

50938

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

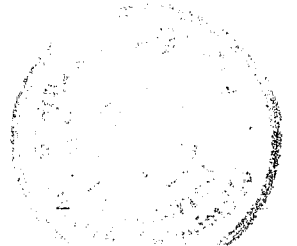
HIZLI SOĞUTULMUŞ Cu-Sn ve Cu-Zn-Sn ALAŞIMLARINDA ŞEKİL
HATIRLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Raşit ZENGİN

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ
1996



T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HIZLI SOĞUTULMUŞ Cu-Sn ve Cu-Zn-Sn ALAŞIMLARINDA ŞEKİL
HATIRLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Raşit ZENGİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez.....Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oy birliği / Oy çokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Prof.Dr.Mehmet CEYLAN
Danışman

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****HIZLI SOĞUTULMUŞ Cu-Sn ve Cu-Zn-Sn ALAŞIMLARINDA ŞEKİL
HATIRLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ****Raşit ZENGİN****Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
1996 , Sayfa : 70**

Şekil hatırlamalı alaşımlar soğutma veya zor uygulama ile martensit faz dönüşümlerine uğrarlar ve martensitik şartlarda içten kusurlu yapılara sahiptirler. Soy metal bazlı Cu-Sn alaşımlarında, martensitik dönüşüm, DO_3 düzenine sahip kübik bir yapıdan uzun periyotlu 18R yapıya geçişle meydana gelir. Bununla birlikte Cu-Zn-Sn alaşımlarında ise bu dönüşüm DO_3 (veya B2) düzeninden 18R (veya 9R) yapısına dönüşerek gerçekleşir. Metal ve alaşımların eritildikten sonra hızlı soğutulup ince plaka şeklinde elde edilmesini sağlayacak bir fırın sistemi imal edilmiştir. Bu sistem kullanılarak şekil hatırlamalı Cu-%24.2Sn alaşımı ince plaka şeklinde ve Cu-%33.8Zn-%3.1Sn alaşımı da külçe şeklinde elde edilmiştir.

Elde edilen alaşımlar üzerinde; makroskobik şekil hatırlama olayı gözlemleri, termogravimetrik analiz (TGA); diferansiyel termal analiz (DTA); diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), x-ışınları difraksiyonu ve metalografik gözlemler yapılmıştır. Bu gözlemler sonucunda Cu-Sn alaşımı makroskobik şekil hatırlama olayı göstermiş, Cu-Zn-Sn alaşımı göstermemiştir. TGA ölçümlerinde numunelerin kütlelerindeki artış oksitlenmeden kaynaklanmıştır. DTA ölçümlerinde katı → katı faz dönüşümlerinin olduğu belirlenmiştir. DSC ölçümleri sonucunda da austenit başlama (A_s) ve austenit bitiş (A_f) sıcaklıkları ölçülmüştür.

Bu alaşımlar oda sıcaklığında austenit yapıda olduğundan. x-ışınları difraktogramlarından elde edilen pikler de austenit faza ait piklerdir.

Anahtar kelimeler : Hızlı katılaştırma fırını, Cu-Sn ve Cu-Zn-Sn alaşımları, termal analiz ölçümleri, dönüşüm sıcaklıkları, yapı tayini.

III

SUMMARY

Masters Thesis

INVESTIGATION OF THE SHAPE MEMORY PROPERTIES IN LIQUID RAPIDLY QUENCHED Cu-Sn and Cu-Zn-Sn ALLOYS

Raşit ZENGİN

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

1996 , Page : 70

Shape memory alloys undergo to the martensitic transformation on cooling or applying stress, and have internally defects structures in martensitic conditions. In noble metal Cu-Sn alloys, martensitic transformation occurs from a cubic structure with DO_3 order to a long period layered structure 18R, while this transformation realizes from DO_3 (or B2) order to 18R (or 9R) structure in Cu-Zn-Sn alloys. A furnace system has been constructed to obtain metal and alloys as thin ribbons by means of rapid cooling after melting. By using the system, shape memory Cu-%24.2Sn alloy has been obtained in thin ribbon form and Cu-%33.8Zn-%3.1Sn alloy also has been obtained in bulk form.

On the formed alloys, the following procedures have been done; the observations of macroscopic shape memory effects and metalographic, the measurement of thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimeter (DSC) and the analysis of x-ray diffraction. In the measurement of TGA, increment in the mass of samples has occurred due to oxidation. In the measurement of DTA it has been determined that solid $\rightarrow$ solid phase transformation has occurred. Austenite starting (A_s) and austenite finishing (A_f) temperatures have been measured by means of DSC.measurement.

The peaks evaluated from x-ray diffraction belong to austenite phase since these alloys are in the form of austenite at room temperature.

Key Words : Fast Solidification Furnace, Cu-Sn and Cu-Zn-Sn Alloys, Thermal Analysis Measurements, Transformation Temperatures, Structure Designation.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yöneticiliğini üstlenen ve her konuda bilgi ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Mehmet CEYLAN ' a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez ile ilgili deneysel düzeneğin kurulabilmesi için maddi olanak sağlayan üniversitemiz Araştırma Fonu (FÜNAF) yöneticilerine teşekkür ederim. Birçok konuda yardımlarını esirgemeyen; Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı sayın hocam Prof. Dr. Mehmet GÜNDÜZ ' e , Fizik Bölümünün değerli öğretim üyelerine ve Arş. Gör. Tuncay KARAASLAN ' a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, deneysel sistemin yapımı sırasında emeği geçen Arş. Gör. Soner ÖZGEN 'e, Uzman Murat CANYILMAZ ' a ve Teknisyen Cemil TANYERİ 'ye çok teşekkür ederim.

Bundan başka tezimin yazımı sırasında yüksek bilgilerinden faydalandığım Yrd. Doç. Dr. Yıldırım AYDOĞDU 'ya, Yrd. Doç. Dr. Veysel KUZUCU 'ya, Yrd. Doç. Dr. Nejdett KAYALI 'ya ve Yrd. Doç. Dr. Ayşe AYDOĞDU 'ya en içten şükranlarımı sunarım.

Raşıtt ZENGİN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	II
SUMMARY.....	III
TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ.....	X
SİMGELER LİSTESİ.....	XI
 1. GİRİŞ.....	 1
 2. MARTENSİT FAZ DÖNÜŞÜMLERİ.....	 4
2.1 Martensitik Dönüşümlerin Geometrik Özellikleri.....	4
2.2 Martensitik Dönüşümün Kristaloğrafisi.....	5
3. ŞEKİL HATIRLAMA (SHAPE MEMORY) OLAYI.....	8
3.1. Şekil Hatırlama Mekanizması.....	10
3.2. Tersinmez ve Tersinir Şekil Hatırlama Olayı.....	11
3.3. Isıtma - Soğutma Karakteristiği.....	12
 4. Cu-Sn ALAŞIMLARINDA ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI.....	 14
4.1. Şekil Hatırlama Olayının Uygulama Alanları.....	15
4.1.1. Endüstriyel uygulamalar.....	15
4.2. Termomekanik ve Termostatik Araçlar.....	16
4.3. Enerji Uygulamaları.....	17
4.4. Tıbbi Uygulamalar.....	17
4.4.1. Kan pıhtısı filitreleri.....	17
4.4.2. Anevrizma kısıkaçları.....	18
4.4.3. Ortopedik araçlar.....	18
 5. MATERYAL ve METOD.....	 19
5.1. Hızlı Katılaştırma Sistemi.....	19
5.2. Alaşım Numunelerinin Hazırlanışı.....	22
5.3. Deneysel Metotlar.....	23
5.3.1. Makroskobik şekil hatırlama gözlemleri.....	23
5.3.2 X - ışını toz difraksiyonu ölçümleri.....	23

5.3.3. Termal analiz ölçümleri	23
5.3.4. Metalografik gözlemler.....	24
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
6.1 Saf Elementlerin X-Işını Difraksiyonu Sonuçları.....	25
6.2. Makroskobik Şekil Hatırlama Gözlemleri.....	28
6.3. X - ışını Toz Difraksiyonu Sonuçları.....	35
6.4 Termal Analiz Ölçüm Sonuçları.....	39
6.4.1. Alaşım 1 (Cu-Sn) için termal analiz sonuçları.....	39
6.4.2. Alaşım 2 (Cu-Zn-Sn) için termal analiz sonuçları.....	46
6.5. Metalografik gözlemler.....	52
6.5.1. Alaşım 1 üzerinde metalografik gözlemler.....	52
6.5.2. Alaşım 2 üzerinde metalografik gözlemler.....	53
7. SONUÇLAR.....	54
8. KAYNAKLAR.....	57

SEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Şekil hatırlama olayının şematik gösterimi (Wayman, 1984).....	2
Şekil 2.1. Martensit dönüşümünün difüzyonsuz tabiatına bağlı düzlem ve doğrultularındaki değişim (Warlimont ve Delaey, 1974).....	5
Şekil 2.2. Bain dönüşümü a) Yüzey merkezli kübik örgü (fcc) içinde cisim merkezli tetragonal (bct) birim hücrenin seçimi. b) bct hücrenin Bain zorlanması önceki boyutları. c) Bain zorlanması sonunda bct hücrenin boyutlarındaki değişim nedeniyle $a_0 \rightarrow c$ olduğundan x_3 doğrultusundaki Bain zorlanması $n_3 = c/a_0 < 1$ olur. Aynı zamanda $a_0/2^{1/2} \rightarrow a$ olduğundan x_1 ve x_2 doğrultusundaki Bain zorlanmaları da $n_1 = n_2 = a / (a_0 / 2^{1/2}) > 1$ olur. (Bain, 1924).....	6
Şekil 3.1. a) Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak termoelastik martensit ters dönüşümü ve şekilleniminin şematik gösterimi, b) Şekil hatırlama olayının şematik gösterim (Delaey, vd., 1974).....	9
Şekil 3.2. Şekil hatırlama olayının şematik gösterimi (Otsuka ve Shimizu, 1986).....	10
Şekil 3.3. Tek yönlü ve çift yönlü şekil hatırlama olayının şematik gösterimi (Friend, 1986).....	11
Şekil 3.4. Cu alaşımlı kangalın çift yönlü dönüşüm mekanizması (Friend, 1986).....	12
Şekil 3.5. Isıtma ve soğutma işlemleri esnasında şekil hatırlamalı Cu-Zn-Al alaşım yayının uzama-sıcaklık karakteristiği (Kayalı, 1993).....	13
Şekil 4.1. Cu-Sn alaşımının faz diyagramı (Sunwoo, vd., 1992).....	15
Şekil 5.1. Hızlı katılaştırma sisteminin genel görünüşü.....	19

VIII

Şekil 5.2. Hızlı katılaştırma sisteminin iç yapısı.....	20
Şekil 5.3. Sıcaklık kontrolü için termostat'ın devre şeması.....	21
Şekil 6.1. Cu elementinin toz difraktogramı.....	26
Şekil 6.2. Zn elementinin toz difraktogramı.....	26
Şekil 6.3. Sn elementinin toz difraktogramı.....	27
Şekil 6.4. Alaşım 1 şerit numunelerinin döküm sonrası orijinal fotoğrafları.....	29
Şekil 6.5. Alaşım 1 şerit numunelerinin parlatılmış fotoğrafları.....	30
Şekil 6.6. Alaşım 1 numunesinin makroskobik şekil hatırlama olayı.....	32
Şekil 6.7. Alaşım 2 külçe numunesinin parçalara ayrılmış fotoğrafları.....	34
Şekil 6.8. Alaşım 1 numunesinin tavlama yapılmadan x-ışını toz difraktogramı....	36
Şekil 6.9. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 1 numunesinin x-ışını toz difraktogramı.....	36
Şekil 6.10. Alaşım 2 numunesinin tavlama yapılmadan önce elde edilen x-ışını toz difraktogramı.....	37
Şekil 6.11. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 2 numunesinin x-ışını toz difraktogramı.....	38
Şekil 6.12. Alaşım 1 numunesinin tavlama yapılmadan termogravimetrik analiz grafiği.....	40
Şekil 6.13. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 1 numunesinin termogravimetrik analiz (TGA) grafiği	41
Şekil 6.14. Alaşım 1 numunesinin tavlama yapılmadan diferansiyel termal analiz grafiği.....	42

IX

Şekil 6.15. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 1 numunesinin diferansiyel termal analiz (DTA) grafiği.....	42
Şekil 6.16. Alaşım 1 in martensit $\rightarrow$ austenit ters dönüşüm sıcaklıkları A_s ve A_f nin belirlenmesi için diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) grafiği.....	44
Şekil 6.17. Alaşım 1 in tavlama yapılmadan diferansiyel tarama kalorimetresi grafiği.....	45
Şekil 6.18. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 1 numunesinin diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) grafiği	45
Şekil 6.19. Alaşım 2 numunesinin tavlama yapılmadan termogravimetrik analiz grafiği.....	46
Şekil 6.20. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 2 numunesinin termogravimetrik analiz grafiği.....	47
Şekil 6.21. Alaşım 2 numunesinin tavlama yapılmadan diferansiyel termal analiz grafiği.....	48
Şekil 6.22. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 2 numunesinin diferansiyel termal analiz (DTA) grafiği.....	49
Şekil 6.23. Alaşım 2 nin tavlama yapılmadan diferansiyel tarama kalorimetresi grafiği.....	50
Şekil 6.24. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 2 numunesinin diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) grafiği.....	51
Şekil 6.25. Alaşım 1 numunesinin genel tane yapısı (400).....	52
Şekil 6.26. Alaşım 2 numunesinin genel tane yapısı (x400).....	53

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1. Cu-Sn alaşımının yüzdeleri ve SME türleri (Dong-Sheng vd., 1985).....	14
Tablo 5.1. Çalışmada kullanılan alaşımların kimyasal kompozisyonları.....	22
Tablo 6.1. Cu elementine ait x-ışını toz difraksiyon sonuçları ve düzlemlerin indisleri.....	26
Tablo 6.2. Zn elementine ait x-ışını toz difraksiyon sonuçları ve düzlemlerin indisleri.....	27
Tablo 6.3. Sn elementine ait x-ışını toz difraksiyon sonuçları ve düzlemlerin indisleri.....	28
Tablo 6.4. Alaşım 1 numunesinin tavlama yapılmamış x-ışını toz difraksiyon sonuçları.....	36
Tablo 6.5. �-faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 1 numunesinin x-ışını toz difraksiyon sonuçları.....	36
Tablo 6.6. Alaşım 2 numunesinin tavlama yapılmamış x-ışını toz difraksiyon sonuçları.....	38
Tablo 6.7. �-faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 2 numunesinin x-ışını toz difraksiyon sonuçları.....	38

SİMGELER

- M_s : Austenit $\rightarrow$ martensit dönüşümünde martensit başlama sıcaklığı
 M_f : Austenit $\rightarrow$ martensit dönüşümünde martensit yapının tamamlandığı sıcaklık
 A_s : Martensit $\rightarrow$ austenit dönüşümünde austenit başlama sıcaklığı
 A_f : Martensit $\rightarrow$ austenit dönüşümünde austenit yapının tamamlandığı sıcaklık
bcc : Cisim merkezli kübik yapı
bct : Cisim merkezli tetragonal yapı
fcc : Yüzey merkezli kübik yapı
d : Kristal yapıda düzlemler arası mesafe
 X_a, Y_a, Z_a : Austenit yapıyı tanımlayan örgü sistemlerinin eksenleri
 X_m, Y_m, Z_m : Martensit yapıyı tanımlayan örgü sistemlerinin eksenleri
 δ : Şekil hatırlamalı alaşım yayının uzama parametresi
 σ : Zor
 ϵ : Zorlanma (deformasyon)
 θ : Difraksiyon açısı
 e/a : Elektron / atom oranı
 Φ : Tarama (ısıtma) hızı
 T_p : Pik şiddetinin maksimum sıcaklığı
 T_0 : Mutlak sıcaklık
 E_a : Aktivasyon enerjisi
R : Gaz sabiti.

1. GİRİŞ

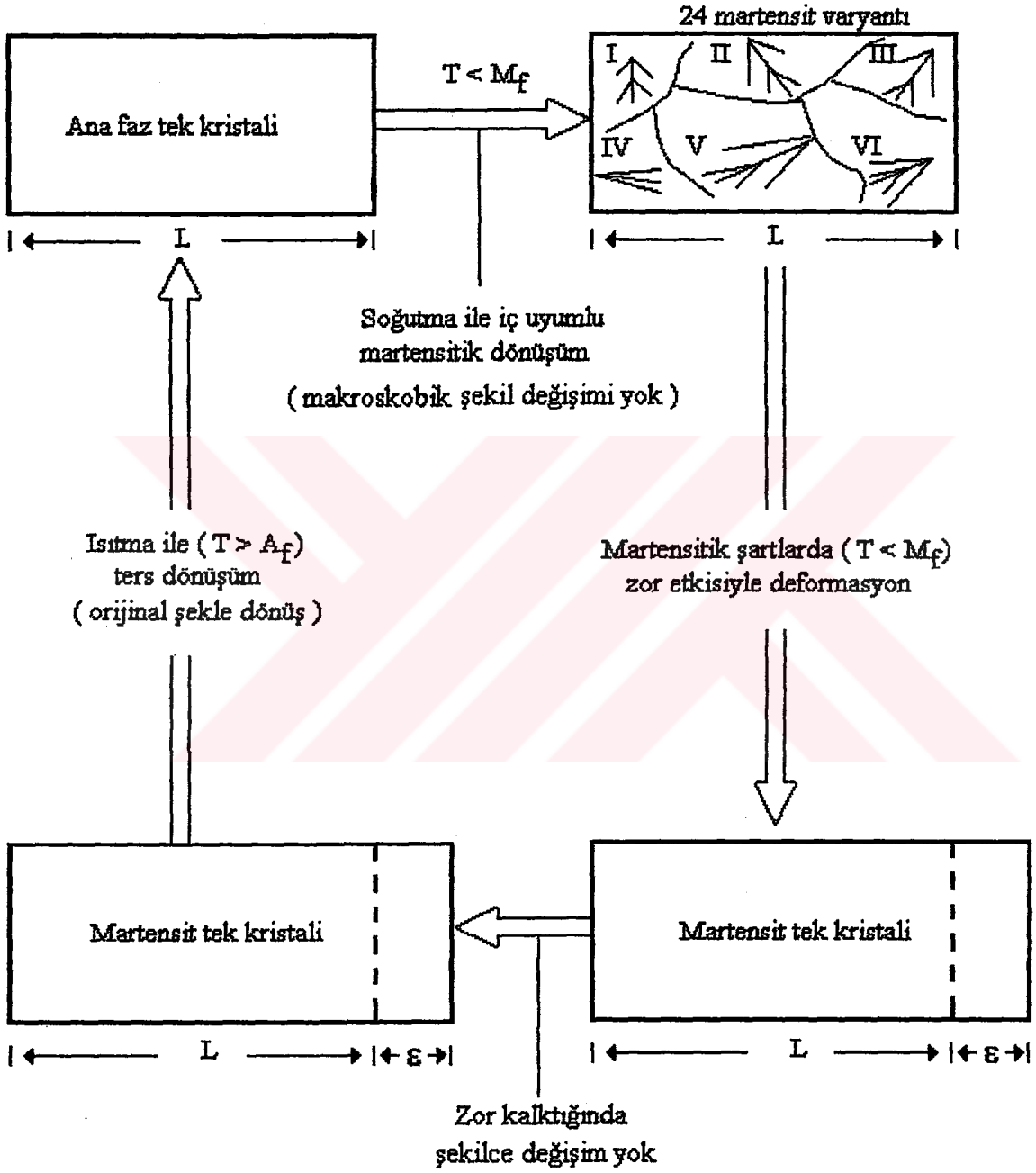
Metal ve alaşımların iç yapılarında meydana gelen değişimlerin anlaşılmasına öncülük eden ve katıhal fiziği ile fiziksel metalurjide büyük öneme sahip olan martensitik faz dönüşüm olayı, ilk olarak Alman metalurjist A. Martens tarafından demir bazlı alaşımlarda gözlenmiştir. Daha sonra yapılan çok sayıda araştırma ile büyük bir gelişmeye sahip olan martensitik dönüşümler, demir bazlı alaşımların yanı sıra geniş çapta soy metal bakır bazlı alaşımlarda ve metalik özellik taşımayan bazı maddelerde de gözlenmiştir (Durlu, 1979., Artunç, 1988).

Martensitik 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 koymak mümkün olmuştur (Olson ve Cohen, 1975).

Termoelastik martensit dönüşümleri ve buna bağlı olarak da şekil hatırlama olayı ilk olarak 1938 lerde gözlemlendi. Bu olay 1954 yılında AuCd alaşımında (Chang, 1954) ve 1963 de NiTi alaşımında (Beuhler vd., 1963) gözlenmiştir.

Şekil hatırlama olayının mekanizması Şekil 1.1 de şematik olarak gösterilmiştir. $T < M_f < M_s$ sıcaklığında tamamen martensit fazdaki bir numuneye dışarıdan bir zor uygulamakla şekli değişir. Burada M_s ve M_f sıcaklıkları sırasıyla martensit başlama ve bitiş sıcaklıklarıdır. Yapılan bu plastik deformasyon sonucunda zor ortadan kaldırılınca numune deforme edilmiş şeklini korur. Plastik deformasyonu ortadan kaldırmak için deforme edilmiş numunenin sıcaklığı $T > A_f > A_s$ olacak şekilde arttırılır. Burada A_s ve A_f sıcaklıkları sırasıyla austenit fazın oluşmaya başladığı ve tamamlandığı sıcaklıklardır. Uygulanan bu işlemler sonucunda deformasyon öncesi orijinal faza, yani austenit yapıya ulaşır. Numunenin bu şekilde bir dönüşüm mekanizması ile orijinal şeklini tekrar kazanması, şekil hatırlama olayı olarak adlandırılır. Orijinal şeklini alan numunenin tekrar $T < M_f$ sıcaklığına kadar soğutulmasıyla deforme edilmiş şeklini tekrar kazanması da tersinir (çift yönlü) şekil hatırlama olayının bir sonucudur.

Bu tez çalışmasında, bir hızlı katılaştırma fırınının yapımı gerçekleştirildi. Bu fırın kullanılarak, materyal ve metot kısmında belirtilen oranlarda olmak üzere 25 er gramlık CuSn ve CuZnSn alaşımı dökülmüştür. Bu döküm işlemleri sırasında CuSn alaşımı şerit şeklinde, CuZnSn alaşımı da külçe şeklinde elde edilmiştir.



Şekil 1.1. Şekil hatırlama olayının şematik gösterimi (Wayman, 1984).

Elde edilen bu alaşımlar, sıvı azot içerisinde deforme edilerek makroskobik şekil hatırlama olayının gerçekleştiği gözlenmiştir. Alaşım numuneleri toz haline getirilerek x-ışını toz difraktogramları alınmış ve alaşımın oda sıcaklığındaki yapısı tayin edilmiştir. Ayrıca, sıcaklık artarken kütlede meydana gelebilecek değişimlerin incelenmesinde termogravimetrik analiz (TGA), katı → katı faz dönüşümlerinin tayin edilmesi için diferansiyel termal analiz (DTA) ve ters dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ölçümleri alınmıştır.

Bundan başka, alaşım numunelerinin oda sıcaklığındaki morfolojilerinin belirlenmesi, oluşan fazların gözlenmesi amacıyla optik metalografi gözlemleri yapılmıştır.

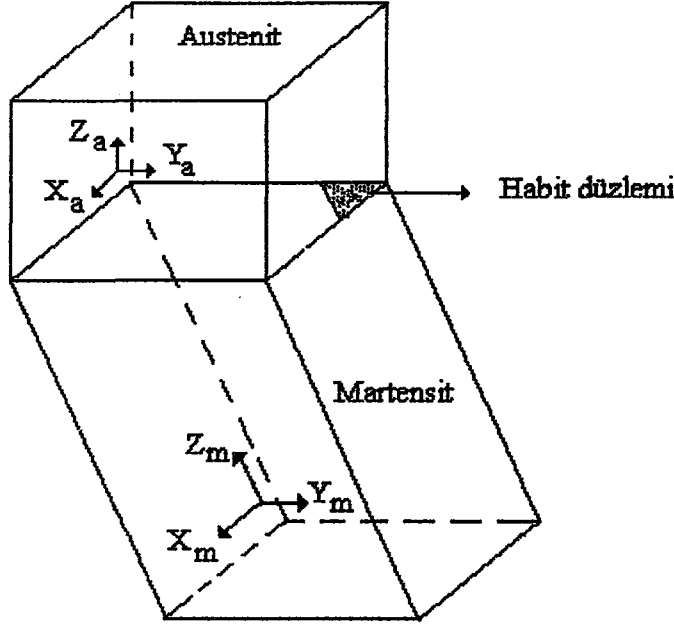
2. MARTENSİT FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Katıhal içinde faz dönüşümleri çeşitli sınıflara ayrılmıştır. Geometrik özelliklerine bağlı olarak yapılan sınıflandırmada, faz dönüşümlerinin önemli çeşitlerinden biri de martensitik faz dönüşümleridir. İlk çağlardan beri "Soğuk su niçin kızgın demiri sertleştirir?" sorusu günümüze kadar devam etmiştir. Bu soruya en geçerli şekilde kristalografik ve termodinamik olarak, gelişmiş yeni metodlarla cevap verilmeye çalışılmıştır. Yapılan araştırmalar, çoğu martensit dönüşümlerin düşük sıcaklıkta oluştuğunu ortaya koymuştur. Martensitik dönüşümler düşük sıcaklıkta, difüzyon az olduğu için daha kolay bir şekilde meydana gelmektedir. Bundan dolayı martensitik dönüşümler düşük sıcaklık dönüşümleri olarak ele alınmıştır. Fakat saf demirde yüksek sıcaklıklarda da martensitik dönüşümlere rastlanmıştır (Bibby ve Parr, 1964).

2.1. Martensitik Dönüşümlerin Geometrik Özellikleri

Martensitik dönüşümde, bir arayüzeyin ilerleyerek büyümesiyle, ana kristal yapıdan yeni bir ürün kristal yapı oluşur. Bu arayüzeyin ilerlemesi sırasında atomik hareketler düzenli ve hızlıdır. Böyle bir arayüzey hareketi ürün yapının çabuk oluşmasına yardım eden dislokasyonları kapsar. Arayüzeyin büyümesiyle bir şekil değişimi olur. Bu şekil değişimi, düz bir yüzeyde kabartı şeklinde gözlenir. Bu kabartı, martensitin varlığını gösteren önemli bir özelliktir. Austenit ve martensit kristallerin ortak yüzeyi olan arayüzey habit düzlemi olarak tanımlanır. Martensit yapı bu habit düzlemi üzerine oturur. Bu yüzey yaklaşık olarak değişmez (invariant) bir düzlemdir ve bu düzlem üzerindeki doğrultular bozulmamışlardır. Her iki faza ait olan bu düzlem şekil 2.1. de görülmektedir.

Dönüşmüş yapının varlığını gösteren yüzey kabartıları, ana ve ürün faza ait kristal yönelimlerinin aynı olmadığını açıklar. Bu nedenle ana ve ürün fazlar arasında bir yönelme bağımlılığı vardır. Yani martensit halde kristaldeki düzlem ve doğrultular, ilk durumlarına göre bir miktar dönmüştür. Bu yönelim bağıntısı, yüzey merkezli kübik (fcc) örgünün sıkı-paketlenme düzleminin, hacim merkezli kübik (bcc) veya hacim merkezli tetragonal (bct) örgünün sıkı paketlenme ve fcc örgünün sıkı-paketlenme doğrultusunun bcc (bct) örgünün sıkı-paketlenme doğrultusuna paralel olması ile açıklanır (Çakmak, 1992). Bu düzlem ve doğrultunun haricindeki diğer düzlem ve doğrultular kesin olarak ilk konumlarına göre dönmüşlerdir.

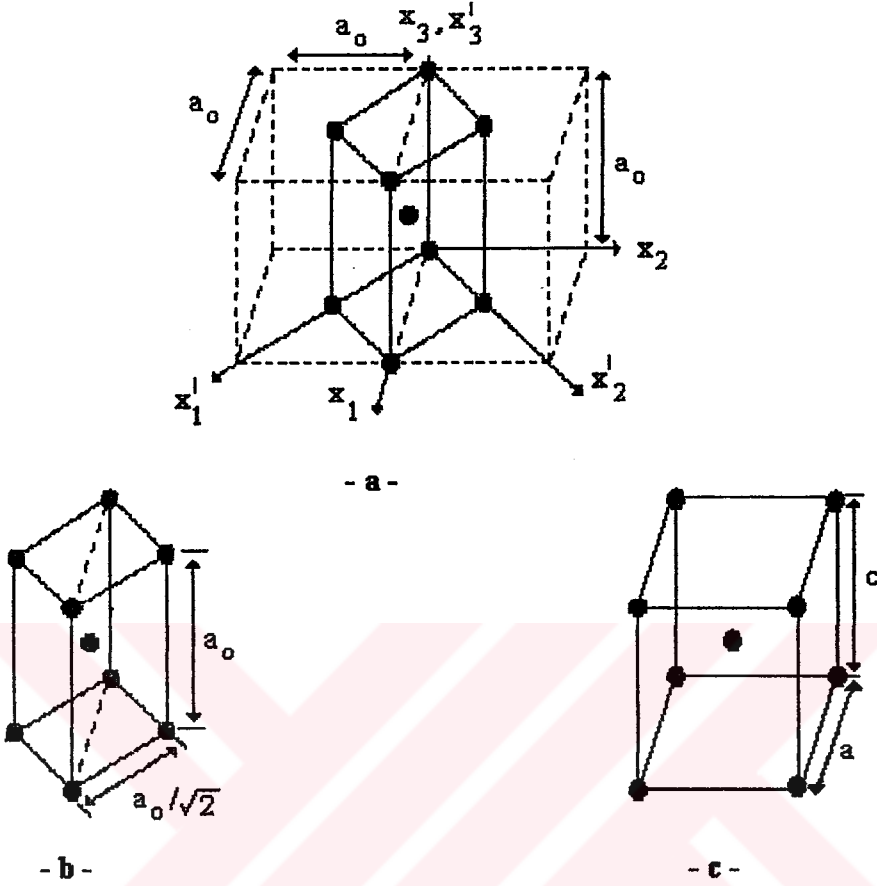


Şekil 2.1. Martensit dönüşümün difüzyonsuz tabiatına bağlı düzlem ve doğrultularındaki değişim (Warlimont ve Delaey, 1974).

2.2. Martensitik Dönüşümün Kristaloğrafisi

Martensitik faz dönüşümünde, atomların komşuluklarını koruyarak, bir kristal yapıdan diğerine nasıl geçileceğini açıklayan ilk model E.C. Bain tarafından ileri sürüldü (Bain, 1924). Bain'in bu modeline göre, fcc örgünün bcc yada bct örgüye dönüşümü şekil 2.2.deki gibidir.

Bain zorlanması, şekil 2.2.b. de görülen fcc örgünün Bain karşılığı birim hücrenin, c eksen yönünde % 17 kısalması, a ve b eksenleri yönünde %12 genişlemesiyle şekil 2.2.c. de ki birim hücreye dönüşümünü sağlayan zorlanmadır. Buna göre, birbirine bitişik iki fcc örgü birim hücresinde x'_1 ve x'_2 eksenlerini fcc örgünün köşegenleri, x'_3 eksenini de fcc örgünün x_3 eksen doğrultusunda seçerek yeni bir bct örgü oluşturmak mümkündür (şekil 2.2.a). Bundan sonra, bct örgü taban düzlemine dik olan x_3 doğrultusunda sıkıştırılırsa, diğer x_1 ve x_2 doğrultularında açılma olur. Bu durumda birim hücrenin hacmi değişmiştir. İlk birim hücre olan austenit hücrenin örgü sabiti a_0 , son hücre olan martensit hücrenin örgü sabitleri de a ve c (tetragonal yapı için) olmak üzere, son ve ilk hücrelerin hacim oranı, $\Delta = 2 (a/a_0)^3 (c/a)$ dır. Buradaki c/a oranına tetragonallik denir ve fcc $\rightarrow$ bcc dönüşümü için bunun değeri 1 dir.



Şekil 2.2. Bain dönüşümü a) Yüzey merkezli kübik örgü (fcc) içinde cisim merkezli tetragonal (bct) birim hücrenin seçimi. b) bct hücrenin Bain zorlanmasından önceki boyutları. c) Bain zorlanması sonunda bct hücrenin boyutlarındaki değişim nedeniyle $a_0 \rightarrow c$ olduğundan x_3 doğrultusundaki Bain zorlanması $n_3 = c/a_0 < 1$ olur. Aynı zamanda $a_0/2^{1/2} \rightarrow a$ olduğundan x_1 ve x_2 doğrultusundaki Bain zorlanmaları da $n_1=n_2=a/(a_0/2^{1/2}) > 1$ olur (Bain, 1924).

Bain' den sonraki çalışmalarda da dönüşümlerin atomik hareketlerine örgü kesmelerinin neden olduğu gösterilmiştir. Buradan hareketle ana-ürün faz arasındaki yönelim bağıntılarının tayin edilmesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki teorilerde ise, Bain değişimine eşlik eden ürün kristal yapıyı değiştirmeyen bir şekil bozulmasının göz önüne alınması ile bozulmamış bir ara yüzey (habit düzlemi) ortaya konabileceği öne sürülmüştür. Kristal örgüyü bozmayan bu şekil bozulmasının da ikizlenme (twinning) veya kayma (slip) olması gerektiği öngörülmüştür.

Austenit bir birim hücrenin, martensit kristalinin birim hücresine dönüşümü kristaloğrafik teorilerde olduğu gibi, aşağıdaki sırayla tanımlanır (Acton ve Bevis, 1969).

- 1- İlk kristal örgüyü başka bir kristal örgüye değiştiren örgü deformasyonu,
- 2- Kristal örgüyü değiştirmeyen, ancak birim hücre boyutlarının değişimine neden olan saf zorlanma ya da Bain zorlanması,
- 3- Kristal örgüyü değiştirmeyen fakat bir şekil bozulması ortaya koyan zorlanma ya da zorlanmalar (ikizlenmeler, kaymalar. v.s.),
- 4- Şekil bozulmasına yol açan zorlanmalar nedeniyle, bir miktar dönmüş olan martensit birim hücre eksenlerinin, austenit birim hücre eksenlerine göre paralellliğini sağlayan katı cisim dönmesi.

Bunların herbiri, martensit dönüşümünü ortaya koyan mekanizmanın bileşenleridir. Bu bileşenlerin toplam etkisi saf olmayan zorlanmadır. Austenit ve martensit yapılar arasında bozulmamış bir arayüzey için toplam şekil zorlanması, saf olmayan bir zorlanma olmalıdır (Wechsler, vd., 1953).

3. ŞEKİL HATIRLAMA (SHAPE MEMORY) OLAYI

Bazı alaşımların, $T < M_f$ sıcaklığında deforme edilmesinden sonra; sadece sıcaklığın değiştirilmesiyle $T < M_f$ de martensit faz şeklini, $T > A_f$ de ise orijinal austenit faz şeklini kazanması şekil hatırlama olayı olarak bilinir. Bu olayı sergileyen alaşım listeleri literatürde mevcut olup (Miyazaki ve Otsuka, 1989), bu alaşımlar bir çok uygulamalarda kullanılmaktadır.

Şekil hatırlama olayının gözlenmesi, ilk olarak Amerika'da Naval Ordnance Laboratuvarlarında yaklaşık olarak eşit atomlu NiTi alaşımında gerçekleştirildi. Buna çok ilginç bir olay olarak bakıldı. Burada düşük sıcaklıktaki numuneyi deforme ettikten sonra sıcaklığını yükselttiler ve numunenin orijinal haline geri döndüğünü gördüler. Bu olay, alışılmış plastik deformasyon gözönüne alındığı zaman oldukça ilgi çekicidir. Daha sonraki yıllarda, Illinois üniversitesinde araştırmacılar, Altın-kadmiyum alaşımlarında şekil hatırlama olayını gözlediler. Ayrıca, Demir-Platin, Indiyum-Kadmiyum, Nikel-Alüminyum gibi farklı alaşımların farklı sıcaklıklarda şekil hatırlama olayı gösterdiklerini buldular. Bütün bu alaşımlar için ortak özellik, termoelastik martensitik dönüşüm göstermeleridir.

Şekil hatırlama olayının termoelastik martensitik dönüşüm ile ilgisi bilinmektedir. Martensit fazın varlığında sıcaklık düşürülürken martensit sürekli olarak büyürse ve şekil 3.1.'de görüldüğü gibi sıcaklık yükseltilirken martensite faz sürekli olarak büzülerek yok olursa bu olay bir "termoelastik martensit dönüşüm" e karşılık gelir.

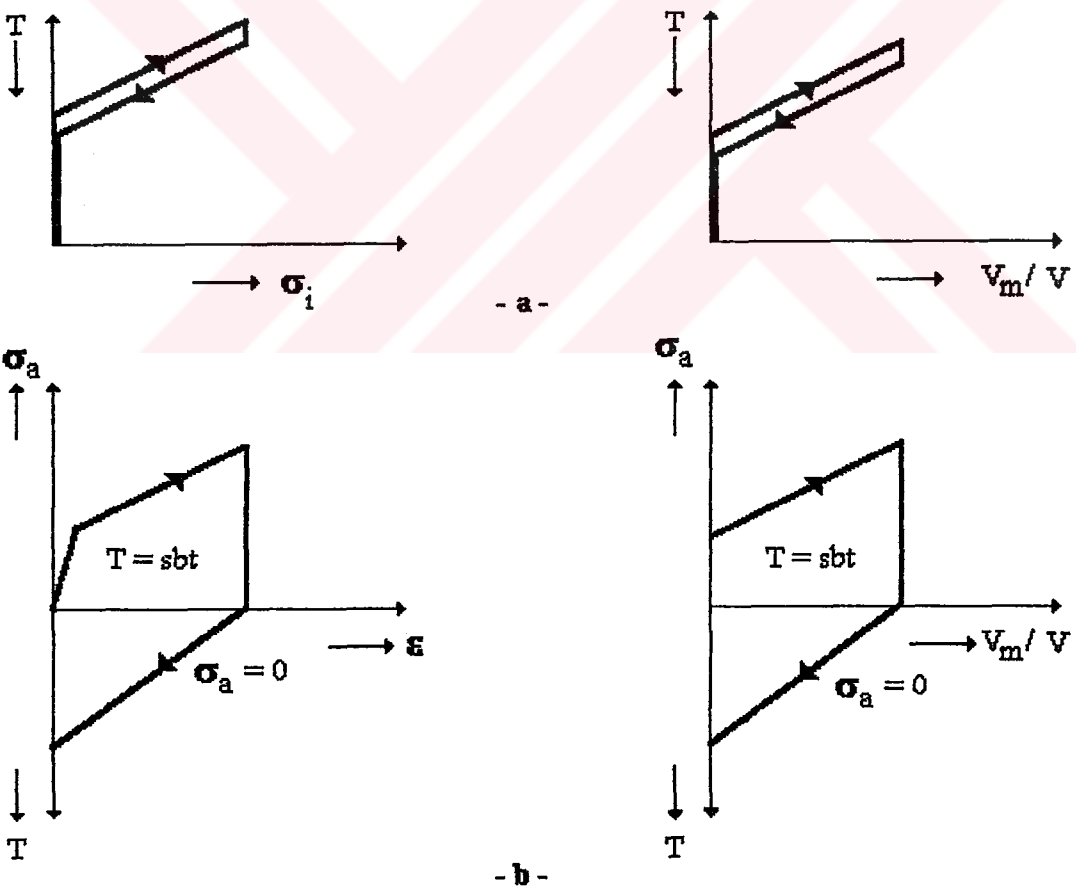
Şekil 3.1.de, σ_i dönüşüm esnasındaki iç zorlardaki (ve böylece depolanan elastik enerjideki) artışa karşılık dönüşümün ilerlemesinin ölçüsü olan martensit miktarındaki kesirsel artma ve ters dönüşümden dolayı da bu özelliklerin azalması şematik bir gösterimle verilmektedir. V_m/V ile de ürün martensitin kesirsel hacmi ifade edilmektedir. Dönüşüm σ_a uygulanan zorun (ve ϵ dış zorlanmasının) artması ile sürekli olarak ilerler ve zor azaldığı zaman sürekli olarak ters döner. Martensit oluşumuna eşlik eden şekil zorlanması vasıtasıyla plastik zorlanma meydana getirilir. Bu nedenle de dönüşümün ilk haline gelmesi, işlemin ters dönmesi ile olur. Burada çeşitli termodinamik ve kinetik faktörlerden kaynaklanan bir histeresiz meydana gelir.

Uygulanan zorun ortadan kaldırılması ile tersine çevrilemeyen bir martensitik dönüşüme eşlik eden makroskobik deformasyon, bir "şekil hatırlama olayı" nı doğurur. Ancak ikinci aşamada ters dönüşüm ve makroskobik deformasyonun ilk haline gelmesi

sıcaklık etkisiyle olmalıdır. Şekil 3.1.b'de sol taraftaki diyagram, bir germe testinde şekil hatırlama deneyinin performansına aittir. Şeklin üst bölgesi sabit sıcaklıkta uygulanan zordaki artışa karşı, alt bölgesi de zor kaldırıldıktan sonra sıcaklığın artmasına karşı numunenin tepkisini göstermektedir. Aynı şeklin sağındaki grafik ise bahsedilen şartlarda numune içinde oluşan martensit miktarının kesirsel değişimini temsil etmektedir.

Şekil 3.1 de görüldüğü gibi şekil hatırlama olayı tamamen termoelastik martensite bağlıdır ve termoelastik martensit dönüşüm olayı dışında şekil hatırlama olayı düşünülemez.

Şekil hatırlama alaşımlarının, teknolojiye uygulamaları için çoğunlukla NiTi ve Cu-bazlı alaşımlar kullanılır. Bu alaşımlar üretim ve çeşitli şekillerin verilebilmesi yönünden daha ekonomik ve kullanışlıdır.



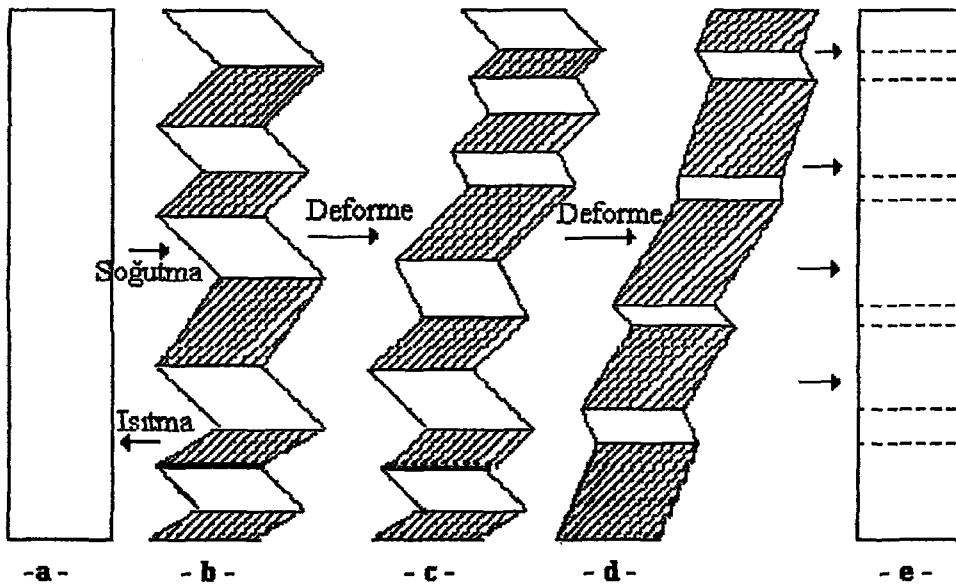
Şekil 3.1. a) Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak termoelastik martensit ters dönüşümü ve şekilleniminin şematik gösterimi, b) Şekil hatırlama olayının şematik gösterimi (Delaey vd., 1974)

3.1. Şekil Hatırlama Mekanizması

Şekil hatırlama olayı gösteren bir alaşım düzenli bir kristal yapıya sahip olmalıdır. Bu yapı martensit haldeyken, sıcaklık ve zora bağlı olarak değişebilir. Burada basit bir örnek olarak; şekil hatırlama özelliğine sahip alaşımdan yapılmış bir çubuk, martensit dönüşümü sağladıktan sonra yonca yaprağı şeklinde eğilirse ve daha sonra ısıtılırsa, austenit halde tekrar çubuk şekline geri döner. Buradan da görüldüğü gibi şekil hatırlama olayı gösteren alaşım muhakkak martensit faz dönüşümüne uğrar.

Şekil hatırlama olayı, mekanikteki esnek yay davranışına benzetilebilir. L_0 boyundaki esnek bir yaya esneklik sınırları içinde bir kuvvet uygulanırsa yayın boyu L olur. Yay üzerindeki kuvvet kaldırılırsa yay yine eski boyunu alır, yani L_0 olur. Şekil hatırlama olayı da bunun benzeridir. Martensit dönüşüm tamamlandıktan sonra (M_f nin altında) numune deforme edilirse ve daha sonra sıcaklık yükseltilip austenit hale dönüldüğünde, numune austenit haldeki normal durumunu alıyorsa bu olaya şekil hatırlama olayı denir.

Şekil hatırlama olayı şekil 3.2. deki sistemle şematik olarak da açıklanabilir. Bunu kolay anlamak için ana fazda (austenit fazda) tek kristal yapı ele alınır (şekil 3.2.a). Numune M_s den aşağı doğru soğutulduğu zaman martensit fazda iki farklı durum elde edilebilir. İki farklı durum için kesme zorlanması veya şekil zorlanması hemen hemen eşit olup zıt yöndedir ve şekil 3.2.c.d. de gösterildiği gibi olur. Numune A_f üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldığında her bir farklı durum şekil 3.2.e. de gösterildiği gibi orijinal durumu olan austenit fazdaki şekline döner.

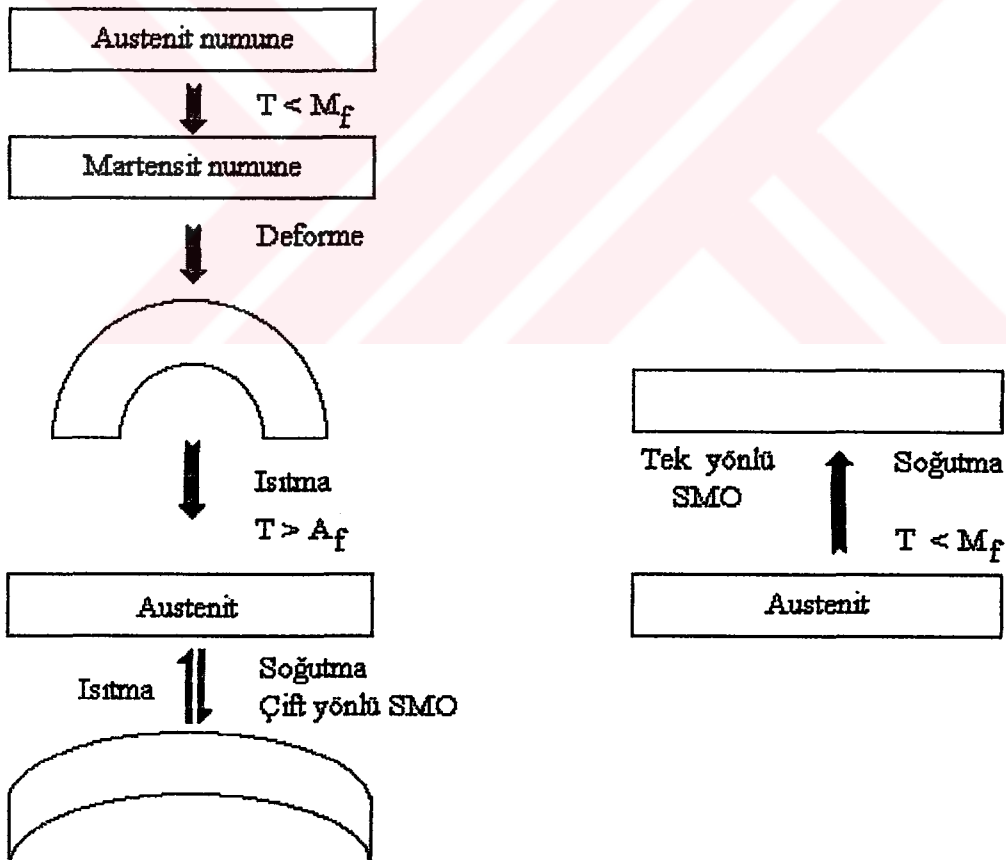


Şekil 3.2. Şekil hatırlama olayının şematik gösterimi (Otsuka ve Shimizu, 1986)

3. 2. Tersinmez ve Tersinir Şekil Hatırlama Olayı

Normal şartlarda, austenit haldeki bir çubuk sıcaklığının düşürülmesiyle martensit hale döndürüldüğünde yine bir çubuktur. Fakat martensit haldeki bu çubuğa bir deformasyon uygulanırsa şekli bozulur. Deforme edilmiş şeklinin kavisli olduğu kabul edilirse, numune ısıtıldığında tekrar çubuk halini alır. Yani austenit haldeki orijinal haline döner. Şekil 3.3. de görüldüğü gibi bu olay tekrarlanırsa, numune soğutulunca martensit halde deforme edilmiş kavisli şeklini almıyorsa tersinmez (tek yönlü) şekil hatırlama olayı gözlenir.

Tersinir şekil hatırlama olayı da yukarıda anlatılan örnek üzerinde açıklanabilir. Deforme olmuş kavisli martensit numune ısıtılınca austenit şartlardaki orijinal şekli olan düz çubuk durumuna dönüşür. Numune tekrar soğutulunca kavisli martensit duruma dönerse bu olaya tersinir (çift yönlü) şekil hatırlama olayı denir (şekil 3.3).

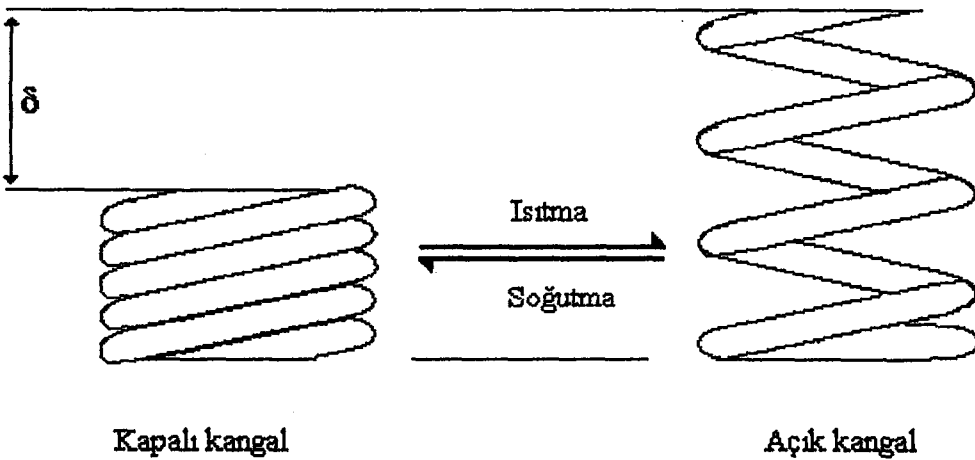


Şekil 3.3. Tek yönlü ve çift yönlü şekil hatırlama olayının şematik gösterimi (Friend, 1986)

3.3. Isıtma - Soğutma Karakteristiği

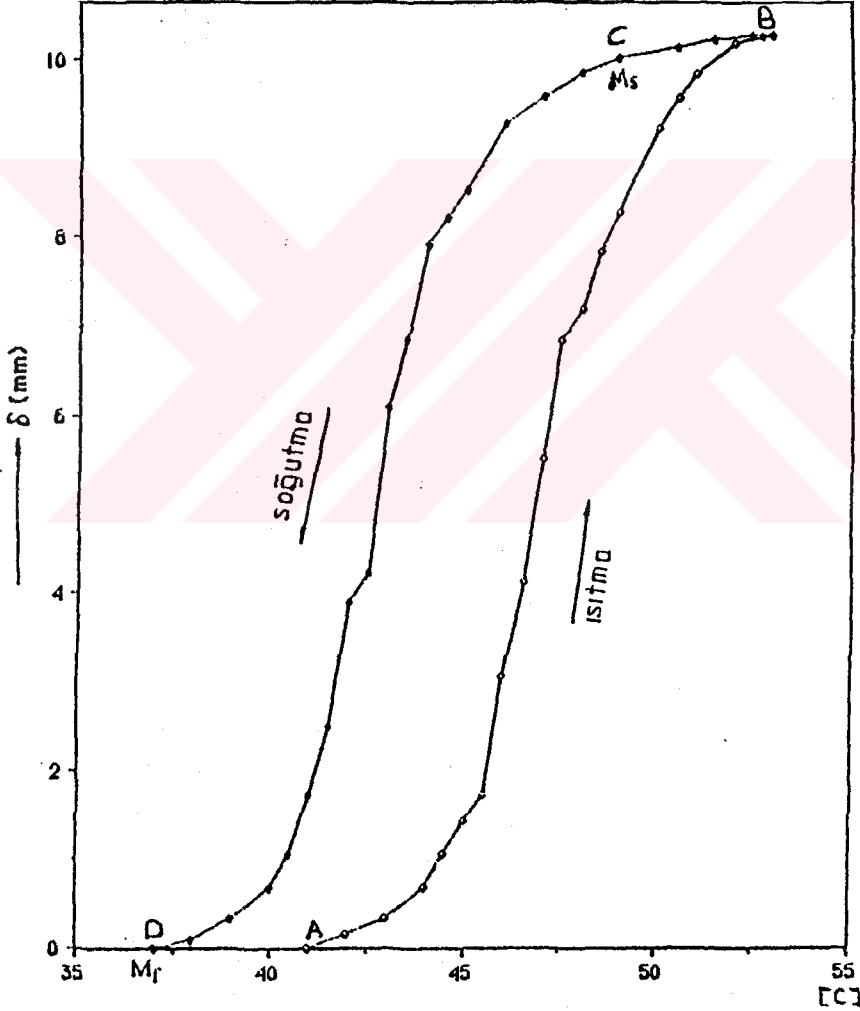
Austenit fazdaki orijinal şekli açık kangal olan bir numune martensitik şartlarda sıkıştırma ile kapalı kangal haline getirilmişse, bu numune şekil 3.4.de görüldüğü gibi ısıtılmakla orijinal şekli olan açık kangal haline döner, yani boyu uzar. Martensit bitiş sıcaklığının altına soğutmakla da deforme edilmiş martensit haline döner. Isıtma soğutma ile numunenin austenit ve martensit şartlardaki şekillerini alması olayına terslenebilir veya çift yönlü şekil hatırlama olayı denir. Bu olay tek yönlü gerçekleşiyorsa, yani ısıtılınca austenit haldeki orijinal şeklini almıyorsa, bu olaya da terslenemez veya tek yönlü şekil hatırlama olayı denir.

Martensit şartlarda deforme edilmiş terslenebilir şekil hatırlama özelliğine sahip helis şeklinde bir numunenin $T < M_f$ ile $T > A_f$ komşuluklarında ısıtma ve soğutma işlemlerine bağlı olarak boyundaki değişimin karakteristiği şekil 3.5. te gösterilmiştir. Martensit haldeki numune sıcaklık A_s noktasına gelinceye kadar ısıtılırsa bu noktaya kadar numunede herhangi bir uzama olmaz. Buradaki A_s noktası austenit başlama sıcaklığıdır. Bu noktadan sonra numune ısıtılmaya devam edilirse uzama miktarı artar. Bu artış B noktasına kadar devam eder ve B noktasında uzama durur. Bu nokta austenit bitiş sıcaklığıdır (A_f). B noktasından sonra numune ne kadar ısıtılırsa ısıtılsın uzama olmaz. Austenit haldeki numune B deki sıcaklıktan martensit başlama noktası olan C deki sıcaklığa kadar soğutulunca uzama miktarında bir değişiklik olmaz.



Şekil 3.4. Cu alaşımlı kangalın çift yönlü dönüşüm mekanizması (Friend, 1986).

Bu noktadan sonra sıcaklık düşürüldüğünde numunede kısılma gözlenir. Bu kısılma martensit bitiş sıcaklığı olan D noktasına kadar sürer. D noktasındaki sıcaklıktan sonra, martensit haldeki numunenin boyu deforme edilmiş ilk boyu ile aynıdır. Bundan sonra sıcaklık düşüşü ile numunenin boyunda bir değişiklik gözlenmez. Numune soğutulduğu zaman uzama-sıcaklık eğrisinin, numune ısıtıldığı zamanki uzama-sıcaklık eğrisi üzerinden geri dönmediği şekil 3.5. de görülmektedir. Bu grafik, numune ısıtılırken A_s sıcaklığının M_f den oldukça yüksek olduğunu, martensit $\rightarrow$ austenit ters dönüşümünün başlaması için bir enerjiye ihtiyaç olduğunu gösterir. Bu enerji, ısıtma işlemi esnasında martensit plakalarının büzülmesi esnasında arayüzeylerdeki sürtünme enerjisini yenmek için harcanır.



Şekil 3.5. Isıtma ve soğutma işlemleri esnasında şekil hatırlamalı CuZnAl alaşım yayının uzama - sıcaklık karakteristiği (Kayalı, 1993)

4. Cu-Sn ALAŞIMLARINDA ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI

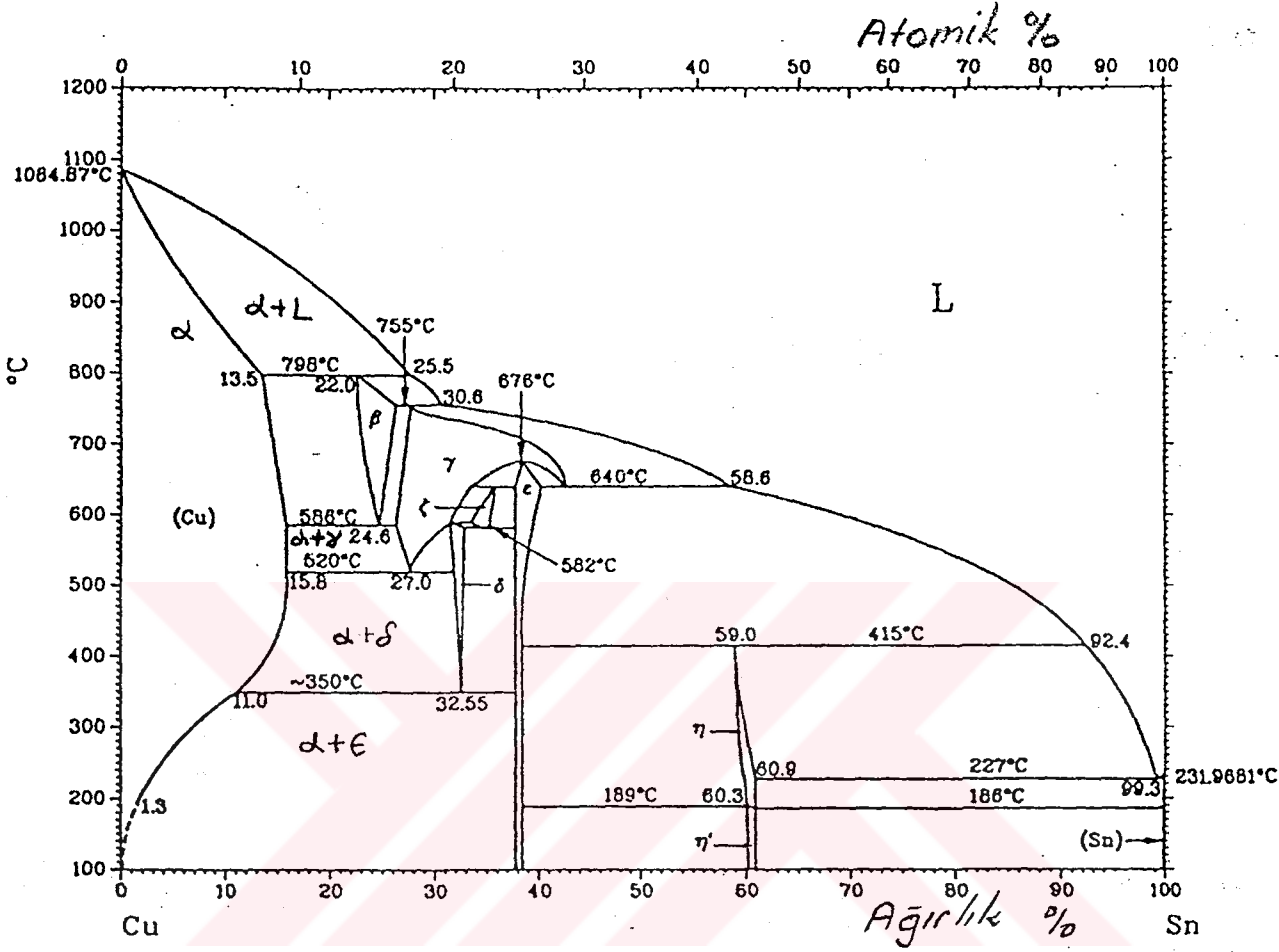
Bilinen metallerin 20 den fazla özel alaşımlarında şekil hatırlama olayı gözlenmiştir. Bunlar NiTi ve Cu bazlı (Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Si, Cu-Al-Ni gibi) alaşımlardır. Özel alaşımlama işlemlerinden sonra, 600-800 °C deki β -fazdan yavaş soğutma işleminden geçirilen Cu-Sn alaşımlarındaki taneler genellikle büyüktür. Ayrıca, uygulanan zor etkisiyle meydana gelebilecek kırılmalar çoğunlukla tane sınırlarında ortaya çıkar (Dong-Sheng vd., 1985). Soğutma hızının alaşımın şekil hatırlama özelliğini nasıl etkileyeceğinin bilinmesi bu alaşımların kullanım verimi açısından önemlidir.

Cu-Sn alaşımlarının 10 farklı kimyasal kompozisyonu tablo 4.1' de verilmiştir. Alaşımların yüzde değerlerine karşı çift veya tek yönlü şekil hatırlama olayları belirtilmiştir. Tablodaki değerlere göre Cu-Sn Alaşımlarında SME -196°C ve 20°C arasında gözlenmiştir (Dong-Sheng vd., 1985).

Şekil hatırlama olayı gösterebilen Cu-Sn alaşımına ait faz diyagramı şekil 4.1. de görülmektedir. Bu diyagrama göre ağırlıkça %22.1-%25.7 arasında değişen Sn oranları için bu olay gözlenebilir. Ayrıca bu Sn oranlarının değişik değerleri için 586°C - 798°C sıcaklık aralığında tavlanan numunelerde şekil hatırlama olayının gerçekleşebileceği sonucu da çıkar.

Tablo 4.1: Cu-Sn alaşımının yüzdeleri ve SME türleri (Dong-Sheng, vd., 1985).

Numune	Cu	Sn	SME
1	78.2	Tamamlayıcı	---
2	77.9	Tamamlayıcı	SW
3	77.4	Tamamlayıcı	SW
4	77.2	Tamamlayıcı	SW
5	76.5	Tamamlayıcı	TW
6	75.8	Tamamlayıcı	TW
7	75.0	Tamamlayıcı	TW
8	74.6	Tamamlayıcı	SW
9	74.3	Tamamlayıcı	SW
10	74.0	Tamamlayıcı	---



Şekil 4.1. Cu-Sn alaşımının faz diyagramı(Sunwoo, vd., 1992).

4.1. Şekil Hatırlama Olayının Uygulama Alanları

4.1.1 Endüstriyel uygulamalar

Şekil hatırlama olayının ilk yaygın uygulamalarından birisi Raychem şirketinin geliştirdiği ısıtma sırasında küçülen boru kaplinleridir. NiTi alaşımlı kaplinler uçaklardaki hidrolik boruların bağlantılarında kullanılmaktadır. Kaplinler martensitik halde iken sıvı azot içerisinde % 4 mertebesinde genişletilirler ve sonra bağlanacak olan borular etrafına yerleştirilirler. Sıcaklık oda sıcaklığına geldiğinde kaplinler büzülür ve sıkı bir bağlantı sağlarlar. Bu tür bağlantıların kullanılması ile kaynak işleminin vereceği metalurjik zarardan kaçınılmış olunur.

NiTi türü boru kaplinlerinin boyutları yakın zamanda oldukça genişletilmiş ve karbon çeliğinden 10 cm çapındaki Denizaltı borularının bağlantısı 100 m derinlikte doyma dalım tekniklerini kullanarak ve ön soğutmalı dalma kabı ile indirmek suretiyle başarı ile kullanılabilmiştir. Kırılan Denizaltı borularında şekil hatırlamalı boru kaplinleri diğer metotlara oranla (ve yetenekli insan gücü gerektirmeksizin) daha hızlı ve kolaylıkla kullanılmaktadır.

Raychem şirketi; çoklu elektrik prizlerinde kullanılmak üzere şekil hatırlamalı elektrik fişleri geliştirmiştir. Bu şirket, Cu-bazlı alaşımların ısı ile büzülebilen yeni türünü, diğer bağlayıcı kaplinler gibi kullanılmak üzere geliştirmiştir. Bu araçlar oda sıcaklığında martensitik durumda iken bir maşa ile alınmak suretiyle ısıtılarak uygulama yapılır.

Şekil hatırlamalı alaşımlardan yapılmış araçlarla ilgili pek çok patent alınmış ve bir kısmı piyasaya sunulmuştur. Bu patentler; platform hareketleri ile ilgili mekanizmalar, akışkanlar için pompalar ve insan kanı gibi biyolojik materyallerin soğutularak taşınmasında kullanılan kaplara yerleştirilen ısı cihazları ile ilgilidir

4.2 Termomekanik ve Termostatik Araçlar

İngiltere' deki Delta Memory Metal Şirketi tarafından Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımların geliştirilmesi konusunda yaygın çabalar sarfedilmektedir. Bu şirket tarafından şekil hatırlamalı Cu-Zn-Al alaşımları kullanılarak ısıtma ve soğutma ekipmanı için termostatlar, otomatik cihazlar ve sera pencerelerinden yangın kapılarına kadar geniş bir alanda kullanılabilen otomatik açıcılar geliştirilmiştir. Bu cihazların bir çoğu yarım milyon kere kullanılmış, ancak hiçbir yorulma, sünme veya şekil hatırlama özelliklerinde önemli değişiklik olmadığı tespit edilmiştir (Wayman, 1980).

Shape memory alaşımlı otomatik yaylı açıcı cihazı, binaların sıcak su sistemlerinde kullanılmak üzere geliştirilen termostatik radyatör vanasıdır. Odadaki sıcaklık arttığında yay genişler ve baskı yayını iterek radyatör sistemindeki sıcak su hattının vana geçişini kapatır. Isıyı; üst başlığı döndürerek ayarlamak mümkündür. Bu şekilde yardımcı yayın sıkışma ayarı yapılmaktadır.

4.3. Enerji Uygulamaları

Şekil hatırlama olayı sırasında oluşan büyük gerilmeler bir süreden beri bilinmektedir. Bu gerilmeler martensiti düşük ısılarda deforme etmek için gerekli olan miktardan biraz daha düşüktür. Böylece ısı, iş yapabilen bir mekanik kuvvet oluşturmaktadır. Geçen yıllar içerisinde yapılan çeşitli ısı motorları (genellikle iki su tankı tarafından) sağlanan iki sabit ısı arasında çalışmaktadır ve oda sıcaklığında çalıştırıldığında %4 - %6 mertebesinde verimleri vardır. Bunlar düşük seviyeli enerji kaynaklarından (endüstriyel soğutma suyu, jeotermal kaynaklar ve güneşle ısıtılmış kütleler gibi) ısı almak için uygun araçlardır.

4.4 Tıbbi Uygulamalar

Kaliforniya'daki Unitek Şirketi NiTi alaşımlı bir köprü telini diş hekimliğinde kullanılması amacıyla pazarlamaktadır. Bu köprü teli dişle yerleştirilerek, paslanmaz çelik köprü telinin yerine kullanılmaktadır. Bu tel piyasaya çıktığından beri Amerika'da 6500 cerrahın 5000'den fazlası dişlerin düzeltilmesi için bu teli kullanmaktadır.

NiTi köprü tellerinin tedavi sonrasında daha uzun ömürlü olduğu, daha büyük çalışma sınırları sağladığı, hastaya daha az rahatsızlık verdiği ve daha kısa tedavi süresi gerektirdiği ifade edilmektedir (Andreasen ve Morrow; 1978).

4.4.1. Kan Pıhtısı Filtreleri

Harvard Tıp okulundaki Dr.M.Simon ve arkadaşları NiTi alaşımlı "Vene kava" filtresi kullanmışlardır. Bu araç, serbest dolaşan kan pıhtılarının yakalanması için yeni bir metodu ortaya çıkarmıştır. Başlangıçta düz olan NiTi (martensitik durumda), vücut ısısına ulaştığında helis benzeri bir filtre şeklini alır (Ana faz durumunda). Koldaki bir damardan kateter yoluyla bu tel "vene kavaya" (kalbe gelen büyük toplar damardan biri) yerleştirilir. Düz durumdaki martensitik tel, damarda vücut ısısına ulaştığında kompleks bir kesite dönüşür. Bu tür araçlar, bacaklarda ve vücudun diğer bölümlerinde tıkanma yaparak pulmoner embolizma oluşturan pıhtıların % 95'ini önlerler. NiTi alaşımlı filtrelerin cerrahi müdahale gerektirmeden kullanılabilmesi avantaj sağlamaktadır.

4.4.2. Anevrizma Kıskaçları

Anevrizma kıskaçları veya kelepçeleri ana damarda oluşan istenmeyen baloncukların bağlanması için kullanılmaktadır. Japonya'da Honma ve arkadaşları çeşitli tip metalik anevrizma kıskaçları denedikten sonra NiTi'den yapılmış tamamlayıcı bir kıskaç ile tutturulmuş gümüş kıskaç kullanmışlardır (Netsu, vd., 1978). Bu tür bileşik kıskaçlar pratik kullanım için her türlü mekanik şartları sağladıkları gibi, bölgesel ısıtma ile kolaylıkla çıkarılabilmektedir.

4.4.3. Ortopedik Araçlar

Newyork Politeknik enstitüsünde çalışanlar, kemik kırıklarının basınçla sabitlenmesi için NiTi alaşımından yapılmış kemik plakalarının kullanılmasını önermişlerdir. NiTi alaşımı, kırılan kemiğin her iki tarafına bağlanır, bu plakanın ısısı vücut ısısının 10-15 °C üzerine çıktığında plaka büzülür. Bu şekilde kırılan kemiğin iki ucu sağlam şekilde birbiri ile bağlanmış olur. Bu işlem cerrahi müdahaleye göre daha basittir.

5. MATERYAL ve METOD

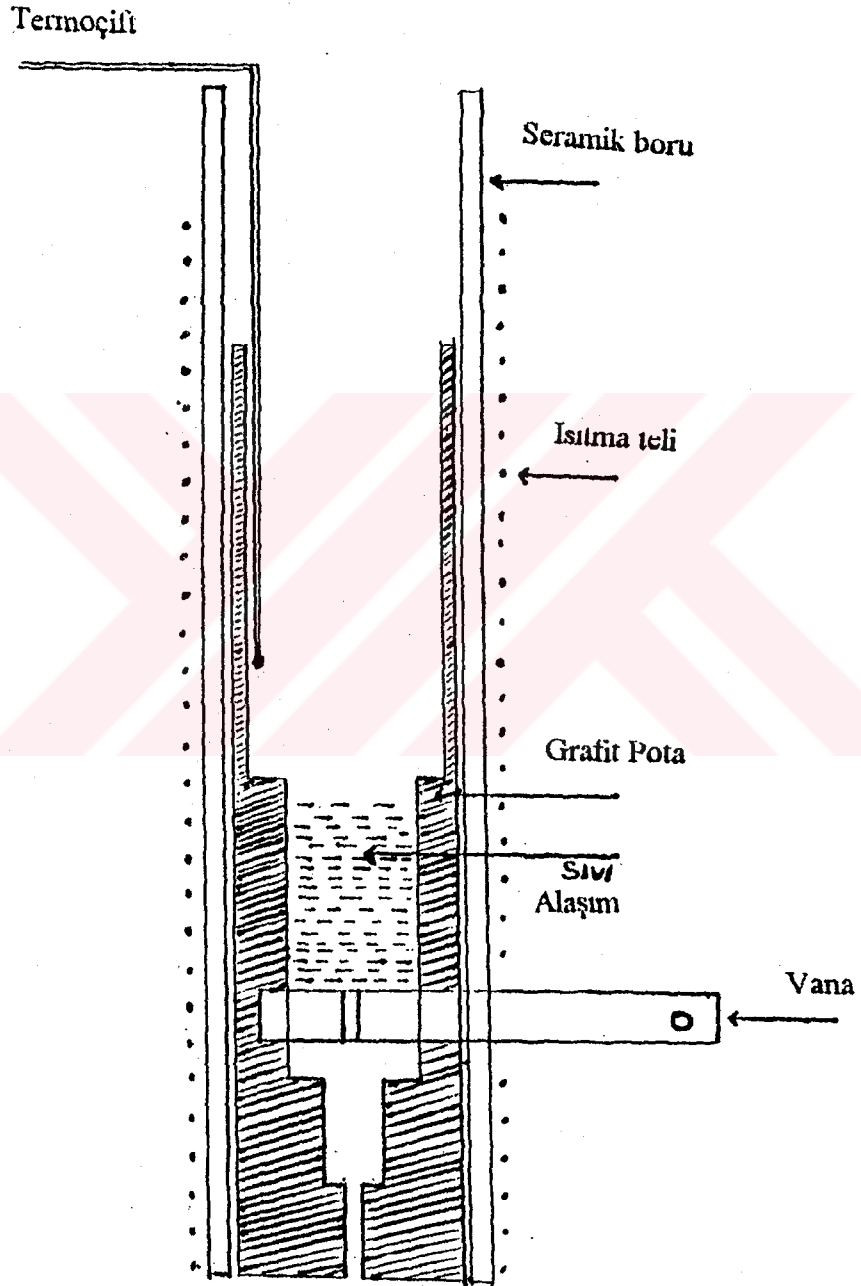
5.1. Hızlı Katılaştırma Sistemi:

Yapımı gerçekleştirilen ve alaşım hazırlama amacıyla tasarlanan hızlı katılaştırma sistemi (Şekil 5.1) ; varyak, soğutma disk, eritme fırını, termostat, tek fazlı asenkron motoru ve motorun hız ayarlayıcısından oluşmaktadır.

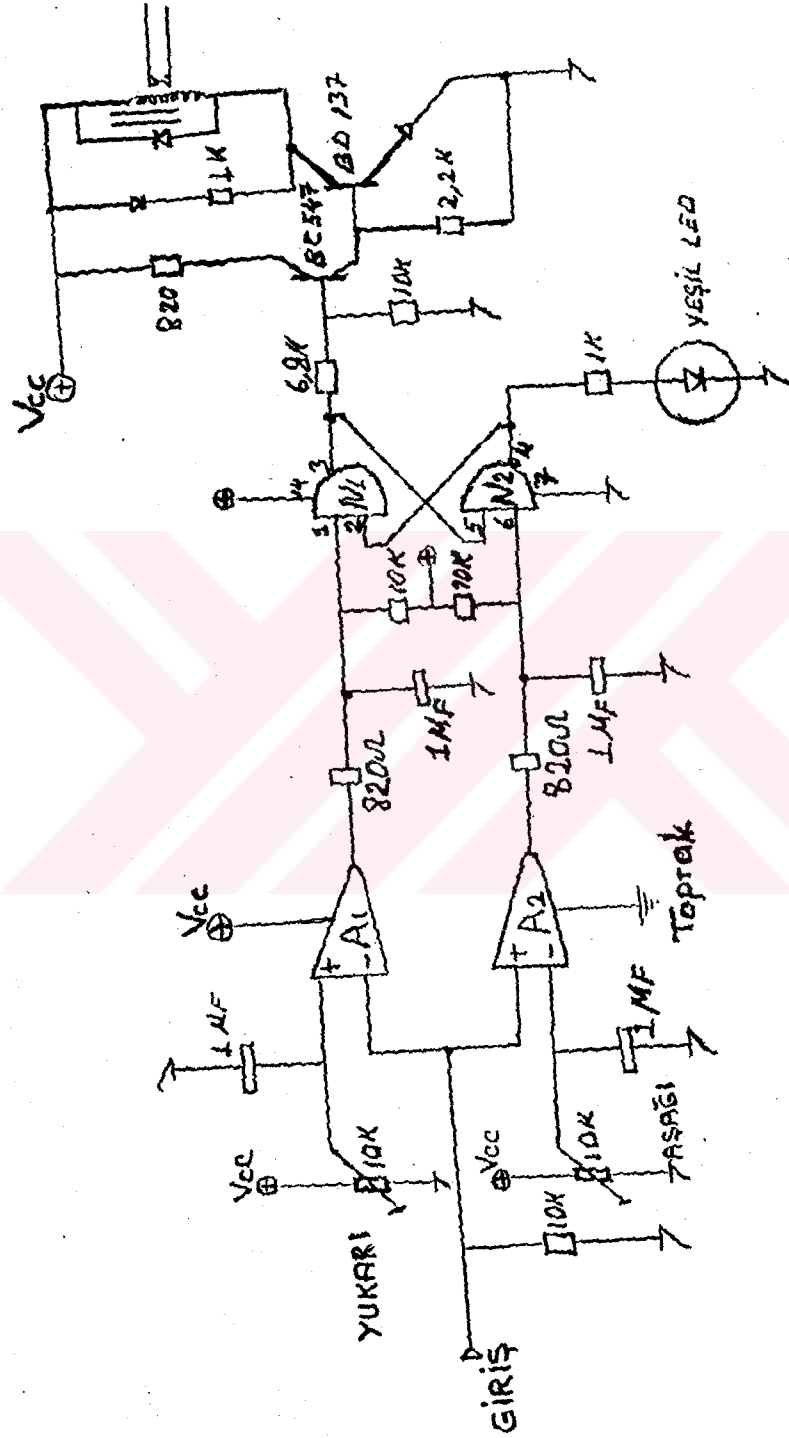
Fırının iç yapısının (Şekil 5.2) tasarımı için aşağıdaki işlemler takip edilmiştir : Seramik bir boru üzerine direnç tellerinin sarılması ile fırının ısıtma sistemi oluşturuldu. Grafit çubuklar, tornoda istenilen özelliklerde işlenerek ısıtma sisteminin içerisine konuldu. Isı yalıtımını sağlamak için seramik boru cam pamuğu ile sarıldı. Fırın içerisinde eriycek olan numunenin şerit şeklinde elde edilmesi için de mekanik bir sistem tasarlanmış olup, bu mekanik sistem; fırını ileri-geri ve aşağı-yukarı yönde hareket ettirecek şekilde düzenlenmiştir. Fırın, hareketli bu düzener üzerindeki sehpaye monte edilmiştir. Bu hareketlerin sebebi de, tek fazlı asenkron motorunun mili, kaplin vasıtasıyla uzatılarak, ucuna paslanmaz çelikten yapılmış soğutma diskinin takılmasındandır. Fırının sıcaklığı, grafit potanın ortasına yerleştirilen termoçift vasıtasıyla ölçülmüştür. Fırının sıcaklığı, Şekil 5.3 de devre şeması verilen bir termostatin sisteme ilave edilmesiyle kontrol edilmiştir. Varyak ile direnç tellerine verilen gerilim ayarlanmıştır. Tek fazlı asenkron motorunun hız ayarı dijital takometre ile ölçülerek istenilen hızlarda dönmesi sağlanmıştır. Bunların yanısıra, disk üzerine eriyik halde dökülen numunenin temizlenmesi ve diskin soğutulması için de, içerisinden su geçen ve üzerinde yumuşak bez bulunan bakır borunun disk yüzeyine temas ettirilmesi ile sağlanmıştır.



Şekil 5.1. Hızlı katılaştırma sisteminin genel görünüşü



Şekil 5.2. Hızlı katılaştırma sisteminin iç yapısı



Şekil 5.3. Sıcaklık kontrolü için kullanılan termostat'ın devre şeması

5.2. Alaşım Numunelerinin Hazırlanması

Şekil hatırlamalı Cu-Sn ve Cu-Zn-Sn alaşımlarının elde edilmesinde, %99,9 saflıkta Cu, Sn ve Zn elementleri kullanıldı. Alaşım hazırlanmadan önce, bu saf elementlere ait x-ışını difraktogramları alınarak orijinal difraktogramlarla karşılaştırıldı.

Cu-Sn ve Cu-Zn-Sn alaşım numunelerinin her biri 25g olacak şekilde tartıldıktan sonra hızlı katılaştırma fırınına yerleştirildi. Fırına varyak yardımıyla uygun gerilim uygulanarak fırının ısınması sağlandı. Fırın içerisindeki termočiffler sayesinde fırının sıcaklığı ölçüldü. Fırın içerisindeki alaşımın tamamı sıvı hale geldikten sonra, soğutma diski sabit bir hıza getirildi ve diskin soğutma suyu açıldı. Fırın yatay yönde hareket ettirilerek disk üzerine, düşey yönde hareket ettirilerek de disk yüzeyiyle mesafesi 5 cm olacak şekilde sabitlendikten sonra, fırın içerisindeki grafitte bağlı vana açılarak eriyiğin pota ağzından disk üzerine düşmesi ve şerit veya külçe haline gelmesi sağlandı. Şeritlerin elde edilmesi esnasında motor devri (205 dev/dak)sabit tutulmuştur.

Cu-Sn alaşımları şerit halinde, Cu-Zn-Sn alaşımları ise külçe halinde dökülmüş olup; ilgili alaşımların fotoğrafları Bölüm 6 da verilmiştir. Hızlı katılaştırma sisteminden elde edilen her iki alaşımın kimyasal kompozisyonları, tablo 5.1 de verilmiştir. Burada Cu-Sn Alaşım 1, Cu-Zn-Sn Alaşım 2 olarak adlandırıldı. Alaşımların elektron/atom (e/a) oranları ise alaşım 1 için 1.428, alaşım 2 için 1.3876 olarak hesaplandı.

Her iki alaşımdan elde edilen numunelerin incelenmesi için aşağıdaki teknikler kullanıldı :

- Makroskobik şekil hatırlama gözlemleri,
- Sıcaklığın artırılmasına karşılık kütlesindeki değişimi belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA), katı → katı faz dönüşümlerini tayin etmek için diferansiyel termal analiz (DTA), ters dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ölçümleri,
- Oda sıcaklığındaki yapıların tayini için x- ışını toz difraksiyonu metodu,
- Austenit morfolojilerinin incelenmesi için metalografik gözlemler.

Tablo 5.1. Çalışmada kullanılan alaşımların kimyasal kompozisyonları

Alaşım No	Ağırlık %			Atomik %			e/a
	Cu	Zn	Sn	Cu	Zn	Sn	
1	75.8	—	24.2	85.40	—	14.60	1.4228
2	63.1	33.8	3.1	64.64	33.66	1.7	1.3876

5.3. Deneysel Metotlar

5.3.1 Makroskobik şekil hatırlama gözlemleri

Numunelerden birine ait (Cu-Sn) şerit dökümler üretilmiştir. Cu-Zn-Sn için şerit numune elde edilemedi, külçe numune elde edildi. Şerit numune, sıvı azot içinde martensite faz bölgesinde yay halinde plastik deformasyona tabi tutuldu. Sonra sıvı azot sıcaklığından oda sıcaklığına kadar kendi halinde, çevre sıcaklığı etkisi altında ısınarak austenite faz bölgesine gelince yay halindeki şerit düz plaka haline geldi. Malzemenin bu davranışı fotoğraf çekilerek tesbit edildi.

5.3.2 X- ışını toz difraksiyonu ölçümleri.

Öncelikle numuneleri eylemek suretiyle toz numuneler elde edildi. Elde edilen toz numuneleri homojenleştirme amacıyla β -faz bölgesinde Alaşım 1 için 740 °C de 30 dakika, Alaşım 2 için 750 °C de 30 dakika olmak üzere tavlama işlemine tabi tutulmuş ve hemen su içine atılarak ani soğutma yapılmıştır. Bu numunelerin oda sıcaklığındaki yapılarının belirlenmesi için x-ışını toz difraksiyonu metodu kullanılmıştır.

Burada x-ışını toz difraktogramlarının elde edilmesi için Rikagu x-ışını difraktometresi kullanıldı. Difraktogram elde edilmesi için filitre edilmiş Cu-K α radyasyonu kullanılmış olup, bu radyasyonun dalga boyu 1.5405 Å° dur. Ölçümlerde difraktometrenin tarama hızı 2 θ için 5 °/dak. olarak seçilmiştir.

5.3.3 Termal analiz ölçümleri

Dökümü yapılan Cu-Sn ve Cu-Zn-Sn alaşım numuneleri, β -faz bölgelerinde homojenleştirme işlemlerinin gerçekleştirilmesi için aşağıdaki ısı işlemlere tabi tutulmuşlardır :

- a) Cu-Sn alaşımı : 740 °C de 30 dakika tavlama sonra suda hızlı soğutma
- b) Cu-Zn-Sn alaşımı : 750 °C de 30 dakika tavlama sonra suda hızlı soğutma

Her iki alaşımanın kütlelerinde sıcaklık etkisiyle meydana gelebilecek değişimlerin incelenmesi için termogravimetrik analiz (TGA) metodu kullanıldı. Numuneler, oda sıcaklığından 900 °C ye kadar ısıtıldıktan hemen sonra 900 °C den oda sıcaklığına kadar soğutuldular. Isıtma ve soğutma işlemleri 10 °C/dak. hızla gerçekleştirilmiştir.

Alaşımlardaki katı → katı faz dönüşümlerinin tespit edilmesi için diferansiyel termal analiz (DTA) metodu kullanıldı. Burada numuneler 10 °C/dak. ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 1100 °C ye kadar ısıtılarak faz dönüşümleri tespit edildi.

Alaşımların ters dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) metodu kullanıldı. Bu cihazdaki ısıtma programı ise, -50 °C den +30 °C ye kadar alınmıştır.

5.3.4. Metalografik gözlemler.

Metalografik gözlem amacıyla kullanılacak şekil hatırlamalı numuneler, önce β -faz bölgesinde, Alaşım 1 için 740 °C de 30 dakika, Alaşım 2 için 750 °C de 30 dakika olmak suretiyle homojenleştirme işlemine tabi tutuldu. Homojenleştirilen numuneler bu sıcaklıklardan su içine atılarak ani soğutma işlemi gerçekleştirildi.

Bu tür bir ısıl işleminden geçen numuneler önce polyester içerisine gömüldü. Daha sonra elmas pasta kullanılarak diskte parlatıldı. Parlatılan bu numuneler "2gr FeCl_3 + 10ml HCl + 30ml su + 10ml etanol" çözeltisi ile dağlandıktan sonra metalografik gözlemler yapıldı.

Bu numunelerin metalografik gözlemlerinde Olympus metal mikroskobu kullanıldı.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Alaşım elde edilmesinde kullanılan % 99.9 saflıktaki Cu, Sn, Zn numuneleri ve dökümü yapılan 75.8Cu - 24.2Sn ve 63.1Cu - 33.8Zn - 3.1Sn ağırlık yüzdeli alaşımlar üzerinde deneyler yapılmıştır. Bu deney grupları, saf elementler için x-ışını difraksiyonu; Cu-Sn ve Cu-Zn-Sn alaşımları için makroskobik şekil hatırlama gözlemleri, x-ışını toz difraksiyonu, termal analiz ve metalografik gözlemlerden oluşmaktadır.

6.1. Saf Elementlerin X-Işını Difraksiyonu Sonuçları

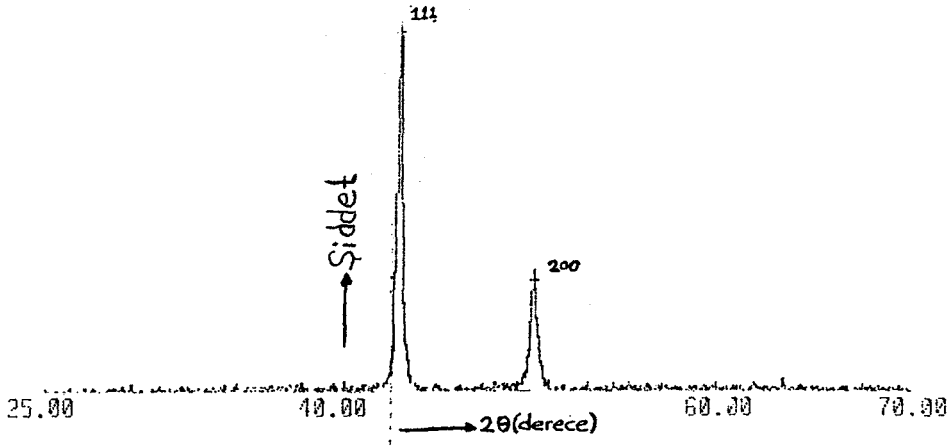
Tez konusunu teşkil eden Cu-Sn ve Cu-Zn-Sn alaşımlarını hazırlamak için kullanılan saf Cu, Zn ve Sn elementleri üzerinde x-ışını toz difraksiyonu ölçümleri yapıldı. Her bir element için elde edilen difraktogramlar, bu elementlerin orijinal difraktogramlarıyla karşılaştırıldı.

Şekil 6.1, Cu elementinin toz difraktogramını, Tablo 6.1 ise bu difraktogramdan elde edilen deneysel datayı göstermektedir. Burada, orijinal sonuçlarla uyum içerisinde 43.28° ve 50.40° açılarında sırayla 100 ve 31 şiddetlerinde pik elde edilmiştir. Bu pikleri veren düzlemler arası uzaklıklar $2d\sin\theta = \lambda$ Bragg bağıntısından sırayla 2.089 Å° ve 1.809 Å° olarak elde edilmiştir.

Saf Cu elementinin kristal yapısı fcc ve örgü parametresinin de $a = 3.607 \text{ Å}^\circ$ olmasından elde edilen piklerden birincisinin (111) düzlemlerine, ikincisinin de (200) düzlemlerine karşı geldiği belirlendi.

Şekil 6.2, Zn elementinin toz difraktogramını, tablo 6.2 ise bu difraktogramdan elde edilen verileri göstermektedir. Burada, orijinal sonuçlarla uyum içerisinde olan piklerin en kuvvetlisi, açı değeri 43.24° için şiddetin 100 olduğu piktir.

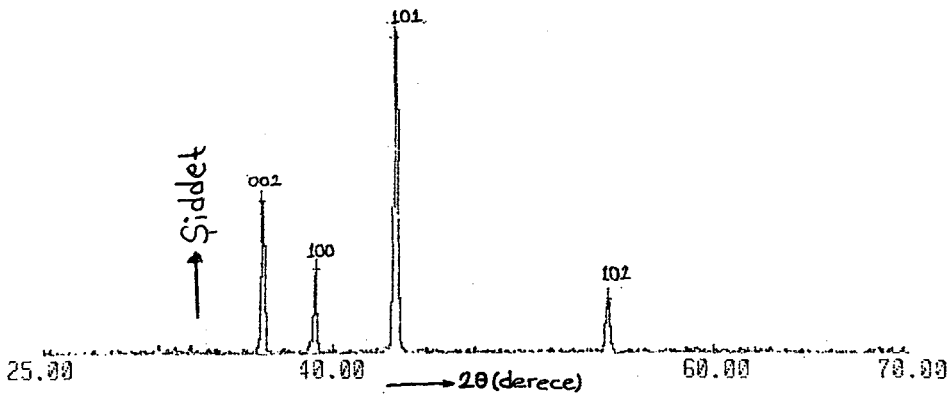
Saf Zn elementinin kristal yapısı bct ve örgü parametreleri de $a = 2.6649 \text{ Å}^\circ$; $c = 4.9468 \text{ Å}^\circ$ olmasından piklerin sırayla (002), (100), (101), (102) düzlemlerine karşı geldiği belirlendi.



Şekil 6.1. Cu elementinin toz difraktogramı

Tablo 6.1. Cu elementine ait x-ışını toz difraksiyon sonuçları ve düzlemlerin indisleri

I/I_0	2θ	(ölçülen) $d [A^{\circ}]$	(hesaplanan) $d [A^{\circ}]$	hkl
100	43.28	2.089	2.081	(111)
31	50.40	1.809	1.803	(200)



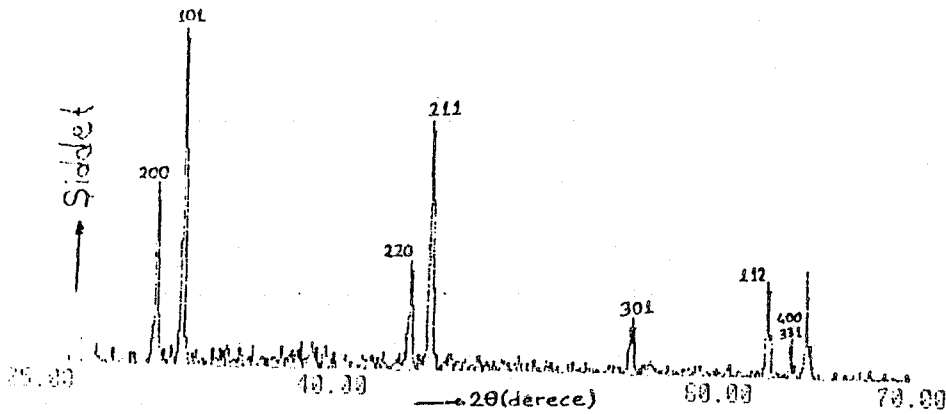
Şekil 6.2. Zn elementinin toz difraktogramı.

Tablo 6.2. Zn elementine ait x-ışını toz difraksiyon sonuçları ve düzlemlerin indisleri

I/I_0	2 θ	(ölçülen) $d [A^0]$	(hesaplanan) $d [A^0]$	hkl
49	36.32	2.471	2.473	(002)
27	39.04	2.305	2.307	(100)
100	43.24	2.091	2.091	(101)
17	54.36	1.686	1.687	(102)

Şekil 6.3, Sn elementinin toz difraktogramını, Tablo 6.3 ise bu difraktogramdan elde edilen deneysel sonuçları göstermektedir. Burada, Cu ve Zn elementlerine oranla daha fazla piklerin çıktığı görülmektedir. Açık değeri 32.08 de şiddeti 100 olan pik en şiddetli olanıdır.

Saf Sn elementinin α fazının tetragonal yapıda ve $a = 5.8311 A^0$; $c = 3.1814 A^0$ olmasından ve ayrıca β fazının (fcc) elmas yapıda $a = 6.4892 A^0$ olmasından, elde edilen difraksiyon piklerinin sırasıyla $(200)_\alpha$, $(101)_\alpha$, $(220)_\alpha$, $(211)_\alpha$, $(301)_\alpha$, $(112)_\alpha$, $[(331)_\beta$ ve $(400)_\alpha$] düzlemlerine karşı geldiği belirlendi. Sonuncu pikin hangi düzlem takımına ait olduğu belirlenemedi.

**Şekil 6.3.** Sn elementinin toz difraktogramı.

Tablo 6.3. Sn elementine ait x-ışını toz difraksiyon sonuçları ve düzlemlerin indisleri

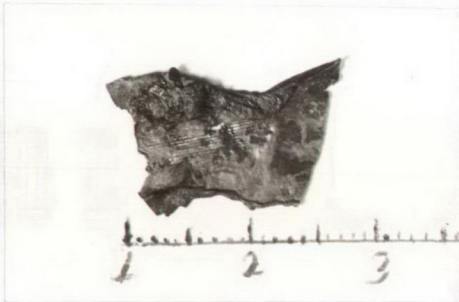
I/I_0	2θ	(ölçülen) $d [Å^0]$	(hesaplanan) $d [Å^0]$	hkl
53	30.68	2.912	2.915	$(200)_\alpha$
100	32.08	2.788	2.792	$(101)_\alpha$
30	43.96	2.058	2.061	$(220)_\alpha$
73	44.96	2.014	2.016	$(211)_\alpha$
14	55.52	1.654	1.658	$(301)_\alpha$
27	62.88	1.483	1.483	$(112)_\alpha$
9	63.88	1.456	1.488 - 1.457	$(331)_\beta - (400)_\alpha$
30	64.64	1.441	-----	-----

6.2 Makroskobik Şekil Hatırlama Gözlemleri

Cu, Zn, Sn saf elementlerinden, Tablo 5.1 de belirtilen % oranlarında olmak üzere Cu-Sn ve Cu-Zn-Sn alaşımları elde edildi. Bu alaşımların büyüklükleri, Şekil 5.1 deki hızlı katılaştırma sisteminin motor devri değiştirilerek istenilen ebatlarda elde edildi.

Şekil 6.4, elde edilen Alaşım 1 (Cu-Sn) numunelerinin döküm sonrası orijinal fotoğraflarını göstermektedir.

Şekil 6.5 de ise aynı alaşımın parlatılmış fotoğrafları görülmektedir. Bu numunelerin enleri 1cm - 2.2cm, uzunlukları 1.5cm - 3.2 cm, kalınlıkları ise 0.15mm - 0.25mm arasında değişmektedir.



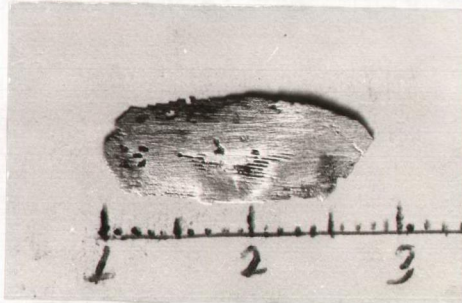


- b -

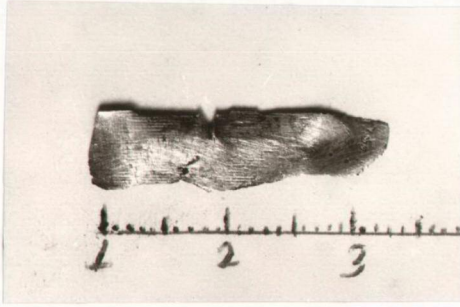


- c -

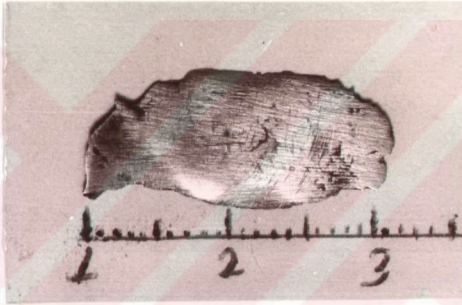
Şekil 6.4. Alaşım 1 (Cu-Sn) şerit numunelerinin döküm sonrası orijinal fotoğrafları (a-b-c)



- a -



- b -

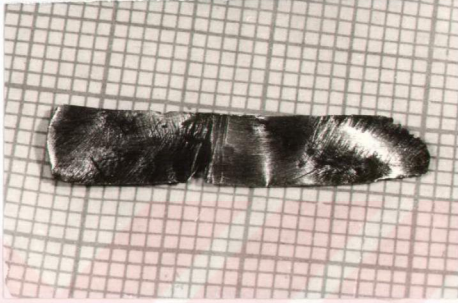


- c -

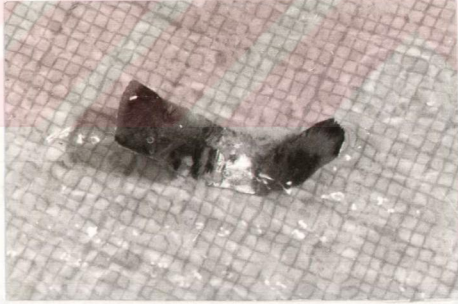
Şekil 6.5. Alaşım 1 (Cu-Sn) şerit numunelerinin parlatılmış fotoğrafları (a-b-c)

Dökümü yapılmış ve 740 °C de 30 dakika süreyle tavlانیp suda hızlı soğutulan Cu-Sn alaşımına ait şerit numuneler; şekil hatırlama olayının gerçekleşmesi için, $T < M_f$ sıcaklığındaki sıvı azot içerisinde deforme edildiler. Bu alaşımın orijinal hali düz şerit şeklinde olup deforme edilmiş durumda hilal şeklinde büküldü. Bu alaşımın orijinal şekli, Şekil 6.6a daki gibidir. Bu alaşımın sıvı azot içerisinde deforme edilmiş hali ve sıvı azottan çıkarıldıktan sonraki halinin fotoğrafları ise Şekil 6.6 b ve c de görülmektedir. Oda sıcaklığındaki fotoğrafı ise Şekil 6.6d de görülmekte olup; bu fotoğraf, Şekil 6.6a daki orijinal hali ile hemen hemen aynı görüntüye sahiptir. Ayrıca bu malzeme, oda sıcaklığından itibaren sıvı azot içine atılmak suretiyle martensite faz dönüşümünün gerçekleştiği sıcaklık bölgesinde soğutulunca, hiç bir dış zor

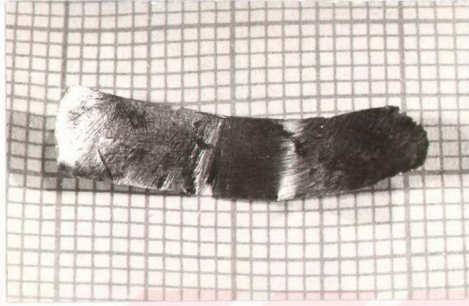
uygulamadan o sıcaklıkta martensite fazda bulunduğu zaman sahip olduğu bükülmüş halini kazanmıştır. Böylece üretilen bu malzemenin, düşük ve yüksek sıcaklıklardaki sahip olduğu şekilleri hatırlayıp o sıcaklıklardaki halini kazanmasıyla iki yönlü şekil hatırlama özelliği sergilediği belirlenmiştir.



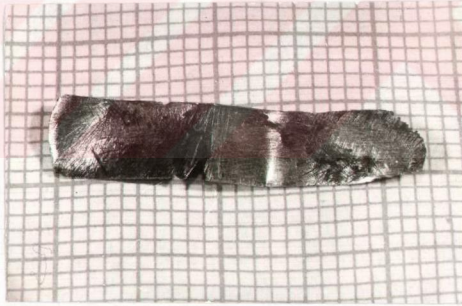
- a -



- b -



- c -



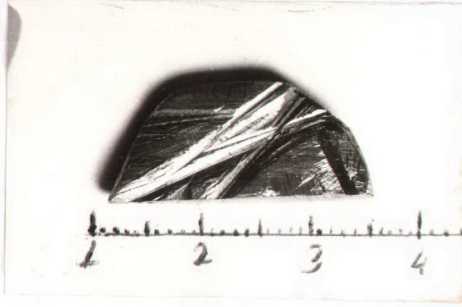
- d -

Şekil 6.6. Alaşım 1 numunesinin makroskobik şekil hatırlama olayı a) oda sıcaklığında iken sahip olduğu şekil, b) sıvı azot içinde, martensite faz bölgesinde zor uygulanarak deforme edilmiş hali, c) sıvı azot sıcaklığından oda sıcaklığına kadar ısınmakta iken ara durumdaki şekil, d) austenite faza, oda sıcaklığındaki şekline dönüşmüş hal.

Şekil 6.7, dökümü yapılan Cu-Zn-Sn orijinal alaşımın parçalara ayrılmış fotoğraflarını göstermektedir. Orijinal Cu-Zn-Sn alaşımı; 2.4cm çapında, 2.15mm kalınlığında olup, kütlesi 25g dır.

Şekil hatırlama olayının gözlenebilmesi amacıyla, bu alaşım da Cu-Sn alaşımı gibi sıvı azot içerisinde deforme edildi. Ancak, bu alaşım sıcaklığının değiştirilmesiyle düşük ve yüksek sıcaklık şekillerini göstermemiş ve sonuçta bu alaşımda şekil hatırlama olayı makroskobik olarak gözlenememiştir. Bunun sebebi; gözlem yapılan malzemenin boyutlarının şekil hatırlama etkisi ile doğacak zor etkilerinin malzemeyi ters dönüşümün gözlenmesine yetecek deformasyonu sağlamayı gerçekleştirecek oranda yüksek olmayışındandır veya alaşım hazırlama sırasında kullanılan metallerin saflıklarının yetersiz olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca alaşım oranlarında yapılabilecek bir hesaplama hatası da malzemenin şekil hatırlama özelliğini büyük ölçüde etkilemektedir. Alaşımın tablo 5.1 de görülen elektron/atom oranının düşük olması da bu alaşımın şekil hatırlama özelliği gösterme ihtimalinin zayıf olduğuna delalet etmektedir.

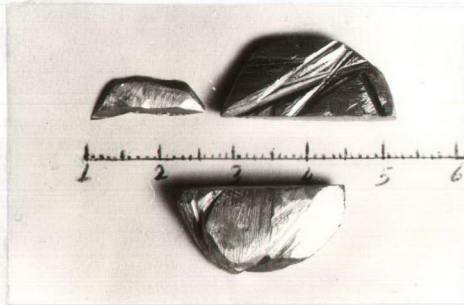




- b -



- c -



- d -

Şekil 6.7. Alaşım 2 (Cu-Zn-Sn) külçe numunesinin parçalara ayrılmış fotoğrafları (a-b-c-d)

6.3. X-ışını Toz Difraksiyonu Sonuçları

Cu-Sn alaşımı için, alaşım döküldükten sonra doğrudan eğelenmiş numune ve eğelenmiş numunenin 740 °C de 30 dakika süreyle homojenleştirme işlemine tabi tutulmasından sonra olmak üzere iki farklı x-ışını toz difraktogramı alındı.

Şekil 6.8, eğelenmiş numuneden tavlama işlemi yapılmadan alınan difraktogramı göstermektedir. Burada 2 θ için 42.28° de tek bir pik elde edilmiştir. Bu pikin çok düzgün bir pik olmadığı görülmektedir. Pikte meydana gelen gürültülerin, eğeleme işlemi esnasında oluşan zor-zorlanma etkilerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca pikin çok geniş bir şekilde ortaya çıkması bu hızlı soğutulmuş numunenin camısı yapılar da sahip olduğuna delalet etmektedir. Pikin oldukça geniş olmasına rağmen konumunu saf kalay'ın α fazının (220) düzlemi ile saf bakır'ın (111) düzlemi yakınlarında bulunması çok küçük miktarda bakırlı ve kalaylı tanelerin de mevcut olabileceğine delalet etmektedir. Ayrıca, Cu-Sn alaşımı oda sıcaklığında B2(DO₃) yapıda bulunduğundan bu pikin austenite faza ait olabileceği de tahmin edilmektedir (Some, vd., 1992). Bu difraktogramlarda gözlenen piklerin saf bakır'ın (111) düzleminin 2 θ değerinden (43.28-42.28) = 1 derece kadar saptığı ve saf kalay'ın (220) düzleminin 2 θ değerinden de (43.96-42.28) = 1.68 derece saptığı görülmektedir. Tablo 6.4 ise bu difraktograma ait deneysel datayı göstermektedir.

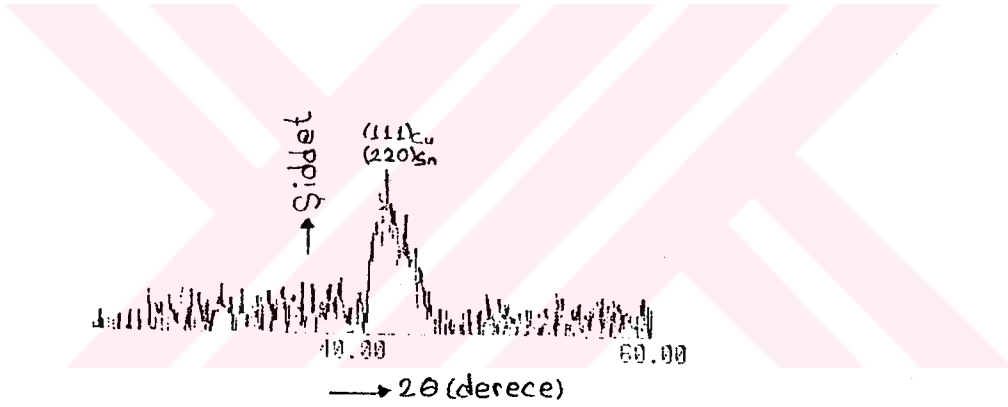
Şekil 6.9 ise eğelemek suretiyle toz haline getirildikten sonra 740 °C de 30 dakika süreyle homojenleştirme işleminden geçirilen Cu-Sn alaşımına ait x-ışını difraktogramını göstermektedir. Bu difraktogramda da yaklaşık olarak aynı 2 θ açısında bir pik elde edilmiştir. Fakat buradaki pikin Şekil 6.8 deki pike göre daha net ve keskin olduğu görülmektedir. Buna göre Şekil 6.8 deki pikte meydana gelen dalgalanmaların eğelenme esnasında ortaya çıkan zor-zorlanma etkilerinden kaynaklandığı ve küçük oranda camısı yapıların varlığından kaynaklandığı düşünülmüştür. Tavlama işlemi sonunda elde edilen şekil 6.9 daki difraktogramın daha keskin oluşunun sebebi eğeleme ile oluşan zor-zorlanma etkisinin ve camısı yapıya sahip kısımların tavlama sırasında az da olsa kristalleşmesi sonunda ortadan kalktığı sonucuna varıldı. Yine bu pikte bazı çıkıntılar görünmektedir ve saf bakır elementinin (111) düzleminin piki ile saf kalay elementinin (220) α pikinin konumu civarındadır. Alaşım içinde bakır ağırlıklı ve kalay ağırlıklı bölgelerin daha-büyükce tanecikler şeklinde mevcudiyetine delalet etmektedir. Ayrıca Cu-Sn alaşımının oda sıcaklığında austenite yapıya sahip olduğu ve onun da B2(DO₃) yapıda olduğu literatürden bilinmektedir. Bu pikin austenitin DO₃ pikine karşı gelebileceği de tahmin edilmektedir. Şekil 6.9 dan elde edilen difraksiyon datası Tablo 6.5 de görülmektedir.

Tablo 6.4. Alaşım 1 numunesinin tavlama yapılmamış x-ışını toz difraksiyon sonuçları.

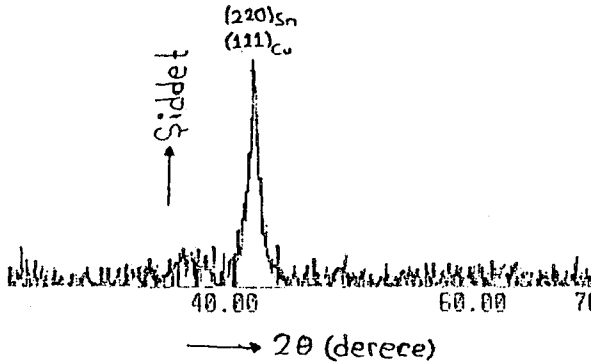
I/I_0	2θ	$d [A^0]$
100	42.28	2.136

Tablo 6.5. β -fazında homojenleştirilmiş Alaşım 1 numunesinin x-ışını toz difraksiyon sonuçları.

I/I_0	2θ	$d [A^0]$
100	42.52	2.124



Şekil 6.8 Alaşım 1 numunesinin tavlama yapılmadan x-ışını toz difraktogramı

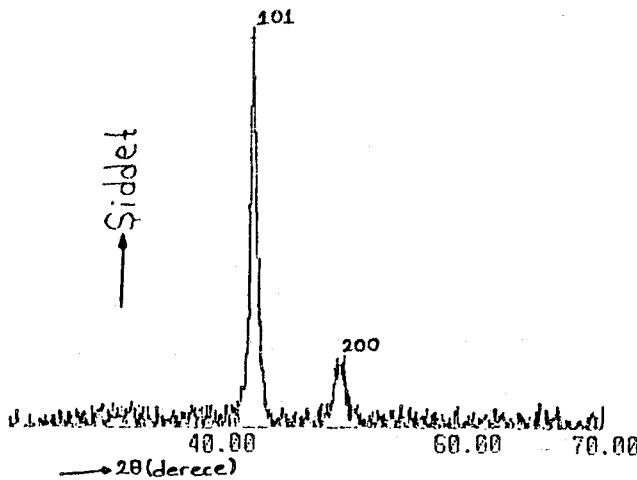


Şekil 6.9. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 1 numunesinin x-ışını toz difraktogramı

Literatüre göre (Some, vd., 1992), şekil hatırlamalı Cu-Sn alaşımında ana fazdan martensit faza dönüşüm $DO_3 \rightarrow 2H, 18R$ şeklindedir. Buna göre Şekil 6.8 ve 6.9 daki difraktogramların austenit faza ait yapıyı temsil ettiği daha kuvvetli görünmektedir. Martensit faz yapısı oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda ortaya çıktığından martensit yapının düzlemlerine ait piklerin ortaya çıkması mümkün değildir.

Şekil 6.10, döküm sonrası ekleme ile toz haline getirilen Cu-Zn-Sn alaşımına ait toz difraksiyon desenini göstermektedir. Şekil 6.11 ise, β -faz bölgesinde 30 dakika süreyle homojenleştirme işlemine tabi tutulup suda soğutulan Cu-Zn-Sn alaşımının toz difraktogramını göstermektedir. Bu grafiklere göre, tavllanmış numunenin x-ışını difraksiyon deseni diğerine nazaran daha keskin ve net piklere sahiptir. Tavlama işlemi sonucunda difraksiyon piklerinin daha keskin olarak meydana gelmesi, döküm numunesindeki düzensizliklerin azalmış olmasına ve kristal tanelerinin daha fazla büyümüş olmasına delalet etmektedir.

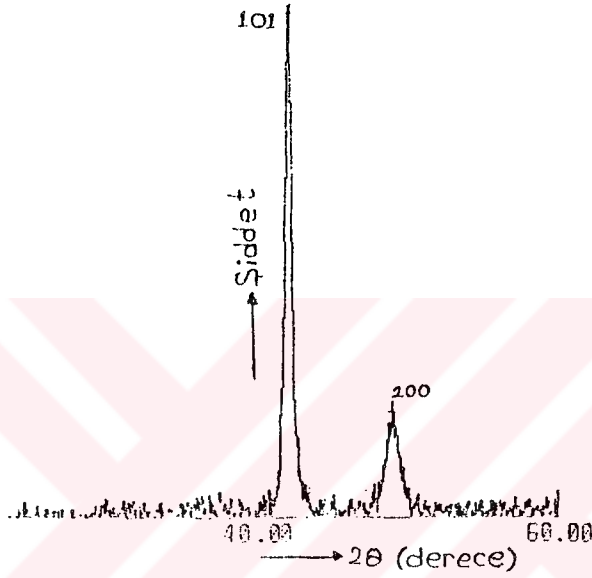
Tavllanmış ve tavlannmamış difraktogramdaki pikler hemen hemen aynı 2θ açılarında ortaya çıkmıştır. Bunun anlamı tavlama ile kristal yapının değişmemiş olmasıdır. Her iki difraktogramın pikleri saf Cu, saf Zn ile karşılaştırıldığında birinci pikin saf çinko' nun $(101)_{Zn}$ düzlemi pikine yakın, ikinci pikin de saf bakır' ın $(200)_{Cu}$ pikine yakın olduğu görülmektedir. Burada gözlenen $(101)_{Zn}$ pikinin 2θ değeri saf $(101)_{Zn}$ pikinin 2θ değerinden $(43.24-42.60) = 0.64$ derece, burada gözlenen $(200)_{Cu}$ pikinin 2θ değerinin de saf $(200)_{Cu}$ pikinin 2θ değerinden $(50.40-49.20) = 1.20$ derece farklı olduğu görülmektedir. Bu farklılık austenit yapıdan kaynaklanacağı gibi αCu ve βZn katı çözeltilerinden ve ayrıca %3 Sn katkısından kaynaklanmış olabilir.



Şekil 6.10. Alaşım 2 numunesinin tavlama yapılmadan önce elde edilen x-ışını toz difraktogramı

Tablo 6.6. Alaşım 2 numunesinin tavlama yapılmamış x-ışını toz difraksiyon sonuçları

I/I_0	2θ	$d [Å]$	hkl
100	42.60	2.120	$(101)_{Zn}$
16	49.20	1.850	$(200)_{Cu}$

**Şekil 6.11.** β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 2 numunesinin x-ışını toz difraktogramı**Tablo 6.7.** β -fazında homojenleştirilmiş Alaşım 2 numunesinin x-ışını toz difraksiyon sonuçları.

I/I_0	2θ	$d [Å]$	hkl
100	42.24	2.138	$(101)_{Zn}$
21	49.04	1.856	$(200)_{Cu}$

Literatüre göre (Brown, 1982), Cu-Zn-Sn alaşımına ait austenit $\rightarrow$ martensit faz dönüşümü B2 (DO_3) $\rightarrow$ 9R (18R) şeklinde ortaya çıkar ve üzerinde çalışılan Cu-Zn-Sn alaşımı oda sıcaklığında austenit yapıda olduğundan dolayı ; Şekil 6.10 ve 6.11 deki difraksiyon desenlerinin B2 veya DO_3 yapıya ait olduğu sonucuna varılmıştır. Alaşım 2 oda sıcaklığında austenit yapıda olduğundan martensit fazın 9R veya 18R yapısından hangisine sahip olduğu tesbit edilememiştir.

Tavlanmış ve tavlanmamış Cu-Zn-Sn alaşımına ait olan ve Şekil 6.10 ile Şekil 6.11 de gösterilen difraksiyon desenlerinden elde edilen difraksiyon datası, karşılaştırma amacıyla Tablo 6.6 ve 6.7 de verilmiştir. Bu tablolardan, ölçülen 2θ ve hesaplanan düzlemler arası d mesafelerinin fazla değişmediği görülmektedir

6.4. Termal Analiz Ölçüm Sonuçları

Hızlı katılaştırma fırınından dökümü yapılan Alaşım 1 ve Alaşım 2 nin termal analiz ölçümlerinin incelenmesi için ikişer grup deney yapılmıştır.

a) Alaşım 1 ve Alaşım 2 den, hızlı katılaştırma fırınından dökümü yapıldığı gibi ölçümler alındı.

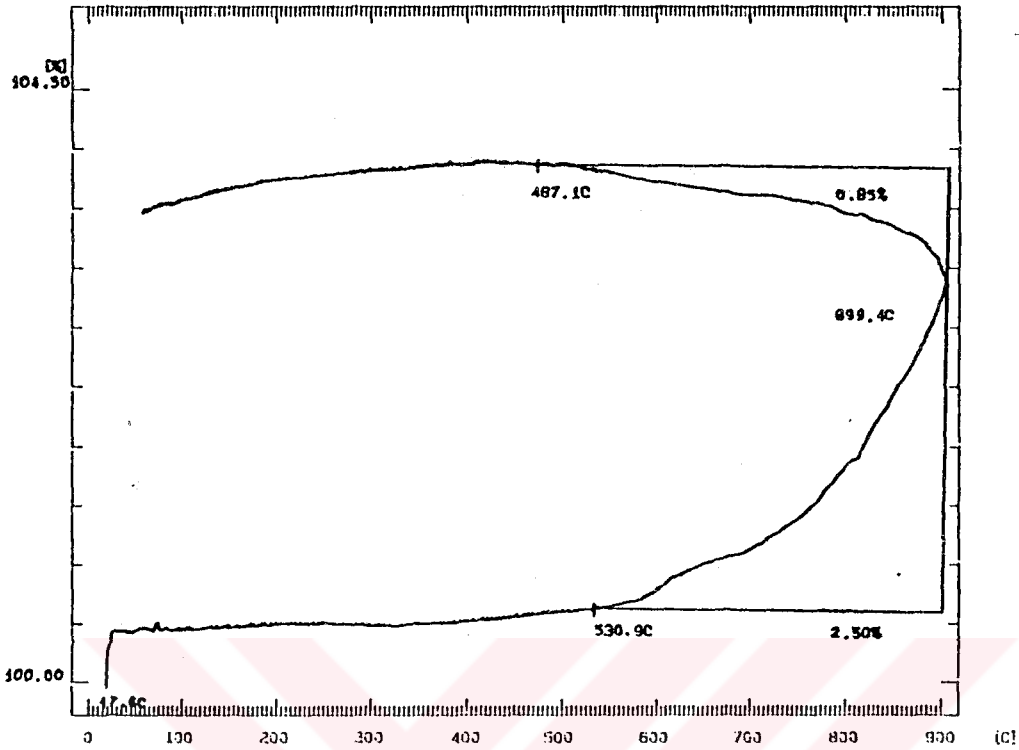
b) β - faz bölgesinde, Alaşım 1 740°C de 30dk, Alaşım 2 ise 750°C de 30dk ısıtma işlemi tabi tutularak ölçümleri yapıldı.

Her iki deney grubu için ısıtma ve soğutma oranları $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak seçildi.

6.4.1. Alaşım 1 (Cu-Sn) için termal analiz sonuçları

Şekil 6.12, Alaşım 1 den dökümü yapıldığı gibi alınan 13.8 mg. parça numunenin kütlesinde sıcaklıkla meydana gelebilecek değişimlerin incelenmesi amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) ölçümünden alınan grafiği göstermektedir.

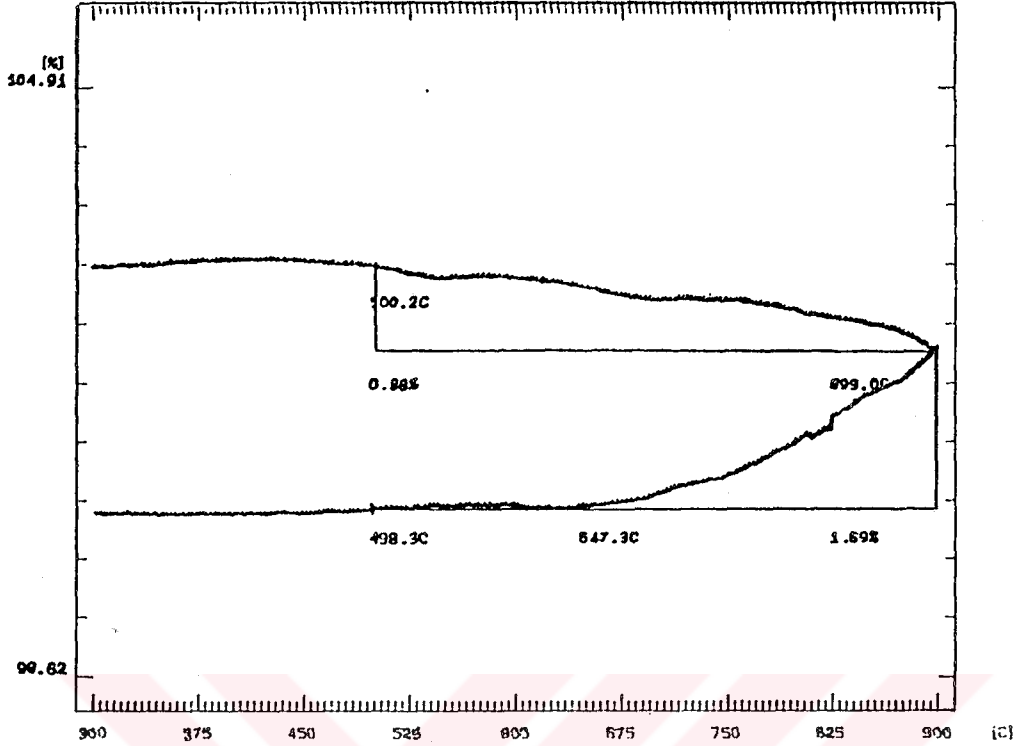
Bu numune , oda sıcaklığından 900°C ye, 900°C den de 100°C ye kadar $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$. lık hızla ısıtılmış ve soğutulmuştur. Isıtma durumunda 530.9°C ye kadar yatay olan TGA eğrisi, bu sıcaklıktan 899.4°C ye kadar numunede %2.50 lik kütle artışı meydana geldiğini göstermektedir. Numunenin kütlesindeki artışlar soğutma esnasında da devam etmiş ve 899.4°C den 467.1°C ye kadar soğutma sonunda %0.85 lik artış tespit edilmiştir. Başlangıçta 13.8mg olan numunenin kütlesi, ısıtma ve soğutma işlemleri sonunda 14.26mg' a yükselmiştir. Bu kütle artışları oksitlenmeden kaynaklanmaktadır. Eğriden, malzemenin makina aksamı olarak kullanılması halinde sürtünme ve ısınmaya bağlı olarak oluşabilecek oksitlenme davranışının tahmini konusunda bilgi elde edilebilir.



Şekil 6.12. Alaşım 1 numunesinin tavlama yapılmadan termogravimetrik analiz grafiği.

Şekil 6.13, β - faz bölgesinde, 740 °C de 30dk ısıtılma tabi tutulmuş Alaşım 1 den alınan 7 mg. parça numunenin kütlesinde sıcaklıkla meydana gelebilecek değişimlerin incelenmesi amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) ölçümünden alınan grafiği göstermektedir.

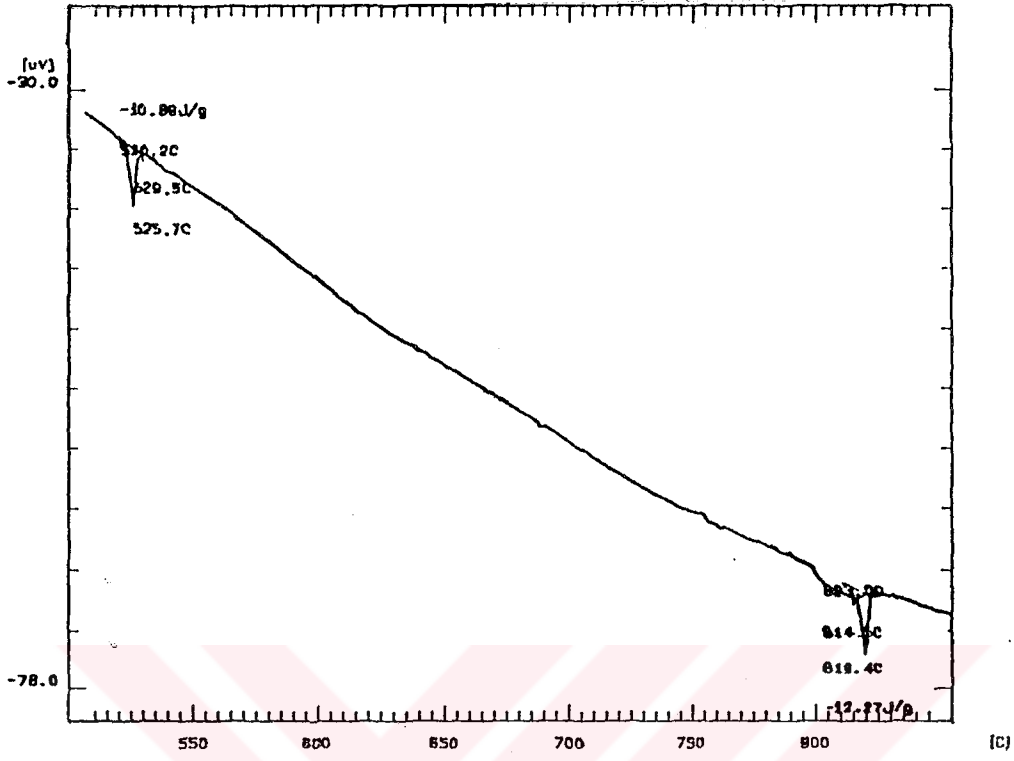
Bu numune , oda sıcaklığından 900 °C ye, 900 °C den de 100 °C ye kadar 10 °C/dk. lık hızla ısıtılmış ve soğutulmuştur. Isıtma durumunda 498.3 °C ye kadar yatay olan TGA eğrisi, bu sıcaklıktan 647.3 °C ye kadar çok az artış göstermiş, sonra da 899.0 °C ye kadar önemli oranda artışlara sahip olmuş ve sonuçta toplam olarak %1.69 luk kütle artışı meydana gelmiştir. Numunenin kütlesindeki artışlar soğutma esnasında da devam etmiş ve 899.0 °C den 500.2 °C ye kadar soğutma sonunda %0.88 lik artış tesbit edilmiştir. Başlangıçta 7mg olan numunenin kütlesi, ısıtma ve soğutma işlemleri sonunda 7.18mg' a yükselmiştir. Bu kütle artışlarının oksitlenmeden kaynaklandığı tesbit edilmiştir. Bu eğrinin davranışı malzemenin teknolojiye kullanımı sırasında sıcaklığa bağlı olarak oksidasyonun hızını ve mekanizmasını sergilemektedir. Sürtünmeli ve sıcaklığı yükselebilen bir malzemenin oksitlenme davranışına ışık tutma açısından öneme sahiptir. Isınırken daha hızlı, soğurken daha yavaş oksidasyonu olduğu grafikten açıkça görülmektedir.



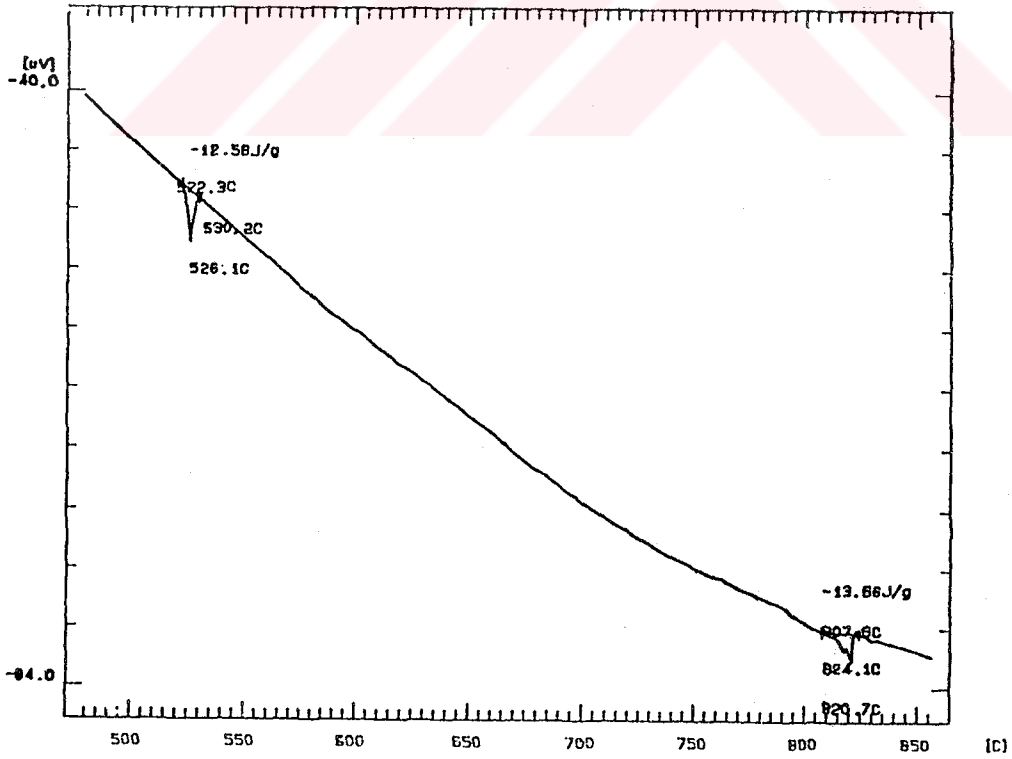
Şekil 6.13. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 1 numunesinin termogravimetrik analiz (TGA) grafiği

Şekil 6.14, Alaşım 1 den dökümü yapıldığı gibi alınan parça numunenin katı $\rightarrow$ katı faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için alınan diferansiyel termal analiz (DTA) eğrisini göstermektedir. Bu eğri üzerinden de görüleceği gibi alaşım $\alpha + \delta$ fazından $\alpha + \gamma$ fazına 522.3 $^{\circ}\text{C}$ de dönüşmeye başlamış ve dönüşüm 530.2 $^{\circ}\text{C}$ tamamlanmıştır. Sıcaklığın artırılmasına karşılık 807 ile 824 $^{\circ}\text{C}$ ler arasında da $\alpha + \text{sıvı}$ fazındadır. Şekil 4.1 de Cu-Sn alaşımına ait faz diyagramında, katı $\rightarrow$ katı faz geçiş sıcaklıkları görülmektedir (Sunwoo, vd., 1992).

Şekil 6.15, β - faz bölgesinde, 740 $^{\circ}\text{C}$ de 30dk ısıtılma tabi tutulmuş Alaşım 1 den alınan parça numunenin katı $\rightarrow$ katı faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için alınan diferansiyel termal analiz (DTA) eğrisini göstermektedir. Bu eğri üzerinden de görüleceği gibi alaşım $\alpha + \delta$ fazından $\alpha + \gamma$ fazına 520 $^{\circ}\text{C}$ de dönüşmeye başlamış ve dönüşüm 529.5 $^{\circ}\text{C}$ tamamlanmıştır. Sıcaklığın artırılmasına karşılık 814 ile 823 $^{\circ}\text{C}$ ler arasında da $\alpha + \text{sıvı}$ fazındadır. Şekil 4.1 de Cu-Sn alaşımına ait faz diyagramında, katı $\rightarrow$ katı faz geçiş sıcaklıkları görülmektedir (Sunwoo, vd., 1992). DTA eğrisi bu faz diyagramını açıkça doğrulamaktadır. Burada piklerdeki hafif kaymalar tavlamanın etkisiyle ölçüm sırasında kullanılan malzeme, numune miktarının farklı oluşundan ileri gelmektedir.



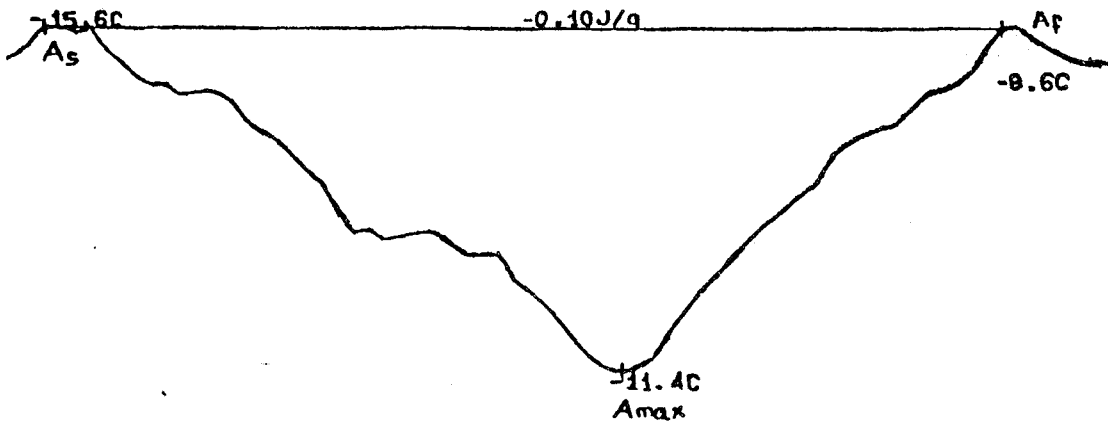
Şekil 6.14. Alaşım 1 numunesinin tavlama yapılmadan diferansiyel termal analiz grafiği

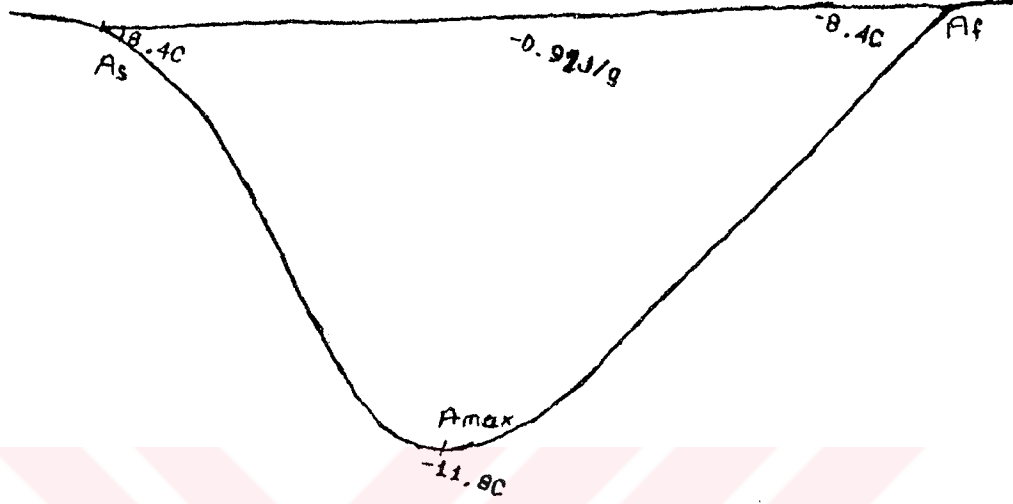


Şekil 6.15. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 1 numunesinin diferansiyel termal analiz (DTA) grafiği

Kullanılan alaşımın (Cu-Sn), -90°C den daha düşük sıcaklıklarda martensite faza dönüşmüş olduğu literatürden (Kennon, 1972) bilinmektedir. Bundan dolayı dökümden elde edilen parça numune DSC cihazının içine yerleştirildikten sonra haznesi sıvı azot ile doldurularak martensite faza dönüşüm gerçekleştirildi. DSC nin en düşük sıcaklık göstergesi -60°C den başlayarak 10°C/dak ile ısınmaya başladı. Bu sıcaklıkta martensite fazda olduğu düşünülen numunenin gerçekten martensite faz yapısında ise sıcaklık yükseltirken yüksek sıcaklık fazı olan austenite faza dönüşümü beklenmekte idi. Tahmin edildiği gibi numune -15.6°C de austenite dönüşüme başladı, dönüşüm -11.40°C de maksimum hızda gerçekleşti ve -8.6°C de tamamlandı. Böylece elde edilen alaşım için $A_s = -15.6^{\circ}\text{C}$ ve $A_f = -8.6^{\circ}\text{C}$ olduğu belirlendi. Şekil 16.a 13mg parça numuneden, Şekil 16.b ise 72mg parça numuneden elde edilen DSC eğrilerini göstermektedir. Numune miktarlarının farklılık göstermesi A_s , A_{max} ve A_f sıcaklıklarında fazla değişme meydana getirmediği halde her iki endotermik reaksiyonun enerjisinde büyük farklılığa sebep olmuştur. Birincisinde reaksiyon enerjisi -0.10J/g iken ikincisinde -0.92J/g olmuştur ki neredeyse kütle oranlarına yakın değerdedir.

Ayrıca her iki pike ait A_{max} sıcaklıklarından ve $[\ln(\Phi / T_p - T_0) = E_a / RT_p]$ denkleminin kullanılmasından; Şekil 16.a' nın dönüşüm aktivasyon enerjisi $E_a = 284.97\text{ kJ/mol}$, Şekil 16.b' nin dönüşüm aktivasyon enerjisi de $E_a = 359.40\text{ kJ/mol}$ olduğu belirlendi. Diğer taraftan A_s ile A_{max} arasındaki eğri bölgesinin eğiminden düşük sıcaklık aralığında dönüşümün daha hızlı, A_{max} ile A_f arasındaki eğri parçasının eğiminden de yüksek sıcaklık bölgesinde dönüşümün yavaş gerçekleştiği ve dönüşüm hızının düşük olduğu anlaşılmaktadır.



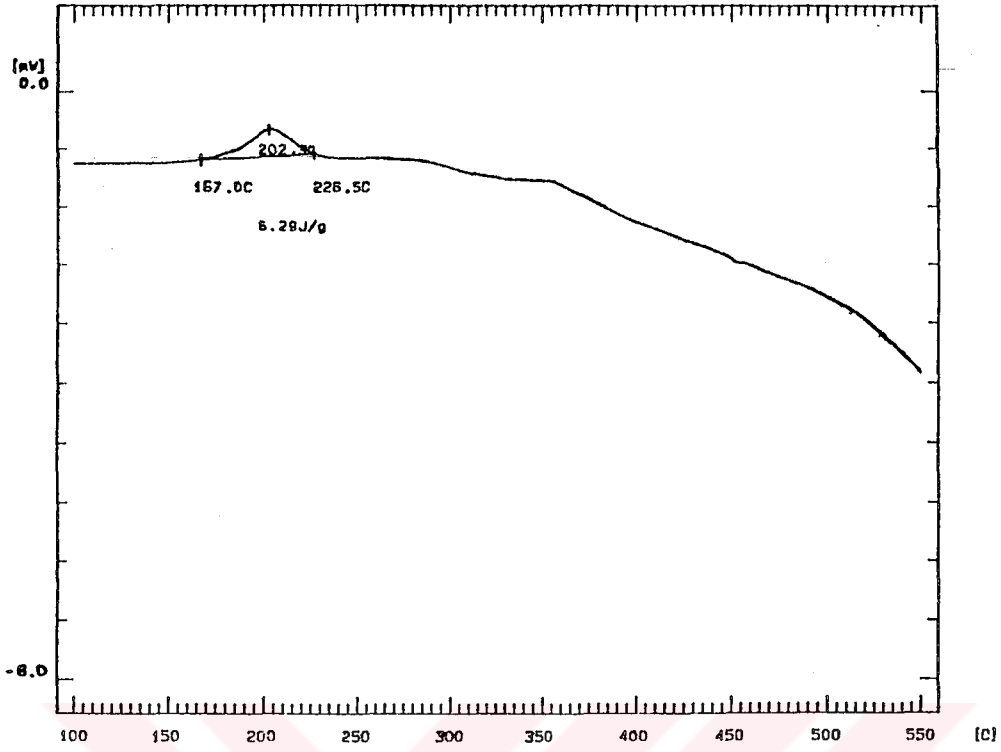


- b -

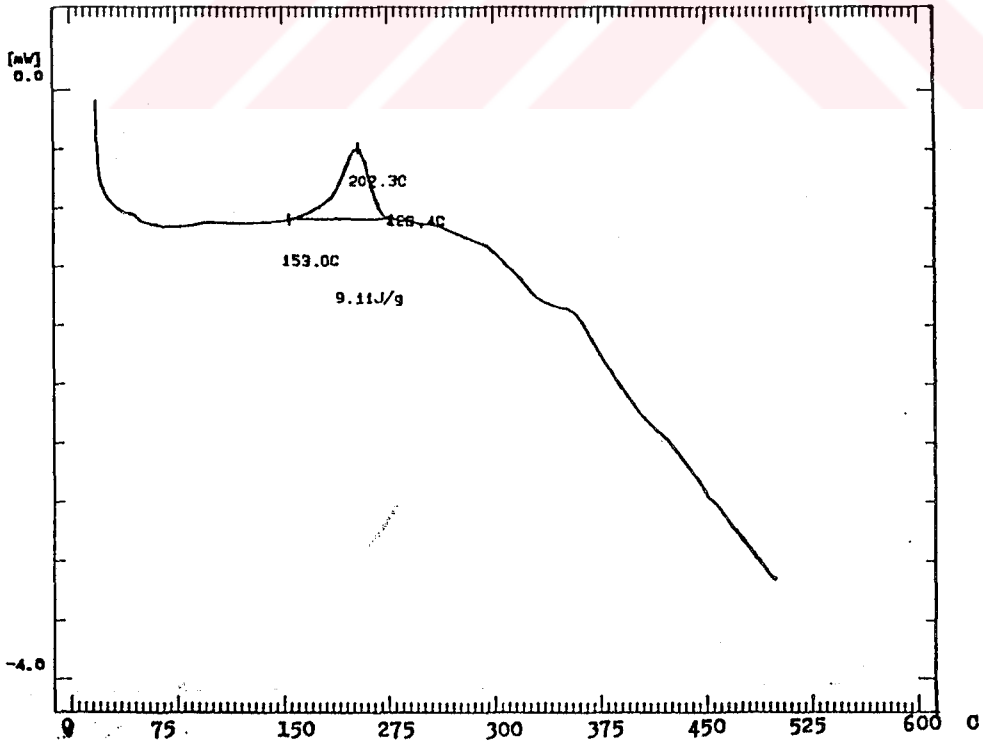
Şekil 6.16. Alaşım 1 in martensit $\rightarrow$ austenit ters dönüşüm sıcaklıkları A_s ve A_f nin belirlenmesi için diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) eğrileridir. Şekil 6.16 a ve b ye göre austenit başlama sıcaklıkları -15.6°C , -18.4°C ; bitiş sıcaklıkları ise -8.6°C - 8.4°C dir.

Şekil 6.17, Alaşım 1 den dökümü yapıldığı gibi alınan 10 mg parça numunenin düşük sıcaklık katı $\rightarrow$ katı faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için alınan diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) eğrisini göstermektedir. Bu eğri üzerinden de görüleceği gibi alaşım da 167.0 ile 226.5°C sıcaklıkları arasında yeni bir faz dönüşümü meydana gelmiş ve dönüşüm esnasında numune 6.29 J/g lık bir enerji dışarı vermiştir.

Şekil 6.18, Alaşım 1, β - faz bölgesinde, 740°C de 30 dk ısıtılma tabi tutulmuş 8.8 mg parça numunenin düşük sıcaklık katı $\rightarrow$ katı faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için alınan diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) eğrisini göstermektedir. Bu eğri üzerinden de görüleceği gibi alaşım da 153.0 ile 226.4°C sıcaklıkları arasında yeni bir faz dönüşümü meydana gelmiş ve dönüşüm esnasında numune 9.11 J/g lık bir enerji dışarı vermiştir. Her ikisinde de maksimum dönüşüm sıcaklığı 202.2°C çıkmıştır.



Şekil 6.17. Alaşım 1 in tavlama yapılmadan diferansiyel tarama kalorimetresi grafiği



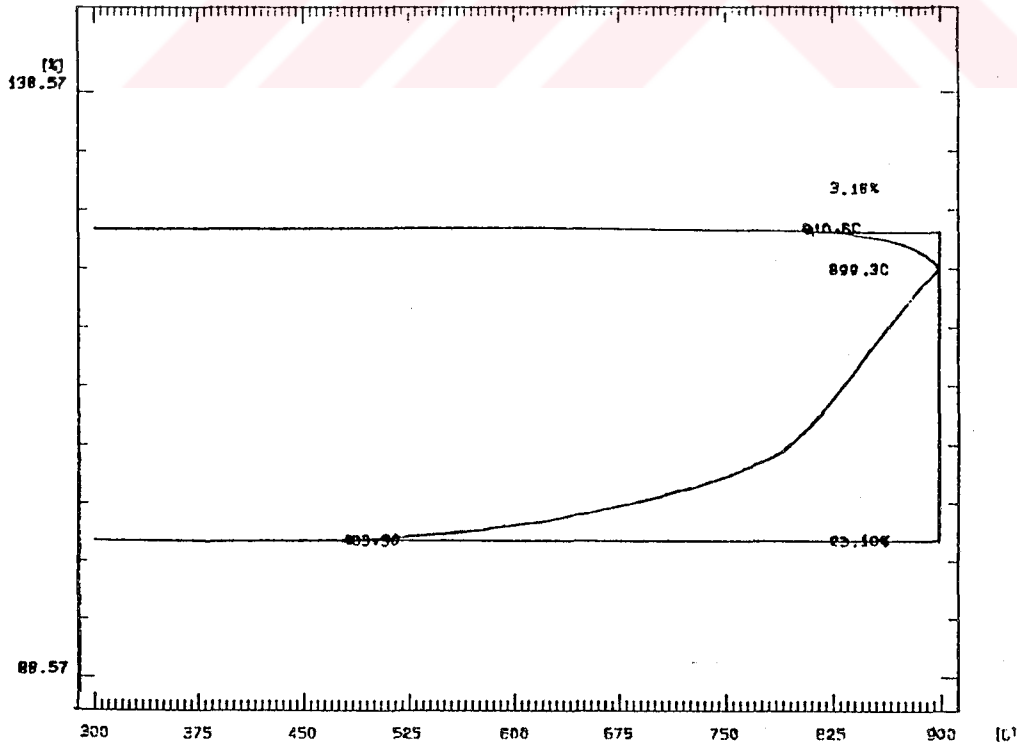
Şekil 6.18. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 1 numunesinin diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) grafiği

6.4.2. Alaşım 2 (Cu-Zn-Sn) için termal analiz sonuçları

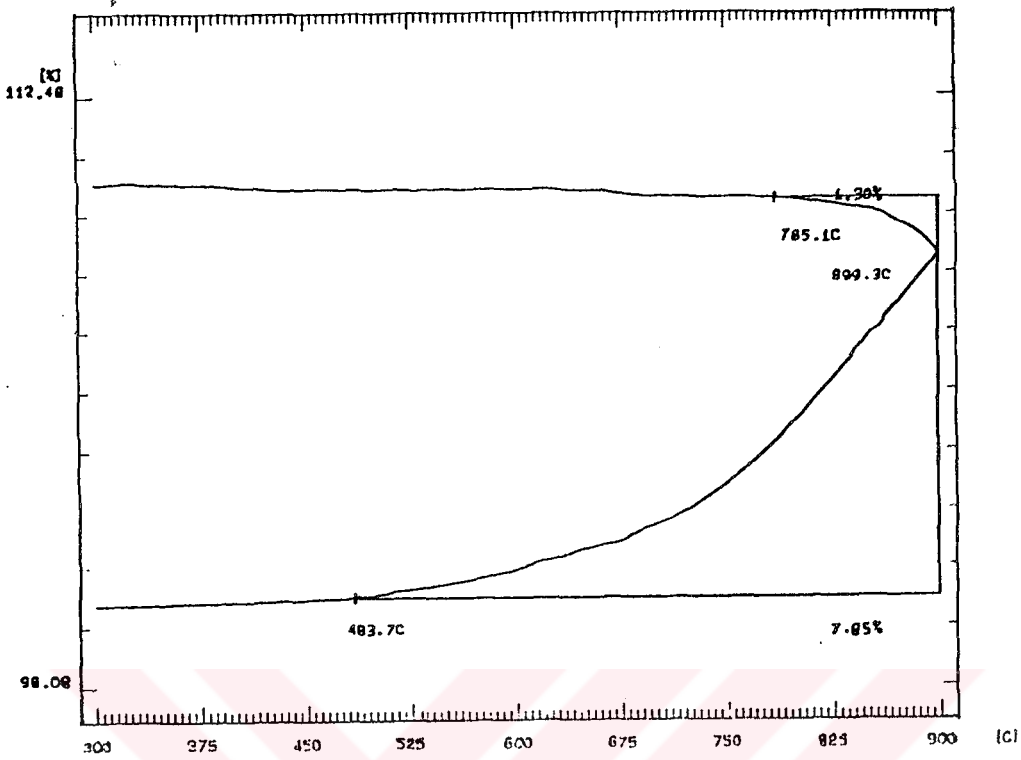
Şekil 6.19, Alaşım 2 den dökümü yapıldığı gibi alınan 8 mg toz numunenin sıcaklıkla kütlelerinde meydana gelebilecek değişimlerin incelenmesi amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) ölçümü sonucunda ortaya çıkan grafiği göstermektedir.

Bu numune, oda sıcaklığından 900 °C ye, 900 °C den de 100 °C ye kadar 10 °C/dk.lık hızla ısıtılmış ve soğutulmuştur. Bu TGA eğrisinin, ısıtma durumunda, 483.3 °C ye kadar yatay olduğu, yani numunede kütle artışının olmadığı görülmektedir. Bu sıcaklıktan 899.3 °C ye kadar ısıtmada ise numune kütlelerinde %23.1 lik kütle artışı olduğu tesbit edilmiştir. Bu artış ters dönüşümde de devam etmiş ve 810.6 °C ye kadar soğutma ile de %3.16 lık kütle artışı olmuştur. Daha ileri soğutmalarda ise kütle artışının olmadığı görülmektedir. Başlangıçta 8 mg. olan toz numune, bu kütle artışları sonunda 10.16 mg olmuştur.

Bu alaşımda büyük oranda oksitlenme meydana gelmiştir (%26 civarında) oksitlenme hızının 825 °C den itibaren artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Eğri, alaşımın oksitlenme mekanizmasına ışık tutmaktadır.



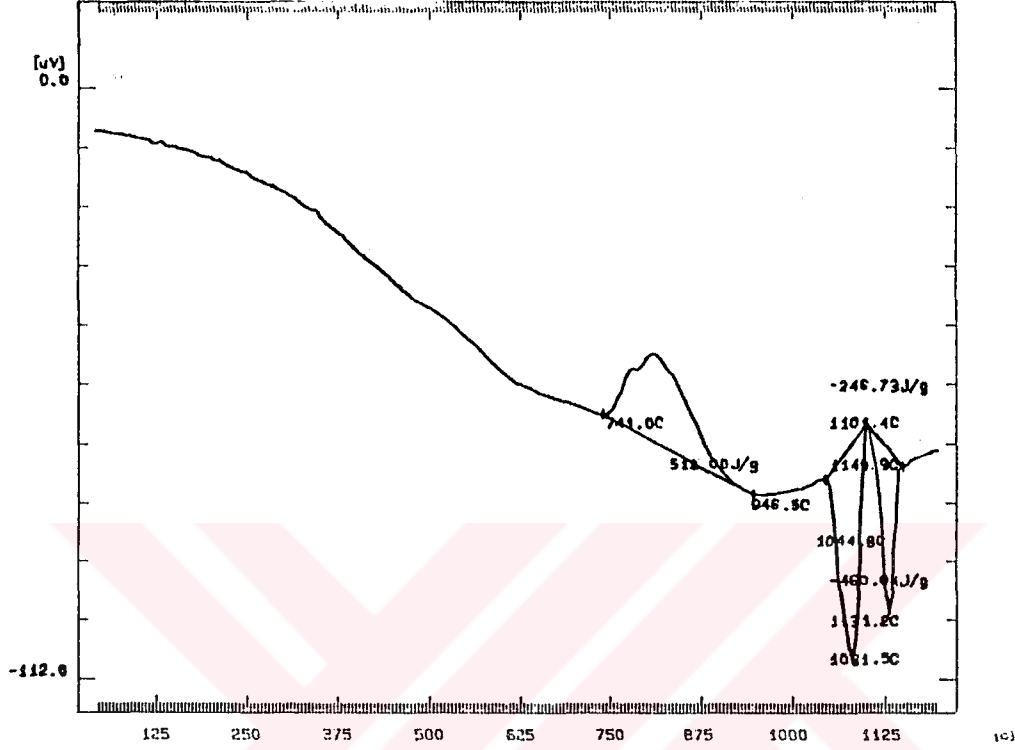
Şekil 6.19. Alaşım 2 numunesinin tavlama yapılmadan termogravimetrik analiz grafiği.



Şekil 6.20. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 2 numunesinin termogravimetrik analiz grafiği.

Şekil 6.20, Alaşım 2 için β - faz bölgesinde, 740 $^{\circ}\text{C}$ de 30 dk ısıtılma tabi tutulmuş 8 mg. toz numunenin sıcaklıkla kütlede meydana gelebilecek değişimlerin incelenmesi amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) ölçümü sonucunda ortaya çıkan grafiği göstermektedir.

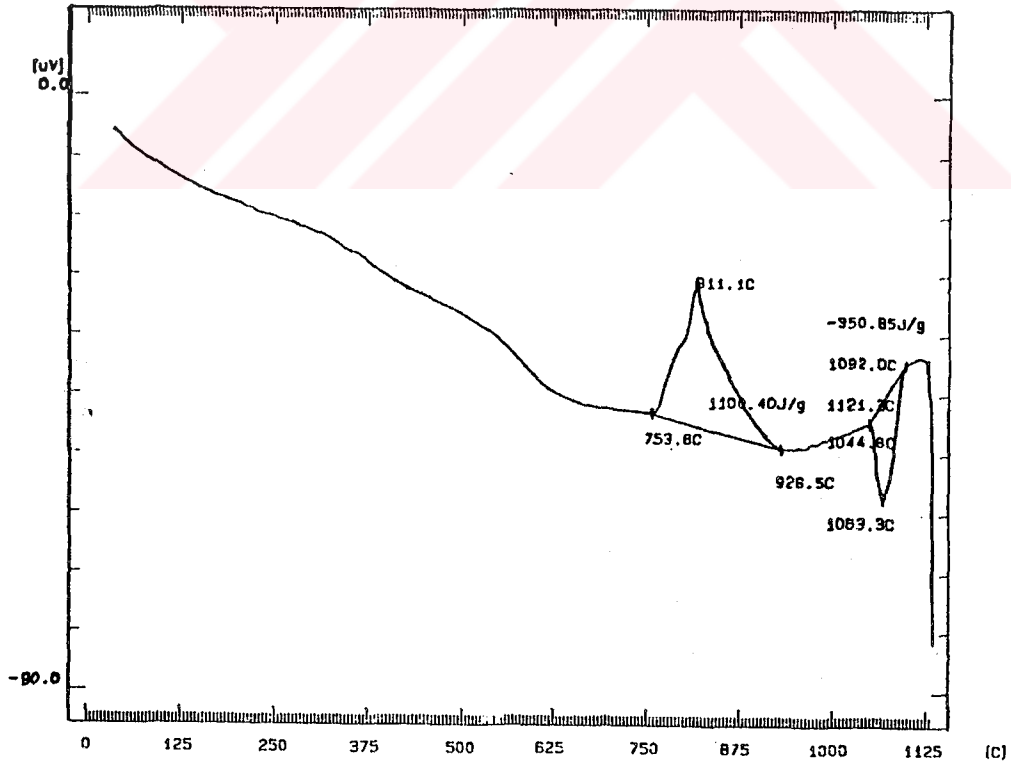
Bu numune, oda sıcaklığından 900 $^{\circ}\text{C}$ ye, 900 $^{\circ}\text{C}$ den de 100 $^{\circ}\text{C}$ ye kadar 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$. lık hızla ısıtılmış ve soğutulmuştur. Bu TGA eğrisinin, ısıtma durumunda, 483.7 $^{\circ}\text{C}$ ye kadar yatay olduğu, yani numunede kütle artışının olmadığı görülmektedir. Bu sıcaklıktan 899.3 $^{\circ}\text{C}$ ye kadar ısıtmada ise numune kütlelerinde %7.85 lik kütle artışı olduğu tesbit edilmiştir. Bu artış ters dönüşümde de devam etmiş ve 785.1 $^{\circ}\text{C}$ ye kadar soğutma ile de %1.30 luk kütle artışı olmuştur. Daha ileri soğutmalarda ise kütle artışının olmadığı görülmektedir. Başlangıçta 8 mg. olan toz numune, bu kütle artışları sonunda 8.74 mg. olmuştur. Kütle artışları, oksitlenmeden kaynaklanmaktadır. Oksijen, alaşımları oluşturan atomlar arasına girerek bir etkileşmeye sebep olmaktadır. Bu tür bir durumun ortadan kaldırılması için alaşımların argon veya azot gazı atmosferinde ölçümlerinin yapılması gerekmektedir. Ayrıca bu tür malzemelerin kullanımları sırasında hangi sıcaklık aralıklarında minimum oksitlenme ile bu tür alaşımların kullanılabileceği açısından önem arz eden eğriler olarak görülebilir.



Şekil 6.21. Alaşım 2 numunesinin tavlama yapılmadan diferansiyel termal analiz grafiği (DTA)

Şekil 6.21, Alaşım 2, ye ait döküm parçasından alınan 30 mg. toz numunenin, katı → katı faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için alınan diferansiyel termal analiz (DTA) eğrisini göstermektedir. Bu eğri üzerinden de görüleceği gibi alaşımda, 741.0 °C ile 946.5 °C arasında bir faz dönüşümü meydana gelmiş ve bu yeni faz, 1044.8 °C ile 1101.4 °C sıcaklıkları arasında başka bir faza dönüşmüş, dönüşüm tamamlandıktan hemen sonra 1101.4 °C ile 1149 °C sıcaklıkları arasında bir faz dönüşümü daha gerçekleşmiştir. Burada görülen son endotermik pikler bu alaşıma ait değildir, potadaki kalıntılardan kaynaklanmış veya egeleme kalıntılarından kaynaklanmış olabilir.

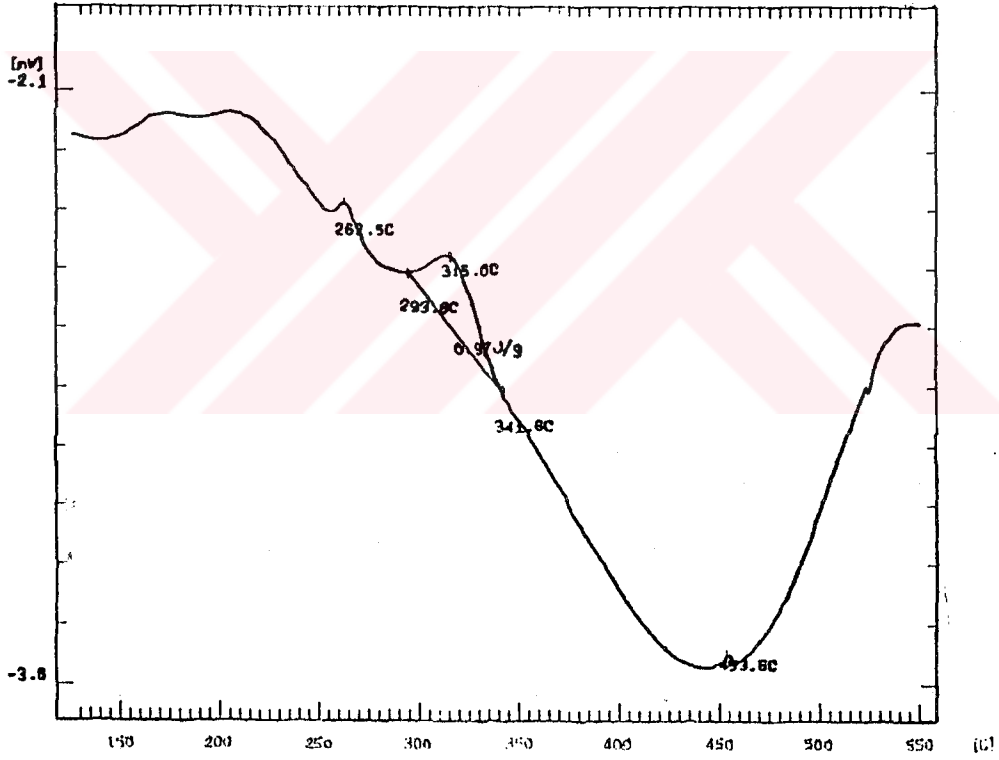
Şekil 6.22, Alaşım 2 için β - faz bölgesinde, 740 °C de 30 dk ısıtılma tabi tutulmuş 13 mg. toz numunenin, katı $\rightarrow$ katı faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için alınan diferansiyel termal analiz (DTA) eğrisini göstermektedir. Bu eğri üzerinden de görüleceği gibi alaşımda, 753.6 °C ile 926.5 °C arasında bir faz dönüşümü meydana gelmiş ve bu yeni faz, 1044.6 °C ile 1092 °C sıcaklıkları arasında başka bir faza dönüşmüştür. Sıcaklığın artırılmasıyla alaşım 1121.3 °C de erimiştir. Dökümü gerçekleştirilen alaşımın, bu kadar yüksek sıcaklıklarda faz dönüşümü göstermesinin nedeni termal analiz ölçümleri sırasında kullanılan platin kroze'nin bir tane olması ve onun da içerisine karışmış demir tozlarından kaynaklanmaktadır. DTA fırınının boş potaları koyarak alınan eğrilerle mevcut eğrinin karşılaştırılmasından, sondan iki endotermik pikin kirlenmelerden ileri geldiği kesin olarak belirlendi.



Şekil 6.22. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 2 numunesinin diferansiyel termal analiz (DTA) grafiği

Şekil 6.23, Alaşım 2 den dökümü yapıldığı gibi alınan 30 mg toz numunenin düşük sıcaklık katı $\rightarrow$ katı faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için alınan diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) eğrisini göstermektedir. Bu eğri üzerinden de görüleceği gibi alaşımda 262.5°C de bir faz dönüşümü meydana gelmiş ve sıcaklığın artırılmasıyla birlikte 293.8°C ile 341.6°C sıcaklıkları arasında yeni bir faz dönüşümü meydana gelmiş ve dönüşüm esnasında numune 0.97 J/g lık bir enerji dışarı vermiştir.

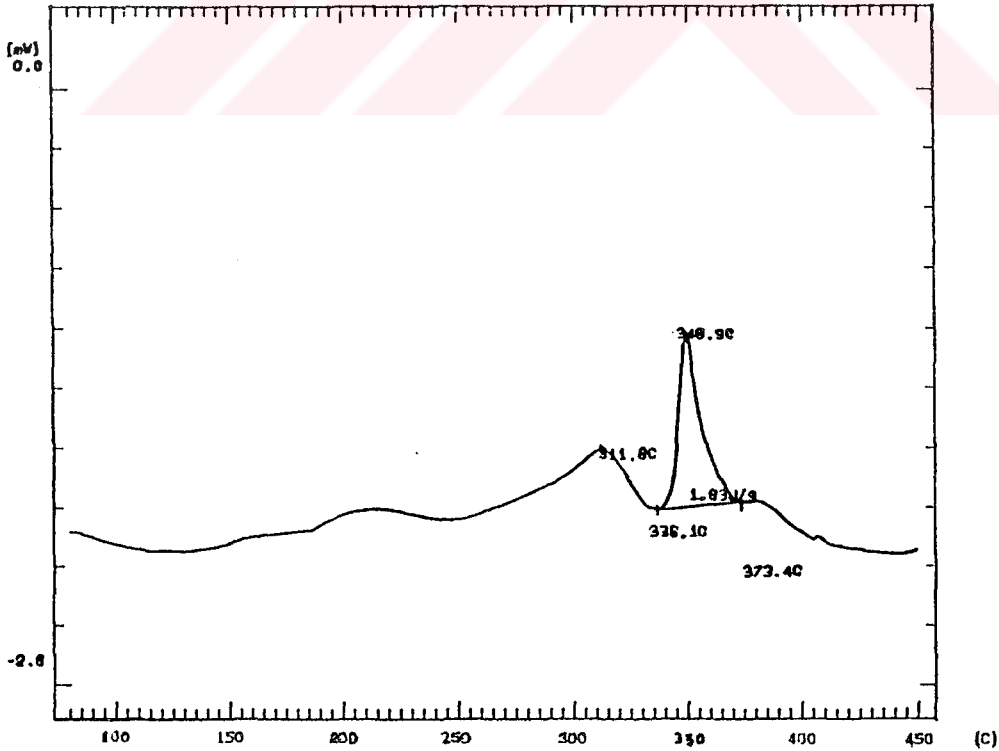
Bu eğride çok geniş bir endotermik reaksiyon piki görülmektedir.



Şekil 6.23. Alaşım 2 nin tavlama yapılmadan diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) grafiği

Şekil 6.24, Alaşım 2 için β - faz bölgesinde, 740°C de 30 dk ısıtılma tabi tutulduktan sonra suda hızlı soğutulmuş 30 mg toz numunenin düşük sıcaklık katı $\rightarrow$ katı faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için alınan diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) eğrisini göstermektedir. Bu eğriden de görüleceği gibi alaşımda 311.8°C de küçük bir faz dönüşümü meydana gelmiş ve sıcaklığın artırılmasıyla birlikte 336.1°C ile 373.4°C sıcaklıkları arasında yeni bir faz dönüşümü gerçekleşmiştir ve bu dönüşüm esnasında numune 1.83 J/g lık bir enerji dışarı vermiştir.

Tavlanmamış numune ile tavllanmış numunelerin DSC eğrileri karşılaştırıldığı zaman 262.5°C de görülen dönüşüm tavlama ile ortadan kalkmıştır. Fakat tavlamanmış numunede 315°C de ortaya çıkan faz dönüşümü tavlamanmış numunenin DSC eğrisinde de ortaya çıkmıştır. Tavlama işlemleri sırasında oluşan reaksiyonlar DSC fırını içinde olduğundan piklerde farklılıklar doğmuştur. 315°C deki ekzotermik pik 311.8°C de kendini göstermiştir. Diğer taraftan tavlamanmamış numunenin DSC eğrisinde görülen geniş endotermik pik ve ona karşı gelen reaksiyon; numune tavlama işlemine tabi tutulduğu zaman gerçekleşmiştir. Bundan dolayı 349.9°C pik sıcaklıkla bir ekzotermik faz dönüşümü piki ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.24. β -faz bölgesinde homojenleştirilmiş Alaşım 2 numunesinin diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) grafiği

6.5. Metalografik Gözlemler

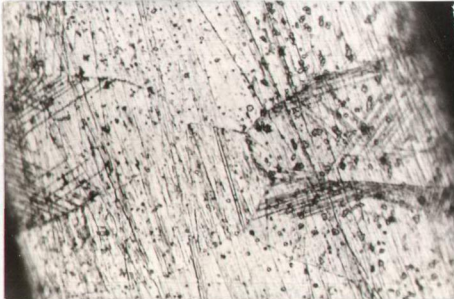
Hızlı katılaştırma fırınından dökümü yapılan şekil hatırlamalı alaşımların metalografik gözlemlerinin yapılması amacıyla amacıyla β -faz bölgesinde, Alaşım 1 740 °C de 30 dakika, Alaşım 2 için 750 °C de 30 dakika homojenleştirildikten sonra bu sıcaklıklardan su içine atılarak ani soğutma işlemine tabi tutulmuşlardır.

Bu tür bir ısıtıl işleminden geçen numuneler önce polyester içerisine gömüldü. Daha sonra elmas pasta kullanılarak diskte parlatıldı. Parlatılan bu numuneler "2gr FeCl₃ + 10ml HCl + 30ml su + 10ml etanol" çözeltisi ile dağlandıktan sonra metalografik olarak incelendi. Bu numuneler üzerinde tane sınırları (grain boundary), çökelti fazları başta olmak üzere metalografik incelemeler yapıldı.

6.5.1. Alaşım 1 üzerinde metalografik gözlemler.

Üzerinde metalografik inceleme yapılan Cu-24.2Sn ağırlık yüzdeli Alaşım 1 numunesi 740 °C de β -faz bölgesinde 30 dakika homojenleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra suda ani olarak soğutulmuştur.

Alaşım 1 in genel tane yapısı, ani soğutulmuş numuneden alınan Şekil 6.25 deki optik mikroyafta görülmektedir. Burada numuneye ait ve bir kaç noktada kesişen altı tanenin (grain) bazı kesimleri görülmektedir. Anafaz β fazını, nokta şeklinde görülen çukurlar da α fazını temsil etmektedir. Ayrıca tanelerin içerisinde çizgi şeklinde görülen ve birbirine paralel olan beynit yapıların hızlı soğutma esnasında oluşan şekilleri görülmektedir. Bu yapılar tane sınırlarıyla 60° lik açı yaparak meydana gelirler ve bu yapıların oluştuğu noktalar da ötektik ayrışma söz konusudur.

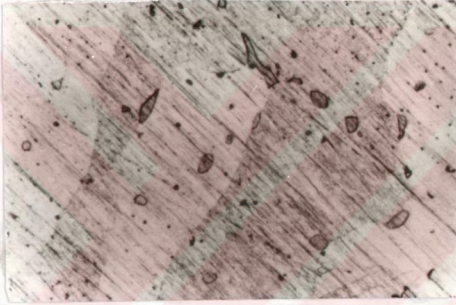


Şekil 6.25. Alaşım 1 numunesinin genel tane yapısı (×400)

6.5.2. Alaşım 2 üzerinde metalografik gözlemler.

Üzerinde metalografik inceleme yapılan Cu-33.8Zn-3.1Sn ağırlık yüzdeli Alaşım 2 numunesi 750 °C de β -faz bölgesinde 30 dakika homojenleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra suda ani olarak soğutulmuştur.

Alaşım 2 nin genel tane yapısı, ani soğutulmuş numuneden alınan şekil 6.26 daki optik mikroğrafta görölmektedir. Burada numuneye ait ve bir kaç noktada keşişen üç tanenin (grain) bazı kesimleri görölmektedir. Burada anafaz α fazıdır ve bu faz üzerinde β fazı çökelmiştir.



şekil 6.26. Alaşım 2 numunesinin genel tane yapısı ($\times 400$)



7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasının amacı, hızlı katılaştırma sistemi yapmak ve sistemde elde edilecek olan şekil hatırlamalı Alaşım 1 (Cu-24.8Sn) ve Alaşım 2 (Cu-33.8Zn-3.1Sn) nin fiziksel ve yapısal özelliklerini incelemektir. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak hızlı katılaştırma sistemi yapıldı. Eriyik haldeki numune, hızlı katılaştırma işlemi sırasında, sistemde vakum veya gaz basıncının olmamasından dolayı, çelik disk üzerine atmosfer basıncı altında ve yer çekimi kuvveti ile düşmektedir.

Hızlı katılaştırılmış şerit üretimi yapabildiğimiz bu sistemde, akış hızının kontrol edilememesi, hava ile eriyik halde bulunan alaşımın temas etmesi sonucunda oksitlenmelerin olması ve bu oksitlenmenin neticesinde de fırının ağzının tıkanmasına neden olması yüzünden; üretilen hızlı katılaştırılmış şeritler tam olarak beklediğimiz gibi homojen olmamışlardır. Yani, aynı soğutma hızı ile üretilen şeritlerin boyları, kalınlıkları ve enleri farklı olmuştur.

Alaşımaları oluşturacak olan %99.9 saflıkta Cu, Sn ve Zn elementlerinin x-ışınları difraktogramları alınarak, orijinal difraktogramlarla karşılaştırılması sonucunda 20 değerleri arasında bir uyumun olduğu tesbit edilmiştir.

Hızlı katılaştırma fırınından; Alaşım 1 şerit şeklinde, Alaşım 2 ise külçe biçiminde dökümleri yapılmıştır.

Makroskobik şekil hatırlama gözlemleri; Alaşım 1 de sıvı azot içerisinde bir zor uygulanarak şeklinin değiştirilmesi ile gözlenilmiştir (şekil 6.6). Alaşım 2 de ise makroskobik şekil hatırlama olayı gözlenememiştir. Bu alaşımın şekil hatırlama olayı göstermeyişinin nedeninin alaşımın tam olarak homojen yapıya sahip olmamasından ve e/a (elektron/atom) oranının 1.3876 olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

Alaşım 1 ve Alaşım 2 den alınan x-ışınları difraksiyon sonuçlarına göre, hızlı katılaştırma fırınından dökümü yapıldığı gibi alınan difraktogramlarla, β faz bölgesinde homojenleştirilip suda hızlı soğutulan alaşımların x-ışınları difraktogramları arasında farklılıkların olduğu tesbit edilmiştir. Bu farklılık homojenleştirilmemiş alaşımın pik şiddetinin az ve düzgün olmadığı, bunun aksine homojenleştirilmiş alaşımda ise pik şiddetinin fazla ve düzgün çıktığı yapılan ölçümlerde tesbit edilmiştir. 20 değerleri yaklaşık olarak iki farklı ısı işleminden geçmiş numune için aynıdır. Alaşım 1 ve Alaşım 2 oda sıcaklığında austenit yapıyı temsil ettiğinden hkl indislemeleri tam kesin olarak yapılamamıştır. Martensit faz yapısı oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda ortaya çıktığından martensit yapının düzlemlerine ait pikler ortaya çıkmamışlardır.

Termal analiz ölçüm sonuçları; Alaşım 1 den elde edilen parça numuneler ile Alaşım 2 den egelemek suretiyle elde edilen toz numunelerin analiz edilmesi ile yapılmışlardır.

a) Termogravimetrik analiz sonuçları : Alaşım 1 ve Alaşım 2 den alınan numunelerin, sıcaklığın artırılmasına karşılık kütlelerinde artışların meydana geldiği yapılan ölçümler neticesinde tesbit edilmiştir. Bu kütle artışları, β faz bölgesinde homojenleştirilen numunedeki kütle artışının, homojenleştirme işlemi yapılmayan numuneye göre daha az olduğu alınan ölçümler sonucunda ortaya çıkmıştır. Kütle artışları, oksitlenmeden kaynaklanmaktadır. Oksijen, alaşımları oluşturan atomlar arasına girerek bir etkileşmeye sebep olmaktadır. Bu tür bir durumun ortadan kaldırılması için alaşımların argon veya azot gazı atmosferinde ölçümlerinin yapılması gerekmektedir. Bu eğriler bu tür alaşımların çeşitli sıcaklıklardaki oksitlenme davranışlarını ortaya koymaktadır.

b) Diferansiyel termal analiz sonuçları : Alaşım 1 ve alaşım 2 nin yüksek sıcaklık katı $\rightarrow$ katı faz dönüşüm sıcaklıkları yapılan ölçümlerle tespit edilmiştir. Bu ölçümler neticesinde; β faz bölgesinde homojenleştirilen numunenin faz dönüşümü ile, homojenleştirme işlemi yapılmayan numunenin faz dönüşümü yaklaşık olarak aynı çıkmıştır. Fakat homojenleştirme işlemine tabi tutulan alaşımın pikleri daha düzgün ve keskin olduğu alınan ölçümlerde görülmüştür.

c) Diferansiyel tarama kalorimetresi sonuçları : Şekil 6.16 a ve b, Alaşım 1 için ters dönüşüm sıcaklıklarını göstermektedir. A_g ve A_f sıcaklıkları her iki endotermik pik için hemen hemen aynı sıcaklıklarda olmasına rağmen, enerjileri farklı çıkmıştır. Alaşım 1 den alınan, 13 mg parça numunenin analiz edilmesi sırasında ortaya çıkan endotermik pikin enerjisi -0.10 J/g (Şekil 6.16 a) olup 72 mg parça numunenin analiz edilmesi sırasında da ortaya çıkan endotermik pikin enerjisi -0.92 J/g (Şekil 6.16 b) dir. Bu enerjilerin farklı çıkması, alaşımların farklı ağırlıklarda alınıp ölçüm yapılmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 6.17, Alaşım 1 den dökümü yapıldığı gibi alınan 10 mg parça numunenin, Şekil 6.18, Alaşım 1, β - faz bölgesinde, 740 $^{\circ}\text{C}$ de 30 dk ısıtılma tabi tutulmuş 8.8 mg parça numunenin düşük sıcaklık katı $\rightarrow$ katı faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için alınan diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) eğrisini göstermektedir. Bu eğriler üzerinden de görüleceği gibi yeni bir faz dönüşümü 167.0 ile 226.5 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasında, 6.29 J/g lık bir enerji dışarı vermiştir (Şekil 6.17) ve 153.0 ile 226.4 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasında ise 9.11 J/g lık bir enerji dışarı vermiştir (Şekil 6.18). Alaşım 1 in katı $\rightarrow$ katı faz dönüşüm sıcaklıklarının farklı çıkması, numune eritilirken oluşan oksitlenme, grafit potanın ağzının tıkanmasına neden olmakta ve bunun neticesinde de alaşımın homojenleşmesi engellenmektedir.

Şekil 6.23, Alaşım 2 den dökümü yapıldığı gibi alınan 30 mg toz numunenin ve Şekil 6.24, β - faz bölgesinde, 740 $^{\circ}\text{C}$ de 30 dk ısıtılma tabi tutulmuş 30 mg Alaşım 2 toz numunesinin düşük sıcaklık katı $\rightarrow$ katı faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi

için alınan diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) eğrisini göstermektedir. Bu eğriler üzerinden de görüleceği gibi yeni bir faz dönüşümü 293.8°C ile 341.6°C sıcaklıkları arasında 0.97 J/g lık bir enerji dışarı vermiştir (şekil 6.23) ve 336.1°C ile 373.4°C sıcaklıkları arasında 1.83 J/g lık bir enerji dışarı vermiştir (Şekil 6.24). Alaşım 2 nin katı $\rightarrow$ katı faz dönüşüm sıcaklıklarının farklı çıkması, numune eritilirken oluşan oksitlenme, grafit potanın ağzının tıkanmasına neden olmakta ve bunun neticesinde de alaşımın homojenleşmesi engellenmektedir

Alaşım 1 in genel tane yapısı, ani soğutulmuş numuneden alınan Şekil 6.25 deki optik mikrografta görülmektedir. Burada numuneye ait ve bir kaç noktada kesişen altı tanenin (grain) bazı kesimleri görülmektedir ve bu tanelerin içerisinde çizgi şeklinde görülen ve biri birine paralel olan beynitik yapılar, hızlı soğutma esnasında tane sınırlarıyla 60° lik açı yaparak meydana gelmişlerdir.

Alaşım 2 in genel tane yapısı, ani soğutulmuş numuneden alınan Şekil 6.26 daki optik mikrografta görülmektedir. Burada numuneye ait ve bir kaç noktada kesişen üç tanenin (grain) bazı kesimleri görülmektedir. Burada anafaz α fazıdır ve bu faz üzerinde görülen siyah lekeler, β fazının çökmesi sonucu oluşmuşlardır.

Alaşımın, hızlı katılaştırma fırınından dökümlerinin oksitlenmeden ve homojen olacak şekilde üretilbilmenin yollarını aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz.

a) Hızlı katılaştırma fırınının vakum altında olması ve böylece eriyik hava ile temas etmeyecek ve oksitlenme olmayacaktır.

b) Hızlı katılaştırma işlemi sırasında akış hızını ayarlayacak bir soy gaz basıncının uygulanması.

c) Disk yüzeyi ile fırın ağzı arasındaki mesafenin ayarlanmasıdır.

8. KAYNAKLAR

- ACTON; A.F., ve BEVIS, M.,** (1969). Generalised Martensite Crystallography Theory, *Materials Science*, 5, 19-29.
- ANDREASEN, G.F., ve MORROW, R:E.,** (1978). Laboratory and Clinical Analysis of Nitinol Wire, *American Journal of Orthodontics*, 73(2), 142.
- ARTUNÇ, E.,** (1988). Demir-Alüminyum-Karbon Alaşımlarındaki Martensitik Faz Dönüşümünün Kristalografik Analizi. *Doktora Tezi*. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- AYDOĞDU, A.,** (1995). Şekil Hatırlamalı CuAlNi Alaşımlarındaki Martensitik Dönüşümler Üzerinde Termal Yaşlandırma Etkileri, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Elazığ.
- BAIN, E.C.,** (1924). Nature of Martensite. *Trans. A.I.M.E.*, 70, 25-37.
- BEUHLER, W.J., GILFRICH, J.W., ve WILEY, R.C.,** (1963). Effect of Low Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys NearComposition NiTi, *J. Appl. Physics*, 34, 1475-1477.
- BIBBY, M.J., ve PARR, J.G.,** (1964). *J. Iron Steel Inst.* 202, 100.
- BROWN, L.C.,** (1982). The Fatigue of Pseudoelastic Polycrystalline β -CuZnSn, *Metallurgical Transactions A*, 13A, 25-31.
- CHANG, L.C.,** (1954). Atomic Displacement and Crystallographic Mechanism in Diffusionless Transformation of Gold-Cadmium Single Crystals Containing 47.5 Atomic Percent Cadmium, *Acta Cryst.*, 4, 320-324.
- ÇAKMAK, S.,** (1992). Bakır Bazlı Alaşımlarda Martensit Varyantlarının Grup Kombinezonları, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Elazığ.

- DELAEY, L., KRISHNAN, R.V., TAS, H., ve WARLIMONT, H., (1974).** Thermoelasticity, Pseudoelasticity and the Memory Effects Associated With Martensitic Transformations, *Journal of Materials Science*, 9, 1521-1535.
- DONG-SHENG LI, QI-GUANG RONG., ve YUN ZHU., (1985).** Rapidly Quenched Metals, Eds. S. Steed and H. Warlimont., Shape Memory Effect of Liquid Rapidly Quenched Cu-Sn Alloys, Elsevier Science Publishers B.V, 1425-1428.
- DURLU, T.N., (1979).** Strain-Induced Martensite in Fe-Ni-C Alloys. *Proceedings of ICOMAT 79*, Boston, 40-45.
- FRIEND, C.M., (1986).** Factors Affecting Reversible Shape Memory, *Doktora Tezi*, Surrey Univ.
- FRIEND, C.M., (1986).** The Effect of Applied Stress on the Reversible Strain in CuZnAl, *Scripta Met.*, 20, 995-1000.
- KAYALI, N., (1993).** CuZnAl Alaşımlarında Martensit Stabilizasyonu ve Yaşlandırma Etkileri, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- KENNON, N.F., (1972).** Stabilization of the β Phase in Cu-15.1 at.-%Sn, *Metal Science Journal*, 8, 64-66.
- MIYAZAKI, S., ve OTSUKA, K., (1989).** Development of Shape Memory Alloys. *ISIJ International*, 29, 5, 353-377.
- NETSU, N., IWABUCHI, T., ve HONNA, T., (1978).** A study of NiTi Intracranial Aneurism Clip Having the Shape Memory Effect, *Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai, Japan*, 34, 67.
- OLSON, G.B., ve COHEN, M., (1975).** Thermoelastic Behaviour in Martensitic Transformations. *Scripta Metall.*, 9, 1247-1254.
- OTSUKA, K., ve SHIMIZU, K., (1986).** Pseudoelasticity and Shape Memory Effects in Alloys, *International Metals Reviews*, 31, 93-114.

- SOME, G., BERNARDINI, J., ve LEXCELLENT, C., (1992).** Effective Diffusion Coefficient Involved in the high Temperature Viscoplastic Behavior Law of Cu-Sn, *Acta Metall. Mater.*, 40, 761-769.
- SUNWOO, A.J., MORRIS, J.W., ve LUCEY, G.K., (1992).** The Growth of Cu-Sn Intermetallics at a Pretinned Copper-Solder Interface, *Metallurgical Transactions A*, 23A, 1323-1332.
- WARLIMONT, H., DELAEY, L., (1974).** Martensitic Transformation in Copper-Silver and Gold-Based Alloys, *Pergamon Press*, 72-78.
- WAYMAN, C.M., (1980).** Some Applications of Shape - Memory Alloys. *Journal of Metals*, 129-137.
- WAYMAN, C.M., (1984).** Thermoelastic Martensitic Transformations and the Nature of Shape Memory Effect. Ed. Thomas Tsakalakos, *Proceedings of the Int. Conf. on Phase Trans. in Solids*, Nort Holland Publ.-Company, Newyork, 657-667.
- WECHSLER, M.S., LIBERMAN, D.S. ve READ, T.A., (1953).** On The Theory of the Formation of Martensite. *Trans. A.I.M.E.*, 197, 1503-1525.