

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞEKİL HATIRLAMALI CuZnAl ALAŞIMLARINDA
SOĞUTMA HIZI ETKİLERİ VE ÇÖKELTİ KİNETİKLERİ

Murat ESKİL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

96340

ELAZIĞ
Ocak, 2000

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞEKİL HATIRLAMALI CuZnAl ALAŞIMLARINDA
SOĞUTMA HIZI ETKİLERİ VE ÇÖKELTİ KİNETİKLERİ

Murat ESKİL

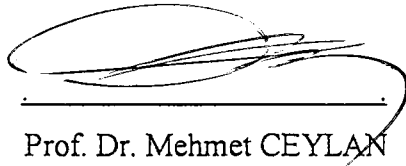
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MURAT ESKİL
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez, 01.02.2000 tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oy birliği / Oy çokluğu ile
Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.


Y. Doç. Dr. Nejdet KAYALI
Danışman


Prof. Dr. Osman ADIGÜZEL


Prof. Dr. Mehmet CEYLAN

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**ŞEKİL HATIRLAMALI CuZnAl ALAŞIMLARINDA SOĞUTMA HIZI ETKİLERİ
VE ÇÖKELTİ KİNETİKLERİ**

Murat ESKİL

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
2000, Sayfa: XIV+97

Şekil hatırlamalı bakır bazlı alaşımlar, dönüşüm öncesi ve sonrası uygulanan termal işlemlere çok duyarlı olup; bu etkiler alaşımların kristaloğrafik, morfolojik ve mekanik özelliklerinde veya diğer dönüşüm parametrelerinde önemli değişimlere sebep olabilir. Bu çalışmada, uygulanan farklı termal işlemler etkisiyle iki şekil hatırlamalı CuZnAl alaşımının bazı dönüşüm parametrelerinde ortaya çıkan değişimler X-ışını difraksiyonu, diferansiyel tarama kalorimetresi, taramalı elektron mikroskobu, optik metalografi ve sertlik ölçümü yöntemleriyle incelendi. β faz bölgesinden farklı ortamlarda soğutulan alaşım numunelerinde $L2_1 \rightarrow M18R$ martensitik dönüşümünün gerçekleştiği tespit edildi. M18R monoklinik martensit yapının örgü parametreleri ve bunların soğutma hızıyla değişimleri belirlendi. Ayrıca, 9R yapısı için $n = 1$ ve 18R yapısı için $n = 4$ olmak üzere $(h_1^2 - h_2^2) / 3 = (k_2^2 - k_1^2) / n$ bağıntısını sağlayan $(h_1 k_1 l)$ ve $(h_2 k_2 l)$ Miller indisli düzlem çiftlerinin Δd düzlemlerarası uzaklık farklarının soğutma ortamına bağlı değişimleri incelendi. Diferansiyel tarama kalorimetresi ölçümlerinden, ilk termal çevrimler için austenitik dönüşüm sıcaklıklarının sonraki termal çevrimlerdeki değerlerine göre oldukça yüksek çıktığı tespit edildi; bu sonuç, ilk çevrim öncesindeki martensit yapının çok güçlü stabilizasyona sahip olduğu şeklinde yorumlandı. Farklı reaksiyon hızı ölçümlerinden, ısıtma hızının artmasıyla ters dönüşüm sıcaklıklarının yükseldiği, fakat soğutma hızının artmasıyla ileri dönüşüm sıcaklıklarının düştüğü gözlemlendi. Taramalı elektron mikroskobu ve optik mikroskop olmak üzere iki farklı teknikte gerçekleştirilen mikroskobik gözlemlerde tane yapıları incelendi; birbiriyle uyumlu plaka grupları, plaka martensitler, V-tip martensit yapılanmaları, ikiz-benzeri bandlanmalar, çökelti fazları ve mikroçatlaklar tespit edildi. Bu tür morfolojik özelliklerin genellikle soğutma hızına fazlaca bağlı olmadığı görüldü. Termal çevrimleme etkisiyle numunelerin sertliklerinde ortaya çıkan artışlar, çevrimleme esnasında tersinmez süreçlerle oluşan dislokasyonlar gibi yapısal kusurlara dayandırıldı ve numunelerin daha kararlı bir yapıya geçişinin bir göstergesi olarak yorumlandı. Ayrıca, Alaşım 2 numunesinin sertlik ölçümlerinin Alaşım 1 numunesine göre daha büyük çıkması, Alaşım 2 nin alüminyum oranının daha büyük olmasına bağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: CuZnAl alaşımları, şekil hatırlama olayı, M18R martensit yapısı, soğutma hızı etkileri, düzlemlerarası uzaklık farkı, dönüşüm sıcaklıkları, martensit morfolojisi, çökelti kinetikleri, Vickers mikro sertliği.

SUMMARY
Master Thesis

**EFFECTS OF COOLING RATE AND PRECIPITATION KINETICS IN SHAPE
MEMORY CuZnAl ALLOYS**

Murat ESKİL

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
2000, Page: XIV+97

Copper-based shape memory alloys are very sensitive to the thermal effects before and after the transformation, and this effects may cause important changes on crystallographic, morphologic and mechanical properties or the other transformation parameters of the alloys. In this study, the changes which occurred on some transformation parameters of two shape memory CuZnAl alloys due to the effects of various thermal procedures have been investigated by using X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, scanning electron microscope, optical metallography and hardness measurements. At the specimens cooled from high temperature β phase region, the L2₁→M18R martensitic transformation was observed. The lattice parameters of M18R monoclinic martensitic structure and the changes occurred by cooling rate on lattice parameters were defined. In addition, spacing differences (Δd) between some selected pairs of diffraction planes with (h_1k_1l) ve (h_2k_2l) Miller indices satisfying the relation $(h_1^2 - h_2^2) / 3 = (k_2^2 - k_1^2) / n$ ($n=1$ for 9R and $n=4$ for 18R structure) were examined due to the cooling conditions. From the differential scanning calorimetry measurements, for the first thermal cycles, the austenitic transformation temperatures were found to be very high rather than the cycles which were after the first cycle. This result was interpreted that martensite structure has very strong stabilization before the first cycle. From the various cooling or heating rate measurements, it was observed that by the increase of the heating rate, the reverse transformation temperatures were increased, but by the increase of the cooling rate, the forward transformation temperatures were seen to be decreased. At the microscopic observations performed by two different methods named scanning electron microscope and optical microscope, the grain structures were observed; self accommodating martensite plate groups, plate martensites, V-type martensite structures, twin-like bands, precipitation phases and microcracks were found. It has been seen that usually these types of morphological characteristics have no influence by cooling rate from the β phase region. By the thermal cycling effects, the increases observed in the hardness of the specimens were thought to be the result of the structural defects like dislocations which formed during the irreversible processes and commented on that this process is the reflection of the transition to a more stabilized structure. In addition, it is suggested that the reason why the hardness result of Alloy 2 is higher than Alloy 1 is that the Al content of the Alloy 2 is higher than Alloy 1.

Key Words: CuZnAl alloys, shape memory effect, M18R martensitic structure, cooling rate effects, interplanes distance difference, transformation temperatures, martensite morphology, precipitation kinetics, Vickers micro hardness.

TEŞEKKÜR

“Şekil Hatırlamalı CuZnAl Alaşımlarında Soğutma Hızı Etkileri ve Çökelti Kinetikleri” adlı yüksek lisans tezimin hazırlanmasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Nejdett KAYALI’ ya saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, yapmış olduğum DSC çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Haluk KORALAY’a, optik mikroskop çalışmalarında deneysel çalışma imkanı sağlayan Doç. Dr. Nuri ORHAN’a , hem deneysel çalışmalarında hem de manevi olarak desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Arş. Gör. Soner BUYTOZ’a ve yetişmemde emeği geçen tüm hocalarıma, aileme ve çalışmamda maddi, manevi emeği geçenlere en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.



Murat ESKİL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	III
SUMMARY.....	IV
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ŞEKİL LİSTESİ.....	VIII
TABLO LİSTESİ.....	XIII
SİMGE LİSTESİ.....	XIV
1. GİRİŞ.....	1
2. KATILARDA MARTENSİTİK FAZ DÖNÜŞÜMLERİ.....	4
2.1 Ana Fazın Yapısı ve Kararlılığı.....	4
2.2 Soy Metal Martensitleri.....	8
2.2.1 Martensitik dönüşüm.....	8
2.2.2 Termoelastik martensit dönüşümü.....	9
2.2.3 Soy metal alaşımlarında martensit yapıları.....	10
2.3 Faz Diyagramları.....	12
3. YARIKARARLI β -FAZ ALAŞIMLARINDA ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI.....	14
3.1 Tek Yönlü Şekil Hatırlama Olayı.....	14
3.2 Çift Yönlü (Tersinir) Şekil Hatırlama Olayı.....	15
3.3 Dönüşüm Sıcaklıkları.....	18
4. YARI KARARLI β FAZ ALAŞIMLARINDA MARTENSİT STABİLİZASYONU VE YAŞLANDIRMA ETKİLERİ.....	20
4.1 Martensit Stabilizasyonu.....	20
4.2 Ana Fazda Yaşlandırma.....	21
4.3 Martensit Fazda Yaşlandırma.....	22
4.4 Dönüşüm Çevrimlemesi.....	24
5. SOĞUTMA HIZI ETKİLERİ VE ÇÖKELTİ KİNETİKLERİ.....	26
5.1 Soğutma Hızı ve Soğutma Ortamları.....	26
5.1.1 Soğutma hızı etkileri.....	27
5.2 CuZnAl Alaşımlarında Çökelti Oluşumu ve Etkileri.....	30
5.2.1 Ana ve martensit fazların mekanik özelliklerinin çökelti konsantrasyonu ile değişimi.....	30

5.2.2 Çökeltilerin dağılımı.....	31
5.2.3 Martensit fazı içerisine gömülü çökeltiler.....	32
6. DENEYSEL İŞLEMLER	33
6.1 X-ışını Difraksiyonu Ölçümleri	34
6.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Ölçümleri	34
6.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Gözlemleri.....	35
6.4 Optik Mikroskop Gözlemleri.....	35
6.5 Vickers Mikrosertlik Ölçümleri	35
7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
7.1 X-Işını Difraksiyonu Sonuçları	37
7.1.1 Alaşım 1 den elde edilen X-ışını sonuçları.....	40
7.1.2 Alaşım 2 den elde edilen X-ışını sonuçları.....	45
7.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Sonuçları.....	51
7.2.1 Alaşım 1 için DSC sonuçları	52
7.2.1.1 Alaşım 1 için dönüşüm sıcaklıklarının termal çevrimlemeyle değişimi	52
7.2.1.2 Alaşım 1 için dönüşüm sıcaklıklarının reaksiyon hızıyla değişimi	54
7.2.2 Alaşım 2 için DSC sonuçları	57
7.2.2.1 Alaşım 2 için dönüşüm sıcaklıklarının termal çevrimlemeyle değişimi	58
7.2.2.2 Alaşım 2 için dönüşüm sıcaklıklarının reaksiyon hızıyla değişimi	59
7.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Gözlemleri	63
7.3.1 Alaşım 1 numuneleri üzerinde SEM gözlem sonuçları	63
7.3.1 Alaşım 2 numuneleri üzerinde SEM gözlem sonuçları.....	67
7.4 Optik Mikroskop Gözlem Sonuçları	70
7.4.1 Alaşım 1 üzerinde optik mikroskop gözlem sonuçları.....	71
7.4.2 Alaşım 2 üzerinde optik mikroskop gözlem sonuçları	78
7.5 Sertlik Ölçümü Sonuçları	84
8. SONUÇLAR	87
9. KAYNAKLAR	93

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: Şekil hatırlama olayını açıklayan şematik gösterim [Olson ve Owen, 1992].....	2
Şekil 2.1: Termoelastik (AuCd) ve termoelastik olmayan (FeNi) martensitik dönüşümlerin histerisiz eğrileri [Olson ve Owen, 1992].....	5
Şekil 2.2: (a) Fe ₃ Al tipi (β_1) süperörgünün kristal yapısı, (b) (110) düzleminde atomların dizilişi, (c) (110) düzleminin alt ve üst düzlemlerindeki atomların dizilişi [Nishiyama, 1978].....	7
Şekil 2.3: (a) CsCl tipi (β_2) süperörgünün kristal yapısı, (b) (110) düzleminde atomların dizilişi, (c) (110) düzleminin alt ve üst düzlemlerindeki dizilişi [Nishiyama, 1978].....	7
Şekil 2.4: Cu ₂ MnAl tipi (β_3) süperörgünün kristal yapısı ve örgü atomlarının konumları [Roh vd., 1992a].....	7
Şekil 2.5: Martensitik dönüşümün difüzyonsuz tabiatına bağlı düzlem ve doğrultulardaki değişim [Olson ve Owen, 1992].....	9
Şekil 2.6: B2 türü β_2 ana fazdan ortaya çıkan periyodik istiflenme yapıları martensit içindeki sıkı paket düzlemlerinin üç tipi [Miyazaki ve Otsuka, 1989].....	11
Şekil 2.7: DO ₃ tipi β_1 ve L2 ₁ tipi β_3 ana fazlardan ortaya çıkan periyodik istiflenme yapıları martensit içindeki sıkı paket düzlemlerinin altı tipi [Miyazaki ve Otsuka, 1989].....	11
Şekil 2.8: Şekil 2.6 ve 2.7 de gösterilen sıkı paket düzlemlerinin farklı istiflenmeleriyle oluşan martensit yapıları [Miyazaki ve Otsuka, 1989].....	12
Şekil 2.9: CuZn alaşım sisteminin faz diyagramı [Miyazaki ve Otsuka, 1989].....	13
Şekil 2.10: CuZnAl alaşım sisteminin faz diyagramları, (a) sabit %4 Al için, (b) Sabit % 6 Al için [Kayalı, 1993].....	13
Şekil 3.1: Tek ve çift yönlü şekil hatırlama olayının şematik gösterimi [Kayalı, 1993].....	14
Şekil 3.2: $T_1 > A_f$ sıcaklığında gerçekleşen suniesneklilik ile ilgili şematik zor-zorlanma eğrisi, σ_T^{P-M} : ana fazdan martensit faza dönüşümü sağlayan zor, σ_T^{M-P} martensit fazdan ana faza dönüşümü sağlayan zor, σ_y^P martensitin plastik akma zoru, ϵ : toplam zorlanma, ΔH : toplam zorlanmanın tersinmez bileşeni [Kayalı, 1993].....	14
Şekil 3.3: Şekil hatırlama olayı ile ilgili zor-zorlanma eğrisinin şematik gösterimi (a) Deformasyon aşaması, (b) Numune ısıtılırken şeklin kendine gelmesi [Kayalı, 1993].....	17
Şekil 3.4: Şekil hatırlamalı alaşımlarda termomekanik olarak, çift yönlü şekil hatırlama olayının sıcaklık-zorlanma eğrisi [Thumann ve Hornbogen, 1988].....	17

Şekil 4.1: CuAlNi alaşımında oda sıcaklığında yaşlandırma süresinin bir fonksiyonu olarak Vickers sertliğinin değişimi [Kennon vd., 1982].....	22
Şekil 4.2: CuAlNi alaşımında oda sıcaklığında yaşlandırma süresinin bir fonksiyonu olarak şekil kazanma oranının değişimi [Kennon vd., 1982].....	22
Şekil 5.1: Değişik ısıtma işlemlerin şematik gösterimi [Leu ve Hu, 1991].....	26
Şekil 5.2: Bir CuZnAl alaşımından (a) Çeşitli sıcaklıklarda alınmış kısmi X-ışını difraktoğramları, (b) Başka sıcaklıklarda alınmış kısmi X-ışını difraktoğramları [Suzuki vd., 1989].....	29
Şekil 5.3: Bir tane (grain) içerisinde dağılmış çökeltiler	31
Şekil 7.1: Alaşım 1 numunesinin imal edildikten sonraki orijinal halinden elde edilen tipik X-ışını difraktoğramı.....	39
Şekil 7.2: Alaşım 2 numunesinin imal edildikten sonraki orijinal halinden elde edilen tipik X-ışını difraktoğramı.....	39
Şekil 7.3: Hızlı soğutma sonrasında martensitik şartlarda Alaşım 1 numunesinden elde edilen X-ışını toz difraktoğramı.....	40
Şekil 7.4: Buzlu su içerisine atılarak ani soğutma işlemine tabi tutulan, bu işlemten hemen sonra 1 saat kaynayan suda bekletilen ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.....	41
Şekil 7.5: 100°C deki yağ içerisine atılıp burada 1 saat bekletilen ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.....	42
Şekil 7.6: 100°C deki kaynayan su içerisine atılıp burada 1 saat bekletilen ve daha sonra buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.....	43
Şekil 7.7: Havada soğutulan Alaşım 1 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.....	43
Şekil 7.8: Homojenleştirme işleminden sonra fırın içinde 450°C ye soğutulan ve burada 30 dakika bekletildikten sonra buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinden alınan X-ışını difraktoğramı.....	44
Şekil 7.9: Hızlı soğutma sonrasında martensitik şartlarda Alaşım 2 numunesinden elde edilen X-ışını toz difraktoğramı.....	46
Şekil 7.10: Buzlu su içerisine atılarak ani soğutma işlemine tabi tutulan, bu işlemten hemen sonra 1 saat kaynayan suda bekletilen ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan Alaşım 2 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.....	46
Şekil 7. 11: 100°C deki yağ içerisine atılıp burada 1 saat bekletilen ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan Alaşım 2 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.....	47

Şekil 7.12: 100°C de kaynayan su içerisine atılıp burada 1 saat bekletilen ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan Alaşım 2 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.....	48
Şekil 7.13: Havada soğutulan Alaşım 2 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.....	49
Şekil 7.14: Cu-24,98Zn-4,43Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 1 in 1., 2. ve 3. termal çevrimlerde 5°C/dakika ısıtma hızı için DSC eğrileri.....	53
Şekil 7.15: Cu-24,98Zn-4,43Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 1 in 1., 2. ve 3. termal çevrimlerde 5°C/dakika soğutma hızı için DSC eğrileri.....	54
Şekil 7.16: Cu-24,98Zn-4,43Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 1 in 5°C/dakika, 10°C/dakika, 15°C/dakika, 20°C/dakika ve 25°C/dakika ısıtma hızları için DSC eğrileri.....	55
Şekil 7.17: Cu-24,98Zn-4,43Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 1 in 5°C/dakika, 10°C/dakika, 15°C/dakika, 20°C/dakika ve 25°C/dakika soğutma hızları için DSC eğrileri.....	55
Şekil 7. 18: Alaşım 1 e ait endotermik reaksiyon için Kissinger eğrisi.....	56
Şekil 7. 19: Alaşım 1 e ait ekzotermik reaksiyon için Kissinger eğrisi.....	57
Şekil 7. 20: Cu-21,62Zn-5,68Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 2 nin 1., 2. ve 3. termal çevrimlerde 5°C/dakika ısıtma hızı için DSC eğrileri.....	58
Şekil 7. 21: Cu-21,62Zn-5,68Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 2 nin 1., 2. ve 3. termal çevrimlerde 5°C/dakika soğutma hızı için DSC eğrileri.....	59
Şekil 7.22: Cu-21,62Zn-5,68Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 2 nin 5°C/dakika, 10°C/dakika, 15°C/dakika, 20°C/dakika ve 25°C/dakika ısıtma hızları için DSC eğrileri.....	22
Şekil 7.23: Cu-21,62Zn-5,68Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 2 nin 5°C/dakika, 10°C/dakika, 15°C/dakika, 20°C/dakika ve 25°C/dakika soğutma hızları için DSC eğrileri.....	61
Şekil 7. 24: Alaşım 2 ye ait endotermik reaksiyon için Kissinger eğrisi.....	61
Şekil 7. 25: Alaşım 2 ye ait ekzotermik reaksiyon için Kissinger eğrisi.....	62
Şekil 7.26: Ani soğutma yapılan alaşım 1 numunesinin genel tane yapısı (x2500).....	64
Şekil 7.27: Buzlu su içerisine atıldıktan hemen sonra 100°C de kaynayan su içerisinde 1 saat üst-soğutma yapılan ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan numunede Widsmantatten yapılara benzeyen plakalanmalar ve β ana fazından ayrıışan α çökelti fazları (x1500).....	65
Şekil 7.28: 100°C de kaynayan suda kademeli-soğutulan ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilen ve sonra buzlu suda soğutulan numuneye ait çökelti fazları (x1000).....	65
Şekil 7.29: Havada soğutulan numuneye ait plaka yapıları (x1500).....	66

Şekil 7.30: Havada soğutulan numuneye ait tane sınırlarında bulunan α çökeltileri (x1000).....	66
Şekil 7.31: Havada soğutulan numuneye ait tane sınırlarında bulunan sürekli çökeltiler (x2500).....	66
Şekil 7.32: Buzlu suda soğutulmuş numuneye ait birbiriyle uyumlu plaka grupları (x1000).....	68
Şekil 7.33: Buzlu su içerisine atıldıktan hemen sonra 100°C de kaynayan su içerisinde 1 saat tavlanan ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan numuneye ait ince plakalar (x1000).....	68
Şekil 7.34: 100°C deki yağ içerisinde 1 saat süreyle tavlanan ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan numuneye ait mikroçatlak oluşumu (x1700).....	69
Şekil 7.35: 100°C deki kaynayan suda soğutulan ve bu sıcaklıkta 1 saat tavlanan ve daha sonra buzlu suda soğutulan numuneye ait alttane görünümü (x1000).....	69
Şekil 7.36: Doğrudan buzlu suda soğutulmuş Alaşım 1 numunesine ait martensit morfolojisi (x100).....	72
Şekil 7.37: Doğrudan buzlu suda soğutulmuş Alaşım 1 numunesi içerisinde çökelti oluşumu (x400).....	72
Şekil 7.38: Doğrudan buzlu suda soğutulmuş Alaşım 1 numunesinde plakalar üzerinde yüksek sıcaklıktan farklarından dolayı oluşan bandlar (x1000).....	72
Şekil 7.39: Buzlu suda ani soğutma sonrası 100°C deki suda 1 saat süreyle tavlanan sonra tekrar suda soğutulan numuneye ait (a) yoğun çökelti fazları (x100), (b) tane yapısı (x400), (c) tane sınırında meydana gelen çökelti fazları (1000).....	73
Şekil 7.40: 100°C deki yağ içerisinde 1 saat bekletildikten sonra buzlu suda soğutulan numuneye ait (a) farklı yönelime sahip plakalar (x100), (b) birbiriyle uyumlu plaka grupları (x400).....	74
Şekil 7.41: 100°C deki kaynayan su içine atıldıktan ve orada 1 saat süreyle tavlandıktan sonra buzlu su içerisinde soğutulan numuneye ait tane yapısı (x100).....	75
Şekil 7.42: 100°C de kaynayan suda soğutulduktan sonra buzlu su içerisinde soğutulan numuneye ait farklı yönelimlere sahip plaka grupları (x400).....	75
Şekil 7.43: 100°C de kaynayan suda soğutulduktan ve burada 1 saat bekletildikten sonra buzlu su içerisinde soğutulan numuneye ait (a) çökelti yapıları (x1000), (b) aynı yapıların büyütülmüş şekli (x1500).....	76

Şekil 7.44: Havada soğutmaya bırakılan numune içerisinde plaka ve çökelti oluşumu (x100).....	77
Şekil 7.45: Havada soğutmaya bırakılan numune içerisinde çökelti oluşumları ve mızrak şekilli plakalar(x400).....	77
Şekil 7.46: Doğrudan buzlu suda soğutulmuş Alaşım 2 numunesine ait martensit morfolojisi (x100).....	78
Şekil 7.47: Doğrudan buzlu suda soğutulmuş Alaşım 1 numunesi içerisinde (a) ısıtma işleminden dolayı martensit plakaları üzerinde oluşan ikiz benzeri yapılanma (x400), (b) (x1000) ve (c) aynı yapıların daha büyük büyütme ölçeklerinde alınmış mikrografları (x1500).....	79
Şekil 7.48: Buzlu suda soğutulduktan hemen sonra 100°C deki kaynayan su içerisinde 1 saat yaşlandırılan ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan Alaşım 2 numunesindeki tane yapılanması (x100).....	80
Şekil 7.49: Buzlu suda soğutulduktan hemen sonra 100°C deki kaynayan su içerisinde 1 saat yaşlandırılan ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan Alaşım 2 numunesinde, (a) plaka üzerinde band oluşumları (x400), (b) bu bandlar için elde edilen farklı bir fotoğraf (x1000).....	81
Şekil 7.50 100°C deki yağ içerisine atılan ve burada 1 saat yaşlandırdıktan sonra buzlu suda soğutulan numunede tane yapısı (x100).....	81
Şekil 7.51: Kaynayan su içerisinde 1 saat bekletildikten sonra buzlu su içerisinde soğutulan numuneye ait birbiriyle uyumlu plaka yapıları ve çökelti oluşumu (x100).....	82
Şekil 7.52: Kaynayan su içerisinde 1 saat bekletildikten sonra buzlu su içerisinde soğutulan numuneye ait plaka yapıları (x400).....	82
Şekil 7.53: Havada soğutmaya bırakılan Alaşım 2 numunesine ait tane ve plaka yapıları (x100).....	83
Şekil 7.54: Havada soğutmaya bırakılan Alaşım 2 numunesine ait tane ve plaka yapıları (x1000).....	83
Şekil 7.55: Alaşım 1 için Vickers sertliğinin çevrim sayısına göre değişimi.....	85
Şekil 7.56: Alaşım 2 için Vickers sertliğinin çevrim sayısına göre değişimi.....	85

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1: Martensitik dönüşüm tiplerinin genel karakteristikleri.....	6
Tablo 2.2: Şekil hatırlama ve sunielastik özelliği gösteren bazı demirsiz alaşımlar [Kayalı, 1993].....	6
Tablo 6.1 : Bu çalışmada kullanılan alaşımların kimyasal kompozisyonları ve e/a oranları [Kayalı, 1993].....	33
Tablo 7.1: Alaşım 1 in farklı ortamlarda soğutulan toz numunelerine ait X-ışını piklerinden hesaplanan düzlemlerarası Δd uzaklık farklarının değişimleri.....	45
Tablo 7.2: Alaşım 2 nin farklı ortamlarda soğutulan toz numunelerinden elde edilen X-ışını toz difraktoğramlarından hesaplanan düzlemlerarası Δd uzaklık farklarının değişimleri.....	50
Tablo 7.3: Alaşım 1 numunesi için, çevrim sayısı ve uygulanan ısıtma ve soğutma hızı programları için elde edilen deneysel sonuçlar.....	57
Tablo 7.4: Alaşım 1 numunesi için, çevrim sayısı ve uygulanan ısıtma ve soğutma hızı programları için elde edilen deneysel sonuçlar.....	62

SİMGE LİSTESİ

- A_s : Martensit→austenit dönüşümünde austenit başlama sıcaklığı.
 A_f : Martensit→austenit dönüşümünde austenit yapının tamamlandığı sıcaklık.
 M_s : Austenit → martensit dönüşümünde martensit başlama sıcaklığı.
 M_f : Austenit → martensit dönüşümünde martensit yapının tamamlandığı sıcaklık.
 d : Kristal yapıda düzlemlerarası mesafe.
 Δd : Kristal yapıda düzlemlerarası mesafe farkı.
bcc : Hacim merkezli kübik yapı.
fcc : Yüzey merkezli kübik yapı.
fct : Yüzey merkezli tetragonal yapı.
 a : Kristal yapıda x-ekseni boyunca örgü parametresi.
 b : Kristal yapıda y-ekseni boyunca örgü parametresi.
 c : Kristal yapıda z-ekseni boyunca örgü parametresi.
 β : Kristal yapıda y ve z eksenleri arasındaki açı.
 hkl : Kristal yapıda düzlemleri belirleyen indis sistemi (Miller indisleri).
M9R : Modife olmuş 9R martensit yapı.
M18R : Modife olmuş 18R martensit yapı.
 R : Gaz sabiti.
 T : Sıcaklık (°K).
 T_0 : Yaşlandırma öncesi dönüşüm sıcaklığı.
 β : e/a oranı (elektron/atom) 1,5 civarında olan süperörgülü bcc ana faz.
 β_1 : DO₃ türü ana faz yapısı (bcc).
 β_2 : B2 türü ana faz yapısı (bcc).
 β_3 : L2₁ türü ana faz yapısı (bcc).
 α' : Düzensiz 3R martensit yapısı.
 α : Çökelti fazı.
 γ : Çökelti fazı.
 γ_2 : Beta brass yapı.
 σ : Zor.
 ε : Zorlanma.
 σ_T^{M-P} : Martensit fazdan ana faza dönüşümü başlatan zor eşiği.
 σ_T^{P-M} : Ana fazdan martensit faza dönüşümü başlatan zor eşiği.
 σ_T^P : Katının akma noktasına karşı gelen zor eşiği (akma zoru).
 ΔS : Faz dönüşümünden dolayı entropide meydana gelen değişim.

1. GİRİŞ

İlk olarak, 1888 yılında Amerikan metalurjist Howe çelik içerisinde farklı mikroyapılar bulunduğunu göstermiştir. Onun bu yeni mikroyapılara vermiş olduğu ferrit, perlit ve sementit isimleri kalıcı oldu; fakat onun vermiş olduğu isimlerden “hardenit”, Adolph Martens’in adını alarak “martensit” (martensite) olarak kullanılmaya başlandı [Olson ve Owen, 1992]. Buna, Roberts-Austen’dan sonra Osmond’un teklifiyle austenit (austenite) terimi de eklendi. Martensite dayalı ilk çalışmaların tümü çelik üzerinde yapıldı, daha sonra aynı özelliklere sahip diğer alaşımlar için de birçok araştırmacı aynı terimi kullanmıştır.

Bir katı içerisindeki homojen bölgelere genellikle “faz” adı verilir. Katıdan katıya bir faz dönüşümünün gerçekleşmesi için gerekli olan sıcaklık, zor ve/veya basınç değişimine bağlı olarak; bir martensitik dönüşüm, makroskobik ölçekte “invariant düzlem zorlanması” olarak tanımlanan bir kayma ya da yerdeğiştirme hareketi olarak gerçekleşir. Martensitik dönüşüm, austenit faz olarak adlandırılan dönüşüm öncesi kristal yapının, sıcaklık ve uygulanan zorun ayrı ayrı veya birlikte etkisiyle martensit yapıya dönüşmesi olayıdır. Birçok metal ve alaşım sisteminde gözlenen ve birinci mertebeden yapısal bir faz dönüşümü olan bu dönüşümlerin en önemli özelliği, atomların ilk komşuluklarının dönüşüm sonrasında korunarak difüzyonsuz olarak gerçekleşmesidir. Bu dönüşümler, termoelastik ve termoelastik olmayan martensitik dönüşümler olmak üzere ikiye ayrılır. Termoelastik martensitik dönüşüm sergileyen bazı özel alaşımlar süperelastiklik (silgibenzeri davranış), tek ve çift yönlü şekil hatırlama etkisi gibi bazı mekanik etkiler gösterebilir. β faz alaşımlarında matris ya da martensit plakaları, esas olarak elastik olarak meydana gelir ve ters dönüşüm için gerekli olan ısıtma sonucu martensit plakaları tekrar kaybolurlar.

Şekil hatırlama olayının mekanizması Şekil 1.1 de şematik olarak gösterilmiştir. Şekil hatırlamalı alaşım, uygun termomekanik işlemler gerçekleştirildiğinde önceden sahip olunan şekil ya da büyüklüğe sahip olabilen bir grup alaşım sistemine verilen isimdir. Şekil hatırlamalı bir alaşım, düşük sıcaklıktaki martensit fazında deforme edildikten sonra üzerindeki zor kaldırıldığında (genellikle M_f sıcaklığının altında), martensit fazdan ana faza dönüşecek şekilde A_f sıcaklığının üzerine ısıtıldığında kendi orijinal austenitik şeklini hatırlayacaktır. % 6-8 arasındaki zorlanmalar tamamiyle hatırlanır [Olson ve Owen, 1992]. Orijinal şekli tekrar hatırlama olayı, deforme olmuş martensit fazının geri dönüşümü ile ilgilidir.

Genellikle, düşük sıcaklık fazında deforme edilen numune yüksek sıcaklıklarda deformasyon öncesi durumuna geri döner. Numune tekrar soğutulduğunda deforme edilmeden önceki şeklini almıyorsa, bu olaya “tek yönlü şekil hatırlama olayı” denir. Tek yönlü şekil hatırlama olayında, çift yönlü şekil hatırlama olayına nazaran eski şekli hatırlama kapasitesi daha fazladır [Olson ve Owen, 1992]. Bazı alaşımlar ise tekrarlanan ısıtma ↔ soğutma çevrimleri sonrası tekrar şekil değişimine uğrarlar. Bu olaya da “çift yönlü (tersinir) şekil hatırlama olayı” denir.

Martensitik şartlarda deforme edilmiş şekil hatırlamalı bir alaşım, A_f sıcaklığının üzerine ısıtılırsa sadece termal etkiyle eski şeklini kazanır. Çift yönlü şekil hatırlama olayında, bu durumun tersi olarak numune M_f sıcaklığının altına soğutulursa yine sadece termal etkiyle martensitik konfigürasyonunu hatırlamaktadır. Cu-Zn tek kristalleri üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda, çevrimler esnasında çift yönlü şekil hatırlama olayına iki farklı şekilde rastlanabileceği görülmüştür [Olson ve Owen, 1992]. Bunlardan ilki şekil hatırlama etkisi çevrimlemesidir (SME cycling). Bu işlem, numuneyi M_f sıcaklığının altına soğutarak

tercih edilen bir martensit varyantını elde etmek için deforme etmeyi, daha sonra da A_f sıcaklığının üzerine ısıtmayı gerektirir. Bu işlem birkaç kez tekrar edildiğinde martensitin deformasyon (gerginlik, sıkışma, eğilme gibi) davranışı değişmez kalır. İkincisi ise zor etkili martensitik dönüşümdür (SIM). Bu dönüşümü gerçekleştirmek için numuneyi M_s sıcaklığının üzerinde deforme etmek gerekir. Uygulanan zor kaldırıldığında numune eski orijinal halini alacaktır. Aynı zor tekrar uygulandığında, yine aynı şekil değişimi meydana gelir.

Isıl işlem süreçleri, bakır bazlı alaşımlardaki şekil hatırlama etkisini ve diğer kinetikleri çok güçlü bir şekilde etkiler [Lai vd., 1996]. Çoğu bakır bazlı alaşımlarda, en yakın atomik komşuluklar hızlı soğutma işleminden önemli şekilde etkilenirler. Farklı soğutma ortamları, yani farklı soğutma hızları atomik düzen derecesinde, martensit türünde ve dönüşüm sıcaklıklarında farklı etkiler gösterebilir.

Katı durumdaki faz değişimleri, genel olarak dönüşümler ve çökelmeler (ayrışmalar) olmak üzere iki kısma ayrılır. Çökelme, sıcaklığın azalması ile çözünebilirliğin düşmesi halinde, katı çözeltiden bir veya birkaç fazın ayrışması olayıdır. Ayrışan fazın bileşimi ve örgü yapısı başlangıç fazından farklıdır. Çökelti fazları öncelikle tane sınırlarında olmak üzere genellikle ikiz sınırları, boşluk ve dislokasyon konsantrasyonunun fazla olduğu bölgelerde ve diğer örgü kusurlarının bulunduğu bölgelerde oluşur. Çökelme olayı, sıcaklığa ve zamana bağlı olup hızlı soğutma ile büyük ölçüde engellenebilir.

Bu araştırmada, üzerinde çalışılan iki şekil hatırlamalı CuZnAl alaşımı üzerinde farklı soğutma hızlarına bağlı olarak ortaya çıkabilecek yapısal, kinetik ve morfolojik değişimler çeşitli deneysel yöntemler kullanılarak incelendi. Farklı soğutma hızlarında β ana fazdan soğutulan numunelerin X-ışını toz difraksiyonu desenleri elde edilerek indislendi. Bu desenler kullanılarak martensit yapıların örgü parametreleri ve martensit fazdaki düzen derecesini yansıtabilen Δd düzlemlerarası uzaklık farkları elde edildi. Hiçbir ısıl işlem uygulanmamış alaşım numunelerinin dönüşüm sıcaklıklarında, dönüşüm entalpilerinde ve dönüşüm histerisizinde ortaya çıkan değişimler diferansiyel tarama kalorimetresi tekniği kullanılarak incelendi. Ayrıca, ileri ve ters dönüşümler için aktivasyon enerjileri de bu teknikle hesaplandı. Bundan başka, farklı soğutma hızlarında soğutulmuş ve farklı sürelerle yaşlandırılmış alaşım numunelerinin morfolojilerinde ortaya çıkabilecek değişimler, taramalı elektron mikroskobu ve optik mikroskop kullanılarak incelendi. Numunelerin sertliklerinde dönüşüm çevrimlemesi sonunda ortaya çıkan değişimler ise, Vickers mikro sertlik ölçümleriyle belirlendi.

2. KATILARDA MARTENSİTİK FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Yapısal faz dönüşümleri difüzyonlu ve difüzyonsuz olmak üzere iki gruba ayrılır [Torra ve Tachoire, 1990]. Bir maddenin yapısının martensit yapı olarak adlandırılması için maddenin belli bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bu dönüşümler, atomların birlikte hareketini kapsadığından dolayı “askeri dönüşümler” olarak; difüzyonlu dönüşümler ise atomların birlikte hareketini kapsamadığından ve yerdeğiştirme atomik boyutlardan büyük olabildiğinden dolayı “sivil dönüşümler” olarak da adlandırılır [Porter ve Easterling, 1996]. Kural olarak, tüm metaller soğutma veya ısıtma sıcaklığı yeteri kadar hızlı tutulduğunda difüzyonsuz dönüşüme uğrayabilirler. Birçok metalik veya metalik olmayan bileşik ve minerallerde martensitik dönüşüm meydana gelebilir.

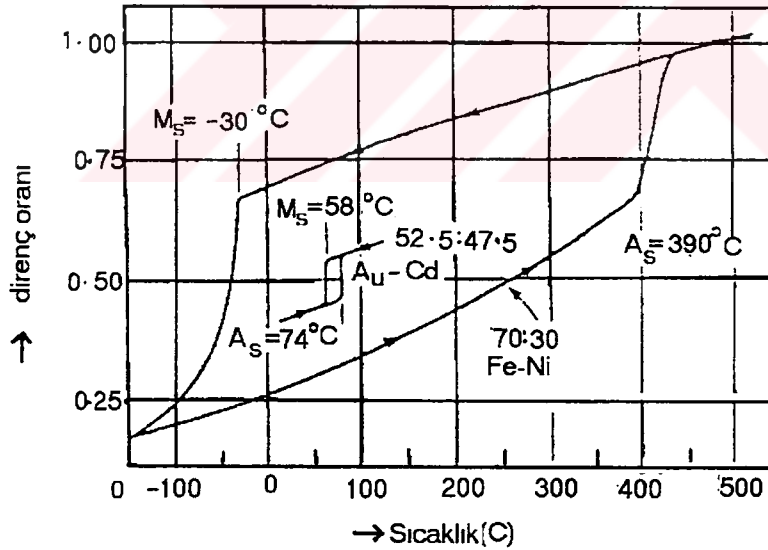
Şekil 2.1 ve Tablo 2.1 de görüldüğü gibi, martensitik dönüşümlerin termoelastik olan bir tipi vardır. Tablo 2.2 de ise şekil hatırlama olayı gösteren bir grup alaşım ve bazı özellikleri verilmiştir. Termoelastik olmayanlarda dönüşüm, soğutma esnasında ani bir patlama (burst) reaksiyonuyla atermal olarak ana faz içinde yayılarak gerçekleşir [Kayalı, 1993]. Martensitik dönüşüm, dönüşümdeki zorlanma enerjisi, dönüşüm kinetiklerini ve morfolojiyi etkileyen birinci dereceden yapısal bir faz dönüşümüdür. Dönüşüm sonucunda numune makroskobik bir şekil değişimine uğrar. Ana dönüşüm mekanizması homojen bir kesmeden oluşur. Dönüşüm, termal etkiyle veya zor etkili olarak ya da her iki etkiyle birden gerçekleşebilir. Deneyler, sıcaklık düşürüldüğünde ya da arttırıldığında martensit plakaların da buna göre büyüyeceğini ya da küçüleceğini göstermiştir.

2.1 Ana Fazın Yapısı ve Kararlılığı

Termoelastik dönüşüme uğrayan bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımların ana fazları, bcc süperörgülü yapılara sahiptirler [Tarhan ve Bor, 1997]. Martensit fazının hangi düzende yapılacağı alaşımların kompozisyonuna ve ısıtma işlemine bağlıdır [Tsuchiya vd., 1994]. bcc fazın kararlı süperörgülü yapıları düzensiz A2; düzenli B2 (CsCl), DO₃ (Fe₃Al) ve L2₁ (Cu₂MnAl) olmak üzere dört tipte bulunabilir. Ana fazları, bcc yapıya bağlı olarak süperörgüye sahip olan alaşımlardan elektron/atom (e/a) oranları 1,5 civarında olanlar, β faz alaşımları olarak adlandırılır [Kayalı, 1993]. DO₃ tipli süperörgüler β_1 , B2 tipli süperörgüler β_2 ve L2₁ tipli süperörgüler β_3 olarak da adlandırılırlar. Fe₃Al, CsCl ve Cu₂MnAl tipi kristal

yapılarda $(110)_{bcc}$ düzlemlerindeki atomik diziliş sırasıyla Şekil 2.2, 2.3 ve 2.4 de görülmektedir. Soğutma veya zor altında oluşan martensitler; B2 düzenli ana fazdan oluşuyorsa 3R, 9R, 2H yapılarından birine; $L2_1$ düzenli ana fazdan oluşuyorsa 6R, 18R, 2H düzenli martensit yapılarından birine dönüşürler [Tarhan ve Bor, 1997]. Bu dönüşüm sonucunda oluşan martensit fazları sıkı paket yapılara sahiptirler. Ramsdell işaretleme sistemine göre R ve H sırasıyla rombohedral ve hekzagonal simetriyi simgelerler. β faz alaşımların martensit fazlarındaki atomların dağılımı ve yerleşim düzeni ana fazdaki ile yakından ilgilidir. Bu alaşımlarda martensitik fazlar, ana fazın kristal yapısından kaynaklanan süperörgülü yapılara sahiptir. Dönüşümde difüzyon olmadığından, ana fazdaki mikroyapısal hatalar martensit fazına aynen aktarılır [Tarhan ve Bor, 1997a].

Bu alaşımlarda β fazı genellikle sadece yüksek sıcaklıklarda kararlıdır, fakat suda soğutma etkisiyle düşük sıcaklıklarda yarı kararlı olarak kalabilirler. İki veya üç bileşenden oluşan alaşımlarda B2 ve $L2_1$ yapıları, farklı kompozisyonlarda veya aynı sabit kompozisyon için farklı sıcaklıklarda görülebilir [Kayalı, 1993]. CuZnAl alaşımları için soğutma sırasında iki farklı düzen durumu geçişi gerçekleşir. Bunlardan birincisi, düzensiz A_2 halinden düzenli B_2 haline geçiştir. İkinci geçiş türü ise B2 den $L2_1$ düzenine geçiştir [Manosa vd., 1998].



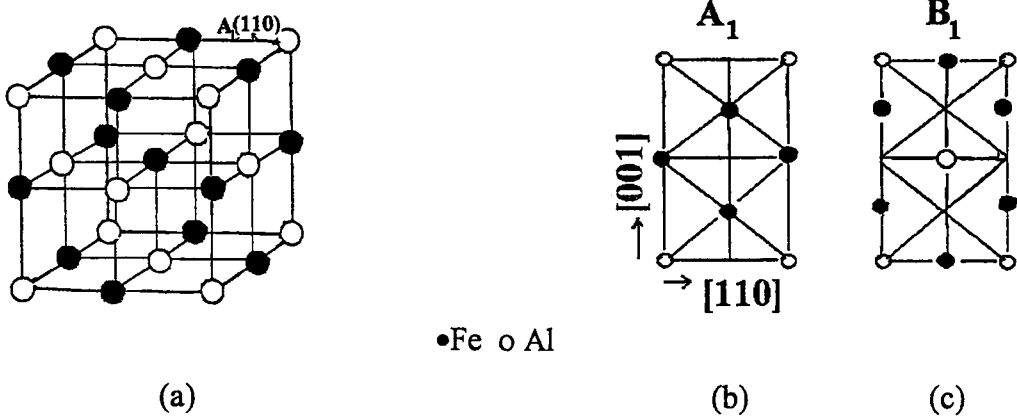
Şekil 2.1: Termoelastik (AuCd) ve termoelastik olmayan (FeNi) martensitik dönüşümlerin histerisiz eğrileri [Olson ve Owen, 1992].

Tablo 2.1: Martensitik dönüşüm tiplerinin genel karakteristikleri.

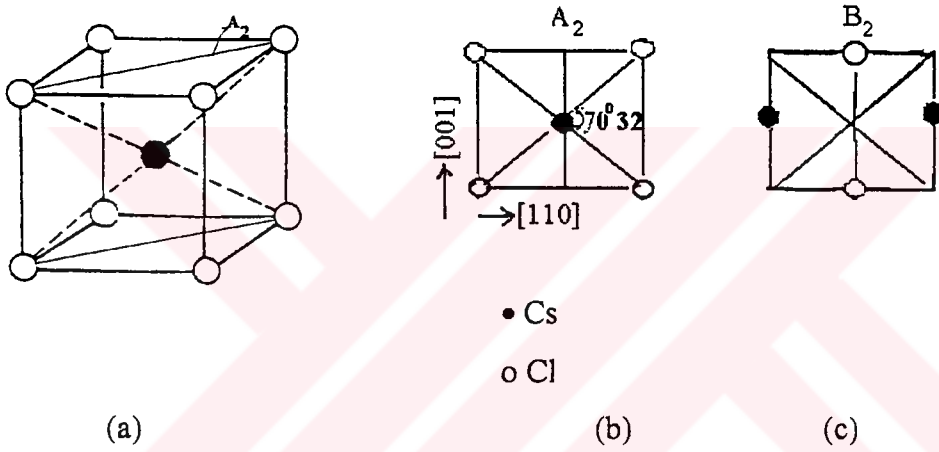
Tip	Çekirdeklenme	Büyüme	Kristal kusurları
Termoelastik	Soğutma etkisi	Sıcaklık düşüşüyle orantılı	Dönüşüm etkili
Termoelastik olmayan	Soğutmanın ani etkisi	Ani ve hızlı, soğutma hızından bağımsız	Dönüşüm etkili ve plastik deformasyonla

Tablo 2.2: Şekil hatırlama ve sunielastiklik özelliği gösteren bazı demirsiz alaşımlar [Kayalı, 1993].

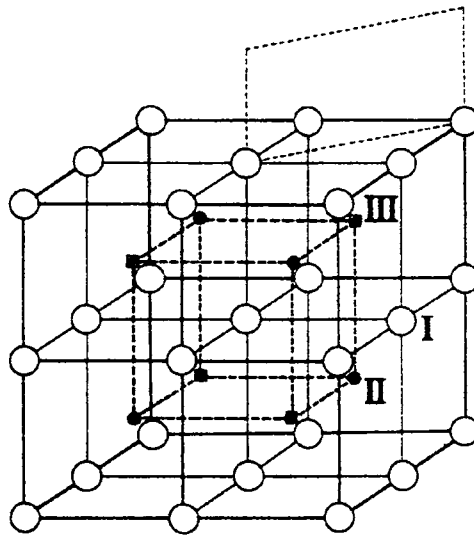
Alaşım	Kompozisyon (atomik %)	Yapı değişimi	Sıcaklık histerisizi (°C)	Düzen durumu
Ag-Cd	44~49Cd	B2→2H	~15	düzenli
Au-Cd	46.5~50Cd	B2→2H	~15	düzenli
Cu-Zn	38.5~41.5Zn	B2→9R, rombohedral M9R	~10	düzenli
Cu-Zn-X (X=Si, Sn, Al, Ga)	Birkaç at. %	Düzensiz (DO ₃) → 9R (18R) B2 (L2 ₁) → M9R (M18R)	~10	düzenli
Cu-Al-Ni	28~29Al 3~4.5Ni	DO ₃ →2H	~35	düzenli
Cu-Sn	~15Sn	DO ₃ →2H, 18R	—	düzenli
Cu-Au-Zn	23~28Au 45~47Zn	Heusler→18R	~6	düzenli
Ni-Al	36~38Al	B2→3R	~10	düzenli
Ti-Ni	49~51Ni	B2→Monoklinik B2→Rombohedral	20~100 1~2	düzenli
In-Tl	18~23Tl	FCC→FCT	~4	düzensiz
In-Cd	4~5 Cd	FCC→FCT	~3	düzensiz
Mn-Cu	5~35 Cu	FCC→FCT	—	düzensiz



Şekil 2.2: (a) Fe_3Al tipi (β_1) süperörgünün kristal yapısı, (b) (110) düzleminde atomların dizilişi, (c) (110) düzleminin alt ve üst düzlemlerindeki atomların dizilişi [Nishiyama, 1978].



Şekil 2.3: (a) CsCl tipi (β_2) süperörgünün kristal yapısı, (b) (110) düzleminde atomların dizilişi, (c) (110) düzleminin alt ve üst düzlemlerindeki dizilişi [Nishiyama, 1978].



Şekil 2.4: Cu_2MnAl tipi (β_3) süperörgünün kristal yapısı ve örgü atomlarının konumları [Roh vd., 1992a].

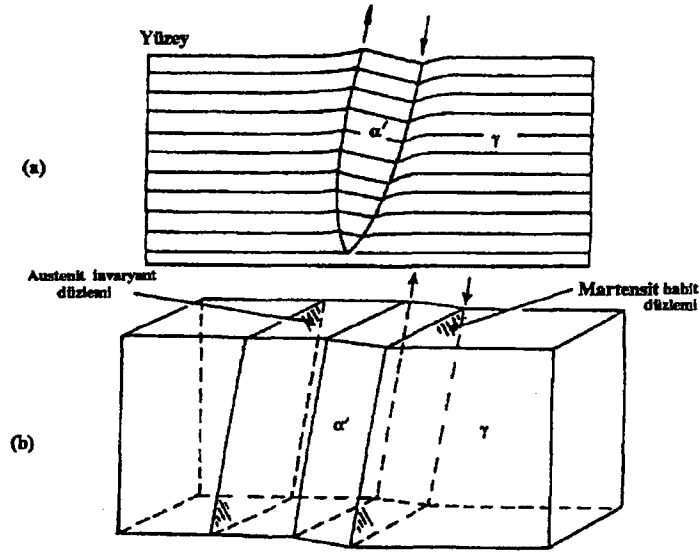
2.2 Soy Metal Martensitleri

2.2.1 Martensitik dönüşüm

Martensitik dönüşümler kesme ağırlıklı, örgü yapısını bozan, çekirdeklenme ve büyüme ile meydana gelen difüzyonsuz, birinci dereceden yapısal faz dönüşümleridir. Dönüşümün gerçekleşmesi ve yapının büyümesi çok hızlı bir şekilde gerçekleşir. Çekirdeklenme ve büyüme evresi, boşluk ve dislokasyon hareketi dinamikleri ile yakından ilgilidir [Olson ve Owen, 1992]. Martensitik dönüşümlerin genel karakteristikleri şu başlıklar altında özetlenebilir [Barret ve Massalski, 1982]:

- (a) Kristaldeki atomların dönüşüm öncesindeki komşulukları dönüşüm sonrasında da korunduğundan dönüşümde difüzyon yoktur.
- (b) Sıcaklığın düşmesiyle plaka şekilli hızlı hacim dönüşümü mevcuttur.
- (c) Dönüşümün soğuk işlem ile de desteklenmesi mümkündür.
- (d) Ürün faz, ana faz üzerinde belirli düzlemlere yerleşir ve belirli yönelimlere sahiptir. Bu düzleme habit (alışım) düzlemi denir.

Soy metal alaşımlarında, zorlanma enerjisi ana ve ürün faza elastik olarak kayma ve ikizlenme benzeri bir mekanizma ile eşlik eder. Bu durumda, martensit yapıyla ve hacim değişimiyle ilgili olan enerji, dönüşüm sırasında alaşımda elastik olarak birikir. Geri dönüşümde de dönüşüm öncesi halini alır [Torra ve Tachoire, 1990]. Martensitik dönüşümlerde bir arayüzeyin büyümesiyle ürün faz oluşur. Arayüzeyin büyümesi esnasındaki hareketler çok düzenli ve hızlıdır. Martensit faz yapısı, alaşım cinsine bağlı olarak ince plaka, iğne, kama ve benzeri şekillerde oluşabilir. Martensit plakaları kristal yüzeyinde oluşurlarsa yüzey kabartılarına yol açarlar. Bu yüzey kabartıları, martensit yapının varlığını ispatlayan ve makroskobik olarak da görülebilen en belirgin özelliklerden biridir [Kayalı, 1993]. Şekil 2.5 de görüldüğü gibi, dönüşen bölgenin arayüzeyi düzlemi değişmez bırakacak şekilde şekil değiştirir. Oluşan kesme zorlanmaları ise dönüşüm kinetiklerini engelleyecek bir etkiye sahiptir. Bunun yanında, plaka şekilli ya da lath martensit oluşturan dönüşümde zorlanma enerjisi ve arayüzey enerjisi arasında bir denge vardır. İlk oluşan plakalar daha çok çekirdeklenme noktalarının oluşmasına yol açarak dönüşümü devam ettirirler [Olson ve Owen, 1992].



Şekil 2.5: Martensitik dönüşümün difüzyonsuz tabiatına bağlı düzlem ve doğrultulardaki değişim [Olson ve Owen, 1992].

2. 2. 2 Termoelastik martensit dönüşümü

Şekil hatırlama olayı, martensitik dönüşüm sergileyen bazı alaşım sistemlerinde gözlenir. Termoelastik martensitik dönüşüm sırasında, sıcaklık düşürüldükçe martensit plakaları devamlı olarak oluşup büyürler. Aynı işlemin tersi olarak eğer sıcaklık yükseltirise plakalar kaybolmaya başlar. Burada dönüşümün gerçekleşebilmesi için ortamın sıcaklığının değiştirilmesi ya da dışarıdan bir zor uygulanması gerekmektedir. Bu alaşımların bir diğer özellikleri de suniesneklik hareketidir. Suniesneklik hareketinde de atermal dönüşümde olduğu gibi bir martensitik dönüşüm olayından bahsedilebilir. Suniesneklik hareketi sırasında uygulanan zor arttırıldıkça martensitik dönüşüm ilerler ve geri dönüşüm hareketi de aynı işlemlerin tersi uygulandığında gerçekleşir. Eğer uygulanan zor ortadan kaldırılırsa bu işlem enerji dengesine göre devamlılık gösterir [Bloor vd., 1994]. Termoelastik martensitik faz dönüşümlerinde yalnızca orijinal kristal yapı ve dönme (yönelim) bağıntısı eski halini almakla kalmayıp mikroyapı da eski şeklini hatırlar [Hornbogen, 1995].

Termoelastik ve termoelastik olmayan martensitik dönüşümler Şekil 2.1 de Au-Cd ve Fe-Ni alaşımlarında karşılaştırılmıştır. Şekilde, A_f ve M_f sıcaklıkları arasındaki dönüşüm histerisiz eğrisinde ortaya çıkan bariz farklılık sergilenmektedir. Histerisizin büyüklüğü dönüşümün sürücü kuvvetine bağlıdır. Termoelastik dönüşüm (Au-Cd), küçük bir histerisizle

karakterize edilir. Bu iki dönüşüm türünü karşılaştıran diğer bir farklılık da martensit-ana faz dönüşüm davranışındadır. Termoelastik dönüşümde dönüşüm, martensit plakalarının sürekli büyümesiyle ve soğutma sırasında yeni plakaların çekirdeklenmesiyle ortaya çıkar. Soğutma durdurulduğunda büyüme de durur, fakat soğutma işlemi devam ettirildiğinde martensit plakaları birbirine ya da tane sınırlarına ulaşınca kadar büyümeye devam ederler. Isıtma ile gerçekleşen ters dönüşüm, martensit/ana faz arayüzeyinin geri hareketiyle ve martensit plakalarının büzülmesi ile ve bütünüyle ilk ana faz yönelimine dönüşür.

Termoelastik olmayan bir dönüşüm için soğutma sırasında bir martensit plakası belli bir büyüklüğe kadar büyür, daha sonra yapılacak soğutma için daha fazla büyüme gerçekleşmez, çünkü arayüzey açık bir şekilde sabitlenmiştir. Sabitlenmiş arayüzey ısıtma sırasında geri hareket etmez. Bunun yerine ana faz, sabitlenmiş martensit plakalar arasında çekirdeklenir ve bir plakanın tamamı orijinal ana faz yönelimine geri dönemez [Olson ve Owen, 1992].

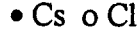
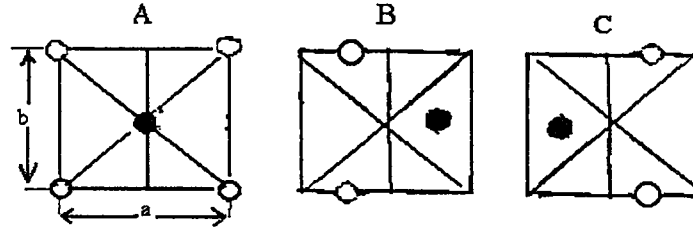
İleri ve ters dönüşümleri kapsayan bir tam çevrim esnasında meydana gelen dönüşüm histerisizi, alaşım cinsine ve kompozisyonuna bağlı olarak genellikle 10~50°C arasında değişir. Bu histerisiz CuZnAl alaşımlarında 15°C civarındadır [Kainuma vd., 1996].

2. 2. 3 Soy metal alaşımlarında martensit yapıları

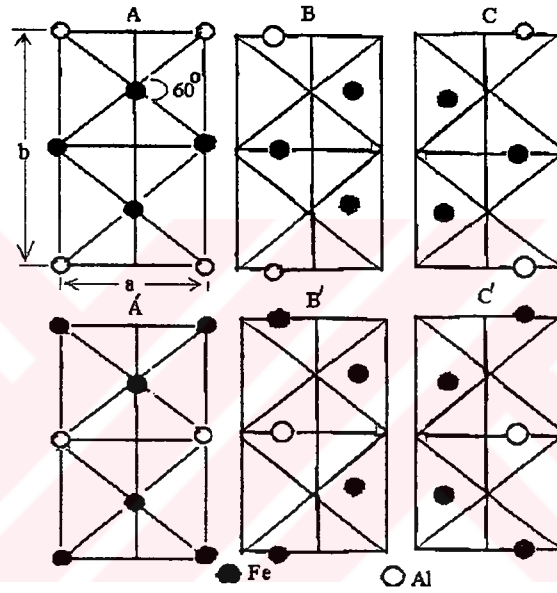
Soy metal bazlı alaşımlarda martensitlerin yapısı alaşım sistemine, alaşımın kompozisyonuna ve martensit fazın ana fazdan kaynaklanan süperörgülü yapısına bağlıdır.

Martensitik dönüşüm sonucunda ana fazın (110) bazal düzleminin, bir deformasyonla hemen hemen hegzagonal bir örgüye deforme olup bir kesme vasıtasıyla $\begin{bmatrix} \bar{1}10 \end{bmatrix}$

doğrultusunda kaymasıyla oluşan martensit fazın kristal yapıları, Şekil 2.6 da gösterilen 3 tip ve Şekil 2.7 de gösterilen 6 tip atomik düzlemin farklı sıralanmasıyla meydana gelir. Böylece oluşan martensit fazların değişik tipleri Şekil 2.8 de gösterilmiştir. β_1 ana fazdan üretilen α_1' , β_1' , β_1'' ve γ_1' martensit fazları sırasıyla 6R, 18R(1), 18R(2) ve 2H yapılara; β_2 ana fazdan üretilen α_2' , β_2' , ve γ_2' martensit fazları ise sırasıyla 3R, 9R ve 2H yapılara sahiptirler [Kayalı, 1993].

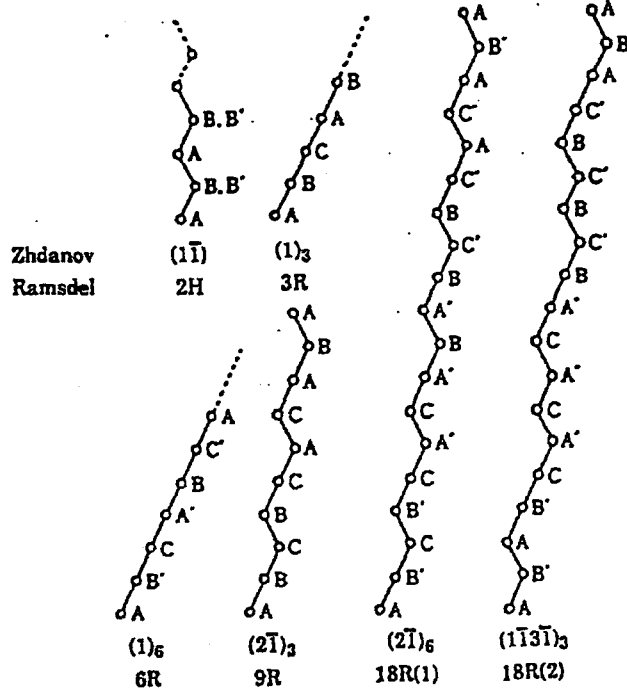


Şekil 2.6: B2 türü β_2 ana fazdan ortaya çıkan periyodik istiflenme yapılı martensit içindeki sıkı paket düzlemlerinin üç tipi [Miyazaki ve Otsuka, 1989].



Şekil 2.7: DO₃ tipi β_1 ve L2₁ tipi β_3 ana fazlardan ortaya çıkan periyodik istiflenme yapılı martensit içindeki sıkı paket düzlemlerinin altı tipi [Miyazaki ve Otsuka, 1989].

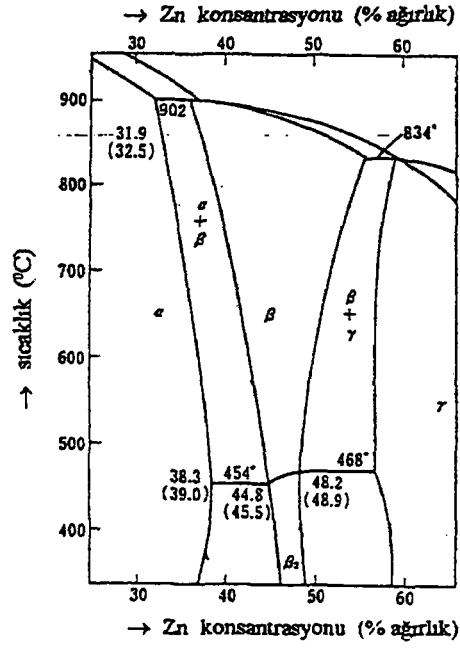
Şekil hatırlamalı CuZnAl alaşımlarında termal etkili olarak oluşturulan martensit fazlar β tiptedirler. Ana faz B2 türü bir süperörgüye sahipse oluşan martensit yapı için β_2' sembolü kullanılır, istiflenme düzeni ABCBCACAB (9R) dir. Ana faz DO₃ ve L2₁ türü bir süperörgüye sahipse ürün faz için β_1' ve β_3' sembolü kullanılır ve istiflenme düzenleri AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB' (18R₁) veya AB'AB'CA'CA'CA'BC'BC'BC'AB' (18R₂) şeklindedir [Kayalı, 1993].



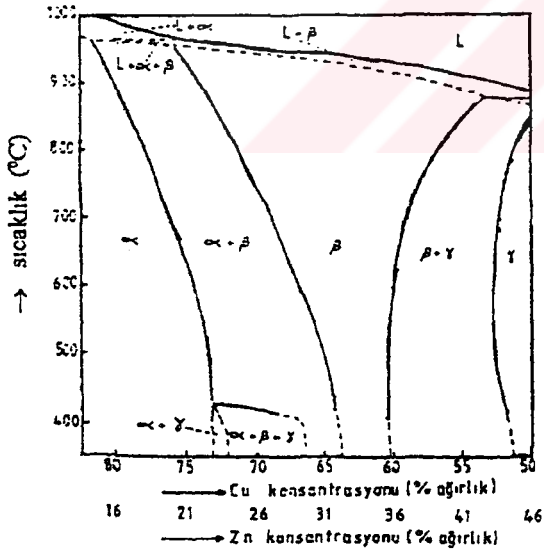
Şekil 2.8: Şekil 2.6 ve 2.7 de gösterilen sıkı paket düzlemlerinin farklı istiflenmeleriyle oluşan martensit yapıları [Miyazaki ve Otsuka, 1989].

2. 3 Faz Diyagramları

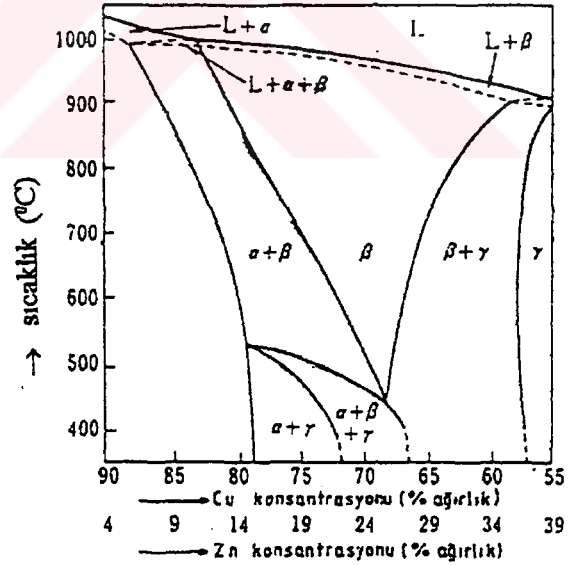
Şekil hatırlama olayı gösteren ikili CuZn alaşımının faz diyagramı Şekil 2.9 da gösterilmiş olup, ağırlıkça %45-%48 arasında değişen Zn oranları için şekil hatırlama olayı gösterecek β ana fazın geniş bir sıcaklık aralığında oluşturulabilmesi mümkündür. Şekil hatırlamalı üçlü CuZnAl alaşımlarının faz diyagramlarının elde edilebilmesi için yapılan bir çalışmada elde edilen ve Al oranının sabit tutulduğu iki faz diyagramı Şekil 2.10 da verilmiştir. Her iki diyagramdan da görüldüğü gibi, β ana fazın oluşturulabilmesi için gerekli Zn oranı, artan Al oranıyla büyük ölçüde azalmaktadır. Ayrıca, termoelastik dönüşüm için gerekli β faz bölgesi, CuZnAl alaşımlarında CuZn alaşımlarına göre daha geniş bir bölgeyi kapsamaktadır. Sabit %4 Al içeren CuZnAl alaşımlarındaki β faz bölgesinin sabit %6 Al içerene göre daha geniş bir bölgeyi kapsadığı da gözlenen bir başka sonuçtur [Kayalı, 1993].



Şekil 2.9: CuZn alaşım sisteminin faz diyagramı [Miyazaki ve Otsuka, 1989].



(a)



(b)

Şekil 2.10 : CuZnAl alaşım sisteminin faz diyagramları, (a) sabit %4 Al için, (b) sabit % 6 Al için [Kayalı, 1993].

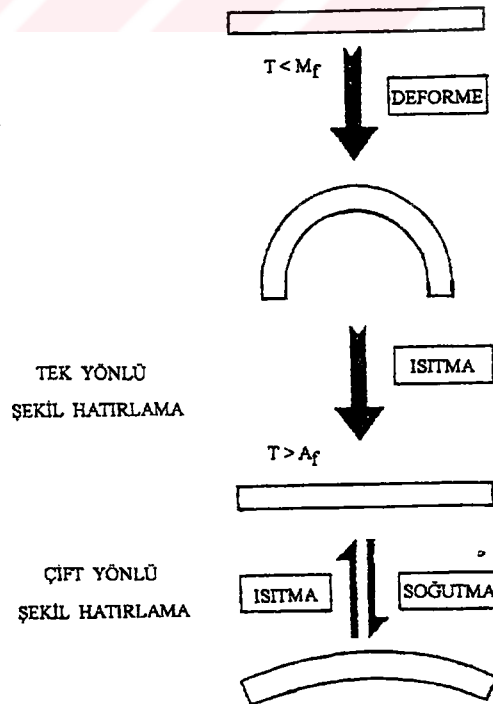
3. YARIKARARLI β -FAZ ALAŞIMLARINDA ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI

Günümüzde şekil hatırlamalı alaşımlar, gösterdikleri sıradışı hafıza özellikleriyle mühendislik ve tıp alanlarındaki uygulamalarıyla gündemdedirler. NiTi alaşımları daha iyi şekil hatırlama özelliği ve korozyon direnci göstermelerine karşın, ucuzlukları nedeniyle bakır bazlı alaşımlar çeşitli uygulamalarda daha iyi bir alternatif sunmaktadırlar. Özellikle ince taneli bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar tanelerarası kırılmaya bir çözüm getirmiş ve bunların mekanik özelliklerinde belirgin bir gelişme kaydedilmiştir [Saranlı vd., 1997].

Günümüzde şekil hatırlamalı alaşımlar elektrik konnektörleri, mengenerler, tıkaçlar, fişler, bujiler, otomatik pencereler ve yangın kapılarında; tıp alanındaki değişik uygulamalarda ve başka birçok sistemde kullanılmaktadır.

3.1. Tek Yönlü Şekil Hatırlama Olayı

Tek yönlü şekil hatırlama olayı Şekil 3.1 de gösterilmiştir. Şekil hatırlamalı alaşımlar martensit fazında deformasyona uğratıldıktan sonra ters dönüşüm sıcaklığının üzerine ısıtıldığında, yüksek sıcaklık fazına dönüşürken ilk orijinal şekillerine geri dönerler. Tekrar soğutulduklarında ise düşük sıcaklık fazlarındaki şekillerine geri dönemezler. Bu özellik, tek yönlü şekil hatırlama davranışı olarak bilinmektedir [Saranlı vd., 1997].



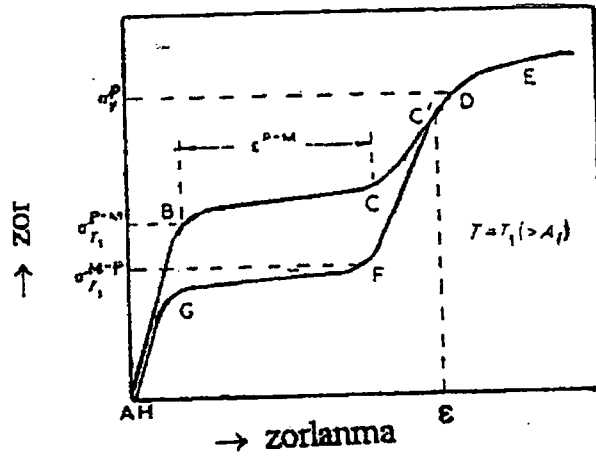
Şekil 3.1: Tek ve çift yönlü şekil hatırlama olayının şematik gösterimi [Kayalı, 1993].

Tek yönlü şekil hatırlama olayı NiTi, TiNb, NiAl, CuZn, CuZnSi, CuZnSn, FePt, FeMnC gibi birçok alaşım sisteminde gözlenmiştir [Kayalı, 1993; Özgen, 1997].

3.2 Çift Yönlü (Tersinir) Şekil Hatırlama Olayı

Şekil hatırlama özelliğinin görülebilmesi için deformasyonun, dislokasyon kayması ile değil ikizlenme benzeri bir mekanizma ile olması gerekir. Çift yönlü şekil hatırlama davranışı, maddenin yüksek ve düşük sıcaklık şekillerini dışarıdan bir etkiye ihtiyaç duymaksızın sadece sıcaklık etkisiyle hatırlamasıdır [Saranlı vd., 1997].

Martensitik dönüşüme duyarlı bir alaşıma sabit T_1 sıcaklığında iken zor uygulanırsa Şekil 3.2 deki gibi bir zor-zorlanma eğrisi elde edilir. Burada T_1 sıcaklığının, ters dönüşümün zor uygulanmadan tamamlandığı A_f sıcaklığından daha büyük olması gerekir. Şekildeki AB kesimi ana fazın saf elastik deformasyonunu gösterir. Bir σ_T^{P-M} zor seviyesine karşı gelen B noktasında, ilk martensit plakaları oluşmaya başlar ve C noktasına erişinceye kadar devam eder. Zor etkisiyle tamamen martensit faza dönüşen alaşım numunesi elastik olarak deforme olur (CD bölgesi). D noktası, martensitin σ_y^P plastik akış noktasıdır ve kopma meydana gelinceye kadar alaşım plastik olarak deforme olur. Eğer zor etkisi D noktasına varmadan önce, yani C' noktasında ortadan kaldırılsa deformasyonun bir kısmı martensitin elastik bölgesine karşılık gelir (C'F bölgesi). F deki bir σ_T^{M-P} zorlanmasına ulaşıldığında ters dönüşüm başlar ve martensit kesri ana faz elde edilinceye kadar (G noktasına kadar) azalır, sonuçta martensit faz tamamen ana faza dönüşür. GH bölgesi, C' noktasında zorun ortadan kalkması sonrasında oluşan ana fazın, zorun ortadan kalktığı durumdaki esneklik bölgesini gösterir. Zor varken ve kaldırıldığında elde edilen eğrinin kapattığı bölge kaybolan enerji miktarını belirler. Bu tür dönüşüm, “suniesneklik” olarak tanımlanır. Suniesneklik genellikle A_f sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda meydana gelir. Görüldüğü gibi suniesneklik olayında meydana gelen deformasyon, martensitik dönüşümün bir sonucudur [Kayalı, 1993].



Şekil 3.2: $T_1 > A_f$ sıcaklığında gerçekleşen suniesneklik ile ilgili şematik zor-zorlanma eğrisi. σ_T^{P-M} ana fazdan martensit faza dönüşümü sağlayan zor, σ_T^{M-P} martensit fazdan ana faza dönüşümü sağlayan zor, σ_y^P martensitin plastik akma zoru, ϵ toplam zorlanma, AH toplam zorlanmanın tersinmez bileşenidir [Kayalı, 1993].

Suni esnekliğin aksine, şekil hatırlama olayı martensit bölgesinde sabit bir sıcaklıkta ($T_2 < A_s$) numuneyi deforme edip, yüksek bir sıcaklığa ısıtmakla başlar ve ısıtma işlemi ile numune orijinal şeklini tekrar kazanır (Şekil 3.3). Şekil 3.3 deki eğrinin D noktasına kadar yükselen kısmı ya zor etkili martensit oluşumundan veya söz konusu termal etki ile oluşan martensitin yeniden yöneliminden kaynaklanabilir. $T=T_2 < A_s$ sıcaklığında zorun ortadan kalkmasıyla numune ilk önce elastik olarak kendine gelir. Isıtma üzerine, A_s sıcaklığında (F noktası) zorlanmanın etkisi kalkmaya başlar ve bu işlem A_f sıcaklığına (G noktası) kadar devam eder. Numunedeki toplam zorlanma, elastik olarak kazanılan tersinir zorlanma (KE bölgesi) ile tersinmez zorlanmadan (GH bölgesi) ibarettir.

Sadece sıcaklığın fonksiyonu olan çift yönlü şekil hatırlama olayı, Şekil 3.4 de şematik olarak gösterilmiştir. Başlangıçta $T=T_3 < M_f$ sıcaklığında tamamen martensit yapıda olan numuneye sabit bir zor uygulanır. Bu şartlar altındaki numunenin sıcaklığı yükseltildiğinde A_s - A_f sıcaklık aralığında büyük bir şekil değişimi meydana gelir. Bu esnada başlangıçta martensit yapıya sahip olan numune tamamen austenit yapıya dönüşmüştür. Sıcaklığın $T_3 < M_f$ olacak şekilde düşürülmesiyle, M_s - M_f sıcaklık aralığında numune tamamen martensit yapıya dönüşür. Böyle bir numuneye soğutma ve ısıtma işlemlerinin ardışık olarak uygulanmasıyla ortaya çıkan olay çift yönlü şekil hatırlama olayıdır. Dikkat edilirse zorlanmanın varlığı sadece sıcaklığa bağlıdır.

yine aynı dizilimde oluşmayı tercih ederler. Tipik bir termomekanik işlem sürecinde, alaşım bir dizi alıştırma çevrimine tabi tutulur. Bu çevrimlerin herbiri istenilen şekle ulaşmak için deformasyon, zorun kaldırılması, dönüşüm sıcaklığı üzerine ısıtma ve dönüşüm sıcaklığı altına soğutma işlemlerinden oluşur [Saranlı vd., 1997].

Şekil hatırlama özelliğinin görülebilmesi için gerekli olan üç şart aşağıdaki şekilde sıralanabilir [Tarhan ve Bor, 1997]:

(a) Martensit dönüşümü termoelastik olmalıdır,

(b) Deformasyon, dislokasyon kayması ile değil ikizlenme benzeri bir kesme mekanizması ile gerçekleşmelidir,

(c) Ana faz düzenli olmalıdır.

Çift yönlü şekil hatırlama etkisinin oluşum nedenlerinden birisi de alaşım içerisinde γ çökeltilerinin dağılmış olmalarıdır. Çift yönlü şekil hatırlama kapasitesindeki artış, γ çökeltilerinin büyüklüğündeki artış ile doğru orantılıdır [Lovey vd., 1994]. Lai ve arkadaşları yapmış oldukları deneylerde, 100°C de kademeli soğutmaya tabi tutulmuş CuZnAl numunelerinde buzlu suda soğutulmuş numunelere göre şekil hatırlama etkisi kaybının daha az olduğunu gözlemişlerdir [Lai vd., 1996]. Aynı çalışmada, numune muhteviyatında Al ve Zn miktarlarının az olmasının da şekil hatırlama etkisini azaltacağı belirlenmiştir. Martensitteki şekil hatırlama etkisindeki artış M18R martensit fazının monoklinikliğini azaltır. Şekil hatırlama etkisi, martensit hacim oranındaki artışla azalma gösterir. Çift yönlü şekil hatırlama etkisi yaklaşık 10000 çevrim sonra etkisini kaybeder. CuZnAl alaşımlarında, çift yönlü şekil hatırlama özelliğindeki bu azalma hızı, martensitik yapıya sahip NiTi gibi diğer şekil hatırlamalı alaşımlardan daha yüksektir [Langauer vd., 1995]. Boşluk ve dislokasyon gibi yapı kusurlarının oluşması da alaşımların şekil hatırlama özelliklerinde azalmalara yol açar. Kaliteli bir şekil hatırlamalı alaşımda ilk aranacak özellikler şu şekilde sıralanabilir [Hornbogen, 1995]:

(a) Maksimum şekil değişikliği,

(b) Tamamıyla geri dönüşebilme özelliği,

(c) Maksimum çevrim sayısı,

(d) Maksimum dayanıklılık.

•

3.3 Dönüşüm Sıcaklıkları

Bir alaşımın suda soğutulması, β fazdaki bir yüksek sıcaklıktan düşük bir sıcaklığa ani bir şekilde soğutmaktır. Martensitik dönüşümler, M_s dönüşüm sıcaklığından düşük

sıcaklıklarda başlar [Nishiyama, 1978]. CuZnAl alaşımları M_s dönüşüm sıcaklıklarının kontrol edilebilmesinden dolayı ilginç bir yapıya sahiptirler [Belkahl vd., 1993]. Yüksek sıcaklıklarda görülen ve suda soğutma sırasında çökelen β fazdaki yüksek boşluk konsantrasyonu nedeniyle oda sıcaklığındaki martensit fazda stabilizasyon ve A_s sıcaklığında artış görülür. Isıl işlem sonucu A_s sıcaklığında meydana gelen değişimin sebeplerinden birisi de dönüşüm zorlanmasındaki değişikliklerdir [Saule ve Ahlers, 1995]. Çok yüksek sıcaklıklardan yapılan hızlı soğutmada sonra uygulanan yaşlandırma işlemi, dönüşüm sıcaklıklarında hızlı bir değişmeye neden olur. Soğutma ne kadar yüksek sıcaklıktan yapılırsa dönüşüm sıcaklığının değeri de o kadar düşük olur. Bu durumun muhtemel nedeni maddenin atomik şekillenimindeki değişimdir. Deneyler, dönüşüm sıcaklıklarındaki değişimin dirençteki değişimle ilişkili olduğunu göstermiştir. Bu tür bir ilişki, yaşlandırma esnasında bazı araştırmacılar tarafından gözlenmiştir [Rapacioli ve Ahlers, 1977]. Dönüşüm sıcaklıklarındaki değişimlerin sebeplerinden birisi de ana fazın uzun mesafe düzeninde meydana gelen değişimlerdir. Yaşlandırma öncesi dönüşüm sıcaklığı,

$$H(B2) - H(L2_1) = \Delta S T_0 \quad (3.1)$$

eşitliği ile bulunur. Bu eşitlikte ΔS faz dönüşümünden dolayı entropide meydana gelen değişim, T_0 ise yaşlandırma öncesi dönüşüm sıcaklığıdır. Dönüşüm sıcaklığındaki değişim ΔT_0 ile dönüşüm entalpisi ilişkisi ise

$$\Delta H_{stab} = \Delta S \Delta T_0 \quad (3.2)$$

olarak verilir [Marukawa vd, 1995].

4. YARI KARARLI β FAZ ALAŞIMLARINDA MARTENSİT STABİLİZASYONU VE YAŞLANDIRMA ETKİLERİ

Bakır bazlı alaşımların martensit fazları soğutma sonrası yaşlandırma etkilerine karşı özelliklerini değiştirmeye meyillidir. Daha kararlı bir atomik düzenlenmenin oluşması için atomlar yerlerini değiştirme eğiliminde olurlar. Buna rağmen şimdiye kadar bu konuda yapılmış olan araştırmalar, çok kompleks olan yaşlandırma etkilerinin tam olarak anlaşılabilmesine yetmemiştir. Bu yüzden martensit yaşlandırmasının atomik düzenlenmeye mi yoksa atomik düzensizliğe mi yol açtığı şu ana kadar çözülememiş problemlerden birisi olarak hala bilinmemektedir [Wei, 1998]. CuZnAl alaşımlarının β fazında sıcaklığın düşmesi ile kararlılık düşer ve e/a oranının 1,48 olduğu bir oran civarında stabilizasyon oranı maksimumdur. β fazındaki bakır bazlı alaşımlar sadece yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak kararlıdır. Eğer uygun soğutma işlemi yapılırsa bu kararlılık hali devam edebilir, soğutma sırasında sistem martensitik faz dönüşümü geçirerek sıkı paket yapıya sahip olur. Dönüşümün gerçekleşmesine yakın bir noktada β fazı yarıkararlı bir yapıya kavuşur. Atomik düzenlenme derecesi, β ve martensit fazları arasındaki stabilizasyon ilişkisini de etkiler ve dönüşüm için gerekli olan enerjiyi ve dönüşüm sıcaklık değerlerini düşürür. Ayrıca, CuZnAl alaşımlarının β ana fazındaki γ çökeltileri dönüşüm sıcaklıklarında ve termal histerisizlerde önemli değişimlere yol açabilir [Garcia vd., 1996].

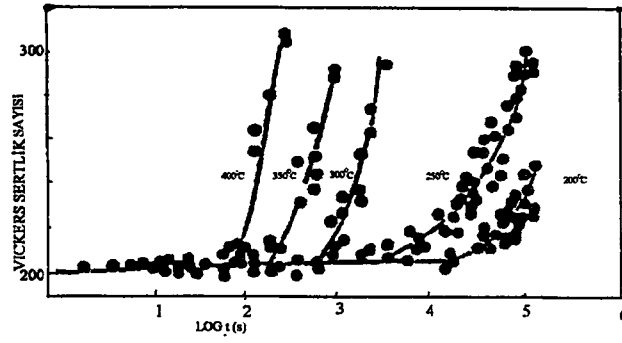
4.1 Martensit Stabilizasyonu

Şekil hatırlamalı alaşımlarda aranan en önemli özellik alaşım davranışının kararlılığıdır. Diğer bir deyişle, yüksek sıcaklıkta kararlı olan β fazının suda soğutulduğunda, bu sıcaklıkta kararlı olan α ve β denge fazlarına dönüşmeksizin martensit fazının oluşması ve ısıtıldığında β fazına geri dönebilmesidir. Fakat, bakır bazlı alaşımlar uygulamada martensit fazının kararlılaşması ve ana fazın yaşlanması gibi önemli bir sorun göstermektedir. Alaşım martensit fazda uzun süre tutulduğunda β fazına geri dönüş için kritik sıcaklıklar olan A_S ve A_f de gözlenen artış ve buna bağlı olarak alaşımın β fazına aynı sıcaklıkta geri dönememesi martensit fazının kararlılaşması olarak bilinmektedir. Bu olgular literatürde martensit plaka sınırlarının su verilme yoluyla kalan boşluklarca tutulması ve martensit fazında iken yeniden düzenlenme mekanizmalarıyla açıklanmaktadır [Kayalı vd., 1995]. Stabilizasyona yol açan

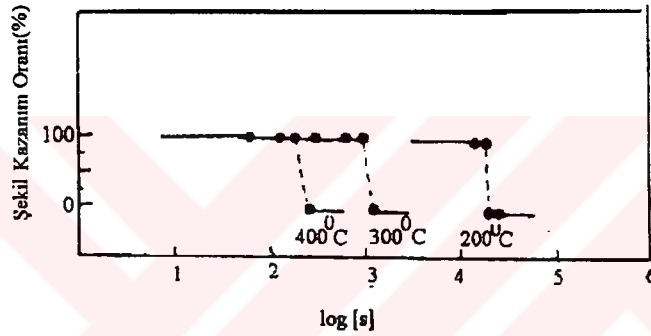
etkenlerin en önemlilerinden birisinin atomik yapıdaki konfigürasyonel değişiklikler olduğu açık bir şekilde anlaşılmıştır. Buna rağmen, yapısal değişimin detayları hala net değildir [Tsuchiya vd.,1994; Adıgüzel, 1995]. Bakır bazlı alaşımlarda martensit fazda gerçekleştirilen yaşlandırma sonucu çökelti oluşan alaşımlarla çökeltisiz ve ısı işlem olarak da kademeli soğutmaya tabi tutulan (step quench) numuneler karşılaştırıldığında stabilizasyonun çökeltiye sahip numunelerde azaldığı bilinmektedir. Çökeltilerin etrafında oluşan dislokasyonlar nedeniyle martensit yaşlandırmasından sonra stabilizasyon mekanizması güçlenir. Buradan da anlaşılabileceği gibi α ve γ çökeltileri, yaşlandırma sonucu oluşan stabilizasyonu artırır [Garcia vd., 1996]. Soğutma işlemine başlanılan sıcaklık, stabilizasyonun mu yoksa düzensizliğin mi daha baskın olacağı konusunda çok önemli bir parametredir. Ayrıca, hızlı soğutma nedeniyle ortaya çıkan martensit stabilizasyonunun martensit fazda uzun süre yaşlandırmayla oluşan stabilizasyona göre çok daha güçlü olduğu da bilinmektedir [Kayalı vd., 1995].

4.2 Ana Fazda Yaşlandırma

Bakır bazlı alaşımlarda ana fazda yaşlandırma işlemleri için, soğutmadan sonra düzen derecesinin değişmesi ve çökelti fazlarının oluşması olmak üzere iki temel etki mevcuttur. CuZnAl sisteminde $\beta \rightarrow B2$ geçişi yaklaşık olarak 500°C de ortaya çıkar. $B2 \rightarrow DO_3$ ($L2_1$) geçişi ise alaşım kompozisyonuna aşırı bağlıdır ve oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda bile oluşabilir. Böyle bir durumda tamamlanmamış düzenli yapı veya bir miktar düzensizlik soğutmayla elde edilebilir. Numuneler oda sıcaklığının üstünde 40°C civarında yaşlandırılırsa M_s ve A_s dönüşüm sıcaklıkları yaşlandırma süresiyle artar. Eğer bu numuneler soğutma sonrası $B2 \rightarrow L2_1$ geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda ani tavlama tabi tutulursa M_s ve A_s sıcaklıkları yaşlandırma öncesi değerlerine geri dönerler. Ana fazda bekletmeyle ortaya çıkan yaşlandırma etkilerinin bir başka sebebi de α , α_1 ve γ_2 fazlarının çökmesidir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2, Cu-15Al-3Ni (ağ.%) alaşımı için 200°C ile 400°C arasındaki bazı sıcaklıklarda yaşlandırma süresiyle Vickers sertliğindeki ve şekil kazanma oranındaki değişimleri göstermektedir. Bu grafiklerde sertliğin artmasıyla şekil kazanma oranındaki azalmanın aynı yaşlandırma süresince başlaması nedeniyle, bu iki olay aynı faktöre yani γ_2 fazının çökmesine bağlanabilir [Kayalı, 1993]. Martensit fazdaki yaşlandırma ile ana fazda yaşlandırma sırasında dönüşüm sıcaklığındaki artışın nedeni birbirinden farklı nedenlere bağlıdır [Marukawa vd., 1995].



Şekil 4.1: CuAlNi alaşımında oda sıcaklığında yaşlandırma süresinin bir fonksiyonu olarak Vickers sertliğinin değişimi [Kennon vd., 1982].



Şekil 4.2: CuAlNi alaşımında oda sıcaklığında yaşlandırma süresinin bir fonksiyonu olarak şekil kazanma oranının değişimi [Kennon vd., 1982].

β ana fazda ortaya çıkan yaşlanmaya şu faktörlerin önemli katkıda bulunduğu bilinmektedir:

- (a) Yarı kararlı β fazın ayrışması (decomposition)
- (b) Yaşlandırma sıcaklıklarında ve dönüşüm zor eşiklerindeki kaymalar nedeniyle dönüşüm davranışında değişikliklerin ortaya çıkması.

4.3 Martensit Fazda Yaşlandırma

Difüzyonsuz dönüşüm özelliğiyle martensitik faz dönüşümü, dönüşüm esnasındaki örgü noktalarındaki atomların yerdeğiştirmesine izin vermez. Buna rağmen, CuZnAl alaşımlarında yapılan gözlemlere göre dönüşüm sonrasında örgüdeki bazı boşluklarda az da olsa atomik

yerdeşiftirmeler sonucu değişiklikler olur [Saule ve Ahlers, 1995]. Martensitik şartlarda yapılan yaşlandırma sırasında sistemin serbest enerjisinde azalma olur. Martensit yaşlandırması B2 veya $L2_1$ ana fazından alınan yapının düzenini attırır, fakat bu artış bütünüyle gerçekteşmez [Tsuchiya vd., 1994]. Yine martensitik yaşlandırma sırasında atomik yerdeğiftirmelerden dolayı ters dönüşüm sıcaklıklarında bir artış olur. Delaey ve arkadaşları [Delaey vd., 1984], CuZnAl martensit kristallerinde monoklinik β açısının yaşlandırma zamanı ile dikleştiğini göstermiştir. Bu durum, yaşlandırma sırasında martensit kristallerinde atomik yerdeğiftirmenin meydana geldiğini ispatlamaktadır. Yaşlandırmanın ilk aşamalarında kısa mesafe düzen derecesinde ve tipinde değişme olduğu kabul edilirken, yaşlandırma süresi arttıkça daha kararlı fazların çökeltileri oluşmaya başlamaktadır [Zarubova vd., 1997]. Bakır bazlı alaşımlarda martensit yaşlandırmasının uzun sürmesi halinde monoklinik distorsiyonun ve düzen derecesini yansıtan düzlemlerarası Δd mesafe farklarının azaldığı gözlenmiştir [Kayalı vd., 2000]. Bazı araştırmacılar da yaşlanma sonucu ana fazda olduğu gibi uzun mesafe düzeninin de bozulacağını savunmaktadırlar [Wei vd., 1997]. Yaşlandırma süresi arttıkça daha çok martensit plakası bütünüyle stabilize olur ve ters dönüşüm özelliklerini yitirmeye başlar. Martensit yaşlandırmasının ikinci aşaması martensitin geri dönüşümsüz termodinamik ayrışmasıdır. Bu aşamanın sonunda alaşımın ana faza dönmesi dahi yaşlandırma etkilerini yok edemez. Çok hızlı soğutulmuş alaşımlarda martensitin yaşlanma aşamalarını ayırdetmek oldukça güçtür. Aynı zamanda, yaşlandırma aşamalarını ayırdetmede numunenin büyüklüğü ve şekli de çok önemlidir. Mesela, ince ve geniş bir yüzeye sahip numune, martensit fazının ayrışmasını kolaylaştırır ve iki aşamanın ayırdedilmesini engeller. Ters dönüşüm entalpisi ise yaşlanma süresiyle artar ve bu da martensitin ana faza dönüşümünü zorlaştırır.

Martensit fazının yaşlandırılması eskiden beri çok ciddi tartışmalara neden olmuştur. Daha önceden martensit yaşlandırmasının, tamamlanmamış DO_3 ($L2_1$) atomik düzenlenmesinin tamamlanmasına ve martensitin stabilizasyonuna yardım edeceği düşünülürken, Ahlers ve arkadaşları uzun mesafe düzenlenmesine neden olan Cu ve Zn yakın komşuluk noktalarında atomik düzensizliğe yol açtığını savundular. Nakata ve arkadaşlarının yapmış olduğu martensit yaşlandırmasının atomik düzensizliğe yol açtığını gösteren deneyler de bu görüşleri doğrular nitelikte olmuştur [Wei, 1998]. Sonuç olarak, martensit yaşlandırmasının iki kısımda incelendiği söylenebilir:

- a) Martensit fazının stabilizasyonu
- b) Martensit fazının ayrışması (decomposition)

Hızlı soğutmayı izleyen stabilizasyon, hızlı soğutma zorlarına katkıda bulunur. Fakat bu katkının, martensitik yaşlandırma etkilerini tam olarak açıklayamadığı bilinmektedir. Son araştırmalara göre, bu tür yaşlanmaların iki temel kaynağı olduğu tespit edilmiştir [Kayalı vd., 2000]:

- (a) β fazdaki düzensiz durumdan hızlı soğutma
- (b) Yüksek sayıda termal boşluk durumunda soğutma.

Yaşlandırma esnasında yeni bir konfigürasyon düzen durumu geliştiği ve bunun β fazdan ziyade martensit stabilizasyonundan kaynaklandığı öne sürülmüştür. Burada, sonraki terslenme sonucunda β fazdaki hızlı difüzyon, denge düzenini kurar ve sonradan oluşan martensitler, mevcut martensitlerle benzer özellikler gösterirler.

Düzen durumu ve boşluk mekanizmaları, deneysel olarak gözlenen yaşlandırma etkilerini büyük ölçüde açıklamaktadır. Tek ve çoklu kristal martensitlerde bu iki mekanizmanın birlikte veya ayrı ayrı düşünülmesi dışında bir mekanizma henüz bulunamamıştır. Genel olarak, martensitik şartlardaki yaşlandırma işlemleri, şekil hatırlamalı alaşımların dönüşüm özelliklerinde değişimlere sebep olmaktadır [Adıgüzel, 1995].

4. 4 Dönüşüm Çevrimlemesi

Şekil hatırlamalı martensitik alaşımlardan yapılmış cihazlar çok sayıda termal dönüşüm çevrimlemesine, kararlı bir yapıya ve güvenilir şekil hatırlama etkilerine sahip olmalıdır [Morin ve Trivero, 1995]. Şekil hatırlamalı alaşımların kullanılmasıyla gerçekleştirilen cihazlarda özellikle bakır bazlı alaşımlar düşük maliyetleri ve kolay şekil alabilmeleri nedeniyle tercih edilmektedir. Dönüşüm çevrimlemesi sonucunda çökeltilerin etrafında dislokasyonlara rastlanmıştır [Roqueta vd.,1996], stabilizasyon olayında da kayda değer bir değişiklik gözlenmiştir [Garcia, vd., 1996]. Dönüşüm çevrimlemesinin sayısı arttıkça dönüşüm sıcaklıkları da belli bir değere kadar artış gösterir. Histerisizin genişliği, dönüşüm çevrimlemesinin sayısı ile büyür. Çevrimleme sayısındaki artışla birlikte numunedeki kusurlarda artış olduğu gibi entropi de artar. Belli bir çevrim sayısından sonra histerisizin genişliği de azalmaya başlar [Lovey vd., 1994]. Dönüşüm çevrimlemesi ile oluşan deformasyon sonucu oluşan istenmeyen durumlar üçe ayrılır [Lu vd., 1995]:

- (a) Uygulanan zora karşı dönüşüm çevrimlemesi sonucunda numunede meydana gelen kırılmalar,

(b) Zor uygulanmadan yapılan termal dönüşüm çevrimlemesi sonucunda fiziksel ve mekanik özelliklerde, dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm histerisizi gibi fonksiyonel özelliklerde değişme,

(c) Zor, zorlanma ya da sıcaklık değişimi ile dönüşüm çevrimlemesi sonucu alaşımın şekil hatırlama özelliğinde meydana gelen kayıplar.

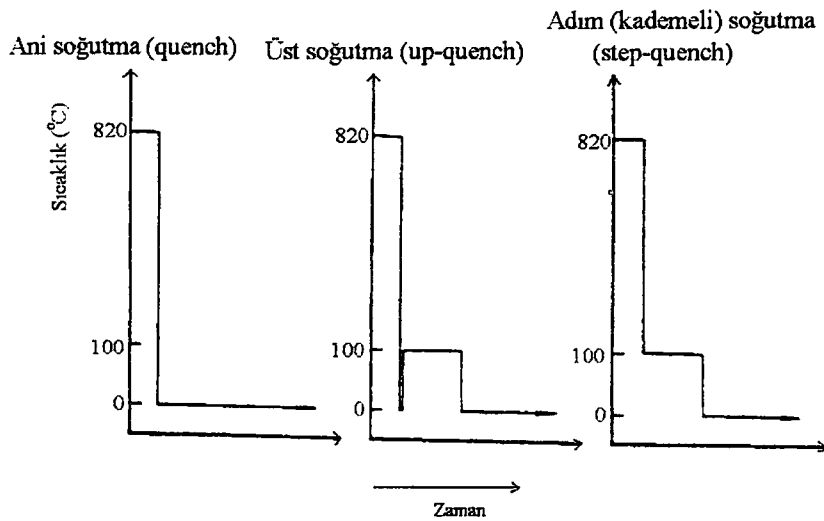
Dönüşüm çevrimlemesi sırasında alaşımlarda kalıcı plastik deformasyonlar oluşabilir. Bu tür bir deformasyonun nedeni, ana faz tane sınırlarında biriken zorlar olabilir. Bu olay farklı birçok soğutma işleminde meydana gelebilir. Bu deformasyon, ana fazdaki dislokasyonların yoğunluğunu ve hareketini arttırabilir [Lu vd., 1995]. Çevrimleme sayısındaki artışla ilişkili olarak şekil hatırlama özelliğindeki azalmanın sebepleri tane büyüklüğündeki ve kusur yoğunluğundaki değişim, ısıtma işlem usulleri, deformasyon miktarı, uygulanan deformasyonun tipi ve bundan başka birçok faktör olabilir. Çevrimleme sayısı ile mikroboşluklarda (microvoid) başlayan martensit plakalarının çevresi boyunca gelişen çatlakların miktarında da artış olur [Lai vd., 1996].



5. SOĞUTMA HIZI ETKİLERİ VE ÇÖKELTİ KİNETİKLERİ

5.1 Soğutma Hızı ve Soğutma Ortamları

Soğutma hızı, soğutma ortamı olarak kullanılabilen su ve yağın konsantrasyonuna ve sıcaklığına, ayrıca numunenin şekline ve büyüklüğüne bağlıdır. Belirli bir numune içerisindeki ani soğutma derecesi, onun yüzeyinin soğutma ortamı sıcaklığına indirilme hızına bağlıdır. Soğutma ortamı olarak yağ kullanılırken, iyi bir sonuca ulaşmak için, yağın akışkanlığının ve alev alma noktasının düşük olması istenir. Ani soğutmada, su ve yağ ortamlarının dışında hava da kullanılabilir. Numune ile hava arasındaki sıcaklık farkı ne kadar büyükse, havanın soğutma hızı da o kadar fazladır. Azalan sıcaklık farkıyla birlikte, soğutma hızı da azalır. Hızlı soğuma sırasında örgü yapısı değişir ve arayer atomlarının çözünürlüğünün daha az olduğu bir kristal yapı oluşursa, kristaldeki atomlar difüzyon için yeterli zaman bulamadığından, örgü içinde bulundukları konumda zorunlu olarak kalacaklarından dolayı büyük örgü gerilimleri oluşabilir. Isıl işlem, boşluk yoğunluğu yüksek bir sıcaklıktan ani soğutma yapıldığında büyük anlam kazanır. Ani soğutulmuş katılarda aşırı miktarda boşluk mevcuttur. Bu boşluklar, soğutma sonrası uygulanan yaşlandırma işlemlerinde kristal atomlarının difüzyonunda ve düzen derecesinin artmasında önemli katkılarda bulunurlar [Kayalı vd., 2000]. Şekil 5.1 de önemli bazı ısıl işlemler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5. 1: Değişik ısıl işlemlerin şematik gösterimi [Leu ve Hu, 1991].

5.1.1 Soğutma hızı etkileri

Genel olarak, Cu-bazlı alaşımlarda β fazı sadece yüksek sıcaklıklarda kararlıdır, fakat hızlı soğutma sonucunda oluşan yarıkararlı yapılarda yeni faz ile birlikte bulunabilir. Bu yarıkararlı β tip martensit yapısı konfigürasyonel bir yapılanma oluşturur. Eğer numune, β faz bölgesinden hızlı bir şekilde soğutulursa M_s sıcaklığından sonra martensit faz ortaya çıkar. Bakır bazlı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları kompozisyonlarına ve soğutma hızlarına bağlıdır. Aslında bu durumdan yalnızca M_s değil M_f , A_s ve A_f sıcaklıkları da etkilenir [Funakubo, 1987]. Soğutma ortamları, martensitik dönüşümlerin termodinamik ve kinetik özelliklerini etkiler. Bu tür etkiler, yıllardır bu konuda birçok araştırmaya yol açmıştır. Soğutma işlemlerinin değişmez ve en önemli etkileri düzen derecesi ve kristal kusurlarının yoğunlukları (özellikle boşluklar) üzerine olmuştur. Buna ilaveten soğutma işlemi; iç zorlar, dislokasyonlar ve denge fazlarına ait çökeltiler gibi kalıcı değişmelere de yol açabilir [Manosa vd., 1998].

β faz matrislerinde B2 düzeni yavaş soğutmada dahi mükemmel değildir [Saule ve Ahlers, 1995]. Doğrudan suda soğutulmuş numunelerdeki boşluk konsantrasyonu kademeli soğutulmuş numunelere göre çok daha yüksektir [Yoshiyuki vd., 1994]. Segui ve Cesari'nin şekil hatırlamalı alaşımlar üzerinde yaptıkları deneylerde, 800°C den 100°C ye kademeli soğutma yaptıktan sonra oda sıcaklığına havada soğutulmuş numunelerin DSC eğrilerinde hiç ekstra pike rastlanmamıştır. Martensit faz durumunda stabilizasyon, yaşlandırmadan çok soğutmaya bağlıdır. Numunenin stabilizasyonunda diğer etkenlerin yanında soğutma hızı ve bu soğutma hızına bağlı olarak artan elastik ya da plastik zorlardaki artışa göre de bir yükselme olur [Segui ve Cesari, 1995]. Böylece Scarsbrook ve Segers gibi araştırmacılar stabilizasyon probleminin kademeli soğutma yolu ile giderilebileceğini savundular [Leu ve Hu, 1991]. Düşük soğutma hızları, hem atomik düzenlenmede hem de boşluk konsantrasyonunda denge değerlerine ulaşma eğilimi oluşturur. Bu durumdan farklı olarak hızlı soğutma işlemi, numunede kalıcı soğutma zorları gibi stabilizasyona etki edecek katkılar oluşturabilir. Bu durumda soğutma zorları, numune içerisinde homojen olmayan bir dağılım gösterirler. Sonuçta numunenin şeklinde ve dönüşüm sıcaklıklarında değişim doğar [Segui ve Cesari, 1995a]. Aynı zamanda, suda soğutulmuş numuneler kademeli soğutulmuş numunelere göre daha düşük martensit dönüşüm sıcaklığına sahiptir. Buna ilaveten, direkt soğutma işlemi boşlukların yüzeye ya da tane sınırlarına dağılmasına imkan vermez; çünkü boşluk

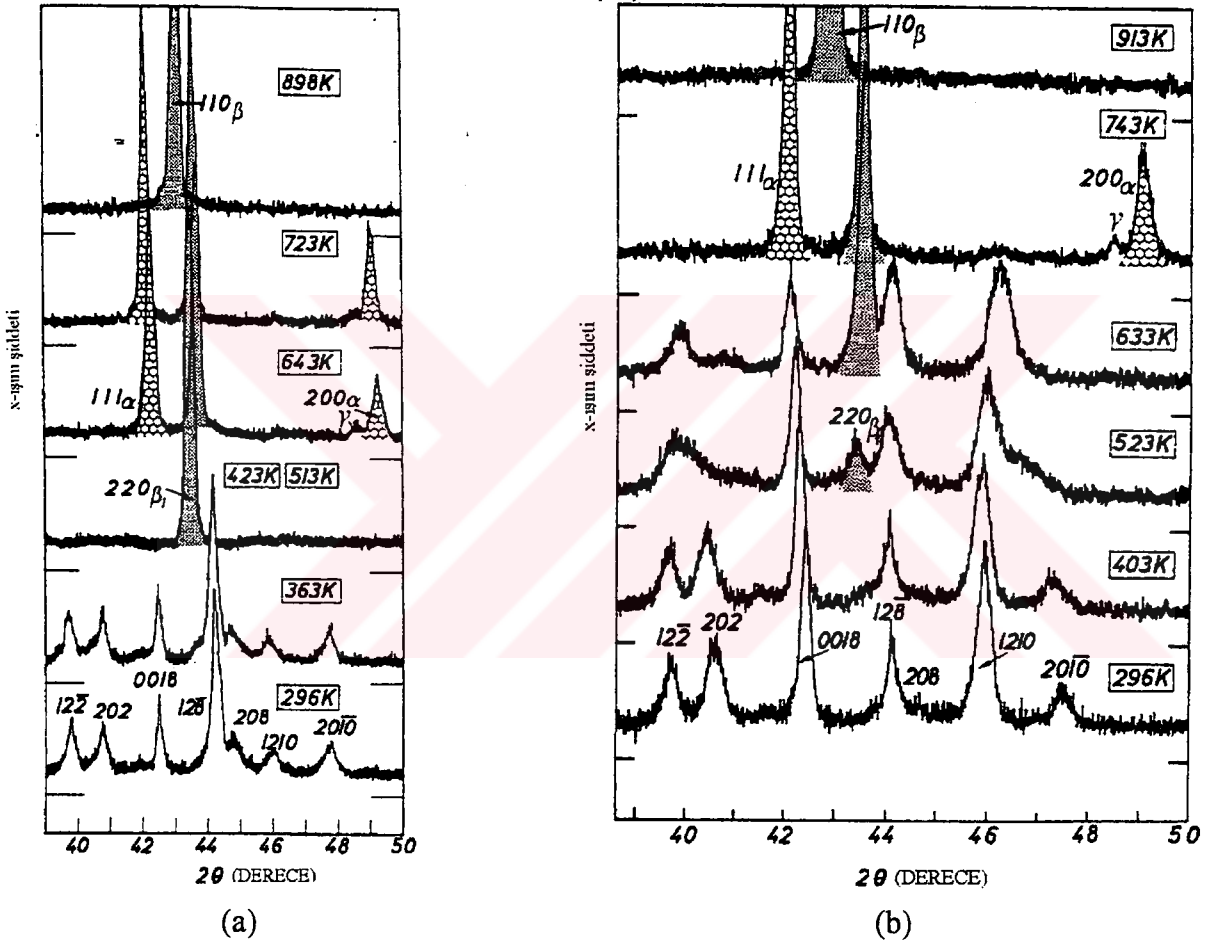
difüzyonunun gerçekleşmesi için zaman kalmaz. Boşluklar martensit plaka sınırlarında kümeler oluştururlar ve geri dönüşümün gerçekleşmesini zorlaştırırlar [Kayalı vd., 1995; Lai vd., 1996]. Yüksek sıcaklıklardan yavaş soğutma ile elde edilmiş bir alaşımda düzen derecesindeki artış maksimum ve kusur konsantrasyonları da minimum olur. Hızlı soğutmada ise soğutma olayı sırasında yeniden düzenlenme engellenir. Buna ilaveten, soğutma sıcaklığı bölgesinde atomların yeniden düzenlenmesi, yüksek boşluk konsantrasyonu ve hareketliliği ile desteklenir [Romero vd., 1997]. Yavaş soğutma hızı martensitte yüksek düzen derecesine ve düşük boşluk konsantrasyonuna neden olur [Gui vd., 1996].

Kademeli soğutmada 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 durumlarına ulaşamazlar. Hızlı soğutulmuş numunelerin β fazında atomik düzensizlik meydana gelir. Buna rağmen, uzun mesafe düzen parametresi soğutma hızına bağlıdır [Wei, 1998]. M_s sıcaklığının üzerine soğutma ile sağlanan kademeli soğutma işlemi martensitik dönüşümden evvel düzen derecesinde bir dengeye ulaşılmasını sağlar. Bu şekilde, boşluk konsantrasyonu ve soğutmadan kaynaklanan zor miktarı da minimuma indirgenmiş olur. Doğrudan buzlu suda soğutma işleminde boşluk kümeleri (cluster) tane içlerine hapsedilmiştir. Kademeli soğutmaya uğratılmış şekil hatırlamalı alaşımlar doğrudan suda soğutulmuş numunelere göre daha yüksek şekil kazanma oranına sahiptir [Lu vd., 1995]. Kademeli soğutulmuş numunede martensit plakaları doğrudan buzlu suda soğutmaya göre bir tane içerisinde daha muntazam yerleşmişlerdir [Zarubova vd., 1997]. CuZnAl alaşımlarında, β fazdaki yüksek sıcaklıklardan doğrudan hızlı soğutmalar sonucunda boşluklar adeta hareket edemeden donarlar [Graef vd., 1986].

Leu ve Hu, CuZnAl alaşımları üzerinde yaptıkları deneylerde doğrudan soğutulmuş numunelerin doğrudan suda soğutulmuş numunelere göre daha fazla suniesneklik özelliği gösterdiğini gözlediler. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta homojenleştirilen numuneler 100°C deki yağ ve kaynayan su banyolarında soğutuldu. Bu iki değişik soğutma ortamında soğutulan numunelerden su banyosundan çıkarılan numunenin daha iyi suniesneklik özelliği gösterdiği belirlendi [Leu ve Hu, 1991].

Şekil hatırlamalı Cu-10at.%Zn-19at.%Al alaşımında martensit stabilizasyonunun ayrıntılı bir incelemesi Suzuki grubunca yapıldı [Suzuki vd., 1989]. Şekil 5.2 (a) ve (b) de çeşitli sıcaklıklarda alınmış kısmi X-ışını toz difraktoğramları görülmektedir. Bu difraksiyon profillerindeki 122 ve 202 pik çiftinin oda sıcaklığında ayrılmış olması ana fazın düzenli

olduğunun göstergesidir. Oda sıcaklığındaki pikler M18R monoklinik martensit yapının varlığını göstermektedir. Fakat bu pikler, artan sıcaklıkla birbirine yaklaşmakta ve 523 K sıcaklığında tek pik haline gelerek yapının B2 düzenine geçtiğini göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise alaşım α , γ ve β fazlarına ait pikleri vermektedir. Bu profiller, CuZnAl alaşımlarındaki katı-katı faz geçişleri için deneysel veri açısından önemli görülmektedir.



Şekil 5. 2: Bir CuZnAl alaşımından (a) Çeşitli sıcaklıklarda alınmış kısmi X-ışını difraktoğramları, (b) Başka sıcaklıklarda alınmış kısmi X-ışını difraktoğramları [Suzuki vd., 1989].

5.2 CuZnAl Alaşımlarında Çökelti Oluşumu ve Etkileri

Genellikle sürekli ve çok miktarda bulunan faz “matris” olarak, küçük miktarda bulunan ikinci faz ise “çökelti” olarak adlandırılır. Matris içerisinde çökelti fazları, dislokasyonların hareketine çok kuvvetli bir engel olarak davranır [Erdoğan, 1998]. Son yıllarda, bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımlardaki martensitik dönüşümlerde çökelti dağılımının dönüşüme etkileri konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Bu araştırmalarda en çok çalışılan e/a oranı 1,48 civarında olan CuZnAl alaşımları olmuştur. En fazla ilgi çeken etkiler ise küçük ve koherent çökeltilerin (10-20nm büyüklüklerinde) dağılım yoğunluğu ile ilgili araştırmalardır. Yüksek sıcaklıktan hızlı soğutma sırasında denge fazlarının çökeltileri büyür. CuZnAl alaşımlarında dönüşüm sonucunda meydana gelen denge fazları, α fazı (fcc yapıda) ve γ_2 (Cu_9Al_4) fazıdır. Çökeltinin başlangıcında çökelti fazının boyutları çok küçük olduğundan çökelti deformasyon sırasında dislokasyonların hareketini çok az etkileyebilirler, dolayısıyla numunenin sertliğinde önemli bir değişiklik olmaz. Fakat, çökeltilerin boyutları arttıkça dislokasyonların sayıları artar ve hareketleri güçleşir ve bu nedenle numunenin sertliği artar [Verhoeven, 1975]. Çökeltilerin varlığı genellikle istenmeyen bir olgudur, çünkü denge fazlarına ait çökelti martensitik dönüşümün karakteristiklerini etkiler. Çökelti kinetikleri, Cu-Zn-Al alaşımlarında Zn ve özellikle de Al oranına çok duyarlıdır [Lee ve Kim, 1990; Leu ve Hu, 1991].

5.2.1 Ana ve martensit fazların mekanik özelliklerinin çökelti konsantrasyonu ile değişimi

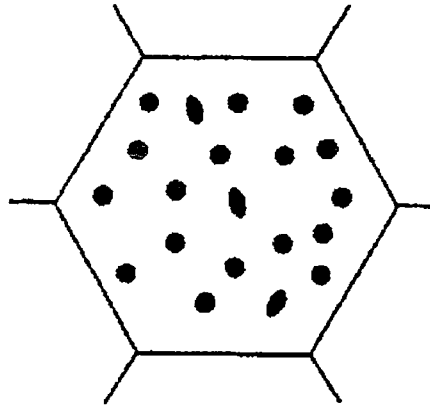
Bir matris faz içerisinde çökeltilerin çekirdeklenmesi ve büyümesi dışarıdan uygulanan bir zordan etkilenebilir. Uygulanan zor, β faz matrisinde çökeltilerin asimetric bir şekilde oluşmasını ve büyümesini sağlar. Dislokasyonların hareketlerinin ve mekanik özelliklerin, çökeltilerin varlığından büyük oranda etkilendikleri bilinmektedir. Diğer taraftan, zor etkili martensitik dönüşümlerde γ çökeltilerinin homojen bir dağılım göstermesi, maddenin çift yönlü şekil hatırlama etkisi göstermesine yardımcı olur. Yapılan incelemeler sonucu çökeltilerin şeklinin, martensit fazda ya da β fazda değişmediği; büyüklükleri yaklaşık 50nm ye kadar olan çökeltilerin β matrisiyle tümüyle koherent olduğu gösterilmiştir [Lovey vd., 1994; Pons ve Porter, 1997].

5.2.2 Çökeltilerin dağılımı

Küçük koherent çökeltilerin yoğun dağılımı, fazın ters dönüşümünü kolaylaştırır. Dislokasyon kusurları çökeltilerin varlığına göre iki gruba ayrılabilir [Pons ve Cesari, 1993]:

- (a) Çökeltilerin etrafına yerleşmiş dislokasyonlar,
- (b) Çökeltiler arasındaki matris içerisinde yerleşmiş dislokasyonlar.

Bu dislokasyon türlerinin martensitik dönüşüme etkileri çok farklıdır. Matris içerisine yoğun bir şekilde dağılmış küçük çökeltilerin olduğu durumlarda her iki tür dislokasyon da dönüşüm üzerinde birbirinin etkilerini tamamlayacak özelliklere sahiptir. Daha büyük çökeltilerin görüldüğü dönüşümlerde ise çökeltiler etrafında yerleşmiş dislokasyonların etkileri daha baskındır. Optik mikroskop incelemelerine göre, soğutma sonrası oluşan birbiriyle uyumlu (self-accommodating) plakalar çökeltiye sahip yapılarda, çökeltisiz yapılara göre daha ince ve kısa görünüme sahiptirler. Her bir plaka, büyümesi sırasında çevresinde bulunan çökeltileri emer. Isıl işlemine bağlı olarak bazı malzemelerde çökeltiler o kadar büyümüştür ki plakalar bu çökeltileri tümüyle yok edemez. Bu çökeltiler arasında küçük plakalar halinde kalırlar. Martensit plakaları çökeltileri tümüyle yok edemediğinde oluşan plakaların büyüklüğü çökeltilerin büyüklüğüne değil, çökeltilerin dağılım yoğunluğuna ve çökeltiler arasındaki mesafeye bağlıdır. Çökeltilerin varlığı martensitik dönüşüme bağlı olarak oluşan zorlanma etkisini artırır. Martensit fazda çökeltiler etrafında plastik deformasyon olduğundan plakaların büyümesi zorlaşır [Pons ve Cesari, 1993].



Şekil 5.3: Bir tane (grain) içerisinde dağılmış çökeltiler.

5.2.3 Martensit fazı içerisinde gömülü çökeltiler

Ana fazdan martensit faza geçildiğinde, martensit fazda bulunan çökeltiler ile martensit faz arasındaki yerleşim uyumu zorlaşır. Çökeltilerin büyüklüğü çok küçük dahi olsa deformasyondan kaynaklanan bu uyumsuzluk devam edebilir. TEM gözlemleri, martensit plakalarının büyümeleri sırasında sistemde bulunan bütün çökeltileri tümüyle emme eğiliminde olduklarını göstermiştir. Bu durumda küçük plakalara ait boşluklar çökeltiler etrafında genel deformasyonları artırır. Martensit fazdan β fazına ters dönüşümden sonra martensitteki çökeltiler etrafında oluşan deformasyonlar kalıcıdır. Tekrar tekrar yapılan termal çevrimler; TEM yardımıyla incelenebilecek şekilde dislokasyon kusurları oluşturarak, matriste çökeltilerin çevresindeki dislokasyon miktarını artırır [Pons ve Porter, 1997].

Martensitik dönüşüm gerçekleşirken, martensit fazının çökeltilerle uyumu bir hayli zordur. CuZnAl alaşımlarında çökeltilerin varlığından dolayı martensit dönüşüm sıcaklıklarında meydana gelen düşüş, çökeltiler ile martensit fazı arasındaki elastik ilişkiye dayanır. M_s sıcaklığındaki azalma, çökeltiler tarafından üretilen iç zorların artışına bağlıdır. Bu olay, birbiriyle uyumlu plakaların oluşumunu zorlaştırır ve dönüşüme bağlı plastik deformasyona yol açabilir [Dutkiewics vd., 1992]. Hem dönüşüm zorları hem de histerisiz ilmeğinin eğimi ve büyüklüğü çökelti büyüklüğü ile artış gösterir [Roqueta vd., 1996]. Her bir çökelti olayı için aktivasyon enerjisi

$$1 / t_{0.5} = A_a * \exp (- E_a / RT) \quad (5.1)$$

eşitliğinden elde edilebilir [Recarte vd., 1996]. Burada, $t_{0.5}$ çökelti olayı meydana geldiğinde elde edilen maksimum sertliğin %50 sine ulaşmak için gerekli süre, R gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.

6. DENEYSEL İŞLEMLER

Tersinir şekil hatırlama olayı gösteren ve soğutma hızı etkileri ile çökelti kinetikleri incelenen iki CuZnAl alaşımı, İngiltere'deki Delta Materials Research Limited'den sağlandı. Alaşımların bir Hitachi 180-80 atomik absorpsiyon cihazı kullanılarak belirlenen kompozisyonları ve elektron/atom (e/a) oranları Tablo 6.1 de verilmiştir.

İlgili deneysel tekniğin gereği olarak ve istenen amaca uygun olarak seçilmek üzere, farklı deney gruplarında tümü veya bir kısmı uygulanmak üzere; alaşım numunelerine uygulanan ısı işlemler şu şekilde seçilmiştir:

1. Bir grup numuneye hiçbir ısı işlem uygulanmamıştır.
2. Bir grup numune, β faz bölgesindeki 820°C de 20 dakika süre ile homojenleştirildikten sonra β -tip martensit elde etmek amacıyla tuzlu-buzlu suda doğrudan ani soğutulmuştur.
3. Bir grup numune, 820°C de 20 dakika homojenleştirildikten sonra buzlu-suda soğutulmuş, sonra da 1 saat süreyle 100°C de tavlama sonrası tekrar buzlu-suda soğutulmuştur.
4. Bir grup numune, 820°C de 20 dakika homojenleştirme sonrası 100°C deki yağ banyosunda 1 saat süreyle kademeli (kademeli) soğutulmuş, sonra da buzlu-suda soğutulmuştur.
5. Yukarıdaki 4 nolu kademeli-soğutma ısı işleminde kademeli-soğutma ortamı 100°C deki su olarak seçilmiştir.
6. 820°C de 20 dakika homojenleştirilen bir grup numune de açık havada soğutulmuştur.

Yukarıda belirtilen ısı işlemlerden geçirilmiş alaşım numuneleri üzerinde, aşağıdaki alt başlıklarda ayrıntıları açıklanan X-ışını toz difraksiyonu, diferansiyel tarama kalorimetresi, taramalı elektron mikroskobu, optik mikroskop ve sertlik deneyleri ve gözlemleri yapılmıştır.

Tablo 6.1 : Bu çalışmada kullanılan alaşımların kimyasal kompozisyonları ve e/a oranları [Kayalı, 1993].

Alaşım No	Ağırlık %			Atomik %			e/a oranı
	Cu	Zn	Al	Cu	Zn	Al	
1	70.59	24.98	4.43	67.04	23.06	9.90	1.4286
2	72.70	21.62	5.68	67.88	19.62	12.50	1.4462

6.1 X-ışını Difraksiyonu Ölçümleri

İlk önce, alaşımlar eğelemek suretiyle toz numuneler elde edildi. Sonra kuartz cam tüplere dolduruldu. Bu tüpler, içerisine argon gazı doldurulduktan sonra Rotary vakum pompasına bağlanarak oksitlenmesi ocağı yardımıyla kapatıldılar.

İçerisine toz numune konularak kapatılan kuartz tüplere, eğelenme sonucu oluşabilen zor-zorlanma etkisinin kaldırılması ve homojenleştirme amacıyla 820°C de (β faz alanında) 20 dakika sürelerle ısıtma işlemi uygulandı. Bu numuneler daha sonra bölüm başında belirtilen tüm ısıtma işlemlerine tabi tutuldular.

Burada oda sıcaklığındaki X-ışını toz difraktoğramlarının elde edilmesi için bilgisayar kontrollü bir SHIMADZU XRD-6000 X-ışını difraktometresi kullanıldı. Her gruptaki deneylerde filtre edilmiş Cu-K α radyasyonu kullanılmış olup, bu radyasyonun dalga boyu 1,54056 Å dur. Alınan tüm difraktoğramlar esnasında difraktometrenin tarama hızı 2 θ açısı için 2°/dakika olarak seçilmiştir.

β faz bölgesinden farklı ortamlarda soğutulan toz numunelerden elde edilen X-ışını profilleri kullanılarak

- (a) Elde edilen difraksiyon profillerindeki pikler indislendi, örgü parametreleri ve kristal yapıları belirlendi.
- (b) $(h_1^2 - h_2^2) / 3 = (k_2^2 - k_1^2) / n$ bağıntısını sağlayan $(h_1 k_1 l)$ ve $(h_2 k_2 l)$ indisli düzlem çiftleri arasındaki Δd uzaklık farkları ve bunların soğutma hızıyla değişimi belirlendi.

6.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Ölçümleri

Hiçbir ısıtma işlemine tabi tutulmamış numunelerin ters ve ileri dönüşüm sıcaklıklarının tayin edilmesi için bilgisayar kontrollü bir Shimadzu DSC-50 termal analizörü kullanıldı. Burada numunelere iki değişik deneysel işlem uygulandı:

(a) Numuneler üç kez termal dönüşüm çevrimlemesine tabi tutularak DSC ölçümleri alındı. Elde edilen ısıtma ve soğutma eğrilerinden, dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm entalpileri belirlendi.

(b) Numunelere sırasıyla 5°C/dak, 10°C/dak, 15°C/dak, 20°C/dak ve 25°C/dak ısıtma ve soğutma programları uygulandı. Bu programlardan elde edilen dönüşüm eğrileri kullanılarak ters ve ileri dönüşümler için dönüşüm sıcaklıkları, dönüşüm entalpileri ve

aktivasyon enerjileri belirlendi. Aktivasyon enerjilerinin tespitinde Kissinger metodu kullanıldı.

6.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Gözlemleri

Martensitik yapıların ve çökeltilerin gözlenmesi amacıyla alaşımlardan hazırlanan numuneler önce β faz bölgesinde (820°C) 20 dakika süreyle homojenleştirme işlemine tabi tutuldu. Homojenleştirilen numuneler farklı parçalar olarak birbirinden ayrı şekilde, bölüm başında belirtilen soğutma ortamlarında soğutuldular. Farklı ortamlarda soğutulan numuneler önce bakalit içine gömüldü. Daha sonra 1/4 mikron elmas içeren ve Wirtz marka pasta sürülen disk kullanılarak parlatıldı. Parlatılan bu numuneler 50 gr demir-III klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)-960ml metanol-200ml derişik HCl çözeltisiyle dağıldıktan sonra SEM incelemeleri yapıldı. Farklı soğutma ortamlarına göre martensit morfolojisinde ve çökelti yoğunluklarında meydana gelen değışimler gözlemlendi ve mikrograflar elde edildi.

Değışik soğutma işlemlerine tabi tutulan numunelerin gözlemlerinde Jeol JSM-6400 taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.

6.4 Optik Mikroskop Gözlemleri

Bu gözlemlerde, SEM için hazırlanan ve ayrıntıları 6.3 kesiminde belirtilen işlemlerden geçirilen bakalit içerisine gömülmüş numuneler kullanıldı. Farklı soğutma ortamlarına göre martensit morfolojisinde meydana gelebilecek değışimler gözlemlendi, optik mikroskopikler elde edildi.

Optik mikroskop gözlemleri için Prior marka bir optik mikroskop kullanılmıştır.

6.5 Vickers Mikrosertlik Ölçümleri

820°C de (β faz bölgesinde) 20 dakika süreyle tavlandıktan ve tuzlu-buzlu suda ani soğutulduktan sonra 200°C deki austenit bölgede 30 dakika süre ile yaşlandırılarak metalografik gözlemler için hazırlanan numuneler üzerinde Vickers mikrosertlik ölçümleri

alındı. Bu ölçümler, numuneler sıcak ve soğuk su banyosuna atılarak 1000 termal çevrim gerçekleştirilirken belli uygulama sayılarında yapıldı.

Vickers mikrosertlik ölçümleri için bir “Ernst Leitz GMBH D-6330 Wetzlar Miniload Hardness Tester” cihazı kullanıldı. Tüm sertlik ölçümleri 200gr lık sabit bir yük kullanılarak yapıldı ve her numuneden bir ölçme anında dört ölçüm alındı.



7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1 X-Işını Difraksiyonu Sonuçları

Termoelastik martensitik dönüşüme uğrayan CuZnAl alaşımlarında şekil hatırlama mekanizması hakkında mevcut bilgileri arttırmak için X-ışını difraksiyonu çalışmaları çok önemlidir. Bu alaşımlar, yüksek sıcaklık β faz bölgesinde A2 tipi düzensiz kübik; DO₃ (Fe₃Al), B2 (CsCl) ve L2₁ (Cu₂MnAl) tipi düzenli kübik yapıda süperörgüye sahiptirler. Bu yapılardaki ana fazın sıcaklık düşüşü ile martensit faza dönüşmesi sonucu sırasıyla N9R ve N18R ortorombik, M9R ve M18R monoklinik yapılarına sahip uzun periyotlu yapılar oluşur. Bu alaşımlarda 9R için $n=1$ ve 18R için $n=4$ olmak üzere indisleri,

$$\frac{h_1^2 - h_2^2}{3} = \frac{k_2^2 - k_1^2}{n} \quad (7.1)$$

bağıntısını sağlayan (h_1k_1l) ve (h_2k_2l) Miller indisli düzlem çiftlerinin düzlemlerarası uzaklık farkı Δd , martensit fazda düzen derecesini yansıtır [Xuan vd., 1987; Adıgüzel vd., 1989]. $\Delta d=0$ durumu ana fazın düzensiz, $\Delta d \neq 0$ durumu ise ana fazın düzenli yapıda olmasından kaynaklanır. Ana fazın düzensiz olması durumunda ilgili difraksiyon pik çiftleri üst üste binerler; fakat içinde martensit yapının olduğu ana faz düzenli yapıda ise üst üste binmiş difraksiyon pikleri ayrılacaktır. M18R martensitik fazı için 7.1 denklemini sağlayan difraksiyon pik çiftleri $(12\bar{2})$ ile (202) , $(12\bar{8})$ ile (208) , (1210) ile $(20\bar{1}0)$ ve (040) ile (320) şeklinde yazılabilir. Bu piklerin yarılmaya uğramaları, martensit faza dönüşen ana faz yapısının düzenli olduğunun bir belirtisidir. Bu düzlem çiftlerinin örgü mesafelerinin farklarını gösteren Δd parametresi, yarıлма durumunda bir anlam ifade eder ve düzen derecesinin bir ölçüsü olarak kullanılabilir [Adıgüzel, 1995]. Bu alaşımlar dönüşüm öncesi termal etkilere çok duyarlı olup bu etkiler dönüşüm davranışını değiştirebilir. Soğutma hızına ve soğutma sonrası ana ve martensit fazdaki yaşlandırma etkilerine bağlı olarak alaşımların kristalografik yapıları etkilenebilir.

Alaşım 1 ve Alaşım 2 nin temin edildikten sonra eğelenerek, yani deforme edilerek elde edilen numunelerinden hiçbir ısı işlem uygulamaksızın alınan ve indislemeleri yapılmış

X-ışını difraktoğramları sırasıyla Şekil 7.1 ve Şekil 7.2 de görülmektedir. Her iki şekilden de görüleceği gibi, bireysel difraksiyon piklerinin belirgin bir keskinliği yoktur, pikler üstüste binmiştir ve pik genişlikleri ısıtma işlem görmüş numunelere göre çok büyüktür. Bu gözlemler, Alaşım 1 ve Alaşım 2 nin ısıtma işlemine tabi tutulmadan önce egeleme etkisi nedeniyle düzenli bir yapıya sahip olmadıklarını veya düzenli yapılarının bozulduğunu işaret eder.

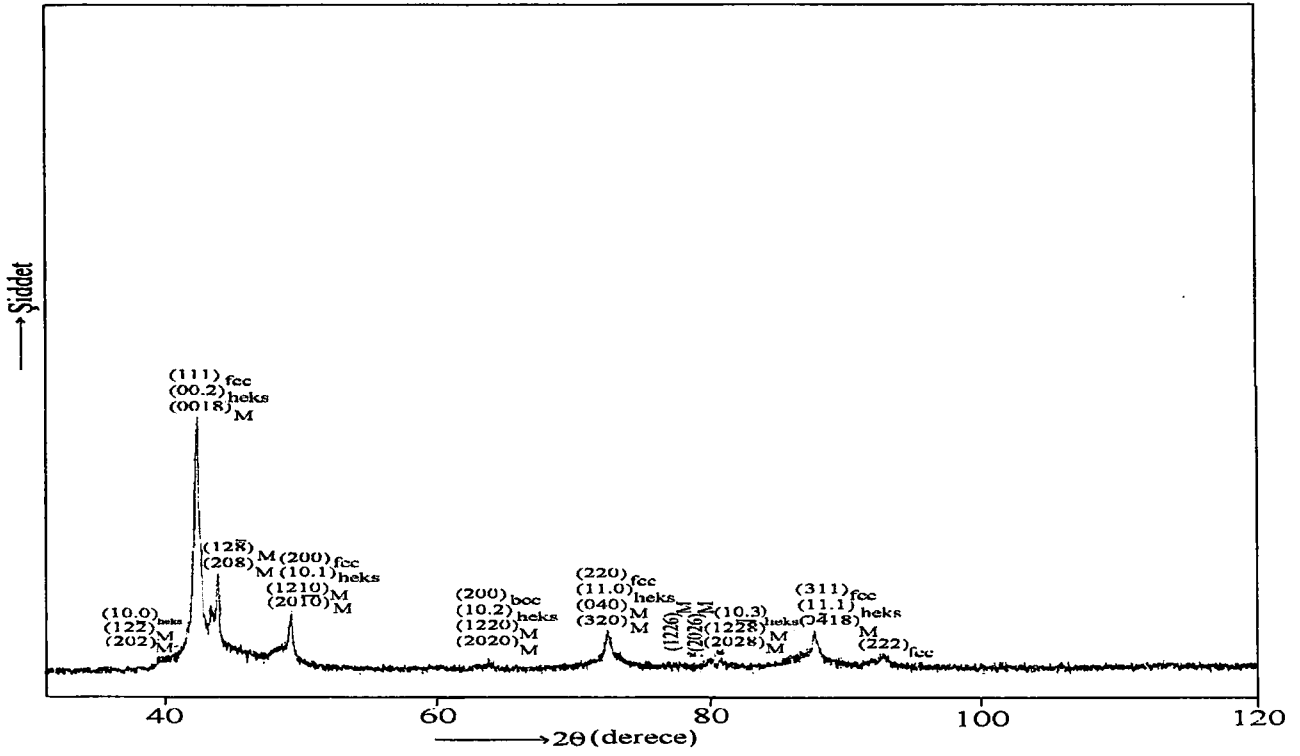
Bu çalışmada incelenen iki farklı CuZnAl alaşımının, değişik soğutma ortamlarında ve dolayısıyla farklı soğutma hızlarında soğutulan numunelerinden oda sıcaklığında alınan X-ışını profillerinin M18R yapı değişmeksizin kısmen farklı olduğu görülmüştür. Alaşımlar β faz bölgesinde homojenleştirilip değişik soğutma ortamlarına tabi tutulduktan sonra alınan X-ışını difraktoğramlarının deneysel verileri kullanılarak

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left(\frac{h^2}{\sin^2 \beta} \right) + \frac{k^2}{b^2} + \frac{1}{c^2} \left(\frac{l^2}{\sin^2 \beta} \right) - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (7.2)$$

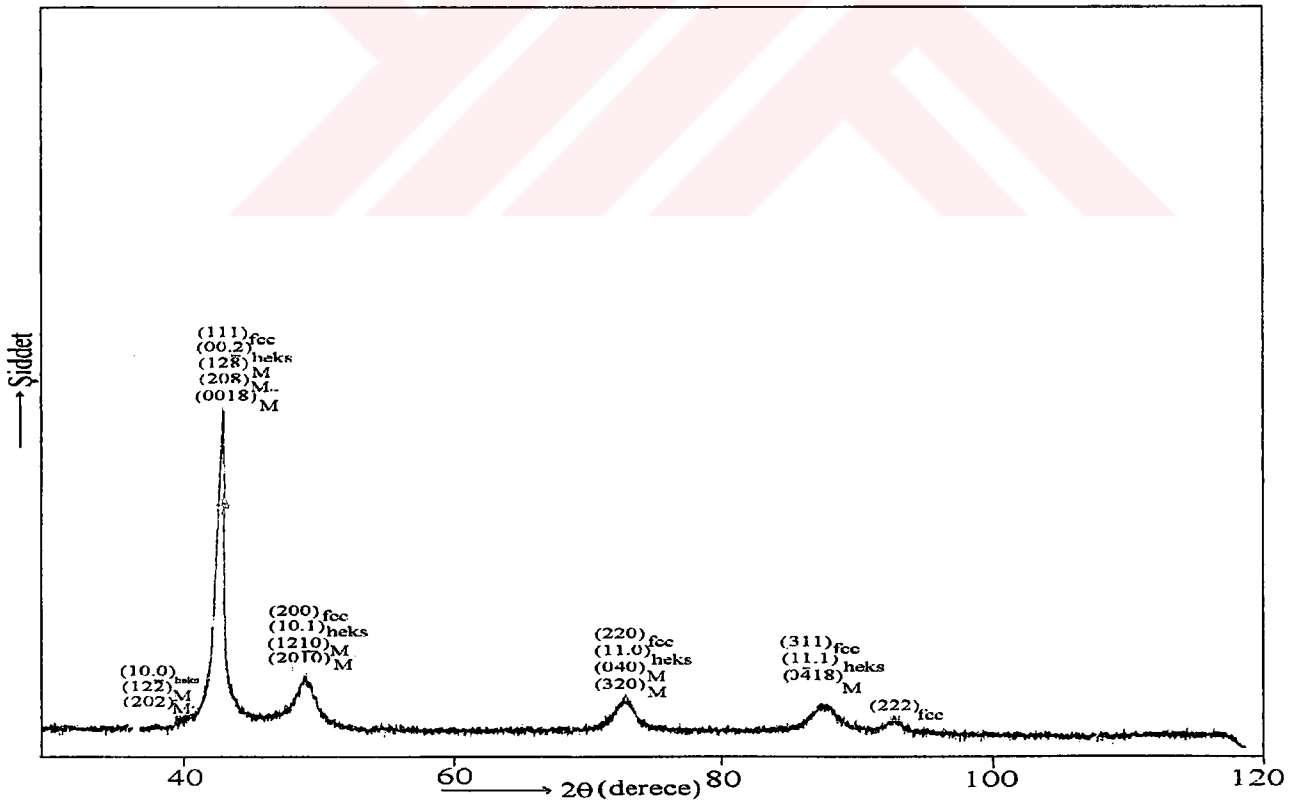
eşitliği yardımıyla monoklinik yapının örgü parametreleri hesaplandı. Eğer örgü atomları martensit bazal düzleminde gelişigüzel dağılmışlarsa, bazal düzlemdeki örgü parametrelerinin a/b oranı 9R yapısı için $\sqrt{3}$ ve 18R yapısı için $\sqrt{3}/2$ olacaktır. Eğer ana faz düzenli ise ve bazal düzlem farklı büyüklüklerde atomlardan oluşuyorsa 9R yapısı için a/b oranı $\sqrt{3}$ den küçük, 18R yapısı için ise a/b oranı $\sqrt{3}/2$ den daha küçük olacaktır [Kayalı vd., 1997]. a/b oranının ideal değerlerinden sapması, martensitik fazda düzen derecesinin kalitatif bir ölçüsü olarak kullanılabilir. M18R yapısı için monoklinik distorsiyon parametresinin

$$s = \frac{1}{3} + \frac{c \cos \beta}{6a} \quad (7.3)$$

şeklinde olduğu bilinmektedir [Roh vd., 1992a].



Şekil 7.1: Alaşım 1 numunesinin imal edildikten sonra eğelenerek deforme edilmiş halinden elde edilen tipik X-ışını difraktoğramı.



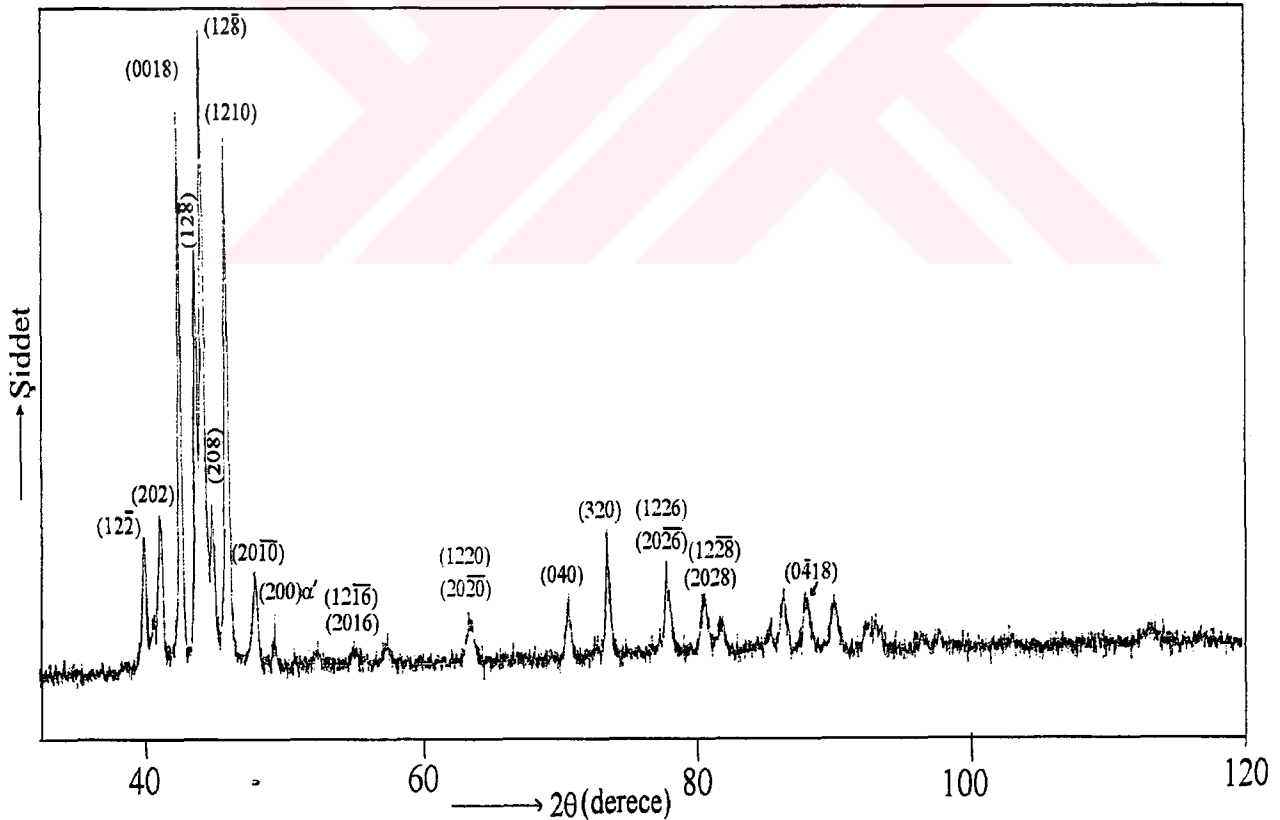
Şekil 7.2: Alaşım 2 numunesinin imal edildikten sonra eğelenerek deforme edilmiş halinden elde edilen tipik X-ışını difraktoğramı.

7.1.1 Alaşım 1 den elde edilen X-ışını sonuçları

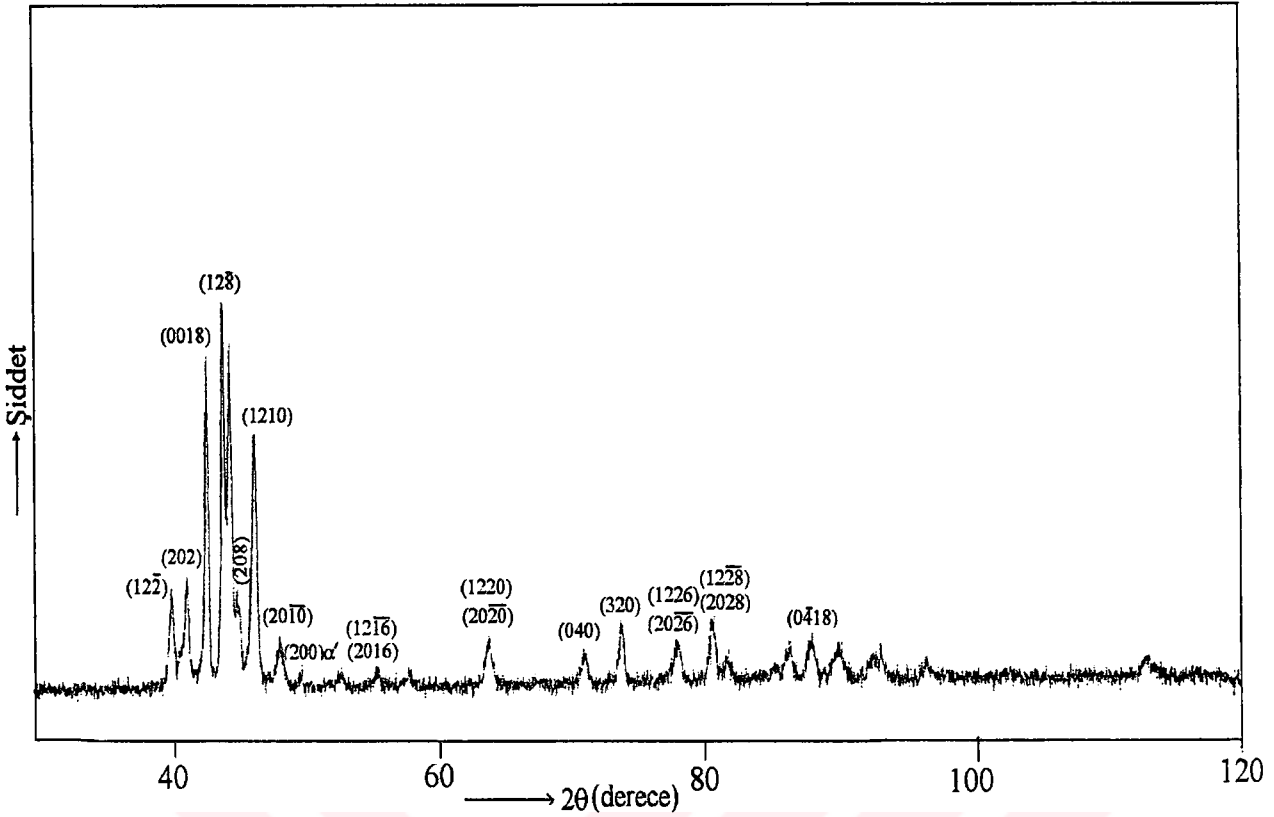
Cu-24,98Zn-4,43Al ağırlık yüzdeli Alaşım 1 in toz numunelerinin hepsi, vakumlanmış kuartz cam tüplere konulduktan sonra 820°C deki β -faz bölgesinde 20 dakika süreyle homojenleştirme işlemine tabi tutuldular. Daha sonra da Bölüm 6 da ayrıntıları verilen farklı soğutma ortamlarında soğutuldular.

Buzlu su içerisine atılarak ani soğutma işlemine tabi tutulan numuneden alınan toz difraktoğramı indislenmiş haliyle Şekil 7.3 de gösterilmiştir. Bu numune için M18R monoklinik yapının örgü parametreleri, $a = 4,4213 \text{ Å}$, $b = 5,3386 \text{ Å}$, $c = 38,3397 \text{ Å}$ ve $\beta = 88,6587^\circ$ olarak hesaplandı.

Buzlu su içerisine atılarak ani soğutma işlemine tabi tutulan, bu işlemten hemen sonra 1 saat kaynayan suda bekletilen ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan numuneden alınan toz difraktoğramı indislenmiş haliyle Şekil 7.4 de gösterilmiştir. Bu numune için örgü parametreleri, $a = 4,4277 \text{ Å}$, $b = 5,3420 \text{ Å}$, $c = 38,4309 \text{ Å}$ ve $\beta = 88,8892^\circ$ olarak hesaplandı.



Şekil 7.3: Hızlı soğutma sonrasında martensitik şartlarda Alaşım 1 numunesinden elde edilen X-ışını toz difraktoğramı.



Şekil 7.4: Buzlu su içerisine atılarak ani soğutma işlemine tabi tutulan, bu işlemten hemen sonra 1 saat kaynayan suda bekletilen ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.

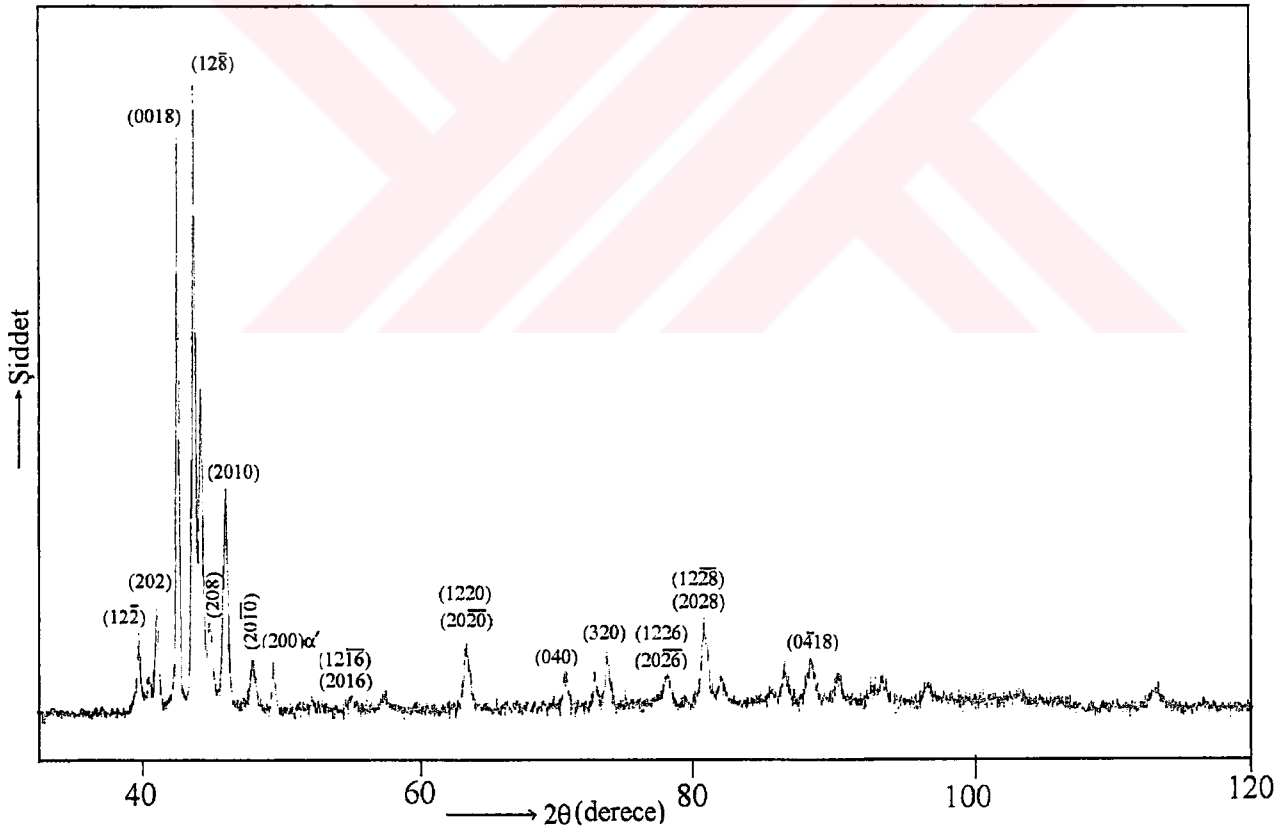
Homojenleştirme işlemi sonrası 100°C deki yağ içerisinde 1 saat bekletilen ve daha sonra buzlu suda soğutulan numuneden alınan toz difraktoğramı indislenmiş haliyle Şekil 7.5 de gösterilmiştir. Bu numune için örgü parametreleri, $a = 4,4236 \text{ Å}$, $b = 5,3479 \text{ Å}$, $c = 38,3912 \text{ Å}$ ve $\beta = 88,8173^\circ$ olarak hesaplandı.

Homojenleştirme işlemi sonrasında 100°C de kaynayan su içerisinde soğutulan ve burada 1 saat bekletilen ve daha sonra buzlu suda soğutulan numuneden alınan toz difraktoğramı indislenmiş haliyle Şekil 7.6 da gösterilmiştir. Bu numune için M18R yapının örgü parametreleri ise $a = 4,4856 \text{ Å}$, $b = 5,3531 \text{ Å}$, $c = 38,4712 \text{ Å}$ ve $\beta = 89,3265^\circ$ olarak hesaplanmıştır.

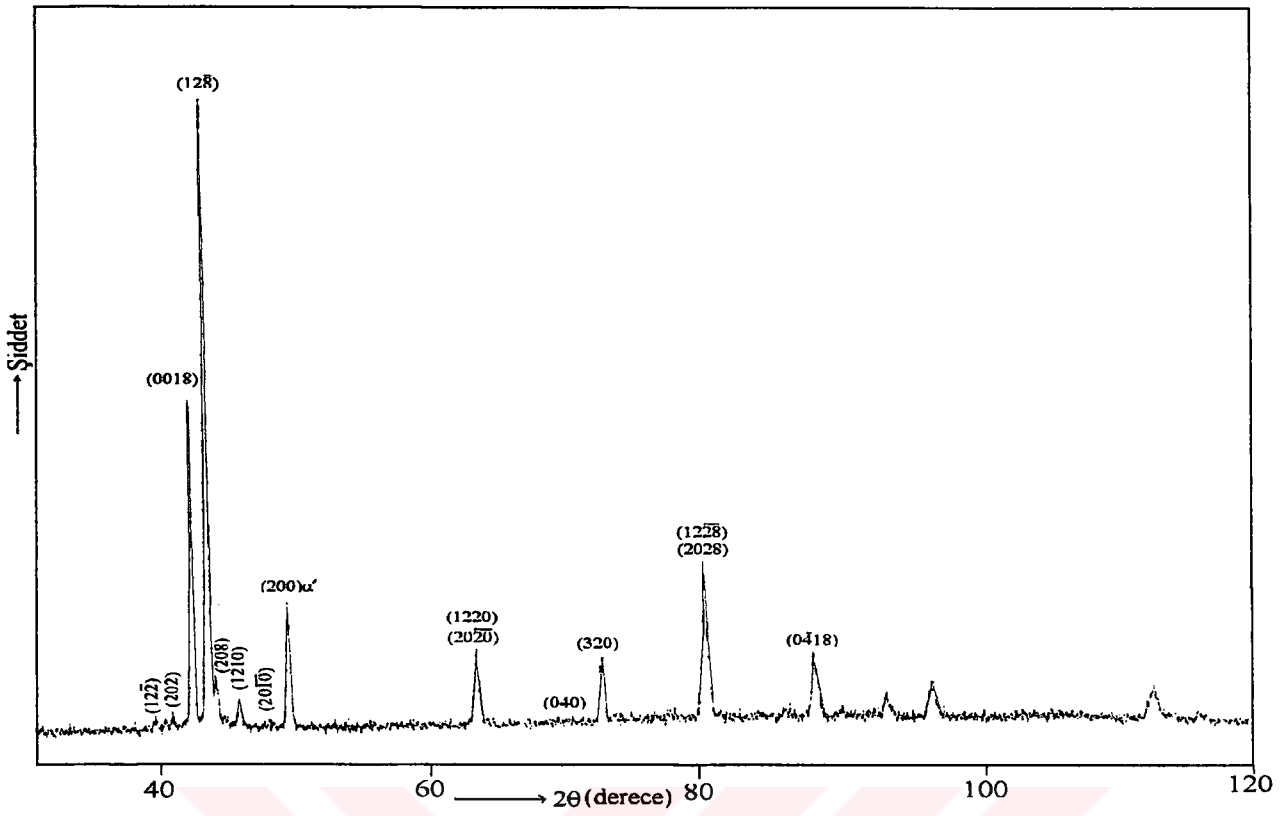
Alaşım1 in homojenleştirme sonrası farklı ortamlarda soğutulan numunelerinden elde edilen X-ışını profilleri ve hesaplanan örgü parametreleri yukarıda verilmiştir. Bu numuneler için, daha önce verilen ilgili bağıntıyı sağlayan (h_1k_1l) ve (h_2k_2l) indisli düzlem çiftlerine ait düzlemlerarası uzaklık farkları Δd değerlerinin değişimleri de Tablo 7.1 de verilmiştir. Hesaplanan Δd değerlerinin sıfır olmaması, ana fazın tüm soğutma ortamlarında da düzenli

yapısını koruduğu şeklinde yorumlanmıştır. Δd değerlerinde görülen küçük değişimler ise numunelerin düzen derecelerinde küçük değişimler olarak düşünülmelidir. Bu değişimlerin temel nedenlerinin, soğutma sonrası uygulanan ısı işlemler esnasında ortaya çıkabilen boşluk hareketlerine ve örgü atomlarının yeniden düzenlenmesine sebep olan atomik hareketlere (reordering process) dayandırılabilceği bilinmektedir [Wei vd., 1997; Kayalı vd., 2000].

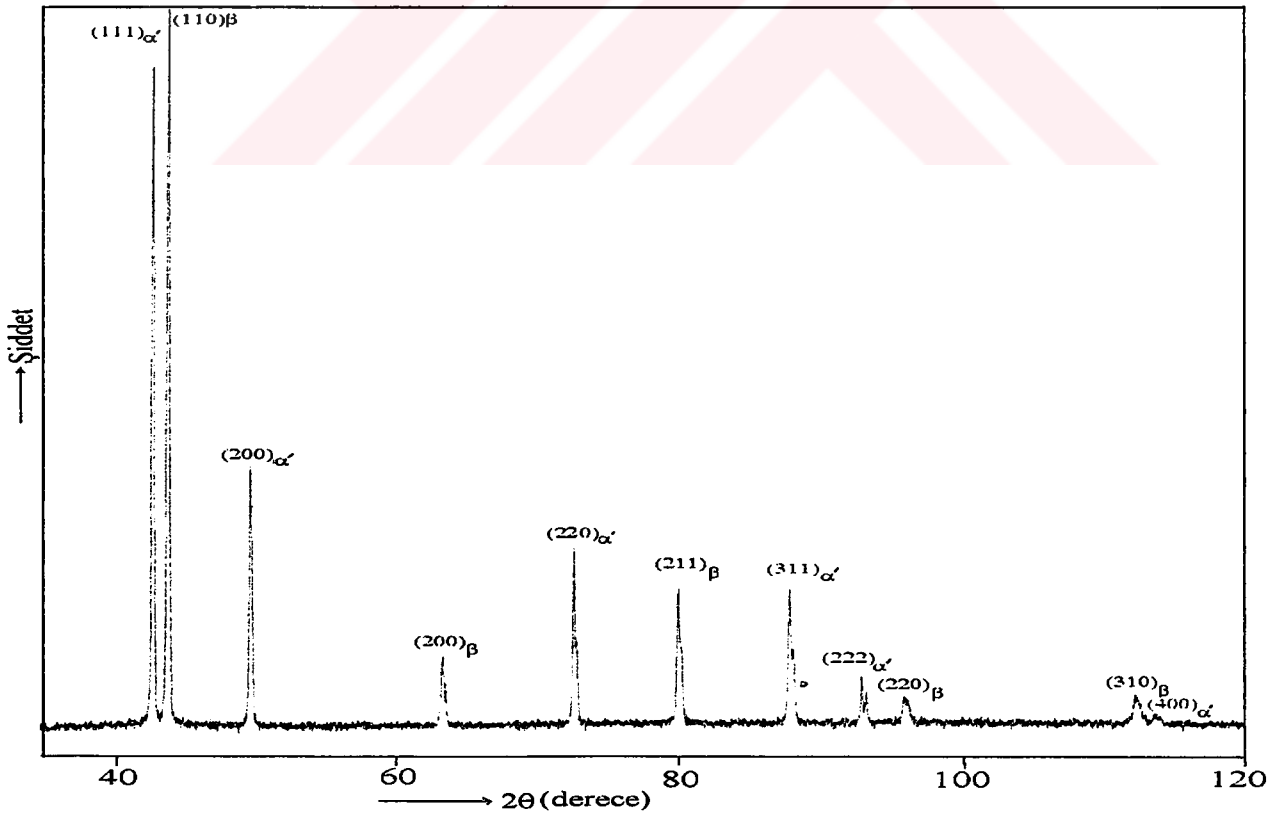
β fazda homojenleştirme işlemi sonrası havada soğutulan Alaşım 1 numunesinden alınan toz difraktoğramı indislenmiş haliyle Şekil 7.7 de gösterilmiştir. Bu işlemin sonucunda elde edilen X-ışını toz difraktoğramından iki farklı faz tespit edilmiştir. Bu fazlar, düzensiz A2 yapıya sahip olan bcc β ana fazı ve düzensiz yapıya sahip olan fcc α' (3R) martensit fazlarıdır [Kainuma vd., 1996]. Bu fazların tespit edildiği Şekil 7.7 deki X-ışını difraktoğramının $(110)_\beta$ pikinden hesaplanan, β ana fazına ait örgü parametresi 2,93562 Å olarak; düzensiz α' martensit fazına ait olan ve $(111)_{\alpha'}$ pikinden hesaplanan örgü parametresi ise 3,68329 Å olarak bulunmuştur.



Şekil 7.5: 100°C deki yağ içerisine atılıp burada 1 saat bekletilen ve daha sonra buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.

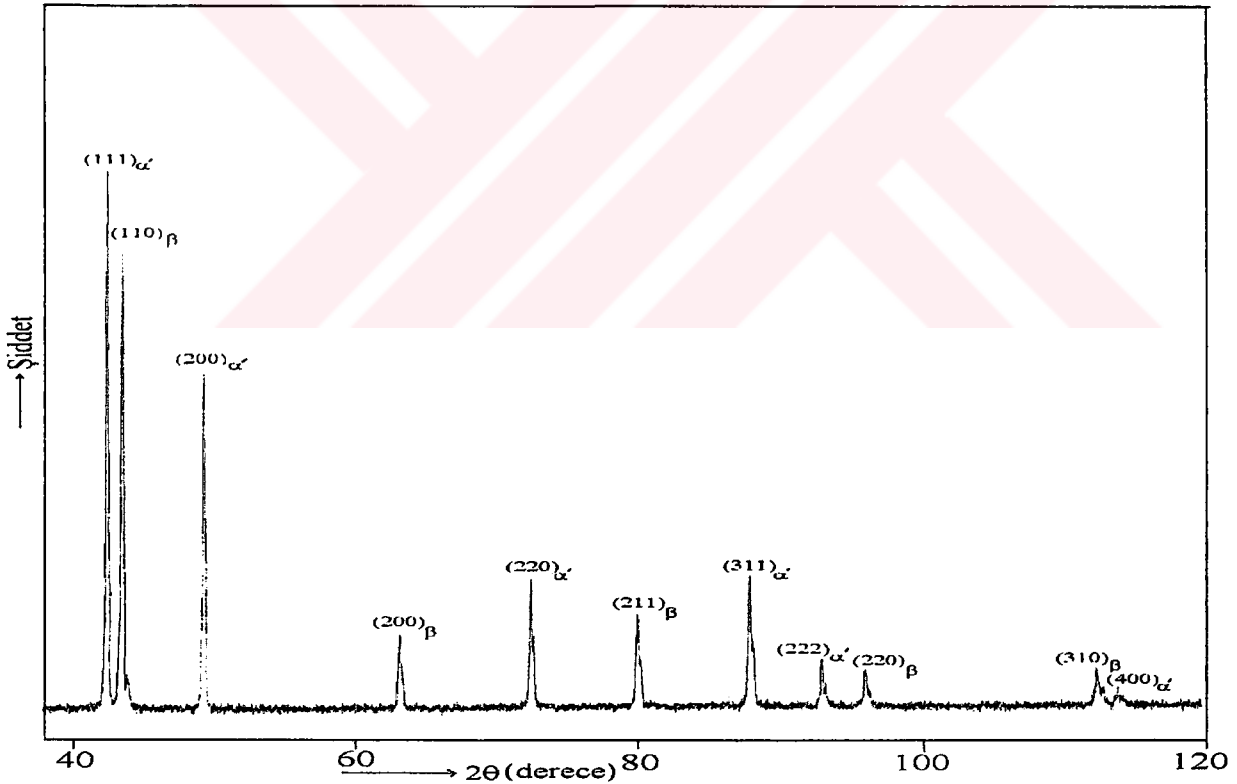


Şekil 7.6: 100°C deki kaynayan su içerisinde atılıp burada 1 saat bekletilen ve daha sonra buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.



Şekil 7.7: Havada soğutulan Alaşım 1 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.

Havada soğutma işleminden elde edilen yapıya benzer diğer bir yapı da Şekil 7.8 de gösterilmiştir. Bu X-ışını pikini veren numune; diğer numunelerle aynı homojenleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra homojenleştirme işlemi yapılan fırından hiç çıkartılmadan, fırının sıcaklığı 450°C ye indirilerek bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilen ve daha sonra fırından çıkartılarak hemen buzlu suda soğutulmuş bir numunedir. Buradaki ısıtma işlemin yapıldığı numunede de açık havada soğutulan numunede olduğu gibi iki faz tespit edilmiştir. Bu fazlar da yine düzensiz bcc β ana fazı ve düzensiz fcc α' (3R) martensit fazıdır. Şekil 7.8 de gösterilen difraksiyon deseninin $(110)_{\beta}$ pikinden hesaplanan ve bcc β ana fazına ait olan örgü parametresi $2,94352 \text{ \AA}$ olarak, $(111)_{\alpha'}$ pikinden hesaplanan ve düzensiz fcc α' martensit fazına ait olan örgü parametresi de $3,69209 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Şekil 7.7 ve Şekil 7.8 de görülen α' pikleri, düzensiz bcc β (A2) ana fazından düzensiz fcc α' martensit fazına bir martensitik dönüşümün gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 7.8: Homojenleştirme işleminden sonra fırın içinde 450°C ye soğutulan ve burada 30 dakika bekletildikten sonra buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinden alınan X-ışını difraktoğramı.

Tablo 7.1: Alaşım 1 in farklı ortamlarda soğutulan toz numunelerine ait X-ışını piklerinden hesaplanan düzlemlerarası Δd uzaklık farklarının değişimleri.

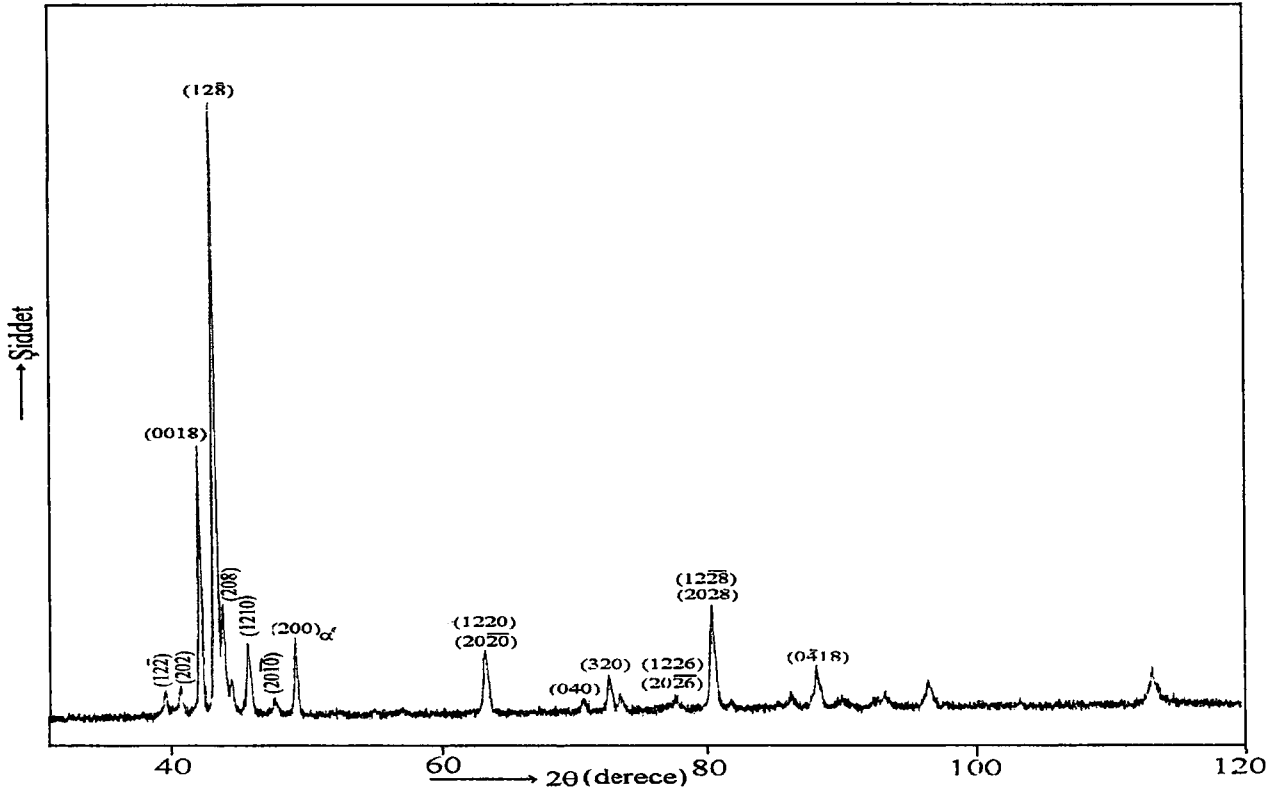
Soğutma Isıl İşlemi	$\Delta d_{122-202}$ ($\times 10^{-3} \text{ nm}$)	$\Delta d_{128-208}$ ($\times 10^{-3} \text{ nm}$)	$\Delta d_{1210-2010}$ ($\times 10^{-3} \text{ nm}$)	$\Delta d_{040-320}$ ($\times 10^{-3} \text{ nm}$)
Suda doğrudan soğutma	6,338	2,174	7,976	4,474
Suda üst soğutma	6,242	2,570	7,538	4,387
Yağda kademeli soğutma	6,602	2,752	7,907	4,595
Suda kademeli soğutma	6,598	1,412	9,014	3,302

7.1.2 Alaşım 2 den elde edilen X-ışını sonuçları

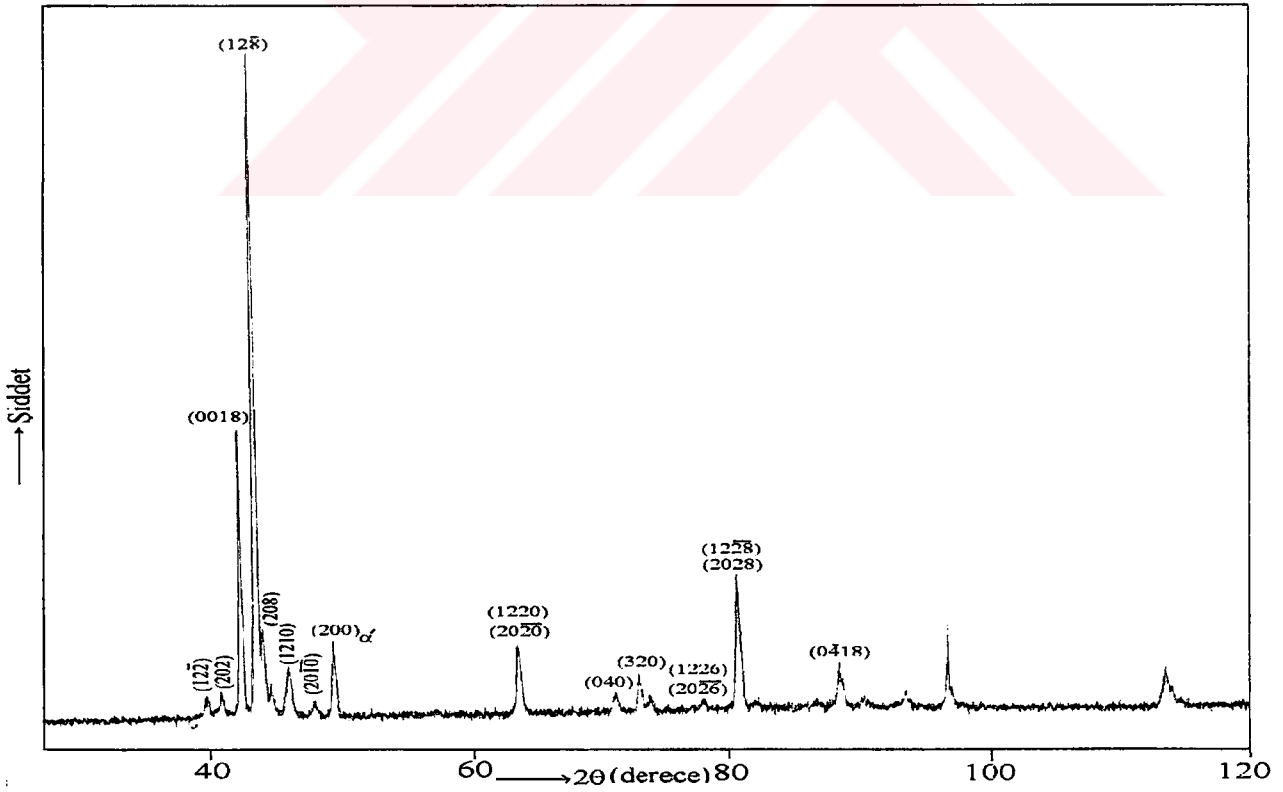
Cu-21,62Zn-5,68Al ağırlık yüzdeli Alaşım 2 ye aynı homojenleştirme işlemi uygulandı. Daha sonra bu alaşıma ait farklı toz numuneler farklı soğutma ortamlarında soğutularak veya bu ortamlarda yaşlandırılarak X-ışını difraksiyonu deneylerine alındılar.

Buzlu su içerisine atılarak ani soğutma işlemine tabi tutulan toz numuneden alınan toz difraktoğramı indislenmiş haliyle Şekil 7.9 da gösterildi. Bu numune için M18R monoklinik martensit yapısına ait örgü parametreleri; $a = 4,4862 \text{ Å}$, $b = 5,3399 \text{ Å}$, $c = 38,4322 \text{ Å}$ ve $\beta = 89,4729^\circ$ olarak hesaplandı.

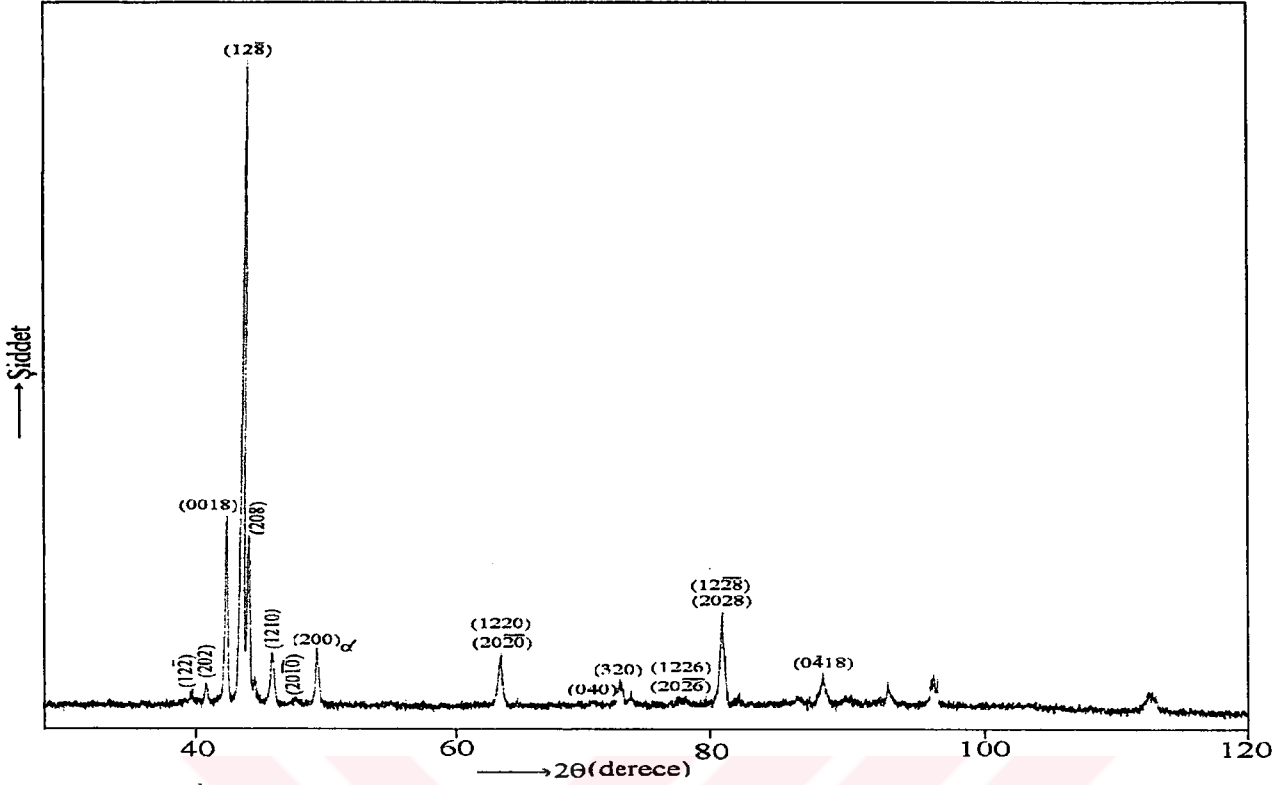
Buzlu su içerisine atılarak ani soğutma işlemine tabi tutulduktan hemen sonra 1 saat kaynayan suda bekletilen ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan (yani, üst-soğutma yapılan) numuneden alınan toz difraktoğramı indislenmiş haliyle Şekil 7.10 da gösterildi. Bu numune için örgü parametreleri $a = 4,4871 \text{ Å}$, $b = 5,3202 \text{ Å}$, $c = 3,3605 \text{ Å}$ ve $\beta = 89,9540^\circ$ olarak hesaplandı.



Şekil 7.9: Hızlı soğutma sonrasında martensitik şartlarda Alaşım 2 numunesinden elde edilen X-ışını toz difraktoğramı.



Şekil 7.10: Buzlu su içerisine atılarak ani soğutma işlemine tabi tutulan, bu işlemten hemen sonra 1 saat kaynayan suda bekletilen ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan Alaşım 2 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.



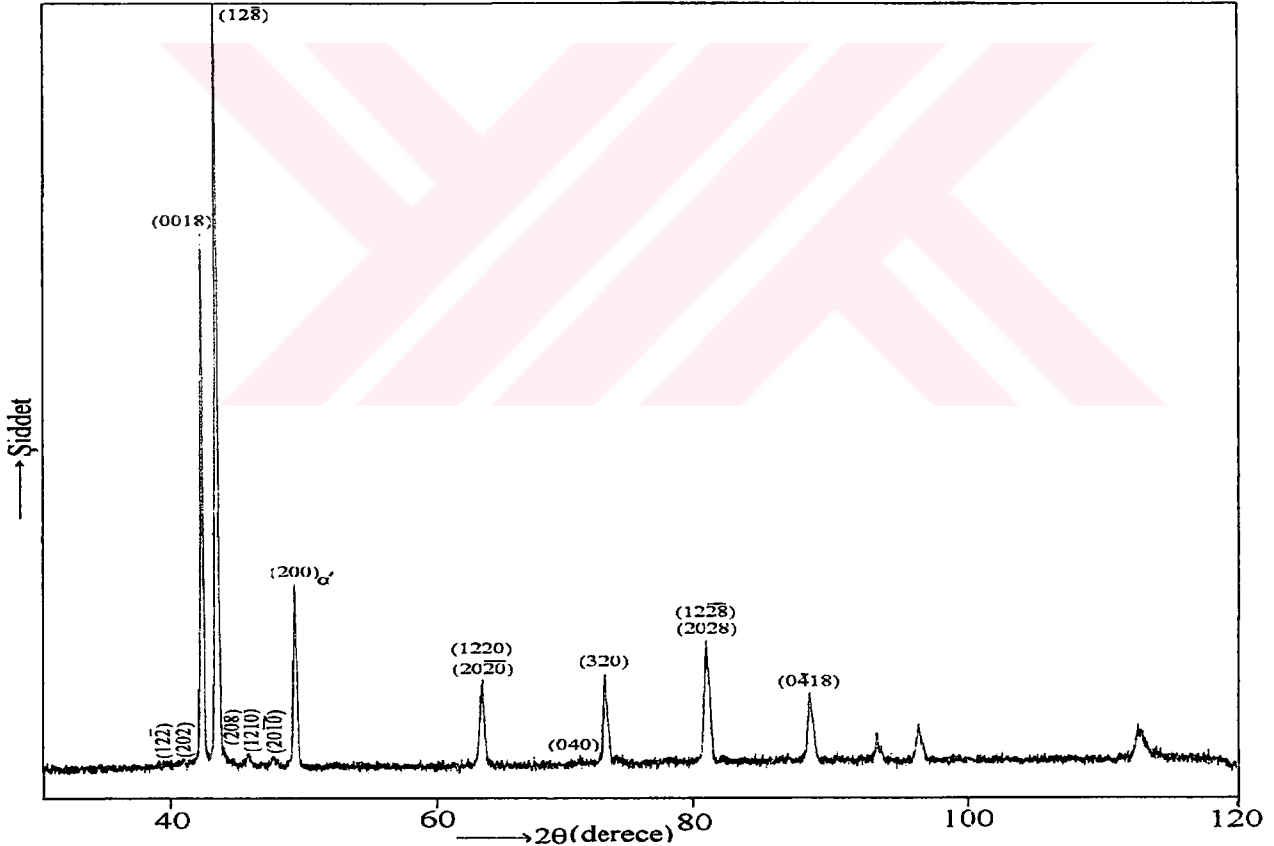
Şekil 7. 11: 100°C deki yağ içerisinde atılıp burada 1 saat bekletilen ve daha sonra buzlu suda soğutulan Alaşım 2 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.

Homojenleştirme işlemi sonrası 100°C deki yağda soğutulan ve bu ortamda 1 saat bekletilen ve daha sonra buzlu suda soğutulan numuneden alınan toz difraktoğramı indislenmiş haliyle Şekil 7.11 de gösterildi. Belirtilen ısı işlem “yağda kademeli-soğutma” olarak tanımlanmaktadır. Bu numune için örgü parametreleri ise $a = 4,4883 \text{ Å}$, $b = 5,3418 \text{ Å}$, $c = 38,4650 \text{ Å}$ ve $\beta = 89,5125^\circ$ olarak hesaplandı.

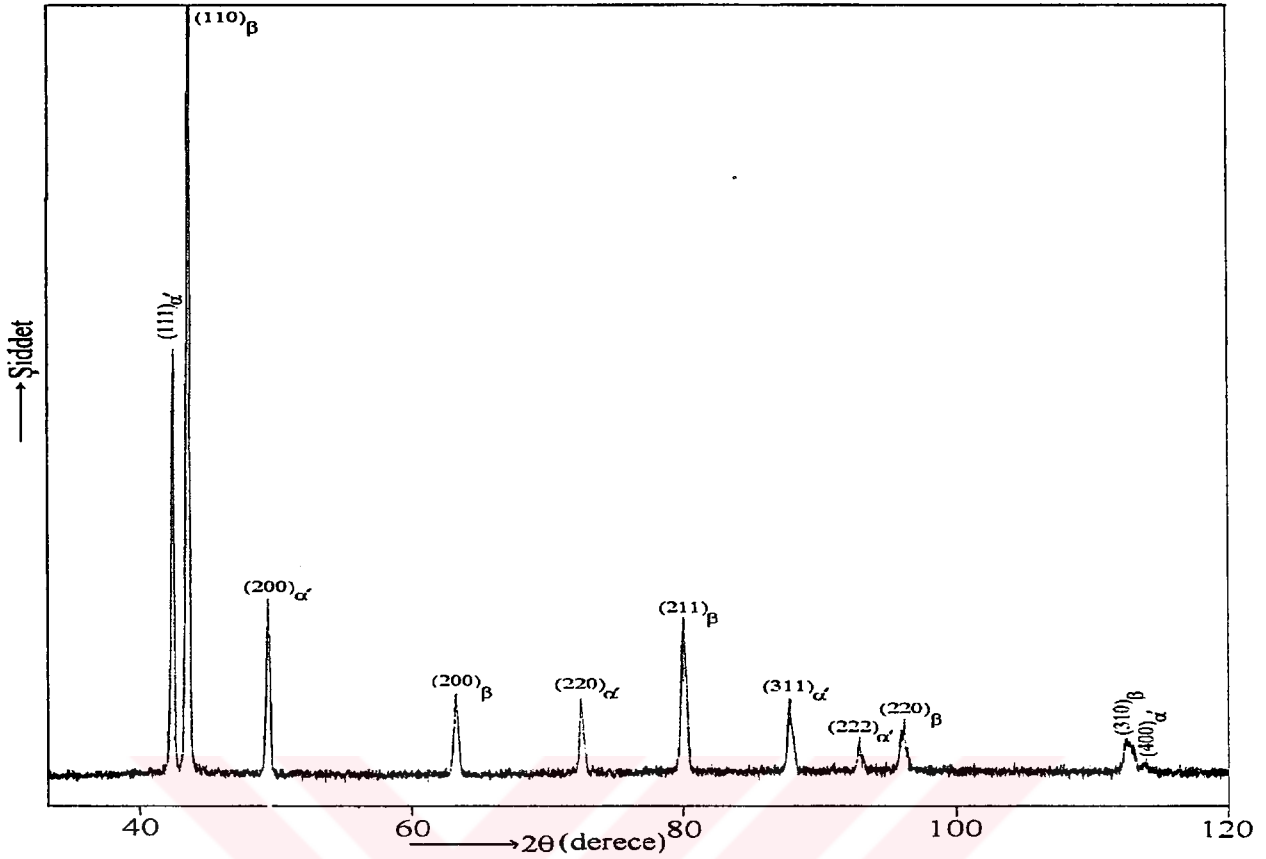
100°C de kaynayan su içerisinde kademeli-soğutma yapılan ve bu ortamda 1 saat bekletilen, daha sonra buzlu suda soğutulan numuneden alınan toz difraktoğramı indislenmiş haliyle Şekil 7.12 de gösterildi. Bu numunenin örgü parametreleri de $a = 4,4850 \text{ Å}$, $b = 5,3320 \text{ Å}$, $c = 38,3641 \text{ Å}$ ve $\beta = 89,7514^\circ$ olarak hesaplandı.

Alaşım 2 nin farklı ortamlarda soğutulan toz numunelerinden elde edilen X-ışını profilleri ve hesaplanan örgü parametreleri yukarıdaki paragraflarda verilmiştir. Bu numuneler için ilgili bağıntıyı sağlayan (h_1k_1l) ve (h_2k_2l) Miller indisli $(12\bar{2})$ ve (202) gibi düzlem çiftlerine ait düzlemlerarası uzaklık farkları Δd değerleri de Tablo 7.2 de verildi. Bu Δd değerlerinin tümünün sıfırdan farklı olduğu, fakat birbirinden küçük değerlerde farklılıklar gösterdiği

görülmektedir. Bu sonuç, tüm numunelerin ana fazlarının Cu_2MnAl tipinde düzenli L2_1 yapıda olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Δd değerlerindeki küçük değişimler ise yapısal düzenin türünü değiştirmeyen küçük değişimler olarak değerlendirilmiştir. Bu değişimlerin kaynağının, martensit faz dönüşümlerinin doğasında mevcut olan “difüzyonsuz faz dönüşümleri” özelliği nedeniyle ana fazdan miras alınan boşluk kusurlarının yapı içindeki hareketleri olduğu söylenebilir. Ayrıca, bu boşluk kusurlarının, 100°C deki yaşlandırma süreçleri esnasında kristal yapı içinde gerçekleşen atomik yeniden düzenlenme (atomic reordering) süreçlerine yardım ettiği de bilinmektedir [Kayalı vd., 2000]. Çünkü, hızlı soğutma süreçleri esnasında martensit kristal yapı, ana fazın yapısal kusurlarını ve kısmi düzensizliklerini de içerisinde bulundurur. Soğutma sonrası ana veya martensit fazda yapılan yaşlandırma işlemleri esnasında martensit yapıdaki fazlalık boşluklar tavlınır ve yapı yeniden düzenlenmeyeyle düzen derecesini artırır.



Şekil 7.12: 100°C deki kaynayan su içerisine atılıp burada 1 saat bekletilen ve daha sonra buzlu suda soğutulan Afaşım 2 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.



Şekil 7.13: Havada soğutulan Alaşım 2 numunesinden alınan X-ışını toz difraktoğramı.

Alaşım 2 nin açık havada soğutulan numunesinden alınan toz difraktoğramı indislenmiş haliyle Şekil 7.13 de gösterilmiştir. Bu X-ışını toz difraktoğramından iki farklı faz tespit edilmiştir. Bu fazlar da, aynı ısıtma işlemi uygulanarak açık havada soğutulan Alaşım 1 numunesinden elde edilen fazlar gibi, düzensiz A2 yapıdaki bcc β ana fazı ve düzensiz fcc α' (3R) martensit fazlarıdır [Kainuma vd., 1996]. Şekil 7.13 deki X-ışını difraktoğramının $(110)_\beta$ pikinden hesaplanan ve bcc β ana fazına ait olan örgü parametresi $2,94077 \text{ \AA}$ olarak; düzensiz fcc α' martensit fazına ait olan ve $(111)_{\alpha'}$ martensit pikinden hesaplanan örgü parametresi de $3,69176 \text{ \AA}$ olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, uygulanan havada soğutma ısıtma işlemi sonunda düzensiz bcc β (A2) ana fazından düzensiz fcc α' (A1) fazına bir martensit dönüşümünün gerçekleştiğini gösterir. α' martensit piklerinin dışında başka martensit piklerinin görülmemesi bu sonucu kuvvetli şekilde doğrulamaktadır.

Tablo 7.2: Alaşım 2 nin farklı ortamlarda soğutulan toz numunelerinden elde edilen X-ışını toz difraktoğramlarından hesaplanan düzlemlerarası Δd uzaklık farklarının değişimleri.

Soğutma Isıl İşlemi	$\Delta d_{12\bar{2}-202}$ ($\times 10^{-3}$ nm)	$\Delta d_{12\bar{8}-208}$ ($\times 10^{-3}$ nm)	$\Delta d_{1210-20\bar{1}0}$ ($\times 10^{-3}$ nm)	$\Delta d_{040-320}$ ($\times 10^{-3}$ nm)
Suda doğrudan soğutma	6,059	2,157	7,406	3,032
Suda üst soğutma	6,246	2,055	7,885	2,629
Yağda kademeli soğutma	5,786	2,320	7,033	3,021
Suda kademeli soğutma	6,493	1,885	7,300	2,903

Alaşım 1 ve Alaşım 2 numunelerinden alınan ve yukarıda grafikleri ve örgü parametrelerinin değerleri verilen X-ışını deneylerinden aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

(a) Açık havada ve fırın içinde yavaş soğutulan numuneler dışındaki tüm soğutma ortamları için, β -fazdan martensit faza dönüşüm, $L2_1 \rightarrow M18R$ şeklinde ortaya çıkmaktadır. Buradan, M18R monoklinik martensit yapının β fazdan kaynaklanan yapısının düzenli olduğu sonucuna varılmıştır.

(b) Örgü parametrelerinin a/b oranı, havada ve fırın içinde soğutulan numuneler dışında her iki alaşım için de her bir soğutma işlemi için $\sqrt{3}/2$ değerinden küçük çıkmaktadır. Bu sonuca göre, ana faz düzenli yapıya sahiptir ve bazal düzlemdeki atomlar farklı büyüklükte dirler, yani, bazal düzlemdeki yerlerine düzenli olarak yerleşmişlerdir.

(c) Düzenli durumda yarılan ve denklem 7.1 i sağlayan düzlem çiftlerinin Δd yarılama mesafesi, 18R martensit fazda düzen derecesinin bir ölçüsü olarak kullanılabilir [Adıgüzel vd., 1989; Kayalı, 1993].

(d) Özellikle Alaşım 1 de soğutma hızı arttıkça monoklinik açısı β nın küçüldüğü görülmüştür. β açısındaki bu düşüş atomik düzensizliğe yol açar [Wei vd., 1997].

(e) Alüminyum içeriği daha fazla olan Alaşım 2 de β monoklinik açısının değerlerinin daha büyük olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, alüminyum oranı daha büyük olan CuZnAl alaşımlarında monoklinik distorsiyonun küçük olacağını gösterir.

(f) Alüminyum içeriği daha fazla olan Alaşım 2 ye ait farklı ısıtma işlem uygulanmış numunelerin a örgü parametrelerinin daha büyük olduğu görülmüştür. Bu sonuç, monoklinik Bravais örgüde x -ekseni boyunca bir genişleme ifade etmektedir.

(g) Düzen derecesinin bir göstergesi olan a/b oranı, alüminyum miktarı daha fazla olan Alaşım 2 ye ait farklı ısıtma işlem uygulanmış numunelerde Alaşım 1 e ait numunelere göre daha büyüktür. Ayrıca, 100°C deki çeşitli ortamlarda yaşlandırılmış Alaşım 1 ve Alaşım 2 numunelerinin a/b oranları da doğrudan-suda soğutulmuş numunelerin a/b oranlarına göre daha büyük olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, gerek alüminyum oranı büyük gerekse

100°C de yaşlandırılmış alaşım numunelerinin düzen derecelerinin daha büyük olduğu veya yapının daha düzenli olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

(h) Her iki alaşımda da havada soğutulan numunelerde iki faza rastlanmıştır. Bu fazlar, düzensiz bcc β ana fazı ve düzensiz fcc α' (3R) martensit fazıdır [Ortin ve Planes, 1988; Kainuma vd., 1996].

(i) Alaşım 1 e ait, homojenleştirme sonrası fırında 450°C ye soğutulan ve burada 30 dakika süreyle bekletilen numune de, her iki alaşım için havada soğutulan numunelerle benzer sonuçlar vermiştir.

(j) Ana fazdan martensit faza dönüşümün $L2_1 \rightarrow M18R$ şeklinde gerçekleştiği soğutma işlemlerinde soğutma hızının büyükten küçüğe olmak üzere; suda doğrudan soğutma, suda üst-soğutma, yağda kademeli-soğutma ve suda kademeli-soğutma şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır.

Burada elde edilen X-ışını sonuçlarının, diğer araştırmacıların sonuçları ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir [Adıgüzel vd., 1989; Suzuki vd., 1989; Roh vd., 1992; Roh vd., 1992a; Kayalı, 1993; Adıgüzel, 1995; Wei vd., 1997; Kayalı vd., 1997; Kayalı vd., 2000].

7.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Sonuçları

Üzerinde çalışılan alaşımların dönüşüm sıcaklıklarının, dönüşüm çevrimlemesine, ters ve ileri dönüşüm ısıtma ve soğutma hızlarına göre değişimlerinin belirlenmesi için diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) tekniği kullanıldı.

Her iki alaşım için de aşağıda verilen denklem kullanılarak Kissinger eğrilerinden ters ve ileri dönüşümler için aktivasyon enerjileri hesaplandı:

$$\frac{d \ln \left[\frac{\beta}{T_x^2} \right]}{d \left[\frac{1000}{T_x} \right]} = -\frac{E_a}{R} \quad (7.4)$$

Burada β ısıtma ve soğutma hızı, T_x pik sıcaklığı (A_{max} veya M_{max}), E_a aktivasyon enerjisi ve R evrensel gaz sabitidir [Koralay, 1997].

7.2.1 Alaşım 1 için DSC sonuçları

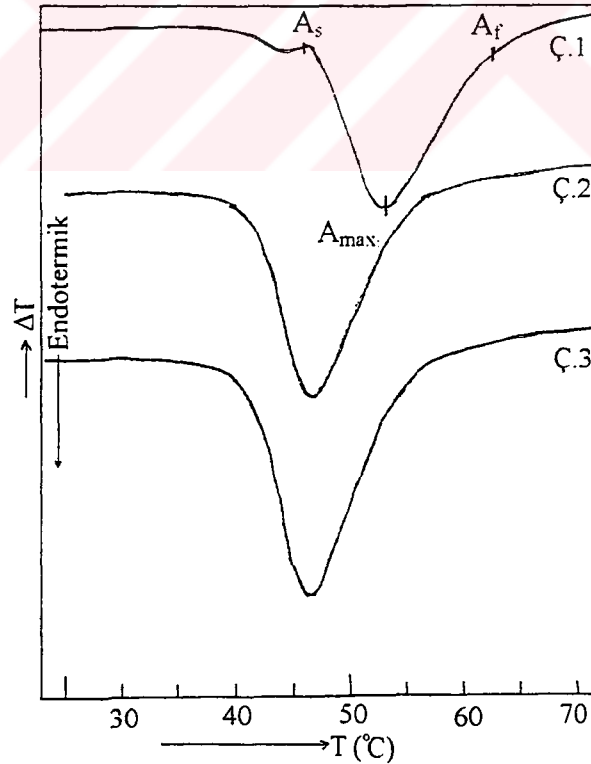
Cu-24.98Zn-4.43Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 1 in 1., 2., ve 3 üncü termal çevrimlerine ait ısıtma ve soğutma DSC eğrileri sırasıyla Şekil 7.14 ve Şekil 7.15 de gösterilmiştir. Bu eğrilerden, martensit→austenit ters dönüşümünün endotermik, austenit→martensit ileri dönüşümünün ise ekzotermik bir reaksiyonla ortaya çıktığı görülmektedir. Bu eğrilerden görüldüğü gibi, ısıtma eğrilerindeki ilk termal çevrimdeki ters dönüşüm sıcaklıkları diğerlerine göre oldukça yüksektir. Ayrıca, ilk çevrimdeki ters dönüşüme ait eğrilerin geniş bir sıcaklık aralığına yayıldığı görülmektedir. Yani ilk termal ters dönüşüm, geniş bir sıcaklık aralığında ortaya çıkmaktadır. Sonraki ısıtma çevrimleri ise daha dar bir dönüşüm piki göstermektedir. İleri dönüşüm sıcaklıklarında ise, çevrim sayısı ile ortaya çıkan düşüşlerin küçük değerlerde kaldığı tespit edilmiştir.

7.2.1.1 Alaşım 1 için dönüşüm sıcaklıklarının termal çevrimlemeyle değişimi

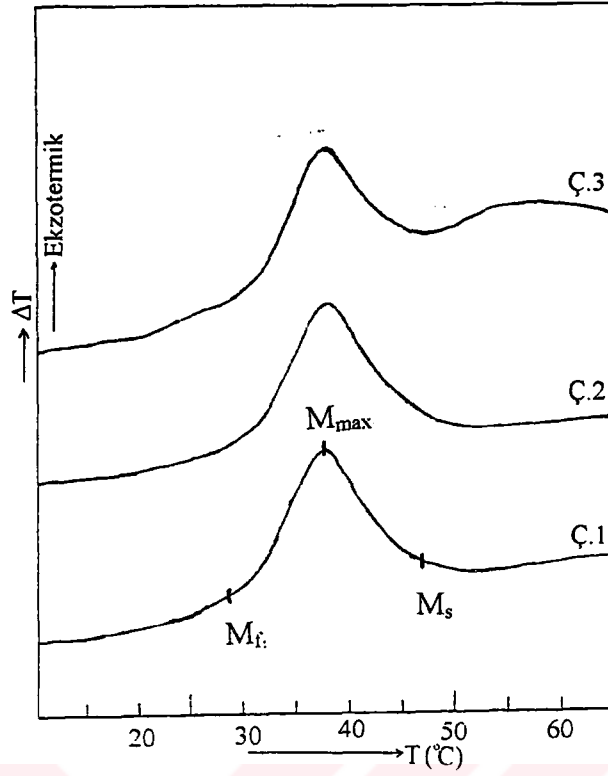
Alaşım 1 numunesinde hiçbir ısı işlem uygulanmadan imal edildiği durumdan itibaren ilk termal çevrim için M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f sıcaklıkları sırasıyla 46,6°C, 38,2°C, 28,8°C, 47,2°C, 53,7°C, 63°C olarak belirlenmiştir. İkinci termal çevrimden elde edilen M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f sıcaklıkları sırasıyla 46°C, 38,2°C, 30,2°C, 42,2°C, 46,8°C, 56,3°C dir. Buradan da görülebileceği gibi ters dönüşüm sıcaklıklarında birinci çevrim için ikinci çevrime göre çok daha büyük değerler elde edilmiştir. Üçüncü termal çevrim için ise M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f sıcaklıkları sırasıyla 46,6°C, 38,4°C, 31,3°C, 41,1°C, 46,5°C, 55,1°C olarak belirlenmiştir. Ters dönüşüm sıcaklıklarında birinci ve ikinci çevrimler arasında olduğu kadar üçüncü çevrimde fazla bir değişim olmamıştır.

A_s ve A_f sıcaklıklarının ilk termal çevrim için en yüksek değeri almaları nedeniyle bu alaşımın geldiği anda en kararlı durumda olduğu sonucuna varılmıştır [Kayalı, 1993]. 1., 2. ve 3. çevrimler için $A_f - A_s$ sıcaklık histerisizleri sırasıyla 15,8°C, 14,1°C ve 14°C dir. Buna göre, ters dönüşüm sıcaklık aralığı daralmaktadır ve dönüşüm giderek daha çabuk tamamlanmaktadır. Bununla beraber 1., 2. ve 3. çevrimler için $M_s - M_f$ değerleri sırasıyla 17,8°C, 15,8°C ve 15,3°C dir. Buna göre, ileri dönüşüm sıcaklık aralığında da bir azalma vardır ve dönüşüm giderek daha çabuk tamamlanmaktadır. Böylece, burada da dönüşüm histerisizinde bir daralma meydana gelmektedir.

İlk çevrim için ters dönüşüm sıcaklıklarının ikinci çevrimdeki sıcaklıklardan çok büyük çıkması, bu ısı işlem öncesi martensit fazda güçlü bir stabilizasyona işaret eder [Kayalı vd., 1995]. Sonraki çevrimlerde ise normal dönüşüm sıcaklığına dönüldüğü görülmüştür. Bu durum, ilk çevrim öncesi martensit kristal yapıda daha fazla sayıda olduğu düşünülen boşluk kusurlarının ısıtma çevrimleri esnasında tavrlandığı ve yapının yeniden düzenlenme ile daha büyük bir düzen derecesine sahip olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Bu yorum, X-ışını sonuçlarında belirtilen 100°C deki yaşlandırma işlemleri sonucunda monoklinik β açısının değerlerinin artmasını destekler.



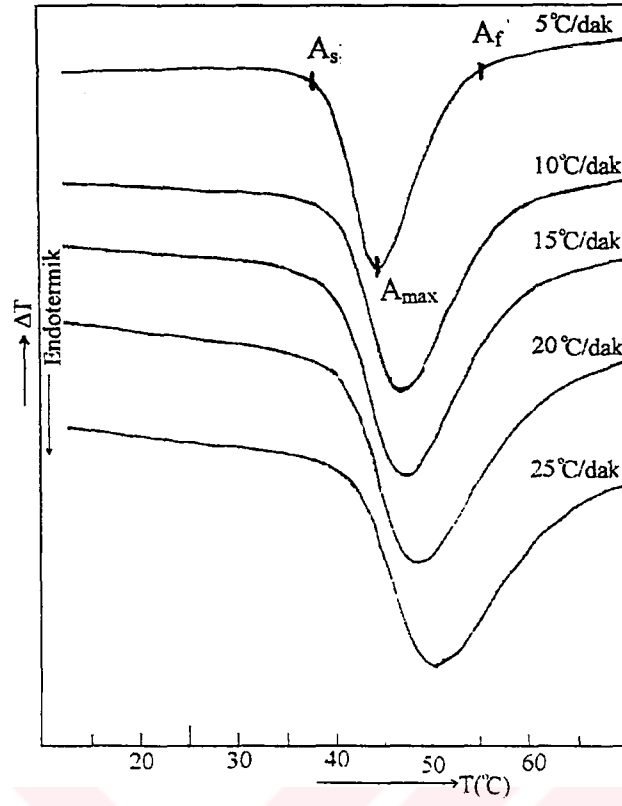
Şekil 7.14: Cu-24,98Zn-4,43Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 1 in 1., 2. ve 3. termal çevrimlerde 5°C/dakika ısıtma hızı için DSC eğrileri.



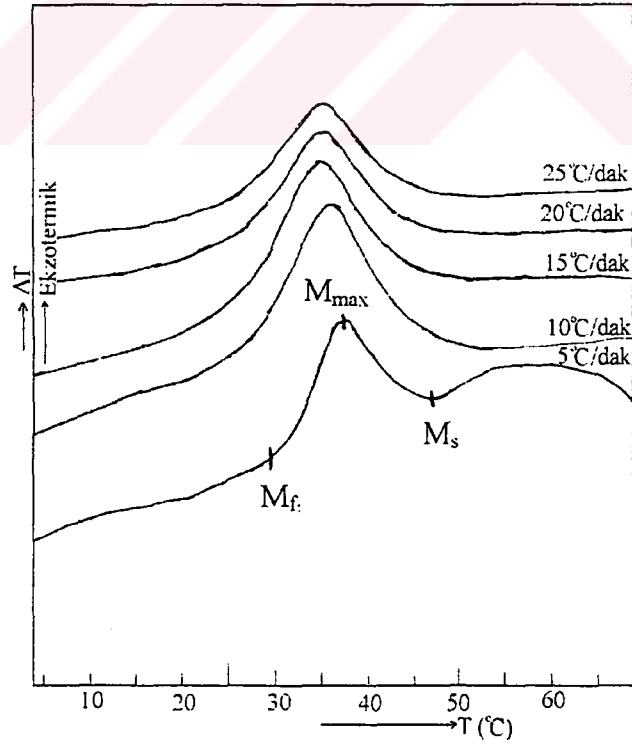
Şekil 7.15: Cu-24,98Zn-4,43Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 1 in 1., 2. ve 3. termal çevrimlerde 5 $^{\circ}\text{C}$ /dakika soğutma hızı için DSC eğrileri.

7.2.1.2 Alaşım 1 için dönüşüm sıcaklıklarının dönüşüm hızıyla değişimi

Alaşım 1 e ait farklı ısıtma ve soğutma hızlarına ait DSC eğrileri sırasıyla Şekil 7.16 ve Şekil 7.17 de gösterilmiştir. Alaşım 1 için 5 $^{\circ}\text{C}$ /dak olarak alınan ısıtma hızına ait dönüşüm sıcaklıkları M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f için sırasıyla 46,6 $^{\circ}\text{C}$, 38,4 $^{\circ}\text{C}$, 31,3 $^{\circ}\text{C}$, 41,1 $^{\circ}\text{C}$, 46,5 $^{\circ}\text{C}$, 55,1 $^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre austenit başlama ve bitiş sıcaklıkları uygulanan diğer ısıtma hızları ile kıyaslandığında en düşük değere sahip olmuşlardır. Martensit başlama ve bitiş sıcaklıklarında ise, elde edilen dönüşüm sıcaklığı sonuçları büyük soğutma hızlarında elde edilen sonuçlara göre daha yüksek değerlere sahiptir.



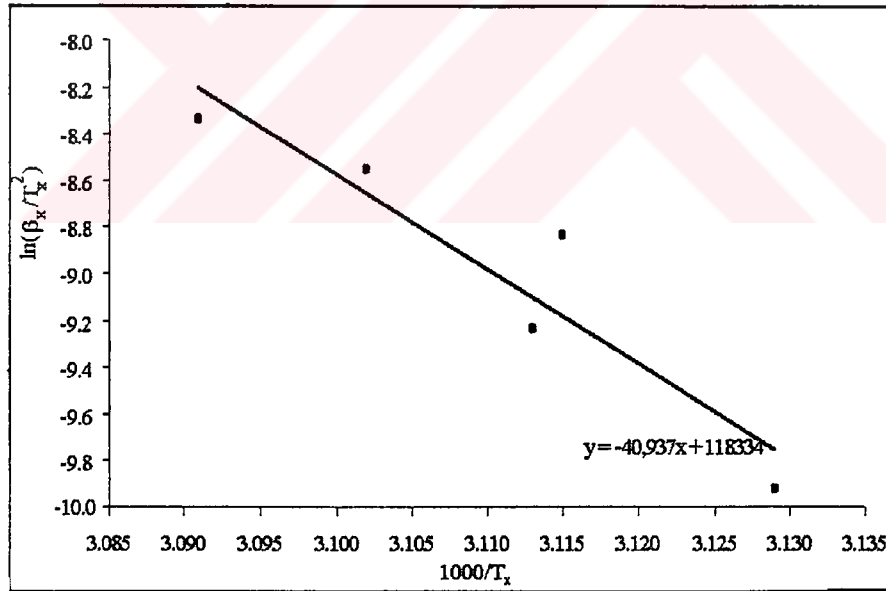
Şekil 7.16: Cu-24,98Zn-4,43Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 1 in 5°C/dakika, 10°C/dakika, 15°C/dakika, 20°C/dakika ve 25°C/dakika ısıtma hızları için DSC eğrileri.



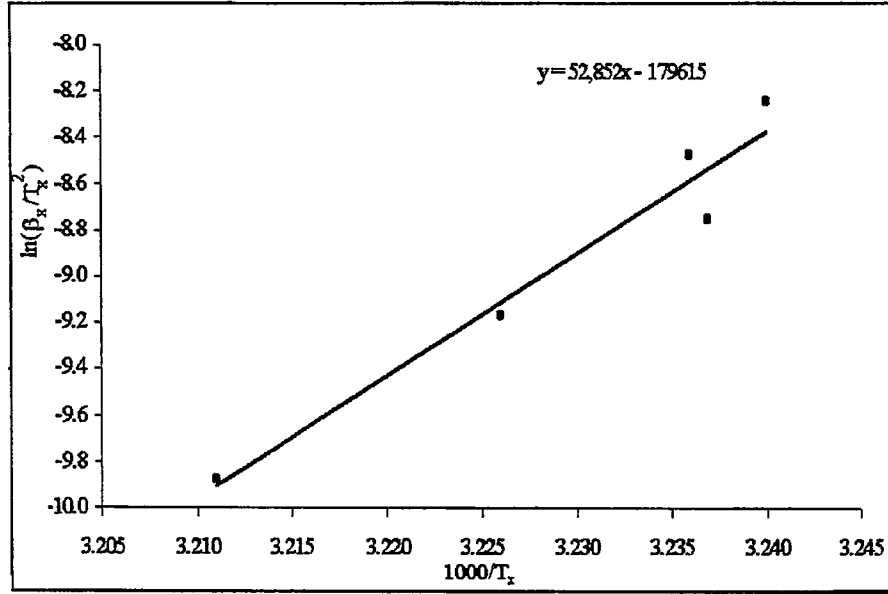
Şekil 7.17: Cu-24,98Zn-4,43Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 1 in 5°C/dakika, 10°C/dakika, 15°C/dakika, 20°C/dakika ve 25°C/dakika soğutma hızları için DSC eğrileri.

70,8 mg lık alaşım 1 parça numunesinden, ilk üç çevrim için ve farklı ısıtma ve soğutma hızları için elde edilen DSC eğrilerinden elde edilen veriler toplu olarak Tablo 7.3 de verilmiştir. Bu tablodan görüldüğü gibi, ters dönüşüm sıcaklıkları çevrim sayısı ile azalırken ısıtma hızıyla genellikle artmaktadır. İleri dönüşüm sıcaklıklarında ise soğutma hızının artmasıyla bir düşme olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, artan ısıtma ve soğutma hızlarıyla dönüşümlerin sırayla daha yüksek ve daha düşük sıcaklıklarda başladığını ve tamamlandığını gösterir. $A_{\max}$ - $M_{\max}$ dönüşüm histerisizleri ise, artan ısıtma ve soğutma hızıyla büyümektedir. Bunun yanısıra, ısıtma ve soğutma hızının değişmesiyle dönüşüm entalpilerinde küçük artışlar görüldüyse de artış yönünde önemli bir eğilim tespit edilmemiştir.

Kissinger metodu kullanılarak, ısıtma ve soğutma hızına göre pik sıcaklıklarından elde edilen aktivasyon enerjileri Alaşım 1 için Kissinger eğrileri çizilerek bulunmuş ve sırasıyla Şekil 7.18 ve Şekil 7.19 da gösterilmiştir. Isıtma ve soğutma işlemlerine göre bulunan aktivasyon enerjileri sırasıyla 133 kJ/mol ve 357 kJ/mol dur.



Şekil 7. 18: Alaşım 1 e ait endotermik reaksiyonlar için Kissinger eğrisi.



Şekil 7. 19: Alaşım 1 e ait ekzotermik reaksiyonlar için Kissinger eğrisi.

Tablo 7.3: Alaşım 1 numunesi için, çevrim sayısı ve uygulanan ısıtma ve soğutma hızı programları için elde edilen deneysel sonuçlar.

Çevrim Sayısı	Sıcaklık Programı (°C/dak)	A _s (°C)	A _{max} (°C)	A _f (°C)	M _s (°C)	M _{max} (°C)	M _f (°C)	ΔH _{ıs.} (J/g)	ΔH _{soğ.} (J/g)	A _m -M _m (°C)
1	5	47,2	53,7	63,0	46,6	38,2	28,8	-3,32	2,90	15,5
2	5	42,2	46,8	56,3	46,0	38,2	30,2	-3,31	2,65	8,6
3	5	41,1	46,5	55,1	46,6	38,4	31,3	-3,41	2,40	8,1
-	10	41,6	48,2	59,0	46,8	36,9	21,1	-3,51	3,80	11,3
-	15	40,6	48,0	60,0	43,4	35,9	26,2	-3,45	2,85	12,1
-	20	41,9	49,3	62,7	45,5	36,0	26,4	-3,28	3,02	13,3
-	25	42,3	50,5	65,2	43,6	35,6	25,0	-3,25	2,78	14,9

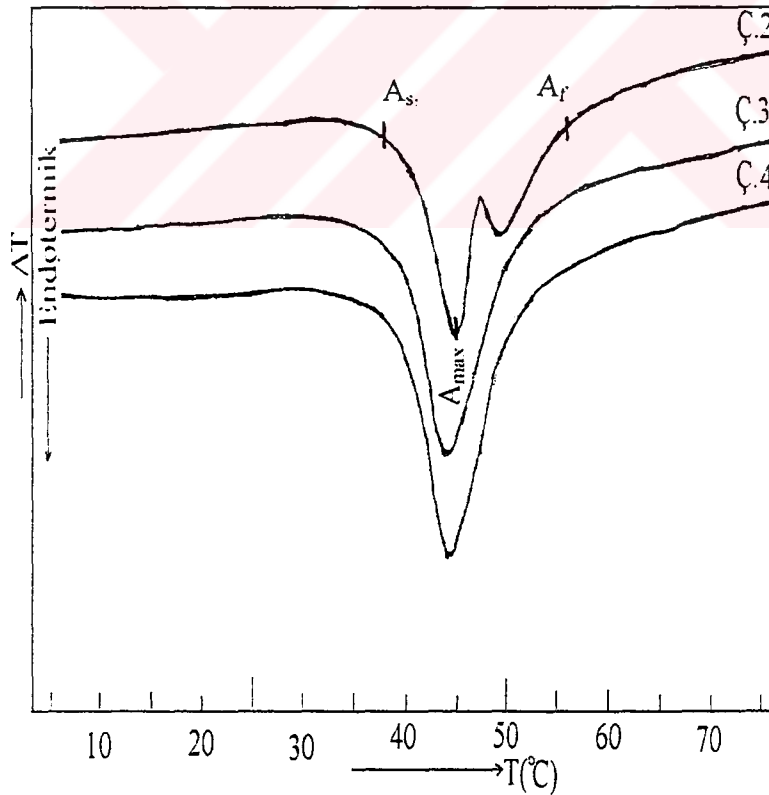
7.2.2 Alaşım 2 için DSC sonuçları

Cu-21,62Zn-5,68Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 2 nin 2, 3, ve 4 üncü termal çevrimlerine ait DSC eğrileri Şekil 7.20 ve Şekil 7.21 de gösterilmiştir. Bu alaşım için de ikinci termal çevrime ait dönüşüm sıcaklıkları diğer çevrimlere ait dönüşüm sıcaklıklarına göre yüksek çıkmıştır. Alaşım 1 de olduğu gibi ısıtma sıcaklığı arttırıldıkça ters dönüşüm

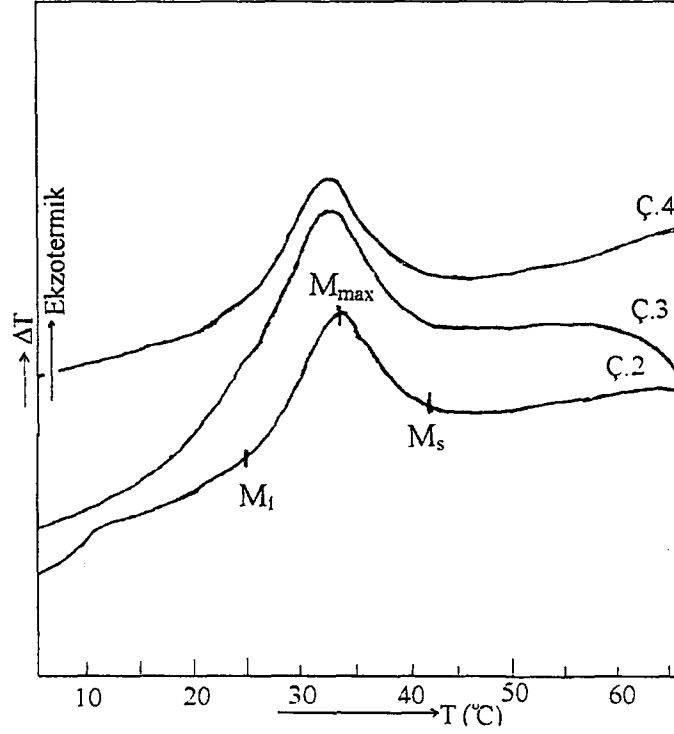
sıcaklıklarında artış görülmüştür. Bunun yanı sıra ısıtma ve soğutma hızları arttırıldıkça, Alaşım 2 de de ısıtma ve soğutma dönüşüm sıcaklık histerisizlerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir.

7.2.2.1 Alaşım 2 için dönüşüm sıcaklıklarının termal çevrimlemeyle değişimi

Alaşım 2 numunesinde hiçbir ısıtma işlem uygulanmadan imal edildiği durumdan itibaren ikinci termal çevrim için M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f sıcaklıkları sırasıyla 41,7°C, 34,2°C, 26°C, 40°C, 45,4°C, 56,5°C olarak belirlenmiştir. Üçüncü termal çevrimden elde edilen bu sıcaklıklar sırasıyla 40,6°C, 33°C, 20°C, 38,9°C, 44,1°C, 51,2°C dir. Buradan da görülebileceği gibi özellikle ters dönüşüm sıcaklıklarında üçüncü çevrim için ikinci çevrime göre biraz küçük değerler elde edilmiştir. Dördüncü termal çevrim için ise bu dönüşüm sıcaklıkları sırasıyla 39,5°C, 33,5°C, 25,5°C, 39,5°C, 44,5°C, 52,1°C olarak belirlenmiştir. Buradan da anlaşılabileceği gibi ikinci çevrim için ters dönüşüm sıcaklıkları sonraki çevrimlerden daha büyüktür. Bu numune için birinci çevrimde ölçüm yapılamamıştır.



Şekil 7. 20: Cu-21,62Zn-5,68Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 2 nin 2., 3. ve 4. termal çevrimlerde 5°C/dakika ısıtma hızı için DSC eğrileri.



Şekil 7. 21: Cu-21,62Zn-5,68Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 2 nin 2., 3. ve 4. termal çevrimlerde 5°C/dakika soğutma hızı için DSC eğrileri.

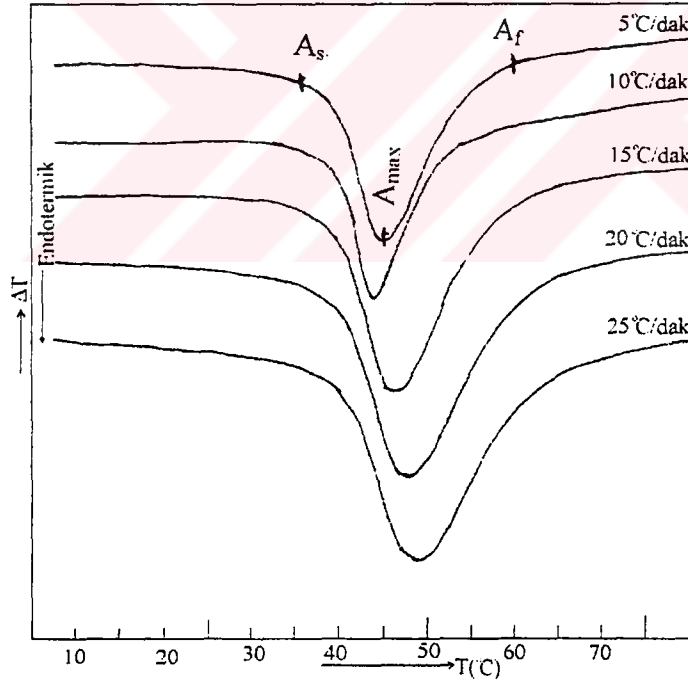
A_s ve A_f sıcaklıklarının ikinci termal çevrim için en yüksek değeri almaları nedeniyle alaşımın bu durumda en kararlı durumda olduğu sonucuna varılmıştır [Suzuki vd., 1989; Kayalı vd., 1995]. 2., 3. ve 4. çevrimler için $A_f - A_s$ histerisiz değerleri sırasıyla 16,5°C, 12,3°C ve 12,6°C dir. Buradan da görüleceği gibi ters dönüşüm sıcaklık aralığı azalmaktadır ve dönüşüm giderek daha çabuk tamamlanmaktadır. Böylece dönüşüm histerisizinde bir daralma meydana gelmektedir. Bu sonuçlar, termal çevrimler esnasında boşluk kusurlarının tavlандığı ve düzen derecesinde bir artış olduğu şeklinde yorumlanabilir.

7.2.2.2 Alaşım 2 için dönüşüm sıcaklıklarının dönüşüm hızıyla değişimi

Alaşım 2 için farklı ısıtma ve soğutma hızlarına ait DSC eğrileri Şekil 7.22 ve Şekil 7.23 de gösterilmiştir. 5°C/dak olarak alınan reaksiyon hızına ait dönüşüm sıcaklıkları M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f için sırasıyla 39,5°C, 33,5°C, 25,5°C, 39,5°C, 44,5°C, 52,1°C olarak

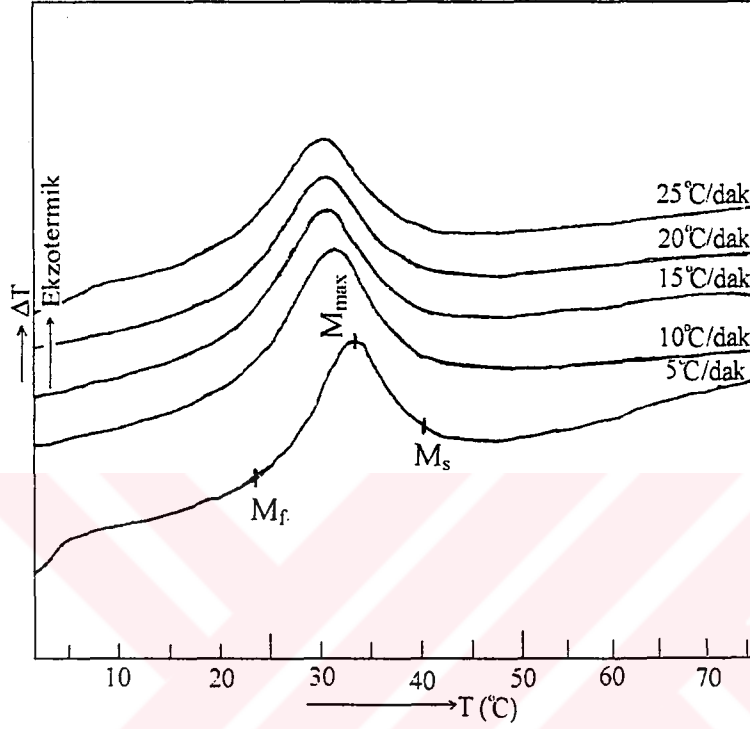
belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre bu dönüşüm sıcaklıkları, diğer reaksiyon hızlarına ait dönüşüm sıcaklıkları ile kıyaslandığında en düşük değerlere sahip olmuşlardır.

Farklı ısıtma ve soğutma hızı programlarından dönüşüm sıcaklıklarının elde edilmesinde 36,5mg lık parça numune kullanılmıştır. Bu deneylerden bulunan dönüşüm sıcaklıklarının, A_{max} - M_{max} dönüşüm histerisizlerinin ve entalpilerin değerleri, toplu olarak Tablo 7.4 de verilmiştir. Sıcaklık programının artırılmasıyla ters dönüşüm sıcaklıklarının yükseldiği, ileri dönüşüm sıcaklıklarının ise düştüğü görülmektedir. Bu sonuçlar, ısıtma ve soğutma hızları arttıkça dönüşümün daha ilerideki büyük ve küçük sıcaklıklarda tamamlandığını gösterir. Ayrıca, A_M - M_M sıcaklık farkının 25°C/dak lık sıcaklık programı için 18,5°C lik maksimum değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, farklı sıcaklık programları için soğutma entalpilerinde belirgin bir değişim eğilimi olmamasına rağmen; ısıtma çevrimlerinin entalpilerinde önemli artışlar tespit edilmiştir. Bu enerji artışlarının, atomların yeniden düzenlenmesi esnasında gerekli olan atom hareketlerine harcandığı şeklinde yorumlanmıştır. Çünkü, ana ve martensit faz kristal yapıları farklı olduğundan dolayı, bu dönüşümler atom yer değiştirmelerini gerektirecektir.

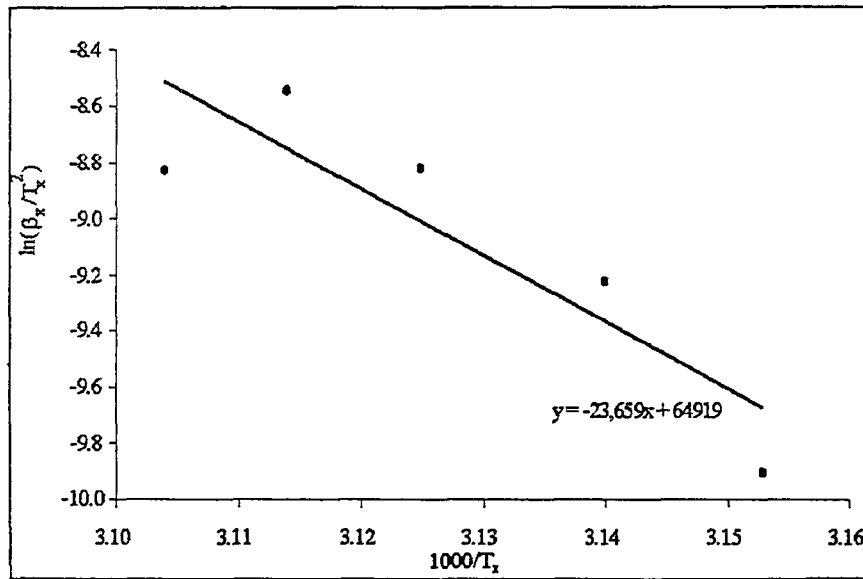


Şekil 7.22: Cu-21,62Zn-5,68Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 2 nin 5°C/dakika, 10°C/dakika, 15°C/dakika, 20°C/dakika ve 25°C/dakika ısıtma hızları için DSC eğrileri.

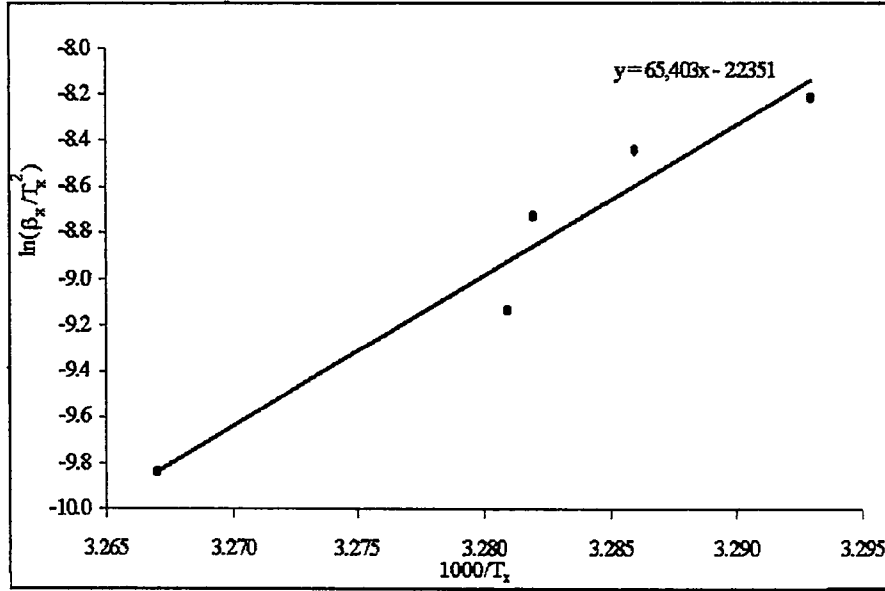
Kissinger metodu kullanılarak ısıtma ve soğutma hızına göre pik sıcaklığından elde edilen aktivasyon enerjileri Alaşım 2 için Kissinger eğrileri çizilerek bulunmuş ve sırasıyla Şekil 7.24 ve Şekil 7.25 de gösterilmiştir. Isıtma ve soğutma işlemlerine göre bulunan aktivasyon enerjileri sırasıyla 268 kJ/mol ve 519 kJ/mol dur.



Şekil 7.23: Cu-21,62Zn-5,68Al ağırlık yüzdesine sahip Alaşım 2 nin 5°C/dakika, 10°C/dakika, 15°C/dakika, 20°C/dakika ve 25°C/dakika soğutma hızları için DSC eğrileri.



Şekil 7. 24: Alaşım 2 ye ait endotermik reaksiyonlar için Kissinger eğrisi.



Şekil 7. 25: Alaşım 2 ye ait ekzotermik reaksiyonlar için Kissinger eğrisi.

Tablo 7.4: Alaşım 2 numunesi için, çevrim sayısı ve uygulanan ısıtma ve soğutma hızı programları için elde edilen deneysel sonuçlar.

Çevrim Sayısı	Sıcaklık Programı (°C/dak)	A _s (°C)	A _{max} (°C)	A _f (°C)	M _s (°C)	M _{max} (°C)	M _f (°C)	ΔH _{ıs.} (J/g)	ΔH _{soğ.} (J/g)	A _m -M _m (°C)
2	5	40,0	45,4	56,5	41,7	34,2	26,0	-2,73	2.24	11,2
3	5	38,9	44,1	51,2	40,6	33,0	20,0	-2,67	3.15	11,1
4	5	39,5	44,5	52,1	39,5	33,5	25,5	-2,78	1,93	11,0
-	10	39,3	45,4	55,3	39,4	31,7	21,7	-3,03	2,45	13,7
-	15	40,0	47,0	57,8	38,6	31,6	20,9	-3,02	2,55	15,4
-	20	40,0	48,1	60,2	37,9	31,3	21,7	-3,14	2,16	16,8
-	25	40,4	49,1	62,2	37,9	30,6	21,6	-3.10	2,20	18,5

Alaşım 1 ve Alaşım 2 numunelerinden elde edilen DSC bulgularından aşağıdaki sonuçlar çıkartılabilir:

(a) Her iki alaşım için yapılan termal çevrimler ve reaksiyon hızı deneyleri sonucu elde edilen A_s sıcaklıkları oda sıcaklığının üzerinde olduğundan, her iki alaşım oda sıcaklığında martensit yapıya sahiptir.

(b) Her iki alaşım için yapılan deneylerde görülen M_s sıcaklığındaki düşüşler, çevrimleme etkisiyle oluşan dislokasyonlara ve γ_2   keltilerindeki artışa bağlanabilir [Dutkiewics vd., 1992].

(c) Al oranı daha fazla olan Alaşım 2 ye ait dönüşüm sıcaklıklarının, tüm deney gruplarında elde edilen sonuçlarda da Alaşım 1 den daha düşük olduğu görülmüştür.

(d) Kissinger eğrilerinden hesaplanan sonuçlara göre, ısıtma ve soğutma hızı farklı olan reaksiyonlar için Al miktarı daha az olan Alaşım 1 e ait aktivasyon enerjileri; Alaşım 2 için hesaplanan aktivasyon enerjilerinden oldukça küçüktür. Bu sonuçlara göre, dönüşüm hızı reaksiyonlarına bağlı aktivasyon enerjileri alaşımın kompozisyonuna bağlıdır.

(e) Soğutma hızı deneylerinden hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin, ısıtma hızı için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin yaklaşık iki katı olduğu tespit edilmiştir.

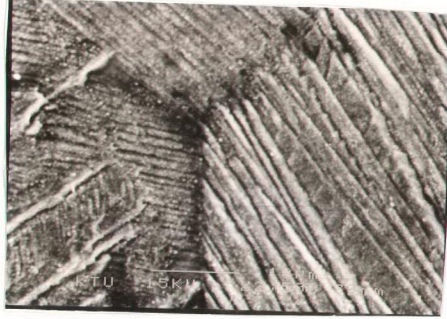
Burada elde edilen DSC sonuçlarının, diğer araştırıcıların sonuçları ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir [Suzuki vd., 1989; Dutkiewics vd., 1992; Kayalı, 1993; Kayalı vd., 1995].

7.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Gözlemleri

 zerinde çalışılan alaşım numuneleri önce 820 C deki β -faz bölgesinde 20 dakikalık homojenleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra farklı soğutma ortamlarında bekletildiler. İlgili soğutma işlemlerine tabi tutulan bu numuneler parlatıldıktan ve CuZnAl alaşımları için Bölüm 6 da belirtilen dağlama çözeltisi ile dağlandıktan sonra SEM incelemeleri yapıldı. Polikristal olan bu numunelerin tane yapıları ve martensit morfolojileri gözlendi. Soğutma ortamına bağlı olarak ortaya çıkabilen çökelti fazları gözlendi. Bu çökeltilerin ortalama büyüklükleri tespit edildi ve soğutma ortamına göre çökelti yoğunluklarının değişimleri incelendi. Bu gözlemlerin yapıldığı cihazın EDS bileşenindeki probleminden dolayı, kristal yapının ilgilenilen bölgelerinde faz analizi yapılamamıştır.

7.3.1 Alaşım 1 numuneleri üzerinde SEM gözlem sonuçları

Buzlu su içerisine atılarak ani soğutma işlemine tabi tutulan numuneye ait mikrograf şekil 7. 26 da verilmiştir. Burada numuneye ait bir noktada kesişen    tanenin (grain) bazı kesimleri görülmektedir. Martensit plakaları, tane sınırlarında keskin bir biçimde kesilmiştir. Bu mikrografik, martensit plakalarının varlığını açık şekilde ispatlamakta olup oldukça yoğun plaka şekillenimleri görülmektedir. X-ışını yapısal analizlerine göre bu plakalar M18R martensit yapıya ait plakalar olarak özelleştirilebilir.



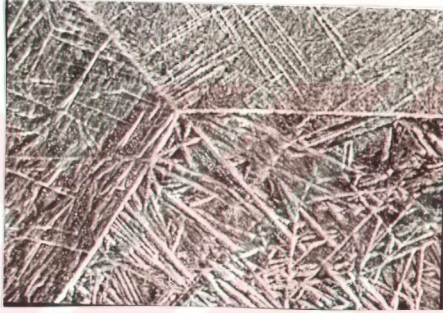
Şekil 7.26: Ani soğutma yapılan alaşım 1 numunesinin genel tane yapısı (x2500).

Buzlu su içerisine atıldıktan hemen sonra 100°C de kaynayan su içerisinde 1 saat üst-soğutma yapılan ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan numuneye ait mikrograf Şekil 7. 27 de verilmiştir. Bu mikrografta elde edilen yapılanma, diğer numunelerin hiçbirinde gözlenmemiştir. Bu görüntüler literatürde farklı ortamlarda çalışılan bazı CuZnAl ve bakır bazlı başka alaşımlarda da elde edilmiştir. Husain ve arkadaşlarının CuAlNi alaşımları üzerinde yapmış olduğu yaşlandırma işlemlerinde de aynı yapı elde edilmiştir. Onlar, tane içerisinde oluşan bu tür yapıları Widmanstatten yapılarındaki görüntülere benzetmişlerdir [Husain vd., 1984]. Guilemany ve Fernandezde CuZnAlCo alaşımını 300°C de 1 saat yaşlandırma işlemine tabi tuttuklarında morfolojik olarak, Şekil 7.27 deki yapının benzerini elde etmişlerdir. Buna göre, elde edilen fazlar β ana fazından ayrışan α ve γ çökelti fazları olarak belirlenmiştir [Guilemany ve Fernandez, 1994].

100°C de kaynayan suda kademeli-soğutulan ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilen ve sonra buzlu suda soğutulan numuneye ait mikrograf Şekil 7. 28 de verilmiştir. Şekilde üç tane görülmektedir. Taneler içerisinde oluşmuş plakaların yönelimleri diğer tanelerdeki plakalara göre farklı olup ince bir yapıya sahiptirler. Üst taraftaki tane ile alt taraftaki tane arasında belirgin bir çökelti oluşumu gözlenmekte olup, bu çöktillerin oluşumu ısıl işleme bağlıdır. Fotoğrafta görülen beyaz renkli partiküllerin, α denge fazına ait olabileceği düşünülmüştür.

Havada soğutulan numuneye ait mikrograflar Şekil 7.29-31 de verilmiştir. Bu mikrografiklerdeki martensit plakalarının, kesim 7.1 de verilen X-ışını sonuçlarına göre düzensiz α' (3R) martensitine ait olduğu sonucuna varılmıştır. Bu tür yapılar bünyelerinde iç istifleme hataları bulundurulur ve oluşan hatalar genel olarak kalıcı kusurlardır [Wu vd., 1989; Roh vd., 1992]. Şekil 7.29 da görülen plakaların düzenli oldukları ve birbiri ile

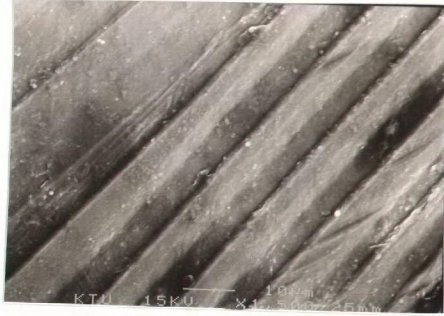
paralellik gösterdikleri görülmektedir. Şekil 7.30 da ise üç farklı tanenin morfolojik yapısı ve birleşme noktası görülmektedir. Taneler içerisinde oluşan plakaların birbiri ile farklı yönelime sahip oldukları dikkatli incelemeyle çıkarılabilir. Boydan boya tane sınırlarında α çökeltileri olduğu tahmin edilen yeni bir faz oluşumu meydana gelmiştir. Şekil 7.31 de bir önceki mikrografta olduğu gibi üç farklı tane görülmektedir. Bu fotoğrafta ise tane sınırlarında sürekli bir çökelti oluşumu vardır [Husain vd., 1984]. Numunelerde oluşan çökelti fazlarının örgü parametrelerinin değişmesine ve sertlikte artışlara neden olduğu bilinmektedir [Funakubo, 1987; Kayalı vd., 1997 ve 1997a].



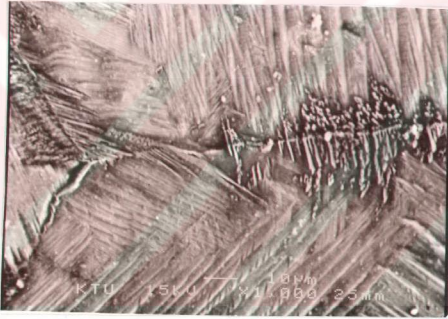
Şekil 7.27: Buzlu su içerisine atıldıktan hemen sonra 100°C de kaynayan su içerisinde 1 saat üst-soğutma yapılan ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan numunede Widmanstätten yapılarına benzeyen plakalanmalar ve β ana fazından ayrıışan α çökelti fazları (x1500).



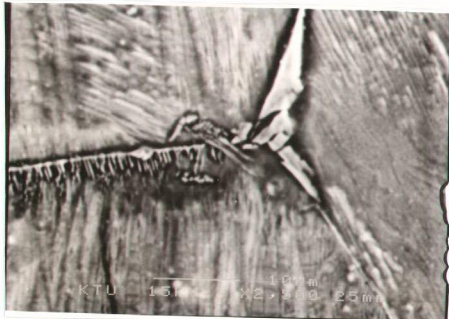
Şekil 7.28: 100°C de kaynayan suda kademeli-soğutulan ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilen ve sonra buzlu suda soğutulan numuneye ait çökelti fazları (x1000).



Şekil 7.29: Havada soğutulan numuneye ait plaka yapıları (x1500).



Şekil 7.30: Havada soğutulan numuneye ait tane sınırlarında bulunan α çökeltileri (x1000).



Şekil 7.31: Havada soğutulan numuneye ait tane sınırlarında bulunan sürekli çökeltiler (x2500).

7.3.2 Alaşım 2 numuneleri üzerinde SEM gözlem sonuçları

Cu-21,62Zn-5,68Al ağırlık yüzdeli Alaşım 2 ye Alaşım 1 ile aynı homojenleştirme işlemi uygulanmıştır. Daha sonra Alaşım 2 ye ait farklı numuneler, farklı soğutma ortamlarında soğutularak bu sıcaklıklarda 1 saat süreyle yaşlandırıldılar.

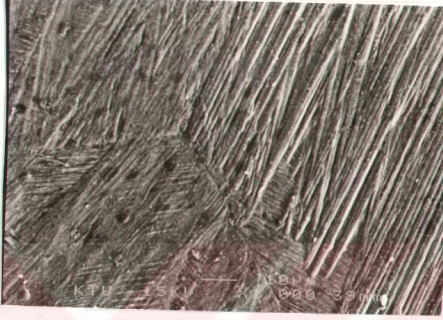
Buzlu suda soğutulmuş numuneye ait Şekil 7.32 de sağ taraftaki tane içerisindeki plakaların oldukça açık ve belirgin olduğu görülmektedir. Bu tane içerisindeki plaka grubu, literatürde birbiriyle uyumlu plakalar şeklinde tanımlanmaktadır [Li ve Ansell, 1983; Kayalı vd., 1997]. Bu tür plakalar, genellikle numuneyi yüksek sıcaklıktan ani soğutmakla elde edildiği gibi M_s sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıktan soğutmakla da elde edilebilir. Ani soğutmayla elde edilen martensitik yapılarda Şekil 7.32 de gösterilen birbiriyle uyumlu plaka gruplarının ortaya çıkması çok gözlenen bir olaydır.

Buzlu su içerisine atıldıktan hemen sonra 100°C de kaynayan su içerisinde 1 saat tavlanan ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan numuneye ait mikrograf Şekil 7.33 de verilmiştir. Bu fotoğrafta dört farklı tanenin yapıları görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi taneler içerisinde oluşan plakalar ince bir yapıya sahiptir ve oldukça belirgindir.

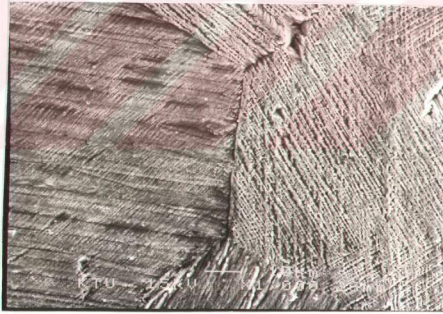
100°C deki yağ içerisinde 1 saat süreyle kademeli-soğutulan ve daha sonra buzlu suda soğutulan numuneye ait mikrograf Şekil 7.34 de görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi, numunenin yüzeyinde uzun mesafeye yayılmış bariz bir mikroçatlak oluşmuştur. Çatlakların bu denli kolay yayılabilmelerinin nedeni çok kolay dallara ayrılabilmelerinden kaynaklanmaktadır. Tane sınırları da çatlakların hızlı bir şekilde yayılmasını sağlayan favori bölgelerdir [Thumann ve Hornbogen, 1988]. Oluşan mikroçatlakın dalları, martensit plakalarına paralel şekilde ya da plakaları kesecek şekilde büyümüştür. Bu mikroçatlakların dönüşüme bağlı olarak meydana gelen yüksek zor alanlarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Mikroçatlakların oluşmasına bağlı olarak martensit stabilizasyonuna yol açan ek bir elastik enerji depo edilir [Lai vd., 1996]. Bu mikrografın özellikle üst bölgesinde daha belirgin olan yapılanmanın birbiriyle uyumlu plaka grupları şeklinde tanımlanan yapılanma olduğu sonucuna varılmıştır.

100°C deki kaynayan suda soğutulan ve bu sıcaklıkta 1 saat tavlanan ve daha sonra buzlu suda soğutulan numuneye ait mikrograf Şekil 7.35 de verilmiştir. Bu mikrograftan da görüldüğü gibi plakalar bir alttane içinde eğilmektedirler. Bir tane içerisinde oluşan çeşitli plakalar alttane (subgrain) içine geçtiğinde bir miktar eğilmekte ve alttane içerisinde

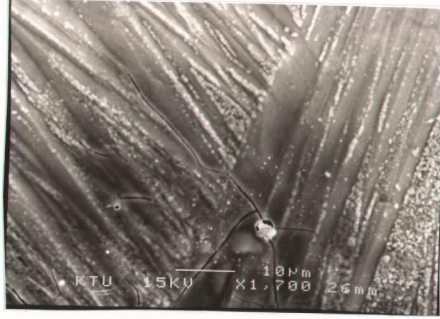
oluşumunu devam ettirmektedir. Böylece alt kesimde ayrı bir tane gibi görülen bölgenin sağdaki taneye üst ait bir alttane olduğu sonucuna varılması mümkündür [Kayalı, 1993].



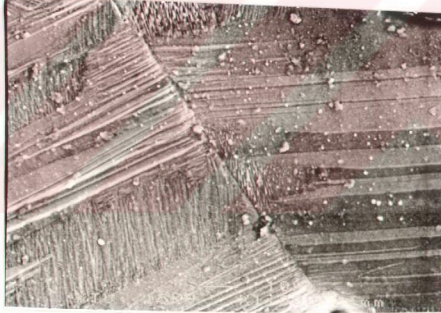
Şekil 7.32: Buzlu suda soğutulmuş numuneye ait birbiriyle uyumlu plaka grupları (x1000).



Şekil 7.33: Buzlu su içerisine atıldıktan hemen sonra 100°C de kaynayan su içerisinde 1 saat tavlanan ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan numuneye ait ince plakalar (x1000).



Şekil 7.34: 100°C deki yağ içerisinde 1 saat süreyle tavlanan ve daha sonra buzlu suda soğutulan numuneye ait mikroçatlak oluşumu (x1700).



Şekil 7.35: 100°C deki kaynayan suda soğutulan ve bu sıcaklıkta 1 saat tavlanan ve daha sonra buzlu suda soğutulan numuneye ait alttane görünümü (x1000).

SEM incelemelerinden elde edilen verilerden şu sonuçlar çıkarılmıştır:

(a) Ana fazdaki yüksek sıcaklıklardan yapılan yavaş soğutma işlemleri sonunda numune yüzeyinde α çökelti fazının ayrıştığı görülmüştür [Guilemany ve Fernandez, 1994].

(b) Özellikle hava ortamında yapılan soğutmalarda tane sınırlarında kesikli ve sürekli çökelti oluşumlarına rastlanmıştır. Genel olarak soğutma hızı arttıkça çökelti oluşumunda azalma tespit edilmiştir.

(c) Alaşım 2 nin buzlu suda ani soğutmayla elde edilen martensitik yapılarında birbiriyle uyumlu plaka grupları (self-accommodating plate groups) olarak tanımlanan yapılanmalar bulunmuştur. Bu yapılanmalar, dört farklı şekilde yönelmiş altı plaka grubundan oluşurlar ve toplam olarak 24 martensit varyant plakasından müteşekkil olan morfolojik yapılanmalardır.

(d) Alaşım 1 ve Alaşım 2 ye ait mikroyapıların bazı ısıt işlemlerde çok farklı olmasının sebebi, Alaşım 2 nin daha yüksek alüminyum oranına ve daha sert bir yapıya sahip olmasıdır [Kayalı vd., 1997a].

(e) Şekil 7.34 de gösterilen mikroçatlakların çabuk yayılabilmelerinin nedeni çok kolay dallara ayrılabilmelerinden kaynaklanmaktadır. Tane sınırları da çatlakların hızlı bir şekilde yayılmasını sağlayan veya engel olamayan bölgelerdir [Thumann ve Hornbogen, 1988]. Oluşan mikroçatlaklar martensit plakalarına eşlik edecek şekilde ya da plakaları kesecek şekilde büyümüşlerdir. Mikroçatlakların dönüşüme bağlı olarak meydana gelen yüksek zor alanlarından etkilendikleri düşünülmüştür. Bunların oluşmasına bağlı olarak martensit stabilizasyonuna yol açan ek bir elastik enerji depo edilir [Lai vd., 1996].

7.4 Optik Mikroskop Gözlem Sonuçları

Üzerinde çalışılan iki CuZnAl alaşım numuneleri önce 820°C deki β -faz bölgesinde 20 dakikalık homojenleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra farklı soğutma ortamlarında bekletildiler. Çeşitli soğutma ortamlarında soğutulan veya bu sıcaklıklarda yaşlandırılan bu numuneler parlatıldıktan ve CuZnAl alaşımları için Bölüm 6 da belirtilen dağlama çözeltisi ile dağlandıktan sonra optik mikroskopta metalografik olarak incelendi. Polikristal olan bu numunelerin tane yapıları ve martensit morfolojileri gözlemlendi. Soğutma ortamına bağlı olarak ortaya çıkan çökelti fazları gözlemlendi. Bu çökeltilerin büyüklükleri tespit edildi ve soğutma ortamına göre çökelti yoğunluklarının değişimleri incelendi.

7.4.1 Alaşım 1 üzerinde optik mikroskop gözlem sonuçları

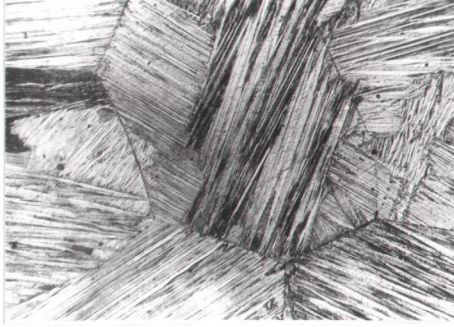
Üzerinde metalografik inceleme yapılan Alaşım 1 numunelerinin hepsi, önce 820°C deki β -faz bölgesinde 20 dakika süre ile homojenleştirme işlemine tabi tutuldu. Daha sonra farklı ortamlarda soğutulduktan veya orada yaşlandırıldıktan sonra buzlu suda soğutuldular.

Şekil 7.36-38 de gösterilen mikrografların elde edildiği numuneler doğrudan buzlu suda soğutulmuştur. Martensit morfolojisini gösteren ilk örnek Şekil 7.36 da görülmektedir. Burada 6 tane mevcuttur. Özellikle ortadaki büyük tanede ve bu tanenin hemen sağında ve solundaki tanelerde plakaların çok farklı yönelimlere sahip oldukları görülmektedir. Ortadaki ve sağdaki taneler içerisinde oluşan plakalar çok farklı büyüklüklere sahiptirler. Ani soğutma yapılan numunelerde birbiriyle uyumlu martensit plaka grupları ortaya çıkabilir. Buna en güzel örnek, Şekil 7.36 da şeklin sağındaki tane içerisinde bariz olarak görülmektedir. Bu şekilde meydana gelen plaka yapıları, baklava dilimlerini andıran kabartılar halinde ortaya çıkar. Bu plaka grupları, bir dış zor uygulanması veya bu zorun kaldırılması üzerine ileri ve geri doğru hareket ederler. Birbirleriyle uyumlu plaka grupları genellikle β -faz bölgesinden ani soğutma işlemleri sonunda ortaya çıktıkları gibi M_s sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıktan soğutma ile de oluşabilirler. Şekil 7.37 de aynı numuneye ait üç tanenin kesiştikleri bir bölge görülmektedir. Mikrograftan da görüleceği gibi tane sınırlarında süreklilik göstermeyen ve çok belirgin olan çökeltiler mevcuttur. Şekil 7.38 de yine aynı numuneye ait mikrografta M18R martensit plakaları üzerinde oluşan bazı bandlar görülmektedir. Ortaya çıkan bu bandlar, numunenin çok yüksek sıcaklıklardan ani soğutulması esnasında büyük sıcaklık değişimi sonucunda meydana gelmektedir [Kayalı, 1993]. Soğutma işlemi esnasında numune büyük bir iç gerilme göstermekte ve bu gerilmeler plakalar üzerinde böyle bandların oluşmasına sebep olmaktadır.

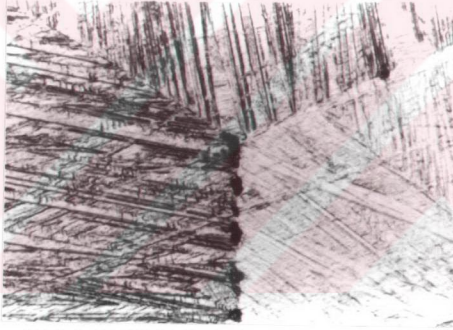
Şekil 7.39 (a) daki mikrograf, buzlu suda ani soğutma sonrası 100°C deki suda 1 saat süreyle üst-soğutulan sonra tekrar suda soğutulan numuneden alınmıştır. Bu işlemin sonunda, numunelerin içinde oldukça yoğun çökelti fazları oluşmuştur. Burada yoğun beyaz bölgeler α faz çökelmelerini göstermektedir. Şekil 7.39 (b) de, aynı numuneye ait üç tanenin gösterildiği mikrograf görülmektedir. Şekil 7.39 (c) de daha büyük büyütmede alınan ve tane sınırlarındaki çökeltilerin açıkça görüldüğü bu yapıları daha yakından tespit etme imkanı vardır.

Şekil 7.40 (a) ve (b) deki mikrofotografiklerin alındığı numune, homojenleştirme sonrası 100°C deki yağ içerisinde 1 saat bekletildikten sonra buzlu suda soğutulmuştur. Şekil 7.40 (a) da 4 tane mevcuttur. Tanelerin içerisinde bulunan plakaların yönelimi birbirinden farklıdır ve

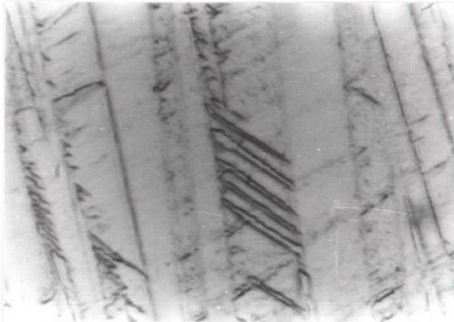
burada da birbiri ile uyumlu plakalar mevcuttur. Şekil 7.40 (b) nin altındaki tane içinde birbiriyle uyumlu plaka grupları görülmektedir.



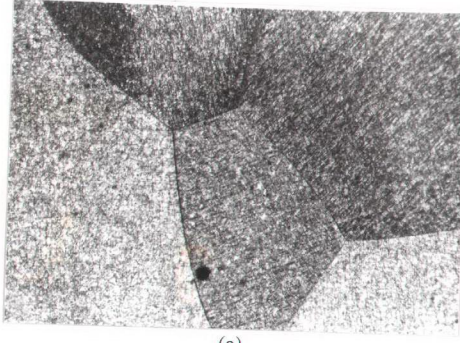
Şekil 7.36: Doğrudan buzlu suda soğutulmuş Alaşım 1 numunesine ait martensit morfolojisi (x100).



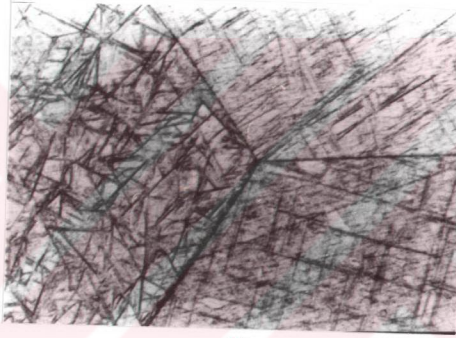
Şekil 7.37: Doğrudan buzlu suda soğutulmuş Alaşım 1 numunesi içerisinde çökelti oluşumu (x400).



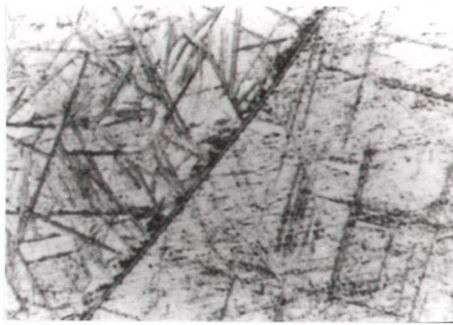
Şekil 7.38: Doğrudan buzlu suda soğutulmuş Alaşım 1 numunesinde plakalar üzerinde yüksek sıcaklık farklarından dolayı oluşan bandlar (x1000).



(a)

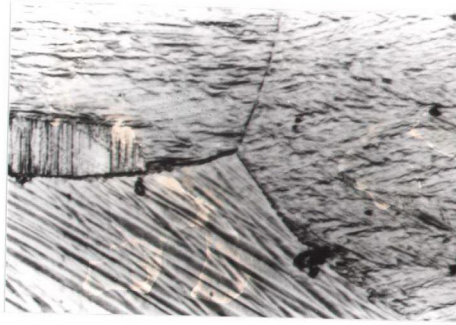


(b)

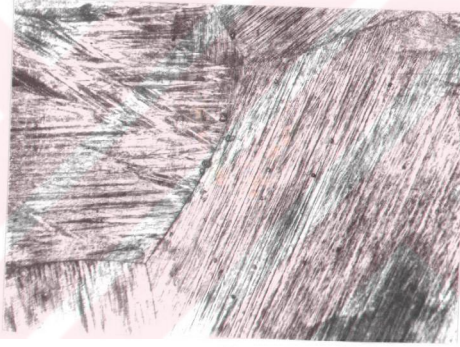


(c)

Şekil 7.39: Buzlu suda ani soğutma sonrası 100°C deki suda 1 saat süreyle tavlanan sonra tekrar suda soğutulan numuneye ait (a) yoğun çökelti fazları ($\times 100$), (b) tane yapısı ($\times 400$), (c) tane sınırında meydana gelen çökelti fazları ($\times 1000$).



(a)

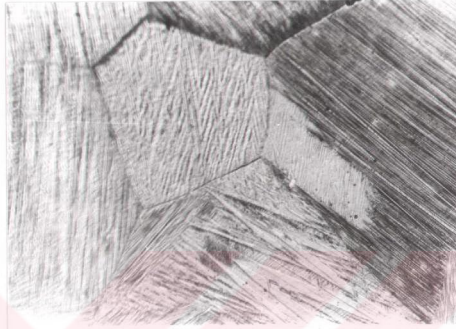


(b)

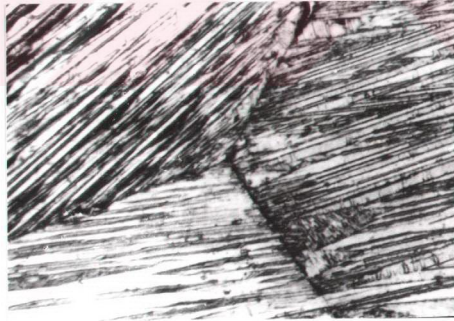
Şekil 7.40: 100°C deki yağ içerisinde 1 saat bekletildikten sonra buzlu suda soğutulan numuneye ait (a) farklı yönelime sahip plakalar (x100), (b) birbiriyle uyumlu plaka grupları (x400).

Şekil 7.41-42 ve Şekil 7.43 (a) ve (b) de 100°C de kaynayan suda soğutulduktan ve burada 1 saat bekletildikten sonra buzlu su içerisinde soğutulan numuneden alınan mikrograflar görülmektedir. Şekil 7.41 de 5 tane mevcuttur. Özellikle ortadaki ve sağdaki tanelerde birbiriyle ile uyumlu plakalar vardır. Ayrıca sağdaki tane içerisinde iğne benzeri martensit yapılar oluşmuştur. Ayrıca, mikrografın sol üstünde farklı bir tane gibi görülen tane, alttakinin (veya tersi) bir alttanesi olarak yorumlanmıştır. Şekil 7.42 de üç tane içerisinde farklı yönelimlere sahip plakalar bulunmaktadır. Şekil 7.43 (a) ve (b) de bu numunenin tane

sınırında oluşan bir sürekli çökelti yapısı görülmektedir. Burada (b) fotoğrafı, (a) nın orta bölgesinden daha büyük büyütmede alınmıştır.



Şekil 7.41: 100°C deki kaynayan su içine atıldıktan ve orada 1 saat süreyle tavlandıktan sonra buzlu su içerisinde soğutulan numuneye ait tane yapısı (x100).



Şekil 7.42: 100°C de kaynayan suda soğutulduktan ve burada 1 saat bekletildikten sonra buzlu su içerisinde soğutulan numuneye ait farklı yönelimlere sahip plaka grupları (x400).



(a)

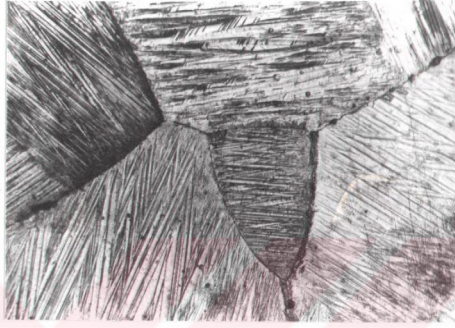


(b)

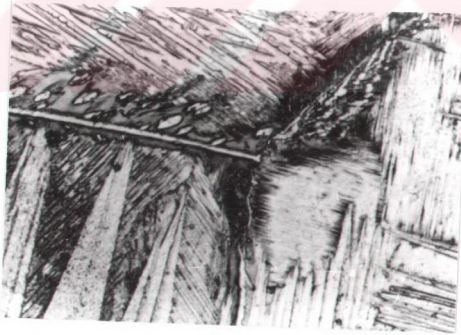
Şekil 7.43: 100°C de kaynayan suda soğutulduktan ve burada 1 saat bekletildikten sonra buzlu su içerisinde soğutulan numuneye ait (a) çökelti yapıları (x1000), (b) aynı yapıların büyütülmüş şekli (x1500).

Şekil 7.44 ve Şekil 7.45, havada soğutmaya bırakılan numuneye aittir. Şekil 7.44 de 5 veya 6 tane görülmektedir. Ortada bulunan tanenin özellikle sağ tarafındaki tane sınırında sürekli bir çökelti oluşumu mevcuttur. Diğer tanelerin tane sınırlarında da sürekli olmasa da bir miktar çökelti gözlenmektedir. Bu numune içerisinde de birbiriyle uyumlu plakalara benzer oluşumlar ve V şekilli martensit plakaları mevcuttur [Li ve Ansell, 1983]. Şekil 7.45 de ise tane sınırlarında, özellikle de sol tarafa uzanan tane sınırında çizgi halinde bariz bir şekilde görülen ve literatürde çökelti olarak tanımlanan bir oluşum vardır [Husain vd., 1984].

Bu oluşumun hemen üst kısmında da α faz çökelti yapıları dağılmıştır. Tane sınırında süreklilik gösteren çizgisel çökelti yapısının hemen altında ise kalın ve bir kama ucunu andıran mızrak plakalar tespit edilmiştir.



Şekil 7.44: Havada soğutmaya bırakılan numune içerisinde plaka ve çökelti oluşumu (x100).

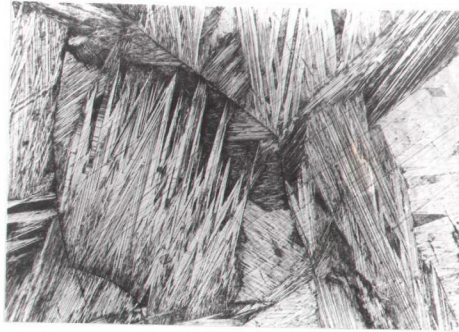


Şekil 7.45: Havada soğutmaya bırakılan numune içerisinde çökelti oluşumları ve mızrak şekilli plakalar (x400).

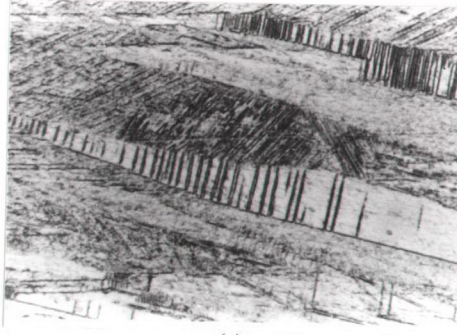
7.4.2 Alaşım 2 üzerinde optik mikroskop gözlem sonuçları

Üzerinde metalografik inceleme yapılan Alaşım 2 numunelerinin hepsi, önce 820°C deki β -faz bölgesinde 20 dakika süre ile homojenleştirme işlemine tabi tutuldu. Daha sonra da farklı ortamlarda soğutuldu veya soğutma ortamlarında 1 saat süreyle yaşlandırıldı.

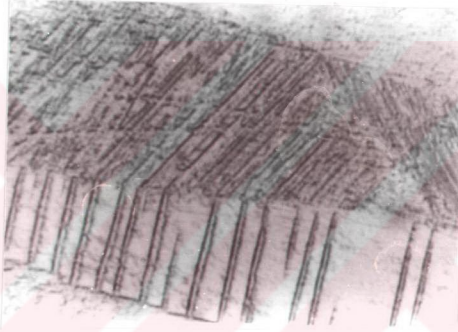
Şekil 7.46 ile Şekil 7.47 (a), (b) ve (c) mikrografları, doğrudan buzlu suda soğutulan numuneden alınmıştır. Martensit morfolojisini gösteren tipik örnek Şekil 7.46 da görülmektedir. Burada 5 tane mevcuttur. Özellikle ortadaki büyük tane ve bu büyük tanenin hemen sağında ve solundaki tanelerdeki plakaların, martensit varyantlarının farklı yönlerde oluşması gerektiği temel bilgisiyile uyum içinde çok farklı yönelimlere sahip oldukları görülmektedir. Ortadaki ve üstteki tane içerisinde mızrak veya V-tipi şekilli martensit plakaları yoğun olarak oluşmuştur [Kayalı vd., 1997]. Ayrıca, ortadaki tanenin solundaki plakalar üzerinde şeritlenmeler şeklinde iç oluşumların da olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 7.47 (a), (b) ve (c) de yine aynı numuneye ait mikrograflarda plakalar üzerinde oluşan bazı bandlar görülmektedir. Bu bandlar, numunenin çok yüksek sıcaklıklardan ani soğutulması esnasında büyük sıcaklık değişimi sonucunda meydana gelmektedir. Soğutma işlemi esnasında numune büyük bir iç gerilme göstermekte ve bu gerilmeler plakalar üzerinde böyle bandların oluşmasına sebep olmaktadır. Bu bandlanma yapılanmaları, ikiz-benzeri morfoloji olarak isimlendirilir [Kayalı vd., 1997]. Şekil (b) ve (c) ise bu martensit plakası üzerinde oluşan ikiz-benzeri yapılanmanın büyük büyütmelerde alınmış mikrograflarını göstermektedir.



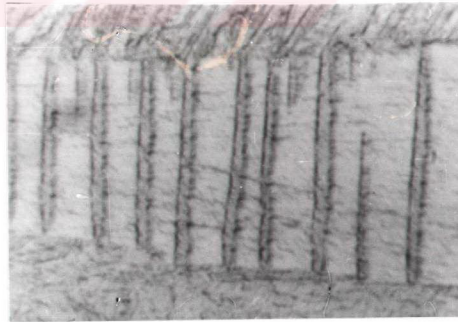
Şekil 7.46: Doğrudan buzlu suda soğutulmuş Alaşım 2 numunesine ait martensit morfolojisi (x100).



(a)



(b)



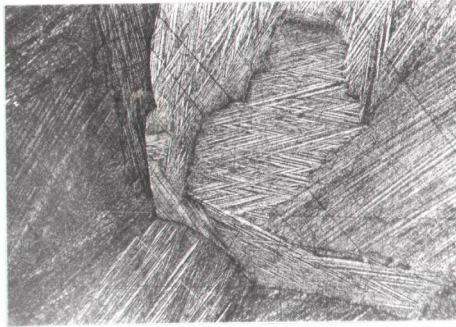
(c)

Şekil 7.47: Doğrudan buzlu suda soğutulmuş Alaşım 1 numunesi içerisinde (a) ısıtılma işleminden dolayı martensit plakaları üzerinde oluşan ikiz benzeri yapılanma (x400), (b) (x1000) ve (c) aynı yapıların daha büyük büyütmelerde alınmış mikrografları (x1500).

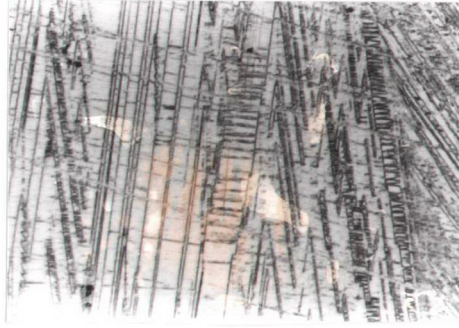
Şekil 7.48 ile Şekil 7.49 (a) ve (b) de gösterilen mikrograflar, buzlu suda soğutulduktan hemen sonra 100°C deki kaynayan su içerisinde 1 saat yaşlandırılan ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan numuneden alınmıştır. Aynı ısıl işlemlere tabi tutulmuş Alaşım 1 e ait mikrograflarda çökelti fazları görülmesine rağmen, bu numune çökelti fazları yerine yoğun plaka oluşumları gözlenmektedir. Şekil 7.48 deki sağdaki büyük tanenin içerisinde başka bir tane oluşumu meydana gelmiştir, fakat bu yapılanma büyük taneye bağlı bir yapılanma izlenimi de vermektedir. Bu mikrograftan da görülebileceği gibi bazı taneler genellikle birbiriyle uyumlu plakalardan oluşmuştur. Şekil 7.49 (a) ve (b) de ise V şekilli martensit plakalarının üzerinde, yüksek sıcaklıktan ani olarak soğutma sonucu oluştuğu tahmin edilen ve plaka üzerinde bazı yerlerde enine olarak plakayı bütünüyle geçen, bazı yerlerde ise plakayı bütünüyle geçemeyip kısmen oluşan bandlar görülmektedir.

Şekil 7.50 deki fotoğrafta görülen yapılanma, homojenleştirme sonrası 100°C deki yağ içerisinde soğutulan ve burada 1 saat yaşlandırıldıktan sonra buzlu suda soğutulan numuneden alınmıştır. Fotoğrafta 4 tane mevcuttur. Tanelerin içerisinde bulunan plakaların yönelimi birbirinden farklıdır ve burada da birbiriyle uyumlu plakalar mevcuttur.

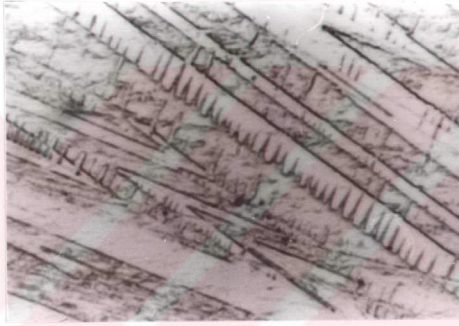
Şekil 7.51 ve Şekil 7.52 de 100°C de kaynayan su içerisinde 1 saat bekletildikten sonra buzlu su içerisinde soğutulan numuneden alınan fotoğraflar görülmektedir. Şekil 7.51 de özellikle alt kısımda görülen tanede birbiriyle uyumlu plakalar vardır. Soldaki tanenin üst kısmında ise α çökeltisi olduğu tahmin edilen beyaz renkli bir oluşum görülmektedir. Şekil 7.52 ise de üç tanenin kesişme noktası görülmektedir. Burada farklı yönelimlere sahip plakalar vardır. Sağdaki tanede oluşan plakalar çoğunlukla iğnesel görünümlüdür, soldaki tanede ise daha büyük plakalar görülmektedir.



Şekil 7.48: Buzlu suda soğutulduktan hemen sonra 100°C deki kaynayan su içerisinde 1 saat yaşlandırılan ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan Alaşım 2 numunesindeki tane yapılanması (x100).

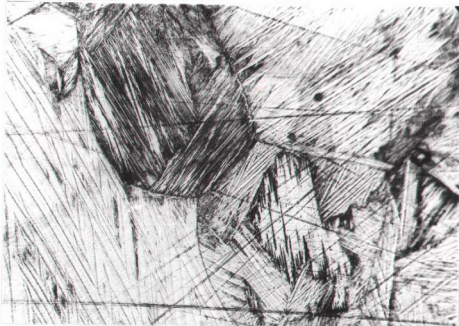


(a)



(b)

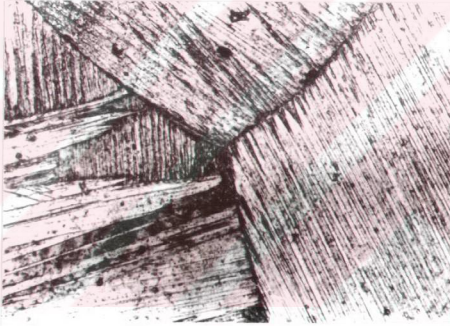
Şekil 7.49: Buzlu suda soğutulduktan hemen sonra 100°C deki kaynayan su içerisinde 1 saat yaşlandırılan ve daha sonra tekrar buzlu suda soğutulan Alaşım 2 numunesinde, (a) plakalar üzerinde band oluşumları ($\times 400$), (b) bu bandlar için elde edilen farklı bir fotoğraf ($\times 1000$).



Şekil 7.50: 100°C deki yağ içerisinde atılan ve burada 1 saat yaşlandırıldıktan sonra buzlu suda soğutulan numunede tane yapısı ($\times 100$).



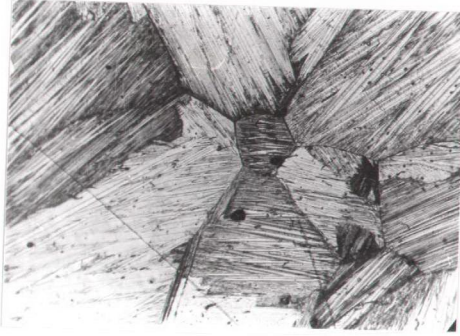
Şekil 7.51: Kaynayan su içerisinde 1 saat bekletildikten sonra buzlu su içerisinde soğutulan numuneye ait birbiriyle uyumlu plaka grupları ve çökelti oluşumu (x100).



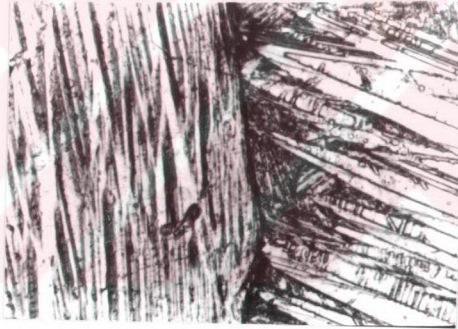
Şekil 7.52: Kaynayan su içerisinde 1 saat bekletildikten sonra buzlu su içerisinde soğutulan numuneye ait plaka yapıları (x400).

Şekil 7.53 ve Şekil 7.54, havada soğutmaya bırakılan numuneye aittir. Şekil 7.53 de oluşan taneler diğer ısıtma işlemi görmüş numunelere göre daha küçüktür. Bu numune içerisinde bulunan taneler birbiriyle uyumlu plaka oluşumları ve V şekilli martensit plakalara sahiptirler [Li ve Ansell, 1983; Kayalı vd., 1997]. Şekil 7.54 de sağdaki tane içinde oluşan ve tane sınırına uzanan ve bir kama ucunu andıran plakalar tespit edilmiştir.

Her iki numuneden alınan mikrograflar incelendiğinde genel olarak, tane içlerinde birbiriyle uyumlu plakaların yoğun varlığı dikkat çekmektedir. Yüksek sıcaklık fazından ani soğutma etkisiyle oluşan bazı plakaların üzerlerinde ısıtma işleminden dolayı ortaya çıkan



Şekil 7.53: Havada soğutmaya bırakılan Alaşım 2 numunesine ait tane ve plaka yapıları (x100).



Şekil 7.54: Havada soğutmaya bırakılan Alaşım 2 numunesine ait tane ve plaka yapıları (x1000).

ve ikiz-benzeri morfoloji olarak tanımlanan yapılanmalar fazlaca gözlenmiştir. Özellikle Alaşım 1 de bazı numunelerde tane içlerinde, bazı numunelerde ise tane sınırlarında zaman zaman yoğun olarak gözlenen bazı çökeltilere rastlanmıştır. Bunun nedeni, Alaşım 1 in alüminyum oranının Alaşım 2 den daha küçük ve bu alaşımın daha yumuşak olmasıdır [Kayalı, 1993; Kayalı vd., 1997a].

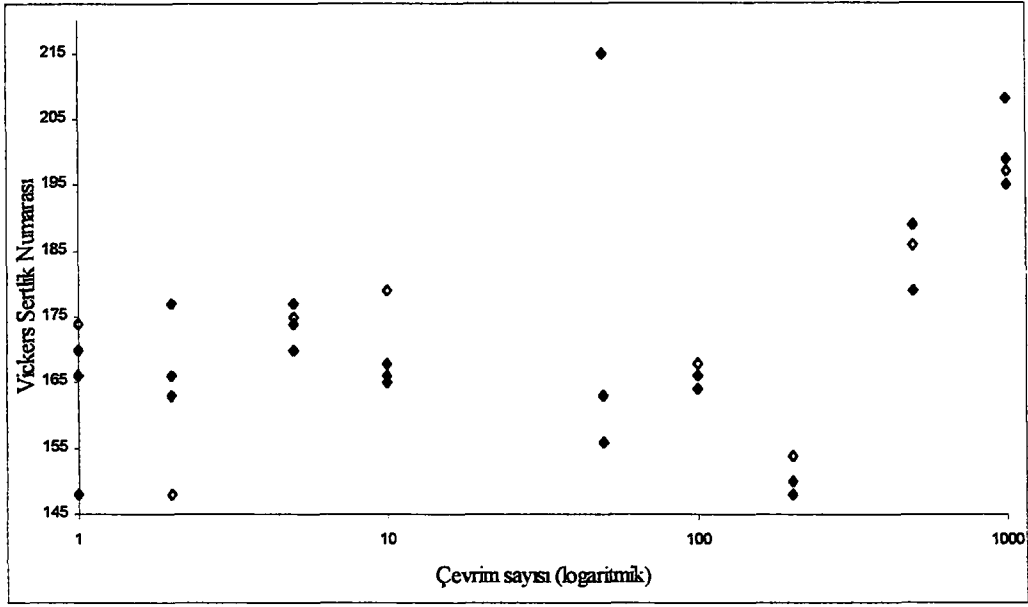
7.5 Sertlik Ölçümü Sonuçları

Bu çalışmada kullanılan CuZnAl alaşımlarının sertleştirilmesi için, β -faz bölgesinden tuzlu-buzlu suda soğutma işlemi sonrası austenit faz bölgesinde yaşlandırma yöntemi kullanıldı. 820°C deki β -faz bölgesinde 20 dakika süre ile tavlama tuzlu-buzlu suda ani soğutulan numuneler daha sonra 200°C deki austenit faz bölgesinde 30 dakika süre ile yaşlandırma işlemine tabi tutuldu. Numuneler ilk önce 100°C de kaynayan su içerisine daha sonra da buzlu su içerisine daldırılarak sağlanan çevrimleme işlemleri sonrasında Vickers mikrosertlik ölçümleri alındı. Son belirtilen ısı işlemler 1000 kez tekrarlandı ve bu işlemler 2, 5, 10, 50, 100, 500 ve 1000 kez tekrarlandığında tekrar tekrar Vickers sertlik ölçümleri alındı. Tüm ölçümlerde uygun ölçüm mekanizmasının sağlanabilmesi için 200g lık sabit bir yük kullanıldı. Her iki alaşıma ait sertlik ölçüm sonuçlarına ait grafikler yarı logaritmik eksen formatına göre çizilmiştir.

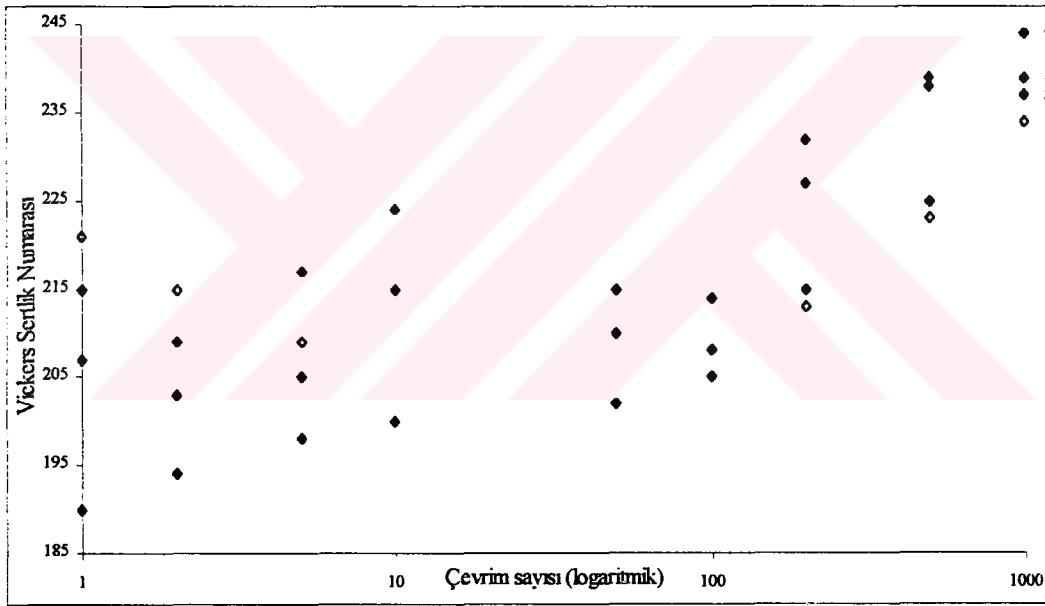
Alaşım 1 den hazırlanan numunenin uygulanan çevrim sayısına göre Vickers sertliğinde meydana gelen değişimler Şekil 7.55 de gösterilmiştir. İlk çevrim işlemi uygulandığında numunenin sertliği 148 VSN ile 174 VSN arasında değerler alırken, 10. çevrime kadar küçük artışlar göstermiştir. Daha sonra yapılan ısı işlemlerde 200. ısı işleme kadar genel olarak sertlikte beklenmeyen azalmalar elde edilmiştir. Fakat, sonraki 500. ve 1000. çevrimlerde numunenin sertliğinde önemli artışlar görülmüştür. İlk çevrim uygulandıktan sonra ortalama sertlik 164 VSN değerinde iken 1000. ısı işlem uygulandıktan sonra ortalama sertlik 200 VSN değerine ulaşmıştır.

Alaşım 2 numunesinin yapılan termal çevrimlere göre sertliğinde meydana gelen değişimler ise Şekil 7.56 da gösterilmiştir. İlk çevrimden sonra numunenin sertliğinin 190 VSN ile 221 VSN arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu alaşım numunesinde Alaşım 1 de olduğu gibi ani sertlik sıçramalarının olmadığı ve genellikle birbirini izleyen artışların olduğu grafikten görülmektedir. İlk çevrim sonunda ortalama sertlik 208 VSN iken, 1000. ısı işlem sonunda bu değer 239 VSN ye yükselmiştir.

Her iki şekil de incelendiğinde, Alaşım 1 de 10. çevrimden 200. çevrime kadar sertlik değişimi düzensizdir. Alaşım 2 de ise sürekli bir artış vardır. Ayrıca Alaşım 1 de ilk çevrim uygulandıktan sonra alınan sertlik değerleri ortalaması ile 1000. ısı işlem uygulandıktan sonra alınan sertlik ölçümlerinin ortalaması arasında 36 VSN lik bir artış vardır. Bu fark Alaşım 2 de 31 VSN dir. Yani, 1000 çevrim sonunda her iki alaşımın sertliği hemen hemen aynı değerde artmıştır. Fakat, yapılan ısı işlemlerden Alaşım 1 numunesi Alaşım 2 numunesine göre biraz fazla etkilenmiştir.



Şekil 7.55: Alaşım 1 için Vickers mikrosertliğinin çevrim sayısına göre değişimi.



Şekil 7.56: Alaşım 2 için Vickers mikrosertliğinin çevrim sayısına göre değişimi.

Vickers sertliğinin artması, daha kararsız durumdan daha kararlı duruma geçişin bir ölçüsüdür [Kayalı vd., 1997a]. Böylece, her iki alaşımdan aldığımız ölçümler doğrultusunda yapılan ısıtıl çevrimlerin alaşımların kararlılık derecesini arttırdığı sonucuna varılır. Yapılan termal çevrimlemeler sonucunda sertlikte meydana gelen artışlarda aşağıdaki faktörlerin etkin olduğu sonucuna varılmıştır:

(a) Faz diyagramında β -fazın altında bulunan α ve γ gibi fazların çökmesi sertlikte artışa neden olur. Bu fazların çökmesi metalografik incelemelerde gözlenmiştir.

(b) Sertlikteki artışlar, ana faz içerisinde şiddetli bir zorlanma oluşturacak tarzda koherent bir yarıkararlı fazın doğmasından ileri gelebilir [Kayalı vd., 1997a].

(c) CuZnAl alaşımlarında sertlik artışı ile ilişkili olarak gözlenen stabilizasyon derecesinin artışı, alaşımların şekil kazanım oranlarında büyük miktarda düşüşe yol açabilir [Kennon vd., 1982]. Sertlikte artışı başlatmak için gerekli yaşlandırma süresinin, çevrim sayısının ve/veya gerekli zor seviyesinin; şekil hatırlamalı alaşımların önemli bir özelliği olan şekil kazanım oranındaki azalmayı başlatmak için gerekli yaşlandırma süresiyle, çevrim sayısı ve/veya gerekli zor seviyesiyle aynı veya çok yakın olması gerektiği söylenebilir [Kayalı, 1993].

Sonuç olarak, incelenen CuZnAl alaşımlarının sertliklerinde termal çevrimleme etkisiyle meydana gelen artışlar, çevrimleme esnasında uygulanan farklı ısıtıl işlemlerden dolayı numunelerde meydana gelen yapı kusurlarından kaynaklanmaktadır. İki alaşımda da aynı çevrim sayısı sonrasında elde edilen sertlik değerlerinin birbirinden farklı olmasının sebebi, bileşim oranlarının farklı olmasından, alınan ölçümlerin farklı tanelerden veya yapılardan elde edilebilmesinden kaynaklanmaktadır. Isıl işleme tabi tutulan numunelerde sertlikte meydana gelen artışlar kararlılık derecesinin bir ölçüsü olarak yorumlanmıştır.

8. SONUÇLAR

Yapısal faz dönüşümleri temel olarak, difüzyonlu ve difüzyonsuz olmak üzere iki gruba ayrılır [Torra ve Tachoire, 1990; Özgen, 1997]. Martensitik dönüşümler, atomların birlikte hareketini kapsadığından dolayı “askeri dönüşümler” olarak; difüzyonlu dönüşümler ise atomların birlikte hareketini kapsamadığından ve atomik yerdeğiştirmeler atomik boyutlardan büyük olduğundan dolayı “sivil dönüşümler” olarak da adlandırılır [Porter ve Easterling, 1996]. Kural olarak, çoğu metal ve alaşım sistemleri soğutma veya ısıtma sıcaklığı yeteri kadar hızlı tutulduğunda difüzyonsuz dönüşüme uğrayabilirler. Birçok metalik veya metalik olmayan bileşikte ve mineralde martensitik dönüşüm meydana gelebildiği bilinmektedir [Durlu, 1979].

Termoelastik olmayan martensitik dönüşümlerde dönüşüm, soğutma esnasında ani bir patlama (burst) reaksiyonuyla atermal olarak ana faz içinde yayılarak gerçekleşir. Genellikle nispeten düşük sıcaklıklarda deforme edilen numune, yüksek sıcaklıklarda deformasyon öncesi orijinal durumuna geri döner. Numune tekrar soğutulduğunda deforme edilmiş şeklini almıyorsa, bu olaya tek yönlü şekil hatırlama olayı denir. Tek yönlü şekil hatırlama olayında, çift yönlü şekil hatırlama olayına nazaran eski şekli hatırlama kapasitesi daha fazladır. Bazı alaşımlar ise tekrar ısıtma ve soğutma sonrası binlerce kez şekil değişimine uğrarlar. Bu olaya da çift yönlü şekil hatırlama olayı denir.

Bu araştırmada, üzerinde çalışılan iki farklı CuZnAl alaşımına Bölüm 6 da belirtilen deneysel metotlar uygulandı. Elde edilen sonuçlar, Bölüm 7 deki bulgular bahsinde geniş bir şekilde literatüre de dayalı olarak tartışıldı. Bu deneysel çalışmalar; X-ışını difraksiyonu, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik metalografi ve sertlik olmak üzere deney grupları halinde yapıldı. Elde edilen sonuçlar, deney grupları halinde toplu olarak aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

I. X-ışını Difraksiyonu Sonuçları

(I) β -fazdan martensit faza suda veya 100°C deki su veya yağda soğutmayla gerçekleşen dönüşüm, $L2_1 \rightarrow M18R$ şeklinde ortaya çıkmaktadır. Buradan, martensit yapının β fazdan kaynaklanan yapısının düzenli olduğu sonucuna varılmıştır.

(II) a/b örgü parametreleri oranından, havada soğutulan ve fırında yavaş soğutmaya bırakılan numunelerin dışında bütün numunelerin difraktoğram pikleri, bu alaşımların martensit fazda M18R monoklinik yapıda olduğunu gösterir.

(III) Örgü parametrelerinin a/b oranı, her iki alaşımın suda ve 100°C deki su veya yağ ortamlarında soğutulan numuneleri için $\sqrt{3}/2$ değerinden küçük çıkmaktadır. Buna göre, ana faz düzenli yapıya sahiptir ve bazal düzlemdeki atomlar farklı büyüklükte dirler, yani bazal düzlemdeki yerlerine düzenli olarak yerleşmişlerdir.

(IV) $\Delta d = 0$ durumu ana fazın düzensiz, $\Delta d \neq 0$ durumu ise ana fazın düzenli yapıda olmasından kaynaklanır. Ana fazın düzensiz olması durumunda difraksiyon pikleri üst üste binerler (Şekil 7.1 ve 7.2); fakat içinde martensit fazın olduğu ana faz düzenli yapıda ise ilgili denklemi sağlayan $(12\bar{2})$ ile (202) gibi üst üste binmiş difraksiyon pikleri ayrılacaktır (Şekil 7.3 ve 7.4). Bu düzlem çiftlerinin örgü mesafelerinin farklarını gösteren Δd düzlemlerarası uzaklık farkı, yarıma durumunda bir anlam ifade eder ve düzen derecesinin bir ölçüsüdür. Düzenli durumda yarılan ve Denklem 7.1 i sağlayan düzlem çiftlerinin Δd yarıma mesafesi, 18R martensit fazda düzen derecesinin bir ölçüsü olarak kullanılabilir [Xuan vd., 1987; Adıgüzel vd., 1989; Kayalı vd., 1997].

(V) Hem Alaşım 1 hem de Alaşım 2 için soğutma hızı arttıkça β monoklinik açısının küçüldüğü görülmüştür. β açısındaki bu düşüş, kısmi atomik düzensizlikten ve suda ani soğutma sonrası gözlenen güçlü martensit stabilizasyonundan kaynaklanır [Wei vd., 1997].

(VI) Alüminyum içeriği daha az olan Alaşım 1 için β monoklinik açısı değerlerinin daha küçük olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, distorsiyonun büyük olduğu anlamını taşımaktadır.

(VII) Alüminyum içeriği daha fazla olan Alaşım 2 ye ait farklı ısı işlem uygulanmış numunelerin a örgü parametrelerinin daha büyük olduğu görülmüştür. Bu sonuç ise, Al atomlarının x-ekseni boyunca bir genişlemeye sebep olduğunu göstermektedir.

(VIII) Düzen derecesinin bir göstergesi olan a/b oranı, alüminyum oranı daha fazla olan Alaşım 2 ye ait farklı ısı işlem uygulanmış numunelerde Alaşım 1 e ait numunelere göre daha büyüktür. Ayrıca, örgü parametrelerinin b/a oranlarının, aynı soğutma ısı işlemi uygulanmış numuneler için Alaşım 2 de Alaşım 1 e göre daha küçük olduğu görülmüştür. Bu sonuç, a örgü parametresinin Alaşım 2 için büyük olmasından ve b örgü parametresinin hemen hemen değişmemesinden kaynaklanmaktadır.

(IX) Bu alaşımlar, dönüşüm öncesi ve sonrası termal etkilere çok duyarlı olup soğutma hızına ve soğutma sonrası ana ve martensit fazdaki yaşlandırma etkilerine bağlı olarak alaşımların kristalografik yapıları etkilenebilir. Her iki alaşımda da havada soğutulan

numunelerde iki faza rastlanmıştır. Bu fazlar artık (retained) β ana fazı ve düzensiz α' (3R) martensit fazıdır [Ortin ve Planes, 1988; Kainuma vd., 1996].

II. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Sonuçları

Üzerinde çalışılan alaşımların ters ve ileri dönüşüm sıcaklıklarının dönüşüm çevrimlemesine, ters ve ileri dönüşüm reaksiyon hızlarına göre değişimlerinin belirlenmesi için diferansiyel tarama kalorimetresi tekniği kullanıldı. Elde edilen bulgular şöyle özetlenebilir:

(I) Alaşım 1 ve Alaşım 2 nin termal çevrimlemelerine ait DSC eğrilerinden austenit $\rightarrow$ martensit dönüşümünün ekzotermik, martensit $\rightarrow$ austenit ters dönüşümünün ise endotermik bir reaksiyonla ortaya çıktığı görülmüştür.

(II) Şekil 7.14 deki eğrilerden görüldüğü gibi, Alaşım 1 e ait ilk termal çevrimdeki ters dönüşüm sıcaklıkları diğerlerine göre oldukça yüksek çıkmaktadır. Ayrıca, ilk çevrimdeki ısıtma eğrisinin geniş bir sıcaklık aralığına yayıldığı gözlenmiştir. Yani, ilk termal dönüşüm, geniş bir sıcaklık aralığında ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç, literatürle uyum içerisindedir [Suzuki vd., 1989; Kayalı vd., 1995].

(III) Alaşım 1 numunesinde hiçbir ısıtma işlemi uygulanmadan ilk termal çevrim için M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f sıcaklıkları özellikle ters dönüşüm sıcaklıklarında olmak üzere sonraki termal çevrimlerden daha büyük bulunmuştur. Bu sonuç, martensit fazın ilk durumdaki güçlü stabilizasyonuna dayandırıldı.

(IV) Alaşım 1 e ait 1., 2. ve 3. çevrimler için A_f - A_s sıcaklık histerisizleri sırasıyla 15,8°C, 14,1°C ve 14°C dir. Buna göre, dönüşüm histerisizinde bir daralma meydana gelmektedir. M_s - M_f değerleri ise 1., 2. ve 3. çevrimler için sırasıyla 17,8°C, 15,8°C ve 15,3°C bulunmuştur. Böylece, ileri dönüşüm histerisizinde de bir daralma meydana gelmektedir.

(V) Farklı reaksiyon hızı deneylerinde, Alaşım 1 için 5°C/dak olarak alınan reaksiyon hızına ait dönüşüm sıcaklıkları M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f için sırasıyla 46,6°C, 38,4°C, 31,3°C, 41,1°C, 46,5°C, 55,1°C olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, austenit başlama ve bitiş sıcaklıkları uygulanan diğer reaksiyon hızları ile kıyaslandığında en düşük, martensit başlama ve bitiş sıcaklıkları ise daha yüksek değerlere sahiptir.

(VI) Alaşım 2 numunesinde hiçbir ısıtma işlemi uygulanmadan ikinci termal çevrim için M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f sıcaklıkları sırasıyla 41,7°C, 34,2°C, 26°C, 40°C, 45,4°C, 56,5°C olarak

belirlenmiştir. Bu sıcaklıklar, üçüncü çevrim için sırasıyla 40,6°C, 33°C, 20°C, 38,9°C, 44,1°C, 51,2°C; dördüncü çevrim için ise sırasıyla 39,5°C, 33,5°C, 25,5°C, 39,5°C, 44,5°C, 52,1°C olarak belirlenmiştir. Buradan da anlaşıldığı gibi, özellikle ters dönüşüm sıcaklıklarında ikinci ve üçüncü çevrimler arasında olduğu kadar, üçüncü ve dördüncü çevrimler arasında fazla bir değişim olmamıştır.

(VII) Alaşım 2 ye ait 2., 3. ve 4. çevrimler için A_f - A_s değerleri sırasıyla 16,5°C, 12,3°C ve 12,6°C dir. Yani, ters dönüşüm sıcaklık aralığı daralmakta ve dönüşüm giderek daha çabuk tamamlanmaktadır. Böylece, ters dönüşüm histerisizinde bir daralma meydana gelmektedir.

(VIII) Farklı reaksiyon hızı deneylerinde; Alaşım 2 için 5°C/dak olarak alınan reaksiyon hızına ait dönüşüm sıcaklıkları M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f için sırasıyla 39,5°C, 33,5°C, 25,5°C, 39,5°C, 44,5°C, 52,1°C olarak belirlenmiştir. Bu dönüşüm sıcaklıkları, diğer reaksiyon hızlarına ait dönüşüm sıcaklıkları ile kıyaslandığında ters dönüşüm için genellikle en düşük, ileri dönüşüm için ise genellikle en yüksek değere sahip olmuşlardır.

(IX) Her iki alaşım için yapılan termal çevrimler ve reaksiyon hızı deneyleri sonucu elde edilen A_s sıcaklıkları oda sıcaklığının üzerinde olduğundan, her iki alaşım oda sıcaklığında martensit yapıya sahiptir.

(X) Her iki alaşım için yapılan çoğu deneylerde M_s sıcaklığında gözlenen düşüşler, düzen derecesindeki artışa ve martensit stabilizasyonundaki azalmaya bağlanmıştır.

(XI) Yapılan tüm deneyler sonucunda, Al oranı daha fazla olan Alaşım 2 ye ait dönüşüm sıcaklıklarının, Alaşım 1 den daha düşük olduğu görülmüştür.

(XII) Kissinger eğrilerinden alınan sonuçlara göre, ısıtma ve soğutma hızı farklı olan reaksiyonlar için Al miktarı daha az olan Alaşım 1 e ait aktivasyon enerjileri Alaşım 2 için hesaplanan aktivasyon enerjilerinden çok küçüktür. Bu sonuçlara göre, bu reaksiyonlara bağlı aktivasyon enerjileri alaşımın kompozisyonuna bağlıdır.

(XIII) Isıtma ve soğutma hızları için hesaplanan aktivasyon enerjileri değerlerinden, soğutma hızlarından hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin ısıtma hızı için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin yaklaşık iki katı olduğu tespit edilmiştir.

III. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Metalografik Gözlem Sonuçları

Çeşitli soğutma işlemlerine tabi tutulan numuneler parlatıldıktan ve CuZnAl alaşımları için Bölüm 6 da belirtilen dağlama çözeltisi ile dağlandıktan sonra SEM ve optik mikroskop

incelemeleri yapıldı. Metalografik incelemelerden elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

(I) Her iki numuneden alınan mikrograflar incelendiğinde, özellikle ani soğutulan numunelerde tane (grain) içlerinde birbiriyle uyumlu plaka gruplarının varlığı dikkat çekmektedir. Bu plakalar tane sınırlarında keskin bir şekilde kesilmiştir. Birbiriyle uyumlu plaka grupları, sınırlı sayıda martensit plaka yönelimleri gösterirler ve bir dış zor uygulanması ve kaldırılması üzerine ileri ve geri doğru hareket ederler [Li ve Ansell, 1983]. Ayrıca, aynı tane içinde farklı yönelimlere sahip martensit plakalarının veya plaka gruplarının mevcut olduğu ve bunların birbirleri içine girmedikleri de gözlenmiştir. Ani soğutulan numunelerdeki plakaların çoğunlukla keskin ve net olmaları, austenit faz bölgesinde ara tavlama yapılmadığından iç zorlanmaların alınmamasına bağlanabilir [Kayalı vd., 1997].

(II) Yüksek sıcaklık fazından ani olarak soğutulan numunelerde oluşan bazı plakalar üzerinde bu ısı işleminden dolayı meydana gelen çizgilenmeler, ikiz-benzeri yapılanma olarak tanımlanmıştır.

(III) Özellikle Alaşım 1 de farklı ısı işlem uygulanmış bazı numunelerde tane içlerinde, bazı numunelerde ise tane sınırlarında çökeltilere rastlanmıştır. Bunun nedeni, Alaşım 1 in Alaşım 2 den daha yumuşak olmasıdır [Kayalı, 1993]. Genel olarak soğutma hızı arttıkça çökelti oluşumunda azalma gözlenmiştir.

(IV) Ana fazdaki yüksek sıcaklıklardan havada yapılan soğutma işlemleri sonunda, numune yüzeyinde α çökelti fazının ayrıştığı görülmüştür. Bu soğutmalarda, tane sınırlarında sürekli yani kesintisiz çökelti oluşumlarına rastlanmıştır.

(V) Bazı numunelerde, uygulanan ısı işleminden dolayı mikroçatlaklar oluşmuştur. Mikroçatlakların çabuk yayılabilmelerinin nedeni çok kolay dallara ayrılabilmesidir. Tane sınırları da çatlakların hızlı bir şekilde yayılmasını sağlayan bölgelerdir [Thumann ve Hornbogen, 1988]. Oluşan mikroçatlaklar, martensit plakalarına eşlik edecek şekilde ya da plakaları kesecek şekilde büyümüşlerdir. Mikroçatlakların dönüşüme bağlı olarak meydana gelen yüksek zor alanlarından kaynaklandıkları düşünülmüştür. Mikroçatlakların oluşmasına bağlı olarak, martensit stabilizasyonuna yol açan ek bir elastik enerji depo edilir [Lai vd., 1996].

IV. Sertlik Ölçümü Sonuçları

820°C deki β -faz bölgesinde 20 dakika süre ile tavlama tuzlu-buzlu suda ani soğutulan numuneler daha sonra 200°C deki austenit faz bölgesinde 30 dakika süre ile yaşlandırma işlemine tabi tutuldu. Numuneler ilk önce 100°C deki kaynayan su içerisine daha sonra da buzlu su içerisine daldırılarak termal çevrimleme yapıldı ve istenen çevrim sayılarında Vickers mikrosertlik ölçümleri alındı. Tüm ölçümlerde uygun ölçüm mekanizmasının sağlanabilmesi için 200g lık sabit bir yük kullanıldı. Sertlik ölçümlerinden, aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

(I) Alaşım 1 için ilk çevrim uygulandığında numunenin sertliği 148 VSN ile 174 VSN arasında değerler alırken, 10. çevrime kadar küçük artışlar göstermiştir. 500. ve 1000. çevrimlerde ise numunenin sertliğinde önemli derecede artış görülmüştür. İlk çevrim uygulandıktan sonra ortalama sertlik 164 VSN değerinde iken 1000. çevrim uygulandıktan sonra 200 VSN değerine ulaşmıştır.

(II) Alaşım 2 için ilk çevrim uygulandıktan sonra numunenin sertliğinin 190 VSN ile 221 VSN arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu alaşım numunesinde Alaşım 1 de olduğu gibi ani sertlik sıçramalarının olmadığı ve genellikle birbirini izleyen artışların olduğu grafiklerden görülmektedir (Şekil 7.55 ve 7.56). İlk çevrim sonunda ortalama sertlik 208 VSN iken, 1000. çevrim sonunda 239 VSN ye yükselmiştir. Böylece, her iki alaşımdan aldığımız ölçümler sonucunda, yapılan ısı işlemlerin alaşımların kararlılık derecesini arttırdığı sonucuna varılmıştır [Kayalı vd., 1997a].

(III) Alaşım 1 de ilk çevrim uygulandıktan sonra alınan sertlik değerleri ortalaması ile 1000. çevrim uygulandıktan sonra alınan sertlik ölçümlerinin ortalaması arasında 36 VSN lik bir artış tespit edilmiştir. Bu fark, Alaşım 2 de 31 VSN dir. Yani, uygulanan 1000 çevrim sonunda her iki alaşımın sertliği hemen hemen aynı değerde artmıştır. Fakat yine de Alaşım 1 numunesi, uygulanan ısı işlemlerden Alaşım 2 numunesine göre daha fazla etkilenmiştir. Bu sonuç, Al oranlarının farklı olmasına bağlanmıştır.

(IV) Burada incelenen CuZnAl alaşımlarının sertliklerindeki artışlar, uygulanan termal çevrimlerden dolayı numunelerde meydana gelen yapısal kusurlardan kaynaklanmaktadır. İki alaşımda da aynı çevrim sayısı sonrası arka arkaya alınan sertlik değerlerinin birbirinden farklı olmasının sebebi ise, ölçümlerin farklı tanelerden ve yapılardan alınmış olabilmektedir.

9. KAYNAKLAR

- ADIGÜZEL, O., CHANDRASEKARAN, L. and MIODOWNIK, A.P., (1989). "The Role of Ordering in the Loss of Shape Memory in Some Copper-Base Alloys", *The Martensitic Transformation in Science. and Technology* (Eds. E. Hornbogen and N. Jost), DGM Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel, Germany, 109-114.
- ADIGÜZEL, O., (1995). "Martensite Ordering and Stabilization in Copper Based Shape Memory Alloys", *Mater. Res. Bull.*, **30(6)**, 755-760.
- BARRET, C.S. and MASSALSKI, T. B., (1982). **Structure of Metals, Chapter 18**, Third Revised Edition, Pergamon Press, Oxford.
- BELKAHLA, S., ZUNIGA, H.F. and GUENIN, G., (1993). "Elaboration and Characterization of New low Temperature Shape Memory Cu-Al-Be Alloys", *Mater. Sci. Eng.*, **A169**, 119-124.
- BLOOR, D., BROOK, R.J., FLEMINGS, M.C., MAHAJAN, S. and CAHN, R.W., (1994). **The Encyclopedia of Advanced Materials**, Cambridge University Press, Cambridge.
- DELAEY, L., SUZUKI, T. and HUMBEECK, J. V., (1984). "The Stabilization of Step-Quenched Copper-Zinc-Aluminium Martensite, Part I: Crystal Structure and Reordering", *Scripta Metall.*, **18**, 899-903.
- DURLU, T.N., (1979). "Strain-Induced Martensite in Fe-Ni-C Alloys", **Proc. of ICOMAT '79**, Boston, 40-45.
- DUTKIEWICS, J., PONS, J. and CESARI, E., (1992). "Effect of γ Precipitates on the Martensitic Transformation in Cu-Al-Mn Alloys", *Mater. Sci. Eng.*, **A196**, 119-128.
- ERDOĞAN, M., (1998). **Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri**, İngilizceden Çeviri, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- FUNAKUBO, H., (1987). **Shape Memory Alloys**, Japoncadan İngilizceye Çeviri, J.B. Kennedy (1987), Gordon and Breach Science Publishers, London.
- GARCIA, J., PONS, J., and CESARI, E., (1996). "Effect of γ Precipitates on the Stabilization of Martensite in Cu-Zn-Al Alloys", *Mater. Res. Bull.*, **31**, 709-715.
- GRAEF, M.D., VAN HUMBEECK, J. and DELAEY, L., (1986). "TEM Observations of Stabilized Cu-Zn-Al Martensite", Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, *ICOMAT 82, The Japan Institute of Metals*, 850-855.
- GUI, J., ZOU, W.H., WANG, R., ZHANG, D., TANG, C.H., XIANG, M.Z. and YANG, D.Z., (1996). "X-Ray Diffraction Study of the Reverse Martensitic Transformation in Cu-Al-Ni-Mn-Ti Shape Memory Alloy", *Scripta Mater.*, **35**, 435-440.

- GUILEMANY, J.M. and FERNANDEZ, J., (1994). "Isothermal Ageing at low Temperatures of a Smart Material: a Cu-Zn-Al-Co Shape Memory Alloy", *Scripta Metall. Mater.*, **31**, 927-931.
- HORNBOGEN, E., (1995). "On Martensitic Transformation Cycles", *Z. Metallkunde*, **86**, 656-664.
- HUSAIN, S.W., CLAPP, P.C. and AHMED, M., (1984). "Phase Transformations on Ageing Cu-Al-Ni β Phase Alloys, *Mater. Res. Soc. Symp. Proceed.*", **21**, 729-734.
- KAINUMA, R., TAKAHASHI, S. and ISHIDA, K., (1996). "Thermoelastic Martensite and Shape Memory Effect in Ductile Cu-Al-Mn Alloys", *Metall. Mater. Trans. A*, **27A**, 2187-2195.
- KAYALI, N., (1993). "CuZnAl Alaşımlarında Martensit Stabilizasyonu ve Yaşlandırma Etkileri", Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- KAYALI, N., ÇAKMAK, S., ARTUNÇ, E. and ADIGÜZEL, O., (1995). "Cycling Effects on Transformation Behaviur in Shape Memory CuZnAl Alloys", *J. Phys. IV*, **5 (C8)**, 895-900.
- KAYALI, N., ÖZGEN, S. and ADIGÜZEL, O., (1997). "Ageing Effects on Ordering Degree and Morphology of 18R-Type Martensite in Shape Memory CuZnAl Alloys", *Mater. Res. Bull.*, **32**, 569-578.
- KAYALI, N., ÖZGEN, S. and ADIGÜZEL, O., (1997a). "The Influence of Ageing on Martensite Morphology in Shape Memory CuZnAl Alloys", *J. Phys. IV*, **7(C5)**, 317-322.
- KAYALI, N., ZENGİN, R. and ADIGÜZEL, O., (2000). "Influence of Ageing on Transformation Characteristics in Shape Memory CuZnAl Alloys", *Metall. Mater. Trans. A*, Basımda.
- KENNON, N.F., DUNNE, D.P. and MIDDLETON, L., (1982). "Ageing Effects in Copper-Based Shape Memory Alloys", *Metall. Trans. A*, **13A**, 551-555.
- KORALAY, H., (1997). "Cam-Seramik Süperiletkenlerin Bazı Temel Özelliklerinin İncelenmesi", *Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- LAI, M.O., LU, L. and LEE, W.H., (1996). "Influence of Heat Treatment on Properties of Copper-Based Shape-Memory Alloy", *J. Mater. Sci.*, **31**, 1537-1543.
- LANGAUER, S., BOCHNAK, I., JANAK, G., MAKROCZY, P. and LONGAUEROVA, M., (1995). "Shape Memory Effect in CuZnAl Alloys Quenched from Alfa+Beta Phase Zone", *J. Phys. IV*, **5(C8)**, 847-852.
- LEE, E.S. and KİM, Y.G., (1990). "Precipitation Kinetics in some Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys", *Scripta Metall.*, **24**, 745-750.

- LEU, S.S. and HU, C.T., (1991). "The Aging Effect on CuZnAl Shape Memory Alloys with low Contents of Aluminium", *Metall. Trans. A*, **22A**, 25-33.
- LI, J.C. and ANSELL, G.S., (1983). "The Effect of Thermal Cycling on Thermoelastic Martensitic Transformation in a Cu-Zn-Al Alloy", *Metall. Trans. A*, **14A**, 1983-1993.
- LOVEY, F.C., TORRA, V., ISALGUE, A., ROQUETA, D. and SADE, M., (1994). "Interaction of Single Variant Martensitic Transformation with Small γ Type Precipitates in Cu-Zn-Al", *Acta Metall.*, **42**, 453-460.
- LU, L., LAI, M.O. and LIM, A.S., (1995). "Mechanical Fatigue of Cu-Based Shape Memory Alloy after Different Heat Treatment", *Scripta Mater.*, **34**, 157-162.
- MARUKAWA, K., TSUCHIYA, K., and ARAI, Y., (1995). "Short Range Ordering and Stabilization of the Martensite Phase in Copper Alloys", *J. Phys. IV*, **5(C8)**, 841-846.
- MANOSA, L., JURADO, M., OBRADO, E., PLANES, A., ROMERO, R. and MORIN M., (1998). "A Comparative Study of the Post-Quench Behavior of Cu-Al-Be and Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys", *Acta Mater.*, **46**, 1045-1053.
- MIYAZAKI, S. and OTSUKA, K., (1989). "Development of Shape Memory Alloys", *ISIJ International*, **29(5)**, 353-377.
- MORIN, M. and TRIVERO, F., (1995). "Influence of Thermal Cycling on the Reversible Martensitic Transformation in a Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy", *Mater. Sci. Eng.*, **A196**, 177-181.
- NISHIYAMA, Z., (1978). **Martensitic Transformation**, Academic Press, New York.
- OLSON, G.B. and OWEN, W.S., (1992). **Martensite**, The Materials Information Society, U.S.A.
- ORTIN, J. and PLANES, A., (1988). "Thermodynamic Analysis of Thermal Measurements in Thermoelastic Martensitic Transformations", *Acta Metall. Mater.*, **36**, 1873-1888.
- ÖZGEN, S., (1997). "Sayısal Hesaplama Yöntemlerinin Şekil Hatırlamalı Alaşımlarda Difüzyonsuz Dönüşümlere Uygulanması", *Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ*.
- PONS, J. and CESARI, E., (1993). "Martensitic Transformation Cycling in a β Cu-Zn-Al Alloy Containing γ Precipitates", *Acta Metall. Mater.*, **41**, 2547-2555.
- PONS, J. and PORTER, R., (1997). "Accommodation of γ -Phase Precipitates in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys Studied by High Resolution Electron Microscopy", *Acta Mater.*, **45**, 2109-2120.
- PORTER, D.A. and EASTERLING, M.C., (1996). **Phase Transformations in Metals and Alloys**, T.J. Press Ltd., Cornwall, 382-416.

- RAPACIOLI, R. and AHLERS, M., (1977). "Ordering in Ternary β -Phase CuZnAl Alloys", *Scripta Metall.*, **11**, 1147-1150.
- RECARTE, V., HURTADO, I., HERREROS, J., NO, M.L. and JUAN J.S., (1996). "Precipitation of the Stable Phases in Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys", *Scripta Mater.*, **34**, 255-260.
- ROH, D.W., KIM, J.W., CHO, T.J. and KIM, Y.G., (1992). "Tensile Properties and Microstructure of Microalloyed Cu-Al-Ni-X Shape Memory Alloys", *Mater. Sci. Eng.*, **A136**, 17-23.
- ROH, D.W., LEE, E.S. and KIM, Y.G., (1992a). "Effects of Ordering Type and Degree on Monoclinic Distortion of 18R-Type Martensite in CuZnAl Alloys", *Metall. Trans. A.*, **23A**, 2753-2760.
- ROMERO, R., SOMOZA, A., JURADO, M.A., PLANES, A. and MANOSA, L., (1997). "Quenched-in Defects and Martensitic Transformation in Cu-Al-Be Shape Memory Alloys", *Acta Mater.*, **45**, 2101-2107.
- ROQUETA, D., LOVEY, F.C., and SADE, M., (1996). "The Hysteresis in the Martensitic Transformations due to the Interaction with Precipitates in Cu-Zn-Al Alloys", *Scripta Mater.*, **34**, 1747-1752.
- SARANLI, G., KARABAY, Y.Z., TARHAN, E. and BOR, Ş., (1997). "Cu-Zn-Al Şekil Bellekli Alaşımların Üretim Karakterizasyonu", *9th International Metallurgy and Materials Congress*, 11-15. 06. 1997, İstanbul, 1293-1298.
- SAULE, F. and AHLERS, M., (1995). "Stability, Stabilization and Lattice Parameters in Cu-Zn-Al Martensites", *Acta Metall. Mater.*, **43**, 2373-2384.
- SEGUI, C. and CESARI, E., (1995a). "Ordering and Stabilization in Quenched CuAlNiMnB Alloys", *J. Mater. Sci.*, **30**, 5770-5776.
- SEGUI, C. and CESARI, E., (1995). "Characteristics of Martensitic Stabilization in a High Temperature Cu-Zn-Al Alloy", *J. Mater. Sci.*, **5**, 835-840.
- SUZUKI, T., KOJIMA, R., FUJII, Y. and NAGASAWA, A., (1989). "Reverse Transformation Behavior of the Stabilized Martensite in CuZnAl Alloy", *Acta Metall.*, **37(1)**, 163-168.
- TARHAN, E. and BOR, Ş., (1997). "Crystallography of Cu-Based Shape Memory Alloys", *9th International Metallurgy and Materials Congress*, 11-15. 06. 1997, İstanbul, 670-675.
- TARHAN, E. ve BOR, Ş., (1997a). "Bakır Esaslı Şekil Bellekli Alaşımlarda Mikroyapı İncelemeleri", *9th International Metallurgy and Materials Congress*, 11-15. 06. 1997, İstanbul, 1359-1364.

- THUMANN, M. and HORNBOGEN, E., (1988). "Thermal and Mechanical Fatigue in Cu-base Shape Memory Alloys", *Z. Metallkunde*, **79**, 119-126.
- TOPBAŞ, A., (1993). *Isıl İşlemler*, Prestij Basın ve Yayın Hizmetleri, İstanbul.
- TORRA, V. and TACHOIRE, H., (1990). "Improvements in Calorimetry and Thermal Analysis Applied to Shape-Memory Alloys", *J. Thermal Analysis*, **36**, 1545-1577.
- TSUCHIYA, K., MIYOSHI, D., TATEYAMA, K., TAKEZAWA K. and MARUKAWA, K., (1994). "Changes in the Ordered Structure of Cu-Zn-Al Martensite by Isothermal Aging", *Scripta Metall. Mater.*, **31**, 455-460.
- VERHOEVEN, J.D., (1975). **Fundamentals of Physical Metallurgy**, Department of Metallurgy, Iowa, USA, 527-531.
- WEI, Z.G., (1998). "Transformation Relaxation and Aging in a CuZnAl Shape-Memory Alloy Studied by Modulated Differential Scanning Calorimetry", *Metall. Mater. Trans. A*, **29A**, 2697-2705.
- WEI, Z.G., PENG, W.H., ZOU, W.H. and YANG, D.Z., (1997). "Aging Effects in a Cu-12Al-5Ni-2Mn-1Ti Shape Memory Alloy", *Metall. Mater. Trans. A*, **28A**, 955-967.
- WU, M.H., PERKINS, J. and WAYMAN, C.M., (1989). "Long Range Order, Antiphase Domain Structures, and the Formation Mechanism of α_1 ("Bainite") Plates in a CuZnAl Alloy", *Acta Metall.*, **37**(1), 1821-1837.
- XUAN, Q., BOHONG, J. and HSU, T.Y., (1987). "The Effect of Martensite Ordering on Shape Memory Effect in a Copper-Zinc-Aluminium Alloy", *Mater. Sci. Eng.*, **93**, 205-211.
- YOSHIYUKI, N., YAMAMOTO, O., SHIMIZU, K. and TADAKI, T., (1994). "Structural Changes of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys during Martensite Aging Determined by the ALCHEMI Method", *Mater. Charac.*, **32**, 205-214.
- ZARUBOVA, N., GEMPERLE, A. and NOVAK, V., (1997). "Initial Stages of γ_2 Precipitation in an Aged Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy", *Mater. Sci. Eng.*, **A222**, 166-174.