



**CuAl BAZLI YÜKSEK SICAKLIK ŞEKİL
HATIRLAMALI ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ VE
OKSİDASYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

Şahin ATA

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Mediha KÖK

MAYIS-2018

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CuAl BAZLI YÜKSEK SICAKLIK ŞEKİL HATIRLAMALI
ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ VE OKSİDASYON
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Şahin ATA
(152114102)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11.04.2018

Tezin Savunulduğu Tarih : 14.05.2018

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mediha KÖK (Fırat Üniversitesi)

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Zehra Deniz YAKINCI (İnönü Üniversitesi)

Dr. Öğr.Üyesi Fethi DAĞDELEN (Fırat Üniversitesi)

MAYIS-2018

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, iki yıl boyunca değerli bilgilerini benimle payşalaşan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam; Doç. Dr. Mediha KÖK'e teşekkür ediyorum. Çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen Dr.Öğr.Üyesi Fethi DAĞDELEN'e ve çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli arkadaşlarım Eray BOLUKÇU, Hakan BEYSÜLEN ve Bünyamin KUZU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tezin deneysel aşamalarından, oksidasyon ölçümlerindeki, yardımlarından dolayı Sayın hocam Prof.Dr. Yıldırım AYDOĞDU' ya ve x-ışınları analiz ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Doç.Dr. Zehra Deniz YAKINCI' ya teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca verdiğim kararlarda daima yanımda olan, benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, emekleri hiçbir zaman unutulmayacak olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi FÜBAP tarafından FF.16.43 nolu proje olarak desteklenmiştir.

Şahin ATA

ELAZIĞ-2018

ÖZET

Bu çalışmada, $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ (% kütlece) şekil hatırlamalı alaşımında, kütlece %2 oranında Bakırdan alınarak bakır yerine aynı oranda krom, Niobium, Titanyum ve hafnium katkılanarak üçlü CuAl bazlı alaşım üretilmiş ve alaşımlar içinde meydana gelen faz değişimleri incelenmiştir. Oda sıcaklığında yapılan x ışınları analizi sonucu, ana numune olan $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alaşımında bakırca zengin α fazına rastlanırken, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ alaşımlarının dördünde de β_1^1 ve γ_1^1 fazlarına rastlanmıştır. Bu fazlar SEM fotoğraflarında açıkça görülürmüştür. Kimyasal analiz sırasında yapılan haritalama sonucunda, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$ alaşımlarında, katkıdan dolayı katkı yapılan malzemelerden dolayı çökelti fazı oluştuğu açıkça görülür. Katkının $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alaşımında martensit fazı oluşturmada etkili olduğu açıkça görülmektedir. Bu ölçümlere destek olarak, yapılan Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ölçümlerinde, ikili ana alaşımında martensitik faz dönüşümüne rastlanmazken, üçlü alaşımlarda ilk DSC ölçümünde belirgin olarak martensit faz dönüşümü oluşmuştur. Daha sonra üçlü alaşımları DSC içi çevrim uygulandığında hem austenit dönüşüm hem de martensit dönüşüm sıcaklıkları açıkça görülür ve alaşımların hepsinin yüksek sıcaklık şekil hatırlamalı alaşım gösterdiği söylenir.

Ayrıca, CuAl ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) ($\text{X}=\text{Cr}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Hf}$) şekil hatırlamalı polikristal alaşımlar oksitlenme özellikleri belirlendi. Bu alaşımların geliştirilmesi için yüksek sıcaklıkta en çok 900 °C de ısıtım işlemi yapıldığı bilinmektedir. Bu nedenle çok sık kullanılan bu sıcaklık değerinde, alaşımların sıcaklıkla oksitlenme özelliğini bakılması önemlidir. Alaşımlara TG/DTA (termogravimetrik analiz) cihazı ile oksitlenme işlemi yapılmış ve oksidasyon sabiti değerleri hesaplanmıştır. Oksidasyon sabiti en yüksek olan alaşım $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ alaşımı, en düşük olan alaşımların $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ alaşımı olduğu tespit edildi. Ayrıca SEM-EDX ile yapılan yüzey morfoloji incelemelerinde, $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$ alaşımları dışında diğer alaşımlarda kabuk şeklinde oksit tabaka görülürken, $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$ alaşımlarında topak şeklinde oksit bölgelere rastlanmıştır. Alaşımlarda oksit tabakalarının olduğu x ışınları analizi ile desteklendi.

Anahtar Kelimeler: CuAl bazlı, element katkısı, Bakırca Zengin, DSC çevirimi, Yüksek sıcaklık şekil hatırlamalı (YSSH), oksitlenme, oksit faz

ABSTRACT

The Production of CuAl based high temperature shape memory alloys and investigation of their oxidation behavior

In the present study, a ternary CuAl-based alloy was produced by adding 2% Chrome, Niobium, Titanium and Hafnium instead of 2% Copper from the $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ (% in mass) Shape Memory Alloy, and the phase changes in the alloy were examined. As a result of the x-ray analyses performed at room temperature, the α phase, which is rich in copper, was detected in the main sample, i.e. the $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alloy; and the β_1^1 and γ_1^1 phases were detected in the four of the $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$ and $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ alloys. All of phases were clearly seen in SEM images. As a result of the mapping performed during chemical analysis, it was observed clearly that there appeared a precipitation phase in the $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$ alloys due to the additions. It was also observed that the additions were effective in forming a martensite phase in the $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alloy. In Differential Scanning Calorimetry (DSC) Measurements, which were made to support these measurements, no martensitic phase transformations were detected in dual primary alloy; however, a clear martensite phase transformation was detected in ternary alloys in the first DSC measurement. Then, when the DSC cycle was applied to the ternary alloy, both the austenite transformation and martensite transformation temperatures were clearly seen, and it was claimed that all the alloys showed High Temperature Shape Memory Alloy properties.

Besides, the oxidation properties of CuAl and $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ ($\text{X} = \text{Cr, Nb, Ti, Hf}$) shape memory polycrystalline alloys, which are inexpensive and industrially usable, were studied from the shape memory alloy group. It is known that these alloys are heat treated at high temperatures up to 900 °C for the development of these alloys. For this reason, it is important to examine the oxidation properties of alloys with temperature at this frequently used temperature value. Alloys were oxidized with TG / DTA (thermogravimetric analysis) device and oxidation constant values were calculated. The alloy $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ with the highest oxidation constant was found to be the lowest alloy $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ alloy. In the surface morphology studies made with SEM-EDX, except for $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ and $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$ alloys, coat-like oxide layers were observed in other alloys, whereas $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ and $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$ alloys were found to have oxide cluster regions. In all alloys, the x-ray analysis results of the oxide layers are also found.

Keyword: CuAl based, element addition, Cu rich phase, DSC cycle, high temperature shape memory (HTSM), oxidation, oxide phase

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	I
ÖZET.....	II
ABSTRACT	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR LİSTESİ	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR.....	3
2.1. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Mikroyapısı	3
2.2. Martensit Dönüşüm	3
2.3. Şekil Hatırlama Etkisi	4
2.4. Süperelastiklik	6
2.5. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Gelişiminin Tarihçesi.....	7
2.6. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Üretim Yöntemleri	9
2.7. Bazı Çalışılan Bakır Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşım Sistemleri.....	10
3. TERMOGRAVİMETRİ (TG).....	11
3.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	11
3.1.1. Avantajları	12
3.1.2. Dezavantajları.....	12
3.2. Şekil Hatırlamalı Alaşımların TG/DTA ile Oksitlenme Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Yapılan Çalışmalar	13
4. DENEYSEL YÖNTEMLER	19
4.1. Alaşım Üretimi	19
4.2. Dönüşüm Sıcaklıkları Analizi	19
4.3. SEM-EDX Analizi	20
4.4. X-ışınları Ölçümü.....	20
4.5. Oksidasyon İşlemi	20
5. SONUÇLAR.....	21
5.1. Termal Analiz Ölçüm Sonuçları.....	21

5.2.	X -Işınları Ölçüm Sonuçları	26
5.3.	SEM-EDX Ölçüm Sonuçları	29
5.4.	Oksidasyon Ölçüm Sonuçları	31
6.	TARTIŞMA	36
	KAYNAKLAR.....	38



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No:

Şekil 2.1.	a) austenit faz b)I kizlenmiş martensit faz	3
Şekil 2.2.	Şekil hatırlama etkisi boyunca dönüşüm	4
Şekil 2.3.	a) Şekil hatırlama etkisi boyunca örgü yapısı, b)Şekil hatırlama etkisini gösteren zor-zorlanma eğrisi.....	5
Şekil 2.4.	a)Süperelastik deformasyon boyunca örgü yapısı. b)Süperelastikliği gösteren zor-zorlanma eğrisi.....	6
Şekil 2.5.	Yıllara göre şekil hatırlamalı alaşımların patent ve yayın dağılımı.....	8
Şekil 2.6.	Ocak 1990 ile haziran 2013 arasında şekil hatırlama ile ilgili yayınlar ve patentler.....	8
Şekil 2.7.	Akıllı malzemelerin 2010-2014 yılları arasında evrensel marketlerdeki dağılımı.....	9
Şekil.3.1.	DTA da fırın sisteminin şematik gösterimi	12
Şekil 3.2.	Laboratuvarımızdaki mevcut TG/DTA (Perkin Elmer Pyris Diamond)	12
Şekil 3.3.	Değişik izotermal sıcaklıklarda oksidasyona maruz kalan alaşımların kütle kazanım eğrisi a) 600 °C b) 700 °C c) 800 °C d) 900 °C ve e) 1000 °C.....	13
Şekil 3.4.	Cu-%38Zn alaşımlarının değişik oksidasyon sıcaklıklarında kütle kazanım eğrileri	14
Şekil 3.5.	$\Delta W/A)^2$ nin zamana (t) karşı grafiğinin eğimi.....	15
Şekil 3.6.	CuZn alaşımını yan yüzey görüntüsü	16
Şekil 3.7.	Değişik ısıtma hızlarında CuAlNi alaşımın TGA eğrisi.....	17
Şekil 3.8.	750 °C de oksitlenmeden sonra TiNi alaşımının morfolojik gösterimi a) Morfolojiinin kısmi gösterimi b) yaklaşık 1,2 µm lik tane boyutuna sahip dış tabaka morfolojisi c) iç tabaka morfolojisi d) Oksitlenmiş numunenin çapraz kesitinden alınan çoklu tabakalı yapı.	18
Şekil 5.1.	a) Cu ₈₈ Al ₁₂ ve katkılı Cu ₈₆ Al ₁₂ -X ₂ (% kütlece oranda) sırasıyla X; b) Cr c) Nb, d) Ti, e) Hf şekil hatırlamalı alaşımlarının ilk ve ikinci çevrim sonucu elde edilen DSC eğrileri	23

Şekil 5.2. Isıl işlemlili ve ısı işlemsiz a) $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) sırasıyla X; b) Cr c) Nb, d) Ti, e) Hf şekil hatırlamalı alaşımların oda sıcaklığında alınan x ışınları difraktogramları	27
Şekil 5.3. $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı alaşımların oda sıcaklığında alınan x ışınları difraktogramları	29
Şekil 5.4. Dağlanmış a) $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) sırasıyla X; b) Cr c) Nb, d)Ti, e) Hf SHAların SEM fotoğrafları ve haritalama imajları.	31
Şekil 5.5. $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı alaşımlarının zamanla kütle kazınım değişimi	32
Şekil 5.6. Okside olmuş a) $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) sırasıyla X; b) Cr c) Nb, d) Ti, e) Hf şekil hatırlamalı alaşımlarının yüzeylerinden alınan SEM fotoğrafları	33
Şekil 5.7. Okside olmuş $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı alaşımlarının oda sıcaklığında alınmış x ışınları difraktogramları	35

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No:

Tablo 3.1. Cu-%38Zn alaşıımı için, değişik oksidasyon sıcaklıklarındaki oksidasyon sabitleri değeri	15
Tablo 3.2. Şekil 3.6' te işaretlenen bölgelerin kimyasal analiz sonuçları.....	16
Tablo 3.3. TiNi alaşıımının sıcaklığa bağlı oksidasyon oranlar.....	17
Tablo 4.1. Cu ₈₈ Al ₁₂ ve Cu ₈₆ Al ₁₂ -X ₂ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı polikristal alaşıımların kütlece oranları	19
Tablo 5.1. Cu ₈₈ Al ₁₂ ve Cu ₈₆ Al ₁₂ -X ₂ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı polikristal alaşıımların dönüşüm sıcaklıkları ve mikrosertlik değeri	22
Tablo 5.2. Katkısız ve katkılı CuAl alaşıımlarının oksidasyon sabiti değeri.....	33

KISALTMALAR LİSTESİ

Af	: Austenit bitiş sıcaklığı
As	: Austenit başlama sıcaklığı
DSC	: Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
Kp	: Oksidasyon sabiti
Mf	: Martensit bitiş sıcaklığı
Ms	: Martensit başlama sıcaklığı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TG/DTA	: Termal Gravimetri ve Diferansiyel Termal Analiz Cihazı
YŞHA	: Yüksek sıcaklık şekil hatırlamalı alaşım

1. GİRİŞ

Yüksek sıcaklık şekil hatırlamalı alaşımlar (YSSHA) dönüşüm sıcaklıkları 100 °C nin üzerinde olan alaşımlardır. Şekil hatırlamalı alaşımların dönüşüm sıcaklıklarının arttırma ile ilgili geniş araştırmalar yapılmaktadır. Genelde Ni-Ti bazlı yüksek sıcaklık şekil hatırlamalı alaşım üretilmesinin üzerinde durulmasına rağmen, bu alaşımların üretimi hem pahalı hemde zordur. Bu nedenle son zamanlarda, Cu bazlı YSSHA lar üzerine çalışmalara ağırlık verilmiştir. Çünkü bakır bazlı alaşımların üretimi ucuz, bununla birlikte bazıları iyi şekil hatırlama etkisi göstermektedir [1]. Bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar arasında, bakır-çinko (Cu-Zn), bakır-alimümyum (Cu-Al) ve bakır-kalay (Cu-Sn) alaşımlarına üçüncü bir element katkılama, alaşımların iyi şekil hatırlama etkisi göstermesini, kolay üretilmesine ve iyi ısı ve termal iletken özellik sergilemesine sebep olur. Ayrıca üçüncü element katkısı, bu tür alaşımların termal stabilitesini, kırılgenliğini, mekaniksel elastikliğini, tane boyutunu arttırarak, yüksek elastik anizotropiye sahip olarak veya tane sınırında safsızlık veya ikinci bir faz oluşturarak geliştirir [2]. Bakır bazlı alaşımlar içinde Cu-Zn ve Cu-Al alaşımlarına az miktarda üçüncü element katkısı, dönüşüm sıcaklığı ve mikro yapıyı değiştirir [3]. Bakır bazlı alaşımlar NiTi alaşımları gibi mükemmel bir şekil hatırlama özelliğine sahip olmasa da, Fe bazlı şekil hatırlamalı alaşımlardan üstündür ve ucuz üretim maliyeti ve kolay üretime sahiptir. Buna ek olarak, Cu bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar, geniş dönüşüm sıcaklık aralığı, geniş superelastik etki ve dar histerisiz ile NiTi alaşımları yerine kullanılabilecek alaşımlardır [4-7]. İkili $Cu_{76}Al_{24}$ (atomic%) alaşımları β faza sahiptirler ve 565 °C nin üzerinde eutectoid dönüşüm sergilerler. Eğer eutectoid dönüşüm sıcaklık değerini düşürebilsek, $Cu_{76}Al_{24}$ alaşımlarında, DO3 düzenli fazını ($\beta 1$ fazı), şekil hatırlama etkisine sahip orthorhombic faza dönüşebilir [8,9]. Literatürde, CuAl şekil hatırlamalı alaşıma Ni, Mn, Be elementlerinin katkılanmasıyla ilgili birçok çalışma vardır. Bu elementler katkılarının dışında son zamanlarda bazı yeni elementler katkılanmıştır.

Bu çalışmanın amacı kapsamında, $Cu_{76}Al_{24}$ (kütlece yüzde karşılığı $Cu_{88}Al_{12}$) alaşımına, kütlece aynı oranda (%2 kütlece) Cr, Ti, Nb ve Hf elementi katılarak, 4 farklı CuAl bazlı şekil hatırlamalı alaşım üretildi. Üretilen alaşımlarda şekil hatırlama etkisi, alaşımların kristal ve mikro yapı ve termal özelliklerine bakılarak incelendi. Ayrıca, $Cu_{88}Al_{12}$ ve $Cu_{86}Al_{12}-X_2$ (% kütlece oranda) ($X=Cr, Nb, Ti, Hf$) şekil hatırlamalı polikristal alaşımlara TG/DTA cihazı ile oksidasyon uygulandı. Bu işlem, Cu bazlı alaşımlarda

sıklıkla kullanılan ısıt ışıem sıcaklığı olan 900 °C de yapıldı ve alaşımanın oksitlenme hızının göstergesi olan oksidasyon sabiti değeri belirlendi. Daha sonra kimyasal analiz ve x ışınları yöntemiyle oksit fazları tespit edildi.

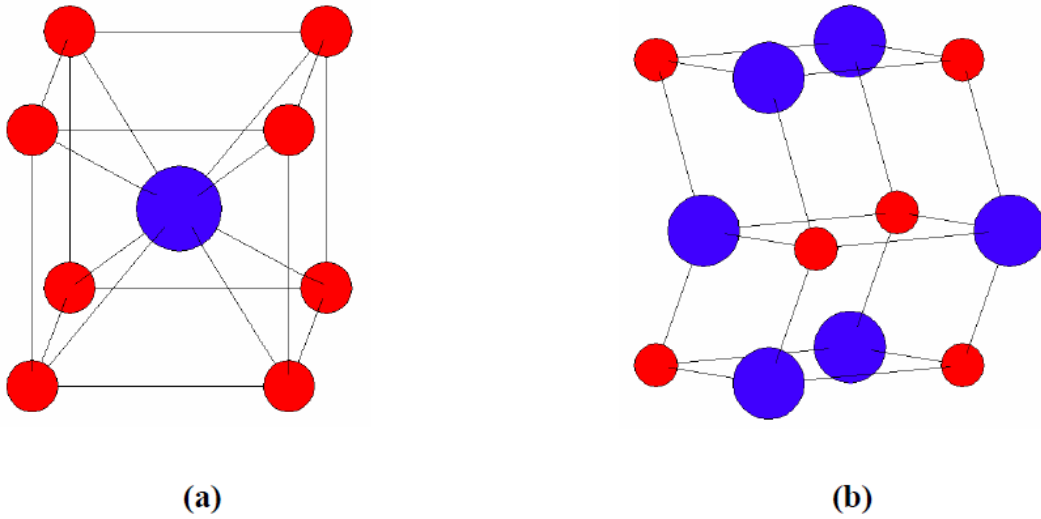


2. ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLAR

2.1. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Mikroyapısı

Şekil hatırlamalı alaşımlar içinde atomlararası yerdeğiştirme olmadan gerçekleşir. Bu durumu şöyle açıklayabiliriz. Faz değişimi esnasında atom daha düzenli bir kristal yapıya doğru yer değiştirir, fakat ana fazın kimyasal kompozisyonu aynı kalır [8].

Şekil hatırlamalı alaşımlar içinde iki bağımsız faz vardır, bunlar austenit ve martensit fazdır. Martensit faz iki kararlı yapıya sahiptir. Birincisi, ikizlenmiş martensit faz diğeri ikizlenmemiş martensit fazdır. Martensit faz, düşük sıcaklıkta ve yüksek zorda daha kararlıdır. Austenit faz, yüksek sıcaklıkta ve düşük zorda daha kararlıdır (Şekil 2.1) [9].



Şekil 2.1. a) austenit faz b) ikizlenmiş martensit faz [9].

2.2. Martensit Dönüşüm

Şekil hatırlamalı alaşımlar istenilen sıcaklıkların üstünde ısıtıldıklarında orijinal şekline geri dönebilen mekanik alaşımlardır. Bu geri dönüşüm olayının anahtar kelimesi martensit faz dönüşümüdür. Difüzyonsuz katı faz geçişi olup austenit fazın geliştirilmesiyle ve çekirdeklenmeyle oluşur. Şekil hatırlamalı alaşımlar martensit fazda oluştuğu zaman bu faz yüksek simetri fazıdır. Austenite fazda olduğu zaman düşük simetri fazıdır [10].

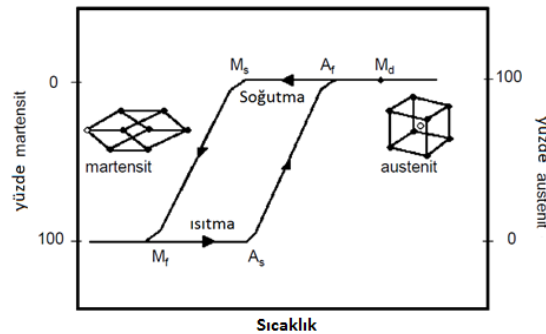
Martensit fazın serbest enerjisi austenit fazın serbest enerjisinden daha küçük olduğunda martensit dönüşüm meydana gelir. Bu olay kritik sıcaklıktan daha düşük

sıcaklıkta gerçekleşir. Bu kritik sıcaklıkta serbest enerji değeri her iki fazda aynı olur. Ancak dönüşüm sadece T_0 değerinde başlar, M_s (Martensit başlama) dönüşüm sıcaklığında da (bu sıcaklık T_0 değerinden küçüktür) başlayabilir [10].

Şekil hatırlamalı alaşımların martensit dönüşüm sıcaklığı büyük oranda kompozisyona bağlıdır. Alaşım, kompozisyonundaki küçük bir değişim, faz dönüşüm sıcaklığında büyük bir değişime sebep olabilir. Alaşımın Kompozisyonuna bağlı faz dönüşüm sıcaklığındaki değişimin bir avantajı istenilen uygulama sıcaklığında bir alaşım elde edebilmesidir. Şekil hatırlamalı alaşımların faz dönüşüm sıcaklığını ölçmede birkaç yöntem vardır. Bunlardan iki tanesi elektriksel iletkenlik ölçümü ve diferansiyel taramalı kalorimetre ölçümüdür [10].

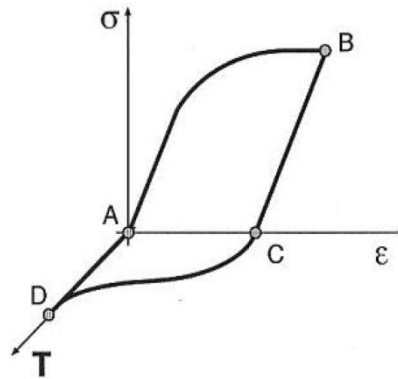
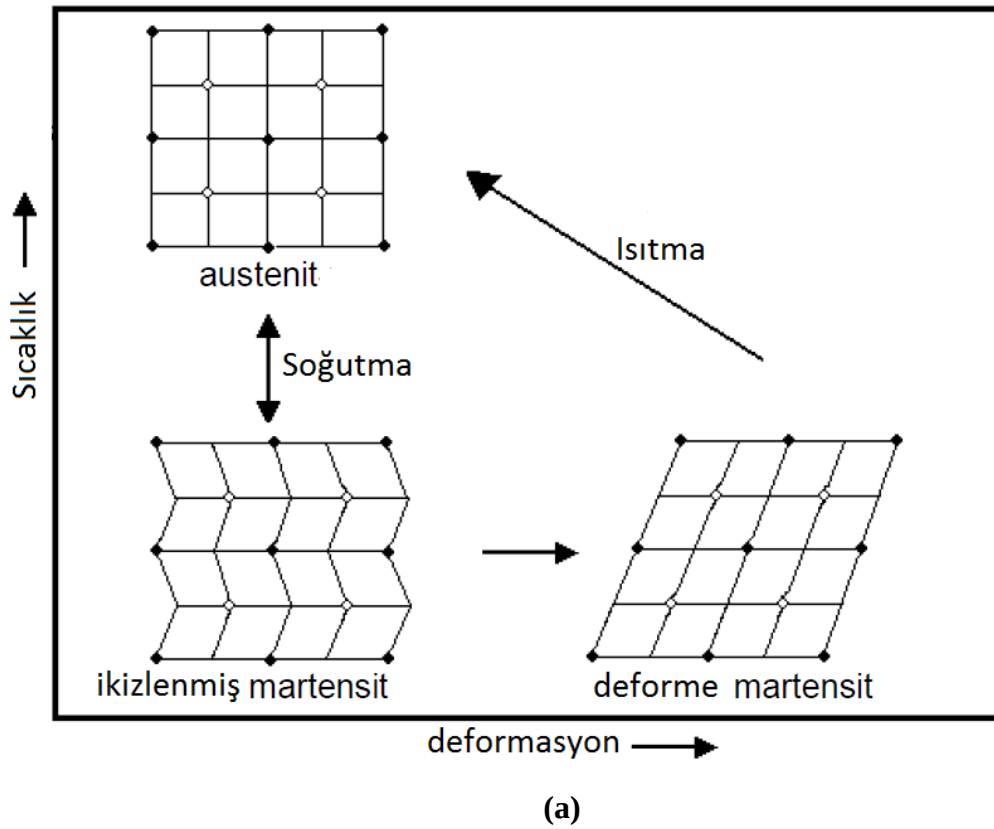
2.3. Şekil Hatırlama Etkisi

Şekil hatırlama etkisi, düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru ısıtılan alaşımın deformasyon olmadan önceki şekline geri dönmesidir. Bu ısıl işlem boyunca, geridönüşebilir faz dönüşümü düşük sıcaklık, düşük zorlanmanın olduğu martensit fazdan, yüksek sıcaklık, yüksek zorlanmadaki austenit faza geçiş olarak gerçekleşir [11-14]. Şekil hatırlama etkisi iki çeşittir. Birincisi tek yönlü şekil hatırlama etkisi, diğeri iki yönlü şekil hatırlama etkisidir. Eğer alaşım, sadece yüksek sıcaklık şeklini hatırlıyorsa tek yönlü şekil hatırlama olayıdır. Eğer alaşım, hem yüksek sıcaklık hem düşük sıcaklık şeklini hatırlıyorsa bu olay iki yönlü şekil hatırlama etkisidir. İki yönlü şekil hatırlama etkisi, alaşımlar, düşük sıcaklık şekli ile yüksek sıcaklık şekli arasında defalarca çevrim maruz kalabilirler. [15].



Şekil 2.2. Şekil hatırlama etkisi boyunca dönüşüm [15].

Alaşım düşük sıcaklık martensit fazda iken ısıtılırsa, dönüşüm martensit fazdan austenit faza geçiş şeklinde gerçekleşir (şekil 2.2). Dönüşüm başladığı sıcaklık Austenit başlama A_s sıcaklığıdır. Dönüşümü tamamlandığı sıcaklık ise A_f Austenit bitiş sıcaklığıdır. Ters dönüşümde ise soğutma ile, M_s sıcaklığında martensit dönüşüm başlar, M_f sıcaklığında martensit dönüşüm biter. Yani martensit fazın hepsi tamamen austenit faza dönüşür. Kimyasal bileşim ve termomekaniksel dönüşüm faz dönüşümü etkiler [15].

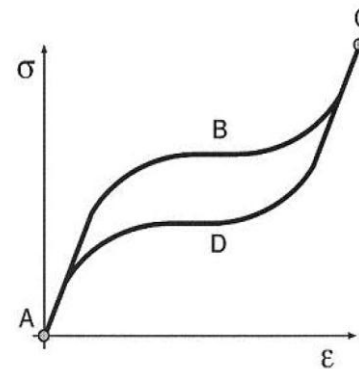
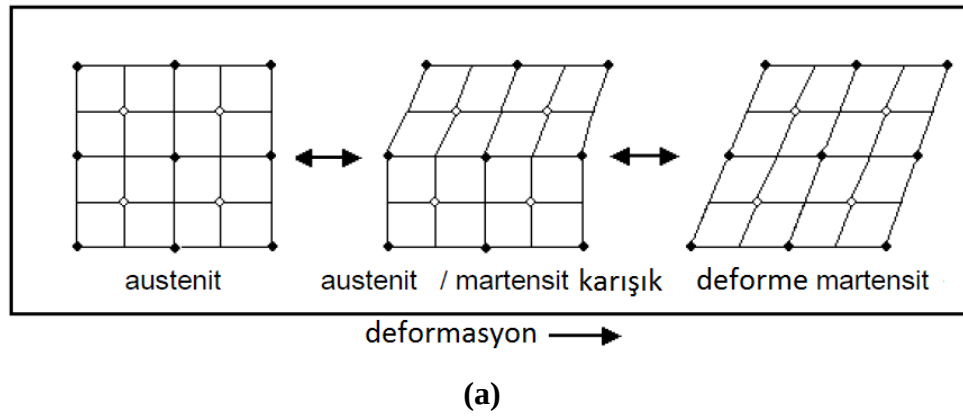


Şekil 2.3. a) Şekil hatırlama etkisi boyunca örgü yapısı, **b)** Şekil hatırlama etkisini gösteren zor-zorlanma eğrisi [15].

Şekil hatırlama etkisinin mekanizması, deforme olmuş ikizlenmiş martensit fazı, sıcaklık etkisiyle austenit faza dönüşmesidir (Şekil 2.3). Bu termal etki sonucu oluşan dönüşüm birinci derece faz dönüşümüdür. Birinci derece faz dönüşümü, bazı özel sıcaklıklarda meydana gelir ve kimyasal kompozisyona bağlıdır. Bu özel şekil difüzyonsuz faz değişimi olan şekil hatırlama etkisi olarak bilinir [15].

2.4. Süperelastiklik

Şekil hatırlamalı alaşımın diğer önemli özelliği süperelastiklik yani pseudoelastikliklerdir. Şekil hatırlama etkisi olmaksızın, sıcaklık yokken alaşımın şekil değiştirilmesidir. Bu özellik dar sıcaklık aralığında austenit bitiş sıcaklığının üzerinde görülür. Mekaniksel yükleme boyunca, büyük bir zorlanma olur. Çünkü, zora bağlı martensit dönüşüm meydana gelir. Şekil 2.4 yüklemenin kaldırılmasıyla martensit faz hızlı bir şekilde austenit faza dönüşür [15].



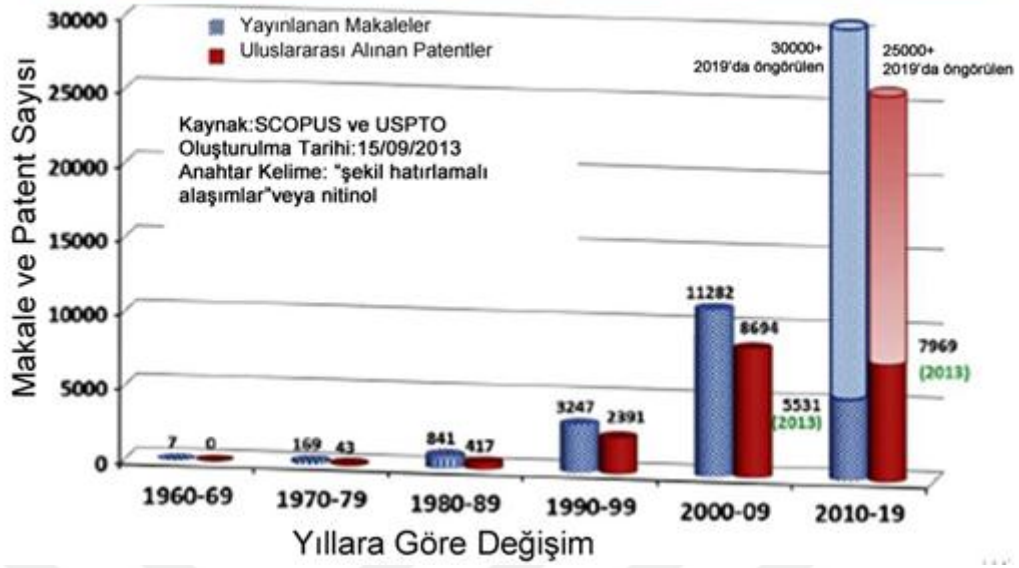
Şekil 2.4. a) Süperelastik deformasyon boyunca örgü yapısı. b) Süperelastikliği gösteren zor-zorlanma eğrisi [15].

2.5. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Gelişiminin Tarihçesi

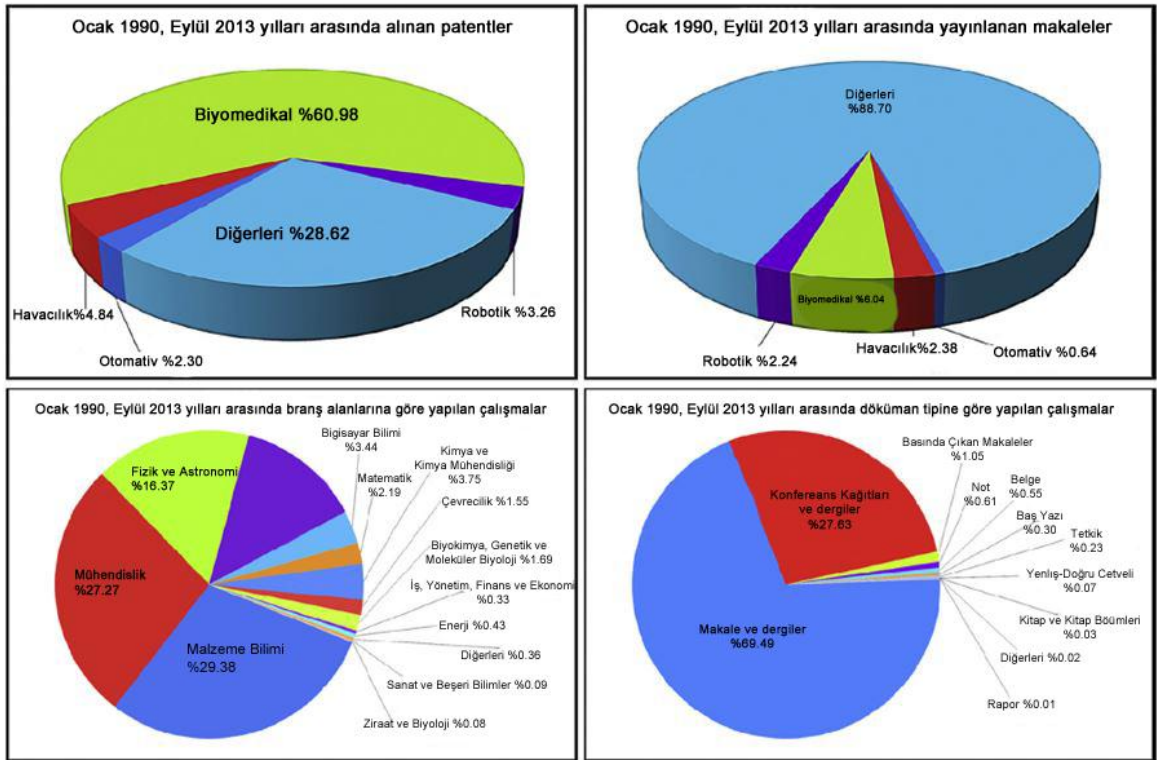
Şekil hatırlamalı alaşımın gelişim tarihçesi 1932’ de şekil hatırlamalı alaşımlardaki katı faz dönüşümü Ölander tarafından bulunmuştur. İsviçre’li Fizikçi AuCd alaşımında soğutma esnasında plastik deformasyon gözlemlemiş ve ısıtmada orijinal şekline geçebildiğini görmüştür. 1938 sonlarında Greinger ve Moradian CuZn alaşımında şekil hatırlama etkisini keşfetmişlerdir. Martensit fazın termoelastik dönüşümü üzerine ana çalışma Kurdujumov ve Khandros tarafından 1949’ da bildirilmiştir. Ayrıca, 1951’ de Chang ve Read termoelastik dönüşümünü açıklamıştır. Diğer alaşımlarda benzer etkiler (In-Tl) 1950’lerde gözlemlemiştir. Bu konu üzerinde bilim adamları tarafından birçok çalışmalar yapılmış ancak endüstriyel pratik çalışmalar yapılmamıştır. Ancak NiTi alaşımının Böhler tarafından 1950’de keşfinden sonra ticari uygulamalar başlamıştır. NiTi alaşımları ucuz ve kolay üretimi ve iyi mekaniksel özelliklerinden dolayı bu zamana kadar kullanılmaktadır. Şekil hatırlamalı alaşımların ilk ticari uygulamaları Rochham Şirketi tarafından F-14 jetlerinde kullanılmıştır. 1969’ dan daha sonra 1971’ de George Anderson tarafından ortodontide kullanılmıştır. 1980’lerden sonra NiTi alaşımı aktuatör ve biomedikal sektörlerde oldukça fazla kullanılmıştır. Şekil hatırlamalı alaşımlar otomotiv, uçak, robotik, biyomedikal gibi endüstriyel amaçlarda kullanmıştır [10].

Ayrıca, şekil hatırlamalı aktuatörlerde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Son zamanlarda birçok araştırmacı şekil hatırlamalı alaşımları geliştirmek üzere çalışmalar yapmıştır. Çoğunlukla malzeme kompozisyonunu geliştirmek amacıyla istenilen sıcaklığa getirmeye çalışılmıştır. Bununla birlikte şekil hatırlamalı alaşımlara alternatif olarak manyetik şekil hatırlamalı alaşımlar yüksek sıcaklık şekil hatırlamalı alaşımlar şekil hatırlamalı polimer, seramik, ince filmleri bilim adamları tarafından üretilmiştir. Her geçen gün ticari uygulamaları artmıştır. şekil hatırlamalı alaşımlar ve NiTi anahtar kelimeleri bilimsel web sayfalarında araştırıldığında ortaya çıkan sonuçlar şekil 3 ve şekil 4’de görülmüştür. Uluslar arası piyasada bu malzemeler 2010 yılında 19,6 milyar dolarlık 2011 yılında 22 milyar dolarlık ve 2016 yılında 40 milyar dolarlık harcama yapılmıştır. 2011 ve 2016 arası kıyaslanırsa yıllık %12’lik artış meydana gelmiştir [10].

Şekil Hatırlamalı Alaşımlar – Yayınlanan Makaleler ve Uluslararası Patentler

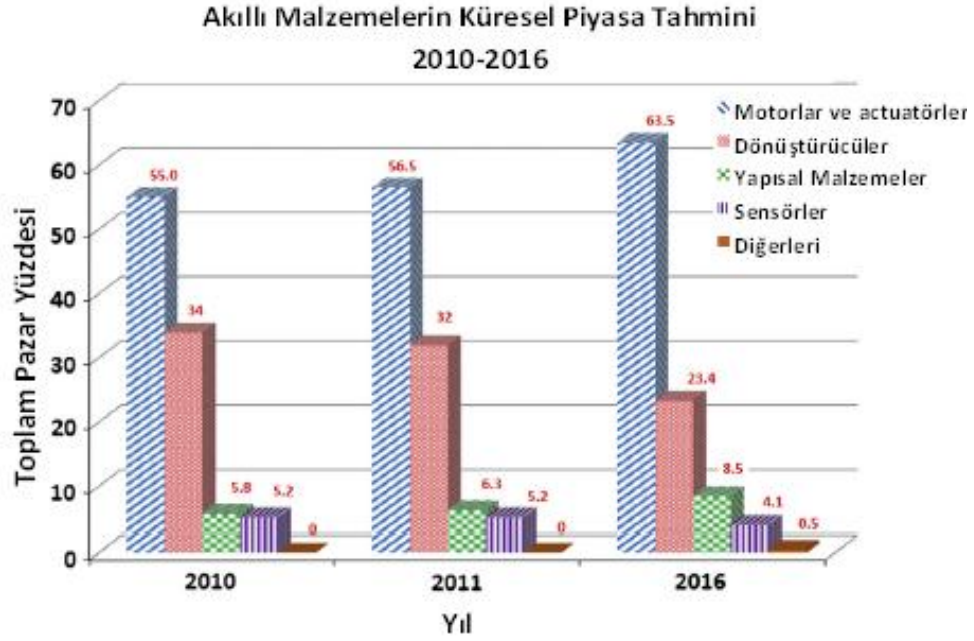


Şekil 2.5. Yıllara göre şekil hatırlamalı alaşımların patent ve yayın dağılımı [10]



Kaynak: SCOPUS ve UTPSO

Şekil 2.6. Ocak 1990 ile haziran 2013 arasında şekil hatırlama ile ilgili yayınlar ve patentler [10].



Şekil 2.7. Akıllı malzemelerin 2010-2014 yılları arasında evrensel marketlerdeki dağılımı [10].

2.6. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Üretim Yöntemleri

1. Eritme yöntemi: Bu yöntem çok sık kullanılan bir yöntemdir. Çoğunlukla vakum veya saf argon gazı atmosferinde eritme yöntemiyle alaşımlar üretilir. Bu yöntemi uygularken alaşım kimyasal kompozisyonundaki metallerin yüksek saflıkta olması gerekir [10].

2. Toz metalurjisi yöntemi: Bu yöntemde Şekil hatırlamalı alaşımların özellikleri kompozisyonla ve tane sınırıyla kontrol edilebilir. Alaşım içindeki metaller toz halinde karıştırılır. Diğerinde tabaka şeklinde üretim yapılırken bu yöntemde metaller kalıplarda eritildikten sonra soğuk kalıplarda tabaka şeklinde oluşur[10].

Ayrıca, tel formunda büyük parçalar halindeki alaşımlar çeşitli kaplarda soğuk kalıplamayla tel haline getirilir.

Genellikle dönüşüm sıcaklıkları kompozisyonunda oldukça fazla etkilendir. Elementin oranı ve sağlığı dönüşüm sıcaklığını değiştirir. Bu nedenle kompozisyonun kontrolü istenilen sıcaklığı elde etmek önemlidir. Bu eritme yöntemi alaşım üretiminde tercih edilmemektedir. Ayrıca hava ortamında eritmek uygun değildir. Bu nedenle indüksiyon eritme yöntemi tercih edilir [10].

2.7. Bazı Çalışılan Bakır Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşım Sistemleri

Bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar Ni-Ti bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarla kıyaslandığında düşük bir maliyet sergiledikleri için cazip alaşım gruplarındandır. Bu alaşımlar üç grup içerisinde kategorize edilir.

1. Cu-Zn

2. Cu-Al

3. Cu-Sn

Periyodik tabloda yaklaşık şekil hatırlamalı alaşımlarda kullanılan 20 tane element vardır. Bunlar(Ag-Cd) (Au-Cd) (Cu-Al-Ni) (Cu-Al-Mn) (Cu-Au-Zn) (Cu-Sn) (Cu-Au-Sn) (Cu-Zn) (Cu-Zn-Al)(Cu-Zn-Sn)(Cu-Zn-Ga)(Cu-Zn-Si)(In-Ti)(Ni-Al)(Ni-Ti)(Fe-Pi)(Fe-Pd).Genellikle bunlar arasında sadece üçü şekil hatırlama etkisi sergiler. Bunlar (Ni-Ti)(Cu-Al) ve Fe bazlı alaşımlardır. Bu alaşımlar içerisinde (Ni-Ti) alaşımı mükemmel bir biyo uyumluluk gösterdiği için biyomedikal uygulamalarda kullanılır. Diğer uygulamalarda bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar Ni-Ti e göre daha ucuz oldukları için tercih edilirler [16].

Bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımların geliştirilmesi yeni bir çalışma değildir. Ancak çeşitli uygulama alanlarında acil geliştirilmesi gereklidir. Son zamanlarda;

1. Yeni çeşit şekil hatırlama üretmek
2. Daha hassas ve daha ucuz şekil hatırlamalı alaşım geliştirmek
3. Dönüşüm sıcaklığını istediğimiz sıcaklığa ayarlamak
4. Ince film boşluklu şekil hatırlamalı alaşımlar üretmek için bir çok çalışma yapılmaktadır [10].

Fakat bazı alaşım grupları kötü martensit stabilizasyona sahip oldukları için üçüncü element katkılanarak geliştirilmişlerdir. Aşağıda bazı alaşım gruplarının hangi özellikleriyle kullanıldıkları belirtilmiştir.

1. Cu-Al-Ni iyi bir mekaniksel özelliği sahiptir.
2. Cu-Al-Mn yüksek sünekliliğe sahiptir.
3. Cu-Zn-Al istenen ya da yüksek dönüşüm sıcaklığına sahiptir.

Bunlarla ilgili birçok kompozisyon üretilmiş ve geliştirilmeye çalışılmıştır [10].

3. TERMOGRAVİMETRİ (TG)

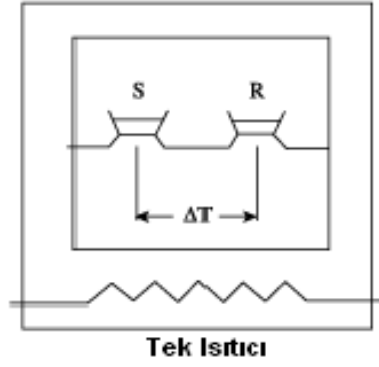
Isı ve kütle arasındaki ilişki insanlık tarafından bilinen en eski kavramlardandır. Fakat son zamanlarda kütlenin sıcaklıkla değişimi kaydedilebilmiştir. Buna termogravimetri denilmiştir. Termogravimetri 1900 yıllar civarında geliştirilmiştir. 1915 civarı Honda' nın çalışmaları ile başlamış, 1920 lerde Guinchard tarafından geliştirilmiş, 1940 ve 1950 li yılların başlarında Duval, gravimetrik prosedür ile ilgili termobalans sistemini belirlenmiştir. Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır [17-19].

Üç modda termogravimetri tanımlanabilir;

Birincisi, izotermal veya statik termogravimetri; sabit sıcaklıkta numunenin kütlesi zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. İkincisi, yarıstatik termogravimetri; malzeme ısıtıldığında sıcaklığın her bir artışında kütlenin sabit tutulmasıdır. Dinamik termogravimetri; Sıcaklığın lineer oranda arttırıldığı ortamda numunenin ısıtılmasıdır. Termogravimetri hakkındaki çalışmaların çoğu, dinamik termogravimetri ile yapılmaktadır [19].

3.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel Termal Analiz (DTA), geniş kullanım alanına sahip basit bir termal analiz tekniğidir. ΔT , referans malzeme ile numune arasındaki sıcaklık farkı aynı ısıtma programında kaydedilir [20]. DTA çalışmaları, bu yüzyılın başında iki termokulpun çıktısını kaydedilmiş resimleri elde edilmesiyle başlamıştır. İlk büyük çalışma; seramik, metal, oksit, tuz, minerallerin geçiş sıcaklığı ve faz diyagramlarının çalışılmasıyla yapılmıştır. 1952 ye kadar yaklaşık 1000 araştırmacı DTA üzerine yayın yapmıştır. 1972 ye kadar yıllık yayın sayısı ortalama 1000' e yükselmiştir [21,22].



Şekil.3.1. DTA da fırın sisteminin şematik gösterimi [23].

3.1.1. Avantajları

- Yüksek sıcaklıklarda kullanılır.
- Oldukça hassastır.
- Kap hacmi esnek
- Geçiş ve reaksiyon sıcaklıkları kesin olarak belirlenebilir [23].

3.1.2. Dezavantajları

DTA grafiğinin altında kalan alan (A), alınan numunenin kütlesine (m), fiziksel ve kimyasal olaydaki entalpi değişimine (ΔH), ısı değişimine ve bir takım sabitlere (K) bağlıdır. Verilen bir örnekte numunenin ısıtma hızı ve parça büyüklüğü sabit ise K sabit olur[18].

$A = -Km\Delta H$ dir.

$\Delta H > 0$ ise reaksiyon endotermik reaksiyondur. $\Delta H < 0$ ise egzotermik reaksiyondur [24].



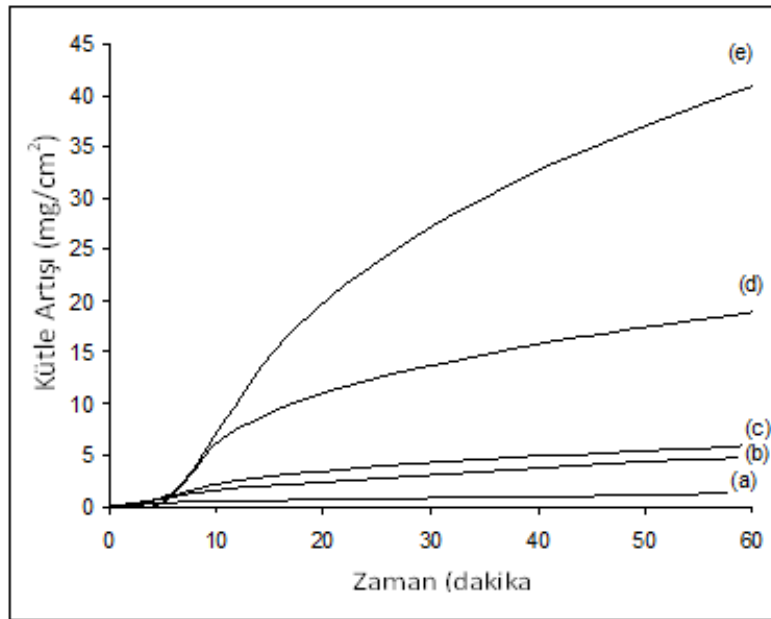
Şekil 3.2. Laboratuvarımızdaki mevcut TG/DTA (Perkin Elmer Pyris Diamond)

3.2. Şekil Hatırlamalı Alaşımların TG/DTA ile Oksitlenme Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Metallerin oksitlenmesinden kaynaklanan kütle kazanımından faydalanarak metaller ve metal alaşımlarının oksitlenme özellikleri incelenebilir: birincisi kütle kazanımı, liner, ikincisi kütle kazanımı parabolik olarak gerçekleşir. Kütle kazanımına bağlı, izotermal oksidasyon sabiti (K_p) aşağıdaki denklemden faydalanarak hesaplanır,

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = K_p t \quad (3.1)$$

Liner izotermal oksidasyon sabiti hesaplamak için $n=1$ alınır, parabolik izotermal oksidasyon sabitini hesaplamak için $n=2$ alınır. $(\Delta W/A)^2$ nin zamana (t) karşı grafiğinin eğimi bize oksidasyon sabitini (K_p) verir. Eğimden (K_p) değerleri hesaplanır[25].

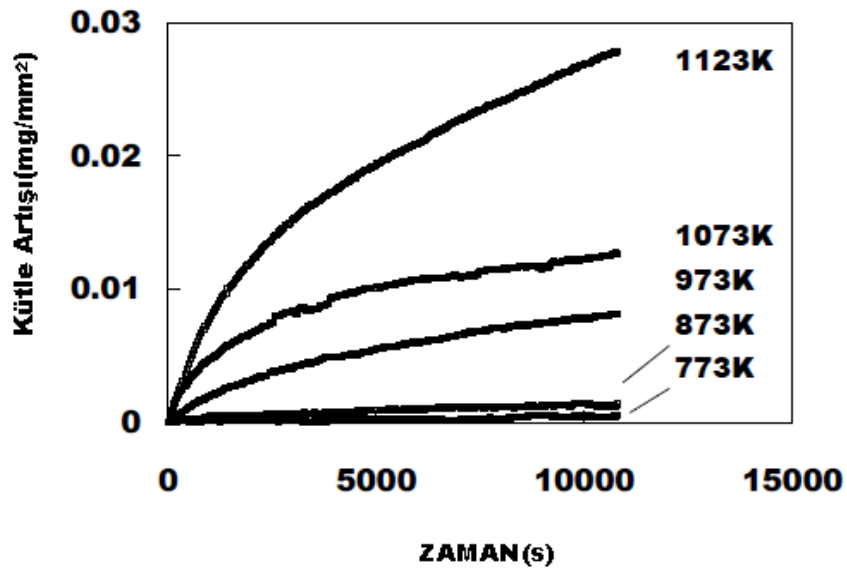


Şekil 3.3. Değişik izotermal sıcaklıklarda oksidasyona maruz kalan alaşımların kütle kazanım eğrisi a) 600 °C b) 700 °C c) 800 °C d) 900 °C ve e) 1000 °C [25].

Kök ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, NiMnGa manyetik şekil hatırlamalı alaşımın sabit sıcaklıklarda (a- 600 °C b- 700 °C c- 800 °C d- 900 °C e- 1000 °C) bir saat oksijene maruz kalması sonucu kütle kazanımı incelenmiştir ve eğrileri Şekil 3.3. de görülmektedir. Bu grafikten anlaşılabacağı üzere, sıcaklığın artmasıyla alaşımın yüzeyinde

metallerin oksit bileşikleri artmaktadır. Bu kütle kazanım eğrilerinden ve denklem (3.1) den alaşımların oksidasyon sabiti değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda NiMnGa şekil hatırlamalı alaşımların yüzeyindeki oksitlenme sabiti belirlenmiştir [25].

Chun Hua Xu ve arkadaşları, Cu-%38Zn (atomikçe) şekil hatırlamalı alaşımların izotermal oksidasyon özelliklerini 773 K ile 1273 K sıcaklık aralığında incelemişlerdir. Ayrıca bu alaşımların oksitlenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi değerini de hesaplamışlardır. Oksidasyon işlemi TG/DTA cihazı ile 3 saatlik izotermal şartlarda gerçekleştirilmiştir [26].

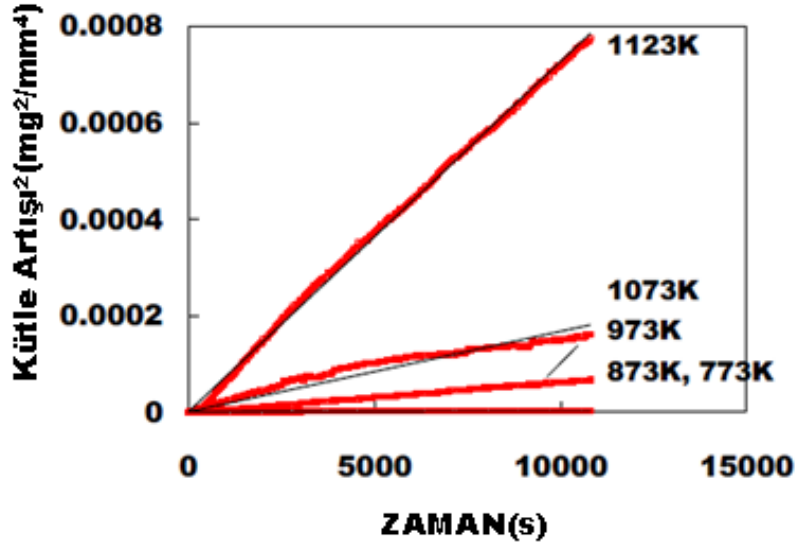


Şekil 3.4. Cu-%38Zn alaşımlarının farklı oksidasyon sıcaklıklarında kütle kazanım eğrileri[26].

Şekil 3.4 de, artan oksidasyon sıcaklığıyla, birim alan başına düşen kütle kazanım değerlerinin arttığı görülmüştür. Şekil 3.5 te, farklı oksidasyon sıcaklıkları için, $\Delta W/A)^2$ nin zamana (t) karşı grafiğinin verilmiştir. Bu grafiklerin eğimlerinden oksidasyon sabitini (K_p) hesaplanmıştır. Hesaplanan K_p değerleri Tablo 3.1 verilmiştir(K_x lineer oksidasyon sabitidir)[26].

Tablo 3.1. Cu-%38Zn alaşımı için, değişik oksidasyon sıcaklıklarındaki oksidasyon sabitleri değeri [26].

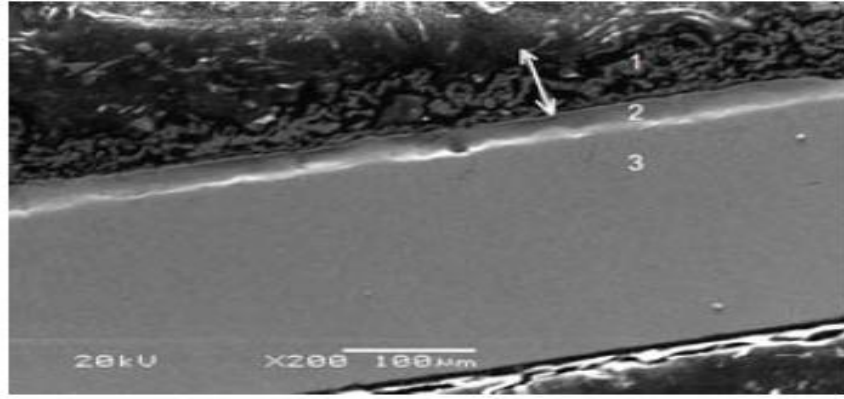
	773 K	873 K	973 K	1073 K	1123 K
$k_p / \times 10^{-10} \text{ mg}^2 \text{ mm}^{-4} \text{ s}^{-1}$	0.1451	1.625	60.94	167.0	727.5
$K_x / \times 10^{-10} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$	0.1172	1.313	49.22	134.9	587.6



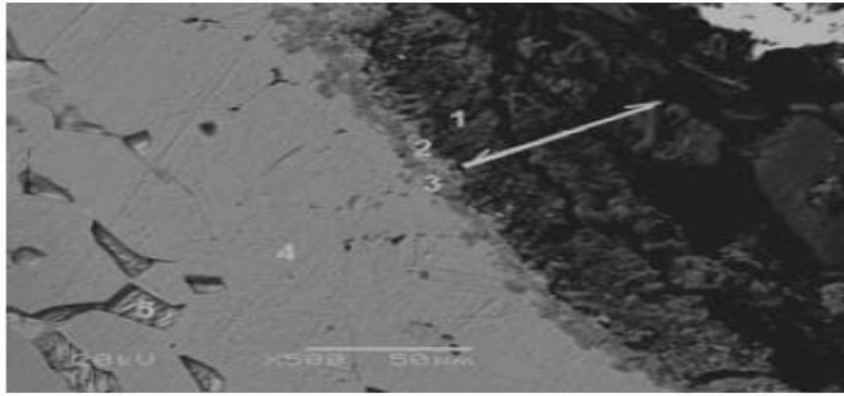
şekil 3.5. $\Delta W/A)^2$ nin zamana (t) karşı grafiğinin eğimi [26].

Tablo 3.1' e göre, izotermal oksidasyon sıcaklığı arttıkça, CuZn alaşımını oksitlenme hızının göstergesi olan oksidasyon sabiti değerleri artmıştır[26].

şekil 3.6. te 973 K de oksitlenen CuZn alaşımının yüzey morfolojisi görüntüsü ve bu görüntülere bağlı olarak EDX lm sonuçları verilmiştir (Tablo 3.2). Burada yüzeylerden ve i taraftan alınan EDX sonuçlarına göre, yüzeylerde oksit tabakası oluşurken, iç kısımlarda oksijen miktarı çok azdır [26].



(a)



(b)

Şekil 3.6. CuZn alaşımlarının yan yüzey görüntüsü[26].

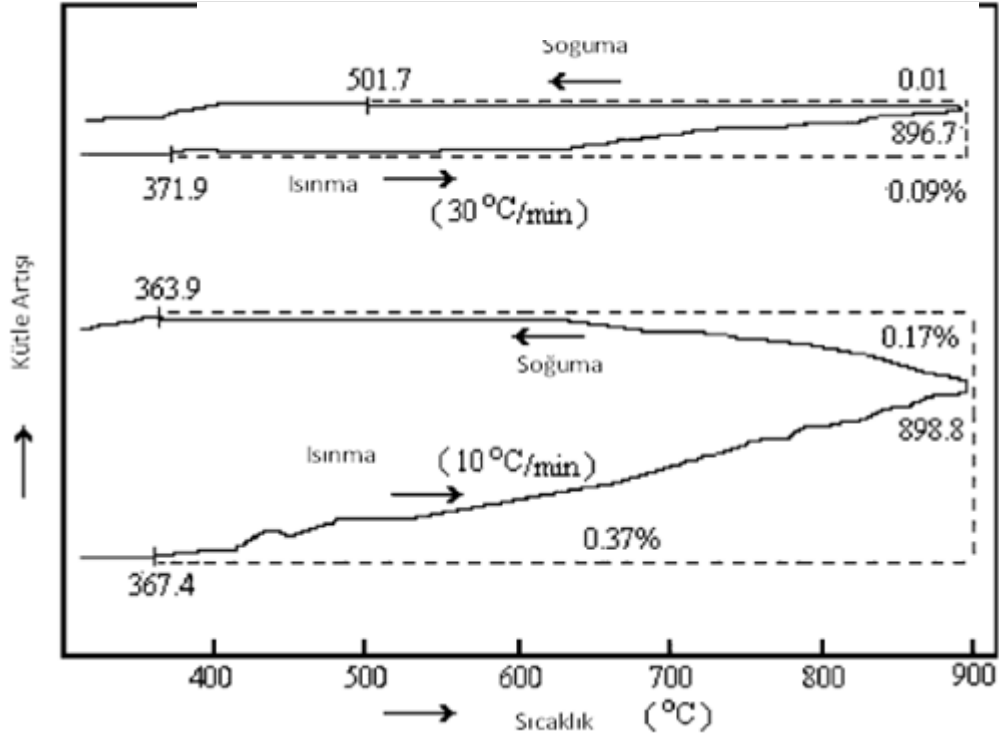
Tablo 3.2. Şekil 3.6 te işaretlenen bölgelerin kimyasal analiz sonuçları[26].

Element / at. %	Position 1	Position 2	Position 3	Position 4	Position 5
O	65.5	25.6	36.7	9.8	10.1
Zn	30.1	28.8	29.8	30.0	37.1
Cu	4.5	45.6	33.5	60.3	52.8

Kök ve Chun dan farklı olarak Zengin ve arkadaşları, CuAlNi alaşımına izotermal olmayan oksitlen uygulamlarıdır [27].

CuAl bazlı alaşımlar genelde 930 °C de homojenleştirir bu homojenleştirme işlemi esnasında alaşımda oksitlenme meydana gelip gelmediği Zengin ve arkadaşları Termogravimetrik analiz yöntemiyle değişik ısıtma hızları için bakmışlardır. Isıtma hızına bağlı olarak meydana gelen kütle kazanımı değeri Şekil 3.7. de verilmiştir. CuAlNi alaşımı

üzerinde sıcaklık artmasıyla kütle kazanımı yani üzerinde oksit tabakası oluşmaya başlamıştır [27].



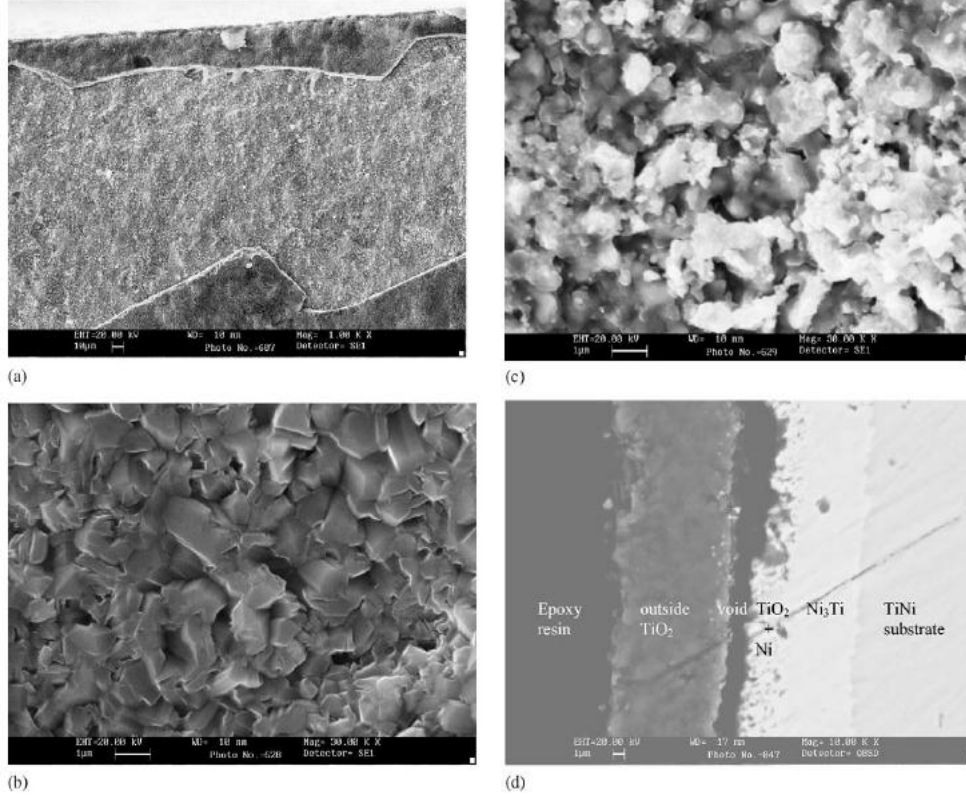
Şekil 3.7. Değişik ısıtma hızlarında CuAlNi alaşımının TGA eğrisi [27].

Başka bir çalışmada C.H. Xu ve arkadaşları 450-750 °C aralığında TiNi alaşımının oksidasyon davranışını incelemiştir. Alaşımlar, oksijen ortamında bu sıcaklıklarda 4 saat bekletilmiş ve oksitlenme kinetikleri incelenmiştir. Parabolik oksidasyon sabiti ve korelasyon sabiti (R) değerleri Tablo 3.3. de verilmiştir. Yüksek korelasyon sabiti (0,977-0,998) değerleri, 550-750°C aralığında oksitlenmenin parabolik kanuna uyduğunu gösterir. 450 °C de kötü bir korelasyon sabiti değeri (R) (0,76) ile karşılaşılmıştır. Bu da bize TiNi alaşımında 450 °C de oksitlenmesinin parabolik kanuna uygun olmadığını gösterir [28].

Tablo 3.3. TiNi alaşımının sıcaklığa bağlı oksidasyon oranları [28].

Sıcaklık	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C
Kp ($\text{mg}^2 \text{mm}^{-4} \text{s}^{-1}$)	$8,12 \times 10^{-12}$	$1,34 \times 10^{-10}$	$1,16 \times 10^{-9}$	6×10^{-9}
R (Korelasyon sabiti)	0,76	0,977	0,995	0,998
Kx ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	----	$4,4 \times 10^{-11}$	$3,8 \times 10^{-10}$	$1,97 \times 10^{-9}$

750 °C de oksitlenmiş numunenin yüzey morfolojisi Şekil 3.8. de görülmektedir. Şekil 3.8.a ve Şekil 3.8.b’ de oksitlerle birlikte boşluklar görülmektedir. SEM e bağlı EDX ölçümlerinde TiO_2 tabakaları gözlenmiştir [28].



Şekil 3.8. 750 °C de oksitlenmeden sonra TiNi alaşımının morfolojik gösterimi a) Morfolojiinin kısmi gösterimi b) yaklaşık 1,2 μm lik tane boyutuna sahip dış tabaka morfolojisi c) iç tabaka morfolojisi d) Oksitlenmiş numunenin çapraz kesitinden alınan çoklu tabakalı yapı [28].

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1. Alaşım Üretimi

$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı polikristal alaşımlar, ark ergitme fırınında vakum altında üretildi (elementlerin kütlece oranlar Tablo 4.1 de verilmiştir). Üretileme işleminde kullanılan elementler, %99.99 saflığa sahip elementlerdir. Alaşımları üretirken ergitme işlemi birkaç kez yapılarak birincil homojenlik sağlandı. Alaşımların homojenliği arttırmak için ikincil bir homojenlik işlemi olarak bütün alaşımlar 900 °C de 24 saat bekletildi ve tuzlu buzlu suda soğutulularak homojenleştirme işlemi bitirildi. Alaşımların yapısındaki, termal özelliklerindeki değişimi incelemek için parça numuneler kesildi, kesilen numunelerin üzerinde uygulanan kuvvetten kaynaklı hataları yok etmek için, parçalar 850 °C de 1 saat bekletilip, ani soğutuldu.

Tablo 4.1. $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı polikristal alaşımların kütlece oranları

	Cu(%ağ.)	Al(%ağ.)	Cr(%ağ.)	Ti(%ağ.)	Nb(%ağ.)	Hf(%ağ.)
$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$	88	12	--	--	--	--
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$	86	12	2	--	--	--
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$	86	12	--	2	--	--
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$	86	12	--	--	2	--
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$	86	12	--	--	--	2

4.2. Dönüşüm Sıcaklıkları Analizi

Üretilen alaşımların austenit-martensit dönüşüm sıcaklıkları değeri, Perkin Elmer Sapphire Marka Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanılmasıyla belirlenmiştir. DSC ölçümleri 10 °C/dak ısıtma-soğutma hızıyla saf argon gazı atmosferinde gerçekleştirildi.

4.3. SEM-EDX Analizi

$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) ($\text{X}=\text{Cr}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Hf}$) şekil hatırlamalı polikristal alaşımların SEM-EDX ölçümleri yapılmadan önce, numunelere parlatma işlemi yapıldı. Parlatma işleminin düzgün bir şekilde gerçekleşmesi için alaşım numuneleri poliester reçine kullanılarak soğuk kalıbın içine yerleştirildi ve kalıplanan numuneler parlatıldı. Bu işlemten sonra, numunelere 90 saniye 20 ml HCl+96 ml methanol+5 gr $\text{Fe}_3\text{Cl-H}_2\text{O}$ çözeltisinde bekletilerek, mikro yapının SEM incelemelerinde görünür hale getirilmesi sağlanmıştır.

4.4. X-ışınları Ölçümü

Alaşımların faz yapılarının belirlenmesi için $\text{CuK}\alpha$ x ışını ile x-ışınları ölçümleri oda sıcaklığında Rigaku Marka x-ışınları cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler $2^\circ/\text{dak}$ tarama hızıyla 20° ile 80° aralığında gerçekleşmiştir.

4.5. Oksidasyon İşlemi

Oksidasyon uygulanacak numuneler $2\times 2\times 2$ mm boyutlarında hazırlanmıştır. Daha sonra yüzeyinde meydana gelen pürüzlerin düzeltilmesi için numuneler zımparalanmıştır. Zımparalanan numunelerde oluşan kiri temizlemek için ise aseton kullanılmıştır. Oksitlenmeye hazır hale getirilen numunelere sabit sıcaklıkta oksijen uygulaması yapmak için Perkin Elmer Pyris marka TG/DTA cihazı kullanılmıştır. TG/DTA fırınına yerleştirilen Numuneler istenilen oksijen uygulanma sıcaklığa getirilmek için $50^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızıyla saf argon gazı atmosferinde ısıtıldı. Argon gazı atmosferinde alaşımının ısıtılmasının sebebi, havadan kaynaklanan oksijene maruz kalmasını engellemektir. Bu çalışmada oksitlenme sıcaklığı olarak 900°C seçilmiştir. Çünkü genelde CuAl bazlı alaşımlara ısıtma işlemi bu aralıkta uygulanmaktadır. TGA fırınında oksitlenme sıcaklığına getirilen alaşım, bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Sabit sıcaklık altında, alaşıma 100 ml/dak akış hızıyla oksijen gazı verilerek alaşımın oksitlenmesi sağlanmıştır.

Metallerin oksitlenmesinden kaynaklanan kütle kazanımından faydalanarak metaller ve metal alaşımlarının oksitlenme özellikleri incelenebilir; birinci kütle kazanımı lineer, ikincisi parabolik olarak gerçekleşir [25]. Kütle kazanımına bağlı, izotermal oksidasyon sabiti (K_p) Denklem 3.1. den faydalanarak hesaplanır.

5. SONUÇLAR

5.1. Termal Analiz Ölçüm Sonuçları

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile termal ölçümler yapılarak CuAl ve CuAl bazlı alaşımlarda oluşan faz dönüşümleri incelendi. İkili Cu₈₈Al₁₂ ve kütlece %2 oranında Cr, Nb, Ti Ve Hf katkılanmış üçlü Cu₈₆Al₁₂-X şekil hatırlamalı alaşımların 10 °C/dk. ısıtma soğutma hızıyla alınan DSC ölçüm sonuçları Tablo 5.1 de verildi. Termal analiz ölçümleri yapılırken bütün alaşımlara ikili DSC çevrimi yapıldı. İlk DSC ölçümden sonra, alaşım numuneleri DSC fırının içindeyken aynı numunelerin aynı şartlar altındayken ikinci ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçüm sonuçları Şekil 5.1. a-e’de görülmektedir.

DSC ile Cu₈₈Al₁₂ ve Cu₈₆Al₁₂-X₂ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı alaşımların ısıtma ve soğutma esnasında meydana gelen faz dönüşüm sıcaklıkları elde edildi. Bu sıcaklıklar austenit başlama (As), austenit bitiş (Af), martensit başlama (Ms) ve martensit bitiş sıcaklığı (Mf) dir. Ayrıca, dönüşümün gerçekleşmesi için gerekli olan enerji değeri (entalpi: ΔH) değeri de belirlendi. Hem ısıtma esnasında, hem soğutma esnasında faz dönüşü gerçekleştiği için, entalpi değeri elde edilirken ortalama değer aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$\Delta H_{ort} = (\Delta H_{ısıtma} + \Delta H_{soğutma}) / 2 \quad (5.1)$$

Hesaplanan ortalama entalpi değeri Tablo 3.1. de verilmiştir. Tabloda ayrıca histerisiz değeri verilmiştir. Şekil hatırlamalı alaşımlarda histerisiz değerinin geniş ve dar olması kullanım alanına göre önem gösterir. Bu nedenle şekil hatırlamalı alaşımların histerisiz değerlerini tespit etmek önemlidir. Histerisiz değeri

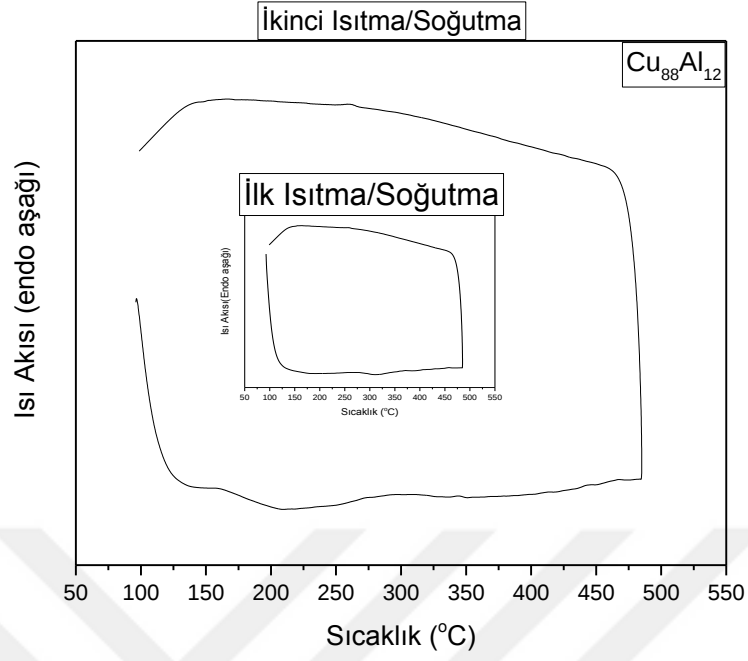
$$Histerisiz = \frac{(Af - Ms) + (As - Mf)}{2} \quad (5.2.)$$

denklemleri ile hesaplandı. Hesaplanan histerisiz değerlerine göre dönüşüm histerisiz (Ht) aralıkları bütün Cu₈₆Al₁₂-X₂ alaşımlarında 100 °C civarındadır.

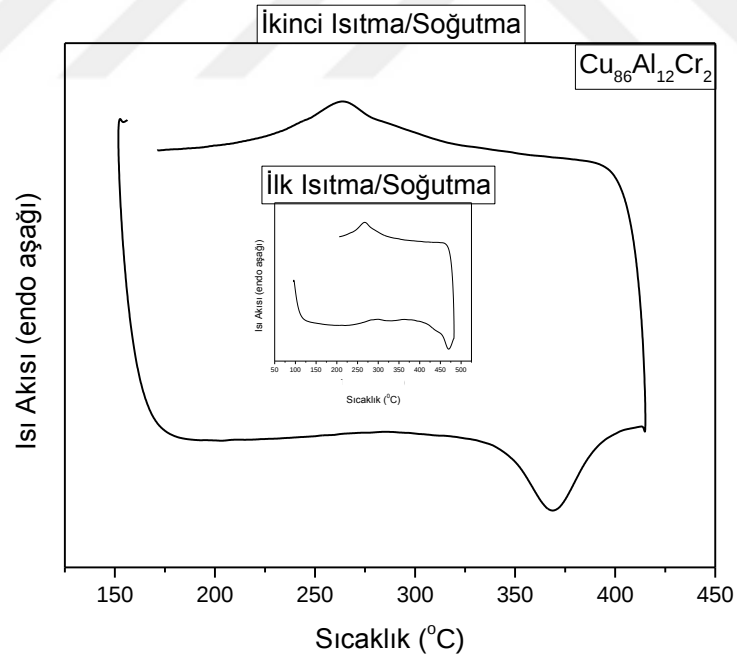
Tablo 5.1. $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı polikristal alaşımların dönüşüm sıcaklıkları ve mikrosertlik değerleri.

	As (°C)	Af (°C)	Ms (°C)	Mf (°C)	Ht (°C)	$\Delta H_{\text{ort}}(\text{J/g}^\circ\text{C})$	Mikrosertlik (HV _{0.05})
$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$	---	---	---	---	---	---	138-316
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$	343.3	394.5	291.1	216.2	115.2	6.13	240
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$	325.1	409.3	275.9	197.0	130.7	5.00	328
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$	318.8	396.1	263.6	184.1	133.4	4.58	238
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$	322.0	389.6	273.6	219.2	109.4	6.65	235

Şekil 5.1.a da $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ şekil hatırlamalı alaşıma iki çevrim uygulanmasına rağmen tersinir martensit faz dönüşümüne rastlanmamıştır. İlk DSC çevriminde, bütün alaşımlarda ısıtma esnasında 250 °C civarı ekzotermik bir reaksiyon pikine rastlanmıştır. Bu reaksiyonun $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ düzenli martensit faz reaksiyonu ile ilgilidir [29]. $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alaşımında, Tersinir martensit dönüşümünün rastlanmasının çeşitli nedenleri olabilir; bunlardan birincisi, 500 °C sıcaklığının CuAl alaşımlarında ötektoid faz bölgesine yakın olması ikincisi, martensit faz içinde çökelti fazının dönüşümde etkin olması ve böylece faz etrafındaki kompozisyonun değişmesi, üçüncüsü, martensit varyantlar içinde, ara yüzeylerin olmasıdır [29]. Ayrıca, $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alaşımında ikinci DSC çevriminde martensit faz dönüşümüne rastlanmamasının diğer bir sebebi ise, α ve γ_1 fazlarının çok olması ve martensit dönüşümüne engel olmasıdır [29]. DSC ile yapılan ısıtma ve soğutma ölçümlerinde herhangi bir austenit veya martensit pike rastlanmaması, martensit faz içindeki austenit fazın fazla olmasıdır. Ayrıca, Al oranını düşük olması, α çökelti fazının oluşmasına neden olur [30]. Sergiu Stanciu ve arkadaşları, $\text{Cu}_{63}\text{Al}_{26}\text{Mn}_{11}$ şekil hatırlamalı alaşımın mikro yapısını ve termal özelliklerini incelemiştir, DSC ölçümlerinde 575 K (yani yaklaşık 300 °C civarı) ekzotermik reaksiyonun başladığı tespit etmişlerdir. Bu reaksiyonun sebebinin ötektoid çökelti fazı olan α olduğuna kanaat getirmişlerdir [30]. Bu sonuç, bizim yaptığımız çalışma ile benzer sonuçlar içermektedir.

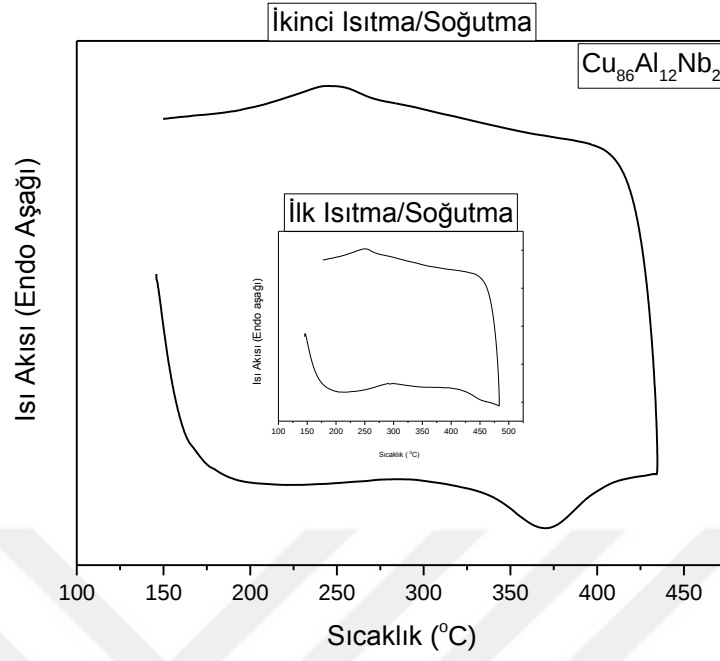


-a-

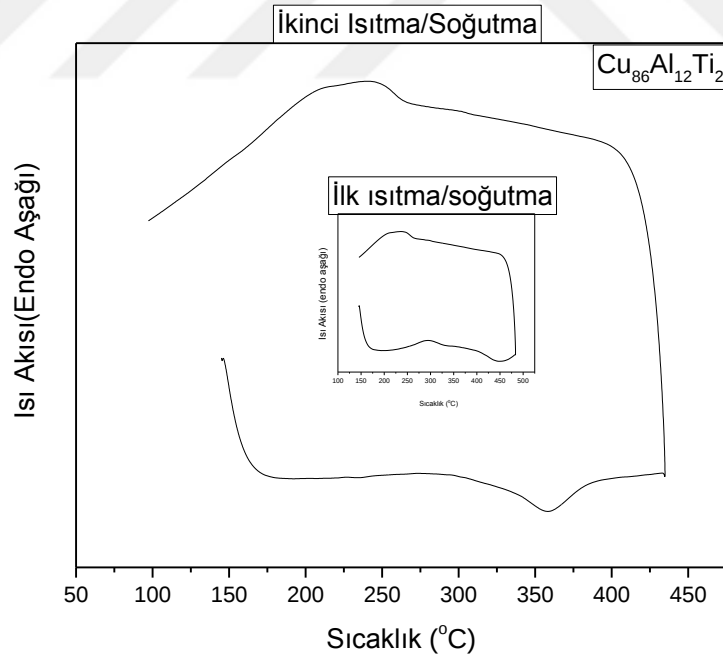


-b-

Şekil 5.1. a) $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) sırasıyla X; b) Cr c) Nb, d) Ti, e) Hf şekil hatırlamalı alaşımlarının ilk ve ikinci çevrim sonucu elde edilen DSC eğrileri

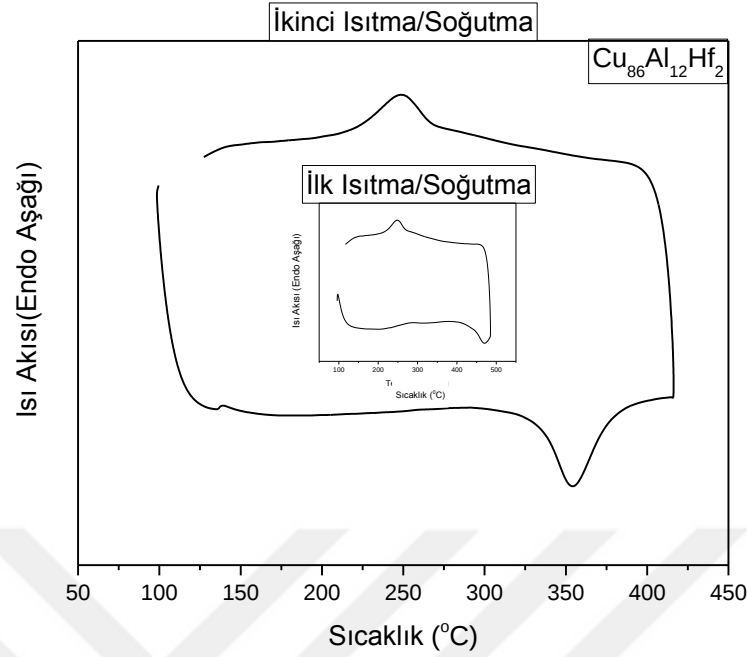


-c-



-d-

Şekil 5.1.'in devamıdır.



-e-

Şekil 5.1.'in devamıdır.

Şekil 5.1 b-e de, ilk DSC çevriminde, bütün alaşımlarda ısıtma esnasında 250 °C civarı ekzotermik bir reaksiyon pikine rastlanmıştır. Bu reaksiyonun $\beta_1 \rightarrow \gamma_1^1$, β_1^1 düzenli martensit reaksiyon ile ilgilidir. 400 °C civarı endotermik pik ise, iki ardışık reaksiyonu ifade eder. Bunlardan biri γ_1^1 , $\beta_1^1 \rightarrow \beta_1$ geri dönebilir martensit dönüşüm, diğeri ise ötektoid karışımında, β_1 fazının bozunumudur [31]. Soğutma esnasında ise sadece, $\beta_1 \rightarrow \gamma_1^1$, β_1^1 martensit faz dönüşümü görülür [32]. İlk soğutma işlemi bittikten sonra numuneler DSC içindeyken tekrar bir ısıtma soğutma işlemi yapıldığında ilk DSC ölçümünden farklı olarak bütün alaşımlarda ısıtma esnasında 300 °C civarı γ_1^1 , $\beta_1^1 \rightarrow \beta_1$ austenit faz dönüşümü, soğutma esnasında $\beta_1 \rightarrow \gamma_1^1$, β_1^1 martensit faz dönüşümüne rastlanmıştır. Bu DSC içinde ikinci çevrimin alaşımı içindeki ikincil fazları kaldırdığını gösterir. Elde ettiğimiz sonuçlar, Braz Fernandes ve arkadaşlarının NiTi alaşımı için elde ettiği sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Braz Fernandes ve arkadaşları, %40 soğuk kalıplama ile yapılan NiTi alaşımının dönüşüm sıcaklığını belirtmek için DSC ile ölçüm yapmışlar, NiTi alaşımı 0 ile 500 °C aralığında ısıtıldığında 300 ile 400 °C arası yayvan bir ekzotermik pike rastlanmıştır, soğutma esnasında ise 75 °C civarı belirgin bir ekzotermik pik görmüşlerdir bu pik austenit-martensit dönüşümün olduğu gösterir. DSC ile ikinci bir çevrim

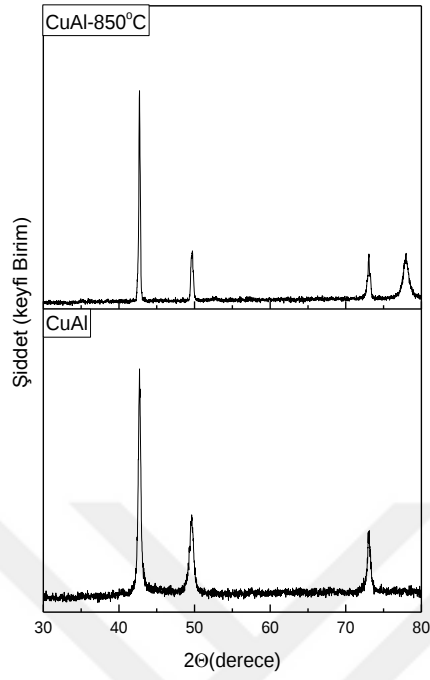
yapıldığında 85 °C civarı endotermik pike rastlamışlardır bu martensit austenit faz dönüşümdür, soğutma esnasında ise austenit-martensit faz dönüşümüne rastlamışlardır [27]. Bizim ölçümlerimizde de ilk DSC çeviriminde bir yeniden kristalizasyona rastlanmıştır. İkinci çevrimde ısıtma esnasında da martensit faz dönüşümü meydana gelmiştir.

5.2.X -Işınları Ölçüm Sonuçları

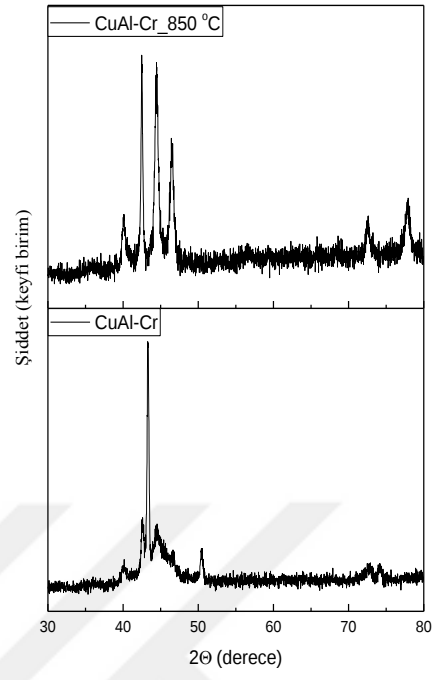
$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ alaşımlarının ana malzemesinden parçalar kesilerek XRD ölçümleri oda sıcaklığında alındı. Kesme esnasında meydana gelen zorlanmanın kristal yapıyı etkileyeceği düşünülerek kesilen alaşımlara 850 °C de 1 saat ısıtma işlemi uygulanıp sonra tuzlu buzlu suda ani soğutularak yeni bir alaşım grubu hazırlandı ve hazırlanan alaşım grubunun da oda sıcaklığında x ışınları ölçümü alındı. Isıtma işlemi ve ısıtma işlemli alaşım grubunun x ışınları sonucu, Şekil 5.2. de görülmektedir.

Şekil 5.2. a da ikili $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alaşımının ısıtma işlem öncesi ve sonrasında piklerinin keskinliğinin ve şiddetinin aynı olduğu, sadece 78 ° civarı yeni bir pikin oluştuğu görülmüştür. Şekil 3.2 b-e’ de üçlü $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ alaşımlarının ısıtma işlem öncesi ve sonrasında alınan x ışınları ölçüm sonuçlarında farklılıklar görüldü. Isıtma işlemi alaşımların x-ışını difraktogramları incelendiğinde yayvan ve şiddeti düşük pikler görülmektedir. 850 °C de ısıtma işlemi uygulanmış $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ alaşımlarının tek fazlı yapıya sahip olduğunu ancak kristal yapılanmasının tamamlanmadığını dolayısıyla amorf fazla birlikte bulunabileceği görülmektedir.

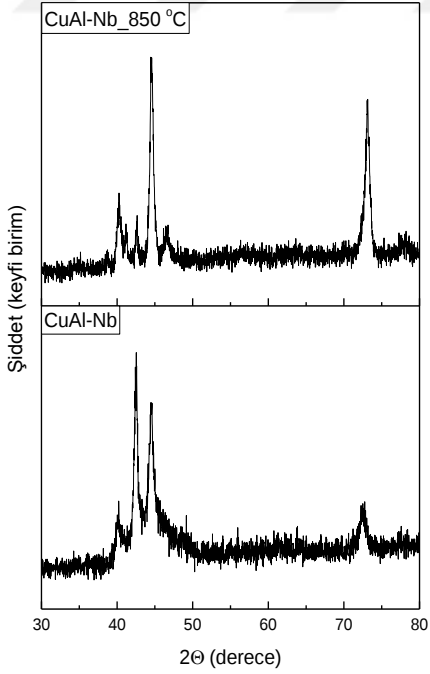
Şekil 5.3. te ısıtma işlem sonrası kristal yapıları ve fazları daha açık bir şekilde görülen $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ şekil hatırlamalı alaşımların oda sıcaklığında, 2°/ dak. tarama hızıyla alınan x-ışınları difraktogramları indislenmiş ve fazlar belirlenmiştir.



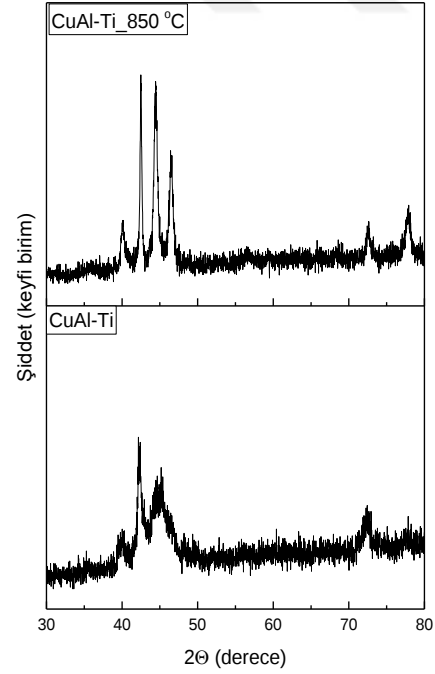
-a-



-b-

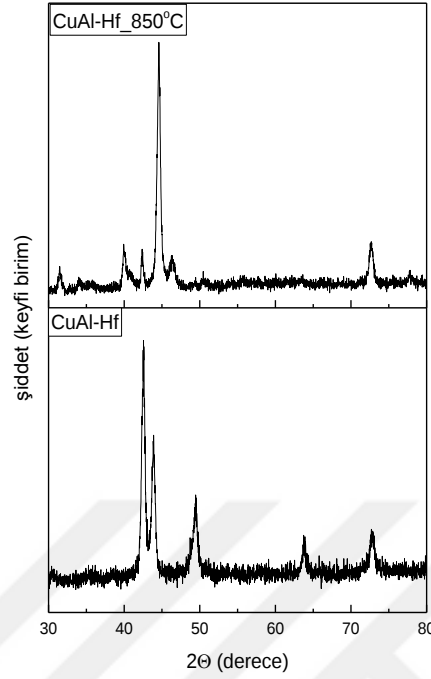


-c-



-d-

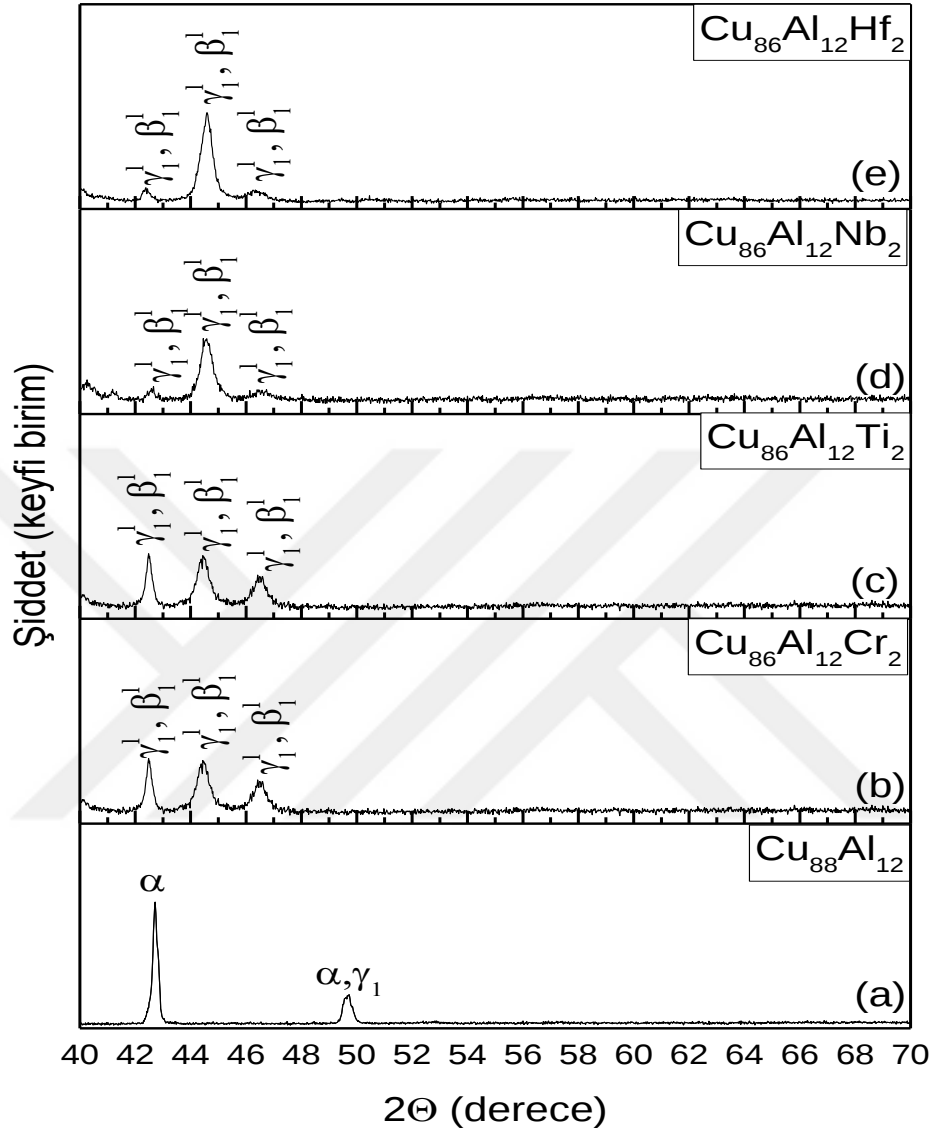
Şekil 5.2. a-e. Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz a) $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) sırasıyls X; b) Cr c) Nb, d) Ti, e) Hf şekil hatırlamalı alaşımların oda sıcaklığında alınan x ışınları difraktogramları



-e-

Şekil 5.2' nin devamıdır.

Şekil 5.3. 850 °C ısıtıl işlem yapılmış CuAl ve Cr,Nb,Ti ve Hf katkılı CuAl alaşımlarının oda sıcaklığında ölçülen x ışınları difraktogramını gösterir. Katkısız CuAl alaşımının x ışınları eğrisinde sadece α (fcc) faza ait piklere ve γ_1 fazına rastlanmıştır. İlk pikin (42 ° civarı) miller indisi (111), ikinci pikin (50 ° civarı) miller indisi (200) dir [34-36]. α faz, bakırca zengin faz olarak bilinir ve çökelti fazıdır[37-39]. Şekil 5.3.b-e' de oda sıcaklığında martensit fazda olan $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ alaşımlarını x ışınları difraktogramları görülmektedir. Katkılı bu dört alaşımın x ışınları difraktogramlarında iki farklı martensit faza rastlanmıştır: β_1^1 ve γ_1^1 fazlarıdır. Bu fazlar arasındaki fark biri ince plakalı martensit faz, diğeri kalın plakalı martensit fazdır.



Şekil 5.3. $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) ($\text{X}=\text{Cr}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Hf}$) şekil hatırlamalı alaşımların oda sıcaklığında alınan x ışınları difraktogramları

5.3. SEM-EDX Ölçüm Sonuçları

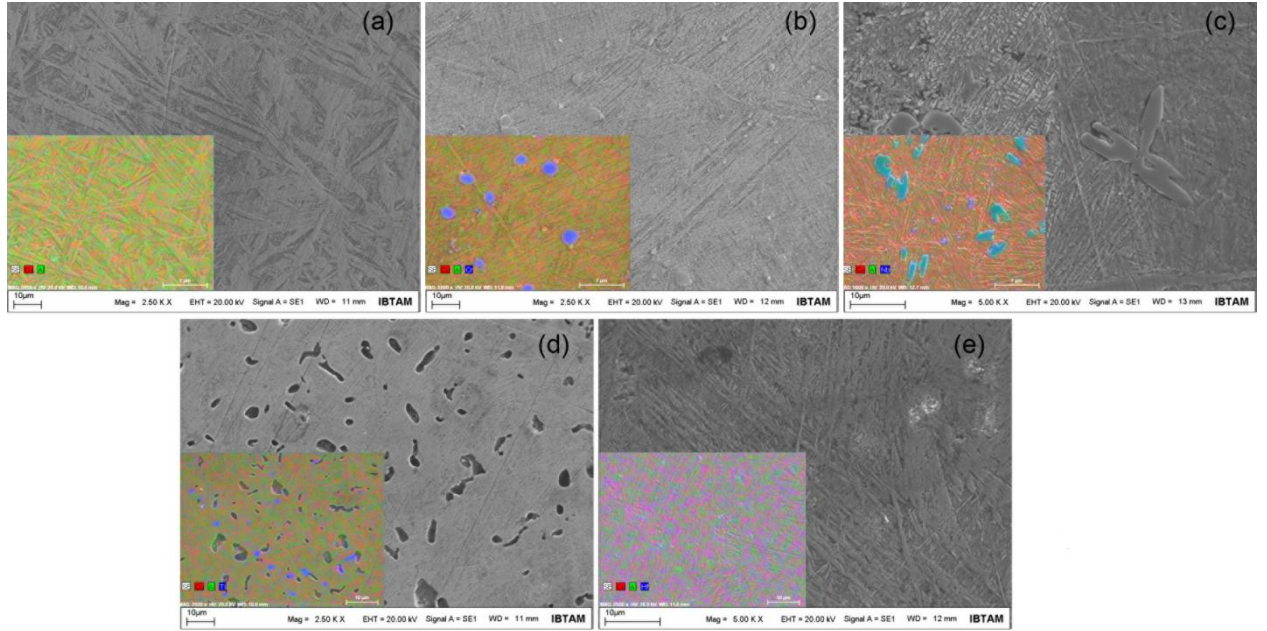
$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alaşımının mikro yapısı, element katkılı diğer CuAl bazlı alaşımlardan farklıdır. $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alaşımında, iğne yapılı α taneleri açık bir şekilde görülmektedir. Bu sonuç literatürlerle uyum içindedir. Cenoz ve arkadaşları aynı faza $\text{Cu-}\%10\text{Al}$ alaşımında da rastlamıştır [35]. Burada ayrıca bainitik lamellerde görülmektedir [40]. Katkılı bu dört

alaşımın x ışınları difraktogramlarında rastlanan iki farklı martensit faz β_1^1 ve γ_1^1 fazlarıdır. Bu fazlar arasındaki fark biri ince plakalı martensit faz, diğeri kalın plakalı martensit fazdır. Bu plakalar SEM fotoğraflarından da net bir şekilde görülmektedir. $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$ alaşımında taneler açıkça görülürken, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ alaşımlarında taneler var ama homojen dağılım yoktur

SEM fotoğrafları ile birlikte kimyasal analiz sonucu elde edilen haritalama sonuçları da Şekil 5.4. de görülmektedir. Haritalama sonucu $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alaşımının kimyasal olarak homojen bir karışım olduğu görülür. Herhangi bir çökelti fazına rastlanmamıştır. Genel ve bölgesel alınan EDX sonuçlarına göre, bakır oranı kütlece %88.12 ve Alüminyum oranı kütlece %11.88 dir. Bu sonuç bize alaşım üretilirken herhangi ciddi bir kütle kaybını yaşanmadığını gösterir. Katkılı CuAl alaşımlarının hepsinde, kırmızı renk bakır, yeşil renk alüminyum ve Mavi renk katılan üçüncü elementi gösterir. Cr katkılı CuAl şekil hatırlamalı alaşımda ($\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$) haritalama sonucuna göre, Cr elementinin CuAl martensit fazı içinde çökelti fazı olarak bulunduğunu gösterir. Mavi bölgeden alınan EDX sonucuna göre, Cr oranı % 94.55, Cu oranı % 2.23 ve Al oranı %1.37 (kütlece) dir. Martensit plakalardan alınan EDX sonuçlarına göre, Cu oranı %85.98 ve Al oranı % 14.02 dir. Nb katkılı CuAl alaşımında mapping sonuçlarına göre, turkuaz renkteki bölgede EDX analizi yapılmış ve EDX sonucuna göre atomikçe %34.92 Nb, %31.23 Cu ve %33.83 Al elementine rastlanmıştır bu faz Nb(Cu,Al) fazıdır. J. Lelatto ve arkadaşları da, aynı faza CuAlNb ve CuAlNb-X (X=Cr,Co) alaşımlarında rastlamışlardır [41]. Yine Ti katkılı CuAl alaşımlarında martensit fazlar içinde Ti ağırlıklı martensit fazlara rastlanmıştır. Bu haritalama da açıkça görülmektedir. Ayrıca çukur bölgelerde $\text{Cu}_2(\text{Ti,Al})$ fazına rastlanmıştır. (EDX sonucuna göre çukur bölgede Cu oranı atomikçe %53.16, Ti oranı %24.64 ve Al oranı %22.20 olarak bulunmuştur). Hf katkılı CuAl alaşımlarında ise haritalama sonucuna göre, Cu, Al ve Hf elementi homojen olarak dağılmıştır.

Fazları SEM ve x ışınları ile belirlenen CuAl bazlı alaşımların element katkılarıyla mikrosertliklerinde meydana gelen değişimler, 50 gf uygulanarak, vickers mikrosertlik ölçümü cihazıyla belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.1 de verilmiştir. $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alaşımlarının optik mikroskop görüntülerinden net bir şekilde anlaşılacağı üzerine iki farklı bölge vardır. Bu nedenle bu iki farklı bölgeden ayrı ayrı sertlik ölçümleri alınmıştır. Bu bölgeler, daha önceden de belirlediğimiz gibi α ve γ_1 fazlarıdır. Sertliğin yüksek değere sahip olduğu bölge α fazını, sertlik değerinin düşük olduğu bölge γ_1 fazının varlığını bize gösterir [41].

Cr, Ti, Nb ve Hf katkılı alaşımlar kendi arasında kıyaslanırsa, Ti katkılı alaşımın sertlik değerinin yüksek olduğu görülmektedir.

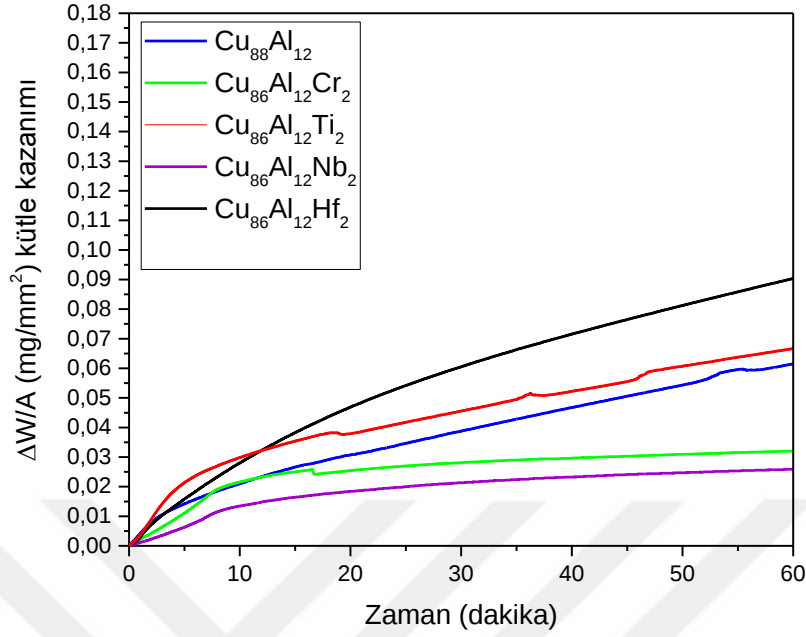


Şekil 5.4. Dağlanmış a) $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) sırasıyla X; b) Cr c) Nb, d) Ti, e) Hf SHAların SEM fotoğrafları ve haritalama imajları.

5.4. Oksidasyon Ölçüm Sonuçları

$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) ($\text{X}=\text{Cr}$, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı alaşımların 900 °C de bir saatlik oksidasyon prosedürü yapılmıştır. Oksidasyon prosedürü şu şekildedir.

- Düzgün boyutta kesilen numune TG/DTA fırınına oda sıcaklığında yerleştirilip, saf argon gazı atmosferinde yüksek ısıtma hızı olan 50 °C/dak. Isıtma hızıyla 900 °C oksidasyon sıcaklığına kadar ısıtıldı.
- Sıcaklığı 900 °C' ye gelen numune için argon gazı kapatılıp, yerine 100 ml oksijen gazı 1 saat boyunca sabit sıcaklıkta verildi. Böylece numunelerin 900 °C sabit sıcaklık altında oksitlenmesi sağlandı.
- Termogravimetrik analizin yapıldığı TG/DTA cihazında, oksitlenme sonrası $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) ($\text{X}=\text{Cr}$, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı alaşımların oksijen bağlı kütle kazanım eğrileri Şekil 5.5 de görülmektedir.



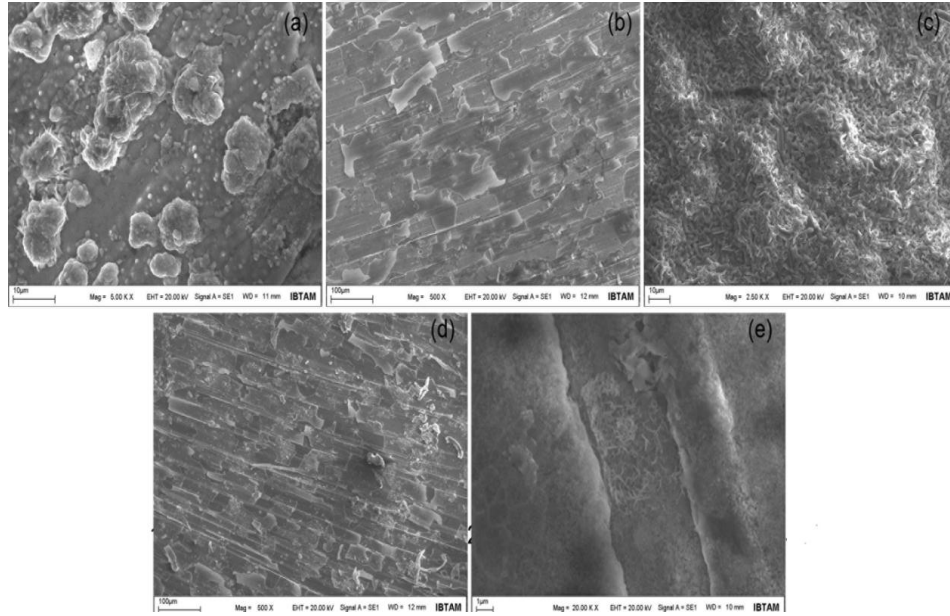
Şekil 5.5. Cu₈₈Al₁₂ ve katkılı Cu₈₆Al₁₂-X₂ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı alaşımlarının zamanla kütle kazanım değişimi

Oksidasyon işlemi uygulanan CuAl bazlı şekil hatırlamalı alaşıma eklenen elementlerin geçiş metaldir ve bu geçiş metallerinin oksijenle reaksiyona girip oksit oluşturması beklenir. Şekil 5.5. teki alaşımların sabit sıcaklıktaki kütle kazanım eğrilerine bakıldığında en çok kütle kazanımına sahip alaşımın CuAlHf alaşımı olduğu görülürken, en az kütle kazanımına sahip alaşımın CuAlNb ş alaşımı olduğu görülmüştür. Tüm alaşımların, TG/DTA eğilerinden elde edilen sonuçlarla izotermal oksidasyon sabiti değeri denklem (1) kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan parabolik oksidasyon değeri Tablo 5.2. de verilmiştir. Hesaplama yapılırken kullanılan eğrilerin korelasyon sabiti değerlerinin %90 civarı olması, yapılan hesaplamaların doğru olduğu sonucunu verir [21, 42-44]. Tablo 5.2.' ye göre, oksidasyon sabiti değerlerine göre alaşımların büyükten küçüğe göre sıralanması şu şekildedir: Cu₈₆Al₁₂Hf₂ > Cu₈₆Al₁₂Ti₂ > Cu₈₈Al₁₂ > Cu₈₆Al₁₂Cr₂ > Cu₈₆Al₁₂Nb₂ Bu sonuç zamana bağlı kütle kazanım eğrisinde de açıkça görülmektedir. Bu kütle kazanımı kıyaslaması şöyle açıklanabilir; Alaşımlar içinde kullanılan elementlerin son yörüngelerindeki elektron dağılımı şöyledir: Ti:3d² 4s² – Cr:4s¹ 3d⁵ – Hf:4f¹⁴ 5d² 6s² - Nb:3d¹⁰ 4s² 4p⁶ – Cu:3d¹⁰ 4s¹- Al:3s² 3p¹. Oksijen elementi, elektron dağılımına göre (O:1s² 2s² 2p⁴) elektron olarak yörüngelerini doldurmaya karardır. Elektron dağılımları belirlenen elementlerden hafnium ve titanyum elementlerinin ise oksijenin tersi olarak, d

orbitalerindeki elektronları verme eğilimi gösterirler. Özellikle hafnium elementinde 5. Kabukta 2 elektron fazlalığı olduğu için titanyuma göre elektron verme olasılığının yüksektir. Bu nedenle titanyum ve hafnium elementleri oksijenle daha fazla reaksiyona girip oksit fazlar oluşturmuştur ve oksidasyon hızları da diğer katkılı alaşımlara göre yüksektir.

Tablo 5.2. Katkısız ve katkılı CuAl alaşımlarının oksidasyon sabiti değerleri

Alaşım	Oksidasyon Sabiti (Kp) ($\text{mg}^2/\text{mm}^{-4}\text{s}^{-1}$)	Korelasyon Sabiti (R^2)
$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$	$1,12 \times 10^{-6}$	0,98
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$	$2,06 \times 10^{-7}$	0,86
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$	$1,21 \times 10^{-6}$	0,99
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$	$1,58 \times 10^{-7}$	0,93
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$	$2,41 \times 10^{-6}$	0,99



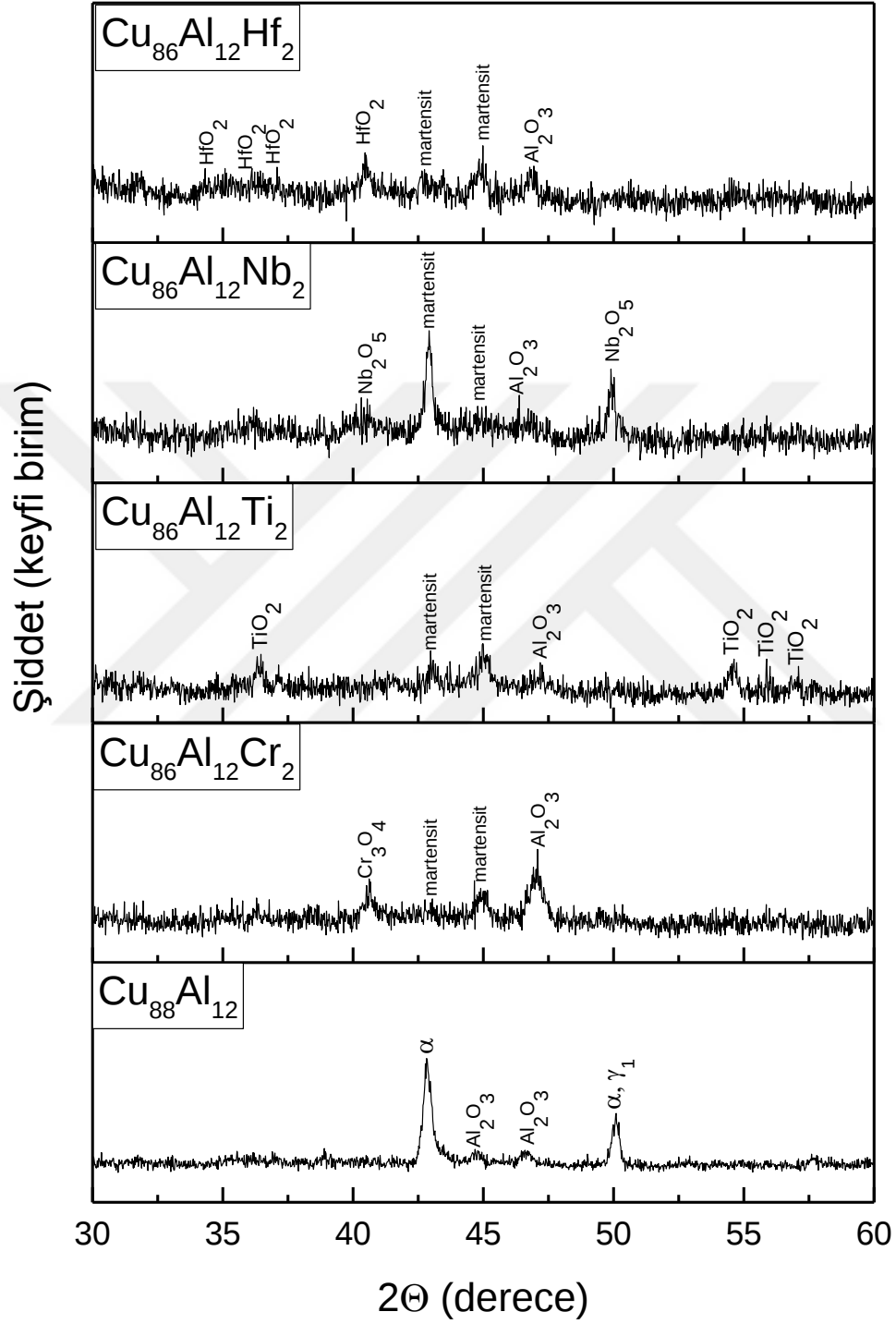
Şekil 5.6. Okside olmuş a) $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) sırasıyla X; b) Cr c) Nb, d) Ti, e) Hf şekil hatırlamalı alaşımlarının yüzeylerinden alınan SEM fotoğrafları

Şekil 5.6. da 900 °C de bir saat oksitlenmesiyle elde edilen $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ (% kütlece oranda) şekil hatırlamalı alaşımların

yüzey morfolojisini incelemek için elde edilen SEM görülmektedir. $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ alaşımlarında kabuk şeklinde oksit yüzeyleri vardır, $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ alaşımlarında ise oksit topraklar ve alaşım içine nüfuz etmiş oksit kristaller görülmektedir.

$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ SEM fotoğrafında görülen kabarık yüzeylerde elde edilen kimyasal analiz sonuçları şu şekildedir: %1,03 Cu, %28,39 Al ve %70,58 O elementidir. Düz bölgelerde ise; %28,15 Cu, %38,59 Al ve %33,26 O elementi vardır. $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$ alaşımının yüzeyi üzerinde iki farklı bölge vardır, birinci bölge kabuk halinde, diğer bölge düz bölgedir. Kabuklu bölgede ve düz bölgede EDX ile kimyasal analiz yapıldığında, düz bölge elementlerin atomikçe oranı: %75,83 Cu, %22,36 Al, %1,47 Cr elementleri, kabuklu bölge elementlerin atomikçe oranı: %23,98 Cu, %28,10 Al, %1,43 Cr, %46,48 O elementleridir. Bu sonuçlara göre kabuklu bölge oksit fazın bulunduğu bölgedir ve bu yüzey oksit tabaka olarak isimlendirilebilir. $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$ alaşımının yüzeyinden alınan EDX ölçüm sonuçlarına göre, %3,3 Cu, % 5,54 Al, %32,72 Ti ve %58,64 O elementi görülmüştür. Buda atomikçe Ti:O oranının; 1:2 oranında olduğu dolayısıyla TiO_2 fazını yüzeyde meydana geldiği sonucunu bize verir. $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ alaşımından elemental analiz yapıldığında; %7,87 Cu, %18,59 Al, %19,76 Nb ve %53,79 O elementi içermektedir. Son olarak, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ alaşımında yapılan kimyasal analiz sonucunda, İki farklı oksit faza rastlanmıştır. (Bu SEM fotoğrafında da bellidir, iki farklı bölge vardır) Element oranları şöyledir: birinci bölgede: %2,2 Cu, %24,52 Al, %1,82 Hf, %71,46 O ve ikinci bölgede %8,86 Cu, %23,93 Al, % 19,09 Hf ve %48,12 O elementine rastlanmıştır. Bu da bize alaşım içinde hem aliminyum oksit, hem de hafnium oksit fazlarını olduğu gösterir.

900 °C de, 1 saat oksitlendirilmiş CuAl ve CuAl bazlı alaşımların oda sıcaklığında x ışınları ölçümü alınarak kristal yapılarında oksijenle meydana gelen değişimler incelenmiştir. Tüm alaşımların kristal yapı tayini literatürden faydalananak gerçekleştirilmiştir [45-51]. $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alaşımında, austenit ana faza ait olan α ve γ' fazlarının pikleriyle birlikte Al_2O_3 fazına ait piklerde görüldü. Bu fazlar alaşımın yüzeyi üzerinden alınan EDX ölçüm sonuçları ile uyum içindedir. Katkılı CuAl bazlı alaşımlar da ise, ana faz olan martensit faz ve martensit fazın dışında oksit fazlara ait piklere rastlanmıştır. Bütün alaşımlarda ortak olan fazlar Al_2O_3 oksit fazıdır. Bunun dışında içerdikleri elementlere göre oksit fazlar da mevcuttur.



Şekil 5.7. Okside olmuş Cu₈₈Al₁₂ ve katkılı Cu₈₆Al₁₂-X₂ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı alaşımlarının oda sıcaklığında alınmış x ışınları difraktogramları

6. TARTIŞMA

Üretilen $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alaşımı ve $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alaşımına, Cr, Nb, Ti ve Hf katkılayarak oluşturan dörtlü alaşımlarda termal analiz sonuçları, kristal yapı analizi, yüzey morfolojisi analizi ve oksidasyon karakteristiği aşağıda özetlenmiştir.

- Üretilen alaşımlardan ikili $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alaşımının termal analiz sonucu herhangi bir martensitik faz dönüşümüne rastlanmamıştır. Cr, Nb, Ti ve Hf katkılı CuAl alaşımlarında ise ilk DSC ölçümünde ısıtma esnasında ekzotermik reaksiyona, soğutma esnasında endotermik reaksiyona rastlanmıştır. Bu nedenle bu dört alaşıma da ikinci bir DSC çevirimi uygulanmıştır. Uygulanan çevirim sonucunda alaşımların hepsinin yüksek sıcaklıklarda (300 °C civarı) martensit dönüşüm sergilediği tespit edilmiştir. İkili CuAl alaşımında sıcaklıkla termoelastik dönüşüm fazına rastlanmazken, üçlü alaşımlarda bu faza rastlanmıştır. DSC içinde yapılan çevrimle alaşım içindeki fazlar stabil hale gelerek, hem austenit hemde martensit faz eğrileri açıkça görülmüştür. ilk DSC çeviriminde bir yeniden kristallenme olduğu söylenebilir. İkinci çevrimde ısıtma esnasında da martensitik faz dönüşümü meydana gelmiştir. Dönüşüm sıcaklıkları değeri, 100 °C den büyük değerler olarak tespit edilmiştir buda alaşımların yüksek sıcaklık şekil hatırlama etkisi gösterdiğini ifade eder.
- Üretilen alaşımların kristal yapı analizi x ışınları ölçümüyle yapılmıştır. X ışınları analizi ısıtma işlemiyle alınmış ancak kristal yapı tespiti için gerekli pikler elde edilemeyince, alaşımların hepsine 850 °C de bir saat ısıtma işlemi uygulanmış ve x ışınları ölçümü tekrar yapılmıştır. Isıtma işlemi ile piklerin sayısının ve şiddetinin arttığı tespit edilmiştir. Kristal yapı analizine göre, Birinci Üçüncü element katkısı, CuAl alaşımındaki fazı tamamen değiştirmiştir. α ve γ_1 fazları yerine β_1^1 ve γ_1^1 fazları oluşmuştur. Cr, Nb ve Ti element katkısıyla alaşım içinde martensitik faz ile birlikte, çökelti fazları meydana gelmiştir.
- Cr, Ti, Nb ve Hf katkılı alaşımlar kendi arasında kıyaslanırsa, Ti katkılı alaşımın sertlik değerinin yüksek olduğu görülmektedir.
- Tüm alaşımlar, yüzey morfolojisi incelemek için önce parlatıldı daha sonra dağlama çözeltisi ile dağlandı. Dağlanan alaşımların yüzey morfolojisi ve kimyasal analizi SEM-EDX ölçümleri ile yapılmıştır. SEM fotoğraflarına bakıldığında, x

ışınları ölçümünde gördüğümüz fazların varlığı görüldü. Ayrıca kimyasal oran analizi yapıldığında, üretmek istenilen alaşım oranıyla, üretilen alaşım oranlarının yakın olduğu görüldü. Ayrıca haritalama yapılarak elementlerin homojen dağılıp dağılmadığına bakıldı. Buna göre, Cr, Ni ve Nb içeren alaşımlarda, bu element ağırlıklı çökelti fazları tespit edildi.

Oksidasyon işlemleri sonucu aşağıda özetlenmiştir.

- Bütün alaşımlar için 900 °C oksidasyon sıcaklığı seçilmiştir. Çünkü, genelde CuAl bazlı alaşımlarda tercih edilen ısıtma işlem sıcaklığı 900 °C dir. Alaşımlar, TG/DTA cihazında 900 °C sıcaklıkta ve oksijen atmosferinde 1 saat bekletildi ve kütle kazanım eğrileri elde edildi.
- En çok kütle kazınımı olan, yani oksitlenen alaşımın $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ alaşımı olduğu, en az oksitlenen alaşımın ise $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ alaşımı olduğu tespit edildi. Bunun sebebi, alaşım içindeki katkı elementlerinin elektronik konfigürasyonu olduğu söylenebilir. Hf elementi, Nb elementine göre oksijenle bağ oluşturmaya daha meyillidir.
- Okside olmuş alaşımların yüzeylerinden alınan SEM fotoğrafları ve bu fotoğraflara bağlı EDX ölçümleri alındığında, oksitlenme ile bazı alaşımlarda oksit kabuklar, bazı alaşımlarda topak şeklinde oksit fazlara rastlandı.
- Oksitlenen alaşımların x-ışınları ölçümleri alındığında hem oksit fazlara ait piklere rastlanırken hemde austenit ve martensit faza ait piklere de rastlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1]. Gustmann T., dos Santos JM., Gargarella P., Kühn U., Van Humbeeck J., Pauly S. 2017. Properties of Cu-based shape-memory alloys prepared by selective laser melting. *Shape Memory and Superelasticity*, 3-1, 24-36.
- [2]. Stipcich M., ve Romero R., 2017. β -Phase thermal degradation in Zr-added Cu–Zn–Al shape memory alloy. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 129-1, 201-207.
- [3]. Alaneme KK, ve Eloho AO., 2016. Reconciling viability and cost-effective shape memory alloy options—a review of copper and iron based shape memory metallic systems, *Eng. Sci. Tech, Int. J.*, 19-3, 1582-1592.
- [4]. Asanović V., ve Kemal D., 2007. The mechanical behavior and shape memory recovery of Cu-Zn-Al alloys. *Metalurgija*, 13-1, 59-64.
- [5]. Wang Z., Xiaotao Z., Yongqing F., 2011. Review on the temperature memory effect in shape memory alloys. *Int. J. Smart Nano Mater.*, 2-3, 101-119.
- [6]. Zeller S., ve Gnauk J., 2008, Shape memory behaviour of Cu–Al wires produced by horizontal in-rotating-liquid-spinning. *Mater. Sci. Eng: A*, 481, 562-566.
- [7]. Kayali N., Zengin R., Adiguzel O., 2000. Influence of aging on transformation characteristics in shape memory CuZnAl alloys. *Metall. Mater. Trans. A.*, 31-2, 349-354.
- [8]. Duerig T.W., Melton K.N., Stockel D. ve Wayman C.M., 1990, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Essex, Great Britain, *Butterworth-Heinmann Ltd.*
- [9]. Laura Isabel Barbero B., 2004. Cyclic Behavior of Superelastic Nickel-Titanium and Nickel-Titanium-Chromium Shape Memory Alloys, *Master of Science in Civil Engineering*, Georgia Institute of Technology.
- [10]. Jaronie M.J., Martin L., Aleksandar S., Mark A.G., 2014. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials and Design*, 56, 1078–1113
- [11]. Funakubo H., Shape Memory Alloys, 1987, *Gordon and Breach Science Publishers*, New York.
- [12]. Schetky L.M., 1990. Shape Memory Alloy Applications in Space Systems”, in Engineering Aspects of Shape-Memory Alloys, edited by Duerig, T. W., Melton, K. N., Stöckel, D. and Wayman, C. M., *Butterworth-Heinemann*, London. pp.170-178.
- [13]. Uchino K., 1998. Shape Memory Ceramics, in Shape Memory Materials, edited by Otsuka, K. and Wayman, C. M., *Cambridge University Press*, pp.184-202.

- [14]. Vaidyanathan R., 2002. Shape-Memory Alloys, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley InterScience, *John Wiley and Sons Inc.*, New York.
- [15]. Vinu Bala K., 2004, Design, Fabrication And Testing Of A Shape Memory Alloy Based Cryogenic Thermal Conduction Switch, master thesis, University of Central Florida
- [16]. <http://jmmedical.com/resouices/221/Nitinol-Technical-Properties.html>.
- [17]. Thermal Analysis, 2001. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 9134-9141
- [18]. lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f10501ter.htm
- [19]. Duncan M. Price, Douglas J. Hourston, Fabrice Dumont. 2000. Thermogravimetry of Polymer, *John Wiley & Son*.
- [20]. Wesley WM. Wendlandt, 1974. Thermal Methods of Analysis, *John Wiley & Son*.
- [21]. Michael E. Brown, 2001. Introduction to Thermal Analysis, *Kluwer Academic Publishers*, London
- [22]. Wunderlich B., 1990. Thermal Analysis, *Academic Press*, Newyork
- [23]. Susan M. Reutzel-Edens, 2004. Thermal Methods in Study of Polymorphs and Solvates, Ph.D, Lily Research Laboratories.
- [24]. Dood J.W. ve Tonge K.H. 1997. Termal Yöntemler, Çeviri:Baki Erdoğan, Ankara
- [25]. M. Kök, G. Pirge, Y. Aydoğdu, 2013, Isothermal Oxidation Study on NiMnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloy at 600-1000 °C, *Appl. Surf. Sci.*, 268,136-140.
- [26]. Chun Hua Xu, Yu Liang Liu and San Qian Shi, 2011. Isothermal Oxidation Behavior of Cu-38at.%Zn Alloy at High Temperature, *High Temp. Mater. Proc.*, Vol. 30, 267–272
- [27]. Zengin, S. Ozgen, M. Ceylan, R. 2004, Oxidation behaviour and kinetic properties of shape memory CuAl_xNi₄ (x = 13.0 and 13.5) alloys, *Thermochimica Acta*, 414, 79–84
- [28]. Xu, C.H., X.Q. Ma, S.Q. Shi, ve C.H. Woo. 2003. Oxidation behaavior of TiNi shape memory alloy at 450-750°C. *Materials Science and Engineering*, no. 371, 45-50.
- [29]. Santos CMA, Adorno AT, Paganotti A, Silva CCS, Oliveira AB, Silva RAG. 2017. Phase stability in the Cu-9wt% Al-10wt% Mn-3wt% Ag alloy. *J. Phys. Chem. Solid*.104:145-151.
- [30]. Stanciu, S., Bujoreanu, L. G., Ioniță, I., Sandu, A. V., & Enache, A. 2009. A structural-morphological study of a Cu 63 Al 26 Mn 11 shape memory alloy. In *Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and*

- [31]. Adorno AT, ve Silva RAG. 2009. Ageing behavior in the Cu–10wt.% Al and Cu–10wt.% Al–4wt.% Ag alloys. *J Alloy. Compd.* 473-1, 139-144.
- [32]. Soliman HN, ve Habib N. 2014, Effect of ageing treatment on hardness of Cu-12.5 wt% Al shape memory alloy. *Ind. J. Physics*, 88-8, 803-812.
- [33]. Braz Fernandes FM, Mahesh KK, Andersan dos SP. 2013, Shape Memory Alloys - Processing, Characterization and Applications. chapter1. Thermomechanical Treatments for Ni-Ti Alloys. ISBN 978-953-51-1084-2.
- [34]. Silva RAG, Cuniberti A, Stipcich M, Adorno AT. 2007, Effect of Ag addition on the martensitic phase of the Cu–10wt.% Al alloy. *Mater. Sci. Eng.: A.* 456-1. 5-10.
- [35]. Cenoz, I, Gutierrez M. 2011. Phase transformations in Cu–Al alloy. *Metal Sci. Heat Treat.* 53-6, 265-269.
- [36]. Chentouf SM, Bouabdallah M, Cheniti H, Keddami M. 2009. Stable phase formation in a 85.67 wt.% Cu-9.9 wt.% Al-4.43 wt.% Ni shape memory alloy. In European Symposium on Martensitic Transformations. p.05005. *EDP Sciences*.
- [37]. Adorno AT, Silva RAG, Carvalho TM. 2009, ($\alpha + \gamma_1$) Complex phase formation in the Cu-10 mass% Al-6mass% Ag alloy. *J. Therm. Anal. Calorim.* 97-1, 127.
- [38]. Magdalena AG, Adorno AT, Carvalho TM, Silva RAG. 2011. β Phase transformations in the Cu–11mass% Al alloy with Ag additions. *J. Therm. Anal. Calorim.* 106-2, 339-342.
- [39]. Pascal NS, Giordana MF, Napolitano F, Esquivel MR, Zelaya E. 2017. Thermal stability analysis of Cu-11.8 wt% Al milled samples by TEM and HT-XRD. *Adv. Powder Technol.* 28-10, 2605-2612.
- [40]. Soliman HN ve Habib N. Effect of ageing treatment on hardness of Cu-12.5 wt% Al shape memory alloy. *Ind. J. Physics*, 88-8, 803-812.
- [41]. Choi JY, ve Sia NN. 2006, Effect of annealing and initial temperature on mechanical response of a Ni–Ti–Cr shape-memory alloy. *Mater. Sci. EngA.* 432-1, 100-107.
- [42]. Dagdelen, F. ve Ercan, E., 2014. The surface oxidation behavior of Ni-45.16%Ti shape memory alloys at different temperatures, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 115, 561-565.
- [43]. Kök, M. ve Yildiz, K., 2014, Oxidation parameters determination of Cu-Al-Ni-Fe shape-memory alloy at high temperatures, *Appl. Phys. A*, 116, 2045-2050.
- [44]. Kök M., Aydoğdu Y., Dağdelen F., Ateş G., 2017. Improving of the surface properties of NiTiCu shape memory alloy by oxidation, *DUFED*, 6 (1), 1-5.

- [45]. Braga, T. P., Essayem, N., ve Valentini, A., 2016, Non-crystalline copper oxide highly dispersed on mesoporous alumina: synthesis, characterization and catalytic activity in glycerol conversion to acetol, *Química Nova*, 39(6), 691-696.
- [46]. Anđić, Z., Vujović, A., Tasić, M., Korać, M., ve Kamberovic, Z. 2011, Synthesis and Characterization of Dispersion Reinforced Sintered System Based on Ultra Fine and Nanocomposite Cu-Al₂O₃ Powders. In Nanocrystal. InTech.
- [47]. Eliziário, S. A., Cavalcante, L. S., Sczancoski, J. C., Pizani, P. S., Varela, J. A., Espinosa, J. W. M., ve Longo, E.. 2009. Morphology and Photoluminescence of HfO₂ Obtained by Microwave-Hydrothermal. *Nanoscale research letters*, 4(11), 1371.
- [48]. Raza, M. A., Kanwal, Z., Riaz, S., ve Naseem, S. 2016. Antibacterial performance of chromium nanoparticles against *Escherichia coli*, and *Pseudomonas aeruginosa*. In World Congress on Advances in Civil, Environmental and Materials Research (ACEM'16).
- [49]. De Lazzari, C. P., Simões, D. G., ve Capocchi, J. D. T., 2007, Study of the aluminothermic reduction of niobium pentoxide through thermal analysis experiments and high energy milling processing, *Mater. Resch*, 10(2), 215-218.
- [50]. de Sousa, R. R., Sato, P. S., Viana, B. C., Alves Jr, C., Nishimoto, A., ve Nascente, P. 2015. Cathodic cage plasma deposition of TiN and TiO₂ thin films on silicon substrates. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 33(4), 041502.
- [51]. Khan, M. M., Kalathil, S., Lee, J. T., ve Cho, M. H., 2012. Enhancement in the photocatalytic activity of Au@ TiO₂ nanocomposites by pretreatment of TiO₂ with UV light. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(5), 1753-1758.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Şahin ATA
Doğum Yeri ve Tarihi : Elazığ - 20.03.1987

EĞİTİM

LİSANS

Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü(2005-2009)

YÜKSEK LİSANS

Fırat üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2016-)

Katıhal Fiziği

- Lisans Mezuniyet Not Ortalaması (2.36)

TEZDEN YAPILAN ÇALIŞMALAR

Makale:

Uluslararası

1) M.Kök, **Ş. Ata**, Z.D. Yakinci, Y. Aydoğdu, Examination of Phase Changes in the Cu-Al High Temperature Shape-Memory Alloy with the Addition of a Third Element" Journal of Thermal Analysis an Calorimetry (DOI: 10.1007/s10973-018-7176-0) (SCI- expanded) 2018.

Ulusal

1) M.Kök, **Ş. Ata**, Z.D. Yakıncı, CuAl bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda sıcaklığa bağlı oluşan oksitlenme özelliklerinin incelenmesi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,(Kabul edildi, basımda) 2018.