Karagoz Genç, R.K. Gupta, F. Yakuphanoglu, New type of Schottky diode-based Cu–Al–Mn–Cr shape memory material films, *Appl. Phys. A* 122 (2016) 712. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0208-3>.
- [97] S.N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H.R. Bakhsheshi-Rad, M. Zamri, M. Tanemura, Effects of Mn Additions on the Structure, Mechanical Properties, and Corrosion Behavior of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys, *J. Mater. Eng. Perform.* 23 (2014) 3620–3629. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1134-1>.
- [98] O. Karaduman, C.A. Canbay, Investigation of CuAlNi Shape Memory Alloy Doped with Graphene, (2021).

- [99] S.N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H.R. Bakhsheshi-Rad, R. Hosseinian, X-phase precipitation in aging of Cu–Al–Ni–xTi shape memory alloys and its influence on phase transition behavior, *J. Therm. Anal. Calorim.* 123 (2016) 377–389. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4894-4>.
- [100] C. Aksu Canbay, A. Keskin, Effects of vanadium and cadmium on transformation temperatures of Cu–Al–Mn shape memory alloy, *J. Therm. Anal. Calorim.* 118 (2014) 1407–1412. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4034-6>.
- [101] C.A. Canbay, O. Karaduman, N. Ünlü, İ. Özkul, M.A. Çiçek, Energetic Behavior Study in Phase Transformations of High Temperature Cu–Al–X (X: Mn, Te, Sn, Hf) Shape Memory Alloys, *Trans. Indian Inst. Met.* 74 (2021) 2447–2458. <https://doi.org/10.1007/s12666-021-02241-6>.
- [102] C.A. Canbay, O. Karaduman, İ. Özkul, N. Ünlü, Modifying Thermal and Structural Characteristics of CuAlFeMn Shape Memory Alloy and a Hypothetical Analysis to Optimize Surface-Diffusion Annealing Temperature, *J. Mater. Eng. Perform.* 29 (2020) 7993–8005. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-05241-7>.
- [103] O. Karaduman, Aydemir, Y, İ. Özkul, C.A. Canbay, Martensitic Transformation Thermodynamic and Structure Analysis of CuAlFe HighTemperature Shape Memory Alloy, *Firat Üniversitesi Fen Bilim. Derg.* (2024) 59–66.
- [104] S. Tsukimoto, T. Kabe, K. Ito, M. Murakami, Effect of Annealing Ambient on the Self-Formation Mechanism of Diffusion Barrier Layers Used in Cu(Ti) Interconnects, *J. Electron. Mater.* 36 (2007) 258–265. <https://doi.org/10.1007/s11664-007-0094-8>.
- [105] R.O. Ferreira, L.S. Silva, R.A.G. Silva, Thermal behavior of as-annealed CuAlMnAgZr alloys, *J. Therm. Anal. Calorim.* 146 (2021) 595–600. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10002-8>.
- [106] K. Otsuka, ed., *Shape memory materials*, 1. paperback ed. (with corr.), Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [107] R. Kainuma, N. Satoh, X.J. Liu, I. Ohnuma, K. Ishida, Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu–Al–Mn system, *J. Alloys Compd.* 266 (1998) 191–200. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00425-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00425-8).
- [108] S. Samiei, F. Pakpour, D. Ghanbari, Synthesis of Magnesium Ferrite-Silver Nanostructures and Investigation of its Photo-catalyst and Magnetic Properties, *J. Nanostructures* 8 (2018). <https://doi.org/10.22052/JNS.2018.01.005>.
- [109] Y. Ijiri, C. Poudel, P.S. Williams, L.R. Moore, T. Orita, M. Zborowski, Inverted Linear Halbach Array for Separation of Magnetic Nanoparticles, *IEEE Trans. Magn.* 49 (2013) 3449–3452. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2244577>.
- [110] S. Küçükdermenci, D. Kutluay, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAA-Based Magnetic Fluid For Faraday Rotation Measurement, *Researchgate* (2013) 71–78.

# ÖZGEÇMİŞ

Güneş BAŞBAĞ

## KİŞİSEL BİLGİLER

[Redacted Personal Information]

## ARAŞTIRMACI BİLGİLERİ

Öğrenci Orcid ID : 0000-0001-6766-1741  
Danışman Orcid ID : 0000-0002-2340-6703

## EĞİTİM BİLGİLERİ

[Redacted Education Information]

## ARAŞTIRMA DENEYİMİ

- ✓ Kül fırınlar, yüksek enerjili bilyeli değirmenler (speks, gezegensel değirmen vs.), zımparalama-parlatma cihazları, sarsıntılı masa,titrşimli eleme (elek sarsma) cihazı,
- ✓ Kullanabildiğiniz bilgisayar programları: Origin, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC, DTA).

## İŞ DENEYİMİ

[Redacted Work Experience Information]

## AKADEMİK FAALİYETLER

### Makaleler:

1. Karaduman Oktay, Boyrazlı Mustafa, Aksu Canbay Canan, Özkul İskender, Çelik Emrah, Başbağ Güneş, Fabrication Of CuAlmg High-Temperature Shape Memory Alloy Containing Low-Soluble Vanadium Addition Transactions Of The Indian Institute Of Metals, 3507 - 3516 , (77), (Sci) 2024. (İlgili Doktora Alanında Yapılmıştır)
2. Boyrazlı Mustafa, Arancı Öztürk Elif, Selman Yılmaz, Mustafa Süner, Çelik Emrah, Başbağ Güneş, Changes On The Physical Structure Caused By The Advanced Grinding Process Before Direct Reduction Of Chalcophyrite Concentrate With Carbon International Journal Of Pure And Applied Sciences, 309 - 324 , (10), (2024). (İlgili Doktora Alanında Yapılmıştır)
3. Başbağ Güneş, Karaduman Oktay, Aksu Canbay Canan, Özkul İskender, Boyrazlı Mustafa, Effect Of 5.31 Ti (At.%) Content Used As Ternary In Quaternary Cu-Rich High-

- Temperature Shape Memory Alloy Cast Via Arc Melting. *Metallic Materials/Kovové Materiály*, 61(6).(Sci) (2023). (İlgili Doktora Alanında Yapılmıştır)
4. Başbağ Güneş, Karaduman Oktay, Özkul İskender, Aksu Canbay Canan, Boyrazlı Mustafa, Novel Quaternary CuZnMg High Temperature Shape Memory Alloy (HTSMA) Fabricated By Minor Batch Of Zn And Mg Additions. *Turkish Journal Of Science And Technology*, 18(1), 123-130, 2023. (İlgili Doktora Alanında Yapılmıştır)
  5. Başbağ Güneş, Karaduman Oktay, Boyrazlı Mustafa, Özkul İskender, Aksu Canbay Canan, Yeni CuZnMg Yüksek Sıcaklık Şekil Hafızalı Alaşımının (YSSHA) Termal, Yapısal Ve Manyetik Karakterizasyonu. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 34(2), 161-170, 2022. (İlgili Doktora Alanında Yapılmıştır)
  6. Başbağ Güneş, Karaduman Oktay, Özkul İskender, Aksu Canbay Canan, Boyrazlı Mustafa, Thermo-Structural Shape Memory Effect Characterization Of Novel CuZnMg HTSMA With Ternary Co And Quaternary Mg Additions. *Journal Of Materials And Electronic Devices*, 2(1), 2022. (İlgili Doktora Alanında Yapılmıştır)
  7. Aksu Canbay Canan, Başbağ Güneş, Karaduman Oktay, Boyrazlı Mustafa, Magnesium Effect On Characteristic Properties Of Cu-Based Smart Materials. *Journal Of Materials And Electronic Devices*, 2(1), 19-23, 2021. (İlgili Doktora Alanında Yapılmıştır)
  8. Aksu Canbay Canan, Başbağ Güneş, Karaduman Oktay, Boyrazlı Mustafa, Thermodynamical And Microstructural Sme Study On CuNi And CuNiCo Shape Memory Alloys. *Journal Of Materials And Electronic Devices*, 1(1), 1-5, 2021. (İlgili Doktora Alanında Yapılmıştır)

**Bildiriler:**

1. Yılmaz Selman, Aksu Canbay Canan, Süner Mustafa, Çelik Emrah, A Rancı Öztürk Elif, Karaduman Oktay, Başbağ Güneş, Boyrazlı Mustafa, Over- Grinding Of Biocoal-Chalcopyrite Concentrate Mixture The Joint Congress Of 11th International Conference On Materials Science And Nanotechnology For Future Generations, (MSG 2024) And 6th Organic Electronic Materials Technology Conference, Oemt 2024.