

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAŞLANDIRMA ZAMANININ Cu-BAZLI ŞEKİL HAFIZALI
ALAŞIMLARDA TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERE
ETKİSİ**

Genel Fizik Anabilim Dalı

Faruk ALADAĞ
(122114103)

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Canan AKSU CANBAY

Şubat 2016

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAŞLANDIRMA ZAMANININ Cu-BAZLI ŞEKİL HAFIZALI
ALAŞIMLARDA TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERE ETKİSİ

Hazırlayan
Faruk ALADAĞ
(122114103)

Genel Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Canan AKSU CANBAY

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



Şubat - 2016

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi çalışmasının hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve görüşlerinden faydalandığım danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Canan AKSU CANBAY'a;

Ayrıca deneysel aşamada desteklerini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Mehmet ŞEKERCİ'ye

En içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	XI
1. GİRİŞ	1
2. MARTENSİTİK DÖNÜŞÜMLER.....	3
2.1. Martensitik Dönüşümün Karakteristiği.....	5
2.2. Termoelastik Martensit Dönüşümler	6
2.3. Atermal Martensitik Dönüşümler	7
2.4. İzotermal Martensitik Dönüşümler	7
2.5. Martensitik Dönüşümün Termodinamiği.....	9
3. ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI.....	12
3.1. Şekil Hatırlama Olayının Mekanizması.....	13
3.2. Tek Yönlü Şekil Hatırlama Olayı	14
3.3. Çift Yönlü Şekil Hatırlama Olayı	14
3.4. Soğutma Hızının Dönüşüm Sıcaklıklarına Etkisi	15
3.5. Faz Dönüşümleri ve Faz (Denge) Diyagramları.....	17
3.5.1. Faz Diyagramlarının Çeşitleri.....	17
3.5.2. Faz Kuralları	17
3.5.3. Katılma Dönüşümleri	17
3.5.4. Katılma Dönüşümleri	18
3.6. Alaşımların Üretim Yöntemleri	19
3.7. Hume-Rothery Kuralları	23
4. BAKIR ESASLI ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR.....	25
5. β - FAZ ALAŞIMLARINDA TERMAL YAŞLANDIRMA OLAYI	26
5.1. Ana Fazda Termal Yaşlandırma Olayı.....	25
5.2. Martensit Fazda Termal Yaşlandırma Olayı.....	25

6.	YAŞLANDIRMAYA ÜÇÜNCÜ ELEMENTİN ETKİSİ.....	27
7.	MATERYAL VE METOT.....	29
7.1	Materyal	28
7.2.	Metot	32
7.2.1.	EDX Analizleri	32
7.2.2.	X-Işını Kırınım (XRD) Analizleri	32
7.2.3.	TG/DTA Ölçümleri.....	323
7.2.4.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	34
8.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	35
8.1.	X-Işını Kırınım (XRD) Sonuçları	35
8.2.	TG/DTA Ölçümleri.....	43
8.3.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Sonuçları	47
9.	SONUÇ VE TARTIŞMA	71
9.1.	X-Işını Difraksiyon Sonuçları	71
9.2.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçüm Sonuçları	72
	KAYNAKLAR	73
	ÖZGEÇMİŞ.....	73

ÖZET

Bu çalışmada üretilen Cu-Al-Ni-Mn, alaşımı ergitme yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Alaşımın yapıları ve faz dönüşümleri tayin edilmiştir. Bu incelemede; EDX analizi, X-ışınları difraktogramı, diferansiyel termal analiz (DTA), diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC), kullanılmıştır. Alaşımlar yaşlandırılmadan (homojen) ve 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 5 saat, 6 saat yaşlandırılarak X-ışını ölçümleri, diferansiyel termal analiz ölçümleri, diferansiyel tarama kalorimetresi ölçümleri alınmıştır. X- ışını ölçümleri sonucunda alaşımların sahip olduğu yapılar ve yansıma veren (hkl) düzlemleri belirlenmiştir. Diferansiyel termal analiz ölçümleri sonucunda yüksek sıcaklık bölgesinde ve düşük sıcaklık bölgesinde alaşımların yapısında meydana gelen düzenli-düzensiz faz geçişleri belirlenmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri ölçümleri ile karakteristik dönüşüm sıcaklıkları, austenit ve martensit başlama ve bitiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri belirlenmiştir. Devamında entropi ve denge sıcaklıkları hesaplanmıştır. Bu prosedür homojen numune ve yaşlandırılmış numunelerin tamamına uygulanmıştır. Deneysel sonuçlarda yaşlandırma işlemi uygulanmış numunede austenit ve martensit başlama ve bitiş sıcaklıkları, entropi ve entalpi değerlerinin de değiştiği X- ışınları ölçümünde atomların kaymalarından dolayı yansıma veren düzlemlerin de değiştiği gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Şekil hafızalı alaşımlar, Termal yaşlandırma.

SUMMARY

THE EFFECTS OF AGEING PERIOD ON THERMAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF CU-BASED SHAPE MEMORY ALLOYS

In this work, Cu-Al-Ni-Mn alloy was produced by melting. The structure and phase transformations of the alloy was determined. The investigations were made according to; EDX analysis, X-Ray diffraction analysis, Differential thermal analysis (TG/DTA) and Differential scanning calorimetry (DSC) analysis. As a result of the X-ray measurements the structure and the (hkl) planes of the sample was determined. The order-disorder phase transitions present at high temperature were determined by TG/DTA measurements. The characteristic transformation temperatures were investigated by DSC measurements and also austenit and martensit start and finish temperatures and enthalpy values of the sample was determined and then and entropy and equilibrium temperature of the sample was calculated. This procedure was occurred for homogenized and aged samples.

Keywords: Shape memory alloys, Thermal ageing.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Martensitik dönüşümün difüzyonsuz tabiatına bağlı düzlem ve doğrultulardaki değişim.....	4
Şekil 2.2. T:Sıcaklık; (a) Beta faza sahip kristal yapı; (b) Soğutma ve martensit dönüşüm sonrasında kendiliğinden yerleşen A,B,C ve D ikizlenmiş bölümleri göstermekte; (c) A ünitesi uygulanan gerilme sonunda konfigürasyonda hakim olur ve ısıtıldığında malzeme beta faza sahip ilk şekline dönmüş olur	4
Şekil 2.3. a) Kayma ile yerleşme, b) İkizlenme ile yerleşme	5
Şekil 2.4. fcc yapının küçük şekil değişimleri ile bcc (hacim merkezli kübik)yapıya dönüşebilmesi	5
Şekil 2.5. Austenit ve Martensit fazların kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi	6
Şekil 2.6. Termoelastik (AuCd) ve termoelastik olmayan (FeNi) martensitik dönüşümlerin histerisiz eğrileri	8
Şekil 2.7. Martensitik yapıların oluşum yüzdesinin sıcaklık ve zamana bağlı değişimi;(a) Atermal Dönüşüm (b) İzotermal Dönüşüm	8
Şekil 3.1. Sadece sıcaklık etkisi altında bulunmuş ve daha sonra sıcaklığın değişmesi ile birlikte kendi eski haline dönebilen malzemede meydana gelen değişimin şematik gösterimi.....	13
Şekil 3.2. Tek yönlü şekil hatırlama olayı.....	14
Şekil 3.3. Çift yönlü şekil hatırlama olayı	15
Şekil 3.4. Ötektik reaksiyon sonucu meydana gelen fazlar	17
Şekil 3.5. Peritektik reaksiyon sonucu oluşan fazlar.....	18
Şekil 3.6. Cu-Al ikili alaşımının faz diyagramları	19
Şekil 7.1. Edmund Buehler Arc Melter ergitme fırını.....	29
Şekil 7.2. CarboliteC WF-1200 kül fırını.....	29
Şekil 7.3. Shimadzu DTG-60A TG/DTA cihazı.	30
Şekil 7.4. Shimadzu DSC-60A diferansiyel taramalı kalorimetri cihazı.	30
Şekil 8.1. Yaşlandırılmamış numuneye ait X-ışını kırınım deseni.	34
Şekil 8.2. 1 Saat yaşlandırılmış numuneye ait X-ışını kırınım deseni.	35
Şekil 8.3. 2 Saat yaşlandırılmış numunelere ait X-ışını kırınım deseni.	36
Şekil 8.4. 3 Saat yaşlandırılmış numunelere ait X-ışını kırınım deseni.	37

Şekil 8.5. 4 Saat yaşlandırılmış numunelere ait X-ışını kırınım deseni.	38
Şekil 8.6. 5 Saat yaşlandırılmış numunelere ait X-ışını kırınım deseni.	39
Şekil 8.7. 6 Saat yaşlandırılmış numunelere ait X-ışını kırınım deseni.	40
Şekil 8.8. A3 numunesinin homojen, 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 5 saat, 6 saat yaşlandırılmış alaşımlarından elde edilen X-ışını kırınım desenleri.	41
Şekil 8.9. Yaşlandırma yapılmamış (homojen) Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma hızı).	42
Şekil 8.10. 1 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma hızı).	43
Şekil 8.11. 2 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma hızı).	43
Şekil 8.12. 3 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma hızı).	44
Şekil 8.13. 4 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma hızı).	44
Şekil 8.14. 5 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma hızı).	45
Şekil 8.15. 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma hızı).	45
Şekil 8.16. Homojen,1 saat,2 saat,3 saat,4 saat,5 saat, 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrileri (20 °C/ dakika ısıtma hızı).	46
Şekil 8.17. Yaşlandırma yapılmamış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (5 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).	47
Şekil 8.18. Yaşlandırma yapılmamış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (10 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).	47
Şekil 8.19. Yaşlandırma yapılmamış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).	48
Şekil 8.20. Yaşlandırma yapılmamış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).	48
Şekil 8.21. Yaşlandırma yapılmamış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).	49
Şekil 8.22. 1 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (5 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).	50

Şekil 8.23. 1 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (10 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	51
Şekil 8.24. 1 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	51
Şekil 8.25. 1 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	52
Şekil 8.26. 1 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	52
Şekil 8.27. 2 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (5 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	53
Şekil 8.28. 2 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (10 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	54
Şekil 8.29. 2 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	54
Şekil 8.30. 2 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	55
Şekil 8.31. 2 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	55
Şekil 8.32. 3 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (5 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	56
Şekil 8.33. 3 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (10 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	57
Şekil 8.34. 3 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	57
Şekil 8.35. 3 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	58
Şekil 8.36. 3 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	58
Şekil 8.37. 4 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (5 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	59
Şekil 8.38. 4 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (10 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	60

Şekil 8.39. 4 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	60
Şekil 8.40. 4 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	61
Şekil 8.41. 4 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	61
Şekil 8.42. 5 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (5 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	62
Şekil 8.43. 5 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (10 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	63
Şekil 8.44. 5 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	63
Şekil 8.45. 5 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	64
Şekil 8.46. 5 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	64
Şekil 8.47. 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (5 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	65
Şekil 8.48. 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (10 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	66
Şekil 8.49. 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	66
Şekil 8.50. 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	67
Şekil 8.51. 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).....	67
Şekil 8.52. Homojen,1 saat , 2 saat, 3 saat, 4 saat, 5 saat, 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).	68

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 7.1. Bu çalışmada kullanılan Cu-Al-Mn-Ni alaşımlarının döküm öncesi belirlenen kimyasal kompozisyonları.....	31
Tablo 8.2. 1 saat yaşlandırma yapılmış A- 3 numunesine ait elde edilen dönüşüm sıcaklıkları.....	53
Tablo 8.3. 2 saat yaşlandırma yapılmış A 3 numunesine ait elde edilen dönüşüm sıcaklıkları.....	56
Tablo 8.5. 4 saat yaşlandırma yapılmış A-3 numunesine ait elde edilen dönüşüm sıcaklıkları.....	62
Tablo 8.6. 5 saat yaşlandırma yapılmış A-3 numunesine ait elde edilen dönüşüm sıcaklıkları.....	65
Tablo 8.7. 6 saat yaşlandırma yapılmış A-3 numunesine ait elde edilen dönüşüm sıcaklıkları.....	68

1. GİRİŞ

Metaller ve alaşımlar sıcaklık, basınç, zor gibi farklı fiziksel etkiler altında farklı özellikler sergilemeleri nedeniyle teknolojiye önemli bir yere sahiptir. Özellikle sıcaklık, basınç, zor ve bunların farklı varyasyonları şeklindeki etkiler, bazı metal ve alaşımlarda makroskopik değişiklikler ile beraber mikro yapısal değişiklikler meydana getirir. Sıcaklık, basınç, zor veya zorlanma ve bunların farklı bileşimleri sonucu alaşım veya metal atomlarının komşuluk mesafeleri aynı kalarak sadece kristal yapının değiştiği dönüşümlere martensitik faz dönüşümleri denir. Bu dönüşüm ilk kez Alman metalurjist Adolf Martens tarafından gözlemlendiğinden, bu bilim adamının adıyla anılır. Martensit dönüşümün belli karakteristik yapısal özelliklerle ilgili olduğu bulunmuştur. Bu faz dönüşümü sonucunda oluşan makroskopik şekil değişimlerini kontrol edebilme amacı, bu alaşımların hem ticari kullanımlarına hem de metalürjik araştırma ve geliştirme çalışmalarına hız vermiştir. Yoğun araştırmalar neticesinde, demir bazlı alaşımlar dışında metalik özellik taşımayan materyallerin bir kısmında da martensitik dönüşümün gözlemlendiği sonucuna ulaşılmıştır [1].

Martensitlerin büyümesi için termal olarak uyarılmış difüzyon gerekli değildir ve kimyasal kompozisyonları aynıdır. Bu sebepten martensit dönüşümler difüzyonsuzdur. Dönüşüm esnasında, ana fazdaki atomik pozisyonlar sistematik olarak örgüdeki atomik mesafelerden daha az mesafeler kadar değişir. Makroskobik mesafeler üzerinden bir geçişin sistematik görünüşü ‘military (askeri)’ dönüşümler gibi mecazi tanımlara neden olur. Martensit dönüşümler çoğunlukla oldukça yüksek hızlar ile gerçekleşir. Austenit-martensit ara yüzeyi herhangi bir termal aktivasyon gerekmeksizin hareket edebilir. Her ne kadar dönüşmüş ana fazın toplam kesri, sıcaklığın bir fonksiyonu ise de, dönüşüm kinetikleri geniş sıcaklık aralıkları üzerinden bağımsızdır. Geçiş uygulanan zor ve zorlanmalar vasıtasıyla ya kolaylaştırılır ya da zorlaştırılır. Martensit dönüşüm ana faza genellikle M_s (martensit başlama) sıcaklığı olarak adlandırılan bir sıcaklığa soğutur soğutmaz başlar. Dönüşüm kapsamı(büyüklüğü) genellikle M_s altında soğutma derecesine bağlıdır. M_s altındaki herhangi bir sıcaklıkta, plastik deformasyon miktarını artırır. Soğutma ile martensit olarak oluşan düşük sıcaklık M_s sıcaklığının oldukça üzerine ısıtma ile geri yüksek sıcaklık fazına dönüşür.

Metalurji malzeme biliminde uygun ısı işlemler ile önceki şekline veya boyutuna dönebilme özelliğine sahip malzemelere şekil hatırlamalı malzemeler denilmektedir. Şekil hafızalı alaşımlar ısı işlemlere duyarlı kullanışlı malzemelerdir. Temel özellikleri kritik

dönüşüm sıcaklıklarının altında ve üzerinde farklı şekil ve kristal yapıya sahip olmalarıdır. Nispeten düşük sıcaklıklarda şekil değişikliğine maruz kalan bu malzemeler, daha yüksek sıcaklıklarda deformasyondan önceki ilk şekillerine dönebilmektedirler [1].

Faz kavramını tanımlayacak olursak; malzemeler üzerinde homojen sınırlarla ayrılmış ve özellikleri farklı olan bölgelere denir. Malzemenin yapısında karışım oranı, basınç ve sıcaklıktaki değişim faz dönüşümüne sebep olabilmektedir. Malzemenin yapısındaki sıcaklık değişimleri, faz dönüşümünün en belirleyici nedenidir. fcc yapıdaki kristalin-bcc yapıdaki kristale dönüşümü katı-katı faz dönüşümüne örnek verilebilir. Bir numune faz dönüşümüne uğradığında buna bağlı olarak bazı özellikleri de değişmektedir. Düzenli olarak sıralanmış atomlar belirli bir fazı oluşturdukları halde şartlar değişirse fazın denge durumu bozulur. Numune içerisindeki atomlar başka bir denge konumuna yönelerek farklı yönelimde dizilerek yeni bir faz oluştururlar. Birden farklı atom içeren yapıların dengesi oldukça karmaşıktır. Basınç ile sıcaklık ve malzemenin kompozisyonu da faz dönüşümünü etkiler. Sıcaklık, basınç ve maddenin karışım oranı değişirse farklı tür fazlar meydana gelebilmesi mümkündür. Metal ve alaşım sistemlerindeki faz dönüşümleri, çekirdeklenme-büyüme dönüşümleri ve martensitik dönüşümler olarak gruplandırılabilir. Çekirdeklenme-büyüme dönüşümlerin de belirli sıcaklıkta termal etki sonucunda difüzyonlu olarak meydana gelir. Martensitik dönüşümlerde ise sistemin sıcaklığı değişime uğratılarak veya kuvvet uygulanarak meydana geldiği gibi, her iki etkinin bir arada uygulanması ile de gerçekleşebilir [1].

Alaşımlarda dönüşümden önceki ana faza, austenit faz denmektedir. Austenit faz ya da ana faz olarak isimlendirilen dönüşümden önceki atomik yapının dışarıdan sıcaklık ve zor gibi iki etkinin ayrı ayrı ya da her iki etkinin beraber uygulanması ile yeni bir faz olan martensit yapıya dönüşüm gerçekleşmiş olur [1].

2.MARTENSİTİK DÖNÜŞÜMLER

Bazı metalik sistemlerde, kimyasal kompozisyonda bir değişiklik olmaksızın kristal yapısında değişiklikler gerektiren katıhal faz geçişleri meydana gelir. Bu türden reaksiyonlar martensitik geçişler olarak bilinir [2].

Bir alaşım katıhal fazından hızla soğutulursa düşük sıcaklık fazı ya da yarı kararlı düşük sıcaklık fazı oluşması mümkündür. Birçok alaşım sisteminde martensit faz denge fazıdır. Bu alaşımlardaki faz geçişleri ani soğutma olmaksızın çok yavaş soğutma oranı ile meydana gelir.

Martensitik dönüşümlerde bir örgü dönüşümü, kesme bozunumu ve atomik geçiş meydana gelir. Martensitik dönüşüm, metal ve alaşımlarda görülen yapı içindeki faz dönüşümü olup austenit faza uyguladığımız sıcaklık ve zorun ayrı ayrı veya beraber uygulanmasıyla martensit faz elde edilir [3].

Martensitik dönüşümde yeni bir atomik yapı meydana gelirken olay difüzyonsuz gerçekleşir. Ancak bu dönüşümde ana fazdaki atomların komşulukları ve örgü mesafeleri dönüşümden sonrada martensitik fazda değişmez. Martensitik faz dönüşümlerinin genel özellikleri şöyle sıralanabilir [4].

1-Martensitik faz bir ara katı çökeltidir.

2- Dönüşüm difüzyonsuz gerçekleşir. Yani kristal yapıdaki atomların komşulukları dönüşüm sonrası da değişmez.

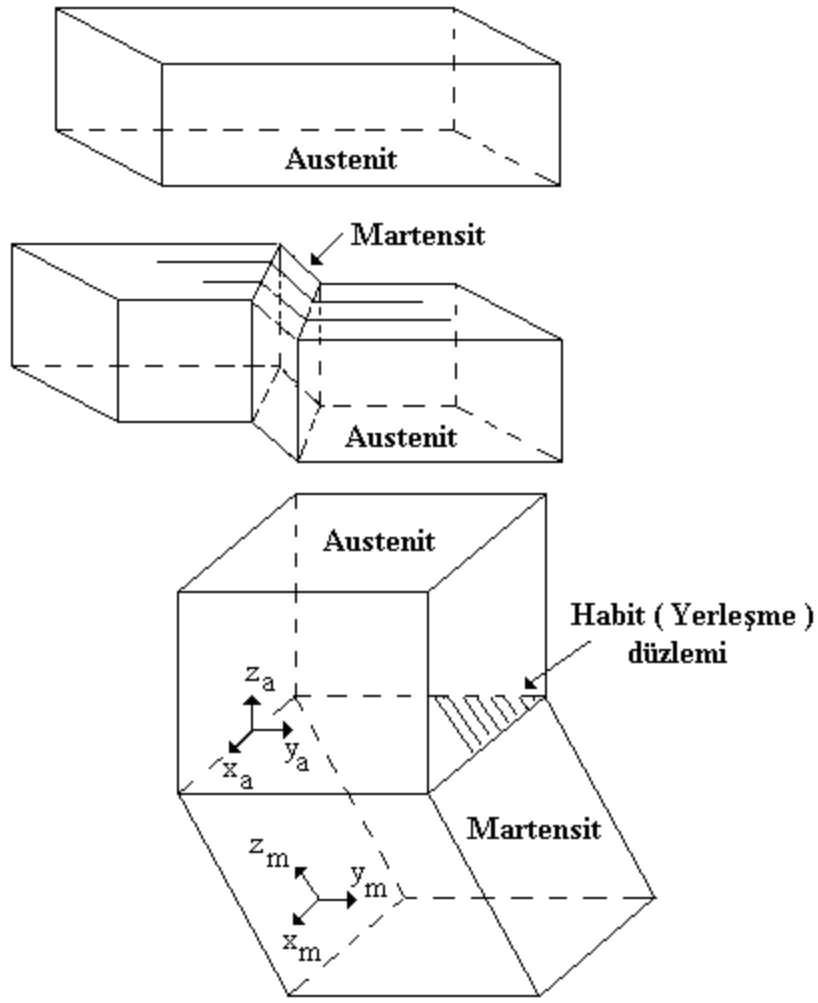
3-Dönüşümde, sınırlı bir şekil değişikliği meydana gelir. Austenit faz durumunda malzemenin yüzeyi düzleştirilip parlatıldıktan sonra sıcaklığı düşürülse yüzey üzerinde martensitik faza sahip kısımlarda kabartılar görülür(Şekil 2.1).

4-Bir martensitik dönüşümde değişmemiş olarak kalan ve austenitfaz ile martensitik fazı ayıran düzleme yerleşme düzlemi (habitplane) denir.

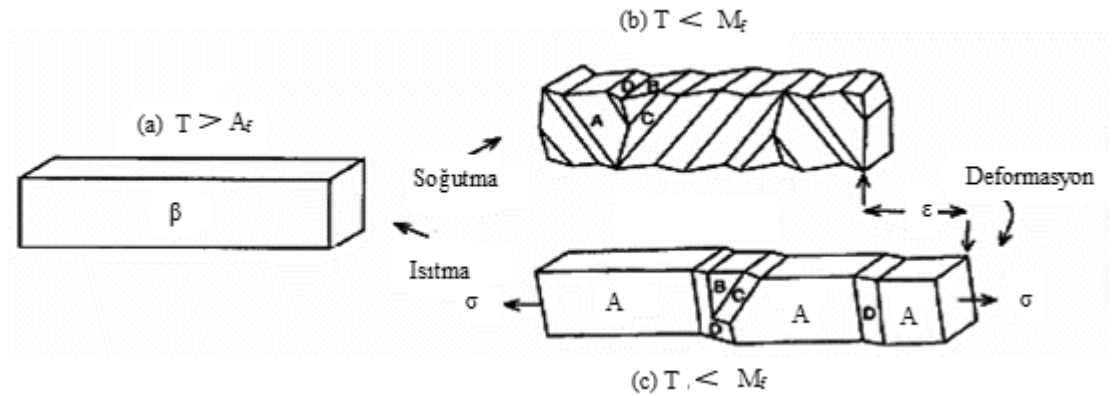
5) Ürün fazı ile ana faz örgüleri arasında sınırlı bir dönme ilişkisi vardır.

6) Dönüşümde kristal örgüde dislokasyonlar meydana gelir [2].

Şekil 2.1. ve Şekil 2.2. 'de görüleceği üzere Austenit yapı ile martensit yapı arasındaki sınırdaki bir bozunma çizgisi meydana gelir. Martensitik dönüşümlerde bir ara yüzeyin ilerlemesi ile ürün faz oluşur. Meydana gelen bu ara yüzeyin ilerlemesi esnasında geçişler düzenli ve oldukça hızlıdır.



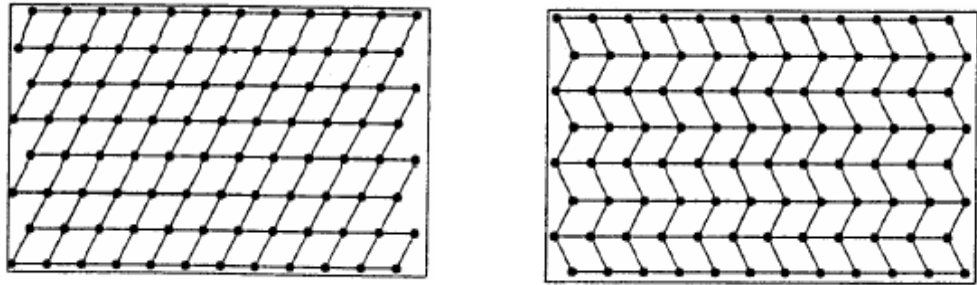
Şekil 2.1. Martensitik dönüşümün difüzyonsuz tabiatına bağlı düzlem ve doğrultulardaki değişim [4].



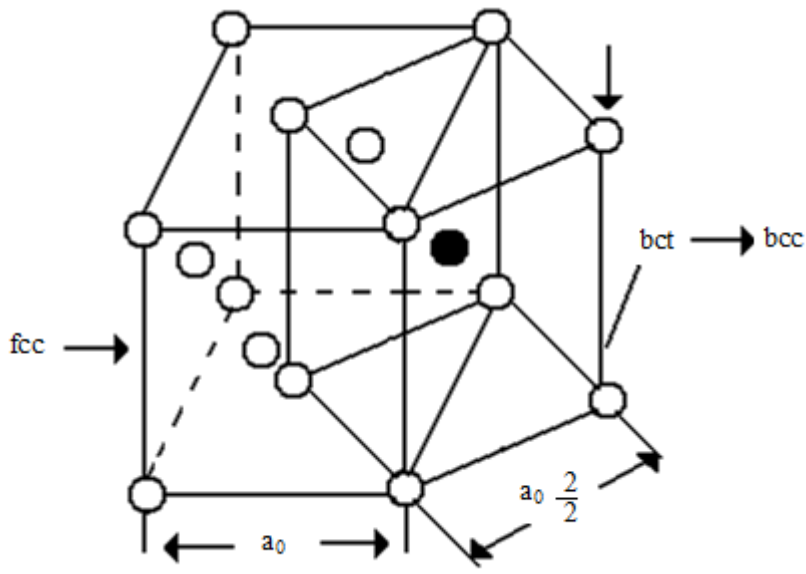
Şekil 2.2. T:Sıcaklık; (a) Beta faza sahip kristal yapı; (b) Soğutma ve martensit dönüşüm sonrasında kendiliğinden yerleşen A,B,C ve D ikizlenmiş bölümleri göstermekte; (c) A ünitesi uygulanan gerilme sonunda konfigürasyonda hakim olur ve ısıtıldığında malzeme beta faza sahip ilk şekline dönmüş olur [5].

2.1. Martensitik Dönüşümün Karakteristiği

Martensitik faz dönüşümü difüzyonsuz gerçekleştiği için dönüşüm sırasında kristal yapıdaki her atomun gideceği konum bellidir. Bu nedenle yüksek sıcaklık fazı yani ana faz düzenli ise martensit faz (ürün fazı) da düzenli olacaktır. Martensitik dönüşüm sırasında kristal yapı değişikliğini sağlayan kayma ana faz kristal düzlemleri üzerinde olur. Bu düzlemler genellikle ana faz martensit ara yüzeyi düzlemidir. Martensitik dönüşümler kayma kökenli olduklarından belirli bir şekil değişikliğine neden olmaktadır [4].



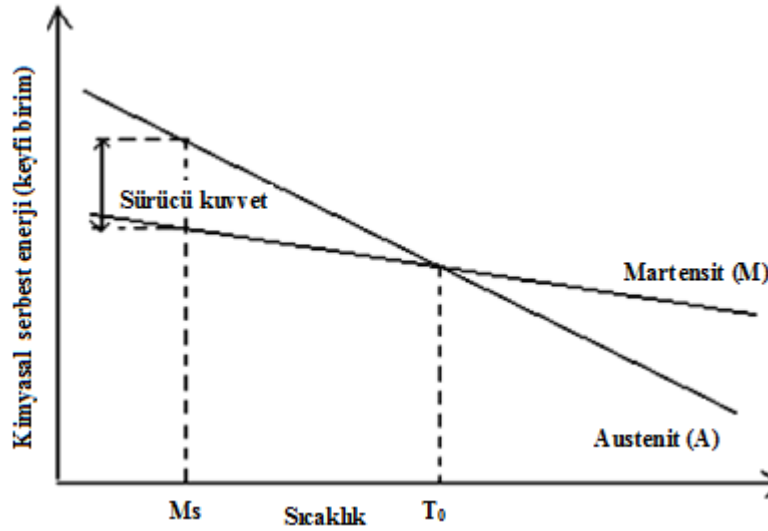
Şekil 2.3. a) Kayma ile yerleşme, b) İkizlenme ile yerleşme [4].



Şekil 2.4. fcc yapının küçük şekil değişimleri ile bcc (hacim merkezli kübik) yapıya dönüşebilmesi [4].

Austenit fazdan martensit faza geçişte ısı aktivite ile atom türlerinin yer değiştirmesine izin vermeyecek şekilde hızlı gerçekleştirilmelidir. Bu kritik soğutma hızı malzemenin kimyasal bileşimine ve tane büyüklüğüne bağlı olarak değişebilir. Martensitik dönüşüm sadece sıcaklığa ve kimyasal bileşime bağlıdır yani zamandan bağımsızdır [4].

Martensitik dönüşümde deformasyon için gerekli enerji iki fazın arasındaki serbest enerjileri arasındaki farktan kaynaklanır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Austenit ve Martensit fazların kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi [3].

2.2. Termoelastik Martensit Dönüşümler

Sıcaklık faktörü etkili olan martensitik dönüşümler, alaşım sistemlerine göre atermal ve izotermal olmak üzere ikiye ayrılır. Martensitik dönüşümlerin izotermal ve atermal olması alaşımın kimyasal kompozisyonuna bağlı değildir. Bu yüzden izotermal ve atermal dönüşümlerin aynı alaşım içerisinde meydana gelebilmesi mümkündür. Fakat meydana gelen dönüşümlerin izotermal veya atermal dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm sonrası ürün yapıları farklıdır. Tek yönlü şekil hatırlama olayı termomekanik etki ile oluşur [1]. Şekil 2.6.'da termoelastik ve termoelastik olmayan malzemelere ait histeresiz eğriler verilmiştir.

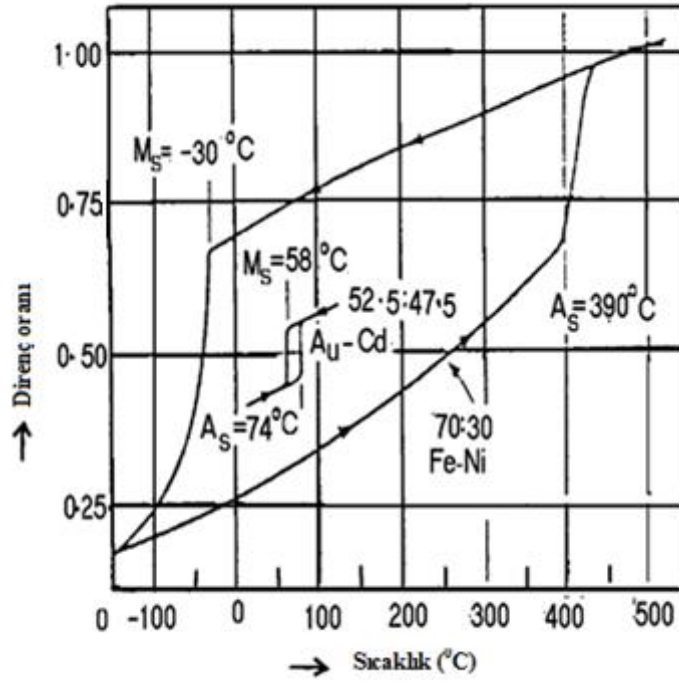
2.3. Atermal Martensitik Dönüşümler

Atermal martensitik dönüşümlerde austenit fazdaki malzemenin sıcaklığı, M_s sıcaklığına soğutulduğunda, alaşımın tamamı bu sıcaklıkta martensit faza dönüşmüş olur. Dönüşüm oldukça hızlı, mili saniye mertebelerindedir. Patlama reaksiyonu şeklinde meydana geldiği için şekil hatırlama olayı gözlenmez.

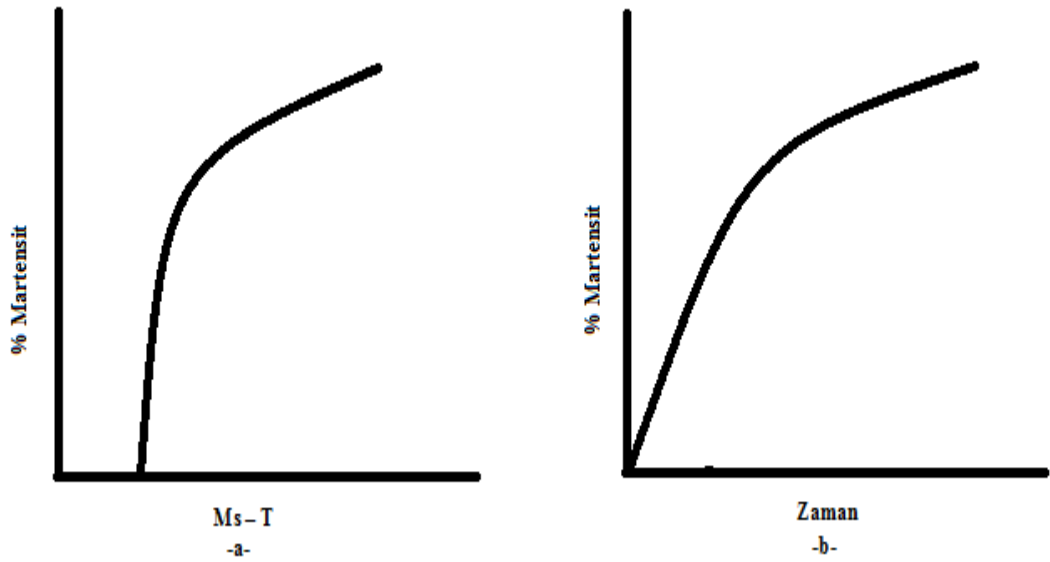
Martensit yapıların termal olarak meydana geldiği sıcaklık martensit başlama sıcaklığı (M_s) değeri soğutma hızına bağlı değildir. Son elli yıldan günümüze austenit-martensit faz dönüşümleri üzerinde yapılan yoğun araştırmalarda, dönüşüm olayının atermal olarak, sesin katı ortamdaki yayılma hızı ile saniyenin 10^{-7} de biri kadar zamanda, duyulabilir bir sesin eşlik ettiği görülmüştür [1].

2.4. İzotermal Martensitik Dönüşümler

İzotermal martensitik dönüşümde ana fazdaki malzemenin sıcaklığı azaltılarak belirli bir (M_s) sıcaklığına düşürüldüğünde austenit faz içerisinde martensit faz plakaları meydana gelir. Bu dönüşüm olayı sıcaklık azalması ile devam eder ve martensit dönüşümün bitiş sıcaklığı olan (M_f) sıcaklığında tamamlanır. Austenit-martensit dönüşümleri çift yönlü dönüşümlerdir. Martensitik yapıdaki, sıcaklık değişimi tersine döndürüldüğünde yani denge T_0 sıcaklığının üzerinde austenit faz başlama (A_s) sıcaklığında bu defa martensit faz içinde austenit faz meydana gelmeye başlar. Bazı alaşım türlerinde dönüşüm sıcaklığının (A_s-A_f) histerisiz aralığı son derecede geniştir. Bu genişlik yaklaşık olarak 400°C yi bulur. Bazı alaşım türlerinde ise bu histerisiz aralığı oldukça dardır, örneğin Cu-Zn-Al alaşımı için yaklaşık olarak 15 °C dir [1].



Şekil 2.6. Termoelastik (AuCd) ve termoelastik olmayan (FeNi) martensitik dönüşümlerin histerisiz eğrileri [1].



Şekil 2.7. Martensitik yapıların oluşum yüzdesinin sıcaklık ve zamana bağlı değişimi;(a) Atermal Dönüşüm (b) İzotermal Dönüşüm [6].

2.5. Martensitik Dönüşümün Termodinamiği

(T_0-M_s) sıcaklık farkı bir kimyasal serbest enerji açığa çıkarır. Kimyasal serbest enerji sıcaklık ve basınçtan etkilenir. Belirli bir T_0 denge sıcaklığında austenit martensit fazları arasında kimyasal serbest enerjiler eşittir. Eğer numune sıcaklığı bu denge sıcaklığından daha düşük değerlere soğutulursa bir sürücü kuvvet meydana gelir. Bu sürücü kuvvet dönüşümün olabilmesi için oldukça önemli bir faktördür. Numuneye dışarıdan zor uygulanarak serbest enerjiyi ortaya çıkararak dönüşüm sağlanabilir. Aynı zamanda da bu zor M_s sıcaklığını, dönüşen hacim miktarını artırır. Bu durumda sabit basınç altında hacim değiştirilecek olursa, termodinamik yasalarına (1. Kanun) göre enerjilerinde de bir değişim söz konusu olur [4, 6, 7]. Bu enerji değişimi de şu şekildedir;

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

Enerji değişimini sistemin ısı değişimi cinsinden yazacak olursak;

$$\Delta Q = (E_2 + P V_2) - (E_1 + P V_1) \quad (2.2)$$

olur.

Genel olarak $(E+PV)$ terimine burada “Entalpi” adı verilip, “H” ile gösterilmektedir.

$$H = (E + P V) \quad (2.3)$$

(2.3) denklemi (2.2) denkleminde yerine yazılırsa sıcaklığın entalpiye bağlı olarak bir değeri ortaya çıkar.

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

olur.

Eğer entalpi ifadesinin sıcaklığa göre türevi alınırsa entropi değeri bulunur. (2.3) türevi alınırsa;

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V \quad (2.5)$$

Buradan termodinamiğin 1. Kanunu uygulanırsa;

$$\Delta E = \Delta Q - P \Delta V \quad (2.6)$$

$$\Delta H = \Delta Q \quad (2.7)$$

olur.

Entropi madde ve enerjinin düzensizlik halinin bir ölçüsüdür. Düzensizlik ne kadar fazla ise entropi artışı da o kadar yüksektir. Entropi “S” ile gösterilir. Sabit basınçtaki durumu;

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad (2.8)$$

Prado ve arkadaşları bu genel ifadeyi;

$$\Delta S_{M \rightarrow A} = \frac{\Delta H_{M \rightarrow A}}{T_0} \quad (2.9)$$

Şeklinde ifade etmiştir. Buradaki T_0 denge sıcaklığıdır ve bu denge sıcaklığına bağlı olarak iki görüş vardır. Bunlar;

1-) Salzbrenner ve Cohen tarafından öne sürülen denge sıcaklığı;

$$T_0 = \frac{1}{2}(M_s + A_s) \quad (3.0)$$

2-) Tang ve Wayman tarafından öne sürülen denge sıcaklığı;

$$T_0 = \frac{1}{2}(A_f + M_s) \quad (3.1)$$

Fazlar arasında geçişin gerçekleşebilmesi, kararsız fazdan daha kararlı faza geçiş ile mümkündür Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta sistem için kararlılık;

$$G = H - T \Delta S \quad (3.2)$$

olur. Burada G: Gibbs serbest enerjisidir.

Bir sistemin kararlı olup olmadığı enerjisi ile bilinebilir. Sistemin sahip olduğu şartlar değiştirildiğinde, buna bağlı atomların enerjisi, bundan sebeple hareket enerjisi de değiştiği için denge yapıları da değişmektedir. Sistem her zaman az enerjili bir duruma gelip daha kararlı hale gelme eğilimi içerisindeydir. Sistem bu kararlı hale gelirken de faz dönüşümü gerçekleşir. Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta sistemin kararlılığı Gibbs serbest enerjisi ile ölçülür [4, 6- 8].

3. ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI

Şekil hatırlama olayı, numune martensitik fazda iken deformasyona uğratılıp daha sonra austenit faz sıcaklığına kadar ısı verilerek sıcaklığı arttırıldığında, austenit fazda sahip olduğu ilk şekline dönmesi olayına şekil hatırlama olayı denir. Numunenin deformasyondan sonra düzelip önceki halini alması, bu türden malzemelerin önemli bir özelliğini belirtir. Şekil hatırlama olayı malzemenin termoelastik dönüşüm gösterebilmesi ile alakalıdır. Termoelastik dönüşümlerde malzeme orijinal kristal yapıya dönmekle beraber mikro yapı da eski haline döner. Bu türden dönüşümlerde, sıcaklığın azalmasıyla beraber martensit plakalar meydana gelirler. Soğutma etkisinin devam etmesi ile beraber bu plakalar büyüyerek birbirlerine ya da tane sınırına ulaşmaya kadar ilerlerler. Sıcaklık arttırıldığında ise ara yüzey geri hareket ederek martensitik oluşumlar büzülerek austenit faza dönüşmüş olur [1].

Şekil hatırlama olayı gerçekleşmeyen martensitik dönüşümlerde ise sıcaklığın düşürülmesi ile oluşan martensit plakaların büyüme oranı sınırlı kalır. Meydana gelen bümartensit plakalar, yapı içinde sabitlenmiş olarak kalır. Numunenin sıcaklığı arttırılsa bile oluşan plakalar ana faza dönüşmez. Şekil hafıza olayının gerçekleşebilmesi için dönüşüm oranının yüksek olması şarttır. Termoelastik dönüşüm sergilemeyen bu tür malzemeler şekil hafıza özelliği gösteremez [1].

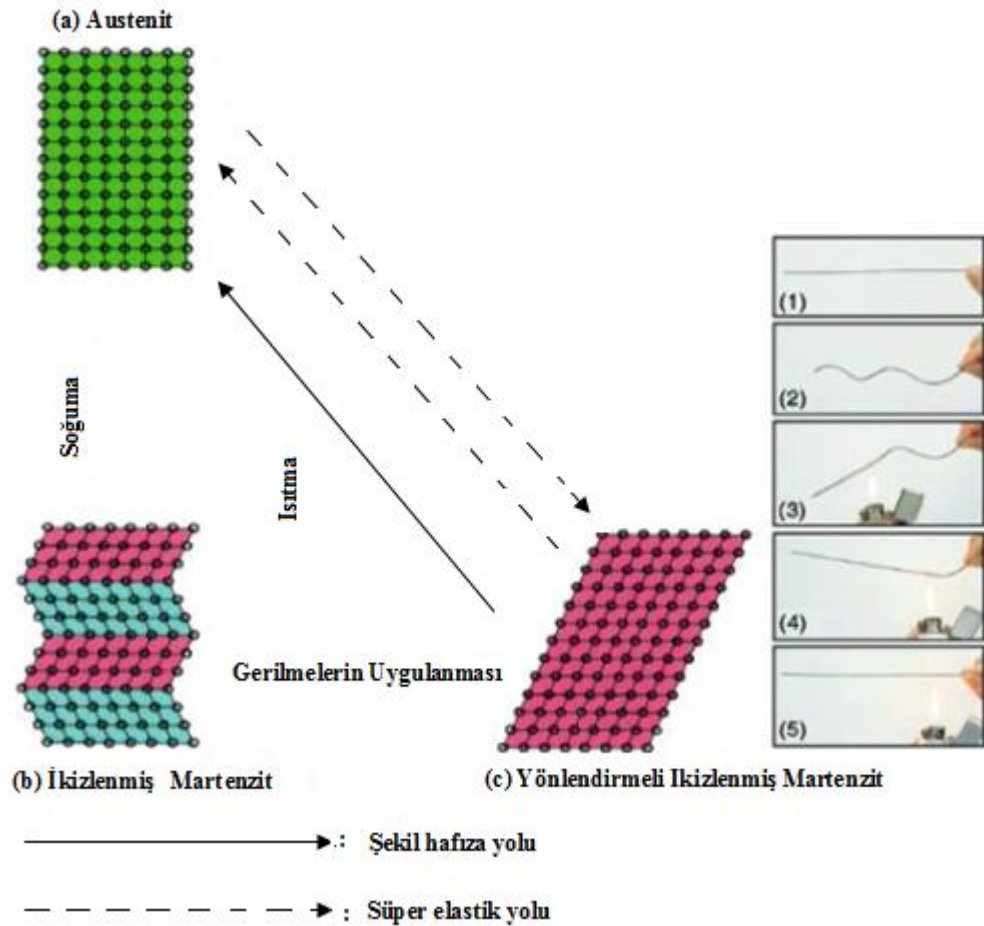
Şekil hatırlama olayına sahip alaşımlarda bazı kristalografik özellikler mevcuttur [4].

- 1-Kristal yapı düzenli ve süper örgüye sahiptir.
- 2- Eğer düzenlilik derecesi önemszenmezse austenit faz bir bcc yapıya ve martensit faz ise bir hcp yapıya sahiptir.
- 3- Martensit fazdaki sabit örgü zorlanmaları ikizlenmelidir, kusur değildir.
- 4-Martensit dönüşüm azalan sıcaklıkla değeri ile beraber termoelastik olarak ilerler.

Bu olay genellikle bakır, gümüş, altın gibi periyodik tablonun B-alt grubundaki elementler esas alınarak yapılan alaşımlarda meydana gelir. Histeresis eğrisinde A_f - M_s sıcaklık aralığı ne kadar dar ise o kadar iyi şekil hatırlama özelliğine sahiptir. Fakat bu aralık ne kadar geniş ise o kadar kötü şekil hatırlama özelliğine sahiptir.

3.1.Şekil Hatırlama Olayının Mekanizması

Şekil hatırlamalı bir alaşım martensit yapıda iken sıcaklık ve uygulanan zora bağlı olarak değişebilme özelliği gösterebilmelidir. Şekil hatırlama özelliğine sahip bir tel martensit dönüşüm sağlandıktan sonra (M_f sıcaklığının altında) şekil değişikliğine uğratılırsa (eğilirse) ve daha sonra ısı verilirse austenit halde tekrar düzgün tel haline döner. Şekil 3.1.'de sıcaklık etkisi ile eski şekline dönen malzemeye şematik olarak örnek verilmiştir. Şekil hatırlamalı alaşımlar sıcaklık, zor, basınç, manyetik alan gibi etkilere maruz bırakıldıklarında yapılarında kalıcı değişimlerin görülebildiği ve üzerindeki zor etkisi kaldırıldığında eski şekline dönebilen maddelerdir.

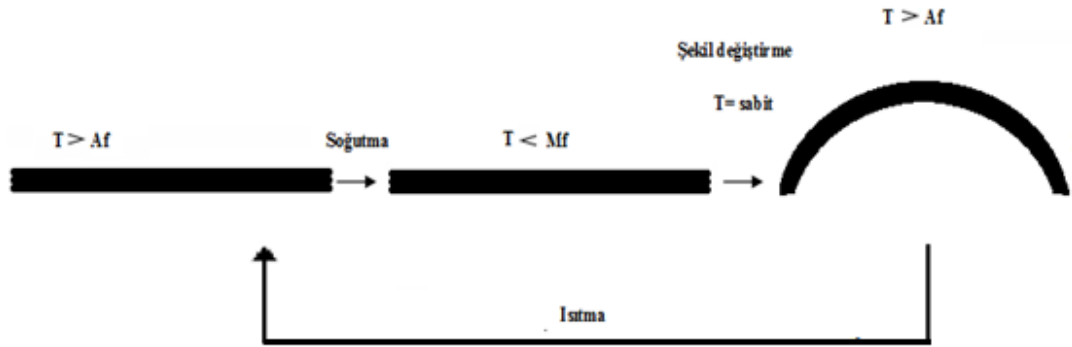


Şekil 3.1. Sadece sıcaklık etkisi altında bulunmuş ve daha sonra sıcaklığın değişmesi ile birlikte kendi eski haline dönebilen malzemede meydana gelen değişimin şematik gösterimi [2].

3.2. Tek Yönlü Şekil Hatırlama Olayı

Malzeme martensit bitiş sıcaklığının (M_f) altındaki bir sıcaklık değerinde deformasyona uğratıldığında uygulanan zorun kaldırılması durumunda numune önceki eski haline dönemez. Isıtma sonucunda, malzemede kalan zor, sıcaklık belirli bir değerin üzerine çıkarken kademe kademe geri döner. Sıcaklığın azaltılması sonucunda, malzeme deformasyona uğratılmış eski şeklini kazanamaz. Şekil 3.2.' de tek yönlü şekil hatırlama olayı şematik olarak gösterilmiştir.

Tek yönlü şekil hatırlama etkisi NiTi, TiNb, NiAl, FePt, CuZnSi, CuZnSn, FeMnC gibi çok sayıda alaşım sistemlerinde görülmektedir. Tek yönlü şekil hatırlama olayının zorlanma limiti, kendiliğinden martensit dönüşümün biçim zorlanmasına bağlıdır [4].



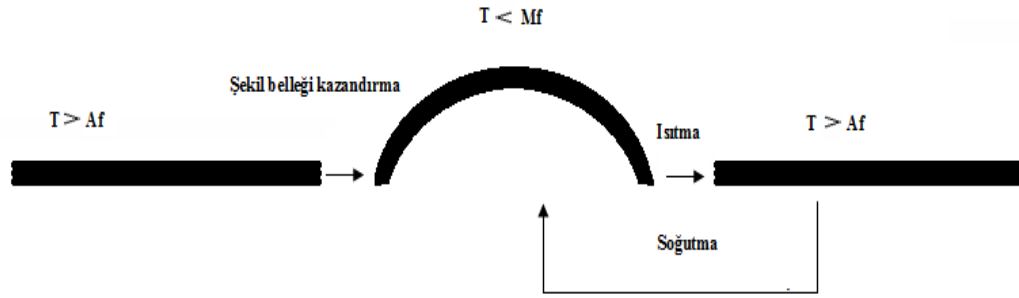
Şekil 3.2. Tek yönlü şekil hatırlama olayı [6].

3.3. Çift Yönlü Şekil Hatırlama Olayı

Şekil hatırlama olayı ile ilgili yapılan çalışmaların çoğu tek yönlü şekil hatırlama olayı temellidir. Ancak bazı alaşım sistemleri çift yönlü şekil hatırlama özelliği gösterir. Çift yönlü şekil hatırlama olayında malzeme sıcak ve soğuk şeklini hatırlar.

Şekil hatırlamalı alaşımlarda gözlenen dönüşüm, uygulanan zorlanma ve sıcaklık etkisine bağlı olarak çift yönlülük gösterir. Bundan dolayı, bu alaşımlar diğer alaşım sistemlerinden farklı mekaniksel özellik gösterirler. Çift yönlü şekil hatırlama olayının mekanizması Şekil 3.3.'de şematik olarak gösterilmiştir. M_f sıcaklığının altındaki sıcaklıkta tamamen martensitik fazdaki bir malzemeye uyguladığımız zor malzemenin

şeklini değiştirebilir. Uyguladığımız zor kaldırılıp malzemenin sıcaklığı A_f sıcaklık değerinin üstüne çıkarıldığında deformasyonla kazanılan şekil kaybedilir ve malzeme önceki ilk şeklini alır. Numunenin sıcaklığı tekrar M_f sıcaklığının altına indirilirse şekil değişimine uğramış malzeme yeniden elde edilir. Bu durum çift yönlü şekil hatırlama etkisinin bir sonucudur. Numune, ısıtma ve soğutma işlemlerinin tekrarlanması durumunda meydana gelen fazın şeklini alır [1].



Şekil 3.3. Çift yönlü şekil hatırlama olayı [6].

3.4. Soğutma Hızının Dönüşüm Sıcaklıklarına Etkisi

Yüksek sıcaklıklardan yavaş soğutma ile elde edilmiş bir alaşımda düzen derecesindeki artış maksimum ve kusur da minimum olur. Hızlı soğutmada ise soğutma olayı sırasında yeniden düzenlenme engellenir.

Kademeli soğutmada ise atomların yakın komşuluk düzeni gelişmiştir. Bu şekilde daha yüksek martensit dönüşüm sıcaklığı elde edilir. Diğer taraftan uzun ve kısa mesafe düzen parametreleri hızlı soğutma sırasında denge durumuna ulaşamazlar. Kademeli soğutmada martensit plakaları doğrudan buzlu suda soğutulmuş numuneye göre daha muntazam yerleşir.

Hızlı soğutulmuş numunelerin β fazında atomik düzensizlik meydana gelir. Buna rağmen, uzun mesafe düzen parametresi soğutma hızına bağlıdır.

Bakır bazlı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları, soğutma hızına ve özellikle alaşımın karışım oranına bağlıdır. Çok yüksek sıcaklıklardan yapılan hızlı soğutmada sonra uygulanan yaşlandırma işlemi, dönüşüm sıcaklıklarında hızlı bir değişmeye neden olur. Soğutma ne kadar yüksek sıcaklıktan yapılırsa, dönüşüm sıcaklıklarının değeri o kadar düşük olur. Bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar yarı kararlı olduğundan hafıza için β fazı

elde etmek için, beta bölgesindeki çözündürme ısı işlemi ve sonra kontrollü soğutma gereklidir.

Kademeli soğutmaya uğratılmış şekil hatırlamalı alaşımlar doğrudan suda soğutulmuş numunelere göre daha yüksek şekil hatırlama özelliği gösterirler [4].

3.5.Faz Dönüşümleri ve Faz (Denge) Diyagramları

Bir malzeme, atomik bağ kuvvetleri etkisi ile kararlı en düşük enerjili denge konumunda bulunan atomlardan meydana gelir. Şartlar değişirse enerji içeriği de değişir, kararlılık bozulur, atom grupları daha düşük enerji gerektiren başka bir denge konumuna geçerek farklı şekillerde dizilir ve yeni bir faz meydana gelir. Burada en belirleyici asıl faktör enerji içeriğidir, bu içeriği değiştiren üç ana bileşen; sıcaklık, basınç ve malzemenin kompozisyonudur. Malzemeyi meydana getiren fazın başka bir faza dönüşmesine faz dönüşümü denir. Faz dönüşümü diğer termodinamiksel etkenler sabit tutulduğunda belirli bir sıcaklıkta gerçekleşir ve bu sıcaklığa kritik sıcaklık denir. Numunenin bileşimi ve sıcaklığa bağlı değişimini gösteren diyagramlara faz diyagramları veya denge diyagramları denir. Denge diyagramları yardımıyla numunede sıcaklık ve bileşimine bağlı olarak oluşacak faz çeşitleri, atomik bileşim oranları, miktarları hatta içyapıları da belirlenebilir.

Faz diyagramları iki veya daha fazla maddenin karışım yapıp yapmayacağını yapacaksa hangi oranda bunun gerçekleşeceğini ve bunun kontrol edilerek hangi şartlar altında basınç, bileşim ve sıcaklık ayarlanması gerektiğini belirler [9, 10].

3.5.1.Faz Diyagramlarının Çeşitleri

1.Sıvı halde birbiri içerisinde sınırsız çözünen sistemler

a) Katı halde birbiri içinde tamamen çözünen elementlerin denge diyagramları

b) Katı halde birbiri içinde kısmen çözünen elementlerin denge diyagramları

c) Katı halde birbiri içinde hiç çözünmeyen elementlerin denge diyagramları

2.Sıvı halde iken kısmen çözünen sistemler

3.Sıvı halde iken hiç çözünme yapmayan sistemler

olmak üzere üçe ayrılır.

3.5.2.Faz Kuralları

Yapılan deneylerinde genellikle değişkenlerden biri olan basınç sabit tutulduğundan geriye iki önemli değişken kalmaktadır. Bunlar bileşim ve sıcaklık değişkenleridir.

B:Mevcut bileşenlerin sayısı

D:Değişken sayısı

$$F+D=B+1$$

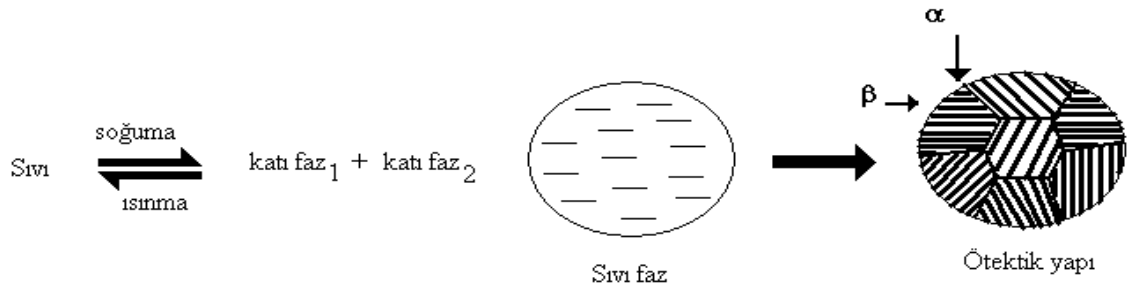
F: Fazların sayısı

Temel faz dönüşümleri, katılaşma dönüşümleri ve katıhal dönüşümleri olmak üzere iki ayrı başlık olarak incelenir [4].

3.5.3.Katılaşma Dönüşümleri

a) **Katı eriyik oluşumu;** Sıvı haldeki eriyikten katı eriyiğin oluşumu belirli bir sıcaklık aralığında tamamlanmış olur ve sonuç olarak tek bir katı faz oluşur.

b) **Ötektik reaksiyon;** Birbirini kısmen çözen bazı yapıların belirli bileşimindeki alaşımları belirli bir sıcaklıkta katılaşır ve ötektik reaksiyon sonucu sıvı faz aynı anda şekil 3.4’ te görüleceği üzere iki ayrı katı faza dönüşür. Bu yapı oldukça sık ve ince yapılıdır. Ötektik yapı üstün fiziksel özelliklere sahiptir.



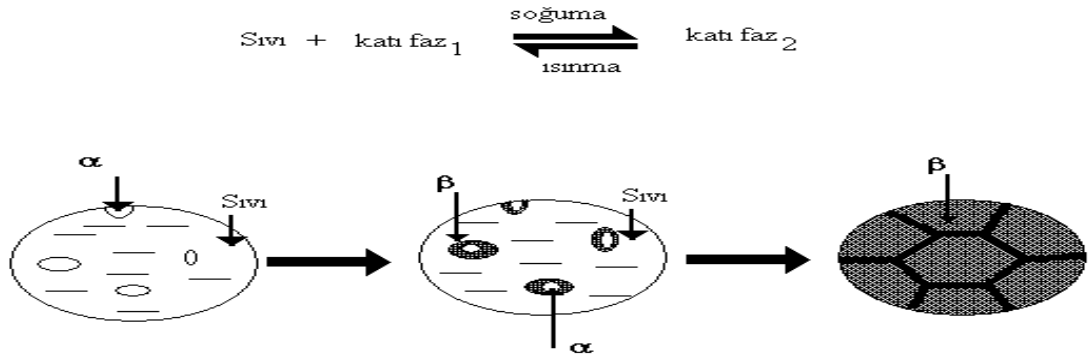
Şekil 3.4. Ötektik reaksiyon sonucu meydana gelen fazlar [4].

c) **Peritektik reaksiyon;** Katılaşma sürecinde bir arada bulunan sıvı faz ile katı fazın belirli sıcaklıkta başka bir katı faza dönüşmesi olayına peritektik reaksiyon denir. Şekil 3.5’ de peritektik reaksiyon örneği gösterilmektedir.

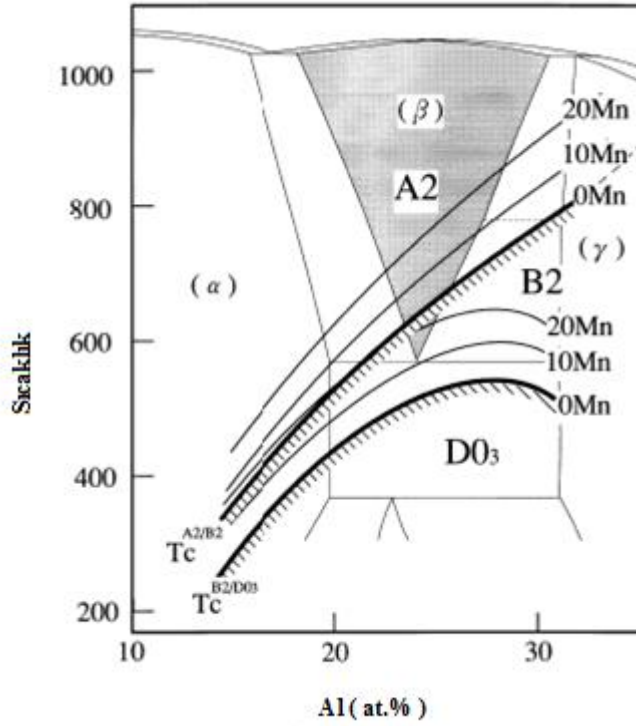
3.5.4. Katıhal Dönüşümleri

Katı haldeki atom ve moleküllerin hareketleri oldukça sınırlıdır, bu nedenle faz dönüşümlerinin tamamlanabilmesi için belirli bir zaman gerekmektedir. Dönüşüm olayı atomsal yayılım sonucu meydana gelir. Bu dönüşüm olayı üç safhada tamamlanır. Birinci safhada atomların çevresi ile yapmış olduğu atomik bağ kopar, ikinci safhada atomlar hareket ederek görece daha düşük enerjiye sahip konumlara giderler ve son safhada yeni fazı oluştururlar [7].

Bakır esaslı alaşımlarda termoelastik martensitik dönüşüm ve buna bağlı olarak şekil hatırlama olayı görülen bileşim aralığı yüksek sıcaklıklardaki β -faz bölgesidir. Cu-Al ikili alaşımının faz diyagramları Şekil 3.6.'da verilmiştir. Buna göre, yüksek sıcaklık bölgelerinde % 22-28 (atomikçe) Al kompozisyonu civarında bcc yapılı β -faz bölgesi vardır. Bir denge durumunda; β -faz, ötektoid ayrışma vasıtasıyla 570 ° C civarında iki faza ayrılır; γ_2 -faz (γ pirinç tipi yapı)ve α -faz (fcc) dir. Bu nedenle β -faz bölgesinde bulunan numune hızlı soğutulursa, ötektoid ayrışma önlenerek, M_s nin altındaki sıcaklıklarda martensit dönüşüm ortaya çıkar. Yüksek Al konsantrasyonuna sahip ikili Cu-Al sistemlerinde γ_2 -fazın çökmesini, aşırı derecede hızlı soğutmak bile önleyemez ve termoelastik martensitik dönüşümler gözlemlenemez. Bu nedenle Mn ve Ni' nin ilavesi Cu ve Al un difüzyonunu önler böylece tesirli olarak β -fazı kararlı olur [11].



Şekil 3.5. Peritektik reaksiyon sonucu oluşan fazlar [4].



Şekil 3.6. Cu-Al ikili alaşımlarının faz diyagramları [4].

3.6. Alaşımların Üretim Yöntemleri

Metal ve alaşımların üretilmeleri ve kullanımları tarihin eski çağlarına kadar uzanmaktadır. Üretim; Kimya konularında, kimyasal bir görüş ve anlayış içerisinde ele alınmışsa da zamanla konular kimya biliminden uzaklaşmaya başlamış ve kimya biliminin bir kolu olan kimya teknolojisi ortaya çıkmıştır. Gelişme bununla da kalmamış çeşitli materyal ve matallerin üretimleri de son yüzyıl içerisinde birbirinden ayrılmıştır. Özellikle son elli yıl içerisinde plastiklerin bulunmasıyla kimya teknolojisi de kendi içerisinde farklı konulara eğilen birkaç dala dönüşmüştür. İşte bu dallardan biri olan metalurji yani metal bilimi temel konu olarak metalleri ele alır. Metallerin doğada bulunuşundan kullanılış alanlarına kadar birçok konuları detaylı olarak işler.

Anorganik, analitik ve fizikokimya dışında; fizik, matematik, teknik mekanik, makine tekniği, elektroteknik, seramik bilim dalları ve bu dallara ait sanayi kolları tarafından desteklenen metalurji bilimi, kesin olarak birbirinden kopmuş olmamakla beraber günümüz teknolojisi içerisinde kendi bünyesinde;

1. Genel üretim teknolojisi

2. Demir –çelik metalurjisi
3. Demir dışı metaller üretim metalurjisi
4. Fiziksel metalurji
5. Plastik şekillendirme ve birleştirme metalurjisi
6. Döküm metalurjisi
7. Refrakter metalurjisi
8. Toz metalurjisi

olmak üzere bölümlere ayrılmaktadır.

Genel üretim metalurjisi, metallerin doğadaki bileşiklerinden başlayarak üretilmeleri ve saflaştırılmalarına kadar yapılması gereken tüm işlem ve uygulamaların teknolojik esaslarını içerir. Demir-çelik ve demir dışı (renkli) metaller üretim metalurjisi gerçekte genel üretim metalurjisinin devamını oluşturur.

Fiziksel metalurji veya malzeme bilgisi; malzemelerin fiziksel özellikleri ile bu özelliklerin nereden kaynaklandığını, nasıl düzeltilebileceğini, hangi koşullarda geçerli olduğunu, malzemelerin dış etkilere ve korozyonik etkilere dayanıklılığını inceleyen metalurji bölümüdür.

Genellikle imal usulleri adı altında toplanan ve malzemelerin biçimlendirme, birleştirme ve döküm gibi konularını kapsayan metalurji kolları plastik şekillendirme ve birleştirme metalurjisi, döküm metalurjisi adları altında metalurji bilimi içerisinde ayrı bir yere sahiptir.

Refrakter metalurjisi, aslında metallerle doğrudan ilişkisi olmayan, ancak diğer metalurji kolları için tamamlayıcı bir görev üstlenen bir metalurji dalıdır [11].

Toz metalurjisi, metal tozlarının üretimini içeren bir metal eldesi yöntemidir. Geleneksel toz metalurjisi yöntemi metal tozlarının karıştırılmasını, karıştırılan bu tozların kalıplara dökülmesini ve kalıplara dökülen tozların farklı atmosferler altında sinterlenmesini içermektedir. Bununla birlikte geleneksel yöntemde sinterlenen kısımlarda genellikle hacimce %5 den fazla porozite oluşmaktadır. Geliştirilmiş sinterleme teknikleri, sinterlenmiş bölümlerdeki özellikleri düzeltmek ve yüksek yoğunluklar elde etmek için kullanılabilir [12].

Bu üretim yöntemlerinin yanı sıra gelişen teknoloji ile birlikte alaşımların eldesi için gerekli yüksek sıcaklık fırınlarına alternatif ürünler geliştirilmiştir; ark fırınlarını ve indüksiyon fırınlarını bunlara örnek olarak verebiliriz. Ark fırınları kendi arasında direkt ve indirekt ark fırını olmak üzere ikiye ayrılır. Fırınlar metalik malzemeleri ergitme işleminde

kullanılırlar. Direkt ark fırınlarında, elektrik enerjisi fırın içerisine grafit elektrotlar yardımıyla iletilmektedir. Üç adet elektrot, fırının üst kısmından fırının içine giriş yapar. Fırına yükleme (şarj etme) üst kısımdan gerçekleşir. Fırının kapağı hareketlidir. Elektrotlar kapağa bağlı olarak hareket eder. Fırına elektrik verilince elektrotlarla şarj malzemesi arasında ark meydana gelir. Bu oluşan arkten dolayı hasıl olan ısı metalin erimesini sağlar.

Endirekt ark fırınlarında ise elektrik arkı iki elektrot arasında meydana gelir. Açığa çıkan ısı metali eritir. Endirekt veya direkt ark fırınlarının içi de ısıya dayanıklı refrakter tuğlalarla çevrilmiştir. Özellikle tavan tuğlaları yüksek alüminatlı refraktör tuğla ile çevrilmiştir. Fırının çalışması sırasında tuğlalarda aşınmalar meydana gelir. Aşınan tuğlalar maden alındıktan sonra tamir veya yenilenir. Bu fırınlar mekanik olarak eğilebilir yapıda yapıldıklarından, sıvı metali potalara almak ve maden üzerindeki cürufu çekmek son derece kolaydır. Bu tip fırınlarda sıcaklık 1800 °C' ye kadar çıkarılabilir.

Fırın içindeki sıvılaşmış metali istenilen süre tutmak imkânı olduğundan, alaşımı istediğimiz şekilde ayarlamak ve istenmeyen maddeleri tasfiye etmek için bu fırınlar tercih edilir [13].

İndüksiyon fırınları çekirdekli (kanalsız) ve çekirdeksiz tip (pota tipi) olmak üzere ikiye ayrılır. İndüksiyon fırınlarının çalışma prensibi, çekirdekli ve çekirdeksiz tipte de aynıdır. Ocağın etrafına sarılan iletken telden akım geçtiği zaman, ocak içinde bir manyetik alan oluşur [14]. Ocağın içine sıvı veya katı herhangi bir metalik iletken (demir, çelik, alüminyum, nikel, bakır, berilyum vs.) konulduğu zaman bu metaller üzerinde indüksiyon akımları oluşmakta ve dirençten dolayı açığa çıkan ısı sayesinde katı haldeki metalleri eritilebilmekte sıvı haldeki metallerin ise sıcaklıkları arttırılabilmektedir. Sıvı metallerin fırın içinde uzun süre tutulabilmelerinden dolayı, bu fırınlarda sıvı metalin analizini tayin etmek ve yeni metaller eklemek oldukça kolaydır.

Çekirdeksiz indüksiyon fırınları potaya benzemektedir. Ocağın içi ateşe dayanıklı tuğla ile çevrilmiş reflektör denilen malzemelerle kaplanmaktadır. Daha sonra 1700 °C ye kadar ısıtılarak sinterlenmektedir. Belirli sayıda ölçüm alındıktan sonra aşınan astarı değiştirilir. Fırına sıvı halde alınan metalin katılaşmadan uzun süre sıvı halde tutulması ve bu sırada gerekli alaşım kontrolünün yapılması mümkündür. Bu fırına çekirdeksiz denmesinin sebebi, fırın içerisinde sıvı metali çekirdek olarak tutma zorluğundan dolayıdır. İndüksiyon fırınları frekanslarına göre şöyle sınıflandırılır;

1. Hat frekanslı indüksiyon fırınları (50 Hz),
2. Düşük frekanslı indüksiyon fırınları (50-150 Hz),

3. Orta frekanslı indüksiyon fırınları (150-600 Hz),
4. Yüksek frekanslı indüksiyon fırınları (600 Hz' den yukarı).

Orta ve düşük frekanslı fırınlar, tutma (sıvı madeni bekletme ve alaşım ayarlama) işlemlerinde kullanılır. Yüksek frekanslı fırınlar ise ergitme fırını olarak kullanılmaktadır. Bu fırınlarda ergitme süresi diğerlerine göre çok daha kısadır [13].

3.7. Hume-Rothery Kuralları

Belirlenen katı eriyiğinin oluşabilmesi için bazı şartların sağlanması gerekmektedir.

- a) Atom boyut faktörü
- b) Kimyasal Faktör
- c) Rölatif Valans Faktörü

a) Atom Boyut Faktörü: Alaşıma katılmak istenen atomların çapları birbirine ne kadar yakın ise bu elementlerin birbirini çözme ihtimali o kadar yüksektir.

1) Atom boyut faktöründe atomların çapları arasındaki fark birbirinden % 14-15'den fazla ise iki elementin birbiri içinde çözünmesi az miktarda olur.

Örneğin kurşun ve alüminyumun atomlarının çapları arasındaki bağıl fark % 16 olduğundan, sıvılaştırılmış bu iki metal karıştırılıp soğumaya terk edilince, sonuçta birbirleriyle birleşmemiş ve karışmamış kurşun ve alüminyum katı metalleri elde edilir.

2) Bunla beraber atom çapları arasındaki fark % 7'yi geçmiyor ise bunlar her oranda birbiri içinde çözünebilir.

3) Örneğin, nikelin atom çapı 1.245 Å°, bakırın ise 1.278 Å° olduğundan, bu iki metal her oranda birleşip farklı karakterde alaşımlar oluşturabilirler.

b) Kimyasal Faktör: Çözen ve çözünen katı eriyik oluşturma ihtimali atomların birbirine olan kimyasal ilgisi ile ters orantılıdır. Eğer bu ilgi fazla ise kimyasal bileşik oluştururlar.

c) Rölatif Valans Faktörü: Rölatif valans faktörü yani atom başına düşen değerlik elektronu sayısı fazla olan bir metal rölatif valans sayısı düşük olan diğer metali daha fazla çözer.

İki metal bu üç kuralı da sağlıyor ise her bileşim oranında katı eriyik oluştururlar.

Ayrıca yukarıda belirtilen kurallar elementlerin kristal yapılarının aynı olması durumunda geçerlidir. Hume-Rothery' nin belirlediği bu kurallara göre bakır grubu, gerek

atom boyutu gerekse kimyasal özelliklerinden dolayı metallerin ortasında yer aldığından iyi bir metal çözücüsü olarak bilinir.

Örneğin bakır birçok metali en az % 5 oranında eriterek katı eriyik oluşturur (Al, Au, Cd, Mg, Pt, Sn, Zn vb.). Gümüş de aynı özelliklere sahiptir. Geçiş elementlerinden olan demir de birçok metali geniş oranda eritebilir (Al, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pt, Sn, V, W, vb.).Periyodik tablonun aynı sırasında bulunan ve atom çapları birbirine uyan geçiş elementleri birbirini geniş oranlarda eritirler. Çok değerlikli, geçiş metalleri grubundan olmayan metallerin ise, gerek atom boyutlarının ve gerekse kimyasal duyarlılıklarının artması dolayısıyla eritebilirlik sınırları daralır.

Bunlara örnek olarak; Mg, Al, Sn metalleri verilebilir [15].

4. BAKIR ESASLI ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR

Bakır bazlı alaşımlar, Cu-Zn-Al ve Cu-Al-Ni alaşımlar şeklinde üçlü alaşımlar sergileyebildiği gibi ayrıca manganez ve berilyum da içeren dörtlü kombinasyonları da mümkündür. Bor, seryum, kobalt, demir, titanyum, vanadyum ve zirkonyum gibi elementler ince taneli yapı elde etmek için karışıma katılır.

Mangan hem Cu-Zn-Al, hem de Cu-Al-Ni alaşımlarının faz dönüşüm sıcaklıklarını düşürür ve yüksek alüminyum içerikli alaşımların ötektoid noktasını değiştirir. Mangan daha iyi sünek malzeme elde etmek için alüminyum yerine katılabilir [7].

Bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda şekil hafıza etkisini sağlayan beta fazının korunması için bu fazda ısıtılma işlemi ve ardından da kontrollü soğutma yapılmalıdır. Uzun süreli ısıtılma sonucunda çinko buharlaşır ve tane büyümesine neden olacağından bu işleminden kaçınılmalıdır. Su verme işlemi sertleştirmeye sebep olmaktadır. Soğutma işleminin açık havada yapılması bazı yüksek alüminyum konsantrasyonuna sahip Cu-Zn-Al ve Cu-Al-Ni alaşımları için yeterli olabilir. Soğutulmuş numunelerde faz dönüşüm sıcaklıkları genellikle kararsız olduğundan dönüşüm sıcaklıklarını kararlı hale getirmek için A_f sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda soğutma sonrası yaslandırma işlemi yapılmalıdır. Cu-Zn-Al alaşımlarında soğutma hızı yüksek olduğunda martensit faza direkt dönüşüm olması, martensitin kararlılığını hassaslaştırır. Bu hassaslaştırma işlemi dönüşümün daha yüksek sıcaklıklara yönelmesine sebep olur. Bu nedenle dönüşüm gecikir ve tam olarak eski şekli geri kazanılamaz. M_s sıcaklığının üzerindeki ortam şartlarında yavaş soğutma veya beta fazlı bölgede ara yaslandırma sureti ile kademeli soğutma tercih edilmelidir [7].

Bakır bazlı alaşımların termal kararlılığı ayrışım kinetikleri ile sınırlıdır. Bu nedenle Cu-Zn-Al ve Cu-Al-Ni alaşımlarını sırasıyla 150~200°C üzerindeki sıcaklıklarda uzun zaman yaşlandırmaya bırakmaktan kaçınmak gerekir. Daha düşük sıcaklıklarda yaşlandırma, faz dönüşüm sıcaklıklarını değiştirir. Beta fazında yaşlandırma durumunda da benzer sonuçlar doğar. Martensitik fazda yaşlandırılmış alaşımlarda yaşlanmadan dolayı martensit stabilizasyon etkisini gösterir. Cu-Al-Ni alaşımları yüksek sıcaklıklarda Cu-Zn alaşımlarından daha kararlıdır. Bu nedenle dönüşüm sıcaklıklarının önemsendiği kontrollerde istenen farklı sıcaklık uygulamalarında bu faktörlere dikkat etmek önemlidir.

5. β - FAZ ALAŞIMLARINDA TERMAL YAŞLANDIRMA OLAYI

Şekil hafıza olayı geniş ölçüde soy metal bakır esaslı alaşımları içine alan bir çok 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. Elde edilen deneysel sonuçlarda, yaşlandırma olayının austenit fazda veya martensit fazda olmasının, alaşımların şekil hafıza özelliğini etkileyen önemli bir role sahip olduğu 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 [2].

5.1. Ana Fazda Termal Yaşlandırma Olayı

Bakır bazlı alaşımlarda austenit fazda yapılan yaşlandırma işleminde, atomların yapı içerisine enerji aktarımını engelleyen çökelti fazlarının oluşması homojenliği bozucu, düzen derecesini değiştirici etkiye sahiptir [7].

5.2. Martensit Fazda Termal Yaşlandırma Olayı

Şekil hafızalı alaşımlardaki martensitik dönüşüm sıcaklığı, bu sıcaklığın üstündeki ve altındaki sıcaklıklarda yaşlandırılmasıyla farklı şekilde etkilenebilir. Yaşlandırmanın bu şekilde yapılması ters dönüşümü etkileyebilir ve martensit yapı kararlı hale gelir. Bakır esaslı şekil hatırlamalı alaşımlar düşük sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma etkilerine karşı hassas olup yaşlandırma, bu alaşımların dönüşüm davranışlarını değiştirebilir. M_s sıcaklık değerindeki değişimler ya M_s sıcaklığının üzerindeki yaşlandırma işlemlerinden ya da alaşımların M_s sıcaklığı üzerinde farklı soğutma işlemlerine tabi tutulmasından doğar.

Alaşımların martensit faz bölgesinde yaşlandırılması, geri dönme oranını ve dönüşüm histeresizini etkiler. Martensitin ısıtma hızının yüksek olması ters dönüşümü ve komple biçim dönüşümünü ilerlettiği halde yavaş ısıtma sırasında oluşan yaşlandırma ters dönüşümü ve komple geri dönüşümü etkileyebilir [7].

6.YAŞLANDIRMAYA ÜÇÜNCÜ ELEMENTİN ETKİSİ

Yaşlandırma işlemi bakır bazlı alaşımlarda görülen şekil hatırlama olayı üzerinde oldukça etkilidir. Bu nedenle Cu-Al-Ni alaşımındaki Ni konsantrasyonu yaşlanma olayında etkilidir. Nikel konsantrasyonunun artması γ_2 çözeltisinin oluşmaya başladığı sıcaklık değerini de yükseltir. Bu durum nikelin bakır ve alüminyumun difüzyonunu sınırladığını gösterir. Gerçekte yüksek alüminyum konsantrasyonlu Cu-Al alaşımlarında difüzyon hızlıdır ve γ_2 fazının çökmesi hızlı soğutma ile önlenemez.

Demir ise bronzlarda demir kalay bileşiği ve demirle gelen karbona bağlı olarak sert noktalar meydana getirir. Alüminyum bronzlarında bakır ve alüminyum demiri çözer. Karbon grafit şeklinde ayrılır. Grafit sıvı metalin üzerinde yüzer. Homojen bir alaşım elde edilir ve mekanik özellikler iyileşir.

Manganez bronzlarda sertlik ve basınç dayanımını artırır. Alaşımın ergime derecesini düşürerek gazların çıkışını kolaylaştırır ve tane inceltmesi sağlar. Bakırın sıcak dayanımını yükseltir.

Alüminyum ise % 8 oranına kadar bakır içinde çözünür. Alüminyum oranı % 12'ye yükselince alüminyumca zengin bir bileşik meydana gelir. Bu bileşik alaşımı sert ve kırılgan yapar. Ayrıca alüminyum akıcılığı azaltır [7].

7. MATERYAL VE METOT

7.1 Materyal

Şekil hatırlama etkisi gösteren Cu-bazlı alaşımların elde edilmesi için % 99,9 saflık derecesinde toz halinde bulunan Cu, Al, Ni ve Mn elementleri kullanıldı. Bu çalışmada Cu-Al-Ni-Mn dörtlü alaşımı üretildi. Alaşımın üretim aşamasında atomikçe % değerleri belirlendi. Bu dörtlü alaşımın, elementlerinin atomikçe % değerleri belirlendikten sonra, bu alaşımlar 12-24 Volt ve 75-150 Amper aralığındaki Edmund Buehler Arc Melter (Şekil 7.1.) marka cihazda eritildi. Daha sonra külçe şeklinde dökülen alaşım gerekli analizlerin yapılması için küçük parçalar halinde kesildi. Elde edilen bu alaşım parçaları Carbolite CWF-1200 (Şekil 7.2.) marka kül fırınında 900 °C de (β faz bölgesinde) yaklaşık 1 saat süreyle ısıtılıp homojenleştirildi. Homojenleştirme işlemi sonucunda kül fırınından alınan alaşım tuzlu-buzlu suya bırakılarak ani soğutma işlemi yapıldı. Şekil hatırlama etkisi gösteren Cu-Al-Ni-Mn alaşımının karakteristik dönüşüm sıcaklıkları ve faz geçişleri belirlendi. Daha sonra numuneler sınıflandırılarak austenit faz dönüşüm sıcaklığı üzerinde 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 saat yaşlandırıldı. Bu işlemlerin ardından her bir numunenin incelenmesi için aşağıdaki işlemler yapıldı.

1. Alaşım oranlarının belirlenmesi için EDX analizi metodu,
2. Örgü mesafelerinin ve düzeninin belirlenmesi için X- ışını difraksiyonu metodu,
3. Alaşımlarda faz geçişlerinin belirlenmesi için veya kütle kayıpları ve oksitlenme mekanizmaları için TG/DTA ölçümleri, (Şekil 7.3.).

4. Dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi ve aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ölçümleri kullanıldı (Şekil 7.4.).



Şekil 7.1. Edmund Buehler Arc Melter ergitme fırını.



Şekil 7.2. CarboliteC WF-1200 kül fırını.



Şekil 7.3. Shimadzu DTG-60A TG/DTA cihazı.



Şekil 7.4. Shimadzu DSC-60A diferansiyel taramalı kalorimetri cihazı.

Tez çalışmamıza yönelik olarak Cu-Al-Ni-Mn alaşımı yaşlandırma yapılmadan alınan TG/DTA verileri ile yaşlandırma yapıldıktan sonraki TG/DTA verileri karşılaştırılmış olup yaşlandırma zamanının etkileri incelenmiştir. Yaşlandırma işlemi ise 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 5 saat, 6 saat süre ile yapılmıştır.

Ayrıca Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrileri yaşlandırma yapılmadan alınan sonuçlar ile farklı sürelerde yaşlandırıldıktan sonra alınan sonuçlar incelenmiştir. Cu-Al-Ni-Mn alaşıma ait atomik % değerleri aşağıdaki 7.1. nolu tabloda verilmiştir.

Tablo 7.1. Bu çalışmada kullanılan Cu-Al-Mn-Ni alaşımlarının döküm öncesi belirlenen kimyasal kompozisyonları.

Alaşım Adı	(% atomik)			
	Cu	Al	Ni	Mn
Cu-Al-Ni-Mn	68,09	26.1	1,54	4,27

7.2. Metot

7.2.1. EDX Analizleri

Elektron mikroskobundan gönderilen elektron demetinin örnek yüzeyindeki atomlar ile etkileşmesi sonucunda farklı dalga boyunda X-ışınları oluşur. X-ışınları her element üzerinden farklı dalga boyunda saçılırlar. Yansıyan X-ışınları bir dedektör yardımı ile algılanır ve bilgisayara aktarılacak bilgisayar programı yardımıyla analizler yapılır. Enerji dispersif X-ışınları (EDX) dedektörü ile malzeme üzerindeki küçük parçacıkların (fazların) kimyasal analizleri yapılabilir. Ayrıca farklı elementlerin dağılımlarını veya belirli bölgelerin yarı kantitatif analizlerini verir [16].

7.2.2. X-Işını Kırınım (XRD) Analizleri

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

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

Elde edilen bu üç parametre ile materyaldeki kristal düzlemleri ve örgü parametreleri hesaplanabilir [17, 18]. Bir XRD analizinde sonuçlar şiddet-açı (2θ)

diyagramı şeklinde verilmektedir. Elde edilen sonuçlar, analiz edilen malzemenin mikro yapısı hakkında bilgi verir. Örneğin çok ince taneli bir malzemenin analizinde kırınım çizgilerinin genişliği artar. Yani tane boyutu küçüldükçe kırınım çizgileri kabalaşır [18].

Malzemelerin ölçüm süresinde X-ışını analizleri Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile Cu-K α ($\lambda=1.5405$ Å) radyasyonu kullanılarak 2° /dakika tarama hızında $2\theta = 30^\circ$ den 75° ye kadar alınmıştır.

7.2.3. TG/DTA Ölçümleri

Isı etkisi numunenin birçok özelliğinin değişmesine sebep olabilir. Termal analizde ağırlık değişmesi termogravimetrisinin temelini teşkil ederken enerji değişimi ise DTA ile belirlenir. Bunlar termal analiz metotlarının en önemlileridir [19]. Bir numunenin termogravimetrik yöntemle incelenebilmesi için sıcaklık değişiminin numunenin kütlesinde bir değişim oluşturması gerekir. Ancak enerji değişimine sebep olan dönüşümler mutlaka bir kütle değişimi oluşturmayabilir. Böyle durumlarda termogravimetrik ölçümlerde hiçbir şey gözlenmez [20].

Bu yöntemde numune ve termal olarak referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde artırılır. TG deki gibi sadece kütle değişimine bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının soğrulduğu (absorption) veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak soğurma ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorbsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir [21]. Termal analiz ölçümlerinde Şekil 7.3’de gösterilen Shimadzu DTG- 60 A TG/DTG cihazı kullanıldı. Her bir alaşımın yapısında meydana gelen faz değişimlerinin incelenmesi için diferansiyel termal analiz yöntemi kullanıldı. Numuneler oda sıcaklığından 900 °C’ ye kadar ısıtıldı. Isıtma işlemi 20 °C/dakika ısıtma hızı ile argon gazı atmosferinde yapıldı.

7.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel tarama kalorimetrisinin çalışma prensibi, verilen sıcaklık aralıklarında örnek içinde oluşan enerji değişimini referans numunenin enerji değişimi ile karşılaştırıp, enerji farkının dış devrede pikler şeklinde gözlenmesidir. DSC yönteminde numune ve referans

maddeye aynı sıcaklık uygulanırken, numunede değişiklik olması halinde, numune veya referansa bir elektriksel devre yardımıyla dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır [22].

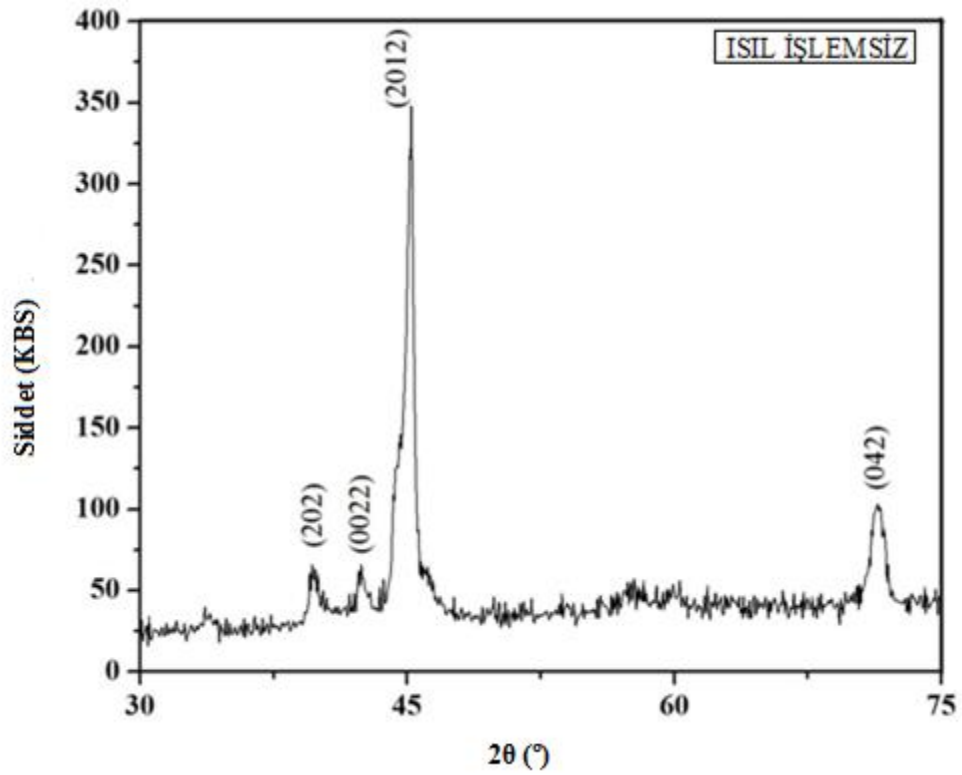
Son zamanlarda elektronikteki ilerlemeler ve yeni cihazların gelişimi ile kalorimetri maddelerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca kalorimetrik deney sırasında, toplanan veri, reaksiyon termodinamikleri, reaksiyon kinetikleri, reaksiyon ısı kapasitesi değişimi, entalpi değişimi, entropi değişimi ve reaksiyon mekanizması hakkında yararlı bilgiler verir [23].

Bu çalışmamızda homojen ve yaşılandırılmış numuneler küçük parçalar halinde 5, 10, 15, 20, 25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı ile DSC ölçümleri alınmıştır.

8. DENEYSEL SONUÇLAR

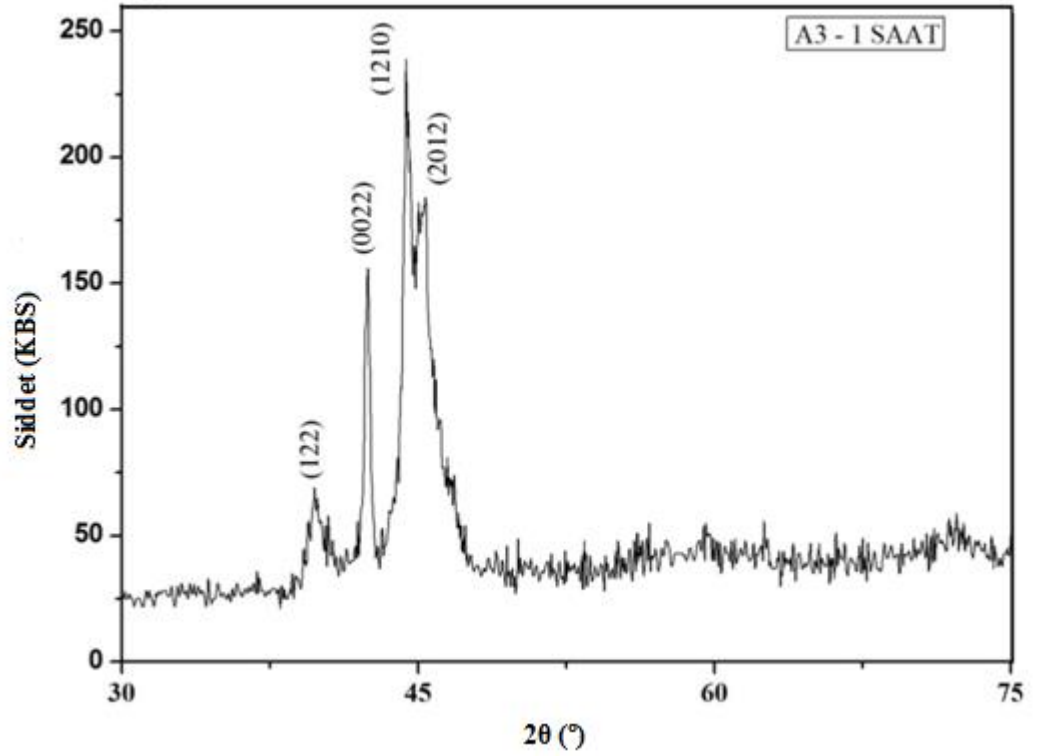
8.1. X-Işını Kırınım (XRD) Sonuçları

A3 homojen alaşımına ait X-ışını kırınım deseni şekil 8.1’de verilmiştir. Bu A3 homojen alaşımına ait kırınım deseni veren düzlemler sırasıyla (202), (0022), (2012), (042) düzlemleridir. Düzlemler arasından en şiddetli yansıma veren düzlem (2012) düzlemidir ve yansıma açısı $2\theta = 45,240^\circ$ dir.



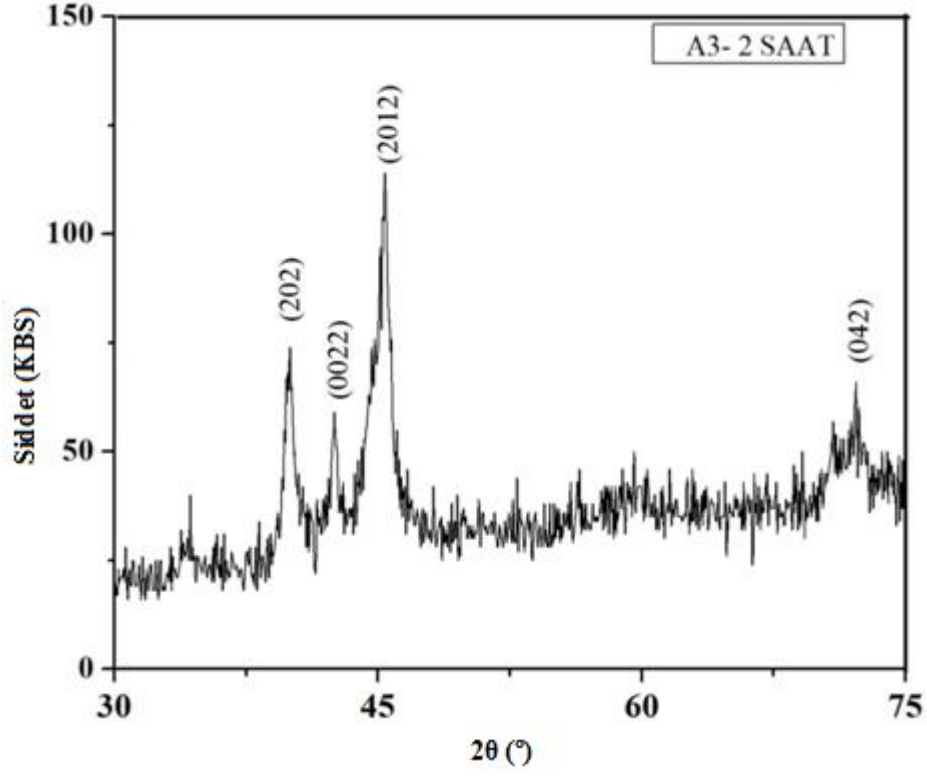
Şekil 8.1. Yaşlandırılmamış numuneye ait X-ışını kırınım deseni.

A3- 1 saat yaşlandırılmış alaşımına ait X-ışını kırınım deseni şekil 8.2’de verilmiştir. A3-1 saat yaşlandırılmış alaşımına ait kırınım deseni veren dözlemler sırasıyla (122), (0022), (1210), (2012) dözlemleridir. Yaşlandırılmamış numuneye göre (0022) dözlemine ait pik şiddeti oldukça artmış (202) dözlemine ait pik kaybolmuş ve (122) dözlemine ait pik ortaya çıkmıştır. Dözlemler arasından en şiddetli yansıma veren dözlem (1210) dözlemidir ve yansıma açısı $2\theta = 44,400^\circ$ dir.



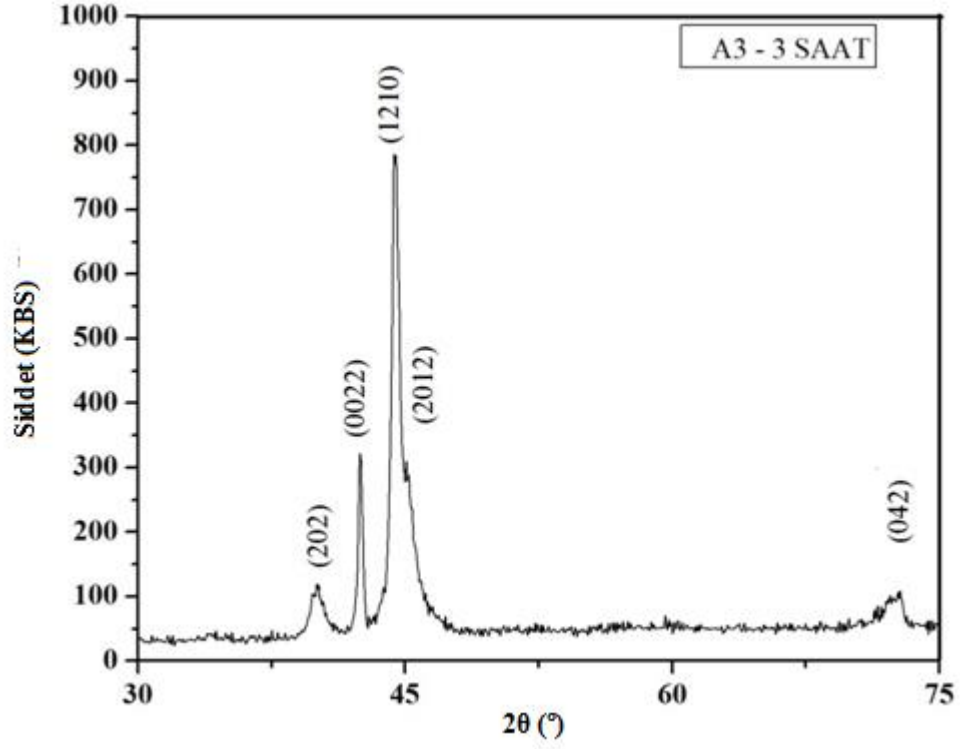
şekil 8.2. 1 Saat yaşlandırılmış numuneye ait X-ışını kırınım deseni.

A3- 2 saat yaşlandırılmış alaşımına ait X-ışını kırınım deseni şekil 8.3'de verilmiştir. A3-2 saat yaşlandırılmış alaşımına ait yansıma veren dözlemler sırasıyla (202), (0022), (2012) , (042) dözlemleridir. Yaşlandırma saatinin artmasıyla beraber kayma nedeniyle yansıma veren dözlemler değişmiştir. Dözlemler arasından en şiddetli yansıma veren dözlem (2012) dözlemidir ve yansıma açısı $2\theta = 45,457^\circ$ dir.



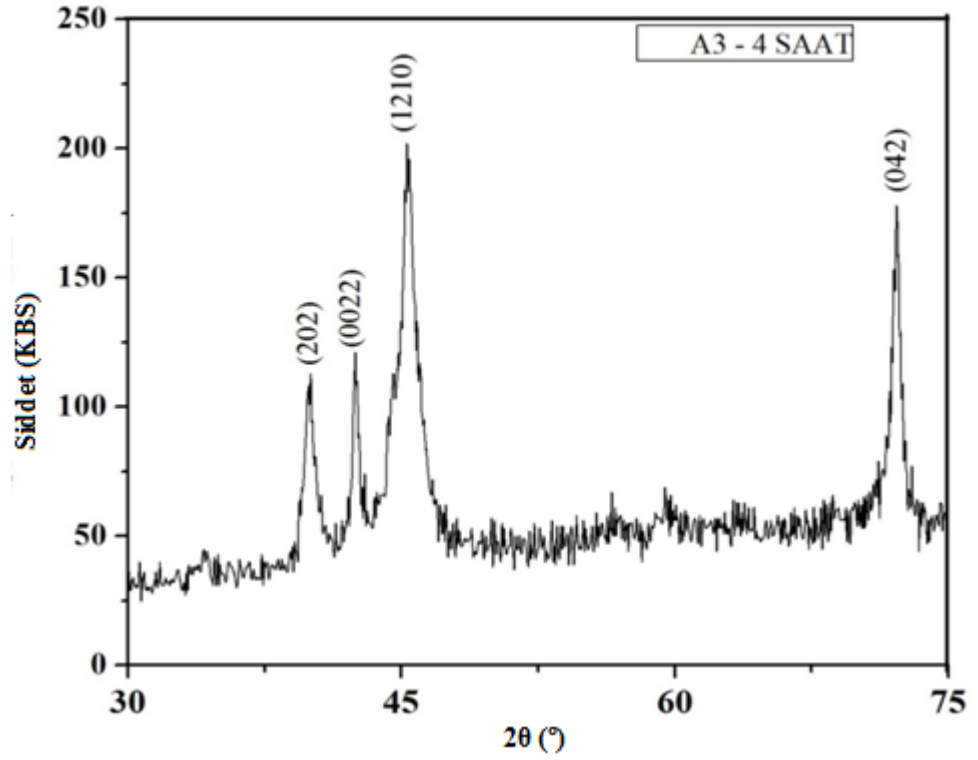
şekil 8.3. 2 Saat yaşlandırılmış numunelere ait X-ışını kırınım deseni.

A3- 3 saat yaşlandırılmış alaşımına ait X-ışını kırınım deseni şekil 8.4'de verilmiştir. A3 -3 saat yaşlandırılmış alaşımına ait yansıma veren dözlemler sırasıyla (202), (0022), (1210) , (2012) ve (042) dözlemleridir. (2012) dözlemine ait pikin şiddeti azalmış (1210) dözlemine ait pikin şiddeti ise artarak en yüksek değere ulaşmıştır. Bu dözleme ait yansıma açısı $2\theta = 44,400^\circ$ dir.



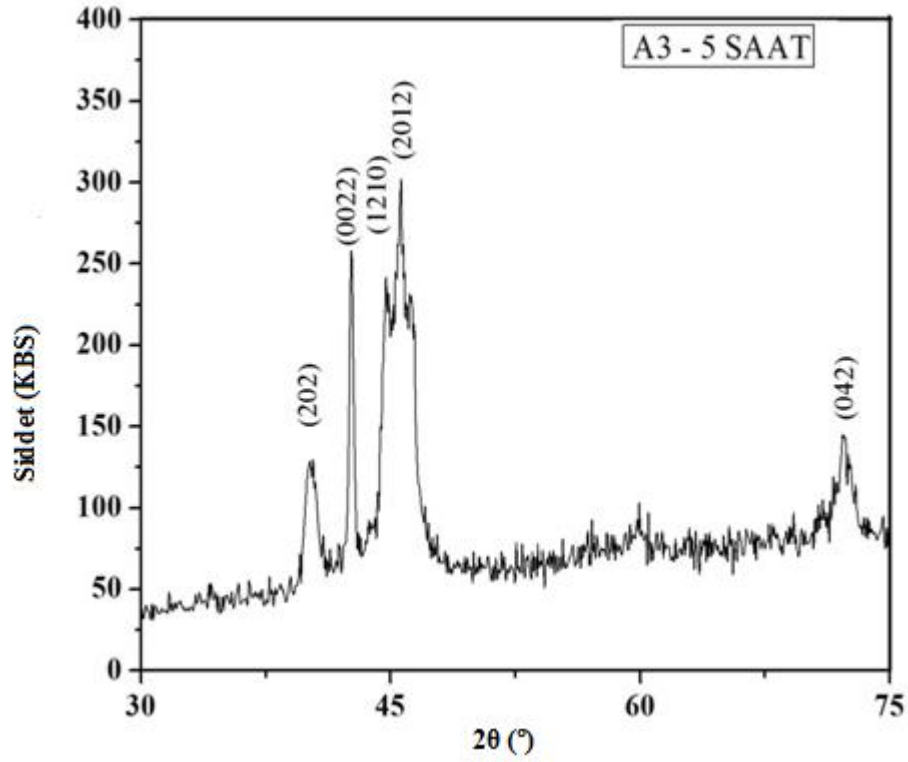
şekil 8.4. 3 Saat yaşlandırılmış numunelere ait X-ışını kırınım deseni.

A3- 4 saat yaşlandırılmış alaşımına ait X-ışını kırınım deseni şekil 8.5’de verilmiştir. A3- 4 saat yaşlandırılmış alaşımına ait yansıma veren dözlemler sırasıyla (202), (0022), (1210), (042) dözlemleridir. 4 saat yaşlandırılmış numunede (042) dözlemine ait yansıma veren pik en yüksek ikinci değere ulaşmıştır. Dözlemler arasından en şiddetli yansıma veren dözlem (1210) dözlemidir ve bu dözleme ait yansıma açısı $2\theta = 45,320^\circ$ dir.



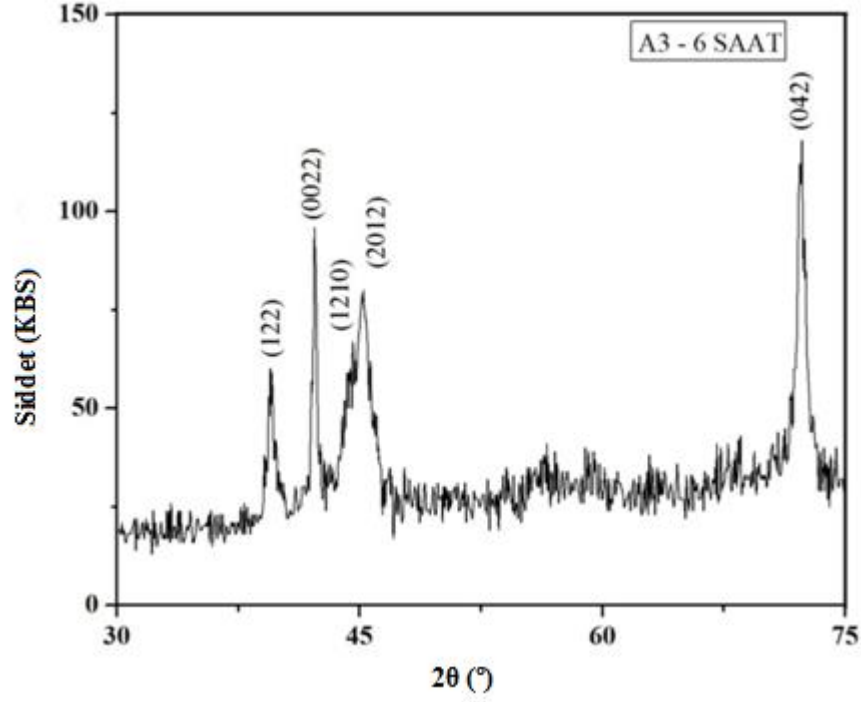
Şekil 8.5. 4 Saat yaşlandırılmış numunelere ait X-ışını kırınım deseni.

A3- 5 saat yaşlandırılmış alaşımına ait X-ışını kırınım deseni şekil 8.6'da verilmiştir. A3-5 saat yaşlandırılmış alaşımına ait yansıma veren dözlemler sırasıyla (202), (0022), (1210), (2012) ve (042) dözlemleridir. Kırınım desenine bakıldığında (042) dözlemine ait yansıma pikin değeri azalmıştır. Dözlemler arasından en şiddetli yansıma veren dözlem (2012) dözlemidir ve yansıma açısı $2\theta = 45,620^\circ$ dir.

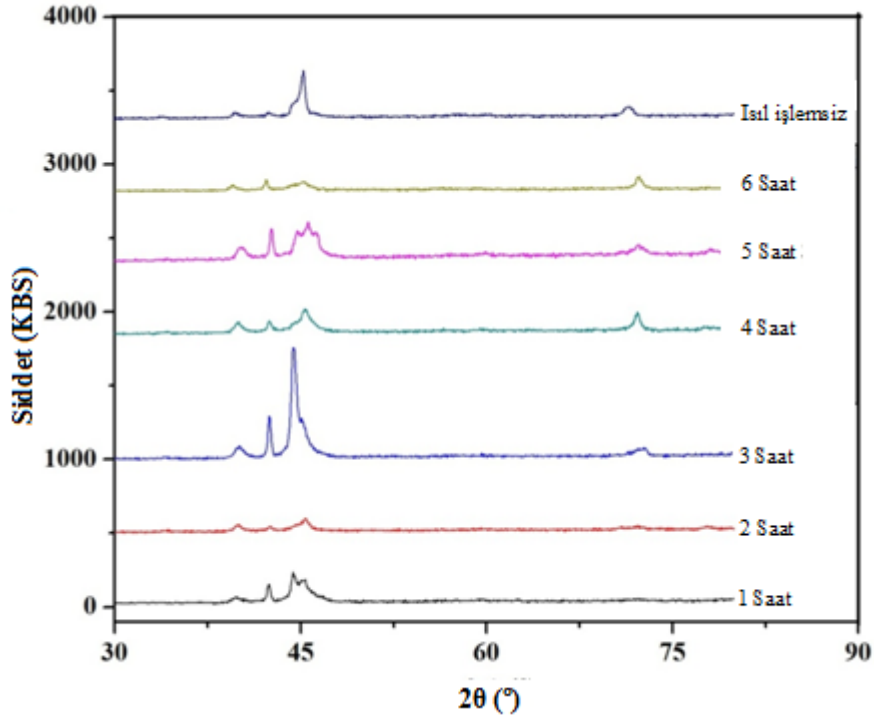


şekil 8.6. 5 Saat yaşlandırılmış numunelere ait X-ışını kırınım deseni.

A3- 6 saat yaşlandırılmış alaşımına ait X-ışını kırınım deseni şekil 8.7’de verilmiştir. A3- 6 saat yaşlandırılmış alaşımına ait yansıma veren dözlemler sırasıyla (122), (0022), (1210), (2012), (042) dözlemleridir. X- Işını kırınım deseninde göröleceği üzere yansıma veren dözlemlere ait piklerin şiddeti azalmış ancak (042) dözlemine ait pik en fazla yansıma veren pik olmuştur, bu dözleme ait yansıma açısı $2\theta = 42,221^\circ$ dir.



şekil 8.7. 6 Saat yaşlandırılmış numunelere ait X-ışını kırınım deseni.

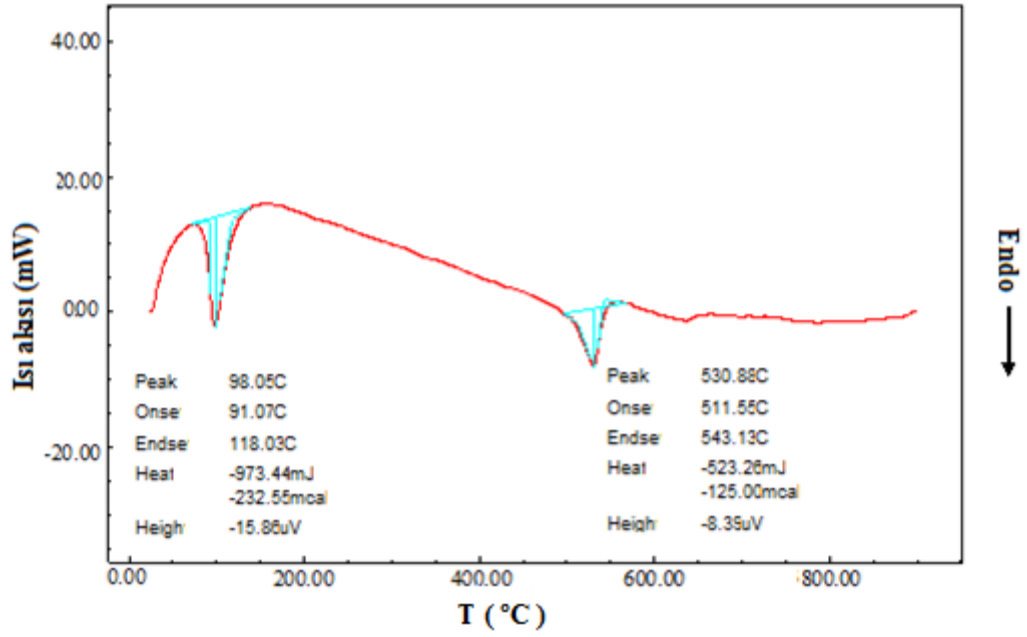


Şekil 8.8. A3 numunesinin homojen, 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 5 saat, 6 saat yaşlandırılmış alaşımlarından elde edilen X-ışını kırınım desenleri.

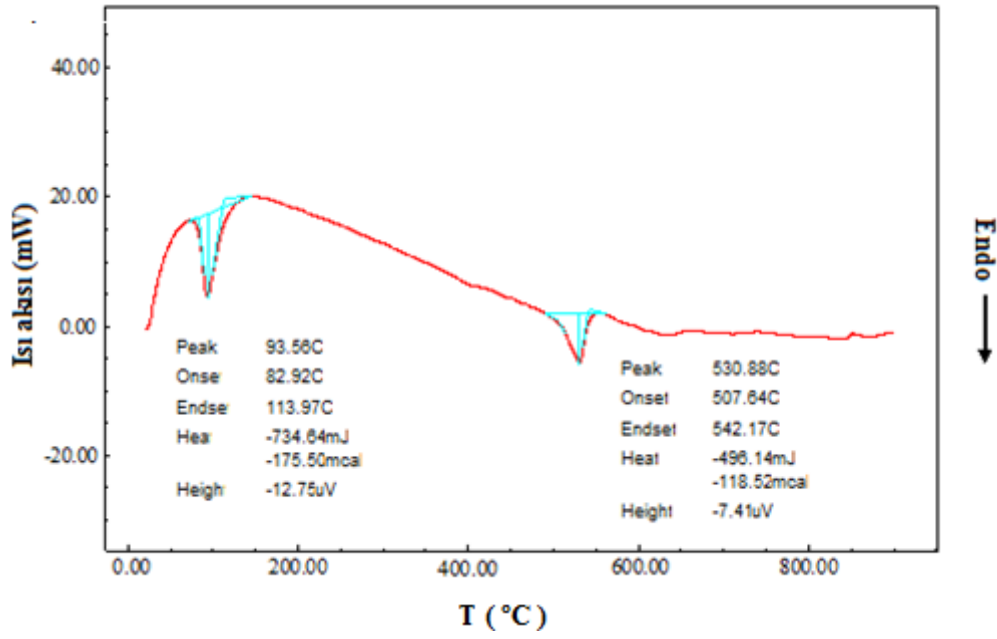
A3 numunesinin X-ışını kırınım desenlerine bakıldığında 1 saat yaşlandırılmış numunede (042) düzlemine ait pik kaybolmuş ancak 2 saat ve daha fazla yapılan yaşlandırmalarda (042) düzlemine ait pik tekrar ortaya çıkmıştır. Yaşlandırma zamanının değişmesi bazı piklerin kaybolmasına ve yeni piklerin oluşumuna neden olmuştur. En yüksek pik veren düzlem 3 saat yaşlandırma yapılmış numunede görülmüştür. Kaymadan dolayı düzlemlerde değişmiştir. Bu nedenle Bragg yasasına göre yansıma veren (hkl) düzlemleri de değişime uğramıştır.

8.2. TG/DTA Ölçümleri

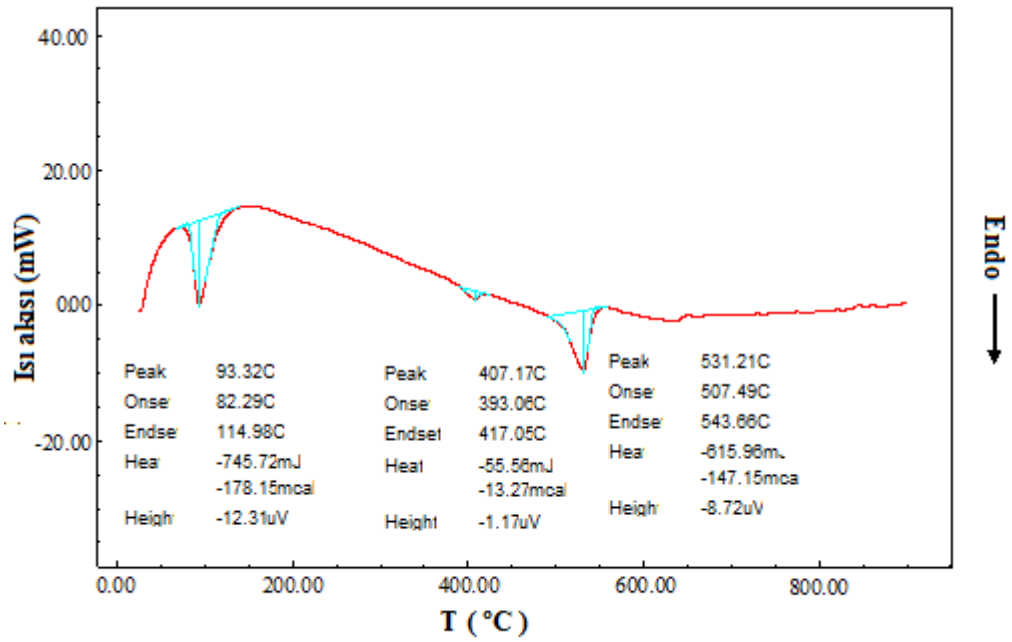
Yaşlandırılmamış A3- numunesine ait DTA sonuçlarında $B2 \rightarrow DO_3(L2_1)$ faz dönüşümü yaklaşık 110 °C civarında gerçekleşirken $A2 \rightarrow B2$ dönüşümü ise 500 °C civarında olduğu görülmektedir. Yaşlandırma süresinin artmasıyla bu faz dönüşüm sıcaklıklarının azda olsa değiştiği görülmüştür.



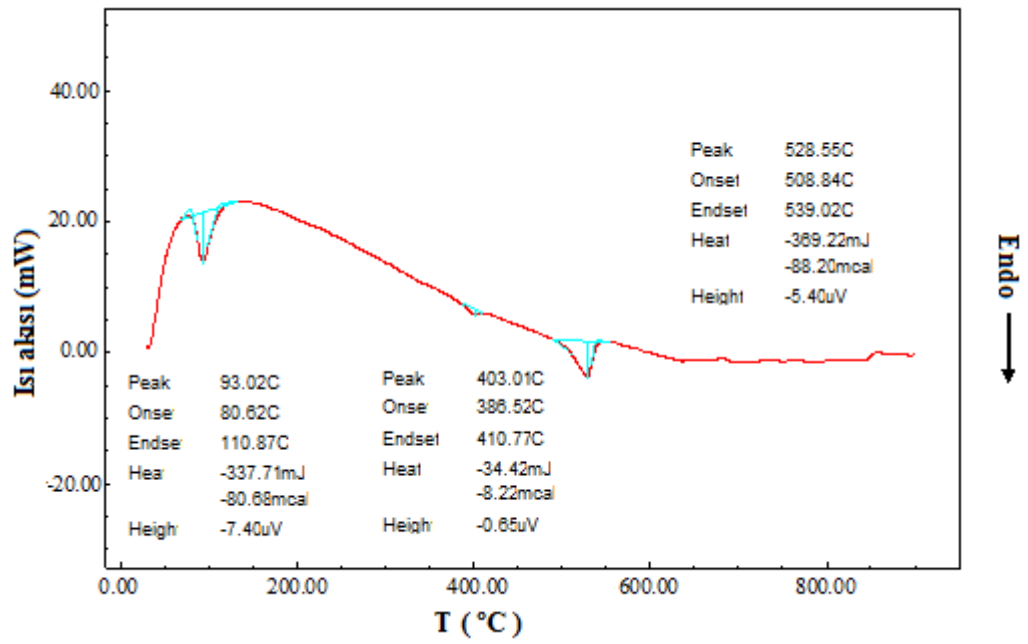
Şekil 8.9. Yaşlandırma yapılmamış (homojen) Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrisi (20 °C/dakika ısıtma hızı).



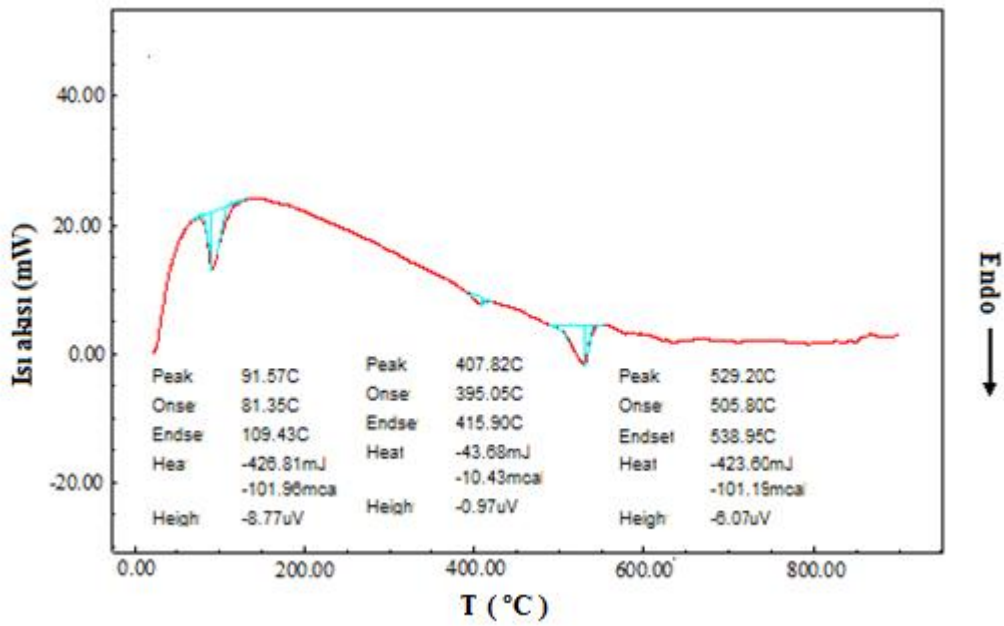
Şekil 8.10. 1 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma hızı).



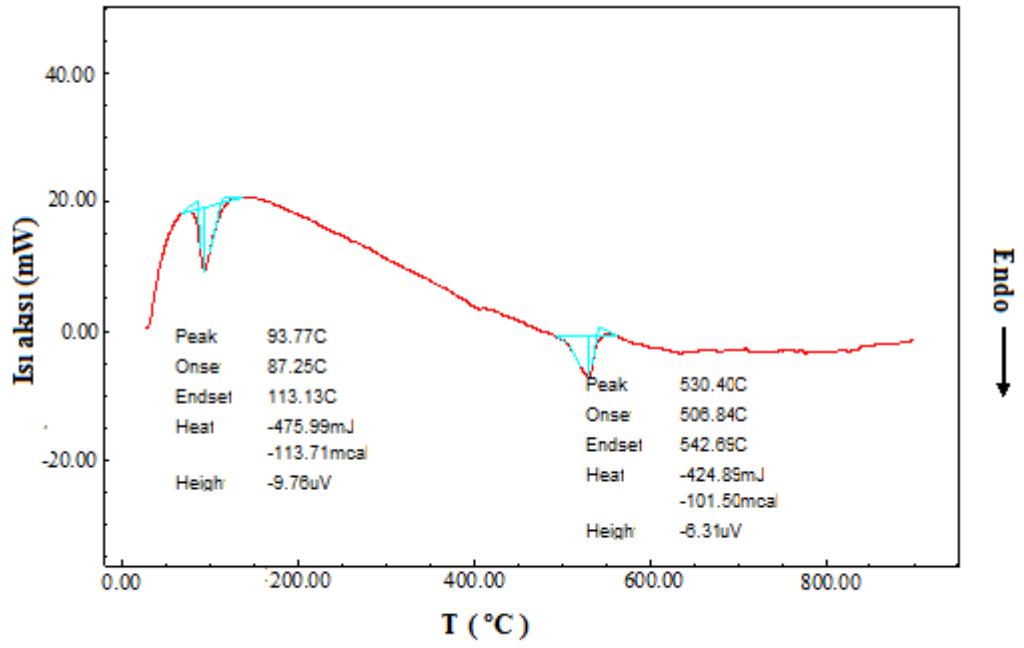
Şekil 8.11. 2 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma hızı).



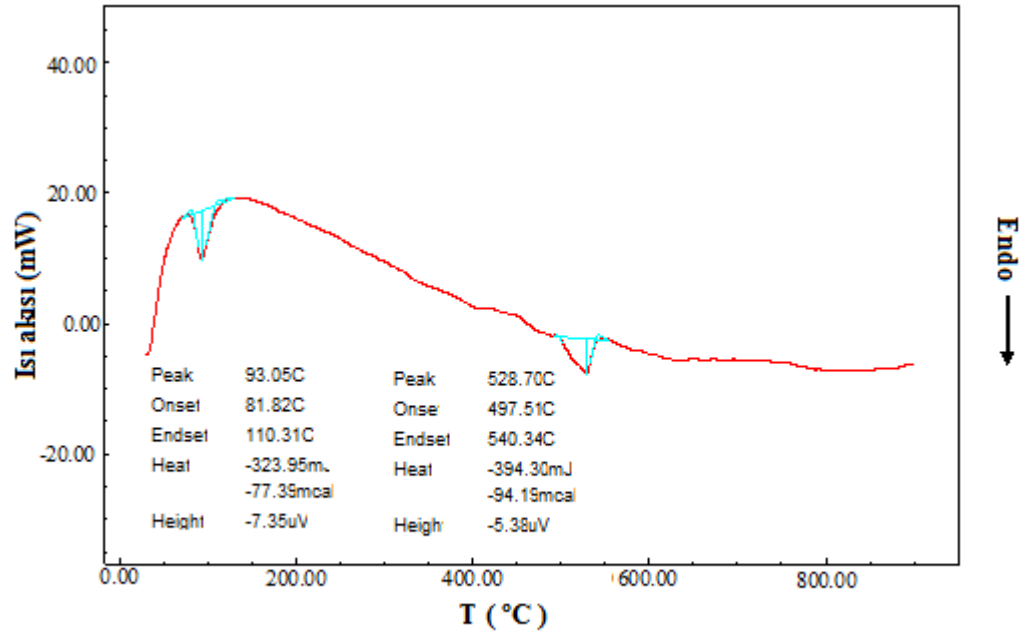
Şekil 8.12. 3 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma hızı).



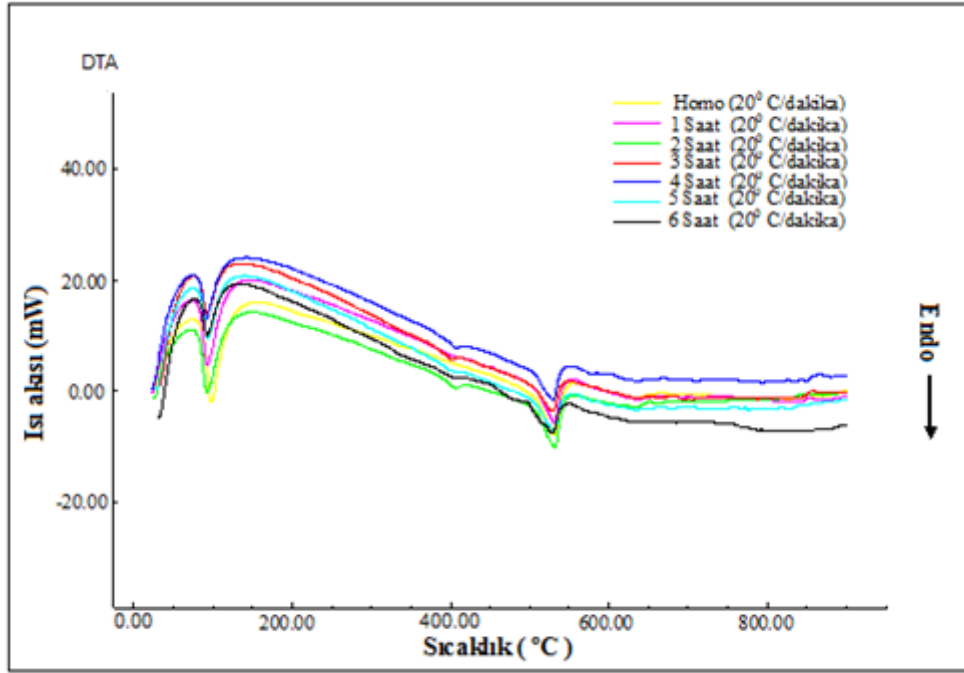
Şekil 8.13. 4 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma hızı).



Şekil 8.14. 5 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma hızı).



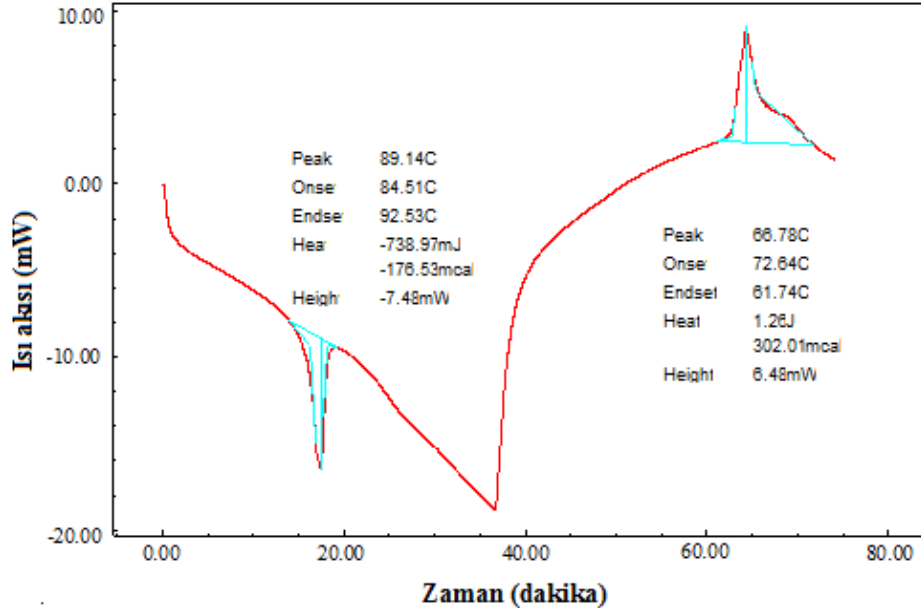
Şekil 8.15. 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma hızı).



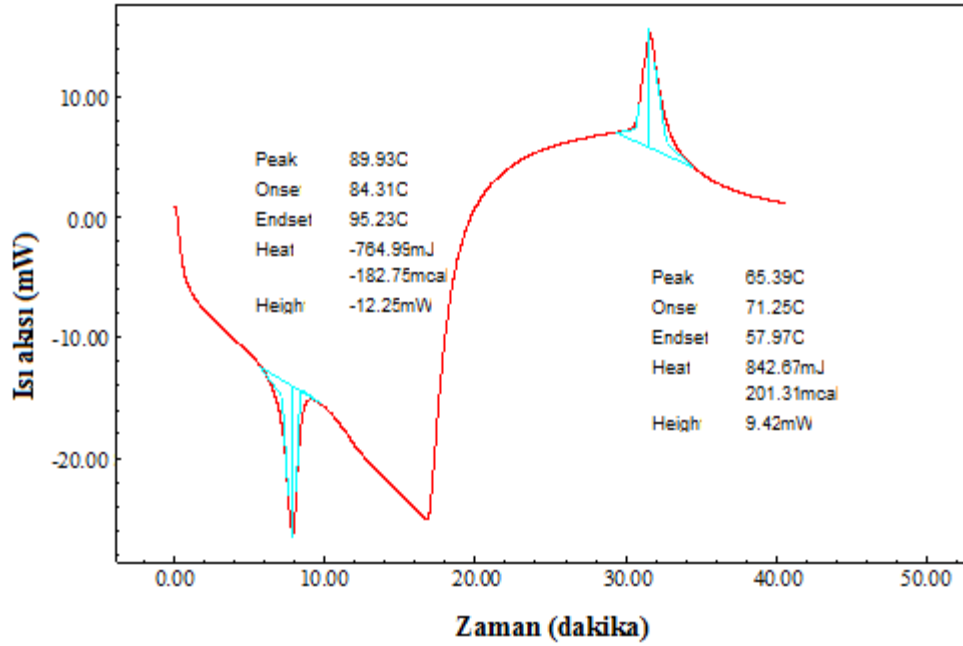
Şekil 8.16. Homojen,1 saat,2 saat,3 saat,4 saat,5 saat, 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait TG/DTA eğrileri (20 °C/ dakika ısıtma hızı).

TG/DTA analizlerinde görüleceği üzere yaşlandırma zamanının artması ile faz dönüşüm sıcaklıkları değişmektedir. Homojen numune ve diğer yaşlandırılmış numunelerin tamamında $A2 \rightarrow B2$, $B2 \rightarrow DO_3(L2_1)$ ve $L2_1 \rightarrow 9R$, $18R$ dönüşümleri mevcuttur. TG/DTA ölçümlerinde amaç yüksek sıcaklıklarda malzemede ortaya çıkan faz dönüşümlerini belirlemektir. Burada özellikle Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımların 1000 °C civarında artık eriyik haline gelmesi söz konusu olmaktadır. Genel olarak Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımların tamamında oda sıcaklığından 1000 °C ye kadar yapılan sıcaklığa bağlı faz dönüşümlerinde $A2 \rightarrow B2$, $B2 \rightarrow DO_3(L2_1)$ ve $L2_1 \rightarrow 9R$, $18R$ geçişleri gözlenmektedir [4].

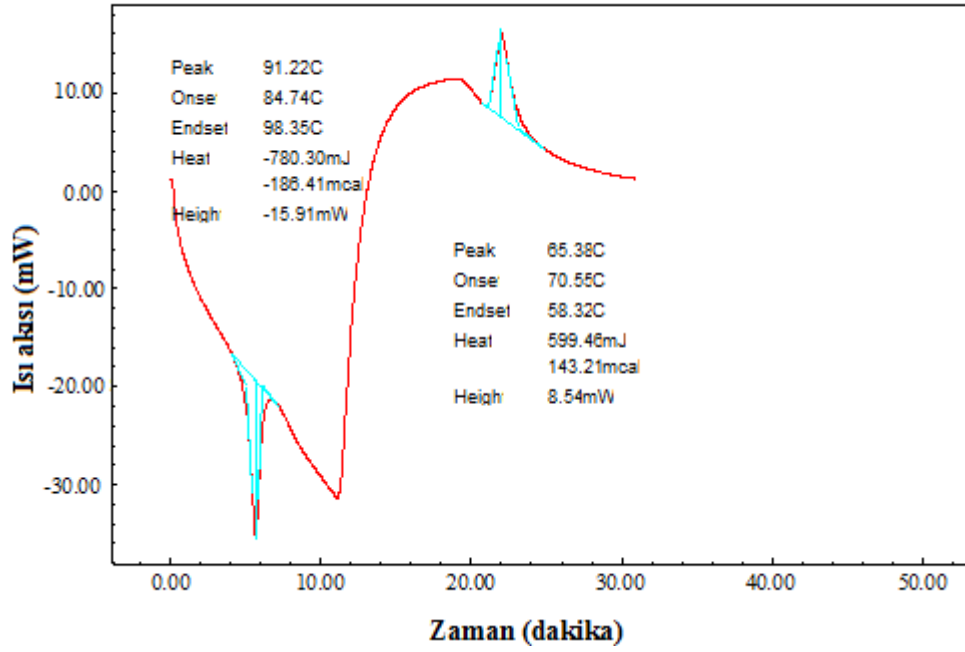
8.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Sonuçları



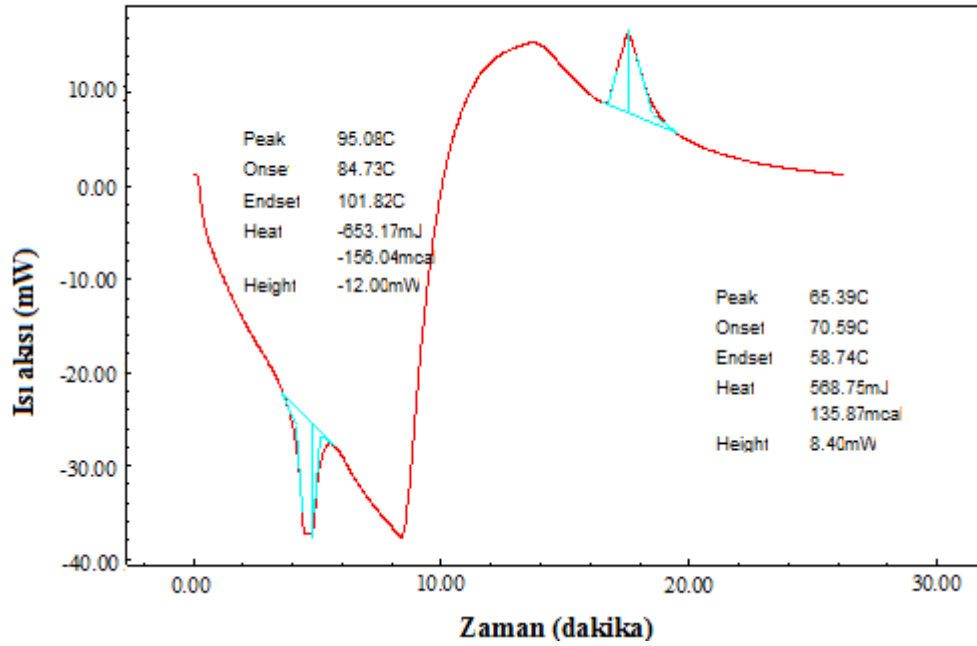
Şekil 8.17. Yaşlandırma yapılmamış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (5 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



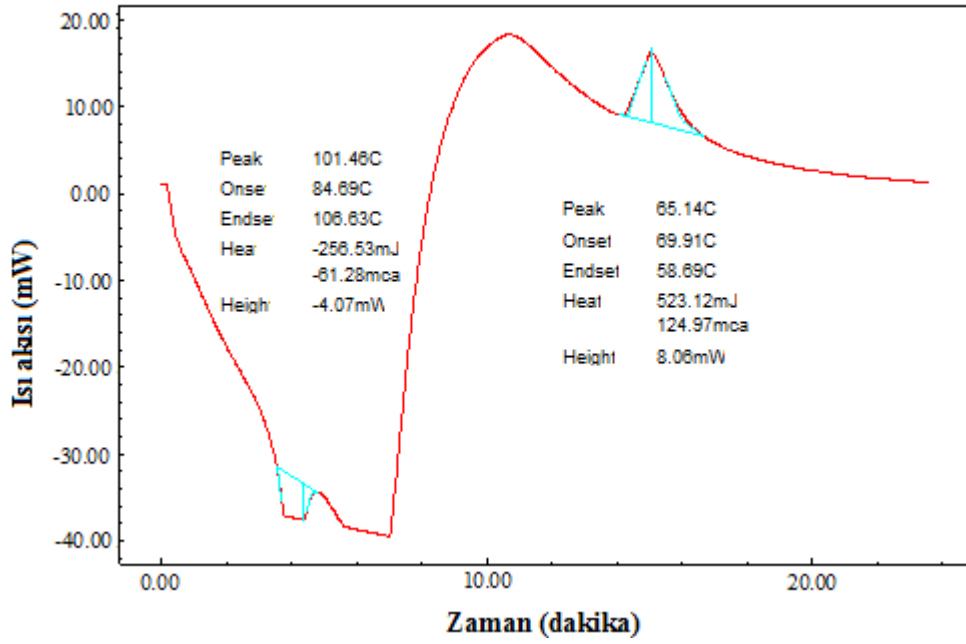
Şekil 8.18. Yaşlandırma yapılmamış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (10 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.19. Yaşlandırma yapılmamış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.20. Yaşlandırma yapılmamış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.21. Yaşlandırma yapılmamış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı)

Yaşlandırma yapılmamış homojen numunede Tablo 8.1.'de görüleceği üzere ısıtma/soğutma hızı arttırıldığında A_s ve A_f sıcaklığı artarken M_s ve M_f değerleri azalmaktadır. Buna bağlı olarak entalpi ve entropi değişim değerleride azalmaktadır. T_0 sıcaklığı ise artmıştır. Ancak martensit fazdan austenit faza geçerken entalpi değişiminin pozitif değer alması olayın endotermik reaksiyon olduğunu, Austenit fazdan martensit faza geçerken entalpi değişiminin negatif değer alması olayın ekzotermik reaksiyon olduğunu gösterir.

Benzer şekilde entropi ise

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

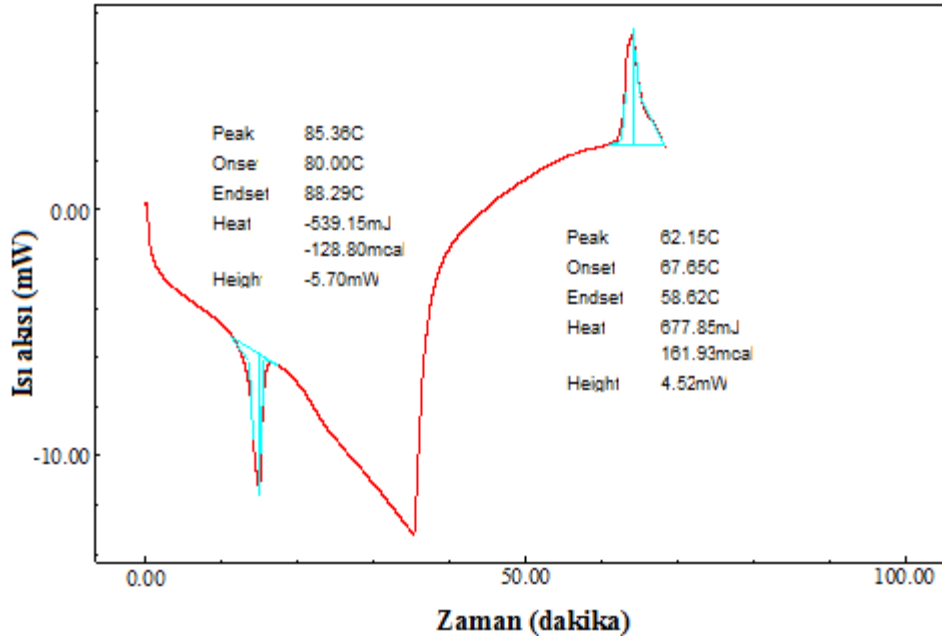
olduğundan Martensit fazdan austenit faza geçişte entropi farkının pozitif değer alması son durumdaki entropinin büyük olması demektir. Bu ise düzensizliğin göstergesi olan entropi faktörünün bütün ısıtma/soğutma hızlarında daima artmış olduğu anlamına gelmektedir.

Austenit fazdan martensit faza geçişte ise entropi farkının negatif değer alması son durumda düzensizliğin göstergesi olan entropinin azalması demektir.

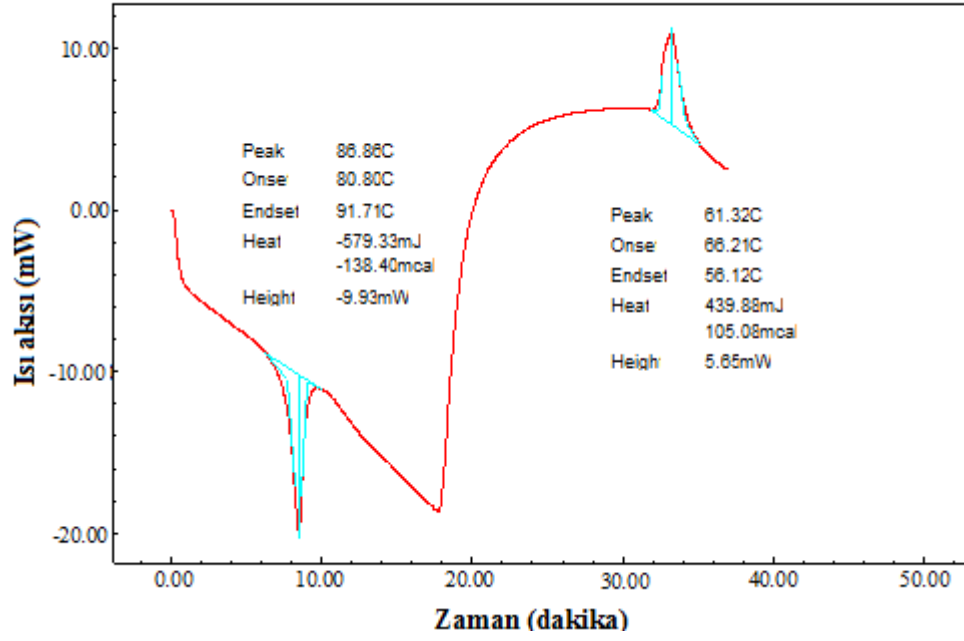
Yaşlandırma yapılmamış homojen numunede A_s değeri değişmez iken A_f değeri ısıtma soğutma hızı ile beraber artmıştır. T_0 değeri ise artmıştır. M_s değeri ise ısıtma soğutma hızının artmasıyla azalma göstermiştir. M_f değeri ise azalmıştır. Buna bağlı olarak entropi ve entalpideki değişim ise azalan yönde olmuştur.

Tablo 8.1. Yaşlandırma yapılmamış (homojen) A- 3 numunesine ait elde edilen dönüşüm sıcaklıkları

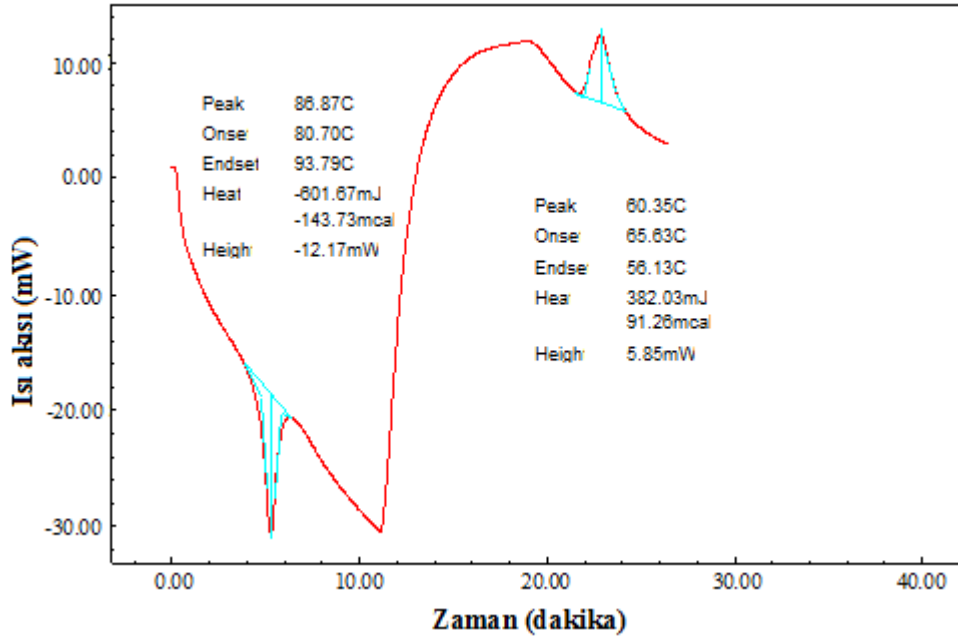
Isıtma / Soğutma Hızı (°C/dakika)	A_s (°C)	A_f (°C)	A_{max} (°C)	T_0 (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/g°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (J/g°C)
5	84.51	92.53	89.14	82.58	8.96	0.108	72.64	61.71	-10.17	-0.123
10	84.31	95.23	89.33	83.24	8.60	0.103	71.25	57.97	-8.82	-0.105
15	84.74	98.35	91.22	84.45	7.98	0.094	70.55	58.32	-6.81	-0.080
20	84.73	101.82	95.08	86.20	8.04	0.093	70.59	58.74	-6.72	-0.077
25	84.89	106.63	101.46	88.18	4.30	0.048	69.91	58.69	-6.00	-0.068



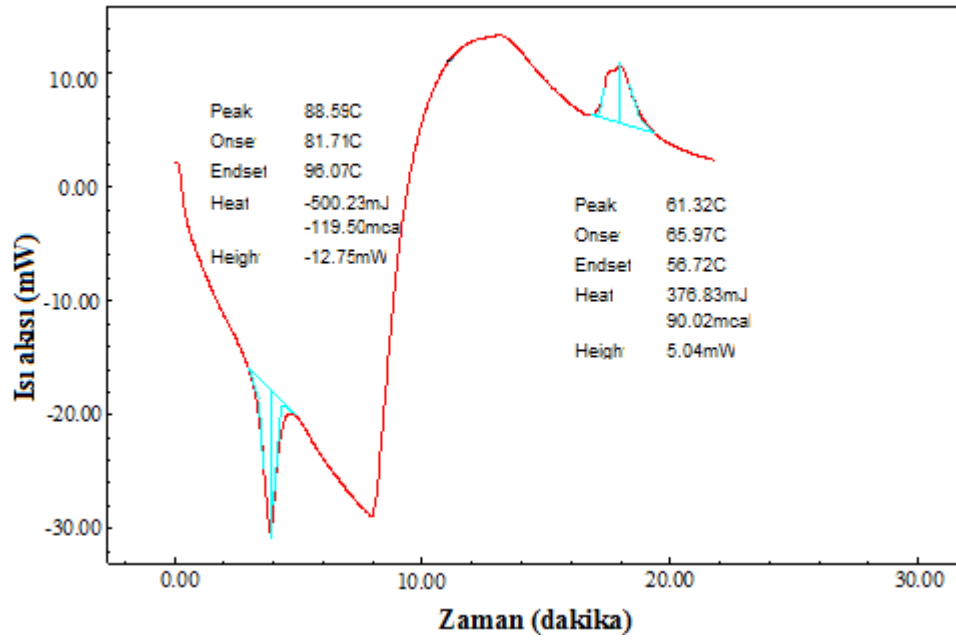
Şekil 8.22. 1 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (5 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



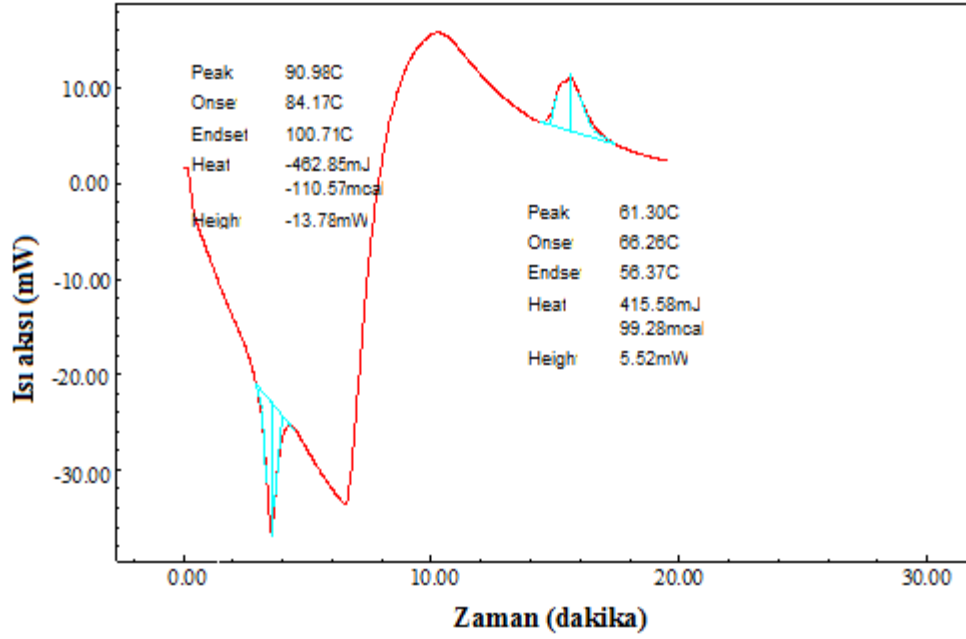
Şekil 8.23. 1 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (10 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.24. 1 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.25. 1 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).

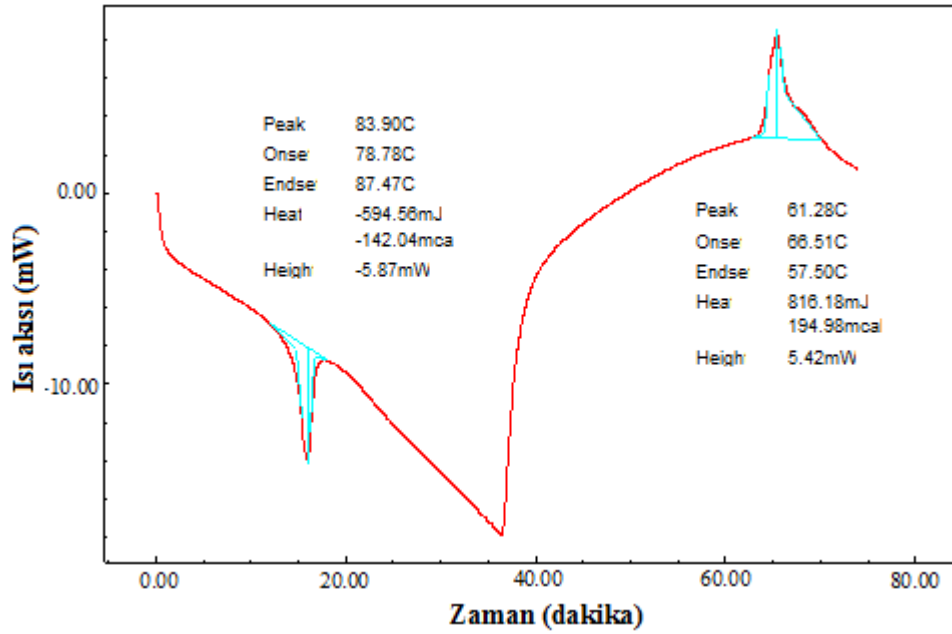


Şekil 8.26. 1 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).

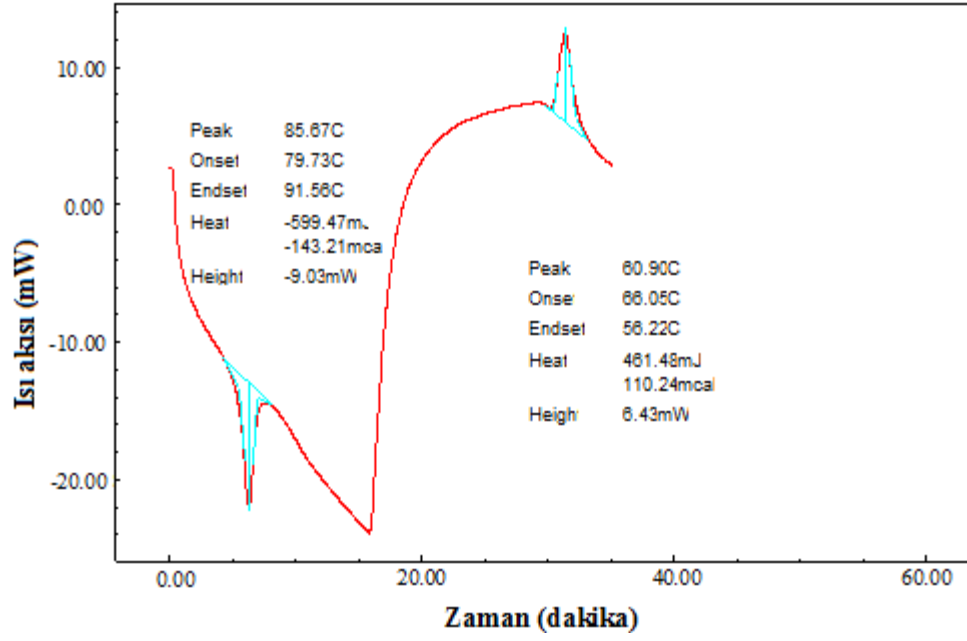
1 saat yaşılandırma yapılmış numunede ısıtma/soğutma hızı arttırıldığında A_s ve A_f sıcaklığı artarken M_s ve M_f değerleri azalmaktadır. Buna bağlı olarak entalpi ve entropi değişim değerleri de azalmaktadır. Bu sonuç entropi ve entalpi değerlerinin orantısal olduğunu göstermektedir. T_0 sıcaklığı ise artmıştır.

Tablo 8.2. 1 saat yaşılandırma yapılmış A- 3 numunesine ait elde edilen dönüşüm sıcaklıkları.

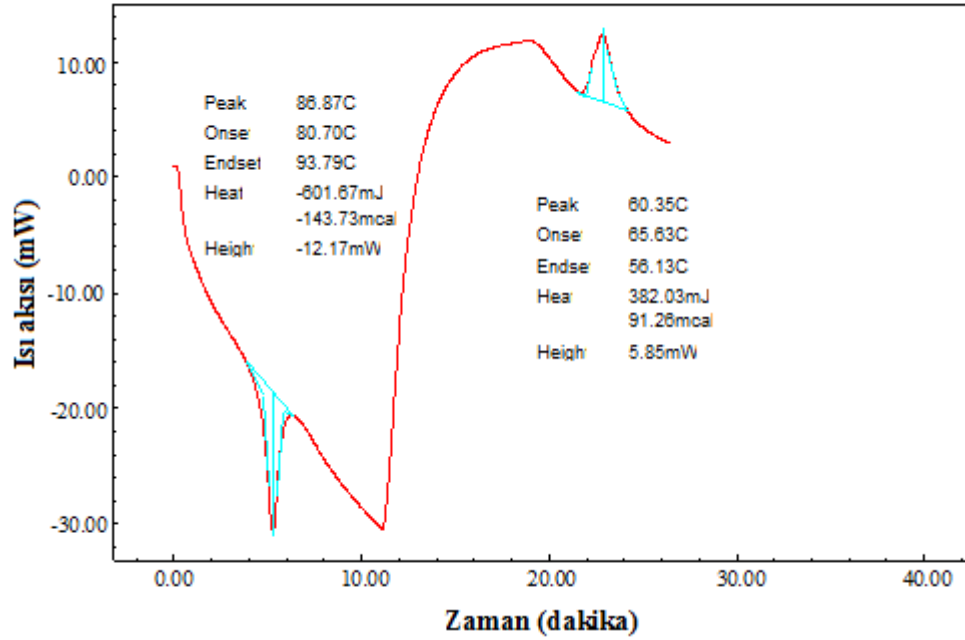
Isıtma / Soğutma Hızı (°C/dakika)	A_s (°C)	A_f (°C)	A_{max} (°C)	T_0 (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/g°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (J/g°C)
5	80.00	88.29	85.36	77.97	7.64	0.097	67.65	58.62	-8.66	-0.111
10	80.80	91.71	86.86	78.96	8.31	0.105	66.21	56.12	-6.72	-0.085
15	80.70	93.79	86.87	79.71	8.07	0.101	65.63	56.13	-5.94	-0.074
20	81.71	96.07	88.59	81.02	6.86	0.084	65.97	56.72	-5.86	-0.072
25	84.17	100.71	90.98	83.48	6.49	0.077	66.26	56.37	-5.68	-0.068



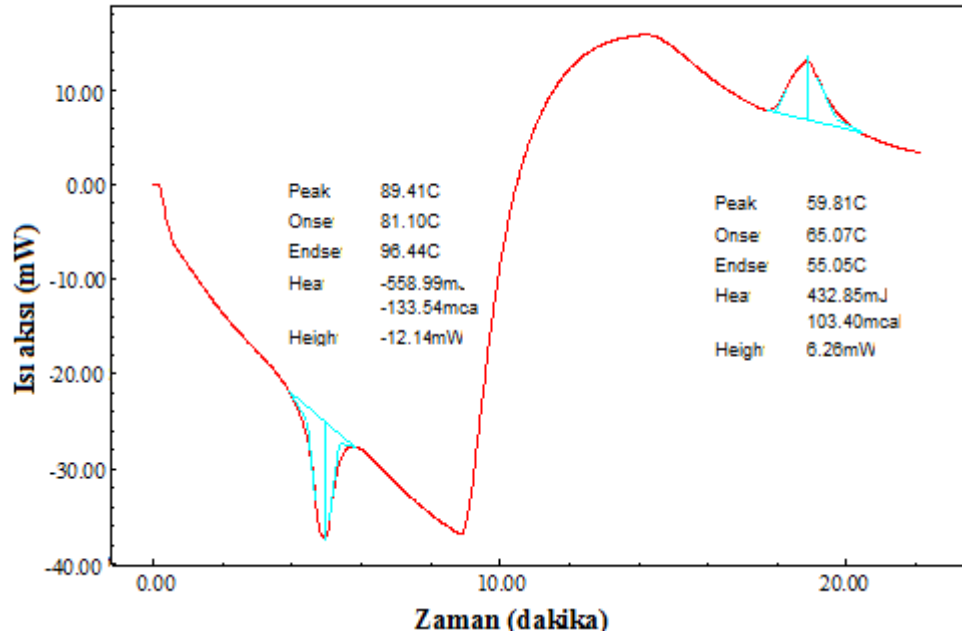
Şekil 8.27. 2 saat yaşılandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (5 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



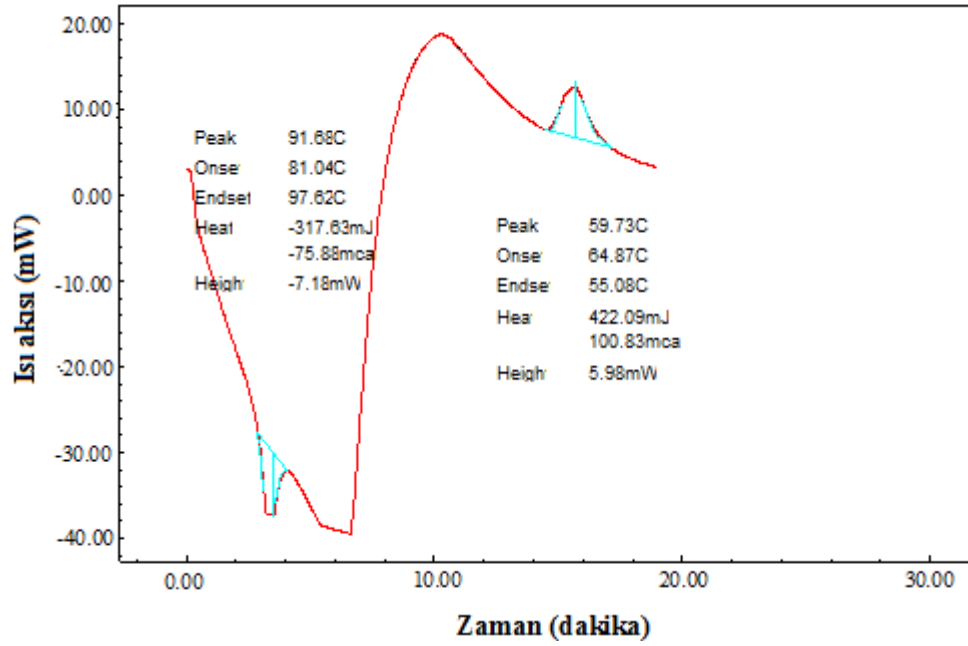
Şekil 8.28. 2 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (10 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.29. 2 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.30. 2 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).

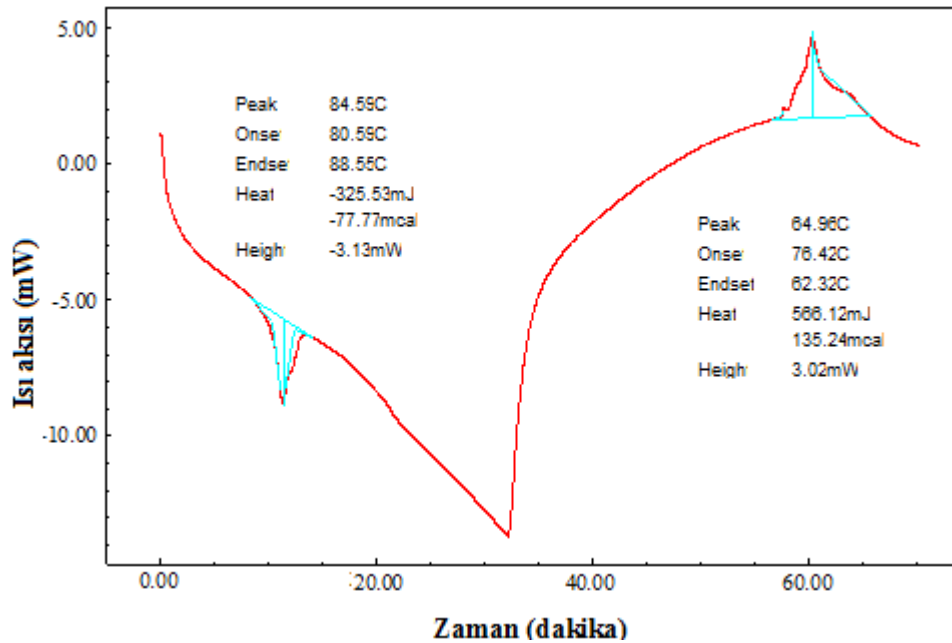


Şekil 8.31. 2 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).

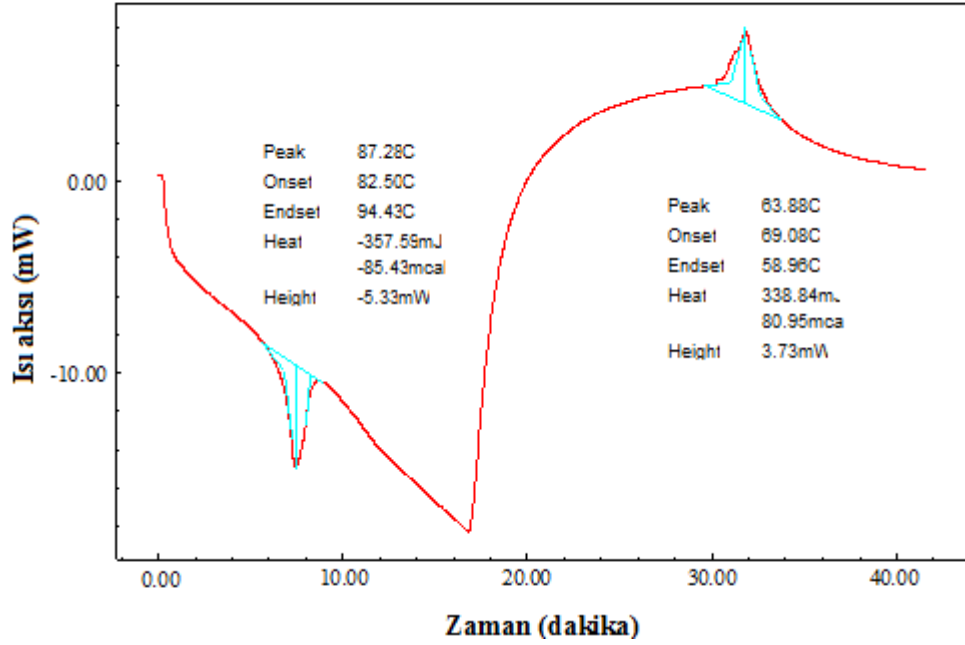
2 saat yaşılandırma yapılmamış numunede A_s değeri artar iken A_f değeri ısıtma soğutma hızı ile beraber artmıştır. T_0 değeri de artmıştır. M_s değeri ise ısıtma soğutma hızının artmasıyla azalma göstermiştir. M_f değeri ise azalmıştır. Buna bağlı olarak entropi ve entalpideki değişim ise azalan yönde olmuştur.

Tablo 8.3. 2 saat yaşılandırma yapılmış A 3 numunesine ait elde edilen dönüşüm sıcaklıkları.

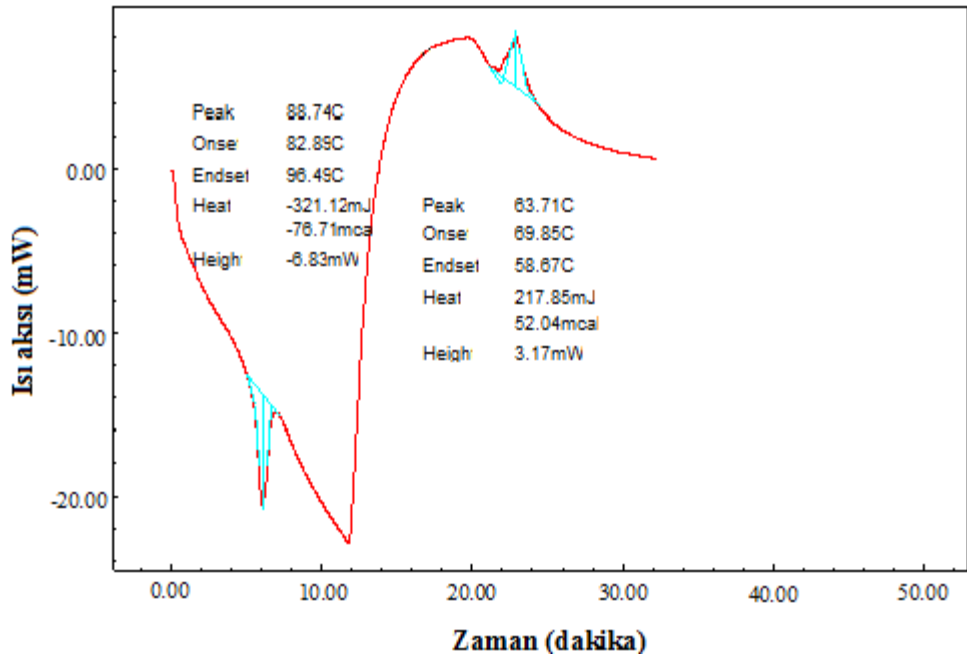
Isıtma / Soğutma Hızı (°C/dakika)	A_s (°C)	A_f (°C)	A_{max} (°C)	T_0 (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/g°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (J/g°C)
5	78.70	87.47	83.90	76.99	7.35	0.095	66.51	57.50	-8.81	-0.114
10	79.73	91.56	85.67	78.80	7.05	0.089	66.05	56.22	-5.93	-0.075
15	80.70	93.79	86.87	79.71	6.55	0.082	65.63	56.13	-5.14	-0.064
20	81.10	96.44	89.41	80.75	6.76	0.083	65.07	55.05	-5.05	-0.062
25	81.04	97.62	91.68	81.24	4.99	0.061	64.87	55.08	-5.06	-0.062



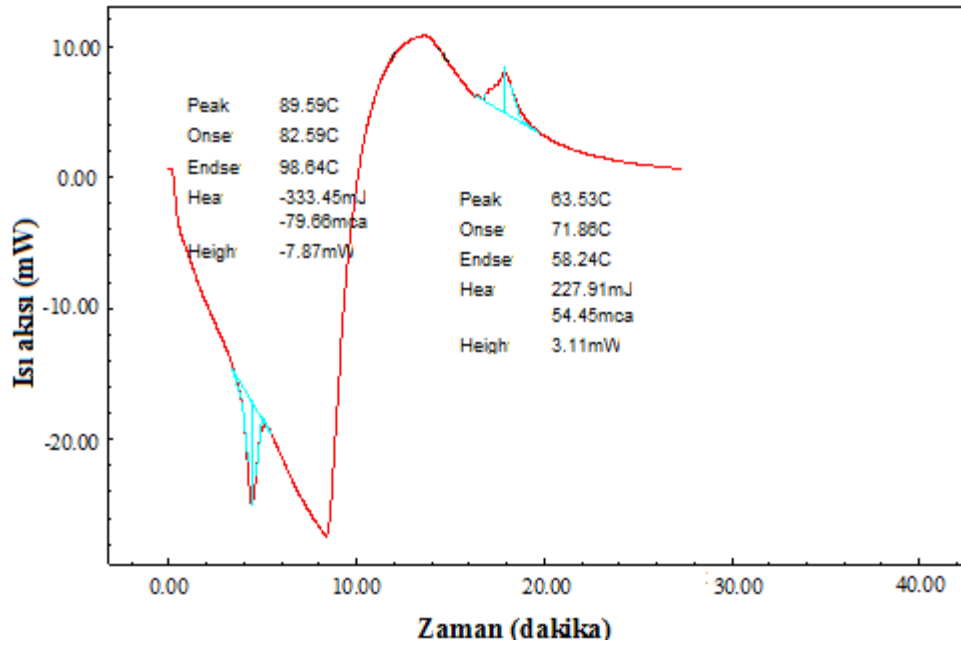
Şekil 8.32. 3 saat yaşılandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (5 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



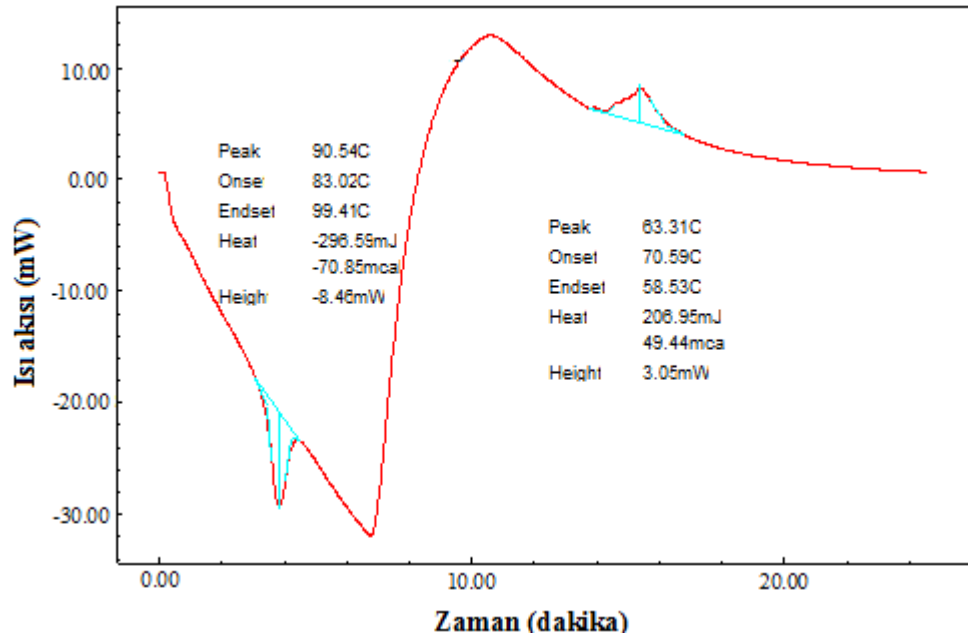
Şekil 8.33. 3 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (10 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.34. 3 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.35. 3 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).

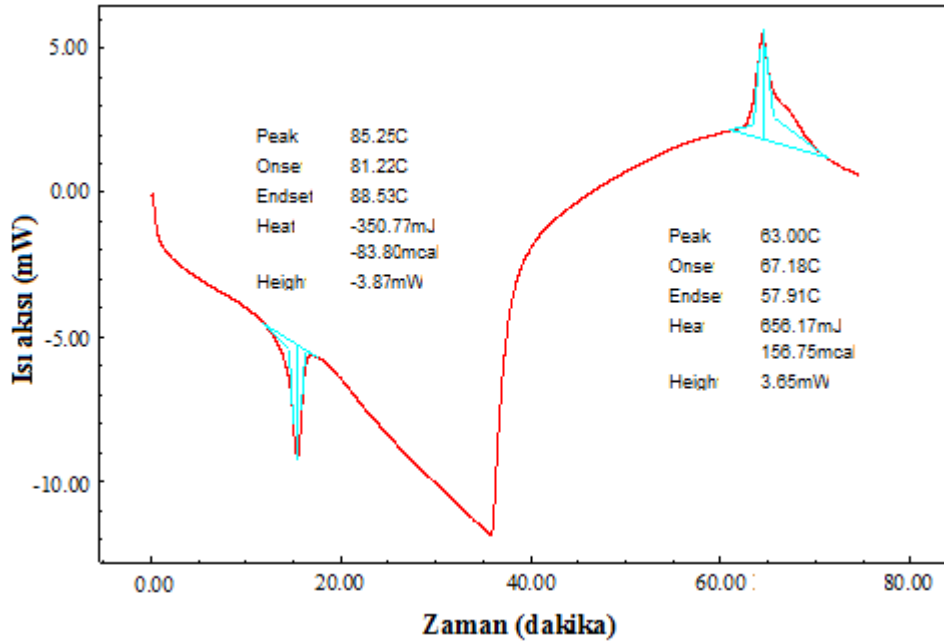


Şekil 8.36. 3 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).

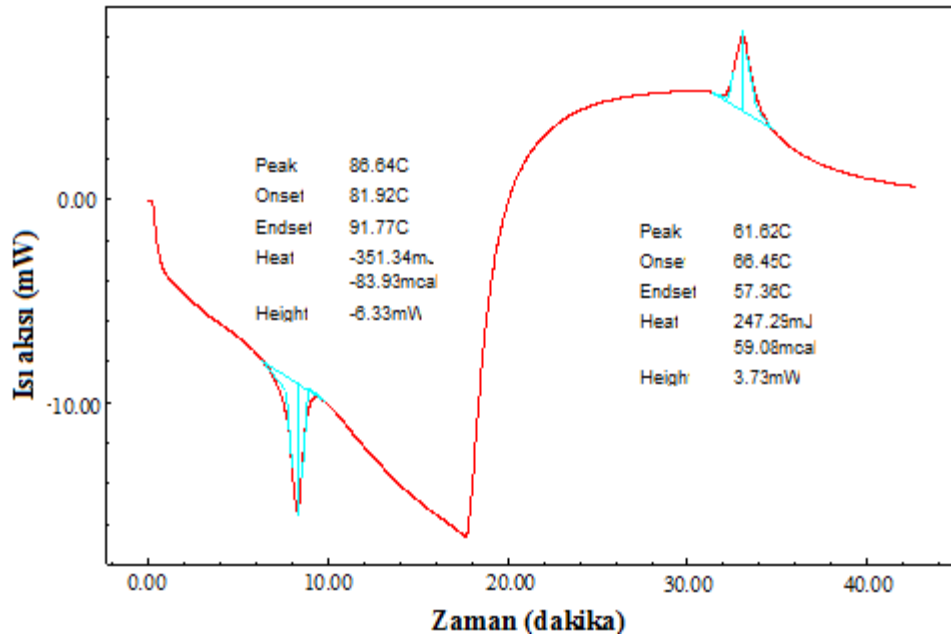
Tablo 8.4. 3 saat yaşılandırma yapılmış A-3 numunesine ait elde edilen dönüşüm sıcaklıkları.

Isıtma / Soğutma Hızı (°C/dakika)	A_s (°C)	A_f (°C)	A_{max} (°C)	T_0 (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/g°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (J/g°C)
5	80.59	88.55	84.59	82.48	6.30	0.076	76.42	62.32	-8.60	-0.104
10	82.50	94.43	87.28	81.75	6.52	0.079	69.08	58.96	-5.97	-0.073
15	82.89	96.49	88.74	80.17	6.81	0.084	69.85	58.67	-4.28	-0.053
20	82.59	98.64	89.59	85.25	6.20	0.072	71.86	58.24	-4.01	-0.034
25	83.02	99.41	90.54	85.00	5.58	0.065	70.59	58.53	-3.50	-0.041

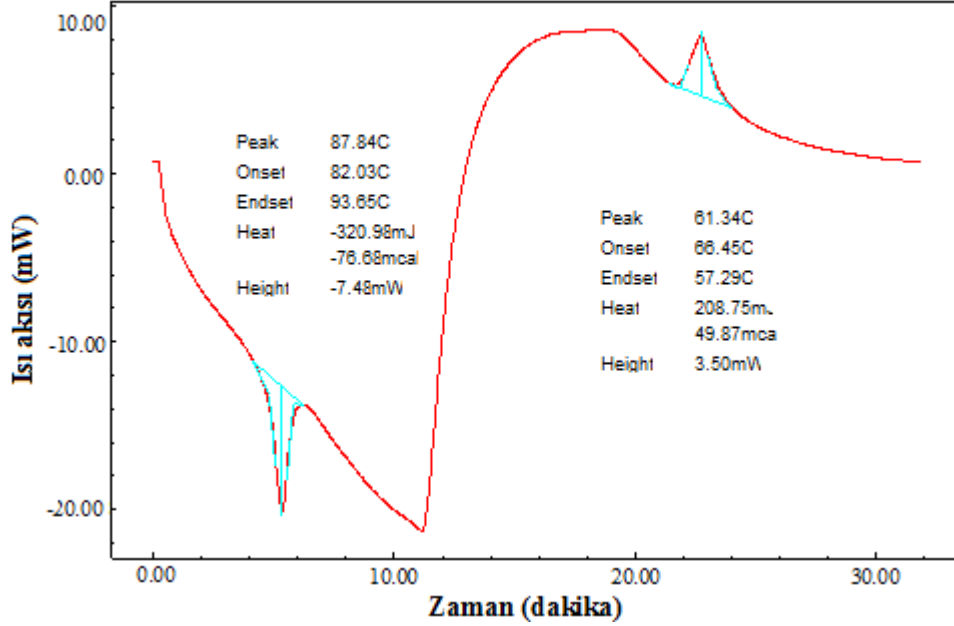
3 saat yaşılandırma yapılmış numunede ısıtma/soğutma hızı arttırıldığında A_s ve A_f sıcaklığı artarken M_s ve M_f değerleri azalmaktadır. Buna bağlı olarak entalpi ve entropi değişim değerleri de azalmaktadır. T_0 sıcaklığı ise artmıştır.



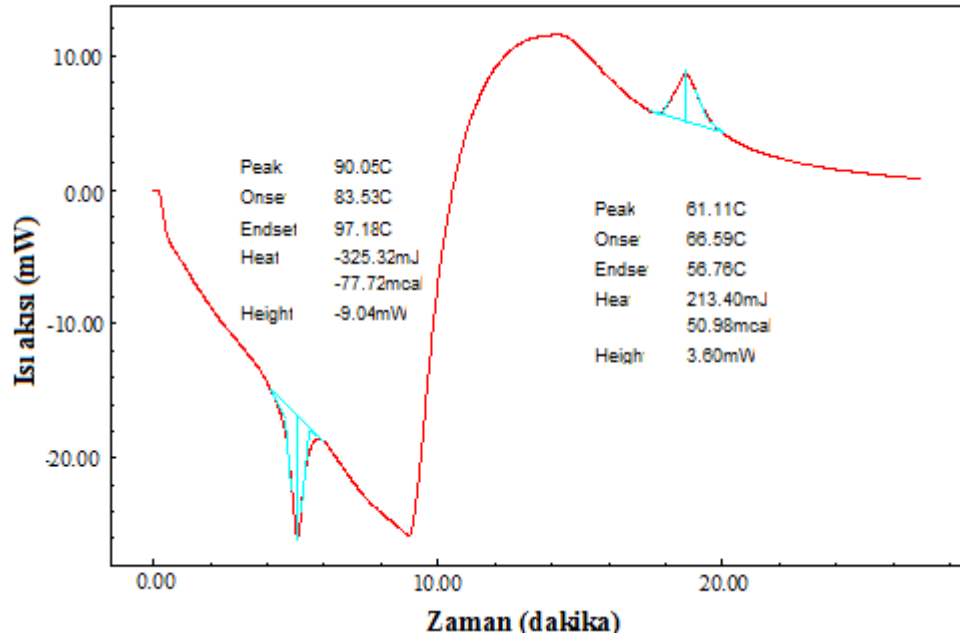
Şekil 8.37. 4 saat yaşılandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (5 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



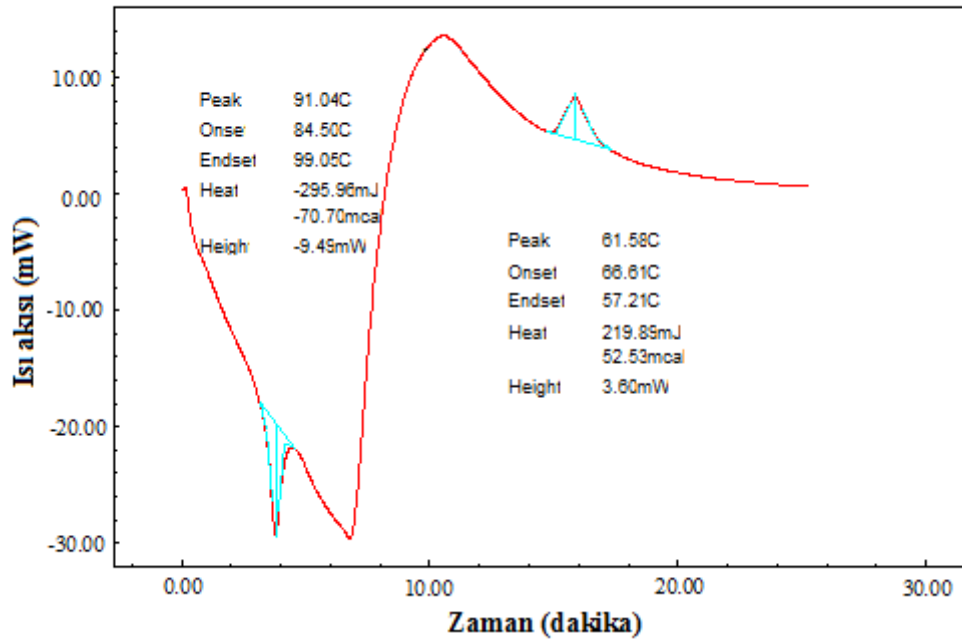
Şekil 8.38. 4 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (10 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.39. 4 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.40. 4 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).

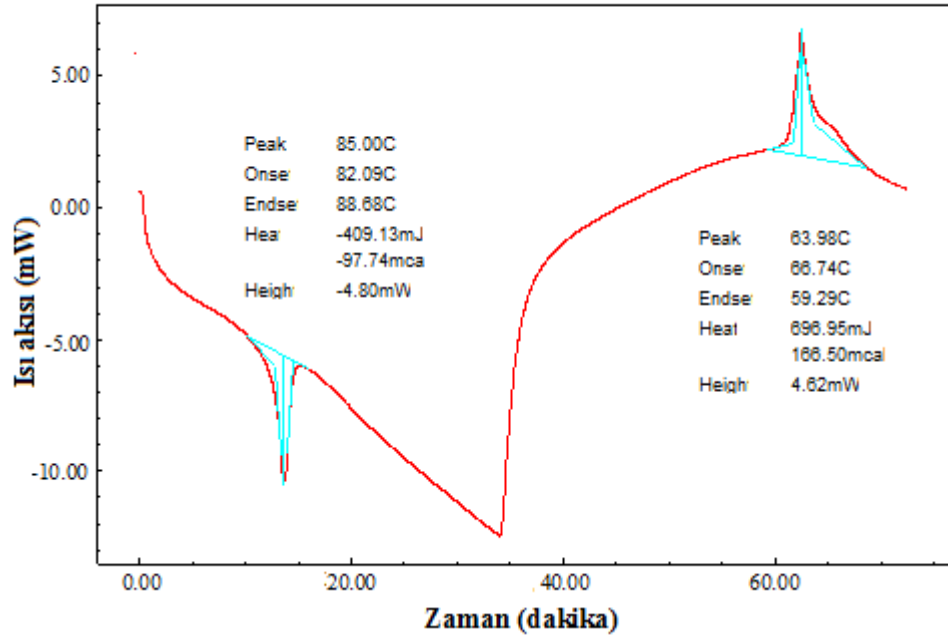


Şekil 8.41. 4 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).

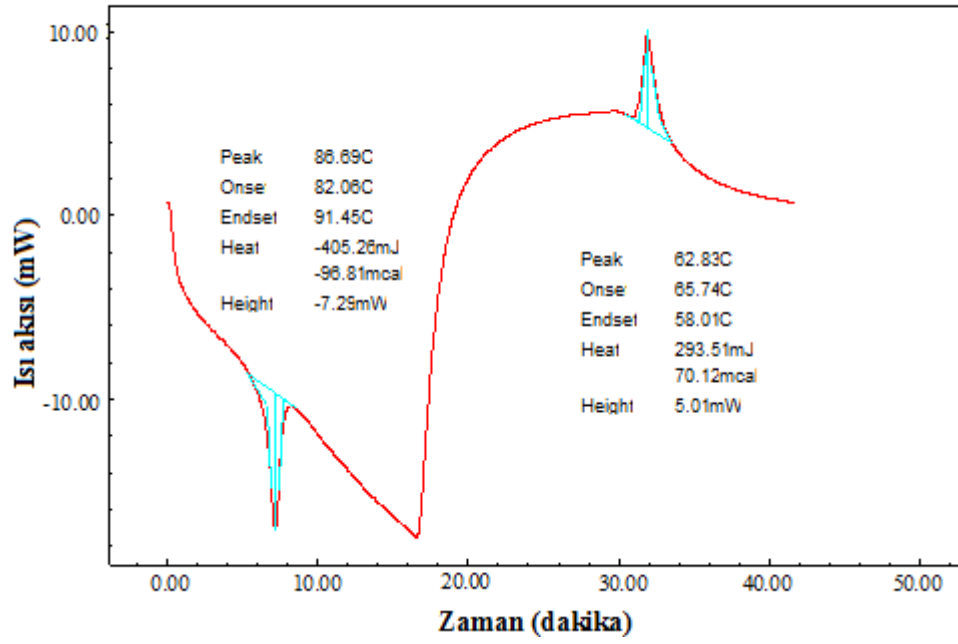
Tablo 8.5. 4 saat yaşılandırma yapılmış A-3 numunesine ait elde edilen dönüşüm sıcaklıkları.

Isıtma / Soğutma Hızı (°C/dakika)	A_s (°C)	A_f (°C)	A_{max} (°C)	T_0 (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/g°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (J/g°C)
5	81.22	88.53	85.25	77.85	6.08	0.078	67.18	57.91	-8.85	-0.113
10	81.92	91.77	86.64	79.11	5.83	0.073	66.45	57.36	-4.04	-0.051
15	82.03	93.65	87.84	80.05	4.94	0.061	66.45	57.29	-3.65	-0.045
20	83.53	97.18	90.05	81.88	5.66	0.069	66.59	56.76	-4.07	-0.049
25	84.50	99.05	91.04	82.83	5.75	0.069	66.61	57.21	-3.78	-0.045

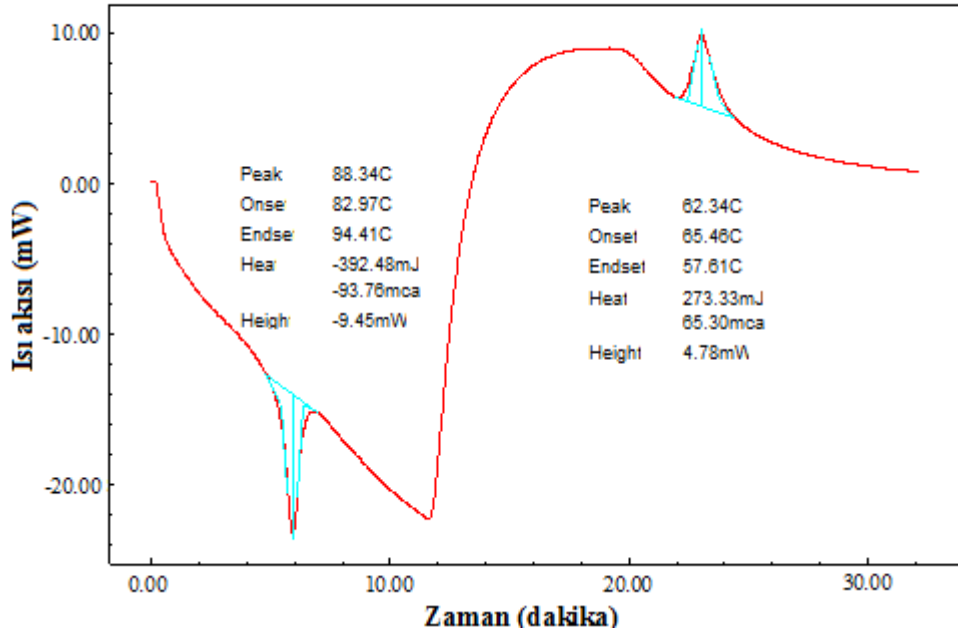
4 saat yaşılandırma yapılmış numunede ısıtma/soğutma hızı arttırıldığında A_s ve A_f sıcaklığı artarken M_s ve M_f değerleri azalmaktadır. Buna bağlı olarak entalpi ve entropi değişim değerleri de azalmaktadır. T_0 sıcaklığı ise artmıştır.



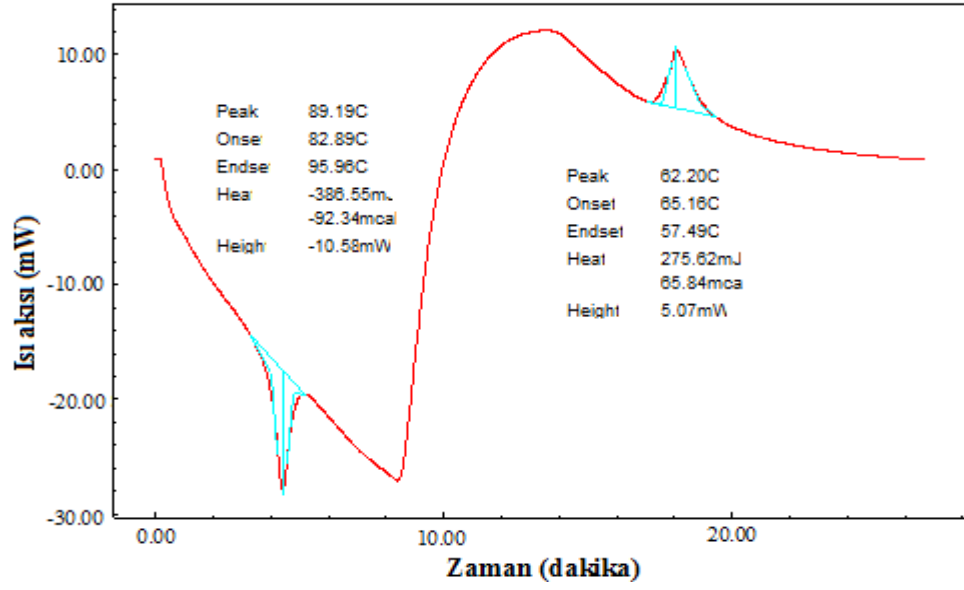
Şekil 8.42. 5 saat yaşılandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (5 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



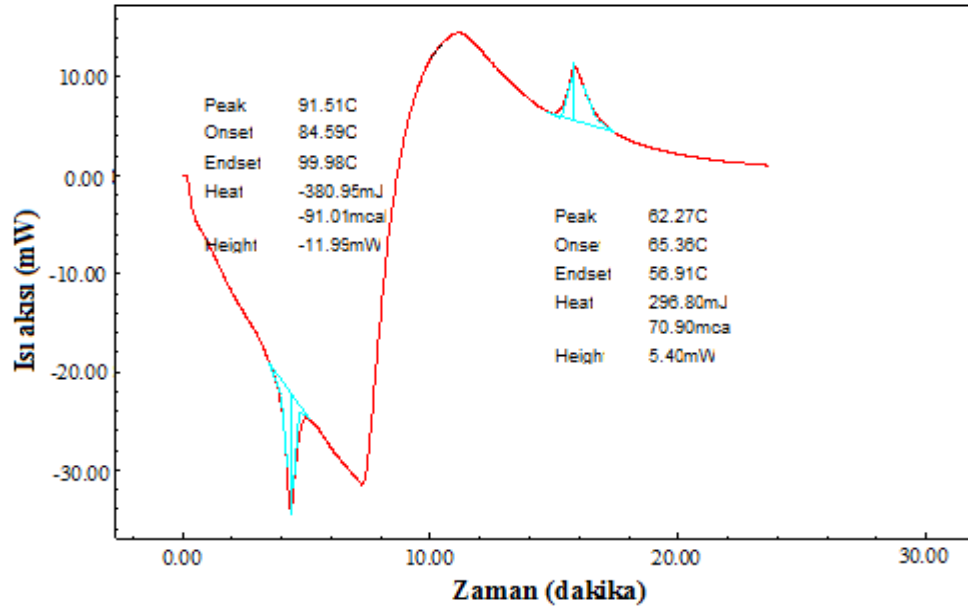
Şekil 8.43. 5 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (10 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.44. 5 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.45. 5 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).

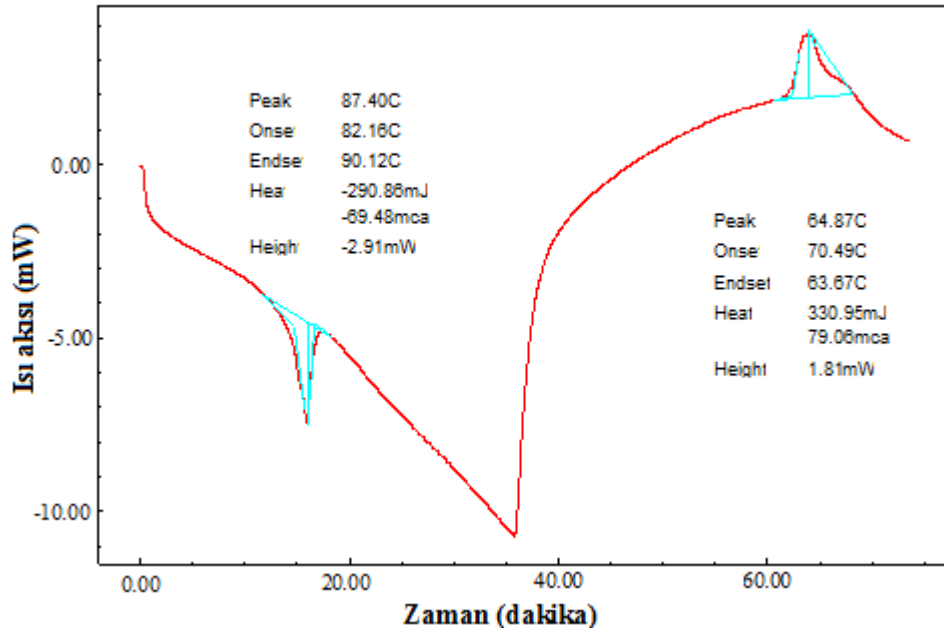


Şekil 8.46. 5 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).

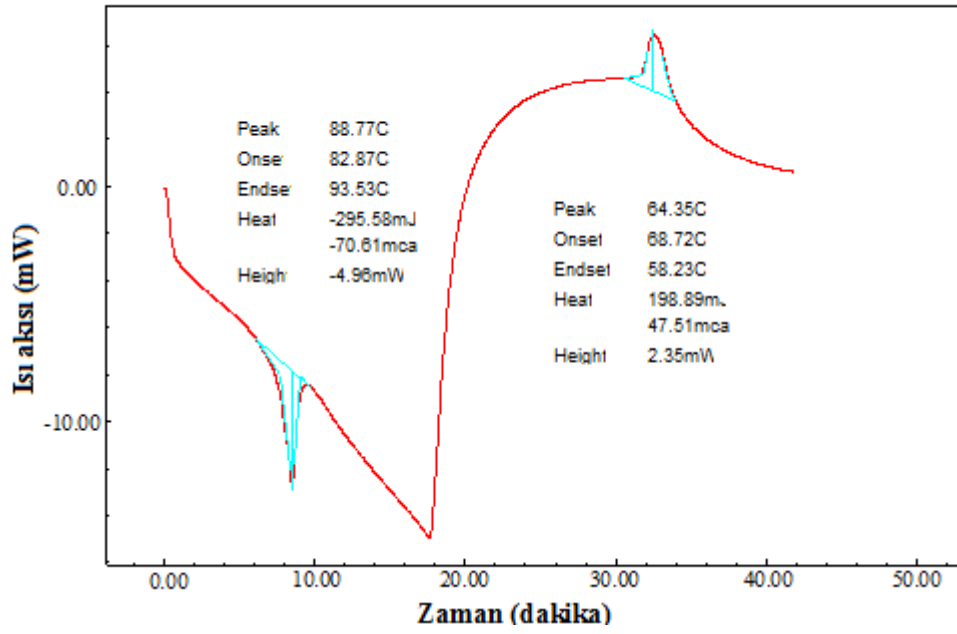
Tablo 8.6. 5 saat yaşlandırma yapılmış A-3 numunesine ait elde edilen dönüşüm sıcaklıkları.

Isıtma / Soğutma Hızı (°C/dakika)	A_s (°C)	A_f (°C)	A_{max} (°C)	T_0 (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/g°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (J/g°C)
5	82.09	88.68	85.00	77.71	6.28	0.080	66.74	59.29	-7.86	-0.101
10	82.06	91.45	86.69	78.59	6.90	0.087	65.74	58.01	-5.50	-0.069
15	82.97	94.41	88.34	79.93	6.41	0.080	65.46	57.61	-3.60	-0.045
20	82.89	95.96	89.19	80.56	6.08	0.075	65.16	57.49	-4.46	-0.055
25	84.59	99.98	91.51	82.67	5.62	0.067	65.36	56.91	-4.61	-0.055

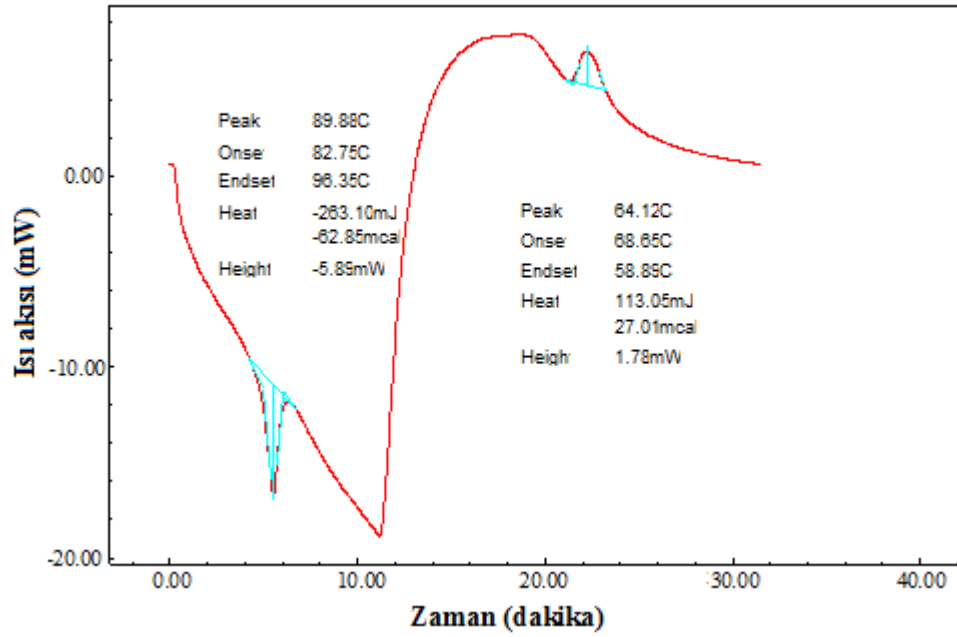
5 saat yaşlandırma yapılmış numunede ısıtma/soğutma hızı arttırıldığında A_s ve A_f sıcaklığı artarken M_s ve M_f değerleri azalmaktadır. Buna bağlı olarak entalpi ve entropi değişim değerleri de azalmaktadır. T_0 sıcaklığı ise artmıştır.



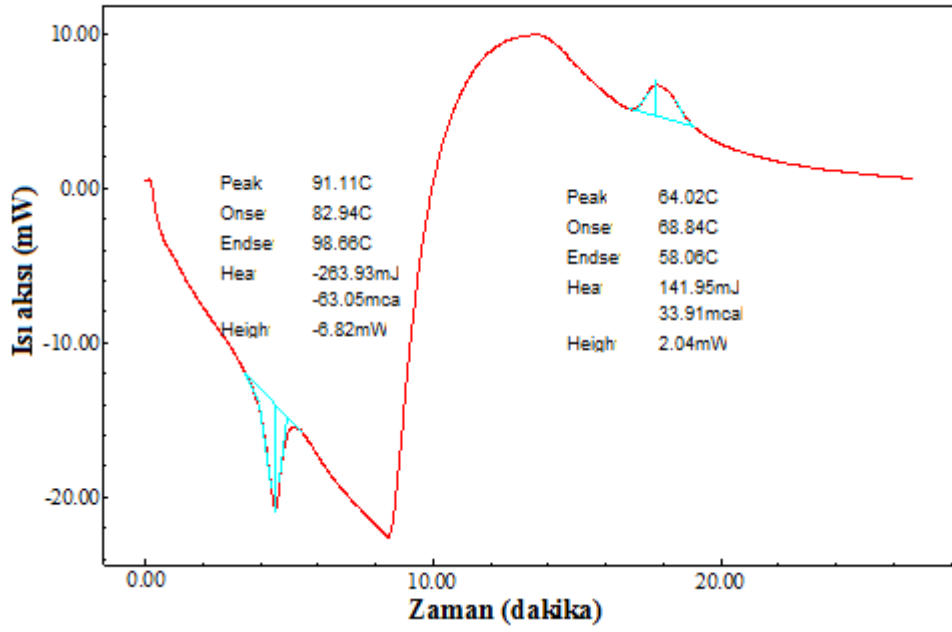
Şekil 8.47. 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (5 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



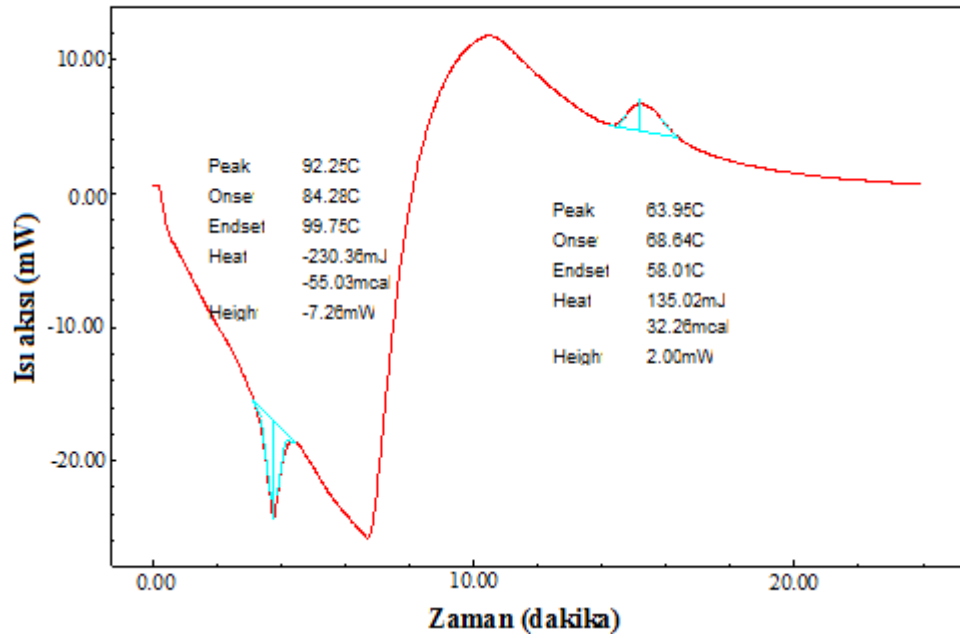
Şekil 8.48. 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (10 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.49. 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).



Şekil 8.50. 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (20 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).

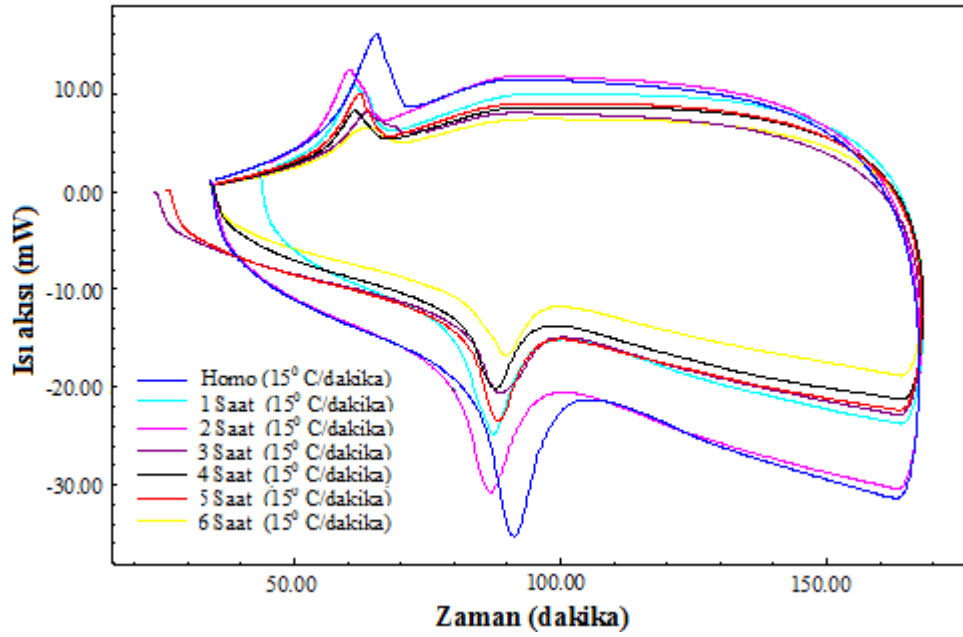


Şekil 8.51. 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (25 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).

Tablo 8.7. 6 saat yaşlandırma yapılmış A-3 numunesine ait elde edilen dönüşüm sıcaklıkları.

Isıtma / Soğutma Hızı (°C/dakika)	A_s (°C)	A_f (°C)	A_{max} (°C)	T_0 (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (J/g°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (J/g°C)
5	82.16	90.12	87.40	80.30	6.28	0.078	70.40	63.67	-6.35	-0.079
10	82.87	93.53	88.77	81.12	6.23	0.076	68.72	58.23	-4.28	-0.052
15	82.75	96.35	82.50	88.63	5.74	0.064	68.65	58.89	-3.45	-0.038
20	82.94	98.66	91.11	83.75	5.36	0.064	68.84	58.06	-3.21	-0.038
25	84.28	99.75	92.25	84.19	5.43	0.064	68.64	58.01	-3.14	-0.037

6 saat yaşlandırma yapılmış numunede ısıtma/soğutma hızı artırıldığında A_s ve A_f sıcaklığı artarken M_s ve M_f değerleri azalmaktadır. Buna bağlı olarak entalpi ve entropi değişim değerleri de azalmaktadır. T_0 sıcaklığı ise artmıştır.



Şekil 8.52. Homojen, 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 5 saat, 6 saat yaşlandırma yapılmış Cu-Al-Ni-Mn alaşımına ait DSC eğrisi (15 °C/ dakika ısıtma/soğutma hızı).

Bu verilerden yaşlandırma zamanı ve ısıtma/soğutma hızı entropi ve entalpi değerlerini etkilemekte olduğu sonucuna varılabilir. Son durumdaki entalpi ve entropi

değerleri ise Endotermik reaksiyonlarda artmış ekzotermik reaksiyonlarda ise azalmıştır. Ayrıca $M_s - M_f$ sıcaklık farkı yaşlandırma zamanı arttıkça fazla bir değişim göstermemiştir. Ancak $A_s - A_f$ sıcaklık farkı ısıtma soğutma hızı arttıkça artma göstermiştir.

Fakat sabit ısıtma/soğutma hızında yaşlandırma zamanı arttıkça $M_s - M_f$ sıcaklık farkı artmıştır. Homojen numunede austenit faz başlama sıcaklığı 84°C civarında kalmıştır. Diğer yaşlandırma zamanlarında da fazla bir değişim gözlenmez iken austenit faz bitiş sıcaklığı artış göstermiştir. Martensit faz başlama ve bitiş sıcaklıkları da fazla değişime uğramamışlardır. Yaşlandırma zamanının artması çökelti fazlarının oluşmasına dolayısıyla Faz dönüşüm sıcaklıklarının artmasına neden olur. Eğer çok yüksek sıcaklıklarda yaşlandırma işlemi yapılırsa çökelti fazları fazlaca olacağından dönüşüm gerçekleşmeyebilir.

9-SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Cu-% 26,11 Al- % 1,54 Ni %4,27 Mn (%at) kompozisyonlu şekil hatırlamalı alaşımlar ergitme yöntemi ile elde edildi. Alaşımda yaşlandırmanın dönüşüm sıcaklıkları (A_s , A_f , M_s , M_f) üzerine etkisi ve yaşlandırma yöntemi ile yaşlandırılmış numunelerin fiziksel özellikleri incelendi. Aynı zamanda da numunelerin yaşlandırılmadan önceki dönüşüm sıcaklıkları ile yaşlandırılma işleminden sonraki dönüşüm sıcaklıkları belirlenip, yaşlandırma işleminin dönüşüm sıcaklıkları ve fiziksel özellikler üzerine etkisi incelendi. Bu çalışma sonunda şu sonuçlara ulaşıldı.

DSC eğrilerine bakıldığında yaşlandırılmamış numunede Austenit fazın başlama sıcaklığı 80 °C civarında iken yaşlandırma zamanının artması ile Austenit faz başlama sıcaklığı azda olsa artmıştır. Austenit faz bitiş sıcaklığı nispeten daha fazla artmıştır. Martensit başlama ve bitiş sıcaklıkları da azalan yönde değişmiştir. Çökelti fazları şekil hatırlama özelliğini olumsuz yönde etkilediği gibi kinetik parametreler ve dönüşüm sıcaklıklarını da etkilemektedir.

9.1.X-Işını Difraksiyon Sonuçları

Yukarıda belirtilen oranlara sahip Cu-Al-Ni-Mn dörtlü şekil hafızalı alaşımların X-ışını kırınım desenlerinde 2θ değerlerine karşılık gelen yansıma veren düzlemleri ve şiddetleri belirlendi.

X-ışını ölçümlerinde yaşlandırma zamanına bağlı olarak yaşlandırma zamanı arttıkça piklerindeki keskinliği artmakta aynı zamanda da şiddeti de azalmaktadır. Alaşımlarda yaşlandırılma işlemi uygulanmadan önce geniş pikler gözlemlenmiş ve pikler iç içe geçmiş ve yarılmalarda şeklinde bir bütün halinde ayrılmamıştır. Fakat alaşımda yaşlandırma işlemi uygulandıktan sonra alınan X-ışını kırınım desenlerinden de anlaşıldığı üzere piklerin keskinliği artmış, pikler ayrılmaya başlamış ve piklerin şiddeti de değişime uğramıştır. Elde edilen X-ışınları kırınım desenlerinden elde edilen düzlemlere ait keskin piklerin temel fazlara ait düzlemler olduğu literatür araştırmaları ile de doğrulanmıştır.

Yapılan bu çalışmada X-ışını kırınım desenlerinden de anlaşıldığı üzere temel pikler (2012), (0022) ve (1210) düzlemleridir. Yaşlandırma zamanı arttıkça ana piklerin şiddeti artmakta veya azalmakta farklı yansıma veren pikler de oluşmaktadır.

9.2.Termal Ölçüm Sonuçları

Bu çalışmadaki Cu-Al-Ni-Mn alaşımında; yaşlandırma zamanının artması ile Austenit faz başlama sıcaklığı ve Austenit faz bitiş sıcaklığı azalmaktadır. Martensit başlama ve bitiş sıcaklıkları da 3 saat yaşlandırılmış numunede artmış sonradan tekrar azalmıştır.

Yaşlandırma zamanı ve sıcaklığına bağlı olarak Alaşım numunelerinin yaşlandırma zamanına bağlı olarak dönüşüm sıcaklıklarında değişim gözlenmiştir. Dolayısıyla yaşlandırma sonucu martensitik dönüşüm sıcaklıkları, sıcaklık histerisizi, dönüşüm zoru gibi bazı karakteristik özelliklerde meydana gelen değişim şekil hatırlama özelliğini de doğrudan etkiler. Yaşlandırma etkileri yaşlandırma olayının sıcaklığı ve yaşlandırmanın ana fazda veya martensitik fazda yapılmasına göre farklı olarak ortaya çıkar ve genellikle atomik difüzyona eşlik eder. Bakır-bazlı alaşımlarda ana fazdaki yaşlandırma işlemi soğutmadan sonra düzen derecesinin değişimi ve çökelti fazlarının meydana gelmesi gibi homojenliği bozan etkileri ortaya çıkarabilir.

Yüksek sıcaklıklardan yavaş soğutma ile elde edilmiş bir alaşımda düzen derecesindeki artış maksimum ve kusur konsantrasyonları da minimum olur. Hızlı soğutmada ise soğutma olayı sırasında yeniden düzenlenme engellenir. Deneysel sonuçlarımızda ısıtma/soğutma hızı arttıkça son durumdaki entropi değeri artmaktadır. Bu da bizim deneysel sonuçlarla uyumludur.

KAYNAKLAR

- [1]. Akis, A. Ç., 2012, Şekil Hatırlamalı Co-Ni-Al-Si Alaşımında Yaşlandırma Olayının Martensitik Faz Dönüşümü Üzerine Etkileri Doktora Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- [2]. Sel, N., 2009, Şekil Hatırlamalı Cu-Al-Ni ve Cu-Al-Be Alaşımlarında Termal Yaşlandırma Etkileri Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [3]. Soğuksu, A. K., 2006, “Şekil Hatırlamalı Cu-Al-Ni ve Cu-Zn-Al Alaşımların Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi .Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi. Kahramanmaraş.
- [4]. Aksu. Canbay. C., 2010, Bakır Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşım Üretimi ve Alaşımların Yapısal, Termal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [5]. Akdoğan, A., Nurveren, K., 2004, “Şekil Hafızalı Alaşımlar” İstanbul Yıldız Teknik Üniversitesi Makine Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü Makine Malzemesi ve İmalatı ABD, İstanbul.
- [6]. Çavdar, E., 2006, “Şekil Hatırlamalı Ni-Ti Alaşımlarında Difüzyonsuz faz Dönüşümünün Termodinamik Özellikleri” Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [7]. Gökdemir, N., 2006, “Şekil Hatırlamalı Cu-% 14,70 Al- % 4,72 Ni Alaşımında Martensitik Dönüşümün Kristalografik ve Kinetik Özellikleri” Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [8]. Işık, A., 2007, Fe-Pd Ferromagnetik Şekil Hafıza Alaşımının Kristalografisi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [9]. Dilibal, S., 2005, “Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşım Üretimi ve Şekil Bellek Eğitimi” Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10]. Özcan, G., 2010, “ Şekil Hafızalı Alaşımların Farklı Sıcaklıklarda (5-300 ° K) Magnetik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [11]. Ünal, N., 1989, Malzeme Bilgisi (Alaşımların İç Yapısı ve Özellikleri), Antalya.

- [12]. Gülsoy, H.Ö., Bilici, M. K., Bozkurt, Y., Salman, S., 2006, Enhancing the Wear Properties of Iron Based Powder Metallurgy Alloys by Boron Addition, Materials and Design.
- [13]. <http://www.ansiklopedi.turkcebilgi.com>.14.09.2015.
- [14]. <http://www.kou.edu.tr/elektrikyonetimmakalegonderilenler.pdf>423.14/09/2015
- [15]. <http://www.kisi.deu.edu.tr>.09.09.2015.
- [16]. Altın, S., 2009, Süper iletken BSCCO Whiskerlerin Büyüme Mekanizması ve Farklı Katkılamalara Bağlı Olarak Elektriksel ve Manyetik Özellikleri, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [17]. Dikici, G., 2009, Fe- %30 Ni-% Pd ve Fe-% 30 Ni-% 1 Pd-% 1 Mo Alaşımlarının Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- [18]. Okumuş, M., 2006, Al-Ni-Si Alaşımlarının Hızlı Katılaştırma ile Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [19]. Dodd, J. W., Tonge, K. H., Çeviren; Erdoğan, Baki, 1997, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara.
- [20]. Yorulmaz, E., 2005, Schiffin Termal Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [21]. Ünlü, F., 2007, Geçiş Metali Fosfin Komplekslerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [22]. Gökdemir, N., 2006, Şekil Hatırlamalı Cu-%14,70 Al %4,72 Ni Alaşımında Martensitik Dönüşümün Kristalografik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [23]. Şimşek, A., 2008, Kızartma Yağlarının Kararlılığı ve Termal Yöntemlerle Kalitesinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [24]. Kurt, B., Orhan, N., 2003, Şekil Hafızalı Alaşımların Kaynak Edilebilirliği, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları, 4.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Elazığ'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Elazığ'da tamamladım.1998 yılında Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümünü kazandım. 2003 Yılında mezun oldum. 2005-2010 yılları arasında gümrük muayene memuru ve 2010 yılından itibaren ise TOKİ Yazıkonak Çok Programlı Anadolu Lisesinde fizik öğretmeni olarak görev yapmaktayım.-