

1. GİRİŞ

Bazı alaşımların, sıcaklığın değiştirilmesi ve zorlanma etkisi ile şekillerini değiştirmesi, ters dönüşümle tekrar orijinal şeklini alması olayı (Shape Memory Effect) günümüz endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil hatırlama olayı çok farklı özellikte numune hazırlayabilme yolunu açmakla birlikte bu alaşımların kullanım yerleri itibariyle oldukça geniş bir yelpazeyi kapsamaktadır [1, 2].

Şekil hatırlama olayı ilk olarak 1938 lerde gözlemlendi. Bu olay 1951 yılında AuCd alaşımında ve 1953 de InTi alaşımında gözlemlenmiştir, şekil hatırlama olayının uygulamada kullanılması 1963 yılında NiTi alaşımında gerçekleşmiştir [3].

Günümüzde uygulama alanlarına baktığımızda biyomedikal malzemelerden, uçak uzay sanayi gibi ileri teknoloji gerektiren parçalar, kalorifer tesisatlarında kullanılan termostatik vanalarda, klimalarda, otomotiv sanayinde ve gözlük çerçevesi gibi gündelik hayatta sıkça kullandığımız, çoğumuzun farkında olmadığı alaşım grubundandır [4].

Şekil hatırlamalı alaşımlar üzerine son yıllarda yapılan çalışmalar yüksek sıcaklık şekil hatırlamaları üzerine yani 300 °C den yukarı sıcaklıklara kaymaya başlamıştır. Çünkü genel uygulamalardaki alaşımların dönüşüm sıcaklıkları (-100 °C) - (+200°C) civarındadır. Yüksek sıcaklık şekil hatırlamalı alaşım çalışmalarının amacı uygulama alanları daha genişletilerek otomobil motorları, uçak türbinleri gibi parça üretiminde kullanılmak istenmesidir [5].

Şekil hatırlamalı alaşımlar eşsiz şekil hatırlama etkisi, pseudoelastiklik, iki yönlü şekil hatırlama ve lastik gibi davranışları ile birleştikleri için bu alaşımlar ve onların termoelastik özellikleri son 25 yıl boyunca yaygın olarak çalışılmaktadır [6].

Şekil hatırlama olayı termoelastik martensitik dönüşümle yakından ilgilidir. Bu özellik ana fazda (austenit faz) bulunan numune soğutulduğunda martensit dönüşümü sonucunda oluşan katmanlı yapılar birbirleriyle ikiz ilişkili plakalar şeklinde düzenlenir. Şekil değişiklikleri ikiz arayüzlerinin hareketi sonucunda olduğundan ana faza dönüşen numune ilk şeklini alır. Bu özellik metal ve metal alaşımlarına teknolojik ve fiziksel özellikler kazandırır [7].

Ekonomik ve teknolojik sebeplerden TiNi, Fe ve Cu-bazlı şekil hatırlama alaşımları araştırmacıların ana odağı olmuştur [6].

Cu-bazlı şekil hatırlama alaşımları 1960' larda geliştirildi. Bu alaşımlar şekil hatırlama etkisi ile birlikte düşük fiyatlarından dolayı ticari olarak cazip alaşımlardır [6]. Cu-bazlı alaşımları hazırlamak Ni-Ti alaşımlarına alternatif olarak daha ekonomiktir [6].

Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımları, dönüşüm sıcaklıklarını ayarlamak ve mekaniksel özellikler kadar iyi bir şekilde termal kararlılığı sağlamak için ilave edilen alaşım elementlerine oldukça duyarlıdır [9, 10].

Cu-Zn-Al alaşımında Zn ve Al içeriklerinin her ikisindeki bir artma martensitik dönüşümün sıcaklığını düşürür. Durum Cu-Al-Be alaşımlarında çok farklıdır. Bu sistemde dönüşüm sıcaklığına Be'nin etkisi Al'ninkinden çok güçlüdür. Be'nin küçük miktarda ilavesi dönüşüm sıcaklıklarını büyük oranda etkiler. Ayrıca Be'nin ilavesi β -fazın kararlılık bölgesinde çok küçük bir etkiye sahiptir [11].

Bu araştırmada, üzerinde çalışılan Cu-Al-Be ve Cu-Al-Ni alaşımlarında martensitik dönüşüm üzerinde termal yaşlandırma sonunda meydana gelen makroskobik ve mikroyapısal değişimler incelendi.

Bu alaşım numunelerinden kesilen küçük parçalar belirli ısı işlemlerden sonra X-Işınları Parça Difraktogramları, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Optik Mikroskobu, Vickers mikrosertlik ölçümleri araştırıldı. Termal yaşlandırma sonucu dönüşüm sıcaklıklarında ortaya çıkan değişiklikler Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) tekniği kullanılarak elde edildi.

2. MARTENSİTİK FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

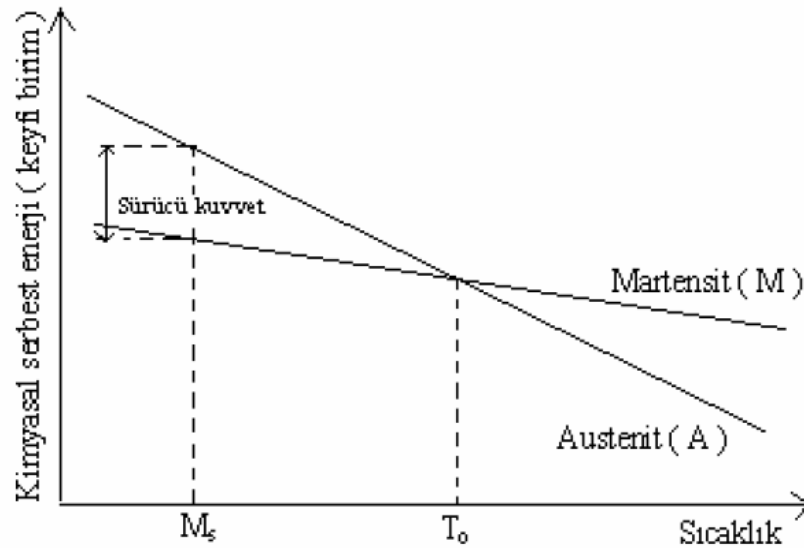
Martensitik faz dönüşümleri ilk olarak 1864 yılında Sorby tarafından, sonra 1866 yılında Tschernoff ve 1878 yılında Martens tarafından demir bazlı alaşımlarda gözlenmiştir. Martens'in tanımına benzer bir gözlem 1895 yılında Osmond tarafından yapılmış ve ürün faz martensit, yüksek sıcaklık fazı austenit ve olaya da martensitik geçiş adı verilmiştir [12].

Martensitik faz dönüşümü, metal ve alaşım ana fazda (austenit faz) iken sıcaklık ile zor etkisinin ayrı ayrı veya birlikte uygulanması ile meydana gelir. Martensitik dönüşüm olayı bir kristal yapıdan yeni bir kristal yapıya dönüşüm olmasına rağmen, dönüşüm öncesi faz olan ana fazdaki atomların komşulukları, dönüşüm sonrası martensitik fazda aynı kalır. Metal ve alaşımlarda birinci derecede yapısal değişim olan bu dönüşüm difüzyonsuzdur. Yani yapısal değişim esnasında ara yüzeyin içinden geçen atomların taşınmasının düzenli olduğunu ifade eder. Bu sebeple ana fazdaki atomik düzen aynen ürün faz olan martensit faza aktarılır [9].

Difüzyonsuz faz dönüşümleri en genel şekilde; yüksek sıcaklık fazında belirli bir kristal yapıda bulunan numunenin sıcaklık, zor ve bunların farklı kombinasyonlarının etkisiyle, daha küçük serbest enerjili düşük sıcaklık fazındaki bir kristal yapıyı tercih etmesi şeklinde bilinir. Difüzyon olmadığı için dönüşüm öncesi atomik komşuluklar dönüşümden sonra da aynı kalır [3, 13]. Bu dönüşümlerde yüksek sıcaklık fazına austenit faz (ana faz), düşük sıcaklık fazına ise martensit faz (ürün faz) adı verilir. Difüzyonsuz dönüşüm sırasında maddenin kompozisyonu değişmez kalır [14].

Martensitik faz dönüşümü, numune sıcaklığının hızla düşürülmesi veya austenit yapıya dıştan uygulanan bir mekanik zor ya da her ikisinin aynı anda uygulanmasıyla meydana gelir. Austenit kristal yapı, bir T_0 sıcaklığında termodinamik dengededir. Kristal yapı bu sıcaklıktan hızla soğutulursa kritik bir M_s sıcaklığından sonra, austenit kristal yapı içerisinde martensit yapı oluşmaya başlar. Bu M_s sıcaklığına martensit başlama sıcaklığı denir ve değişik alaşımlar için farklı değerlere sahiptir. $(T_0 - M_s)$ sıcaklık farkı, fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjiyi, bu enerji de dönüşüm için gerekli sürücü kuvveti doğurur. Bu Şekil 2.1 de görülmektedir. Bu anda dışarıdan uygulanacak bir mekanik zor ile M_s sıcaklığı T_0 sıcaklığının çok altına düşmeden dönüşüm başlayabilir. Dışarıdan uygulanan bu mekanik zor M_s yi arttıracak gibi dönüşen hacim miktarını da artırır [15, 16]. M_s sıcaklığında başlayan martensit dönüşüm belli bir sıcaklık aralığında devam eder ve durur. Dönüşümün bittiği bu sıcaklığa martensit bitiş sıcaklığı (M_f) denir. Martensit haldeki dönüşmüş numune ısıtılınca tekrar ana faz olan austenit yapıya dönüşür. Bu nedenle martensitik dönüşüm tersinir bir olaydır. Ters dönüşüm de martensit dönüşümde olduğu gibi belli bir sıcaklıkta başlayıp belli bir aralıkta devam ettikten

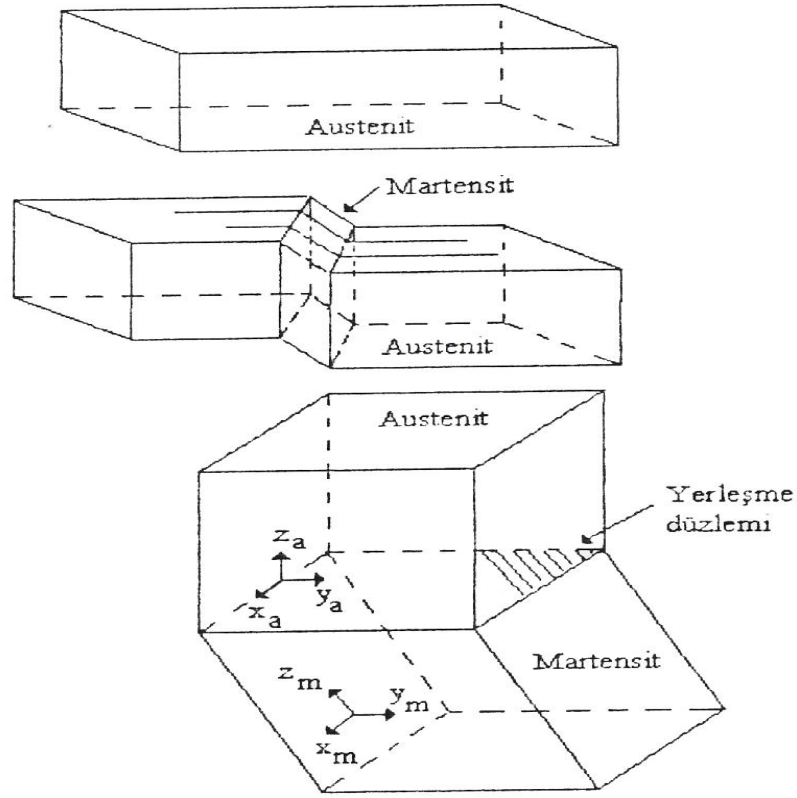
sonra tamamlanır. Bu sıcaklıklar da austenit başlama (A_s) ve austenit bitiş (A_f) sıcaklıkları olarak adlandırılır [17].



Şekil 2.1 Austenit ve martensit fazların kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi [15, 16]

Martensitik dönüşümün genel özellikleri şu başlıklar altında özetlenebilir [18].

1. Martensit faz, bir arafaz katı çözeltisidir.
2. Dönüşüm difüzyonsuzdur. Yani kristaldeki atomların dönüşüm öncesindeki komşulukları dönüşüm sonrasında da korunur.
3. Dönüşüm, sınırlı bir şekil değişikliğiyle meydana gelir. Ana faz durumunda, numunenin yüzeyi düzeltilip parlatıldıktan sonra sıcaklığı düşürülürse yüzey üzerinde meydana gelen martensitik fazlı bazı bölgeler, kabartılar şeklinde gözlenir. Austenit yapı ile martensit yapı arasındaki sınırdaki bozulma çizgisi ortaya çıkar. Martensitik dönüşümlere eşlik eden şekil değişiklikleri şekil hatırlama olayında önemli rol oynar.
4. Bir martensitik dönüşümde bozulmamış olarak kalan ve ana faz ile ürün fazı ayıran düzleme yerleşme düzlemi (habit plane) denir (Şekil 2.2). Şekil 2.2 de görüldüğü gibi yerleşme düzlemi değişmez bir düzlemdir ve bu düzlem üzerindeki doğrultular bozulmamıştır.
5. Austenit faz ile martensit faz örgüleri arasında sınırlı bir dönme bağıntısı vardır.
6. Dönüşümde kristal örgü kusurları da oluşur.



Şekil 2.2 Martensitik dönüşümün difüzyonsuz tabiatına bağlı düzlem ve doğrultulardaki değişim [16, 18].

Martensitik dönüşüm, difüzyonsuz tabiatının yanı sıra bir kristal yapıdan yeni bir kristal yapıya dönüşümle karakterize edilir. Difüzyonsuz martensitik dönüşümler çoğu metaller, alaşımlar ve bileşiklerde gözlenmiştir. Günümüzde “Martensitik Dönüşüm” terimi yaygın olarak kullanılır ve katılardaki bir katı-katı faz dönüşümünü ifade eder [19].

Martensitik dönüşümlerin sahip olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir [19].

1. **Fiziksel Görünüş:** Mikroskop altında iğne benzeri keskinlik gözlenir.
2. **Kristal Gruplaşması:** Bazen bozulmuş kübik, ortorombik ve hatta monoklinik kristaller olarak görünmesine rağmen, genelde yapı; biçimi bozulmuş bcc, hcp veya fcc’ dir.
3. **Metastabilite:** Martensit yapılar genelde su verilmiş formda olanları metastabildir (yarı kararlıdır) ve bu özellikte karbon çelikleri gibi arayer alaşımlarında belirgindir. Gerçekte martensit yapılar materyalin gelişimine ve sıcaklığa bağlı olarak saniyelerden birkaç yıla kadar dizilerek daha kararlı yapılara ayrışır.
4. **Sertlik:** Genelde martensit materyaller sert değildir. Çeliklerde martensitin kalıntı gerilme ortaya çıkar. Çünkü arayer C veya N atomları sadece örgü distorsiyonlarına yardım etmez, aynı zamanda dislokasyonların hareketlerini de engeller.

İki tip martensitik dönüşüm vardır. Bunlar termoelastik ve termoelastik olmayan martensitik dönüşümlerdir. Şekil hatırlamalı alaşımlar termoelastik martensitik dönüşüm gösterirler. Çünkü büyüme kinetikleri ve dar histerisiz şekil hatırlama olayı için gereklidir [13].

2.1. Termoelastik Martensitik Dönüşümler

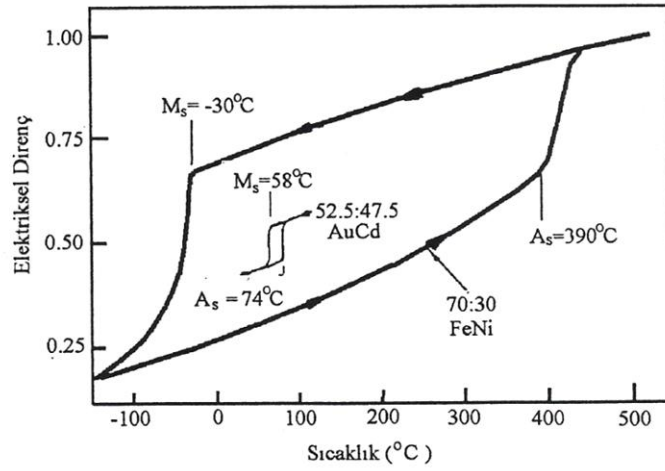
Sıcaklık etkisiyle meydana gelen martensitik dönüşümler, alaşım sistemlerine göre atermal ve izotermal olarak meydana gelir. Martensitik dönüşümlerin izotermal ve atermal olması alaşımın kimyasal bileşimine bağlı değildir. Bu yüzden izotermal ve atermal dönüşümlerin her ikisi aynı alaşım içerisinde meydana gelebilir. Ancak meydana gelen dönüşümlerin bu iki tipi için dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm sonrası ürün yapıları farklıdır [20].

2.1.1. Atermal martensitik dönüşümler

Atermal martensitik dönüşümlerde ana fazdaki numunenin sıcaklığı, M_s sıcaklığına düşürüldüğünde, alaşımın dönüşecek bütün kısmı bu sıcaklıkta martensit faza dönüşür ve dönüşüm tamamlanır. Dönüşüm çok hızlı yani patlama reaksiyonları şeklinde meydana geldiği için şekil hatırlama olayı gözlenmez [17].

2.1.2. İzotermal martensitik dönüşümler

İzotermal martensitik dönüşümde austenit haldeki numunenin sıcaklığı düşürülerek belirli bir martensit başlama sıcaklığına (M_s) gelindiğinde ana faz (austenit faz) içinde martensit faz oluşmaya başlar. Bu dönüşüm olayı sıcaklık düşüşüyle devam eder ve martensit bitiş sıcaklığında (M_f) tamamlanır. Austenit-martensit dönüşümleri tersinir dönüşümlerdir. Martensit kristalleri, sıcaklık değişimi tersine çevrildiği zaman yani T_0 sıcaklığının üzerinde austenit başlama sıcaklığında (A_s) bu defa martensit faz içinde austenit faz oluşmaya başlar. Dönüşümün tamamlandığı sıcaklığa austenit bitiş sıcaklığı (A_f) denir. Bazı alaşımlarda dönüşüm sıcaklığının (A_s-A_f) histerisizi aşırı derecede geniştir. Bu genişlik yaklaşık olarak 400 °C dir. Bazı alaşımlarda ise bu histerisiz son derece dardır. Örneğin Cu-Zn-Al alaşımı için yaklaşık olarak 15 °C dir [Şekil 2.3]. Şekilde termoelastik olmayan (FeNi) ve termoelastik (AuCd) martensit sıcaklık histerisizinin karşılaştırılması görülebilir [17].



Şekil 2.3 AuCd (termoelastik) ve FeNi (termoelastik olmayan) martensitik dönüşümlerin histerisiz eğrileri [16].

2.2. Termoelastik Olmayan Martensitik Dönüşümler

Termoelastik olmayan martensitik dönüşümlerde dönüşüm kinetikleri genellikle çekirdeklenme hızı ile kontrol edilir. Atermal martensitik dönüşümlerde soğutma esnasında dönüşüm sürücü kuvvete uygun patlama reaksiyonları şeklinde bağlı olduğundan çekirdeklenme adımı da atermal gibi kabul edilir. Azalan sıcaklık ile dönüşüm bölgesi artarken zamana ve soğutma hızına nispeten duyarsızdır. Diğer taraftan izotermal martensitik çekirdeği sıcaklık ve zamanın her ikisine de bağlıdır. Termoelastik martensitlerde büyüme adımı ve eşlik eden zorlanma enerjisi soğutma sırasında artan sürücü kuvvet ile termodinamik dengede kalma eğilimindedir. Azalan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dönüşen bölge çekirdeklenmeye bağlı olduğu kadar büyüme işlemine de bağlıdır [9].

2. 3 Kristalografik Özellikler

Termoelastik martensitik dönüşüm meydana gelen bütün şekil hatırlamalı alaşımların ana fazı temel olarak bcc yapılı süper örgülere sahiptir ve β -faz alaşımları olarak sınıflandırılır. Alaşımın çeşidine bakılmadan, aşağı yukarı 50:50 oranına sahip olan alaşımların β -fazları CsCl tipi (B2 süper örgü) düzenli yapıdadır ve β_2 ile ifade edilir. Yaklaşık 75:25 kompozisyon oranlarına sahip olan alaşımların β -fazları Fe₃Al tipi (DO₃ süper örgü) düzenli yapıdadır ve β_1 ile gösterilir [16, 21]. Cu-bazlı β faz alaşımlarında şekil hatırlama özelliği termoelastik martensitik dönüşümle yakından ilgilidir. Bu alaşımların eşsiz termomekanik özellikleri termoelastik martensitik dönüşümden türemiştir ve dönüşüm olayı içeren fazların kristal yapılarına duyarlıdır. Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar soğutma üzerinde β fazdan sıkı paket bir yapıya doğru martensitik dönüşüm sergiler. Sıkı paket martensit yapılar 6R, 18R ve 2H tipi

yapılar gibi uzun periyot yığılma düzeni ile karakterize edilir, numara ve sonraki rakam sırasıyla yığılma sırasının periyodunu ve yapı simetrisini (R rombohedral, H hekzagonal) belirtir [21, 22].

CuAlNi şekil hatırlamalı alaşımlarda, alaşımin kompozisyonuna ve ısı işleme bağlı olarak termal etkili martensitlerin iki tipi olan 18R (β_1') ve 2H (γ_1') şekillenir. Soğutma üzerinde düşük Al alaşımlarında 18R ve yüksek Al alaşımlarında 2H martensit şekillenir. Alaşımlarda faz sınırlarına yakın kompozisyonlar ile bu iki martensitin ikisi bir arada olabilmektedir. Başka bir deyişle, martensitin iki çeşidi farklı dönüşüm karakteristikleri gösterebilir. Onların histerisiz sıcaklıkları yaklaşık 20 °C den farklıdır. Bu nedenle γ_1' martensitenin çekirdeklenmesi için gerekli olan sürücü kuvvetin β_1' martensitin çekirdeklenmesi için gerekli olan sürücü kuvvetten daha büyük olduğu sanılmaktadır [22].

DO₃ (β_1) austenitten şekillenen 18R martensit yığılma kusurları ile 9R düzenli yapıya sahiptir. Ortorombik koordinatlarda bu yapının birim hücresi 18 tabakadan oluşur. Bu yüzden, atomik düzenin hesabından, 9R düzenli yapı 18R olarak belirtilebilir [22]. Bu yapının sıkı paket yapısı, AB'C B'CA' CA'B A'BC' BC'A C'AB' şeklinde sıralanmıştır. Bazı durumlarda oluşan monoklinik distorsiyon ve 18R yapı difraksiyon paternlerinde (0018) ile (600) arasında esasen ölçülen doğru açılardan küçük sapma tarafından kanıtlanmış olan ortorombik hücreden önemsiz derecede sapmıştır. Böylece 18R martensitin yapısı monokliniktir [22].

2.4 Martensitik Dönüşümün Termodinamiği

Austenit kristal yapı, bir T₀ sıcaklığında termodinamik olarak denge durumundadır. Denge sıcaklığında austenit ve martensit fazın serbest enerjileri eşittir. Kristal yapı bu T₀ denge sıcaklığından hızlı soğutulursa kritik bir M_s sıcaklığından sonra, austenit kristal yapı içerisinde martensit yapı oluşmaya başlar. Denge sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda iki faz arasındaki serbest enerji farkı sıfırdan büyüktür ve martensit fazın serbest enerjisi daha küçük olduğundan, minimum enerji kuralına göre martensit faz daha karardır. Denge sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda ise austenit faz daha karardır [16].

Kapalı bir sistemin, sabit bir basıncına karşı hacmi V₁' den V₂' ye kadar değiştirilecek olursa, enerji de (termodinamiğin birinci kanununa göre) E₁' den E₂' ye değişmiş olur, bu durumda da ΔE enerji değişimi;

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta Q - P(V_2 - V_1) \quad 2.1$$

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

$$\Delta Q = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \quad 2.2$$

bulunur. Görülüyor ki, sabit P basıncına karşı iş yaparak hacim değiştiren bu kapalı sistemin, ısı enerjisinde meydana gelen ΔQ farkı, iki ifade farkına eşittir. ($E + PV$) terimlerinden ibaret olan bu ifadeye sistemin Entalpi'si denir. Bu tarife göre, sistemin ısı enerjisindeki değişimi, ilk ve son termodinamik durumlardaki entalpilerin farkına eşittir. Genel olarak entalpi H harfiyle gösterildiğine göre;

$$H = E + PV \quad 2.3$$

$$\Delta Q = H_2 - H_1 \quad 2.4$$

bağıntıları yazılabilir [23].

Salzbrenner ve Cohen tarafından kabul edilen T_0 denge sıcaklığı;

$$T_0 = 0.5 (M_s + A_s) \quad 2.5$$

şeklindedir. Burada M_s martensit başlama sıcaklığı, A_s austenit başlama sıcaklığıdır [24]. T_0 denge sıcaklığı Tong ve Wayman'a göre,

$$T_0 = 0.5 (M_s + A_f) \quad 2.6$$

olarak alınmıştır. Burada A_f austenit bitiş sıcaklığıdır [23]. Burada T_0 denge sıcaklığı M_s sıcaklığının altında ve A_s sıcaklığının üzerindedir [25].

Ergime, buharlaşma, demirin α - β allotropik dönüşümü gibi faz dönüşümleri tabiatta, genellikle sabit basınç altında (veya 1 atm basınçta) ve sabit sıcaklıklarda olmaktadır. Bu bakımdan sabit sıcaklıkta entropi değişiminin hesaplanması önemlidir. Buna göre sabit basınçta entalpi ifadesinin türevi;

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

şeklindedir. Buna göre, termodinamiğin birinci kanunundan faydalananarak, $\Delta E = \Delta Q - P\Delta V$ yazıldığında;

$$\Delta H = \Delta Q \quad 2.8$$

bulunur. O halde, sabit basınçta;

$$\Delta S = \Delta Q/T = \Delta H/T \quad 2.9$$

denklemleri yardımıyla, entalpi değişimi bilinirken, entropi değişimi hesaplanabilir [23].

Prado ve arkadaşları, entalpi değişimini, $\Delta H^{M \rightarrow A}$ (burada M martensite fazı ve A austenit fazı gösterir.) martensitik geçişin farklı alaşımları için aynı zamanda ölçmüşler, bu değerlerden $\Delta S^{M \rightarrow A} = \Delta H^{M \rightarrow A} / T_0$ formülüyle entropi değişimlerini hesaplamışlar ve bu değerlerin yaklaşık %10' luk bir doğruluğa sahip olduğunu söylemişlerdir [26].

3. ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI

Şekil hatırlama özelliği, malzeme martensitik fazda deforme edilip daha sonra austenit faz sıcaklığına kadar ısıtıldığında austenit fazda sahip olduğu ilk şeklini hatırlaması olayına verilen isimdir. Malzemenin deformasyonundan sonra düzelip ilk şeklini alması bu çeşit malzemelerin önemli bir yeteneğini ifade eder [27].

Şekil hatırlama olayı, mekanikteki elastik bir yayın davranışına benzetilebilir. L_0 boyundaki esnek bir yay esneklik sınırları içerisinde bir kuvvet uygulanırsa yayın boyu L olur. Yay üzerindeki kuvvet kaldırılınca yay yine eski boyunu alarak L_0 olur. Şekil hatırlama olayı buna benzerdir. Martensit dönüşüm tamamlandıktan sonra (M_f sıcaklığının altında) numune deforme edilir ve daha sonra sıcaklık yükseltilerek austenit hale döndüğünde numune austenit haldeki normal durumunu alıyorsa bu olaya şekil hatırlama olayı denir [17].

Şekil hatırlama etkisi temelde termoelastik martensitik dönüşüme dayanır. Ana fazda bulunan malzeme soğutulduğunda martensit dönüşümü sonucunda oluşan katmanlı yapılar birbirleriyle ikiz plakalar şeklinde düzenlenir. Şekil değişiklikleri ikiz ara yüzeylerinin hareketi sonucunda meydana geldiğinden ısıtıldığında anafaza dönüşen malzeme ilk şeklini alır. Şekil hatırlama olayı tek yönlü ve çift yönlü olmak üzere iki şekilde gerçekleşir [21].

Şekil hatırlama olayının gerçekleşebilmesi için gerekli şartlar aşağıdaki şekilde sıralanmıştır [28].

1. Martensit dönüşüm termoelastik olmalıdır.
2. Deformasyon, dislokasyon kayması ile değil ikizlenme benzeri bir mekanizma ile olmalıdır.
3. Ana faz düzenli olmalıdır.

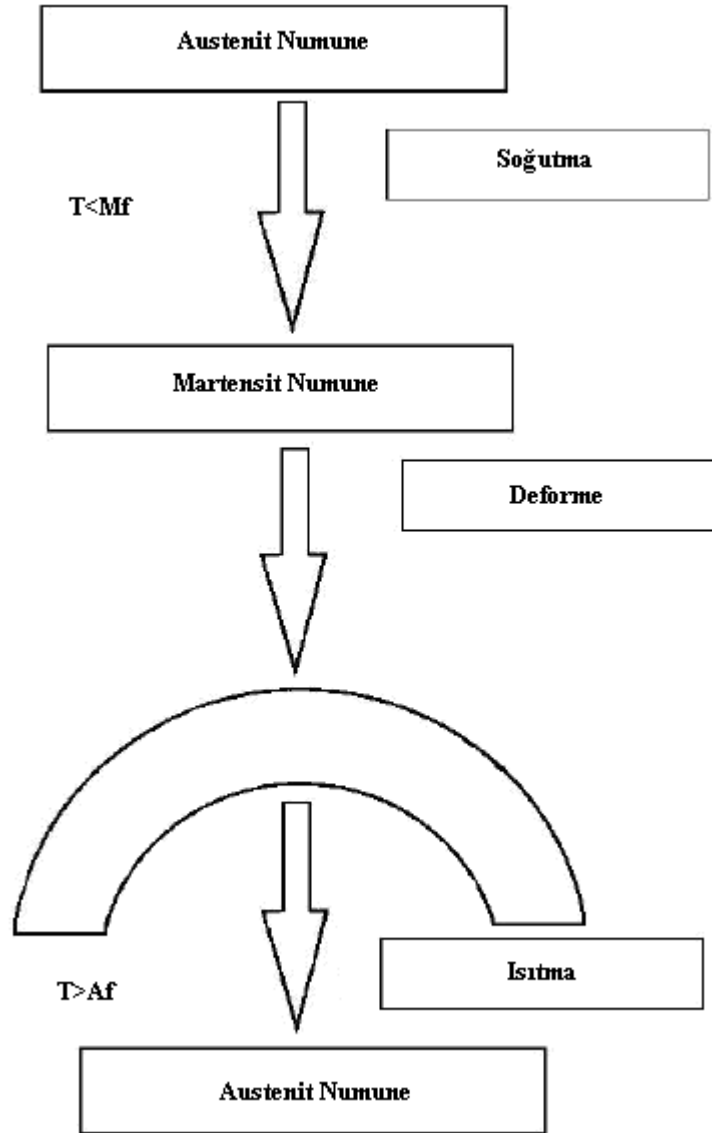
3.1 Tek Yönlü Şekil Hatırlama Olayı

Tek yönlü şekil hatırlama olayında numune martensitin bitiş sıcaklığının altında ($T < M_f$) deforme edilirse, uygulanan zor numune üzerinden kaldırıldığında numune deformasyon öncesi şekline geri dönemez. Isıtma sonucunda numunede kalan zor kademeli olarak geri döner. Sıcaklığın tekrar numunenin deforme edildiği sıcaklığa düşürülmesi üzerine, numune deforme edilmiş şeklini geri kazanamaz. Tek yönlü şekil hatırlama olayı aşağıdaki basamaklardan oluşur [29, 30]:

- $T < M_f$ de numuneyi deforme etmek
- Numunenin yüksek sıcaklık şeklini kazanması için $T > A_f$ ye kadar ısıtmak
- Tekrar $T < M_f$ ye kadar soğutmak

Tek yönlü şekil hatırlama olayı NiTi, TiNb, NiAl, FePt, CuZnSi, CuZnSn, FeMnC gibi birçok alaşım sistemlerinde gözlenmiştir. Bu şekil hatırlama türünün zorlanma limiti, kendiliğinden martensit dönüşümün biçim zorlanmasına bağlıdır. Bu limit, deformasyon etkili bir martensit tek kristalinin sadece terslenmesiyle ortaya çıkar. Pratikte bu seviyeye sadece β -faz tek kristallerinde ulaşılır [30, 31, 32].

Tek yönlü şekil hatırlama olayına tersinmez şekil hatırlama olayı da denir. Örnek olarak, austenit haldeki bir çubuk sıcaklık düşürülerek martensit hale döndürüldüğünde şeklini değiştirmez. Fakat martensit haldeki bu çubuğa bir deformasyon uygulanırsa şekli bozulur. Bu şekil bozukluğunun Şekil 3.1 deki gibi olduğu düşünülürse numune ısıtıldığında tekrar çubuk haline dönerek austenit fazdaki orijinal şeklini geri kazanır.

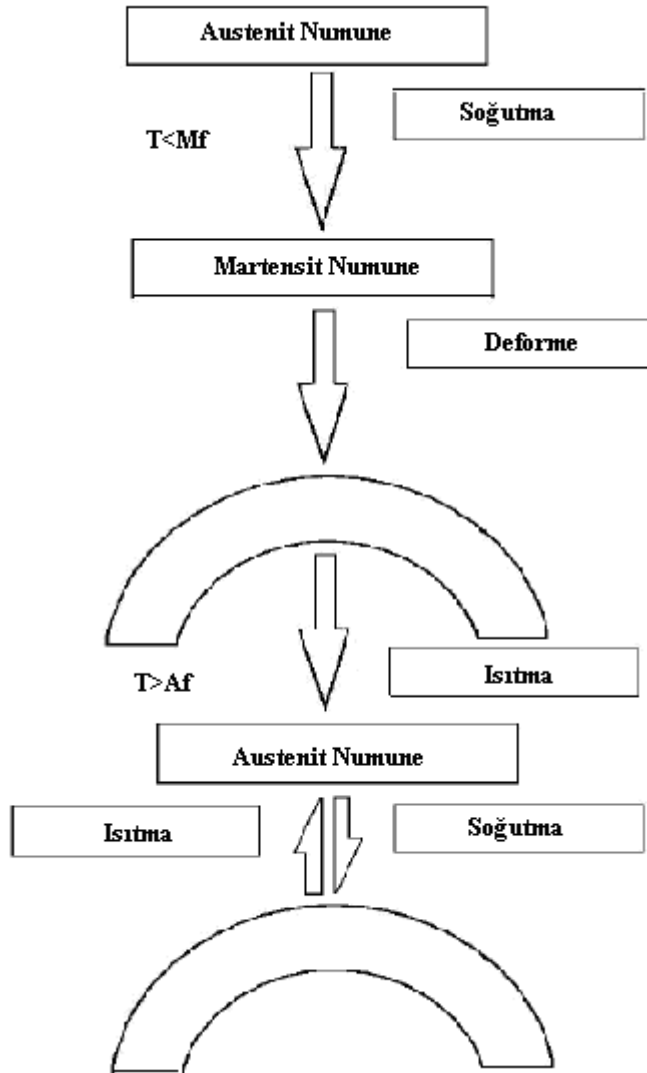


Şekil 3.1 Tek yönlü şekil hatırlama olayının mekanizması [30].

3.2 Çift Yönlü Şekil Hatırlama Olayı

Şekil hatırlamalı alaşımlarda gözlenen martensit dönüşümleri uygulanan zor ve sıcaklık etkisine bağlı olarak çift yönlülük (tersinirlik) gösterirler. Tersinirlik nedeniyle bu alaşımlar diğer alaşımlardan farklı davranış sergilerler [28].

Gerçek çift yönlü şekil hatırlama olayında ise, $T < M_f$ sıcaklığında yani martensit fazda numune deforme edildikten sonra uygulanan zor kaldırılır ve numune deforme edilmiş şeklini korur. Deforme edilmiş numunenin sıcaklığı $T > A_f$ ye yükseltilince plastik deformasyon ortadan kalkarak numune deforme edilmemiş haline geri döner. Orijinal şeklini alan numune tekrar $T < M_f$ sıcaklığına soğutularak deforme edilmiş şeklini alır. Bu çift yönlü şekil hatırlama olayına tersinir şekil hatırlama olayı da denir (Şekil 3.2) [29].



Şekil 3.2 Çift yönlü şekil hatırlama olayı [28].

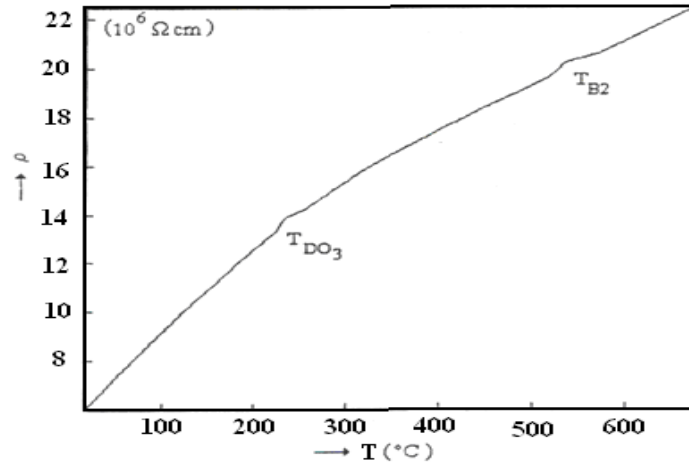
4. β - FAZ ALAŞIMLARINDA TERMAL YAŞLANDIRMA OLAYI

Şekil hatırlama olayı geniş çapta soy metal bakır bazlı alaşımları içine alan bir seri alaşım sistemlerinde görülen bir olaydır. Bu alaşımların önemli bir temel özelliği, kritik bir dönüşüm sıcaklığının altında ve üstünde iki ayrı şekil ve konfigürasyon göstermeye yatkınlıklarıdır. Bu kritik sıcaklığın altında martensit yapı oluşmaya başlar ve sıcaklığın düşürülmesiyle büyür. Sıcaklık artışı ile martensit küçülür ve sonunda kaybolur. Dönüşüm esnasında şekil değişimine yol açan kullanılabilir bir kuvvet vardır ve bu özelliğine bağlı olarak bu tür alaşımlarla, sıcaklığa karşı duyarlı cihazlar yapılmaktadır [33].

Yapılan çalışmalarda, yaşlandırma olayının ana fazda veya martensit fazda olmasının, alaşımların şeklini geri kazanmanın derecesini etkilemede önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Alaşımlar martensitik durumda yaşlanarak ve deforme edilerek şeklini tekrar geri kazanma derecesinde bir kayıp gösterir. Aynı alaşımlara β -faz bölgesinde bir tavlama yapıldığında geri dönmenin derecesi önemli bir oranda korunur [34, 35].

4.1 Ana Fazda Termal Yaşlandırma Olayı

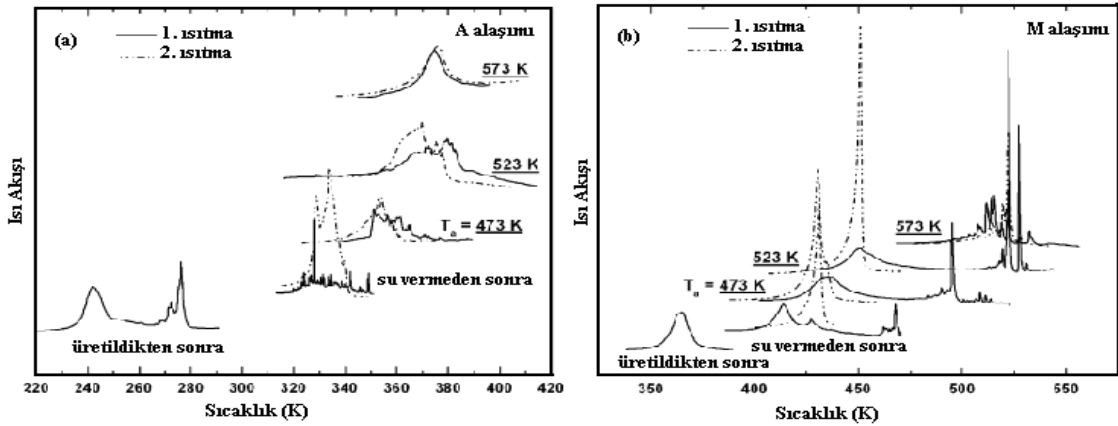
Bakır bazlı alaşımlarda ana fazdaki yaşlandırma işlemi, soğutmadan sonra düzen derecesinin değişmesi ve çökelti fazlarının meydana gelmesi gibi, homojenliği bozan etkiler ortaya çıkarabilir. Bakır bazlı alaşımlarda, soğutma esnasında reaksiyon düzeni iki aşamada ortaya çıkar. Birinci aşamada düzensiz örgü belli bir sıcaklık bölgesinde B2 tipi süper örgüye, ikinci aşamada ise daha düşük bir sıcaklık bölgesinde B2 süper örgüsü DO₃ tipi süper örgüye dönüşür. Bu alaşımlarda özellikle DO₃ düzeni ve M_s sıcaklıkları alaşımın kompozisyonuna sıkı sıkıya bağlıdır. Bu alaşımlar, yüksek sıcaklıklarda düzensiz (disordered) bcc yapıdadırlar. Sıcaklık düşüşü ile alaşım kompozisyonuna bağlı olarak B2 veya DO₃ düzenli yapıya dönüşürler. bcc→B2 ve bcc→DO₃ dönüşümleri belli sıcaklıklarda ortaya çıkar. Bu sıcaklıklar sırasıyla T_{B2} ve T_{DO3} ile gösterilirler ve termal analiz veya DSC deneyleri ile tayin edilirler (şekil 4.1) [36].



Şekil 4.1 Cu-%13.3Al-%21.4Zn alaşımda sıcaklığa bağlı öz direnç değişimi [36].

Alaşımların belli sıcaklıklarda yaşlandırılması ile M_s ve A_s sıcaklıklarında artışlar gözlenir. Bu alaşımlar soğutma sonrası $B2 \rightarrow DO_3$ geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda ani tavlamaya tabi tutulursa M_s ve A_s sıcaklıkları yaşlandırma öncesi değerlerine geri dönerler [37].

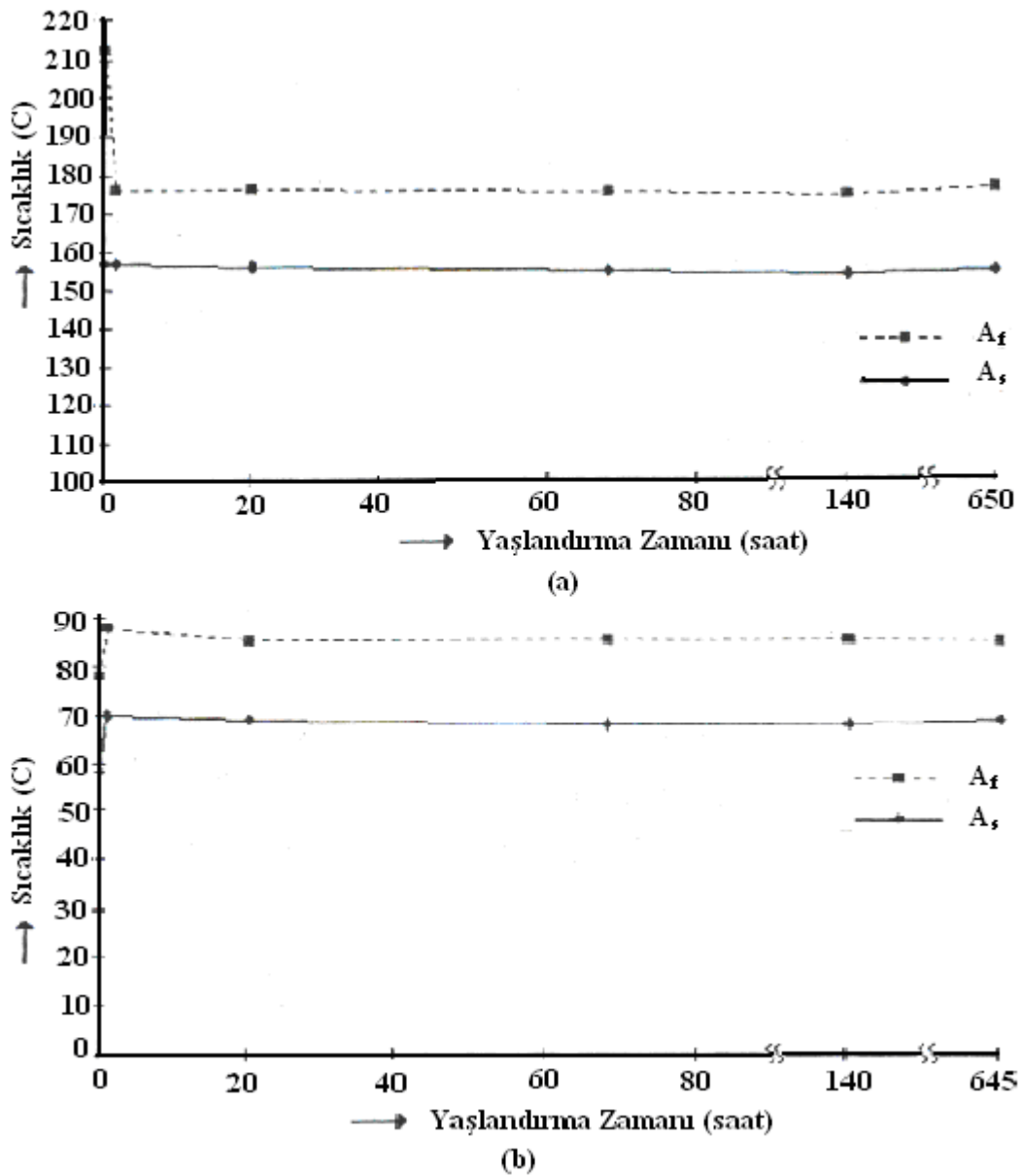
Şekil 4.2 (a) da Cu-%14.1Al-%4.0Ni (%wt.) alaşımının ve Şekil 4.2 (b) de Cu-%13.4Al-%4.0Ni (%wt.) alaşımının austenit fazda farklı sıcaklıklarda 24 saat boyunca yaşlandırma sonucu karakteristik dönüşüm sıcaklıklarındaki değişim verilmiştir. Bu değerlere göre yaşlandırma sıcaklığındaki artışa bağlı olarak dönüşüm sıcaklıkları da artmaktadır. Burada konu edilen alaşımlara ait dönüşüm sıcaklıkları Cu-%14.1Al-%4.0Ni alaşımı için $A_s=320$ °K, $A_f=350$ °K, $M_s=294$ °K ve $M_f=289$ °K olarak Cu-%13.4Al-%4.0Ni alaşımı için $A_s= 405$ °K, $A_f=420$ °K, $M_s=407$ °K ve $M_f=401$ °K olarak belirlenmiştir. Şekil 4.2 de görüldüğü gibi yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla dönüşüm sıcaklıkları da artmıştır. Şekil 4.2 ye göre dönüşüm sıcaklıkları çevrim etkilerinden de etkilenmektedir. Birinci ısıtma ve ikinci ısıtma durumları şekilde verilmiştir. Ayrıca dönüşüm sıcaklıkları kullanılan alaşımın kompozisyonuna da bağlıdır. Şekil 4.2 de Al oranının azalmasıyla dönüşüm sıcaklıkları da düşmüştür [38, 39].



Şekil 4.2 Farklı sıcaklıklarda yaşlandırılan (a) Cu-%14.1Al-%4.0Ni (%wt.) ve (b) Cu-%13.4Al-%4.0Ni (%wt.) alaşımları için dönüşüm sıcaklıklarının değişimi [38, 39].

4.2 Martensit Fazda Termal Yaşlandırma Olayı

Şekil hatırlamalı alaşımlardaki martensitik dönüşüm sıcaklığı, bu sıcaklığın üzerindeki ve altındaki sıcaklıklarda yaşlanmayla farklı şekilde etkilenebilir. Bu şartlar altında doğal olarak ters dönüşüm etkilenebilir ve martensit yapı kararlı hale gelir. Bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar düşük sıcaklık yaşlandırma etkilerine karşı hassas olup yaşlandırma, bu alaşımların dönüşüm davranışlarını değiştirebilir. M_s değerindeki değişimler ya M_s üzerindeki yaşlandırma işlemlerinden yada alaşımların M_s üzerinde farklı soğutma işlemlerine tabi tutulmasından doğar [17].



Şekil 4.3 (a) Cu-11Al-3.82Ni alaşımı (b) Cu-11Al-3.38Ni alaşımı için soğutmadan sonra ters dönüşüm sıcaklıklarının oda sıcaklığında yaşlandırma zamanına göre değişimi [17].

Şekil 4.3 de oda sıcaklığında yaşlandırma zamanına göre ters dönüşüm sıcaklıklarının değişimi verilmiştir. Şekle göre dönüşüm sıcaklıkları yaşlandırmanın ilk saatlerinde ani değişimler göstermiştir. Daha sonraki yaşlandırma zamanlarında sıcaklıklar aynı kalmış, neredeyse hiç değişmemiştir. Yaşlandırmanın ilk saatlerindeki düşüşler (Şekil 4.3.(a)) ilk kararlılığın bozulduğunu göstermektedir. Cu-11Al-3.82Ni alaşımının ilk kararlılığı bozulduktan sonra A_s ve A_f sıcaklıklarında yeniden bir kararlılık görülmektedir. Bu da martensit fazın yaşlandırma zamanının artışıyla kararlı kaldığını gösterir. Şekil 4.3.(b) de Cu-11Al-3.38Ni alaşımının soğutmadan sonra ters dönüşüm sıcaklıklarının oda sıcaklığında yaşlandırma zamanına göre değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi yaşlandırmanın ilk saatlerinde ani bir artış gözlenmiş ve alaşımın ilk kararlılığı bozulmuştur. Daha sonraki yaşlandırma zamanlarında pek bir değişiklik gözlenmemiştir [17].

5. DENEYSEL İŞLEMLER

Termoelastik martensitik dönüşüm gösteren şekil hatırlamalı CuAlBe ve CuAlNi alaşımları üzerinde termal yaşlandırma etkilerinin incelendiği bu çalışmada kullanılan alaşımlar Fransa'dan TREFIMETAUX Centre de Recherche'den temin edildi. Alaşım kompozisyonları farklı olan üç alaşım kullanıldı. CuAlBe alaşımı 5.8 mm çapında çubuk halindedir ve Alaşım 1 olarak adlandırılmıştır. CuAlNi alaşımlarından biri 3 mm eninde ve 1 mm kalınlığında plaka halindedir ve Alaşım 2 olarak, diğeri 8 mm eninde 1 mm kalınlığında plaka halindedir ve Alaşım 3 olarak adlandırılmışlardır.

Bu üç alaşımdan elde edilen numuneler, belirli ısıl işlemlerden sonra yaşlandırma etkileri aşağıdaki teknikler kullanılarak incelendi.

- a) Dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ölçümleri yapıldı.
- b) Örgü mesafelerinin ve düzenin belirlenmesi için X-ışını difraksiyonu alındı.
- c) Sertlik değişimleri için Vickers sertlik ölçümleri yapıldı.
- d) Optik ve Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) ile metalografik gözlemler yapıldı.

Tablo 5.1. Bu çalışmada kullanılan alaşımların kimyasal kompozisyonları.

Alaşım No	% Ağırlık	% Atomik	e/a Oranı
1	Cu-11.6Al-0.42Be	Cu-23.10Al-2.50Be	1.48
2	Cu-13.5Al-4.00Ni	Cu-26.80Al-3.64Ni	1.57
3	Cu-13.0Al-4.00Ni	Cu-25.95Al-3.67Ni	1.55

5.1 Isıl İşlemler

Her üç alaşımdan kesilen parça numunelerde kesim sırasında oluşan zor etkisinin kaldırılması ve homojenleşmeleri için numuneler aşağıdaki ısıl işlemlere tabi tutuldular. Bu ısıl işlemler:

Alaşım 1 için; a) 650 °C de (β faz bölgesinde) 15 dakika süreyle ısıtıldıktan sonra numuneler 97 °C de kaynayan suyun içinde 5 dakika bekletildi ve sonra oda sıcaklığındaki suda soğutuldu.

b) İkinci işlem olarak (a) şıkkındaki ısıl işlemle homojenleştirilen numuneler hemen austenit faz bitiş sıcaklığının 50 °C üzerinde (135 °C de) yaşlanmaya bırakıldı ve sonra oda sıcaklığındaki suda soğutuldu.

Alaşım 2 ve Alaşım 3 için; a) 930 °C de (β faz bölgesinde) yaklaşık 20 dakika süreyle ısıtıldıktan sonra tuzlu-buzlu suda soğutuldu.

b) İkinci işlem olarak (a) şıkkındaki ısıt işlemle homojenleştirilen numuneler hemen austenit faz bitiş sıcaklığının 50 °C zerinde (Alaşım 2 için 125 °C de, Alaşım 3 için 240 °C de) yaşlanmaya bırakıldı ve sonra oda sıcaklığındaki suda soğutuldu.

Bu ısıt işlemler tüm ölçümler için hazırlanan numunelere uygulandı.

5.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) lmleri

Bu deney grubunda kullanılan numuneler,  alaşımdan parçalar kesilerek elde edilmiştir. Dönüşüm sıcaklıklarının tespiti için ölçüm yapılmadan önce numuneler (a) ısıt işlemine tabi tutularak homojenleştirildi. ısıt işlemlere tabi tutulan numunelerin dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için Diferansiyel Tarama Kalorimetresi ile ölçümler yapıldı. Sonra (b) ısıt işlemleri ile yaşlandırılan Alaşım1, Alaşım 2 ve Alaşım 3 numunelerinde termal yaşlandırmanın dönüşüm sıcaklıklarına etkisini belirlemek için Diferansiyel Tarama Kalorimetresi lmleri yapıldı. Dönüşüm sıcaklıklarının (Austenit faz başlama sıcaklığı, A_s , Austenit faz bitiş sıcaklığı, A_f , Martensit faz başlama sıcaklığı, M_s , Martensit faz bitiş sıcaklığı, M_f ' nin) tayin edilmesinde Perkin Elmer Sapphire termal analizörü kullanıldı. Bu ölçümlerde ısıtma hızı 10 °C/dakika olarak seçildi.

5.3 X- Işını Difraksiyon lmleri

Alaşım 1, Alaşım 2 ve Alaşım 3 numunelerinden parçalar kesildi. Bu parçalarda kesme sırasında oluşan zorun etkisini kaldırmak ve homojenleştirmek amacıyla ısıt işlemler kısmında belirtilen (a) ısıt işlemine tabi tutuldular.

ısıt işlemli Alaşım 1, Alaşım 2 ve Alaşım 3 numunelerinin birer parçasının X-ışını parça difraksiyonu alındı. Diğer parçalarına (b) ısıt işlemi uygulanarak farklı zaman periyotlarında yaşlandırıldı.

Termal yaşlandırmaya tabi tutulan numunelerde yaşlanmanın yapı üzerindeki etkisini incelemek için X-ışını parça difraksiyonu alındı.

X-ışını difraksiyon analizi için Rigaku RadB DMAX II difraktometresi kullanıldı. Analiz için Cu- K_α radyasyonu kullanılmış olup, bu ışının dalga boyu 1.54056 Å dir. Alınan tüm difraktogramlar için difraktometrenin tarama hızı 6°/dakika dır.

5.4 Sertlik Ölçümleri

Küçük parçalar halinde bulunan Alaşım 1, Alaşım 2 ve Alaşım 3 numuneleri ısıtım işlemler kesiminin (a) kısmında belirtilen işlemlere tabi tutulduktan sonra, sıcaklığa duyarlı olan bu alaşım numuneleri, soğuk kalıplama yöntemiyle kalıplandılar. Bu alaşım numuneleri ısıtım işlemler kesiminin (b) kısmında belirtildiği gibi austenit faz bitiş sıcaklığının yaklaşık 50 °C üzerinde yaşlandırılarak Anton Paar sertlik ölçüm cihazı ile değişik zamanlarda Vickers sertlik ölçümleri yapıldı.

5.5 Metalografik Gözlemler

Alaşımardan küçük parçalar kesilerek ısıtım işlemler kesiminde belirtilen ısıtım işlemlere tabi tutuldular. Isıtım işlemli bu parça numuneler soğuk kalıplama yöntemiyle poliestere gömüldü. Önce 250, 800, 1000, 1200'lük zımparalarla su altında parlatıldılar. Daha sonra 1 mikronluk elmas pasta kullanılarak parlatıldılar. (5 gr Fe₃Cl-95 ml Etanol-2 ml HCl) dağlama reaktifi kullanılarak kimyasal dağlama yapıldı. Isıtım işlemler uygulanmış numuneler dağlandıktan sonra metalografik gözlemleri (Olympus) Optik Mikroskobu ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile yapıldı.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) gözlemleri için Alaşım 1 numunesinden kesilen parçalara aynı ısıtım işlemler uygulandı. SEM gözlemleri Leo Evo 40VP ile yapıldı.

6. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRMESİ

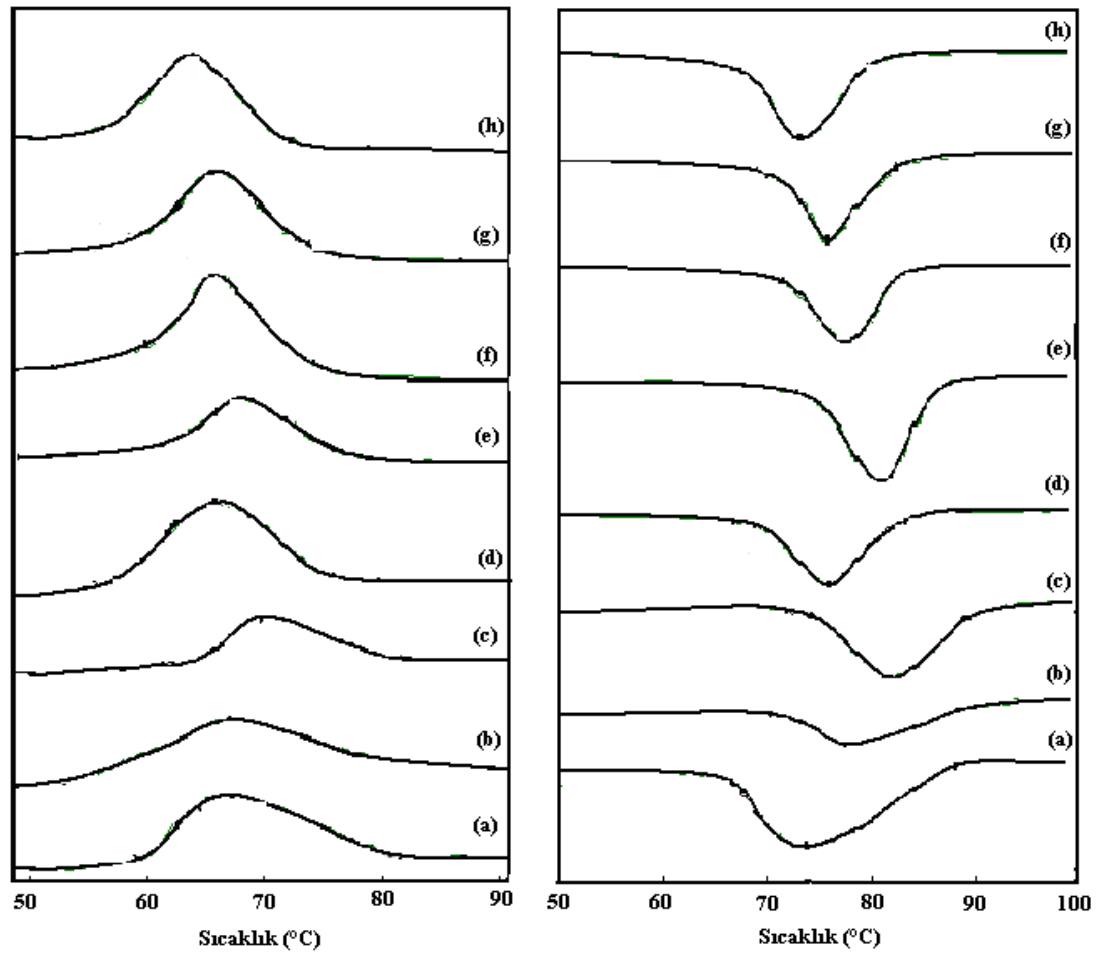
6.1 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Ölçüm Sonuçları

Martensit $\leftrightarrow$ austenit dönüşüm (M_s , M_f , A_s ve A_f) sıcaklıklarının yaşlandırma zamanına göre değişimlerinin belirlenmesi için DSC tekniği kullanıldı. Alaşım 1'in yaşlandırma zamanına göre karakteristik dönüşüm sıcaklıklarının değişimini gösteren DSC diyagramı Şekil 6.1 de gösterilmiştir. Bu eğrilere göre martensit $\rightarrow$ austenit ters dönüşümünün endotermik austenit $\rightarrow$ martensit dönüşümünün ekzotermik reaksiyonlar olduğu ortaya çıkmıştır.

Alaşım 1'in ısıtıl işleminden hemen sonraki DSC diyagramında $M_s=67^\circ\text{C}$, $M_f=40.4^\circ\text{C}$, $A_s=73.5^\circ\text{C}$ ve $A_f=85^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. Tablo 6.1 deki değerlere göre karakteristik dönüşüm sıcaklıklarının en yüksek değeri 2 saat yaşlandırma sonunda gözlenmiştir. 2 saatlik yaşlandırma zamanına kadar numunede bir kararsızlık mevcuttur ve 2 saat yaşlandırmadan sonraki yaşlandırma zamanlarında dönüşüm sıcaklıklarında kararlılık gözlenmiştir. 6 saat yaşlandırmadan sonra sıcaklıklar bir miktar artmış ve sonrasında yine düşmeye başlamıştır. Bu durumun aşırı yaşlanma olduğu sonucuna varılabilir. Yaşlandırmanın altıncı saatinde kararlılık bozulmuştur. Şekil 6.2 de dönüşüm sıcaklıklarının yaşlandırma zamanına göre değişimleri çizilmiştir.

Tablo 6.1 de $T_0(1)$ (Eşitlik 2.5) ve $T_0(1)$ (Eşitlik 2.6) olmak üzere iki farklı denge sıcaklığı hesaplanmıştır. Daha sonra bu sıcaklık değerleri yardımıyla ve Eşitlik 2.9 yardımıyla entropi değişimi hesaplanmıştır.

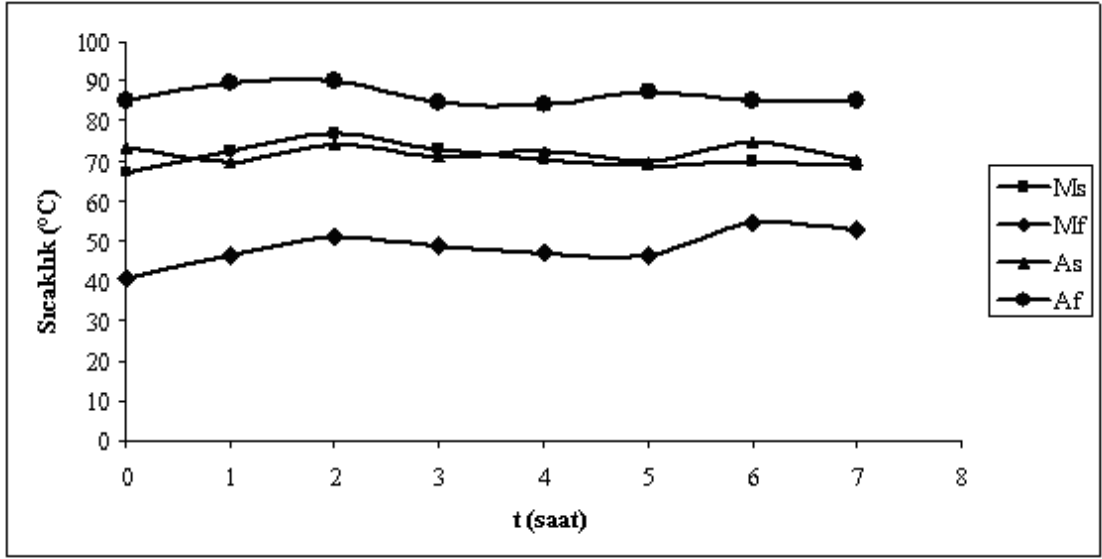
Farklı yaşlandırma zamanlarında alınan DSC ölçümlerinde martensit $\rightarrow$ austenit geçiş sırasında endotermik pik ve austenit $\rightarrow$ martensit geçiş sırasında ise ekzotermik bir pik oluşmaktadır. Oluşan bu pik değerinin başlangıç ve bitiş noktaları belirlendikten sonra bu iki nokta arasında kalan alan hesaplanır. Bu alan değeri entalpi değişimini ifade eder. Bulunan bu değerden entropi değişimi hesaplanır. Alaşım 1 in ısıtıl işleminden sonra alınan DSC ölçümlerinden belirlenen austenit $\rightarrow$ martensit dönüşümü için entalpi değişimi değeri (- 4,8 J/g) ve entropi değişimi değeri ($-13,984 \times 10^{-3} \text{ J/g}^\circ\text{K}$), martensit $\rightarrow$ austenit dönüşümü için entalpi değişimi (1,88 J/g) ve entropi değişimi ($5,477 \times 10^{-3} \text{ J/g}^\circ\text{K}$) dir (Şekil 6.3). Tablo 6.2 deki diğer değerlere bakıldığında entalpi ve entropi değerlerinin değiştiği gözlenmektedir.



Şekil 6.1 Alaşım 1 için (a) ısıtma işlemi, (b) 1 saat yaşlandırma, (c) 2 saat yaşlandırma, (d) 3 saat yaşlandırma, (e) 4 saat yaşlandırma, (f) 5 saat yaşlandırma, (g) 6 saat yaşlandırma, (h) 7 saat yaşlandırma sonunda dönüşüm sıcaklıklarındaki değişim

Tablo 6.1 Alaşım 1 için yaşlandırma zamanına karşı dönüşüm sıcaklıklarının değerleri

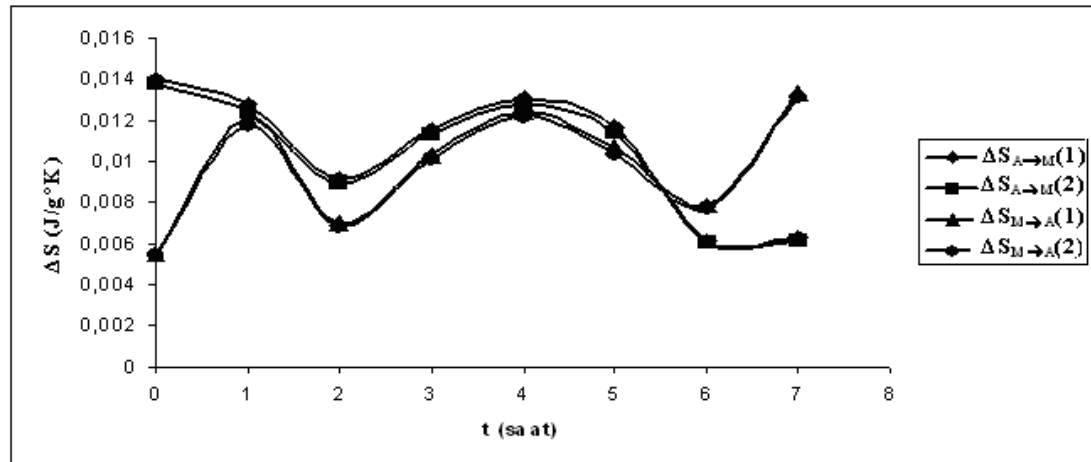
t (saat)	M_s (°C)	M_{max} (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	A_{max} (°C)	A_f (°C)	$T_0(1)$ (°K)	$T_0(2)$ (°K)
0	67,0	58,6	40,4	73,5	82,2	85,0	343,25	349,00
1	72,7	61,1	46,2	69,7	79,0	89,6	344,20	354,15
2	77,0	64,6	50,8	74,2	81,8	90,0	348,60	356,50
3	72,9	61,9	48,6	71,3	78,6	84,6	345,10	351,75
4	70,3	59,6	47,0	72,4	78,9	84,1	344,35	350,20
5	69,0	61,0	46,3	69,8	78,4	87,6	342,40	351,30
6	69,6	63,4	54,3	74,8	79,0	85,3	345,20	350,60
7	69,0	64,4	52,9	70,3	78,9	85,2	342,65	350,10



Şekil 6.2 Alaşım 1 için dönüşüm sıcaklıklarının yaşlandırma zamanına göre değişimi

Tablo 6.2 Alaşım 1 için yaşlandırma zamanına karşı entalpi ve entropi değişimi

t (saat)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(1)$ ($\times 10^{-3} \text{ J/g}^\circ\text{K}$)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(2)$ ($\times 10^{-3} \text{ J/g}^\circ\text{K}$)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(1)$ ($\times 10^{-3} \text{ J/g}^\circ\text{K}$)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(2)$ ($\times 10^{-3} \text{ J/g}^\circ\text{K}$)
0	-4,80	1,88	-13,984	-13,754	05,477	05,387
1	-4,40	4,16	-12,783	-12,424	12,086	11,746
2	-3,19	2,44	-09,151	-08,948	06,999	06,844
3	-3,98	3,56	-11,533	-11,315	10,316	10,121
4	-4,48	4,27	-13,010	-12,793	12,400	12,193
5	-4,00	3,64	-11,682	-11,386	10,631	10,362
6	-2,12	2,70	-06,141	-06,047	07,822	07,701
7	-2,14	4,58	-06,245	-06,113	13,366	13,082

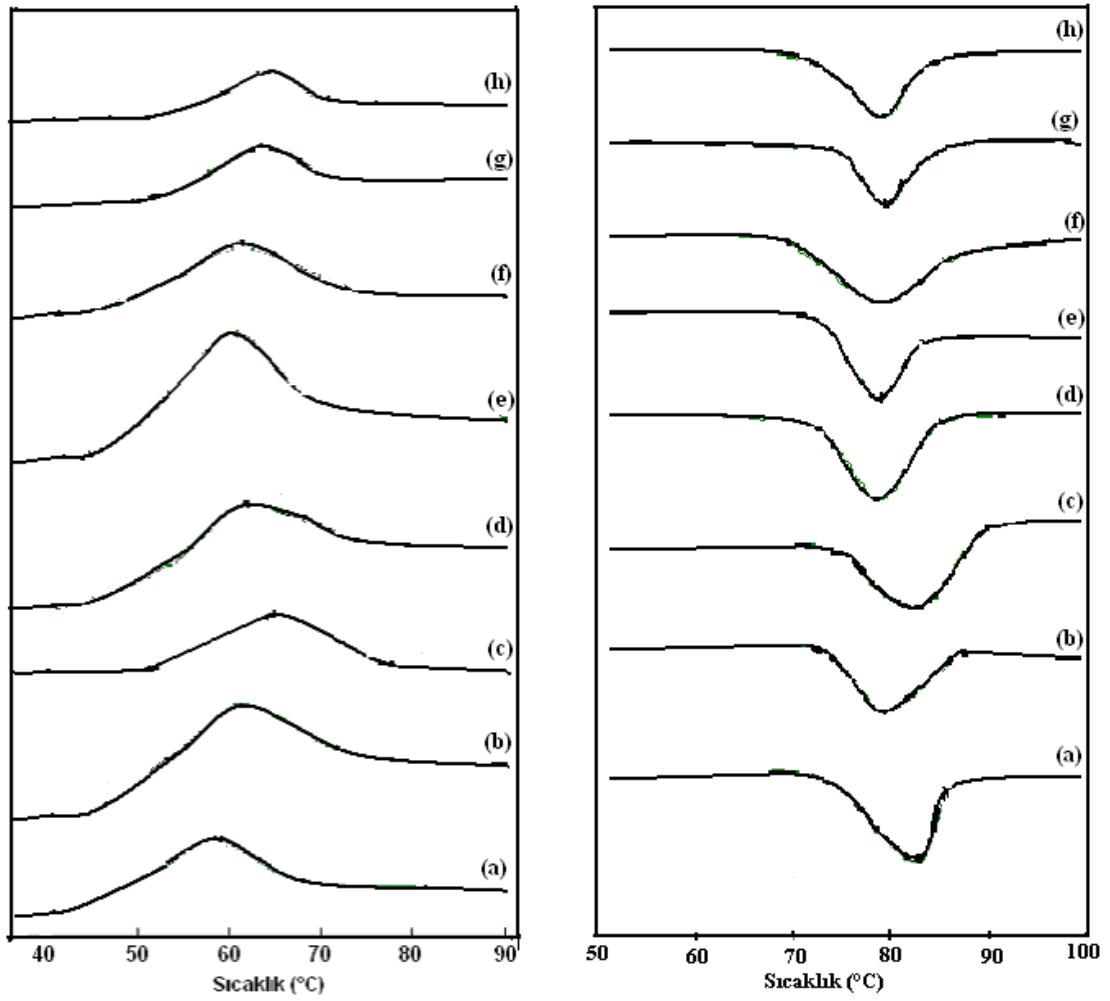


Şekil 6.3 Alaşım 1 için entropi değerlerinin yaşlandırma zamanına göre değişimi

Alaşım 2 nin dönüşüm sıcaklıklarını gösteren DSC diyagramları Şekil 6.4 de verilmiştir. Burada martensit → austenit ters dönüşümü esnasında alınan ölçümlerden elde edilen pikler endotermik piklerdir. Austenit → martensit dönüşümü sırasında yapılan ölçümde ekzotermik pikler gözlenmiştir.

Tablo 6.3 de Alaşım 2 ye ait yaşlandırma zamanına göre karakteristik dönüşüm sıcaklıklarının değişimi verilmiştir. Alaşım 2 nin ısıtılma işleminden hemen sonraki DSC diyagramında $M_s = 77,9$ °C, $M_f = 58,7$ °C, $A_s = 68,3$ °C ve $A_f = 85,5$ °C olarak bulunmuştur. Şekil 6.5 de dönüşüm sıcaklıklarının 2 saat yaşlandırma sonunda en yüksek değere ulaştığı gözlenmektedir. 2 saatten sonraki yaşlandırma zamanlarında dönüşüm sıcaklıklarında düşüşler gözlenmiştir.

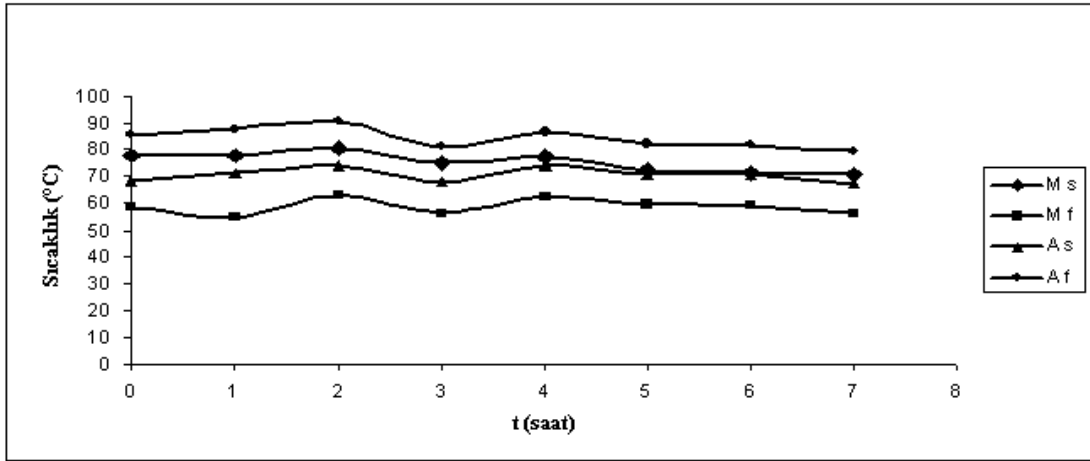
Eşitlik 2.5 ve Eşitlik 2.6 kullanılarak ($T_0(1)$) ve ($T_0(2)$) denge sıcaklıkları hesaplanmıştır. Entalpi değişimleri bilinirken bu denge sıcaklıkları ve Eşitlik 2.9 kullanılarak entropi değişimleri hesaplanmıştır (Tablo 6.4). Austenit → martensit dönüşümü için ısıtılma işleminden hemen sonraki entalpi değişimi ($-8,19$ J/g) olarak belirlenmiştir. Entropi değişimi ise ($-23,664 \times 10^{-3}$ J/g°K) olarak bulunmuştur. Martensit → austenit dönüşümü için ısıtılma işleminden sonraki entalpi değişimi ($9,15$ J/g) ve entropi değişimi ($26,437 \times 10^{-3}$ J/g°K) olarak hesaplanmıştır. Daha sonraki yaşlandırma zamanlarında bu değerlerde değişiklikler gözlenmiştir. Tablo 6.4 deki veriler Şekil 6.6 da grafik halinde verilmiştir.



Şekil 6. 4 Alaşım 2 için (a) ısıtıl işlem, (b) 1 saat yaşlandırma, (c) 2 saat yaşlandırma, (d) 3 saat yaşlandırma, (e) 4 saat yaşlandırma, (f) 5 saat yaşlandırma, (g) 6 saat yaşlandırma, (h) 7 saat yaşlandırma sonunda dönüşüm sıcaklıklarındaki değişim

Tablo 6.3 Alaşım 2 için yaşlandırma zamanına karşı dönüşüm sıcaklıklarının değerleri

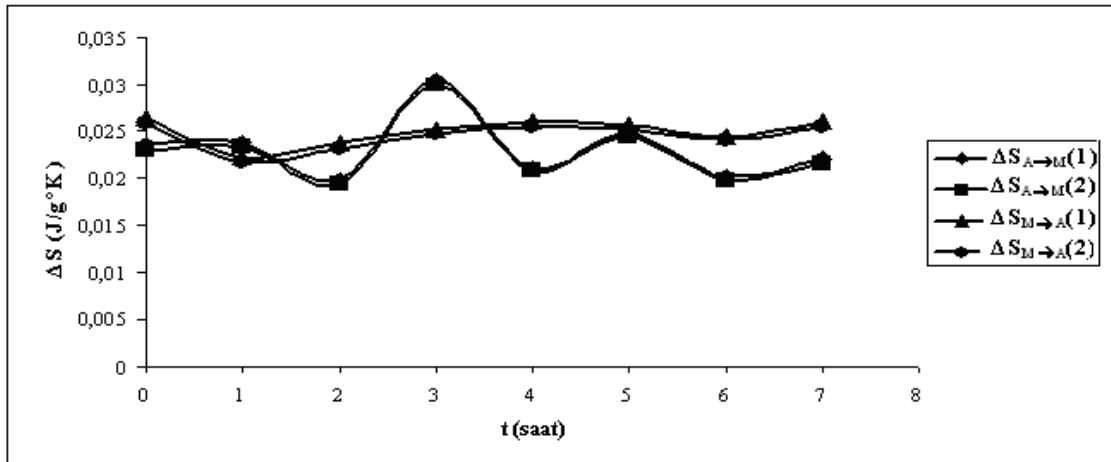
t (saat)	M_s (°C)	M_{max} (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	A_{max} (°C)	A_f (°C)	$T_0(1)$ (°K)	$T_0(2)$ (°K)
0	77,90	66,70	58,70	68,30	73,10	85,50	346,100	354,700
1	77,76	66,38	54,87	71,45	78,18	88,11	347,605	355,935
2	80,40	69,90	63,10	74,00	81,80	90,50	350,200	358,450
3	75,30	65,90	56,50	67,90	75,30	81,20	344,600	351,250
4	77,20	69,30	62,20	74,10	81,70	86,50	348,650	354,850
5	72,30	65,70	59,60	70,80	78,00	82,50	344,550	350,400
6	71,14	66,22	59,17	70,49	75,40	81,57	343,815	349,355
7	70,90	62,80	56,30	67,60	73,00	79,60	342,250	348,250



Şekil 6.5 Alaşım 2 için dönüşüm sıcaklıklarının yaşlandırma zamanına göre değişimi

Tablo 6.4 Alaşım 2 için yaşlandırma zamanına karşı entalpi ve entropi değişimi

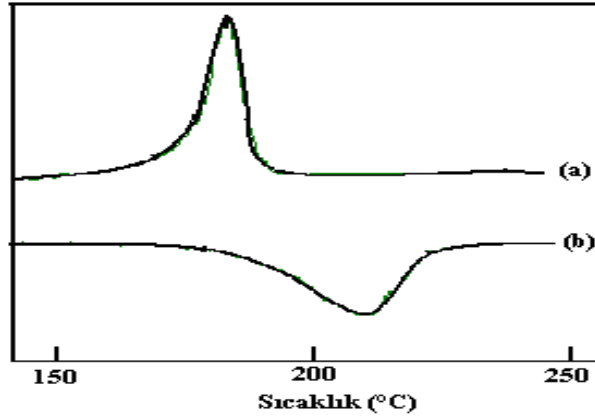
t (saat)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{A \rightarrow M(1)}$ ($\times 10^{-3} \text{ J/g}^\circ\text{K}$)	$\Delta S_{A \rightarrow M(2)}$ ($\times 10^{-3} \text{ J/g}^\circ\text{K}$)	$\Delta S_{M \rightarrow A(1)}$ ($\times 10^{-3} \text{ J/g}^\circ\text{K}$)	$\Delta S_{M \rightarrow A(2)}$ ($\times 10^{-3} \text{ J/g}^\circ\text{K}$)
0	-08,19	9,15	-23,664	-23,090	26,437	25,796
1	-08,29	7,72	-23,849	-23,291	22,209	21,689
2	-06,96	8,32	-19,874	-19,417	23,758	23,211
3	-10,50	8,69	-30,470	-29,893	25,218	24,740
4	-07,38	9,06	-21,167	-20,798	25,986	25,532
5	-08,55	8,84	-24,815	-24,401	25,657	25,228
6	-06,95	8,41	-20,214	-19,894	24,461	24,073
7	-07,53	8,88	-22,001	-21,622	25,946	25,499



Şekil 6.6 Alaşım 2 için entropi değerlerinin yaşlandırma zamanına göre değişimi

Alaşım 3'e ait DSC eğrileri şekil 6.7 de görülmektedir. Burada ısıl işlem den hemen sonra karakteristik dönüşüm sıcaklıkları $M_s=188.6^{\circ}\text{C}$, $M_f=173.2^{\circ}\text{C}$, $A_s=188.9^{\circ}\text{C}$ ve $A_f=221.6^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur. Yaşlandırma dan sonra alınan DSC ölçümlerinde dönüşüm gözlenmemiştir.

Tablo 6.5 de Alaşım 3 numunesi için ısıl işlem den hemen sonra dönüşüm sıcaklıkları ve Tablo 6.6 da entalpi ve entropi değişimleri verilmiştir. Alaşım 3 numunesi A_f 'nin 50°C üzerinde yaşlandırıldığında yaşlandırmanın ilk saatinden itibaren dönüşüm göstermemiştir.



şekil 6.7 Alaşım 3 için ısıl işlem den sonra dönüşüm sıcaklıkları

Tablo 6.5 Alaşım 3 için yaşlandırma zamanına karşı dönüşüm sıcaklıklarının değerleri

t (saat)	M_s ($^{\circ}\text{C}$)	$M_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$)	M_f ($^{\circ}\text{C}$)	A_s ($^{\circ}\text{C}$)	$A_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$)	A_f ($^{\circ}\text{C}$)	$T_0(1)$ ($^{\circ}\text{K}$)	$T_0(2)$ ($^{\circ}\text{K}$)
0	188,6	183,4	173,2	188,9	210,1	221,6	461,75	478,1

Tablo 6.6 Alaşım 3 i in yaşlandırma zamanına karşı entalpi ve entropi değişimi

t (saat)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(1)$ ($\times 10^{-3} \text{ J/g}^{\circ}\text{K}$)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(2)$ ($\times 10^{-3} \text{ J/g}^{\circ}\text{K}$)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(1)$ ($\times 10^{-3} \text{ J/g}^{\circ}\text{K}$)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(2)$ ($\times 10^{-3} \text{ J/g}^{\circ}\text{K}$)
0	-11,2	11,5	-24,256	-23,426	24,905	24,054

6.2 X- Işını Difraksiyonu Sonuçları

şekil hatırlamalı CuAlBe ve CuAlNi alaşımları termoelastik martensitik dönüşüm gösterirler. Bu alaşımlar yüksek sıcaklıkta düzensiz (disordered) bcc β -fazından düzenli (ordered) bcc β -faza (DO_3 tipi) düzensiz-düzenli dönüşümü gösterir. DO_3 yapısı sıcaklık düşüşüyle 18R (veya 9R) yapısındaki martensite dönüşür.

Bakır bazlı β - tip martensitlerin yapısı ana fazın $(110)_{\beta}$ temel düzlemi üzerine kurulur ve ortorombik distorsiyona sahiptir. Bu ortorombik distorsiyon konsantrasyona bağlıdır ve düzen durumu için bir ölçüdür [40].

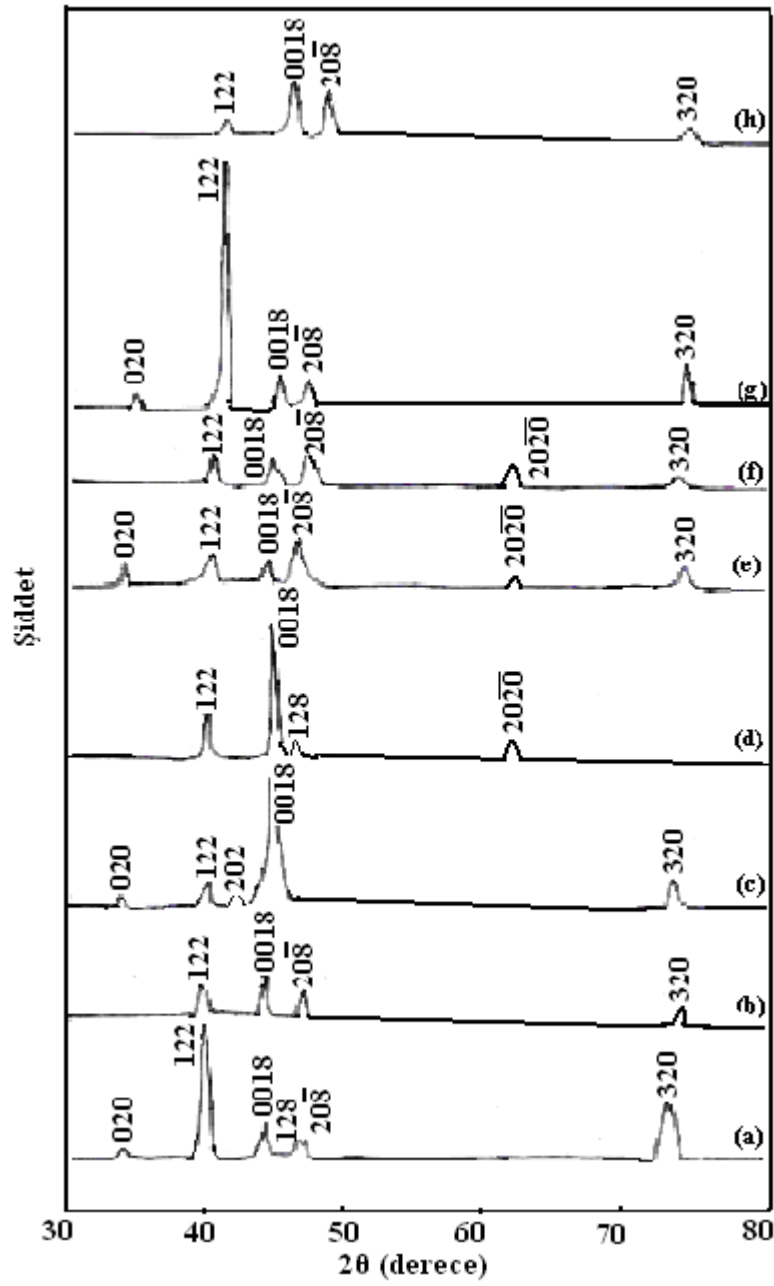
Kullanılan her 3 alaşım ısıl işlemler kısmında belirtilen işlemlere tabi tutularak homojenleştirildiler ve austenit faz bitiş sıcaklıklarının yaklaşık 50 °C üzerindeki sıcaklıklarda farklı zamanlarda yaşlanmaya bırakıldılar.

Alaşım 1, Alaşım 2 ve Alaşım 3 için alınan X-ışını difraktogramlarından elde edilen değerlerden

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left(\frac{h^2}{\sin^2 \beta} \right) + \frac{k^2}{b^2} + \frac{1}{c^2} \left(\frac{l^2}{\sin^2 \beta} \right) - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad 6.1$$

eşitliği kullanılarak monoklinik yapının örgü parametreleri hesaplanarak tablolar halinde verilmektedir.

şekil 6.8 de Alaşım 1 numunesine ait X-ışını parça difraktogramı indislenmiş durumda verilmiştir. Eşitlik 6.1 eşitliği kullanılarak hesaplanan örgü parametreleri Tablo 6.7 de verilmiştir. Bu değerlerden homojenleştirilmiş numunede a/b oranının $\sqrt{3}/2$ den daha küçük olduğu görölmektedir. Bu nedenle bu alaşımın ana fazı düzenli yapıdadır. Homojenleştirilmiş parçalar yaşlandırıldıka a/b oranında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Yalnız 5 ve 7 saat süresince yaşlandırılmış numunelerde a/b oranı $\sqrt{3}/2$ den yüksek çıkmıştır. Genel olarak $\sqrt{3}/2$ den düşük çıktığı için alaşımın ana fazının yaşlandırma ile bozulmadığı düşünölebilir [9].

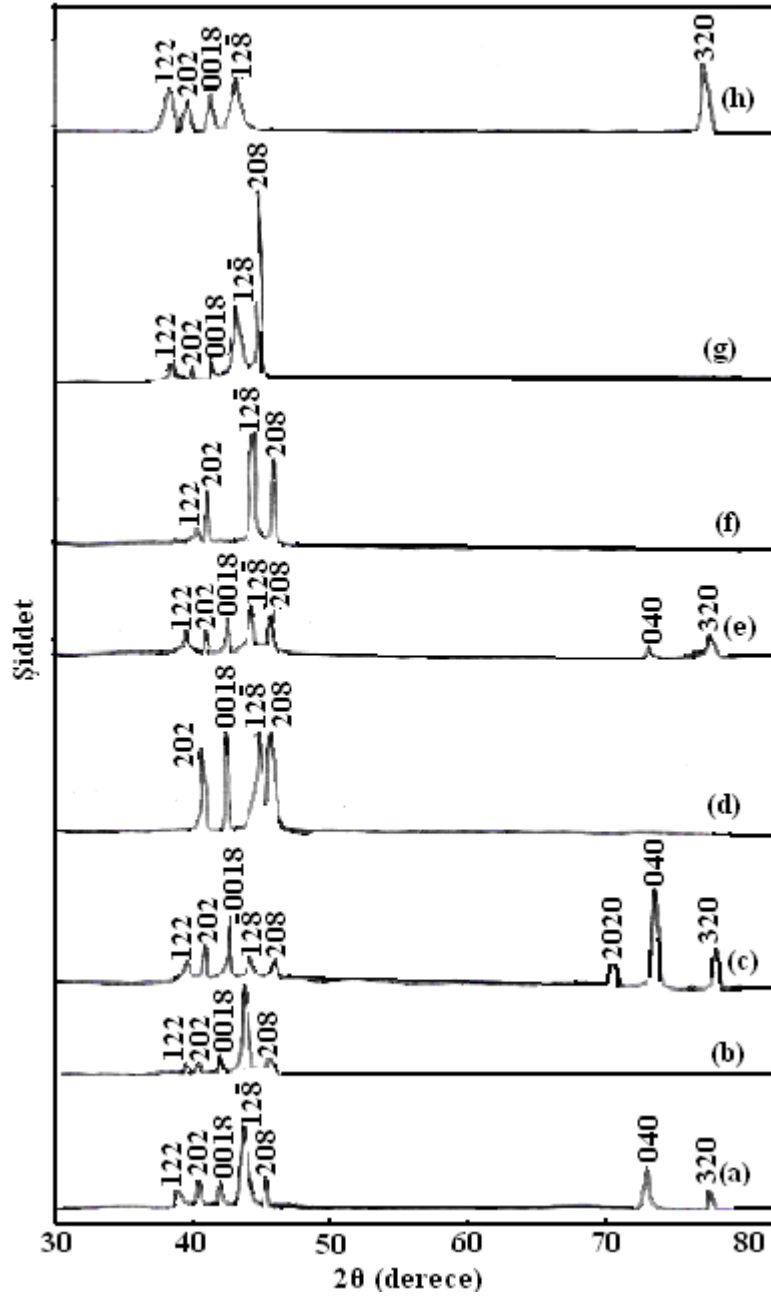


Şekil 6.8. Alaşım 1 e ait X-ışını parça difraktogramları (a) ısıtılmış, (b) ısıtılmış numunenin austenit faz bitiş sıcaklığının 50 °C üzerinde 1 saat yaşlandırma, (c) 2 saat yaşlandırma, (d) 3 saat yaşlandırma, (e) 4 saat yaşlandırma, (f) 5 saat yaşlandırma, (g) 6 saat yaşlandırma, (h) 7 saat yaşlandırmadan sonra

Tablo 6.7 Alaşım 1 e ait örgü parametrelerinin yaşlandırma zamanına göre değişimi

t (saat)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta(^{\circ})$	a/b
0	4,1506	5,2574	36,7435	89,84	0,7895
1	4,0697	5,4352	37,0627	83,90	0,7488
2	4,1687	5,2632	36,7150	84,40	0,7921
3	4,1324	5,4032	36,9645	83,07	0,7648
4	4,2123	5,2442	37,0032	82,81	0,8032
5	4,5096	5,1855	37,0733	83,78	0,8697
6	4,4904	5,2720	36,8283	91,16	0,8518
7	4,5624	5,2113	36,9102	83,58	0,8755

Alaşım 2 ye ait X-ışını difraksiyonu sonucunda elde edilen pikler Şekil 6.9 da görülmektedir. Şekil 6.9 daki difraktograma bakılırsa bu alaşımın oda sıcaklığında 18R martensit yapıya sahip olduğu görülmektedir [9, 40]. Alaşım 2 numunesinden yaşlandırıldıktan sonra alınan X-ışınları difraktogramlarında pik şiddetlerinde değişiklikler gözlenmektedir. Alaşım 2 nin örgü parametreleri Tablo 6.8 de verilmiştir. Bu değerlere göre a/b oranı $\sqrt{3}/2$ den küçük olduğu için Alaşım 2 numunesinin ana fazı düzenli yapıdadır. Yaşlandırma zamanının değişmesiyle bu oran değişmemiştir.

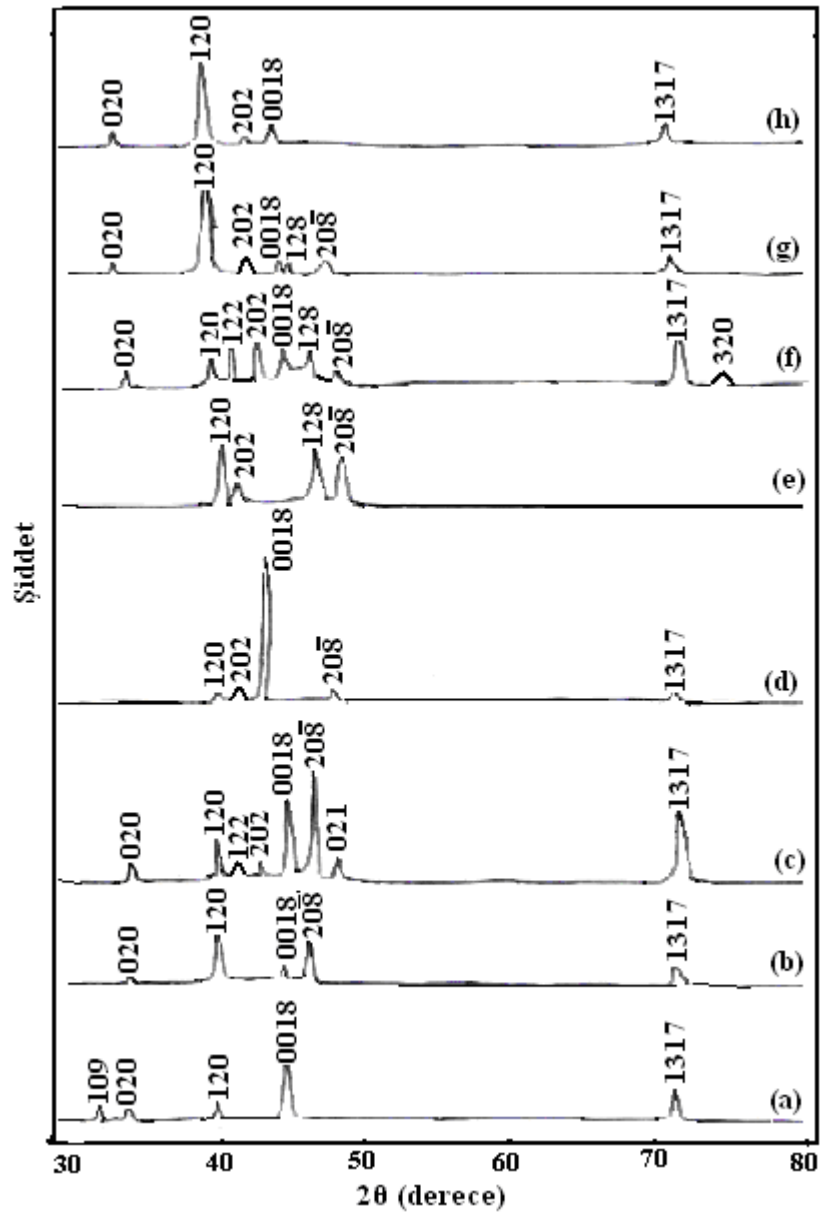


Şekil 6.9 Alaşım 2 ye ait X-ışını parça difraktogramları (a) ısıtılmış, (b) ısıtılmış numunenin austenit faz bitiş sıcaklığının 50 °C üzerinde 1 saat yaşlandırma, (c) 2 saat yaşlandırma, (d) 3 saat yaşlandırma, (e) 4 saat yaşlandırma, (f) 5 saat yaşlandırma, (g) 6 saat yaşlandırma, (h) 7 saat yaşlandırmadan sonra

Tablo 6.8 Alaşım 2 ye ait örgü parametrelerinin yaşlandırma zamanına göre değişimi

t (saat)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta(^{\circ})$	a/b
0	4,2001	5,1592	38,6607	84,19	0,8141
1	4,4433	5,3826	38,6207	85,41	0,8255
2	4,1964	5,1580	38,8988	84,07	0,8136
3	4,4498	5,4069	38,4020	84,82	0,8230
4	4,1958	5,1456	38,5043	84,42	0,8154
5	4,4958	5,3153	38,8157	85,32	0,8458
6	4,4814	5,3760	38,4944	92,92	0,8336
7	4,1804	5,1604	38,3599	86,48	0,8101

Şekil 6.10 da ise Alaşım 3 e ait X-ışını difraktogramları görülmektedir. Bu şekilde farklı zamanlarda yaşlandırılmış numunelerden alınan X-ışını parça difraksiyonuna göre her bir saat için pik şiddetlerinde değişimlerin olduğu gözlenmektedir. Ayrıca 1 saat yaşlandırılmış numuneden alınan X-ışını difraksiyonunda yeni pikler oluşmaya başlamıştır. Bu durumdan dolayı yeni fazların oluşmaya başladığı düşünülmektedir. Bu difraktogramdaki indislemelere bakıldığında alaşımın 18R martensit yapıya sahip olduğu görülmektedir. Tablo 6.9 da Alaşım 3 için elde edilen sonuçlar verilmiştir. Tablodaki değerlere bakıldığında her bir yaşlandırma saati için örgü parametrelerinde de değişiklikler olduğu gözlenmektedir. Ayrıca Alaşım 3 de a/b oranı $\sqrt{3}/2$ den küçük olduğu için düzenli bir ana faz yapısına sahiptir denebilir. Farklı yaşlandırma zamanlarında alınan ölçümlerde bu oranın değişmediği görülmüştür.



Şekil 6.10 Alaşım 3 e ait X-ışını parça difraktogramları (a) ısıtılmış, (b) ısıtılmış numunenin austenit faz bitiş sıcaklığının 50 °C üzerinde 1 saat yaşlandırma, (c) 2 saat yaşlandırma, (d) 3 saat yaşlandırma, (e) 4 saat yaşlandırma, (f) 5 saat yaşlandırma, (g) 6 saat yaşlandırma, (h) 7 saat yaşlandırmadan sonra

Tablo 6.9 Alaşım 3 e ait örgü parametrelerinin yaşlandırma zamanına göre değişimi

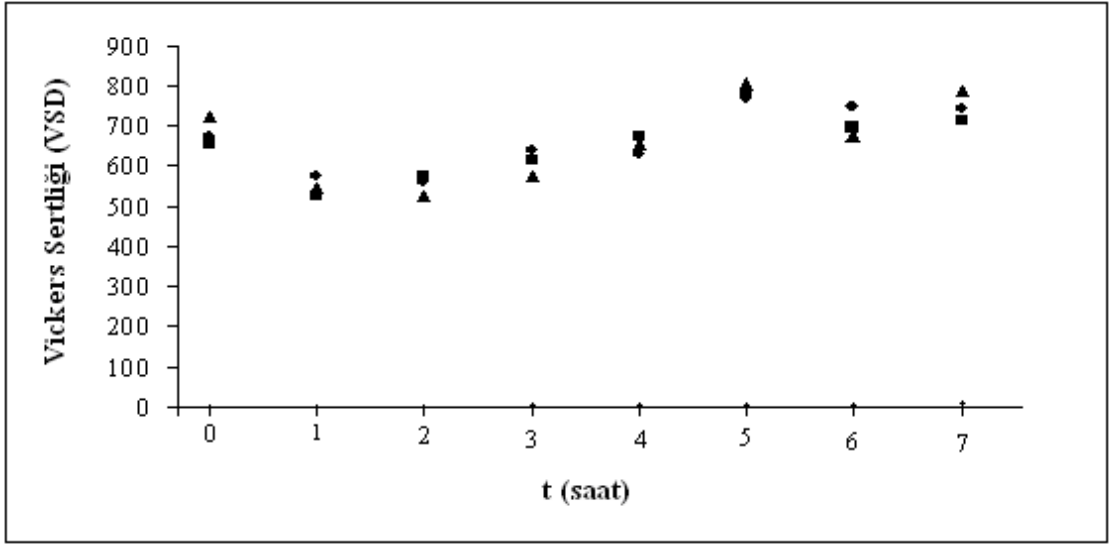
t (saat)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta(^{\circ})$	a/b
0	4,3278	5,3362	37,0091	85,94	0,8110
1	4,3758	5,3334	36,9899	86,80	0,8205
2	4,3712	5,3396	36,9916	86,39	0,8186
3	4,2823	5,3752	36,3120	88,26	0,7967
4	4,0755	5,4995	28,1610	82,28	0,7411
5	4,4034	5,3277	36,9749	85,63	0,8265
6	4,2856	5,3668	36,8589	86,15	0,7985
7	4,3424	5,3608	37,0306	86,23	0,8100

6.3 Sertlik Ölçüm Sonuçları

Termoelastik martensit dönüşümü gösteren bakır bazlı alaşımlar demir bazlı alaşımlara göre daha az serttirler. Dislokasyonların oluşmasının, örgü distorsiyonunun ve arayer atomlarının etkisiyle bu alaşımların sertliklerinde önemli değişiklikler ortaya çıkar [41]. Yapılan çeşitli yaşlandırma işlemleri sonucunda bu alaşımların sertliklerinde artışlar gözlenmiştir [3].

Bu çalışmada kullanılan 3 farklı alaşımın homojenleştirilmeleri için Alaşım 1, 650 °C de 15 dakika tavllanmış ve kaynayan suyun içinde 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığındaki suda soğutulmuştur. Alaşım 2 ve Alaşım 3 ise 930 °C de yaklaşık 20 dakika tavllanmış ve tuzlu buzlu suda ani soğutulmuştur. Daha sonra bu alaşımlara ait numuneler A_f sıcaklığının yaklaşık 50 °C üzerinde (Alaşım 1 135 °C’ de, Alaşım 2 125 °C’ de ve Alaşım 3 240 °C’ de 1 saat ile 7 saat arasında değişik zamanlarda yaşlandırıldılar. Her bir yaşlandırma saati için üç alaşımdan da Vickers Sertlik ölçümleri yapılmıştır.

Alaşım 1 den hazırlanan numunelerin 135 °C de yaşlandırma zamanlarına göre Vickers Sertlik değerlerinde meydana gelen değişimler Şekil 6.11 de, sertlik değerleri ise Tablo 6.10 da verilmiştir. Bu değerlere göre numune 2 saat yaşlandırmaya kadar bir kararsızlık göstermiş ve sertlik değerinde bir azalma gözlenmiştir. 2 saate kadar azalan sertlik değerleri 2 saatten sonra artış göstermiştir. Sertlik değerlerindeki azalmanın sebebi numunenin üzerindeki kalan gerilmelerden kurtulması yani numunenin kararsız olması olabilir. Numune 5 saat sonunda en yüksek sertlik değerine ulaşmıştır ve bundan sonra sertlikte azalmalar gözlenmiştir. Bu azalmalar ise numunenin yaşlanmaya başlamasından kaynaklanabilir [25].

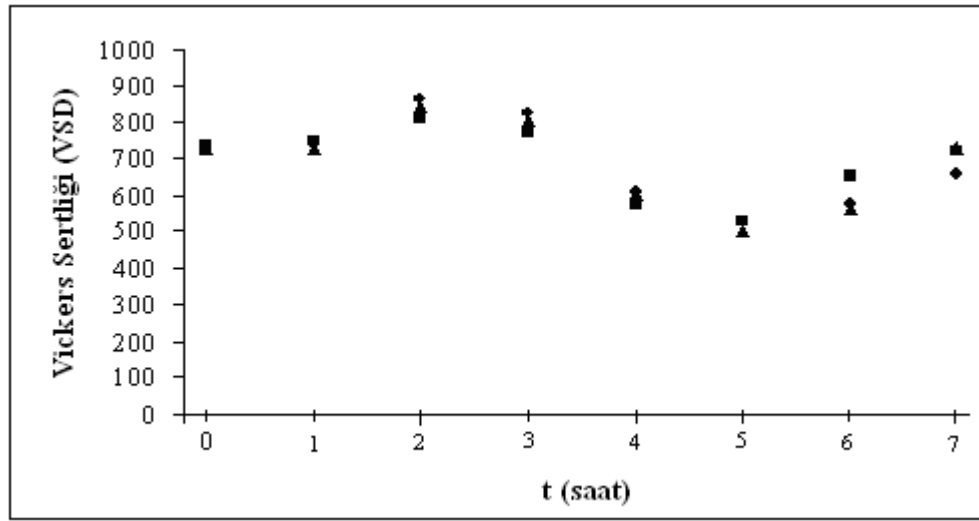


Şekil 6.11 Alaşım 1 için Vickers Sertliğinin yaşlandırma zamanına göre değişimi

Tablo 6.10. Alaşım 1 için yaşlandırma zamanına göre sertlik değerleri

t (saat)	Vickers Sertlikleri (VSD)		
0	655	723	675
1	528	543	574
2	575	527	559
3	611	576	638
4	675	654	629
5	778	805	769
6	695	675	748
7	715	785	745

Alaşım 2 den hazırlanan numuneler 125 °C de 0-7 saat süreyle yaşlandırılmıştır. Şekil 6.12 de ve Tablo 6.11 de verilenlere göre numune Vickers sertlik değerinin en yüksek değerine 2 saat sonunda ulaşmıştır. 2 saatten sonra sertlik değeri azalmaya başlamış ve 6 saat sonunda tekrar artmıştır. Bu numune için 6 saat yaşlanma başlama sınırı olabilir.

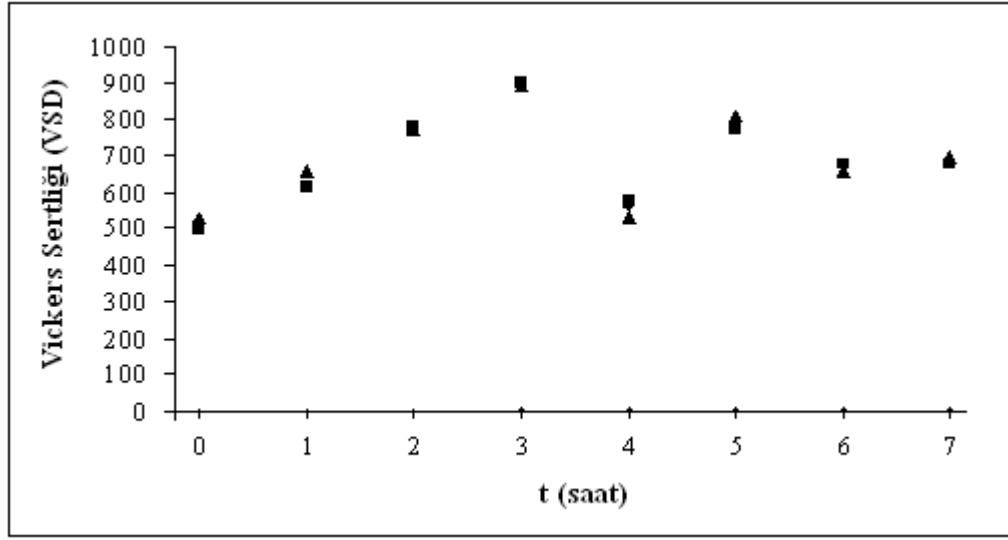


Şekil 6.12 Alaşım 2 için Vickers Sertliğinin yaşlandırma zamanına göre değişimi

Tablo 6.11. Alaşım 2 için yaşlandırma zamanına göre sertlik değerleri

t (saat)	Vickers Sertlikleri (VSD)		
0	733	723	719
1	748	726	735
2	805	840	865
3	775	804	825
4	575	600	610
5	527	503	525
6	654	562	576
7	720	728	656

Alaşım 3 den hazırlanan numuneler 240 °C de yaşlandırılmış ve alınan sonuçlar Şekil 6.13 ve Tablo 6.12 de verilmiştir. Elde edilen Vickers sertlik değerlerine göre 1 saatte yaşlanma başlamış ve sertlik 3 saat yaşlandırmadan sonra en yüksek değerine ulaşmıştır. Daha sonra 4 saatte ani bir düşüş göstermiş, bu düşüşün farklı bir tane veya tane sınırından alındığı düşünülmektedir. Daha sonra düşüş yavaşlamıştır.



Şekil 6.13 Alaşım 3 için Vickers Sertliğinin yaşlandırma zamanına göre değişimi

Tablo 6.12. Alaşım 3 için yaşlandırma zamanına göre sertlik değerleri

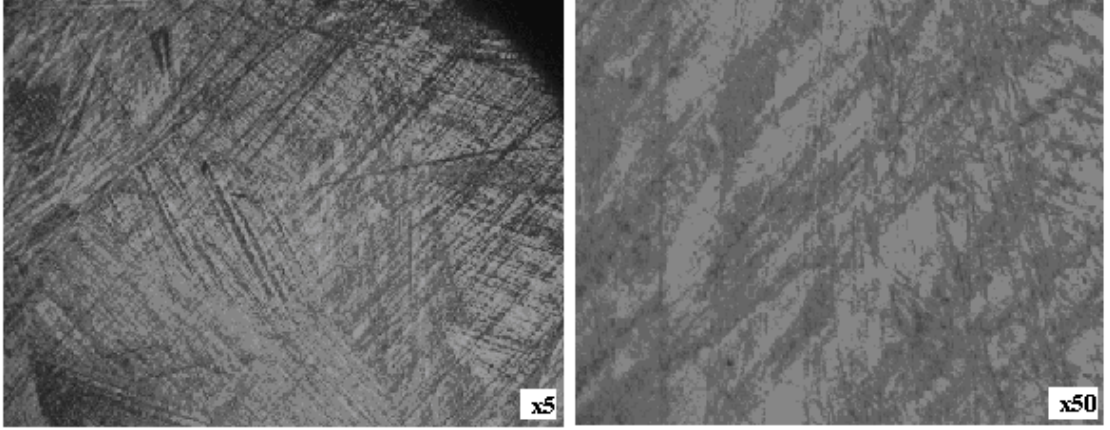
t (saat)	Vickers Sertlikleri (VSD)		
0	496	527	511
1	614	655	
2	778	775	
3	899	888	
4	579	529	558
5	775	805	
6	675	655	
7	677	697	

6.4 Metalografik Gözlem Sonuçları

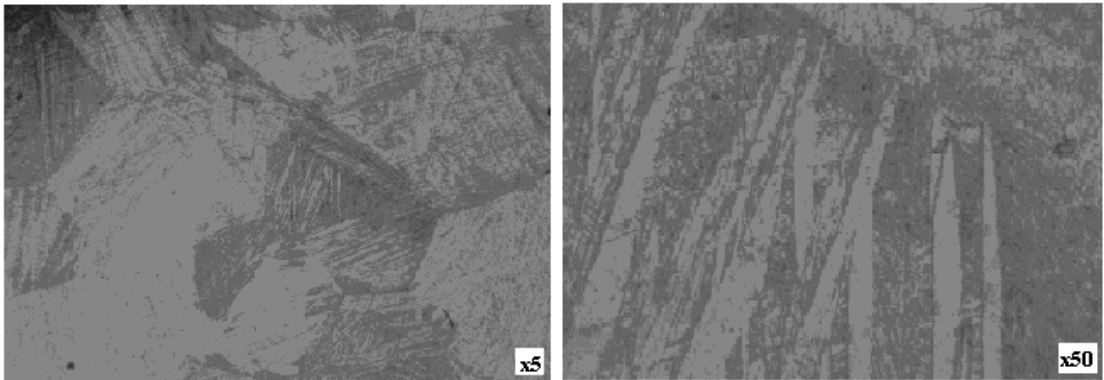
Kullanılan üç alaşımdan Alaşım 1, 650 °C de 15 dakika tavlandıktan sonra kaynayan suda 5 dakika bekletildi ve sonra oda sıcaklığındaki suda soğutuldu. Alaşım 2 ve Alaşım 3, 930 °C de yaklaşık 20 dakika tavlandıktan sonra tuzlu buzlu suda soğutuldu. Daha sonra soğuk kalıplaması yapılan bu alaşımlara ait numuneler sırasıyla 135 °C, 125 °C ve 240 °C de 1 saat ile 7 saat arasında değişen sürelerde yaşlandırıldılar. Yaşlandırılan bu numuneler önce 1200'lük zımparada daha sonra da çuha üzerinde parlatıldılar. Önceki kısımda verilen dağlama reaktifi kullanılarak kimyasal dağlama yapıldı. Bu yaşlandırma zamanı içinde alaşımların numuneleri üzerinde metalografik gözlemler yapıldı.

Şekil 6.14 de Alaşım 1 e ait optik fotoğraflar görülmektedir. Bu fotoğraflara göre ısıl işleminden hemen sonra çekilen fotoğrafta farklı yönelimlere sahip martensit plakalar görülmektedir. 1 saat yaşlanmadan sonra taneler ve tane sınırları belirgin haldedir. Taneler

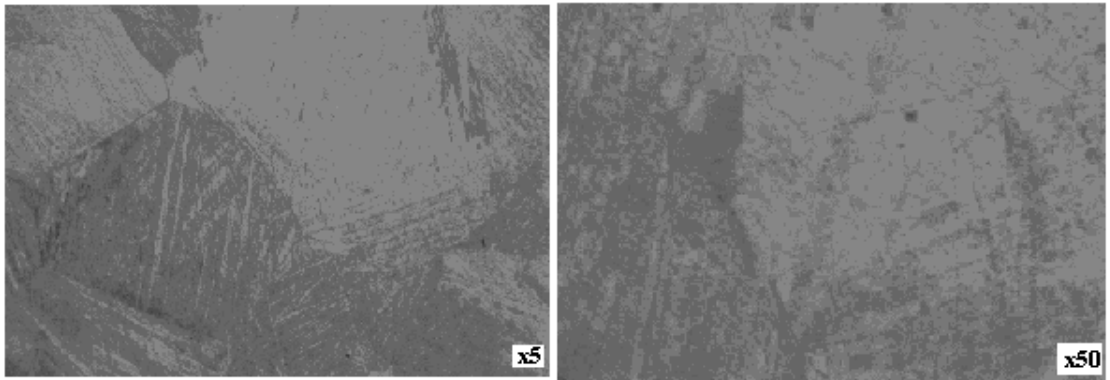
içerisinde martensit şekillenmeler görülmektedir. 2 saat yaşlandırmadan sonra taneler büyümüş ve sınırları iyice belirginleşmiştir. V şekilli martensitler gözlenmektedir. 2 saat yaşlandırma sonucunda da çökelti fazları şekillenmeye başlamıştır. 3 saat yaşlandırılan numunede farklı tonlara sahip taneler görülmektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi çökelti oluşmaya başlamıştır. 4 saat sonunda taneler farklı tonlara sahip ve beyaz kısımlarda oluşan çökelti görülmektedir. Çökelti yoğunlaşmış durumdadırlar. 5 saat yaşlandırma sonunda çökelti oldukça yoğunlaşmış ve tane sınırları neredeyse yok olacak derecede çökelti ile dolmuştur. 6 saatte çökelti iyice artmış ve 7 saat sonunda fotoğraftan da görüldüğü gibi neredeyse tamamen çökelti mevcuttur. Bu fazlar faz diyagramında β - fazın alt bölgesinde bulunan α ve γ fazlarının çökmesiyle ortaya çıkabilirler. Şekildeki beyaz bölgeler α faz çökelmelerini göstermektedir [3].



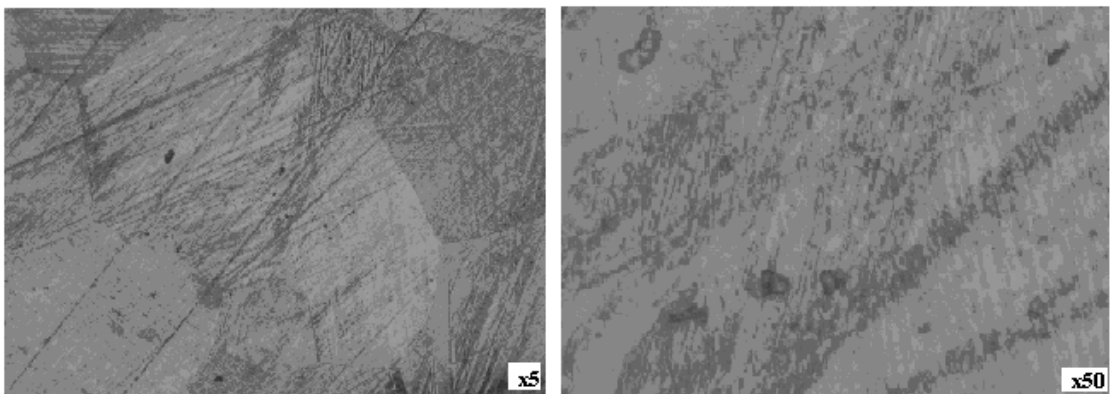
(a)



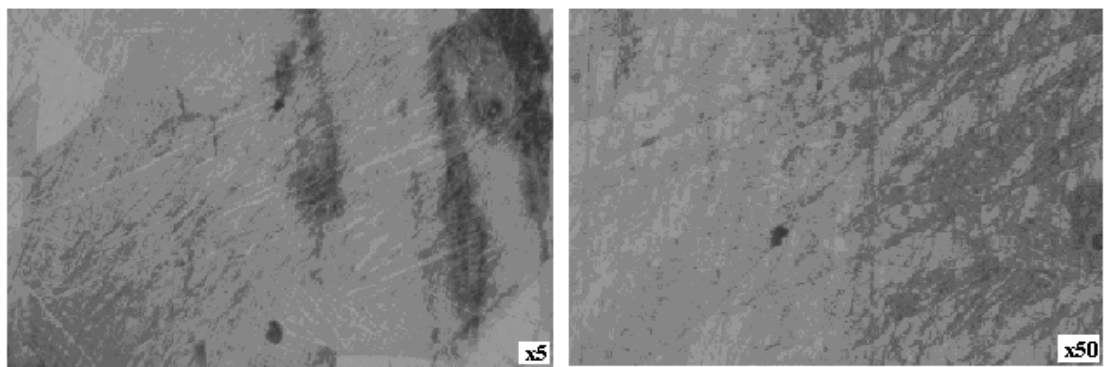
(b)



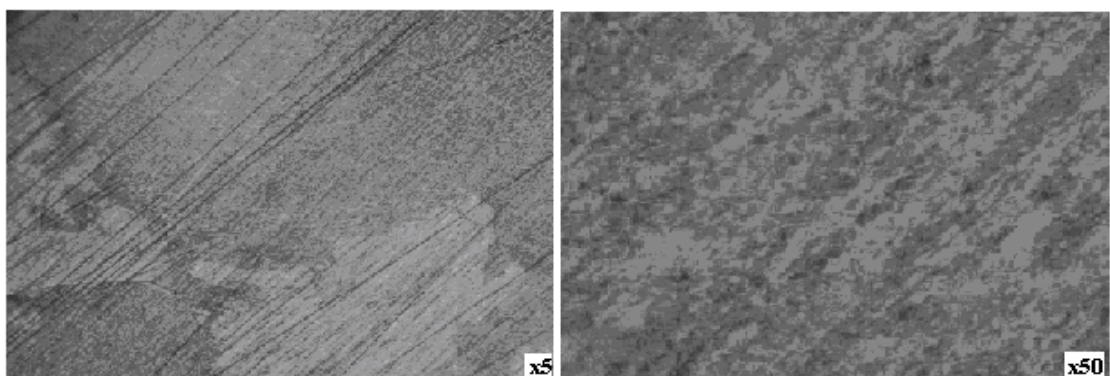
(c)



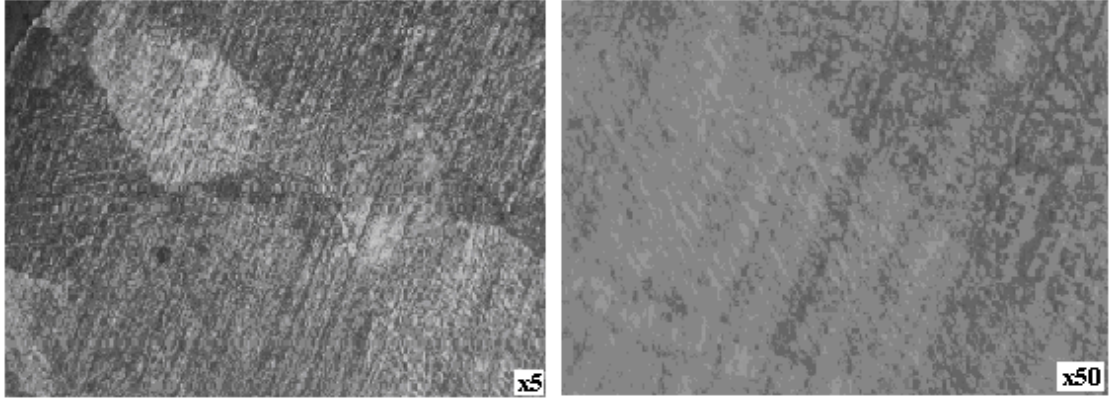
(d)



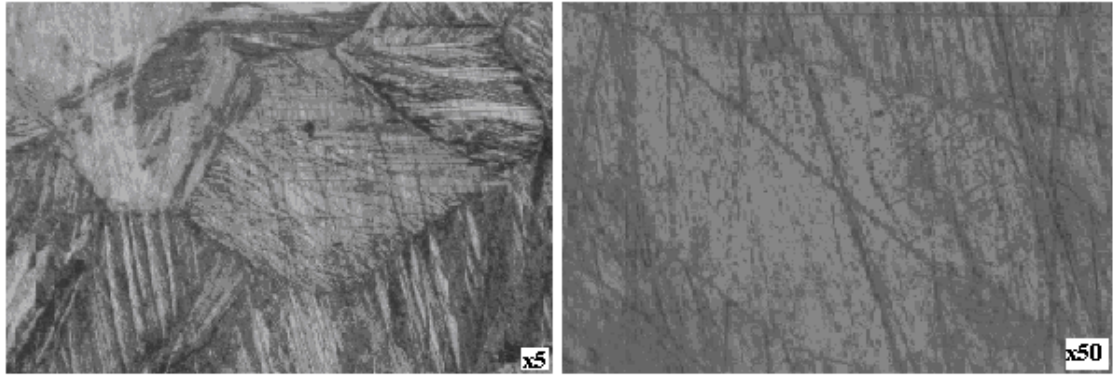
(e)



(f)



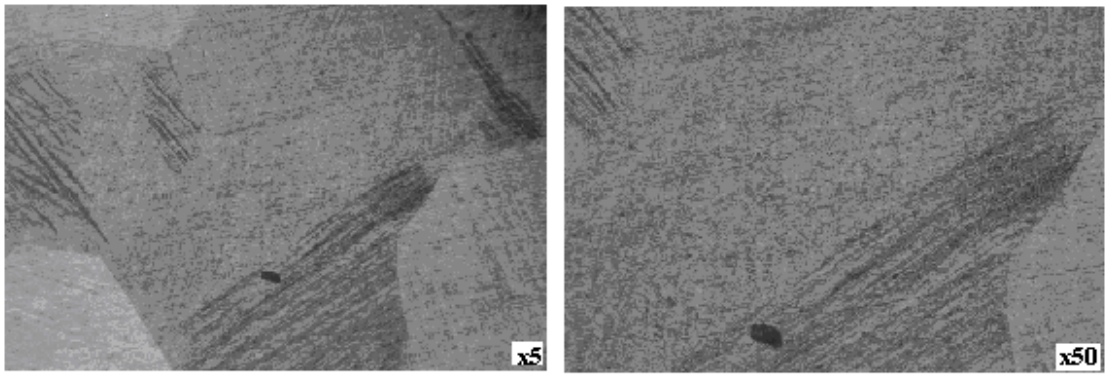
(g)



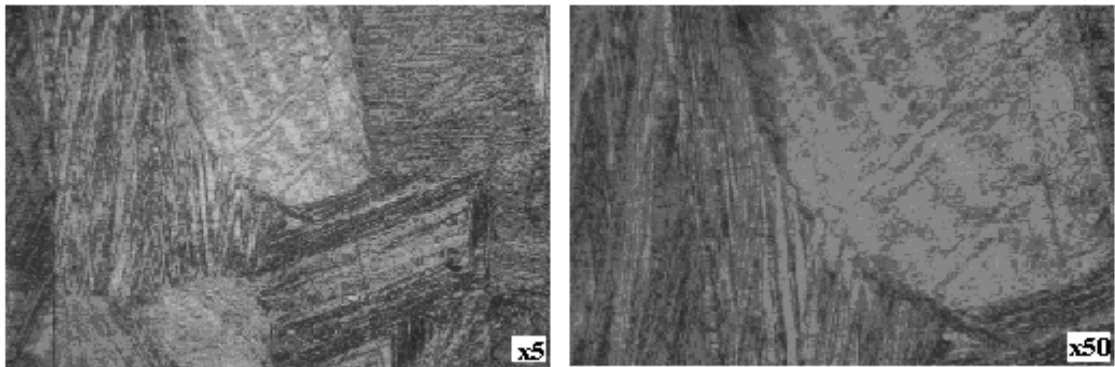
(h)

Şekil 6.14 Alaşım 1 e ait (a) ısıt işlem, (b) 1 saat yaşılandırılmış, (c) 2 saat yaşılandırılmış, (d) 3 saat yaşılandırılmış, (e) 4 saat yaşılandırılmış, (f) 5 saat yaşılandırılmış, (g) 6 saat yaşılandırılmış, (h) 7 saat yaşılandırılmış numuneler için optik fotoğraflar

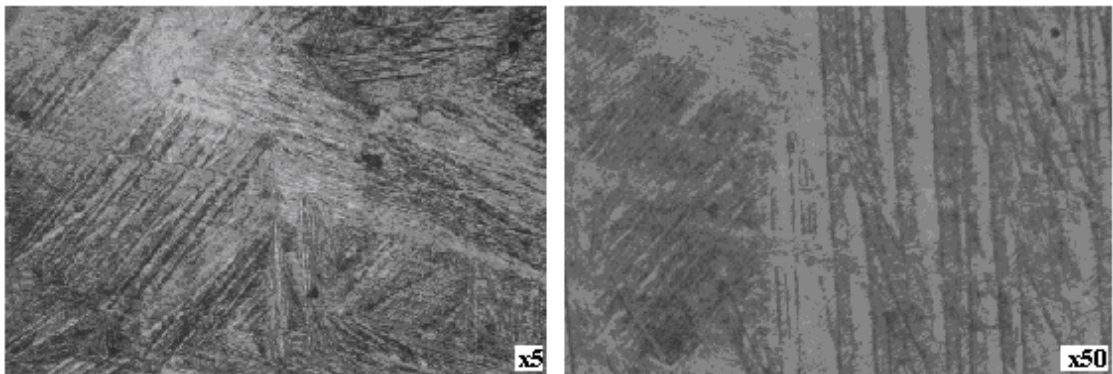
Alaşım 2 ye ait optik fotoğraflar Şekil 6.15 de görülmektedir. Şekilde Alaşım 2 nin ısıt işleminden sonra çekilen optik fotoğrafları görülmektedir. Burada alaşımın genel tane yapısı görülmektedir. Farklı tonlara ve farklı yönelimlere sahip taneler belirgindir. Martensit şekillenmeler görülmektedir. 1 saat yaşılandırılmış numune üzerinde martensit plakalar dikkat çekmektedir. Ortadaki taneye dikkat edilirse aynı tane içerisinde farklı yönelimlere sahip martensit plakalar vardır. 2 saat yaşılandırmadan sonra şekilde de görüldüğü gibi ton farkının olduğu taneler mevcuttur. Bu tanelerin bazı bölgelerinde çökeltmelerin oluşmaya başladığı görülmektedir. 3 saatte çökelti fazları artmaya başlamış 4 saat sonunda taneler içindeki martensit plakalar üzerinde beyaz fazın çökmesi artmıştır. 5 saatte çökelti fazlarının yoğunluğu artmıştır. 6 saat yaşılandırma sonunda beyaz fazlar ve farklı plaka yönelimleri görülmektedir. 7 saat yaşılandırma sonunda numunede neredeyse tamamen α fazı çökmüştür [3].



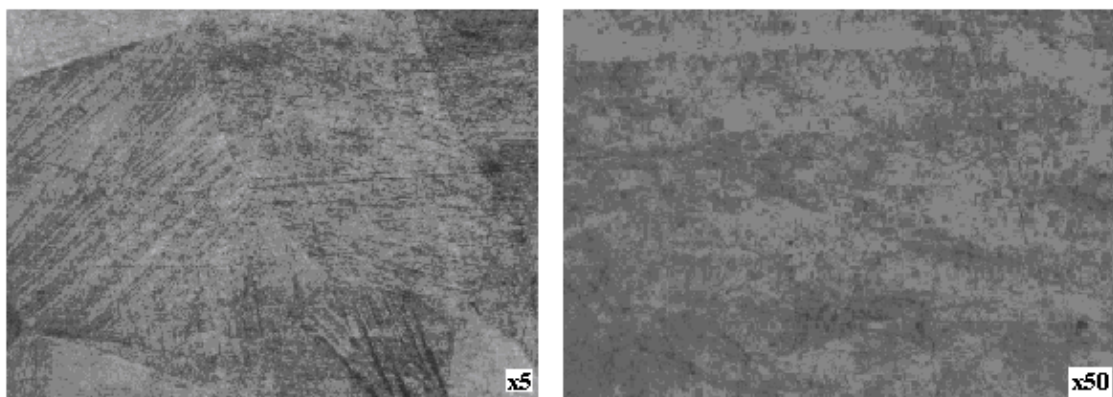
(a)



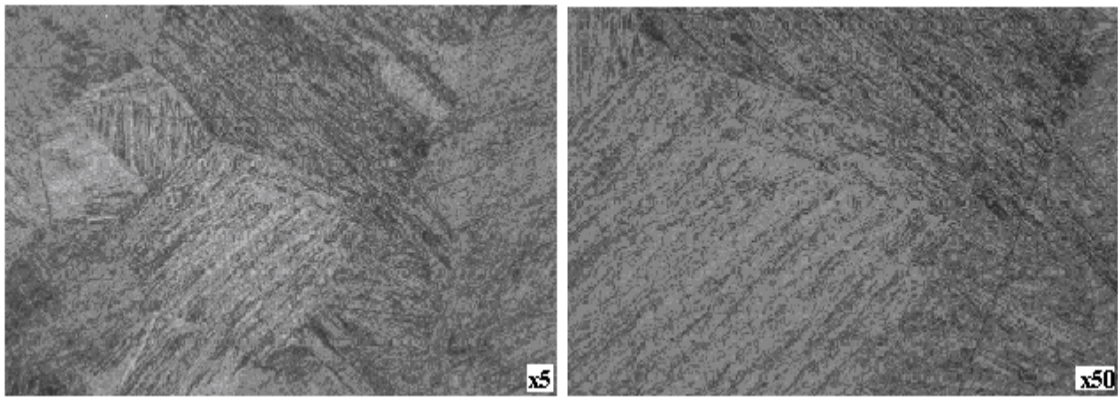
(b)



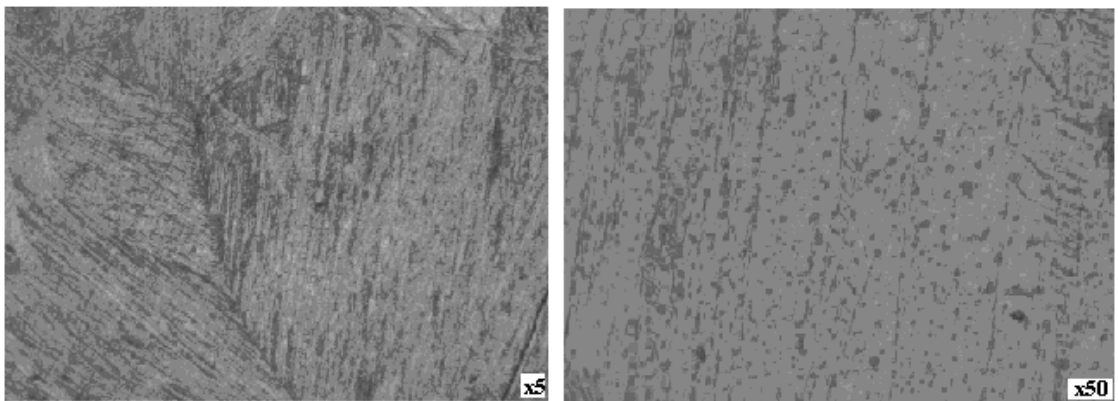
(c)



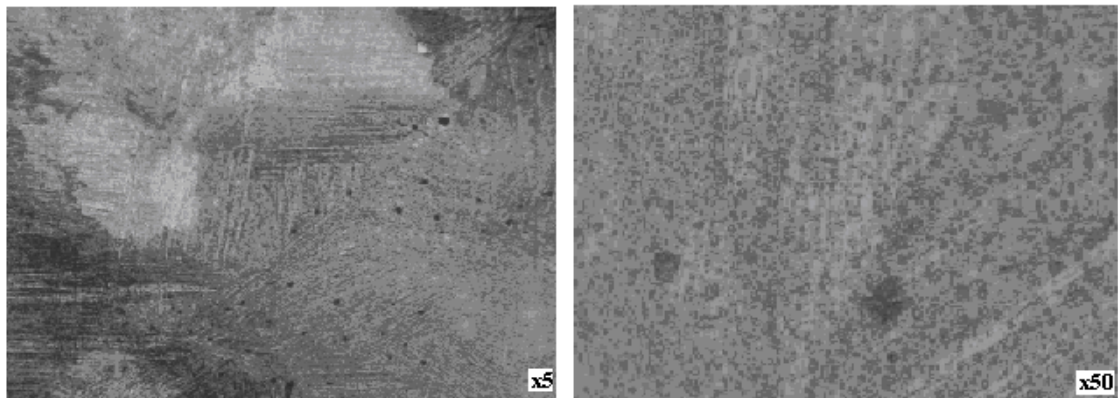
(d)



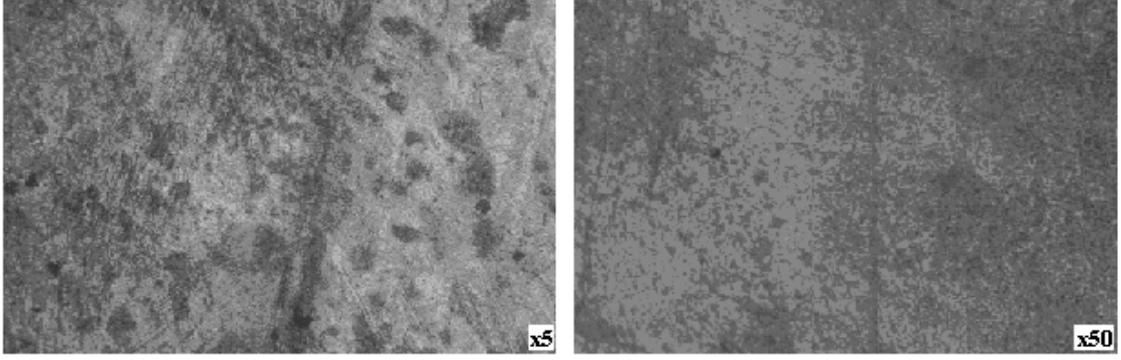
(e)



(f)



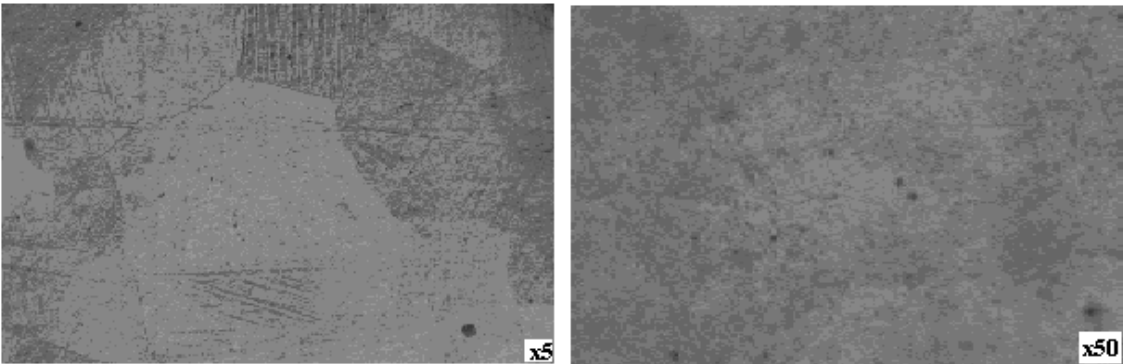
(g)



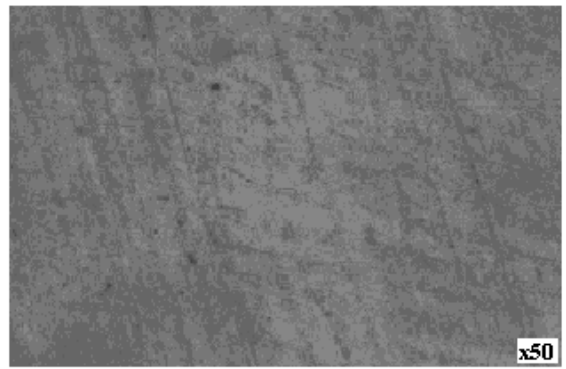
(h)

Şekil 6.15 Alaşım 2'ye ait (a) ısıt işlem, (b) 1 saat yaşılandırılmış, (c) 2 saat yaşılandırılmış, (d) 3 saat yaşılandırılmış, (e) 4 saat yaşılandırılmış, (f) 5 saat yaşılandırılmış, (g) 6 saat yaşılandırılmış, (h) 7 saat yaşılandırılmış numuneler için optik fotoğraflar

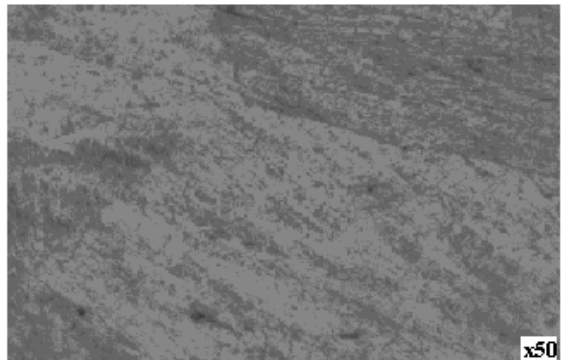
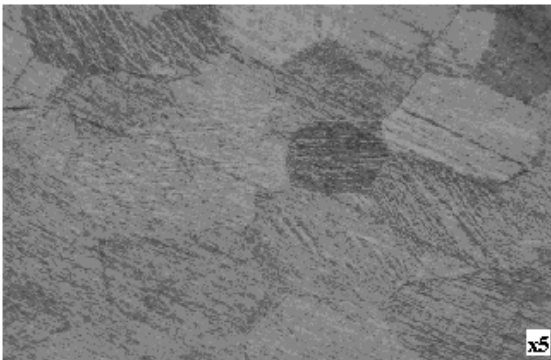
Alaşım 3 e ait optik mikroskop fotoğrafları Şekil 6.16 da verilmiştir. Isıl işlemten sonra çekilmiş bu fotoğrafta alaşımın genel tane yapısı ve bazı tanelerde martensit plakalar görülmektedir. 1 saat sonunda yaşılanma başlamış çökelti fazları şekillenmiştir. 2 saat yaşılandırmadan sonra bazı tanelerde martensit plakalar belirgindir ve çökelti artmaya başlamıştır. Ortadaki tanede farklı yönelimlere sahip plakalar mevcuttur. 3 saat sonunda numune aşırı yaşılanmıştır. Burada bazı martensit plakaların var olmasına rağmen çoğunlukla çökelti fazları şekillenmiştir. 4, 5 ve 6 saat yaşılandırmadan sonra çekilen fotoğraflarda çökelti fazları arttığını görmekteyiz. 7 saat sonunda farklı tanelerdeki şekillenmeler görülmektedir. Aynı tanede farklı yönelimlere sahip martensit plakalar ve birbiriyle uyumlu martensit plaka grupları gözlenmektedir [3, 17].



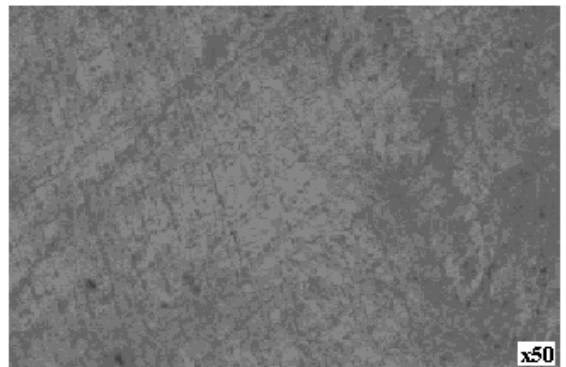
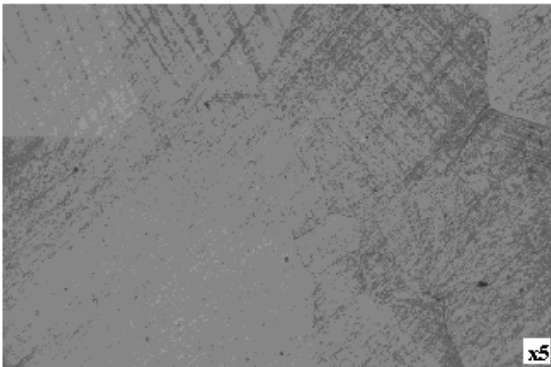
(a)



(b)



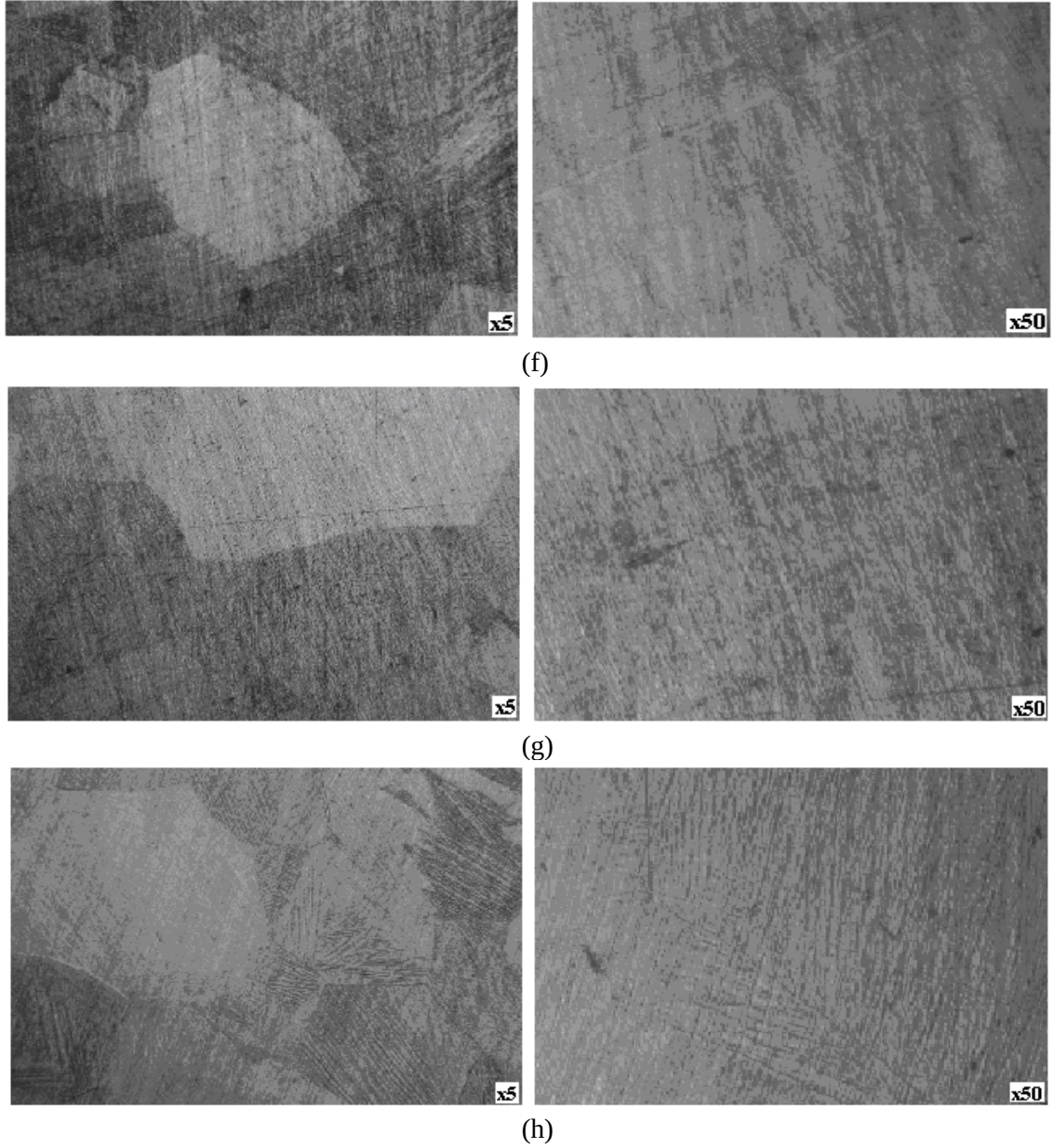
(c)



(d)



(e)



Şekil 6.16 Alaşım 3e ait (a) ısıt işlem, (b) 1 saat yaşlandırılmış, (c) 2 saat yaşlandırılmış, (d) 3 saat yaşlandırılmış, (e) 4 saat yaşlandırılmış, (f) 5 saat yaşlandırılmış, (g) 6 saat yaşlandırılmış, (h) 7 saat yaşlandırılmış numuneler için optik fotoğraflar

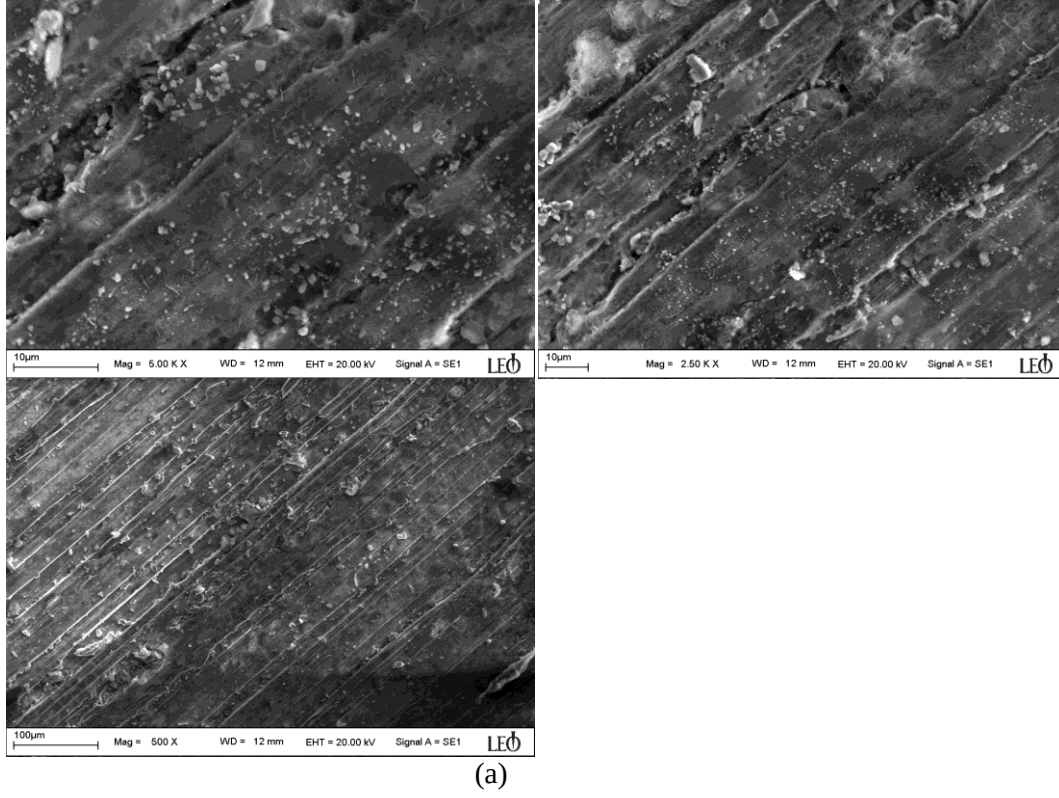
6.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Gözlem Sonuçları

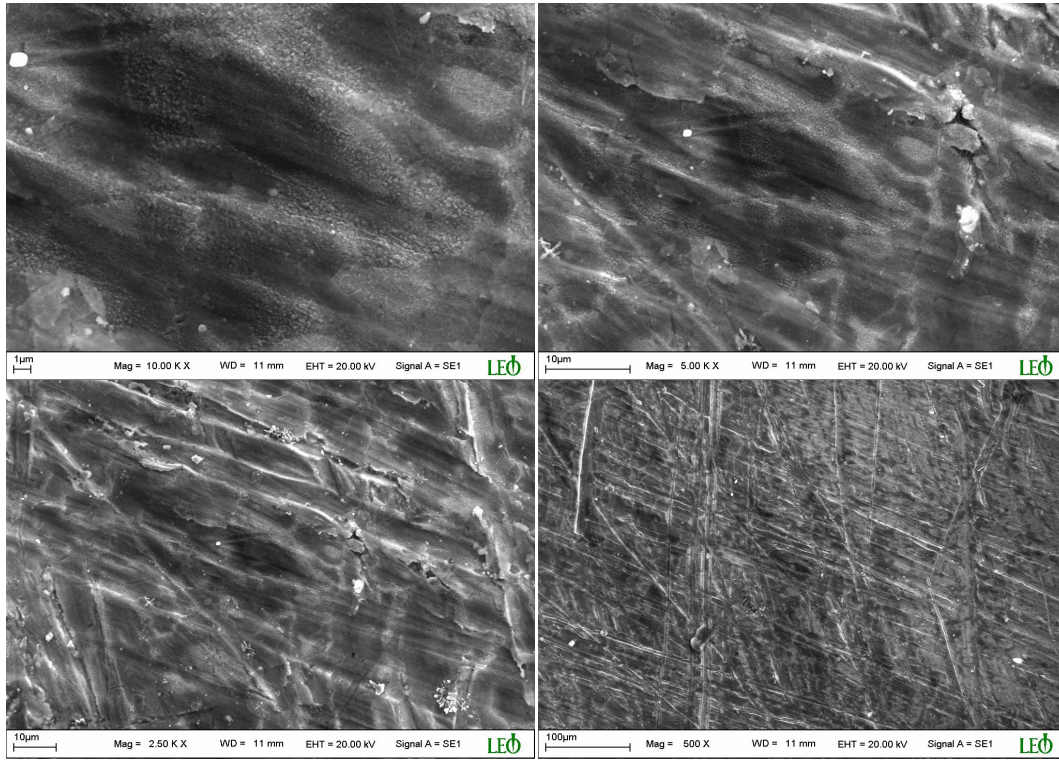
Alaşım 1 e ait SEM fotoğrafları şekilde verilmiştir. Şekil 6.17. a da ısıt işleminden hemen sonra farklı büyütme (500, 2500 ve 5000 büyütme) çekilmiş fotoğraflar görülmektedir. Şekilde numunenin yüzeyinde birbirine uyumlu martensit plakalar göze çarpmaktadır.

Şekil 6.17. b de 3 saat süresince yaşlandırılmış numuneye ait fotoğraflar verilmiştir. Fotoğrafa bakılırsa yapının martensit olduğu görülmektedir. Ayrıca çökelti fazları da gözlenmektedir. 3 saat yaşlandırılmış numunede martensit plakaların daha da belirginleştiği

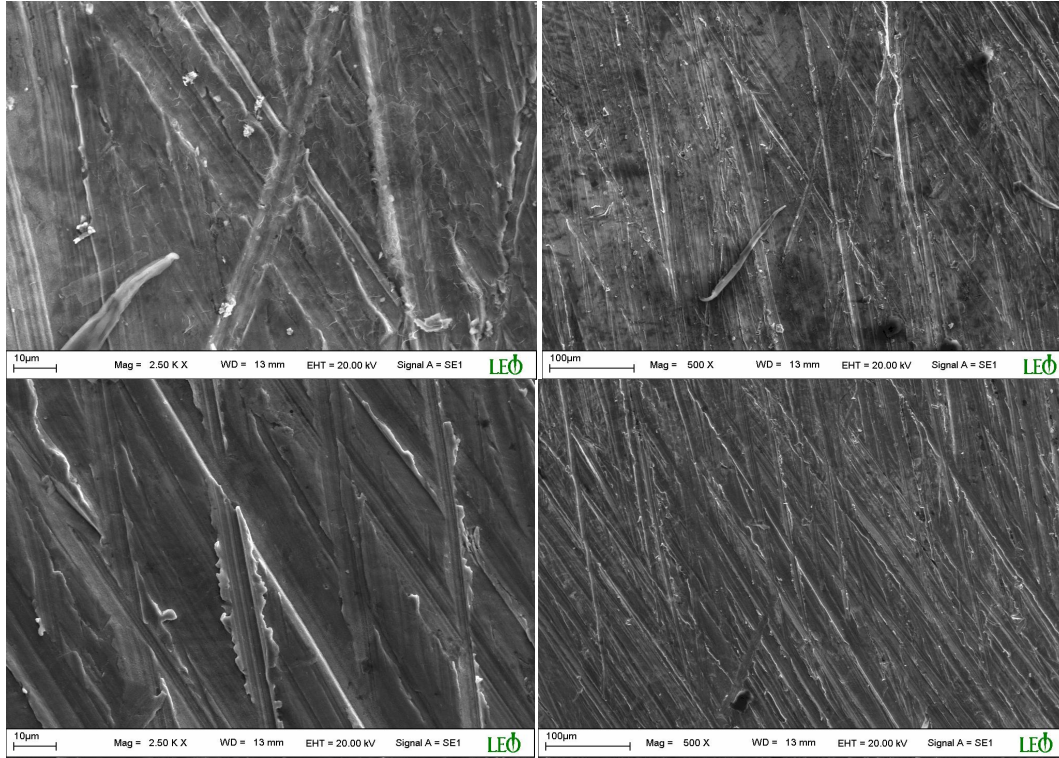
görülmektedir. Beyaz parçacıklar şekillenmeye başlamıştır. Bu beyaz noktalar yaşlandırma etkilerinden kaynaklanan çökeltilerin şekillenmesi olabilir.

Şekil 6.17. c de 7 saat yaşlandırılmış numuneye ait fotoğraflar verilmiştir. Burada da yine martensit plakalar belirgin ve plakalar üzerinde beyaz parçacıklar artmıştır. Beyaz parçacıkların çökelti fazlarına ait şekillenmeler olduğu düşünülebilir.





(b)



(c)

Şekil 6.17 Alaşım 1 e ait SEM fotoğrafları (a) ısıt işlem, (b) 3 saat, (c) 7 saat yaşlandırılmış numune

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kullanılan Alaşım 1, Alaşım 2 ve Alaşım 3 ün sırasıyla ağırlıkça bileşim oranları Cu-11,6Al-0,42Be, Cu-13,5Al-4Ni ve Cu-13,0Al-4Ni dir. Elektron/atom (e/a) oranları ise Alaşım 1 için 1,48, Alaşım 2 için 1,57 ve Alaşım 3 için 1,55 dir. Bu üç farklı alaşımdan hazırlanan numunelerle çeşitli ölçümler yapılmış ve bu ölçümler sonunda elde edilen sonuçlar şöyle özetlenmiştir.

7.1 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Ölçüm Sonuçları

Daha önce de bahsedildiği gibi dönüşüm sıcaklıkları, yaşlandırma zamanı ve yaşlandırma sıcaklığından etkilenir.

Yapılan deneysel çalışmanın sonuçlarına göre Alaşım 1 numunesi için dönüşüm sıcaklıkları austenit bitiş sıcaklığının 50 °C üzerindeki yaşlandırmanın ikinci saatinde en yüksek değerine sahip olmuştur. Dönüşüm sıcaklıkları yaşlandırmanın birinci saatinde düşmeye başlamış, 2 saat sonunda yaklaşık olarak en yüksek değerine sahip olmuştur ve 2 saat yaşlandırmadan sonra sıcaklıklar tekrar azalmaya başlamıştır. Bu da 2 saat yaşlandırmaya kadar numunenin kararlılığının olmadığını gösterir. 2 saat yaşlandırmadan sonra sıcaklıklar tekrar azalmaya başlamıştır. Numune kararlı hale gelmiştir [Tablo 6.1].

Alaşım 2 numunesi için dönüşüm sıcaklıkları 2 saat yaşlandırmadan sonra alınan ölçümlerde en yüksek değerine ulaşmıştır [Tablo 6.3]. Daha sonraki yaşlandırma zamanlarında sıcaklık giderek düşmeye başlamıştır.

Alaşım 3 numunesi için yapılan ölçümlerde numunenin 1 saatlik yaşlanma sonunda martensitik dönüşüme uğramadığı gözlenmiştir. Alaşım 3 numunesi austenit faz bitiş sıcaklığının 50 °C üzerindeki sıcaklık olan 240 °C de farklı zamanlarda yaşlandırılmıştır. Bu yaşlandırma zamanlarında dönüşüm gözlenmemektedir [Tablo 6.5].

Bu çalışmada kullanılan numunelerin farklı yaşlandırma zamanlarına göre entalpi ve entropi değişimleri Alaşım 1 için Tablo 6.2 de, Alaşım 2 için Tablo 6.4 de ve Alaşım 3 için Tablo 6.6 da verilmiştir. Tablolar incelendiğinde numunelerin, yaşlandırma zamanının artmasıyla, entalpi ve entropi değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bu da yaşlandırma zamanının artmasıyla dönüşüm için gereken enerjinin de azaldığını göstermektedir.

Alaşım 1 numunesi en yüksek entalpi değerine ısıtıl işleminden hemen sonra alınan DSC ölçümünde sahip olmuştur. Yani en fazla enerji ısıtıl işleminden hemen sonraki dönüşümde harcanmıştır. En az enerji ise yaşlandırmanın 6. saatinde yapılan ölçüm sonucunda harcanmıştır.

Alaşım 2 numunesi için elde edilen entalpi değişimlerine bakıldığında ileri dönüşüm için 3 saatte ters dönüşüm için ise ısıtma işleminden hemen sonra en fazla enerji harcanmıştır. En az enerji ise ileri dönüşüm için 6 saat yaşlandırılmış numunede ters dönüşüm için 1 saat yaşlandırma sonunda harcanmıştır.

7.2 X-Işınları Difraksiyonu Ölçüm Sonuçları

Alaşım 1, Alaşım 2 ve Alaşım 3 numunelerine ısıtma işlemi uygulandıktan sonra ve ısıtma işlemli numunelere ait parçalara yaşlandırma uygulandıktan sonra X-ışını parça difraktogramları alındı. Bu difraktogramlar sırasıyla Şekil 6.8, Şekil 6.9 ve Şekil 6.10 da verilmiştir. X-ışını difraktogramlarından elde edilen değerlerden şu sonuçlar çıkarılabilir.

Alaşım 1, Alaşım 2 ve Alaşım 3 numuneleri homojenleştirildikten sonra elde edilen Şekil 6.8.a, Şekil 6.9.a ve Şekil 6.10.a daki difraktogramlarda difraksiyon pikleri indislendiğinde numunelerin süper örgü yansıması gösterdiği ve bu alaşımların martensit fazının 18R kristal yapısında olduğu belirlendi. Bu sonuçtan, numunelerin ana fazdan martensit faza dönüşümlerinin $DO_3 \rightarrow M18R$ şeklinde olduğu sonucuna varıldı. Bu sonuç literatür ile uyum içerisindedir [3, 9, 17, 40].

Alaşım 1 için alınan X-ışını difraktogramı indislenmiş durumda Şekil 6.8 de verilmiştir. Şekil 6.8 deki difraktogramda piklere ait açılarda az da olsa sapmalar gözlenmektedir. Bu şekildeki difraktogramlardan Alaşım 1 in 3 saat yaşlandırılması sonucunda yeni bir pikin olduğu görülmektedir. Bu pikin 6 saat yaşlandırılmış numuneye ait difraktogramda yok olduğu görülmektedir.

Alaşım 2 için alınan X-ışını difraktogramı Şekil 6.9 da verilmiştir. Şekilde yaşlandırma zamanının değişmesiyle pik şiddetlerinin ve piklere ait açılarda değiştiği görülmektedir. Ayrıca 2 saat yaşlandırılmış numuneye ait difraktogramda yeni bir pik oluşmuştur.

Şekil 6.10 da Alaşım 3 için alınan X-ışını difraktogramları verilmiştir. Bu şekilde pik şiddetlerinin her bir yaşlandırma zamanında farklı olduğu görülmektedir. Piklere ait açılarda da bir miktar sapma gösterdiği görülmektedir.

Alaşım 1, Alaşım 2 ve Alaşım 3 numunelerinden alınan X-ışını parça difraktogramlarından M18R monoklinik yapının örgü parametreleri Şekil 6.8, Şekil 6.9 ve Şekil 6.10 da verilmiştir. Bu sonuçlardan her üç alaşım için a/b oranı, $\sqrt{3}/2$ den küçük çıkmaktadır. β -faz alaşımlarında martensit faz için a/b oranının $\sqrt{3}/2$ den küçük çıkması düzenliliğin bir ölçüsüdür [3, 40]. Alaşım 1 numunesinin 5 ve 7 saat yaşlandırılmasından sonra elde edilen X-ışını difraktogramından hesaplanan örgü parametrelerinden a/b oranının $\sqrt{3}/2$ den büyük olduğu görülmektedir. Bu durum alaşımın 5. ve 7. saatlerde yaşlandırıldığında kristal yapının

bozulduğunu göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlardan genelde alaşımların martensit fazda ve dolayısıyla austenit fazda düzenli bir kristal yapıya sahip oldukları görüldü [3, 40].

Her üç alaşım numunesine de ısıtılma işleminden sonra austenit faz bitiş sıcaklığının yaklaşık 50 °C üzerinde yaşlandırma uygulandığında alınan X-ışını parça difraktogramlarına ait örgü parametreleri Tablo 6.7, Tablo 6.8 ve Tablo 6.9 da verilmiştir. Bu tablolardan görüldüğü gibi yaşlandırma sonunda a/b oranı değişmemiştir. Bu da numunenin martensit faz yapısının yaşlandırmadan etkilenmediğini göstermektedir [9].

6 saat yaşlandırılmış Alaşım 1 ve 6 saat yaşlandırılmış Alaşım 2 dışındaki tüm numunelere ait difraktogramlardan hesaplanan β açıları 90° den küçük çıkmaktadır. Buradan da alaşımların ortorombik distorsiyona uğramadığı anlaşılmaktadır [9].

7.3 Sertlik Ölçüm Sonuçları

Alaşım 1 den hazırlanan numunelerin 135 °C de yaşlandırma süresine göre Vickers Sertlik değerinde meydana gelen değişimler Şekil 6.11 de, sertlik değerleri ise Tablo 6.11 de verilmiştir. Bu değerlere göre numune 2 saat yaşlandırmaya kadar kararsızdır ve 2 saate kadar azalan sertlik değerleri 2 saat sonunda artış göstermiştir. Yaşlandırmanın ilk saatinde sertlik değerlerindeki azalmanın sebebi numunenin üzerindeki kalan gerilmelerden kurtulması olabilir. Numune 5 saat sonunda en yüksek sertlik değerine ulaşmıştır ve bundan sonra sertlikte azalmalar gözlenmiştir. Bu azalmalar ise numunenin yaşlanmaya başlamasından kaynaklanabilir [25].

Alaşım 2 den hazırlanan numuneler 125 °C de 1 saat ile 7 saat arasındaki sürelerde yaşlandırılmıştır. Şekil 6.12 de ve Tablo 6.12 de verilenlere göre numune Vickers Sertlik değerinin en yüksek değerine 2 saat sonunda ulaşmıştır. 2 saatten sonra sertlik değeri azalmaya başlamış ve 6 saat sonunda tekrar artmıştır. Bu numune için 6 saat yaşlanma başlama sınırı olabilir [25].

Alaşım 3 den hazırlanan numuneler 240 °C de yaşlandırılmış ve alınan sonuçlar Tablo 6.13 de verilmiştir. Bu tablodaki değerlere göre çizilen Şekil 6.13 de verilmiştir. Elde edilen Vickers Sertlik değerlerine göre 1 saatte yaşlanma başlamış ve sertlik 3 saat yaşlandırmadan sonra en yüksek değerine ulaşmıştır. Daha sonra 4 saatte ani bir düşüş göstermiştir. Bu düşüş Vickers Sertliğinin farklı bir taneden veya tane sınırından alındığını düşündürmektedir. Daha sonra bu düşüş yavaşlamıştır. Bu da Alaşım 3 numunesinin aşırı yaşlandığının göstergesi olabilir.

Vickers sertliğinin artması kararsız durumdan daha kararlı bir duruma geçişin bir ölçüsüdür. Buna göre Alaşım 1, Alaşım 2 ve Alaşım 3 numuneleri yaşlandırmanın ilk 3 saatine

kadar sertliklerinde artış gösterdiğinden, bu yaşlandırma işleminde alaşımların kararlı hale geldikleri sonucu çıkarılabilir [3].

Alaşım 2 ve Alaşım 3 numunelerinin her biri için elde edilen sonuçlara bakıldığında (Tablo 6.14 ve Tablo 6.15), Alaşım 2 deki 3 saat yaşlandırma sonunda artış Alaşım 3 deki artıştan daha azdır. Bu farkın sebebi alaşım kompozisyonundaki farklılıktan kaynaklanmaktadır [3].

Austenit fazda yapılan yaşlandırma işlemleri sonunda sertlikte meydana gelen artışlarda aşağıda sıralanan faktörlerin etken olabileceği sonucuna varılmıştır:

Faz diyagramlarında β -fazın alt kısmında bulunan α ve γ gibi fazların çökmesi sertlikte artışlara sebep olmaktadır. Yoğun çökelmelerin çoğunlukla olduğu bölgeler, tane sınırları ve kayma bandları bölgeleridir [3].

Sertlikteki artışlar, ana faz içinde şiddetli bir zorlanma oluşturacak tarzda yarı kararlı bir fazın doğmasından ileri gelebilir. Buradaki ölçümlerde yaşlanmanın meydana gelmesi nedeniyle sertlik değerinin düşmeye başladığı görülmüştür [42].

Yaşlandırılan numunelerde sertlik artışları kararlılık derecesinin bir sonucu olup bu çalışmada kullanılan alaşımlarda yukarıda belirtilen artışlar, alaşım numunelerinin kararlı hale geldiklerinin bir göstergesidir. Sertlik değerindeki düşüşlerin nedeninin ise yaşlandırma zamanının artmasıyla alaşımların aşırı yaşlanmaya başlamasından ve çökelti fazlarının oluşmaya başlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Alaşımların sertlikleri ve sertliklerinde meydana gelebilecek değişikliklerin; alaşım kompozisyonlarına, uygulanan termal işlemlere ve süreye önemli bir biçimde bağlı olduğu bilindiğinden sertlik artışlarındaki farklılıklar beklenen bir sonuçtur [3].

7.4 Metalografik Gözlem Sonuçları

Şekil 6.14 de Alaşım 1 e ait optik fotoğraflar görülmektedir. Bu fotoğraflara göre ısıtılma işleminden hemen sonra çekilen fotoğrafta farklı yönelimlere sahip martensit taneler görülmektedir. 1 saat yaşlanmadan sonra taneler ve tane sınırları belirgin haldedir. Taneler içerisinde martensit şekillenmeler görülmektedir. 2 saat yaşlandırmadan sonra taneler büyümüş ve sınırları iyice belirginleşmiştir. V şekilli martensitler gözlenmektedir. 3 saat yaşlandırılan numunede farklı tonlara sahip taneler görülmektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi çökelti oluşmaya başlamıştır. 2 saat yaşlandırma sonucunda da çökelti fazları şekillenmeye başlamıştır. 4 saat sonunda taneler farklı tonlara sahip ve beyaz kısımlarda oluşan çökelti görülmektedir. Çökelti yoğunlaşmış durumdadırlar. 5 saatin sonunda çökelti oldukça yoğunlaşmış ve tane sınırları neredeyse yok olacak derecede çökelti ile dolmuştur. 6 saatte çökelti iyice artmış ve 7 saat sonunda fotoğraftan da görüldüğü gibi neredeyse tamamen çökelti mevcuttur. Bu fazlar

faz diyagramında β - fazın alt bölgesinde bulunan α ve γ fazlarının çökmesiyle ortaya çıkabilirler. Şekil 6.14 deki beyaz bölgeler α faz çökelmelerini göstermektedir [3].

Alaşım 2 ye ait optik fotoğraflar Şekil 6.15 de görülmektedir. Şekil 6.15.a da Alaşım 2 nin ısıtılma işleminden sonra çekilen optik fotoğrafları görülmektedir. Burada alaşımın genel tane yapısı görülmektedir. Farklı tonlara ve farklı yönelimlere sahip taneler belirgindir. Martensit şekillenmeler görülmektedir. 1 saat yaşlandırılmış numune üzerinde martensit plakalar dikkat çekmektedir. Ortadaki taneye dikkat edilirse aynı tane içerisinde farklı yönelimlere sahip martensit plakalar vardır. 2 saat yaşlandırmadan sonra şekilde de görüldüğü gibi ton farkının olduğu taneler mevcuttur. Bu tanelerin bazı bölgelerinde çökelmelerin oluşmaya başladığı görülmektedir. 3 saatte çökelti fazları artmaya başlamış 4 saat sonunda taneler içindeki martensit plakalar üzerinde beyaz fazın çökmesi artmıştır. 5 saatte çökelti fazlarının yoğunluğu artmıştır. 6 saatin sonunda beyaz fazlar ve farklı plaka yönelimleri görülmektedir. 7 saat sonunda numunede neredeyse tamamen α fazı çökelmiştir.

Alaşım 3 e ait optik mikroskop fotoğrafları Şekil 6.16 da verilmiştir. Isıl işleminden sonra çekilmiş bu fotoğrafta alaşımın genel tane yapısı ve bazı tanelerde martensit plakalar görülmektedir. 1 saat sonunda yaşlanma başlamış çökelti fazları şekillenmiştir. 2 saat yaşlandırmadan sonra bazı tanelerde martensit plakalar belirgindir ve çökelti artmaya başlamıştır. Ortadaki tanede farklı yönelimlere sahip plakalar mevcuttur. 3 saat sonunda numune aşırı yaşlanmıştır. Burada bazı martensit plakaların var olmasına rağmen çoğunlukla çökelti fazları şekillenmiştir. 4, 5 ve 6 saat yaşlandırmadan sonra çekilen fotoğraflarda çökelti fazlarının arttığını görülmektedir. 7 saat sonunda farklı tanelerdeki şekillenmeler görülmektedir. Aynı tanede farklı yönelimlere sahip martensit plakalar ve birbiriyle uyumlu martensit plaka grupları gözlenmektedir [3, 17].

Mikroskopik gözlemlere bakıldığında martensitin mikroyapısında birbiriyle uyumlu plaka gruplarının oluştuğu görülmektedir. Bu durum literatürle uyum içerisinde [6].

7.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçüm Sonuçları

Alaşım 1 numunesinden SEM fotoğrafları Şekil 6.17 de verilmiştir. Şekil 6.17.a da ısıtılma işleminden sonra alınan ölçümlerde yüzeyin çoğunluğunda martensit plakaların var olduğu açıkça görülmektedir. 3 saat boyunca yaşlandırılmış numuneye ait ölçüm sonuçları Şekil 6.17.b de verilmiştir. 3 saat yaşlandırılmış numunede martensit plakalarının yoğunluğu artmış ve plaka grupları oldukça belirginleşmiştir. Plakalar üzerinde beyaz nokta halinde şekillenmeler görülmektedir. Bu şekillenmeler β - fazın alt kısmında bulunan α çökmesinden kaynaklanmıştır. Şekil 6.17.c de 7 saat yaşlandırılmış numuneye ait ölçümler görülmektedir.

Burada birbiriyle uyumlu martensit plakaların giderek yoğunlaştığı ve bu plakalar üzerinde α çökeltilerinin arttığı görülmektedir. Bu durum literatür ile uyum içerisindedir [43].

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında konu olan Cu-11.6 Al-0.42 Be, Cu- 13.5 Al-4 Ni ve Cu-13.0 Al- 4 Ni ağırlık yüzdeleri alaşım numuneleri üzerinde yapılan 135 °C, 125 °C ve 240 °C sıcaklıklarda 1 saat ile 7 saat arasında yaşlandırma işlemlerinde; diferansiyel tarama kalorimetresi ölçümlerinde yaşlandırma zamanıyla dönüşüm sıcaklıklarının artması, metalografik incelemelerde yaşlandırma sonucunda çökelti fazlarının gözlenmesi ve Vickers sertliğinin yaşlandırma zamanıyla artması alaşımların kararlılık derecesinin bir ölçüsüdür. Alaşım numuneleri üzerinde yapılan ölçümlerde gözlenen bu makroskobik ve mikroyapısal değişiklikler, alaşımların kararlılık derecelerinin 2 saat yaşlandırma zamanına kadar arttığını ve aşırı yaşlanma olayının gözlenmesiyle birlikte kararlılığın bozulduğu şeklinde yorumlanabilir.

Alaşımların yaşlandırma sonunda dönüşüm sıcaklıklarında ve metalografik gözlemlerden çökelti fazlarının oluşmasından dolayı dönüşüm histerisizinde değişiklikler gözlenmiştir [39].

8. KAYNAKLAR

1. RECARTE, V., PEREZ-LANDEZABAL, J.I., RODRIGUEZ, P.P., BOCANEGRA, E.H., NO, M.L., SAN JUAN, J., 2004. Thermodynamics of Thermally Induced Martensitic Transformations in Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys, *Acta Materialia*, 52, 3941-3948.
2. TAULOR, P.M., MOSER, A., CREED, A., 1998. A Sixty-four Element Tactile Display Using Shape Memory Alloy Wires, *Displays*, 18, 163-168.
3. KAYALI, N., 1993. Cu-Zn-Al Alaşımlarında Martensit Stabilizasyonu ve Yaşlandırma Etkileri. Doktora Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
4. OTSUKA, K., REN, X., 1999. Recent Developments in the Research of Shape Memory Alloys, *Intermetallics*, 7, 511- 528.
5. FIRSTOV, G.S., HUMBEECK, J.V., KOVAL, Y.N., 2004. High Temperature Shape Memory Alloys, Some Recent Developments, *Material Science and Engineering, A*, 378, 2-10
6. SARI, U., AKSOY, I., 2007. Micro-Structural Analysis of Self-Accommodating Martensites in Cu-11.92wt.%Al-3.78wt%Ni Shape Memory Alloy. *Journal of Materials Processing Technology*.
7. WAYMAN, C.M., ve DUERING, T.W., 1990. An Introduction to Martensite and Shape Memory, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Edited By Duering, T.W., Melton, K.N., Stöckel, D., and Wayman, CMS., Butter Worth – Heineman Ltd. p.3.
8. WU, M.H., 1990. Cu-Based Shape Memory Alloys, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Edited by Duering, T.W., Melton, K.N., Stöckel, D., and Wayman, CMS., Butter Worth – Heineman Ltd. p.3.
9. BALO, Ş. N., 1999. Cu-Al-Be ve Cu-Al-Ni Alaşımlarının Mekanik Etkilerle Şekil Hatırlama Özelliklerindeki Değişimlerin İncelenmesi. Doktora Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
10. BALO, Ş. N., CEYLAN, M., 2002, Effect of Be Content on Some Characteristics of Cu-Al-Be Shape Memory Alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, 124, 200-208.
11. MANOSA, L., JURADO, M., GONZALES-COMAS, A., OBRADO, E., PLANES, A., ZARESTKY, J., STASSIS, C., ROMERO, R., SOMOZA, A., MORIN, M., 1998. A Comparative Study of the Post-Quench Behaviour of Cu-Al-Be and Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys. *Acta Metal*, 46,3, 1045-1053.

12. CLAPP, P.C., 1995. How Would we Recognize a Martensitic Transformation is it Bumped into us on a Dark and Austy Night?, J. De Phys. III 5 (C8) 11- 19
13. ÇAKMAK, S., 1992. Bakır Bazlı Alaşımlarda Martensit Varyantların Grup Kombinezonları. Doktora Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
14. ORTIN, J. ve PLANES, A., 1988. Thermodynamic Analysis of Thermal Measurements in Thermoelastic Martensitic Transformations, Acta Metal., Vol. 36, No. 8 1873- 1889.
15. CHRISTIAN, J. K., 1975. The Theory of Transformation in Metals and Alloys. Part.1, Pergamon Pres, Hungary.
16. FUNAKUBO, H., 1987. Shape Memory Alloys, (Japoncadan İngilizceye Çeviri), J.B. Kennedy, Gordon and Breach Science Publishers, London.
17. AYDOĞDU, A., 1995. Şekil Hatırlamalı CuAlNi Alaşımlarındaki Martensitik Dönüşümler Üzerinde Termal Yaşlandırma Etkileri. Doktora Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
18. ORTIN, J., PLANES, A., 1989. Thermodynamics of Thermoelastic Martensitic Transformations. Acta Metal., 37, 5, 1433- 1441.
19. SCHETKY, L. M., 1980. Shape Memory Alloys. Scientific American, 68-76.
20. NISHIYAMA, Z., 1978. Martensitic Transformation. Academic Pres, NewYork.
21. SHIMIZU, K., TADAKI, T., 1984. Shape Memory Alloys, Edited By Funakubo, H., Gordon and Breach Science Publishers, pp.1.
22. SARI, U., AKSOY, İ., 2006, Elektron Microscopy Study of 2H and 18R Martensites in Cu-11.92 wt % Al - 3.78 wt % Ni Shape Memory Alloy, Journal of Alloys and Compounds, 417, 138-142.
23. AYTEKİN, V., 1966. Metalürji Termodinamiği. 41-42.
24. SALZBRENNER, R.J., COHEN, M., 1978. On the Thermodynamics of Thermoelastic Martensitic Transformations. Acta Metallurgica, 27, 739-748
25. JENA, A.K., CHATURVEDI, M.C., Phase Transformation in Materials.
26. PRADO, M.O., DECORTE, P.M., LOVEY, F., 1995. Martensitic Transformation in Cu-Mn-Al Alloys. Scripta Metallurgica et Materialia, 33, 6, 877-883.
27. BALO, Ş.N., CEYLAN, M., 2006. Basma Zoru Altında Kırılan Ve Kırılmayan Cu-Al-Be Şekil Hatırlama Alaşım Numunelerinin Özelliklerinin İncelenmesi. Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 31-36.
28. DELAEY, L., KRISHAN, R.V., TAS, H., WARLIMONT, H., 1974. Thermoelasticity, Pseudoelasticity and the Memory Effect Associated with Martensitic Transformations. Part 1, Journal of Materials Science, 9, 1521- 1535.
29. TAUTZENBERGER, P., 1990. Termal Actuators; A Comparison of Shape Memory Alloys with Thermoelastic Bimetals and Wax Actuators Engineering Aspects of Shape

Memory Alloys Edited By Duering, T. W., Melton, K. N., Stockel, D. And Wayman, CMS., Butter Worth-Heinemann ltd. p. 3

30. FRIEND, C.M., 1986. The Effect of Applied Stres on the Reversible Strain in CuZnAl Shape Memory Alloys. Scripta Metall., 20, 995-100
31. HONNA, T., 1986. The Mechanism of the All-Round Shape Memory Effects. Shape Memory Alloys' 86, Proceeding of the International Symposium on Shape Memory Alloys, China Academic Publishers, 83-88.
32. TAUTZENBERGER, P., 1989. Properties and Aplication of Shape Memory Actuators. The Martensitic Transformation in Science and Technology. DGM Informations Gesellschaft, Verlag, Germany, 213-222.
33. ADIGÜZEL, O., CEYLAN, M., 1988. Shape Memory Phenemena In Noble Metal Copper Based Alloys. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 1,1, 35-41.
34. LAM, C.W.H., CHUNG, C.Y., LING, C.C., FUNG, S., BELING, C.D., 1997. Removal Of Martensite Stabilisation In CANTiM Shape Memory Alloy By Post-quench Ageing. Journal Of Materials Processing Tecnology, 600-603.
35. BAI, Y.J., XU, X.G., LIU, Y.X., XIAO, L.M., GENG, G.L., 2002. Structural Change Due To Martesite Aging Of CuZnAlMnNi Shape Memory Alloy. Materials Science And Engineering, 49-52.
36. RAPACIOLI, R., AHLERS, M., 1977. Ordering in Ternary β -Phase CuZnAl Alloys. Scripta Metal., 11, 1147-1150.
37. MIYAZAKI, S., OTSUKA, K., 1989. Development of Shape Memory Alloys. ISIJ International, 29, 5, 353-377.
38. SURESH, N., RAMAMURTY, U.,, 2007. Effect of Aging on Mechanical Behavior of Single Crystal Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys. Materials Science and Engineering A 454-455, 492-499.
39. SURESH, N., RAMAMURTY, U.,, 2007. Aging Response and its Effect on the Functional Properties of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys. Journal of Alloys and Compounds 449, 113-118.
40. ADIGÜZEL, O., 1989. Observation of Agening Effects in a Shape Memory CuZnAl Alloy. Turkish Journal of Physics. 13, 171-179.
41. GOLESTANEH, A. A., 1984. Shape Memory Phenomena. American Institute Of Physics 62-70.
42. VERHOEVEN, J. D., 1975. Fundamental of Physical Metallurgy, John Wiley & Soons, NewYork.

- 43.** OCHIN, P., DEZELLUS, A., PLAINDOUX, PH., PONS, J., VERMAUT, PH., PORTIER, R., CESARI, E., 2006. Shape Memory Thin Round Wires Produced by the in Rotating Water Melt-Spinning Technique. *Acta Materialia* 54, 1877-1885.