

T.C.

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞEKİL HATIRLAMALI Cu-Al-Ni-Mn ALAŞIMINDA MARTENSİTİK
DÖNÜŞÜM ÜZERİNDE TERMAL YAŞLANDIRMA ETKİLERİ

FATİH ÖZCAN

HAZİRAN 2009

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürünün onayı.

...../...../.....

Doç. Dr. Burak BİRGÖREN

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Fizik Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. İhsan ULUER

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Doç. Dr. Uğur SARI

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Sedat AĞAN

Doç. Dr. Uğur SARI

Yrd. Doç. Dr. Talip KIRINDI

Sevgili Aileme...

ÖZET

ŞEKİL HATIRLAMALI Cu-Al-Ni-Mn ALAŞIMINDA MARTENSİTİK DÖNÜŞÜM ÜZERİNDE TERMAL YAŞLANDIRMA ETKİLERİ

ÖZCAN, Fatih

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Uğur Sarı

Haziran 2009, 60 Sayfa

Bu çalışmada şekil hatırlamalı Cu-%11.7Al-%3.9Ni-%2.6Mn (% ağırlık) alaşımında martensitik dönüşüm üzerinde termal yaşlandırma etkileri taramalı elektron mikroskop(SEM), geçirmeli elektron mikroskop(TEM), X-ışını kırınımı ve diferansiyel tarama kalorimetresi(DSC) yöntemleri kullanılarak incelendi.

Yapılan çalışmalar sonucu, alaşım 950 °C'den hızla soğutulduğunda termoelastik martensitik dönüşümün oluştuğu ve anafazın monoklinik 18R (β_1') martensite yapıya dönüştüğü görüldü.

Alaşımın 300 °C'de farklı sürelerde yaşlandırılması sonucu beynit ve γ_2 faz çökeltilerinin oluştuğu gözlemlendi. Yaşlandırmanın başlangıç safhasında

martensite morfolojisi değişmezken 24 saat yaşılandırma sonrası çökelteler oluşmuştur. Ayrıca alaşımın 300 – 500 °C aralığında farklı sıcaklıklarda

yaşılandırılması sonucu γ_2 ve α faz çökeltilerinin oluştuğu açığa çıkarıldı. Özellikle 500 °C'de yaşılandırma sonucu martensitik yapı tamamıyla γ_2 ve α faz çökeltilerine dönüşmüştür. Oluşan bu çökelti fazlar alaşımın sertliğini etkilemiştir. Yaşılandırma sıcaklığı veya yaşılandırma süresi arttıkça alaşımın sertliği de artmıştır.

Beynitik bir dönüşüm geri dönüşemez olduğu için beynit oluşumu martensite miktarındaki bir azalma ve beraberinde şekil hatırlama etkisinde bir bozulma anlamına gelmektedir. Ayrıca γ_2 ve α faz çökelteleri austenite fazın martensite dönüşümünü engeller. Bu nedenle yapılan yaşılandırma işlemleri sonucu alaşımın sertliği artarken şekil hatırlama etkisi azalmıştır.

Anahtar Kelimeler: Şekil Hatırlamalı CuAlNiMn Alaşımı, Martensitik Faz Dönüşümü, Yaşılandırma etkisi, Taramalı Elektron Mikroskop(SEM), Geçirmeli Elektron Mikroskop(TEM), X-Işını Kırınımı

ABSTRACT

THERMAL AGING EFFECTS ON MARTENSITIC TRANSFORMATION IN SHAPE MEMORY Cu-Al-Ni-Mn ALLOY

ÖZCAN, Fatih

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied science

Department of Physics, M. Sc. Thesis

Supervisor : Assoc. Prof. Dr.Uğur Sarı

July 2009, 60 pages

In this study, thermal aging effects on martensitic transformation in shape memory Cu-11.7wt%Al-3.9wt%Ni-2.6wt%Mn alloy have been investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-Ray diffraction, and differential scanning calorimeter (DSC). Experiments showed that thermoelastic martensitic transformation occurred when the alloy quenched into iced water from 950 °C and parent phase transformed monoclinic 18R (β_1') martensite structure.

Bainitic and γ_2 phase precipitates were observed after aging at 300 °C for different periods. While the morphology of martensite unchanged at the early stage of aging, bainite and γ_2 precipitates occurred after 24h aging. In addition, it was revealed that γ_2 and α phase precipitates occurred after

aging at different temperatures in the range 300 °C to 500 °C. In particular, the martensite structure transformed completely γ_2 and α phase precipitates as result of aging at 500 °C. These precipitate phases influenced the harness of the alloy. The hardness increased as the aging temperature or period increase.

Since the bainitic transformation is irreversible, the formation of bainite implies a decrease in the fraction of martensite and a degradation of shape memory effect. Besides, γ_2 and α phase precipitates are hinder the transformation of the austenite into martensite. Thus, the aging decreased the shape memory effect of the alloy while the hardness increased.

Key Words: Shape Memory CuAlNiMn Alloy, Martensitic Phase Transformation, Aging Effect, Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-Ray Diffraction.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren ve her konuda destek veren hocam Doç. Dr. Uğur SARI'ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans boyunca Elektron Mikroskop Laboratuarında yardımlarını esirgemeyen Sayın Yard. Doç. Dr. Talip KIRINDI'ya Őükran ve saygılarımı sunarım.

Yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Kırıkkale Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyelerine teőekkürü bir borç bilirim.

Çalıőmalarımda her zaman maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER DİZİNİ.....	xi
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Kaynak Özetleri.....	2
1.1.1.Çalışmanın Amacı.....	4
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	6
2.1. Martensitik Faz Dönüşümü	6
2.1.1. Martensitik Faz Dönüşümlerin Oluşumu.....	9
2.1.2. Martensitik Dönüşümlerin Genel Karakteristiği.....	11
2.1.3. Martensitik Dönüşümlerin Kristalografik Özellikleri.....	14
2.2. β -Faz Alaşımlarında Martensitik Dönüşümler.....	18
2.2.1. Ana Faz Süper örgü Yapıları	18
2.2.2. β -faz Alaşımlarında Martensite Kristal Yapıları.....	21
2.3. Cu-Al-Ni Alaşımlarında Faz Diyagramı.....	28
2.4. β -faz Alaşımlarında Yaşlandırma Etkisi.....	30
2.5. Deneysel Yöntem.....	33

2.5.1. Numunelerin Hazırlanışı.....	33
2.5.2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Yöntemi.....	34
2.5.3. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) Yöntemi.....	35
2.5.4. X- Işını Toz Difraksiyonu (XRD).....	38
2.5.5. Diferansiyel Tarama kalorimetresi (DSC) Yöntemi.....	39
2.5.6. Sertlik Ölçümleri.....	40
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	41
3.1. Şekil Hatırlatmalı CuAlNiMn Alaşımında Termal Etkili Martensite Dönüşüm.....	41
3.2. Şekil Hatırlatmalı CuAlNiMn Alaşımında Yaşlandırma Etkileri.....	46
3.3. Mikrosertlik Ölçümleri	53
4. SONUÇ.....	55
KAYNAKLAR.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

2.1. β -faz alaşımlarında austenite ve martensite yapıların gösterimi ve Özellikleri.....	24
2.2. Alaşıma uygulanan yaşlandırma işlemleri.....	33

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

2.1. Austenite ve martensite fazların kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi.....	8
2.2. a) Fe-Ni alaşımında, b) Cu-Zn alaşımlarında dönüşüm esnasında elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi	13
2.3. Bain modeline göre f.c.c. yapının b.c.c. yapıya dönüşümü (a)f.c.c. birim hücresi, (b) b.c.c. birim hücresi.....	15
2.4. B.c.c. → ortorombik dönüşümü için temel örgü bağımlılığı	16
2.5. Austenite kristalinde ortaya çıkan martensite kristallerinin yerleşim şeması.....	18
2.6. a) CsCl, b) Fe ₃ Al, c) Cu ₂ MnAl tipi düzenli kristal yapı birim hücreleri.....	20
2.7. a) DO ₃ süper örgü kristal yapısı(β ₁ ana faz), b)(110) _{bcc} düzleminde atomların yığılma düzeni.....	25
2.8. DO ₃ süper örgülü β ₁ ana fazdan meydana gelen periyodik yığılma yapıları martensitelerde sıkı-paket yığılma düzlemlerinin altı tipi.....	26
2.9. DO ₃ süper örgüden oluşan farklı yığılımlı martensitelerin uzun periyotlu yığılan düzenli yapıları.....	27
2.10. a) Cu-Al alaşımının faz diyagramı, b) Cu-Al-Ni alaşımı için faz diyagramı (sabit %3 Ağırlıkça) Ni için.....	28
2.11. Taramalı elektron mikroskobu(SEM).....	35
2.12. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM).....	37
2.13. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC).....	39
3.1. CuAlNiMn Alaşımında martensite mikro yapısı.....	41

3.2. (a) Termal etkili martensite yapının TEM görüntüsü (b) Kırınım deseni.....	43
3.3. X- ışını kırınım deseni.....	44
3.4. DSC ısıtma eğrisi.....	46
3.5. Farklı yaşlandırma işlemine tabii tutulan numunelerin SEM resimleri (a) 300 °C 20 dakika, (b) 300 °C 2 saat, (c) 300 °C 24 saat, (d) 400 °C 24 saat, (e)500 °C 24 saat.....	49
3.6. Martensite yapı ve 300 °C'de yaşlandırma sonrası X- ışını kırınım desenleri.....	51
3.7 Martensite yapı ve farklı sıcaklıklarda yaşlandırma sonrası X- ışını kırınım desenleri.....	52
3.8. (a)Yaşlandırma süresine bağlı olarak sertlik değerlerinin değişimi, (b) Yaşlandırma sıcaklığına bağlı olarak sertlik değerinin değişimi.....	54

SİMGELER DİZİNİ

SİMGE

A_S	Martensite – austenite ters dönüşüm başlama sıcaklığı
A_f	Martensite – austenite ters dönüşüm tamamlanma sıcaklığı
M_S	Martensite – austenite faz dönüşümünün başlama sıcaklığı
M_f	Martensite – austenite faz dönüşümünün bitiş sıcaklığı
T_0	Martensite – austenite fazların dengede bulunduğu sıcaklık
ΔG	Serbest enerji değişimi
E	Sistemin potansiyel ve kinetik enerjileri toplamı
T	Mutlak sıcaklık
S	Entropi
H	Entalpi
P	Basınç
V	Hacim
β	Elektron/atom(e/a) oranı 1.5 civarında olan kübik austenite faz
β_1	DO ₃ türü ana faz yapısı
β_2	B ₂ türü ana faz yapısı
β_3	L2 ₁ türü ana faz yapısı
β'_1	18R tipinde martensite yapı
γ'_1	2H tipinde martensite yapı
α'_1	6R tipinde martensite yapı
β''_1	18R+2H tipinde martensite yapı
β'_2	9R tipinde martensite yapı
γ'_2	2H tipinde martensite yapı

α'_2	3R tipinde martensite yapı
a_0	Austenite fazın örgü parametresi
a, b, c	Martensite fazın örgü parametreleri
β	Monoklinik martensite kristal yapıya ait distorsiyon açısı
d	Kristal yapıda düzlemler arası uzaklık
h, k, l	Kristal düzlemleri belirleyen indis sistemi (miller indisleri)

KISALTMALAR

f.c.c	yüz merkezli kübik yapı
b.c.t	Hacim merkezli tetragonal yapı
b.c.c	Hacim merkezli kübik yapı
h.c.p	Sıkı paketlenmiş hegzogonal yapı
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi

1.GİRİŞ

Katıhal fiziğinde önemli bir yere sahip olan martensitik faz dönüşümü, difüzyonsuz olarak gerçekleşen bir katı → katı faz dönüşümüdür. Bu olay ilk defa Alman bilim adamı A. Martens tarafından demir alaşımında gözlenmiş ve daha sonra bu tip dönüşümler martensitik dönüşüm şeklinde Alman bilim adamının adıyla anılmıştır⁽¹⁾.

İnsanlık 20. yy'a girerken materyal bilimi ile uğraşan araştırmacılar, yumuşak demirin bazı etkilerle sertleşmesi üzerinde yaptıkları çalışmalar sonucu bu etkilerin özellikle kristal yapıda önemli değişikliklere neden olduğunu ve gözlenen mekanik değişimlerin bunun sonucunda gerçekleştiğini göstermişlerdir. 1950'li yıllardan sonra elektron mikroskop yöntemlerinin geliştirilmesi ile austenite-martensite faz dönüşümü olayının araştırılması büyük hız kazanmış ve bu konuda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Metal ve alaşım sistemlerindeki faz dönüşümleri; çekirdeklenme-büyüme dönüşümleri ve martensitik dönüşümler olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Çekirdeklenme-büyüme dönüşümleri sabit sıcaklıkta termal etkileşme ile difüzyonlu olarak meydana gelirken martensitik dönüşümler, sistemin sıcaklığı değiştirilerek veya dış zor uygulanarak meydana gelebileceği gibi her iki etkinin birlikte uygulanması ile de gerçekleşebilir. Sıcaklık etkisiyle oluşan martensitik dönüşümler alaşım sistemlerine göre atermal ve izotermal olarak gerçekleşir⁽¹⁾.

Difüzyonsuz olarak gerçekleşen austenite-martensite faz dönüşümü olayı önce çelikte gözlenmiş, daha sonraları yapılan araştırmalarla diğer alaşımların bir kısmında ve bazı saf metallerde görülmüştür. Martensitik

dönüşüm olayı çelik alaşımlarına üstün kaliteli malzeme olma özelliği kazandırdığı gibi diğer alaşımlara da termoelastiklik, süperelastiklik ve şekil hatırlama gibi teknolojik ve fiziksel özellikler kazandırır⁽²⁾.

Martensitik dönüşümün difüzyonsuz olarak gerçekleşmesi nedeniyle austenite fazdaki atomik düzen ve kusurların ürün faz olan martensite yapıya aynen aktarıldığı anlaşıldıktan sonra bir çok alaşımda termoelastik martensitik dönüşüm incelenmiştir⁽¹⁾. Öte yandan martensitik dönüşümler üzerine yapılan çalışmalar içinde en büyük ilgiyi şekil hatırlama olayı çekmiştir. Bu olay; martensite yapıda deforme edilmiş numunenin austenite faz sıcaklığına kadar ısıtılması durumunda, austenite fazda sahip olduğu ilk şeklini yeniden kazanması olarak tarif edilir. Şekil hatırlama olayı günümüz endüstri ve teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel uygulamaları açısından en önemli şekil hatırlamalı materyal sistemleri NiTi, Cu-bazlı ve Fe-bazlı alaşımlardır^(3,4).

Bu çalışmada şekil hatırlamalı Cu-%11.7Al-%3.9Ni-%2.6Mn alaşımında martensitik dönüşüm üzerinde termal yaşlandırma etkileri incelendi. Ayrıca yaşlandırma işleminin alaşımın sertliğine olan etkisi ortaya konuldu.

1.1.Kaynak Özetleri

Şekil hatırlamalı β -faz alaşımlarında martensitik dönüşüm, 1950'li yıllardan beri çalışılmaktadır. Termoelastik martensitik dönüşümün gerçekleştiği bu alaşımlarda ana faz, temel olarak b.c.c. bazlı süper örgü düzenli yapılara sahiptir. Ana faz kompozisyon ve sıcaklığa bağlı olarak, B2,

DO₃ veya L2₁ süper örgü düzenli kristal yapılardan birinde bulunabilir. Ana fazdaki bu düzenlenme katmanlı martensite yapılardaki sıkı-paket düzlemlerin sıralanmalarını belirler. Termal etkiyle oluşan martensiteler B2 düzenli ana fazdan oluşuyorsa 3R, 9R, 2H; DO₃ düzenli ana fazdan oluşuyorsa 6R, 18R, 2H katmanlı martensite yapılardan birine dönüşürler⁽¹⁾.

CuAlNi alaşımları üzerine yapılan çalışmalar, 1964 yılında bu alaşımın şekil hatırlama etkisi gösterdiği ve bu etkinin termoelastik martensitik dönüşümle yakından ilişkili olduğu bulunduğundan sonra yoğunlaşmış, 1970'li yıllarda ise şekil hatırlama mekanizması ve zor etkili termoelastik martensitik dönüşüm kristalografisi açıklanmıştır⁽¹⁾.

Yapılan araştırmalar CuAlNi alaşımlarında, soğutma altında β_1' (18R) ve γ_1' (2H) şeklinde iki tür martensite fazın meydana geldiğini ve martensitenin türünün alaşımın kompozisyonu ve ısıl etkiye bağlı olduğunu göstermiştir⁽¹⁾. Öte yandan 2H martensitenin örgüyü değiştirmeyen kesme(lattice invariant shear) sonucu iç ikizlerden oluştuğu ve martensite varyantları arasında ikizlenmelerin meydana geldiği görülürken 18R martensite de nadiren ikizlenmeler tespit edilmiştir⁽¹⁾.

CuAlNi alaşımları büyük tane boyutları nedeniyle oldukça kırılğan (gevrek) özelliğe sahiptir. Bu nedenle alaşımın işlenebilirliğini arttırmak amacıyla Mn, Ti ve B gibi dördüncü elementler alaşıma eklenmiş ve yeni şekil hatırlamalı alaşımlar oluşturulmuştur⁽¹⁾. Özellikle Mn ilavesi ile alaşımın tane boyutlarının küçüldüğü, termoelastik ve sunielastik özelliklerinin arttığı tespit edilmiştir⁽¹⁾. Ayrıca CuAlNi alaşımlarının kullanımı arttırmak için alaşımlarının yaşlandırılması ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır^(5,6).

1.1.1.Çalışmanın Amacı

Geçmişten günümüze kadar metal ve metal alaşımlarının fiziksel ve mekanik özelliklerinden yola çıkarak pek çok araştırmalar yapılmıştır. Ancak birçok metal alaşımlarında mekanik ve termodinamik şartların ortaya çıkardığı ilginç özellikler, modern bilim ve teknolojiye rağmen hala tam olarak ortaya konulamamıştır.

Dış şartların etkisiyle (sıcaklık, basınç, zor veya bunların farklı bileşimleri) metal ve alaşımlarda görülen mikro yapısal değişimler ve bunun sonucunda oluşan makroskobik şekil değişimlerinin atomik boyuttaki nedenleri ortaya konulmak için çalışmalar devam etmektedir. Martensite faz dönüşümlerinin günümüzde önemli endüstriyel sonuçları doğurduğu bilinmektedir. Özellikle günümüzde yaygın kullanım alanı bulan şekil hatırlama etkisinin martensitik dönüşümle ilgisi olması, austenite- martensite faz dönüşümü olayını daha da önemli hale getirmiştir. Teknolojik olarak etkili ve yaygın kullanılan şekil hatırlamalı alaşımlar NiTi, CuZnAl, CuAlNi alaşımlardır.

CuAlNi tabanlı alaşımlar basit teknolojileri ve imatlarıyla diğer şekil hatırlamalı alaşımlara göre daha ekonomik olmakla beraber yüksek sıcaklıklardaki uygulamalar içinde kullanılabilir özelliğe sahiptir. Ayrıca çok kararlı hatırlama karakterine sahip olmaları nedeniyle de önem kazanırlar. Ancak bu alaşımlar büyük tane boyutu nedeniyle zayıf işlenebilirliğe sahiptir. Mn ilavesi bu alaşımların elastiklik özelliğini artırarak uygulamalarda daha rahat bir kullanım imkânı sağlar.

Bu alışmada, Şekil hatırlamalı Cu-%11.7Al-%3.9Ni-%2.6Mn alaşımında termal etkili martensitik dönüşüm ve dönüşüm üzerinde yaşlandırma etkisi incelendi. Yaşlandırma işleminin mikro yapı ve alaşımın sertliği üzerindeki etkileri araştırıldı. Araştırma esnasında morfolojik, kristalografik ve mikroyapı incelemesi için SEM, TEM gözlemleri ve X-ışını analizi yapıldı.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Martensitik Faz Dönüşümü

Bir materyalde iç yapı yönünden farklı olan kısımlara faz denir. Her faz atomların homojen olarak dizilmeleri sonucu oluşan belirli bir yapıya sahiptir ve fiziksel olarak maddenin diğer kısımlarından ayrılır. Cisimler denge kuvvetleri etkisi altında en düşük enerjili denge konumunda bulunan atomlar grubundan oluşurlar⁽⁷⁾. Homojen olarak dizilmiş atomlar kararlı denge halinde belirli bir faz meydana getirirler. Ancak uygulanan bir fiziksel etken ile cismin enerji içeriği değişirse mevcut enerji dengesi bozulur ve atomlar buldukları konumdan daha düşük enerji gerektiren başka bir denge konumuna geçerek değişik biçimde düzenlenir. Böylece yeni bir denge yapısı yani yeni bir faz oluşur. Belirli fazlardan oluşan bir denge yapısının değişik fazlardan oluşan diğer bir denge yapısına geçişi şeklinde gerçekleşen bu olaya “faz dönüşümü” denir⁽⁷⁾. Bir katıda faz dönüşümleri, difüzyonlu ve difüzyonsuz olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Faz dönüşümü sırasında yapıyı oluşturan atomların birbirine göre konumları ya da komşulukları değişiyorsa bu dönüşüme difüzyonlu faz dönüşümü, dönüşüm sırasında atomların birbirine göre konumları ya da komşulukları değişmiyorsa bu dönüşüme de difüzyonsuz faz dönüşümü denir⁽¹⁾. Genelde, tüm metal ve metal alaşımları, atomların difüzyonlu bir oluşumla yer değiştirmeyecekleri kadar hızlı bir şekilde soğutulduklarında difüzyonsuz faz dönüşümü gösterirler. Bu tür bir oluşum martensitik faz dönüşümü olarak tanımlanır. Difüzyonsuz özellikleri nedeni ile martensitik faz dönüşümleri, kristalografik olarak, atomların atomlar

arası uzaklıklardan daha küçük uzaklıklarda yer değiştirdikleri dönüşümler şeklinde de tanımlanabilirler⁽⁸⁾.

Fazların oluşumu ve dönüşümleri üzerinde; sıcaklık, basınç ve bileşim olarak üç temel etki vardır. Bir fazdan diğer faza dönüşüm olması için sistemin son faza göre kararsız olması gerekir. Sabit sıcaklık ve basınçta sistemin kararlılığı

$$G = H - T.S \quad (1.1)$$

şeklinde tanımlanan Gibbs serbest enerjisinin en küçük değeri ile belirlenir.

Burada; H: Entalpi, T: Mutlak sıcaklık, S: Sistemin entropisidir. Entalpi sistemin ısı miktarının ölçüsüdür ve

$$H = E + P.V \quad (1.2)$$

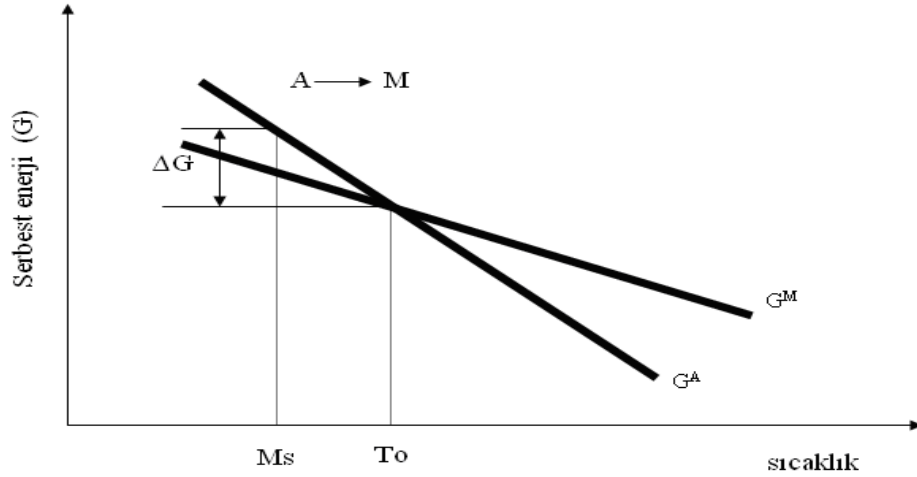
ile verilir. E: Sistemin iç enerjisi, P: Basınç, V: Hacimdir. İç enerji, bir sistemdeki atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamından oluşur. Kinetik enerji, katıda atomların titreşimlerinden doğarken potansiyel enerji sistemdeki atomlar arası bağlar ve etkileşmelerden kaynaklanır. Sistemin iç enerjisindeki değişime bağlı olarak ısı miktarı değiştiğinde faz dönüşümü meydana gelir. Öte yandan ısı miktarı (denklem 1.2), sabit basınç altında sistemin hacmindeki değişime de bağlıdır. Ancak katılarda PV terimi E ile kıyaslandığında ihmal edilebilir ve $H \approx E$ alınabilir.

Sistemin Gibbs serbest enerjisinde etkili olan bir diğer etki ise sistemin girilebilir durumlarının bir ölçüsü olan entropidir. Düşük sıcaklık katı fazları, güçlü atomik bağlanmaya ve böylece en düşük iç enerjiye (entalpiye) sahip olduğu için en kararlı fazları meydana getirir. Sistem üzerindeki şartların değişmesi, sistemin en düşük iç enerjili atomik dizilimi tercih etmesine neden olur⁽¹⁾. Bir materyal için serbest enerjinin sıcaklığa bağlı

olarak değişimi Şekil 2.1'de verilmiştir. Fazlar arasındaki serbest enerji değişimi,

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = G^A - G^M \quad (1.3)$$

şeklinde verilebilir. Burada G^A ve G^M sırasıyla ana ve ürün fazın serbest enerjileridir. Denge sıcaklığı olarak tanımlanan T_0 sıcaklığındaki iki fazın serbest enerjileri eşit ve farkları sıfırdır. T_0 denge sıcaklığının altında fark sıfırdan büyüktür ve ürün faz serbest enerjisi daha küçük olduğu için daha kararlıdır. T_0 'ın üstündeki sıcaklıklarda ise fark sıfırdan küçüktür ve ana faz daha kararlıdır. Minimum serbest enerji kuralına göre bir sistem birçok değişik durumlara izin verirse sistemin bu durumlardan en düşük serbest enerjili olanını seçmesi beklenilir. Serbest enerji farkı (denk. 1.3) faz dönüşümü için gerekli olan sürücü kuvvet olarak adlandırılır.



Şekil 2.1. Austenite ve martensite fazların kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi

2.1.1. Martensitik Faz Dönüşümlerin Oluşumu

Martensitik dönüşümlerin yapılan çalışmalar sonucu metallerle birlikte metalik özellik taşımayan kristallerde, minarellerde ve bileşiklerde de gözlenebileceği ortaya çıkmıştır⁽¹⁾. Dönüşüm difüzyonsuz olarak gerçekleşmesi dönüşüm süresince kompozisyonun sabit kalmasını sağlar ve materyal termodinamiksel olarak tek bileşenli bir sistem gibi davranır^(1,8,10).

Martensite oluşumu ile ilgili çekirdeklenme ve dönüşüm modelleri, dislokasyon gruplarından oluşan martensite kristal çekirdeklerinin ana austenite faz içerisindeki kristal yapı bozukluklarından oluştuğunu varsaymış ve bu daha sonra deneysel gözlemlerle kanıtlanmıştır⁽¹⁰⁾.

Dislokasyon türü çizgisel yapı kusurlarından oluşan martensite çekirdekleri dönüşümün başlarında ana austenite yapı içerisinde gelişmiş güzel dağılımlı (heterojen) bir şekilde ortaya çıkar ve dönüşüm ilerledikçe bu çekirdekler büyüyüp üç boyutta genişleyerek austenite yapıdan martensite yapıya faz dönüşümü gerçekleştirir^(1,10). Martensite kristallerinin büyümesi birbirlerine veya tane sınırlarına çarpana kadar hızla devam eder⁽¹⁾. Atomların seyrek dizildiği tane sınır bölgesinin enerjisi tanelerden daha yüksektir. Bu nedenle tane sınırları da çekirdeklenme noktaları olarak davranır ve ana fazın kararsız olmasını sağlarlar. Diğer taraftan komşu tanelerle uyum sağlayamadıkları için dislokasyon hareketini engeller⁽¹¹⁾.

Austenite ve martensite yapı arasındaki serbest enerji farkı ile oluşan martensitik faz dönüşümlerinin, genelde üç tür fiziksel etki ile oluştuğu bilinmektedir⁽¹⁾. Austenite yapının sıcaklığının hızla düşürülmesi ile dönüşüm sağlanabileceği gibi, ana faza deformasyon veya her iki etkinin beraber

uygulanması ile de dönüşüm ortaya çıkabilir⁽²⁾. Martensitik faz dönüşümünde austenite yapı tümü ile martensite yapıya dönüşmez. Dönüşüm sonrası martensite kristalleri homojen olmayan bir dağılımla, austenite yapı içerisinde serpilmiş olarak açığa çıkar ve değişik şekillere sahip olabilir. Termal etki ile oluşan martensitik dönüşümün başlayabilmesi için; austenite yapının sıcaklığı, austenite ve martensite kristallerinin kararlı halde buldukları T_0 denge sıcaklığının altına düşürülmelidir. Sıcaklığın T_0 'ın altına düşürülmesi esnasında martensite başlama sıcaklığına (M_s) ulaştığı zaman dönüşüm başlar⁽³⁾. Bu durumda kristal yapı, yüksek sıcaklıktaki kararlı durumdan daha düşük sıcaklıktaki kararlı duruma geçer ve böylece austenite fazdan martensite faza dönüşüm gerçekleşir⁽¹⁾. Dönüşümü ortaya çıkaran fiziksel etkinin büyüklüğü ve cinsi, materyalin kompozisyonu ve içerisinde bulunan elementlere bağlıdır⁽¹⁾. Austenite faza dışardan uygulanan mekanik zor ile de martensitik faz dönüşümü gerçekleşebilir^(1,12). Ana faza uygulanan küçük zorlar, ana fazda homojen bir şekil değişimine yol açacağı için martensite oluşumu ile mekanik zorlar arasında bir ilişkinin varlığı düşünülmelidir^(1,13). Dışarıdan uygulanan zor; martensite kristalinin oluşumunu kristalografik açıdan kolaylaştırıcı doğrultuda ise, bu durumda dönüşüm için daha az bir sürücü kuvvet gerekeceğinden, M_s sıcaklığı yükselecektir⁽¹⁴⁾. Uygulanan zor martensite kristalinin oluşumunu engelleyici yönde ise bu durumda dönüşüm için daha büyük bir sürücü kuvvet gerekeceğinden, M_s sıcaklığı düşecektir⁽¹⁵⁾. Martensitik dönüşüm için deformasyon sıcaklığının M_s sıcaklığının üstünde olması önemlidir. Bu sıcaklığın üzerinde bir sıcaklıkta, austenite veya austenite ve martensitenin bulunduğu duruma uygulanan zor dönüşüm için bir tetikleme görevi yapar⁽¹⁾. Bu şekilde oluşan bir dönüşüm, termal etkiyle

önceden oluşmuş çekirdeklenme yerlerinde fakat zor etkisiyle gerçekleşir. Yani uygulanan zor ile yeni çekirdeklenme oluşmaz, zor öncesi var olan çekirdeklenme bölgelerinde oluşum gerçekleşir. Bu şekilde oluşan martensite zor- etkili martensite (stress-induced) olarak isimlendirilir. Şayet dönüşüm, plastik deformasyon sonucu yeni çekirdeklenmeler oluşarak meydana geliyorsa bu şekilde oluşan martensite zorlanma- etkili martensite (strain-induced) olarak adlandırılır⁽¹⁾. Plastik zorlanmanın neden olduğu martensitenin oluşum mekanizması ve morfolojisi atermal olarak meydana gelen martensiteden farklı olmasına rağmen bu martensitelerin kinetik ve kristalografik özellikleri benzerdir⁽¹⁾. Austenite kristal yapıya dışarıdan uygulanan manyetik alan etkisi sonucunda da martensite oluşur⁽¹⁾.

2.1.2. Martensitik Dönüşümlerin Genel Karakteristiği

Martensitik dönüşümlerde kinetik olarak, atermal ve izotermal özellikli olmak üzere iki farklı oluşum gözlenir. Bu oluşumlar martensite miktarının zamana ve sıcaklığa bağlı oluşuna göre sınıflandırılır. Bir martensitenin oluşumu yalnızca sıcaklığın değişimine bağlı ise bu tür oluşumlar atermal martensite olarak adlandırılır. Cu alaşımlarında gözlenen martensiteler genellikle atermal olarak gerçekleşir. Bu alaşımlarda dönüşümün çok hızlı patlama reaksiyonu şeklinde gerçekleşmesi şekil hatırlama olayının gözlenmesini sağlar. Atermal özellik gösteren martensite faz dönüşümlerinin genel kinetik özellikleri sıralanacak olursa;

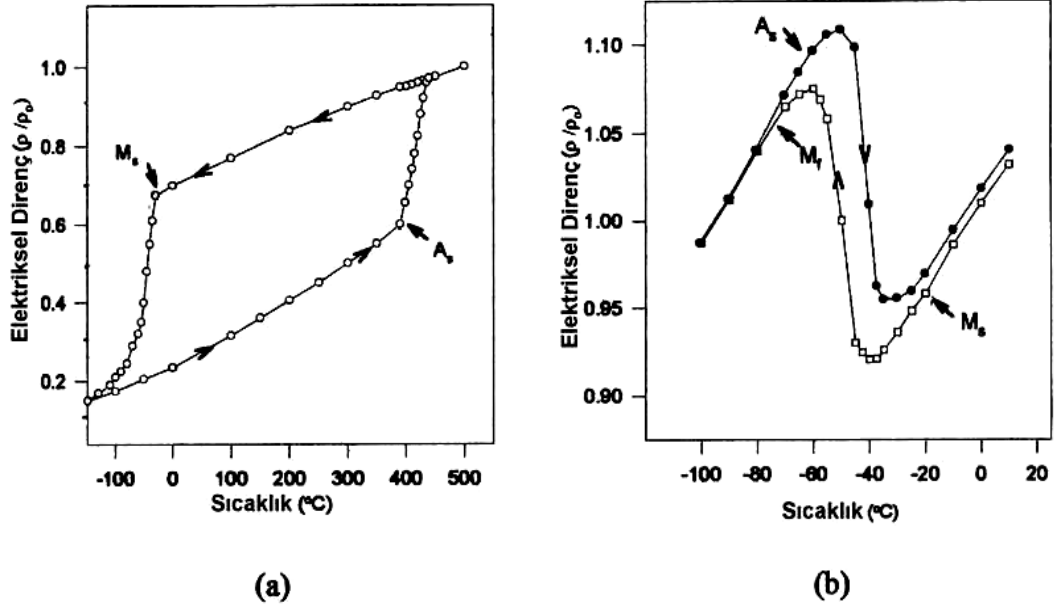
- 1- Dönüşüm miktarı zamandan bağımsızdır
- 2- Dönüşüm miktarı sıcaklığın fonksiyonudur

- 3- Dönüşüm hızı sıcaklığa bağlı değildir
- 4- Soğutma ile elde edilen ürün faz daha sonra yüksek sıcaklıkta tekrar ana faza dönüşebilir
- 5- Plastik zorlanma atermal dönüşümü etkileyebilir.

Bazı dönüşümlerde ise martensitik dönüşüm, izotermal ve gözle görülebilecek kadar yavaş olabilir. Bu tür reaksiyonlarda, çekirdeklenme zamana bağlıdır, yani oluşan çekirdeklenme sabit bir sıcaklıkta zamanla devam eder. İzotermal martensitik dönüşümlerde M_s sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda yeni martensite kristalleri oluşabileceği gibi daha önce oluşanlar da hacimce büyüme gösterebilirler. Bu reaksiyonlarda kritik adım çekirdeklenme olarak gösterilir. Reaksiyon oluşan çekirdeklerin büyümesinden daha çok yeni plakaların çekirdeklenmesi ile ilerler⁽¹⁾. Genelde izotermal ve atermal reaksiyonların başlama evresinin aynı olduğu kabul edilir.

Martensitik faz dönüşümleri belirli fiziksel şartlar altında tersinir olma özeliği gösterirler. Termal etki ile oluşan martensitik faz dönüşümlerinde kristalin soğutulması sırasında, elektriksel dirençte ani bir değişim gözlenir. Bu değişim M_s sıcaklığında başlar. Dönüşüm tamamlandıktan sonra tersinir dönüşümün başlayabilmesi için kristale ısı verilmelidir. Bu işlem sırasında austenite başlama sıcaklığına karşılık gelen kritik bir sıcaklıkta, elektriksel dirençte tekrar ani bir değişim gözlenir ve ısıtma işlemine devam edilirse, martensite yapıdan austenite yapıya tersinir dönüşüm gerçekleşmiş olur^(13,16). Şekil.2.2.a'da Fe-30%Ni alaşımı için elektriksel direncin sıcaklık ile değişimi gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi M_s sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda elektriksel dirençte ani bir değişimle tersinir dönüşüm başlar.

Tersinir dönüşüm sonucu oluşan tersinir austenite yapının mekanik özellikleri, yüksek yoğunluklu örgü kusurlarından dolayı önceki austenite yapıdan farklıdır^(1,17).



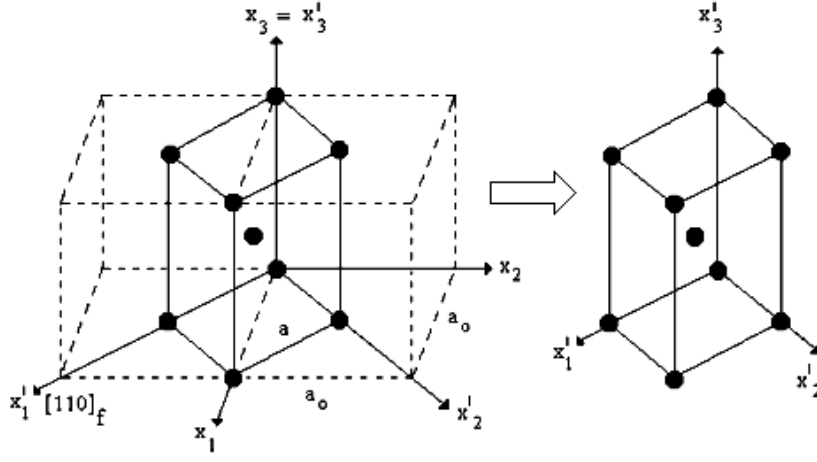
Şekil 2.2. a) Fe-Ni alaşımında, b) Cu-Zn alaşımında dönüşüm esnasında elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi (1).

Sıcaklık değişimi ile oluşan ve tersinir özellik gösteren bazı özel martensiteler, termoelastik martensiteler olarak adlandırılır ve genellikle az da olsa austenite kristal yapı içerisinde kayma (slip) türü kristal yapı bozuklukları içerir⁽¹⁾. Martensitik dönüşümlerde, sabit sıcaklıkta uygulanan zor etkisiyle oluşan (stress-induced) martensiteler, austenite başlama sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında, ters doğrultuda zorlanma etkisiyle yeniden austenite yapıya dönüşebilir. Tersinir dönüşüm ısıtma

esnasında tamamlanır ve tersinir austenite dönüşümden sonra yüksek yoğunlukta dislokasyon içerir⁽¹⁸⁾. Birbirini izleyen ısı işlem esnasında, tersinir austenitenin yeniden kristalleşmesi yoluyla oluşum gerçekleşir. Martensite yapının plastik deformasyonu ile martensite yapı içerisinde dislokasyon yoğunluğu artar ve martensite yapı içerisinde çok miktarda kayma bantları oluşur. Dislokasyonlar ve kayma bantları tersinir austenitenin oluşmasına yardımcı olur⁽¹⁹⁾.

2.1.3. Martensitik Dönüşümlerin Kristalografik Özellikleri

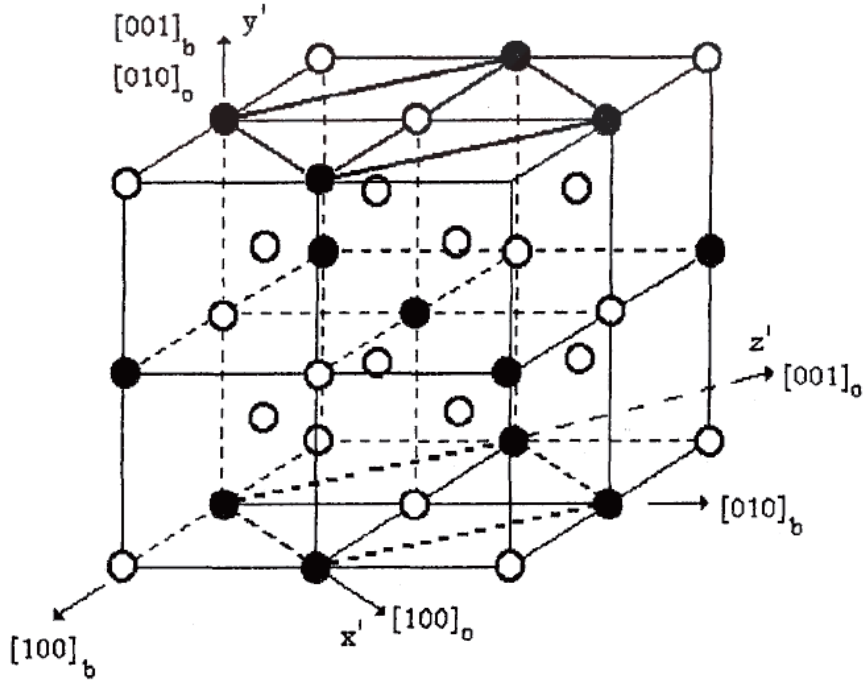
Martensitik dönüşüm, katı içerisinde 10^{-7} sn gibi çok kısa bir sürede çok hızlı bir şekilde meydana gelir ve bu nedenle oluşum gözlenemez. Dolayısıyla dönüşümün kristalografisi üzerine yapılan çalışmalarda dönüşüm öncesi ve sonrası iki faza ait kristalografik yapılar incelenir. Austenite–martensite faz dönüşümünün ilk kristalografik modeli 1924'te Bain tarafından oluşturulmuştur⁽²⁰⁾. Bain, f.c.c. → b.c.c. geçişlerini açıklamak için ortaya koyduğu bu modelde kristal örgünün belli bir deformasyona uğradığını savunmuştur. Bu modele göre, f.c.c. kristal yapıya sahip atomlar komşuluklarını koruyarak atomlar arası uzaklıkların değişmesi ile b.c.c. veya b.c.t. yapıya geçebilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Bain modeline göre f.c.c. yapının b.c.c. yapıya dönüşümü
(a) f.c.c. birim hücresi, (b) b.c.t. birim hücresi

Böyle bir dönüşüm, f.c.c. örgünün ana eksenlerinden biri boyunca $([001]_f)$ yaklaşık olarak %20 kadar bir büzülme ve bu eksene dik diğer iki eksen boyunca düzenli bir şekilde yaklaşık %12 kadar bir uzama sonucu meydana gelir^(1,21). Bain modeli başlangıçta bir f.c.c. \rightarrow b.c.c. dönüşümü için ortaya konmakla birlikte farklı örgü deformasyonu dikkate alınarak gerçekleşen b.c.c. \rightarrow ortorombik dönüşümlerde uygulanabilir.

f.c.c. \rightarrow b.c.c. dönüşümüne benzer şekilde b.c.c. \rightarrow ortorombik dönüşümü için sekiz b.c.c. birim hücresi içinde bir ortorombik birim hücre seçilir ve eksenler boyunca meydana gelen bozunmalar sonucu dönüşüm gerçekleşir. Bu dönüşüm Şekil 2.4'de şematik olarak gösterilmiştir. Bu şekilde elde edilen örgü daima ortorombik olmakla birlikte süper örgü yapıları ve atom büyüklükleri etkisinden dolayı monoklinik olarak bozunabilir. Ortorombik birim hücrenin $\{001\}$ temel düzlemleri ana fazın $\{001\}_b$ düzlemlerinden üretilir.

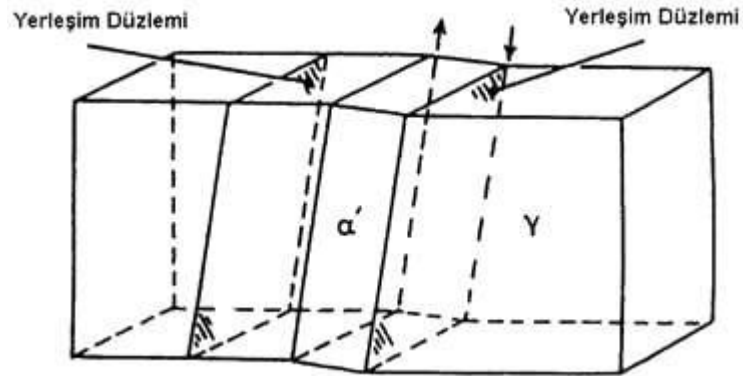


Şekil 2.4. B.c.c. → ortorombik dönüşümü için temel örgü bağımlılığı (b ve o indisleri sırasıyla b.c.c. ve ortorombik yapılara aittir.)

Cu-15,5Sn alaşımında böyle bir dönüşüm, x'_3 - eksenini boyunca %2,4'lük genişleme, x'_2 - eksenini boyunca %9,05'lik büzülme ve x'_1 - eksenini boyunca %8,1'lik genişleme şeklinde gerçekleşir⁽²³⁾.

Bain tarafından ortaya atılan bu ilk modelin, uzun yıllar austenite-martensite dönüşümlerinin kristalografisinin açıklanmasında yeterli olduğu düşünülmüştür. Daha sonra çeşitli araştırmacılar, dönüşümün bu kadar basit olmadığını göstermiştir⁽¹⁾. Dönüşüm sırasında ortaya çıkan makroskobik bir şekil değişiminin yanı sıra, martensitenin belli bir yerleşme (habit) düzlemi, ayrıca ana ve ürün fazlar arasında belirli bir dönme bağıntısı vardır. Atomlar

tümü ile hareket edince, iki kristal yapı arasında sınır özeliği taşıyacak ve değişime uğramamış bir yüzey kalmayacağı için, Bain modeli austenite-martensite sınırını belirleyemez. Ayrıca, martensiteye dönüşen austenite kristal hacminde büyümeyi içeren bir şekil değişimi bulunmuştur⁽¹⁾. Dönüşümden önce austenite kristalinin yüzeyinde çizilen doğru şekli karşılaştırma çizgileri incelendiğinde, martensiteye dönüşen bölgelerde çizgilerin kopmaya uğramadan sürekliliğini koruyabildikleri, yalnızca kırılmaya uğradıkları görülmüştür⁽²¹⁾. Bu gözlemler, martensiteye dönüşen hacmin, ana kristale sürekliliğini koruduğunu ve makroskobik boyutta düzgün dağılımlı bir şekil değişimine uğradığını gösterir. Martensitik dönüşüm olayından sonra oluşan martensite kristal yapıyı, austeniteden ayırması gereken ve düzlem olduğu bilinen sınıra da alışım (habit) düzlemi denir. Şekil 2.4'de gösterildiği gibi dönüşümün önemli bir parametresi olarak bilinen bu düzlem ana kristal yapıya bağlı olarak tanımlanır⁽²²⁾.



Şekil 2.5. Austenite kristalinde ortaya çıkan martensite kristallerinin yerleşim şeması.

Bain modeli, dönüşüm kristalografisi üzerine yapılan araştırmaların başlangıcını oluşturmakla beraber bu model dönüşümü tam olarak açıklayamamıştır. Daha sonra martensitik dönüşüm kristalografisini açıklamaya çalışan birçok teori geliştirilmiş, bu teoriler bazı yerlerde yetersiz kalmakla birlikte önerilen temel unsurlar gözlem ve ölçümlerle kanıtlanmıştır⁽¹⁾.

2.2. β -Faz Alaşımlarında Martensitik Dönüşümler

2.2.1. Ana Faz Süper örgü Yapıları

Termoelastik martensitik dönüşümün meydana geldiği bütün şekil hatırlamalı alaşımların ana fazı, b.c.c. yapılı süper örgülere sahiptir. Bu alaşımlarda, ana fazın (e/a) oranı 1,5'e yakındır ve bu faz, β -faz olarak isimlendirilir. Bu tür alaşımlar β -faz alaşımları olarak sınıflandırılıp bakır, gümüş, altın ve nikel bazlı alaşımlar bu sınıfa girer⁽¹⁾. Şekil hatırlama özelliği göstermeyen alaşımlarda ise süper örgü durumu söz konusu değildir. Atomların düzensiz bir şekilde dağıldığı bu alaşımlarda düzenli olmayan yapılar vardır. Bu tür alaşımlar genellikle demir tabanlıdır ve f.c.c.→ b.c.c.(b.c.t) şeklinde dönüşüm gösterirler^(10,24).

Termoelastik martensitik dönüşüm gösteren Cu tabanlı şekil hatırlamalı alaşımların β -fazları, kompozisyona ve sıcaklığa bağlı olarak düzenli veya düzensiz süper örgü yapılara sahip olabilir. β -fazın kararlı süper örgü yapıları; düzensiz: A2, düzenli: B2, DO3 veya L2₁ olmak üzere 4 tiptedir. Yüksek sıcaklıklarda β -faz kararlıdır ve düzensiz A2 kübik kristal yapısına

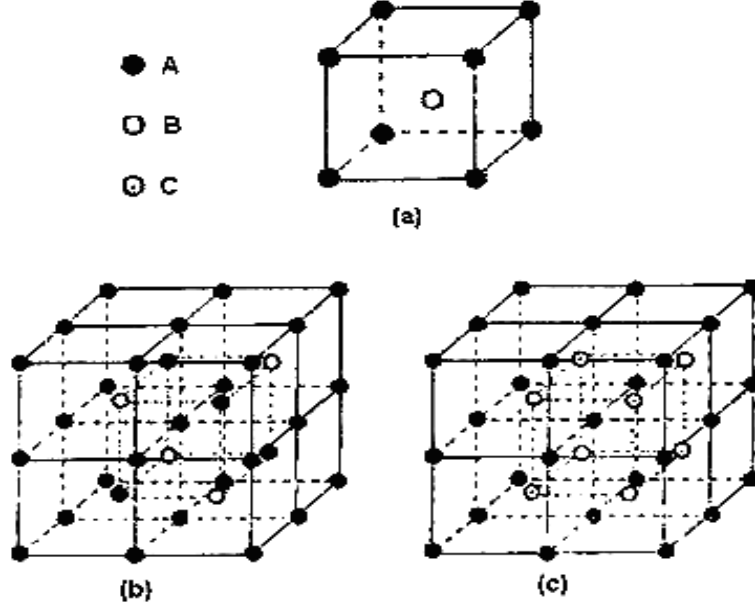
sahiptir. Ancak bu faz daha düşük sıcaklıklarda hızlı soğutma sonucu yarı kararlı B2, DO₃ veya L2 durumlarından birinde kalabilir⁽¹⁾.

B2 beta (β) brass tipi süper örgüler iç içe girmiş iki tane basit kübik yapı olarak görülebilir. Başka bir deyişle bu yapının bazı, iki atomludur. Bu süper örgüye CsCl yapıda denir. Şekil 2.6.(a)'da görüldüğü gibi Cl atomları küpün köşelerine, Cs atomları merkeze yerleşecek şekilde dağılır. Bu tip süper örgülere şekil hatırlamalı alaşım sistemlerinde sık sık rastlanır. CsCl tipi B2 süper örgüsü 50:50 kompozisyon oranı ile sağlanır ve β_2 sembolüyle temsil edilir. ZnCu, AuCd, AlNi, LiTi alaşımları buna örnek olarak gösterilebilir⁽¹⁾.

DO₃ tipi süper örgü yapı ise b.c.c. tipinde birim hücrelerle, CsCl tipi hücrelerin periyodik olarak yan yana gelmeleriyle oluşan bir yapıdır. Bu yapıda b.c.c. alt yapının bütün örgü noktaları ile CsCl tipi alt yapının köşelerinde Fe türü atomlar ve CsCl yapının cisim merkezinde ise Al türü atomlar bulunur. DO₃ birim hücrelerini tanımlamak için b.c.c. ve CsCl tipi dört hücreye ihtiyaç vardır. DO₃ tipi süper örgü 75:25 kompozisyon oranına sahip β_1 fazı ile temsil edilirler. Bu örgünün birim örgüsü şekil 2.6.(b)'de görülmektedir. DO₃ tipi süper örgülerin en tanınan özelliği her bir atom maksimum sayıda benzemeyen atom tarafından çevrilmiş olmasıdır. Örneğin Cu₃Al, BiLi₃, Fe₃Si yapıları bu tip örgüye örnek yapılarıdır.

L2₁ tipi süper örgüler, köşelerinde Cu türü atomlar ve cisim merkezinde sırasıyla periyodik olarak Mn ve Al türü atomlar bulunan CsCl tipi birim hücrelerin yanyana gelmesiyle oluşan düzenli bir yapıdır. Birim hücre tanımı için sekiz tane CsCl tipi hücreye ihtiyaç vardır. Bu hücre Şekil

2.6.(c)'de görülmektedir. Cu_2NiAl , Zn_2CuAu , Cu_2MnSn gibi alaşımlar bu yapıya iyi birer örnektirler.



Şekil 2.6. a) CsCl, b) Fe₃Al, c) Cu₂MnAl tipi düzenli kristal yapı birim hücreleri

2.2.2. β -faz Alaşımlarında Martensite Kristal Yapıları

Cu tabanlı şekil hatırlamalı alaşımlarda martensitik dönüşümler düzenli (b.c.c.) β fazından meydana gelir. Yüksek sıcaklıkta düzensiz β -fazı soğutma ile kısa mesafeli düzenli dönüşüme uğrar ve B2 süper örgü yapı meydana gelir. Soğutma ile en yakın komşu düzeni oluşur ve bu yapı alaşım kompozisyonuna, soğutma hızına bağlı olarak DO₃ ya da L2₁ süper örgü yapısına dönüşür⁽¹⁾. Hızlı soğutmaya devam edildiğinde ise düzenli yapılar, alaşımın kompozisyonu ve soğutma hızına bağlı olarak değişik tür de martensite biçimlerine dönüşür⁽¹⁾.

β -faz alaşımlarında, martensite kristal yapıları üç ana faktöre göre tanımlanır. Bu faktörler; sıkı-paket düzlemlerin ardışık yığılma düzeni, atomların uzun mesafe düzeni ve martensite temel(bazal) düzleminde atomların düzenli hegzagonal diziliminden sapmalarıdır⁽¹⁾.

Martensite sıkı-paket düzlemlerinin farklı sırada yığılmaları sonucu farklı tip yığılma düzeni ile farklı tip martensite yapı oluşur. Sıkı-paket düzlemlerinin yığılma sırası dikkate alındığında martensite yapılar genel olarak α' , β' ve γ' olmak üzere üç tip altında toplanır. Bu martensiteler yığılma düzeni ile birbirinden ayrılmakla beraber martensite katmanlarındaki mikro yapısal farklılıklar ve martensite oluşumunu sağlayan inhomojen kesmelerin farklılığı da bu yapıları birbirinden ayırır. Martensite dönüşüm esnasında, ana fazdan martensite faza aktarılan sıkı-paket düzlemlerinin uzun mesafe düzeni(long range order) dikkate alınmadığında üç tip martensitede, sıkı-paket düzlemlerin yığılma sırası ve martensite katmanlarında meydana gelen inhomojen kesmeler şu şekilde verilebilir⁽¹⁾:

α' -tip martensite: ABC... yığılma sırasına sahiptir. Katmanlarda meydana gelen inhomojen kesmeler ikizlenme ile oluşur.

β' -tip martensite: ABCBCACAB yığılma düzenine sahiptir ve inhomojen kesme, düzenli veya düzensiz olarak gruplandırılmış yığılma düzenleri ile oluşur.

γ' -tip martensite: AB veya ABAC yığılma düzeni ile karakterize edilip ikizlenme şeklinde oluşan homojen kesmelere sahiptir.

Bu martensitelerin her biri, termal etki sonrası hızlı soğutma altında doğal olarak oluştuğu gibi β -faza uygulanan zorun etkisiyle veya var olan

martensite yapının deformasyonu sonucu da oluşabilir^(1,9). Her tip martensite, farklı habit düzlemi yönelimi ile farklı yönelim bağıntısına sahiptir. Bu martensite mikroyapılarının genel belirleyici niteliği, martensite plakalarının karşılıklı plaka düzeninde(self-accommodating) biçimlenmiş olmasıdır⁽¹⁾.

Martensite kristal yapıları tanımlamada kullanılan bir diğer faktör, β -fazdan kalıtsal olarak martensite faza aktarılan atomların uzun mesafe düzenidir(long range order). Bu yüzden ana fazın sahip olacağı örgü düzeni B2, DO₃ ve L2₁ süper örgü düzeni şeklinde üçe ayrılır. Dolayısıyla ana faz düzenine bağlı olarak meydana gelen martensitik yapıları göstermek üzere α'_1 , α'_2 veya α'_3 şeklinde üç alt indis kullanılır(Çizelge1). Uzun mesafe düzeninin tipi, sıkı-paket düzlemlerin yığılım düzenini iki şekilde etkiler. Bunlardan biri ana faz örgü düzeninin, martensite bazal düzleminde yığılan farklı tür katman sayısını belirlemesidir. DO₃ yapıda martensite yığın yapıları altı farklı sıkı-paket düzlemine sahipken B2 yapıda bu sayı üçe düşer. Dolayısıyla DO₃ ana fazdan meydana gelen martensite yapıda, bir periyodu oluşturan sıkı-paket düzlemlerinin toplam sayısı çift olmak zorundadır. İkinci bir etki olarak ise martensite uzun mesafe düzeninin, martensite bazal düzleminde atomların düzenli hegzogonal dizilimden sapmalarına neden olmasıdır. Öte yandan bu sapmalar; uzun mesafe düzen derecesinden kaynaklandığı gibi atomların boyutları arasındaki farklar ve atomların farklı türden olmasından da kaynaklanabilir. Atomların martensite bazal düzleminde düzenli hegzogonal diziliminden sapmaları, martensite kristal yapılarını etkileyen en önemli üçüncü faktördür. Yığılım düzlemlerinde küçük sapmalar martensite birim hücrelerinde ortorombik → monoklinik şeklinde bir düzeltme yapılmasına neden olur. Bu durumda sapmaya uğramamış normal

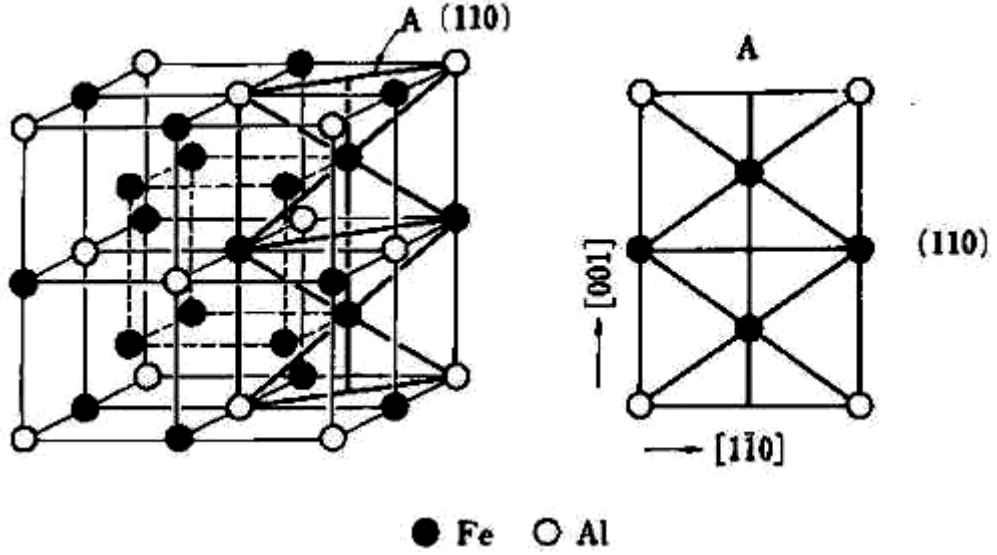
(N) yapılar ile ortorombik yapıdan monoklinik yapıya bozulmuş(distorted) martensite yapıları birbirinden ayırmak için martensite yığın yapılarının gösterimine değişmiş(modified) anlamında (M) sembolü eklenir. Böylece monoklinik birim hücreye sahip martensiteler, ortorombik birim hücreli N9R veya N18R yerine, M9R veya M18R olarak temsil edilir(Çizelge 4.2.1)⁽¹⁾.

Çizelge 2.1. β -faz alaşımlarında austenite ve martensite yapıların gösterimi ve özellikleri

Faz Sembolü		Yığılma Düzeni		Kristal Yapısı		
Austenite	Martensite	Ramsdell	Zhdanov	Örgü düzeni	Uzay Grubu N M	Kristal sistemi N M
β	α'	3R	(1) ₃	A2	Im3m	Kübik
	β'	9R	(21) ₃	A1	Fm3m	kübik
	γ'	2H	(11)	A3	R3m	trigonal
	γ'	4H	(22)		P6 ₃ /mmc	hekzagonal
					P6 ₃ /mmc	hekzagonal
β_1	α'_1	6R	(1) ₆	DO ₃	Fm3m	Kübik
	β'_1	18R ₁	(21) ₆		I2/m	monoklinik
	β''_1	18R ₂	(1131) ₃		I2/m	monoklinik
	β'''_1	18R+2H				
	γ_1	2H (N/M)	(11)		Pnmm	ortorombik
β_2	α'_2	3R (M) 3R (N)	(1) ₃	B2	Pm3m	Kübik
	β'_2	9R (M) 9R (N)	(21) ₃		P2/m P4/mmm	monoklinik tetragonal
	γ_2	2H (N/M)	(11)		P2/m P2/m	monoklinik monoklinik
β_3	α'_3	6R	(1) ₆	L2 ₁	Fm3m	Kübik
	β'_3	18R	(21) ₆		I2/m	monoklinik
	γ'_3	2H (N/M)	(11)			Pnmm

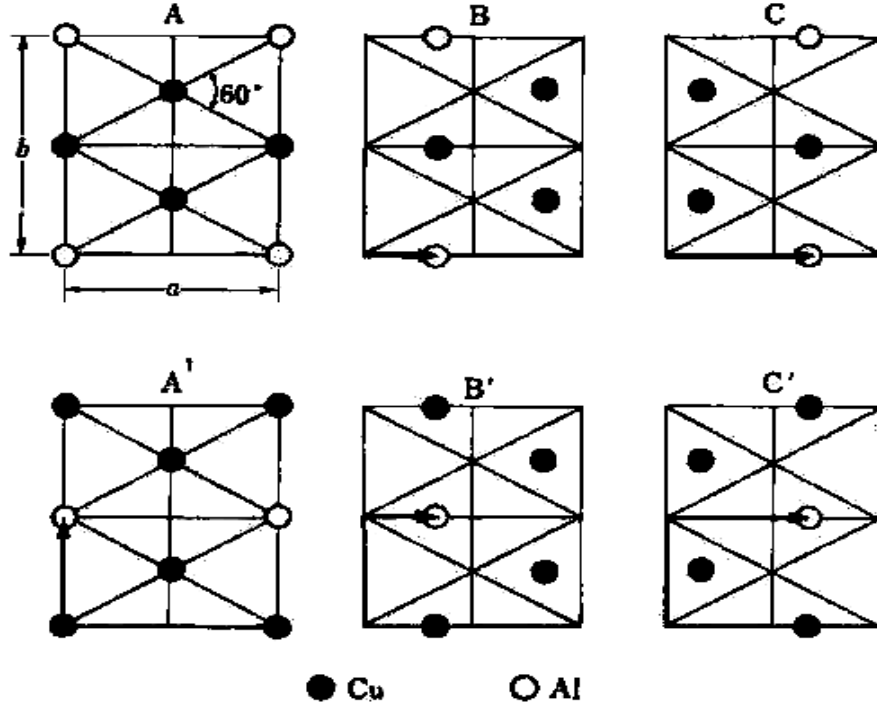
Periyodik yığılan düzen yapıları çoğu durumda süper örgülere sahiptir. Bu süper örgülerin oluşumuna neden olarak, martensitik dönüşümde ana fazın atomik düzeninin aynen ürün faza aktarılması düşünülür. β -faz alaşımlarında austenite yapı genelde DO₃ ve B2 tipi süper örgülü

yapıda(Fe_3Al yapı), dönüşümün gerçekleştiği kesme düzlemi $(110)_{bcc}$ ve bu düzlemde atomların yığılım düzeni Şekil 2.7.a'da gösterildiği gibidir.



Şekil 2.7. a) DO_3 süper örgü kristal yapısı(β_1 ana faz), b) $(110)_{bcc}$ düzleminde atomların yığılım düzeni

DO_3 süper örgü yapılı β_1 ana fazdan oluşan periyodik yığılım yapılı martensitelerde A, B, C, A', B' ve C' şeklinde altı tip sıkı-paket yığılım düzlemi bulunabilir. Bu düzlemler, Şekil 2.8.b'de verilen A(110) düzleminde meydana gelen atomik yer değiştirmeler sonucu oluşur. Şekil 2.8'de ok işareti, A düzlemini referans alarak her bir düzlemin yer değiştirme vektörünü göstermek üzere; B ve C düzlemleri a- eksenini ($[110]$ doğrultusu) $b/2$ kadar kayması sonucu meydana gelir. Burada a- ve b- ortorombik koordinatlarda eksenleri gösterir ve c-ekseni sıkı-paket düzlemlere diktir. A', B' ve C' de kullanılan üst indisler ise süper örgü yapının değişimini işaret eder⁽¹⁾.



Şekil 2.8. DO₃ süper örgülü β_1 ana fazdan meydana gelen periyodik yığılma yapılı martensitelerde sıkı-paket yığılma düzlemlerinin altı tipi

β_1 ana fazın, yukarıda verilen altı tip sıkı-paket tabakaları içeren (110) β_1 düzlemlerinde $\pm [110]_{\beta_1}$ doğrultusunda meydana gelen kesmeler sonucunda periyodik yığılma yapılı martensite yapılar meydana gelir. Bu oluşum, altı tip sıkı-paket tabakanın sıkı-paket düzleminde paralel yönlerde birinin diğerine bağlı olarak kayması sonucu gerçekleşir. Böylece martensite faz, farklı düzenlerdeki bu bileşenlerin (A, B, C, A', B', C') belli bir düzen içerisinde yığılmasıyla kurulur. Sıkı-paket düzlemlerin özel yığılma sırası ana fazdaki düzenin tipine bağlı olarak değişecektir. Alaşım DO₃ süper örgü düzenli β_1 ana faza sahip olması durumunda, üç tip yığılma düzeni ve

dolayısıyla da üç tip martensite yapı meydana gelir. Oluşan martensite fazlar α'_1 , β'_1 ve γ'_1 sembolleri ile ifade edilir ve sırasıyla 6R, 18R ve 2H yapılarına sahiptir(Çizelge 2.1). Bu martensitelerin periyodik yığılan düzenli yapılarına ait yığılma sırası;

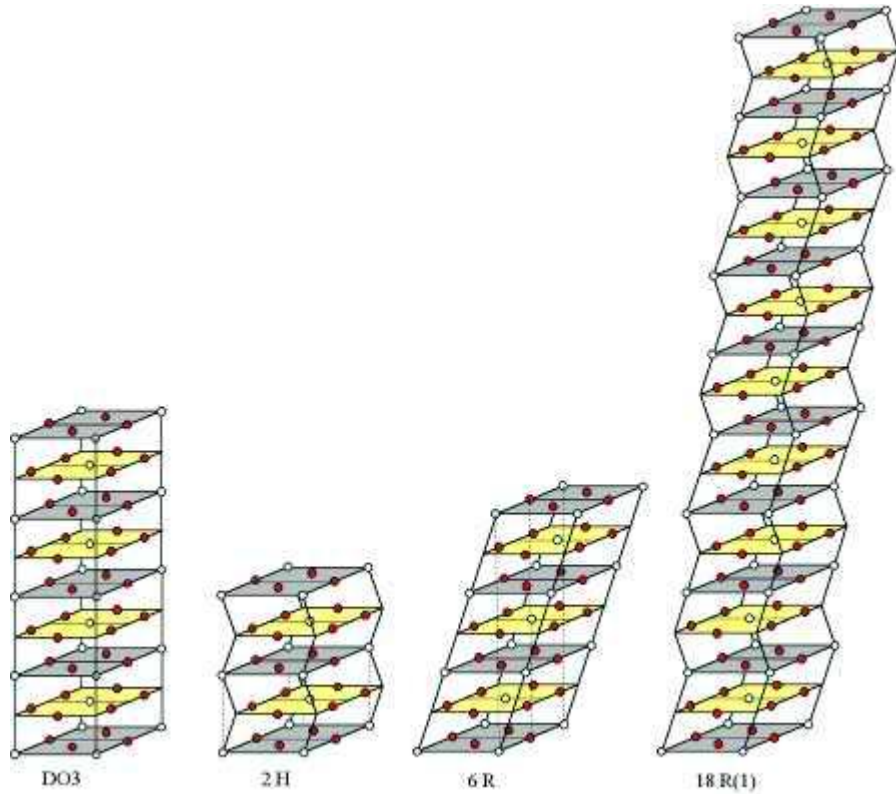
$$6R (\alpha'_1) \rightarrow AB'CA'BC'$$

$$18R_1 (\beta'_1) \rightarrow AB'CB'CA' CA'BA'BC' BC'AC' AB'$$

$$18R_2 (\beta'_1) \rightarrow AB' AB' CA' CA' CA' BC' BC' BC' AB'$$

$$2H (\gamma'_1) \rightarrow AB'$$

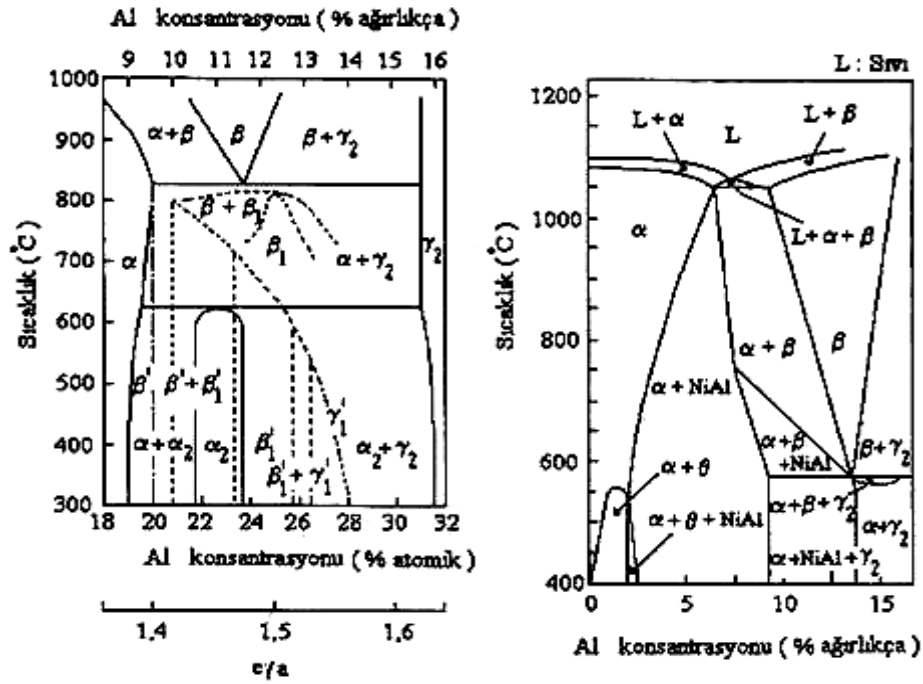
şeklindedir⁽¹⁾.



Şekil 2.9. DO₃ süper örgüden oluşan farklı yığılımlı martensitelerin uzun periyotlu yığılan düzenli yapıları

2.3. Cu-Al-Ni Alaşımlarında Faz Diyagramı

Metal veya alaşımlarda sıcaklık ve içindeki yabancı maddelere bağlı olarak meydana gelen yapısal değişikliklerin gösterildiği şemalara faz diyagramları denir.



Şekil 2.10. a) Cu-Al alaşımının faz diyagramı, **b)** Cu-Al-Ni alaşımı için faz diyagramı (sabit %3 Ağırlıkça) Ni için

Şekil hatırlama özelliği gösteren Cu-Al ve Cu-Al-Ni alaşımlarına ait faz diyagramları Şekil 2.10'da verilmiştir. Bu faz diyagramları temelde aynıdır. Yüksek sıcaklık bölgelerinde %12(ağırlıkça) Al kompozisyonu civarında β-faz bölgesi vardır. β -faz(b.c.c.), yüksek sıcaklıklarda oldukça geniş bir katı çözelti aralığına sahiptir. Fakat sıcaklığın azalması ile katı çözelti aralığı

daralır ve β -fazın kararlılığı azalır. Belli bir sıcaklığın altına düşüldüğünde bu faz bozular. Bir denge durumunda, yavaş soğutma sırasında β -faz, ötektoid ayrışma vasıtasıyla 570 °C civarında γ_2 -faz (γ pirinç tipi yapı) ve α -faz(f.c.c.) olmak üzere iki faza ayrılır. Ancak atomların difüzyonunu önlemeye yetecek bir hızda(ötektik ayrışama önlenerek) soğutma yapıldığında ise β -faz martensite faza dönüşür. Yüksek sıcaklıklarda (567-1049 °C) Cu_3Al fazı (β -faz) düzensiz A_2 yapısındadır. Bu faz, 500 °C altındaki sıcaklıklarda hızlı soğutma yapıldığında reaksiyon sonucu β_1 ile gösterilen yarı kararlı düzenli DO_3 yapısına geçer⁽¹⁾.

Cu-Al sisteminde Al oranı yüksek olunca β -faz bölgesinden uzaklaşılır. Bu durumda termoelastik-martensitik dönüşüm ortaya çıkmaz ve hızlı soğutma ile γ_2 fazın çökmesi önlenemeye bilir. Cu-Al sistemine Ni ilavesi, Cu ve Al difüzyonunun önlenmesi için etkin olduğundan β -faz, Cu-Al-Ni sisteminde daha kararlı olur.

Cu-Al-Ni alaşımlarında β -fazdan hızlı soğuma sonucu martensitik dönüşüm gerçekleşir. Meydana gelen martensite yapıların tipi ve dönüşüm sıcaklıkları alaşımın kompozisyon değişimine son derece duyarlıdır. Martensitik dönüşüm sıcaklıklarını tanımlamada en önemli faktör alaşım kompozisyonudur. Öte yandan dönüşüm sıcaklıkları, tane boyutları ve atomik düzen gibi diğer parametrelere de bağlıdır⁽¹⁾.

2.4. β -Faz Alaşımlarında Yaşlandırma Etkisi

şekil hatırlama etkisinin temelini oluşturan marsensitik dđnüşümler yarı kararlı ana fazdan marsensite faza dđnüşüm şeklinde gerçekteşir. Dolayısıyla yaşlandırma sonucu martensitik dđnüşüm sıcaklıkları, sıcaklık histerisizi, dđnüşüm zoru gibi bazı karakteristik özelliklerde meydana gelen değişim şekil hatırlama özelliğini de doğrudan etkiler. Yaşlandırma etkileri yaşlandırma olayının sıcaklığı ve yaşlandırmanın ana fazda veya martensitik fazda yapılmasına göre farklı olarak ortaya çıkar ve genellikle atomik difüzyona eşlik eder⁽²⁵⁾.

Bakır bazlı alaşımlarda ana fazdaki yaşlandırma işlemi soğutmadan sonra düzen derecesinin değişimi ve çökelti fazlarının meydana gelmesi gibi homojenliği bozan etkileri ortaya çıkarabilir. Bu alaşımların ana fazda iken yüksek sıcaklıklarda yaşlandırılması sonucu α , γ , γ_2 veya NiAl faz gibi çökeltilerin oluşması beklenmektedir. Bu çökeltinin oluşabilmesi faz diyagramlarında (şekil 2.10) belirtilen uygun sıcaklıklarda yaşlandırılmasına bağlıdır. Bu şekilde oluşan çökelti genellikle martensitik dđnüşümü engelleyici etkiye sahiptir. Bunun nedeni çökeltilerin etrafındaki kovalent zorlama alanları ve martensitenin çekirdeklenme yerlerinin çökelti nedeniyle yok olmasıdır. Bununla birlikte oluşan çökeltilerin büyümesi eşliğinde ana fazdaki çökelti atomlarının kompozisyonu değişir(çökeltinin kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak). Bu değişime paralel olarak çökelti atomlarının etkisine bağlı M_s sıcaklığı değişir. Ancak bu durumda alaşımın şeklini geri kazanma özelliği azalır. Yaşlandırma aynı zamanda atomik düzenlenme derecesini de etkiler. β -faz alaşımları yüksek sıcaklıklarda düzensiz A2 yapısındadır ve soğutma esnasında bu yapı B₂, DO₃ veya L2₁

yarı kararlı yapılardan birine dönüşür. Martensitik yapı ise bu yarı kararlı yapılardan oluşur. Bakır bazlı alaşımlarda soğutma esnasında reaksiyon düzeni iki aşamada ortaya çıkar. Birinci aşamada, düzensiz örgü belli sıcaklık bölgelerinde, B2 süper örgüye ikinci aşamada ise daha düşük sıcaklık bölgesinde B2 süper örgüsü DO₃ tipi süper örgüye dönüşür.

Bu alaşımlarda özellikle DO₃ düzeni ve M_s sıcaklıkları alaşımın kompozisyonuna sıkı sıkıya bağlıdır. Öte yandan hızlı soğutma esnasında ana fazda boşluklar ulaşabilir. Orta dereceli sıcaklıklara yaşlandırma ve oluşan bu boşlukların hareketi düzen reaksiyonlarını etkiler. Martensitik dönüşüm sıcaklıkları düzenlenme reaksiyonlarından güçlüce etkilendiğinden yaşlandırma sonucu değişimleri beklenir. Genellikle düzenlenme reaksiyonların etkisiyle M_s sıcaklığı artar. Yaşlandırma süresince M_s sıcaklığındaki artış en yakın komşuluk düzeninin oluşma sürecine bağlanmaktadır.

Martensitik durumda yaşlandırma şekil hatırlama etkisinin karakteristik özelliklerinde değişiklikler meydana getirir. Yaşlandırma olayı bazı şekil hatırlamalı alaşımlarda martensitenin kararlı olmasını sağlar. Böylece yaşlandırma ile A_s sıcaklığı artabilir ve tersinir dönüşüm engellenebilir. Martensitik dönüşümler genel olarak ana fazda atomların toplu hareketiyle ortaya çıkar ve böylece atomların komşulukları değişmediği için martensitik faz ana fazın atomik düzenini korur. Bu nedenle martensitik fazdaki atomların yeniden düzenlenmesiyle serbest enerjilerinde belli bir oranda düşüş meydana gelir. Martensitik faz daha kararlı olduğundan bu yeni düzenleniş ters dönüşüm sıcaklıklarının artmasına sebep olur. Bunun sonucunda alaşımın dönüşüm sıcaklıkları yeterince yüksek ise β-faz yaşlandırmasına ek

olarak martensitik fazda yaşlandırmakda mümkündür. Bu tür bir yaşlandırma işlemi martensitik fazın mekanik davranışını etkileyerek alaşımın sonraki dönüşüm karakteristiklerini değiştirebilir⁽²⁶⁾.

2.5. Deneysel Yöntem

2.5.1. Numunelerin Hazırlanışı

Bu çalışmada incelenen Cu-Al-Ni-Mn alaşımı, TÜBİTAK Gebze Araştırma Merkezi'nde hazırlanmıştır. %99.9 saflık derecesinde bulunan Cu, Al, Ni ve Mn elementleri bir araya getirilip yüksek sıcaklıkta eritilerek 1 cm çapında silindir çubuklar halinde dökülmüştür.

Silindir çubuklar halinde bulunan alaşımdan elmas kesiciler ile uygun boyutta numuneler kesildi ve termal etkili martensite faz dönüşüm olayını incelemek üzere ısı işlemlere tabi tutuldular. Numunelerin her biri 950 °C'de 2 saat homojenleştirildikten sonra buzlu suda hızlı soğumaya bırakıldılar. Böylece numunelerin martensitik yapıya dönüşümü sağlandı. Daha sonra bu numunelere farklı yaşlandırma işlemleri uygulandı.

Çizelge 2.2. Alaşıma uygulanan yaşlandırma işlemleri

Yaşlandırma Sıcaklığı (°C)	Yaşlandırma Süresi
300	20 dakika
300	2 saat
300	24 saat
400	24 saat
500	24 saat

Örnekler, farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde ısıtılma maruz bırakıldıktan sonra suda soğutuldu(Çizelge 2.2). Böylece alaşım üzerinde yaşlandırma sıcaklığının ve yaşlandırma süresinin etkisini inceleyecek şekilde numuneler oluşturuldu.

2.5.2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Yöntemi

Yüksek enerjili elektron demeti ile numune yüzeyinin taranması sonucu yüzey görüntüsü oluşturan taramalı elektron mikroskobu(SEM), sanayi, biyoloji, fizik ve tıp gibi birçok alanda kullanılabilir.

Taramalı elektron mikroskobu katot ışınları tüpü mantığı ile çalışmaktadır. Numuneler vakumlanmış bir kolona yerleştirilerek çalışma potansiyeli uygulanıp, flamandan elektron kopartılmaya başlar ve demet halinde gelen elektronlar uygun potansiyelde hızlandırılırlar. Taramalı elektron mikroskopta örnekler elektron ışınlarının yüzeyden yansımaları ile incelenebilir. Bu yöntemde elektron ışını örnek yüzeyine odaklanır ve örnek yüzeyini taramaya başlar. Işının örnek yüzeyini taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar örneğe göre birkaç yüz volt pozitif voltajda tutulan anot ile toplanır. Toplayıcı anottaki akım yükseltilir ve katot ışın tüpündeki mikroskop ışını ile eş zamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Bu nedenle katot ışın tüpü, örneğin oldukça büyütülmüş olan görüntüsünü alır.



Şekil 2.11. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM)

Bu çalışmada, yüzeyleri incelenecek olan numuneler ısıtılardan sonra su zımparası (kalınlık 1200) ile zımparalanarak yüzeylerindeki çizikler giderildi. Daha sonra parlatma cihazı kullanılarak elmas pastalarla numune yüzeyleri parlatıldı. Mekanik olarak parlatılan yüzeyler asit çözeltisi (2,5gr FeCl₃+ 48ml metanol+ 10 ml HCl) içerisinde birkaç dakika bekletilerek dağlandı. Numunelerin yüzeylerinde oluşan mikroyapı karakteristikleri 30 kV gücünde Jeol 5600 SEM ile incelendi.

2.5.3. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) Yöntemi

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilirse elektronların bir kısmı etkileşmeden geçerken diğer kısmında Bragg kırınım şartı sonucu kırınımına uğrar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin içyapısının incelenmesi geçirmeli elektron mikroskobunda yapılır

ve Transmission Electron Microscobe veya kısaca (TEM) olarak bilinir. Elektron mikroskopları temel olarak ve fonksiyonel olarak optik mikroskopların aynısıdır. Yani her iki mikroskopta çıplak gözle görülemeyen cisimleri büyütmek için kullanılır. İkisi arasındaki fark ise, optik mikroskopta ışık ışını, elektron mikroskobunda elektron kullanılmasıdır.

Geçirmeli elektron mikroskobu(Şekil 2.12.) "TEM" kolon şeklinde üst üste dizilmiş manyetik merceklerden oluşur. Mercek sistemlerinin içi vakumda tutulur ve elektronlar, kolonun üst kısmında yer alan bir flamanın ısıtılması ile elde edilir. Bu elektronlar yüksek voltaj altında hızlandırılarak numune üzerine düşürülür. Kristal yapıdaki maddelerin TEM incelemelerinde en çok elektron kırınım görüntüsü ve aydınlık alan görüntü olmak üzere iki temel görüntü kullanılır. Elektron kırınım görüntüsü numune üzerine düşüp kırınıma uğramış elektronların oluşturduğu görüntüdür ve bu görüntü üzerindeki noktalar (hkl) Miller indisleri ile gösterilen atomik düzlemleri temsil eder. Numune içinden etkileşmeden geçen ve kırınıma uğrayan elektronların birlikte oluşturduğu görüntü ise aydınlık alan görüntü olarak bilinir. Bu tür görüntüde, elektronların numune ile etkileşmeden geçtiği bölgeler aydınlık ve kırınımın olduğu bölgeler ise karanlık olarak izlenir.



Şekil 2.12. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM)

Bu çalışmada, TEM için hazırlanan numuneler öncelikle elmas kesiciler ile yaklaşık 1mm kalınlığında kesilip sırasıyla 600, 800 ve 1200'lik zımparalar kullanılarak 50 μm kalınlığına indirildi. Daha sonra ise numuneler 3 mm ϕ nda diskler haline getirildi. Bu şekilde elde edilen numuneler son olarak ikili asit jeti (double-jet) yöntemi kullanılarak $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında, %30 NHO_3 -%70 Metanol karışımından hazırlanan çözelti ile 10 Volt (DC)'ta Struers-Tenupol 3 marka sistemle, inceleme parlatma ve delme işlemi yapılarak elektron mikroskop incelemelerine hazır hale getirildi. Elektron ışınımı geçirebilecek kadar inceliğe sahip olan bu numuneler, 300 kV gücünde Jeol 3010 geçirmeli elektron mikroskop ile incelendi.

2.5.4. X- Işını Toz Difraksiyonu (XRD)

X- ışını toz kırınımı yönteminde atomla etkileşen X-ışını dalgalarının oluşturduğu kırınım desenleri incelenerek kristalin yapısı hakkında bilgi sağlanır. Yani bu teknik ile kristal örgü parametreleri, farklı sıcaklıklarda oluşan faz yapıları ve farklı faz bileşenleri ortaya konulabilir.

X- ışınları toz difraktometresi deneyinde; kristal halindeki bir madde ince toz haline getirilerek, çok sayıda küçük kristallerden meydana gelmiş bir örnek elde edilir. Toz halindeki örnek üzerine λ dalga boyunda ince bir monoklinik X- ışını dalgası düşürülür. Toz kristaller belli bir tarama hızı ile döndürüldüğünde Bragg kanununa uygun olarak verilen açı değerlerine uygun düzlemlerden kırınım elde edilir. Bu şekilde elde edilen uygun açı ve şiddet değerleri bir grafiğe dökülerek 2θ açılarına karşılık şiddet pikleri elde edilir. Bu pikleri sağlayan (hkl) düzlemleri belirlenerek yapı analizi gerçekleştirilir. Bu çalışmada martensitik dönüşümün gözleendiği numune ve farklı yaşlandırma işlemi uygulanmış numunelerden bir ege ile toz örnekler elde edildi. Bu örneklerin kırınım desenleri "Rigaku marka Geigerflex D-Max B system" toz difraktometresinde $\text{CuK}\alpha$ X-ışını kaynağı kullanılarak elde edildi.

2.5.5. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Yöntemi

Diferansiyel tarama kalorimetrisinin çalışma prensibi, verilen sıcaklık aralıklarında örnek içinde oluşan enerji değişimini referans numunenin enerji değişimi ile karşılaştırıp, enerji farkının dış devrede pikler şeklinde gözlenmesidir. DSC yönteminde numune ve referans maddeye aynı sıcaklık uygulanırken, numunede değişiklik olması halinde, numune veya referansa bir elektriksel devre yardımıyla dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır⁽²⁶⁾.

Bu çalışmada, DSC deneyi için martensitik dönüşüm gösteren numune eğelenerek küçük parçacıklar haline getirildi. Örneğin DSC eğrisi alınarak dönüşüm sıcaklıkları tayin edildi. Bu esnada ısıtma hızı 10 °C/dk olarak alındı.



Şekil 2.13. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)

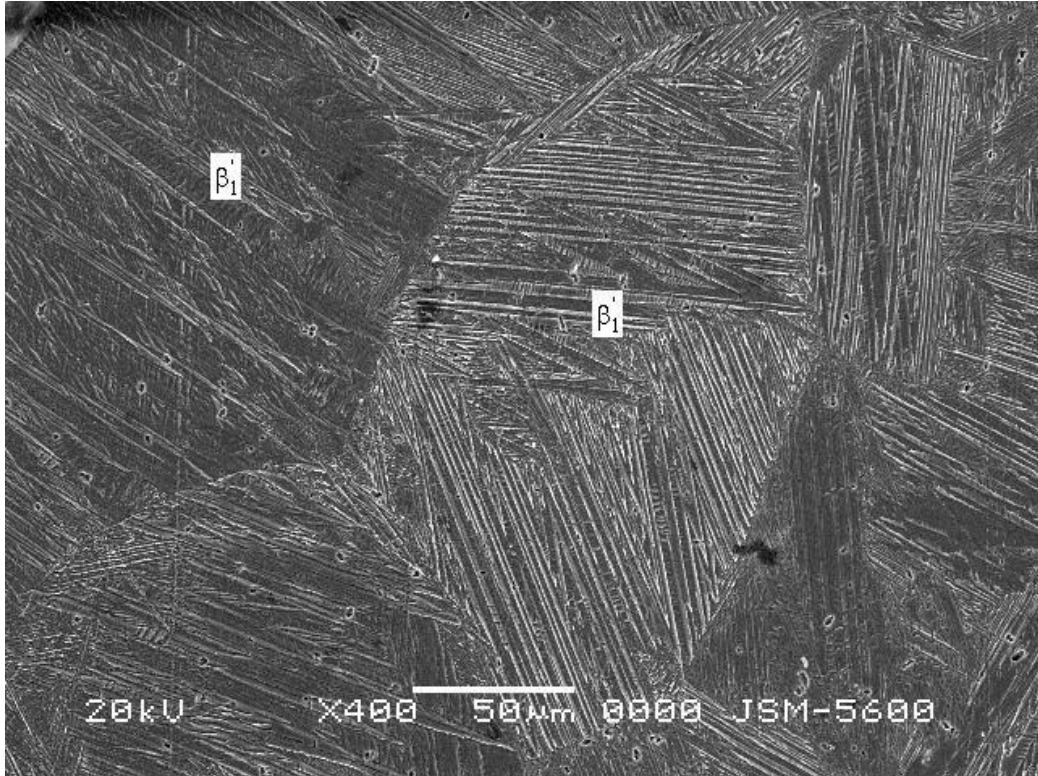
2.5.6. Sertlik Ölçümleri

Sertlik ölçümleri 200-RB Cihazı ile yapıldı. Her bir sertlik değeri numune yüzeyi üzerinde üç farklı bölgeden alınan ölçülerin ortalaması alınarak elde edildi. Sertlik ölçümleri için 950 °C'de buzlu suda soğutulan numune ile martensitik dönüşüm sonrası farklı yaşlandırma işlemlerine tabii tutulan numuneler kullanıldı.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1.Şekil Hatırlatmalı CuAlNiMn Alaşımında Termal Etkili Martensite Dönüşüm

CuAlNiMn alaşımında termal etkili martensitik dönüşümü incelemek amacıyla 950 °C'de 2 saat homojenleştirilip buzlu suda soğutulan numunenin SEM ve TEM gözlemleri yapıldı. Ayrıca alaşımın kristal yapısını tayin etmek için X-ışını toz kırınımı analizi yapıldı. Hızlı soğutma sonucu oluşan martensite mikroyapısı Şekil 3.1'de verildi.

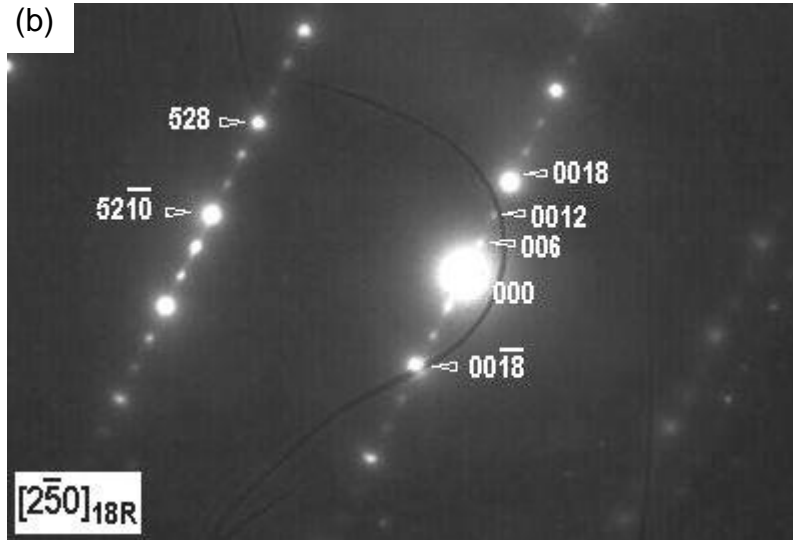
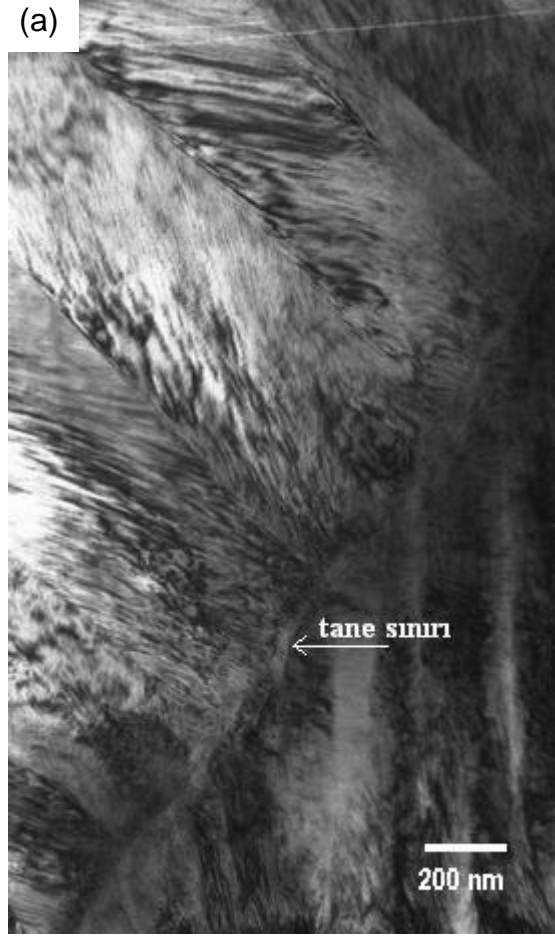


Şekil 3.1 CuAlNiMn Alaşımında martensite mikro yapısı

Burada görüldüğü gibi austenite taneleri içinde farklı yönelimli martensite plakaları meydana gelmiştir. Bilindiği gibi martensite kristalleri austenite taneleri içerisinde kristal yapı kusurlarının bulunduğu bölgelerde çekirdeklenir. Bu nedenle kusurlu tane sınırları birçok çekirdeklenme yerine sahiptir ve bir tanede farklı martensite plakaları farklı noktalarda çekirdeklenebilir. Bu nedenle austenite taneleri içinde farklı yönelimli martensite plakaları görülmektedir(Şekil 3.1). Ayrıca Şekil 3.1'de görüldüğü gibi martensite plakaları β_1' martensitenin tipik zik-zak morfolojisinde oluşmuştur. Bu tür martensite plakalar küçük ve yüksek termoelastikliğe sahiptir⁽¹⁾.

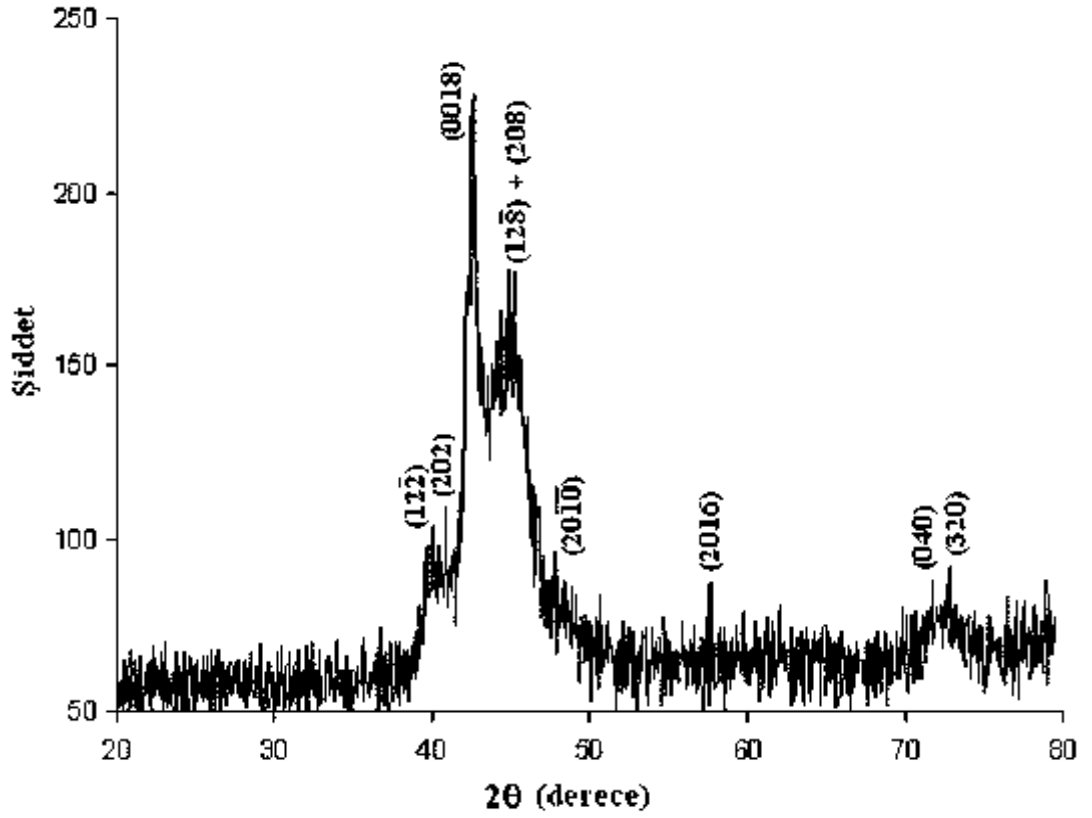
Termal etkili martensite yapının TEM görüntüsü ise Şekil 3.2'de verildi. Burada görüldüğü gibi martensite yapı, yan yana dizilmiş plaka varyantlardan oluşmaktadır. Plaka varyantların bu şekilde dizilimi Cu temelli şekil hatırlatmalı alaşımlarda martensitenin karakteristik bir özelliğidir⁽²⁷⁾. Ayrıca TEM resminde görüldüğü gibi birbirine paralel uzanan martensite plakaları austenite tane sınırında kesilmiştir. Bilindiği gibi bu tane sınırları martensite için çekirdeklenme yeri olabileceği gibi farklı noktadan çekirdeklenmiş plakaların büyümesini durduran bir engel gibi de davranabilir.

Şekil 3.2.b'de verilen, martensite varyant üzerinden alınmış kırınım deseninin analizine göre martensite yapı 18R (β_1') düzendedir. Bu desen $[2\bar{5}0]$ yönelimine sahip tipik bir 18R örgüsüdür. Kırınım deseni, 18R martensitenin temel düzlemlerinin üçlü yığılım periyodunu sergilemektedir⁽¹⁾.



Şekil 3.2. (a) Termal etkili martensite yapının TEM görüntüsü
(b) Kırınım deseni

Buzlu suda soğutulmuş, martensitik durumdaki numunenin oda sıcaklığında alınan X-ışını kırınım deseni Şekil 3.3'de verildi. Bu desenin analizi sonucu martensite yapının monoklinik kristal sistemine sahip olduğu görüldü. Kırınım deseni üzerinde verilen indisleme litaritürde görülen monoklinik 18R (β_1) martensite yapıya ait desen ile uyum içerisindedir^(1,28).



Şekil 3.3. X- ışını kırınım deseni

X-ışını kırınımı deseninde (hkl) miller indisli düzlemlere karşılık gelen 2θ açıları belirlenip $2d\sin\theta=\lambda$ şeklinde verilen Bragg yasasında kullanılarak atomik düzlemler arası uzaklık olan d mesafesi tayin edildi. Burada kullanılan

CuK_α radyasyonu için dalga boyu ise $\lambda=1,54056\text{\AA}$ dur. Daha sonra d değeri ve (hkl) miller indisleri,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

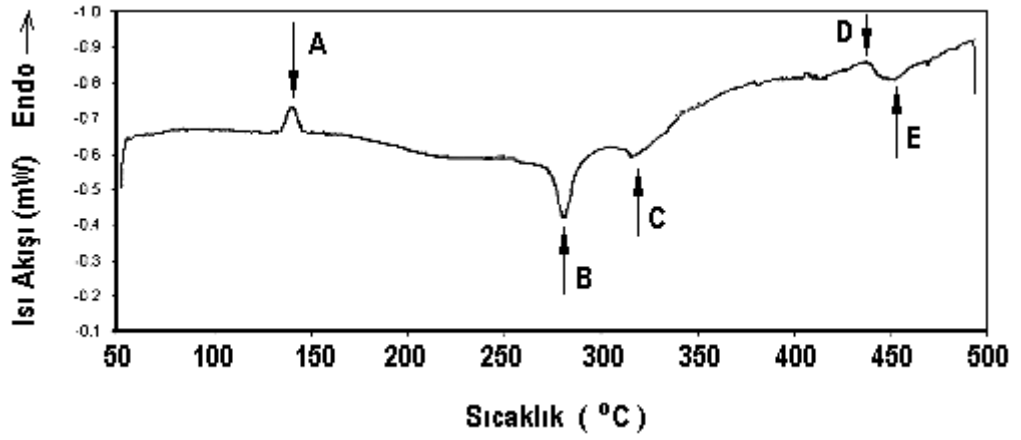
şeklinde verilen eşitlikte kullanılarak örgü parametreleri $a=4,43 \text{\AA}$, $b=5,26 \text{\AA}$, $c= 38,17 \text{\AA}$ ve $\beta=89,12^\circ$ olarak bulundu.

CuAlNiMn alaşımında β_1 martensite yapının birim hücre parametreleri arasındaki a/b oranı 0,842 dir. Bu oran $\sqrt{3}/2$ den küçüktür. Bu sonuç martensite fazın dolayısıyla da ana fazın düzenli yapıda, temel düzlemdeki atomların ise farklı büyüklükte olduğunu gösterir. Bilindiği gibi Cu- temelli β faz alaşımlarında martensite, ana fazın (110) taban düzlemi üzerine kurulur. Eğer bu düzlemi oluşturan atomlar aynı büyüklükte ise düzlem eşkenar üçgen eş açısı biçiminde olur. Bu nedenle temel düzlemdeki örgü parametrelerinin a/b oranı 18R martensite için $\sqrt{3}/2$ dir. Taban düzleminin farklı büyüklükte atomlardan oluşması durumunda ise bu oran $\sqrt{3}/2$ den küçük olacaktır⁽¹⁾. SEM, TEM ve X-ışını analizi sonucunda; alaşım 950 °C den hızlı soğutulduğunda 18R martensitik yapıya dönüştürdüğü tespit edilmiştir.

Alaşımın dönüşüm karakteristiklerini belirlemek için DSC deneyi gerçekleştirildi. Buzlu suda soğutulan alaşımın 50 °C ve 500 °C aralığında alınan DSC ısıtma eğrisi Şekil 3.4'de verildi.

Burada görüldüğü gibi, eğri iki endotermik (A ve D) ve üç ekzotermik (B, C ve E) pikten oluşmaktadır. İlk endotermik pik (A) martensite geri dönüşüm pikidir. Alaşım 150 °C civarında austenite faza geri dönmektedir.

Diğer endotermik pik (D) ise düzenli anafaz yapısından bir başka düzen yapısına geçişi temsil etmektedir. Yani bu pik düzensiz duruma geçişi gösterir (order → disorder). Ekzotermik pikler (B, C ve E) ise çökelti fazlara ait oluşumları gösterir. Bu pikler anafazda α , γ_2 ve beyrit gibi çökelti fazların oluşumlarını işaret eder⁽²⁹⁻³¹⁾.



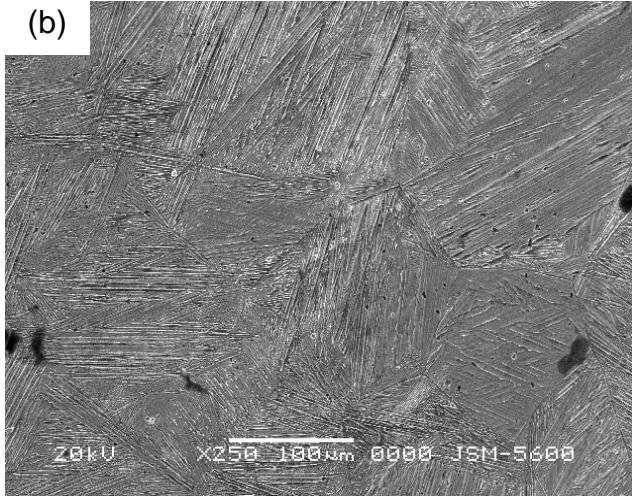
Şekil 3.4. DSC ısıtma eğrisi

3.2. Şekil Hatırlatmalı CuAlNiMn Alaşımında Yaşlandırma Etkileri

Martensitik dönüşüm üzerinde yaşlandırma etkilerini incelemek üzere 950 °C'de 2 saat homojenleştirip buzlu suda hızlı soğutularak martensitik dönüşüme uğramış numuneler çeşitli yaşlandırma işlemlerine tabii tutuldu(Çizelge 2.2). Bu numunelerin SEM görüntüleri Şekil 3.5'de verildi.

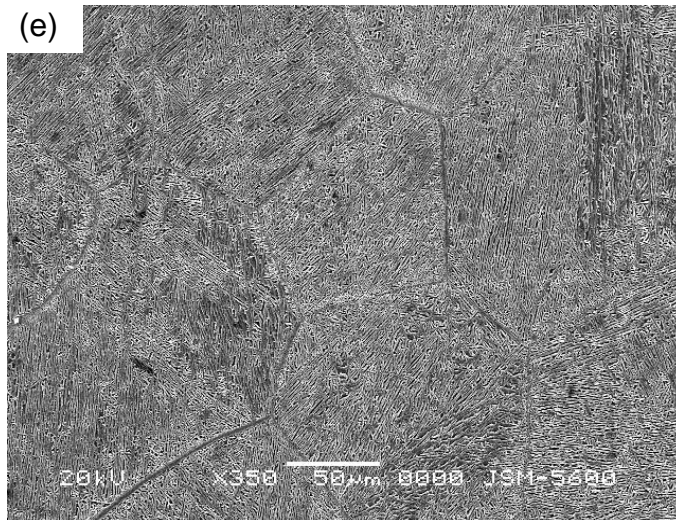
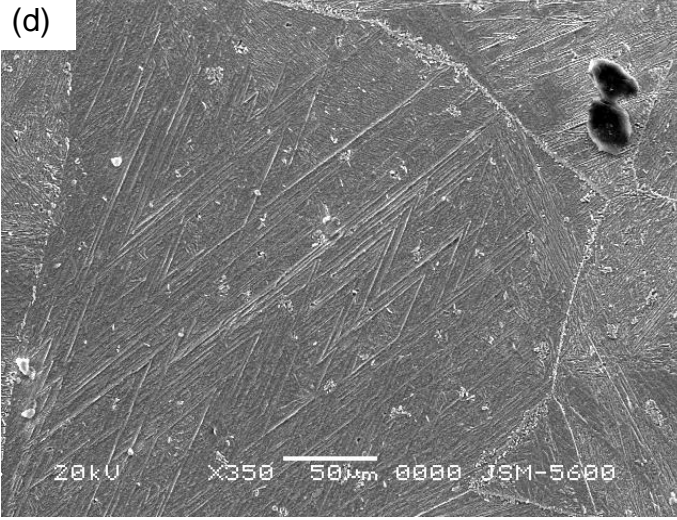
Şekil 3.5.(a) ve (b)'de görüldüğü gibi 300 °C'de yaşlandırmanın ilk safhalarında martensite plakalar çok fazla değişmemiştir. Ancak bazı

bölgelerde plakaların bozulduğu görülmektedir. 24 saat yaşlandırma sonrası ise ince beynit plakaları oluşmuştur(Şekil 3.5.c). Şekil 3.5.a-c yaşlandırma süresi arttıkça martensite yapının beynite dönüştüğü görülmektedir. Öte yandan yaşlandırma sıcaklığını 400 °C'ye artırıldığında ise beynit oluşumuna ilave olarak γ'_2 faz çökeltilerinin özellikle daha çok tane sınırlarında ortaya çıktığı görülmektedir(Şekil 3.5.d). Yaşlandırma sıcaklığı 500 °C olduğunda ise beynit, b.c.c. α faz ve kübik γ'_2 faza dönüşmüştür(Şekil 3.5.e)^(30,32,33).



Şekil 3.5. Farklı yaşlandırma işlemine tabii tutulan numunelerin SEM resimleri (a) 300°C 20 dakika, (b) 300°C 2 saat, (c) 300°C 24 saat, (d) 400°C 24 saat, (e) 500°C 24 saat

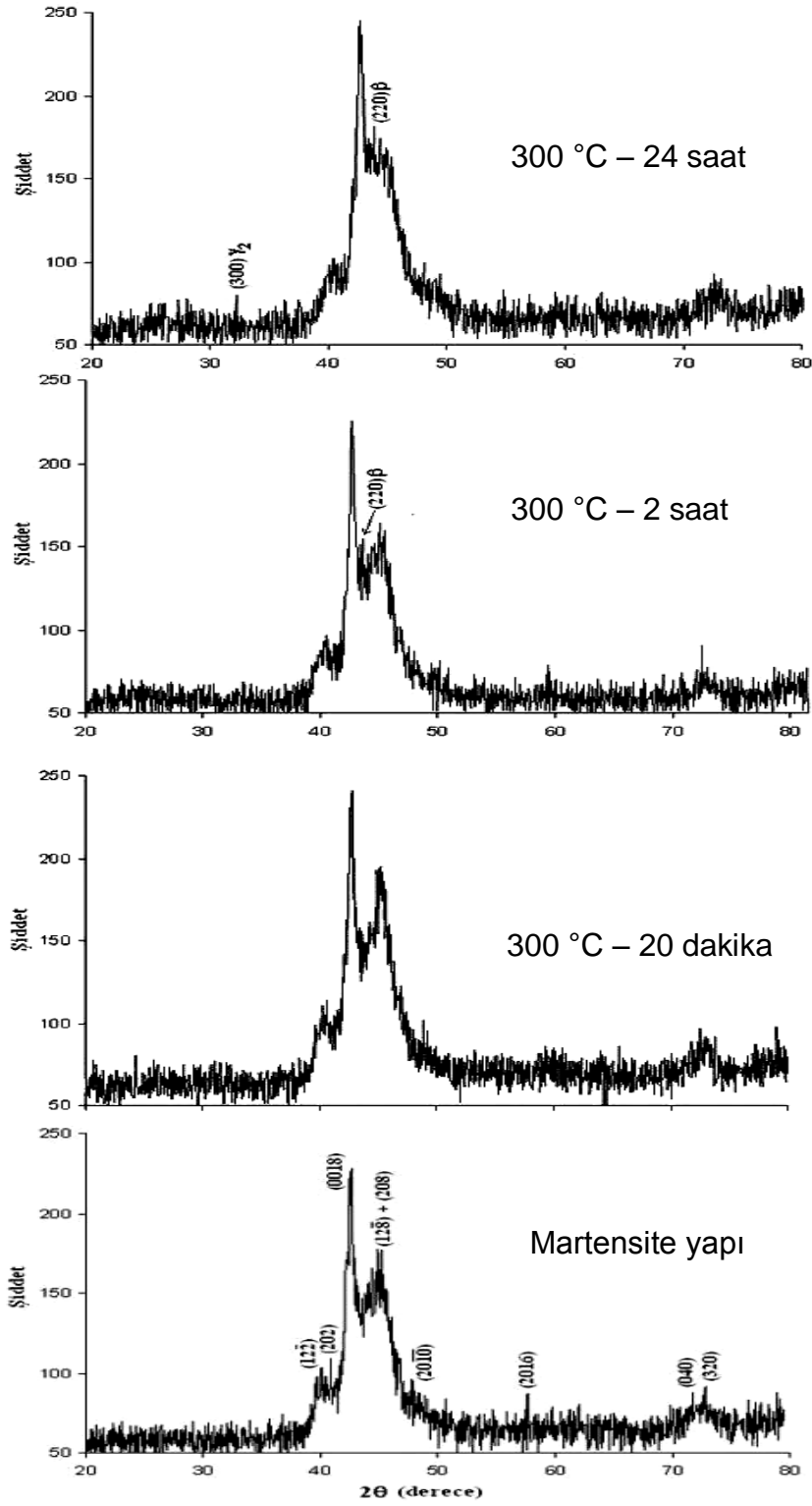
Şekil 3.5.(devamı)



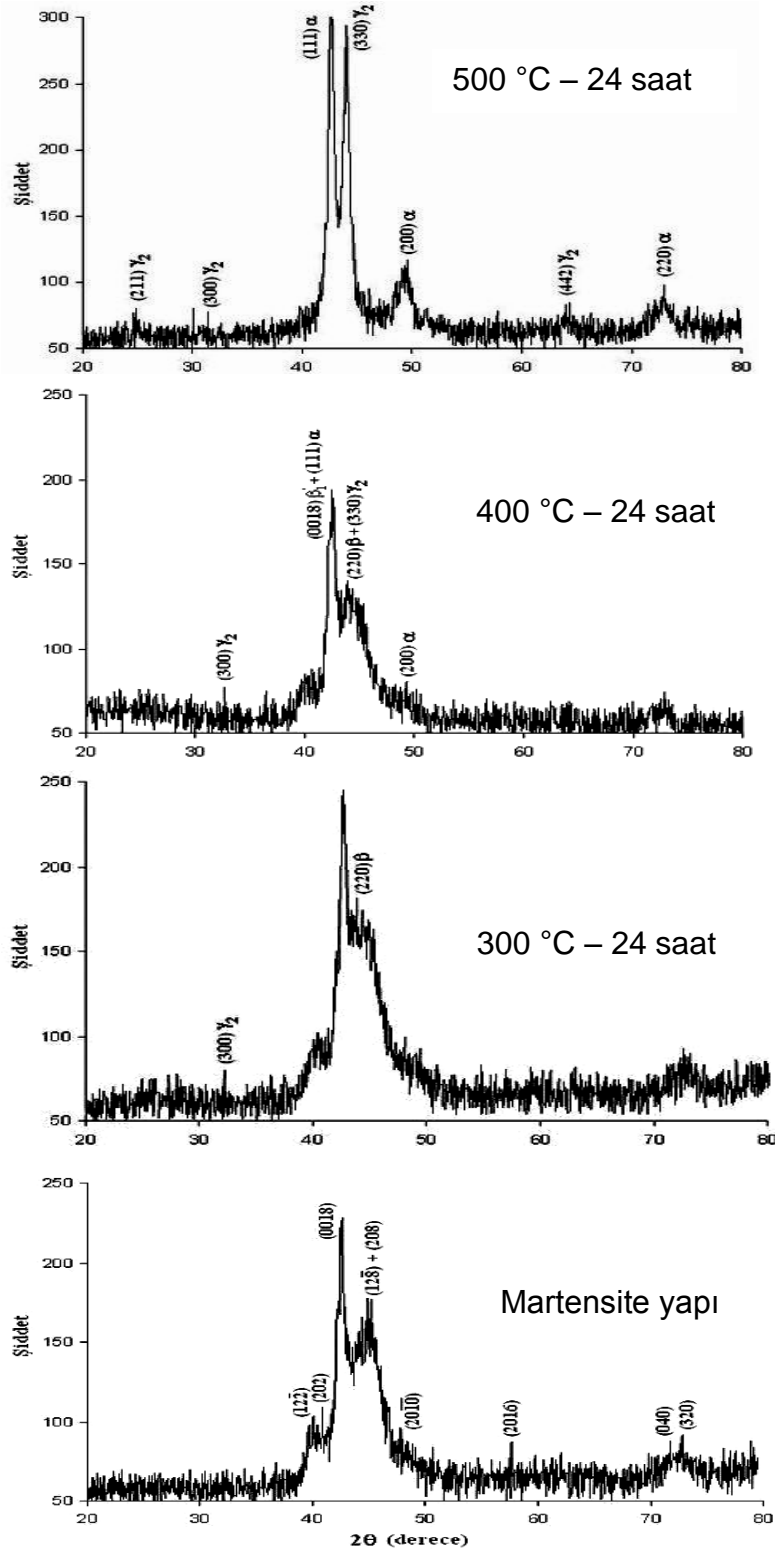
Alaşıma uygulanan yaşlandırma işlemlerinin kristal yapı üzerindeki etkileri X-ışını toz kırınımı yöntemi ile incelendi. 300 °C'de farklı sürelerde (20 dakika, 2 saat, 24 saat) yaşlandırılan numunelerin kırınım desenleri Şekil 3.6'da verildi. Yaşlandırma süresine bağlı olarak pik şiddetlerinin değiştiği görülmektedir. Yaşlandırma süresi arttıkça ana fazın (220)β düzlemine ait pik şiddetinin arttığı görülmektedir.

Öte yandan 24 saat yaşlandırma sonrası elde edilen kırınım deseninde yaklaşık 32° lik 2θ açısı civarında yeni bir pikin oluştuğu görülmektedir(Şekil 3.6). Bu pik γ_2' çökelti fazına ait (300) düzleminde gelen yansımalara aittir⁽³²⁻³⁴⁾. Bu durumda 300 °C'de uzun süre (24 saat) yaşlandırma sonucu az da olsa γ_2' çökelti fazının oluştuğu söylenebilir.

Yaşlandırma sıcaklığının etkisi ise Şekil 3.7'de görülmektedir. Burada görüldüğü gibi 400 °C'de α ve γ_2 faz ayrışımının oluşmaya başladığı, 500°C'de ise artık tamamen α ve γ_2 faz ayrışımının gerçekleştiği görülmektedir. 500 °C'de yaşlandırma sonucu martensite piklerinin tamamen kaybolduğu α ve γ_2 faza ait piklerin daha şiddetli olduğu görülmektedir(Şekil 3.7)^(30,32,33). X- ışını analizi sonucu elde edilen bu kırınım desenleri Şekil 3.5'de verilen SEM gözlemleri ile uyum içerisindedir. Daha önce de bahsedildiği gibi Şekil 3.5'de çökelti fazlara ait mikro yapılar açıkça görülmektedir.



Şekil 3.6. Martensite yapı ve $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaşlandırma sonrası X-ışını kırınım desenleri

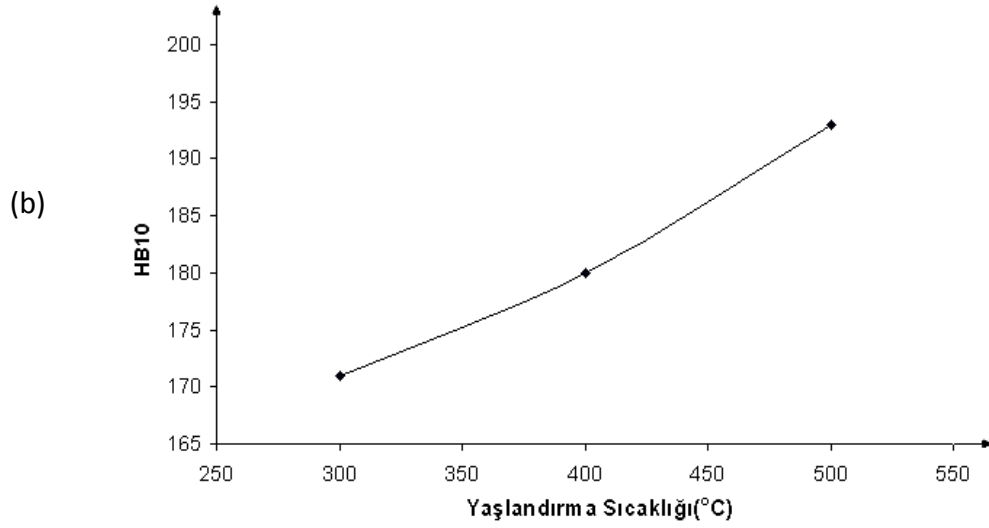
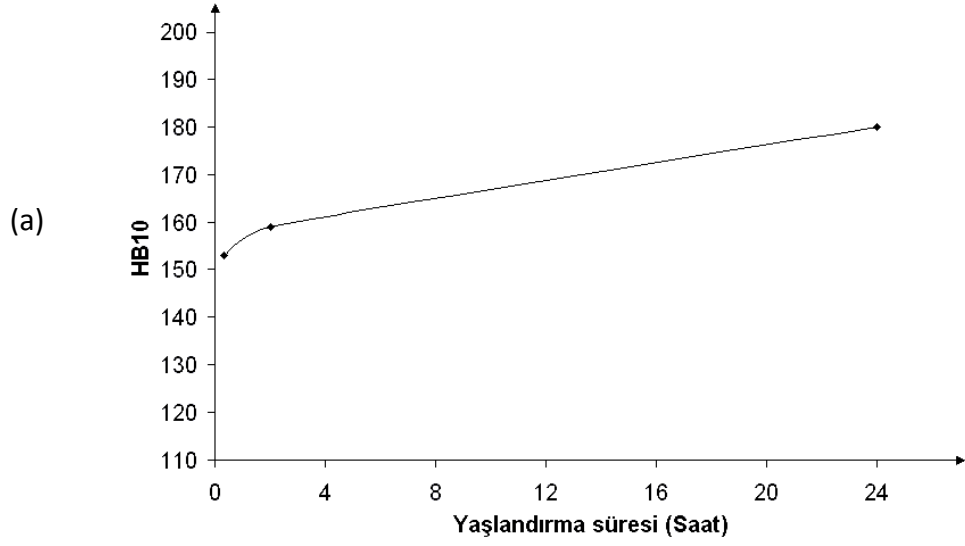


Şekil 3.7. Martensite yapı ve farklı sıcaklıklarda yaşlandırma sonrası X-ışını kırınım desenleri

3.3. Mikrosertlik Ölçümleri

Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde yaşlandırma işlemi yapılan numunelerin sertlik ölçümleri yapıldı. 300 °C'de farklı sürelerde yaşlandırma sonrası elde edilen sertlik değerleri yaşlandırma süresi arttıkça artmıştır. Bu durumda yaşlandırma süresindeki artışla birlikte beynit oluşumu nedeniyle alaşımın sertliğinin arttığı söylenebilir. Bu sonuç literatürle uyumludur⁽³²⁾. Öte yandan martensite durumdaki alaşımın sertliği 116(HB10) olarak ölçülmüştür. Bu değer Şekil 3.8.(a) ile karşılaştırıldığında beynitin martensiteden daha sert bir yapı olduğu söylenebilir.

Yaşlandırma sıcaklığına karşılık sertlik değerlerinin değişimi ise Şekil 3.8.b'de verildi. Burada yaşlandırma sıcaklığı arttıkça alaşımın sertliğini arttığı görülmektedir. Şekil 3.5'de verilen mikroyapı incelendiğinde yaşlandırma sıcaklığındaki artışla birlikte oluşan γ'_2 ve α fazların sertlik değerini değiştirdiği söylenebilir. Beynit oluşumunun yanı sıra 400 °C'de oluşan γ_2 ve 500 °C'de oluşan $\gamma_2 + \alpha$ fazları alaşımın sertliğini arttırmıştır⁽³²⁾.



Şekil 3.8. (a)Yaşlandırma süresine bağlı olarak sertlik değerlerinin değişimi,
(b) Yaşlandırma sıcaklığına bağlı olarak sertlik değerinin değişimi

3. SONUÇ

Şekil hatırlama özelliği, martensitik durumda uygulanan kuvvetin etkisiyle bozunmaya uğramış materyalin, karakteristik bir sıcaklığın üstüne ısıtıldığında bozunmadan önceki şeklini yeniden kazanması olarak bilinir. Şekil hatırlamalı alaşımlar bu özelliğinden dolayı otomotiv sanayi, hava sanayi, oyuncak sanayi ve tıp gibi birçok alanda kullanılırlar. Tıptaki kullanımına bir örnek vermek gerekirse kırıkların tedavisinde şekil hatırlama özelliğine sahip platinler kullanılır. Başlangıçta kuvvetin etkisiyle boyu bir miktar uzatılarak bozunmaya uğratılan plakalar kırık bölgesine monte edildiğinde vücut ısısına duyarlı olarak önceki şeklini almaya çalışacak ve kırık bölgesini sıkıca birleştirecektir.

Şekil hatırlamalı CuAlNi alaşımları yüksek dönüşüm sıcaklıkları nedeniyle yüksek sıcaklık uygulamaları için tercih edilen alaşımlardır. Bu alaşımların yüksek sıcaklıklardaki uygulamalarda kullanılması, yüksek sıcaklıklarda sergileyecekleri davranışların bilinmesini önemli kılmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada şekil hatırlamalı CuAlNiMn alaşımının yüksek sıcaklıklardaki yaşlandırma etkileri incelendi ve elde edilen sonuçlar aşağıda verildi.

CuAlNiMn alaşımı yüksek sıcaklıktan hızla soğutulduğunda termoelastik martensitik dönüşüm gerçekleşir. SEM, TEM ve X- ışını analizi sonucu martensite yapının monoklinik 18R (β_1') tipinde olduğu tespit edildi. SEM gözlemleri martensitenin tipiksel (β_1') zik-zak morfolojisine sahip olduğunu gösterirken TEM incelemeleri yan yana dizilmiş martensite plaka düzenine sahip olduğunu göstermiştir. Öte yandan monoklinik martensite

yapının örgü parametreleri $a=4,43 \text{ \AA}$, $b=5,26 \text{ \AA}$, $c= 38,17 \text{ \AA}$ ve $\beta=89,12^\circ$ olarak bulunmuştur.

Alaşımın $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaşlandırılması sonucu yaşlandırma süresi arttıkça beynitik oluşumun meydana geldiği SEM ve X-ışını analizi ile ortaya konuldu. Özellikle 24 saat yaşlandırma sonucu beynite ilave olarak az da olsa γ_2 çökeltisinin oluştuğu tespit edildi. Sertlik testi sonucu ise yaşlandırma süresi arttıkça alaşımın sertliğinin arttığı görüldü. Böylece beynitin martensite yapıdan daha sert olduğu tespit edildi.

Alaşımın $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $500 \text{ }^\circ\text{C}$ yaşlandırılması sonucunda ise γ_2 ve α faz çökeltilerinin oluştuğu görüldü. SEM gözlemleri sonucu γ_2 çökeltilerinin daha çok tane sınırlarında meydana geldiği görüldü. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ yaşlandırma sonrası ise martensite yapının tamamen kaybolduğu ve $\gamma_2 + \alpha$ faz ayrışımının gerçekleştiği görüldü. Bu fazların varlığı SEM gözlemlerinin yanı sıra X-ışını kırınımı yöntemi ile de kristalografik olarak ortaya konuldu. Ayrıca sertlik ölçümleri sonucu γ_2 ve α faz oluşumuna paralel olarak alaşımın sertliğinin arttığı tespit edildi.

Yaşlandırma sonrası ortaya çıkan beynitik oluşumlar geri dönüşüm özelliğine sahip olmadığı için alaşımın şekil hatırlama özelliğinin kaybolmasına neden olur. Bu durumda $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaşlandırma süresi arttıkça alaşımın şekil hatırlama özelliğinin azalacağı söylenebilir. Ayrıca γ_2 ve α faz çökeltileri ise martensite dönüşümü engelleyici etkiye sahiptir. Bu nedenle bu çökeltiler de şekil hatırlama özelliğini olumsuz etkileyecektir. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaşlandırma sonucu ise tamamen $\gamma_2 + \alpha$ faz ayrışımı gerçekleşmiş ve martensitik dönüşüm ve beraberinde şekil hatırlama etkisi kaybolmuştur.

Öte yandan alaşıma uygulanan yaşlandırma işlemleri şekil hatırlama özelliğini olumsuz yönde etkilerken alaşıma sertlik özelliği kazandırmıştır.

KAYNAKLAR

1. U. Sarı, Şekil Hatırlamalı Cu-%11.92Al-%3.78Ni Alaşımında Martensitik Dönüşümler Üzerinde Termal ve Mekanik Etkiler. Doktora Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2004.
2. U.Sarı, İ. Aksoy, Journal of Alloys and Compounds **417**, 138(2006).
3. L. Kaufman and M. Cohen., Trans. AIME, J. Metal, **206**, 1393(1956).
4. E. S. Maclin and M, Cohen, Journal of Metal., **8**, 746, (1951).
5. N. Suresh and U. Romamurty Materials science and Engineers A., **454**, 492(2007).
6. N. Zrubova, A. Gempele, V. Novak Materials science and Engineers, **A222**, 166(1997).
7. K.Onaran, Malzeme bilimi, Bilim teknik yayın evi, İstanbul, 1997.
8. T. N. Durlu, F. Ü. Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi, **13**, 1(2001).
9. S. Ichinose, Y. Funatsu and K. Otsuka, Acta Metall., **33**, 1613(1985).
10. G. B. Olson and M. Cohen, Metal. Trans. A., **7A**, 1905(1976).
11. Z. Nishiyama, Martensitic Transformations, Academic Press, London, 1978.
12. T. N. Durlu, J. Mater. Sci. Let., **15**, 1412(1996).
13. T. N. Durlu and J.W. Christian, Metal Sci., **8**, 1(1974).
14. J.W. Christian, The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford, 1965.
15. R. E. Read, Physical Metallurgy Principles, International Student Edition, New York, 1970.
16. G. B. Olson and W. S. Owen, Martensite. The Materials Information Society, New York, 1992.

17. S. B. Seo, D. S. Leem, J. H. Jun and C. S. Choi, *ISIJ Int.*, **41**, 350(2001).
18. T. N. Durlu, PhD thesis, University of Oxford, 1974.
19. S. Takaki, K Tomimura and S. Ueda, *ISIJ Int.*, **34**, 522 (1994).
20. Bain, E. C., "Nature of Martensite", *Trans. A. I. M. E.*, **70**. 25(1924).
21. C. M. Wayman, *Advances in Materials Resear*, Interscience Publishers, London, 1968.
22. H. Güngüneş. Fe-%24.5Ni-%4.5Si Alaşımında Austenite-Martensite Faz Dönüşümleri Üzerinde Çalışmalar. Doktora Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2005.
23. A. Aydoğdu, Şekil hatırlamalı CuAlNi alaşımlarındaki martensitik dönüşümler üzerinde termal yaşlandırma etkileri. Doktora tezi. Fırat üniversitesi,(1995).
24. J.H. Yang and C.M. Wayman, *Metal. Trans. JIM*, **33**, 165(1992).
25. S. Miyazaki and K. Otsuka, *ISIJ Internatiol*, **103**, 104(1987).
26. N. Gökdemir, Şekil hatırlamalı Cu-%14,70AL-%4,72Ni alaşımında martensitik dönüşümün kristalografik ve kinetik özellikleri. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara,2006.
27. U. Sari, İ. Aksoy, *Journal Of Materials Processing Technology*, **72**, 95(2008).
28. A. Aydoğdu, Y. Aydoğdu, O. Aydoğdu, *Journal of Materials Processing Technology*, 153,(2004).
29. Z.G. Wei, H.Y. Peng, D.Z. Yang, C.Y. Chung and K.L.Laai. *Acta Mater.*, **44**,1189(1996).
30. H. Cheniti, M. Bovabdallah, E. Patoor, *Journal Of Alloys and Compounds*, **476**, 420(2009).
31. S.M. Chentouf, M. Bovabdallah, J-C. Gachan, E. Patour, A. Sari, *Journal Of Alloys and Compounds* **470**, 507(2009).

32. Z.G. Wei, H.Y. Peng, W.H. Zou, and D.Z. Yang, Metallurgical and Materials Transactions A, **28A**, 955,(1997).
33. S. Stanciu, L-G. Bujoreanu, Burak Özkal, M. Lutfi Öveşoğlu, Andrei Victor Sandu, Journal Of Optoelectronics and Advanced Materials, **10**, 365,(2008).
34. J. LL.Gama, CC. Dantas. N.F. Quadros, Ras. Ferreira, and Y.P: Yadava, **37A**, 77(2006).