

110000

TC
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞEKİL HATIRLAMALI CuAlNi ALAŞIMLARI ÜZERİNDE ISIL İŞİLEM
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Türkan GÖKHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİMDALİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ELAZIĞ
2002

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞEKİL HATIRLAMALI CuAlNi ALAŞIMLARI ÜZERİNDE ISIL İŞLEM
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Türkan GÖKHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

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

Doç. Dr. Ayşe AYDOĞDU

Danışman

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****ŞEKİL HATIRLAMALI CuAlNi ALAŞIMLARI ÜZERİNDE ISIL İŞLEM
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ****Türkan GÖKHAN****Fırat Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Fizik Anabilim Dalı****2002, Sayfa: 80**

Bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımların yarı kararlı β -fazları dönüşüm öncesi ve sonrası termal davranışlara oldukça duyarlıdır. Bu termal davranışlar alaşımların morfolojisi ve dönüşüm sıcaklıkları veya diğer dönüşüm parametreleri üzerinde önemli değişimlere sebep olabilmektedir.

Bu çalışmada, Cu-%11Al-%3.82Ni ile Cu-%11Al-%3.38Ni alaşımları üzerinde termal davranışların ve mekaniksel zor uygulaması altında yaşlandırmanın etkileri diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) tekniği ve metalografik gözlemler kullanılarak incelendi. Numunelerin elektriksel direnç, manyetik ve termal iletkenlik özelliklerinin zora karşı değişimleri incelendi.

β -faz bölgesinden farklı ortamlara soğutulan numunelerin dönüşüm sıcaklıklarının değiştiği gözlemlendi. Bununla beraber entalpi ve entropi değişiminde ise martensit fazdaki entropi değişiminin, ana fazın entropi değişiminden daha büyük olduğu görüldü. Manyetik ölçümlerden numunelerin paramagnetik özelliğe sahip olduğu görüldü. Farklı ısıtma hızı ölçümlerinden, ısıtma hızının artırılmasıyla, ters dönüşüm sıcaklıklarının arttığı gözlemlendi. Mikroskopta, tane yapıları gözlemlendi; martensite plakaları, v-tipi martensite yapıları, çökelti fazları bulundu.

Anahtar Kelimeler: CuAlNi alaşımları, şekil hatırlama olayı, dönüşüm sıcaklıkları, entalpi ve entropi değişimi, zor.

SUMMARY**Master Thesis****INVESTIGATION OF THE HEAT TREATMENT EFFECTS ON THE CuAlNi
SHAPE MEMORY ALLOYS****Türkan GÖKHAN**

**Fırat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
2002, Page: 80**

Metastable β -phases of copper-based shape memory alloys are very sensitive to thermal treatments before and after the transformation. These thermal treatments may cause important changes on morphologic properties and transformation temperatures or on the other transformation parameters of the alloys.

In this study, thermal treatments effects and aging under mechanically applied stress on two Cu-11%Al-3.82%Ni and Cu-11%Al-3.38%Ni (in weight) have been investigated by using differential scanning calorimetry (DSC) technique and metallographic observations. Electrical resistance, magnetic and thermal conductivity properties of samples have also been examined.

It was observed that the transformation temperatures of the samples which were cooled in different parts apart from the β -phases area changed. However in enthalpy and entropy change, entropy change in martensite phase was observed to be higher than the entropy change of main phase. The magnetic measurements showed that the samples have paramagnetic property. From the various heating rate measurements, it was observed that the reverse transformation temperatures were increased by the increase of the heating rate. The grain structures were observed; plate martensites, v-type martensite structures, precipitation phases were found.

Key words: CuAlNi alloys, shape memory effect, transformation temperatures, enthalpy and entropy change, stress.

TEŞEKKÜR

"Şekil Hatırlamalı CuAlNi Alaşımları Üzerinde Isıl İşlem Etkilerinin İncelenmesi" adlı yüksek lisans tezimin hazırlanmasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Ayşe AYDOĞDU' ya saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında ve sonrasında büyük destek ve yardımlarını gördüğüm sayın hocam Doç. Dr. Yıldırım AYDOĞDU' ya, Arş. Gör. Fahrettin YAKUPHANOĞLU' na, Arş. Gör. Fethi DAĞDELEN' e, yüksek lisans tezimi proje kapsamına alan Fırat Üniversitesi Araştırma Fonuna (FÜNAF), ayrıca bu çalışmamın her safhasında yardımlarını gördüğüm herkese, özellikle aileme en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Türkan GÖKHAN

İÇİNDEKİLER**Sayfa No**

ÖZET	II
SUMMARY	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	XII
SİMGELER LİSTESİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. MARTENSİTİK FAZ DÖNÜŞÜMLERİ	4
2.1. Martensitik Dönüşümlerin Genel Karakteristiği	4
2.2. Termoelastik Martensitik Dönüşümleri	6
2.3. İzotermal ve Atermal Dönüşümler	7
2.3.1. İzotermal dönüşüm	8
2.3.2. Atermal dönüşüm	8
3. ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI VE KRİSTALOGRAFİSİ	10
3.1. Cu-Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşımlar ve Süperörgüler	10
3.2. Şekil Hatırlama Olayının Mekanizması	11
3.2.1. Tek yönlü şekil hatırlama olayı	12
3.2.2. Çift yönlü şekil hatırlama olayı	13
3.3. Dönüşüm Kristalografisi	15
3.4. Faz Diyagramları	17
3.5. Martensite Öncesi Yapılar ve Elektron Konsantrasyonu	18
3.6. Martensit Fazın Kararlılığı	20
4. β-FAZ ALAŞIMLARINDA SOĞUTMA HIZININ ETKİLERİ	22
4.1. Soğutma Hızı ve Soğutma Şartları	22
4.2. Soğutma Hızının Dönüşüm Sıcaklıklarına Etkisi	23

4.3. Martensitik Dönüşümün Termodinamiği	24
4.4. Şekil Hatırlamalı Alaşımlarda Direncin Sıcaklıkla Değişimi	27
4.5. Termal İletkenlik	28
5. DENEYSEL İŞLEMLER	29
5.1. Isıl İşlemler	30
5.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Ölçümleri	30
5.2.1. Zor ile yaşlandırma ölçümleri	31
5.2.2. Aktivasyon enerjisi ölçümleri	31
5.3. Alaşımların Manyetik Özelliklerinin Tayini	32
5.4. Termal Analiz Ölçümleri	33
5.5. Metalografik Gözlemler	33
5.6. Elektriksel İletkenlik-Sıcaklık Ölçümleri	33
5.7. Termal İletkenlik Ölçümleri	34
6. ÖLÇÜM SONUÇLARI	35
6.1. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Ölçüm Sonuçları	35
6.1.1. Farklı ısıtma işlem uygulanmış numunelerin dönüşüm sıcaklıklarının değişimi	36
6.1.2. Alaşım 1 numunesinin dönüşüm sıcaklıklarının dönüşüm hızıyla değişimi	43
6.1.3. Alaşım 2 numunesinin dönüşüm sıcaklıklarının dönüşüm hızıyla değişimi	44
6.1.4. Zor altında yaşlandırılan Alaşım 2 numunesinin diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) sonuçları	45
6.2. Manyetik Ölçüm Sonuçları	49
6.3. Termal Analiz Ölçüm Sonuçları	50
6.3.1. Alaşım 1 için termal analiz sonuçları	50
6.3.2. Alaşım 2 için termal analiz sonuçları	53
6.4. Metalografik Gözlem Sonuçları	55
6.4.1. Alaşım 1' in metalografik gözlemleri	56
6.4.2. Alaşım 2' nin metalografik gözlemleri	61

6.5. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları	67
6.6. Termal İletkenlik Ölçüm Sonuçları	68
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	70
7.1. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Sonuçları	70
7.2. Mağnetik Ölçüm Sonuçları	71
7.3. Termal Analiz Sonuçları	71
7.4. Metalografik Gözlem Sonuçları	71
7.5. Elektriksel İletkenlik Sonuçları	72
7.6. Termal İletkenlik Sonuçları	73
8. KAYNAKLAR	74



ŞEKİLLER LİSTESİ**Sayfa No**

Şekil 2.1. Martensitik dönüşüme etki eden bozulma çizgisinin kırılması ve yüzey kabartısının şekli. (a) Yüzey kabartısı, (b) Bozulma çizgisinin kırılması. 5

Şekil 2.2. Martensitik dönüşümün difüzyonsuz tabiatına bağlı düzlem ve doğrultulardaki değişim. 6

Şekil 2.3. İzotermal dönüşümün kinetik şekli (Olson ve Owen, 1992). 9

Şekil 2.4. İki kinetik mod (a) Atermal (b) Patlama (Olson ve Owen, 1992). 9

Şekil 3.1. (a) CsCl [β_2], (b) Fe₃Al [β_1] ve Cu₂MnAl [β_3] tipi düzenli kristal yapıların birim hücreleri Fe₃Al (DO₃)'ün (o=X=Fe, Y=Al) ve Cu₂MnAl (L2₁)'in (o=Cu, X=Al, Y=Mn) süperörgüsü (Barrett ve Massalski, 1980). 11

Şekil 3.2. Tek yönlü hatırlama olayı. Numune deforme edilir (A-B) ve bir M_f sıcaklığının aşağısında açılır (B-C). Görünüşte plastik deformasyon bir A_f sıcaklığının üzerinde ısıtma süresince eski haline geri döner (C-D). Uzunluk değişimi, kuvvet (load) ve sıcaklık sırasıyla L, F ve T ile gösterildi (Stalmans ve Humbeeck, 1999). 14

Şekil 3.3. Çift yönlü hatırlama olayı. Kendi kendine olan bir şekil değişimi, soğutma süresince bir M_f sıcaklığının aşağısında meydana gelir (A-B). Bu şekil değişimi, sonraki ısıtma süresince bir A_f sıcaklığının üzerinde tekrar elde edilir (B-C). L, F, T sırasıyla; uzunluk değişimi, kuvvet ve sıcaklıktır (Stalmans ve Humbeeck, 1999). 14

Şekil 3.4. (a) (01 $\bar{1}$) düzlemiyle beraber DO₃ kristal yapısı ve istiflenme sırası görülmektedir. (b) 18R martensit yığılma düzlemleri görülmektedir (James ve Hane, 1999)..... 16

Şekil 3.5. Nikel-Bakır (Ni-Cu) faz diyagramı (Rhines, 1956). 18

Şekil 3.6. Sabit 1.48 elektron konsantrasyonu için üçlü CuZnAl alaşımında T_{B2} ve T_{DO₃} geçiş sıcaklıklarının çinko oranına göre değişimi (Sing, vd., 1978). 20

Şekil 4.1. Ana ve martensit fazın kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklık ve martensit dönüşümle ilişkisi (Funakubo, 1987). 25

Şekil 4.2. Cu-%38.8Zn alaşımında termoelastik dönüşümde elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi (Wechsler, 1985).	27
Şekil 5.1. Alaşım 1 ve Alaşım 2' ye uygulanan ısıtma işlemlerinin şematik gösterimi.	31
Şekil 5.2. İletkenlik ölçümü için hazırlanan numunenin şekli.	34
Şekil 6.1. M→A ve A→M dönüşümlerinin DSC eğrileri. Burada, h; pik yüksekliğini, w; 1/2 yükseklikteki pik genişliğini ve M _s , M _{max} , M _f , A _s , A _{max} , A _f dönüşüm sıcaklıklarını kapsayan kinetik parametrelerini göstermektedir (Perkins ve Muesing, 1983).	35
Şekil 6.2. Farklı ısıtma işlemlere tabi tutulan Alaşım 1 numunesinin 10 °C/dk ısıtma hızı için DSC eğrileri.	37
Şekil 6.3. Farklı ısıtma işlemlere tabi tutulan Alaşım 1 numunesinin 10 °C/dk soğutma hızı için DSC eğrileri.	39
Şekil 6.4. Farklı ısıtma işlemlere tabi tutulan Alaşım 2 numunesinin 10 °C/dk ısıtma hızı için DSC eğrileri.	40
Şekil 6.5. Farklı ısıtma işlemlere tabi tutulan Alaşım 2 numunesinin 10 °C/dk soğutma hızı için DSC eğrileri.	42
Şekil 6.6. Alaşım 1 için (a) Kissinger eğrisi, (b) Augis-Bennet eğrisi.	43
Şekil 6.7. Alaşım 2 için (a) Kissinger eğrisi, (b) Augis-Bennet eğrisi.	45
Şekil 6.8. Zor altında yaşlandırılan Alaşım 2 numunesinin, dönüşüm sıcaklıklarının yaşlanma zamanına göre değişimi..	47
Şekil 6.9. 79.61 MPa' lık zor altında yaşlandırılan Alaşım 2 numunesinin, (a) 10 °C/dk soğutma hızı için, (b) 10 °C/dk ısıtma hızı için DSC eğrileri.	48
Şekil 6.10. Alaşım 1 numunesinin azot gazı bulunan bir ortamdaki TGA ölçüm sonuçları.	51
Şekil 6.11. Alaşım 1 numunesinin azot gazının olmadığı ortamdaki TGA ölçüm sonuçları.	52

Şekil 6.12. Alaşım 2 numunesinin azot gazı bulunan bir ortamdaki TGA ölçüm sonuçları. 53

Şekil 6.13. Alaşım 2 numunesinin azot gazının olmadığı ortamdaki TGA ölçüm sonuçları. 54

Şekil 6.14. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı. 57

Şekil 6.15. %10NaOH çözeltisinde soğutulan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı. 58

Şekil 6.16. Homojenleştirildikten sonra tuzlu-buzlu suda soğutulan ve 200 °C’ de 30 dk bekletildikten sonra tekrar tuzlu-buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı. 58

Şekil 6.17. Oda sıcaklığındaki suda (~17 °C) soğutulan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı 59

Şekil 6.18. Tuzlu-buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı. 59

Şekil 6.19. Homojenleştirildikten sonra 100 °C’ deki kaynayan suda 30 dk bekletilip tuzlu-buzlu suda soğutulması yapılan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı. 60

Şekil 6.20. Homojenleştirildikten sonra tuzlu-buzlu suda soğutulan ve 100 °C’ de 30 dk bekletildikten sonra tekrar tuzlu-buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı. 60

Şekil 6.21. Homojenleştirildikten sonra 200 °C’ deki yağda 30 dk bekletilip tuzlu-buzlu suda soğutulması yapılan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı. 61

Şekil 6.22. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı. 63

Şekil 6.23. %10NaOH çözeltisinde soğutulan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı. 63

Şekil 6.24. Homojenleştirildikten sonra tuzlu-buzlu suda soğutulan ve 100 °C’ de 30 dk bekletildikten sonra tekrar tuzlu-buzlu suda soğutulan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı. 64

Şekil 6.25. Oda sıcaklığındaki suda ($\sim 17\text{ }^{\circ}\text{C}$) soğutulan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı. 64

Şekil 6.26. Tuzlu-buzlu suda ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) soğutulan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı. 65

Şekil 6.27. Homojenleştirildikten sonra $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' deki kaynayan suda 30 dk bekletilip tuzlu-buzlu suda soğutulması yapılan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı. 65

Şekil 6.28. Homojenleştirildikten sonra tuzlu-buzlu suda soğutulan ve $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 30 dk bekletildikten sonra tekrar tuzlu-buzlu suda soğutulan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı. 66

Şekil 6.29. Homojenleştirildikten sonra $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' deki yağda 30 dk bekletilip tuzlu-buzlu suda soğutulması yapılan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı. 66

Şekil 6.30. Alaşım 1' in sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi eğrisi. 67

Şekil 6.31. Alaşım 2' nin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi eğrisi. 68

Şekil 6.32. Alaşım 1' in termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi eğrisi. 69

Şekil 6.33. Alaşım 2' nin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi eğrisi. 69

TABLÖLAR LİSTESİ**Sayfa No**

Tablo 4.1. Cu-Al-Ni alaşımda M_s sıcaklığı ile soğutma hızı arasındaki bağıntı. Soğutma hızı, soğutma ortamının değişen sıcaklığı (T_{qm}) ile değişmiştir (Funakubo, 1987).	24
Tablo 5.1. Bu çalışmada kullanılan alaşımların kimyasal kompozisyonları.	29
Tablo 6.1. Alaşım 1 numunesine ait dönüşüm sıcaklıkları ile (4.5) ve (4.6) denklemlerinden hesaplanan T_o denge sıcaklıkları.	38
Tablo 6.2. Alaşım 1 numunesinin entalpi ve entropi değişimleri.	38
Tablo 6.3. Alaşım 2 numunesine ait dönüşüm sıcaklıkları ile (4.5) ve (4.6) denklemlerinden hesaplanan T_o denge sıcaklıkları.	41
Tablo 6.4. Alaşım 2 numunesine ait entalpi ve entropi değişimleri.	41
Tablo 6.5. Alaşım 1 için DSC sonuçları.	44
Tablo 6.6. Alaşım 2 için DSC sonuçları.	45
Tablo 6.7. Zor ile yaşlandırılan Alaşım 2 numunesinin ölçüm sonuçları ve denge sıcaklıkları.	46
Tablo 6.8. Zor ile yaşlandırılan Alaşım 2 numunesinin entalpi ve entropi değişimi ölçüm sonuçları.	47
Tablo 6.9. Alaşım 1 ve Alaşım 2 numunelerinin manyetiklik ölçüm sonuçları.	49
Tablo 6.10. Alaşım 1 için azotlu ve azotsuz ortamlardaki oksitlenme hızları.	52
Tablo 6.11. Alaşım 2 için azotlu ve azotsuz ortamlardaki oksitlenme hızları.	55

SİMGELER LİSTESİ

M_s	: Martensit başlama sıcaklığı
M_f	: Martensit bitiş sıcaklığı
A_s	: Austenit başlama sıcaklığı
A_f	: Austenit bitiş sıcaklığı
A_{max}	: Martensit→austenit dönüşümünde ısı alışının tamamlandığı sıcaklık
M_{max}	: Austenit→ martensit dönüşümünde ısı verişinin tamamlandığı sıcaklık
T_{qm}	: Soğutma ortamının değişen sıcaklığı
∇T	: Numunede oluşan sıcaklık gradiyenti
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔS	: Entropi değişimi
T_p	: Pik sıcaklığı
E_a	: Aktivasyon enerjisi
α'	: Çökelti fazı (fcc)
β'	: Austenit faz
γ'	: Çökelti fazı
K	: Malzemenin termal iletkenlik katsayısı
Q	: Numuneye verilen ısı
T_o	: Denge sıcaklığı
I	: Akım
V	: Uygulanan gerilim
ρ	: Özdirenç
L	: Lorentz katsayısı
σ	: İletkenlik katsayısı
T	: Sıcaklık
α	: Isıtma veya soğutma hızı
R	: Evrensel gaz sabiti
χ	: Manyetik alınganlık

1.GİRİŞ

Metal ve alaşım sistemlerindeki faz dönüşümleri, çekirdeklenme-büyüme dönüşümleri ve martensitik dönüşümler olmak üzere iki çeşittir (Barrett ve Massalski, 1980). Kural olarak, metaller soğutma veya ısıtma sıcaklığı yeteri kadar hızlı tutulduğunda difüzyonsuz dönüşüme uğrayabilirler. Çeşitli metalik veya metalik olmayan bileşiklerde ve minerallerde martensitik dönüşüm meydana gelebilir (Nishiyama, 1978).

Termoelastik martensit dönüşümleri ve buna bağlı olarak da şekil hatırlama olayı ilk olarak 1938' lerde gözlemlendi. Bu olay 1951 yılında AuCd alaşımında (Chang, 1954) ve 1963' de TiNi alaşımında gözlemlendi (Wayman ve Shimizu, 1972). Aynı olay, Cu-Al-Ni alaşımında ancak 1970' de gözlemlendi (Funakubo, 1987). Şekil hatırlama olayının gözlenmesi ilk olarak Amerika'da Naval Ordnance Laboratuvarında yaklaşık olarak eşit atomlu NiTi alaşımında gerçekleşti. Burada düşük sıcaklıktaki numune deforme edildikten sonra sıcaklığı artırılarak numunenin orijinal haline geri döndüğü gözlemlendi. Bu olay, alışılmış plastik deformasyon göz önüne alındığında büyük ilgi çekicidir (Golestaneh, 1984).

Martensitik dönüşüm gösteren alaşımlar, sıcaklığa, zora ve termal çevrimlere karşı oldukça hassas olup, parametrelerinde değişimler olmaktadır (Aydoğdu, 1995). Şekil hatırlama olayı gözlenemeyen alaşımlarda süperörgü söz konusu değildir ve bu tür alaşımlarda düzensiz yapı mevcuttur (Warlimont ve Delaey, 1974).

Martensitik dönüşümlerin izotermal ve atermal olması alaşımın kimyasal kompozisyona bağlı değildir. Bu yüzden izotermal ve atermal dönüşümlerin her ikisi aynı alaşım içinde meydana gelebilir. Ancak meydana gelen dönüşümlerin bu iki tipi için dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm sonrası ürün yapıları farklıdır (Nishiyama, 1978).

Atermal martensitik dönüşümlerde ana fazdaki numunenin sıcaklığı M_s sıcaklığına düşürüldüğünde, alaşımın dönüşecek bütün kısmı bu sıcaklıkta martensit faza dönüşür ve dönüşüm tamamlanır. Dönüşüm çok hızlı yani patlama reaksiyonları şeklinde meydana geldiği için şekil hatırlama olayı gözlenmez (Shimizu ve Tadaki, 1984; Nishiyama, 1978).

İzotermal dönüşüm, belli bir sıcaklıkta ani olarak başlayıp bitmediğinden ve belli bir sıcaklık aralığında devam etmesi nedeniyle, bu dönüşümün olduğu alaşımlarda şekil hatırlama olayı gözlenir (Nishiyama, 1978).

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).

Atomlar daima serbest enerjinin minimum olduğu, kararlı yapı oluşturma eğilimi gösterirler. Mevcut bir yapıya, yabancı atomlar katılır ve sıcaklık değişirse, serbest enerji değişir ve denge bozulabilir. Bunun sonucu atomlar hareket ederek daha düşük enerjili başka bir diziliş, dolayısıyla değişik bir faz oluşturabilirler (Onaran, 1991).

Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda martensitlerin yapısı Ni-Ti sistemindeki martensit yapıdan çok karmaşıktır. Martensitik yapıların hepsi, uzun periyodik yığılma düzeni tipindedir. Sırasıyla α' , β' ve γ' martensitine karşılık gelen yapılar 3R, 9R (veya düzen durumuna bağlı olarak 18R) ve 2H' dir. Cu-Zn-Al ve Cu-Al-Ni alaşımlarının her ikisi de termal etkili martensitlerdir. Cu bazlı alaşımlarda β' martensiti hakim olarak meydana gelir. γ' martensitleri genellikle daha yüksek Al içerikli alaşımlarda bulunur (Wu, 1990).

Austenit fazdaki B2 ve DO₃ tipi kristal yapılar, martensit dönüşüm sonrası fcc, ortorombik veya hegzagonal yapılara dönüşür (Warlimont ve Delaey, 1974). B2 ve DO₃ düzeninin her ikisi $e/a \sim 1.40-1.50$ olan CuZn alaşımlarında meydana gelebilir. e/a oranı, elektron konsantrasyonudur. Yani alaşımda atom başına ortalama serbest elektron sayısıdır (Sing, vd., 1978).

Çok yüksek sıcaklıklardan yapılan hızlı soğutmadan sonra uygulanan yaşlandırma işlemi, dönüşüm sıcaklıklarında hızlı bir değişime neden olur. Soğutma ne kadar yüksek sıcaklıktan yapılırsa, dönüşüm sıcaklığının değeri de o kadar düşük olur. Bu maddenin atomik şekillenmesindeki değişim sebebiyle oluşur (Rapacioli ve Ahlers, 1977).

Austenit kristal yapı, bir T_0 sıcaklığında termodinamik dengededir. Kristal yapı bu sıcaklıktan hızla soğutulursa kritik bir M_s sıcaklığından sonra, austenit kristal yapı içerisinde martensit yapı oluşmaya başlar. Bu sıcaklık M_s sıcaklığıdır. (T_0-M_s) sıcaklık

farkı, fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjiyi, bu enerji de dönüşüm için gerekli sürücü kuvveti doğurur (Christian, 1975; Funakubo, 1987).

Martensitik dönüşüm gösteren alaşımların sıcaklık artışı ile elektriksel dirençlerinde de bir artış gözlenir. Aynı zamanda termal çevrimler uygulandığında yine elektriksel direnç değişir. Bu durumda meydana gelen histeresis çevrim sayısının artışı ile büyür (Funakubo, 1987).

Bu çalışmada, iki farklı yüzdeli CuAlNi alaşımlarının ters ve ileri dönüşüm sıcaklıkları belirlendi ve oda sıcaklığında 79.61 MPa büyüklüğündeki zor altında yaşlandırılan Alaşım 2 numunesinin dönüşüm sıcaklıkları Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) tekniği kullanılarak bulundu. Ayrıca her iki alaşımın farklı soğutma hızlarına göre dönüşüm sıcaklıklarındaki değişimi belirlendi. Bu sonuçlar kullanılarak Kissinger ve Augis metoduyla ters dönüşümler için aktivasyon enerjileri hesaplandı. Kullanılan CuAlNi alaşımlarının Gouy metodu kullanılarak manyetik alınganlıkları tayin edildi. Alaşımların azotlu ve azotsuz ortamda oksitlenme hızı termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri yardımıyla hesaplandı. Optik mikroskopuyla metalografik gözlemler yapıldı. Numunelerin elektriksel iletkenlik ve termal iletkenlik ölçümleri alındı.

2. MARTENSİTİK FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Metal ve alaşım sistemlerindeki faz dönüşümleri, çekirdeklenme-büyüme dönüşümleri ve martensitik dönüşümler olmak üzere iki çeşittir (Barrett ve Massalski, 1980). Martensitik dönüşüm olayında bir kristal yapıdan yeni bir kristal yapıya dönüşüm olmasına rağmen, dönüşüm öncesi faz olan ana fazdaki atomların komşulukları dönüşüm sonrası oluşan martensitik fazda aynı kalır (Otsuka ve Shimizu, 1986). Bu dönüşümler, atomların birlikte hareketini kapsadığı için difüzyonsuz dönüşümlerdir.

Kural olarak, tüm metaller soğutma veya ısıtma sıcaklığı yeteri kadar hızlı tutulduğunda, difüzyonsuz dönüşüme uğrayabilirler. Birçok çeşit metalik veya metalik olmayan bileşiklerde ve minerallerde martensitik dönüşüm meydana gelebilir (Nishiyama, 1978).

2.1. Martensitik Dönüşümlerin Genel Karakteristiği

Martensitik dönüşüm, difüzyonsuz tabiatının yanı sıra bir kristal yapıdan yeni bir kristal yapıya dönüşümle karakterize edilir. Difüzyonsuz olarak gerçekleşen martensitik dönüşümler çoğu metaller, alaşımlar ve bileşiklerde gözlenmiştir. Martensitik dönüşüm terimi, günümüzde yaygın olarak kullanılır ve katılardaki bir faz dönüşümünü ifade eder.

Martensitik dönüşüm, basit olarak tarif edilebilir. Bir örgü dönüşümü, kesme deformasyonunu ve atomik hareketi içine alır. Martensitik dönüşüm, metal ve alaşımlarda görülen birinci mertebeden bir yapısal faz dönüşümü olup austenit (ana) faza dışarıdan uygulanan sıcaklık ve zorun ayrı ayrı veya birlikte etkisiyle martensit (ürün) fazın elde edilmesi olayıdır.

Martensitik dönüşümlerin genel karakteristikleri şu başlıklar altında özetlenebilir (Funakubo, 1987; Ortin ve Planes, 1989).

- 1- Martensit faz, ara bir katı çözüldür.
- 2- Dönüşüm difüzyonsuzdur. Yani kristaldeki atomların dönüşüm öncesindeki komşulukları dönüşüm sonrasında da korunur.

3- Martensit ve austenit fazların örgüleri arasında sınırlı bir dönme bağıntısı vardır.

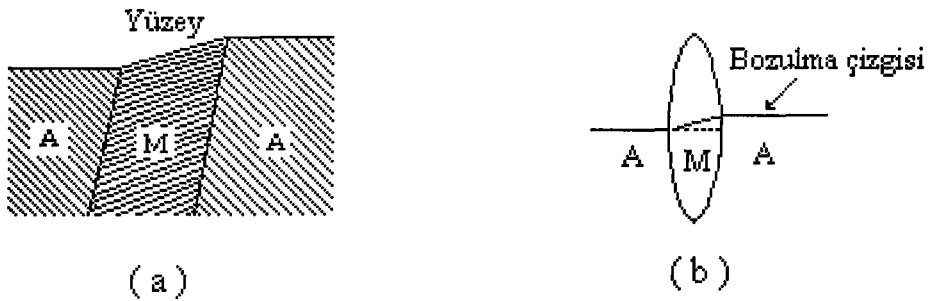
4- Dönüşüm, sınırlı bir şekil değişikliğiyle meydana gelir. Ana faz durumunda, numunenin yüzeyi düzeltilip parlatıldıktan sonra sıcaklığı düşürülürse yüzey üzerinde meydana gelen martensitik fazlı bazı bölgeler şekil 2.1.(a) da görüldüğü gibi kabartılar şeklinde gözlenir. Şekil 2.1 (b)' de görüldüğü gibi austenit yapı ile martensit yapı arasındaki sınırdaki bir bozulma çizgisi ortaya çıkar. Martensitik dönüşümlere eşlik eden şekil değişiklikleri şekil hatırlama olayında önemli bir rol oynar.

5- Bir martensitik dönüşümde bozulmamış olarak kalan ve ana faz ile ürün fazı ayıran düzleme yerleşme düzlemi (habit plane) denir. Şekil 2.2' de görüldüğü gibi yerleşme düzlemi değişmez bir düzlemdir ve bu düzlem üzerindeki doğrultular bozulmamıştır.

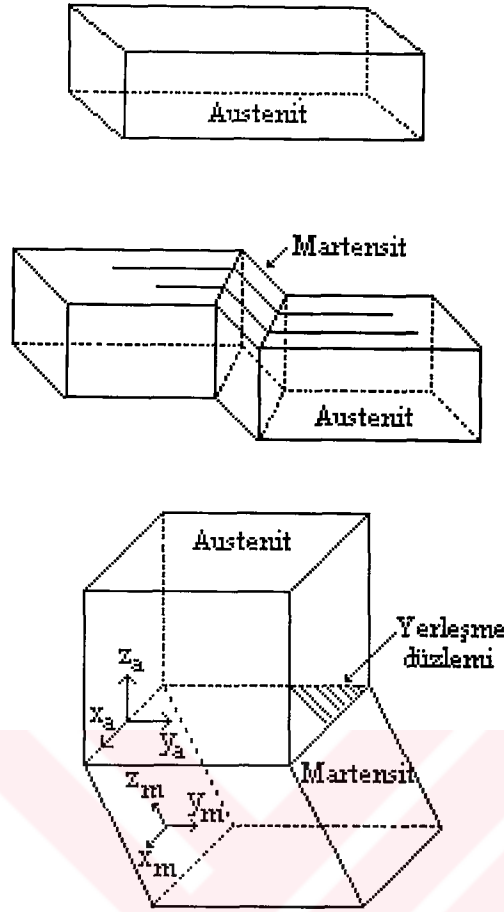
Martensit faz, alaşımın cinsine bağlı olarak ince plaka, iğne, kama ve benzeri şekillerde oluşabilir. Martensit plakaları, kristal yüzeyinde oluşursa yüzey kabartılarına yol açar (Çakmak, 1992).

2.2. Termoelastik Martensitik Dönüşümler

Termoelastik martensit dönüşümleri, NiTi alaşımında gözlemlenmiştir ve Delaey grubu tarafından suni elastiklik ve şekil hatırlama olayının, martensit fazın büyüme ve ilk haline dönme karakterine bağlı olduğunun gösterilmesinden sonra bu konudaki çalışmalar yoğunlaşmıştır (Delaey, vd., 1974; Krishnan, vd., 1974).



Şekil 2.1. Martensitik dönüşüme etki eden bozulma çizgisinin kırılması ve yüzey kabartısının şekli. (a) Yüzey kabartısı, (b) Bozulma çizgisinin kırılması.



Şekil 2.2. Martensitik dönüşümün difüzyonsuz tabiatına bağlı düzlem ve doğrultulardaki değişim.

Şekil hatırlama olayı, martensit dönüşüm sergileyen bazı alaşım sistemlerinde gözlenir. Termoelastik martensit dönüşüm sırasında, sıcaklık düşürüldükçe martensit plakaları büyürler. Aynı işlemin tersi olarak eğer sıcaklık yükseltirirse plakalar kaybolmaya başlar. Burada dönüşümün gerçekleşebilmesi için ortamın sıcaklığının değiştirilmesi gerekmektedir. Bu alaşımların bir diğer özellikleri de suni esneklik hareketidir. Suni esneklik hareketinde de atermal dönüşümde olduğu gibi bir martensitik dönüşüm olayından bahsedilebilir. Suni esneklik hareketi sırasında uygulanan zor arttırıldıkça martensitik dönüşüm ilerler ve geri dönüşüm hareketi de aynı işlemlerin tersi uygulandığında gerçekleşir (Bloor, vd., 1994).

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 ulaşmaya 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 orjinal ana faz yönelimine geri dönemez (Olson ve Owen, 1992).

2.3. İzotermal ve Atermal Dönüşümler

Martensitik dönüşümlerin izotermal ve atermal olması alaşımın kimyasal bileşimine bağlı değildir. Bu yüzden izotermal ve atermal dönüşümlerin her ikisi aynı alaşım içinde meydana gelebilir. Ancak meydana gelen dönüşümlerin bu iki tipi için dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm sonrası ürün yapılar farklıdır (Nishiyama, 1978).

Bazı alaşımlarda izotermal ve atermal martensite dönüşümü, dönüşüm öncesi sıcaklık etkisine bağlıdır. Örneğin, Fe- % 27 Ni ($C < \% 0,01$) alaşımı uzun bir süre (24 saat) yüksek sıcaklıkta (1100 °C) tavlınırsa atermal martensite dönüşümü gözlenir. Burada $M_s = -30$ °C' dir. Aynı alaşım bcc (α) durumunda plastik olarak deforme edildikten sonra 500 °C' de 2 saat ısıtılarak fcc (γ) durumuna geri döndüğü zaman izotermal martensite dönüşümüne uğrar ve burada da M_s sıcaklığı -5 °C' dir.

Bir alaşımın farklı dönüşümler yapmasına diğer bir örnek Fe-Ni-Mo alaşımıdır. Bazı araştırmacılar, Fe- %21, 3Ni- %52Mo alaşımını inceleyerek bu alaşımda atermal martensite için M_s sıcaklığının -185 °C, izotermal dönüşüm için sıcaklık aralığının ise -50 °C' den -150 °C' ye kadar (yani $M_s = -50$ °C , $M_f = -150$ °C) olduğunu gösterdiler (Nishiyama, 1978).

2.3.1. İzotermal dönüşüm

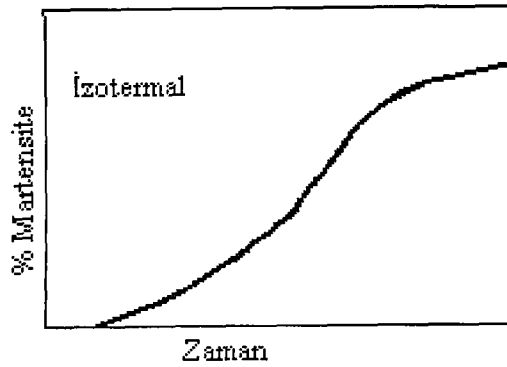
İzotermal dönüşümde austenit haldeki numunenin sıcaklığı düşürülerek belli bir M_s sıcaklığına gelindiğinde austenit yapı martensite yapıya dönüşmeye başlar. Sıcaklık düşüşü devam ederse M_f sıcaklığında, dönüşecek oranın tamamı martensite yapıya dönüşür. Bunun tersi de mümkündür. Martensite fazdaki alaşım ısıtılmaya başlanınca A_s sıcaklığında austenite yapı oluşmaya başlar ve A_f sıcaklığında yapı tamamen austenite faza dönüşür (Nishiyama, 1978).

İzotermal dönüşümün hızı, farklı sıcaklıklarda ölçülebilen ve deneysel bir aktivasyon enerjisi sağlayabilen bütün kinetik çalışmalarda temel bir adımdır. İzotermal dönüşümün kinetik şekli, şekil 2.3' de görülmektedir.

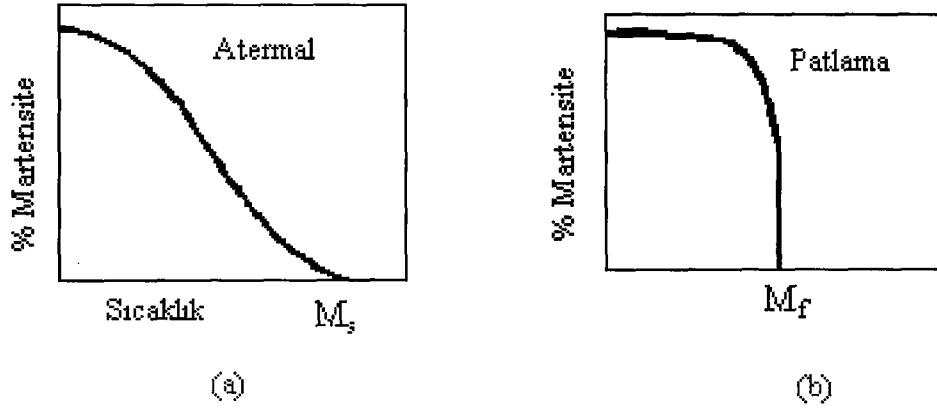
İzotermal dönüşüm, belli bir sıcaklıkta ani olarak başlayıp bitmediğinden ve belli bir sıcaklık aralığında devam ettiğinden, bu dönüşümün olduğu alaşımlarda şekil hatırlama olayı gözlenir (Nishiyama, 1978; Olson ve Owen, 1992).

2.3.2. Atermal dönüşüm

Atermal martensitik dönüşümlerde ana fazdaki numunenin sıcaklığı M_s sıcaklığına düşürüldüğünde, alaşımın dönüşecek bütün kısmı bu sıcaklıkta martensit faza dönüşür ve dönüşüm tamamlanır. Dönüşüm çok hızlı yani patlama reaksiyonları şeklinde meydana geldiği için şekil hatırlama olayı gözlenmez (Shimizu ve Tadaki, 1984; Nishiyama, 1978). Atermal dönüşümün ve buna bağlı olarak patlama kinetik modunun grafiksel şekli, şekil 2.4' de görülmektedir (Olson ve Owen, 1992).



Şekil 2.3. İzotermal dönüşümün kinetik şekli (Olson ve Owen, 1992).



Şekil 2.4. İki kinetik mod (a) Atermal, (b) Patlama (Olson ve Owen, 1992).

3. ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI VE KRİSTALOGRAFİSİ

Şekil hatırlama olayı gösteren bir alaşım, belirli bir kristal yapıya sahip olmalıdır. Bu yapı martensit yapıda iken sıcaklık ve zora bağlı olarak değişebilir. Şekil hatırlama özelliğine sahip alaşımdan yapılmış bir çubuk, martensit dönüşüm sağlandıktan sonra yonca yaprağı şeklinde eğilirse ve daha sonra ısıtılırsa austenit halde tekrar çubuk haline döner. Buradan da görüldüğü gibi şekil hatırlama olayı gösteren alaşım için martensit faz dönüşümü esastır (Adıgüzel ve Ceylan, 1988).

Günümüzde şekil hatırlamalı alaşımlar, gösterdikleri sıra dışı 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 taneler arası kırılmaya bir çözüm getirmiş ve bunların mekanik özelliklerinde belirgin bir gelişme kaydedilmiştir (Saranlı, vd., 1997).

3.1. Cu-Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşımlar ve Süperörgüler

Şekil hatırlamalı alaşımlar arasında Cu bazlı alaşımlar, NiTi alaşımları ile kıyaslandığında düşük maliyetleri ve kolay şekil alabilmelerinden dolayı daha fazla ilgi çekerler (Lee ve Kim, 1990). Cu-Zn-Al ve Cu-Al-Ni alaşımları gibi, NiTi ve Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımların her ikisi de şekil hatırlama uygulamaları için kullanışlıdır. Genellikle NiTi alaşımları büyük korozyon direnci sergiler, fakat NiTi alaşımlarının üretimi pahalıdır. Birçok uygulamalarda Cu-bazlı alaşımları hazırlamak NiTi alaşımlarına alternatif olarak daha ekonomiktir. İlk önce Cu-bazlı alaşımların esasen kaba tane yapılarına uygun kristaller arası zayıf bağlanmadan dolayı müsaade edildiği halde yeni gelişen ince taneli Cu-bazlı alaşımlar mekaniksel özellikleri iyi bir hale getirmiştir. Bugün birçok uygulamada, Cu-bazlı alaşımlar NiTi alaşımlarından daha kullanışlıdır (Wu, 1990).

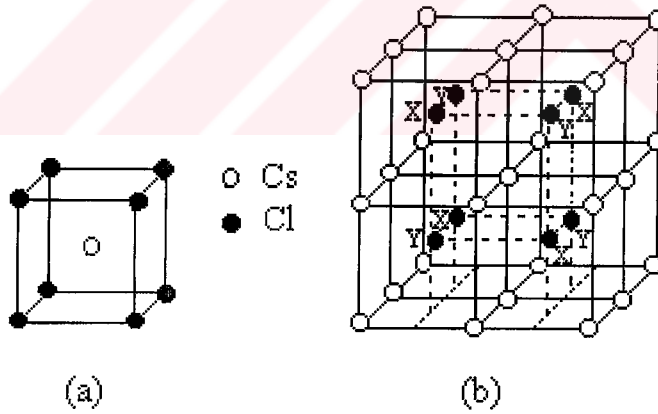
Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda martensitik dönüşümler düzenli bcc β -fazından meydana gelir. Yüksek sıcaklıkta düzensiz β -fazı soğutma ile kısa mesafeli düzenli dönüşüme uğrar ve B2 süperörgü yapı meydana gelir. Soğutma ile en yakın

komşu düzeni oluşur ve yapı alaşım kompozisyonuna, soğutma hızına bağlı olarak DO_3 yapı yada $L2_1$ süper yapı olur (Wu, 1990).

CsCl tipi B2 süper örgüsü 50:50 kompozisyon oranı ile sağlanır ve β_2 -fazıyla temsil edilir. Şekil 3.1 (a)'da görüldüğü gibi Cl atomları kübün köşelerine, Cs atomları merkeze yerleşecek şekilde dağılır. ZnCu, AuCd, AlNi, LiTi alaşımları buna örnek olarak gösterilebilir (Barrett ve Massalski, 1980).

DO_3 tipi süperörgü 75:25 kompozisyon oranına sahip β_1 -fazı ile temsil edilir. Bu örgünün birim hücresi şekil 3.1 (b)'de görülmektedir. Örnek olarak Cu_3Al , $BiLi_3$, Fe_3Si verilebilir. DO_3 türü β -fazın (110) düzlemi, dikdörtgen şeklindedir ve martensit dönüşümü esnasında hegzagonal bir distorsiyonla bir altıgene dönüşür (Adıgüzel, 1995).

Şekil 3.1 (b)'de $L2_1$ tipi süperörgü görülmektedir. Köşelerinde Cu türü atomlar ve cisim merkezinde sırasıyla periyodik olarak Mn ve Al türü atomlar bulunan CsCl tipi birim hücrelerin yan yana gelmesiyle oluşan düzenli bir yapıdır. Cu_2MnAl , Cu_2NiAl , Zn_2CuAu , Cu_2MnSn bu yapıya sahip alaşımlardır (Barrett ve Massalski, 1980; Haasen, 1986).



Şekil 3.1. (a) CsCl, $[\beta_2]$ (b) Fe_3Al $[\beta_1]$ ve Cu_2MnAl $[\beta_3]$ tipi düzenli kristal yapıların birim hücreleri Fe_3Al (DO_3)' nin ($o=X=Fe$, $Y=Al$) ve Cu_2MnAl ($L2_1$)' nin ($o=Cu$, $X=Al$, $Y=Mn$) süperörgüsü (Barret ve Massalski, 1980).

3.2. Şekil Hatırlama Olayının Mekanizması

Şekil hatırlama olayı, mekanikteki elastik bir yayın davranışına benzetilebilir. L_0 boyundaki esnek bir yay esneklik sınırları içerisinde bir kuvvet uygulanırsa, yayın boyu L olur. Yay üzerindeki kuvvet kaldırılınca yay yine eski boyunu alır, yani L_0 olur. Şekil hatırlama olayı da buna benzerdir. Martensit dönüşüm tamamlandıktan sonra (M_f sıcaklığının altında) numune deforme edilirse ve daha sonra sıcaklık yükseltilip austenit hale döndüğünde numune, austenit haldeki normal durumunu alıyorsa bu olaya şekil hatırlama olayı denir (Otsuka ve Shimizu, 1986).

Şekil hatırlama oluşumundan dolayı şekli geri alma, numunenin tümünü A_f sıcaklığının üstüne ısıtmakla olmaktadır. Şekil hatırlama alaşımlarının sürücü kuvveti, ana ve martensit fazlar arasındaki ters dönüşüm üzerindeki kimyasal serbest enerjideki farklılıktan dolayıdır. Bununla birlikte, numunelerin şeklinin eski haline dönmesi daima ters dönüşümle olmaktadır. Şekil hatırlama olayı gözlenebilmesi için;

- a) Martensitik dönüşümü termoelastik olmalıdır,
- b) Deformasyon, dislokasyon kayması ile değil ikizlenme benzeri bir mekanizma ile olmalıdır,
- c) Ana faz düzenli olmalıdır (Funakubo, 1987).

3.2.1. Tek yönlü şekil hatırlama olayı

Tek ve çift yönlü şekil hatırlama olayı gösterebilen alaşımların temel özellikleri, kritik bir dönüşüm sıcaklığının altında ve üstünde iki ayrı şekil ve konfigürasyon göstermeye yatkınlıklarıdır. Kristalografik yapıdaki değişimler boyutlardaki değişimle bağlantılıdır ve alaşım düşük ve yüksek sıcaklık şekillerinin varlığını gösterir (Adıgüzel ve Ceylan, 1988).

Alaşım martensit bitiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta ($T < M_f$) deforme edilince uygulanan zorun kaldırılması durumunda numune kendi orijinal durumuna geri dönemez. Isıtma sonucunda, numunedeki artık zor, sıcaklık kritik bir sıcaklığın üzerine çıkarken kademeli olarak geri döner. Sıcaklığın tekrar düşürülmesi üzerine, numune deforme edilmiş şeklini kazanamaz. Martensit dönüşümü ve yeniden yönelimle artık zorlanma oluşturma özelliği ve ısıtma sonucunda deformasyon öncesi orijinal β -faz

yöneliminin tekrar elde edilebilmesi, tek yönlü şekil hatırlama olayının temel mekanizmasıdır (Friend, 1986). Şekil 3.2' de şematik olarak tek yönlü şekil hatırlama olayı görülmektedir.

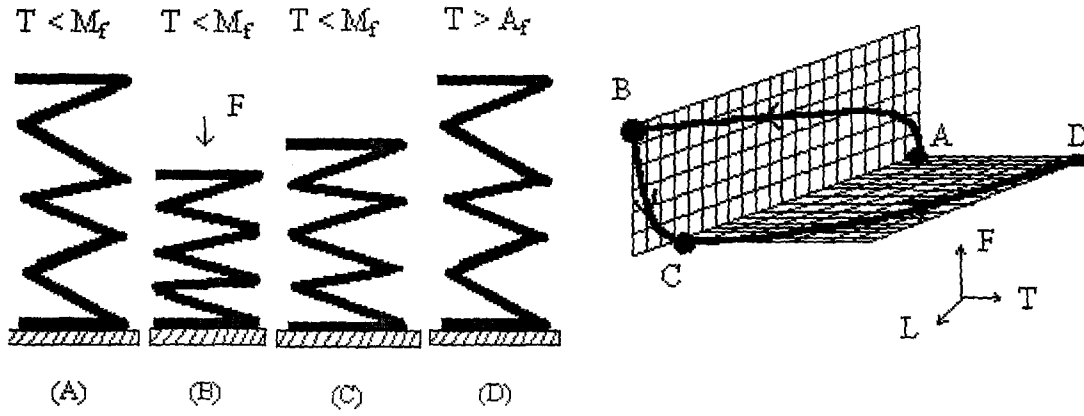
3.2.2. Çift yönlü şekil hatırlama olayı

Çift yönlü şekil hatırlama davranışı, maddenin yüksek ve düşük sıcaklık şekillerini dışarıdan bir etkiye ihtiyaç duymaksızın sadece sıcaklık etkisiyle hatırlamasıdır (Saranlı, vd., 1997). Şekil hatırlamalı alaşımlarda gözlenen martensit dönüşümleri uygulanan zor ve sıcaklık etkisine bağlı olarak çift yönlülük (tersinirlik) gösterirler (Delaey, vd., 1974).

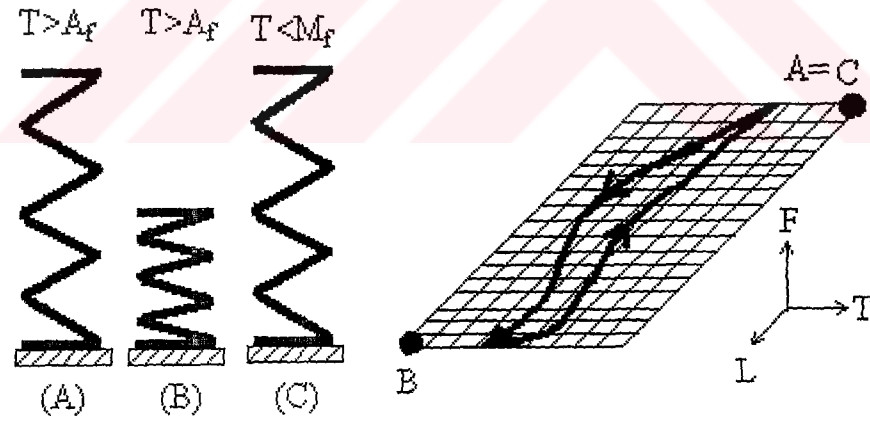
Tersinir şekil hatırlama olayının mekanizması şekil 3.3' de şematik olarak gösterildiği gibidir. $T < M_f$ sıcaklığında tamamen martensit fazdaki bir numuneye dışarıdan zor uygulanmakla istenilen uygun bir şekil verilebilir. Yapılan bu plastik deformasyon sonucunda, uygulanan zorun kaldırılmasıyla numune deforme edilmiş şeklini korur. Deforme edilmiş numunenin sıcaklığı $T > A_f$ ' ye yükseltilince plastik deformasyon ortadan kalkar ve deformasyon öncesi şekle ulaşılır. Numunenin sıcaklığı tekrar $T < M_f$ sıcaklığına düşürülürse daha önceki deforme edilmiş şeklini alır. Bu da tersinir şekil hatırlama olayının bir sonucudur (Hornbogen, 1988).

Şekil hatırlamalı alaşımlardaki dönüşümün kristaloğrafik açıdan tersinirliği, termoelastik dönüşümün veya martensit dönüşümün belirgin bir özelliğidir. Bundan dolayı şekil hatırlama olayı, termoelastik martensit dönüşümü gösteren alaşımlarda ortaya çıkar (Perkins ve Sponholz, 1984).

Çift yönlü şekil hatırlama kapasitesindeki artış, γ çökeltilerinin büyüklüğündeki artış ile doğru orantılıdır (Lovey, vd., 1994). 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).



Şekil 3.2. Tek yönlü hatırlama olayı. Numune deforme edilir (A-B) ve bir M_f sıcaklığının aşağısında açılır (B-C). Görünüşte plastik deformasyon bir A_f sıcaklığının üzerinde ısıtma süresince eski haline geri döner (C-D). Uzunluk değişimi, kuvvet ve sıcaklık sırasıyla L , F ve T ile gösterildi (Stalmans ve Humbeeck, 1999).



Şekil 3.3. Çift yönlü hatırlama olayı. Kendi kendine olan bir şekil değişimi, soğutma süresince bir M_f sıcaklığının aşağısında meydana gelir (A-B). Bu şekil değişimi, sonraki ısıtma süresince bir A_f sıcaklığının üzerinde tekrar elde edilir (B-C). L , F , T sırasıyla; uzunluk değişimi, kuvvet ve sıcaklıktır (Stalmans ve Humbeeck, 1999).

3.3. Dönüşüm Kristalografisi

Şekil hatırlamalı CuAlNi alaşımları, termoelastik martensitik dönüşüm gösterirler. Ayrıca bu alaşımlar süper örgüye sahiptirler ve dönüşüm öncesi kristal yapı B2 (CsCl) veya DO₃ (Fe₃Al) düzenine sahiptir. Ürün martensite ise 9R veya 18R yapısındadır.

Şekil hatırlama olayı, genellikle soy metal bakır bazlı alaşımlarda gözlenir (Delaey, vd., 1972; Kubo, vd., 1977). Austenit fazdaki B2 ve DO₃ tipi kristal yapılar martensit dönüşüm sonrası fcc, ortorombik veya hegzagonal yapılara dönüşür (Warlimont ve Delaey, 1974).

Mikroyapısal düzen, şekil hatırlamalı alaşımlarda şeklini hatırlama etkisi için en önemli şartlardan biridir. Bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar A_f üzerindeki bir sıcaklıkta tutulduğu sürece ana faz düzeninde bulunur.

Şekil hatırlama özelliğine sahip CuAlNi alaşımı, Cu₃Al alaşımına yakın bir kompozisyona sahiptir. Yüksek sıcaklıkta CuAlNi alaşımı düzensiz bcc β -fazından düzenli fcc β_1 -fazına (DO₃ tipi) düzenli-düzensiz dönüşümü gösterir. β_1 -fazı dengesiz bir faz olmasına rağmen, yüksek sıcaklık β -fazından soğutulduktan sonra elde edildiğinden oda sıcaklığında kararlı kalır. Daha düşük sıcaklıkta β_1 -fazı martensit dönüşümüne uğrayarak ortorombik γ -fazına geçer (Dvorack, vd., 1983; Morris, 1992).

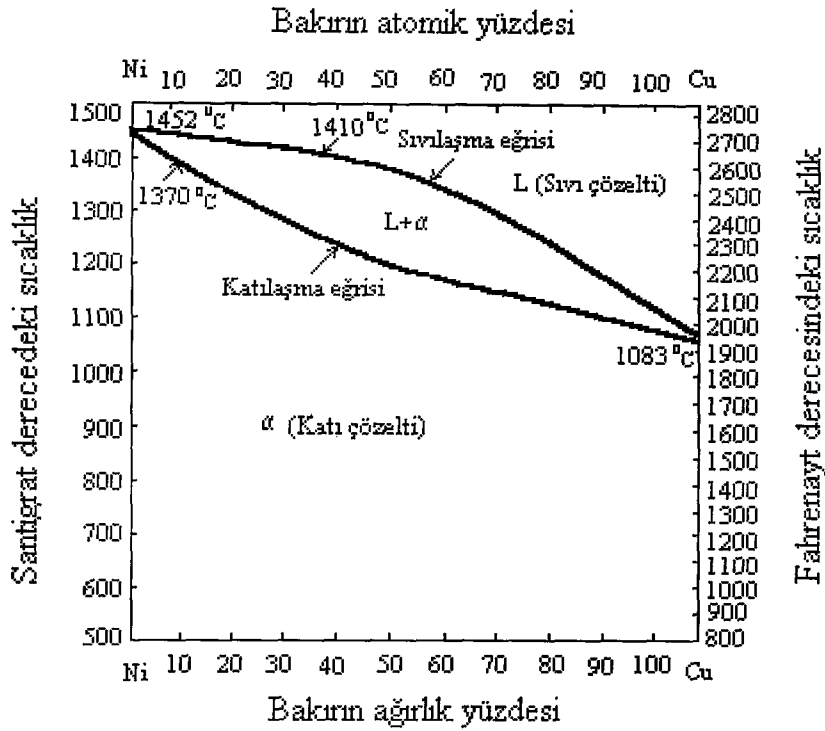
Bakır bazlı alaşımlarda hızlı soğutma ile düzen durumu reaksiyonu iki aşamada ortaya çıkar (Friend, 1986). Birinci aşamada düzensiz örgü yüksek sıcaklıklarda B2 tipi süper örgüye; ikinci aşamada ise bu yeni B2 yapı, bir DO₃ tipi süper örgüye dönüşür. CuZnAl sisteminde $\beta \rightarrow B2$ geçişi yaklaşık olarak 500 °C 'de ortaya çıkar. $\beta \rightarrow DO_3$ geçişi ise alaşım kompozisyonuna şiddetlice bağlıdır ve oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda bile oluşabilir. Böyle bir durumda tamamlanmamış düzenli yapı soğutmaya 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 $\rightarrow$ DO₃ geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda ani tavlama tabi tutulursa, M_s ve A_s sıcaklıkları yaşlandırma öncesi değerlerine geri dönerler (Miyazaki ve Otsuka, 1989).

3.4. Faz Diyagramları

Sıcaklığa ve malzemenin içindeki yabancı maddelere bağlı olarak malzemede meydana gelen değişikliklerin gösterildiği diyagramlara faz diyagramları denir. Faz diyagramları, faz dönüşümleri neticesinde oluşturulur. Ergime, katılaşma, buharlaşma ve katı halde kristal yapının değişmesi (allotropik dönüşüm) gibi olaylara faz dönüşümü adı verilir (Aytekin, 1966).

Cisimler, atomların bağ kuvvetleri etkisinde denge halinde bulunduğu bir fiziksel kütle olarak tanımlanır. Atomlar daima serbest enerjinin minimum olduğu kararlı yapı oluşturma eğilimi gösterirler. Mevcut bir yapıya, yabancı atomlar katılır ve sıcaklık değişirse, serbest enerji değişir ve denge bozulabilir. Bunun sonucu atomlar hareket ederek daha düşük enerjili başka bir diziliş, dolayısıyla değişik bir faz oluşturabilirler. Malzeme sistemlerinde fazların dönüşümleri denge diyagramları ile gösterilir. Bu diyagramlar soğuma diyagramları yardımıyla elde edilir. Benzer şekilde bir alaşımın soğuma diyagramı, faz diyagramından kolayca çıkartılabilir. Endüstriyel alaşımlar çoğunlukla iki bileşenli olduğundan, örneğin; Cu ve Ni gibi, iki boyutlu denge diyagramına gerek vardır. Bunların yatay eksen bileşimi (%) yi, dikey ekseni ise sıcaklığı belirtir (Onaran, 1991).

Tipik bir faz diyagramı şekil 3.5 'de görülmektedir (Rhines, 1956). Nikel (Ni) ve bakırın (Cu) mümkün bütün alaşımlarda mevcut fazı, 500 °C' den 1500 °C 'ye kadar bütün sıcaklıklarda görülmektedir. Şekilde alaşım kompozisyonu, faz diyagramının yatay ekseni ile verilmiştir, bakırın ağırlık yüzdesi direkt olarak okunur. Sıcaklık dikey olarak okunur, eksenin (cetvelin) solu santigrat cinsinden, sağ fahrenheit cinsinden sıcaklığı gösterir. 1452 °C' de nikelin erime noktasıyla, 1083 °C' de bakırın erime noktası arasındaki çapraz iki eğri diyagramda görülür. Bunun üstteki eğrisi sıvılaşma eğrisi olarak isimlendirilir, mümkün olan her bir alaşım kompozisyonu için sıcaklığı gösterir, soğutmak kaydıyla donmayı, ısıtmak kaydıyla erimeyi gösterir. Alttaki eğri katılaşma eğrisi olarak isimlendirilir, ısıtma şartıyla erime sıcaklığını, soğutma şartıyla donma sıcaklığını gösterir (kısaca, donma veya erimenin kaç santigrat ve fahrenheit derecede tamamlandığını gösterir).



Şekil 3.5. Nikel-Bakır (Ni-Cu) faz diyagramı (Rhines, 1956).

Sıvılaşma eğrisi üzerinde alaşım erimiştir ve diyagramın bu bölgesi, sıvı faz veya sıvı çökelti 'L' olarak sınıflandırılır. Katılaşma eğrisinin altında bütün alaşımlar katıdır ve bu bölge 'α' olarak sınıflandırılır. İki eğri arasındaki sıcaklıklarda sıvı ve katı faz birlikte mevcuttur, 'L+α' simgesiyle gösterilir (Rhines, 1956).

3.5. Martensite Öncesi Yapılar ve Elektron Konsantrasyonu

Şekil hatırlama özelliğine sahip alaşımlar, termoelastik martensite dönüşümü ve martensite öncesi yapıdaki düzenin martensite fazdaki düzeni etkilemesiyle karakterize edilir. Uzun periyotlu yığılma düzenine sahip martensiteler termoelastik davranış gösterir ve genellikle düzenli yapıdaki austenite fazdan dönüşürler. Faz alanları 1.40 ve 1.50 arasında bir elektron konsantrasyonunda merkezlendiğinden bu alaşımların martensite dönüşüm öncesindeki β fazları elektron fazı olarak da adlandırılır.

Elektron konsantrasyonu için bu değer aralığı, serbest elektron teorisinden beklenen değere, hemen hemen uyar. Bu fazların kararlılığı, band yapıları ile yakından ilgilidir (Pops, 1966; Tadaki, vd., 1975).

B2 ve DO₃ düzeninin her ikisi e/a~1.40-1.50 olan CuZn alaşımlarında meydana gelebilir. e/a oranı, elektron konsantrasyonudur. Yani alaşımda atom başına ortalama serbest (valans) elektron sayısıdır (elektron/atom oranı) ve aşağıdaki şekilde hesaplanır;

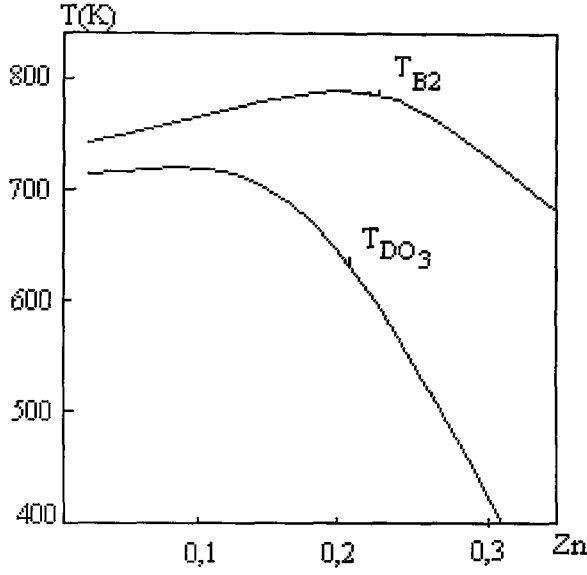
$$\frac{e}{a} = \sum_i (\text{valans})_i \times (\text{atomik oran})_i$$

burada; i, alaşımlardaki elementlerin toplamını gösterir. Örneğin; Cu-%13.3Al-%21.4Zn için elektron konsantrasyonu (Cu→1, Zn→2, Al→3 değerlikli olduğundan);

$$\frac{e}{a} = (65.7 \times 1 + 21.4 \times 2 + 13.3 \times 3) / 100 = 1.48$$

olur. Alaşımların faz durumlarında e/a oranı önemlidir. Elektron konsantrasyonuna göre yapılır, e/a≤1.38 de fcc(α) yapısı, e/a~1.5 de bcc(β) yapısı, e/a~1.62 de kompleks (γ) yapısı, e/a>1.65 de hcp (ε) yapısı gözlenir. Bizim bu çalışmada ilgileneceğimiz bcc(β) yapısı olduğundan, e/a oranının 1.37' den büyük 1.5' den küçük olduğu bölgeler ele alınacaktır.

Şekil 3.6' da, elektron konsantrasyonu 1.48 değerinde sabit kalacak şekilde üçlü CuZnAl alaşımında çinko konsantrasyonuna bağlı T_{B2} ve T_{DO_3} eğrileri görülmektedir. Elektron konsantrasyonunun bu değerde sabit kalması ile çinko oranının sıfırlanması halinde ikili CuAl ve Zn oranının 0.48 olması halinde de ikili CuZn sistemine erişilir. Şekil 3.6' da görüldüğü gibi T_{B2} sıcaklığı çinko oranına, haliyle alaşım kompozisyonuna fazla bağlı olmayıp hemen hemen sabit bir değer civarındayken, T_{DO_3} sıcaklığı çinko oranına ve alaşım kompozisyonuna sıkı sıkıya bağlıdır ve artan çinko oranı ile hızla düşmektedir. T_{DO_3} , T_{B2} kritik sıcaklıkları, çinko konsantrasyonunun sıfıra yaklaşmasıyla (CuAl için) hemen hemen aynı değere erişir. DO₃ yapı, alüminyumca zengin tarafa yaklaşır. Buradan şu anlaşılır, Elektron konsantrasyonunun sabit kalması halinde (e/a=1.48) çinko oranı sıfıra yaklaştığında alüminyum oranının artması gerekmektedir. Şekil 3.6' da görüldüğü gibi çinko oranı arttığında $T_{B2} \rightarrow T_{DO_3}$ geçiş sıcaklıkları aralığı artıyor ve T_{DO_3} değeri hızla azalıyor. Çinko oranı azaldığında T_{B2} ve



Şekil 3.6. Sabit 1.48 elektron konsantrasyonu için üçlü CuZnAl alaşımında T_{B2} ve T_{DO_3} geçiş sıcaklıklarının çinko oranına göre değişimi (Sing, vd., 1978).

T_{DO_3} sıcaklıkları birbirine yaklaşıyor ki, bu da bu bölgede B2 ve DO_3 yapıların birlikte olacağını gösterir.

Elektron konsantrasyonu $e/a \sim 1.48$ olması halinde çinko oranı sıfırken alüminyum oranı %25 civarında ve bakır oranı da %75 civarında olur. Bu da oranlara göre Cu_3Al tipindeki DO_3 yapının hakim olacağını ve B2 yapının oluşmayacağını gösterir (Sing, vd., 1978).

3.6. Martensit Fazın Kararlılığı

CuZnAl alaşımlarının β fazında, sıcaklığın düşmesi ile kararlılık düşer ve e/a oranının 1.48 olduğu bir oran civarında kararlılık oranı maksimum olur. 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 yarı kararlı bir yapıya kavuşur. Atomik düzenlenme derecesi, β ve martensit fazları arasındaki kararlılık 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 histeresislerde önemli değişimlere yol açabilir (Garcia, vd., 1996).

Bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımların çoğundaki martensitik dönüşüm, hızlı soğutma veya soğutma sonrası yaşlandırma ile etkilenir. CuZnAl alaşımlarının ters dönüşüm sıcaklıkları A_s ve A_f' nin martensite faza direkt olarak soğutmayla veya martensite fazda sürdürülen yaşlandırmayla önemli derecede yükseldiği gözlenmiştir. Bu davranış 'martensite kararlılığı' olarak bilinir. Kararlılık olayı, mesela martensitenin yapısal değişimi ve martensite/martensite veya β -faz/martensite arayüzeylerinin boşluklar tarafından tutturulması gibi birkaç mekanizma ile açıklanabilir. Bundan başka, kararlılık için mümkün sebepler olarak, çökelme ve uzun-periyot anti faz sınırları da düşünülmüştür (Suzuki, vd., 1989).



4. β -FAZ ALAŞIMLARINDA SOĞUTMA HIZININ ETKİLERİ

Bakır bazlı alaşımlarda, şekil hatırlama etkisini elde etmek için alaşımlar yarı kararlı β -fazda tutulmalı ve β faz bölgesinin sıcaklığından hızlı soğutulmalıdır. Hızlı soğutularak denge fazındaki β -fazın ayrışmasından kaçınılabilir. Bu şekilde hızlı soğutulan alaşımlarda elastik sabitlerinin soğutma esnasında yumuşaması nedeniyle martensitik dönüşüm başlayabilir (Miyazaki ve Otsuka, 1989).

Genel olarak, Cu-bazlı alaşımlarda β fazı sadece yüksek sıcaklıklarda kararlıdır, fakat hızlı soğutma sonucunda oluşan yarı kararlı yapılarda yeni faz ile birlikte bulunabilir. Bu yarı kararlı 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 (Morris, 1992). Bakır bazlı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları, kompozisyonlarına ve dönüşüm sıcaklıklarına bağlıdır. Aslında bu durumdan yalnızca M_s değil M_f , A_s ve A_f sıcaklıkları da etkilenir (Funakubo, 1987). Doğrudan suda soğutulmuş numunelerdeki boşluk konsantrasyonu kademeli soğutulmuş numunelere göre çok daha yüksektir (Yoshiyuki, vd., 1994).

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 kararlılığa 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, 1995).

Genel olarak soğutma hızı arttıkça çökelti oluşumunda azalma gözlenmiştir. 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 (Liu, vd., 1992).

4.1. Soğutma Hızı ve Soğutma Şartları

CuZnAl alaşımları için soğutma da iki farklı düzen durumu geçişi gerçekleşir. Bunlardan birincisi, düzensiz A2 halinden düzenli B2 haline geçiştir. İkinci geçiş türü ise B2' den L2₁ düzenine geçiştir (Manosa, vd., 1998).

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).

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).

Kademeli soğutulmuş numunede, martensit plakaları doğrudan buzlu suda soğutulmuş numuneye göre bir tane içerisinde daha muntazam yerleşmişlerdir (Zarubova, vd., 1997).

4.2. Soğutma Hızının Dönüşüm Sıcaklıklarına Etkisi

Bakır bazlı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları, soğutma hızına ve özellikle alaşımın kompozisyonuna bağlıdır (Friend, 1986). Çok yüksek sıcaklıklardan yapılan hızlı soğutmadan 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 (Rapacioli ve Ahlers, 1977).

Cu-Al-Ni alaşımında M_s sıcaklığı ile soğutma hızı arasındaki bağıntı Tablo 4.1' de görüldüğü gibidir. Soğutma hızının artışı ile M_s sıcaklıklarında artış gözlenir.

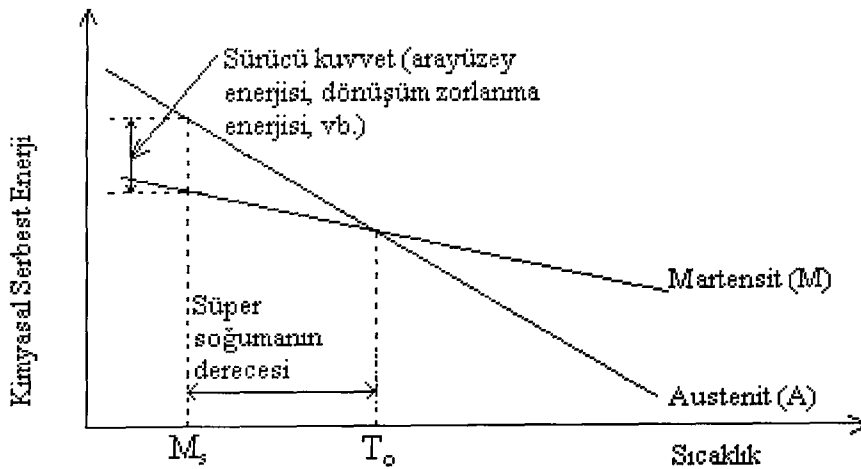
Tablo 4.1. Cu-Al-Ni alaşımında M_s sıcaklığı ile soğutma hızı arasındaki bağıntı. Soğutma hızı, soğutma ortamının değişen sıcaklığı (T_{qm}) ile değişmiştir (Funakubo, 1987).

Kompozisyon (%ağırlıkça)	$T_{qm}(^{\circ}\text{C})$	$M_s(^{\circ}\text{C})$	$T_{qm}(^{\circ}\text{C})$	$M_s(^{\circ}\text{C})$
Cu-14.0Al-3.9Ni	—	9	—	90
Cu-14.1Al-4.0Ni	15	-11	100	60
Cu-14.2Al-4.0Ni	—	-45	—	35

Bir numune çok hızlı soğutulursa sadece β faz bölgesinden dolayı ötektik durum engellenir ve M_s sıcaklığına ulaşıldıktan sonra bir martensit oluşur. M_s sıcaklıklarında, farklı kompozisyon bölgelerindeki farklı kristal yapılara rağmen dönüşüm başlar. 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 tane içlerine hapsedilmiştir. Kademeli soğutmaya uğratılmış şekil hatırlamalı alaşımlar doğrudan suda soğutulmuş numunelere göre daha yüksek şekil kazanma oranına sahiptir (Lu, vd., 1995). Ayrıca, CuZnAl alaşımlarında A_s ve A_f sıcaklıklarının martensit faza hızlı soğutmayla veya martensit fazda sürdürülen yaşlandırma ile önemli derecede yükseldiği gözlenmiştir (Suzuki, vd., 1989).

4.3. Martensitik Dönüşümün Termodinamiği

Austenit kristal yapı, bir T_0 sıcaklığında termodinamik dengededir. Kristal yapı bu sıcaklıktan hızla soğutulursa kritik bir M_s sıcaklığından sonra, austenit kristal yapı içerisinde şekil 4.1 de görüldüğü gibi, martensit yapı oluşmaya başlar. Bu M_s sıcaklığına martensit başlama sıcaklığı denir ve değişik alaşımlar için farklı değerlere sahiptir. (T_0 - M_s) sıcaklık farkı, fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjiyi, bu enerji de dönüşüm için gerekli sürücü kuvveti doğurur (Funakubo, 1987).



Şekil 4.1. Ana ve Martensit fazın kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklık ve martensit dönüşümle ilişkisi (Funakubo, 1987).

Martensit fazın kimyasal serbest enerjisinin austenit→martensit dönüşümüne neden olması için, austenit fazın kimyasal serbest enerjisinden daha düşük olması gereklidir. Eğer her iki fazın arasındaki kimyasal serbest enerji farkı, kimyasal olmayan serbest enerjiden (örneğin; dönüşüm zorlanma enerjisi ve arayüzey enerjisi) büyük değilse dönüşüm gerçekleşmez (şekil 4.1). Diğer bir deyişle, bir sürücü kuvvet gereklidir (Christian, 1975; Funakubo, 1987).

Kapalı bir sistemin, sabit bir P basıncına karşı hacmi V_1 ' den V_2 ' ye kadar değiştirilecek olursa, enerji de (termodinamiğin birinci kanununa göre) E_1 ' den E_2 ' ye değişmiş olur, bu durumda da ΔE enerji değişimi;

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta Q - P(V_2 - V_1) \quad (4.1)$$

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

$$\Delta Q = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \quad (4.2)$$

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

$$H = E + PV \quad (4.3)$$

$$\Delta Q = H_2 - H_1 \quad (4.4)$$

bağıntıları yazılabilir (Aytekin, 1966).

Salzbrenner ve Cohen tarafından kabul edilen T_0 denge sıcaklığı,

$$T_o = \frac{1}{2}(M_s + A_s) \quad (4.5)$$

şeklindedir. Burada M_s martensit başlama sıcaklığı, A_s austenit başlama sıcaklığıdır (Salzbrenner ve Cohen, 1978). T_0 denge sıcaklığı Tong ve Wayman' a göre,

$$T_o = \frac{1}{2}(M_s + A_f) \quad (4.6)$$

olarak alınmıştır. Burada A_f austenit bitiş sıcaklığıdır (Tong ve Wayman, 1974).

Termal olarak etkilenmiş bir termoelastik martensitik dönüşüm süresince kalorimetrik teknikler vasıtasıyla ölçülen enerji, üç farklı katkının sonucudur; (i) bir kimyasal entalpi terimi veya dönüşümün gizli (latent) ısısı, (ii) depolanan elastik enerji terimi, (iii) arayüzeylerin hareketine karşı koyan engeller içerisinde (engellere rağmen) arayüzeyleri hareket ettirmek için harcanan işin sebebini açıklayan terim. İlk iki katkı tersinir katkılardır, son terim ise tersinmez bir katkıdır.

Austenit ve martensit arasındaki spesifik ısı farkı ihmal edilirse; ters dönüşümde ölçülen ısı, ileri dönüşümde buna karşılık gelen ısıdan mutlak değer olarak daha büyük olmasına rağmen; numunenin entropi değişimi, her iki dönüşüm için aynıdır (Ortin ve Planes, 1988).

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

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

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

$$\Delta H = \Delta Q \quad (4.7)$$

bulunur. O halde, sabit basınçta;

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad (4.8)$$

denklemini yardımı ile, entalpi değişimi bilinirken, entropi değişimi hesaplanabilir (Aytekin, 1966).

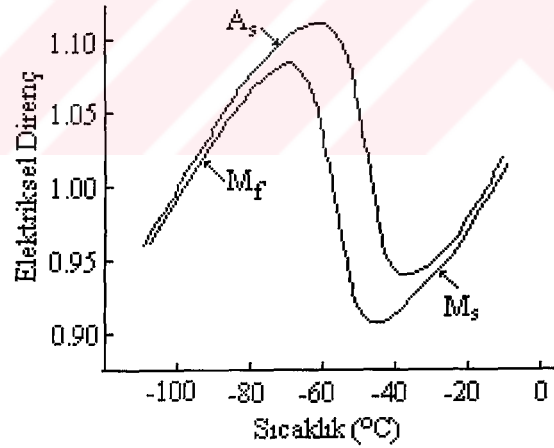
Prado ve arkadaşları, entalpi değişimini, $\Delta H^{M \rightarrow A}$ (burada M martensite fazı ve A austenit veya ana fazı gösterir.) martensitik geçişin farklı alaşımları için aynı zamanda ölçmüşler, bu değerlerden $\Delta S^{M \rightarrow A} = \Delta H^{M \rightarrow A} / T_0$ formülüyle entropi değişimlerini hesaplamışlar ve bu değerlerin yaklaşık %10' luk bir doğruluğa sahip olduğunu söylemişlerdir (Prado, vd., 1995).

4.4. Şekil Hatırlamalı Alaşımlarda Direncin Sıcaklıkla Değişimi

Cu-Zn alaşımında, termoelastik martensitik dönüşümü esnasında elektriksel direnç değişimi şekil 4.2' de verilmiştir (Wechsler, 1985). Dönüşüm, M_s sıcaklığında alaşım içinde kimyasal serbest enerjinin en düşük olduğu noktalarda plakalar teşekkül etmek suretiyle başlar. Sıcaklık düşüşüyle mevcut plakalar büyüdüğü gibi bunlara yenileri eklenerek bu işlem, kristal tamamen ürün faza dönüşünceye kadar devam eder. M_f (martensit bitiş sıcaklığı) dönüşümün tamamlandığı sıcaklıktır.

Numune $T > A_f > A_s$ sıcaklığına kadar ısıtılırsa ters dönüşüm meydana gelir. Martensit plakalarından başlamak kaydıyla ters dönüşümün etkisi ile austenit yapı elde edilir. Yapıdaki bu dönüşümler esnasında numunelerin elektriksel dirençleri de değişir.

Martensitik dönüşüm gösteren alaşımların sıcaklık artışı ile, elektriksel dirençlerinde artış gözlenir. Aynı zamanda termal çevrimler uygulandığında yine elektriksel direnç değişir. Bu durumda meydana gelen histerezis çevrim sayısının artışı ile büyür (Funakubo, 1987).



Şekil 4.2. Cu-%38.8Zn alaşımında termoelastik dönüşümde elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi (Wechsler, 1985).

4.5. Termal İletkenlik

Bir materyalin iki ucu farklı sıcaklıklarda bulunduğunda, sıcaklığı yüksek olan uçtan düşük uca doğru bir ısı akışı meydana gelir. Birim zamanda birim yüzeyden geçen enerji veya ısı akısı sıcaklığın gradiyenti ile doğru orantılıdır, yani

$$Q = -KV\Delta T$$

şeklinde dir. Burada; Q: numuneye verilen ısı, ΔT : numunede oluşan sıcaklık gradiyenti' dir. Ayrıca burada K, materyalin termal iletkenlik katsayısıdır. Isı basitçe numunenin bir ucundan girip öteki ucundan çıkmaz. Birçok çarpışma sonucu numunenin içine yayılır. Eğer enerji doğrultu değiştirmeden, doğru yol boyunca ilerleyecek şekilde yayılsaydı; o zaman, termal akı ifadesi sıcaklığın gradiyentine bağlı olmaz, fakat numunenin uzunluğu ne olursa olsun sadece iki uç arasındaki sıcaklık farkına bağlı olurdu. Termal iletkenliğin rastgele olma özelliği, gradiyenti ve ortalama serbest yol kavramlarını ortaya çıkarır ve bunları termal akı ifadesine dönüştürür (Dikici, 1993). Bu bilgiler ışığında bir materyalin termal iletkenliği sıcaklığa karşı ölçülerek materyale ait termal iletkenlik parametreleri elde edilir.

5. DENEYSEL İŞLEMLER

Şekil hatırlamalı CuAlNi alaşımları üzerinde ısıtma işlem etkilerinin incelendiği bu çalışmada kullanılan iki farklı alaşım Fransa' dan TREFIMETAUX Centre de Recherche' den sağlandı. Bu CuAlNi alaşımlarından biri 250mm uzunluğunda 8mm eninde ve 2mm kalınlığında bir plaka şeklinde, diğeri ise 250mm uzunluğunda 4mm çapında çubuk halindedir. Her iki CuAlNi alaşımının kimyasal kompozisyonu tablo 5.1' de verilmiştir (Burada plaka şeklindeki numune Alaşım 1; çubuk şeklindeki numune ise Alaşım 2 olarak adlandırıldı).

Tersinir şekil hatırlama olayı gösteren her iki alaşımdan elde edilen numuneler homojenleştirilerek farklı ısıtma işlemlere tabii tutuldular. Bu işlemler farklı sıcaklıklarda ve farklı soğutma ortamlarında yapıldı. Isıtma işlemlerden sonra martensit ve austenit faz üzerindeki etkilerin incelenmesi için aşağıdaki teknikler kullanıldı;

- a) Aktivasyon enerjilerinin, dönüşüm sıcaklıklarının, dönüşüm entalpilerinin ve entropi değişimlerinin belirlenmesi için Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ölçümleri,
- b) Alaşımların manyetik özelliklerinin tayini,
- c) Termal Analiz ölçümleri,
- d) Optik mikroskopuyla metalografik gözlemler,
- e) Elektriksel iletkenlik-sıcaklık ölçümleri
- f) Termal iletkenlik ölçümleri

Tablo 5.1. Bu çalışmada kullanılan alaşımların kimyasal kompozisyonları.

Alaşım No	%ağırlık			%atomik			e/a oranı
	Cu	Al	Ni	Cu	Al	Ni	
1	85.18	11.00	3.82	73.92	22.48	3.58	1.4852
2	85.62	11.00	3.38	74.33	22.49	3.17	1.4814

5.1. Isıl İşlemler

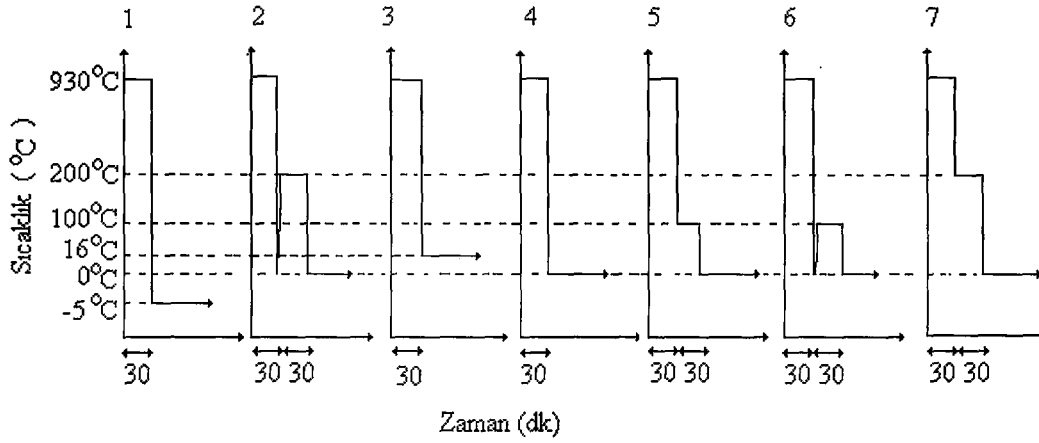
Her iki alaşımdan parça numuneler elde edildi. Kesim esnasında oluşan zor-zorlanma etkisinin kaldırılması ve homojenleşmenin sağlanması için numuneler aşağıdaki ısıtma işlemlere tabi tutuldular (Aydoğdu, vd., 1997). Bu ısıtma işlemler;

Alaşım 1 numunesi; 930 °C’ de (β -faz alanında) 30 dakika süreyle ve Alaşım 2 numunesi 920 °C’ de (β -faz alanında) 30 dakika süreyle homojenleştirildi. Homojenleştirilen numuneler ayrı ayrı aşağıdaki soğutma işlemlerine tabi tutuldular;

1. -5 °C’ lik %10 NaOH çözeltisinde soğutma işlemine tabi tutulan numuneler,
 2. Önce tuzlu-buzlu su içerisine atılan daha sonra da 30 dakika süreyle 200 °C’ deki yağın içinde tavlaniş tekrar tuzlu-buzlu suda ani soğutma işlemi uygulanan numuneler,
 3. Oda sıcaklığındaki suda soğutma işlemi uygulanan numuneler,
 4. Tuzlu-buzlu suda ani soğutma işlemi uygulanan numuneler,
 5. 100 °C’ de kaynayan suda 30 dakika bekletilip sonra tuzlu-buzlu suda soğutma işlemi uygulanan numuneler,
 6. Tuzlu-buzlu su içerisine atılan, sonra da 30 dakika süreyle, 100 °C’ de kaynayan su içinde tavlaniş tekrar tuzlu-buzlu suda ani soğutma işlemi uygulanan numuneler,
 7. 200 °C’ deki yağ içerisinde 30 dakika bekletilip sonra tuzlu-buzlu suda soğutma işlemi uygulanan numuneler,
 8. Oda sıcaklığında kendi haline soğumaya bırakılan numuneler.
- Bu çalışmada uygulanan ısıtma işlemler şekil 5.1’ de görüldüğü gibidir.

5.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Ölçümleri

Bu çalışmada kullanılan numuneler, her iki alaşımdan küçük parçalar kesilerek elde edilmiştir. Dönüşüm sıcaklıklarının tayini için ölçüm yapılmadan önce numuneler, kesme sonucu oluşabilecek zor-zorlanma etkisinin kaldırılması amacıyla homojenleştirildi.



Şekil 5.1. Alaşım 1 ve Alaşım 2'ye uygulanan ısıtma işlemlerinin şematiksel gösterimi.

Yukarıdaki ısıtma işlemlere tabi tutulup soğutulan numunelerin ileri ve ters dönüşüm sıcaklıklarının tayin edilmesi için Diferansiyel Tarama Kalorimetresi ile ölçümler alındı. Bu ölçümlerde ısıtma ve soğutma hızı 10 °C/dakika olarak seçildi.

Yukarıda yazılan ısıtma işlemlere tabi tutulan numunelerin ileri ve ters dönüşüm sıcaklıklarının, dönüşüm entalpilerinin tayin edilmesi için Shimadzu DSC termal analizörü kullanıldı.

5.2.1. Zor ile yaşlandırma ölçümleri

Alaşım 2 numunesinden 95 mg ağırlığında, 4 mm çapında, 1,2 mm yüksekliğinde beş parça kesildi. Kesme sırasında meydana gelen zorun etkisini kaldırmak için bu parçalar 920 °C' de 30 dakika tavlandıktan sonra tuzlu-buzlu suda ani soğutuldu. Zor uygulamak için Graseby Specac makinası kullanıldı. Hazırlanan numuneler ~79.61 MPa' lık sabit zor altında 1,3,5,11 ve 65 saat tutulduktan sonra ileri ve ters dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için ısıtma ve soğutma hızı 10 °C/dakika olacak şekilde DSC ölçüm sonuçları alındı.

5.2.2. Aktivasyon enerjisi ölçümleri

Alaşım 1 ve Alaşım 2 numunelerinden çelik ege ile eğelenmek suretiyle toz halinde numuneler elde edildi. Toz halindeki numuneler, eğelenme esnasında

karışabilecek demir tozlarını ayırmak için mıknatıs ile temizlendi. Bu toz numuneler ayrı ayrı kuartz tüplere dolduruldu. Isıl işlem esnasında oksitlenmeyi önlemek için kuartz tüplere önce argon gazı verildi ve vakum pompası (Rotary Vakum Pompası) ile tüp içerisindeki hava boşaltıldı. Bu işlem birkaç defa tekrarlanarak, tüp vakum altında iken oksiasetlenen ocağı yardımı ile ağzı kapatıldı. Böylece ısıl işlem esnasında oksitlenmeler önleildi. Eğelenme sonucu oluşan zor-zorlanma etkisinin kaldırılması ve homojenleştirme amacıyla, düz ve yuvarlak numuneler farklı ısıl işlemlere tabi tutuldular. Bu işlemler;

1) Alaşım 1 için;

930 °C' de (β -faz alanında) 30 dakika süreyle ısıtıldı. Bu toz numunenin β -tipi martensit yapıya dönüşmesi için ısıtma sonunda tuzlu-buzlu su içerisinde atılarak ani soğutma işlemi gerçekleştirildi.

2) Alaşım 2 için;

Tüp içerisindeki numune 920 °C' de 30 dakika süreyle ısıtıldı ve tuzlu-buzlu suda ani soğutma yapıldı.

Homojenleştirilen toz numunelere sırasıyla 10 °C/dakika, 15 °C/dakika, 20 °C/dakika, 25 °C/dakika, 30 °C/dakika, ısıtma programları uygulandı. Bu programlardan elde edilen dönüşüm eğrileri kullanılarak dönüşüm sıcaklıkları, dönüşüm entalpileri ve aktivasyon enerjileri belirlendi. Aktivasyon enerjilerinin tespitinde Kissinger ve Augis-Bennet metotları kullanıldı.

5.3. Alaşımların Mağnetik Özelliklerinin Tayini

Mağnetik alınganlığı ölçmek için bu çalışmada Christion marka mağnetik alınganlık cihazı kullanılarak Gouy metodu ile mağnetik alınganlık tayin edildi.

Gouy terazisi ile ölçme yapmak için; madde eğelenmek suretiyle toz haline getirildi. Toz halindeki numuneler, eğelenme esnasında karışabilecek demir tozlarını ayırmak için mıknatıs ile temizlendi. Bu numunelerin bir kısmı bu şekilde bir kısmı da kuartz tüplere konulup vakumlanarak yukarıda anlatılan homojenleştirme işlemlerine tabi tutuldular.

5.4. Termal Analiz (TGA) Ölçümleri

Termal analiz ölçümlerinde kullanılmak üzere, düz ve yuvarlak toz numuneler kuartz tüplere konulup, oksitlenmemeleri için vakumlandılar ve bölüm 5.2.2 de verilen homojenleştirme işlemlerine tabi tutuldular.

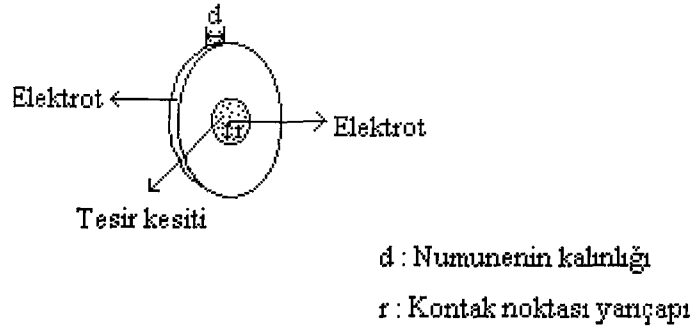
Her iki alaşımın kütlelerinde sıcaklık etkisiyle meydana gelebilecek değişimlerin incelenmesi için termogravimetrik analiz (TGA) metodu kullanıldı. Numuneler, oda sıcaklığından 900 °C' ye kadar ısıtıldı. Isıtma işlemi 5 °C/dakika, 10 °C/dakika, 15 °C/dakika, 20 °C/dakika, 25 °C/dakika, 30 °C/dakika, ısıtma hızlarıyla yapıldı. Bu işlemler farklı iki ortamda (azot gazının bulunduğu ve bulunmadığı) gerçekleştirildi.

5.5. Metalografik Gözlemler

Alaşımlardan küçük parçalar halinde kesilen numuneler ısıl işlemler kesiminde belirtilen ısıl işlemlere tabi tutuldular. Bu numuneler daha sonra soğuk kalıplama yöntemiyle poliestere gömüldüler. Önce 1200'lük zımparayla su altında parlatıldılar. Parlatılan bu numuneler daha sonra 1 mikronluk elmas pasta kullanılarak keçe de parlatıldılar ve parlatma sırasında keçeye sıvı olarak saf su döküldü. Parlatılan bu numuneler 50 gram ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)-960 ml metanol ve 200 ml HCl çözeltisi ile dağlandıktan sonra martensit morfolojisinde meydana gelebilecek değişimlerin gözlenebilmesi için PME OLYMPUS optik mikroskobu kullanılarak metalografik gözlemler yapıldı.

5.6. Elektriksel İletkenlik-Sıcaklık Ölçümleri

Alaşım 1 ve Alaşım 2 numuneleri ısıl işleme tabi tutulduktan sonra, şekil 5.2 deki gibi her iki yüzeyinden gümüş boya (Silver Paste) kullanılarak 1.0mm yarıçapında kontak noktaları oluşturuldu.



Şekil 5.2 . İletkenlik ölçümü için hazırlanan numunenin şekli.

Hazırlanan numunelerin elektriksel iletkenlik ölçümleri Alaşım 1 için 320-480K ve Alaşım 2 için 320-390K sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı olarak alındı. Daha sonra numunelerin elektriksel dirençleri

$$\rho = (V.a) / (I.d) \quad (5.1)$$

eşitliği ile hesaplandı. Bu numunelerin ayrı ayrı ρ (ohm-cm)-sıcaklık grafikleri çizilerek şekil 6.30 ve şekil 6.31 de verildi. Burada I akım, d numunenin kalınlığı, V uygulanan gerilim, a tesir kesit yüzeyidir.

5.7. Termal İletkenlik Ölçümleri

Termal iletkenlik ölçümlerinde numunenin iki yüzeyinde bir sıcaklık gradiyenti kuruldu. Her iki yüzdeki sıcaklığı ölçmek için Cu-Constantan termocifti kullanıldı. Isıtıcı olarak (strain gauge) yaprak direnci kullanıldı ve her bir sıcaklıktaki termal iletkenlik değerleri hesaplandı.

Termal iletkenlik ölçümleri Wiedeman-Franz kanununa göre yapıldı. Wiedeman-Franz kanununa göre termal iletkenlik,

$$K=L\sigma T$$

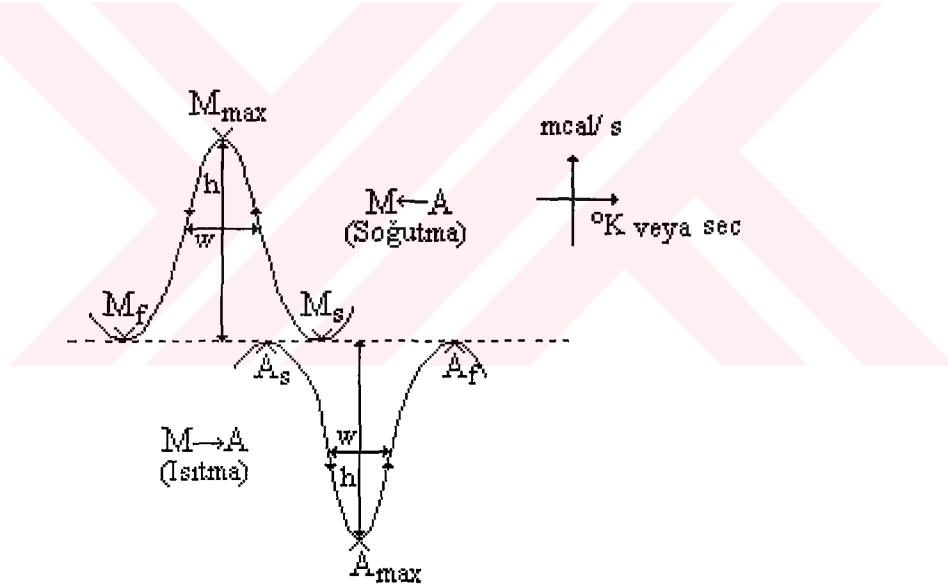
denklemleri ile verilir. Burada L; Lorentz katsayısı, σ ; iletkenlik katsayısı, T ise sıcaklıktır. Yapılan ölçümlerden numunelerin termal iletkenlik-sıcaklık eğrileri çizildi.

6. ÖLÇÜM SONUÇLARI

6.1. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Ölçüm Sonuçları

Alaşım 1 ve Alaşım 2' den alınan numuneler, daha önce bahsettiğimiz ısı işlemlere tabi tutuldular. Bu numunelerin, ters ve ileri dönüşüm sıcaklıklarının (A_s , A_f , M_s , M_f) ve Alaşım 2' nin 79.61 MPa' lık zor altında yaşlandırılarak dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) tekniği kullanıldı. Ayrıca, her iki alaşımın farklı soğutma hızlarına göre dönüşüm sıcaklıklarındaki değişim belirlendi. Bu sonuçlardan yararlanılarak aşağıda verilen denklemler yardımıyla hem Kissinger hem de Augis Bennet metoduyla ters dönüşümler için aktivasyon enerjileri hesaplandı.

DSC eğrilerinden A_s , A_f , M_s , M_f sıcaklıklarının bulunması şekil 6.1' de görülmektedir (Perkins ve Muesing, 1983).



Şekil 6.1. M→A ve A→M dönüşümlerinin DSC eğrileri. Burada, h ; pik yüksekliğini, w ; 1/2 yükseklikteki pik genişliğini ve M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f dönüşüm sıcaklıklarını kapsayan kinetik parametrelerini göstermektedir (Perkins ve Muesing, 1983).

Kissinger eğrisi için kullanılan denklem;

$$\frac{d \ln(\alpha / T_p^2)}{d \ln(1000 / T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (6.1)$$

şeklindedir. Burada α ; ısıtma veya soğutma hızı, T_p ; pik sıcaklığı ($A_{\max}$), E_a ; aktivasyon enerjisi ve R ise evrensel gaz sabitidir.

Augis-Bennet eğrisi için kullanılan denklem ise;

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p - T_o}\right) = \frac{E_a}{RT_p} \quad (6.2)$$

şeklindedir. Burada da α ; ısıtma veya soğutma hızı, T_p ; pik sıcaklığı, T_o ; oda sıcaklığı, E_a ; aktivasyon enerjisi ve R ise evrensel gaz sabitidir.

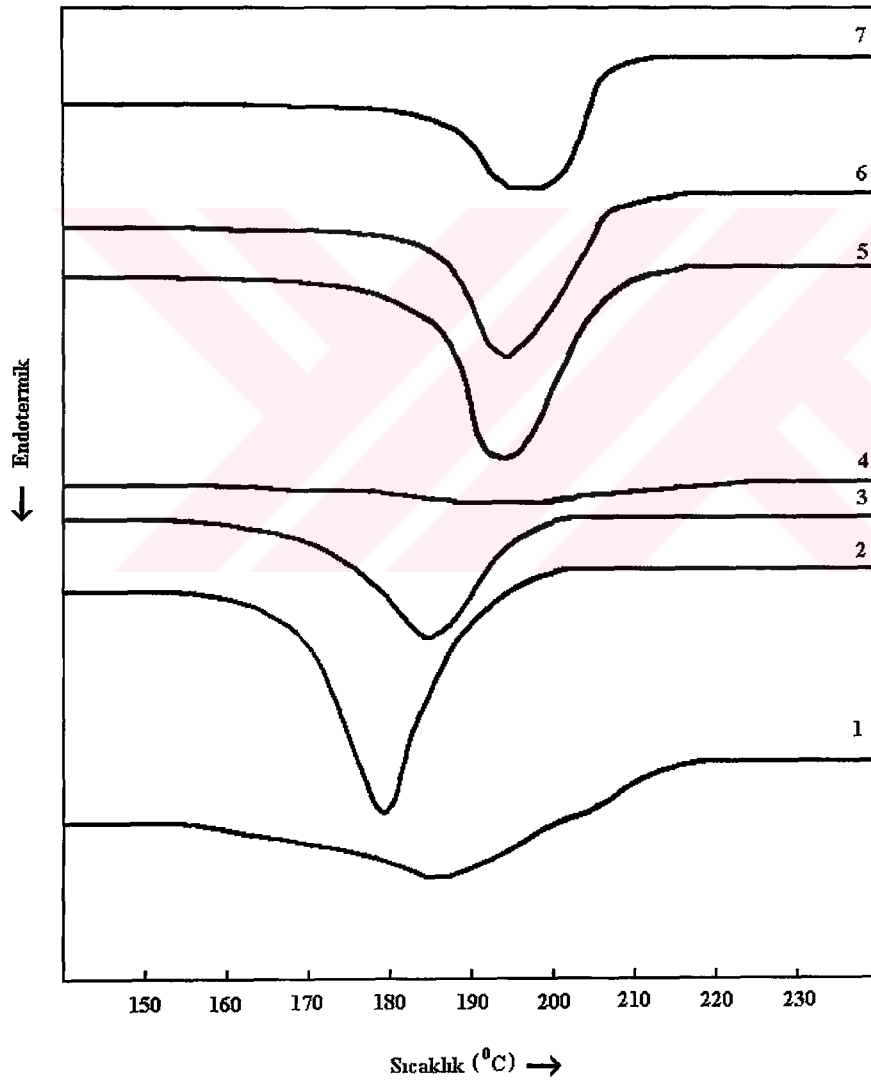
6.1.1. Farklı ısı işlem uygulanmış numunelerin dönüşüm sıcaklıklarının değişimi

Alaşım 1 ve Alaşım 2, β -faz bölgesinde homojenleştirildikten sonra Bölüm 5.1' de verilen soğutma işlemlerine tabi tutuldular ve bu numunelerin dönüşüm sıcaklıkları belirlendi. Her iki alaşım için alınan ölçümlerde, ısıtma ve soğutma hızı 10 °C/dk olarak alındı.

Alaşım 1' in homojenleştirildikten sonra farklı ısı işlemlere tabi tutulan numunelerinin ters ve ileri dönüşümlerine ait DSC profilleri şekil 6.2 ve şekil 6.3' de gösterildi. Bu şekillerde gösterilen eğrilerden ölçülen dönüşüm sıcaklıkları tablo 6.1' de verildi. Bu verilerden yararlanılarak (4.5) ve (4.6) denklemleri yardımıyla T_o denge sıcaklığı ve ölçülen entalpi değerlerinden, faz değişimlerindeki entropi değerleri hesaplandı (tablo 6.2).

Tablolarda 1 diye adlandırılan işlem, homojenleştirildikten sonra %10 NaOH (-5 °C) çözeltisinde soğutulan numuneye aittir. Bu numunenin dönüşüm sıcaklıkları A_s , A_f , M_s ve M_f sırasıyla 154.7 °C, 204.6 °C, 170.5 °C ve 123.6 °C olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, austenit ve martensit başlama ve bitiş sıcaklıkları, yapılan diğer ısı işlemler sonucunda ölçülen dönüşüm sıcaklıkları ile kıyaslandığında hemen hemen en düşük değere sahip olmuştur. Numune, tuzlu-buzlu suda soğutulduktan sonra 200 °C' de 30 dakika ara tavlana may a tabi tutulduğunda ise (işlem no 2) numunenin

dönüşüm sıcaklıkları sırasıyla 156.7 °C, 198.1 °C, 184.3 °C ve 144.4 °C olarak bulundu. Bu şekilde bir soğutma işleminde de dönüşüm sıcaklığı artış göstermiştir. Aynı şekilde işlem numaraları 3, 4, 5 ve 6 olarak devam ederken de bu artış devam etmektedir. Son olarak işlem numarası 7 olan numune 200 °C' de 30 dakika ara tavlamaya tabi tutulduktan sonra tuzlu-buzlu suda soğutularak sırasıyla 183.6 °C, 207 °C, 202.4 °C ve 171.8 °C' lik dönüşüm sıcaklıklarıyla en yüksek değere sahip olmuştur. Alaşım 1 için ölçülen dönüşüm sıcaklıkları tablo 6.1' de sırasıyla verildi.



Şekil 6.2. Farklı ısıtma işlemlere tabi tutulan Alaşım 1 numunesinin 10 °C/dk ısıtma hızı için DSC eğrileri.

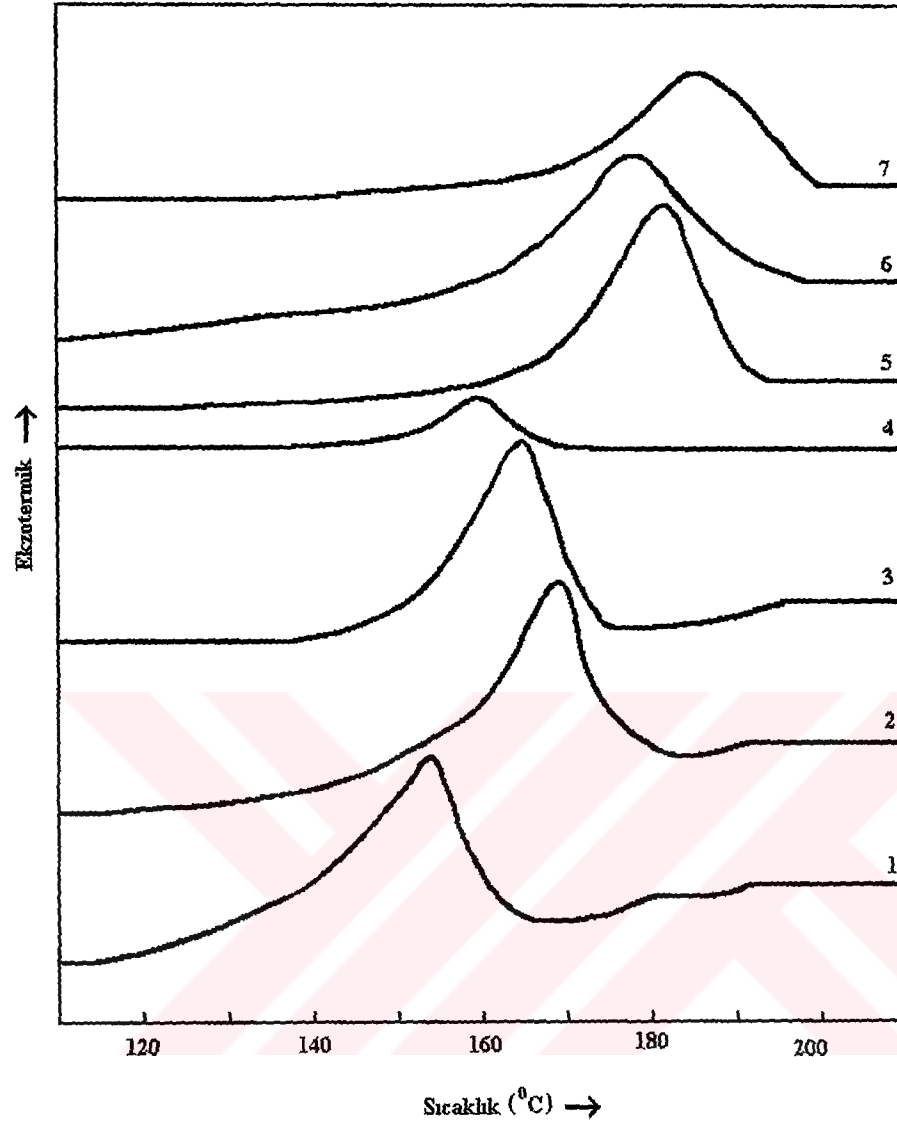
Tablo 6.1. Alaşım 1 numunesine ait dönüşüm sıcaklıkları ve (4.5) ve (4.6) denklemlerinden hesaplanan To denge sıcaklıkları.

İşlem No	A _s (°C)	A _{max} (°C)	A _f (°C)	M _s (°C)	M _{max} (°C)	M _f (°C)	To(1) (K)	To(2) (K)
1	154.7	186.5	204.6	170.5	153.6	123.6	435.6	460.55
2	156.7	178.2	198.1	184.3	169.4	144.4	443.5	464.2
3	166.9	185.5	200.1	175.6	164.5	146.8	444.25	460.85
4	165.9	194.2	223	171.4	159.1	144.6	441.65	470.2
5	179.1	194.8	211.8	196.4	183	167.4	460.75	477.1
6	183.8	195.4	205.9	193.7	180.7	165.8	461.75	472.8
7	183.6	197.5	207	202.4	188.2	171.8	466	477.7

Tablo 6.2. Alaşım 1 numunesinin entalpi ve entropi değişimleri.

İşlem No	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A(1)}$ ($\times 10^{-3}$ J/gK)	$\Delta S_{M \rightarrow A(2)}$ ($\times 10^{-3}$ J/gK)	$\Delta S_{A \rightarrow M(1)}$ ($\times 10^{-3}$ J/gK)	$\Delta S_{A \rightarrow M(2)}$ ($\times 10^{-3}$ J/gK)
1	-9.06	11.34	-20.79	-19.67	26.03	24.62
2	-9.85	8.76	-22.2	-21.21	19.75	18.87
3	-5.75	7.86	-12.94	-12.47	17.69	17.05
4	-6.56	8.12	-14.85	-13.95	18.38	17.26
5	-17.24	16.71	-37.41	-36.13	36.26	35.02
6	-6.08	5.76	-13.16	-12.85	12.47	12.18
7	-6.37	6.52	-13.66	-13.33	13.99	13.64

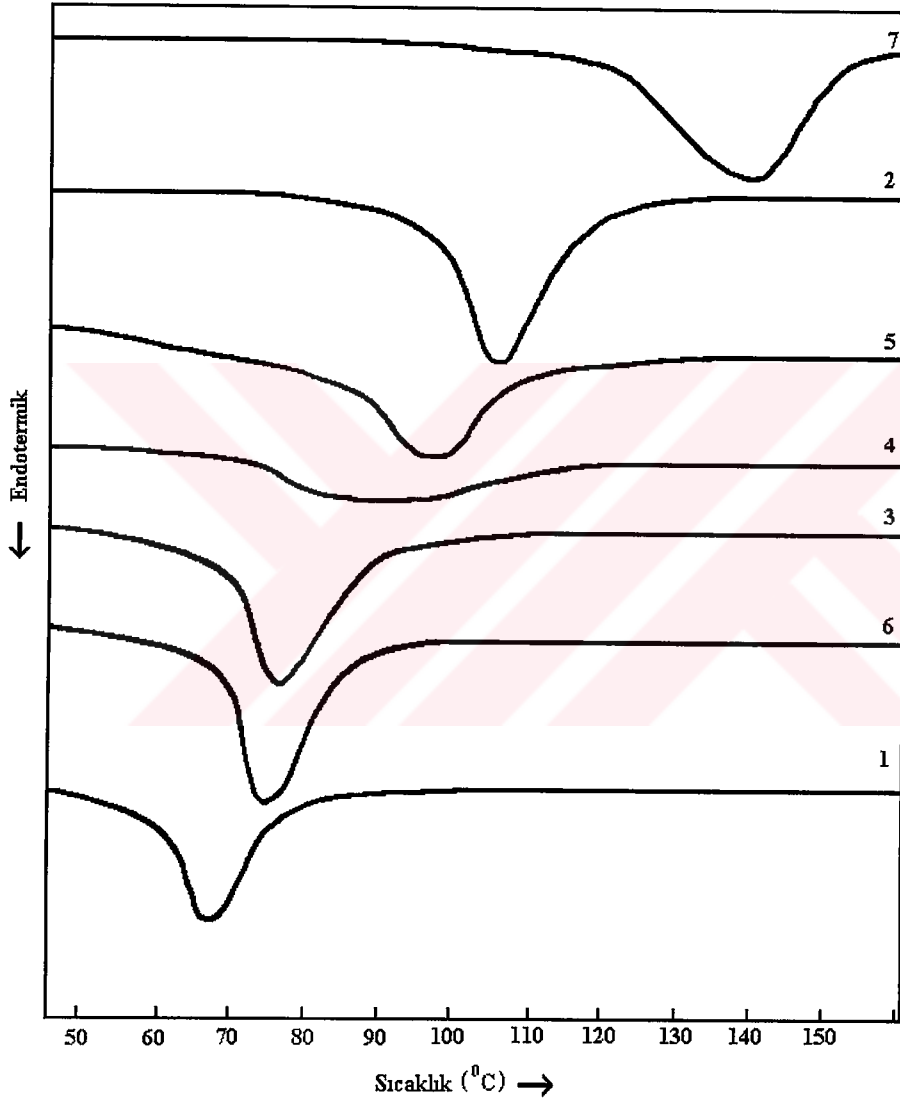
Tablo 6.2' de Alaşım 1 numunesinin entalpi ve entropi değişimleri görülmektedir. Alaşım 1' in 1 nolu işlemi için martensit-austenit dönüşümde entalpi değişimi -9.06 J/g ve entropi değişimi -20.79×10^{-3} J/gK, austenit-martensit dönüşümündeki entalpi değişimi 11.34 J/g ve entropi değişimi ise 26.03×10^{-3} J/gK' dir. Tablodaki diğer değerler incelendiğinde yapılan ısı işlemlerle entalpi ve entropinin değişimi gözlemlendi.



Şekil 6.3. Farklı ısı işlemlere tabi tutulan Alaşım 1 numunesinin 10 °C/dk soğutma hızı için DSC eğrileri.

Alaşım 2' nin homojenleştirildikten sonra farklı ısı işlemlere tabi tutulan numunelerinin ters ve ileri dönüşümlerine ait DSC eğrileri ise şekil 6.4 ve şekil 6.5' de gösterildi. Eğrilerden ölçülen dönüşüm sıcaklıkları ve hesaplanan T_0 denge sıcaklığı değerleri tablo 6.3' de verildi. Bunlara bağlı olarak hesaplanan entalpi, entropi değişimleri tablo 6.4' de verildi.

Alaşım 2 numunesinin homojenleştirildikten sonra %10 NaOH (-5 °C) çözeltisinde soğutulan numunesinin dönüşüm sıcaklıkları A_s , A_f , M_s ve M_f sırasıyla 61.2 °C, 78.4 °C, 60.1 °C ve 30 °C olarak belirlendi. Bu sonuçlara göre, austenit ve martensit başlama ve bitiş sıcaklıkları, yapılan diğeri ısı işlemler sonucunda ölçülen dönüşüm sıcaklıkları ile kıyaslandığında en düşük değere sahip olduğı gözlemlendi.



Şekil 6.4. Farklı ısı işlemlere tabi tutulan Alaşım 2 numunesinin 10 °C/dk ısıtma hızı için DSC eğrileri.

Tablo 6.3. Alaşım 2 numunesine ait dönüşüm sıcaklıkları ve (4.5) ve (4.6) denklemlerinden hesaplanan T_o denge sıcaklıkları.

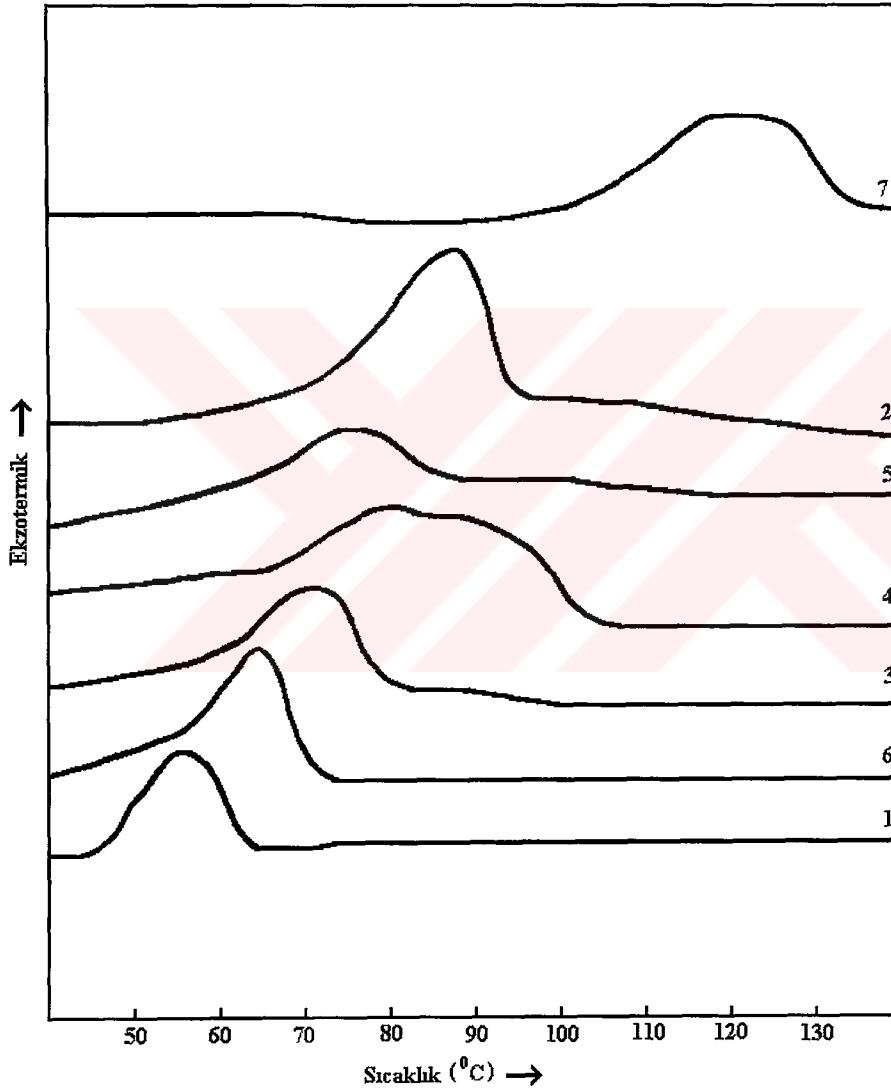
İşlem No	A_s (°C)	A_{max} (°C)	A_f (°C)	M_s (°C)	M_{max} (°C)	M_f (°C)	$T_o(1)$ (K)	$T_o(2)$ (K)
1	61.2	68.2	78.4	60.1	53.6	30	333.65	335.1
6	95	103.9	115.1	94.6	85.8	65.8	367.8	377.85
3	68.3	78.4	90.7	76.5	68.2	56	345.4	351.5
4	72	87.6	104.6	104.4	77.8	60.8	361.2	377.5
5	85.3	94.5	105.8	82.9	74.7	61.8	357.1	367.35
2	68.2	76.4	87.2	69.4	62.7	46.1	341.8	344.4
7	120.1	134.5	148.7	135.1	123.4	104	400.6	414.9

Tablo 6.4. Alaşım 2 numunesine ait entalpi ve entropi değişimleri.

İşlem No	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A(1)}$ ($\times 10^{-3}$ J/gK)	$\Delta S_{M \rightarrow A(2)}$ ($\times 10^{-3}$ J/gK)	$\Delta S_{A \rightarrow M(1)}$ ($\times 10^{-3}$ J/gK)	$\Delta S_{A \rightarrow M(2)}$ ($\times 10^{-3}$ J/gK)
1	-4.35	1.04	-13.03	-12.96	3.11	3.10
6	-4.56	6.43	-12.39	-12.06	17.48	17.01
3	-6.34	5.16	-18.35	-18.03	14.93	14.67
4	-3.16	10.36	-8.74	-8.37	28.68	27.44
5	-4.15	2.98	-11.62	-11.29	8.34	8.10
2	-6.06	7.20	-17.72	-17.59	21.06	20.9
7	-5.66	5.54	-14.12	-13.64	13.82	13.35

Numune, tuzlu-buzlu suda soğutulduktan sonra 100 °C' de 30 dakika ara tavlanmaya tabi tutulduğunda ise (işlem no 6) numunenin dönüşüm sıcaklıkları sırasıyla 95 °C, 115.1 °C, 94.6 °C ve 65.8 °C olarak belirlenmiştir. Bu şekilde bir soğutma işleminde de dönüşüm sıcaklığı artış göstermektedir. Aynı şekilde işlem numaraları 3, 4, 5 ve 2 olarak devam ederken de bu artış devam etmektedir.

Son olarak işlem numarası 7 olan numune 200 °C' de 30 dakika ara tavlamaya tabi tutulduktan sonra tuzlu-buzlu suda soğutularak sırasıyla 120.1 °C, 148.7 °C, 135.1 °C ve 104 °C' lik dönüşüm sıcaklıklarıyla en yüksek değere sahip olmuştur. Alaşım 2 için ölçülen entalpi değerleri ve hesaplanan entropi değerleri de tablo 6.4' de sırasıyla verilmiştir. Entalpi ve entropi değişimleri yapılan ısı işlemlerle değişiklik göstermiştir.



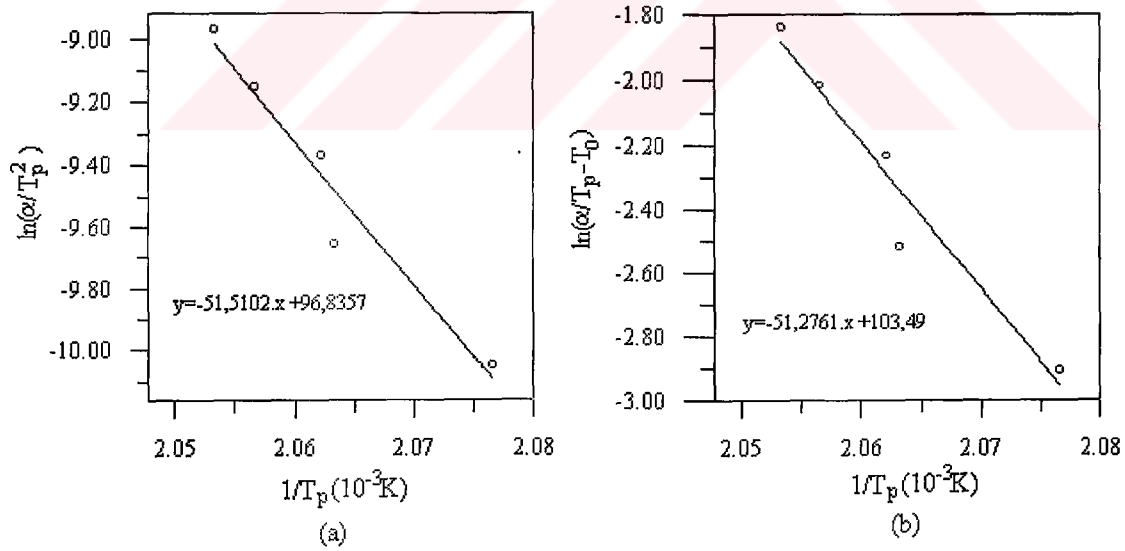
Şekil 6.5. Farklı ısı işlemlere tabi tutulan Alaşım 2 numunesinin 10 °C/dk soğutma hızı için DSC eğrileri.

Tablo 6.4' deki entalpi ve entropi değişimleri incelendiğinde 1 diye adlandırılan işlem için martensit-austenit dönüşümünde entalpi değişimi -4.35 J/g olarak ve entropi değişimi ise $-13.03 \times 10^{-3} \text{ J/gK}$ olarak belirlendi. Aynı şekilde austenit-martensit dönüşümünde entalpi değişimi 1.04 J/g olarak ve entropi değişimi de $3.11 \times 10^{-3} \text{ J/gK}$ olarak belirlendi.

Alaşım 1 ve Alaşım 2' nin dönüşüm sıcaklıkları kıyaslandığında Alaşım 1' in dönüşüme başlama ve bitiş sıcaklığının Alaşım 2 numunesinden iki kat kadar daha büyük olduğu söylenebilir. Bu da alaşım kompozisyonuna bağlıdır.

6.1.2. Alaşım 1 numunesinin dönüşüm sıcaklıklarının dönüşüm hızıyla değişimi

Alaşım 1 toz numunesi (40 mg), homojenleştirildi ve sonra farklı ısıtma hızlarında DSC ölçümleri alındı. Isıtma hızına göre dönüşüm sıcaklıklarındaki değişimlerden yararlanarak aktivasyon enerjileri, Alaşım 1 için çizilen şekil 6.6 (a) ve (b)' de görülen Kissinger ve Augis-Bennet eğrilerinden Kissinger metoduyla hesaplanan aktivasyon enerjisi 428.25 kJ/mol , Augis-Bennet metodu ile hesaplanan aktivasyon enerjisi 426.30 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 6.6. Alaşım 1 için (a) Kissinger eğrisi, (b) Augis-Bennett eğrisi.

Alaşım 1 için 10 °C/dk olarak alınan ısıtma hızına ait dönüşüm sıcaklıkları A_s , A_{max} , A_f sıcaklıkları sırasıyla 186.3 °C, 208.6 °C ve 244 °C olarak belirlenmiştir. Tablo 6.5' deki sonuçlara bakıldığında austenit başlama ve bitiş sıcaklıklarının ısıtma hızının artışıyla arttığı görülmektedir. Entalpi değerleri de ısıtma hızıyla değişmektedir. Ayrıca A_f-A_s farkı da ısıtma hızıyla artış göstermektedir.

Tablo 6.5. Alaşım 1 için DSC sonuçları.

IsıtmaProgramı (°C/dk)	A_s (°C)	A_{max} (°C)	A_f (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	A_f-A_s (°C)
10	186.3	208.6	244.0	-3.90	57.7
15	185.1	211.4	248.3	-4.53	63.2
20	189.2	211.5	257.7	-4.73	68.5
25	185.4	212.8	254.1	-4.62	68.7
30	184.8	213.4	253.6	-4.01	68.8

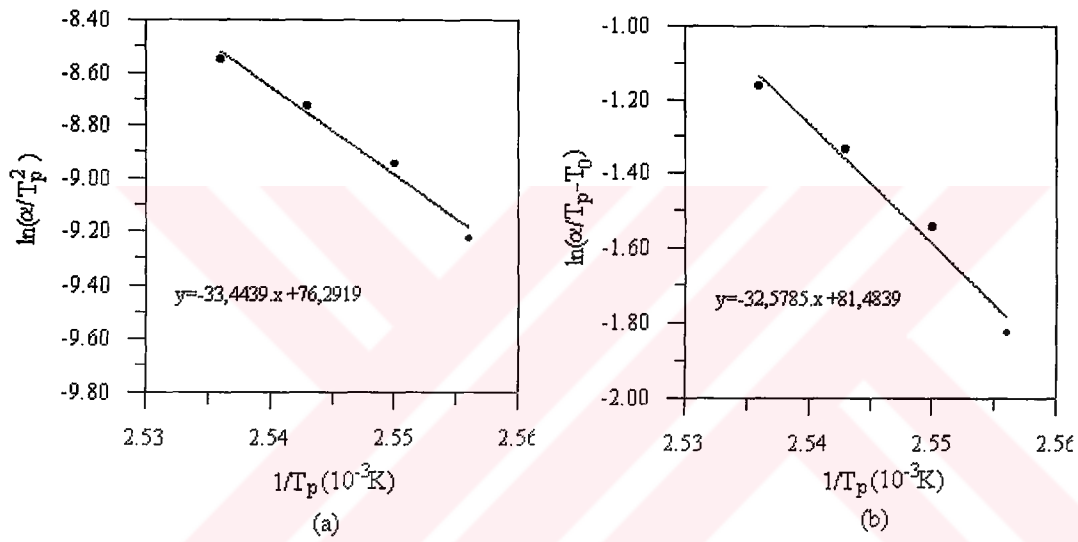
6.1.3. Alaşım 2 numunesinin dönüşüm sıcaklıklarının dönüşüm hızıyla değişimi

Alaşım 2 toz numunesi (40 mg), homojenleştirildi ve sonra farklı ısıtmalarda DSC ölçümleri alındı. Alaşım 2 için 15 °C/dk olarak alınan ısıtma hızına ait dönüşüm sıcaklıkları A_s , A_{max} , A_f için sırasıyla 101 °C, 118.2 °C ve 132.1 °C olarak belirlenmiştir. Tablo 6.6' daki sonuçlara bakıldığında austenit başlama ve bitiş sıcaklıklarının ısıtma hızının artışıyla arttığı görülmektedir. Entalpi değerleri de ısıtma hızıyla değişmektedir. Ayrıca A_f-A_s farkı da ısıtma hızıyla artış göstermektedir.

Aynı şekilde Kissinger ve Augis-Bennet metodu kullanılarak, ısıtma hızına göre dönüşüm sıcaklıklarındaki değişimlerden yararlanarak aktivasyon enerjileri Alaşım 2 için Kissinger ve Augis-Bennet eğrileri şekil 6.5 (a) ve (b)' de görüldüğü gibi çizilerek Kissinger metoduyla hesaplanan aktivasyon enerjisi 278.05 kJ/mol ve Augis-Bennet metodu ile hesaplanan aktivasyon enerjisi de 270.85 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Tablo 6.6. Alaşım 2 için DSC sonuçları

Isıtma Programı (°C/dk)	A _s (°C)	A _{max} (°C)	A _f (°C)	ΔH _{M→A} (j/g)	A _f -A _s (°C)
15	101.0	118.2	132.1	-1.97	31.1
20	102.4	119.1	137.1	-2.32	34.7
25	100.2	120.2	138.5	-2.44	38.3
30	101.9	121.2	138.3	-2.19	36.4

**Şekil 6.7.** Alaşım 2 için (a) Kissinger eğrisi, (b) Augis-Bennett eğrisi.

6.1.4. Zor altında yaşlandırılan Alaşım 2 numunesinin diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) sonuçları

Cu-11Al-3.38Ni (ağırlık yüzdeli) Alaşım 2 numuneleri 920 °C’ deki β-faz bölgesinde 30 dakika ısıtılarak homojenleştirildiler ve tuzlu-buzlu su içerisine atılarak ani soğutuldular. Ani soğutma farklı yapıların oluşmasını önlemek için yapıldı. Bu numuneler oda sıcaklığında 79.61MPa’ lık zor altında yaşlandırıldılar. Dönüşüm sıcaklıklarının yaşlanma zamanına göre değişimi şekil 6.8 (a) ve (b)’ deki gibidir. Burada numunenin zor altında yaşlanmasıyla kararlılığının bozulduğu görülmektedir.

Zor altında yaşlandırılan numunelerin, ileri ve ters dönüşümlerine ait DSC eğrileri şekil 6.9 (a) ve (b)' de verilmiştir. Zor altında 1 saat yaşlandırıldıktan hemen sonra ölçülen A_s , A_f , M_s ve M_f sıcaklıkları sırasıyla 77.4 °C, 96.8 °C, 95.3 °C ve 58.6 °C olarak ölçüldü. Bu değerler hemen hemen en düşük değerlerdir. Daha sonraki yaşlandırma zamanlarında alınan ölçüm sonuçları tablo 6.7' de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi 65 saatlik yaşlanma sonucunda dönüşüm sıcaklıkları sırasıyla, 94.7 °C, 120.9 °C, 107.5 °C ve 72.9 °C olarak ölçülmüştür. Bunu bir saatlik yaşlanmayla karşılaştırdığımızda dönüşüm sıcaklıklarında yaklaşık olarak 15 °C' lik bir artışın olduğunu gözlemledik. Bu yükselişlerin 3 saatlik ve 5 saatlik yaşlandırma zamanında daha az olduğu daha sonraki yaşlandırma zamanlarında fazlaştığı gözlenmiştir.

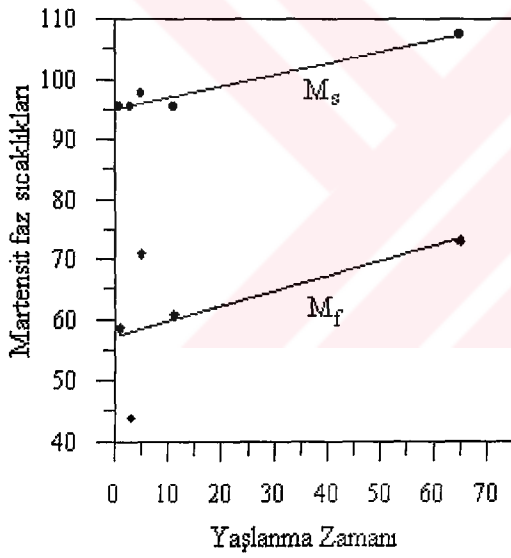
Zor altında yaşlandırılan Alaşım 2 numunesinin T_0 denge sıcaklıkları tablo 6.7' de görülmektedir. Burada $T_0(1)$, denklem (4.5)' den hesaplanan denge sıcaklıklarıdır (Salzbrenner ve Cohen, 1978). $T_0(2)$ ise, denklem (4.6)' dan bulunan denge sıcaklıklarıdır. Her iki T_0 sıcaklığından yararlanılarak entropi değişimleri hesaplandı (tablo 6.8). 1 saat yaşlanma sonunda, martensit $\rightarrow$ austenite geçişinde entropideki değişim -4.56×10^{-3} J/gK ve austenite $\rightarrow$ martensit geçişindeki entropi değişimi de 11.71×10^{-3} J/gK' e yükselmiştir. Bu öteki yaşlanma zamanlarında da aynı olmaktadır.

Tablo 6.7. Zor ile yaşlandırılan Alaşım 2 numunesinin ölçüm sonuçları ve denge sıcaklıkları.

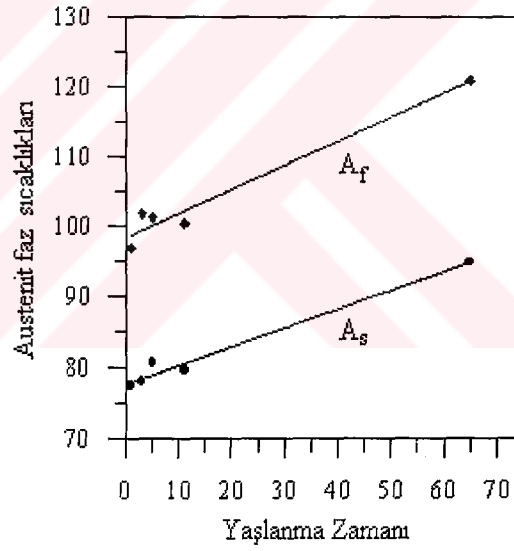
İşlem No (saat)	A_s (°C)	A_{max} (°C)	A_f (°C)	M_s (°C)	M_{max} (°C)	M_f (°C)	$T_0(1)$ (K)	$T_0(2)$ (K)
1	77.4	87.2	96.8	95.3	78.6	58.6	359.35	465.1
3	77.9	91.0	101.7	95.3	74.7	43.9	359.6	470
5	80.5	90.4	101.2	97.5	84.0	70.9	362	471.7
11	79.5	87.8	100.3	95.4	80.5	60.7	360.45	468.7
65	94.7	108.1	120.9	107.5	87.6	72.9	374.1	501.4

Tablo 6.8. Zor ile yaşlandırılan Alaşım 2 numunesinin entalpi ve entropi değişimi ölçüm sonuçları.

İşlem No (saat)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(1)$ ($\times 10^{-3} \text{ J/gK}$)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(2)$ ($\times 10^{-3} \text{ J/gK}$)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(1)$ ($\times 10^{-3} \text{ J/gK}$)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(2)$ ($\times 10^{-3} \text{ J/gK}$)
1	-1.64	4.21	-4.56	-3.52	11.71	9.05
3	-0.49	4.39	-1.36	-1.04	12.20	9.34
5	-1.07	1.52	-2.95	-2.26	4.19	3.22
11	-1.62	3.83	-4.49	-3.45	10.62	8.17
65	-1.66	2.93	-4.43	-3.31	7.83	5.84

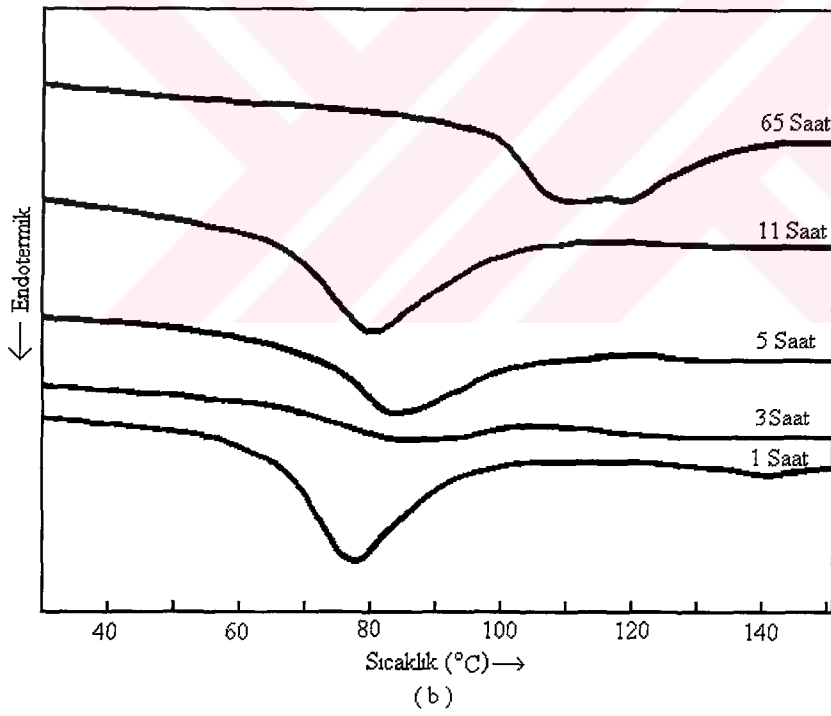
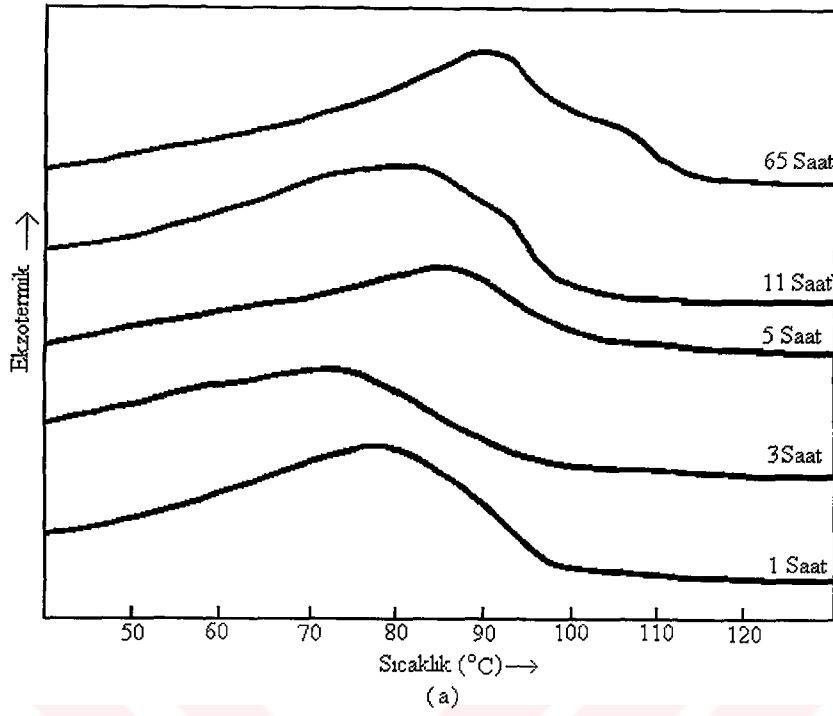


(a)



(b)

Şekil 6.8. Zor altında yaşlandırılan Alaşım 2 numunesinin, dönüşüm sıcaklıklarının yaşlanma zamanına göre değişimi.



Şekil 6.9. 79.61 MPa'lık zor altında yaşlandırılan Alaşım 2 numunesinin, (a) 10 °C/dk soğutma hızı için, (b) 10 °C/dk ısıtma hızı için DSC eğrileri.

6.2. Mağnetik Ölçüm Sonuçları

Bu çalışmada kullanılan CuAlNi alaşımlarının mağnetik özelliklerinin belirlenmesi için Gouy metodu kullanılarak mağnetik alınganlıkları tayin edildi. Alaşım 1 ve Alaşım 2' nin imal edildikten sonra herhangi bir işleme tabi tutulmadan önce oda sıcaklığında ölçümleri alındı. Bu ölçümlerden bulunan sonuçlar tablo 6.9' da görülmektedir. İki alaşımda paramağnetiktir. Alaşım 1 ve Alaşım 2' nin toz numuneleri ayrı ayrı kuartz tüplere konulduktan sonra vakumlanarak kapatıldılar. Daha sonra Alaşım 1 numunesi 930 °C' deki β -faz bölgesinde, Alaşım 2 numunesi de 920 °C' deki β -faz bölgesinde 30 dakika sürelerle ısıtılarak homojenleştirildiler ve tuzlu-buzlu su içerisine atılarak ani soğutuldular. Bu numunelerin oda sıcaklığında mağnetiklik ölçümleri yapıldı. Yapılan ölçümlerden bulunan sonuçlar tablo 6.9' da görülmektedir. Homojenleştirme işleminden sonra da numuneler paramağnetiktir.

Tablo 6.9' da görüldüğü gibi Alaşım 1' in homojenleştirme işlemi yapılmadan mağnetik alınganlığı 4.78×10^{-7} olmasına karşın homojenleştirildikten sonra bu değer 1.73×10^{-5} olacak şekilde yükselmiştir. Alaşım 2 için de durum böyledir. Alaşım 2' nin homojenleştirme yapılmadan önceki mağnetik alınganlığı 1.56×10^{-5} iken homojenleştirmeden sonra mağnetik alınganlık 17.78×10^{-5} e yükselmiştir. Sonuçta;

- a) Her iki alaşım oda sıcaklığında paramağnetik özellik göstermektedir.
- b) Alaşımların mağnetik alınganlıkları homojenleştirildikten sonra artmaktadır. Bu ise düzensiz yapıdan düzenli yapıya geçişi gösterir.
- c) Alınganlık değeri, Alaşım 2' de daha büyük çıkmaktadır. Buradan alaşım yüzdelerinin mağnetikliği etkilediği, Ni deki azalmanın bu artışa sebep olduğu düşünüldü.

Tablo 6.9. Alaşım 1 ve Alaşım 2 numunelerinin mağnetiklik alınganlıkları.

Numune Adı	χ
Alaşım 1 (Isıl işlemsiz)	4.87×10^{-7}
Alaşım 1 (Isıl işlemli)	1.73×10^{-5}
Alaşım 2 (Isıl işlemsiz)	1.56×10^{-5}
Alaşım 2 (Isıl işlemli)	17.7×10^{-5}

6.3. Termal Analiz (TGA) Ölçüm Sonuçları

Alaşım 1 ve Alaşım 2 numuneleri β -faz bölgesinde homojenleştirildikten sonra tuzlu-buzlu suda soğutuldu. Soğutulan numunelerin termal analiz ölçümleri;

- a) Ortama azot gazı verilerek,
- b) Ortamda azot gazı olmadan yapıldı.

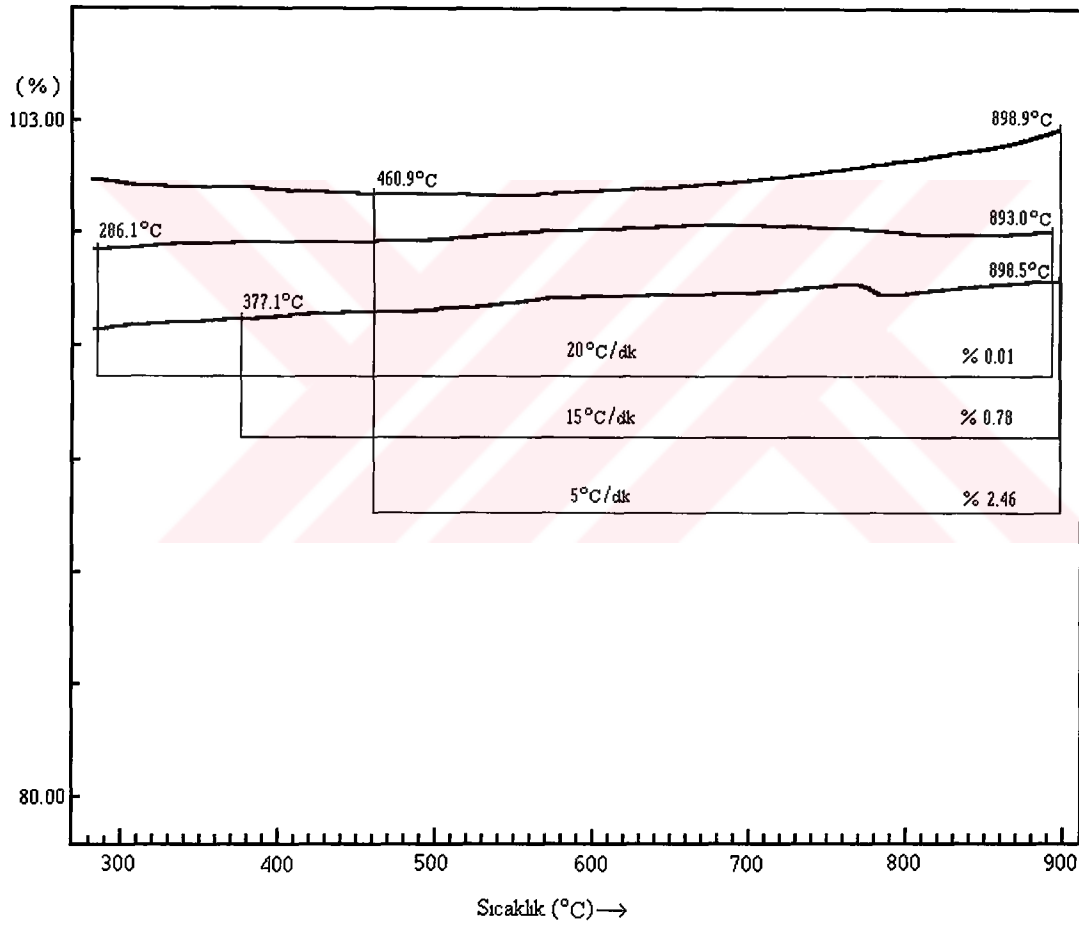
6.3.1. Alaşım 1 için termal analiz sonuçları

Şekil 6.10, Alaşım 1' in homojenleştirildikten sonra ~3.5 mg toz numunenin kütlesinde, azot gazı bulunan bir ortamda sıcaklıkla meydana gelebilecek değişimlerin incelenmesi amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) ölçümünden alınan grafiği göstermektedir.

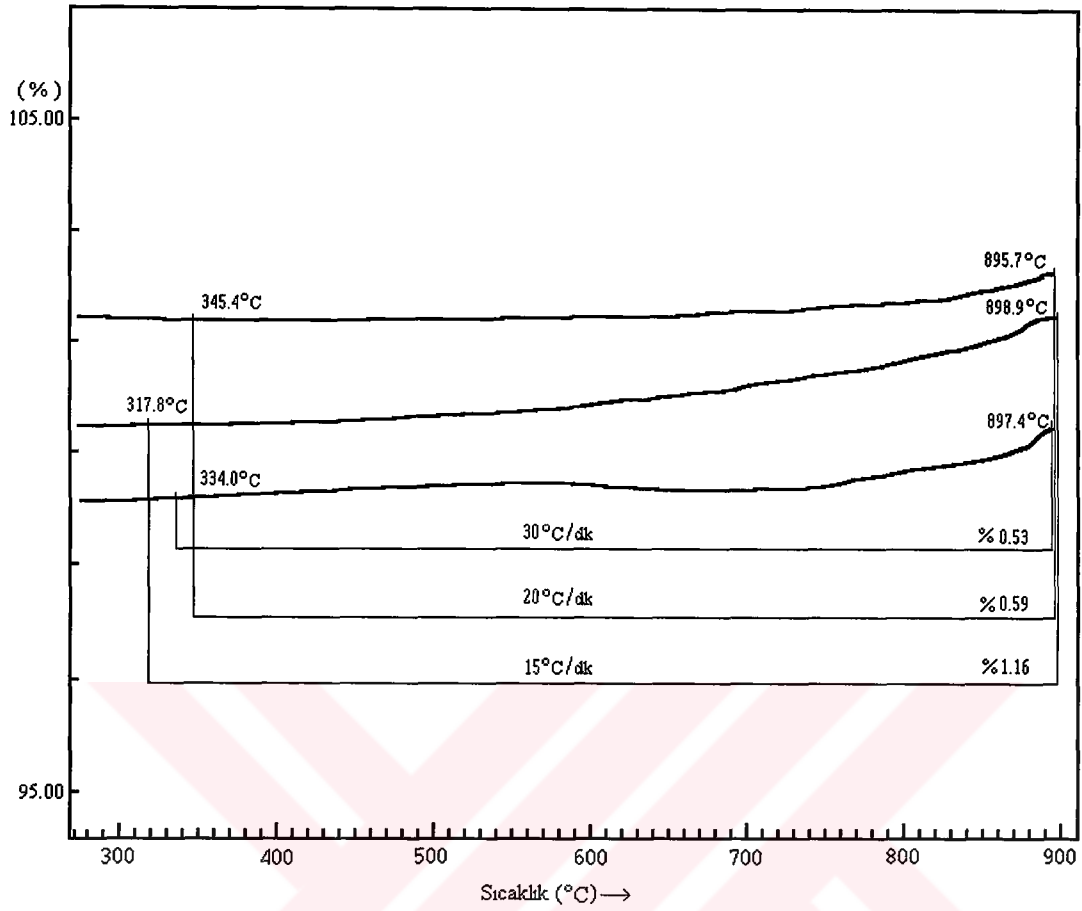
Bu numune, oda sıcaklığından ~900 °C' ye kadar 5 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk' lık hızla ısıtılmıştır. 5 °C/dk ile ısıtılan numunede 460.9 °C' ye kadar yatay olan TGA eğrisi elde edildi, bu sıcaklıktan 898.9 °C' ye kadar ısıtılan numunede %2.46' lık kütle artışı meydana geldiği görüldü. Başlangıçta 3.5 mg olan numunenin kütlesi ısıtma işleminden sonra 3.58 mg' a yükselmiştir. Bu kütle artışı oksitlenmeden kaynaklanmaktadır. Bu verilerden, 5 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtılan numunenin oksitlenme hızı, 6.163×10^{14} oksijen/sn' dir. Numune 15 °C/dk hızla ısıtıldığında 377.1 °C' ye kadar (TGA) eğrisi yatay kaldı. Bu sıcaklıktan 898.5 °C kadar ise %0.78' lik kütle artışı olduğu belirlendi. Buradan oksitlenme hızının ise, 4.502×10^{14} oksijen/sn olduğu hesaplandı. Isıtma oranı 20 °C/dk olduğunda, TGA eğrisindeki artış 286.1 °C ile 893 °C arasında olmuştur. Kütle artışı %0.01' dir. Oksitlenme hızı, 0.076×10^{14} oksijen/sn' dir. 5 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk' lık hızla azotlu ortamda numunenin oksitlenme hızları karşılaştırılırsa, ısıtma oranı arttığında oksitlenme hızının azaldığı görülür. Bu durumda ise kütle artışı hemen hemen olmamaktadır.

Alaşım 1 toz numunesinin, homojenleştirme işleminden sonra ortamda herhangi bir gaz olmadan TGA ölçümleri alındı. Bu ölçümler yine oda sıcaklığından ~900 °C' ye kadar yapıldı. Isıtma oranları 15 °C/dk, 20 °C/dk, 30 °C/dk olarak seçildi. Bu alınan ölçüm sonuçları şekil 6.11' de görülmektedir. 15 °C/dk' lık ısıtma hızında, numunenin

oksitlenmeye başladığı sıcaklık 317.8 °C olarak belirlendi. 898.9 °C' ye kadar numune ısıtıldığında kütlede %1.16' lık artışı olduğu bulundu. Aynı numune, azotlu ortamda aynı ısıtma oranı ile ısıtıldığında kütle artışı daha az olmuştur. Burada, oksitlenme hızı 13.14×10^{14} oksijen/sn' dir. Numuneyi, dakikada 20 °C ısıttığımızda, 345.4 °C' den sonra kütle artmaya başlamıştır. Toplam kütle artışı %0.59, oksitlenme hızı ise 9.410×10^{14} oksijen/sn' dir. 30 °C/dk ısıtma ile kütle artışı %0.53 olarak gözlenmiş, oksitlenme hızı 12.38×10^{14} oksijen/sn olarak hesaplanmıştır. Alaşım 1 için azotlu ve azotsuz ortamlardaki oksitlenme hızları tablo 6.10' da görülmektedir.



Şekil 6.10. Alaşım 1 numunesinin azot gazı bulunan bir ortamdaki TGA ölçüm sonuçları.



Şekil 6.11. Alaşım 1 numunesinin azot gazının olmadığı ortamdaki TGA ölçüm sonuçları.

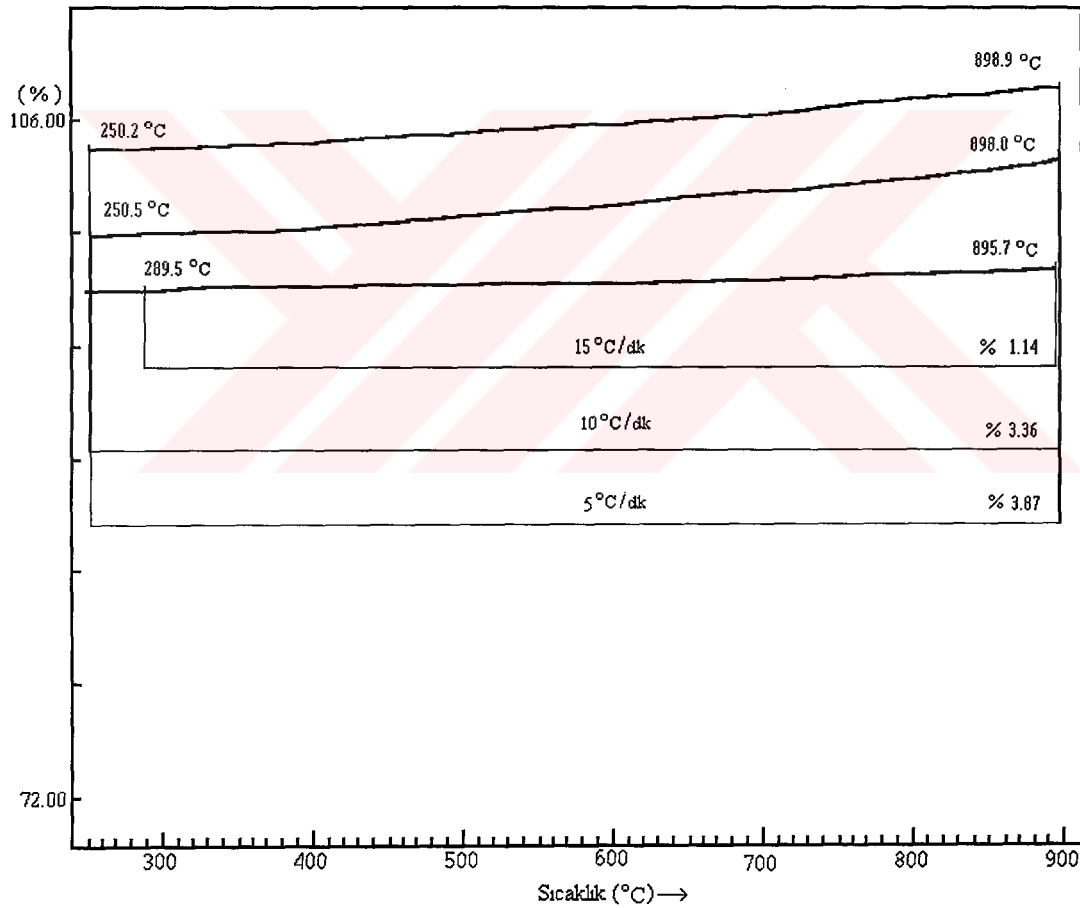
Tablo 6.10. Alaşım 1 için azotlu ve azotsuz ortamlardaki oksitlenme hızları.

Isıtma hızı (°C/dk)	Azotlu ortamda oksitlenme hızı ($\times 10^{14}$ oksijen/sn)	Azotsuz ortamda oksitlenme hızı ($\times 10^{14}$ oksijen/sn)
5	6.163	—
15	4.502	13.14
20	0.076	9.410
30	—	12.38

6.3.2. Alaşım 2 için termal analiz sonuçları

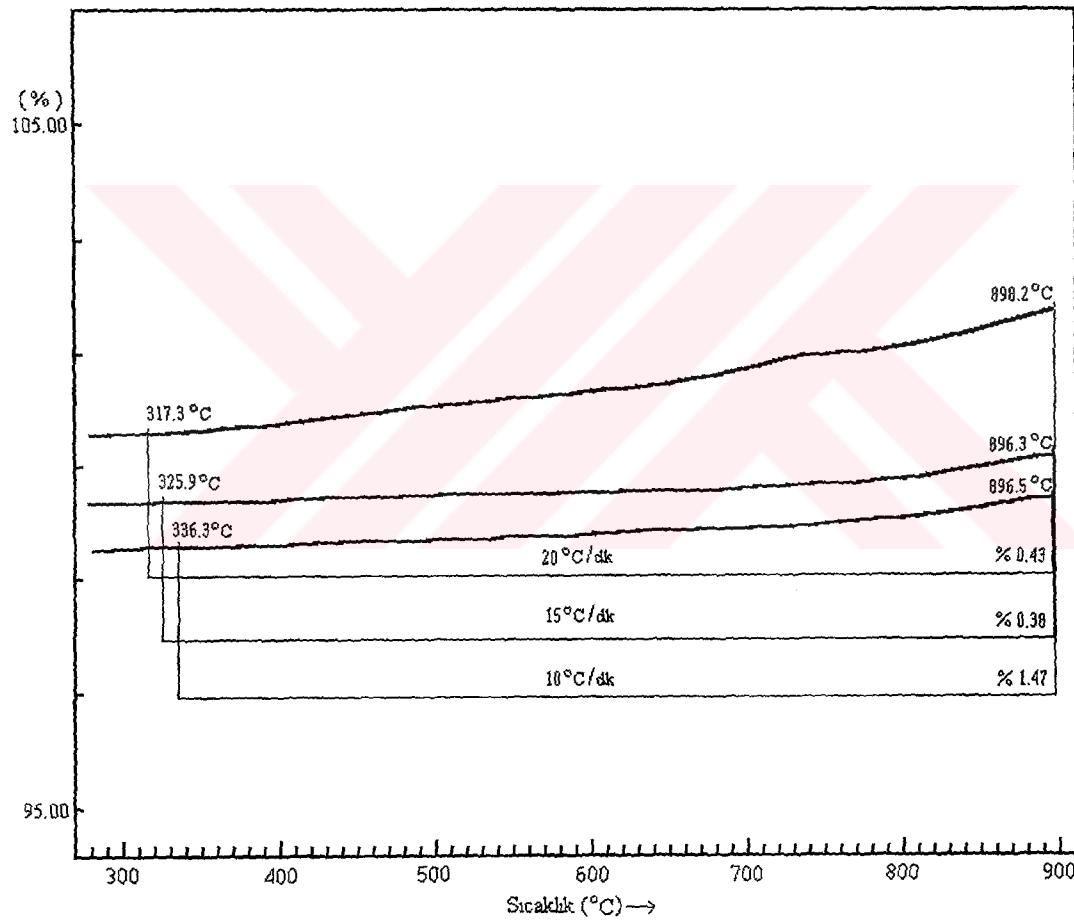
Şekil 6.12, toz halindeki alaşım 2 numunesinin homojenleştirildikten sonra ~3.5 mg' lık kütleinde, azot gazı bulunan bir ortamda sıcaklıkla meydana gelebilecek değişimlerin incelenmesi amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) ölçümünden alınan grafiği göstermektedir.

Bu numune, oda sıcaklığından ~900 °C' ye kadar 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk' lık hızla ısıtılmıştır. 5 °C/dk ile ısıtılan numunenin TGA eğrisi 250.5 °C' ye kadar yatay olarak kaldı. Bu sıcaklıktan 898 °C' ye kadar numunede %3.87' lik kütle artışı meydana geldiği gözlemlendi.



Şekil 6.12. Alaşım 2 numunesinin azot gazı bulunan bir ortamdaki TGA ölçüm sonuçları.

Başlangıçta ~3.5 mg olan numunenin kütlesi ısıtma işleminden sonra 3.63 mg' a yükselmiştir. Bu kütle artışı oksitlenmeden kaynaklanmaktadır. Bu verilerden, 5 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtılan numunenin oksitlenme hızı, 5.207×10^{14} oksijen/sn olarak hesaplandı. Numune 10 °C/dk hızla ısıtıldığında 250.2 °C' ye kadar yatay olan eğri, bu değerden 898.9 °C' ye kadar artış göstermiştir. Bu durumda numunede %3.36' lık kütle artışı olmuştur. Oksitlenme hızı ise, 5.196×10^{14} oksijen/sn' dir. Isıtma oranı 15 °C/dk olduğunda, TGA eğrisindeki artış 289.5 °C ile 895.7 °C arasında olmuştur. Kütle artışı %1.14' dür. Oksitlenme hızı, 4.952×10^{14} oksijen/sn' dir.



Şekil 6.13. Alaşım 2 numunesinin azot gazının olmadığı ortamdaki TGA ölçüm sonuçları.

Tablo 6.11. Alaşım 2 için azotlu ve azotsuz ortamlardaki oksitlenme hızları.

Isıtma hızı (°C/dk)	Azotlu ortamda oksitlenme hızı ($\times 10^{14}$ oksijen/sn)	Azotsuz ortamda oksitlenme hızı ($\times 10^{14}$ oksijen/sn)
5	5.207	–
10	5.196	11.52
15	4.952	5.326
20	–	6.498

5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk'lık hızla azotlu ortamda numunenin oksitlenme hızları karşılaştırılırsa, ısıtma oranı arttığında oksitlenme hızının azaldığı görülür.

Alaşım 2 toz numunesinin, homojenleştirme işleminden sonra ortamda azot gazı olmadan TGA ölçümleri alındı. Bu ölçümler yine oda sıcaklığından ~900 °C'ye kadar yapıldı. Isıtma oranları 10 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk olarak seçildi. Bu alınan ölçüm sonuçları şekil 6.13' de verilmiştir. 10 °C/dk'lık ısıtma durumunda, numunenin oksitlenmeye başladığı sıcaklık 336.3 °C olarak ölçülmüştür. 896.5 °C'ye kadar numune ısıtıldığında kütlede %1.47'lik artış olmuştur. Aynı numune, azotlu ortamda aynı ısıtma oranı ile ısıtıldığında kütle artışı daha az olmuştur. Burada, oksitlenme hızı 11.52×10^{14} oksijen/sn' dir. Numuneyi, dakikada 15 °C ısıttığımızda, 325.9 °C' den sonra kütle artmaya başlamıştır. Toplam kütle artışı %0.38, oksitlenme hızı ise 5.326×10^{14} oksijen/sn olarak bulunmuştur. 20 °C/dk ısıtma ile kütle artışı %0.43 olarak gözlenmiş, oksitlenme hızı 6.498×10^{14} oksijen/sn olarak hesaplanmıştır.

6.4. Metalografik Gözlem Sonuçları

Kullanılan Cu-11Al-3.82Ni ve Cu-11Al-3.38Ni ağırlık yüzdeli alaşımlardan alınan numuneler homojenleştirildi. Homojenleştirilen bu numuneler bölüm 5.1' de verilen ısıtma işlemine tabi tutuldu. Bu işlemlerden sonra parlatılarak kimyasal olarak dağlanan parçalar optik gözleme hazır hale getirildi.

6.4.1. Alaşım 1' in metalografik gözlemleri

Üzerinde metalografik inceleme yapılacak olan Alaşım 1 numunelerinin hepsi, önce 930 °C' deki β -faz bölgesinde 30 dakika süre ile homojenleştirildi ve sonra farklı ortamlarda soğutuldular.

Şekil 6.14' de, 930 °C' de 30 dakika süre ile homojenleştirildikten sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı verildi. Bu fotoğrafta dört farklı yönelime sahip tane görülmektedir. Tanenin birinde martensit plakalar belirgin olmasına rağmen diğer tanelerde plakalar çok belirgin değildir.

Alaşım 1' in homojenleştirildikten sonra %10 NaOH çözeltisinde (~ 5 °C) soğutulan numunesinden çekilen fotoğraf şekil 6.15' de verilmiştir. Burada birden fazla tane görülmektedir. Bazı tanelerin hacimlerinin küçük olmasına karşın bazı taneler daha büyüktür ve taneler içinde martensit plakalar açık şekilde görülmektedir. Ayrıca, taneler içindeki plakalar çok farklı büyüklüklere ve farklı şekillere sahiptirler. Sağ taraftaki büyük tane içinde farklı yönelimlere sahip plakalar gözlenmektedir.

Homojenleştirildikten sonra tuzlu-buzlu suda soğutulup daha sonra 200 °C' deki yağ içerisinde 30 dakika beklenildikten sonra tekrar tuzlu-buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinden alınan yüzey fotoğrafı şekil 6.16' da verilmiştir. Buradaki taneler, -5 °C' de soğutulan numunedeki tanelere göre daha büyüktür. Orta kısımda oluşan büyük bir tane görülmektedir. Tane sınırları bazı yerlerde belirgin, bazı yerlerde ise birbirinin içine girmiş olarak görülmektedir. Özellikle ortadaki büyük tanede V şekilli martensit plakalar gözlenmektedir. Aynı alaşımın oda sıcaklığında (~ 17 °C) suda soğutulduktan sonra çekilen yüzey fotoğrafı şekil 6.17' de verilmiştir. Burada taneler biraz daha büyümüş ve martensit plakalar daha belirgin duruma gelmiştir.

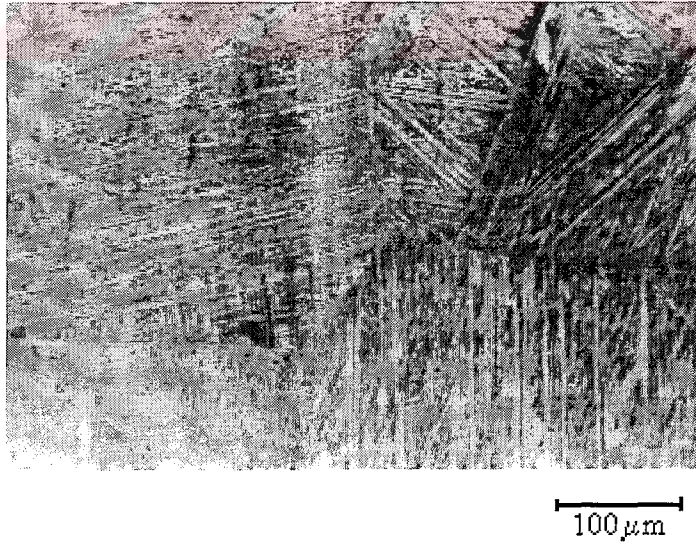
β -faz bölgesinde 30 dakika tutulduktan sonra tuzlu-buzlu suda (~ 0 °C) soğutulan numunenin resmi şekil 6.18' de görülmektedir. Burada görülen tane hacimleri şekil 6.16 ve şekil 6.17' deki tanelere göre daha küçük ve tane sınırları daha belirgindir. Bu fotoğrafta dikkat çeken birkaç nokta da taneler içinde yeni tanelerin oluşmaya başlaması ve aynı tane içinde farklı şekilde martensitlerin oluşmasıdır. Bazı tanelerde V şekilli martensitlerle birlikte iğne şekilli martensitler oluşmuştur.

Şekil 6.19' daki fotoğraf, homojenleştirildikten sonra kaynayan (~ 100 °C) suda 30 dakika bekletilen ve tuzlu-buzlu suda soğutulan numuneden çekilmiştir. Bu yüzey

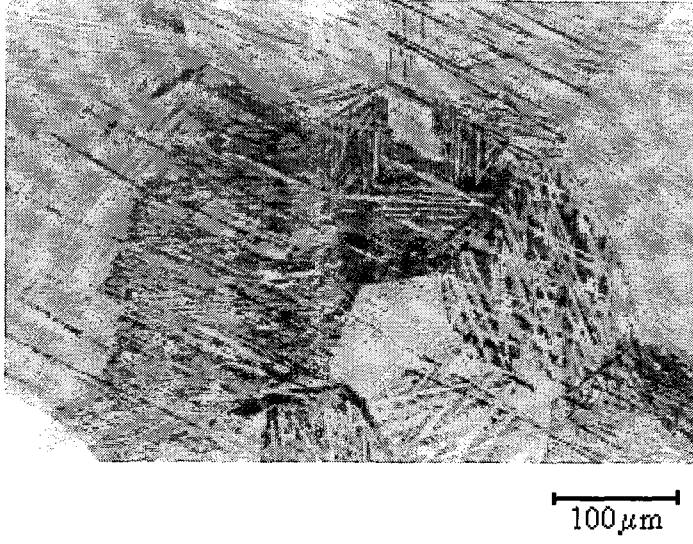
fotoğrafi, daha önceki fotoğraflardan daha farklı görülmektedir. Burada tanelerin biraz büyüdüğü, tane içlerinde martensit plakaları yanında çökelti fazlarının (açık gri bölge) olduğu görülmektedir. Buradan; homojenleştirilen numune 100 °C' ye soğutulduğunda tanelerin 0 °C' ye soğutulduğundaki tanelere göre daha büyük olduğu ve 30 dakikalık bekleme süresinde yapı içinde çökeltilerin oluştuğu anlaşılmaktadır.

Aynı numune önce tuzlu-buzlu suda ani soğutma sonrası 100 °C' deki suda 30 dakika süreyle bekletildikten sonra tekrar tuzlu-buzlu suda soğutulduktan sonra, çekilen yüzey fotoğrafı şekil 6.20' de görülmektedir. Burada taneler, şekil 6.18' deki tanelerden daha büyüktür, fakat çökelti fazı çok fazla değildir. Burada dikkati çeken nokta taneler içinde farklı yönelimli martensit plakaları oluşmasıdır.

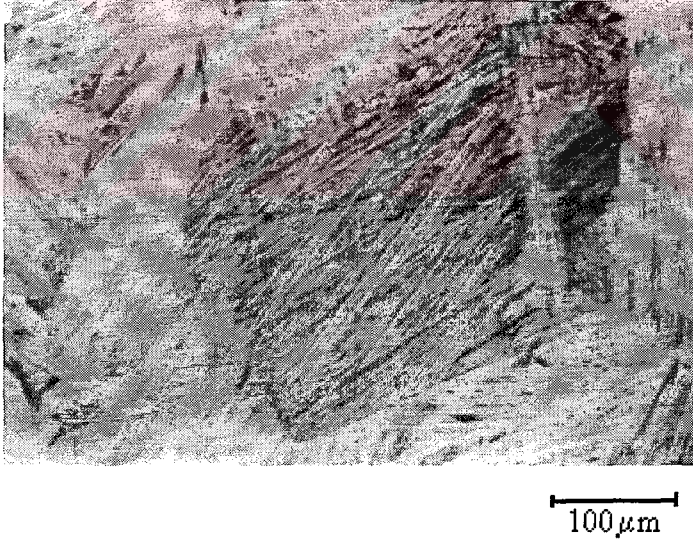
Alaşım 1 numunesi, homojenleştirildikten sonra 200 °C' deki yağ banyosu içinde ani soğutmaya tabi tutuldu. Bu sıcaklıkta 30 dakika bekletildikten sonra tuzlu-buzlu suda soğutuldu. Daha sonra yüzey fotoğrafı çekildi (şekil 6.21). Bu yüzey fotoğrafı dört tanenin birleştiği yeri göstermektedir. Fakat tane sınırları çok belirgin değildir. Martensit plakaları üzerinde oluşan bazı bandlar görülmektedir. Tanelerin hacimleri de, öteki mikrograflardaki tanelere göre oldukça büyüktür. Bunun sebebi austenit bitiş sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa kadar ani olarak soğutmadır.



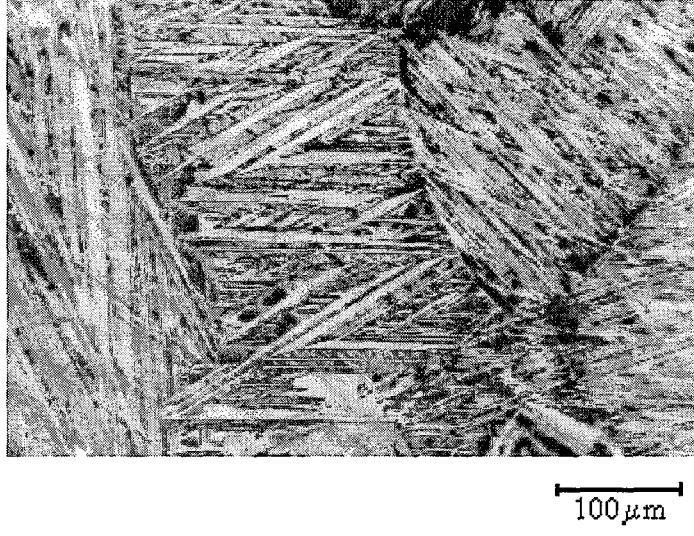
Şekil 6.14. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı.



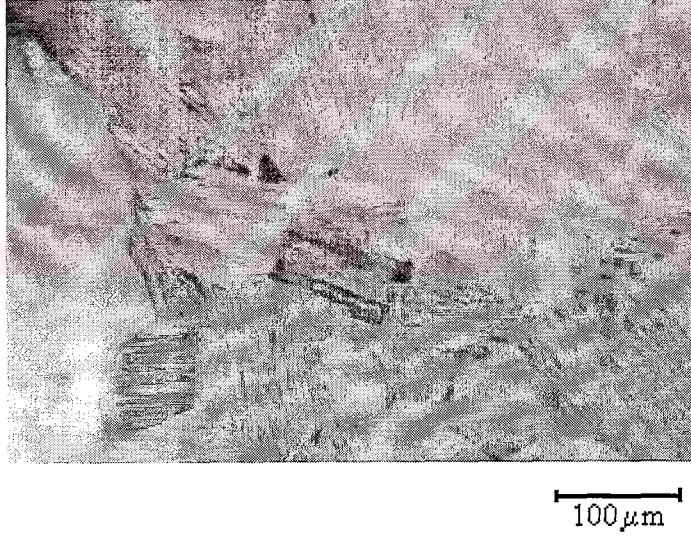
Şekil 6.15. %10NaOH çözeltisinde soğutulan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı.



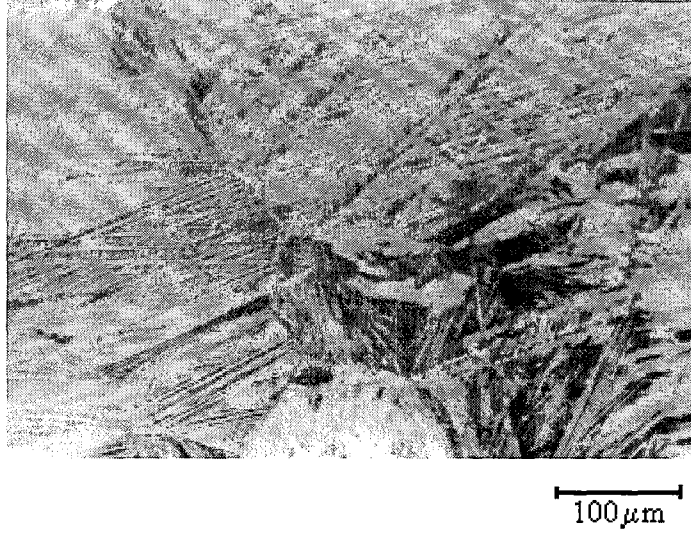
Şekil 6.16. Homojenleştirildikten sonra tuzlu-buzlu suda soğutulan ve 200 °C' de 30 dk bekletildikten sonra tekrar tuzlu-buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı.



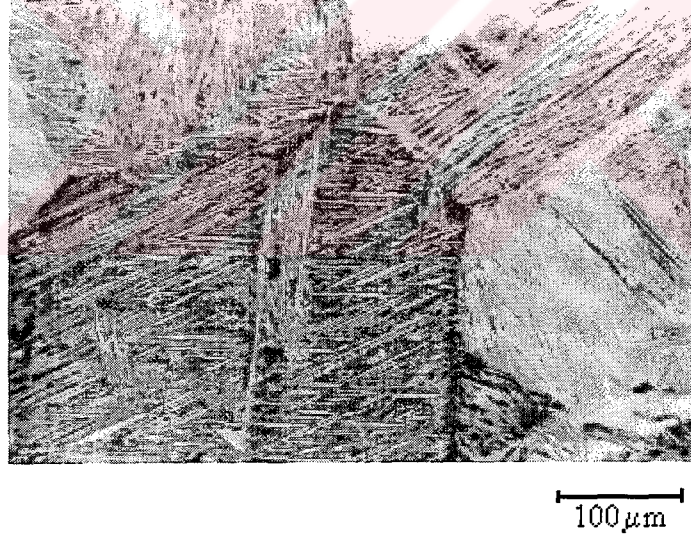
Şekil 6.17. Oda sıcaklığındaki suda (~17 °C) soğutulan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı.



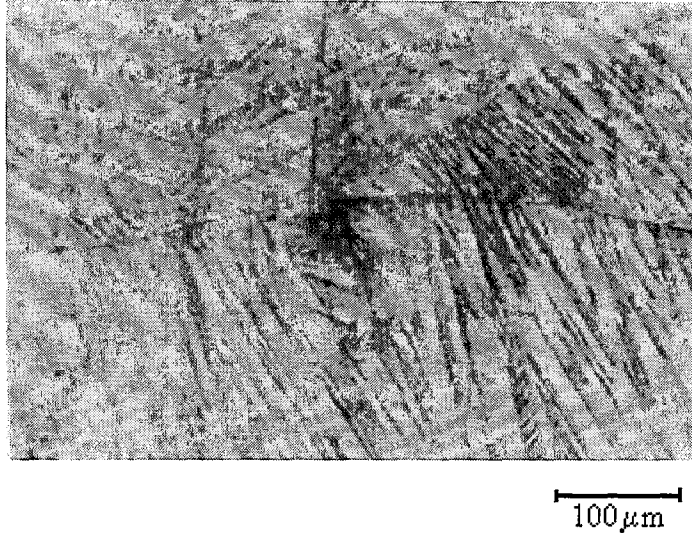
Şekil 6.18. Tuzlu-buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı.



Şekil 6.19. Homojenleştirildikten sonra 100 °C’ deki kaynayan suda 30 dk bekletilip tuzlu-buzlu suda soğutulması yapılan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı.



Şekil 6.20. Homojenleştirildikten sonra tuzlu-buzlu suda soğutulan ve 100 °C’ de 30 dk bekletildikten sonra tekrar tuzlu-buzlu suda soğutulan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı.



Şekil 6.21. Homojenleştirildikten sonra 200 °C’ deki yağda 30 dk bekletilip tuzlu-buzlu suda soğutulması yapılan Alaşım 1 numunesinin yüzey fotoğrafı.

6.4.2. Alaşım 2’ nin metalografik gözlemleri

Cu-11Al-3.38Ni ağırlık yüzdeli Alaşım 2 numuneleri, 920 °C’ de β -faz bölgesinde 30 dakika süre ile homojenleştirildikten sonra farklı ortamlarda soğutuldular.

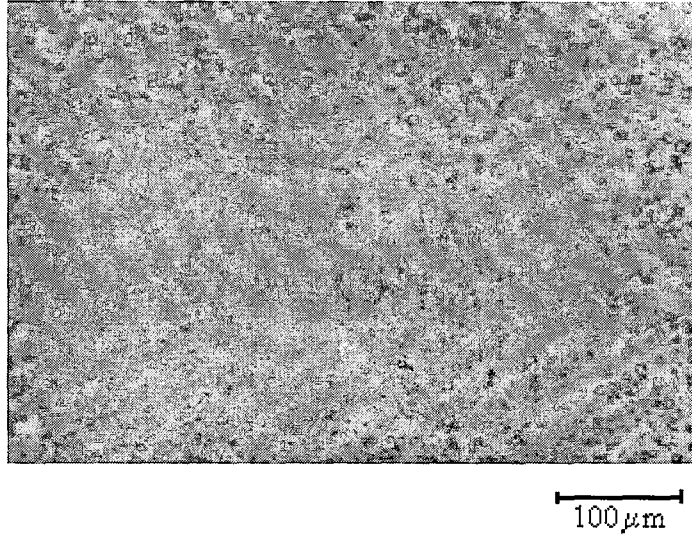
Şekil 6.22’ deki mikrograf, homojenleştirildikten sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılan numuneden alındı. Bu işlem sonunda, numunelerin içinde oldukça yoğun çökelti fazı oluştuğu gözlemlendi. Bu mikrografta üç tanenin sınırı görülmektedir ve martensit yapıya rastlanmamaktadır.

Şekil 6.23 doğrudan %10NaOH çözeltisinde soğutulan numuneden alınan mikrograftır. Burada tane sınırları çok belirgin olan üç tane görülmektedir. Çok az sayıda martensit plaka görülmesine rağmen yoğun çökelti fazı mevcuttur. Bir diğer numune, önce tuzlu-buzlu su içerisine atılıp sonra 100 °C’ deki kaynayan suda 30 dakika üst-soğutulduktan sonra tekrar tuzlu-buzlu suda soğutuldu. Bu numuneden alınan mikrograf şekil 6.24’ de görülmektedir. Burada çökelti fazlarının yanında martensit plakaların daha belirgin olduğu görüldü. Şekil 6.25’ deki mikrograf oda sıcaklığındaki (~17 °C) suda soğutulan numuneden alınmıştır. Martensit plakalar daha belirgin olarak görülmektedir. Taneler içinde farklı yönelimlere sahip plakalar mevcuttur.

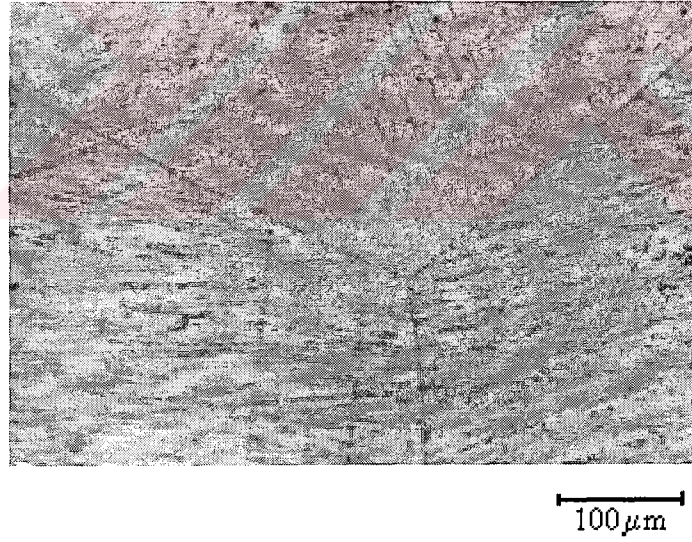
Homojenleştirilen Alaşım 2 numunesinin tuzlu-buzlu suda ani soğutmaya tabi tutulduktan sonra alınan yüzey fotoğrafı şekil 6.26' da verilmiştir. Şekil 6.23, şekil 6.24 ve şekil 6.25' deki fotoğraflarda martensit plakaları tam net olmamasına rağmen şekil 6.26' daki fotoğrafta oldukça belirgin martensit plakaları görülmektedir. Aynı tane içinde, farklı yönelimlere sahip plakalar ve farklı şekilli plakalar bulunmaktadır. Önce kaynayan suya atılıp 30 dakika bekletilen ve tuzlu-buzlu suda soğutulan numunede farklı fazlar oluşarak, taneler belirgin hale geldiği ve diğer işlemlere göre büyüklüklerinin arttığı gözlemlendi. Martensit plakalar çok belirgin değildir (şekil 6.27).

Şekil 6.28' deki fotoğraf, tuzlu-buzlu suda soğutulduktan sonra 200 °C' lik yağ banyosunda 30 dakika yaşlandırılan ve daha sonra tuzlu-buzlu suda soğutulan numuneden alındı. Aynı ısısal işleme tabi tutulmuş Alaşım 1' e ait fotoğrafta çökelti fazları görülmesine rağmen, bu numunede çökelti fazları yerine martensit plaka oluşumu gözlemlenmiştir. Tanelerin hacmi, önceki ısısal işlemlere göre daha da büyümüştür. Bu fotoğraf dan görüldüğü gibi taneler genellikle uyumlu plakalardan oluşmuştur. Fotoğrafın sağ tarafındaki tanede daha belirgin olarak görülen, V şekilli martensit plakaları üzerinde, yüksek sıcaklıktan ani olarak soğutma sonucu oluştuğu tahmin edilen, enine plakalar oluşmuştur.

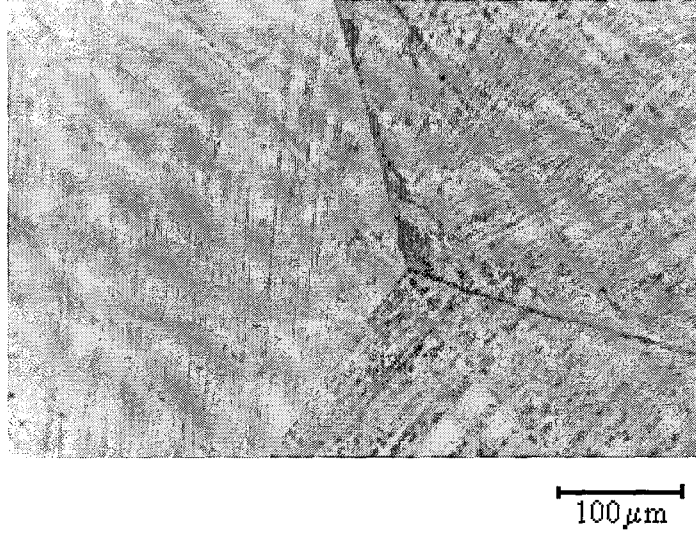
Homojenleştirme işleminden hemen sonra doğrudan 200 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda, 30 dakika bekletildikten sonra tuzlu-buzlu suda soğutulan numunenin yüzey fotoğrafı şekil 6.29' da verilmiştir. Bu fotoğrafta üç tane görülmekte ve yine şekil 6.24 ve şekil 6.27' deki gibi yoğun çökelti fazları bulunmaktadır.



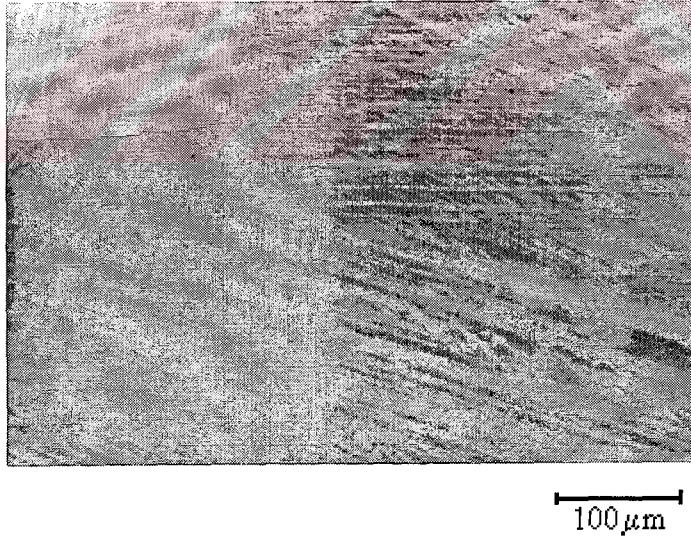
Şekil 6.22. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı.



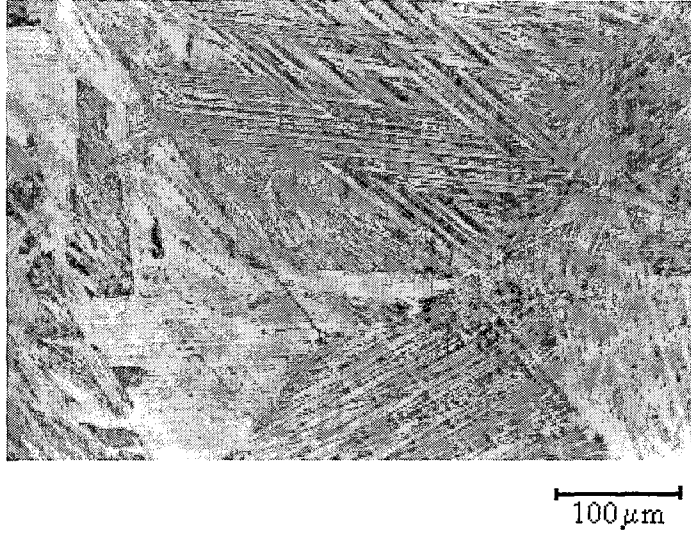
Şekil 6.23. %10NaOH çözeltisinde soğutulan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı.



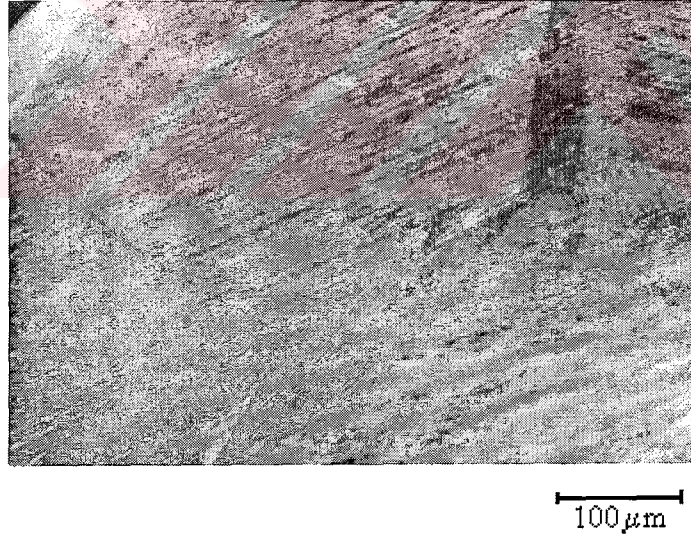
Şekil 6.24. Homojenleştirildikten sonra tuzlu-buzlu suda soğutulan ve 100 °C’ de 30 dk bekletildikten sonra tekrar tuzlu-buzlu suda soğutulan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı.



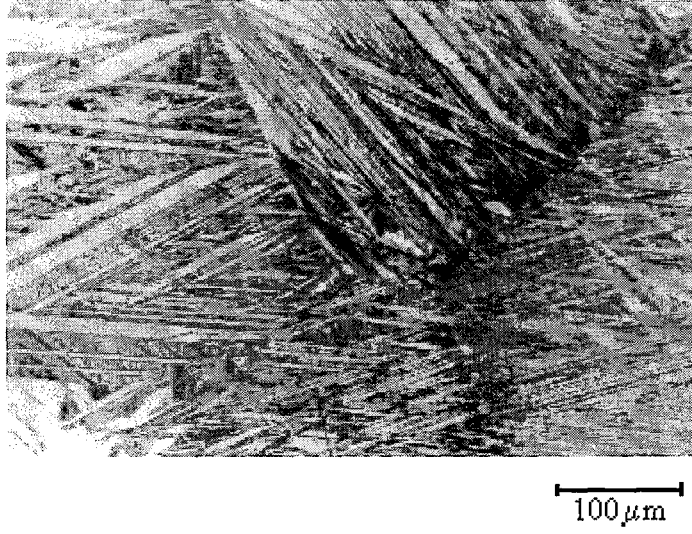
Şekil 6.25. Oda sıcaklığındaki suda (~17 °C) soğutulan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı.



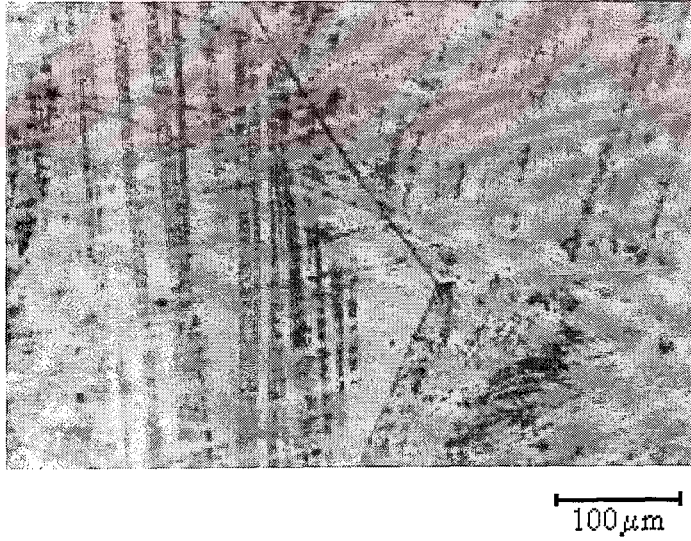
Şekil 6.26. Tuzlu-buzlu suda (0 °C) soğutulan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı.



Şekil 6.27. Homojenleştirildikten sonra 100 °C' deki kaynayan suda 30 dk bekletilip tuzlu-buzlu suda soğutulması yapılan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı.



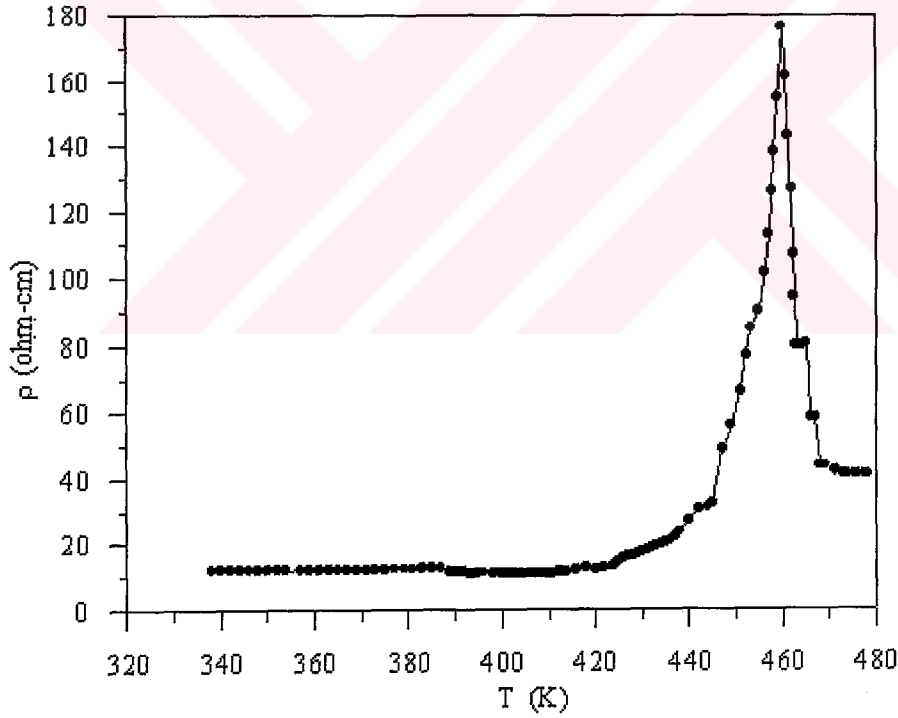
Şekil 6.28. Homojenleştirildikten sonra tuzlu-buzlu suda soğutulan ve 200 °C’ de 30 dk bekletildikten sonra tekrar tuzlu-buzlu suda soğutulan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı.



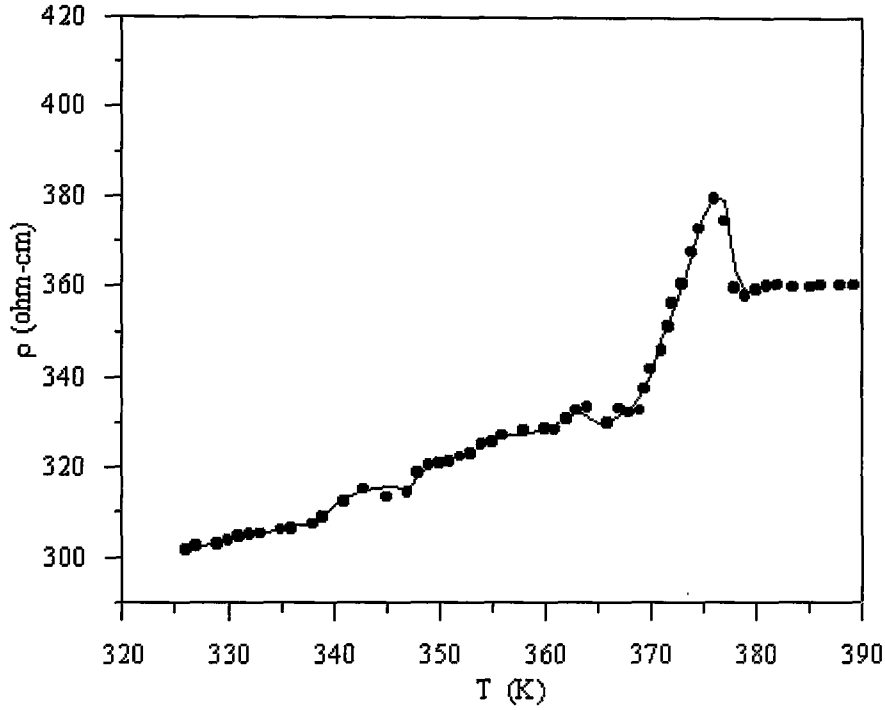
Şekil 6.29. Homojenleştirildikten sonra 200 °C’ deki yağda 30 dk bekletilip tuzlu-buzlu suda soğutulması yapılan Alaşım 2 numunesinin yüzey fotoğrafı.

6.5. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

Martensitik dönüşüm gösteren alaşımların iletkenlikleri, sıcaklık değişmelerine karşı oldukça duyarlıdır (Funakubo, 1987). Alaşım 1 numunesi 930 °C’ de 30 dakika Alaşım 2 ise 920 °C’ de 30 dakika bekletilip tuzlu-buzlu suda ani soğutulduktan sonra sıcaklığa bağlı olarak alınan iletkenlik ölçümleri şekil 6.30 ve şekil 6.31’ de ayrı ayrı verildi. Bu grafiklerde görüldüğü gibi sıcaklık değişimine karşı alaşımların elektriksel iletkenlikleri değişmektedir. Bu grafiklerden alaşımların austenit başlama ve bitiş sıcaklıkları tespit edilip, A_s ve A_f değerleri sırasıyla Alaşım 1 için 430 K ve 475 K, Alaşım 2 için ise 365 K ve 380 K olarak belirlendi. Austenit başlama ve bitiş sıcaklıkları değerleri, °C cinsinden yazılacak olursa Alaşım 1 için 157 °C ve 202 °C, Alaşım 2 için ise 92 °C ve 107 °C olarak bulunur. Bu değerler Alaşım 1 ve Alaşım 2’ nin DSC sonuçları ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak aynıdır.



Şekil 6.30. Alaşım 1’ in sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi eğrisi.



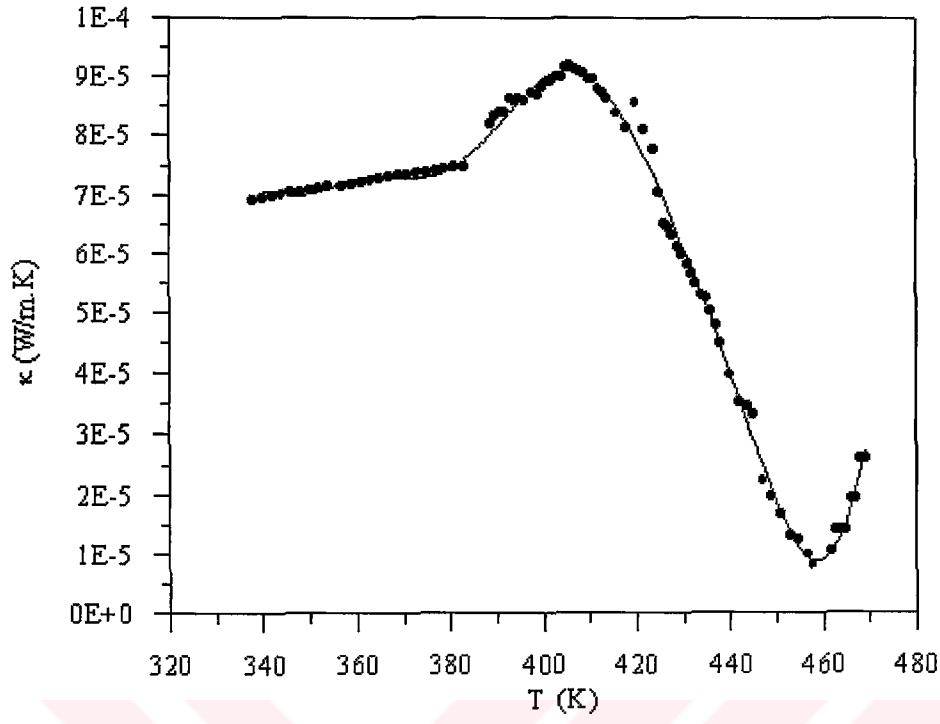
Şekil 6.31. Alaşım 2' nin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi eğrisi.

6.6. Termal İletkenlik Ölçüm Sonuçları

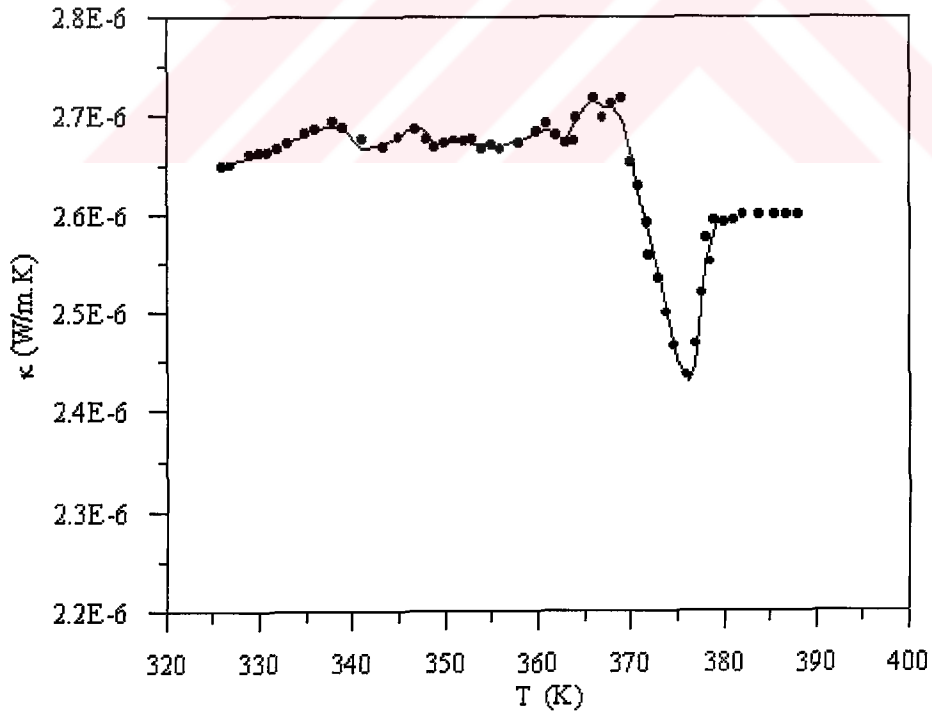
Alaşım 1 ve Alaşım 2 numunelerinin termal iletkenlikleri sıcaklığa karşı ölçüldü ve termal iletkenlik-sıcaklık grafikleri şekil 6.32 ve şekil 6.33' de verildi. Çizilen grafiklerde her bir sıcaklık için ölçülen termal iletkenlik değerleri görülmektedir. Buna göre Alaşım 1 için austenit başlama sıcaklığı A_s yaklaşık olarak 408 K iken buna karşılık gelen termal iletkenlik değeri 9×10^{-5} (W/mK) olmakta ve aynı şekilde, austenit bitiş sıcaklığı A_f yaklaşık olarak 460 K ile başlamakta ve buna karşılık termal iletkenlik değeri 1×10^{-5} (W/mK) olmaktadır.

Benzer şekilde, Alaşım 2 için austenit başlama sıcaklığı A_s yaklaşık olarak 365 K ve buna karşılık termal iletkenlik 2.7×10^{-6} (W/mK) olarak bulunmuştur ve austenit bitiş sıcaklığı A_f ise yaklaşık olarak 376 K ve bu sıcaklığa karşılık gelen termal iletkenlik değeri $2 \times 44 \times 10^{-6}$ (W/mK) olarak bulunmuştur.

Dönüşümün başladığı sıcaklıkta termal iletkenlik değerinin en büyük ve dönüşümün bittiği sıcaklıkta ise termal iletkenlik değerinin en küçük değer aldığı görüldü.



Şekil 6.32. Alasım 1' in termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi eğrisi.



Şekil 6.33. Alasım 2' nin termal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi eğrisi.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Sonuçları

Alaşım 1 ve Alaşım 2 numunelerinin farklı ısıtma işlemleri sonucu ters ve ileri dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi ve Alaşım 2 numunesinin oda sıcaklığında 79.61 MPa'lık zor altında yaşlandırılarak dönüşüm sıcaklıklarının bulunması için Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) tekniği kullanıldı. Bu sonuçlardan hem Kissinger hem de Augis-Bennet metoduyla ters dönüşümler için aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bu sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

a) Şekil 6.2 ve 6.3' de gösterilen ve farklı ısıtma işlemlere tabi tutulan numunelerin ileri ve ters dönüşümlerine ait DSC eğrilerine bakıldığında homojenleştirildikten sonra %10NaOH (~-5 °C) çözeltisinde soğutulan numunenin austenit ve martensit başlama ve bitiş sıcaklıklarının diğer dönüşüm sıcaklıklarıyla karşılaştırıldığında hemen hemen en küçük değere sahip olduğu görüldü.

b) Alaşım 1' in farklı ısıtma hızları için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Alaşım 2 için hesaplanandan daha fazladır. Bu durum, alaşım kompozisyonuna bağlıdır.

c) Alaşım 1 ve Alaşım 2 için farklı iki metotla hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri birbirlerine oldukça yakın sonuçlar vermiştir.

d) Alaşım 1 ve Alaşım 2 için hesaplanan A_f - A_s değerleri ısıtma hızı arttıkça artmaktadır. Böylece, ileri dönüşüm sıcaklık aralığı artmakta ve dönüşüm, ısıtma hızı arttıkça daha geç tamamlanmaktadır.

e) Alaşım 2 numunesine uygulanan zorun süresinin artışı ileri ve ters dönüşüm sıcaklıklarının artışına sebep olmaktadır.

f) Zor uygulanan Alaşım 2 numunesinde 1, 3 ve 5 saatlik yaşlanma zamanında dönüşüm sıcaklıklarının küçük miktarlardaki artışı, 65 saatlik yaşlanma zamanında en yüksek değere ulaşmıştır. Bu da numunenin zor altında yaşlanmasıyla kararlılığının bozulduğunu gösterir.

g) Alaşım 1 ve Alaşım 2 numunelerinin yapılan tüm deneyleri incelendiğinde martensit→austenit geçişindeki entropi değişimlerinin, austenit→martensit geçişindeki entropi değişimlerinden daha düşük olduğu görüldü.

7.2. Mağnetik Ölçüm Sonuçları

Mağnetik ölçüm sonuçlarından;

- a) Her iki alaşımın oda sıcaklığında paramağnetik özellik gösterdiği bulundu.
 - b) Alaşımların mağnetik alınganlıklarının homojenleştirildikten sonra arttığı görüldü. Bu da düzensiz yapıdan düzenli yapıya geçişi gösterir.
 - c) Alaşım 1' e göre Alaşım 2' nin alınganlık değeri daha büyük olarak bulundu.
- Buradan alaşım yüzdelерinin mağnetikliği etkilediği sonucuna varıldı.

7.3. Termal Analiz Sonuçları

Alaşım 1 ve Alaşım 2' den alınan numunelerin, sıcaklığı artırıldığında kütlelerinde artış meydana geldiği ölçümler sonucunda tespit edilmiştir. Kütlelerdeki bu artış, her iki numunede de ısıtma oranı artıkça azalmaktadır. Bu kütle artışları, β -faz bölgesinde homojenleştirilen numunelerin azotlu ortamdaki artışın azotsuz ortamdakine göre daha az olduğu ölçümler sonucunda ortaya çıkmıştır. Kütle artışları, oksitlenmeden kaynaklanmaktadır. Alaşım 1' in oksitlenme hızı, Alaşım 2' ye göre biraz daha fazladır. Bulunan sonuçlar değerlendirildiğinde yüksek sıcaklıklarda bu tür alaşımlar oksitlenmeye meyillidirler. Bunu önlemek için yüksek sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda ortama azot veya argon gazı verilmesi gerekmektedir.

7.4. Metalografik Gözlem Sonuçları

Alaşım 1 ve Alaşım 2, β -faz bölgesinde homojenleştirildikten sonra çeşitli soğutma işlemlerine tabi tutuldular. Bu ısıtma işlemler sonunda her iki alaşımda metalografik gözlemler yapılarak aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

a) Alaşım 1 ve Alaşım 2' nin homojenleştirildikten sonra oda sıcaklığında kendi haliyle soğuduktan sonra alınan mikrografları şekil 6.14 ve 6.22' de görüldüğü gibidir. Alaşım 1' de martensit plakalar ve taneler mevcut olup, Alaşım 2' de ise tane sınırları belirgin olduğu halde yoğun çökelti fazı görülmektedir.

b) Her iki alaşımın ~ -5 °C' ye soğutmadan sonra alınan mikrograflarında, taneler açık şekilde görülmektedir (şekil 6.15 ve 6.23). Alaşım 1' in tane hacimleri

Alaşım 2' ye göre çok küçüktür. Alaşım 1' de martensit plakalar çok belirgindir. Fakat Alaşım 2' de çok az sayıda martensit plakalar görülmesine rağmen gri bölgelerin austenit yapıya ait olduğu sanılmaktadır.

c) Şekil 6.21 ve 6.29' da alaşımların ~ 200 °C' de 30 dakika yaşlandırıldıktan sonra soğutulan numunelerinden alınan mikrografları görülmektedir. Her iki mikrografta martensit plakalar açık şekilde görülmektedir. Alaşım 2' nin tane hacminin Alaşım 1' in tane hacminden büyük olduğu gözlenmektedir.

d) Homojenleştirildikten sonra oda sıcaklığındaki suda soğutulan numunelerden alınan mikrograflar şekil 6.17 ve 6.25' de verilmiştir. Alaşım 1' de V şekilli martensitler gözlenmesine rağmen Alaşım 2' de martensit plakaları yanında çökelti fazları da görülmektedir.

e) Tuzlu-buzlu suda soğutulan her iki alaşımdan alınan mikrograflardan görüldüğü gibi martensit plakalar çok belirgindir, fakat Alaşım 2' nin tane hacmi Alaşım 1' in tane hacmine göre daha büyük görülmektedir.

f) 100 °C' ye soğutulup, bu sıcaklıkta 30 dakika yaşlandırılan Alaşım 1 numunesinde martensit-austenit yapı birlikte görülmektedir. Alaşım 2 numunesi ise austenit yapıdadır.

g) β -faz bölgesinden ~ 0 °C' ye soğutulan daha sonra 100 °C' de ara tavlamaya tabi tutulan numunelerden alınan mikrograflar şekil 6.20 ve 6.24' de verilmiştir. Burada Alaşım 1' in mikrografı incelendiğinde, özellikle ani soğutulan numunelerde tane içlerinde birbiriyle uyumlu plaka gruplarının varlığı dikkat çekmektedir. Bu plakalar tane sınırlarında kesilmiştir. Ani soğutmadan taneler içinde farklı yönelimlere sahip plakalarda oluşmuştur (Delaey, vd., 1978). Alaşım 2 numunesinin mikrografında yaşlandırma austenit faz bölgesi civarında olduğu için çok az sayıda martensit plaka olmasına rağmen austenit fazda görülmektedir.

7.5. Elektriksel İletkenlik Sonuçları

Şekil 6.30 ve şekil 6.31' de elektriksel iletkenlikleri ölçülen alaşımların austenit başlama ve bitiş sıcaklıkları (A_s ve A_f değerleri) sırasıyla Alaşım 1 için 430 K ve 475 K, Alaşım 2 için ise 365 K ve 380 K olarak belirlendi. Austenit başlama ve bitiş sıcaklık değerleri, °C cinsinden yazılacak olursa Alaşım 1 için 157 °C ve 202 °C, Alaşım 2 için

ise 92 °C ve 107 °C olarak bulunur. Bu değerler Alaşım 1 ve Alaşım 2' nin DSC sonuçlarına bakıldığında yaklaşık olarak aynıdır. Elektriksel iletkenlik ölçümünün dönüşüm sıcaklıklarını belirlemede kullanılabilir olduğu belirlendi.

7.6. Termal İletkenlik Sonuçları

Alaşım 1 ve Alaşım 2 numunelerinin termal iletkenlikleri sıcaklığa karşı ölçüldü ve Alaşım 1 için A_s yaklaşık olarak 135 °C iken buna karşılık gelen termal iletkenlik değeri 9×10^{-5} (W/mK) ve A_f yaklaşık olarak 187 °C iken buna karşılık termal iletkenlik değeri 1×10^{-5} (W/mK) olarak belirlendi, Alaşım 2 için ise A_s yaklaşık olarak 92 °C ve buna karşılık termal iletkenlik 2.7×10^{-6} (W/mK) olarak belirlenmekte A_f ise yaklaşık olarak 103 °C iken buna karşılık termal iletkenlik değeri 2.44×10^{-6} (W/mK) olarak görülmektedir.

Neticede dönüşümün başladığı sıcaklıkta termal iletkenlik değeri en büyük ve dönüşümün bittiği sıcaklıkta ise termal iletkenlik değeri en küçüktür. Böylece termal iletkenlik ölçümü yardımıyla katıhal faz dönüşümlerinin dönüşüm sıcaklıklarının belirlenebileceği sonucuna varıldı.

8. KAYNAKLAR

ADIGÜZEL, O., (1995). Martensite Ordering and Stabilization in Copper Based Shape Memory Alloys. **Materials Resarch Bulletin**, 30, 755-760.

ADIGÜZEL, O. and CEYLAN, M., (1988). Shape Memory Phenomena in Noble Metal Copper Based Alloys. **J. Inst. Sci. Techn., Gazi Ün.**, 1, 1, 35-41.

AYDOĞDU, A., (1995). Şekil Hatırlamalı CuAlNi Alaşımlarındaki Martensitik Dönüşümler Üzerinde Termal Yaşlandırma Etkileri. **Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.**

AYDOĞDU, A., AYDOĞDU, Y. and ADIGÜZEL, O., (1997). The Influence of Ageing on Martensite Ordering and Stabilization in Shape Memory Cu-Al-Ni Alloys. **Materials Research Bulletin** 32, 507-513.

AYTEKİN, V., (1966). Metalurji Termodinamiği. **İstanbul Teknik Ün.**, Berksoy Matbaası, İstanbul.

BARRETT, C.S. and MASSALSKI, T.B., (1980). Structure of Metals. **Pergamon Press, Oxford**, 270-276.

BLOOR, D., BROOK, R.J., FLEMINGS, M.C., MAHAJAN, S. and CAHN, R.W., (1994). The Encyclopedia of Advanced Materials. **Cambridge University Press, Cambridge.**

CHRISTIAN, J.K., (1975). The Theory of Transformation in Metals and Alloys. **Part 1, Pergamon Press, Hungary.**

ÇAKMAK, S., (1992). Bakır Bazlı Alaşımlarda Martensit Varyantlarının Grup Kombinasyonları. **Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.**

DELAEY, L., DERUYTTERE, A., AERNOUDT, E. and ROSS, J.R., (1978). Shape Memory Effect, Superelasticity and Damping in Copper-Zinc-Aluminium. **INCRA Report R1, Belgium.**

DELAEY, L., KRISHNAN, R.V., TAS, H. and WARLIMONT, H., (1974). Thermoelasticity, Pseudoelasticity and the Memory Effects Associated with Martensitic Transformations. **Part 1, Journal of Materials Science, 9, 1521-1535.**

DELAEY, L., VAN PAEMEL, J. and STRUYVE, T., (1972). The Relations Between the Premartensitic Instability of the β -Phase and the Martensite Structures and the Shape Memory Effect in the Noble Metal Base Alloy. **Scripta Metall., 6, 507-518.**

DİKİCİ, M., (1993). Katıhal Fizikine Giriş. **19 Mayıs Üniversitesi Basım Evi, Samsun.**

DVORACK, M.A., KUWAND, N., PALAT, S., CHEN, H. and WAYMAN, C.M., (1983). Decomposition of a β 1-Phase Cu-Al-Ni Alloy at Elevated Temperature. **Scripta Metall. 17, 1333-1336**

FRIEND, C.M., (1986). The Effect of Applied Stress on the Reversible Strain in CuZnAl Shape Memory Alloys. **Scripta Metall., 20, 995-1000.**

FUNAKUBO, H., (1987). Shape Memory Alloys, (Japonca' dan İngilizce' ye çeviri), **J.B. Kennedy, 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.**

GOLESTANEH, A.A., (1984). Shape Memory Phenomena. **Physics Today, 62-70.**

HAASEN, P., (1986). Physical Metallurgy. **Translated By Janet MORDIKE, Cabridge University Press, Cabridge, London.**

HORNBOGEN, E., (1988). Fatigue of Copper-Base Shape Memory Alloys. Engineering Aspect of Shape Memory Alloys, Michigan State University, Kellogg Center, 5-7.August 1988, Unpublished Study.

JAMES, R.D. and HANE, K.F., (1999). Martensitic Transformations and Shape Memory Materials. *Acta Mater.* 48 (2000) 197-222.

KRISHNAN, R.V., DELAEY, L., TAS, H. and WARLIMONT, H., (1974). Thermoelasticity, Pseudoelasticity and the Memory Effects Associated with Martensitic Transformations. Part 2, *Journal of Materials Science*, 9, 1536-1544.

KUBO,H., SHIMIZU,K. and WAYMAN, C.M., (1977). Morphological and Structural Studies of Thermoelastic Martensites in a Ag-38At pct Zn Alloy, *Metallurgical Transactions A*, 8A, 493-501.

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 KIM, Y.G., (1990). Precipitation Kinetics in some Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys. *Scripta Metall.*, 24, 745-750.

LIU, W.G., ZHU, M., WANG, Z.G. and YANG, D.Z., (1992). The Influence of Morphology and Distribution of α Phase on the Properties of Polycrystalline CuZnAl Shape Memory Alloy. *Metallurgical Transactions A*, 23A, 2939-2941.

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.

MANOSA, L., JURADO, M., OBRADO, E., PLANES, A., ROMERO, R. and MORIN, M., (1998). A Comparative Study of the Post-Quench Behaviour 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.

MORRIS, M.A., (1992). High Temperature Properties of Ductile Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys with Boron Additions. **Acta Metall.**, **40**, 7, 1573-1586.

NISHIYAMA, Z., (1978). Martensitic Transformation. **Academic Press, New York**, 238-249.

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.**, **36**, 8, 1873-1889.

OTSUKA, K. and SHIMIZU, K., (1986). Pseudoelasticity and Shape Memory Effects in Alloys. **International Metal Reviews**, **31**, 3, 93-114.

ONARAN, K., (1991). Malzeme Bilimi Problemleri ve Çözümleri. **Bilim Teknik Yayınevi.**

PERKINS, J. and MUESING, W.E., (1983). Martensitic Transformation Cycling Effects in CuZnAl Shape Memory Alloys. **Metall. Trans. A**, **14A**, 33-36.

PERKINS, J. and SPONHOLZ, R.O., (1984). Stress-Induced Martensitic Transformation Cycling and Two Way Shape Memory Training in Cu-Zn-Al alloys. **Metall. Trans. A**, **15A**, 313-321.

POPS, H., (1966). Martensite in Ternary Cu-Zn Based Beta-Phase Alloys. **Trans. Of The Metallurgical Society of AIME, 236, 1532-1535.**

PRADO, M.O., DECORTE, P.M. and LOVEY, F., (1995). Martensitic Transformation in Cu-Mn-Al Alloys. **Scripta Metallurgica et Materialia, 33, 6, 877-883.**

RAPACIOLI, R. and AHLERS, M., (1977). Ordering in Ternary β -Phase CuZnAl Alloys. **Scripta Metall., 11, 1147-1150.**

RHINES, P.N., (1956). Phase Diagrams in Metallurgy Their Development and Application. **Materials Science and Engineering Series, New York, Toronto, London.**

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.**

SALZBRENNER, R.J. and COHEN, M., (1978). On the Thermodynamics of Thermoelastic Martensitic Transformations. **Acta Metallurgica, 27, 739-748.**

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.**

SEGUI, C. and CESARI, E., (1995). Ordering and Stabilization in Quenched CuAlNiMnB Alloys. **J. Mater. Sci., 30, 5770-5776.**

SHIMIZU, K. and TADAKI, T., (1984). Shape Memory Alloys. **Edited By Funakubo, H., Gordon and Breach Science Publishers.**

SING, S.C., MURAKAMI, Y. and DELAEY, L., (1978). Remarks on Ordering in Ternary β -Cu-Zn-Al Alloys. **Scripta Met.**, **12**, 435-438.

STALMANS, R. and HUMBEECK, J.V., (1999). Shape Memory Alloys: Basics and Recent Developments. **Department of Materials Science and Engineering, K.U. Leuven, de Croylaan 2, B-3001, Heverlee, Belgium.**

SUZUKI, T., KOJIMA, R., FUJU, Y. and NAGASAWA, A., (1989). Reverse Transformation Behaviour of the Stabilized Martensite in CuZnAl. **Acta Metall.**, **37**, **1**, 163-168.

TADAKI, T., TOKORO, M. and SHIMIZU, K., (1975). Thermoelastic Nature and Crystal Structure of The Cu-Zn Martensite Related to The Shape Memory. **Trans. JIM.**, **16**, 285-295.

WARLIMONT, H. and DELAEY, L., (1974). Martensitic Transformations in Copper-Silver and Gold-Based Alloys. **Pergamon Press, Oxford, New York.**

WAYMAN, C.M. and SHIMIZU, K., (1972). The Shape Memory (Marmem) Effect in Alloys. **Metal Science Journal**, **6**, 176-183.

WECHSLER, M.S., (1985). Martensitic Transformations in Solids. **Low a State University Ames, Iowa, USA.**

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.

WU, M.H., (1990). Cu-Based Shape Memory Alloys Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. **Edited By Duering, T.W., Melton, K.N., Stöckel, D. and Wayman, C.M.S., Butter Worth-Heineman Ltd.**

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 Alloys. **Mater. Sci. Eng.**, **A222**, 166-174.

