

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMAL BUHARLAŞTIRMA METODU İLE BAKIR ESASLI

ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIM ÜRETİLMESİ

Ayşe TEKATAŞ

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Yrd. Doç. Dr. Canan AKSU CANBAY

2013

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMAL BUHARLAŞTIRMA METODU İLE BAKIR ESASLI
ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIM ÜRETİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ayşe TEKATAŞ
(102114106)

Anabilim Dalı: Fizik
Programı: Genel Fizik

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Canan AKSU CANBAY

AĞUSTOS-2013

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMAL BUHARLAŞTIRMA METODU İLE BAKIR ESASLI
ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIM ÜRETİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ayşe TEKATAŞ
(102114106)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14.08.2013
Tezin Savunulduğu Tarih : 26.08.2013

Tez Danışmanı: Yrd. Doç.Dr. Canan AKSU CANBAY
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU
Doç. Dr. Sefa KAZANÇ

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmasının hazırlık aşamasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve görüşlerinden faydalandığım danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Canan AKSU CANBAY'a

Yine bu çalışmanın meydana gelme sürecinde çok büyük emeği bulunan Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU'na;

Deneysel çalışmalar sırasında gerekli ortamı oluşturan Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ'ye;

Termal ölçümlerin alınması aşamasında benden desteğini esirgemeyen Dr. Zuhal KARAGÖZ'e;

Yüzeysel incelemelerin yapılması aşamasında gerekli çalışma ortamını sağlayan Yrd. Doç. Dr. Soner BUYTOZ'a;

Ayrıca deneysel çalışmalar sürecinde yanımda olan ve manevi desteğini esirgemeyen arkadaşım Samet GÜDELOĞLU'na;

Bu zaman zarfında beni destekleyen değerli annem ve babam Fethiye-Efracım ERCAN'a ve eşim Ersin TEKATAŞ'a;

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi FÜBAP tarafından FÜBAP-FF.12.14nolu proje olarak desteklenmiştir.

Ayşe TEKATAŞ

ELAZIĞ – 2013

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	VIII
SEMBOLLER LİSTESİ	X
1. GİRİŞ	1
2. MARTENSİTİK FAZ DÖNÜŞÜMLERİ	2
2.1. Martensitik Dönüşümlerin Genel Karakteristiği	2
2.2. İzotermal ve Atermal Dönüşümler.....	3
2.2.1. İzotermal Dönüşüm	3
2.2.2. Atermal Dönüşüm	4
2.3. Martensitik Faz Dönüşümlerinin Tersinir Olma Özelliği	4
3. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR	6
3.1. Şekil Hafızalı Alaşımların Tarihçesi	6
3.2. Şekil Hafızalı Alaşımların Özellikleri.....	6
3.3. Şekil Hafızalı Alaşımların Çalışma Mekanizmaları.....	8
3.4. Tek Yönlü ve Çift Yönlü Şekil Hafıza Etkisi	11
3.5. Şekil Hafızalı Alaşımların Üretim Teknikleri	12
3.5.1. Döküm.....	12
3.5.2. Toz metalürjisi	13
3.5.3. Termal buharlaştırma metodu	13
3.5.4. Termal Buharlaştırma İşleminde Kullanılan Buharlaştırma Kaynakları.....	15
3.6. Martensit Öncesi Yapılar ve Elektron Konsantrasyonu	16
3.7. Faz Diyagramları.....	18
3.7.1. Katılaşma Dönüşümleri.....	19
3.7.2. Katıhal Dönüşümleri	19
3.8. Bakır Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşımlar	24
4. MATERYAL VE METOT	27
4.1. Materyal	27
4.2. Metot	29
4.2.1. EDX Analizleri.....	29
4.2.2. X-Işını kırınım (XRD) analizleri.....	29

4.2.3. Metalografik Gözlemler.....	30
4.2.4. TG/DTA Ölçümleri.....	32
4.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	33
4.2.6. Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları.....	35
5. BULGULAR	34
5.1. EDX Analizleri	35
5.2. X-Işını Kırınım (XRD) Analizleri	39
5.3. Metalografik Gözlemler	41
5.3.1. Cu-Al-Ni Alaşımının Metalografik Gözlemleri.....	42
5.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Sonuçları.....	44
5.4.1 Cu-Al-Ni Alaşımı.....	45
5.5. Cu-Al-Ni İnce Film.....	48
5.6. Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) Sonuçları.....	50
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	63

ÖZET

Bu çalışmada Cu-Al-Ni şekil hafızalı alaşımı termal buharlaştırma metodu ile üretildi. Deneysel süreçte ilk olarak belirlenen oranda Cu-Al-Ni şekil hatırlamalı alaşımı ergitme metodu ile elde edildi. Daha sonra elde edilen külçe halindeki alaşımdan küçük parçalar kesilerek termal buharlaştırma metodu ile silisyum alt tabaka üzerine ince film halinde kaplandı. Bu deneysel sürecin ardından alaşımın ve termal buharlaştırma yöntemi ile elde edilen ince filmin termal ve yapısal özellikleri incelendi. Bu incelemede alaşımın ve ince filmin; EDX analizi, X-ışınları difraktogramı, metalografik metotlar, diferansiyel tarama kalorimetresi(DSC) ve diferansiyel termal analiz (DTA) kullanıldı.

Yapılan ölçümler sonucunda gerek Cu-Al-Ni alaşımının gerekse bu alaşımdan termal buharlaştırma metodu ile elde edilen ince filmin yansıma veren düzlemleri X-ışını ölçümleri ile belirlendi. Alaşımın ve ince filmin sahip olduğu yapılar metalografik gözlemler ve SEM analizi ile incelendi. Diferansiyel taramalı kalorimetri ölçümleri ile alaşımın ve ince filmin karakteristik austenit ve martensit faz başlama ve bitiş sıcaklıkları belirlendi. Diferansiyel termal analiz ölçüm sonucunda yüksek sıcaklık bölgesinde ve düşük sıcaklık bölgesinde alaşımın ve ince filmin yapısında meydana gelen düzenli-düzensiz faz geçişleri belirlendi.

Deneysel sürecin devamında elde edilen veriler değerlendirildi. Buna göre tezin amacına yönelik olarak Cu-bazlı Cu-Al-Ni şekil hafızalı alaşımı termal buharlaştırma metodu ile elde edildi. Alaşım da martensitik oluşumlar gözlemlendi. Fakat ince filmde bu gözlemler yapılamadı. Elde edilen alaşımda austenit \leftrightarrow martensit faz geçişi gözlemlenirken ince filmde sadece martensit \rightarrow austenit geçiş gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise ince filmde Si alt tabaka üzerine termal buharlaştırma metodu ile çok az bir miktarda malzeme kaplanmasıdır. Alaşımın TG/DTA ölçümünde ötektoid nokta belirlenirken ince filmde bu analiz yapılamadı.

Anahtar Kelimeler: Cu-bazlı şekil hafızalı alaşım, termal buharlaştırma, yapısal analiz, karakteristik dönüşüm sıcaklıkları.

SUMMARY

Production of Copper Based Shape Memory Alloy By Thermal Evaporation Method

In this study, Cu-Al-Ni shape memory alloy produced by the method of thermal evaporation. Initially in this experimental process, determined Cu-Al-Ni shape memory alloy was obtained using electroslag remelting method. Then, the obtained alloy ingots was cut to small pieces, and coated on the silisium as a thin film with thermal evaporation method. After this experimental method, thermal and structural characteristics of the alloy and thin film obtained by thermal evaporation process were analyzed. EDX analysis, X-ray diffraction, metallographic methods, differential scanning calorimetry (DSC) and differential thermal analysis (DTA) of the alloy and thin film was used in this analysis.

At the end of the observations, the reflection planes of both Cu-Al-Ni alloy and the thin film obtained by the method of thermal evaporation of this alloy determined by X-ray measurements. The owned structures of the alloy and thin film were examined by metallographic analysis and SEM observations. The start and finish temperatures of characteristic austenitic and martensitic phase of the alloy and thin film was determined. As a result of differential thermal analysis measurements, in high-temperature and low-temperature region regular and irregular phase transitions were determined in the structure of the alloy and the thin film.

Obtained data were evaluated at the end of the experimental process. Accordingly, for the purpose of this thesis, Cu-based Cu-Al-Ni shape memory alloy was obtained by the method of thermal evaporation. The martensitic structures were observed in the alloy, but these observations could not be observed in thin film. While austenitic, martensitic phase transition could be observed in the resulting alloy, only martensite \rightarrow austenit transition observed in thin film. This is because very small amount of the material was coated on the Si substrate in the thin film by thermal evaporation method. Although the eutectoid point determined in TG / DTA measurement of the alloy, this analysis could not be made for thin film.

Keywords: Cu-based shape memory alloy, thermal evaporation, structural analysis, the characteristic transformation temperature.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Şekil hafızalı alaşımı işlem adımları.....	9
Şekil 3.2. Sabit yük altındaki bir numunede ısıtma ve soğutma durumunda tipik dönüşüm-sıcaklık eğrisi.....	10
Şekil 3.3. Şekil hafızalı alaşımın iki fazının durumu	11
Şekil 3.4. Termal buharlaştırma işleminde kullanılan buharlaştırma kaynakları.....	15
Şekil 3.5. Ötektik reaksiyon sonucu meydana gelen fazlar.....	19
Şekil 3.6. Peritektik reaksiyon sonucu oluşan fazlar.....	20
Şekil 3.7. Cu-Al ikili alaşımının faz diyagramı	21
Şekil 3.8. Cu-Al-Mn üçlü alaşımının 850 °C deki faz diyagramı.	22
Şekil 3.9. Ağırlıkça % 3 Ni içeren Cu-Al-Ni üçlü alaşımının faz diyagramı.....	23
Şekil 3.10. Ağırlıkça % 0,47 Be içeren Cu-Al-Be üçlü alaşımının faz diyagramı.....	23
Şekil 4.1. Külçe halinde elde edilen alaşım ve alaşımdan kesilen küçük parçalar.....	27
Şekil 4.2. İnce film elde etmek için kullanılan Vaksis PVD Handy Termal Buharlaştırma Sistemi	28
Şekil 4.3. Alaşım ve alaşımdan kesilen küçük parçaların buharlaştırılması ile elde edilen ince film.....	28
Şekil 4.4. Metalografik incelemeler için kullanılan Nikon MA 200 Model Optik Mikroskop.....	31
Şekil 4.5. a) Parlatılmış yüzey, b) Parlatılmış ve dağlanmış yüzeyde tane sınırının gözlenmesi	31
Şekil 4.6. Termal analizler için kullanılan Shimadzu DSC-60A, Shimadzu TA-60 WS TG/DTA	33
Şekil:4.7 DSC eğrisinden As ve Af dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi	33
Şekil 5.1. Cu-Al-Ni alaşımına ait EDX analiz sonuçları	36
Şekil 5.2. Cu-Al-Ni ince filmine ait EDX analiz sonuçları.....	38
Şekil 5.3. Cu-Al-Ni alaşımının X-ışını difraksiyon deseni	39
Şekil 5.4. Cu-Al-Ni ince filminden elde edilen X-ışını difraksiyon deseni	40
Şekil 5.5. Cu-Al-Ni alaşımı ve ince filmine ait X-ışını difraksiyon desenleri	41
Şekil.5.6. CuAlNi alaşımına ait farklı büyütme ölçeklerinde alınan optik mikroskop görüntüleri; a) 50 µm, b) 100 µm, c) 200 µm	42

Şekil 5.7. CuAlNi ince filmine ait optik mikroskop görüntüleri; a) dağlanmamış numune, b) dağlanmış numune	43
Şekil 5.8. İnce film kalınlığını gösteren SEM görüntüsü.	43
Şekil 5.9. Cu-Al-Ni 5 °C/dak ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.	44
Şekil 5.10. Cu-Al-Ni için 15 °C/dak ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.	45
Şekil 5.11. Cu-Al-Ni 25 °C/dak ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.	45
Şekil 5.12. Cu-Al-Ni için 35 °C/dak ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.	46
Şekil 5.13. İnce film için 5, 15, 25 ve 35 °C/dakika ısıtma ve soğutma hızları için elde edilen DSC eğrileri.	46
Şekil 5.14. Cu-Al-Ni ince filminin 15 °C/ dak.ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.	47
Şekil 5.15. Cu-Al-Ni alaşımının a) Kissinger eğrisi, b) Ozawa eğrisi.	48
Şekil 5.16. İnce filme ait TG/DTA eğrisi.	51
Şekil 5.17. Cu-Al-Ni ince filmine ait TG/DTA eğrisi.	50
Şekil 5.18. Austenite→martensite dönüşümdeentalpi değerinin ısıtma hızına göre değişimi.	51
Şekil 5.19. Martensite→austenite dönüşümdeentalpi değerinin ısıtma hızına göre değişimi.	52
Şekil 5.20. A _F -A _S histerisizinin ısıtma hızına bağlı olarak değişimi.	52
Şekil 5. 21. A _F -M _S histerisizinin ısıtma hızına bağlı olarak değişimi.	53

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1. Bazı şekil hafızalı alaşımlar ve özellikleri	7
Tablo 2. Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar.....	24
Tablo 3. Bu çalışmada kullanılan Cu-Al-Ni alaşımın dönüşüm sıcaklıkları	47
Tablo 4. Bu çalışmada kullanılan Cu-Al-Ni ince filminin dönüşüm sıcaklıkları	47

SEMBOLLER LİSTESİ

- A_f :Martensit \rightarrow austenit faz dönüşümünde austenit yapının tamamlandığı sıcaklık
- A_s :Martensitaustenit faz dönüşümünde austenit yapının başlama sıcaklığı
- a_0 :Austenit örgünün örgü parametreleri
- bcc :Cisim merkezli kübik yapı
- bct :Cisim merkezli tetragonal
- d :Kristal yapıda düzlemler arası mesafe
- ΔH :Entalpi
- ΔS :Entropi
- fcc :Yüz merkezli kübik
- fcc :Yüzey merkezli tetragonal yapı
- hkl :Kristal yapı düzlemlerini belirleyen indis sistemi
- M_f :Austenitmartensit faz dönüşümünde austenit yapının tamamlandığı sıcaklık
- M_s :Austenitmartensit faz dönüşümünde austenit yapının başlama sıcaklığı
- T :Sıcaklık
- T_c :Kritik sıcaklık
- T_0 :Austenit yapının termodinamik dengedeki sıcaklığı
- T_m :Maksimum pik sıcaklığı

1. GİRİŞ

Metal ve alaşımların içyapılarında meydana gelen değişimlerin anlaşılmasına öncülük eden ve katıhal fiziği ile fiziksel metalurijide büyük öneme sahip olan martensit faz dönüşüm olayı, ilk olarak Alman metalurijist Adolf Martens tarafından demir bazlı alaşımlarda gözlenmiştir. Daha sonra yapılan çok sayıda araştırma ile gelişmeye sahip olan martensit dönüşümler, demir bazlı alaşımların yanı sıra geniş çapta soy metal bakır bazlı alaşımlarda ve metalik özellik taşımayan bazı maddelerde de gözlenmiştir.

Martensit dönüşümler genel olarak austenit faz veya ana faz olarak adlandırılan dönüşüm öncesi kristal yapının, dışarıdan sıcaklık, zor veya her iki faktörün birlikte uygulanmasıyla yeni faz olan martensit yapıya dönüşmesiyle gerçekleşir, Martensit kristal yapısının hem iç ikizlenmeleri ve kusurları hemde farklı kristal yapıları kapsadığı anlaşıldıktan sonra birçok materyalde termoelastik martensit dönüşümün incelenmesi ve sonuçta termoelastik davranışın genel özelliklerini ortaya çıkarılması mümkün olmuştur.

Cu-bazlı alaşımlar; yüksek dayanım, yüksek elektriksel ve termal iletkenliğinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle de yüksek performansından dolayı bakır bazlı alaşımlar elektronik devrelerde uygulama alanı bulmaktadır. Bu etki; stentler, kateterler, gözlükler ve ortodonti gibi endüstrinin birçok alanında ve medikal uygulamalarda kullanılmaktadır.

2. MARTENSİTİK FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Martensitik faz dönüşümleri birinci dereceden, difüzyonsuz katı-katı faz dönüşümleridir. Martensitik faz dönüşümleri çeşitli metallerde, alaşımlarda, seramiklerde ve biyolojik sistemlerde görülmektedir[1]. Martensit yapı, austenit fazından soğutma veya yükleme yöntemleriyle elde edilebilir[2]. Bazı alaşımlarda düşük sıcaklıkta martensit yapıya sahipken deformasyona maruz bırakılırlar. Daha sonra uygun bir yüksek sıcaklığa getirildiklerinde austenit faza geçip deformasyon öncesindeki şekillerine dönebilmektedirler[3].

2.1. Martensitik Dönüşümlerin Genel Karakteristiği

Martensitik dönüşüm, difüzyonsuz olarak bir kristal yapıdan yeni bir kristal yapıya dönüşümle ayırıcı niteliği bulunur. Difüzyonsuz martensitik dönüşümler çoğu metaller, alaşımlar ve bileşiklerde gözlenmiştir. Martensitik dönüşüm katılardaki bir katı-katı faz dönüşümünü ifade eder. Aynı zamanda bir örgü dönüşümü, kesme deformasyonunu ve atomik hareketi içine alır. Martensitik dönüşüm, austenit(ana) faza dışarıdan uygulanan sıcaklık ve zorun ayrı ayrı veya birlikte etkisiyle martensit (ürün) fazın elde edilmesi olayıdır.

Martensitik dönüşümlerin genel özellikleri şu başlıklar altında özetlenebilir[4];

- 1) Martensitik faz, ara bir katı çözeltilidir.
- 2) Dönüşüm difüzyonsuzdur. Yani kristaldeki atomların dönüşüm öncesindeki komşulukları dönüşüm sonrasında da korunur.
- 3) Dönüşüm, sınırlı bir şekil değişikliğiyle meydana gelir. Ana faz durumunda, numunenin yüzeyi düzeltilip parlatıldıktan sonra sıcaklığı düşürülürse yüzey üzerinde meydana gelen martensitik fazlı bazı bölgeler kabartılar şeklinde gözlenir. Martensitik dönüşümlere eşlik eden şekil değişiklikleri şekil hatırlama olayında önemli bir rol oynar.
- 4) Bir martensitik dönüşümde bozulmamış olarak kalan ve ana faz ile ürün fazı ayıran düzleme yerleşme düzlemi denir. Bu düzlem değişmez bir düzlemdir.
- 5) Dönüşümde kristal örgü kusurları da oluşur.

Martensitik dönüşümlerde bir ara yüzeyin büyümesiyle ürün faz oluşur. Ara yüzeyin büyümesi esnasındaki hareketler çok düzenli ve hızlıdır. Ayrıca hem çekirdek ara yüzey yapısı hem de dönme yapısı bakımından aralarında paralellik vardır.

Martensitik plakaların bünyesinde, kristaloğrafik kizlenmeler ve dislokasyonlardan kaynaklanan kristal kusurları bulunur. Martensit plakaları, kristal yüzeyinde oluşursa yüzey kabartılarına yol açar. Bu yüzey kabartıları makroskobik olarak görülen en belirgin özelliştir.

Martensit dönüşüm; termoelastik olan ve termoelastik olmayan olarak iki farklı gruba ayrılır. Şekil hatırlamalı alaşımlar termoelastik martensit dönüşümü gösterir. Çünkü bu dönüşümde oluşan büyüme kinetikleri ve dar histerezis şekil hatırlama olayı için gereklidir [5].

2.2. İzotermal ve Atermal Dönüşümler

Sıcaklık etkisiyle meydana gelen martensitik dönüşümler, alaşım sistemlerine göre atermal ve izotermal olarak meydana gelir. Martensitik dönüşümlerin izotermal ve atermal olması alaşımın kimyasal bileşimine bağlı değildir. Bu yüzden izotermal ve atermal dönüşümlerin her ikisi aynı alaşım içerisinde meydana gelebilir. Ancak meydana gelen dönüşümlerin bu iki tipi için dönüşüm sıcaklıkları buna bağlı olarak dönüşüm sonrası ürün yapıları farklıdır.

2.2.1. İzotermal Dönüşüm

İzotermal martensitik dönüşümlerde çekirdeklenme zamana bağlıdır. Yani oluşan çekirdeklenme sabit bir sıcaklıkta zamanla devam eder. İzotermal martensitik dönüşümlerde M_s sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda martensit kristalleri oluşabileceği gibi daha önce oluşanlarda hacimce büyüme gösterebilir. İzotermal reaksiyonlarda kritik adım çekirdeklenme olarak gösterilir. İzotermal martensitik reaksiyonlarla oluşmuş tabakalar küçüktür ve austenit fazdaki dislokasyon duvarları sebebi ile martensit tabakalardaki büyüme durur. Böylece austenit yapı büyük bir tabaka halinde görünür.

2.2.2.AtermalDönüşüm

Atermal özellik gösteren martensite faz dönüşümleri, çok kısa zaman aralığında ve austenite yapı içinde patlama şeklinde meydana gelir. Termal etki ile oluşan martensitik dönüşümlerde M_s den düşük sıcaklıklarda yeni patlamalar olabilir ama bir kez oluşan martensit yapı düşük sıcaklıklarda büyüme göstermez. Atermal özellik gösteren dönüşümlerin kinetik özellikleri;

- Dönüşüm miktarı zamandan bağımsızdır.
- Dönüşüm miktarı sıcaklığın fonksiyonudur.
- Dönüşüm hızı sıcaklığa bağlı değildir.
- Soğutma ile elde edilen ürün faz daha yüksek sıcaklıkta tekrar anafaz dönüşebilir[6].

2.3. Martensitik Faz Dönüşümlerinin Tersinir Olma Özelliği

Martensitik fazdönüşümleri belirli fiziksel şartlar altında tersinir olma özelliği gösterir. Isısal yolla gerçekleşen martensitik faz dönüşümlerinde kristalin soğutulması sırasında, elektriksel dirençte ani bir değişim gözlenir. Doğal olarak bu değişim M_s sıcaklığında başlar. Dönüşüm tamamlandıktan sonra tersinir dönüşümün başlayabilmesi için kristale ısı verilmelidir. Bu işlem sırasında austenit başlama sıcaklığına karşılık gelen kritik bir sıcaklıkta elektriksel dirençte yeniden ani bir değişim gözlenir ve ısıtma işlemine devam edilirse martensit yapıdan austenit yapıya tersinir dönüşüm gerçekleşmiş olur[7].

Sıcaklık değişimi ile oluşan ve tersinir özellik gösteren bazı özel martensitler termoelastikmartensitler olarak adlandırılır ve genellikle az da olsa austenit kristal yapı içerisinde kayma türü kristal yapı bozuklukları içerir.

Martensitik dönüşüm sergileyen Fe bazlı alaşımlarda martensit başlama sıcaklığı (M_s) austenitbaşlama sıcaklığından (A_s) daha düşüktür. Ancak, bazı alaşımlarda durum Fe bazlı alaşımlarda bilinen dönüşüm sıcaklıklarından farklıdır. Örneğin Cu-Zn alaşımında A_s sıcaklığı yaklaşık $-55\text{ }^\circ\text{C}$ iken M_s sıcaklığı $-20\text{ }^\circ\text{C}$ civarındadır. Bu tip termoelastikmartensitik davranış gösteren alaşımlara Ag-Zn ve In-Tl alaşımları da örnek gösterilebilir[8]. Bazı alaşımlarda ise uygulanan dış zor etkisiyle oluşan martensitlerin de tersinir özellik gösterdikleri bulunmuş ve bu tür martensitler elastikmartensitler olarak adlandırılmıştır[9]. Bu tür martensitik dönüşümlerde sabit sıcaklıkta uygulanan zor

etkisiyle oluşan martensitler kristal austenit başlama sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında ters doğrultuda zorlanma etkisiyle yeniden austenit yapıya dönüşebilir. Bu şekilde, plastik olarak deforme edilmiş bazı özel alaşımların ısıtma yoluyla yeniden austenit yapıya dönmesi ve orijinal boyutlarına ulaşması anlamına gelen şekil hatırlama olayının fiziksel şartları da ortaya konmuş olur. Bu tür özellik sergileyen alaşımlara Cu-Al-Ni, Au-Cd, Ni-Ti, Fe-Pt ve Fe-Mn-Si rnek olarak verilebilir.

3. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR

3.1. Şekil Hafızalı Alaşımların Tarihçesi

Şekil hafızalı alaşımlar, alaşım elementlerinin çeşidine bağlı olarak belli sıcaklıklarda şekil değiştirme ve başlangıç şekillerine tekrar dönebilme özeliğine sahip bir metal ailesidir.

Bu malzemeler içerisinde en eski geçmişe sahip olan şekil hafızalı alaşımlar ise sahip oldukları mekanik özellikler sayesinde tekstillerde dahil olmak üzere, tıp, mühendislik, savunma gibi pek çok alanda kullanılabilen ticari ürünlerinde üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bu malzemeler kristal yapılarında meydana gelen martensit ve austenit faz dönüşümleri sonucunda şekil değişimi yapabilmektedirler. Düşük sıcaklıkta deformasyona uğrayan malzeme, uygun sıcaklıklara ısıtıldığında yüksek sıcaklık fazı olan austenit faza geçerek deformasyon öncesi orijinal şekillerine tekrar dönmektedirler.

Şekil hafıza etkisi ilk defa AuCdalaşımlarında 1932 yılında ve pirinç alaşım malzemesinde 1938 de gözlenmiştir.1962 de bu Buehler ve arkadaşları ABD donanma savaş gereçleri laboratuvarlarında nikel-titanyum (NiTi) alaşımındaki şekil hafıza etkisi gösterdiğini keşfetmiştir[10].

3.2. Şekil Hafızalı Alaşımların Özellikleri

Şekil hafızalı alaşımlar; fonksiyonellikleri nedeniyle son yıllarda çok ilgi çekmektedir. Şekil hafızalı alaşımların keşfi 1932 yılında İsveçli fizikçinin Au-Cdalaşımının pseudoelastik davranışını keşfetmesi ile başlamıştır. Bu buluştan sonra pek çok şekil hafızalı alaşım (Au-Cd,Cu-Zn-Al,Cu-Al-Ni,Ni-Ti,Mn-Cu ,Ni-Mn-Ge) demir esaslı alaşımlar gibi çalışılmıştır ve bunlardan Ni-Ti ve Cu-Zn-Al ticarileştirilmiştir. Bazı şekil hafızalı alaşımların özellikleri tablo 1 de verilmektedir[11-13].

Tablo 1.Bazı şekil hafızalı alaşımlar ve özellikleri[14].

Alaşım	Kimyasal Bileşim	Dönüşüm sıcaklık aralığı (°C)	Yaklaşık dönüşümhisterizisi (°C)
Ag-Cd	44-49 %Cd	-190~-50	15
Au-Cd	46.5-50%Cd	30~100	15
Cu-Al-Ni	14-14.5 %Al 3-4.5 %Ni	-140~100	35
Cu-Sn	yaklaşık 15 %Sn	-120~30	
Cu-Zn	38.5-41.5 %Zn	-180~-10	10
Cu-Zn-	az %X	-180~200	10
In-Ti	18 -23%Ti	60~100	4
Ni-Al	3 6-38%Al	-180~100	10
Ni-Ti	49-51%Ni -	50~110	30
Fe-Pt	yaklaşık 25 %Pt	yak.-130	4
Mn-Cu	5-35 %Cu	-250~180	25
Fe-Mn-Si	32 %Mn, 6 %Si	-200~150	100

En çok kullanılan malzeme isenitinol yani nikel-titanyum(NiTi) alaşımıdır. Bu ilk defa ABD donanma savaş gereçleri laboratuvarında (Naval OrdnanceLaboratory) 1960 yılında araştırmacıların kazara, yanan bir sigaranın alaşımın şeklini değiştirdiğini fark etmeleri ile keşfedilmiştir[13].Nitinol (nikel-titanyum) alaşımı eş atomlu (%50 Ni-Ti) yada eş atom sayısına yakın değerlerde (genelde %55 Ni) nikel – titanyum atomları içeren intermetalik bir bileşik olarak bilinmektedir. Nitinol -200 °C ile -100 °C arasında katı durum hal geçişine uğramaktadır[14]. 50/50 atomik oran civarındaki küçük bileşimsel farklılıklar faz geçiş sıcaklığını yükseltmekte ve alaşımın termo-mekanik karakteristiklerinde çarpıcı değişimler yapmaktadır. Düşük dönüşüm sıcaklıklarında iyi şekil hafıza özelliklerine sahip olan nikel titanyum alaşımlar en fazla bilinen ve kullanılan şekil hafızalı alaşımlardır. Çubuk, tel, tabaka ve şerit gibi farklı formlarda olabilir. Daha ucuz olan bakır esaslı alaşımlar daha düşük uzama değerine sahip ve daha geniş bir sıcaklık aralığında dönüşüm gerçekleştirmektedir. Demir esaslı alaşımlar ise araştırmalar sonucunda şekil geri dönüşü açısından diğerlerine göre daha vasat bulunmuştur[16].

Şekil hafızalı alaşımlar yayınımsız dönüşümler vasıtasıyla birinden diğerine tersinir dönüşümler meydana getiren iki veya bazen daha fazla kristalografik faza sahip

malzemelerdir[14]. Şekil hafızalı alaşımlar iki eşsiz özellik göstermektedir. Düşük sıcaklıkta deforme olabilen ve sonra alaşım ile ilgili belirli bir sıcaklığın üstünde ısıtılarak önceki şekline geri dönebilen bir malzemenin yeteneği ile karakterize edilen şekil hafıza etkisidir[15]. İkincisi ise süperelastisitedir; bu belirli bir alaşımın sıcaklık karakteristiği aralığı içinde deforme olmuşken malzemenin büyük geri dönüşüm uzamaları göstermesi yeteneğidir. Arne Olander'ın ilk defa 1930'larda bu ilginç özellikleri keşfetmesine rağmen 1960'lara kadar bu konuda önemli bir ilerleme sağlanamamıştır. Fiziksel hareketlilik sağlaması açısından şekil hafızalı alaşımların etkisi umut verici görünürken, malzemeler büyük ölçekli ve seri uygulamalar için problemli olabilmektedir. İlk keşfedilen alaşımlar ya çok pahalı ya da çok zehirliydi. Günümüzde ise araştırmacılar alaşımları verim ve eşsiz dönüşüm karakteristikleri açısından test etmeye devam etmektedirler.

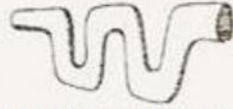
3.3. Şekil Hafızalı Alaşımların Çalışma Mekanizmaları

Şekil hafıza etkisi yaratmak için alaşım mekanik etkiye maruz bırakılır. Isıtma ve hızlı soğutma işlemleriyle farklı kristal yapılar arasındaki ilişki oturtulur. Şekil hafızalı alaşım programlanmış şeklini ortam sıcaklığında korur, fakat deforme edilirse uygun uyaran uygulandığında her zaman orijinal şekline geri dönecektir[17].

Şekil hafızalı alaşımlar ilk haline %100 geri dönebilme yeteneği gibi belirli avantajlara sahiptir. Orijinal şekle geri dönüş alaşımı denge sıcaklığına ısıtma işlemi ile harekete geçebilir. Malzemenin orijinal şekline kuvvet uygulandığında her zaman orijinal şekline geri dönecektir. Jackson ve Ark. tarafından şekil hafıza etkisi Şekil 3.1 deki gibi özetlenmiştir[18].

Alaşımlarla ulaşılabilecek uzamalar (%8'e kadar), polimerlerle olanlardan çok daha azdır. Fakat, şekil hafızalı alaşımlar ilk haline geri dönebilme yeteneği gibi belirli avantajlara sahiptir. Orijinal şekle geri dönüş, alaşımı denge sıcaklığına ısıtma işlemi ile harekete geçirilebilir. Malzeme orijinal şekline ani biçimde geri dönerken önemli kuvvet sarf edilir ve mekanik iş yapılabilir[18].

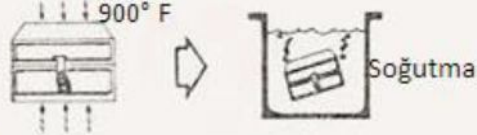
1) Şekil hafızalı alaşım tel, çubuk, tüp veya tabaka formunda alınır.



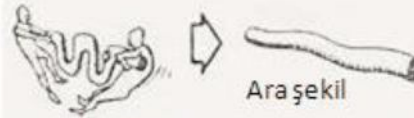
2) Hafızalı konfigürasyon sabitlenir.



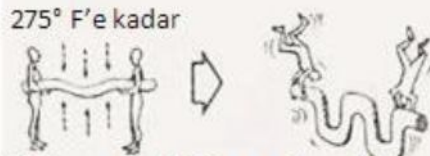
3) Hafıza ısıtarak kazandırılır, sonra soğutma işlemi yapılır.



4) Ara bir şekle germe işlemi yapılır.



5) Şekil hafızasını güçlendirmek için tekrar bir ısıtma yapılır.

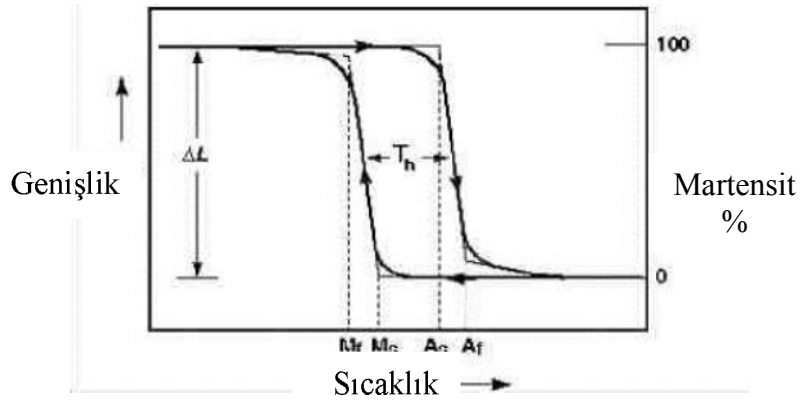


6) Çevre sıcaklığına gelmesi için soğutulur. Germe-ısıtma-soğutma çevrimi tekrarlanabilir.



Şekil 3.1.Şekil hafızalı alaşımı işlem adımları [18]

Düşük sıcaklık fazı ile yüksek sıcaklık fazı arasındaki bir geçiş sıcaklığını (tek bir nokta değil dar bir sıcaklık bandı) aştıkları zaman, orijinal imal edilen şekline geri döner. Bu, şekil hafızalı alaşımda meydana gelen martensit ve austenit arasında bir katı hal faz değişimi (moleküler olarak tekrar düzenlenmeden ileri gelen) ile mümkün olur[19]. Şekil hafıza etkisinin olmasını sağlayan martensit dönüşüm şekil hafızalı alaşımlarda meydana gelen kristal kafes bükülmesidir, yayınımsız ve tersinir yapısal değişimdir. İki fazlı dönüşüm, bir austenit (ana) fazdan ve bir martensit fazdan oluşur. Bu dönüşüm şematik olarak Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Martensit faz, genellikle daha düşük bir sıcaklıkta meydana gelir fakat austenit faz, yani alaşımın hatırladığı şekil, yüksek sıcaklık fazıdır.



Şekil 3.2. Sabit yük altındaki bir numunedeki ısıtma ve soğutma durumundaki tipik dönüşüm-sıcaklık eğrisi[20].

Şekil 3.2 de verilen grafikte;

T: Sıcaklık,

T_h : Dönüşüm histerezi,

M_s : Soğutma üzerine martensit başlangıç sıcaklığı

M_f : Soğutma üzerine martensit bitiş sıcaklığı

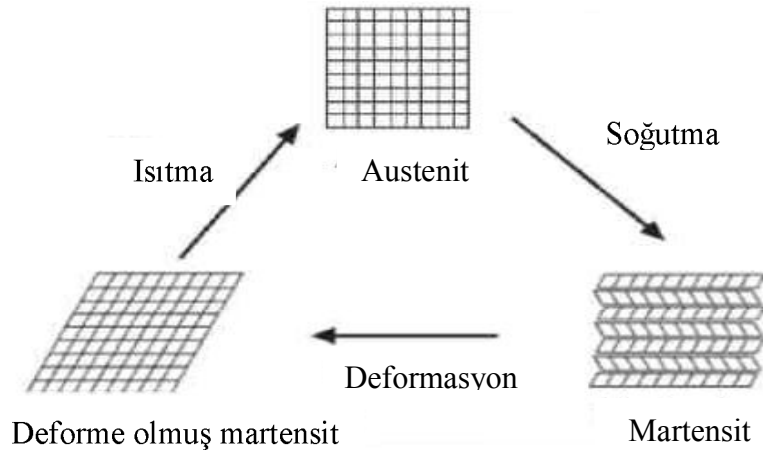
A_s : Isıtma üzerine ters dönüşüm başlangıç sıcaklığı

A_f : Isıtma üzerine ters dönüşüm bitiş sıcaklığı [14, 20].

Bu dört değişkenin ön değerleri, alaşımın kompozisyonundan önemli ölçüde etkilenir [19]. Yüksek sıcaklıkta, nitinol %100 austenit fazıdır ve nitinol soğutulurken, martensit başlama sıcaklığına (M_s) ulaşır. Bu sıcaklığın altında, austenit faz miktarı yavaş yavaş düşer ve aynı zamanda, martensit faz miktarı artar. Nitinol daha da soğutulduğunda, nitinolün

fazının %100 martensit olduğu, martensit bitiş sıcaklığının (M_f) altına geçer.

Nitinol tekrar ısıtıldığında, sıcaklık-faz profili soğuma eğrisini izlemez fakat histeresiz gecikme davranışı gösterir. Soğutmada %50 martensit yapmak için gerekli sıcaklık, ısıtmada %50 austenit yapmak için sıcaklıktan farklıdır ve farklılık histeresiz (T_h) gecikme olarak tanımlanır. Histeresiz artarsa, şekil hafıza etkisi daha iyi olur ve nitinol, şekil hafızalı alaşımlar içerisinde en büyük histeresizi gösterir. Histeresiz değeri, M_s ve A_f arasındaki farklılığa çok yakın olarak oluşur ve gerçek uygulanabilir sıcaklığı bilmek için A_f 'nin kullanımı çok pratiktir. Şekil hafıza etkisi sayesinde, A_s 'nin altındaki bir sıcaklıkta verilen görünür bir plastik uzama, kristalografiktensinir dönüşümden dolayı A_f 'nin üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılarak düzeltilmektedir [20].Nitinolde, martensit fazı, austenitten daha yumuşaktır. Bu yüzden,martensit fazda deformasyon kolayca yapılabilir ve alaşımın fazı ısıtmayla austenite döndüğü zaman bu deformasyon geri dönebilir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3.Şekil hafızalı alaşımın iki fazının durumu [21].

3.4. Tek Yönlü ve Çift Yönlü Şekil Hafıza Etkisi

Şekil hafıza etkisi tek yönlü ve çift yönlü olabilir. Malzemenin sadece ısıtma ile austenit faza geçiş yapmasına tek yönlü şekil hafıza etkisi, ısıtma ile austenit faza geçiş ve tekrar soğutma ile martensit faza geçiş yapması ve bu işlemin birçok kez tekrar edilebilmesi, yani, alaşımın hem yüksek sıcaklık şeklini hem de düşük sıcaklık şeklini, aynı anda, hafızasına almasına çift yönlü şekil hafıza etkisi denilir. Çift yönlü etki, malzemenin işlenmesi sırasındaki mekanik ısı muameleler ve bu muamelelerin kontrolü ile mümkün olmaktadır[20].

3.5. Şekil Hafızalı Alaşımların Üretim Teknikleri

Şekil hafızalı alaşımların üretim teknikleri alaşımın tipine göre ve üretim kolaylığı açısından farklılık göstermektedir. Şekil hafızalı alaşımlar genellikle iki ana metotla üretilmiştir. Bunlar döküm ve toz metalurjisidir. Son zamanlarda ise gelişen teknoloji ile birlikte yeni cihazların kullanılması şekil hafızalı alaşımların farklı metotlarda üretilebileceğini göstermektedir. Bu yeni metotlardan biri de termal buharlaştırma yöntemidir.

3.5.1. Döküm

Bu işlem indüksiyon akımları veya rezistans teli yardımıyla ergitilmiş metal veya alaşımın, iticibir gaz vasıtasıyla küçük bir deliği (0,5- 1,5 mm çapında) olan kuartz tüp içinden hızla dönen bakır yüzeyli bir tambur üzerine düşürülerek metal şerit elde edilmesi esasına dayanır. Soğuma hızını daha da artırabilmek için dönen tambur karbondioksit veya sıvı azot gibi, çeşitli ortamlar kullanarak soğutulabilir. Böylece çok büyüksoğuma hızı elde edilebilir. Bu soğuma hızı 10^4 - 10^{10} K/s mertebelerindedir. Bu teknikle üretilen malzemelerin taneleri küçüktür ve yan kararlı fazlar bünyede bulunmaktadır. Şekil hafızalı alaşımlarda önemli olan bilindiği gibi kararlı austenit fazından yarı kararlı martensit fazına geçiştir. Bu yöntemle malzemenin austenit fazına çıkartılması doğrudan erimiş metal ile sağlanmakta, yarı kararlı martensit fazına geçiş ise herhangi ilave bir ısı işleme gerek kalmaksızın tek bir işlem kademesiyle, hızlı soğutma tebliği ile sağlanabilmektedir. Bu üretim tekniği ile bütün Ti, Fe ve Cu esaslı şekil hafızalı alaşımlar başarıyla üretilmektedir. Hızlı soğutma işleminin diğer bir faydası da termomekanik işlem, mekanik alaşımlama, toz metalürjisi gibi ilave bir işleme gerek kalmaksızın tane inceltme işleminin yapılabilmesidir. Bu yöntemin bir diğer avantajı da şekil hafızalı alaşımların en büyük problemi olan yorulma ve bunun sonucu kırılma problemine karşılık olarak mikro yapının iyileştirilmesinin sağlanmasıdır. Çünkü tanelerin bu yöntemle küçültülmesi ile kırılma ve yorulma ömrü belirgin bir ölçüde iyileşmektedir [18,19].

3.5.2. Toz metalürjisi

Toz metalurijisi, çeşitli metal işleme teknolojileri arasında en farklı üretim tekniğidir. Yüksek kaliteli ve karmaşık parçaların ekonomik olarak üretilebilmesi bu yöntemi cazip kılmaktadır. Toz metalurijisifarklı boyut ve şekil özelliğine sahip metal tozlarını sağlam,hassas ve yüksek performanslı parçalara dönüştürür. Bu işlem; şekillendirme veya presleme ve daha sonra parçacıkların sinterleme yolu ile ısıl bağlanması basamaklarını içerir. Bu yöntem nispeten düşük enerji tüketimine,yüksek malzeme kullanımına ve düşük maliyete sahip otomatikleşmiş işlemleri verimlice kullanır [22]. Sahip olunan bu özellikler ile bu yöntem verimlilik, enerji ve hammadde gibi günümüz kaygılarını ortadan kaldırır. Bunun sonucu olarak, toz metalurijisi konusu sürekli gelişmekte ve geleneksel metal şekillendirme operasyonlarının yerini almaktadır [23].

3.5.3. Termal buharlaştırma metodu

Termal buharlaştırma metodunda kaplanacak bir malzeme, herhangi bir şekilde ısı etkisi ile buharlaştırılır ve buharlaşan atomlar, substrat(kaplanan malzeme) üzerinde giderek yoğunlaşırlar. İşlem 10^{-5} – 10^{-6} ton basınçlı vakum ortamında yapılır. Kaplanan malzemeyi buharlaştırmak için çeşitli teknikler vardır. Bu teknikler;

- a) Buharlaştırılacak malzemenin, doğrudan konduğu potaya direnç olarak bağlanması,
- b) İndüksiyon ocağı ile ısıtma,
- c) Bir elektron tabancası ile elektron ışını bombardımanı,
- d) Elektrik arkı oluşturulması,
- e) Lazer ışını uygulanarak ısıtma ile buharlaştırma işlemi yapılabilir.

Bu tekniklerde; direnç, indüksiyon, elektron tabancası ile ışın bombardımanı ve vakum ark en önemlileridir. Buharlaştırıcı potaları refrakter metallerden(Mo,W,Ta), oksitlerden(Al_2O_3 , SiO_2 , M_2O ,ThO) veya grafitten yapılır. 1700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, su soğutmalı bakır potalarda kullanılabilir [24].

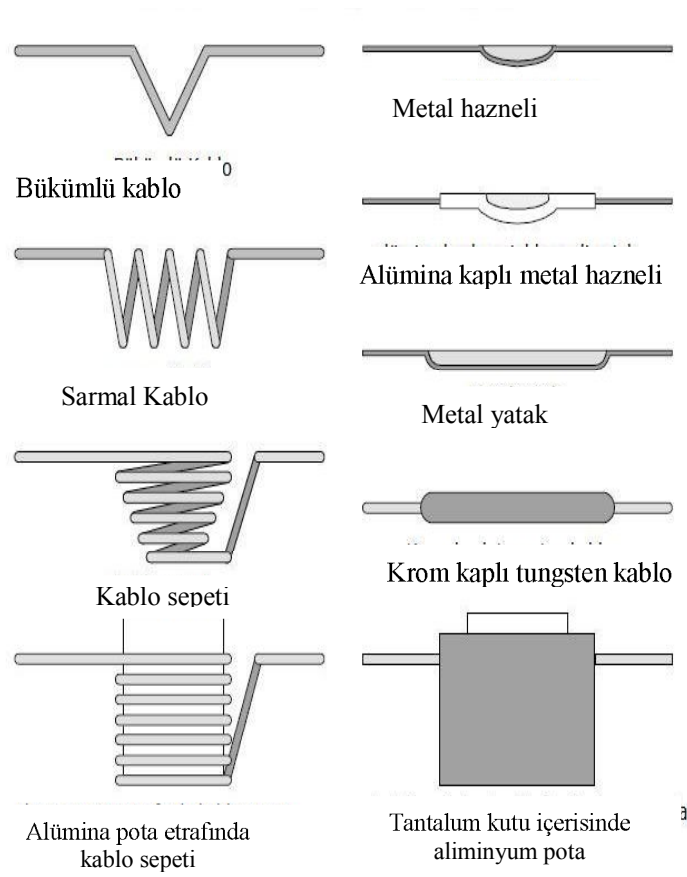
Termal buharlaştırma metodunda ince film hazırlanırken önemli olan üç faktör bulunmaktadır;

- 1.Buharlaştırılacak toz maddelerin süresi
- 2.Ortamdaki vakum değeri

3. Uygulanacak akım.

Termal buharlaştırma işlemi sırasında, substratın kaynağa en yakın bölümünün daha kalın olması, substrata dönme hareketi verilmesiyle önlenir. Başka bir çözüm ise, vakum odasında 0.005-0.2 Torr basınçlı bir soygaz vererek, buhar atomlarının birbirleriyle çarpışarak, substratın üzerinde eşit miktarda dağılmasını sağlamaktır. Bu yöntem ile çok düzgün bir kaplama elde edilebilir. Termal buhar kaplama işleminde buharlaşan atomların kinetik enerjileri düşük olduğu için, kaplamaların ana malzemeye yapışma yetenekleri düşüktür. Bunun yanında, sistemin oldukça basit olması ve buhar veriminin yüksek, kaplama malzemesi seçiminde geniş olanaklar sunması, termal buharlaşma tekniğinin avantajlarıdır [24].

Buharlaşmanın ısı rezistansı ile sağlandığı durumda, etrafına rezistans teli sarılmış, yüksek sıcaklığa dayanıklı pota içerisinde malzemeler ısıtılmaktadır. Buharlaştırma, indüksiyon akımı ile yapıldığında ise su soğutmalı bakır tel sarılmış, sıcaklığa dayanıklı potalara akım uygulanarak buharlaştırma sağlanır. Bu yöntem diğer tekniklere göre daha ucuzdur ancak bazı dezavantajları vardır. Geometrik faktörler sebebiyle büyük çaplı üretimler çok zor veya mümkün değildir. Düşük ergime sıcaklığına sahip malzemeler için kullanılabilir. Bazı durumlarda, potada sıcaklıktan etkilenerek buharlaşır ve kaplama bozulabilir [25].



Şekil 3.4. Termal buharlaştırma işleminde kullanılan buharlaştırma kaynakları[26].

3.5.4. Termal Buharlaştırma İşleminde Kullanılan Buharlaştırma Kaynakları

Termal buharlaştırma işlemi, 1.10^{-6} Tor altındaki vakumlu ortamda, buharlaştırılan kaplama malzemesi ve substrat üzerine yoğunlaşacak olan parçalar ile kaplama oluşturulan süreçtir. Termal buharlaştırma işlemi, “vakum katmanlama” olarak da adlandırılabilir. Rezistansla ısıtma işlemi, ince film kaplamalarında sıkça kullanılır. Kaplanacak olan malzemeler W, Mo, Ta gibi ısıya dayanıklı, ergime noktası çok yüksek olan metallere imal edilmiş potaların içinde veya direkt olarak ısıtılmış rezistans üzerinden buharlaştırılır. Quartz, grafit, alüminyum, berilyum, boron-nitrit ve zirkonyumdan imal edilmiş potalar direkt ısıtmada kullanılmaktadır.

Isıya dayanıklı, yüksek ergime noktasına sahip metallere, elektron demeti katmanlama işlemi ile buharlaştırılır. Çünkü bu özelliklerdeki metallere, basit rezistanslı ısıtıcılarda buharlaştırılmamaktadır. Buharlaştırma için bir başka teknikte lazer

katmanlamadır. Lazer katmanlama, kontrol edilebilen kimyasal karışım bileşik ve alaşımların buharlaştırılmasında kullanılır. Lazer buharlaştırma tekniğinde, yüksek güçte atım yapılarak, KrF lazeri gibi lazerler, kuartz cama ışınlanır. Kaplanacak malzeme üzerine düşen lazer yoğunluğunu artırmak için kuartz bir lens kullanılır. Yüzeyden buharlaştırılan atomlar, vakumlu ortamda hareket edip, substrat (alt tabaka) yüzeyinde film oluşturmak üzere toplanırlar (PulsedLaserDeposition). Bu işlem, kompleks metal kaplamalarında, süperiletkenlerde ve ferro-elektrik ince filmlerde kullanılır.

Moleküler demet epitaksi işlemi (MBE), termal buharlaştırmada en çok kullanılan ve en güvenilir işlemdir. Sistemde, kaplanacak malzemenin buharlaştırma oranı bilgisayar ile kontrol edilmektedir. MBE sistemi, alaşım ya da bileşiklerin kaplamalarında sıkça kullanılır. Sistem; büyütme çemberi, analiz çemberi ve numune çemberinden oluşur. Son bulunan teknolojilerde kaplama malzemelerinin buhar fazında olduğu sistemler oluşturulmuştur. MBE sistemi, atom veya molekül demetlerini çok büyük alanlara, tek kristal katman halinde, film oluşturmakta kullanılır. MBE sistemi, yarıiletken yapımında kullanılmaktadır. Organik-metal bileşik kaplama yapmak için kullanılan deneysel cihaz OMVPE(Organometallic Vapor Phase Epitaxy) olarak adlandırılmaktadır[27].

3.6.Martensit Öncesi Yapılar ve Elektron Konsantrasyonu

Şekil hatırlama özelliğine sahip alaşımlar, termoelastikmartensit dönüşümü ve martensit öncesi yapıdaki düzenin martensit fazdaki düzeni etkilemesiyle karakterize edilir. Uzun periyotlu yığılma düzenine sahip martensitlertermoelastik davranış gösterir ve genellikle düzenli yapıdaki austenit fazdan dönüşürler. Faz alanları 1,40 ve 1,50 arasında bir elektron kontrasyonunda merkezlendiğinden bu alaşımların martensit dönüşüm öncesindeki (3-fazları) elektron fazı olarak da adlandırılır. Elektron konsantrasyonu için bu değer aralığı, serbest elektron teorisinden beklenen değere, hemen hemen uyar. Bu fazların kararlılığı band yapıları ile yakından ilgilidir.

B₂ ve DO₃ düzeninin her ikisi $e/a \sim 1,40-1,50$ olan CuZn alaşımlarında meydana gelebilir, e/a oranı, elektron konsantrasyonudur. Yani alaşımda atom başına ortalama serbest (valans) elektron sayısıdır (elektron/atom oranı) ve aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$e/a \sum (\text{valans})_i x \text{ (atomik)}$$

[1]

Burada; i , alaşımlardaki elementlerin toplamını gösterir.

Alaşımların faz durumlarında e/a oranı önemlidir. Elektron konsantrasyonuna göre yapılar; $e/a < 1,38$ olduğunda fcc (α) yapısı, $e/a \sim 1,5$ olduğunda bcc (β) yapısı, $e/a \sim 1,62$ olduğunda kompleks (γ) yapısı, $e/a > 1,5$ olduğunda ise hep (ε) yapısı gözlenir [28,29].

Elektron-atom oranına bağlı olarak meydana gelebilen martensitin üç tipi vardır; α tipi, β tipi ve γ tipidir, α tipi ABC olarak sıralı bir şekilde yığılmıştır ve içten ikizlenmiştir. β tipimartensit sıralı yığın ABCBCACAB ile sıkı paketlenmiş yüzeylerin sıkı paketi tarafından karakterize edilmiştir. Eğer β -fazın gösterdiği B2 sınıf martensit β olarak isimlendirilmişse aynı düzenli yığılmaya (ortorombik yapı 9R) sahiptir. Eğer β -fazı $L2_1$ sınıfı martensitte β_1 olarak isimlendirilmişse yığılma sınıfı ABCBCACABABCBCACAB (ortorombik 18R) dir ve bu üç yapı tek ortorombik ünitelerden araştırılabilir [28].

γ -hegzagonal tip martensitin yapısı sıkı paket düzleminin AB yığılması tarafından karakterize edilir. Dealey ve Cornelis'e göre martensitik yapıda β nün γ ye değişimi yaklaşık $e/a \sim 1,49$ de meydana gelir.

Metalografik incelemeler aracılığı ile görülebilir ki $e/a < 1,42$ olduğu durumlarda hızlı soğutmadan elde edilen martensitik yapı α tipindedir. $1,42 < e/a < 1,45$ elektro-atom konsantrasyonuna sahip alaşımlarda ise α ve β martensit aynı anda var olur ve daha büyük ikizlenme α martensit plaklarda ve kusursuz ince plaklarda görülebilir [30].

Elektron konsantrasyonu 1,45 in üzerindeki yani β martensitik yapıdaki numuneler hem ısıtma (martensitik— β) hem de soğutma (β —martensit) işlemlerinde kalorimetrik tepe noktaları gösterir. Elektron konsantrasyonu 1,42 ile 1,45 arasında olan alaşımlar α ve β martensiti bir arada içerenler çok küçük tepe noktaları içerirler [28].

Yapılardaki martensitin her tipi ile bu alaşımların M_s ve M_f sıcaklıkları yalnızca β martensit içeren alaşımlar ile karşılaştırıldığında çok yüksektir.

Bu α - β martensit ara fazlarının martensit dönüşüme yardımcı olan yüksek iç gerilmeleri harekete geçirmesinden dolayıdır. Histerisisdeğerleridemartensit kararlılığından dolayı çok yüksektir.

Plastik şekil değiştirme sonucunda, α martensit ısıtma ile orijinal şekline geri dönmediğinden bu alaşımlar kısmi şekil hatırlama etkisi gösterirler. Ve bu yüzden şekil değişimi kalıcıdır. Aynı şey β martensit için söylenemez. β martensitin miktarı ne kadar büyük olursa şekil hatırlama etkisi de o kadar büyük olacaktır. Bu yüzden şekil hafızasının kullanılacağı teknolojik uygulamalarda tamamen β martensit tercih edilir. İki yönlü şekil hatırlama etkisi de malzemenin ıslah edilmesi ve β -fazındaki süperelastisite tarafından bulunur. Bu etkiler, elektron konsantrasyonu 1,45 den 1,49 a kadar olan alaşımlarda mevcuttur. 1,45 den daha küçük elektron konsantrasyonuna sahip olduğu durumlarda martensit meydana çıkar ve termoelastikmartensitik dönüşüm göstermez. 1,49 dan daha yüksek elektron konsantrasyonuna sahip olduğu durumlarda ise γ martensit ortaya çıkar ve son derece gevrek olmasından dolayı teknolojik uygulamaları yoktur[28,31].

3.7.Faz Diyagramları

Bir cisim bağ kuvvetleri etkisi altında en düşük enerjili denge konumunda bulunan atom grubundan oluşur. Koşullar değişirse enerji içeriği de değişir, denge bozulur atomlar daha düşük enerji gerektiren başka bir denge konumuna geçerek değişik biçimde dizilir ve sonuçta yeni bir faz oluşur. Faz dönüşümü sistemin bulunduğu fazdan başka bir faza geçmesi olarak tanımlanır ve diğer termodinamiksel değişkenler sabit tutulduğunda, belirli bir sıcaklıkta oluşur ve bu sıcaklığa kritik sıcaklık denir. Bir malzeme sisteminde fazların bileşimine ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi gösteren diyagramlara denge diyagramları veya faz diyagramları denir. Faz diyagramları, faz dönüşümleri neticesinde oluşturulur.

Ergime, katılaşma, buharlaşma ve katı halde kristal yapının değişmesi (allotropik dönüşüm) gibi olaylara faz dönüşümü adı verilir [32]. Aynı zamanda sıcaklığa ve malzemenin içindeki yabancı maddelere bağlı olarak malzemede meydana gelen değişiklikler de faz diyagramları ile belirlenir. Faz sınırları olarak adlandırılan ve bölgeleri ayıran çizgiler iki fazın dengede olduğu basınç ve sıcaklık değerlerini gösterir.

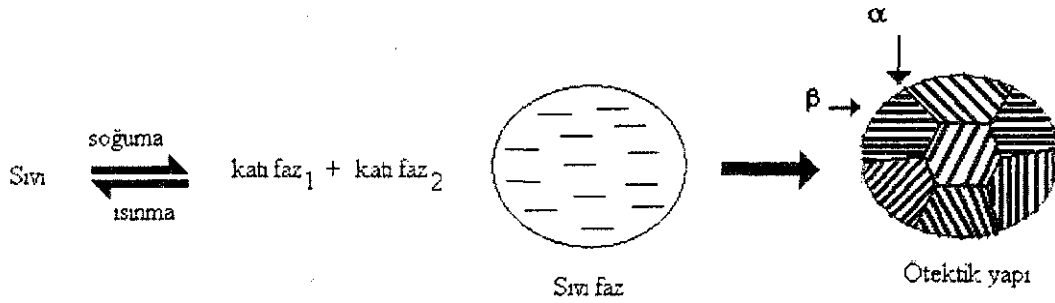
Faz diyagramları özellikle iki maddenin karışıp karışmayacağını, değişik şartlar altında dengenin var olup olmadığına veya sistemin dengeye ulaşmadan önce basıncın, sıcaklığın ve bileşimin belirli değerlere ayarlanmasının gerekli olup olmadığına karar vermek için kullanılır. Faz diyagramlarının ticari ve endüstriyel açıdan önemli kullanım alanları vardır. Genel olarak; metaller, yarıiletkenler, seramikler, çelikler ve alaşımlar faz diyagramlarının kullanıldığı yerlerdir [33,34].

Cisimler, atomların bağ kuvvetleri etkisinde denge halinde bulunduğu bir fiziksel kütle olarak tanımlanır. Atomlar daima serbest enerjinin minimum olduğu kararlı yapı oluşturma eğilimi gösterirler. Mevcut bir yapıya, yabancı atomlar katılır ve sıcaklık değişirse, enerji değişir ve denge bozulabilir. Bunun sonucu atomlar hareket ederek daha düşük enerjili başka bir diziliş, dolayısıyla değişik bir faz oluşturabilirler. Temel faz dönüşümleri, katılaşma dönüşümleri ve katı hal dönüşümleri olmak üzere iki ayrı başlık altında incelenmektedir.

3.7.1. Katılaşma Dönüşümleri

a) **Katı eriyik oluşumu;** Sıvı eriyikten katı eriyik oluşumu belirli bir sıcaklık aralığında tamamlanır ve sonuçta tek bir katı faz meydana gelir.

b) **Ötektik reaksiyon;** Birbirini sınırlı oranda eriten bazı sistemlerin belirli bir bileşimdeki alaşımları sabit bir sıcaklıkta katılaşır ve ötektik reaksiyon sonucu sıvı faz aynı anda iki ayrı katı faza dönüşür. Bu yapı çok ince ve sık tabakalıdır. Üstün mekanik özelliklere sahiptir. Şekil3.5’de gösterilmektedir.



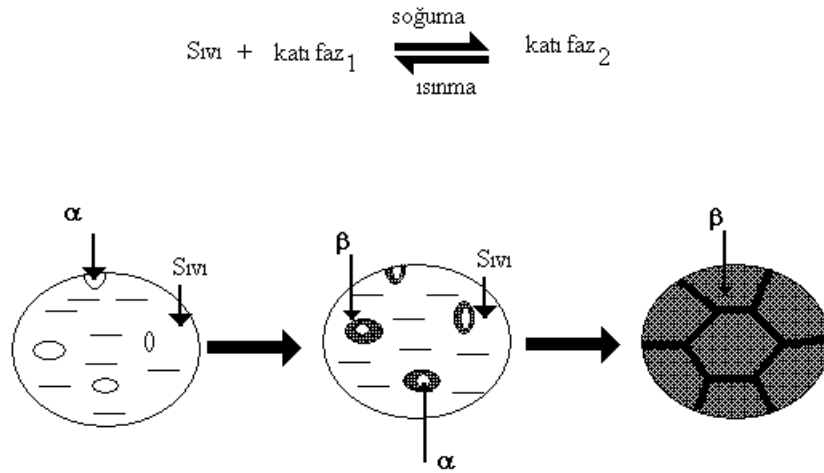
Şekil 3.5. Ötektik reaksiyon sonucu meydana gelen fazlar [33].

c) **Peritektik reaksiyon;** Katılaşma süresinde bir arada bulunan sıvı faz ile katı fazın sabit sıcaklıkta başka bir katı faza dönüşmesine peritektik reaksiyon denir. Şekil3.6’da gösterilmektedir.

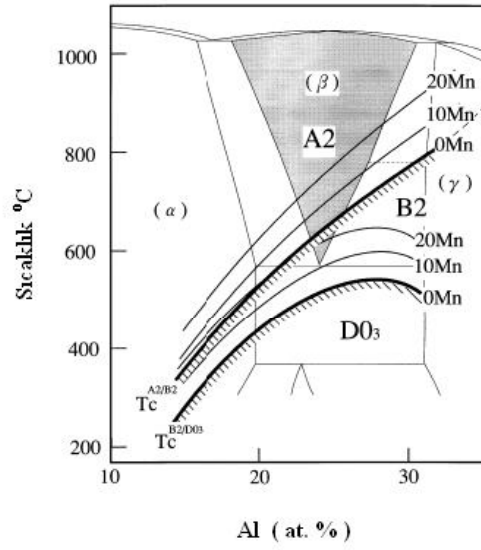
3.7.2 Katıhal Dönüşümleri

Katıhalde atomların hareketleri çok kısıtlıdır, bu nedenle dönüşümlerin tamamlanabilmesi için belirli bir süreye ihtiyaç vardır. Dönüşme olayı atomsal yayılım sonucu oluşur ve bu üç aşamada tamamlanır. Birinci aşamada atomların çevresi ile bağı kopar, ikinci aşamada hareket ederek daha düşük enerjili konumlara giderler ve son aşamada yeni fazı oluştururlar [33].

Bakır bazlı alaşımlarda termoelastikmartensitik dönüşüm ve buna bağlı olarak şekil hatırlama olayı görülen kompozisyon aralığı yüksek sıcaklıklardaki β -faz bölgesidir. Cu-Al ikili alaşımının faz diyagramı Şekil 3.7' de verilmiştir [35]. Buna göre, yüksek sıcaklık bölgelerinde % 22-28 (atomikçe) Al kompozisyonu civarında bcc yapılı β -faz bölgesi vardır. Bir denge durumunda; β -faz, ötektoid ayrışma vasıtasıyla 570 °C civarında iki faza ayrılır; γ -faz (γ pirinç tipi yapı) ve α -faz (fcc) dir. Bu nedenle β -faz bölgesinde bulunan numune hızlı soğutulursa, ötektoid ayrışma önlenerek, M_s 'nin altındaki sıcaklıklarda martensitik dönüşüm ortaya çıkar. Yüksek Al konsantrasyonlu ikili Cu-Al sistemlerinde γ_2 -fazın çökmesini, aşırı derecede hızlı soğutmalı bile önleyemez ve termoelastikmartensitik dönüşümler gözlenemez. Böylece tesirli olarak β -fazı kararlı olur [36].

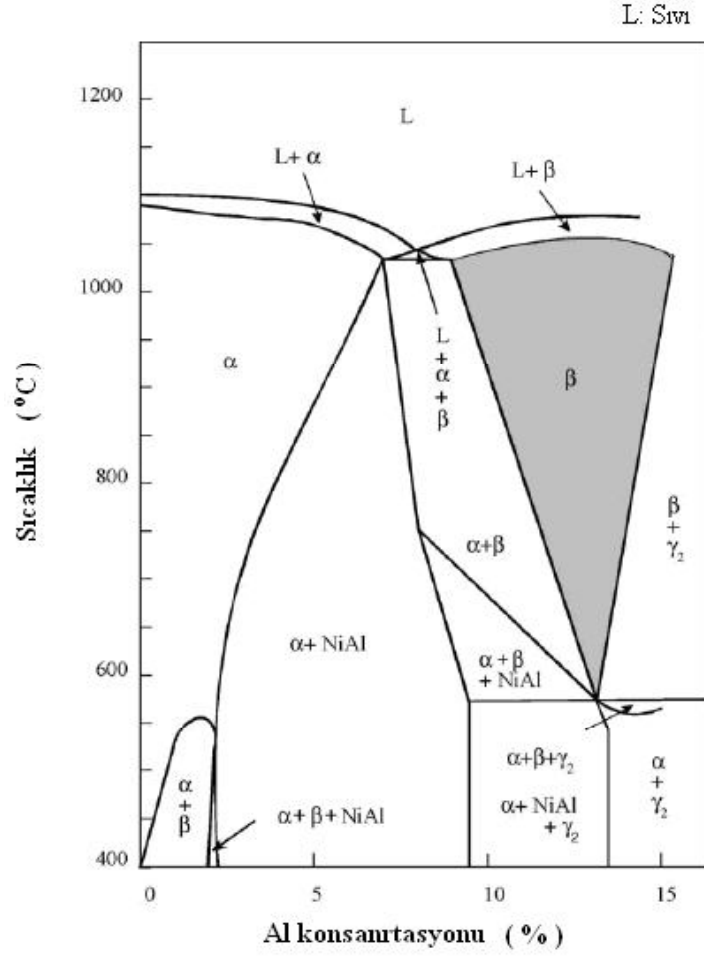


Şekil 3.6. Peritektik reaksiyon sonucu oluşan fazlar [33].

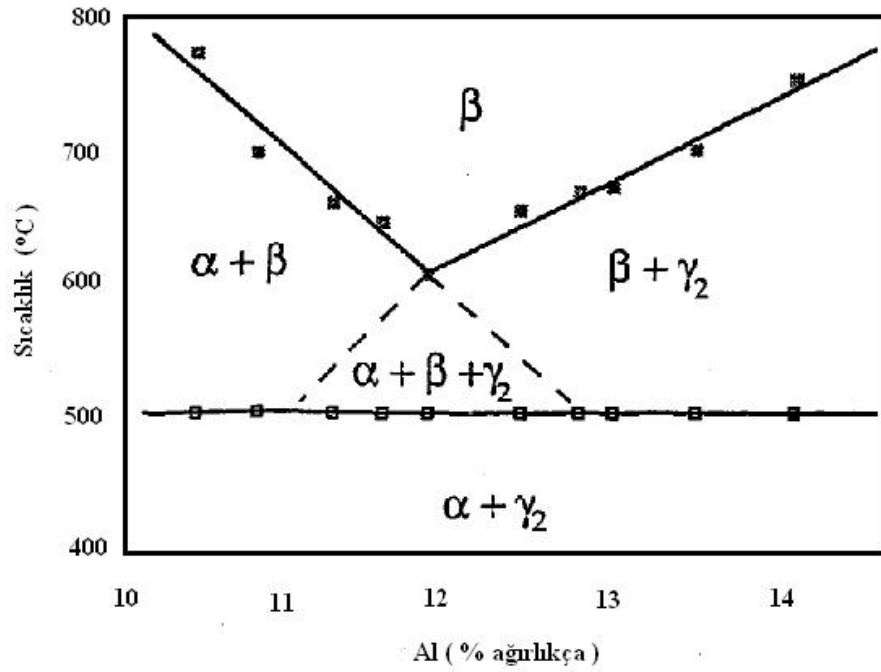


Şekil 3.7.Cu-Al ikili alaşımının faz diyagramı[37].

Üçlü faz diyagramlarında, her bir eksen alaşımda kullanılan elementlerin kütlece, atomikçe veya molce oranlarını verir. Burada önemli olan nokta ise; elde edilen bir alaşım için farklı homojenleştirme sıcaklıklarında farklı faz diyagramlarının kullanılmasıdır ve de bu ikili faz diyagramı ile üçlü faz diyagramını ayıran önemli bir noktadır. Aşağıda Cu-Al-Mn alaşımına ait üçlü faz diyagramı verilmiştir (Şekil3.8). Üçlü sistemlerdeki denge fazları numunelerin tavlama sıcaklıklarına göre değişmektedir. Bu çalışmada elde edilen Cu-Al-Ni ve Cu-Al-Be üçlü alaşımlarına ait faz diyagramları Şekil3.9 ve Şekil 3.10'da verilmiştir. Bu denge diyagramında alaşımın farklı sıcaklıklarda dönüşüm sergilediği yapılar görülmektedir[37,38,39].



Şekil 3.9. Ağırlıkça % 3 Ni içeren Cu-Al-Ni üçlü alaşımının faz diyagramı[41].



Şekil 3.10. Ağırlıkça % 0,47 Be içeren Cu-Al-Be üçlü alaşımının faz diyagramı[39].

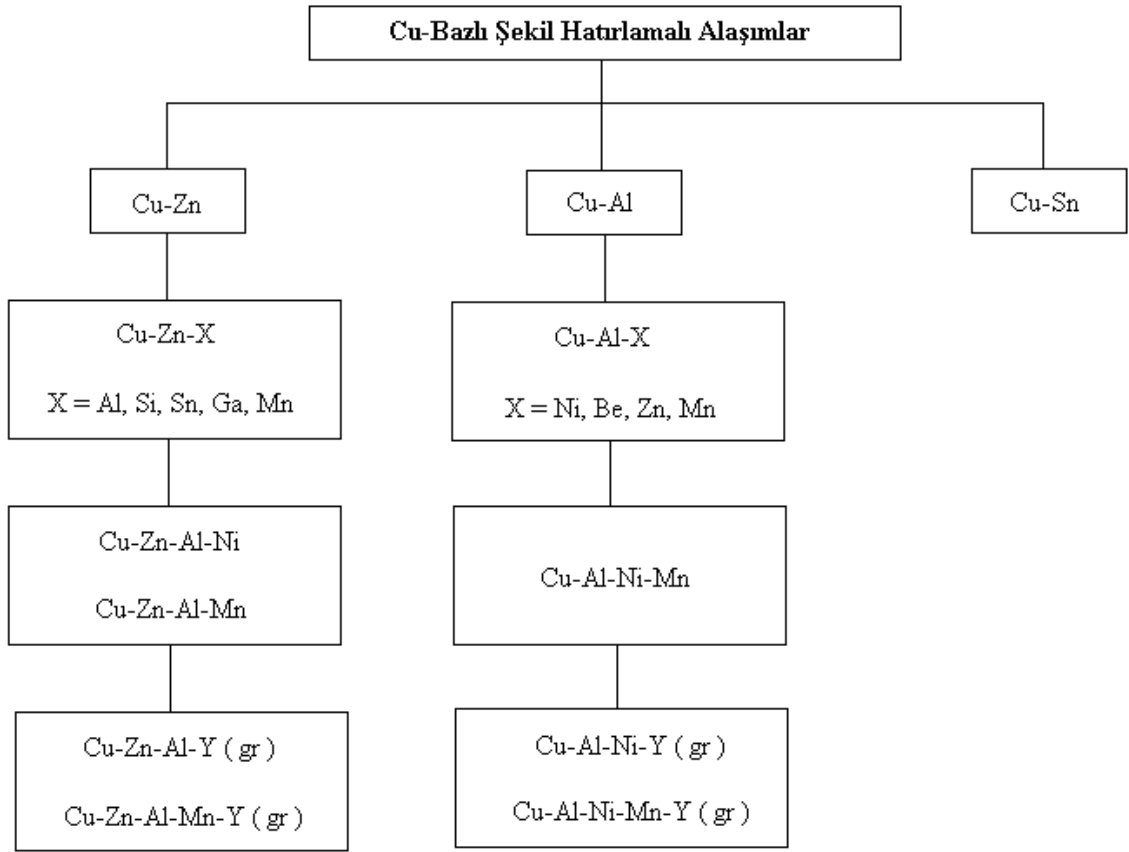
3.8 Bakır Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşımlar

Bakır bazlı alaşımlar, kullanılabilirliği ve elde ediliş maliyetinin uygun olması nedeniyle endüstride tercih edilmektedir. Bakır bazlı alaşımlar; yüksek dayanım, yüksek elektriksel ve termal iletkenliğinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahiptir. Hızlı soğuma durumunda bakır bazlı alaşımlar; martensit faz gösterebilir[40,41].

Saf bakır; yumuşak, plastik işlenebilme özelliği yüksek ve korozyona dayanıklı bir metaldir. Alaşımlandırma ile mukavemeti artırılabilir[42].

Cu bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar üç tip ikili alaşım sisteminden üretilir CuZn, CuAl, CuSn ve CuSn alaşımlarının martensitik dönüşümleri ideal olarak termoelastik değildir. Ve tavlama sıcaklıklarında bile şekil hatırlama özellikleri kaybolabilir. CuZn bazlı üçlü alaşımlar Al, Si, Sn, Ga ve Mn, Cu, Al bazlı üçlü alaşımlar Ni, Be, Zn ve Mn alaşım elementlerini ihtiva eder. Bu alaşımlar tabloda gösterilmiştir. Cu bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar B, Ce, Ca, Fe, Ti, V, Zr gibi ilaveler yoluyla ince taneli hale getirilir[43].

Tablo 2. Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar[48].



CuAlNi, CuAlMn, CuZnAl, CuAlBe en fazla çalışılan Cu bazlı şekil hatırlamalı alaşımlardır. Bu alaşımlar; CuAl alt yapısı üzerinde kuruludur. CuAl alaşımlarının şekil hatırlama etkisi göstermesi için β fazda martensit dönüşüm gereklidir [44].

Cu bazlı alaşımlarda şekil hatırlama olayı gösteren aralık yüksek sıcaklıklardaki β faz bölgesidir ve CuAlNi alaşımlarda Cu % ağı. Al %4 ağı. Ni civarında sınırlıdır.

CuAlNi alaşımlarının martensitik dönüşümleri ve faz diyagramları temel olarak CuAl ikili alaşımlardaki ile aynıdır [45].

Yüksek Al konsantrasyonu ikili CuAl sisteminde γ_2 fazın çökeltisi hızlı soğumayla engellenemez. Dolayısıyla termoelastik martensit dönüşüm meydana gelmez. Bu nedenle Ni, Mn ve Be ilavesi Cu ve Al difüzyonunu önler böylece β faz kararlı olur [43,46].

β -faz CuAl sistemine göre CuAlNi sisteminde daha karardır. Cu-bazlı alaşımlar sıkı paket yapı için β (bcc) bir martensit dönüşüm, soğutma hızına bağlı olarak meydana gelir [46,47]. Martensit dönüşüm başlama sıcaklığı M_s çok yüksektir. Ve üçüncü element katkısı (Ni, Mn, Be gibi) β fazın kararlılığını etkiler ve M_s sıcaklığını düşürür. Bu alaşımların önemli karakteristikleri şunlardır; süperelastiklik, güçlü sönüm etkisi, üstün ses

yutma etkisi,titreşimi,işlenmemiş tane boyu sayesinde mekanik dalgaları,yüksek mekanik dayanıklılığı,korozyona karşı aşırı dayanıklılığı, düşük ürün fiyatları, düşük sıcaklıklarda iyi kullanılabilirlik [48,49].

4.MATERYAL VE METOT

4.1 Materyal

Şekil hatırlama etkisi gösteren Cu-bazlı alaşımların elde edilmesi için % 99,9 saflık derecesinde toz halinde bulunan Cu, Al, Ni elementleri kullanıldı. Bu çalışmada Cu-bazlı olmak üzere; Cu-Al-Ni, alaşımı üretildi. Alaşımın kimyasal kompozisyonu üçlü faz diyagramı kullanılarak belirlendi ve daha sonra belirlenen miktarlarda Cu, Al ve Ni elementi aynı hazne içine bırakılarak 4 saat boyunca karıştırıldı. Burada amaç alaşım içerisinde elementlerin homojen olarak dağılmasını sağlamaktır. Bu işlemin ardından homojen bir şekilde karıştırılmış olan elementler 4MPa basınç altında küçük peletler halinde preslendi. Pelet haline gelen toz karışım argon gazı atmosferinde 12-24 V and 75-150 A aralığında ark melter(Edmund Buehler Arc Melter) eritme fırınında eritildi ve alaşım haline getirildi. Külçe haline gelen numune küçük parçalar halinde kesilerek deneysel işlemler için hazırlandı (Şekil 4.1).Kesme işleminin ardından numunler β -faz bölgesinde 1 saat homojenleştirildi.Bu işlemin devamında öncelik ile ince film haline getirilmeyen numunelerin termal ve yapısal analizleri yapıldı ve ardından homojenleştirilen numune termal buharlaştırılma sistemiyle 4×10^{-5} torluk vakum altında silisyum üzerine buharlaştırılıp film elde edildi (Şekil 4.2). Termal ve yapısal ölçümler film haline getirilen numune için tekrarlandı.

Şekil hatırlama etkisi gösteren Cu-Al-Ni alaşımın ve Cu-Al-Ni ince filminin yapısal ve termal özellikleri incelendi. Bu incelemelerde aşağıdaki teknikler kullanıldı;

1. Alaşım oranının belirlenmesi için EDX analizi metodu,
2. Termal buharlaştırılma sistemiyle 4×10^{-5} torluk vakum altında alaşım silisyum üzerine buharlaştırılıp film elde edildi.
3. Örgü mesafelerinin ve düzeninin belirlenmesi için X-ışının difraksiyonu metodu,
- 4.Malzemenin mikro yapısını incelemek için optik mikroskopla metalografik gözlemler,
5. Alaşımında faz geçişlerinin belirlenmesi için veya kütle kayıpları ve oksitlenme mekanizmaları için TG / DTA ölçümleri,
6. Dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi ve aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ölçümleri yapıldı.



Şekil 4.1.Külçe halinde elde edilen alaşım ve alaşımdan kesilen küçük parçalar.



Şekil 4.2.İnce film elde etmek için kullanılan Vaksis PVD Handy Termal Buharlaşma Sistemi.

Alaşımın külçeden kesilmiş hali ve ayrıca ince filmin olarak elde edilmiş hali şekil 4.3 de verilmektedir.



Şekil 4.3. Alaşım ve alaşımdan kesilen küçük parçaların buharlaştırılması ile elde edilen ince film.

4.2. Metot

4.2.1. EDX Analizleri

Elektron mikroskopundan gönderilen elektron demetinin örnek yüzeyindeki atomlar ile etkileşmesi sonucunda farklı dalga boyunda X-ışınları oluşur. X-ışınları her element üzerinden farklı dalga boyunda saçılırlar. Yansıyan X-ışınları bir dedektör yardımı ile algılanır ve bilgisayara aktarılarak bilgisayar programı yardımıyla analizler yapılır. Enerji dispersif X-ışınları (EDX) detektörü ile malzeme üzerindeki küçük parçacıkların (fazların) kimyasal analizleri yapılabilir. Ayrıca farklı elementlerin dağılımlarını veya belirli bölgelerin yarı kantitatif analizlerini verir [50]. Bu çalışmada Bruker Model EDX cihazı ile analiz yapılmıştır.

4.2.2.X-Işını kırınım (XRD) analizleri

X-ışını difraksiyonu metodu ile kristal yapı analizi yapılabilmektedir. Üretilen şekil hatırlamalı alaşımların yapılarını tespit etmek için X-ışını kırınım yöntemi kullanılır. Bu yöntem Bragg yasası esasına dayanır ve üç parametrenin birleştirilmesiyle elde edilen bilgileri içerir. Bu parametreler;

1. En yüksek kırınım pozisyonu,
2. En yüksek pikin şiddeti,
3. Kırınım açısının bir fonksiyonu olarak şiddetin dağılımıdır.

Elde edilen bu üç parametre ile materyaldeki kristal düzlemleri ve örgü parametreleri hesaplanabilir [51,52]. Numune dönebilen bir tabla üzerine uygun bir şekilde yerleştirildikten sonra üzerine Ni filtre sayesinde monokromatik bir X-ışını gönderilir ve kristal düzlemden yansıyan ışınlar bir sayaç veya detektör yardımı ile kaydedilir. Günümüzde kullanılan modern X-ışını (XRD) cihazları bilgisayar kontrollü olup, sonuçlar çok hassas bir şekilde kaydedilebilmektedir. Bir XRD analizinde sonuçlar şiddet-açı diyagramı şeklinde verilmektedir. Elde edilen sonuçlar, analiz edilen malzemenin mikroyapısı hakkında bilgi verir [52].

Alaşımın ve ince filmin ölçüm süresinde X-ışını analizleri RigakuRadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile CuK_α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızında alınmıştır.

4.2.3. Metalografik Gözlemler

Malzemelerin mikroskobik yapılarını incelemek teknolojik kullanımları açısından önem arz etmektedir. Malzemelerin dayanımlarına katkıda bulunan özelliklerin bazıları ve mekanik hasarları başlatan özelliklerin tümü optik mikroskopla ortaya çıkabilir. Bu yüzden optik mikroskopi için numune hazırlanması, hazırlanan numunelerin optik mikroskopta incelenmesi ve optik mikroskopta çekilen fotoğrafların (mikrografların) yorumlanması malzeme özelliklerinin kaynağını anlamak için önem taşımaktadır [53]. Tane sınırları, ikinci faz parçacıkları, takviyeler, mevcut fazlar, fazların hacim oranları ve ikizlenmeler optik mikrograflar yardımı ile belirlenir. Malzeme hazırlanırken amaç; oldukça parlak bir yüzey hazırlamak ve kimyasal ya da elektrokimyasal olarak dağlamaktır. Bir metal numunenin parlatılmış yüzeyi kristal kusurları göstermez ancak malzemenin reaktif yani yüksek enerji kısımlarını çözen bir kimyasal dağlayıcıya maruz kaldığında, yüksek enerjili tane sınırları ve dislokasyonun etrafındaki yüksek enerjili bölge çözünür ve çukurlaşır. Şekil4.5'de bu olay şematik olarak gösterilmiştir [53]. Yüzey düzlemine dik olarak gelen ışınlar parlak yüzeyde objektife aynı açı altında geri dönerken çözünmüş yüzeylerde saparak yansır. Sapmış ışınların bulunduğu bölgeler ışık objektife geri dönmediği için

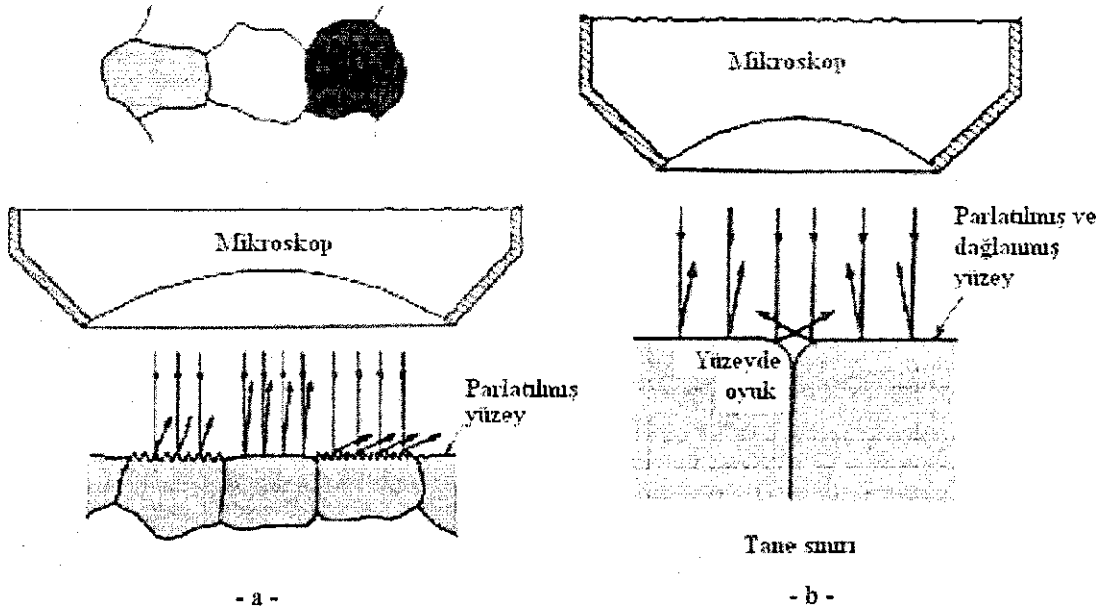
karanlık görünür. Gelen ışın ve yansıyan ışın düzlemlerden yansır.



Şekil 4.4. Metalografik incelemeler için kullanılan Nikon MA 200 Model optik mikroskop.

Alaşımından küçük parçalar halinde kesilen numune soğuk kalıplama-yöntemi ile polyestere gömüldü. 800 lük ve 1200 lük zımpara ile su altında parlatıldı. Daha sonra 1 mikron elmas pasta kullanılarak kadife çuhada parlatıldılar ve parlatma sırasında çuhaya sıvı olarak saf alkol döküldü. Parlatılan bu numuneler 10gr ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)-96 ml metanol ve 20ml HCl çözeltisi ile dağlandıktan sonra Nikon MA 200 Model optik mikroskop(Şekil 4.4.) kullanılarak metalografik gözlemler yapıldı.

Ayrıca ince film için bu işlem yapılmadan sadece optik mikroskop görüntüsü elde edildi.



Şekil 4.5 .a)parlatılmış yüzey,b)parlatılmış ve dağlanmış yüzeyde tane sınırının gözlenmesi[53].

4.2.4. TG/DTA Ölçümleri

Isı etkisi numunenin birçok özelliğinin değişmesine sebep olabilir. Termal analizde ağırlık değişmesi termogravimetrimin temelini teşkil ederken enerji değişimi ise DTA ile belirlenir. Bunlar termal analiz metotlarının en önemlileridir [54]. Bir numunenin termogravimetrik yöntemle incelenebilmesi için sıcaklık değişiminin numunenin kütleinde bir değişim oluşturması gerekir. Ancak enerji değişimine sebep olan dönüşümler mutlaka bir kütle değişimi yaratmayabilir. Böyle durumlarda termogravimetrik ölçümlerde hiçbir şey gözlenmez [55].

Bu yöntemde numune ve termal olarak referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde artırılır. TG deki gibi sadece kütle değişimine bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının soğrulduğu (absorption) veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak soğurma ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorbsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir [56]. Termal analiz ölçümlerinde Şekil4.6'de gösterilen Shimadzu TA-60 WS TG/DTA kullanıldı. Her bir alaşımın yapısında meydana gelen faz değişimlerinin incelenmesi için diferansiyel termal analiz yöntemi kullanıldı. Numuneler oda

sıcaklığından 1100 °C' ye kadar ısıtıldı. Isıtma işlemi 20 °C/dakika ısıtma hızı ile azot gazı atmosferinde yapıldı.

4.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

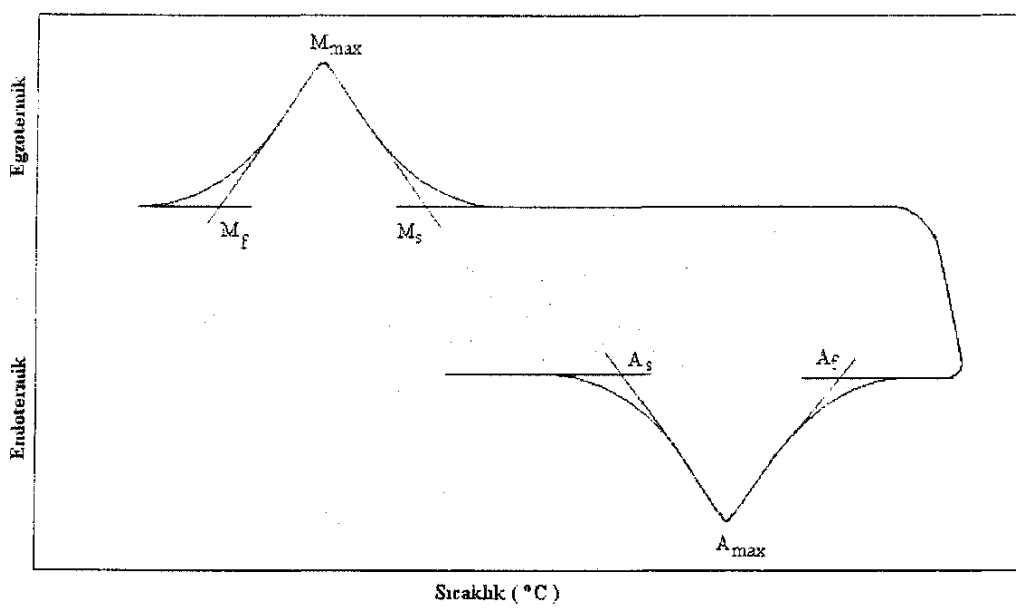
Kalorimetri, ısının ölçümü olarak tanımlanmaktadır. Son zamanlarda elektronikteki ilerlemeler ve yeni cihazların gelişimi ile kalorimetri maddelerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca kalorimetrik deney sırasında, toplanan veri reaksiyon termodinamikleri, reaksiyon kinetikleri, reaksiyon ısı kapasitesi değişimi, entalpi değişimi, entropi değişimi ve reaksiyon mekanizması hakkında yararlı bilgiler verir [57].

Şekil hatırlamalı alaşımlar, şekil hatırlama etkisi ve süperelastiklik gibi martensitik dönüşüm ve tersine dönüşümün gerçekleştiği malzemelerdir. Şekil hatırlama etkisi, austenit başlama sıcaklığı (A_s) altında uygulanan bir plastik gerilmenin austenit bitiş sıcaklığı (A_f) üzerinde ısıtılmasıyla tersine çevrilebilir bir ters dönüşüm etkisinin (kristalografik olarak) elde edilmesidir. Şekil hatırlamalı alaşımlarda martensitik ve austenit dönüşümün başlama ve bitiş sıcaklıkları çok önemlidir. Dönüşümün başlama ve bitiş sıcaklıklarını belirlemede en yaygın olarak kullanılan teknik DSC analizidir [58]. Şekil 4.7'de örnek bir dönüşüm gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Termal analizleri için kullanılan Shimadzu DSC-60A, Shimadzu TA-60 WS TG/DTA.

Alaşımarda meydana gelen faz dönüşümlerinin sıcaklık aralığını tespit etmek amacıyla DSC tekniklerinden yararlanılmıştır. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak faz geçişlerini tespit eden bu sistemlerde numune ile beraber sisteme referans olarak alüminyum kap yerleştirilir. Sıcaklık akışı her ikisi için sabit oranda değişmektedir. Sıcaklık akışına bağlı olarak entalpi değişimleri;



Şekil:4.7DSC eğrisinden A_s ve A_f dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi.

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt} \quad (1)$$

ile verilir. Örnek ile referans arasındaki sıcaklık akışındaki fark ise;

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{örnek}} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{referans}} = \Delta \frac{dH}{dt} \quad (2)$$

ile verilir.

Bu çalışmada kullanılan Cu-Al-Ni alaşımı ve ince filminin ileri ve ters dönüşüm sıcaklıklarının ve entalpilerini belirlenmesi için Shimadzu DSC-60A (Şekil 4.6) termal analizör kullanıldı. Yapılan işlemlerde alaşımın ve ince filmin oksitlenmesini önlemek için azot gazı kullanıldı.

4.2.6. Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

Laboratuvarımızda üretilen alaşımların sırasıyla 5, 15, 25 ve 35 °C/dakika ısıtma hızlarında diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile dönüşüm eğrileri elde edildi. DSC eğrilerinden dönüşüm sıcaklıkları belirlenerek aktivasyon enerjileri hesaplandı. Aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında Kissinger ve Ozawa metodu kullanıldı. Kissinger eğrisi için kullanılan denklem;

$$\frac{d \ln\left(\frac{\alpha}{T_m^2}\right)}{d \ln\left(\frac{1}{T_m^2}\right)} = -\frac{E_a}{R} \quad (3)$$

şeklindedir. Burada α ; ısıtma veya soğutma hızı, T_m ; pik sıcaklığı, E_a ; aktivasyon enerjisi ve R ise evrensel gaz sabitidir [59].

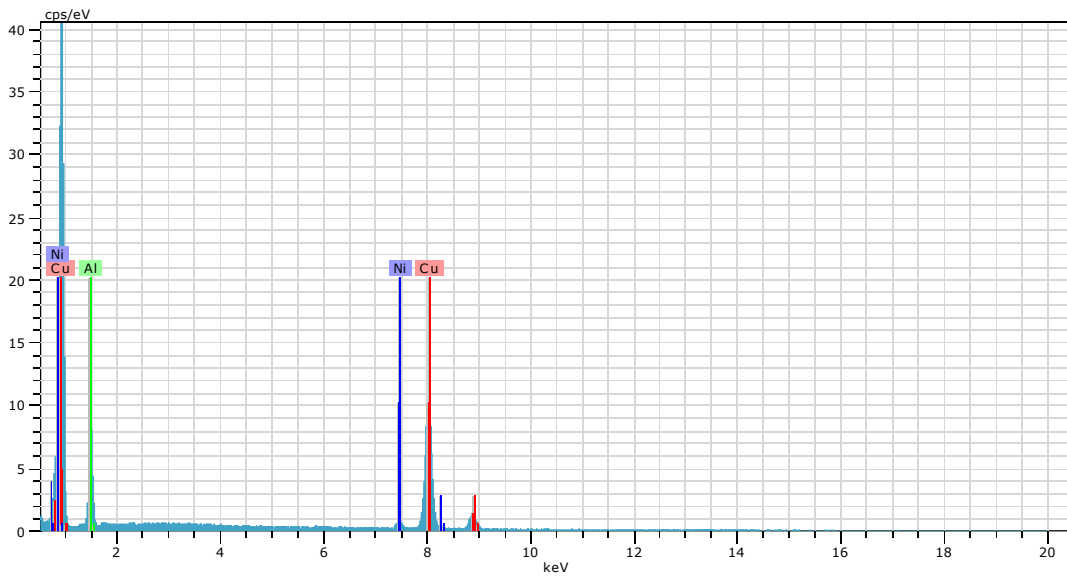
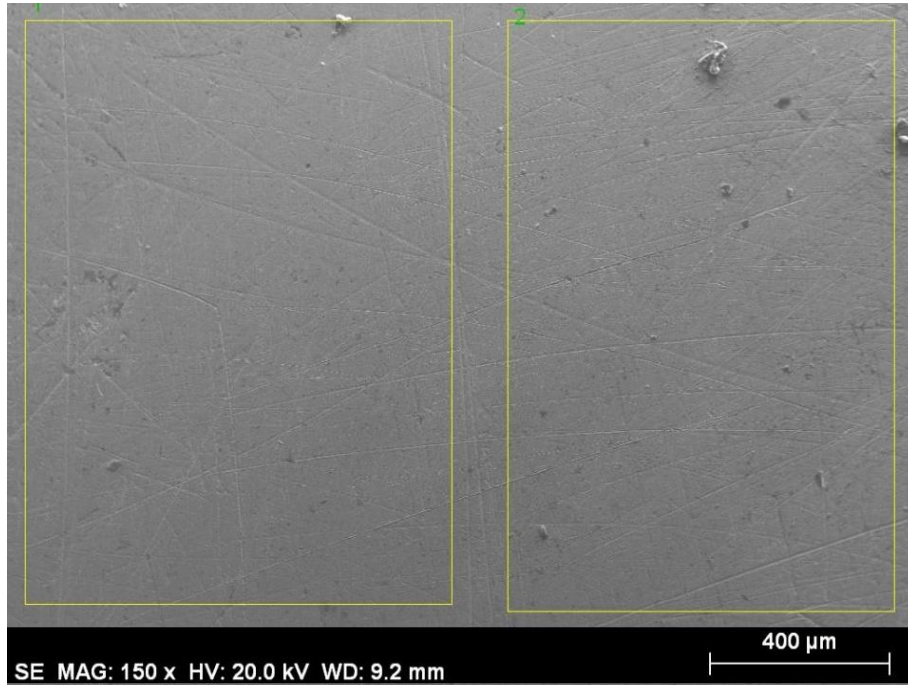
Ozawa eğrisi için kullanılan denklem ise;

$$E_a = -\frac{R}{b} \left[\frac{d \log \alpha}{d(1/T_m)} \right] \quad (4)$$

şeklindedir. Burada α ısıtma veya soğutma hızı, T_m ; pik sıcaklığı, E_a ; aktivasyon enerjisi ve $b=0,4567$ değerine sahip bir sabittir [60].

5.BULGULAR

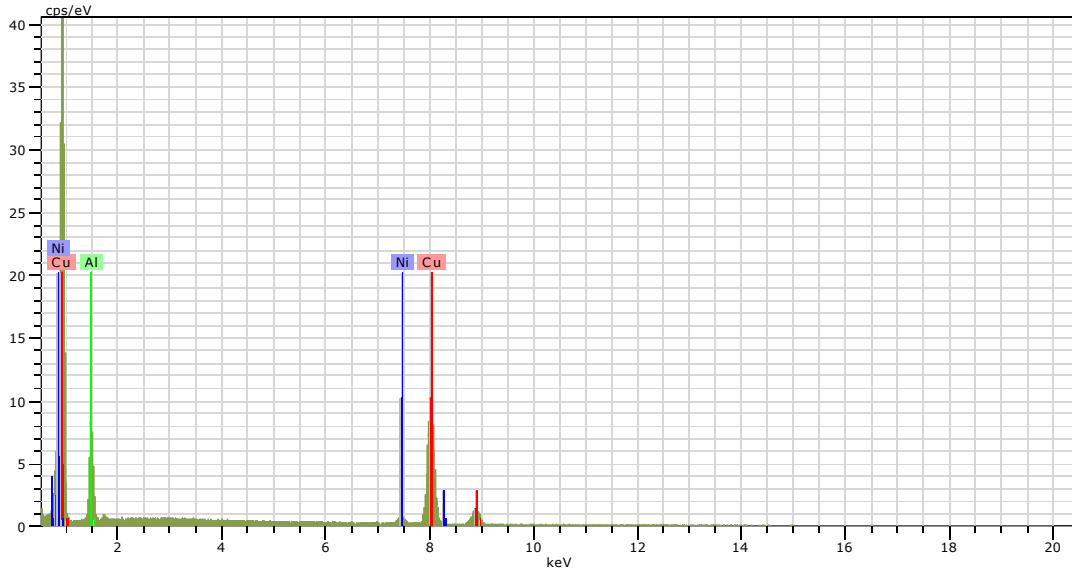
5.1. EDX Analizleri



Date:07/12/2012 13:07:04 HV:20.0kV Puls th.:11.58kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Al	13	K-series	12.00	14.29	28.12	0.6
Ni	28	K-series	2.88	3.43	3.10	0.1
Cu	29	K-series	69.12	82.29	68.78	1.9

Total: 84.00 100.00 100.00

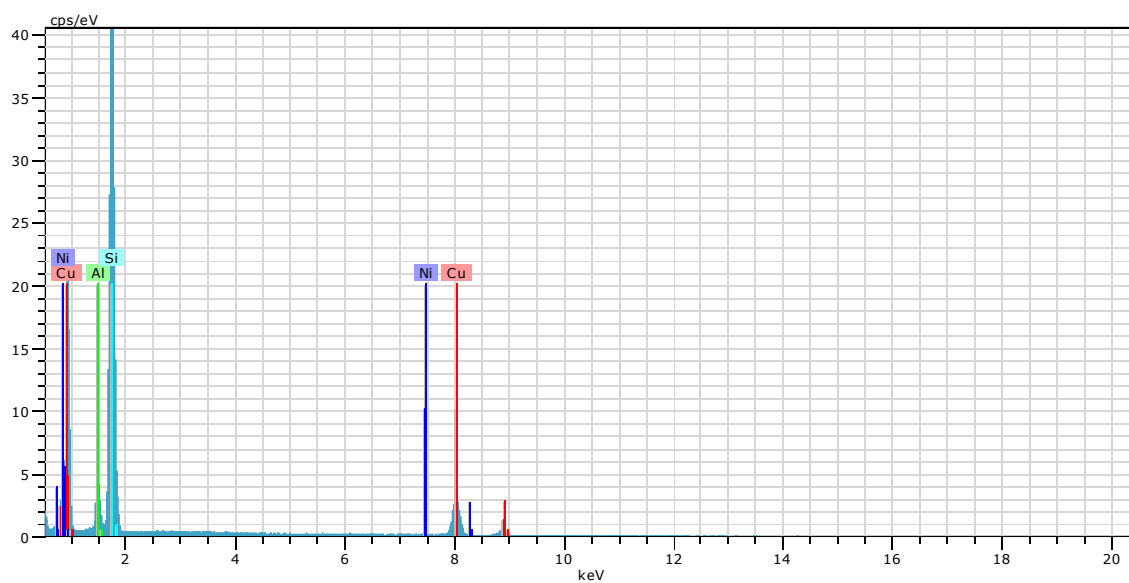
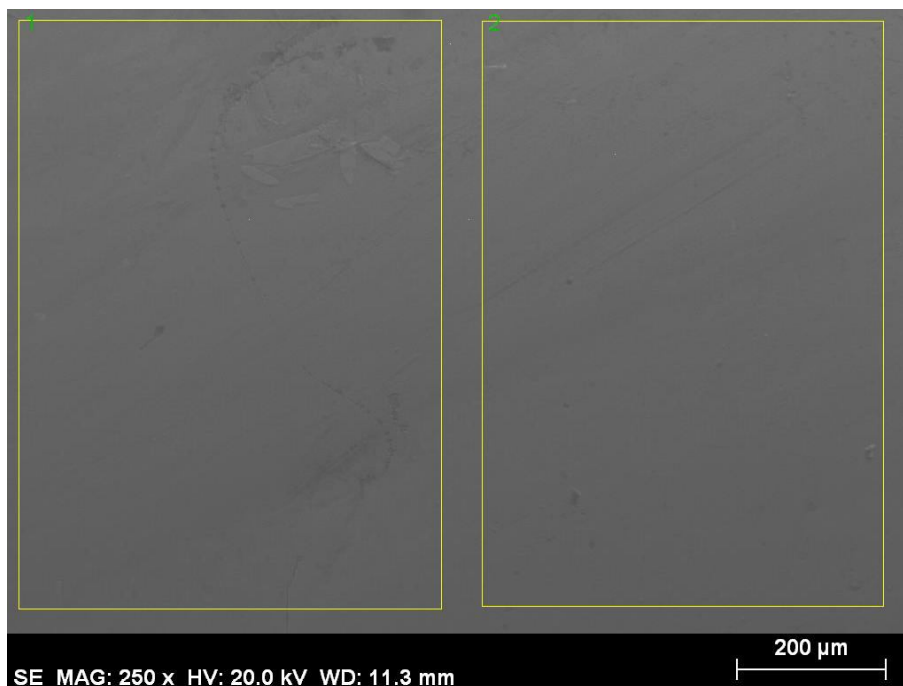


Date:07/12/2012 13:07:35 HV:20.0kV Puls th.:11.80kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Al	13	K-series	12.47	14.92	29.17	0.6
Ni	28	K-series	2.74	3.29	2.95	0.1
Cu	29	K-series	68.32	81.79	67.88	1.9
-----			Total:	83.53	100.00	100.00

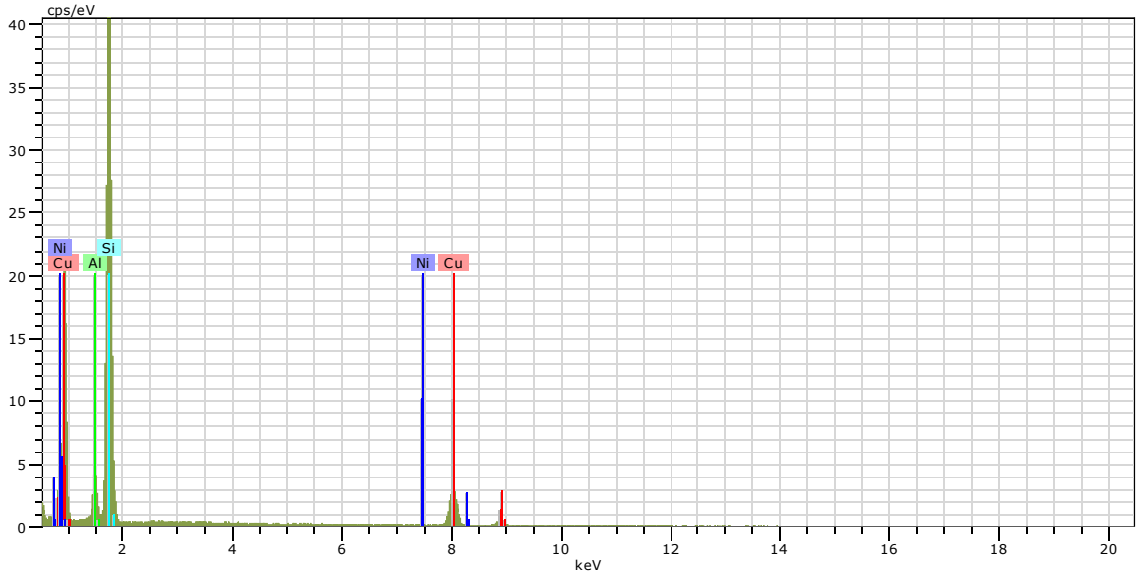
Şekil 5.1. Cu-Al-Ni alaşımına ait EDX analiz sonuçları.

EDX analizleri için bir yüzü parlatılmış olan alaşımın yüzeyinden iki farklı bölge seçilerek EDX spektrumları alındı (Şekil 5.1). Eritilmiş halde elde edilen alaşımın optik mikroskopla alınan yüzey görüntülerinde farklı boyutta taneler mevcut olduğundan alaşım oranını belirlemek için iki farklı bölgeden alınan sonuçların ortalaması alınarak Cu-Al-Ni alaşımının atomik ve ağırlıkça yüzde oranları belirlendi. Bu sonuçlara göre elde edilen alaşımımızın kompozisyonu Cu-14,60 Al-3,36 Ni (% ağırlık) olarak hesaplandı.



Date:07/12/2012 13:24:09 HV:20.0kV Puls th.:11.31kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Al	13	K-series	4.68	5.58	7.47	0.3
Si	14	K-series	45.34	54.08	69.56	2.0
Ni	28	K-series	0.61	0.72	0.45	0.1
Cu	29	K-series	33.21	39.62	22.52	1.0
Total:			83.83	100.00	100.00	



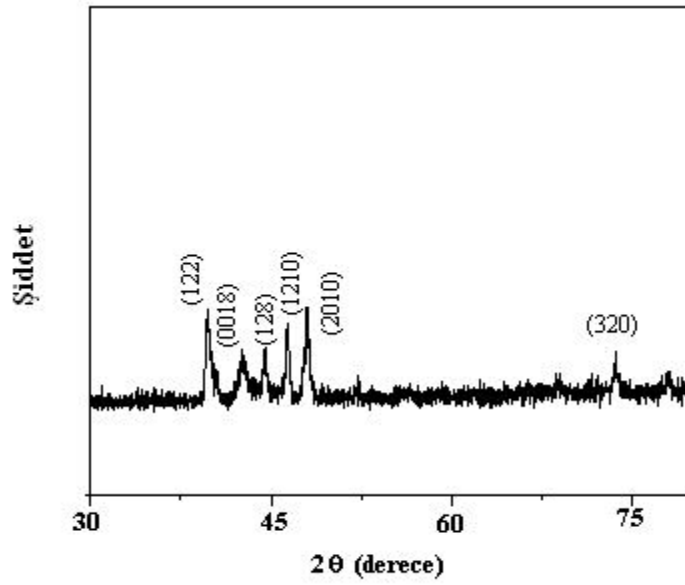
Date:07/12/2012 13:24:40 HV:20.0kV Puls th.:11.31kcp

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Al	13	K-series	4.55	5.22	7.12	0.3
Si	14	K-series	45.17	51.81	67.93	2.0
Ni	28	K-series	0.83	0.95	0.60	0.1
Cu	29	K-series	36.63	42.01	24.35	1.1
Total:			87.18	100.00	100.00	

Şekil 5.2. Cu-Al-Ni ince fimine ait EDX analiz sonuçları.

Vakum altında termal olarak buharlaştırılan Cu-Al-Ni alaşımından elde edilen ince filmin EDX analizi de farklı iki farklı bölgeden alındı (Şekil 5.2). Termal buharlaştırma metodu ile Si alt tabaka üzerine kaplanan Cu-Al-Ni ince filmine ait EDX analizinin sonuçlarında Si elementinin en yoğun element olduğu belirlendi. Bunun nedeni ise alt tabakanın tamamen silisyum olması ve ayrıca buharlaşma esnasında yüzey üzerine kaplanan alaşım miktarının çok az olmasıdır. Buna göre ince filmin alaşım oranı Si-40,81 Cu-5,4 Al-0,83 Ni (% ağırlık) olarak hesaplandı.

5.2. X-Işını Kırınım (XRD) Analizleri

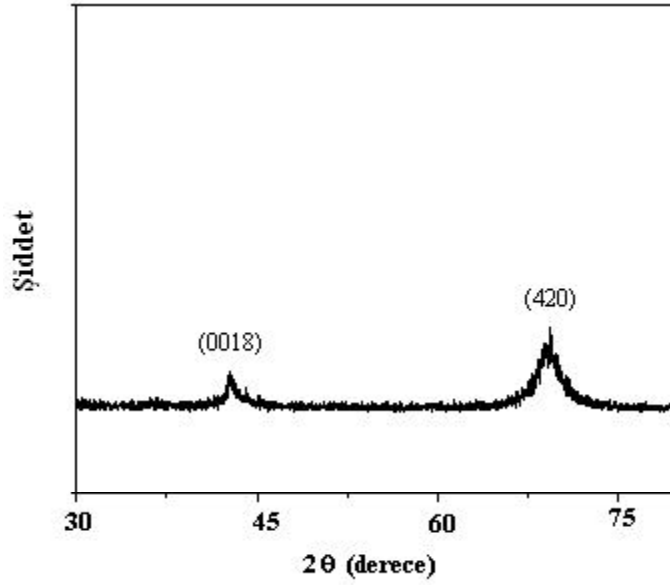


Şekil 5.3.Cu-Al-Ni alaşımının X-ışını difraksiyon deseni.

Cu- bazlı şekil hafızalı alaşımlar düzensiz β -fazı yüksek sıcaklıklarda kararludur. Sıcaklığın azalması ile birlikte düşük sıcaklıklarda martensit yapıya dönüşüm β -fazdan $\beta(A2) \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_1(DO_3/L2_1)$ düzenli geçişleri ile meydana gelir. Bu çalışmada Cu-Al-Ni alaşımının ve ince filminin X-ışını kırınımı analizi ile oda sıcaklığında hangi yapıda olduğu incelendi.

Alaşıma ait difraktogram şekil 5.3'de verilmektedir.Yapıda yansıma veren düzlemler (122), (0018), (128), (1210), (2010) ve (320) düzlemleridir. Bu düzlemlerin monoklinik bir kristal simetriye sahip oldukları belirlenmiştir. Alaşıma ait örgü parametreleri $a=4,420 \text{ \AA}$, $b=5,260 \text{ \AA}$ ve $c=37,89 \text{ \AA}$ olarak belirlendi. Buna göre alaşımın a/b oranı 0,84 olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değer $\sqrt{3}/2$ değerinden küçüktür. Dolayısı ile bu sonuç

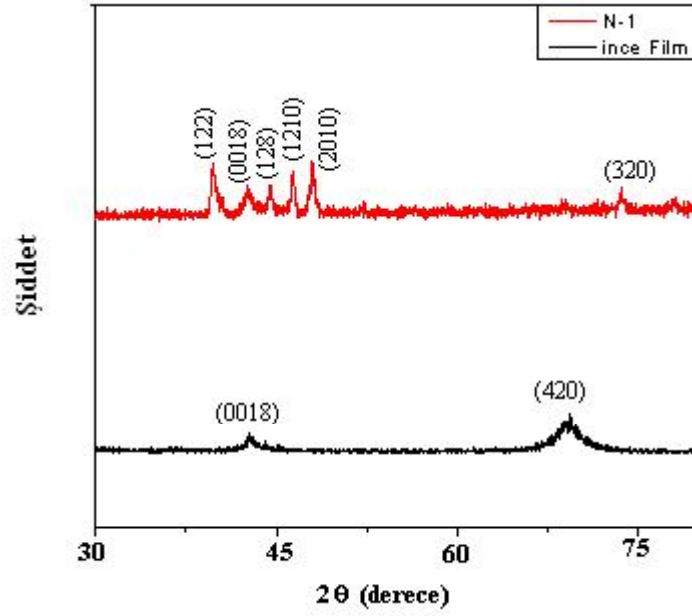
alaşımın ana fazının düzenli bir yapıda olduğunu ve temel düzlemdeki atomların farklı büyüklükte olduğunu göstermektedir. Sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir. Aynı zamanda bu sonuç, hızlı soğutma sırasında yüksek sıcaklık fazının DO_3 dönüştüğünü ve de oda sıcaklığında 9R yada 18R yapısının oluştuğunu göstermektedir[61,62,63].



Şekil 5.4.Cu-Al-Ni ince filminden elde edilen X-ışını difraksiyon deseni.

Termal buharlaştırma metodu ile elde edilen Cu-Al-Ni şekil hatırlamalı ince filminin X-ışını difraktogramı şekil 5.4’de verilmektedir. İnce filmin yansıma veren düzlemleri (0018) ve (420) düzlemleridir. İnce filmin X-ışını difraktogramı ile alaşımı kıyasladığımızda ince filmde yansıma veren düzlemlerin daha az olduğu açıktır. Aynı zamanda yansıma veren düzlemlerin şiddetleri de küçüktür. Alaşıma ait örgü parametreleri $a=4,420 \text{ \AA}$, $b=5,260 \text{ \AA}$ ve $c=37,89 \text{ \AA}$ olarak belirlendi. Buna göre alaşımın a/b oranı 0,84 olarak hesaplandı. Dolayısı ile bu sonuç alaşımın ana fazının düzenli bir yapıda olduğunu ve oda sıcaklığında 9R ya da 18R yapısına sahip olabileceğini göstermektedir [35,36,61].

Şekil 5.5.’de alaşımın ve ince filmin X-ışını difraktogramları üst-üste çakıştırılarak verilmiştir. Bu şekilde de ince filmin yansıma veren düzlemlerinin daha az ve yansıma veren düzlem şiddetlerinin daha küçük olduğu görülmektedir.



Şekil 5.5.Cu-Al-Ni alaşımı ve ince filmine ait X-ışını difraksiyon desenleri.

Cu-Al-Ni alaşımının ve Cu-Al-Ni ince filminin tane büyüklüğü(D) Debye-Scherer eşitliği kullanılarak hesaplandı [63];

$$D = \frac{0.9\lambda}{B_{\frac{1}{2}} \cos \theta}$$

(1)

burada λ X-ışını dalgaboyu ($\text{CuK}\alpha$), B FWHM değeri ve θ Bragg açısıdır. Buna göre alaşımın tane boyutu 19,57nm ve ince filmin tane boyutu 12,37nm olarak bulundu.

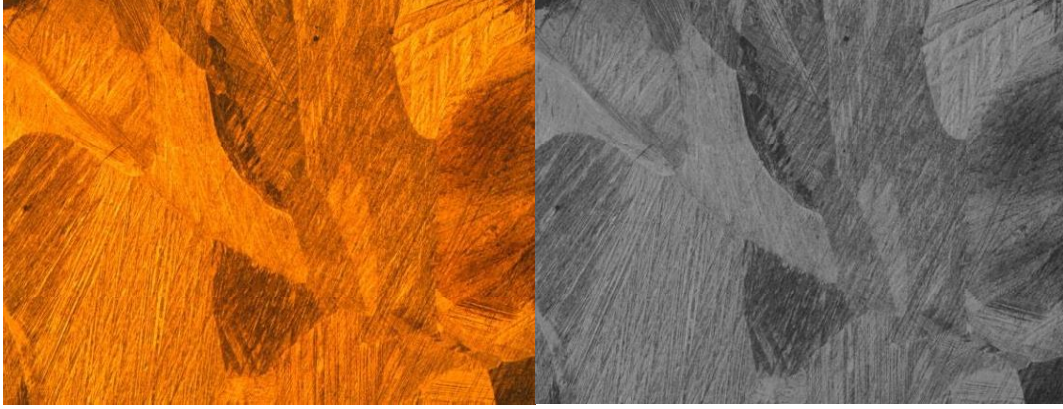
5.3.Metalografik Gözlemler

Kullanılan numuneler parlatılıp kimyasal olarak dağlandı ve optik mikroskopla yüzey mikrografları çekildi. Bu optik mikrograflar, bu alaşım için aynı bölgeden farklı büyütmelemlerde çekildi.

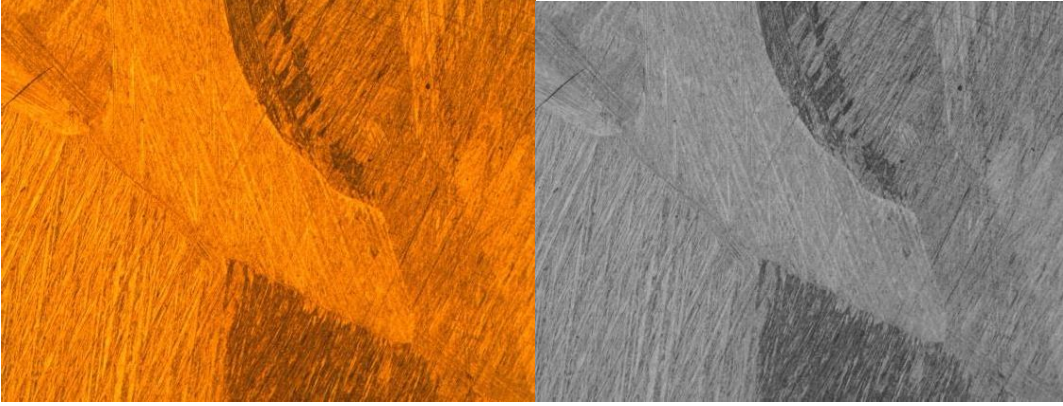
5.3.1.Cu-Al-Ni Alaşımının Metalografik Gözlemleri

Bu alaşımın optik mikrografları Şekil5.6'da görülmektedir. Alaşım martensit yapıya sahiptir. Alaşımında aynı tane içerisinde V-tipi ve iğne tipi martensitler gözlemlenmiştir. Bunun yanısıra bazı tanelerde yan yana fakat bir birine 90° dik iki V-tipi

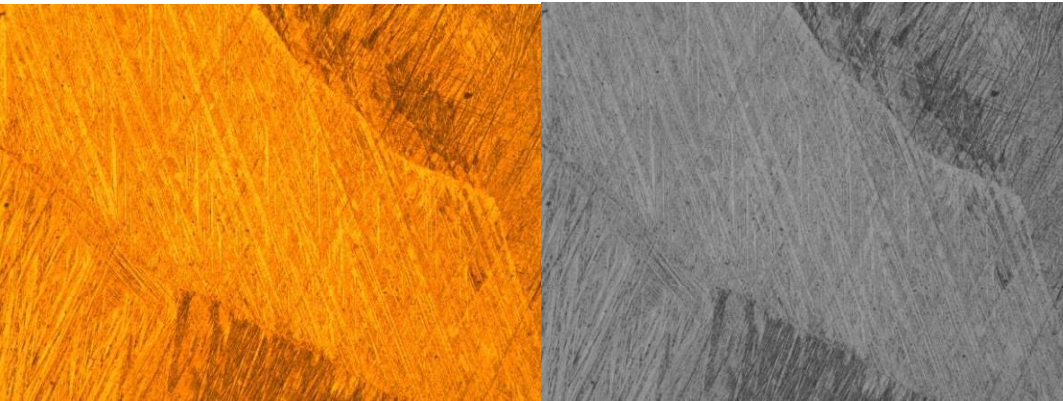
martensit yapıda görülmektedir. Yapı içindeki tane sınırları belirgindir ve tane boyutları farklılık göstermektedir. İnce filme ait optik mikroskop görüntülerinde herhangi bir martensit yapıya rastlanmamıştır.



(a)

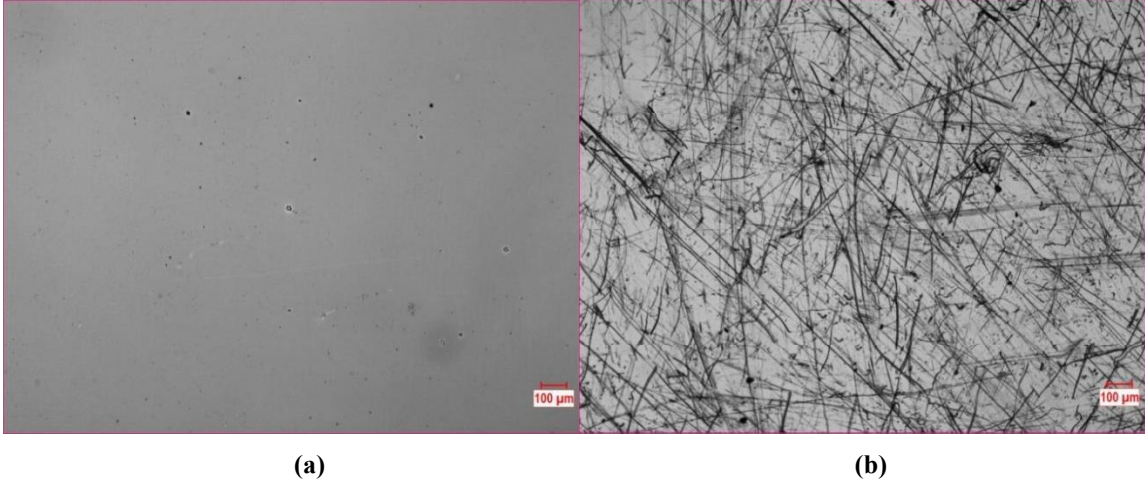


(b)

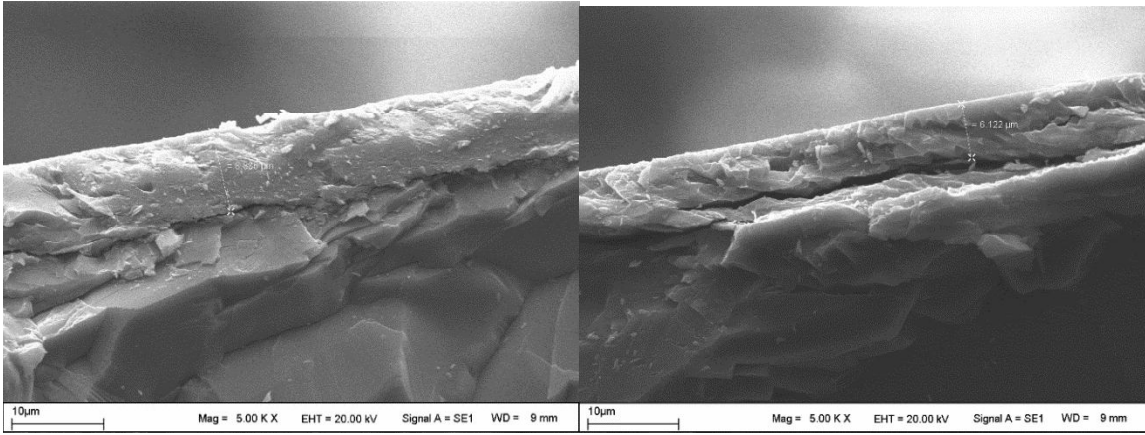


(c)

Şekil.5.6.CuAlNi alaşımına ait farklı büyütmelelerde alınan optik mikroskop görüntüleri; **a)** 50 μm , **b)** 100 μm , **c)** 200 μm .



Şekil 5.7.CuAlNi ince filmine ait optik mikroskop görüntüleri; **a)** dağlanmamış numune, **b)** dağlanmış numune.



Şekil 5.8.Cu-Al-Ni ince filminin kalınlığını gösteren SEM görüntüsü.

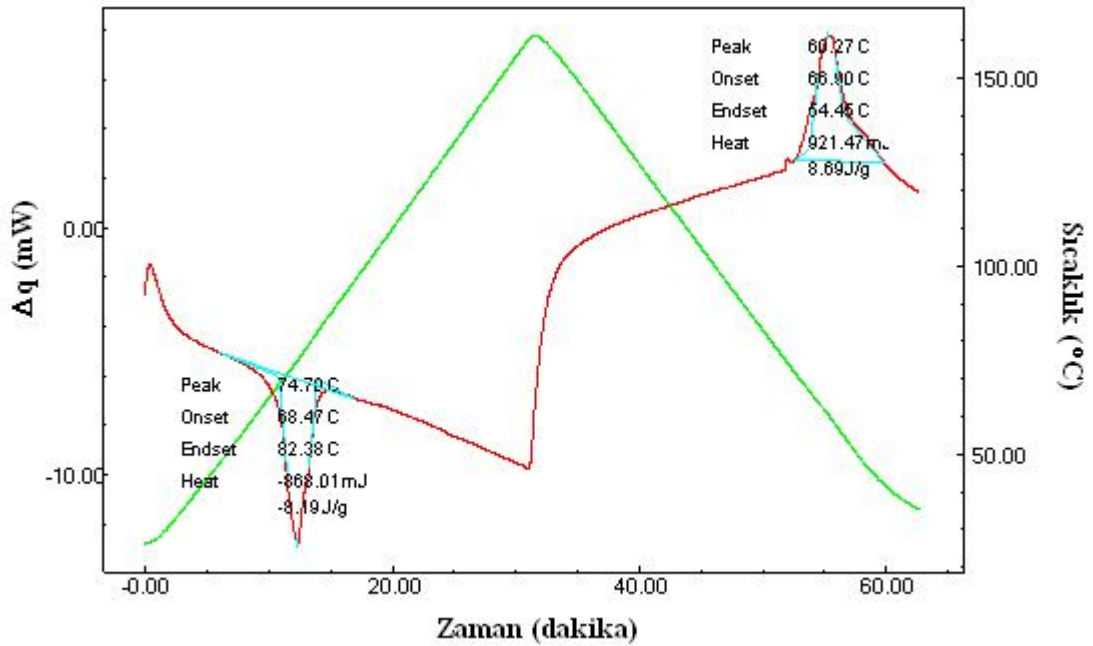
Deneysel çalışmalarımız boyunca SEM Analizleri üretilen filmin yüzey morfolojilerinin ve film kalınlığının tespit edilmesi için kullanılmıştır.

5.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Sonuçları

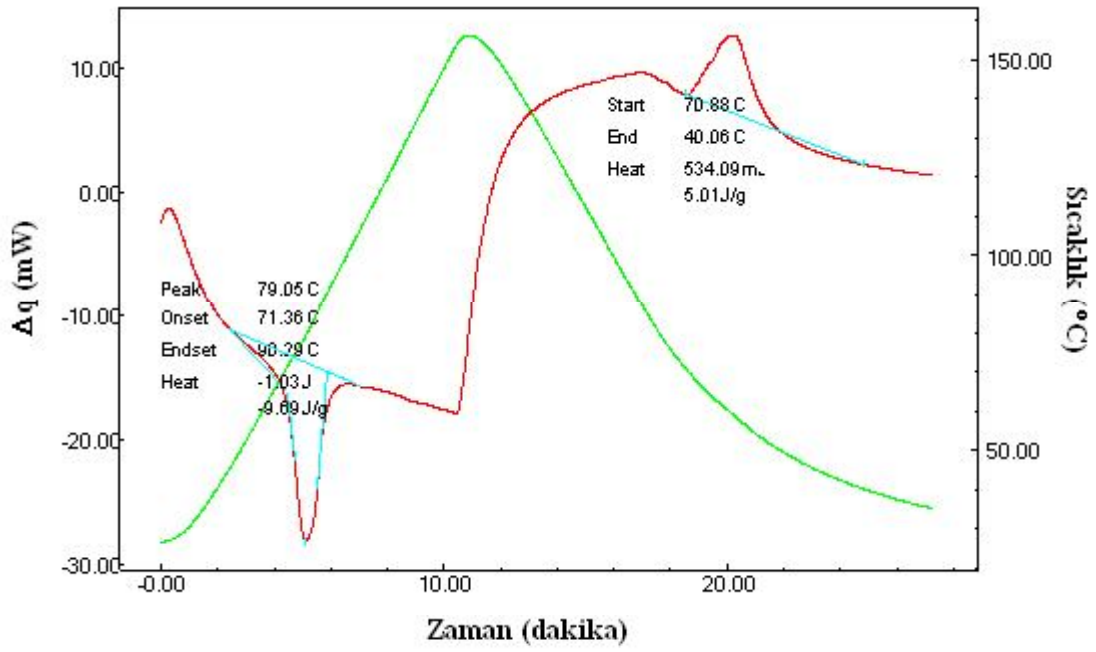
Martensit→Austenit dönüşüm sıcaklıkları M_s , M_f , A_s ve A_f nin belirlenmesi için diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) tekniği kullanıldı. Bu çalışmada Cu-Al-Ni alaşımın dönüşüm sıcaklığı belirlendi. Cu-Al-Ni alaşımının dönüşüm sıcaklıkları; içeriğindeki elementine göre ve elementlerin % ağırlık oranlarına göre değişim gösterirler.

5.4.1 Cu-Al-Ni Alaşımı

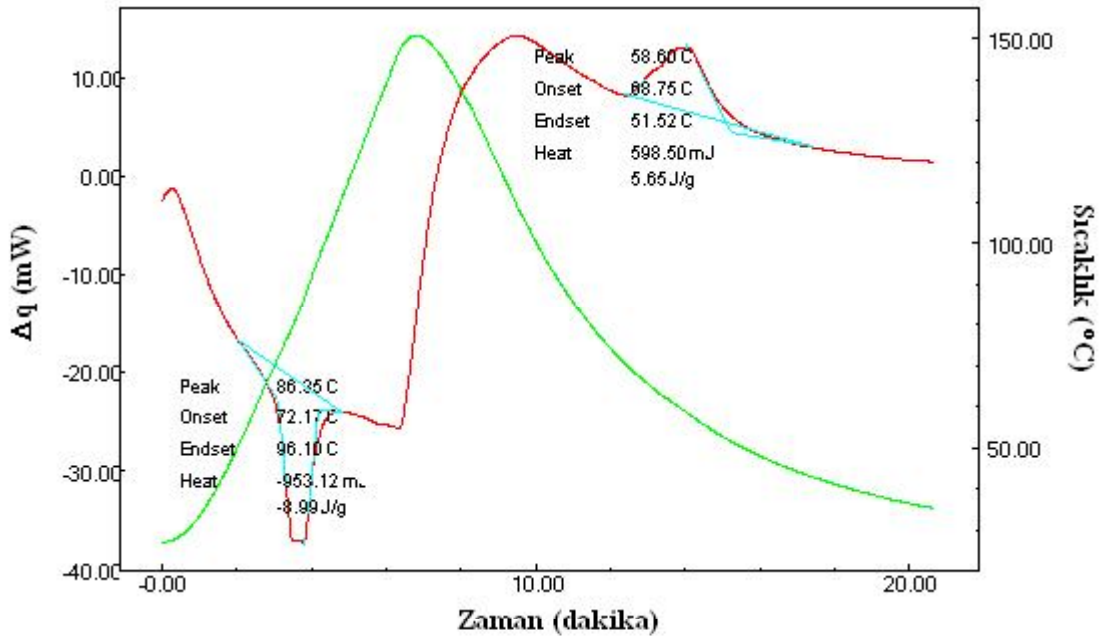
Isıtma sırasında endotermik reaksiyon meydana gelir ve martensit→austenit dönüşüm gerçekleşir. Soğutma sırasında ise ekzotermik reaksiyon meydana gelir. Burada ise austenit→martensit ters dönüşümü gerçekleşir. Cu-Al-Ni alaşımına ait farklı ısıtma ve soğutma hızlarında elde edilen (5,15,25,35 °C/dak.) DSC eğrileri sırasıyla şekil 5.9, 5.10, 5.11, 5.12 'de görülmektedir. Alaşımın 5°C/dak. ısıtma hızında austenit başlama A_s ve bitiş sıcaklığı A_f sırası ile 68,47 ve 82,38 °C dir. Bu soğutma hızında sahip olduğu ters dönüşüm başlama ve bitiş sıcaklığı M_s ve M_f sırası ile 66,90 °C ve 54,45 °C dir. Isıtma-soğutma hızlarının yükselmesi ile austenit, martensit başlama ve bitiş sıcaklıklarının değerleri değişmiştir. Farklı ısıtma-soğutma hızlarındaki entalpi ve dönüşüm sıcaklıklarındaki değişimi tablo 3'de gösterilmiştir.



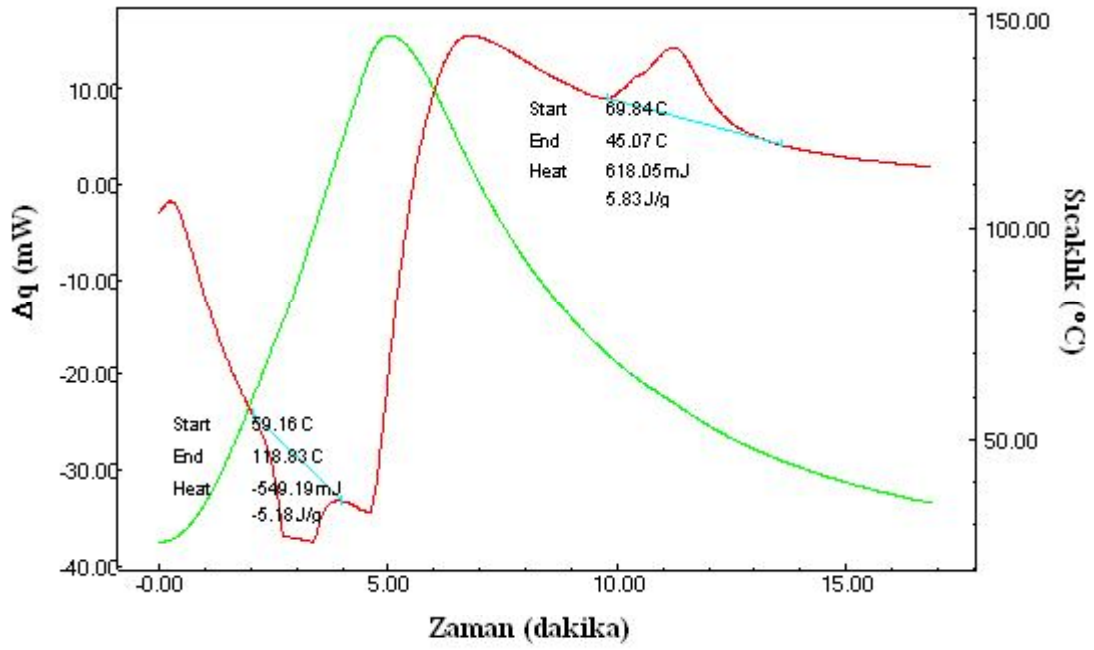
Şekil 5.9. Cu-Al-Ni alaşımının 5 °C/dakika ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.



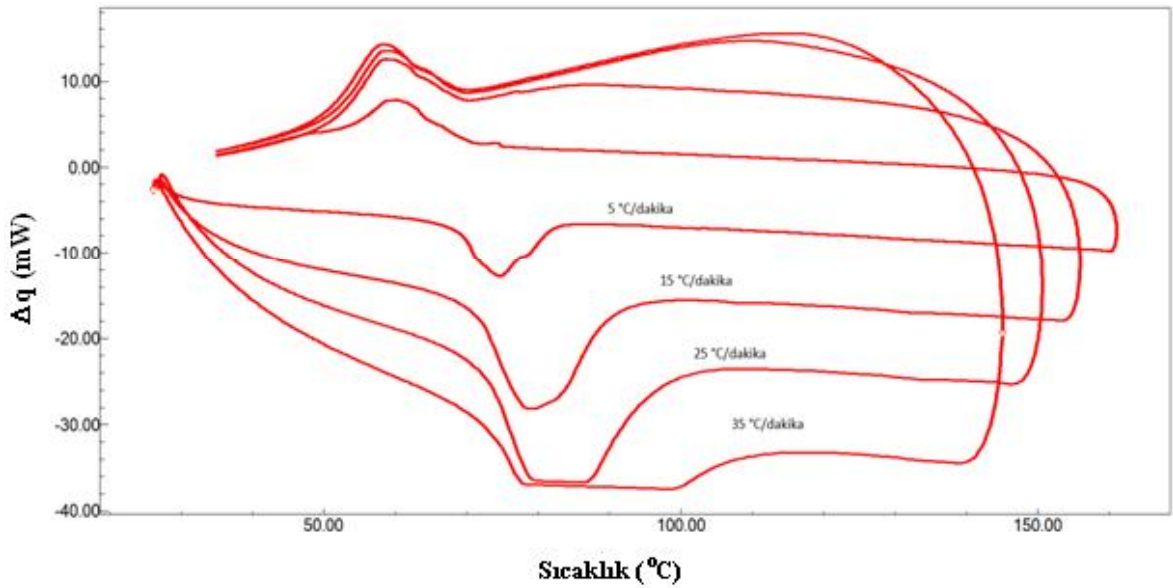
Şekil 5.10.Cu-Al-Ni alaşımının 15 °C/dakika ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.



Şekil 5.11.Cu-Al-Ni alaşımının 25 °C/dakika ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.



Şekil 5.12.Cu-Al-Ni alaşımının 35 °C/dakika ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.



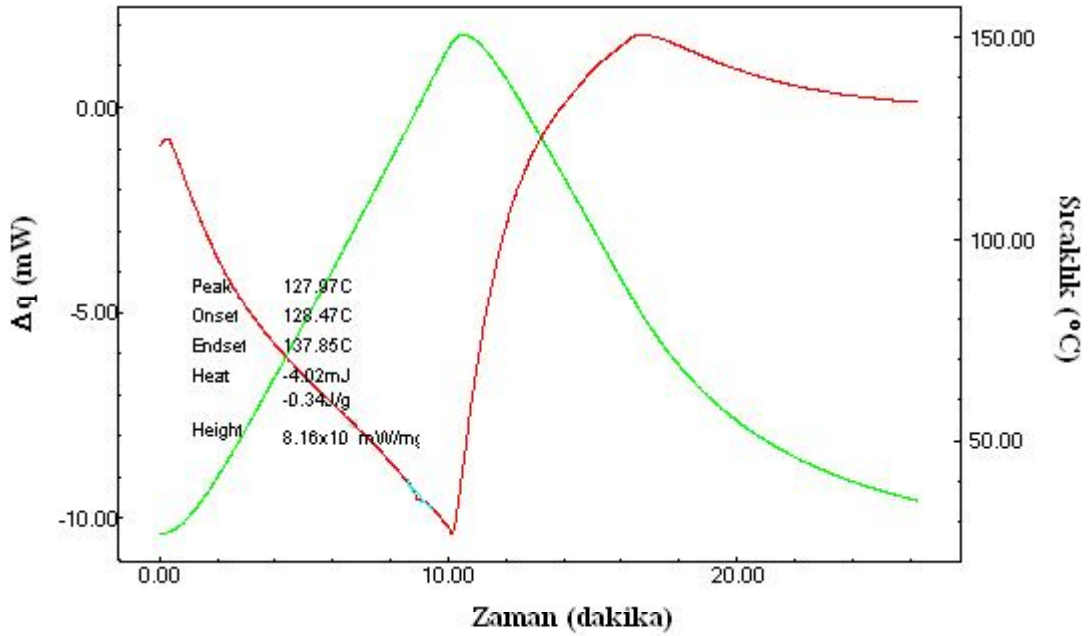
Şekil 5.13.Cu-Al-Ni alaşımının 5, 15, 25 ve 35 °C/dakika ısıtma ve soğutma hızları için elde edilen DSC eğrileri.

Tablo 3.Bu çalışmada kullanılan Cu-Al-Ni alaşımın dönüşüm sıcaklıkları.

Isıtma hızı (°C/dak.)	A _s (°C)	A _f (°C)	A _{max} (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	M _{max} (°C)	ΔH _{M→A} (J/g)	ΔH _{A→M} (J/g)
5	68,47	82,38	74,70	66,90	54,45	60,27	-8,19	8,69
15	71,36	90,29	79,05	70,88	40,06	58,97	-9,69	5,01
25	72,17	96,10	86,35	68,75	51,52	58,60	-8,99	5,65
35	59,16	118,83	90,16	69,84	45,07	58,33	-5,18	5,83

5.5. Cu-Al-Ni İnce Film

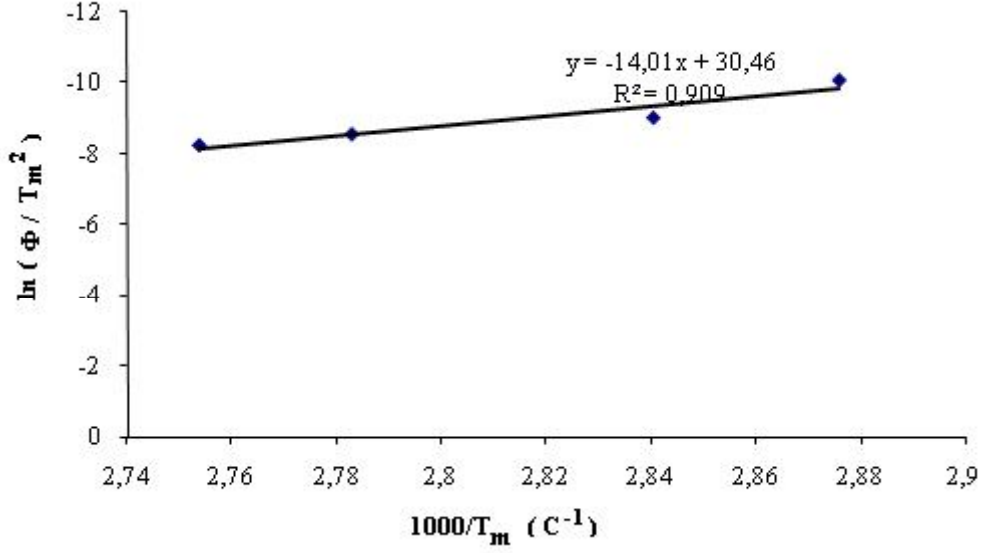
Isıtma sırasında endotermik reaksiyon meydana gelir.15°C/dakika ısıtma hızında austenit başlama sıcaklığı A_s ve bitiş sıcaklığı A_f sırası ile 129,10 ve 141,34 °C olduğu görülmektedir.



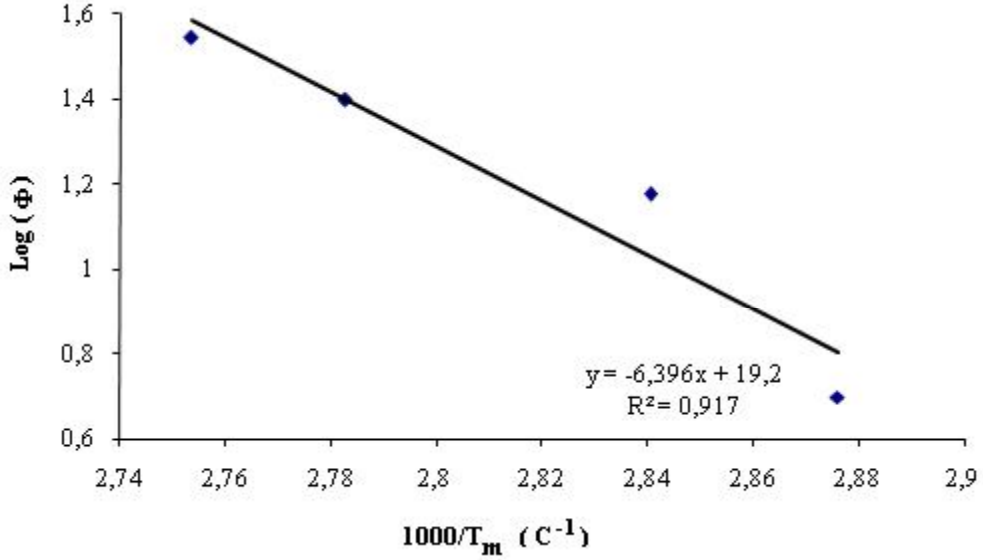
Şekil 5.14.Cu-Al-Ni ince filminin 15 °C/ dakika ısıtma ve soğutma hızı için elde edilen DSC eğrisi.

Isıtma hızı	A _s	A _f	A _{max}	ΔH _{M→A}
-------------	----------------	----------------	------------------	-------------------

(°C/dak.)	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g)
15	129,10	141,34	122,95	-0,56



(a)



(b)

Şekil 5.15. Cu-Al-Ni alaşıımının a) Kissinger eğrisi, b) Ozawa eğrisi.

Cu-Al-Ni alaşıımının Kissinger ve Ozawa metodlarına göre aktivasyon enerjisi

hesaplandı. Buna göre alaşımın Kissinger metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjisi 116,48 kJ/mol ve Ozawa metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ise 116,33kJ/mol'dür. Cu-Al-Ni alaşımından elde edilen ince filmin tek ısıtma hızı ile termal (DSC/diferansiyel taramalı kalorimetri) ölçümü alınabildiği için aktivasyon enerjisi hesaplanamadı.

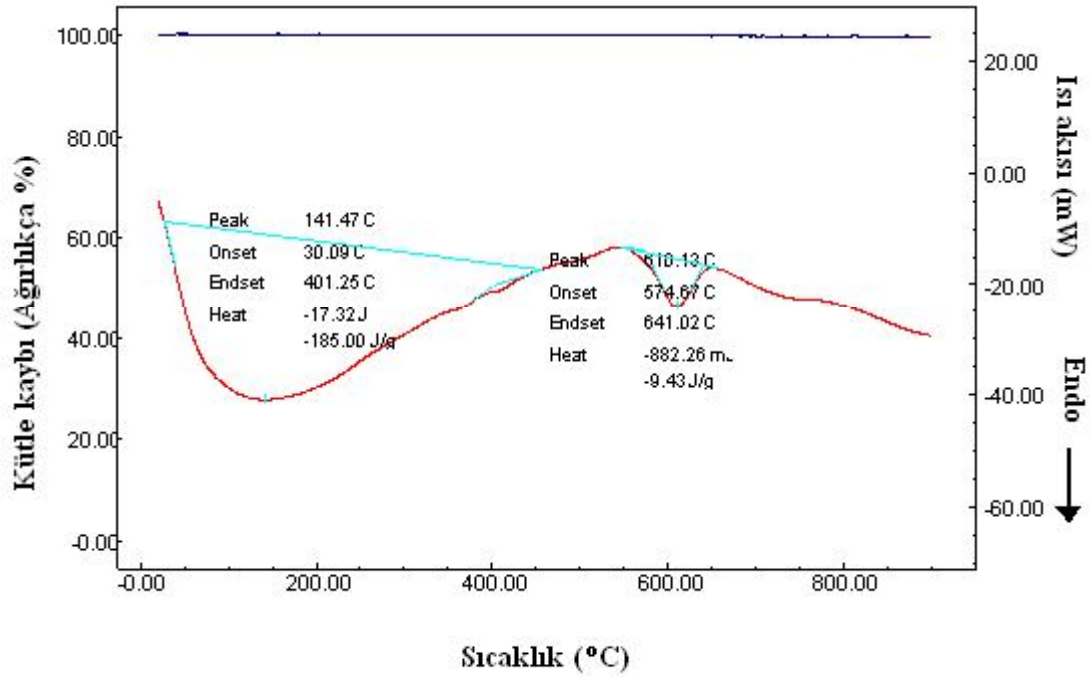
5.6.Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) Sonuçları

Diferansiyel termal analiz ölçümünde, numunelerin sıcaklık etkisiyle meydana gelebilecek yapısal değişimleri incelendi. Numuneler azot atmosferi altında 20 °C/dakikalık ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar ısıtıldı. Elde edilen DTA eğrilerinden alaşımın ve ince filmin faz geçişi faz geçişleri belirlendi. Genel olarak bakır bazlı şekil hafızalı alaşımlarda yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa üç farklı faz geçişi meydana gelir. Bunlar; $\beta(A2) \rightarrow \beta_2(B2) \rightarrow \beta_1(DO_3/L2_1)$ geçişleridir.

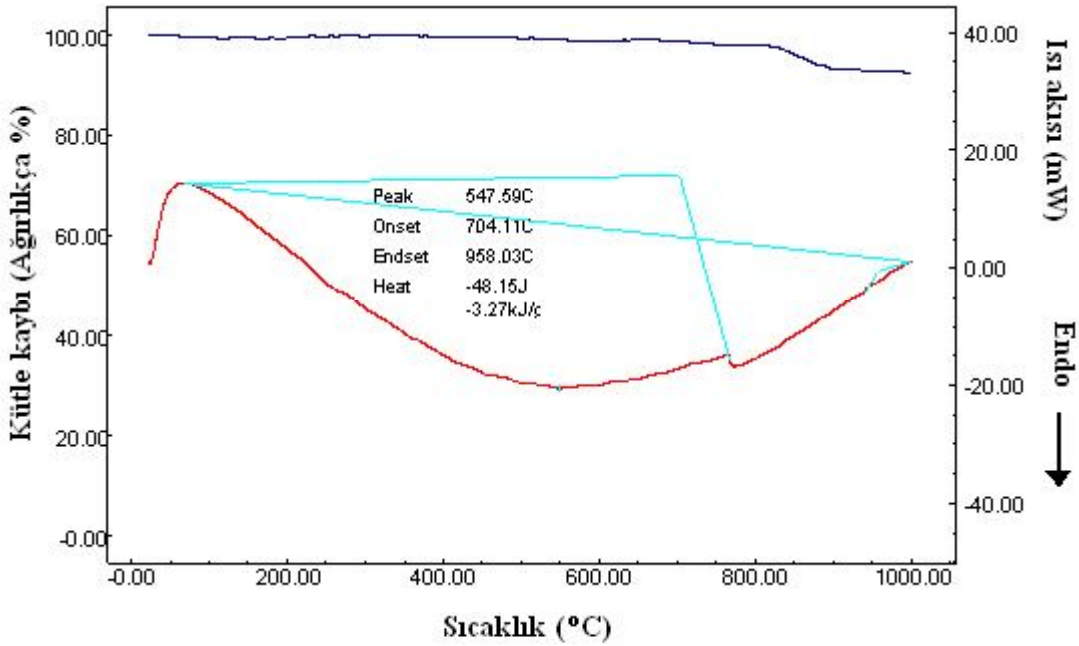
Elde ettiğimiz Cu-Al-Ni şekil hafızalı alaşımının DTA analizinde 700-750 °C de $\beta(A2) \rightarrow \beta_2(B2)$ geçişi gözlemlenmiştir. Ayrıca alaşımın 570 °C de ötektoid noktası belirlenmiştir. DTA analizinde $\beta_2(B2) \rightarrow \beta_1(DO_3/L2_1)$ geçişi gözlemlenemedi. Bu dönüşüm DSC analizinde belirlendi. Düşük sıcaklıkta mevcut olan fazlar ise M18R ve M9R fazlarıdır bunlar ise oda sıcaklığında mevcut olan fazlar olup istiflenme mekanizmasına göre belirlenirler [57]. Şekil 5.16 da belirtilmiştir.

Cu-Al-Ni ince filmine ait DTA eğrisinde ise 547 °C de ötektoid noktası belirlenmiştir. İnce filme ait $\beta(A2) \rightarrow \beta_2(B2) \rightarrow \beta_1(DO_3/L2_1)$ geçişleri gözlemlenememiştir. Bunun nedeni ise silisyum alt tabaka üzerine Cu-Al-Ni alaşımının termal buharlaştırma metodu ile kaplanan miktarının çok az olmasıdır. Dolayısı ile bu çok az miktardaki mevcut madde miktarı dönüşüm sergileyecek kadar güçlü ya da etkili değildir. Şekil 5.17 de belirtilmiştir.

Şekil 5.16 ve 5.17 de alaşıma ve ince filme ait TG/DTA eğrileri mevcut olup sıcaklığın artması ile meydana gelen faz geçişleri açıktır.



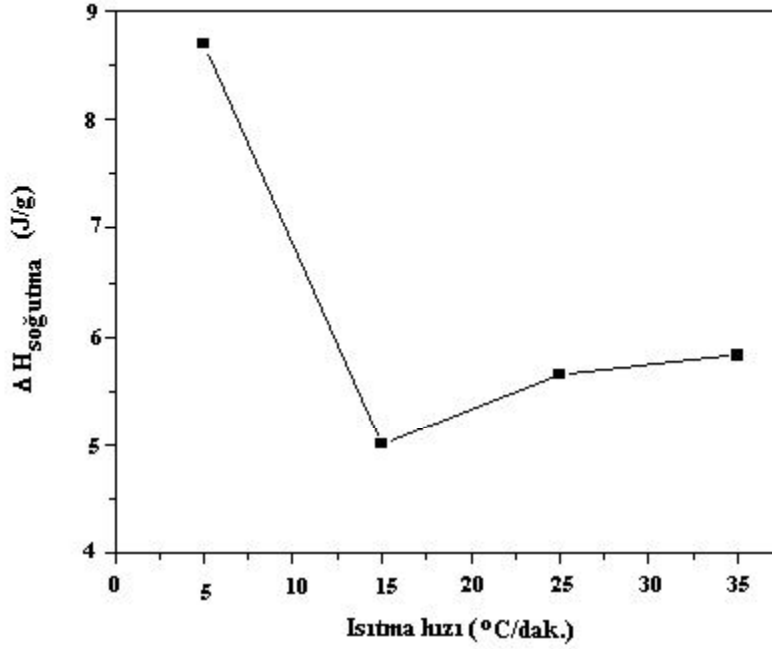
Şekil 5.16.Cu-Al-Ni alaşımına ait TG/DTA eğrisi.



Şekil 5.17.Cu-Al-Ni ince filmine ait TG/DTA eğrisi.

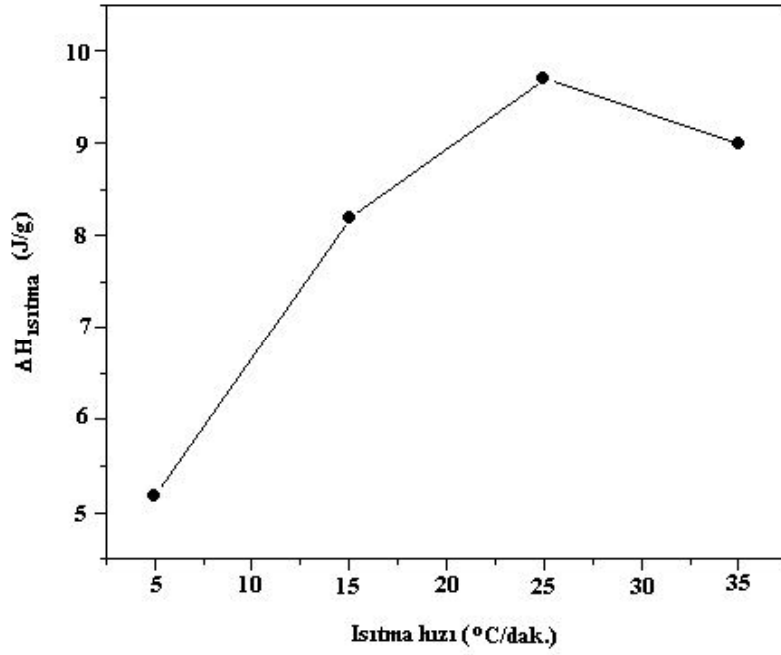
TG/DTA ölçümlerinde Cu-Al-Ni alaşımı için çok az miktarda da olsa bir kütle kaybı söz konusudur. Bunun nedeni yüksek sıcaklıkta alaşımın içinde bulunan erime noktası düşük elementlerin buharlaşmasıdır. Termal buharlaştırma ile elde edilen ince filmde ise kütle kaybı çok açıktır. Bunun sebebi ise silisyum alt tabaka üzerine çok az miktarda kaplanan ince filmin sıcaklığın artması ile içeriğinde ki mevcut elementlerin buharlaşmasıdır.

Austenite-Martensit dönüşümlerde entalpi değişimi Şekil 5.18 de verilmiştir. Isıtma/soğutma hızına bağlı olarak austenite-martensit dönüşüm entalpi değerinin hızı önce azaldığı 25 ve 35 °C/dakika ısıtma/soğutma hızı için arttığı görülmektedir.



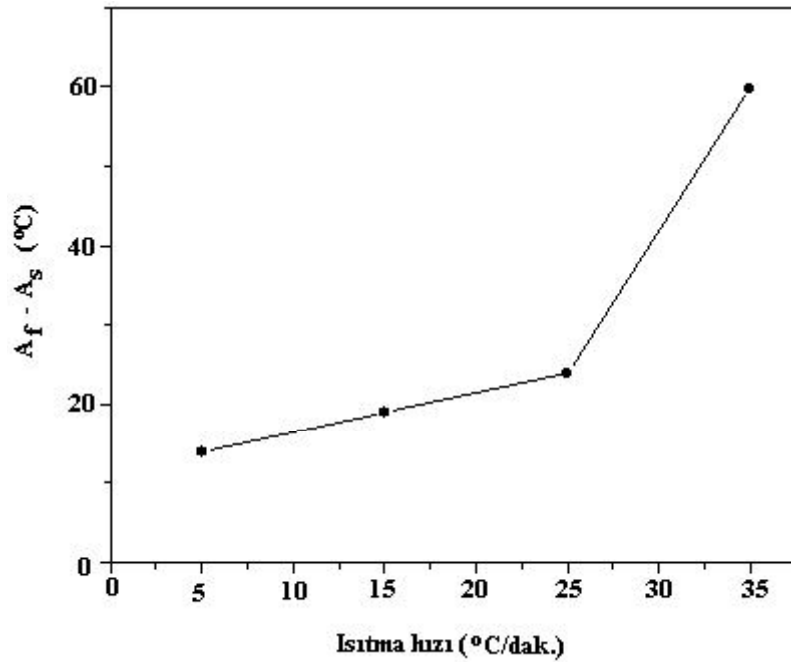
Şekil 5.18. Austenite→martensite dönüşümde entalpi değerinin ısıtma hızına göre değişimi.

Martensit-Austenite dönüşümünde ısıtma hızına bağlı olarak entalpi de meydana gelen değişim Şekil 5.19 da verilmiştir. Burada artan ısıtma hızı ile birlikte entalpi değerinin de arttığı fakat 35 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında entalpi değerinin azaldığı görülmektedir.



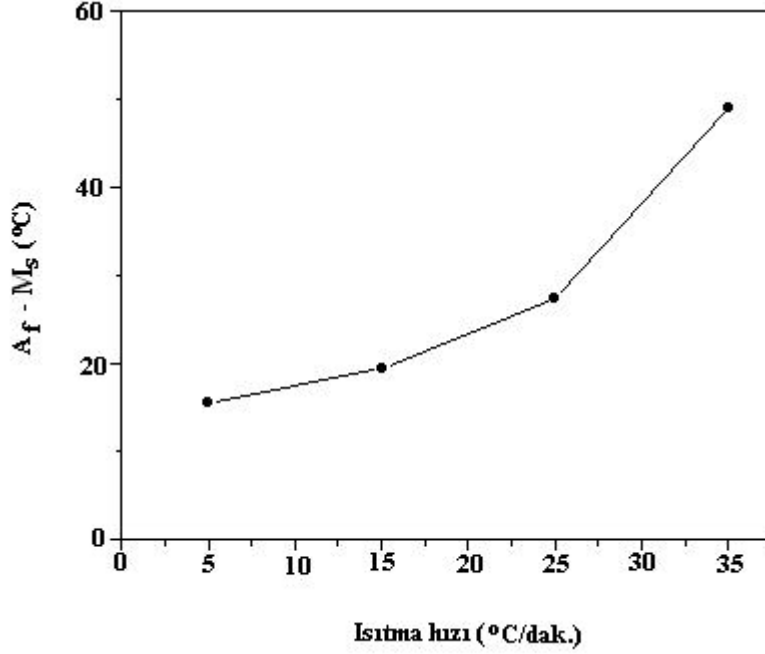
Şekil 5.19. Martensite → austenite dönüşümdeentalpi değerinin ısıtma hızına göre değişimi.

A_f-A_s histerisizinin ısıtma hızına bağlı olarak değişimi şekil 5.20 de verilmiştir. A_f-A_s histerisiz değeri ısıtma/soğutma hızına bağlı olarak artmıştır. Bunun nedeni artan ısıtma/soğutma hızı ya da bir başka ifade ile tarama hızı karakteristik dönüşüm sıcaklıklarının başlangıç ve bitiş değerlerini de değiştirdiği için buna bağlı olarak histerisiz değeri de değişmektedir.



Şekil 5.20. A_f-A_s histerisizinin ısıtma hızına bağlı olarak değişimi.

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümlerinde ısıtma hızına bağlı olarak numunenin dönüşüm sıcaklıklarında da değişim meydana gelir. Isıtma hızı arttıkça dönüşüm sıcaklıkları artar. Buna bağlı olarak şekil 5.21 de görüldüğü gibi A_f-M_s sıcaklığının ısıtma hızına bağlı olarak artışı gözlenmektedir.



Şekil 5. 21. A_f-M_s histerisizinin ısıtma hızına bağlı olarak değişimi.

6.SONUÇ VE TARTIŞMA

Martensitik faz dönüşümleri,numune sıcaklığının düşürülmesi veya austenit yapıya uygulanan güç ile yada bu iki faktörün birlikte uygulanması ile meydana gelir.

Martensitik faz dönüşümleri birinci dereceden difüzyonsuz katı-katı faz dönüşümleridir.Bu dönüşümde yüksek sıcaklıkta kararlı olan faz austenit,düşük sıcaklıkta kararlı olan faz ise martensittir.Martensit faz dönüşümleri difüzyonsuz olduklarından dönüşüm sonrası yapı dönüşüm öncesi yapıyla bağlantılıdır.Bu nedenle kritik bir dönüşüm sıcaklığını altında ve üstünde iki ayrı durum baş gösterir.Kritik sıcaklığın altında,oluşan martensit yapı bu sıcaklığın düşmesiyle büyür.Kritik sıcaklıkartarkende martensit yapı küçülerek kaybolur.

Bu çalışmada:termal buharlaştırma yöntemi kullanarak üretilen alaşım Cu bazlı olupCu-Al-Ni dir.Bu alaşımın EDX analizi kullanılarak yapısındaki elementlerin ağırlıkçabileşim oranları belirlendi.Cu-Al-Ni alaşımının ağırlıkça bileşim oranı Cu-14,60 Al-3,36Ni olarakhesaplandı.Vakum altında termal olarak buharlaştırılan Cu-Al-Nialaşımından elde edilen ince filmin EDX analizi sonucunda ince filmin ağırlıkça bileşim oranı Si - 40,81 Cu-5,4 Al-0,83 Ni olarak hesaplandı.Elde edilen alaşımların yansıma veren düzlemleri ve bu düzlemlere ait 2θ değerleri X-ışını difraktometresiyle belirlendi.Alaşımın yapısı,tane sınırı ve martensit yönelimleri optik mikroskop ölçümleri ile incelendi. DSC ölçümleri ile Cu-Al-Ni alaşımının austenit ve martensitik dönüşüm sıcaklığı ölçüldü ve entropi değeri hesaplandı. Ayrıca numunenin DSC eğrisinden yararlanılarak Kissinger ve Ozawa metoduna göre aktivasyon enerjisi hesaplandı.TG/DTA ölçümleri ile alaşımın farklı sıcaklıklarda sahip oldukları yapılar analiz edilerek faz geçişleri belirlendi.

I-EDX Analiz sonuçları

Cu-Al-Ni alaşımının ve termal buharlaştırma metodu ile elde edilen ince filmin EDX ölçümü; numunelerin iki farklı bölgesinden yapıldı.Bu iki bölgeden elde edilen değerlerin ortalaması hesaplandı. Alaşımın ve ince filmin içeriğindeki mevcut elentlerin ağırlıkça bileşimleri belirlendi.

II-X ışını difraksiyon sonuçları

Cu-Al-Ni alaşımına ve termal buharlaştırma metodu ile elde edilen ince filmin X-ışınıdifraktogramların kullanılması ile alaşımın kristal yapısı yansıma veren düzlemi ve 2 θ değeri belirlendi.Bu deney verileri kullanılarak sonuçlar ıkanıldı.Buna göre:Cu-Al-Nialaşımına ait yapıda yansıma veren düzlemler;(122),(0018),(128),(1210),(2010) ve (320)düzlemleridir.Bu düzlemlerin monoklinik kristal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir.Enşiddetli yansıma veren düzlem (122) dir.Cu-Al-Ni alaşımına ait örgü parametreleri;a=4,420 Å, b=5,260 Å ve C = 37,89 Åolarak tesbit edildi.Belirlenen rgparametrelerinegre alaşımın a/b oranı 0,84 olarak hesaplandı.Bu değer $\sqrt{3}/2$ değerinden küçüktür.Bu sonuç alaşımın ana fazının düzenli olduğunu ve bazal düzlemdeki atomların farklıbyklkteki atomlardan oluştuğunu göstermektedir. Sonuç olarak elde edilen verilerliteratr ile uyum içindedir.

III-Metalografik gözlem sonuçları

Kullanılan numuneler parlatılıp kimyasal olarak dağlandıktan sonra optik mikroskopgzlemleri yapıldı.Bu optik mikrografları,Cu-Al-Ni alaşımı için aynı bölgeden farklıbytmelerle çekildi.Bu gözlemlere dayanarak Cu-Al-Ni alaşımına ait şekil 5.6 dakigrntler elde edildi.Alaşım martensit yapıya sahip olduğundan yapı içinde taneler oluştuğu görüldü.Martensit plakaların içinde,Martensit varyantlar mevcuttur.Buvaryantların bazılarıV-tipi martensit yapı gösterirken bazılarının ise iğne tipi martensityapıya sahip olduğu belirlendi.

IV-Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) lm sonuçları

Cu-Al-Ni alaşımının dönüşüm sıcaklığının belirlenmesi için farklı ısıtma/soğutmahızlarında DSC lmleri alındı. Cu-Al-Ni alaşımının farklı ısıtma ve soğutma hızında elde edilen (5,15,25,35°C/dak) DSC eğrileri değerlendirildi.Alaşımın 5°C/dakikaısıtma/soğutma hızında austenit başlama ve bitiş sıcaklığı 68,47 ve 82,38 °C iken soğutma hızında sahip olduğu ters dönüşüm başlama ve bitiş sıcaklığı 66,90°Cve 54,45 °C olarak belirlendi.Yani yüksek ısıtma hızlarında A_s ve A_f artarken aynı değere sahip soğutma hızında ise M_s ve M_f 'nin azaltıldığı belirlendi.

V-Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) sonuçları

Cu-Al-Ni alaşımının 20 °C/dak. ısıtma hızı ile oda sıcaklığında 1000 C ye kadar ısıtılarak faz geçişleri belirlendi. Cu-Al-Ni alařımıβ-fazdan soğutulduğunda bu alaşımlarkatı hal durumunda birçok düzenli reaksiyon geçirir.Bunlar: β(A2)→β₂(B2)→β₁(DO₃/L2₁) faz geçişleridir. Cu-Al-Ni alaşımında β(A2)→β₂(B2) faz geçişi gözlendi ve ötektoid nokta belirlendi. Termal buharlaştırma ile elde edilen ince filmde ise sadece ötektoid nokta belirlendi. Bunun nedeni ise silisyum alt tabaka üzerine çok az miktarda alaşımın termal buharlaştırma metodu ile kaplanabilmesi olarak açıklanabilir. Dolayısı ile madde miktarı az olunca faz geçişleri ve karakteristik yüksek sıcaklık↔düşük sıcaklık dönüşümleri için gerekli sürücü kuvvet sağlanamamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1]. **K.Bhattacharya**, 1997. Teory of martensitic microstructure and the shape-memory effect, *Microstructure to Macroscopic Properties*, Transtech publication, London.
- [2]. **D.N Frang, W.Lu, K.C.Hwang**, 1999. "Pseudoelastic behavior of a CuAlNi single crystal under uniaxial loading," *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 30, 1993-1943
- [3]. Tubitak, Vizyon 2023 Projesi Malzeme Teknolojileri Strateji Grubu. "Malzeme Teknolojileri Stratejisi", Ankara, 2004
- [4]. Funabuko, 1987; Ortin ve Planes, 1989.
- [5] Funakubo, H., *Shape Memory Alloys*, J.B Kennedy, Gordon and Breach Science Publisher London
- [6]. **I.Ya.georgieva, V.I.Izotov, M.N.Pankova, L.M.Utenviskiy and P.A.Khadarov**, 1971. *Fiz.Metal, Metalloved*, 32, 626.
- [7]. **G.B.Olsaand W.S.Owen, Martensite**, 1992. *The Materials information Society*, New York
- [8]. **Z.Nishiyama**, 1978. *Martensitic Transformation*, Academic Press, London
- [9]. **C.Barrettand T.B.Massalski**, 1966. *Structure of Metals*, McGraw-Hill Inc., London.
- [10]. *Şekil Hafızalı Alaşımların Tarihçesi*, *The Journal of Textiles and Engineer*.
- [11]. **Winchester, R.C.C. ve Stylios, G.K.**, 2003, *Designing knittepparel by engineering the attributes of shapememory alloy*, *International Journal of Clothing Science and Technology*, 15, 359-366
- [12]. **Otsuka, K, ve Wayman, C.M.**, 1988 *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, UK
- [13]. Tsigaridi, D. ve Powell, M., *SMA Variables, Directing, Kinesis*, Ambient.media.mit.edu/transitive/ubicomp07papers/tsigaridi.pdf
- [14]. **Akdoğan, A. ve Nurveren, K.**, *Şekil Hafızalı Alaşımlar*, *Mühendis ve Makine*, 44, 35, 44.
- [15]. **Fuentes, J.M.G., Guempel, P. Ve Strittmatter, J.**, 2002. *Phase change behavior of Nitinol shapememory alloys: Influence of heat and thermomechanical treatments*, *Advanced Engineering Materials*, 4, 437-51
- [16]. **Dalaey, L., Cahn, R.W., Haasen, P. Ve Kramer, E.J.**, 1991. *Phase Transformations in Materials*, in: *Material Science and Technology, Eds.*, Vol.5, VHC, Weinheim.

- [17]. **Otsuka,K. Ve Ren, X.**, 2005 Physicalmetallurgy of TİNİ – basedshapememoryalloys,Prog.Mater. Sci.**50**, 511-678
- [18]. **Suzuki, Y.**,1999. Fabrication of Shape Memory Alloys. Shape Memory Materials, Cambridge UniversityPress,Cambridge.
- [19]. **Baksan,B., Gürle, R.**, 2006. Bakır Esasi Şekil Bellekli Alaşımların Üretimi ve Çekme Deney ile Karakterizasyon,Sakarya Üniversitesi Fen BilimleriEnstitüsüDergisi,**1**, 28-36
- [20]. **Otsuka,K. Ve Ren, X.**,1999. Recentdevelopments in theresearch of shapememory alloys,Intermetallics,**7**,511-528
- [21].Hu,J.,(2007),Shape Memory Polymers and textiles,Wood head Publishing Limited,CRC Press,ABD
- [22]. **Hu.J.**,2007. Shape MemoryPolymersandtextiles.*WoodheadPublishingLimited.CRCPress*, ABD
- [23]. www.turktoz.gazi.edu.tr, Toz Metalurjisinin Üretim Teknikleri, 07.07.2011.
- [24]. http://tr.Wikipedia.org/wiki/Termal_buharlaştırma_biriktirme
- [25]. http://WWW.academia.edu/ince_film_kaplama
- [26]. www.Wikipedia.org/wiki/Termal_buharlaştırma,Termal Buharlaştırma,07.07.2011.
- [27]. [www.Wikipedia.org/wiki/Fiziksel Buhar Biriktirme](http://www.Wikipedia.org/wiki/Fiziksel_Buhar_Biriktirme),Fiziksel Buhar biriktirme,07.07.2011
- [28]. **Ayghoğlu,A.**,1996,Şekil Bellekli Alaşımların ve Uygulama Alanları,Yüksek Lisans Tezi,Yıldız Teknik Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [29]. **Gökhan,T.**,2002, Şekil Hatırlamalı CuALNİ Alaşımları Üzerinde Isıl İşlem Etkilerinin İncelenmesi,Yüksek Lisans Tezi,Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Elazığ.
- [30]. **Gil, F.J.,Guilemany, J.M.**,1993,Influence of theElectronto Atom Ratio on theMartensiticTransformationEnthalpyandEntropyValues in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys,Journal of Alloysand Compound,**V.194(1)**,pp.L9-L10.
- [31]. **Bidaux,J.-E.,Ahlers,M.**,TheStabilization of 18R and 2H Martensites in Cu-Zn Al Alloyswith an ElectronConcentration $e/a=1.534$,1991Journal De Physique **IV**, *Volume1*,C4 211-216.
- [32]. **Aytekin,V.**,1966,Metalurji-Termodinamiği,İstanbul Teknik Üniversitesi,BerksoyMatbaası,İstanbul.
- [33]. <http://www.mf.dpu.edu.tr/07/07/2009>.

- [34]. **Işık,A.**, 2007, FePdFerromagnetik Şekil Hafıza Alaşımının Kristalografisi,YüksekLisans Tezi,Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Isparta.
- [35]. **Aydoğdu, A.**,1995,Şekil hatırlamalı CuAlNi Alaşımındaki Martensitik Dönüşümler Üzerinde Termal Yaşlandırma Etkileri,DoktoraTezi,Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Elazığ.
- [36]. **Balo, Ş.N.**,1999, Cu-Al-Be ve Cu-Al-Ni Alaşımalarının Mekanik Etkilerle Şekil Hatırlama Özelliklerindeki Değişimlerin İncelenmesi,DoktoraTezi,Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Elazığ.
- [37]. **Kainuma,R.,Sato,N.,Liu,X.J., Ohnuma,I.,Ishida,K.**,1998,Phase EquilibriaandHeuslerPhaseStability in the Cu-RichPortion of Cu-Al-Mn System ,*Journal of AlloysandCompounds* 266,191-209.
- [38]. **Smith,W.F.**,1991,Malzeme Bilimi ve Mühendisliği,ÇevirenKınıkoğlu,N.G.,MartMatbacılık,İstanbul.
- [39]. **Belkahla, S., ve Guenin, G.**, 1991,Martensitic TransformationandMetallurgicalStudy of LowTemperatureCuAlBeTernaryAlloy,*Journal De PhysiqueIV,Vol 1, C4 145-150*
- [40]. **Dutkiewicz J.ve Cesari Z.**,1995,Phase TransitionsDuringContinousHeating of MartensiticCuAlMnAlloys,*Journal De Physique IV,Volume5,C2 199-204.*
- [41]. **Kurt, M.**,2008, Fe-%15 Mn-%5Mo Alaşımında Termal Etkili Martensitik Dönüşümün ve Manyetik Özelliklerin İncelenmesi,Yüksek Lisans Tezi ,Kırıkkale Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Kırıkkale.
- [42]. <http://www.vtf.edu.tr.anabilimdallari.pdf> 599,21/08/2009.
- [43]. **Salzbrenner, R.J.,Cohen, M.**, 1978,On theThermodynamics of ThermoelasticMartensiticTransformations,*Acta Metallurgica*,27,739-748.
- [44]. **Gülsoy,H.Ö., Bilici, M.K., Bozkurt, Y., Salman, S.**, 2006, EnhacingtheWearProperties of IronBasedPowderMetallurgyAlloysbyBoronAddition,*Materials& Design*
- [45]. <http://www.kou.edu.tr.elektrik> yönetim makale gönderilenler.pdf 423,22/07/2009.
- [46]. **Onaran, K.**,1991, Malzeme Bilimi Problemleri ve Çözümleri,Bilim Teknik Yayınevi.
- [47]. **Montecions, S.,Cuniberti, A., Castro, M.L., Boeri, R.**, 2009,Phase

- Transformations During Continuous Cooling of Polycrystalline β -CuAlBe Alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 467, 278-283
- [48]. **Wu, M.H.**, 1990, Cu-Based Shape Memory Alloys Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Edited by Duering, T.W., Melton, K.N., Stockel, D ve Wayman, CMS., Butterworth-Heinemann Ltd. P.3.
- [49]. **Hsu, C.A., Wang, W.H., Hsu, Y.F., Rehbach, W.P.**, 2009, The Refinement Treatment of Martensite in Cu—11.38 wt % Al, 0.43 wt. % Be Shape Memory Alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 474, 455-462.
- [50]. **Altın, S.**, 2009, Süperiletken BSCCO Whiskerlerin Büyüme Mekanizması ve Farklı Katkılamalara Bağlı Olarak Elektriksel ve Manyetik Özellikleri, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [51]. **Dikici, G.**, 2009, Fe- %30 Ni- %Pd ve Fe- %30 Ni- %1 Pd- %1 Mo Alaşımlarının Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- [52]. **Okumuş, M.**, 2006, Al-Ni-Si Alaşımlarının Hızlı Katılaştırma ile Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [53]. **Metalografi Ders Notları**, Fırat Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü, Elazığ.
- [54]. **Dodd, J.W., Tonge, K.H.**, Çeviren; Erdoğan, Baki, 1997, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara.
- [55]. **Yorulmaz, E.**, 2005, Schiff'ın Termal Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Akara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [56]. **Ünlü, F.**, 2007, Geçiş-Metal Fosfin Komplekslerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [57]. **Şimşek, A.**, 2008, Kızartma Yağlarının Kararlılığı ve Termal Yöntemler ile Kalitesinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [58]. **Kurt, B., Orhan, N.**, 2003 Şekil Hafızalı Alaşımların Kaynak Edilebilirliği, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları, 4.
- [59]. **Kissinger, H.E.**, 1957 Reaction Kinetics in

Differential Thermal Analysis, Analytical Chemistry, Vol.29, No 11, 17072-1706

[60]. **Ozawa, T.**, 1970, Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis, Journal of Thermal Analysis, Vol.2, Issue 3, pp.321-324

[61]. **Aksu Canbay, C.**, 2010, Bakır Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşım Üretimi ve Alaşımın Yapısal, Termal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

[62]. **Z. Karagöz, C. Aksu Canbay**, Relationship Between transformation temperatures and alloying elements in Cu-Al-Ni shape memory alloys, J. Thermal Analysis and Calorimetry, DOI; 10.1007/S10973-013-3145-9

[63]. **C. Aksu Canbay, Z. Karagöz**, Effect of Annealing Temperature on Thermomechanical properties of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys, J. Journal of Thermophysics DOI; 10.1007/S10765-013-1486-Z

ÖZGEÇMİŞ

AYŞE TEKATAŞ

Kişisel Bilgiler:

Doğum Tarihi: 1983

Doğum Yeri: Elazığ

Uyruğu: T.C

Medeni Hali: Evli

Eğitim:

İlköğretim: Elazığ 60.yıl ilkokulu

Ortaöğretim: Elazığ İmam Hatip Orta Okulu

Lise: Elazığ Mehmet Akif Ersoy Lisesi

Lisans: İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü (Malatya)