

T.C.  
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI  
DOKTORA TEZİ

Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn ALAŞIMLARINDA  
MİKROYAPILAR ÜZERİNE  
TERMAL ve MEKANİK ETKİLERİN İNCELENMESİ

HARUN ÇELİK

HAZİRAN 2009

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürünün onayı.

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

Doç. Dr. Burak BİRGÖREN

\_\_\_\_\_  
Müdür V.

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

Prof. Dr. İhsan ULUER

\_\_\_\_\_  
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu Doktora tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Prof. Dr. İlhan AKSOY

\_\_\_\_\_  
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. İlhan AKSOY

Prof. Dr. Mehmet ÇİVİ

Prof. Dr. Saffet NEZİR

Prof. Dr. Şerafettin EREL

Doç. Dr. Sedat AĞAN

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## ÖZET

Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn ALAŞIMLARINDA MİKROYAPILAR  
ÜZERİNE TERMAL VE MEKANİK ETKİLERİN İNCELENMESİ

ÇELİK, Harun

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi

Danışman : Prof. Dr. İlhan AKSOY

Haziran - 2009, 124 sayfa

Bu doktora tezi çalışması kapsamında, Cu-Zn bazlı Cu-%26.04Zn-%4.01Al, Cu-%12.44Zn-%4.75Ni, Cu-%11.89Zn-%6.78Sn alaşımlarında termal ve mekanik etkiler sonucunda alaşımların mikro yapılarında ve zor-zorlanma davranışlarında meydana gelen değişimlerin morfolojik, kristalografik, kinetik ve termodinamik özellikleri çeşitli fiziksel yöntemlerle tespit edildi.

Hızlı soğutulma olarak termal etkide bulunan Cu-Zn-Al alaşımında, DO<sub>3</sub> ( $\beta_1$ )→M18R ( $\beta'_1$ ) martensitik dönüşümünün meydana geldiği ve oda sıcaklığında mekaniksel etki olarak uygulanan deformasyon sonrası elde edilen yeni örneğin X-ışını kırınımı analizleri incelendiğinde ise M18R ( $\beta'_1$ ) ve 2H ( $\gamma'_1$ ) olmak üzere iki tür martensite yapının meydana geldiği gözlemlendi. Ayrıca örgü parametreleri oranından ( $a/b < \sqrt{3}/2$ ) ve düzlemler arası uzaklık değerlerinden ( $\Delta d \neq 0$ ) elde edilen sonuçlarla

ana fazın düzenli olduğu sonucuna varıldı. Martensite yapıya ait yüzey gözlemlerinde, V-türü, zik-zak türü, iğne türü ve birbirine paralel şeklinde ikizlenmiş martensite plakalar tespit edildi. Mekanik etki sonrasında yüzey gözlemlerinde band, çapraz çizgili, iğnesel ve dalgalı morfolojilerin mevcut olduğu gözlemlendi. 18R ya da 2H martensite bölgelerindeki ikizlenmenin bir sonucu olarak çapraz-çizgi morfolojisi gözlemlendi. Yine aynı alaşımda uygulanan zorun, kusur yoğunluğunu artırmasıyla ilişkilendirilerek  $A_s$  ve  $A_f$  ters dönüşüm sıcaklıklarını yükselttiği tespit edildi. Cu-Zn-Al şekil hatırlatmalı alaşımının yavaş soğutulmasından elde edilen örneğinin yüzey gözlemlerine ait morfolojik yapısında matris içerisinde  $\alpha$ -çökelti fazının (fcc) çok yoğun bir şekilde mevcut olduğu görüldü. Bu alaşım üzerinde termal etki sonrası uygulanan mekanik etkinin kusur yoğunluğu ile bağlantılı olarak mikroyapılar ve zor-zorlanma davranışları üzerinde etkili olduğu görüldü.

Cu-Zn-Ni alaşımından farklı ısıl işlemler yoluyla elde edilen örneklerin mikroyapısal gözlemleri; fcc yapıya sahip tavlama ikizi türü yapıların, Cu-Zn-Sn alaşımında ise yine fcc kristal yapıları dentrit türü ve tavlama ikizi türü yapıların meydana geldiğini gösterdi. Plastik deformasyon sonrası kayma düzlemlerinin meydana geldiği görüldü. Hızlı soğutulma işlemi ile bağlantılı olarak kusur yoğunluğundaki artışın faz yapılarında bir değişmeye neden olmaksızın, örneklerin mikroyapısal ve mekaniksel özelliklerini etkilediği tespit edildi. Difüzyonlu faz dönüşümünün meydana geldiği her iki alaşımın termal enerji değişimlerinde ötektoid ayrışma reaksiyonları gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Cu-Zn Bazlı Alaşımlar, Soğutma Hızı Etkisi, Martensitik Faz Dönüşümleri, Zor-Zorlanma, Difüzyonlu Dönüşüm, XRD Kırınımı

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF MECHANICAL AND THERMAL EFFECTS ABOUT MICROSTRUCTURES IN Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ni AND Cu-Zn-Sn ALLOYS

ÇELİK, Harun

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Ph. D. Thesis

Supervisor : Prof. Dr. İlhan AKSOY

June - 2009, 124 pages

In the scope of this Ph. D. thesis, morphological, crystallographic, kinetic and thermodynamic properties of changes which occur in stress-strain behaviours and microstructures of Cu-Zn based Cu-26.04%Zn-4.01%Al, Cu-12.44%Zn-4.75%Ni and Cu-11.89%Zn-6.78%Sn alloys due to thermal and mechanical effect have been decided.

$DO_3 (\beta_1) \rightarrow M18R (\beta'_1)$  occurs as a rapidly cooling which Cu-Zn-Al alloy has been interacted thermally. It is deformed in room temperatures by unloading, new sample have been obtained and analyzed by XRD diffraction, after that two kinds martensite structures M18R ( $\beta'_1$ ) and 2H( $\gamma'_1$ ) have come out. By the rate of lattice parameters ( $a/b < \sqrt{3}/2$ ) and by the distance measurement of interplanes ( $\Delta d \neq 0$ ), it was decided that the  $DO_3$  parent phase was ordered. In surface observations about

martensite structures, martensite plates are found as V-type, zig-zag type, needlelike type and twin-related type. After mechanically effect surface, it showed that there are band, cross-striped, needlelike and wavelike, and corrugated morphologies. As a result of twinning martensite in 18R and 2H martensite regions wavelike morphology has been observed. At the same alloy, related to the increasing density of defects  $A_s$  and  $A_f$  reverse transformation temperatures has been increased. It was seen that a  $\alpha$ -precipitation (fcc) phase in the matrix, the morphological structures about surface observation which has got over by cooling gradually Cu-Zn-Al shape memory alloy. It was understood that the mechanical effect applied to these alloys after thermal effect affects the stress-strain behaviours and microstructure of the Cu-Zn-Al alloy. These effects have been related by defect density

The microstructural observation of samples obtained by different thermal treatment in Cu-Zn-Ni and Cu-Zn-Sn alloys have shown that occurred annealing twins which have fcc structure at the first sample and the other one has dendrites which have fcc structure and annealing twins. After plastic deformation, it was observed that sliding surface exist. Related to rapidly cooling treatment, the increase in defect density has machanical and microstructural effect have been found without a change in phase structure. In both alloys of the thermal energy changes, at the process of diffusion transformation eutectoid seperation reactions have been proved to exist.

**Key Words:** Cu-Zn Based Alloys, Cooling Rate Effect, Martensitic Phase Transformations, Stress-Strain, Diffusion Transformations, XRD Diffraction

**Sevgili Aileme...**

## TEŞEKKÜR

Doktora tezimin hazırlanma aşamasında değerli bilgi, öneri ve eleŐtirileri ile çalıŐmalarıma yön veren ve her konuda destek olan tez danıŐmanı hocam, Sayın Prof. Dr. İlhan AKSOY'a sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Doktora çalıŐmalarım süresince yararlandığım deneysel çalışma imkanlarını sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Tahsin Nuri DURLU'ya ve destekleri için değerli hocam Prof. Dr. Mustafa DİKİCİ'ye saygılarımı sunarım. Tez çalıŐmalarım esnasında katkılarından dolayı değerli hocalarım Prof. Dr. Saffet NEZİR'e, Prof. Dr. Şerafettin EREL'e teŐekkürlerimi sunarım.

Tez alıŐması boyunca bilimsel bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Uđur SARI'ya ve Yrd. Doç. Dr. Talip KIRINDI'ya teŐekkürlerimi sunarım. Bu süreç içinde destekleri için değerli arkadaŐım ArŐ. Gör. H. Miraç PEKTAŐ'a, Türkiye Atom Enerji Kurumu'ndan Dr. Haluk KOROLAY'a ve Eğitim Fakóltesi akademik ve idari personeline teŐekkürlerimi sunarım.

Her zaman için yardım ve destekleri ile yanımda olan aileme, eŐime ve fedakarlıkta buldukları için Eray ve Belinay'a teŐekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	İ
ABSTRACT .....	İİİ
TEŞEKKÜR .....	V
İÇİNDEKİLER .....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	Vİİİ
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	İX
SİMGELER DİZİNİ .....	Xİİ
KISALTMALAR DİZİNİ .....	XİV
1. GİRİŞ .....	1
1.1 Kaynak Özetleri .....	3
1.1.1. Çalışmanın Amacı .....	7
2. MATERYAL VE YÖNTEM .....	9
2.1 Martensitik Dönüşümler .....	9
2.1.1. Martensitik Dönüşümlerin Genel Karakteristiği .....	16
2.1.2. Faz Dönüşümleri .....	19
2.2. Bakır Bazlı Alaşımlar .....	23
2.2.1. Bakır Bazlı Alaşımlarda Şekil Hatırlatma Olayı .....	23
2.2.2. Bakır Bazlı Alaşımlarda Faz Diyagramları .....	29
2.2.2.1. Cu-Zn-Al Alaşımları .....	32
2.2.2.2. Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn Alaşımları .....	36
2.2.3. Bakır Bazlı Alaşımların Kristalografisi .....	37
2.2.4. Bakır Bazlı Alaşımlarda Isıl İşlemler .....	46

2.2.5. Bakır Bazlı Şekil Hatırlamalı Alaşımlarda Deformasyon .....	50
2.2.6. Bakır Bazlı Alaşımlarda Isıl ve Mekanik Etkilerle Olan Dönüşümler .....	54
2.3. Deneysel Yöntem .....	59
2.3.1. Örneklerin Hazırlanması .....	59
2.3.2. SEM Gözlemleri İçin Örneklerin Hazırlanması .....	61
2.3.3. XRD Ölçümleri İçin Örneklerin Hazırlanması .....	61
2.3.4. DSC Ölçümleri İçin Örneklerin Hazırlanması .....	62
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	63
3.1. Hazırlanan Örnekler .....	63
3.2. Örnekler Üzerinde Basma Zorunun Mekanik Etkileri .....	64
3.3. Örneklerin SEM Analizleri .....	69
3.3.1. Cu-Zn-Al Alaşımında SEM İncelemeleri .....	69
3.3.2. Cu-Zn-Ni Alaşımında SEM İncelemeleri .....	81
3.3.3. Cu-Zn-Sn Alaşımında SEM İncelemeleri .....	84
3.4. Örneklerin XRD Analizleri .....	88
3.4.1. Cu-Zn-Al Alaşımında XRD Analizleri .....	89
3.4.2. Cu-Zn-Ni Alaşımında XRD Analizleri .....	98
3.4.3. Cu-Zn-Sn Alaşımında XRD Analizleri .....	100
3.5. Örneklerin DSC Analizleri .....	103
3.5.1. Cu-Zn-Al Alaşımında DSC Analizleri .....	103
3.5.2. Cu-Zn-Ni Alaşımında DSC Analizleri .....	106
3.5.3. Cu-Zn-Sn Alaşımında DSC Analizleri .....	107
4. SONUÇ .....	109
KAYNAKLAR .....	118

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### ÇİZELGE

2.1. Endüstride kullanılan bazı şekil hatırlamalı alaşımların genel özellikleri .....	30
2.2. Şekil hatırlama olayı gösteren bazı alaşımlara ait bilgiler .....	32
2.3. Farklı martensite yapıların ana-faza göre yığılma sırası .....	43
2.4. Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn alaşımlarının kimyasal kompozisyonları ve elektron konsantrasyonu oranları (e/a) .....	59
3.1. Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn alaşımlarından hazırlanan örnekler .....	63
3.2. A3, A4, N3, N4, S3 ve S4 örneklerinde basma-zoru testi mekaniksel değerleri .....	68
3.3. Cu-Zn-Al alaşımında A1 örneğinin XRD sonuçları ve 18R martensite yapı ile DO <sub>3</sub> yapının örgü parametreleri .....	92
3.4. Cu-Zn-Al alaşımında, A3 örneğinin XRD sonuçları ve 18R, 2H martensite ile DO <sub>3</sub> yapıların örgü parametreleri .....	94
3.5. Cu-Zn-Al alaşımında ısı ve mekanik etkilere göre XRD desenlerindeki piklerden hesaplanan düzlem arası $\Delta d$ uzaklık farklarının değişimleri .....	95
3.6. Cu-Zn-Al alaşımında A2 örneğinin XRD sonuçları ve örgü parametreleri .....	97
3.7. Cu-Zn-Al alaşımında, A4 örneğinin XRD sonuçları ve örgü parametreleri .....	97
3.8. Cu-Zn-Ni alaşımında, N1 ve N2 örneklerinin XRD kırınım desenlerinin sonuçları ve örgü parametreleri .....	100
3.9. Cu-Zn-Sn alaşımında S1 ve S2 örneklerinin XRD sonuçları ve örgü parametreleri .....	102

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### ŞEKİL

- 2.1. Austenite ve martensite fazların kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi .....11
- 2.2. Austenite yapıyla martensite yapı arasındaki izotermal dönüşümü karakterize eden sıcaklıklar .....15
- 2.3. Martensitik dönüşüme etki eden bozulma çizgisinin kırılması ve yüzey kabartısının şekli. (a) Yüzey kabartısı, (b) Bozulma çizgisi .....17
- 2.4. FeNi (termoelastik olmayan) ve AuCd (termoelastik olan) alaşımlarında martensite dönüşümlerinin histeresis eğrileri .....19
- 2.5. Şekil hatırlama olayının şematik gösterimi .....24
- 2.6. Şekil hatırlama etkisinde kristalografik değişiklikleri kapsayan zor-zorlanma-sıcaklık diyagramı .....25
- 2.7. Cu-Zn-Al alaşım sisteminin faz diyagramı (sabit %6 Al için).....35
- 2.8. Sn/Zn=4/11 yüzde ağırlıklı Cu-Zn-Sn alaşım sisteminin ve sabit %5Ni yüzde ağırlıklı Cu-Zn-Ni alaşım sisteminin faz diyagramları .....37
- 2.9. Yarı kararlı ana faz yapıları a) CsCl, b) Fe<sub>3</sub>Al, c) Cu<sub>2</sub>MnAl tipi düzenli kristal yapı birimi .....41
- 2.10. B2 türü β<sub>2</sub> ana fazdan ortaya çıkan periyodik istiflenme yapılı martensite içindeki sıkı paket düzlemlerin üç tipi .....41
- 2.11. DO<sub>3</sub> türü ana fazdan ortaya çıkan periyodik istiflenme yapılı martensite içindeki sıkı paket düzlemlerin altı tipi .....41
- 2.12. Sıkı paket düzlemlerin farklı istiflenmeleriyle oluşan martensite yapılar .....44
- 2.13. Cu-Al-Ni şekil hatırlamalı alaşımlarının sıcaklık-çekme gerilmesi ilişkisini gösteren şematik faz diyagramı .....46

2.14. Çok kristalli Cu-Zn-Al alaşımında deformasyon davranışı .....	52
2.15. Cu-Zn-Al alaşımında, alaşımın kompozisyonu (yüzde ağırlıkça) ve $M_s$ sıcaklığı arasındaki ilişki .....	56
3.1. Cu-Zn-Al alaşımında 850 °C’de homojenleştirme sonrası, a) hızlı soğutulmuş A3 ve b) yavaş soğutulmuş A4 örneklerinin zor-zorlanma grafikleri .....	65
3.2. Cu-Zn-Ni alaşımında 950 °C’de homojenleştirme sonrası, (a) hızlı soğutulmuş N3 ve (b) yavaş soğutulmuş N4 örneklerinin zor-zorlanma grafikleri.....	66
3.3. Cu-Zn-Sn alaşımında, 750 °C’de homojenleştirme sonrası, (a) hızlı soğutulmuş S3 ve (b) yavaş soğutulmuş S4 örneklerinin zor-zorlanma grafikleri .....	67
3.4. 850 °C’de homojenleştirme sonrası hızlı soğutulma işlemi uygulanmış A1 örneğine ait SEM fotoğrafları ve martensite morfolojileri .....	70
3.5. A1 örneğinde tane sınırları ve iğne-türü martensite morfolojisi .....	72
3.6. A1 örneğinde tane yapısı ve martensite varyant grup morfolojisi .....	73
3.7. Isıl işlem sonrası basma zoru uygulanmış A3 örneğinin SEM fotoğrafları .....	75
3.8. 850 °C’de homojenleştirme sonrası yavaş soğutulmuş A2 örneğine ait SEM fotoğrafları; tane sınırları ve çökelti fazları .....	78
3.9. Deformasyon işlemine tabi tutulan A4 örneğine ait SEM fotoğrafları .....	80
3.10. Cu-Zn-Ni alaşımında 950 °C’de homojenleştirme sonrası, (a) hızlı soğutulmuş N1 ve (b) yavaş soğutulmuş N2 örneklerine ait SEM fotoğraflarında görülen tavlama ikizi türü yapılar .....	81
3.11. Isıl işlem sonrası basma zoru uygulanmış N3 ve N4 örneklerinin SEM fotoğrafları .....	82
3.12. Cu-Zn-Sn alaşımında 750 °C’de homojenleştirme sonrası, dentrit ve tavlama ikizi türü mikroyapılar; (a) S1 ve (b) S2 örneğine ait SEM fotoğrafları .....	85

3.13. Cu-Zn-Sn alaşımında ısıl işlem sonrası basma zoru uygulanmış, (a) S3 ve (b) S4 rneklelerinin yüzey gözlemlerine ait SEM fotoğrafları .....	87
3.14. Cu-Zn-Al alaşımında 850 Ç’de homojenleştirme sonrası, a) hızlı soğutulmuş A1 örneğinden ve b) yavaş soğutulmuş A3 örneğinden alınan XRD desenleri .....	88
3.15. Cu-Zn-Al alaşımında 850 Ç’de homojenleştirme sonrası, a) yavaş soğutulan A2 örneğinden ve b) ısıl işlem ve deformasyon etkisinde olan A4 örneğinden alınan XRD desenleri .....	96
3.16. Cu-Zn-Ni alaşımında 950C’de homojenleştirme sonrası, a) hızlı soğutulmuş N1 ve b) yavaş soğutulmuş N2 rneklelerinin XRD kırınım desenleri .....	99
3.17. Cu-Zn-Sn alaşımında 750 Ç’de homojenleştirme sonrası, a) hızlı soğutulmuş S1 ve b) yavaş soğutulmuş S2 rneklelerinin XRD kırınım desenleri .....	101
3.18. Cu-Zn-Al alaşımında 850 Ç’de homojenleştirme sonrası, a) A1 ve b) A3 rneklelerinde gözlenen sıcaklığa bağlı ısı akışı değişimi.....	104
3.19. Cu-Zn-Al alaşımında, homojenleştirme sonrası yavaş soğutulmuş A2 rneğinde gözlenen sıcaklığa bağlı ısı akışı değişimi.....	105
3.20. Cu-Zn-Ni alaşımında 950 Ç’de homojenleştirme sonrası, a) hızlı soğutulmuş N1 ve b) yavaş soğutulmuş N2 rneklelerinde gözlenen sıcaklığa bağlı ısı akışı değişimi .....	107
3.21. Cu-Zn-Sn alaşımında 750 Ç’de homojenleştirme sonrası, a) hızlı soğutulmuş S1 ve b) yavaş soğutulmuş S2 rneklelerinde gözlenen sıcaklığa bağlı ısı akışı değişimi.....	108

## SİMGELER DİZİNİ

### SİMGE

$A_s$	Martensite-austenite ters dönüşümünün başlama sıcaklığı
$A_f$	Martensite-austenite ters dönüşümünün tamamlanma sıcaklığı
$M_s$	Austenite-martensite faz dönüşümünün başlama sıcaklığı
$M_f$	Austenite-martensite faz dönüşümünün bitiş sıcaklığı
$T_0$	Austenite-martensite fazların dengede bulunduğu sıcaklık
$\Delta G^{A-M}$	Sürücü kuvvet temsil eden serbest enerji değişimi
$G^A$	Ana fazın Gibbs serbest enerjisi
$G^M$	Ürün fazın Gibbs serbest enerjisi
$\Delta G_c$	Ana fazdan martensite faza dönüşümde meydana gelen kimyasal enerji
$\Delta G_s$	Ana faz ve martensite faz arası yüzey enerjisi
$\Delta G_{nc}$	Kimyasal olmayan enerji
$d$	Kristal yapıda düzlemler arası uzaklık
$\Delta d$	Kristal yapıda düzlemler arası uzaklık değişimi
$\beta$	Elektron konsantrasyonu 1.5 civarında olan austenite faz (kübik yapı)
$\beta_1$	DO <sub>3</sub> türü ana faz yapısı
$\beta_2$	B2 türü ana faz yapısı
$\beta_3$	L2 <sub>1</sub> türü ana faz yapısı
$\beta_1'$	18R tipinde martensite yapı
$\gamma_1'$	2H tipinde martensite yapı
$\alpha_1'$	6R tipinde martensite yapı

$\beta_1''$	18R+2H tipinde martensite yapı
$\beta_2'$	9R tipinde martensite yapı
$\gamma_2'$	2H tipinde martensite yapı
$\alpha_2'$	3R tipinde martensite yapı
$\beta$	Monoklinik martensite kristal yapıya ait distorsiyon açısı



## KISALTMALAR DİZİNİ

fcc	Yüz merkezli kübik yapı
bcc	Hacim merkezli kübik yapı
bct	Hacim merkezli tetragonal yapı
hcp	Sıkı paketlenmiş hekzagonal yapı
EDS	Elektron Dağılım Spektroskopisi
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kırınımı

## 1. GİRİŞ

Bakır ve bronz insanların ilk kullandıkları metal malzemelerdir. Bakırdan daha yüksek dayanımlı ve bir bakır alaşımı olan bronz M.Ö. 2500 yıllarında üretilerek kullanılmaya başlanmıştır. Dolayısıyla Bronz Çağı insanlar için önemli bir aşamayı temsil eder. Tarihin ilk zamanlarından orta çağa kadar, insanlar tarafından en fazla kullanılan metal olan bakır, demirin silah yapımında kullanılması ile yerini ona bırakmıştır. 19. yüzyılın sonuna doğru elektroteknikğin gelişmesi, elektriği çok iyi ileten saf bakıra duyulan gereksinmeyi giderek arttırmıştır. Bunun yanı sıra bakır ve bakır bazlı alaşımlar, yüksek elektrik ve ısı iletkenlikleri, kolay şekil alınabilir olma özellikleri, yüksek korozyon direnci ve bazı alaşım sistemlerinde iyi mekaniksel özellikleri dolayısıyla pek çok farklı endüstriyel uygulama alanı içinde kendine yer edinmiştir. Bakır bazlı alaşımlar, kompozisyonları içinde bakır ağırlıklı olmak üzere, en çok yaygın olarak alüminyum, çinko, kalay ve nikel gibi bir çok elementle oluşturulmaktadır.

Günümüzde endüstriyel uygulamalarda ve araştırmalarda metal ve alaşımlar için oldukça kendinden söz ettiren akıllı ya da “hafızalı” terimleri, farklı sıcaklıklarda malzemelerin istenilen şekle girebilme kabiliyeti sergileyen malzemeler için kullanılmaktadır. Şekil hatırlamalı alaşımlar, akıllı malzemelerin tipik bir sınıfıdır ve yüksek sıcaklıklardan soğutulması üzerine martensitik dönüşüm olarak adlandırılan yer değiştirme dönüşüme maruz kalır. Bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar, martensitik şartlarda dış bir kuvvet uygulanmasıyla kolaylıkla deforme edilebilir ve bu nedenle uygulanan kuvvetin kaldırılması üzerine deforme edilmiş şekil ortaya çıkar ve uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldıktan sonra ters dönüşüm

sıcaklığına ısıtılması üzerine deforme edilmemiş orijinal şekil yeniden kazanılabilir<sup>(1)</sup>. Uygulanan bu işlemler sonunda deformasyon öncesi orijinal faza, yani austenite yapıya ulaşılır. Örneğin bu şekilde bir dönüşüm mekanizması ile orijinal şeklini tekrar kazanması, *şekil hatırlama olayı* olarak adlandırılır<sup>(2-7)</sup>.

Şekil hatırlamalı bakır bazlı alaşımlar,  $\beta$ -faz bölgesinde Cu-Zn ve Cu-Al sistemleri ile uygulama alanları bulmaktadır. Genel olarak bu malzemeler, oldukça düşük sıcaklıklarda plastik olarak deforme edildikten sonra, daha yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında, deformasyondan önceki şekillerine geri dönerler. Malzemenin sadece ısıtma ile şeklini hatırlayabilmesi “*tek yönlü şekil hatırlama*” olarak isimlendirilir. Eğer malzeme, ısıtmayı takiben tekrar soğutulduğunda da değişim gösteriyorsa malzemenin “*iki yönlü şekil hatırlama*” olayı gösterdiği söylenir<sup>(8-10)</sup>.

Martensitik dönüşüm mekanizmaları olarak tanımlanan ve 1950’lerin sonlarında gelişen kristalografik teori olgusu, şekil hatırlamalı alaşımlarda da gözlemlendi. *Martensitik faz dönüşümleri*, kimyasal kompozisyonun değişmez kaldığı, ancak atomların yeni kristal örgüde organize oldukları difüzyonsuz ilk düzenli faz geçişleridir. Bu ana fazda kristal yapısı içinde çekirdekler martensitik faz dönüşümünü yönlendirir. Morfolojik olarak martensitik faz, ana fazın kristal yapısına nazaran kristalografik yönelimi iyi tanımlanmış ince plakalar, iğnesel ya da çubuk biçiminde oluşmaktadır. Martensitik faz dönüşümlerinin kristalografik özellikleri üzerine yapılan çalışmalarda martensite (ürün faz) ve austenite (ana faz) yapı arasında sınır özelliği taşıyan, bozulmamış ve dönmemiş olan düzlem “*habit düzlemi*” olarak adlandırılır. Ana ve martensite fazın bağlantısı, elastik bir zorlanmaya maruz kalmadan meydana gelmektedir<sup>(11-13)</sup>. Martensite mikroyapılar, her biri dört farklı martensite plaka varyantından oluşan kendi kendine oluşmuş

martensite plaka gruplarından oluşmaktadır. Her bir  $\beta$  tanesinde altı farklı grup oluşmaktadır<sup>(14)</sup>.

Martensitik dönüşüm davranışı üzerinde alaşımın kompozisyonu ve ısı işlemlerin etkili olduğu bilinmektedir. Bu konu üzerinde pek çok çalışma yapılmaktadır<sup>(15)</sup>. Martensitik dönüşümlerde alaşımın kompozisyonu ve ona uygulanan ısı işlemler kadar ana fazın mikroyapısal özellikleri de oldukça önemlidir. Dönüşüm öncesi ana fazda bulunan örgü kusurlarının martensitik dönüşüm süresince atomların düzenli bir şekilde yeniden dizilimlerini etkilemesi beklenir. Genellikle ana fazda farklı türde bulunan bu kusurların etkilerini birbirinden ayırmak oldukça güçtür<sup>(16)</sup>.

Şekil hatırlama özelliği 1970'lerde Cu-Zn-Al alaşımında gözlemlendi. Bu alaşımları bugün çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır<sup>(17)</sup>. Ni-Ti alaşımları kadar iyi olan şekil hatırlanmalı Cu-bazlı alaşımlar yüksek geri dönüşümü ve düşük maliyetleri sebebiyle geniş araştırma alanına sahiptir. Ancak ana-fazdan ayrışma ve martensitik kararlılık şekil hatırlama performansını azaltabileceğinden problemlidir<sup>(18)</sup>.

## 1.1. Kaynak Özetleri

Cu-bazlı şekil hatırlanmalı alaşımlarda martensitik geçişin termodinamik ve kinetik özellikleri sistemin termomekaniksel geçmişine çok duyarlı olduğu bilinmektedir. Martensitik dönüşümler difüzyonsuz karakteristiktir ve anılan ürün faz, bu özelliklerinden dolayı dönüşüm öncesi mevcut düzenli ana fazın özelliklerini aynen taşır. Cu-bazlı alaşımların  $\beta$ -fazları yüksek sıcaklıklarda düzensiz b.c.c yapısına (A2) sahiptir ve soğutulma işlemleri boyunca  $A2 \rightarrow B2$  (CsCl tipi düzen) ve

B2→DO<sub>3</sub> (Fe<sub>3</sub>Al tipi düzen) ya da B2→L2<sub>1</sub> (Cu<sub>2</sub>AlMn tipi düzen) geçişleri olmak üzere iki düzen geçişi gerçekleşmektedir. B2 ya da DO<sub>3</sub> (L2<sub>1</sub>) düzenli yapısından geçişle meydana gelen martensitik dönüşümler 9R ve 18R uzun periyodik yığılan düzenli yapılar olarak adlandırılmaktadır<sup>(1, 19)</sup>.

Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarında β-faza geçiş işleminden sonra büyük tane büyüklüğü, alaşımın yapısında Zr, Ti gibi tane inceltme elementleri ilavesi ile engellenebilmektedir. Böylesi elementler β-faza geçiş boyunca tane gelişimini engelleyen tane sınırları boyunca çökelti oluşumuna neden olmaktadır. Araştırmada incelenen Cu-Zn-Al alaşımı için 820 °C'de β-faza geçiş işleminin hemen ardından suda soğutulmasından sonra difüzyon için yeterli zaman olmadığından α-çökeltilerin engellenebildiği tespit edilmiştir. Ayrıca kritik miktarda deformasyonun uygulanması martensite öncesi katı-katı hal geçişlerine katkıda bulunmaktadır. Soğuk işlemeyle etkilenen dislokasyon austenitenin martensitik örgüye dönüşümünü engelleyebilmektedir. Dislokasyonlar, martensitik dönüşümün karakteristik sıcaklıklarını değiştirebilmektedir<sup>(16)</sup>.

Tipik olarak yüzde ağırlıkça Cu-(%19-%30)Zn-(%4-%8)Al içeren ve *M<sub>s</sub>* sıcaklıkları 73K ile 373K arası kritik sıcaklıklara sahip Cu-Zn-Al türü şekil hatırlamalı alaşımına B, Zr, Mn, Ti, Co gibi bazı tane özelliklerini etkileyen elementler küçük miktarda ilave edilebilir. Üstteki düzenli kompozisyon içinde α, β and γ olmak üzere üçe kadar denge fazı vardır ve böylece α', β' ve γ' olarak gösterilen üç martensitik fazın oluşması da normal olarak beklenir. α ve γ denge fazları genellikle istenmez. Çünkü, bu fazlar martensitik dönüşüm yapmaz. Bu yüzden sadece şekil hatırlamalı davranış için yararlı faz, bcc kristal yapılı, elektron konsantrasyonu e/a 1.48 olan β-fazıdır ve üçlü alaşım sistemlerinde ötektoid

kompozisyona yakın kararlı bölgededir<sup>(20)</sup>. Cu-Zn-Al alaşımlarında ana faz ( bcc yapı) daha yüksek sıcaklıklardan soğutulmayla elde edilen oda sıcaklığındaki yarı-kararlı fazdır. Bu yapı ya termal etkili ya da yada zor etkili martensitik dönüşüme maruz bırakıldığı için “austenite” olarak adlandırılmaktadır<sup>(21)</sup>.

Adachi ve Perkins (1986) tarafından Cu-Zn-Al alaşımında deformasyonun yapısal etkilerini X-Ray toz kırınımı yardımı ile incelemiştir. Çalışmada elde edilen bulgulara göre deformasyon öncesi sadece soğutulma işlemi yapılan örneklerde 18R martensite ve bcc (DO<sub>3</sub>) ana-faz bulunmuştur. Martensitede yığılma hatalarının şiddetleri kadar pik pozisyonları da değişebilmektedir. Gerçekte zorun çok hafif uygulanmasıyla ortadan kaybolan ana-faz pikleri, zor-etkili oluşan martensiteye dönüşüm için zorun çok küçük değerde olduğunu göstermektedir ( $\sigma(\beta_1 \rightarrow \beta_1')$ ). Bu çalışmada ısıl etkinin yanısıra örneklerin farklı deformasyonunda oluşan yapısal değişimlerde incelenmiştir ve farklı deforme edilmiş örneklerde 18R pikleri ve 2H pikleri belirlenmiştir<sup>(22)</sup>. Sampath (2006) tarafından yapılan araştırmada az miktarda Al içeren bir Cu-Zn-Al şekil hatırlatmalı alaşımı, mikroyapı, dönüşüm sıcaklıkları ve diğer faktörler üzerine farklı soğutucu akışkanlar ve soğutma tekniklerinin etkisinin incelendiği araştırmada, (a) elde edilen martensitenin birbirleri ile uyumlu 18R yığılma düzenine sahip olduğu; (b) Cu-Zn-Al alaşımlarının yaşlandırılması ya da soğutulması süresince martensitik kararlılığın kaçınılmaz olmasına rağmen uygun ısıl işlemlerle önlenebileceğini; (c) doğrudan tuzlu-su çözeltisi içerisinde soğutulması üzerine %100 martensite oluştuğu, halbuki su ve yağ gibi başka ortamlarda soğutulması üzerine bir miktar austenitenin  $\alpha$ -faza dönüştüğünü; (d) mevcut  $\alpha$ -fazının mikroyapıyı değiştirdiği ve sırasıyla dönüşüm sıcaklıklarını ve şekil hatırlama etkisine etkilediğini; (e) düzensiz çökelme ve blok biçiminde  $\alpha$ -faz parçacıkları

dönüşüm sıcaklıkları değiştiği için iyi bir şekil hatırlama etkisi elde edebilecek şekilde engellenebileceğini göstermişlerdir<sup>(23)</sup>. Sampath (2007) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise şekil hatırlamalı alaşımlarda tane büyüklüğünün alaşımın dönüşüm sıcaklığına, zorlanmada şeklin geri dönüşümüne, sertliğine, mukavementine ve sünekliğine etkileri bakımından önemli rol oynadığını göstermiştir<sup>(24)</sup>. Ayrıca kompozisyona Zr ve Mn ilave edilmesi Cu-Zn-Al alaşımında ana-faz ve martensite-fazın yapısının sırasıyla DO<sub>3</sub> ve M18R<sub>1</sub> olarak değişmediği görülmüştür<sup>(25)</sup>.

Şekil hatırlama için ön gereksinim austenite içinde düşük sıcaklık fazına (martensite) difüzyonsuz dönüşmesidir. Tersinir şekil değişikliği elde etmek için örgü kusurlarına neden olmaksızın dönüşüm tersinir olmalıdır. Mühendislik uygulamaları önceleri NiTi ikili alaşım sistemlerini temel alan alaşımlar üzerine kurulmuştur. Bunun için en önemli sebep, yapısal özelliklerinin (akma dayanımı-sertlik) ve NiTi alaşımlarının tersinirliğinin oldukça iyi olmasındandır. Fakat bu tür malzemelerde alaşım elementlerinin maliyeti yüksektir ve yüksek fabrikasyon süreci gerektirir. Bir başka dezavantajı da, 100 °C civarında sınırlı austenite başlama sıcaklığıdır. Diğer taraftan Cu-Al-Ni ya da Cu-Zn-Al gibi Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımların maliyeti çok daha ucuzdur. Aynı zamanda bu alaşımların dönüşüm sıcaklıkları da 200 °C ye kadar geliştirilebilmektedir. Örgü kusurlarının (boşluklar, dislokasyonlar, tane sınırı ve çökeltiler) her biri yapısal özellikleri gibi, dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm zorlanmaları gibi fonksiyonel özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır<sup>(16)</sup>.

### 1.1.1. Çalışmanın Amacı

Metal ve alaşımların, çeşitli mekanik ve termodinamik şartlar altında sergilediği bir çok şaşırtıcı özelliği henüz tam olarak anlayamamıştır. Özellikle ısı, mekanik, termodinamik ve bunların farklı kombinasyonları gibi fiziksel etkilere maruz kalan bazı metal ve alaşımlarda görülen mikroyapısal değişimler ve bu değişimleri kontrollü gerçekleştirebilme isteği, sürekli yeni çalışmalara ivme kazandırmaktadır. Malzemelerde istenilen özelliği elde etmek için kullanılan yöntemlerden biri de faz dönüşümleridir. Metal ve alaşımlarda austenite faza dışardan sıcaklık ve zor etkisinin ayrı ayrı veya birlikte uygulanmasıyla meydana gelen martensitik faz dönüşümleri sonuçları bakımından oldukça önemli endüstriyel etkilere sahiptir. Şekil hatırlamalı alaşımların ortak özelliği termoelektik martensitik dönüşüm göstermeleridir. İçinde bulunduğumuz teknoloji çağı; malzeme alanındaki ilerlemelere bağlı olarak gelişmektedir. Bu noktada daha ekonomik olması nedeniyle bakır bazlı şekil hatırlatmalı alaşımlar teknolojik açıdan önemlidirler ve endüstride birçok alanda kullanılmaktadırlar.

Bakır bazlı alaşımlar; korozyon direnci, iletkenlik ve mekanik özelliklerinden dolayı farklı endüstriyel uygulama alanlarına sahiptir. Cu-Zn alaşımları prinç olarak endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Nitekim ikili alaşımların özelliklerini geliştirmek için çeşitli üçlü alaşım sistemleri üzerine çalışmalar halen yapılmaktadır. Bunun yanı sıra özel amaçlar doğrultusunda ısısal ve mekanik özelliklerini daha iyi geliştirmek için bu alaşımlara diğer elementler de ilave edilebilmektedir. Böylece amaca uygun özelliklere sahip malzeme üretimi ve bunların fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çalışmaları bir süreç olarak devam etmektedir.



Bu doktora tezi çalışması kapsamında, Cu-Zn bazlı Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn alaşımlarında ısısal (farklı soğutma hızı) ve mekanik (basma zoru) etkiler sonucunda alaşımların mikroyapılarında ve mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimlerin morfolojik, kristalografik, kinetik ve termodinamik yönden farklı özellikleri açıklanmaya çalışılacaktır. Bu noktada, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn alaşımlarının kompozisyonlarında elementlerin ağırlık oranları elektron dağılım spektroskopisi (EDS) tekniği ile, mikroyapısı üzerinde termal, mekanik ve her iki işlemin birlikte etkisi, taramalı elektron mikroskop (SEM), X-ışınları kırınımı (XRD), diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ve basma-zoru testi yöntemleri kullanılarak incelenecektir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Martensitik Dönüşümler

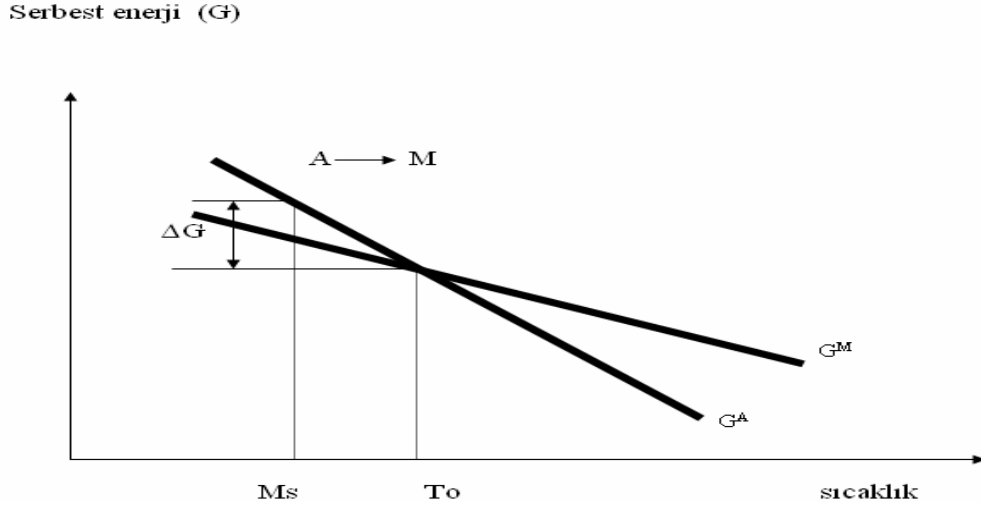
Ana fazda yüksek sıcaklıkta bir çelik aniden soğutulursa sertleşir. Örnek parlatılıp, asitle dağlandıktan sonra bir mikroskopla gözlenirse son derece bir iyi yapı gözlenir. Çelikte oluşan bu yapı, ünlü Alman malzeme bilimcisi Adolf Martens tarafından “martensite” olarak adlandırılmıştır. Daha sonraları bu yapının, bütünüyle atomik difüzyon olmaksızın bir örgü dönüşümünden sonuçlandığı görüldü. Böylesi dönüşümlerle austenite ana kristal yapıdan meydana gelen kristaller martensite olarak ve atomik difüzyon olmaksızın örgü dönüşümleri, “martensitik dönüşüm” olarak adlandırılır. Difüzyonsuz martensitik dönüşüm çelikten başka pek çok metalde, alaşımda ve bileşimde gözlenildiği için, bugün “martensitik dönüşüm” terimi, katılarda faz dönüşümünün önemli bir türü olarak yaygın olarak kullanılmaktadır<sup>(12, 26)</sup>.

Clapp (1995), ana ve ürün fazlar arasında belirli kristalografik dönme ve heterojen çekirdeklenme özelliklerine sahip martensitik dönüşümü; bir atom takımının, şekil değişimi ortaya çıkaracak şekilde, bir ara yüzey boyunca topluca hareketi ile oluşan bir faz dönüşümü olarak tanımlamaktadır. Martensitik dönüşümlerde belli bir kristal yapıya sahip malzeme fiziksel etkilere maruz kaldığında daha düşük serbest enerjili düşük sıcaklık fazındaki yeni bir kristal yapıyı tercih eder. Yüksek sıcaklık fazına austenite, düşük sıcaklık fazına da martensite adı verilir<sup>(27)</sup>. Burada dönüşüm bölgesinde iki faz uyum içerisindedir ve atomik bir difüzyon olmaksızın bir yer değiştirme geçişi olduğu için, kompozisyon bütün dönüşüm boyunca sabittir. Martensitik dönüşüm esnasında atomik komşulukların

değişmediği austenite fazın atomik düzeni aynı şekilde martensite faza aktarılır<sup>(13, 19)</sup>. Martensitik dönüşüm bir örgü dönüşümünü, kesme deformasyonunu ve atomik hareketi içine alır. Martensitik dönüşüm, metal ve alaşımlarda görülen birinci mertebeden bir yapısal faz dönüşümü olup austenite (ana) faza dışarıdan uygulanan sıcaklık ve zorun ayrı ayrı veya her iki etkenin birlikte etkisiyle martensite (ürün) fazın elde edilmesi olayıdır<sup>(28, 29)</sup>. Martensite oluşumu sırasında austenite yapıya dışarıdan uygulanan mekanik zorlar dönüşümü etkiler. Uygulanan bu küçük zorlar ana fazın bozulmasına yol açacağı için martensite oluşumu ile mekanik zor arasında fiziksel ilişki kurulabilmektedir<sup>(30)</sup>.

Kristal yapı hızla soğutulursa kritik bir  $M_s$  sıcaklığından sonra, austenite kristal yapı içerisinde martensite yapı oluşmaya başlar. Bu  $M_s$  sıcaklığına martensite başlama sıcaklığı denir.  $M_s$  sıcaklığında başlayan martensite dönüşüm belli bir sıcaklık aralığında devam eder ve durur. Dönüşümün bittiği bu sıcaklığa martensite bitiş sıcaklığı ( $M_f$ ) denir. Martensite haldeki dönüşmüş örnek ısıtılınca tekrar ana faz olan austenite yapıya dönüşür. Bu nedenle martensite dönüşüm tersinir bir olaydır. Ters dönüşüm de martensite dönüşümde olduğu gibi belli bir sıcaklıkta başlayıp belli bir aralıkta devam ettikten sonra tamamlanır. Bu sıcaklıklar da austenite başlama ( $A_s$ ) ve austenite bitiş ( $A_f$ ) sıcaklıkları olarak adlandırılır<sup>(7)</sup>.

Martensitik faz dönüşümü, örnek sıcaklığının hızla düşürülmesi veya austenite yapıya dıştan uygulanan bir mekanik zor ya da her ikisinin aynı anda uygulanmasıyla meydana gelir. Martensitik dönüşümler kompozisyon değişimi ile ilgili olmadığı için, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak martensite fazın ve ana fazın serbest enerji eğrisi şematik olarak Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



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

Burada  $T_0$ , iki faz arasında termodinamik denge sıcaklığını temsil etmektedir. değişik alaşımlar için farklı değerlere sahiptir. ( $T_0 - M_s$ ) sıcaklık farkı, fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjiyi, bu enerji de dönüşüm için gerekli sürücü kuvveti doğurur bu Şekil 2.1’de görülmektedir. İki fazın serbest enerjilerinin eşit olduğu  $T_0$  kritik sıcaklığının altında bir sıcaklıkta martensitenin serbest enerjisi austenitenin serbest enerjisinden daha küçük olmaya başladığında, martensitik dönüşüm (austeniteden-martensiteye) meydana gelmektedir. Ancak dönüşüm arayüzey enerjisi ve dönüşüm zorlanma enerjisi gibi çok fazla kimyasal olmayan serbest enerji gerektirdiği için, her iki fazın kimyasal serbest enerjisindeki farklılık gerekli olan kimyasal olmayan serbest enerjiden daha büyük değilse, dönüşüm başlamayacaktır. Sıcaklık  $M_f$  ile gösterilen kritik bir sıcaklığa azalana kadar dönüşüm devam etmektedir. Şekil hatırlamalı alaşımlar zorun yokluğunda martensitik fazdan ısıtıldığında, ters dönüşüm (martensiteden austeniteye)  $T_0$  dan daha yüksek bir

sıcaklık olan  $A_s$  austenite başlama sıcaklığında başlamaktadır. Dönüşüm austenite bitiş sıcaklığı  $A_f$  ye kadar devam eder ve malzeme tamamen austenite faza dönüşür. Sürücü kuvvet ters dönüşüm için de gereklidir, bu durumda da  $T_0$  üzerinde yeterli bir  $A_s$  yüksek sıcaklığına çok hızlı ısıtılmalıdır<sup>(13, 28)</sup>.

Şekilde  $\Delta G^{A \rightarrow M} \Big|_{M_s} = G^M - G^A$  martensitik çekirdeklenme için sürücü kuvveti temsil etmektedir. İki faz arasındaki Gibbs serbest enerji farkı dönüşüm için gerekli sürücü kuvvetin kaynağını oluşturmaktadır. Bu fark sistemin sıcaklığına veya uygulanan zorun düzeyine bağlıdır<sup>(19)</sup>. Verilen eşitlikte  $G^M$  ve  $G^A$  sırasıyla martensite ve ana fazın Gibbs serbest enerjisini temsil etmektedir. Aynı argümanlar ters dönüşüm için de uygulanmaktadır. Böylece,  $T_0$  yaklaşık olarak  $1/2(M_s + A_s)$  dir. Martensitik dönüşüm üzerine Gibbs serbest enerjisindeki bir değişim,

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad (1)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada  $\Delta G_c$  ana fazdan martensiteye yapısal değişiminde meydana gelen kimyasal enerji terimi,  $\Delta G_s$  ana faz ve martensite faz arasında yüzey enerji terimi,  $\Delta G_e$  martensite civarında elastik enerji terimi ve  $\Delta G_{nc} = \Delta G_s + \Delta G_e$  kimyasal olmayan enerji terimidir<sup>(8)</sup>.

Aynı zamanda denge sıcaklığındayken dışarıdan uygulanacak bir mekanik zor ile,  $M_s$  sıcaklığı  $T_0$  sıcaklığının çok altına düşmeden dönüşüm başlayabilir. Çekirdeklenme ve büyüme için gerekli serbest enerji bu dönüşümden sorumludur. Çekirdeklenme olayının klasik yaklaşımda homojen veya heterojen dağılımlı olarak ortaya çıkabileceği ifade edilmekteyse de, özellikle dislokasyon türü çizgisel yapı kusurlarından oluştuğu bilinen martensite çekirdekleri için, ana kristal yapıda

homojen bir dağılım düşünülmesi kristalografik açıdan mümkün değildir. Böylece austenite yapı içerisindeki aktif çekirdeklenme merkezleri, dönüşümün başlarında martensite çekirdekçiği olarak belirir ve dönüşüm ilerledikçe bu çekirdekçikler büyüyüp, üç boyutta genişleyerek, austenite yapı içerisinde faz dönüşümünü gerçekleştirir<sup>(30)</sup>. İfade edilen çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasında zorun rolünü, dönüşümün gerçekleşmesinde tetikleme görevi olarak tanımlanabilir. Bu şekilde oluşan bir dönüşüm, termal etkiyle önceden oluşmuş çekirdeklenme yerlerinde fakat zor etkisiyle gerçekleşir. Yani, uygulanan zor ile yeni çekirdeklenme oluşmaz ancak zor öncesi var olan çekirdeklenme noktalarında oluşum gerçekleşir. Bu şekilde oluşan martensite, *zor-etkili martensite (stres-induced)* olarak isimlendirilmektedir. Tersine dönüşüm, plastik deformasyon ile ve yeni çekirdeklenmeler oluşarak meydana geliyorsa bu durumda oluşan martensite, *zorlanma-etkili martensite (strain-induced)* olarak adlandırılır. Zor-etkili ve zorlanma-etkili martensiteler birbiri ile karşılaştırıldığında her ikisi de zor etkisiyle oluşmasına karşın çekirdeklenmelerinin farklı olduğu görülmektedir<sup>(29, 31)</sup>.

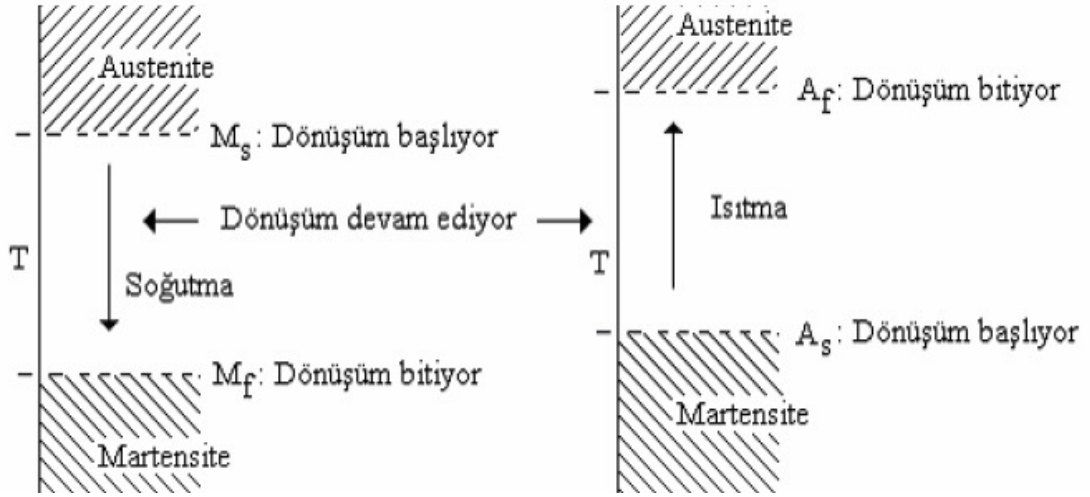
Martensitik dönüşüm kinetik olarak incelendiğinde, atermal ve izotermal özellikli olmak üzere iki farklı oluşum gözlenir. Bu oluşumlar, martensite miktarının zamana ve sıcaklığa bağlı oluşuna göre sınıflandırılır. Daha önce bahsettiğimiz gibi martensitik dönüşümlerin çoğunda, reaksiyon bir  $M_s$  sıcaklığında başlar ve sıcaklığın düşüşüyle beraber devam eder. Soğutma durdurulduğunda reaksiyonda dururken yeniden devam ettirildiğinde dönüşüm tekrar gerçekleşir ve martensite bitiş sıcaklığına ( $M_f$ ) ulaşıldığında sona erer. Yani, reaksiyon oluşumu yalnızca sıcaklığın değişimine bağlıdır. Bu tür reaksiyonlar sonucu oluşan martensite, *atermal martensite* olarak adlandırılır. Bakır alaşımlarında gözlenen martensiteler genelde atermal olarak gerçekleşir. Bu tür dönüşümler, yüksek dönüşüm hızına sahip olduğu

için martensite kristallerin büyüme sürecini gözlemek son derece güçtür. Ayrıca dönüşümün çok hızlı patlama reaksiyonu şeklinde gerçekleşmesi şekil hatırlama olayının gözlenememesini sağlar. Atermal özellik gösteren martensite faz dönüşümlerinin genel kinetik özellikleri şu şekilde sıralanabilir<sup>(11, 30)</sup>:

- Dönüşüm miktarı zamandan bağımsızdır.
- Dönüşüm miktarı sıcaklığın fonksiyonudur.
- Dönüşüm hızı sıcaklığa bağlı değildir.
- Soğutma ile elde edilen ürün faz daha sonra yüksek sıcaklıklarda tekrar ana faza dönüşebilir.
- Plastik zorlanma atermal dönüşümü etkileyebilir.

Bazı alaşımlarda ise martensitik dönüşüm, *izotermal* ve gözle izlenebilecek kadar yavaş olabilir. Bu tür reaksiyonlarda, çekirdeklenme sabit 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 gösterebilir. İzotermal reaksiyonlarda kritik adım çekirdeklenme olarak gösterilir. Reaksiyon, oluşan çekirdeklerin büyümesinden daha çok yeni plakaların çekirdeklenmesi ile ilerler<sup>(12)</sup>. Atermal dönüşümde, Austenite fazdaki örneğin sıcaklığı düşürülürse belli bir  $M_s$  sıcaklığına (yani  $T = M_s$ 'de) gelindiğinde austenite yapı martensite yapıya dönüşür ve dönüşüm tamamlanır. Bazı durumlarda martensite,  $M_s$  sıcaklığının altında veya üstünde atermal olarak oluşabilir. Dönüşüm çok hızlı olup patlama reaksiyonları şeklinde olduğundan bu dönüşümde şekil hatırlama olayı gözlenmez. İzotermal dönüşümde ise austenite haldeki örneğin sıcaklığı düşürülerek belli bir  $M_s$  sıcaklığına gelindiğinde austenite yapı içinde martensite yapı oluşmaya, başlar.

Sıcaklık düşüŖü ile dönüşüm devam eder ve  $M_f$  sıcaklığında tamamlanır. Bunun tersi de mümkündür. Martensite fazdaki alaşım ısıtılınca  $A_s$  sıcaklığında, austenite yapı oluşmaya başlar ve  $A_f$  sıcaklığında, yapı tamamen austenite faza dönüşür.



**Şekil 2.2.** Austenite yapıyla martensite yapı arasındaki izotermal dönüşümü karakterize eden sıcaklıklar

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi,  $A_s$  sıcaklığı  $M_f$  sıcaklığıyla aynı değerde değildir. İzotermal dönüşüm belli bir sıcaklıkta ani olarak başlayıp bitmediğinden ve belli bir sıcaklık aralığında devam ettiğinden bu dönüşümün olduğu alaşımlarda şekil hatırlama olayı gözlenir<sup>(12)</sup>.

Martensitik dönüşümlerin atermal ya da izotermal olması birinci derecede malzemelerin kimyasal kompozisyonuna bağlıdır. Bununla beraber aynı alaşımda ısıl davranışa bağlı olarak hem atermal hem de izotermal dönüşüm gözlenebilir. Bunun nedeni, farklı ısıl etki sonucu austenite yapının tane boyutlarının değişmesidir. Öte yandan kimyasal kompozisyon bağımlılığından dolayı meydana



gelen bu iki tür dönüşüm için; dönüşüm sıcaklıkları, dönüşüm miktarı ve dönüşüm sonrası ürün faz yapıları ve morfolojileri farklıdır<sup>(12)</sup>.

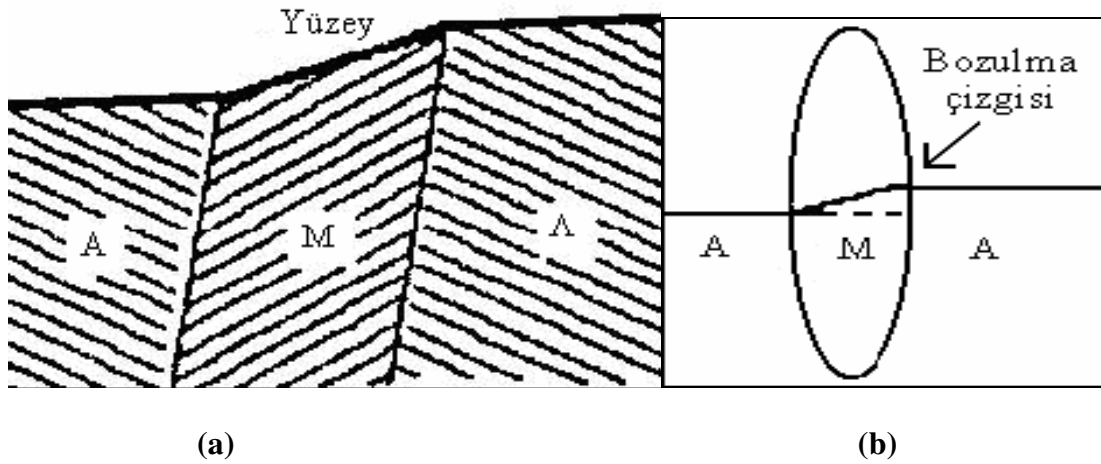
### 2.1.1 Martensitik Dönüşümlerin Genel Karakteristiği

Martensitik dönüşümler çoğu metaller, alaşımlar ve bileşiklerde gözlenmiştir. Martensitik dönüşüm katılardaki bir katı-katı faz dönüşümünü ifade eder. Martensitik faz dönüşümlerini diğer katı hal dönüşümlerinden ayıran temel karakterleri aşağıda şu başlıklar altında özetlenebilir<sup>(28, 29)</sup>:

- Martensitik faz, ara bir katı çözeltidir. Dönüşüm, sınırlı bir şekil değişikliğiyle meydana gelir. Ana faz durumunda, örneğin yüzeyi düzeltilip parlatıldıktan sonra sıcaklığı düşürülürse yüzey üzerinde meydana gelen martensitik fazlı bazı bölgeler Şekil 2.3.a'daki gibi kabartılar şeklinde gözlenir. Şekil 2.3.b'de görüldüğü gibi austenite yapı ile martensite yapı arasındaki sınırdaki bozulma çizgisi ortaya çıkar.
- Dönüşüm difüzyonsuzdur. Yani kristaldeki atomların dönüşüm öncesindeki komşulukları dönüşüm sonrasında da korunur. Martensitik faz dönüşümleri difüzyon işlemi içermeyen kristal yapıların elastik olmayan deformasyonu ile ilgilidir. Örgü parametrelerinden daha küçük mesafeler civarında atomların ortaklaşa ve birlikte hareketlerinin sonucu meydana gelmektedir. Difüzyonun yokluğu martensitik faz dönüşümünün neredeyse bir anda meydana gelmesini sağlar.
- Bir martensitik dönüşümde bozulmamış olarak kalan ve ana faz ile ürün fazı ayıran düzleme yerleşme düzlemi (habit plane) denir. Ana ve ürün fazı birbirinden ayıran mevcut bir değişmeyen düzlemin (invariant düzlem) bir

sonucu olarak ilk düzenli geçişler olduğu için faz dönüşümleri boyunca ana ve martensite faz ürünleri bir arada bulunmaktadır. Austenite faz ile martensitik faz örgüleri arasında sınırlı bir dönme bağıntısı vardır. İki fazın örgü vektörleri iyi tanımlanmış karşılıklı alaşımın yapısına bağımlı Bain yönelim bağıntılarına sahiptir.

- Birim hücrede elementlerin dönüşümü hacimsel bir üründür ve iyi tanımlanmış düzlemler boyunca bir kesme zorlanmasına neden olmaktadır. Kesme zorlanması çoğu kez birim hücrenin elastik distorsiyonundan daha büyüktür. Bu dönüşüm kristaloğrafik olarak tersinirdir.
- Martensitik fazın kristal yapısı ana austenite fazdan daha düşük simetriye sahip olduğu için, birtakım martensitik varyantlar aynı ana fazın kristalinden meydana gelebilmektedir.



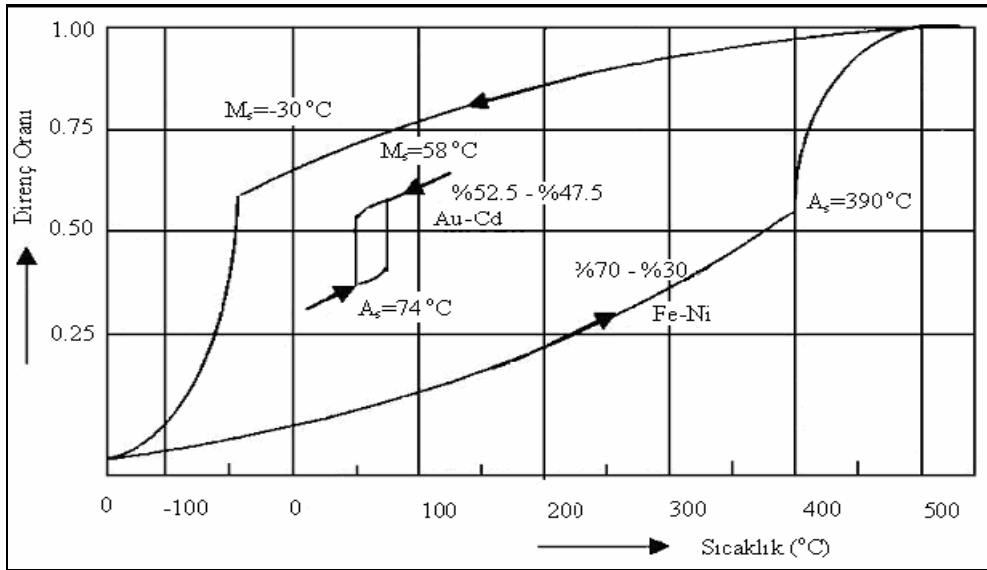
**Şekil 2.3.** Martensitik dönüşüme etki eden bozulma çizgisinin kırılması ve yüzey kabartısının şekli. (a) Yüzey kabartması, (b) Bozulma çizgisi

- Zor ve sıcaklık martensitik dönüşüm üzerinde geniş etkilere sahiptir. İki faz arasında serbest enerjide farklılık kritik değere yükseldiğinde dönüşüm meydana gelmektedir.
- Dönüşümde kristal örgü kusurları da oluşur. Martensitik dönüşümlerde bir ara yüzeyin büyümesiyle ürün faz oluşur. Ara yüzeyin büyümesi esnasındaki hareketler çok düzenli ve hızlıdır. Ayrıca hem çekirdek ara yüzey yapısı hem de dönme bağından arasında paralellik vardır.

Bir martensitik reaksiyonda hacim değişebilir olmakla beraber genelde bu değişim küçük miktarda veya bazı durumlarda hiç gerçekleşmez. Parlatılmış bir alaşım yüzeyinde oluşan martensite kristalleri, çeşitli geometrik özelliklere sahip yüzey kabartıları şeklinde görülür. Optik mikroskop yardımıyla gözlenebilen kabartılar, martensitik dönüşümün makroskopik olarak görülen en belirgin özelliğidir. Martensite kristalleri, malzemelerin cinsine bağlı olarak genelde köşelere doğru uzanan ince plakalar veya mercimek (lenticular) tanesi şeklinde, düz plaka, iğne, kama ve benzeri şekillerde oluşabilir<sup>(32)</sup>. Öte yandan martensite faz bünyesinde kristaloğrafik ikizlenmeler, dislokasyonlar ve nokta kusurları gibi bir çok örgü kusurları ihtiva eder<sup>(12, 26)</sup>. Bir martensitik reaksiyonda, binlerce atomun birlikte hareketi kristal içinde ses dalgalarına yakın bir hızla meydana gelir. Dönüşüm öncesi ana faz düzenli yapıda ise reaksiyon sonucu oluşan ürün faz da düzenli yapıya sahip olur. Austenite yapı mekaniksel kararsızlıktan etkilenir ve reaksiyon belli bir sıcaklıkta kendiliğinden başlar. Benzer şekilde, bir iç enerji farkı yerine uygulanan bir dış zorun oluşturduğu sürücü kuvvet, martensitik reaksiyonun özel bir türü olan mekaniksel ikizlenme meydana getirebilir<sup>(32)</sup>.

## 2.1.2. Faz Dönüşümleri

Martensitik dönüşüm, metal ve alaşımlarda austenite faza dışardan sıcaklık ve zor etkisinin ayrı ayrı veya birlikte uygulanmasıyla martensite fazın elde edilmesi olayıdır. Martensitik dönüşümler, termoelastik ve termoelastik olmayan dönüşümler olmak üzere ikiye ayrılır. FeNi (termoelastik olmayan) ve AuCd (termoelastik olan) alaşımlarında martensite dönüşümlerinde, elektriksel iletkenliğin sıcaklığa karşı değişimi ve ters dönüşümün martensitik dönüşümle birleştiği Şekil 2.4'te görülmektedir. Bu grafikte alaşım oranları Au-%47.5Cd ve Fe-%30Ni dir. FeNi alaşımında dönüşüm sıcaklığının ( $A_s - M_s$ ) histeresisi oldukça geniştir. Bu genişlik yaklaşık olarak 400 °C'dir<sup>(33)</sup>.



Şekil 2.4. FeNi (termoelastik olmayan) ve AuCd (termoelastik olan) alaşımlarında martensite dönüşümlerinin histeresis eğrileri<sup>(28)</sup>

AuCd alaşımında ise bu genişlik oldukça küktür. Bu değer 15 °C'dir. Sürücü kuvvete ve kimyasal olmayan serbest enerjiye ihtiyaç duyulduğunda görülür ki dönüşüm, FeNi alaşımında daha büyük AuCd alaşımında ise küçüktür. Burada büyük histeresis gösteren FeNi alaşımı termoelastik olmayan bir martensite dönüşümü gösterir. Küçük histeresis gösteren AuCd alaşımı termoelastik bir martensite dönüşümü gösterir. Şekil hatırlamalı alaşımlar termoelastik martensite dönüşü gösterirler. Çünkü, büyüme kinetikleri ve histeresis aralığının küçük olması Şekil hatırlama olayı için gerekli olmaktadır<sup>(34)</sup>.

Martensitik dönüşümler termoelastik ve termoelastik olmayan dönüşümler olmak üzere iki grupta incelenebilir<sup>(30, 33)</sup>. Bu iki dönüşüm arasındaki fark histeresisten kaynaklanır. Isıtma ve soğutma işlemleri altında tersinirlik özelliği sergileyen bazı martensiteler *termoelastik martensite* olarak adlandırılır. Termoelastik martensitik dönüşümler martensite ve ana-faz arasındaki arayüzeylerin hareketi ile ilgilidir. Bu arayüzeyler kristaloğrafik olarak dönüşümün tersinirliğini yöneten ana-fazın çekirdeklenmesinden ziyade martensite plakaların daralmasıyla ters dönüşümü boyunca geri dönme hareketinin bir duyarlılığıdır<sup>(13)</sup>. Bu tip dönüşümlerde martensite plakaların büyümesi ve tekrar geriye küçülmesi, termal ve elastik etkiler arasındaki bir denge altında meydana gelir ve böylece tersinirlik sağlanır<sup>(19, 35, 36)</sup>. Termoelastik dönüşümlerde histeresis dar ve dönüşüm yüzdesi yüksek, termoelastik olmayan dönüşümlerde ise, histeresis geniş ve dönüşüm yüzdesi küçüktür. Termoelastik dönüşümde austenite faz soğutulurken,  $M_s$  sıcaklığında alaşım içinde kimyasal serbest enerjinin en düşük olduğu noktalarda martensitik plakalar oluşmaya başlar. Sıcaklığın düşmesiyle oluşan plakalar büyür ve bu plakalara yenileri eklenerek bu işlem, kristal tamamen martensite faza dönüşünceye kadar devam eder ve  $M_f$  sıcaklığında dönüşüm tamamlanır. Bundan sonra örnek

sıcaklığı  $A_f$ 'nin üzerine çıkarılırsa ters dönüşüm meydana gelir. En son oluşan martensite plakalardan başlamak kaydıyla örnek tamamıyla austenite yapıya tekrar döner. Bu durumda termoelastik martensitik faz dönüşümünde sadece orijinal kristal yapı ve yönelimi eski halini almakla kalmayıp mikroyapı da önceki halini hatırlar<sup>(2)</sup>.

Termoelastik olmayan dönüşümler ise başlıca demir alaşımlarında meydana gelmektedir çekirdeklenme ve büyümenin oluşmasıyla ilerleyen, kalıcı kusurlarla sıkıştırılan martensite-ana faz arayüzeyinin hareketsizliği ile ilgilidir<sup>(13)</sup>. Termoelastik olmayan dönüşümde soğutma sırasında oluşan bir martensite plakası belli bir büyüklüğe kadar gelir fakat soğutma devam etse dahi plakalarda büyüme olmaz. Sabitlenmiş ara yüzey ısıtma sırasında geri hareket etmez. Bunun yerine ana faz, sabitlenmiş martensite plakalar arasında çekirdeklenir ve bir plakaların tamamı orijinal ana faz yönelimine geri dönemez<sup>(37)</sup>.

Bir cisim, denge kuvvetleri etkisi altında en düşük enerjili denge konumunda bulunan atom grubundan oluşur. Homojen olarak dizilmiş atomlar, kararlı denge durumunda belirli bir faz meydana getirirler. *Faz*; sürekli bir madde içinde, kristal özellikleri ve atomların düzenlenişi kendi içinde homojen olan ve fiziksel olarak maddenin diğer kısımlarından ayrılan bir bölge olarak tanımlanır<sup>(26, 38)</sup>. Maddenin içinde bulunduğu çevre koşulları değişirse mevcut enerji dengesi bozulur ve atomlar buldukları konumdan daha düşük enerji gerektiren başka bir konuma geçmeye zorlanırlar. Kitle halinde atomsal hareket sonucu iç yapı değişir ve yeni bir denge yapısı elde edilir. Bir başka ifade ile bir faz başka bir faza dönüşmüş olur. Belirli fazlardan oluşan bir denge yapısının değişik fazlardan oluşan diğer bir denge yapısına geçişi şeklinde oluşan bu olaya *faz dönüşümü* denir<sup>(39)</sup>. Sıcaklık ve basınç gibi dış etkenlerle iç enerjinin değişmesi sonucunda meydana gelen faz dönüşümleri,

atomların dönüşüm esnasındaki hareketlerine bağlı olarak difüzyonlu ve difüzyonsuz faz dönüşümleri olarak iki grupta tanımlanabilir;

i. Herhangi bir metal ya da alaşım atomları, fiziksel bir etkiyle sistem içinde gelişi güzel yer değiştiriyorlarsa bu dönüşüme “difüzyonlu faz dönüşümleri” denir.

ii. Bir metal veya alaşımında atomların komşulukları değişmeden sadece kristal yapı değişiyorsa, bu tür dönüşümlere “difüzyonsuz faz dönüşümleri” denir<sup>(40)</sup>.

Dönüşümün tamamlanmaya başlamasından itibaren her bir dönüşümdeki bireysel atom hareketleri atomlar arası uzaklıktan daha azdır. Bu dönüşümler, atomların birlikte hareketini kapsadığından dolayı “askeri dönüşümler” olarak; difüzyonlu dönüşümler ise atomların birlikte hareketini kapsamadığından ve yer değiştirme atomik boyutlardan büyük olabildiğinden dolayı “sivil dönüşümler” olarak da adlandırılır<sup>(26)</sup>. Metal ve alaşımlarda austenite fazın bir kısmını, atom komşuluklarını değiştirmeden yeni bir faza dönüştüren martensite dönüşümleri, atomların toplu hareketleriyle ortaya çıkan bir faz dönüşümüdür. Martensitik dönüşümün en önemli özelliği difüzyonsuz olarak gerçekleşmesidir. Difüzyonsuz özellikleri nedeniyle martensitik faz dönüşümleri, kristalografik olarak, atomların atomlar arası uzaklıklardan daha küçük uzaklıklarda yer değiştirdikleri dönüşümler şeklinde de tanımlanabilmektedir. Dönüşüm esnasında atomların komşulukları değişmez. Yani martensite fazda atomların komşulukları dönüşüm öncesinde mevcut olan komşulukları ile aynıdır. Bir başka deyişle, bu dönüşümlerde kristalin kompozisyonu değişmeyecektir<sup>(19, 30)</sup>.

## 2.2. Bakır Bazlı Alaşımlar

### 2.2.1. Bakır Bazlı Alaşımlarda Şekil Hatırlama Olayı

Şekil hatırlamalı alaşımların ilk keşfi Chang ve Read (1932) Au-Cd alaşımı ile başlar, daha sonraları 1938’de bu özellik Cu-Zn alaşımlarında gözlenir. 1963 de şekil hatırlama olayı Ti-Ni alaşımında bulunmuştur. 1979 dan önce bunun yalnızca üç alaşıma ait bir özellik olabileceği kanaatine varıldı. Ancak 1970 de aynı olay Cu-Al-Ni alaşımında gözlemlendi<sup>(3, 28, 41)</sup>. Günlük hayatta sıkça karşılaştığımız bu malzeme grubuna örnek olarak, kolay deforme olmayan gözlük çerçeveleri, çay-kahve otomatları, bazı otomobil parçaları, tıp alanında özellikle kalp ve damar hastalıklarında çok yaygın kullanılan tıp gereçleri ve ayrıca sismik uygulamalarda kullanılan darbe sönümleyici malzemeler verilebilir<sup>(42)</sup>.

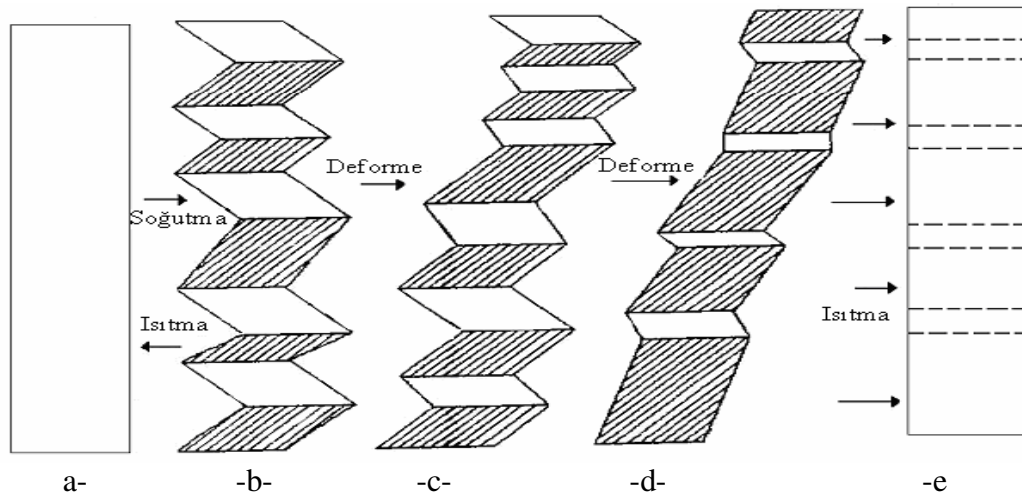
Şekil hatırlamalı alaşımların ortak özelliği, termoelektik martensitik dönüşüm göstermeleridir<sup>(17, 43, 44)</sup>. Şekil hatırlama etkisi kristalografik ters dönüşüm özelliği sergileyen bazı alaşımlarda görülen bir yüksek sıcaklık fazından düşük sıcaklık fazına geçişi gösteren bir olaydır. Bu alaşımlar, kritik bir dönüşüm sıcaklığının altında ve üstünde iki ayrı şekil ve konfigürasyon gösterirler. Martensite bitiş ( $M_f$ ) sıcaklığının altında tamamen martensite fazdaki bir örneğe dışarıdan bir zorun uygulanmasıyla şekli değişir. Uygulanan zor ortadan kaldırılınca örnek, deforme edilmiş şeklini korur. Oluşan plastik deformasyonun ortadan kaldırılması için deforme edilen örneğin sıcaklığı austenite bitiş sıcaklığının ( $A_f$ ) üzerinde olacak şekilde arttırılır. Örneğe uygulanan bu ısı işlem sonucunda austenite yapıya geçer ve austenite fazda sahip olduğu orijinal şeklini geri kazanır. Malzemenin deformasyonundan sonra düzeliş ilk şeklini alması bu çeşit malzemelerin önemli bir yeteneğini ifade eder. Şekil hatırlamalı alaşımlar, böylece mekanik işe termal



enerjiyle doğrudan dönüşebilir. Böyle bir dönüşüm mekanizması ile örneğin orijinal şeklini tekrar kazanması “şekil hatırlama olayı” olarak adlandırılır<sup>(13, 17, 41, 43, 45-49)</sup>.

Şekil hatırlama özelliğinin görülebilmesi için gerekli şartlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir<sup>(50)</sup>:

- Martensite dönüşümü termoelastik olmalıdır.
- Deformasyon, dislokasyon kayması ile değil ikizleme benzeri bir mekanizma ile olmalıdır.
- Ana faz düzenli olmalıdır.

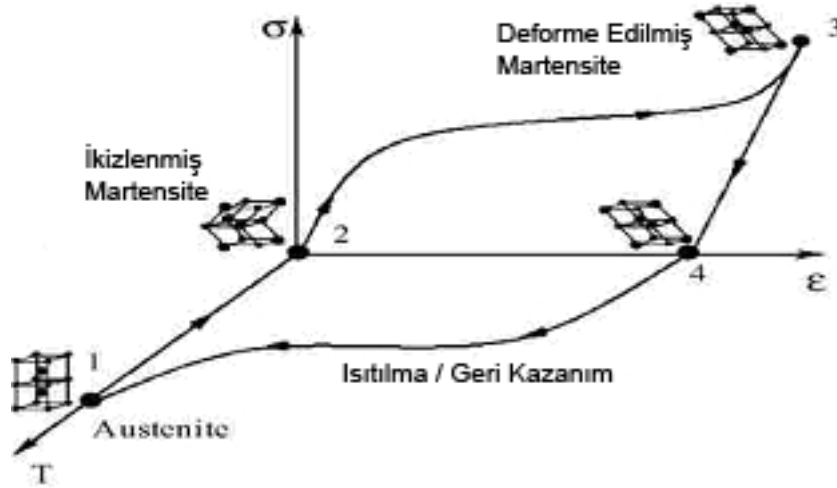


**Şekil 2.5.** Şekil hatırlama olayının şematik gösterimi<sup>(51)</sup>

Şekil 2.5.a’da ana faz olarak tek bir kristal yapı ele alınmıştır. Örnek  $M_s$  den düşük sıcaklıklara soğutulduğu zaman martensite fazda iki farklı durum elde edilebilir. İki farklı durum için kesme zorlanması veya şekil zorlanması hemen hemen eşit olup zıt yöndedir ve Şekil 2.5.c ve Şekil 2.5.d’de gösterildiği gibi olur. Örnek  $A_f$  üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldığı zaman her farklı durum Şekil 2.5.e’de görüldüğü gibi orijinal durumunu alarak austenite hale geri döner<sup>(52)</sup>. Şematik

gösterimde de görüldüğü gibi, şekil hatırlamalı alaşımların çoğu termoelastik martensitik yapı sergileyen malzemelerdir. Martensitik yapılı şekil hatırlamalı alaşım, dönüşüm sıcaklığının altında ikizlenme ve kayma mekanizmaları ile deforme edilebilir. Austenite (ana faz) dönüşüm için ısıtma uygulandığı zaman ikizlenmiş olan yapı eski haline döner, dolayısıyla bu alaşımlarda deformasyon yok edilebilmektedir<sup>(52)</sup>.

Sonuç olarak normal metal ve alaşımlardan farklı niteliklere sahip olan şekil hatırlama etkisi ve süperelastisite gibi eşsiz ve üstün özellikler açığa çıkar<sup>(2)</sup>. Şekil hatırlama etkisi (SME) termoelastik martensitik dönüşüme meydana geldiği şekil hatırlamalı alaşımların bir özelliğidir. Şekil hatırlamalı alaşım martensite fazdayken deforme edildiğinde ve sonrasında hala  $M_f$  aşağısında bir sıcaklıktayken yük kaldırıldığında sergilemektedir. Sonrasında  $A_f$  üzerinde ısıtıldığında, o austenite faz içinde geri dönmesiyle orijinal şeklini geri kazanır.



**Şekil 2.6.** Şekil hatırlama etkisinde kristaloğrafik değişiklikleri kapsayan zor-zorlanma-sıcaklık diyagramı<sup>(13)</sup>

Şekil hatırlama etkisinin gözlemlendiği zor-zorlanma-sıcaklık boyutunda şematik çizimi Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Austenitenin soğutulmasıyla serbest zor makroskobik dönüşüm zorlanmalarının olmadığı birbiri ile uyumlu martensitik varyantların (1→2) büyümesini sağlamaktadır. Birbiri ile uyumlu morfoloji alaşımlarda kullanılan kristaloğrafik karakterdir. Örneğin Cu-bazlı alaşımlarda birbiri ile uyumlu 6 grubu oluşturan 24 martensitik varyant tipik elmas morfolojili austenitenin  $\langle 001 \rangle$  kutbu civarında dağılmıştır. Böylesi grupların büyümesi makroskopik dönüşüm zoru üretmez, fakat bu yapılarda mevcut çoklu arayüzeyler (martensite varyantlar ve ikizlenmiş arayüzeyler arası sınırlar) çok hareketlidir. Bu büyük hareketlilik şekil hatırlama olayı için önemlidir. İkizlenmenin ortadan kalkmasıyla birlikte bu ara yüzeylerin hareketi martensitenin plastik akma sınırından çok daha düşük zor düzeylerinde elde edilmektedir. Varyantların yeniden yönelimi olarak adlandırılan bu deformasyon türü,  $M_f$  den daha düşük sıcaklıklarda baskın olmaktadır.

İkinci aşama boyunca (2→3), martensite fazda mekaniksel yüklenme, varyantların yeniden yönelimini ve büyük elastik olmayan zorlanmaların gelişimindeki sonuçları yönetmektedir. Bu elastik olmayan zorlanma yüklenmenin kaldırılması üzerine (3→4) geri düzelmemektedir. Son adım (4→1) boyunca  $A_f$  üzerine örneğin ısıtılması ters dönüşüme sebep olmaktadır ve elastik olmayan zorlanmalar geri düzelmektedir.  $A_f$  sıcaklığına yaklaşıldığında, martensitik faz zorun yokluğunda kararsız olmaktadır. Bu ana faza dönüşümün tamamlanmasının sonuçlarıdır. Martensitik varyantlar zor yoluyla yeniden yönlendiği için, austeniteye geri dönmesi aynı değerde fakat elastik olmayan zorlanmaya ters doğrultuda büyük

bir dönüşüm zorlanması üretmektedir<sup>(13)</sup>. Sonuç olarak şekil hatırlamalı alaşım austenite fazdaki orijinal şekline geri döner<sup>(2)</sup>.

Tek Yönlü (Tersinmez) Şekil Hatırlama Olayı: Alaşım martensite bitiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta ( $T < M_f$ ) deforme edilince uygulanan zorun kaldırılması durumunda örnek kendi orijinal durumuna geri dönemez. Isıtma sonucunda, örnekteki artık zor, sıcaklık kritik bir sıcaklığın üzerine çıkarken kademeli olarak geri döner. Sıcaklığın tekrar düşürülmesi üzerine, örnek deforme edilmiş şeklini kazanamaz. Bu yüzden tersinmez şekil hatırlama olayı da denilmektedir. Martensite dönüşümü ve yeniden yönelimle artık zorlanma oluşturma özelliği ve ısıtma sonucunda deformasyon öncesi orijinal  $\beta$ -faz yöneliminin tekrar elde edilebilmesi, tek yönlü şekil hatırlama olayının temel mekanizmasıdır<sup>(8, 53)</sup>. Tek yönlü şekil hatırlama olayı NiTi, TiNb, NiAl, FePt, CuZnSi, Cu-Zn, CuZnSn, FeMnC gibi birçok alaşım sistemlerinde gözlenmiştir<sup>(54)</sup>.

İki Yönlü (Tersinir) Şekil Hatırlama Olayı: Şekil hatırlamalı alaşımlarda gözlenen martensite dönüşümleri uygulanan zor ve sıcaklık etkisine bağlı olarak çift yönlülük (tersinirlik) gösterirler. Tersinirlik nedeniyle bu alaşımlar diğer alaşım sistemlerinden farklı mekaniksel davranış sergilerler<sup>(50)</sup>. İki yönlü şekil hatırlama olayı çok ilginçtir, çünkü malzeme hem yüksek sıcaklık hem de düşük sıcaklıktaki şeklini hatırlar. Bu ilginç özelliklerinden dolayı iki yönlü hatırlama etkisi gösteren malzemeler kullanılarak; iki yönde hareket gösteren bağlantı elemanları, sıcaklığa duyarlı hareket vericiler, tekrar şekli geri döndürülebilen implantlar ve oyuncaklar yapılmaktadır. Başlangıçta  $T = T_1 < M_f$  sıcaklığında tamamen martensite yapıda olan örneğe sabit bir zor uygulanmaktadır. Bu şartlar altındaki örneğin sıcaklığı yükseltildiğinde  $A_s \sim A_f$  sıcaklık aralığında büyük bir şekil değişimi meydana gelir.

Bu esnada başlangıçta martensite yapıya sahip olan örnek tamamen austenite yapıya dönüşmüştür. Sıcaklığın  $T_1 < M_f$  olacak şekilde düşürülmesiyle (yani örneğin soğutulmasıyla)  $M_s - M_f$  sıcaklık aralığında örnek tamamen martensite yapıya dönüşür. Böyle bir örneğe soğutma ve ısıtma işlemlerinin ard arda uygulanmasıyla ortaya çıkan olay, çift yönlü şekil hatırlama olayıdır. Burada dikkat edilirse, zorlanmanın varlığı sadece sıcaklığa bağlıdır. Şekil hatırlamalı alaşımlardaki dönüşümün kristaloğrafik açıdan tersinirliği, termoelastik dönüşümün veya martensite dönüşümün belirgin bir özelliğidir. Bundan dolayı şekil hatırlama olayı, termoelastik martensite dönüşümü gösteren alaşımlarda ortaya çıkar<sup>(43)</sup>.

Şekil hatırlamalı alaşımların ana fazları, hacim merkezli kübik (bcc) yapıya bağlı olarak süper örgüye sahiptir. Bu alaşımlardan elektron/atom ( $e/a$ ) oranları  $\leq 1.38$  için fcc yapı ( $\alpha$ -faz),  $\sim 1.5$  civarında olan alaşımlar bcc yapı ( $\beta$ -faz),  $\sim 1.62$  civarında kompleks yapı ( $\gamma$ -faz) ve  $> 1.65$  ise hcp yapıya sahip alaşımlar olarak isimlendirilir. Burada alaşımların faz durumlarını tayin etmekte kullanılan  $e/a$  oranı elektron konsantrasyonu olarak bilinmektedir. Yani alaşımda atom başına ortalama serbest elektron (valans) sayısıdır ve (2) eşitliği ile hesaplanabilir.

$$\frac{e}{a} = \sum_i (valans)_i x (atomik - oran)_i \quad (2)$$

burada  $i$ , alaşımlardaki elementlerin toplamını gösterir. Bakır esaslı alaşımlarda şekil hatırlama etkisini elde etmek için yarı kararlı  $\beta$  faz tutulmalıdır ve  $\beta$  faz bölgesinin sıcaklığından yeterli derecede hızlı soğutulmalıdır. Hızlı soğutmadaki maksat denge fazındaki  $\beta$ -fazın ayrışmasından kaçınmak için gereklidir. Bu şekilde hızlı soğutulan alaşımlarda elastik sabitlerinin soğutma esnasında yumuşaması nedeniyle martensitik

dönüşümler başlayabilir<sup>(3)</sup>. Şekil hatırlama olayı gösteren alaşımlarda şu kristalografik özellikler görülür<sup>(4, 48)</sup>;

- Kristal yapı düzenli ve süper örgülüdür.
- Eğer düzensizlik dikkate alınmazsa ana faz bcc, martensite faz hcp yapıya sahiptir.
- Martensite fazdaki sabit örgü zorlanmaları ikizlenmedir, dislokasyon değildir.
- Martensite dönüşüm, azalan sıcaklıkla belli bir değere kadar termoelastik olarak ilerler.

Bu alaşımlar, belli bir sıcaklığın üstüne ısıtıldığında, belli kalıcı zorlar ortadan kalkar. Şekil hatırlamalı alaşımlar, iki-kararlı faza sahiptir; austenite olarak adlandırılan, yüksek-sıcaklık fazı ve martensite olarak adlandırılan düşük-sıcaklık fazıdır<sup>(13)</sup>.

### **2.2.2 Bakır Bazlı Alaşımlarda Faz Diyagramları**

Saf bakır ve alaşımları iyi elektrik ve termal iletkenlikleri, korozyon direnci ve mükemmel düzeyde mekaniksel işlenebilirlik özelliklerinden dolayı farklı endüstriyel uygulama alanlarına sahiptir. Ancak endüstriyel bir malzeme olarak saf bakır ve onun alaşımları, zayıf gerilme dayanımından dolayı kullanımda sınırlılıkları vardır. Cu-Zn alaşımları prinç olarak endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır<sup>(38, 55-59)</sup>. Ni-Ti ve diğer Cu-Zn-Al ve Cu-Al-Ni alaşımları gibi Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımları, ticari şekil hatırlama uygulamaları için kullanışlıdır. Genellikle Ni-Ti alaşımları büyük korozyon direnci sergiler, fakat Ni-Ti alaşımlarının üretimi pahalıdır. Bugün birçok uygulamada, Cu-bazlı alaşımlar Ni-Ti alaşımlarından daha kullanışlıdır. İlk önce üretilen Cu- bazlı alaşımların kaba taneli olmaları ve taneler

arası çatlaklardan dolayı kullanımları zordu. Daha sonraları yeterli mekanik özelliklere sahip ince taneli uygun şekil hatırlama davranışları gösteren bakır-bazlı alaşımlar üretildi. Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımların fiyatlarının çok düşük olmalarının yanında, elektrik ve ısıl iletkenliklerinin ve deformasyon yeteneklerinin yüksek olmalarından dolayı Ti-Ni, alaşımlarına göre daha avantajlıdır. Bakır-bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar Ni-Ti ile karşılaştırıldığında genellikle daha küçük histeresise sahiptir. Bazı alaşımlardan ince teller üretmek mümkündür, ayrıca çok ince şeritler üretilbildiği için mikro-mekanik uygulamalarında rahatlıkla kullanılabilir<sup>(36, 60, 61)</sup>. Esas olarak bakır bazlı alaşımlar,  $\beta$  bölgesinde Cu-Zn ve Cu-Al sistemleri ile yer bulmaktadır. Üçüncü bir elementin bulunması, 370 °C civarında geniş bir sınırdaki dönüşüm sıcaklıklarının ayarlanmasına izin verir. Dönüşüm sıcaklıkları kompozisyona son derece bağlıdır. 5 °C'den daha iyi yükseltmek için bazen  $10^{-3}$  den  $10^{-4}$ 'e bir duyarlılık gerektirir<sup>(13)</sup>. Çizelge 2.1'de endüstride uygulama alanı bulunan bazı şekil hatırlamalı alaşımların genel özellikleri yansıtılmıştır<sup>(10)</sup>.

**Çizelge 2.1.** Endüstride kullanılan bazı şekil hatırlamalı alaşımların genel özellikleri

Özellikler	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Ti-Ni
Erime sıcaklığı (°C)	950-1020	1000-1050	1240-1310
Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	7.8-8.0	7.1-7.2	6.4-6.5
Termal iletkenlik (20°C) (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )			
Ana-faz	120	75	10-18
Martensite-faz	84	30-43	8.6
Akma dayanımı (MPa)			
Beta faz	150-300	150-300	100-600
Martensite	150-300	150-300	150-300
Maksimum çekme dayanımı (MPa)	400-700	500-800	800-1000
Dönüşüm sıcaklıkları (°C)	(-200)-120	(-150)-200	(-100)-100
Histeresis (°C)	5-20	20-30	20-30

Cu bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar termal etkilerde, dönüşüm sıcaklıklarında, şekil hatırlama oranında, kristal yapılarda, sertliklerde, çevrimler sonucu dönüşüm morfolojilerindeki ve histeresis eğrilerinde değişimlerde çok duyarlı alaşımlardır<sup>(6)</sup>. Bakır, alaşım kompozisyonları içinde ağırlıklı olmak üzere, en çok yaygın olanı alüminyum, çinko, kalay ve nikel gibi bir çok elementle alaşım oluşturmaktadır. Bütün bu alaşımlardan  $\alpha$ -katı çözeltiler mikro-yapıları aynı tiptedir ve göreceli olarak dayanıklıdır ve şekil verilebilir<sup>(62)</sup>. Korozyon direnci, iletkenlik ve mekanik özelliklerinden dolayı Cu-Zn alaşımları prinç olarak endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Özellikle prinçlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi kurşun(Pb), kalay(Sn) gibi üçüncü element ilavesiyle sağlanabilmektedir. Kalay, mevcut prinç kompozisyonlarında yer alan en yaygın elementlerden biridir. Kalay bronzu, kolay biçimlendirilebilir alaşım olarak üretilen Cu-Sn alaşımlarıdır. Bu alaşımlar sert, yeterince sünek ve iyi korozyon özelliklere sahiptir. Bakır alaşımlarına kalayın ilave edilmesi mukavemeti ve sertliği artırır. Özel amaçlar doğrultusunda mekaniksel özelliklerini daha iyi geliştirmek için bu alaşımlara diğer elementler de ilave edilebilir. Döküm sırasında akışkanlık karakteristiklerini iyileştirmek için kalay bronzlarına çinko da ilave edilmektedir<sup>(63)</sup>.

Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar Cu-Zn, Cu-Al ve Cu-Sn bazlı alaşımlar olmak üzere üç tip ikili alaşım siteminden üretilir. Bu alaşımların bazılarının bir takım özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir<sup>(28)</sup>. Cu-Zn bazlı üçlü alaşımlar Al, Si, Ga ve Mn ve Cu-Al bazlı üçlü alaşımlar Ni, Be, Zn, ve Mn alaşım elementlerini ihtiva eder. Çalışmalar Cu-Zn-Al-Ni, Cu-Zn-Al-Mn ve Cu-Al-Ni-Mn alaşımlara genişletilmiştir. Ticari olarak kullanışlı alaşımlar bunlar arasında ya Cu-Zn-Al ve Cu-Al-Ni'li üçlü formda ya da Mn ihtiva eden dörtlü değişimlerden meydana gelir. Cu-



bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar B, Ce, Ca, Fe, Ti, V ve Zr gibi ilaveler yolu ile ince taneli hale getirilir<sup>(60)</sup>.

**Çizelge 2.2.** Şekil hatırlama olayı gösteren bazı alaşımlara ait bilgiler

Alaşım	Kompozisyon (% atomik)	Yapı değişimi	M <sub>s</sub> (°C)	Sıcaklık histeresisi (°C)	Düzen
Ag-Cd	(44 ~49) Cd	B2→ M2H	-190~ -50	~15	Düzenli
Au-Cd	(46.5 ~ 50) Cd	B2→ M2H	30~100	~15	Düzenli
Cu-Zn	(48.5 ~ 41.5) % ağırlıkça Zn	B2→9R B2→M9R	-180~ -10	~10	Düzenli
Cu-Zn-X (X=Si,Sn, Al,Ga)	% Birkaç ağırlıkça X	B2→9R B2→M9R DO <sub>3</sub> →18R DO <sub>3</sub> → M18R	-180~100	~10	Düzenli
Cu-Al-Ni	% ağırlıkça (14~14.5) Al (3 ~ 4.5) Ni	DO <sub>3</sub> → 2H	-140~100	~35	Düzenli
Cu-Sn	~15 Sn	DO <sub>3</sub> → 2H DO <sub>3</sub> →18R	-120~30	---	Düzenli
Cu-Au-Zn	(23 ~ 28) Au (45 ~ 47) Zn	L21 →M18R	-190~40	~6	Düzenli
Ni-Al	(36~38) Al	B2→M3R	-180~100	~10	Düzenli
Ti-Ni	(49 ~ 51) Ni	B2→B19	-50~100	~30	Düzenli
Mn-Cu	(5 ~ 35) Cu	FCC→ FCT	-250~180	---	Düzensiz

Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi şekil hatırlamalı alaşımların ana fazları daha önceden belirtildiği gibi süper örgü yapılarındandır ve bunların e/a oranları 1,5 civarında olduğu zaman β fazı olarak nitelendirilir<sup>(3, 28)</sup>.

### 2.2.2.1 Cu-Zn-Al Alaşımları

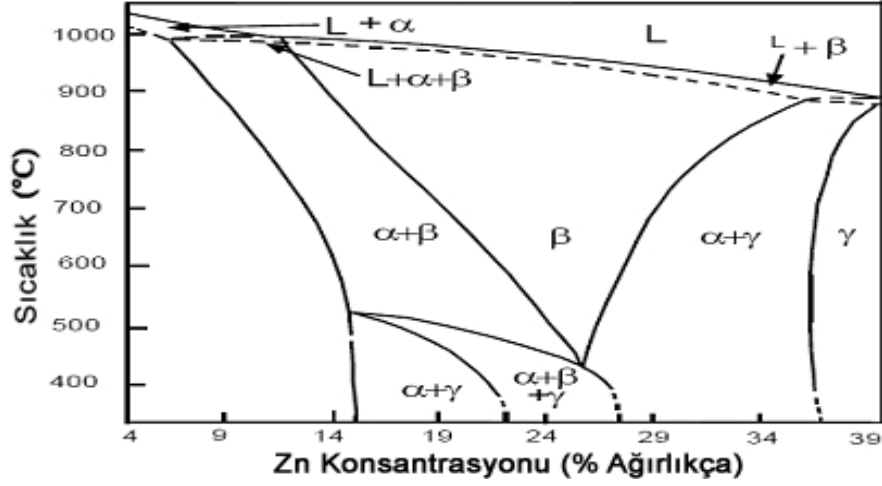
Cu-Zn-Al şekil hatırlamalı alaşımların kimyasal kompozisyonları ağırlıkça %19 ile %30Zn; %2 ile %6Al temel olmak üzere %0.04 ile %1.3 arasında Mn, B,

Ce, Co, Fe, Ti, ve V gibi elementleri de içermektedir<sup>(64)</sup>. Cu-Zn-Al alaşımı, Ti-Ni şekil hatırlamalı alaşımlara göre daha ucuz olması avantajının yanı sıra iyi bir şekil hatırlama etkisine sahip Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımlardan biri olması bakımından önemlidir<sup>(25)</sup>. Cu-Zn ikili sistemlerinde termoelastik martensitik dönüşümün meydana geldiği  $\beta$  faz bölgesi için kompozisyon oldukça düşüktür. Böylece sisteme üçüncü element ilave edilerek dönüşüm sıcaklıkları ayarlanabilir. Şekil 2.7 ağırlıkça %6 alüminyuma sabitlenmiş olan Cu-Zn-Al üçlü alaşım sistemlerinin faz diyagramının kesitini göstermektedir. Diyagram  $\beta$ -faz bölgesinin Al katılması ile zayıf Zn yoğunlaşmasına doğru önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir. İlave edilen Al konsantrasyonu arttıkça, oluşan faz bölgelerini ayıran sıcaklık bölgeleri, yüksek sıcaklık bölgelerine doğru genişlemektedir. Bölgedeki mevcut bu tip bir değişim, başvuru sıcaklıkta yaşlandırmadan dolayı şekil hatırlama karakteristiklerinin değişmesindeki bir faktördür. Cu-Zn-Al alaşımlarında düzensiz yapılı yüksek sıcaklık  $\beta$ -fazı, faz ayrışmasını önlemek için hızlı soğutulmalıdır. Yinede orta seviyelerde bir sıcaklıkta düzenli-düzensiz geçişi vardır ve süreç bittiğinde  $\beta_2$  süperörgü yapısı ortaya çıkmaktadır. Bu Cu-Zn-Al alaşımlarının ana-fazı olan B2 türü (CsCl türü) süperörgüdür ve örneğin kompozisyonuna bağlı olarak yüksek sıcaklık bölgesinde  $B2 \leftrightarrow DO_3$  düzenli geçişi olmaktadır. Bu yüzden  $DO_3$  yapıları oda sıcaklığında görülmektedir.

Cu-Zn-Al alaşımları yüksek sıcaklıklarda bcc yapıya sahiptir. Bu faz elektron konsantrasyonu, atom başına ortalama elektron iletim sayısı olan  $e/a$  oranı 1,48 civarında olanlarda kararlıdır. Cu-Zn-Al alaşımında her iki Zn ve Al içeriğinin artmasıyla martensitik dönüşüm sıcaklıkları azalmaktadır. Geçiş sıcaklığı üzerine Zn ve Al'un etkisi karşılaştırılabilir (Al, Zn dan 1.5 kez çok daha etkilidir.)<sup>(65)</sup>. Cu-Zn-Al alaşımları soğutulma üzerine düzenli bcc  $\beta$ -faz martensitik monoklinik yapıya

dönüşür. Oluşan martensite 18R olarak adlandırılmakta ve tipik olarak  $\{110\}_\beta$  dan elde edilen paketlenmiş 18 komşu düzlemin sıralı istiflenmesiyle tanımlanmaktadır. Bu dönüşüm sıcaklık değişimi veya zor uygulanmasıyla oluşmaktadır<sup>(66)</sup>. Cu-Zn-Al şekil hatırlamalı alaşımlarında yeterince iyi bir şekil hatırlamalı etki oluşturmak ve aynı zamanda ötektoid ayrışmadan kurtulmak için  $\beta$ -fazından hızlı bir soğutma gereklidir. Cu-Zn-Al şekil hatırlamalı alaşımlarda martensite yapılar uzun periyodlu yığılmalardan düzenli 6R, 18R ve 2H tiplerine sahiptir<sup>(17)</sup>.

Cu bazlı alaşımlar genel olarak NiTi dan daha dar bir histerisis sergiler. Cu-Zn-Al alaşımı kolay üretilebilir ve oldukça ucuzdur. Fakat, fazla ısıtıldığında denge fazı içinde ayrışmaya yüksek meyil sergiler, böylece kararlı martensite meydana gelmektedir. Ancak, martensitik kararlılık, uygulanan işlemler boyunca ortaya çıkan taneler arası çatlak, büyük miktarda anizotropik şekil hatırlama yüzünden kullanımı,  $\beta$  ana-faz şartlarında büyük geniş taneler gibi olumsuz özelliklere de sahiptir. Bunun yanı sıra uygun element ilaveleriyle Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımların şekil hatırlama etkisi, mekanik özellikleri ve martensitik dönüşümlerde kararlılığı geliştirilebilir. Örneğin Mn konsantrasyonunun artırılmasıyla Cu-Al-Ni-Mn-B şekil hatırlamalı alaşımının termoelastik ve süperelastisite özellikleri arttırılmış ve alaşımın sünekliği geliştirilmiştir. Diğer taraftan Co, B, V, Zr ve Ti elementleri Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımlara ana-fazda 50 nm'den 100 nm sınırlarında tane büyüklüğünü inceltmek için ilave edilebilir. Cu-Zn-Al şekil hatırlamalı alaşımlara Zr ve Mn ilave edilmesiyle yapılacak bir değişiklik, alaşımda tane büyüklüğünü inceltir, sünekliği arttırır ve martensitik kararlılığı yok eder. Borun ilave edilmesiyle de malzemenin sünekliğin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır<sup>(13, 25)</sup>.



**Şekil 2.7.** Cu-Zn-Al Alaşım Sisteminin Faz Diyagramı (Sabit %6 Al için)

Cu-Zn bazlı alaşımlara Al, Ga, Si ve Sn gibi üçüncü elementlerin ilave edilebildiği daha önce ifade edilmişti. Bunlar içinde Cu-Zn-Al üçlü alaşımı süneklik ve tane sınırı kırılmaları açısından en iyi şekil hatırlamalı alaşım olarak görülmektedir. Cu-Zn-Al alaşımının denge diyagramında ağırlıkça %6 Al içeren kesitine bakıldığında (Şekil 2.7).  $\beta$  yüksek sıcaklık fazının düzensiz bcc yapısında iken soğutma ile B2 veya DO<sub>3</sub> (veya L2<sub>1</sub>) şeklinde düzenlendiğini, daha sonra ise 9R veya 18R martensitesine dönüştüğünü görmekteyiz. Al miktarı arttığında, 700 K civarında  $\beta$  fazı Cu'ın temel katı eriyiği olan fcc  $\alpha$ -fazına ve Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> kübik fazı olan  $\gamma$ 'ya dönüşme eğilimini artırmaktadır<sup>(61)</sup>.

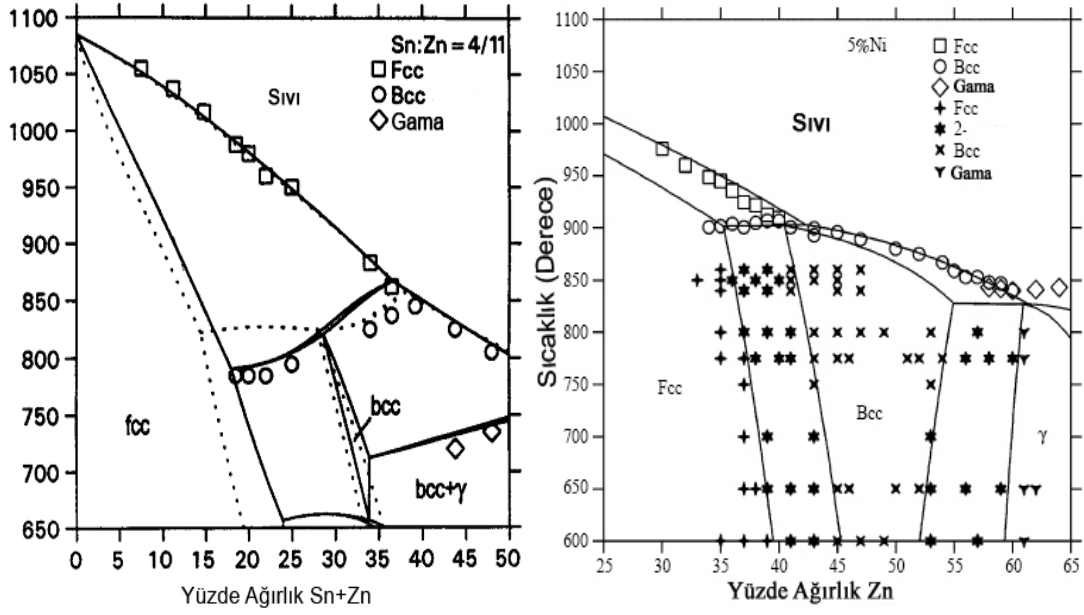
Cu-Zn-Al alaşımı zor korozyon çatlamlarına hassas olduğu için, eğer çevre şartları meydana gelen zor korozyon çatlamlarını yükseltiyorsa koruyucu yüzey gereklidir. Geleneksel kalay (Sn) kaplaması zor korozyon çatlamlarına karşı yeterli bir koruma sağlar. Kaplamanın optimum kalınlığı 15 $\mu$ m dir. Daha kalın bir kaplama tabakası şekil hatırlama etkisini bozmaktadır, ancak daha ince bir tabaka iyi bir koruma sağlamaz<sup>(9)</sup>.

### 2.2.2.2 Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn Alaşımları

Cu-Zn ikili alaşım sistemleri diğer Cu-bazlı alaşımlarla göreceli olarak yüksek derecede sünektir ve tane sınırlarında kırılmalara dayanıklıdır. Bu alaşım, pratik uygulamalara hemen hazır olması bakımından Cu-bazlı alaşımlar arasındaki tek alaşımdır. Cu-Zn ikili  $\beta$  faz alaşımlarının  $M_s$  sıcaklığı atomca %40Zn için oda sıcaklığının altındadır, atomca %38'den az Zn içeren alaşımlarda, kütle halinde donuşum gerçekleşebilmektedir. Al, Ga, Si ve Sn gibi uncu bir alaşım elementinin ilavesi  $M_s$  sıcaklığını yükseltir ve  $\beta$  fazını daha kararlı yapar<sup>(67)</sup>.

Cu-Zn-Sn ve Cu-Zn-Ni alaşım sistemlerinin bir termodinamik tanımlanması deneysel verilerle desteklenerek sırasıyla Miettenen (2003) ve Jantzen ve Spencer (1998) tarafından yapılmıştır (şekil 2.8). Faz diyagramındaki çeşitli semboller ilgili yapının ortaya çıktığı sınırları işaret etmektedir<sup>(68, 69)</sup>.

Cu-Sn alaşımlarının şekil hatırlama olayı sergilediği ve donuşum mekanizmasındaki tipik özelliklerin diğer şekil hatırlama alaşımlarınki ile aynı olduğu bilinmektedir. Yaklaşık atomik ağırlıkça %14,8-%16,5 arasında Sn içeren CuSn alaşımlarının düzenli  $\beta_1$  ( $DO_3$  tipi) yapıda olduğu bilinmektedir. Cu-Sn alaşımları, termal etkili veya zor etkili olmak üzere iki yolla martensitik donuşum sergiler. Cu-%15 (at.) Sn alaşımı, diğer Cu bazlı alaşımlara benzer olarak  $\gamma'_1$  (2H),  $\beta'_1$  (18R) ve  $\alpha'_1$  (6R) tipi uzun periyod yığılımlı yapıya donuşur<sup>(70)</sup>. CuZnSn, Cu-%34,7Zn-%3Sn alaşımları için  $A_f=235$  K ve  $M_f=208$  K lik duşuk sıcaklıkta bir şekil hatırlama alaşımıdır. Malzemeye uygulanan %2,5 zorlanmayla yaklaşık %2'lik zorlanma dönüşümü sergilemektedir ve yaklaşık olarak %8'lik ön elastik zorlanma sergilemektedir<sup>(13)</sup>.



**Şekil 2.8.** Sn/Zn=4/11 yüzde ağırlıklı Cu-Zn-Sn alaşım sisteminin ve sabit %5Ni yüzde ağırlıklı Cu-Zn-Ni alaşım sisteminin faz diyagramları

### 2.2.3 Bakır Bazlı Alaşımların Kristalografisi

Martensitik dönüşümler, martensite ve ana faz varyantlarının ara yüzeyleri arasında zorlanma enerjisini minimize etmek için bir dönmeyen ve bozulmayan düzlemde (değişmez düzlem ya da habit düzlemi) oluşan bir yolda meydana gelmektedir. Böylesi martensite varyantların meydana gelmesi için, ikizlenme, dislokasyonlar ve yığılma kusurları gibi değişmez örgü kesmesi üretmek gerekmektedir. Değişmez örgü kesmeleri genellikle şekil hatırlamalı alaşımlardaki tersinir ikizlerdir. Martensitik dönüşümlerin kristalografik teorisi martensitik dönüşümleri, üç operasyonel işlemi içeren bir dönüşüm olarak tanımlamaktadır. Bunlar (1) ana-fazdan martensitik yapıyı meydana getiren bir örgü deformasyonu, (2) bir değişmez örgü zorlanması (ikizlenme, kayma veya kusur) ve (3) bir örgü dönmesidir<sup>(3)</sup>.

Martensite faz dönüşümlerinde, atomik hareketler için detaylı inceleme 1924 yılında Bain tarafından yapılmıştır. Kurdjumov, Sachs ve Nishiyama fcc→bcc dönüşümünü incelerken Burgers Zr metalinde bcc→hcp dönüşümünü incelemiştir. Bu teoriler gerçek örgü kesmesi ile atomların hareketlerini kullanarak önemli başarılar elde etmişlerdir. Ayrıca teorilerde ana yapı ile martensite yapı arasında yönelim ilişkisi göz önüne alınır. 1950 li yıllarda en genel şekilde martensite kristalografisi teorisi geliştirildi. Aşağıda sözü edilen teoriler homojen (Bain) ve homojen olmayan kesme zorlanmalarının her ikisini de kapsamaktadır. Wechsler, Lieberman ve Read (WLR, 1953), Bowles ve Mackenzie (BM, 1954) teorileri en genel şekilde uygulanabilir<sup>(11, 12, 71)</sup>. Bu teoriler, ana faz–martensite faz arasındaki dönmeyen ve bozulmayan düzlem olan alaşım düzlemine göre formüle edilir. Bu da doğal olarak iki faz arasındaki yönelim ilişkilerini vermektedir.

Kristalografik teoriler, faz dönüşümü sırasında ortaya çıkan şekil bozulmasını açıklarken, önce homojen bir örgü zorlanmasını, sonra da kristal örgüyü bozmadan oluşan heterojen özellikli bir zorlanmanın varlığını kabul ederler. Ana fazın fcc kristal birim hücrelerini bcc birim hücrelerine dönüştüren Bain Zorlanması (homojen zorlanma) kristal yapıda bozulmamış düzlem ve doğrultu bırakmaz. Gözlemler değişmez bir ara yüzün var olduğunu gösterdiği için, ikinci bir zorlanma ile bunun gerçekleştirilmiş olması beklenir. İşte bu ikinci zorlanma, ikizlenme veya kayma gibi birim hücreyi bozmadan hacimsel yapı bozukluğu oluşturabilen oluşumlardır. Mikroskobik çalışmalar bu tür oluşumların varlığını baştan itibaren kanıtlamıştır. Bain distorsiyonu ilk olarak bir fcc→bcc (bcc) martensite dönüşümü için ortaya konmakla birlikte, farklı örgü deformasyonlarının da hesaba katılmasıyla diğer martensitik dönüşümlere uygulanabilir. Martensite faz dönüşümünde meydana gelen

kayma, ikizlenme kusurları, yığılma kusurları, dislokasyonlar gibi örgü kusurları arasındaki ilişki tam olarak açıklanamamıştır<sup>(12, 71)</sup>.

Martensitik dönüşümlerin geometrik özelliklerinden ayrıntılı atomik yer değiştirmeleri ve yer değiştirmenin meydana geliş mekanizmasını anlamak için değişik çalışmalar yapılmıştır. Bu teorilerden biri olan WLR teorisi martensite plakaların üzerinde şekillendiği austenite düzlemlerinin, austenite ve martensite kristal eksenleri arasındaki yönelim bağımlılığının ve gözlenen makroskobik bozulmaların hesaplanmasını mümkün kılar. Bu hesaplamalar için gerekli olan sadece austenite ve martensite fazların örgü sabitleridir. İlk kez Bain tarafından önerilmiş olan; martensite oluşturmak için austenite yapının maruz kaldığı, her bir homojen hacim değişimi olan “distorsiyon” olarak adlandırılmaktadır. Küp ekseninden biri boyunca meydana gelen büzülme bu eksene dik olan bütün doğrultudaki uzama ile birleştirildiğinde, bu olay dönüşüme eşlik eden saf distorsiyonla anlatılır. Bir saf distorsiyon, cisimde bozulma sırasında dönmeden kalan sabit ortogonal eksenlerin bir grubunun varlığını karakterize eder. Eksenlerin böyle bir grubunun olamaması karışık distorsiyon olmasının bir kanıtıdır. Bir karışık distorsiyon, her zaman bir saf distorsiyon ile katı cisim dönmesinin birleştirilmesinden elde edilir. Bir austenite tek kristalin martensite tam olarak dönüşümü sırasında meydana gelen distorsiyon hem karışık hem de homojen değildir. WLR teorisi

$$F=R.B.S. \quad (3)$$

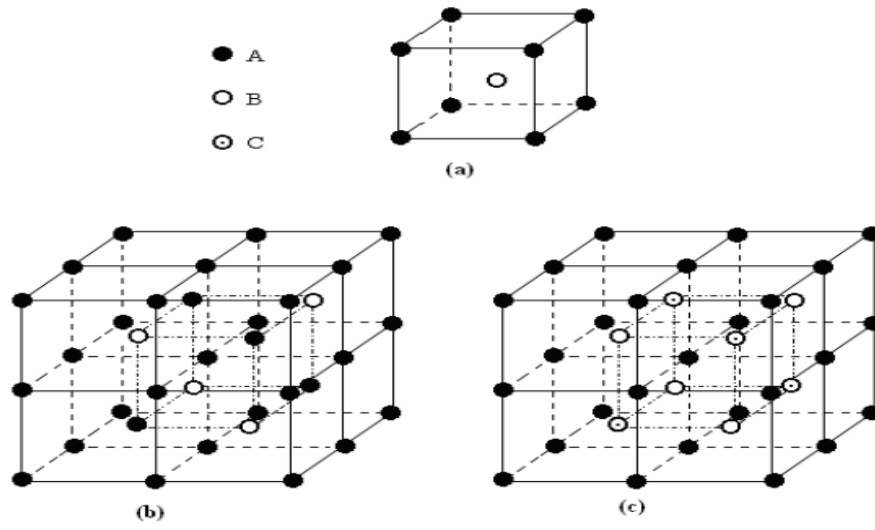
denklemleri ile verilir. F (şekil zorlanması) toplam şekil deformasyonunu, B Bain zorlanmasını, S basit kesme zorlanması ve R katı cisim dönmesini temsil etmektedir.

Bu denklemlerde verilen R, B ve F (3x3) tipinde matrislerdir<sup>(2, 11, 72)</sup>.

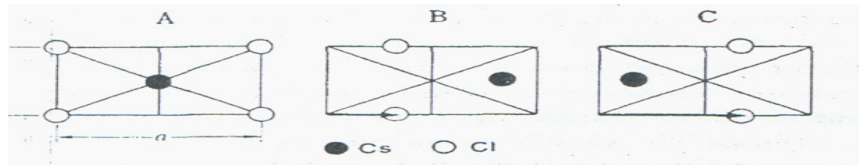


Termoelastik martensitik dönüşüm sergileyen bütün şekil hatırlamalı alaşımların ana fazı temel olarak bcc yapılu süper örgülere sahiptir ve  $\beta$  faz alaşımları olarak sınıflandırılır. Bu alaşımlarda, ana fazın elektron/atom (e/a) oranı 1.5'e yakındır ve ana faz,  $\beta$  faz olarak isimlendirilir. Dolayısıyla da bu alaşımlar  $\beta$  faz alaşımları olarak sınıflandırılıp bakır, gümüş, altın ve nikel bazlı alaşımlar bu sınıfa girer<sup>(3, 12)</sup> (Çizelge 2.2). Bu alaşımların  $\beta$  fazları, kompozisyon ve sıcaklığa bağlı olarak düzenli veya düzensiz süper örgü yapılarına sahip olabilir.  $\beta$  fazın kararlı süper örgü yapıları; düzensiz A2, düzenli B2, DO<sub>3</sub> veya L2<sub>1</sub> olmak üzere dört tipte bulunabilir. Yüksek sıcaklıklarda  $\beta$  faz kararlıdır ve düzensiz A2 kübik kristal yapısına sahiptir. Ancak bu faz, daha düşük sıcaklıklara hızlı soğutulursa yarı kararlı olan B2, DO<sub>3</sub> veya L2<sub>1</sub> süper örgü tiplerine dönüşebilir. Alaşımın çeşidine bakılmadan, aşağı yukarı 50:50 oranına sahip olan alaşımların  $\beta$ -fazları CsCl tipi (B2 süper örgü) düzenli yapıdadır ve  $\beta_2$  ile ifade edilir. Yaklaşık 75:25 kompozisyon oranlarına sahip olan alaşımların  $\beta$ -fazları Fe<sub>3</sub>Al tipi (DO<sub>3</sub> süper örgü) düzenli yapıdadır ve  $\beta_1$  ile gösterilir. L2<sub>1</sub> süper örgüye sahip  $\beta$  faz ise Cu<sub>2</sub>MnAl tipi düzenli yapıdadır ve  $\beta_3$  ile temsil edilir<sup>(1, 3, 65, 73)</sup>.

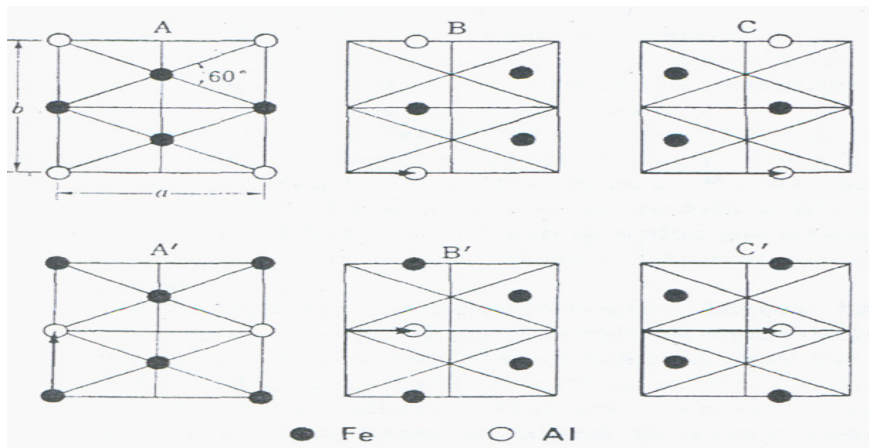
Cu-Zn-Al alaşımlarında düzensiz  $\beta$  ana-faz [hacim-merkezli kübik (bcc)] yüksek sıcaklıkta soğutulma üzerine iki düzen geçişi meydana gelmektedir. Soğutulma üzerine meydana gelen ilk geçiş B2 (CsCl süperörgüsü)'ye dayanan en yakın komşulukların düzenlenme reaksiyonudur. Soğutulma sürecinde daha ileri bir nokta yeni-en yakın komşulukların düzenlenimini ve DO<sub>3</sub> (Fe<sub>3</sub>Al süperörgüsü) oluşumunu meydana getirir<sup>(74)</sup>. CsCl, Fe<sub>3</sub>Al ve Cu<sub>2</sub>MnAl tipi süper örgüler Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Yarı kararlı ana faz yapıları a) CsCl, b) Fe<sub>3</sub>Al, c) Cu<sub>2</sub>MnAl tipi düzenli kristal yapı birimi



Şekil 2.10. B2 türü  $\beta_2$  ana fazdan ortaya çıkan periyodik istiflenme yapılı martensite içindeki sıkı paket düzlemlerin üç tipi



Şekil 2.11. DO<sub>3</sub> türü ana fazdan ortaya çıkan periyodik istiflenme yapılı martensite içindeki sıkı paket düzlemlerin altı tipi

$\beta_1$  ve  $\beta_2$  ana fazlardan elde edilen martensite fazları onların kristal yapılarına bağlı olarak sırasıyla  $\beta'_1, \gamma'_1$  veya  $\alpha'_1$  ve  $\beta'_2, \gamma'_2$  veya  $\alpha'_2$  fazları ile ifade edilir.  $\beta$ -faz alaşımlarında meydana gelen martensitik dönüşüm (110) taban düzlemi boyunca  $[\bar{1}10]$  doğrultusunda atomların kaymasıyla oluşur. Bu kayma sonucunda oluşan martensite fazın kristal yapıları Şekil 2.10'da gösterilen üç tip (A,B,C) ve Şekil 2.11'de gösterilen altı tip (A, B, C, A', B', C') sıkı paket atomik düzlemin oluşumuyla meydana gelir<sup>(2, 12, 28)</sup>.

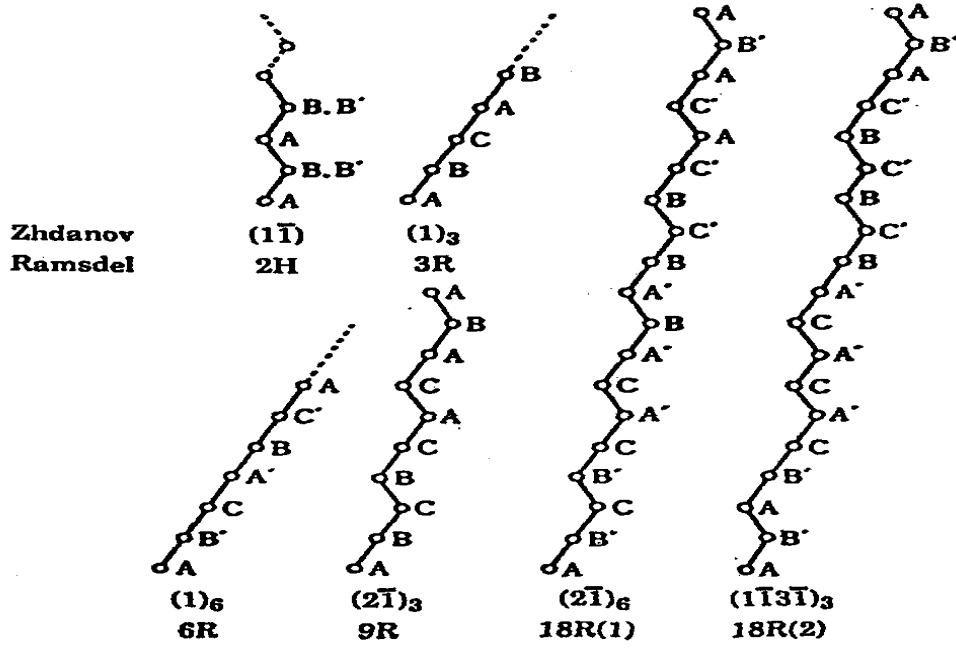
Martensite fazın tamamı farklı düzenlerdeki bu bileşenlerin düzenli olarak yığılmasıyla kurulur ve böyle kristaller “periyodik yığılan düzen yapıları” olarak adlandırılır. Bu yapılar ya Ramsdell ya da Zhdanov notasyon sisteminde gösterilir. Ramsdell notasyonuna göre H ve R taban düzlemine dik doğrultudaki simetriyi gösterir. Bunlar sırasıyla “hekzogonal simetri” ve “rombohedral simetri” yi belirtir. Harflerden önce gelen sayılar ise sıkı paket düzlemlerin sayısını yani katman sayısını verir. Belirli (özel) yığılma sırası ana fazdaki düzenin tipine bağlıdır. Yalnız A, B ve C sıkı paket düzlemlerin üç tipini ihtiva eden 3R ve 9R yapılı martensitleri  $\beta_2$  tipi ana fazlı alaşımlarda, A, B, C, A', B' ve C' sıkı paket düzlemlerinin altı çeşidini ihtiva eden 6R ve 18R yapılı martensitleri  $\beta_1$  tipi ana fazlı alaşımlar görülebilir. Önceden tanımlanan  $\alpha'_1, \beta'_1, \gamma'_1$  martensitleri sırasıyla 6R, 18R ve 2H yapılara,  $\alpha'_2, \beta'_2$  ve  $\gamma'_2$  martensitleri sırasıyla 3R, 9R ve 2H yapılara sahiptir. Martensitelerin çeşitli uzun periyodik yığılan düzenli yapıları (Şekil 2.12) ve yığılma sıralamaları (Çizelge 2.3) aşağıda verilmiştir<sup>(2, 12, 28)</sup>.

**Çizelge 2.3.** Farklı martensite yapıların ana-faza göre yığılma sırası

<b>Fe<sub>3</sub>Al (DO<sub>3</sub>) süper örgü düzenli <math>\beta_1</math> ana faz</b>	<b>CsCl (B2) süper örgü düzenli <math>\beta_2</math> ana faz</b>
6R( $\alpha'_1$ ) → AB'CA'BC'	3R( $\alpha'_2$ ) → ABC
18R <sub>1</sub> ( $\beta'_1$ ) → AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB'	9R( $\beta'_2$ ) → ABCBCACAB
18R <sub>2</sub> ( $\beta'_2$ ) → AB'AB'CA'CA'CA'BC'BC'BC'AB'	2H( $\gamma'_2$ ) → AB
2H( $\gamma'_1$ ) → AB'	

Sıkı paket düzlemlerdeki atomların hegzogonal yapıda düzenlendiği zaman martensite fazın [100] doğrultusu yani ana fazın [110] doğrultusu boyunca sıfıncı tabakaya göre birinci ve ikinci tabakaları sırasıyla 1/3a ve 2/3a kadar kaymışlardır. Bu sebeple 9R yapıyı c-ekseni boyunca 9 tabaka ve 18R yapıyı 18 tabaka birim hücrenin uzaması şeklinde tanımlayabiliriz. Ancak c-ekseni sıfıncı tabakaya göre dik açıda oluşur. Bu uzun periyodik yığılan yapılar genellikle “ortorombik örgüler” olarak adlandırılır<sup>(28)</sup>.

Cu-Zn-Al alaşımlarında kusur barındıran martensiteler birim hücrede sıkı paket yapılarının sayısına bağlı olarak 9R ya da 18R-tipi yapılar gibi uzun periyodlu yığılma düzeniyle karakterize olmaktadır. Gerçekte B2 den DO<sub>3</sub> düzenine geçişten dolayı 18R durumunda b ve c doğrultularında birim hücrenin katlanmaları hariç 9R ve 18R yapıları oldukça benzerdir. X-ışınları kırınımı ve elektron mikroskop çalışmalarında böylesi yapıların sıkı-paket düzlemlerini ilgili pozisyonlarına bağlı olarak normal ve değişen durumların varlığı gösterilmektedir. Normal yapılar (N9R veya N18R) ortorombiktir, halbuki değişime uğramış hali (M9R veya M18R) monokliniktir. N18R ile M18R martensite yapıdaki farklılık, bazal düzlemlerle ilgili sıkı paket yapılarının yığılma pozisyonlarına dayanmaktadır<sup>(74)</sup>.



Şekil 2.12. Sıkı paket düzlemlerin farklı istiflenmeleriyle oluşan martensite yapılar

Cu-Zn-Al alaşımlarının martensitik yapısı, dönüşüm öncesi mevcut ana-fazın özelliklerini aynen taşımaktadır. Faz dönüşümleri sırasında alaşımı oluşturan elementlerin atomik büyüklükleri, düzenli yapı oluşumu üzerinde önemli etkilere sahiptir. M18R martensitik yapıda yakın paket tabakalarının yığılma pozisyonları c-ekseni ile ilgili olarak  $ax$  veya  $2ax$  pozisyonları için  $(1/3)a$  veya  $(2/3)a$  kadar ideal pozisyonlarından sapmaktadır. a-ekseni doğrultusu boyunca bu değişme hekzagonal distorsiyonun meydana geldiği bazal düzlemde bileşen atomlar arasındaki farklı büyüklüklere dayandırılmaktadır. Eğer düzensiz durumda bazal düzlem aynı büyüklükte atomlar içeriyorsa, orada tam bir hekzagon oluşacaktır. Fakat bazal düzlem farklı büyüklükte atomlar içerdiğinde oluşan hekzagon sapma oluşabilir ve böylece de yığılma pozisyonları ideal pozisyonlarından değişmektedir. Bu yüzden

daha çok sıkı paket yapıları, tam bir hekzagonal yapıdan distorsiyona uğrayarak ideal pozisyonlarını değiştirmek durumunda olmaktadır.

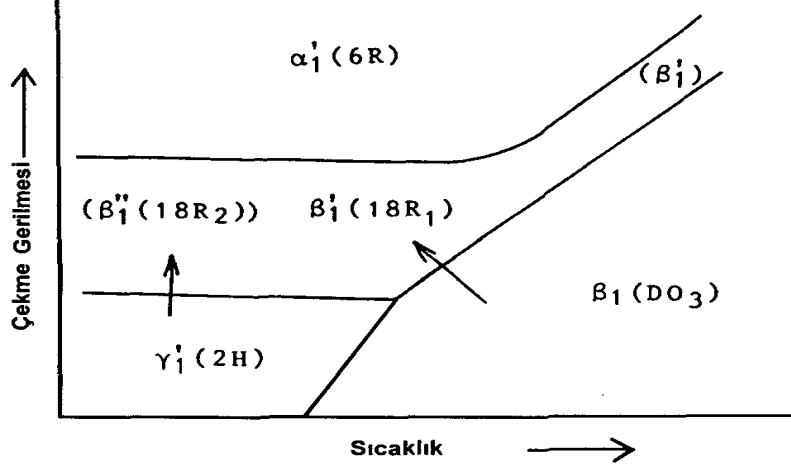
Martensitede (M9R için n=1, M18R için n=4)

$$\frac{h_1^2 - h_2^2}{3} = \frac{k_2^2 - k_1^2}{n} \quad (4)$$

(4) bağıntısını sağlayan  $(h_1k_1l)$  ve  $(h_2k_2l)$  Miller ile indisleri ile gösterilen bazı kırınım pikleri arasındaki  $\Delta d$  aralıklardaki farklılık, martensite fazın düzen derecesini yansıtmaktadır.  $\Delta d = 0$  durumu ana fazın düzensiz,  $\Delta d \neq 0$  durumu ise ana fazın düzenli yapıda olmasından kaynaklanır. Bunun yanı sıra ana-faz düzenli ise  $(a/b)$  örgü parametreleri oranı ideal değerlerinden daha küçüktür. Çünkü farklı büyüklükte atomları içeren bazal düzlemde  $(a/b)$  oranı 9R ve 18R martensite için sırasıyla  $\sqrt{3}$  ya da  $\frac{\sqrt{3}}{2}$  dir. Bu distorsiyondan dolayı, seçilen kırınım pik çiftleri arasındaki farklı aralık sıfırdan farklı olmaktadır ve martensitedeki düzen derecesini yansıtmaktadır<sup>(47, 75)</sup>.

Şekil hatırlamalı alaşımlarda önemli bir durum olan gerilme altında kristal yapı değişimi yukarıdaki mekanizmalar ile açıklanmaya çalışılmıştır. Buradan çıkarılan sonuçlara göre ilginç olan durum bütün martensite yapıların aynı düzlem üzerinde uzun periyodlu düzenlenmiş yapılar şeklinde olmasıdır, buradaki tek fark diziliş tekrarlarındadır. Eğer her dönüşüm için kritik zora karşılık gelen sıcaklık eğrileri çizildiğinde Şekil 2.13'te verilen faz diyagramı elde edilir. Bu diyagramda  $\beta_1'$  ve  $\beta_1''$  olmak üzere iki martensite fazı vardır, bunların kristal yapıları Şekil 13.de gösterilmektedir. Bu diyagramın anlamı, eğer bir martensite fazı, söz gelimi  $\gamma_1'$  fazına zor uygulanırsa  $\beta_1''$  martensite elde edilir, eğer  $\beta_1$  fazına gerilme uygulanırsa

$\beta_1'$  fazı elde edilir. Dönüşüm mekanizması ile ilgili olarak  $\beta_1'$  fazın kararlı bir faz,  $\beta_1''$  fazın yarı kararlı bir faz olduğu düşünülmektedir<sup>(8)</sup>.



**Şekil 2.13.** Cu-Al-Ni şekil hatırlamalı alaşımların sıcaklık-çekme gerilmesi ilişkisini gösteren şematik faz diyagramı<sup>(8)</sup>

#### 2.2.4 Bakır Bazlı Alaşımlarda Isıl İşlemler

Isıl işlemler genel olarak, katı metalik malzemeler üzerinde farklı sıcaklık değerlerine kadar ısıtma, bu değerlerde bekletme veya birbirine bağlı farklı işlemlerden biri olarak uygulanıp çeşitli özellik değişimleri sağlamada kullanılır. Şekil hatırlamalı Cu-bazlı alaşımlara uygulanan ısıl işlemlerde iki amaç vardır: (1) istenilen bir şekil hatırlama; ve (2) alaşımın  $\beta$ -faza dönüşmesi. Bu her iki gereksinimi karşılamak için, üretilen alaşımlara  $\beta$ -faz bölgesi içinde bir sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmaktadır. Alaşımların ısıtılma işleminde, mümkün olduğunca en az tane kabalaşmasına neden olabilen bir sıcaklık seçilmelidir<sup>(9)</sup>.

Gill ve arkadaşları (1998) tarafından, mikroyapıların ölçülen tane büyüklüğü parametrelerinin ısıtma işlem sıcaklığı ve süresi ile ilişkisini ortaya koydukları çalışmada CuZnAl, CuAlMn, CuAlMnSi, CuZnAlSi, CuZnAlMn ve CuZnAlCo şekil hatırlamalı alaşımları için benzer eğri şekillerine sahip grafikler elde ettiler. Bu grafikler ilk 10 dakikalık ısıtma işlem boyunca tane gelişiminin hızlı meydana geldiği, sonrasında ise gelişme hızının azaldığını göstermektedir. Bu tane büyüme sürecinde genel davranış türüdür<sup>(76)</sup>. Tavlama sıcaklığı ve süresi arttıkça, tane büyüklüğü artarken sertlik azalmaktadır. Çalışmalarda tavlama sıcaklığının etkisinin tavlama süresine göre daha belirgin olduğu ortaya konulmaktadır<sup>(77)</sup>.

Hızlı soğutma işlemi termomekanik işlem, mekanik alaşımlama toz metalürjisi gibi ilave bir işleme gerek kalmaksızın tane inceltme işleminin gerçekleştirilebilmesidir. Bu yöntemin bir diğer avantajı da şekil hatırlamalı alaşımların en büyük problemi olan yorulma ve bunun sonucu kırılma problemine karşı mikroyapının iyileştirilmesinin sağlanmasıdır. Çünkü tanelerin bu yöntemle küçültülmesi ile kırılma ve yorulma ömrü belirgin bir ölçüde iyileşmektedir<sup>(60)</sup>. Ayrıca şekil hatırlamalı Cu-Zn-Al alaşımlarına yeniden kristalleşme sıcaklığı üzerinde (sıcak şekillendirme) ve altında (soğuk şekillendirme) şekillendirme olarak dövme, plastik şekil verme (sıcak-soğuk haddeleme) ve basma-çekme biçimindeki işlemler kolaylıkla uygulanmaktadır. Sıcak şekillendirme ile alaşımlar, dayanıklılık ömrünü düşüren ve tane sınırından kopmalara neden olan kaba tane yapısına sahip olurlar<sup>(9)</sup>. Isıtma işlemi olarak tavlama ise, soğuk şekillendirmenin neden olduğu dislokasyon yoğunluğunun artmasıyla malzeme dayanımının artması olarak bilinen pekleşme etkisini yok etmekte ya da düzeltmektedir<sup>(39)</sup>. Bunun yanı sıra tane sınırı mukavemeti ve yorgunluğu geliştirilmiş iyi bir tane yapısı ticari Cu-Zn-Al alaşımları için vazgeçilmez bir özelliktir. Soğuk şekillendirme ise tane büyüklüğünü inceltmek



için en çok etkili bir yoldur. Faz diyagramına göre bir Cu-Zn-Al alaşımı sıcak şekillendirme (hot rolling) sonrası  $\beta$ -fazdadır, ancak  $\beta$ -fazın soğuk şekillendirilmesi pratik olmayan bir yöntemdir<sup>(9)</sup>.

Soğutma hızı; soğutma yapılan ortamlara, bu ortamların yoğunluğuna, işlem yapılacak örnek şekil ve büyüklüğü gibi niteliklere bağlıdır. Soğutma hızı malzeme mikroyapısı, kristaloğrafisi, iletkenliği gibi ögelere doğrudan etki eder. Bu sebeple ısı işlemin en önemli aşaması olan soğutma hızı, en az ısıtılma sıcaklığı kadar metalurjik ve fiziksel açıdan oldukça önemli bir konudur. Örneklerin, farklı uygulamalar ile farklı soğutma ortamı ve tekniklerinden kaynaklanan değişik soğutma hızlarında soğutulmaları sonucu istenilen özelliklere sahip olmaları sağlanabilir. Soğutma ortamları olarak kullanılacak ortamların su, hava, sıvı azot gibi yüksek sıcaklıklara sahip örneğin ısısından dolayı parlayıp alev almayacak ortamlardan seçilmesi uygundur. Ayrıca, soğutma ortamı olarak tuzlu-buzlu su gibi karışımlar da kullanılmaktadır. Belirli bir örnek içerisindeki ani soğutma derecesi, onun yüzeyinin soğutma ortamı sıcaklığına indirilme hızına bağlıdır. Örnek ile hava arasındaki sıcaklık farkı ne kadar büyükse, havanın soğutma hızı da o kadar fazladır. Azalan sıcaklık farkıyla birlikte, soğutma hızı da azalır.

Cu-bazlı alaşımlarda hızlı soğutulmanın en önemli sonuçları noktasal kusurların konsantrasyonunun ve atomik düzenin değişmesidir. Soğutulma işlemi alaşımda iç zor, dislokasyon ve denge fazı çökmesi gibi kalıcı değişiklikler üretebilmektedir. Boşlukların varlığı Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımların hızlı soğutulmasında önemli rol oynar<sup>(65)</sup>. Soğutma hızı arttığında kusurların yoğunluğu artar ve örgü yapısı değişir. Özellikle alaşım yüksek sıcaklıkta hızlı soğutulduğunda denge oluşumu için yeterli zaman olmayacağından boşluk konsantrasyonu artar. Yavaş soğutulduğunda ise bu boşluklar azalacaktır. Sonuçta arayer atomlarının

çözünürlüğünün daha az olduğu bir kristal yapı oluşursa, kristaldeki atomlar difüzyon için yeterli zaman bulamadığından, örgü içinde buldukları konumda zorunlu olarak kalacaklarından dolayı büyük örgü gerilimleri oluşabilir. Isıl işlem, boşluk yoğunluğu yüksek bir sıcaklıktan ani soğutma yapıldığında büyük anlam kazanır<sup>(26, 75)</sup>.

Cu-Zn-Al alaşımlarında ana-faz  $\beta$ -fazıdır (bcc) ve dönüşüm ürünü martensitedir. Yüksek sıcaklıklarda  $\beta$ -faz düzensiz A2 yapısına sahiptir, fakat soğutulma düzenleme yöntemini harekete geçirir ve B2 süperörgü yapısında gelişmelerle bcc $\rightarrow$ B2'ye dönüşür. Daha ileri soğutulma üzerine yapı birbirine en yakın komşulukları arasında bir düzenlenmeye gider ve B2 $\rightarrow$ DO<sub>3</sub> dönüşümü gerçekleşir ve DO<sub>3</sub> yapıya dönüşür<sup>(44)</sup>. Hızlı soğutulma sonucu bu alaşımlar için,  $\beta$ -fazın martensite dönüşüm sıcaklığının azlamasıyla da kanıtlandığı gibi martensite faza göre kararlı olmaktadır<sup>(65)</sup>.

Soğutma hızı etkisinin şekil hatırlamalı alaşımların davranışları üzerinde önemli etkileri olduğu bilinmektedir. Hızlı bir soğutma, yüksek sıcaklık fazını dondurmak için gereklidir. Klasik bir görüş olarak soğutma hızı etkisinin örneğin atomik düzenini ve mikroyapısını etkilediği ifade edilmektedir<sup>(21)</sup>. Cu-Zn-Al alaşımlarında iyi güvenilir bir şekil hatırlama etki elde edebilmek için, ötektoid bir ayrışmadan ( $\beta\rightarrow\alpha+\gamma$ ) kaçınmak için gerekli olan  $\beta$ -faz bölgesi tavlama sıcaklığından yeterince hızlı bir şekilde soğutulma işlemi uygulanmalıdır<sup>(3, 45)</sup>. Cu-Zn-Al alaşımı kısa bir zaman ısıtıldıktan sonra alaşım suda soğutulmalıdır. Potasyum Hidroksit (KOH) gibi soğutma faktörü, soğutma hızını ivmelendirmek için kullanılmaktadır. Yüksek hızda soğutma  $\alpha$ -çökelti fazını önlemek için gereklidir. Soğutulma şartlarında alaşım termal olarak kararlıdır ve dönüşüm sıcaklığı ortam sıcaklığında

yaşlanmayla değişmektedir. Soğutulduktan sonra alaşım hemen 373K sıcaklığında ısıtılmaktadır ve iç termal durumu kararlı hale getirmek için birkaç dakika için bekletilmektedir<sup>(78)</sup>.

Alaşımında ısıl işlem, kompozisyon ya da diğer bazı faktörlerde hafifçe bir değişiklik meydana gelirse, martensitik dönüşüm davranışı üzerine etkileri hassas bir şekilde değişeceği beklenmektedir<sup>(15)</sup>. Bakır bazlı alaşımların dönüşüm sıcaklıklarındaki değişim kompozisyonun değişmesi ve soğutulma hızının değişmesi ile açıklanabilir. Aslında bu durumdan yalnızca  $M_s$  değil  $M_f$ ,  $A_s$  ve  $A_f$  sıcaklıkları da etkilenir<sup>(15, 67)</sup>.

### **2.2.5 Bakır Bazlı Alaşımlarda Deformasyon**

Bazı alaşımlarda martensitik dönüşümlerin zorun etkisi ile oluştuğu uzun süredir bilinmektedir. Belirli bir sıcaklıkta plastik zorun uygulanması genellikle dönüşüm miktarını artırır. Uygulanan bir dış zor veya plastik deformasyon ile austenite yapı martensite yapıya dönüşebildiği gibi bazen martensite yapı bir başka martensite yapıya da dönüşebilir. Kullanılan malzeme tek kristal olduğunda ise, uygulanan zorun doğrultusu önemlidir<sup>(32)</sup>.

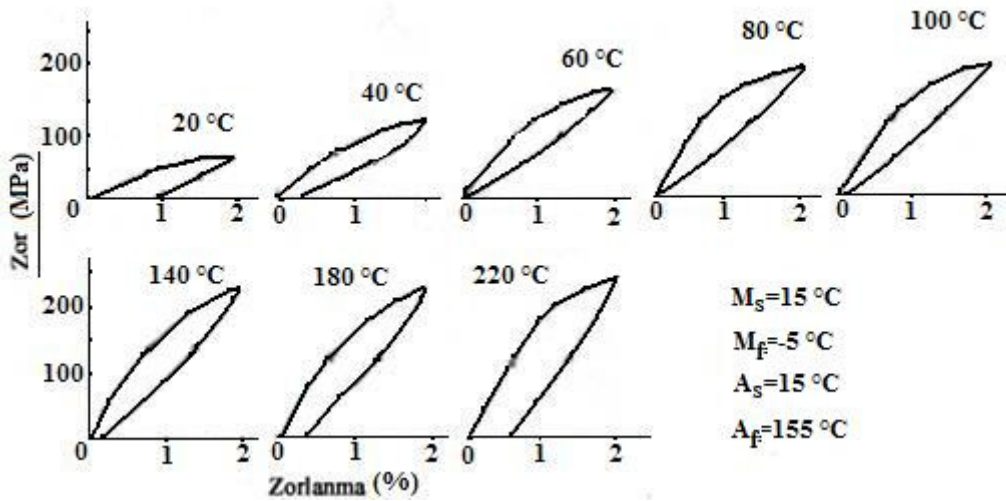
Daha önceden de ortaya konulduğu gibi Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımların tek kristalini üretmek nispeten kolaydır ve bu örneklerin temel deformasyon davranışları geniş bir biçimde açıklanmıştır. Şekil hatırlama uygulamalarında arzu edilen bir etki olmamasına rağmen şekil hatırlamalı alaşımların plastik deformasyonuna dikkate değer bir ilgi vardır. Düzen işlevi, tane sınırlarının etkileşimi, deformasyon bandlarında genişleme ve tersinir martensitik dönüşümde bozulma gibi bakış açılarında önemli bir problemdir<sup>(79)</sup>.

Martensitik dönüşüm bir deformasyon işlemidir. Kristal örgünün şeklindeki toplam değişme genellikle habit düzlemde birim hacimdeki saf kesme zorlanmalarının toplamı olarak kabul edilmektedir. Olağan olarak, eğer bir martensite plaka ana-faz kristalinde büyürse, şeklindeki bu değişiklik dönüşmemiş kristalde zorlanmalar ile uyum içerisinde olmalıdır; ancak istisna olarak, bir tek ara yüzeyin hareketi ile tek bir kristalin dönüşümü oluşmaktadır. Ayrıca martensite, büyüme gibi değişmez-örgü zorlanmalarını da geliştirmelidir. Eğer kısmi veya tam olarak dönüşmüş martensite dış bir zorun uygulanmasıyla deforme edilirse, ve ana-faz hiç değişmezse daha ileri zorlanmış olacaktır. Eğer toplam makroskopik zorlanmanın sonucu ısıtılma üzerine eski şeklini alıyorsa, zorlanmanın tamamı mekaniksel olarak tersinir türleriyle üretilmiş olmalıdır. Eğer bazı mekaniksel tersinmez deformasyon türleri ile meydana geliyorsa, şekil ancak kısmi olarak geri dönebilir.

Şekil hatırlamalı alaşımlara uygulanabilen bazı mekaniksel tersinir deformasyon işlemleri: elastik ve elastik olmayan deformasyon, tersinir-martensitenin büyümesi, dönüşüm veya deformasyon ikizlenmesi, kısmi yığılma hatalarının hareketi, uzun mesafe dizilimli kristallerde süper örgü deformasyonu vasıtasıyla kayma olarak sınıflandırılabilir. Martensite ve ana-faz arasındaki ara yüzey uyumlu veya yarı uyumludur ve böylece tersinir olamayabilen böylesi bir ara yüzeyin niçin hareket ettiğinin bir nedeni yoktur. Dönüşümle ilgili olan başka deformasyonlarda bilinmektedir. Örneğin Fe-30Ni de ara yüzey hareketleri tersinmezdir, fakat düzenli Fe<sub>3</sub>Pt tersinirdir. Mekaniksel tersinmez bazı deformasyonlar: düzlemsel olmayan kayma, tersinmez martensitik büyüme, yüksek sıcaklıklarda kayma ve dislokasyonun biçimlerinin rahatlatılması ile sonuçlanan çeşitli işlemleri kapsamaktadır.

Yalnız şekil hatırlamalı alaşımların martensitik fazı içinde değişmeyen örgü zorlanmalarını içeren deformasyon türünün ikizlenme olduğu bilinmektedir, fakat son çalışmalar bazı Cu-Zn, Cu-Zn-Si ve Cu-Zn-Al alaşımlarında da benzer olduğunu göstermektedir<sup>(80)</sup>.

Cu-Zn bazlı üçlü alaşım sistemlerinin tek kristalleri Cu-Al-Ni alaşımlarına benzer deformasyon davranışına sergilemektedir. En büyük fark Cu-Al-Ni alaşımlarında kayma için kritik zorun yüksek olması ve 600 MPa civarında bir zora kadar tamamen şekil hatırlama etkisi veya ön elastisite sergilemeleridir. Diğer taraftan Cu-Zn bazlı üçlü alaşım sistemlerinde kayma için kritik zor 200MPa'ın altında son derece düşük düzeydedir<sup>(67)</sup>. Cu-Zn bazlı alaşımlar çok kristalli durumda bile oldukça yüksek süneklığe sahip olduğu için, onlar pratikte kullanım olasılıkları bakımından Cu-bazlı alaşımlar arasında en çok sözü edilen alaşımdır. Çok kristalli Cu-Zn-Al alaşımında deformasyon davranışı Şekil 2.14'te gösterilmektedir.



Şekil 2.14. Çok kristalli Cu-Zn-Al alaşımında deformasyon davranışı<sup>(67)</sup>

Hemen hemen tamamı şekil hatırlama etki sergilemektedir. Ön elastisitenin tamamı 200 MPa altında bir zor ortaya koymaktadır. Eğer örnekler bu seviyenin üzerinde zor etkisiyle dönüşüme uğrarsa, sıcaklık (180 °C ve 220 °C de gösterilen eğri gibi)  $A_f$  üzerinde olsun olmasın yük kaldırıldıktan sonra bile orijinal şekle tam bir dönüş olmayacaktır ve artan gerilme devam edecektir. Bu kayma düzlemlerinin kalıcı deformasyonun sonucu olduğunu gösterir. Cu-Zn bazlı üçlü alaşım sistemlerinde, kaymaya olan bu eğilim, deformasyon boyunca tane sınırlarındaki zor konsantrasyonunu kolaylıkla hafifletmektedir ve bu da çatlama oluşumunu engelleyen bir faktördür.

Görüldüğü gibi, Cu-bazlı alaşımların tane sınırları zorun yoğunlaştığı yerlerdir ve taneler arası kırılmaya veya kayma deformasyonlarına neden olmaktadır. Dahası tek bir deformasyondan sonra şeklin tamamen eski haline açıkça gelmesi belli olsada, ardı ardına gelen deformasyonlardan sonra kayma bir araya toplanacak ve zor-zorlanma eğrisinin şeklini değiştirecektir. Eğer bu tarz deformasyonlar devam ederse, çok ciddi bir yorulma kırılması yaşayacaklardır ve hemen hemen her durumda taneler arası kırılmalar şeklinde görülecektir. Bunun gibi mekaniksel problemler önemlidir ve uygulama öncesi mevcut durumları geliştirilmelidir<sup>(67)</sup>.

Şekil hatırlamalı alaşımlarda tane büyüklüğü alaşımın dönüşüm sıcaklığına, zorlanmada şeklin geri dönüşümüne, sertliğine, mukavemetine ve sünekliğine etkileri bakımından önemli rol oynar. Co, Ti, B, Zr ve V gibi bir miktar elementler Cu-Zn-Al şekil hatırlamalı alaşımlarda tane inceltmek için çeşitli miktarlarda ayrı ayrı olarak kullanılmaktadır. Tane inceltme mekanizması ve etkisi alaşımın kompozisyonuna ve ilave edilen elemente bağlı olarak değişmektedir<sup>(24, 81)</sup>.

Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda tane küçültme elementleri çok düşük çözünürlüğe sahiptir. inceltme, böylelikle küçük çözülemeyen parçacıkların oluşumundan dolayı çoğunlukla ya yeni tanelerin çekirdeklenmesine yardımcı olmakta ya da mevcut tanelerin gelişimini engellemektedir. Bakır-bazlı alaşımlarda tane küçültme elementleri olarak en çok kullanılan elementler ve miktarları: Zr= %0,4-1,2; Co= %0,4-0,8; Ti= %0,5-1,0; B= %0,2-0,4 olarak görülmektedir. Bu elementler 100 µm kadar bir tane küçültme sağlayabilmektedir. Lee ve Wayman (1986) ilk çalışmalarında %0,3-1,3 Zr ilave edilmesiyle tane büyüklüğünü <50 µm olarak tespit ettiler. Diğer taraftan %0,2-0,5 Ti ilave edildiğinde tane çapını 50-500 µm olarak saptadılar. Morawiec ve arkadaşları (1990) CuZnAl alaşımında tane küçültmek için Ti ve B birlikte kullandılar ve tane büyüklüğünü 100 µm ye düşürdüler. Elst ve arkadaşları (1988) Ti ve B un kullanıldığında ortalama tane büyüklüğünün 50-100 µm olduğunu gösterdiler. Lee ve Wayman %1.2 Zr gibi daha yüksek miktarda ilavesi ile tane büyüklüğü 30 µm ye kadar azalabilmektedir<sup>(24)</sup>.

#### **2.2.6. Bakır Bazlı Alaşımlarda Isıl ve Mekanik Etkilerle Olan Dönüşümler**

Cu bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar ısı etkilerde, dönüşüm sıcaklıklarında, şekil hatırlama oranında, kristal yapılarda, sertliklerde, çevrimler sonucu dönüşüm morfolojilerindeki ve histeresis eğrilerinde değişimlerde çok duyarlı alaşımlardır<sup>(6)</sup>. Aynı zamanda Cu-bazlı alaşımlarda oluşan martensitik dönüşümler, şekil hatırlatma özelliklerinin teknolojik öneminden dolayı, birçok teorik ve deneysel çalışmaların esasını oluşturur<sup>(82)</sup>.

Şekil hatırlamalı alaşımlarda dönüşüm sıcaklıkları normalde alaşımın kompozisyonuna ve soğutulma hızına duyarlıdır. embolik olarak kompozisyonlar

özdeş olmasına rağmen, aynı dökülen alaşımın farklı örnekleri arasındaki mevcut kompozisyonundaki dağılım dönüşüm sıcaklıklarının hafifçe değişmesine neden olacaktır. Ancak, kompozisyondaki küçük bir farklılık bile dönüşüm sıcaklıklarının yüzlerce derece değişmesi gibi bir sonuç ortaya koyabileceği için, dönüşüm sıcaklıkları keyfi olarak seçilen örnekler üretim aşamasında dikkatlice kontrol edilerek elde edilebilir. her ne kadar alaşımların kompozisyon adları özdeş olsa da alaşım yüzdelinde değişiklik, dönüşüm sıcaklıklarının hafif değişmesine neden olacaktır. Cu-Zn-Al üçlü alaşım sisteminin kompozisyonun bir fonksiyonu olarak  $M_s$  sıcaklığı Şekil 2.15’de gösterilmektedir. Soldaki ügen Cu-Zn-Al üçlü alaşım sisteminin kompozisyon oranlarını, siyah ile gösterilmiş alan ise, dönüşüm sıcaklıklarının hesaplandığı alaşım kompozisyonlarını temsil etmektedir.  $M_s$  sıcaklığının alaşımın yüzdece ağırlık oranına (alaşımın kompozisyonuna) ilişkisi, Cu-Zn-Al alaşımlarında ilk yaklaşıklıkla Zn ve Al içeriğinin lineer bir fonksiyonu olarak

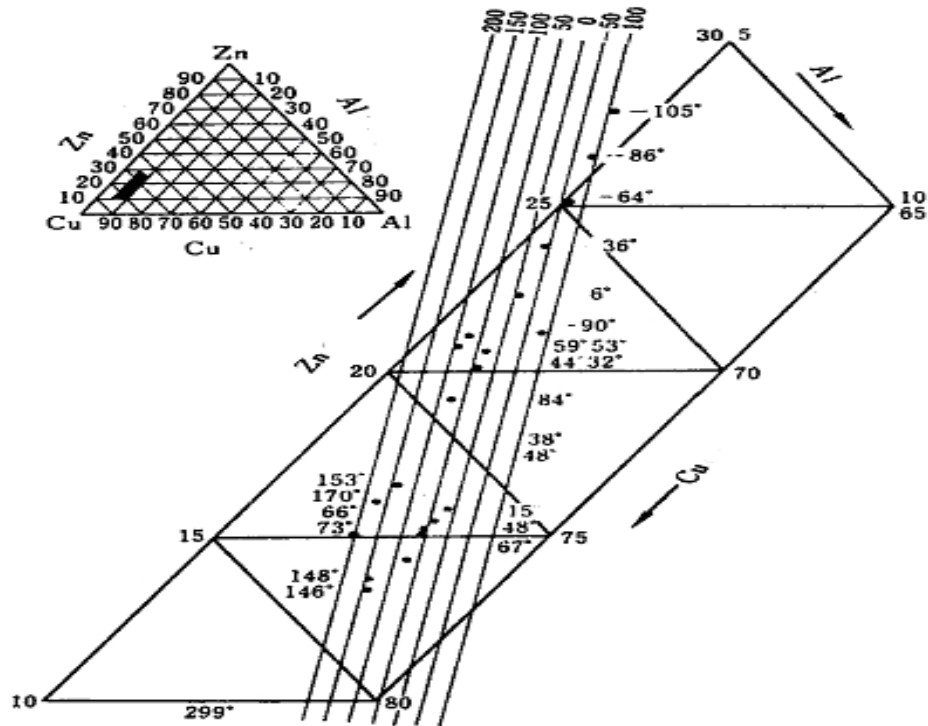
$$M_s (\text{°C}) = 2485 - 66.9 (1 \times \text{atomik \%Zn} + 1.335 \times \text{atomik \%Al}) \quad (5)$$

(5) bağıntısı ile açıklanmıştır<sup>(44)</sup>. Böylece şekil hatırlamalı alaşımların  $M_s$  sıcaklığını kompozisyonu değiştirerek kabaca 173K ile 473K arasında ayarlamak mümkündür.

İkili Cu-Zn ve üçlü Cu-Zn bazlı alaşımlar için  $M_s$  dönüşüm sıcaklığı alaşımın kompozisyonuna güçlü bir şekilde bağlıdır. Cu-Zn sistemlerinde meydana gelen denge fazları e/a elektron konsantrasyonu ile kontrol edilmesine rağmen  $M_s$  ve e/a arasında ilişki tespit edilememiştir<sup>(83)</sup>. Dönüşüm sıcaklıklarını kontrol eden başlıca faktör alaşım kompozisyonu olarak vurgulanmasına rağmen, bu kritik dönüşüm sıcaklıkları ısı-ışıl işlem, soğutulma hızı, tane büyüklüğü, mikroyapısal kusurlar, ana fazın düzen derecesi ve dönüşüm çevrimi sayısı gibi diğer faktörlerden de önemli ölçüde etkilenmektedir<sup>(13, 61, 84)</sup>. Örneğin martensitik dönüşüme yardım eden tanelerin farklı



yönelimleri sayesinde sağlanan anizotropiden dolayı küçük taneli örneklerin elastik serbest enerjisi daha büyük iç zora sahiptir. Bu yüzden küçük tane büyüklüğüne sahip örneklerin  $M_s$  sıcaklığı büyük taneli örneklerinkinden daha büyüktür. Yine dönüşüm sıcaklıkları bakımından benzer durum  $A_s$  sıcaklığı içinde geçerlidir. Diğer taraftan  $M_s$  dönüşüm sıcaklığının artmasıyla martensitik dönüşüm için gerekli zoru azaltmaktadır<sup>(76)</sup>.



**Şekil 2.15.** Cu-Zn-Al alaşımında, alaşımın kompozisyonu (yüzde ağırlıkça) ve  $M_s$  sıcaklığı arasındaki ilişki

Sonuçlar Cu-bazlı şekil hatırlatmalı alaşımlarda dönüşüm sıcaklıklarının alaşımın kompozisyonuna oldukça duyarlı olduğunu göstermektedir. Bu nedenle alaşımın kompozisyonu değiştirerek çok geniş bir yelpazede farklı dönüşüm sıcaklıkları elde edilebilir. Bunun tersine istenilen dönüşüm sıcaklıkları elde etmek için

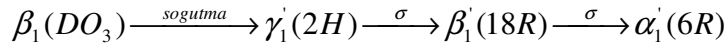
kompozisyon oranları dikkatli biçimde kontrol edilmelidir. Cu-Zn-Al alaşımı kompozisyonunda Zn erime esnasında kolayca kaybedilebildiğinden, örneğin kompozisyonunda böylesi bir kontrol oldukça zordur. Yukarıda belirtildiği gibi soğutma hızı dönüşüm sıcaklığını değiştirdiğinden soğutma esnasında sıcaklığı iyi ayarlamak mümkün olabilir. Bu alaşımlar uygulamalar için kullanıldığında kullanılabilir dönüşüm sıcaklıkları için bir üst limit vardır. Bu kullanım sıcaklığı arttıkça şekil hatırlama kapasitesi azalmaktadır veya dönüşüm sıcaklıkları yaşlandırma etkisinden dolayı değişmektedir. Cu-bazlı alaşımlarda dönüşüm sıcaklığı için üst limit genellikle 100 °C civarındadır<sup>(67)</sup>.

Bakır bazlı alaşımlarda ısı etkilerinin yanısıra mekaniksel etkilerde malzemenin mikroyapısal ve morfolojik özelliklerini değiştirmektedir. Bu alaşımlarda çeşitli etkiler makroskobik şekil değişikliğine katkı sağlayan deformasyon boyunca meydana gelebilir. Şekil hatırlama etkisinin kökenini anlamak için martensite şartlarında deformasyon işleminin çalışılması önemlidir<sup>(85)</sup>. Tamamen martensite olan bir termoelastik alaşıma bir zor uygulandığında, makroskopik şekil değişikliği sağlamak amacıyla çeşitli mikroskopik deformasyon türleri oluşturulabilir. Bunlar, (a) daha önceden var olan martensite plaka varyantlarının yeniden düzenlenimi ve birleşmesi, (b) bağımsız plakalarda iç ikizlenmenin büyümesi ve ayarlanması, (c) yapısal (martensiteden - martensite) değişimler ve yakın paket düzlemlerinin yığılma düzeninde ilgili değişiklikler ve (d) olağan kayma olmak üzere dört önemli deformasyon türü mevcuttur<sup>(22)</sup>.

$M_f$  sıcaklığı altında deforme edilen örnekler ısıtılması üzerine ya tamamen şekil hatırlama ya da kısmi hatırlama ve bir sürekli artan deformasyon sergiler. Genellikle iki tip kalıcı deformasyon vardır: Tane sınırlarında deformasyon ve tane

içinde plastik akma. Sonra ilk olarak üçlü noktalarda oluşmakta ve çapraz kaymalara benzemektedir, yani paralel biçimli görünen geri dönmeyen dalgalı çizgilerdir. Tane sınırlarında deformasyon çok düşük zorla oluşmakta ve bazı durumlarda %100 geri dönen örneklerde bile küçük miktarlar görülmektedir<sup>(4)</sup>.

Zor altında martensite-martensite faz dönüşümü Cu-Al-Ni alaşımlarında iyi bilinmektedir. Otsuka ve arkadaşlarına göre  $\beta_1$  ana-fazından düzenli dönüşümlerden biri,



olarak gösterilebilir. Bu dönüşümler genellikle zor yönelimi ve sıcaklıkla ilişkilidir. Benzer dönüşümler Cu-Zn-Al alaşımları içinde geçerlidir<sup>(22)</sup>.

Hem 2H ve hem de 6R martensiteler, Cu-Zn-Al alaşımlarında 18R martensiteden zor etkisiyle oluşabilmektedir. Cu-Zn alaşımlarında ve düşük Al içerikli Cu-Zn-Al alaşımlarında 9R→3R dönüşümünün olduğu görülmektedir. Yüksek Al içerikli mevcut Cu-Zn-Al alaşımında 18R martensiteden zorla oluşmuş olan 6R den 2H'a var olan dönüşümün olabilirliği basınç çevrimi aracılığıyla farklı deformasyonlara bağlanır. 18R'den elde edilen deformasyon yapılarının bu incelemelerinde 2H deseni sık sık görülmektedir.

Martensitik Cu-Zn-Al alaşımları makul ölçüde soğuk işlendiği zaman çeşitli deformasyon morfolojileri sergilemektedir. Bunların en baskın olanları, terminolojide de kabul gören band, çapraz çizgili, iğnesel ve dalgasal morfolojilerdir. Bu çeşitli morfolojilerin büyüme mekanizması tamamı aynı zamanda olmaz. İçten çizgi-çizgi olmayan band morfolojisi, zor etkili martensiteden-martensiteye (18R→2H) dönüşümün bir sonucudur. Çapraz-çizgi morfolojisi 18R ya da 2H martensite bölgelerindeki ikizlenmenin bir sonucudur. İğnesel morfoloji, diğer plaka

gruplarından dolayı iğnesel yabancı varyantlara uygun gelmektedir. Bu morfolojilere ilave olarak, yoğun dislokasyon birikimi varyantlar arası sınırlarda gelişmektedir ve anti faz sınırları dislokasyon üretimi, martensitede hem bazal hem de bazal olmayan düzlem üzerinde gözlenmektedir<sup>(22)</sup>.

## 2.3. Deneysel Yöntem

### 2.3.1. Örneklerin Hazırlanması

Cu-Zn-Ni, Cu-Zn-Sn ve Cu-Zn-Al alaşımlarında oluşacak yapılara termal ve mekanik etkilerin incelenmesi olarak belirlenen bu araştırmada incelenen alaşımlar TÜBİTAK Gebze Araştırma Merkezi'nde hazırlanmıştır. %99,9 saflık derecesinde toz halinde bulunan Cu, Zn, elementleri sabit olmak üzere Al, Ni ve Sn elementleri ilave edilerek 1 cm çapında, 10 cm uzunluğunda silindirik çubuklar halinde üç farklı alaşım sistemi oluşturulmuştur. Bu şekilde elde edilen alaşımların kompozisyonu, EDS (elektron dispersion spectroscopy) tekniği ile tespit edilmiştir. Ayrıca elektron konsantrasyonları (2) eşitliği ile hesaplanmış ve Çizelge 2.4'te verilmiştir.

**Çizelge 2.4.** Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn alaşımlarının kimyasal kompozisyonları ve elektron konsantrasyonu oranları (e/a)

<b>Cu-%26.04 Zn-%4.01 Al</b> (%Ağırlık)	e/a =1.43
<b>Cu-%12.44 Zn-%4.75 Ni</b> (%Ağırlık)	e/a =1.18
<b>Cu-%11.89 Zn-%7.69 Sn</b> (%Ağırlık)	e/a =1.24

Bu alaşımlardan örnekler elde etmek amacı ile yapılan kesme işlemleri sırasında malzemelerin iç yapılarının etkilenmemesi için en az ısınmaya ve aynı şekilde en az plastik şekil değişimine neden olabilecek kesme yöntemi seçmeye

dikkat edildi. Kesme işlemi sırasında su ve yağ ile soğutulan kesme makinaları kullanıldı. Silindirik çubuk halinde bulunan alaşımlar elmas bıçaklı kesicilerle uygun boyutta kesilerek örnekler hazırlandı. Isıl işlem sırasında, yüksek sıcaklıklarda malzemelerdeki oksitlenmeyi önlemek amacıyla, her bir örnek yüksek sıcaklıklara dayanabilen kuvars tüpler içine konuldu. Daha sonra her bir örneğe faz diyagramlarından yararlanılarak uygun sıcaklıklarda ısıl işlem uygulandı. Şekil hatırlama olayı sergileyen her üç alaşımdan elde edilen örnekler üzerinde aşağıdaki işlemler uygulandı.

1. Cu-Zn-Al (A1) alaşımı  $\beta$  faz bölgesinde 850 °C'de 30 dakika süre homojenleştirme işleminden sonra tuzlu-buzlu suda hızlı soğutulma işlemine tabi tutuldu.

2. Cu-Zn-Al (A2) alaşımı  $\beta$  faz bölgesinde 850 °C'de 30 dakika süre homojenleştirme işleminden sonra, fırında yavaş soğutma işlemine tabi tutuldu.

3. Cu-Zn-Ni (N1) alaşımı  $\beta$  faz bölgesinde 950 °C'de 60 dakika süre ile homojenleştirme işleminden sonra, tuzlu-buzlu suda hızlı soğutma işlemine tabi tutuldu.

4. Cu-Zn-Ni (N2) alaşımı  $\beta$  faz bölgesinde 950 °C'de 60 dakika süre ile homojenleştirme işleminden sonra, fırında yavaş soğutma işlemine tabi tutuldu.

5. Cu-Zn-Sn (S1) alaşımı  $\beta$  faz bölgesinde 750 °C'de 30 dakika süre ile homojenleştirme işleminden sonra, tuzlu-buzlu suda hızlı soğutulma işlemine tabi tutuldu.

6. Cu-Zn-Sn (S2) alaşımı  $\beta$  faz bölgesinde 750 °C'de 30 dakika süre ile homojenleştirme işleminden sonra, fırında yavaş soğutma işlemine tabi tutuldu.

Mekanik etki sürecinde örneklerin zor-zorlanma davranışlarını, mekanik etki sonrasında da mikroyapısal, morfolojik değişiklikleri gözlemleyebilmek için ısıtma işlemlerinin uygulanmış olduğu örneklerden, elmas bıçaklı uygun kesicilerle 4 x 4x 5 mm<sup>3</sup> boyutlarında kare prizma şeklinde kesilerek yeni örnekler hazırlandı. Daha sonra bu örnekler, Instron sıkıştırma ve çekme test cihazı yardımı ile oda sıcaklığında dakikada 0.2 mm hızla sıkıştırılarak basma zoru etkisine maruz bırakıldılar.

### **2.3.2. SEM Gözlemleri İçin Örneklerin Hazırlanması**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılacak yüzey gözlemleri için; ısıtma işlemine maruz bırakılan örnekler ile ısıtma işlemi sonrası mekanik etkiye (basma zoru) maruz bırakılan örnekler, değişik kalınlıktaki su zımparaları ile (800, 1000, 1200 ve 2400'lük) kalından inceye doğru gidilerek zımparalandı. Bu şekilde yüzeydeki pürüzler ve izler ortadan kaldırılmış oldu. Daha sonra ise parlatma cihazı kullanılarak 1 µ ve 2 µ tane boyutlu elmas içeren ve yüzeyine pasta sürülen diskler kullanılarak parlatıldı. Parlatılan bu örnekler 10 ml HCl, 48 ml metanol ve 2,5 gr (FeCl<sub>3</sub>-6H<sub>2</sub>O) karışımından oluşan çözelti ile dağlandıktan sonra oda sıcaklığında birkaç dakika bekletilip SEM incelemeleri için hazırlandı. SEM analizleri, örneklerin yüzeylerinde oluşan mikroyapı karakteristikleri 30 kV gücünde Jeol 5600 cihazı ile gerçekleştirildi.

### **2.3.3. XRD Ölçümleri İçin Örneklerin Hazırlanması**

X-ışını kırınımı (XRD) için hazırlanan her bir örnekten ince dişli çelik eye ile eyelenecek toz örnekler elde edildi. Örneklerin X-ışını toz difraktoğramları Türkiye Atom Enerji Kurumu (TAEK)'in laboratuvarında alındı. Burada oda sıcaklığındaki X-

ışını toz kırınım desenlerinin elde edilmesi için bilgisayar kontrollü Bruker D8 Advance modeli X-ışını difraktometresi kullanıldı. Her gruptaki deneylerde filtre edilmiş Cu-K<sub>α</sub> radyasyonu kullanılmış olup, bu radyasyonu dalga boyu, 1.5418 Å'dur. Alınan tüm kırınım desenleri esnasında difraktometrenin tarama hızı 2θ açısı için 2° / dakika olarak seçilmiştir.

#### **2.3.4. DSC Ölçümleri İçin Örneklerin Hazırlanması**

Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ölçümleri için martensitik dönüşüm gösteren uygun bir örnekten eğelenerek küçük toz parçacıkları halinde örnek oluşturuldu. Bu örneğin DSC eğrileri alınarak dönüşüm sıcaklıkları tayin edildi. Bu ölçümlerde ısıtma hızı 5 °C/dk. olarak alınmıştır.

Diferansiyel tarama kalorimetresinin çalışma prensibi, verilen sıcaklık aralarında örnek içinde oluşan enerji değişimini referans örneğin enerji değişimi ile karşılaştırıp, enerji farkının dış devrede pikler şeklinde kendini göstermesidir. DSC eğrileri, eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilen grafikleridir. Örnekte enerji değişimi endotermik veya ekzotermik reaksiyon şeklinde olup, bunlar pikler şeklinde veri olarak elde edilmektedir.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 3.1. Hazırlanan Örnekler

Yukarıda verilen ısıtma işlemlere tabi tutulma sonucu elde edilen A1, A2, N1, N2, S1 ve S2 örneklerine deformasyon etkisini incelemek için basma-zoru uygulandı. Bu işlemle elde edilmiş olan örnekler A3, A4, N3, N4, S3 ve S4 olarak adlandırıldı. Bu örneklerin tamamı Çizelge 3.1’de verildi.

**Çizelge 3.1.** Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn alaşımlarından hazırlanan örnekler

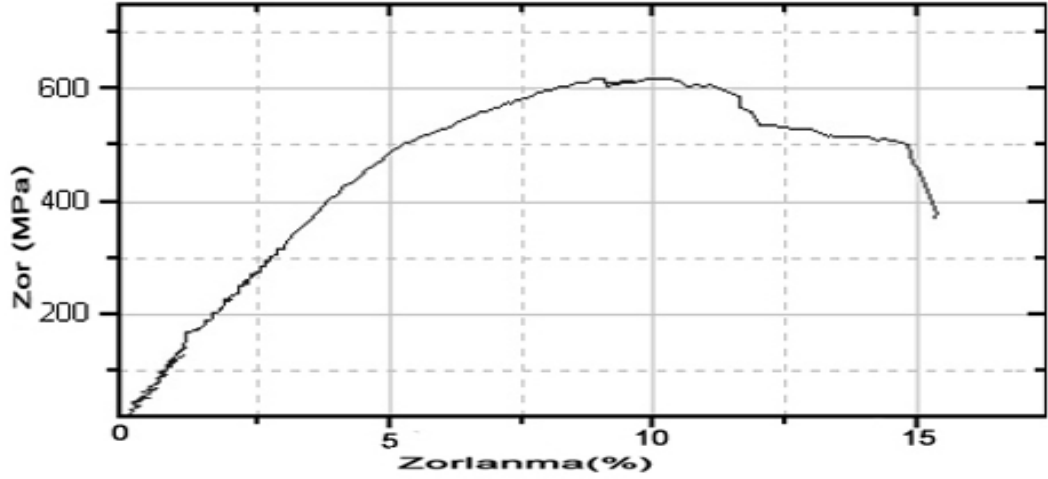
<b>Alaşım Türü</b>	<b>Örnek No</b>	<b>Isıl İşlem Sıcaklığı</b>	<b>Isıl İşlem Süresi</b>	<b>Isıl İşlem Türü</b>	<b>Deformasyon İşlemi</b>
<b>Cu-%26.04Zn-4.01Al</b> (%Ağırlık)	A1	850 °C	30 dakika	Tuzlu-buzlu suda hızlı soğutma	-
	A2	850 °C	30 dakika	Fırında yavaş soğutma	-
	A3	850 °C	30 dakika	Tuzlu-buzlu suda hızlı soğutma	X
	A4	850 °C	30 dakika	Fırında yavaş soğutma	X
<b>Cu-%12.44Zn-4.75Ni</b> (%Ağırlık)	N1	950 °C	60 dakika	Tuzlu-buzlu suda hızlı soğutma	-
	N2	950 °C	60 dakika	Fırında yavaş soğutma	-
	N3	950 °C	60 dakika	Tuzlu-buzlu suda hızlı soğutma	X
	N4	950 °C	60 dakika	Fırında yavaş soğutma	X
<b>Cu-%11.89Zn-7.69Sn</b> (%Ağırlık)	S1	750°C	30 dakika	Tuzlu-buzlu suda hızlı soğutma	-
	S2	750°C	30 dakika	Fırında yavaş soğutma	-
	S3	750°C	30 dakika	Tuzlu-buzlu suda hızlı soğutma	X
	S4	750°C	30 dakika	Fırında yavaş soğutma	X



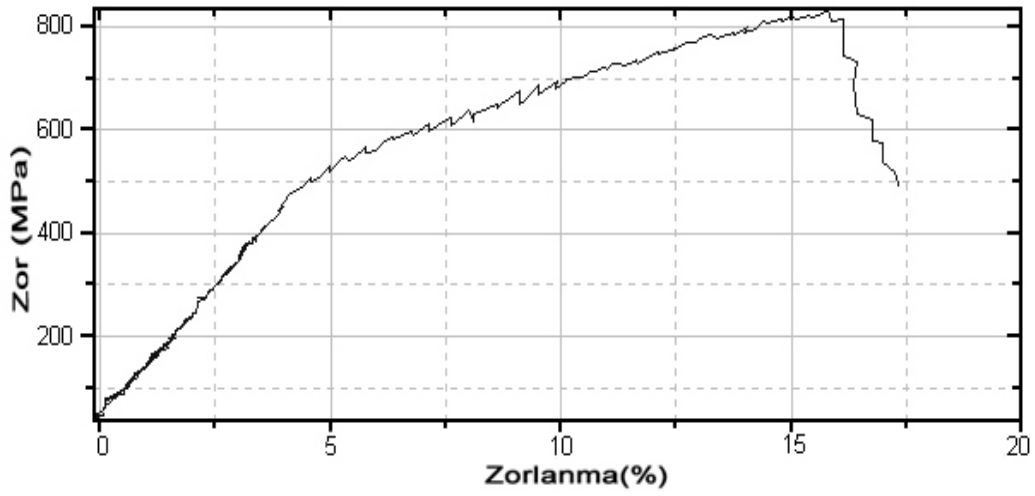
### 3.2. Örnekler Üzerinde Basma Zorunun Mekanik Etkileri

Örneklerin mekaniksel özelliklerindeki değişim ve zor-zorlanma davranışları aşağıda incelendi. Bir malzeme elastiklik sınırı altında eski halini tekrar kazanabilir yani elastik davranır. Elastiklik sınırı aştığında malzeme plastik davranış sergiler. Zor arttığında dislokasyonlar hareket etmeye başlar. Kayma olur ve malzeme plastik olarak şekil değiştirir. Kaymanın neden olduğu şekil değiştirme kalıcıdır. Kaymanın başladığı nokta elastik ve plastik davranışı ayıran noktadır. Bu bölge aynı zamanda kaymanın fark edilir ve etkili olduğu durumdaki gerilmeyi temsil eden akma dayanımını da kapsamaktadır. Süneklik ise, malzemenin kopmaksızın dayanabileceği şekil değiştirme miktarıdır. Sünek malzemeler mekaniksel davranışları mekanik testlerle ifade ederken maksimumu giden bir zor-zorlanma eğrisi sergiler<sup>(39, 86, 87)</sup>.

Cu-Zn-Al alaşımından elde edilen martensitik yapı sergileyen A3 ve çökelti oluşumu sergileyen A4 örneklerinin mekanik özelliklerini incelemek amacıyla örnekler koparılan kadar basma zoruna maruz bırakıldılar. Zor-zorlanma eğrilerinden elde edilen akma dayanımı, basma dayanımı ve zorlanma yüzdesi değerleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Her iki zor-zorlanma grafiği incelendiğinde ise, yavaş soğutulma sonunda basma zoru uygulanmış A4 örneğinin, hızlı soğutulma sonunda basma zoru uygulanmış A3 örneğine göre daha sünek bir davranış sergilediği görülmektedir (Şekil 3.1.). Sünek malzemeler çekme dayanımında, maksimumu giden zor-zorlanma eğrisi sergilerler. Martensite olan örneğin daha gevrek bir davranış sergilediği görülmektedir<sup>(39)</sup>. Ayrıca çökeltilerin varlığı martensitik dönüşüme bağlı olarak oluşan zorlanma etkisini artırır<sup>(88)</sup>.



(a)

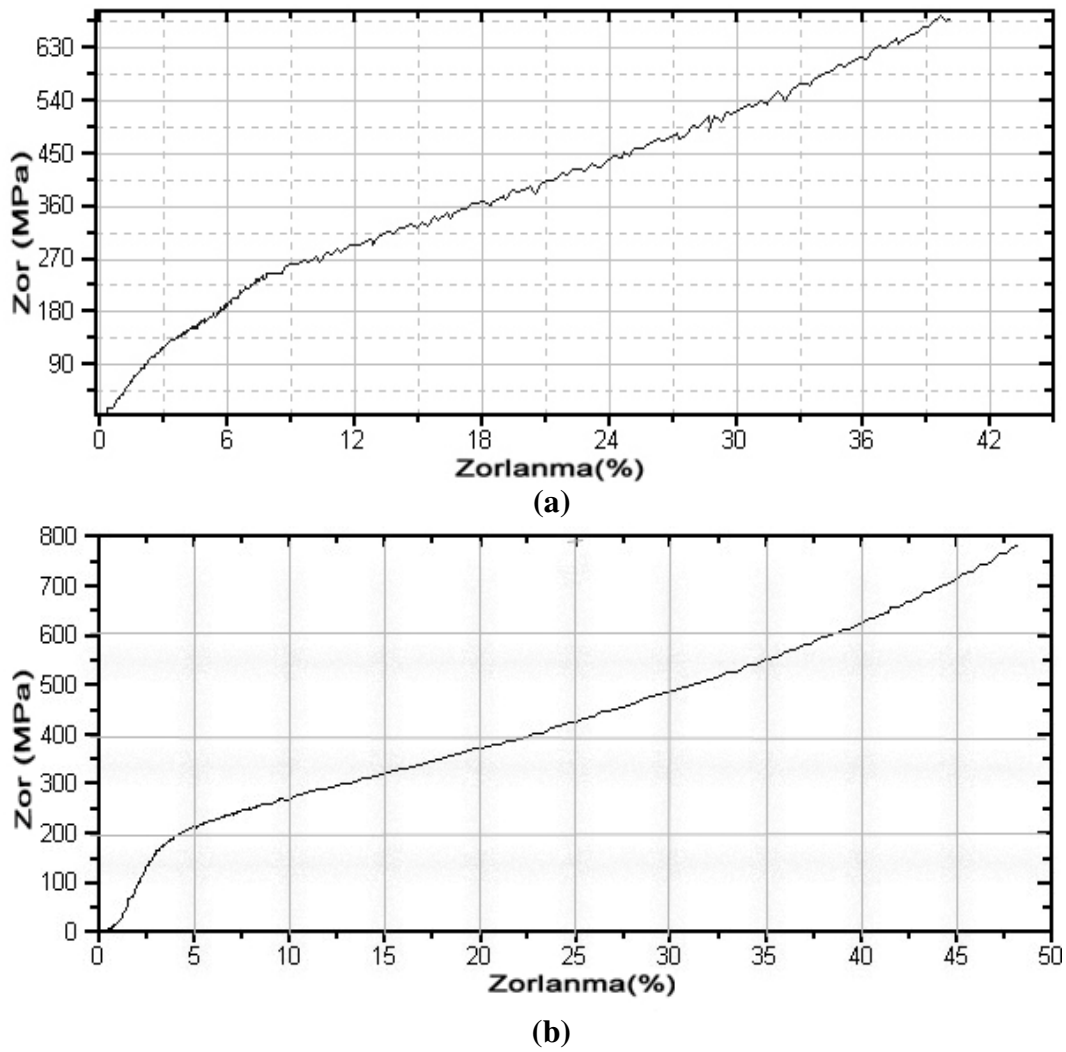


(b)

**Şekil 3.1.** Cu-Zn-Al alaşımında 850 °C’de homojenleştirme sonrası, **a)** hızlı soğutulmuş A3 ve **b)** yavaş soğutulmuş A4 örneklerinin zor-zorlanma grafikleri.

Cu-Zn-Ni üçlü alaşım sisteminden ısıl işlem sonrası deformayona tabi tutularak elde edilen zor-zorlanma eğrilerinden N3 ve N4 örneklerinin sırasıyla akma dayanımları ise 240 MPa ve 180 MPa olduğu tespit edilmiştir. Zor-zorlanma grafikleri karşılaştırıldığında, hızlı soğutulmaya bırakılan örneğin daha gevrek olduğu, yavaş soğutulan örneğin ise sünek malzemeye uygun lineer bir artış sergilediği Şekil 3.2 grafiğinden görülmektedir. Ayrıca her iki eğride de plastik

bölgelerin oranının uzun olması, farklı soğutma hızları uygulanmış örneklerin sünek özellik gösterdiğini işaret etmektedir<sup>(87)</sup>. Cu-Zn-Ni alaşımından elde edilen deformasyon örneklerine basma zoru testi uygulamaları sırasında malzemelerin sünek özellik gösterdiği deney sürecinde gözlenmiş ve bu doğrultuda eğrilerden de görüleceği üzere N3 ve N4 örnekleri basma dayanımlarına ulaşılmaksızın sırasıyla %40 ve %48 yüzde zorlanma değerlerinde deney sonlandırılmıştır.



**Şekil 3.2.** Cu-Zn-Ni alaşımında 950 °C’de homojenleştirme sonrası, (a) hızlı soğutulmuş N3 ve (b) yavaş soğutulmuş N4 örneklerinin zor–zorlanma grafikleri



(a)



(b)

**Şekil 3.3.** Cu-Zn-Sn alaşımında, 750 °C’de homojenleştirme sonrası, (a) hızlı soğutulmuş S3 ve (b) yavaş soğutulmuş S4 örneklerinin zor-zorlanma grafikleri

Cu-Zn-Sn alaşımının oda sıcaklığında elde edilen zor-zorlanma eğrileri Şekil 3.3’de verilmektedir. Cu-Zn-Sn üçlü alaşım sisteminden elde edilen zor-zorlanma eğrilerinden S3 ve S4 örneklerinin sırasıyla akma dayanımları ise 400 MPa ve 320 MPa olduğu tespit edilmiştir. Sünek özellik göstermelerinden dolayı her iki örnek içinde sırasıyla %18 ve %30 zorlanma yüzdelerinde basma zoru testi deneyi

sonlandırılmıştır. Dentritik yapı seçileyen Cu-Zn-Sn alaşımında soğutma hızının artması sonucunda ikincil dentrit kollarında gözlenen azalma beraberinde alaşımın gerilme dayanımını da artırmaktadır<sup>(89)</sup>.

N3, N4, S3 ve S4 örneklerinin basma zoru testi sürecinde malzemeler oldukça sünek davranış sergilemiş olup, bu sebeple sadece akma dayanımları belirlendi. Aynı örneklerin süneklik sebebiyle basma dayanımları ve maksimum zorlanma yüzdeleri tespiti yapılmadan deney sonlandırılmıştır (Çizelge 3.2).

**Çizelge 3.2.** A3, A4, N3, N4, S3 ve S4 örneklerinde basma-zoru testi mekaniksel değerleri

<b>Alaşım</b>	<b>Akma dayanımı (MPa)</b>	<b>Basma dayanımı (MPa)</b>	<b>Maksimum Zorlanma (%)</b>
A3	480	610	%9
A4	540	840	%16
N3	240	-	
N4	180	-	-
S3	400	-	-
S4	320	-	-

Hem Cu-Zn-Ni (Şekil 3.2) hem de Cu-Zn-Sn (Şekil 3.3) görüldüğü gibi, ısı işleme takip eden soğutma hızı alaşımın mekanik davranışını etkilemektedir. Tuzlu-buzlu suda hızlı soğutulan örneğin akma dayanımı fırında yavaş soğutulan örneğin akma dayanımından daha yüksektir. Bu durumda, soğutma oranındaki artış akma dayanımını artırır. Soğutma hızı arttığında kusurların yoğunluğu artar. Özellikle alaşım yüksek sıcaklıkta hızlı soğutulduğunda denge oluşumu için yeterli zaman

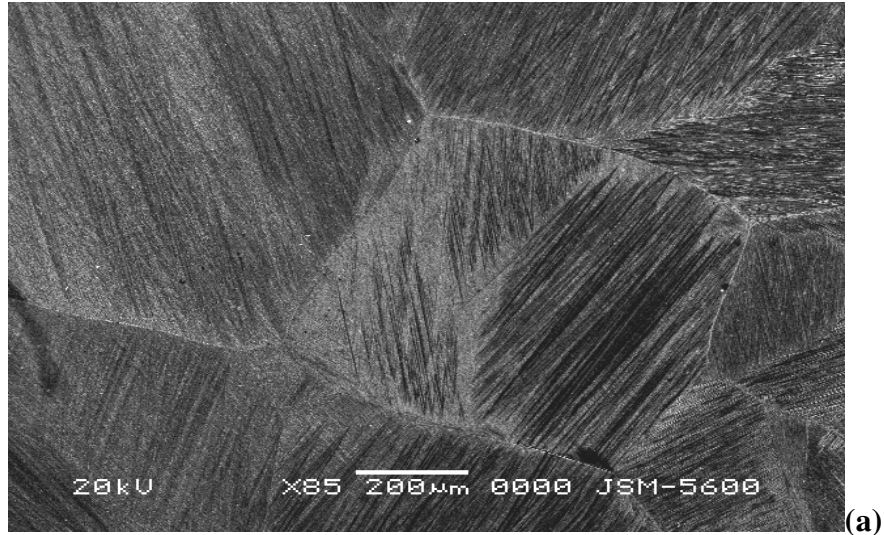
olmayacağından boşluk konsantrasyonu artar. Yavaş soğutulduğunda ise bu boşluklar azalacaktır<sup>(53)</sup>.

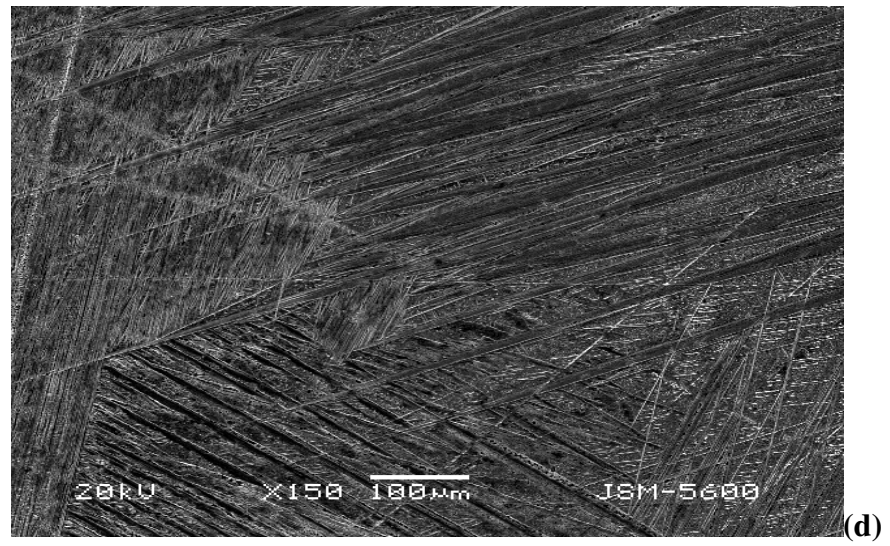
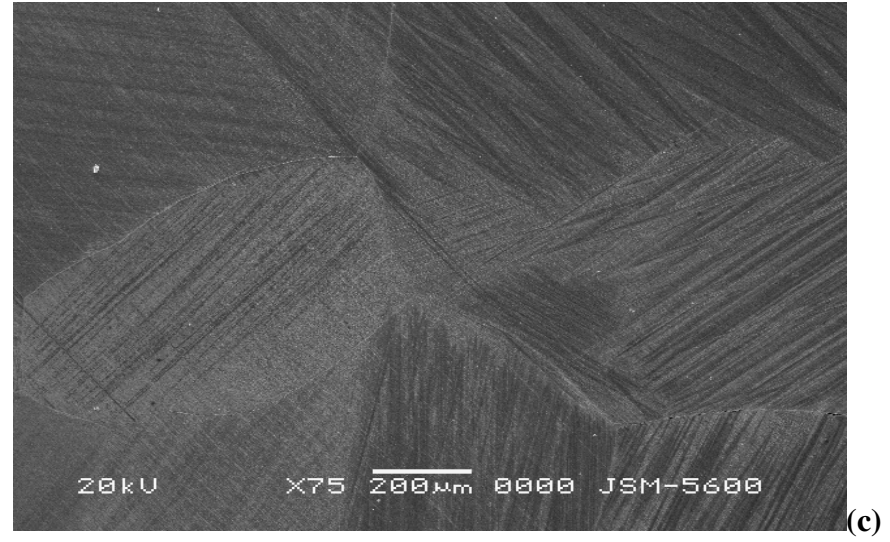
### 3.3. Örneklerin Sem Analizleri

Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn alaşım sistemlerinden elde edilen örneklerle belirtilen ısı ve ısı işlem sonrası mekanik işlemlerin uygulanması sonucunda örneklerin mikroyapılarında morfolojik değişiklikler SEM fotoğrafları ile incelendi.

#### 3.3.1. Cu-Zn-Al Alaşımında SEM İncelemeleri

Hızlı soğutulma uygulanmış Cu-Zn-Al alaşım sistemine ait A1 örneğinin SEM incelemelerinden elde edilen yüzey fotoğrafları şekil 3.4'te gösterilmektedir. A1 örneğinde oldukça yoğun  $\beta_1$  türünde martensite yapı meydana geldiği tespit edilmiştir.





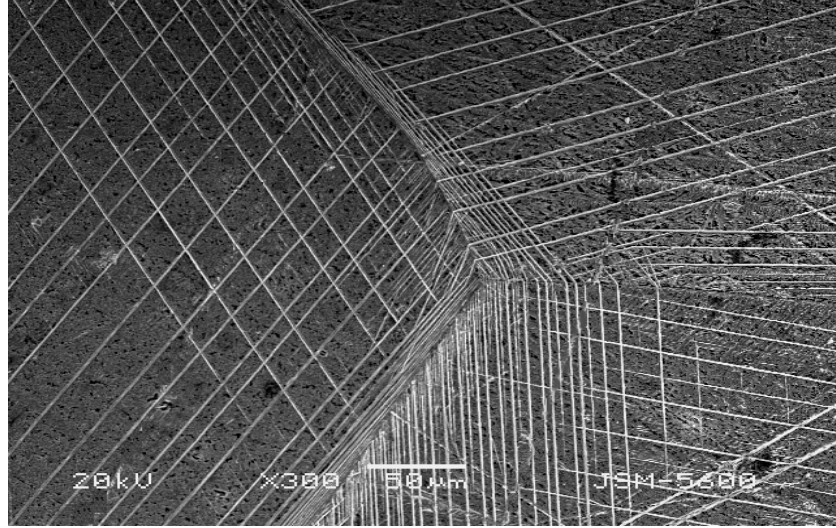
**Şekil 3.4.** 850 °C’de homojenleştirme sonrası hızlı soğutulma işlemi uygulanmış A1 örneğine ait SEM fotoğrafları ve martensite morfolojileri

Cu-Zn-Al alaşımlarında hızlı soğutma etkilerini incelendiği örneklerde mevcut tane yapılarında da birbiri ile uyumlu martensite plaka grupları elde edilmiştir. Zik-zak türü mertensitik varyantların birbiri ile uyumlu olarak gelişim göstermelerinden dolayı son derece termoelastik davranış sergileyen tipik  $\beta_1'$  martensitik varyantlar olduğu bilinmektedir. Nitekim Şekil 3.4'te görülen tanelerdeki birbiri ile uyumlu martensite plakaların, yüzey morfolojisi bakımından gözlenen V-türü, zik-zak türü ve iğne türü martensitelerin literatür ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir<sup>(6, 13, 31, 45, 90-93)</sup>.

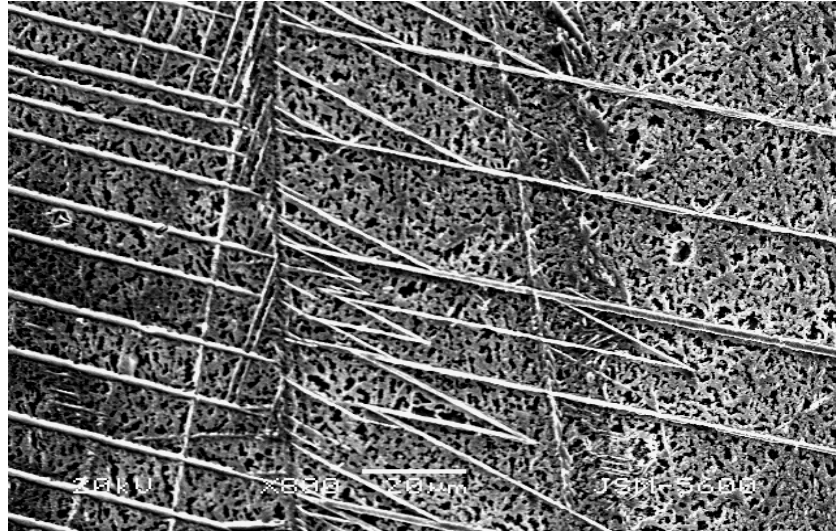
Şekil 3.5'de açıkça görüldüğü gibi Al örneğine ait taneler ve tane sınırlarında; keskin biçimde kesilen, biçimsel bakımdan iğne türü martensite yapılar gözlendi<sup>(41)</sup>. SEM ile yüzey analizlerinden de görüldüğü üzere oda sıcaklığında tamamen martensitik yapı sergileyen Al örneğinde martensite taneleri yoğun bir şekilde dağılmıştır. Şekil hatırlama etkili termoelastik martensite, genel olarak  $\beta$  fazın hemen hemen yok olduğu  $M_s$  sıcaklığında ve birbiri ile uyumlu zik-zak plaka grupları şeklinde oluşmaya başlamaktadır. Daha önceleri patlama tipi martensite türü olarak adlandırılmakta olan birbirine yakın bu plaka grupları bazen,  $M_s$  üzerinde meydana gelen iğne-tipi dönüşümlerin meydana gelmesinden önce oluşmaktadır. İlk zamanlar termoelastik martensite olarak da adlandırılan mevcut bu iğne-tipi ürünler örneğin yüzey şartlarına son derece bağlıdır ve çoğu kez örneğin mekaniksel parlatılması ile gözlenmektedir. İğne türü martensite formolojisi sık sık Cu-Zn alaşımlarında görülmektedir. %38.9 ve daha fazla Zn içeren örneklerin elektroliz ile parlatılma sürecinde hemen hemen tamamen yok olmaktadır. Daha fazla miktarda iğne-tipi ürünler daha az Zn içeren örneklerde tespit edilmektedir ve muhtemelen örneğin hızlı soğutulmasıyla oluşmaktadır. İğne tipi ürünlerin morfolojisi, atermal



martensite için tercihli oluşun bölgelerinde gözlenemeyen  $M_s$  üzerinde bir dış zor etkisiyle meydana gelen ilk plakalara çok benzemektedir<sup>(4)</sup>.

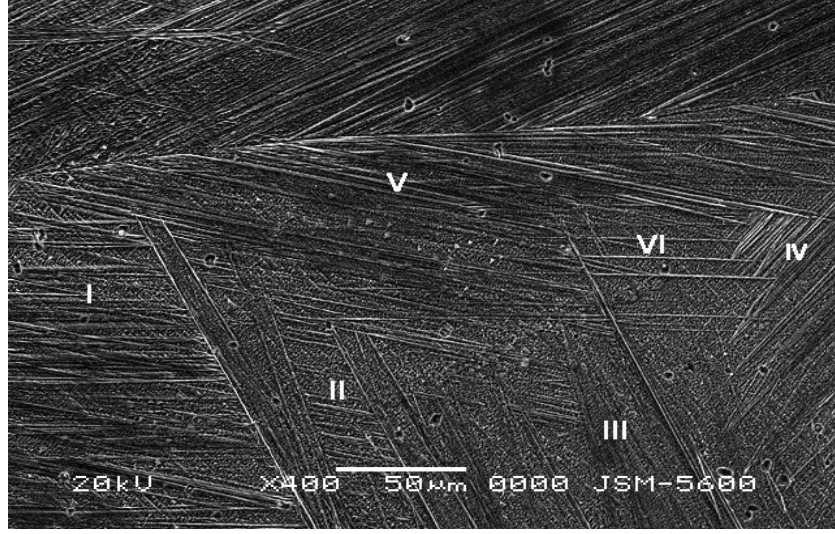


(a)



(b)

**Şekil 3.5.** Al örneğinde tane sınırları ve iğne-türü martensite morfolojisi

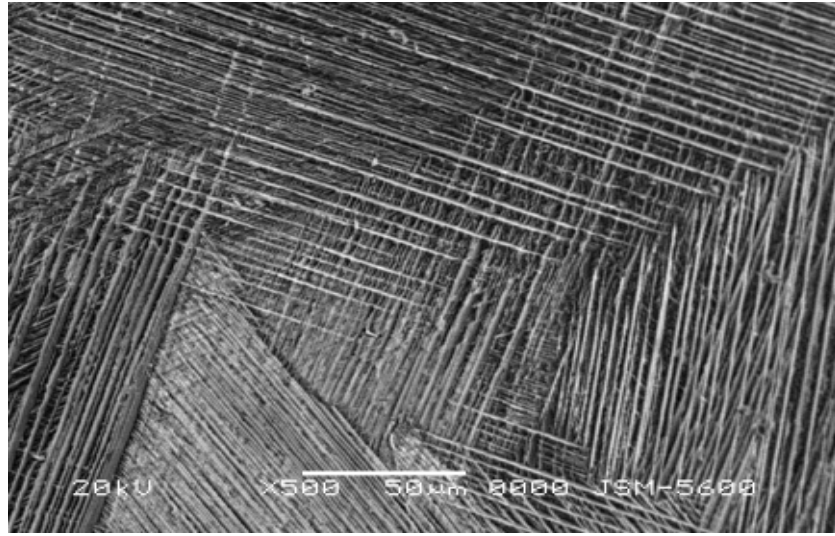


**Şekil 3.6.** Al örneğinde tane yapısı ve martensite varyant grup morfolojisi

Şekil 3.6'da Al örneğinin SEM fotoğrafında tane sınırı ile birbirinden ayrılmış iki farklı tane görülmektedir. Aşağıda tane yapısı içindeki martensite plakalarının tane sınırında keskin bir şekilde kesilmiş farklı yönelimlere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca martensite mikroyapılar, her biri dört farklı martensite plaka varyantından oluşan kendi kendine oluşmuş martensite plaka gruplarından oluşmaktadır.  $\beta_1'$  tipi martensite, dört farklı varyant içeren martensite plaka grubunun oluşmasıyla karakterize edilir, çünkü altı farklı yönelimli grup bir  $\beta$  tanesinde gözlenebilmekte ve bir  $\beta$  yönlenimi içinde de 24 varyant vardır<sup>(14, 94)</sup>.

Deformasyon morfolojisi, varyant-varyant bileşimi, plaka gruplarına yabancı varyantların ilave olması, zor etkisiyle martensiteden–martensiteye dönüşüm, iç ikizlenme ve kayma olarak ifade edilmektedir. Deformasyon esas olarak (001) bazal düzlemi üzerinde [010] doğrultusunda kesme ile meydana gelmektedir. Martensitik dönüşümü etkileyen bir başka faktör, atomik düzenlenmenin değişerek ve rastgele

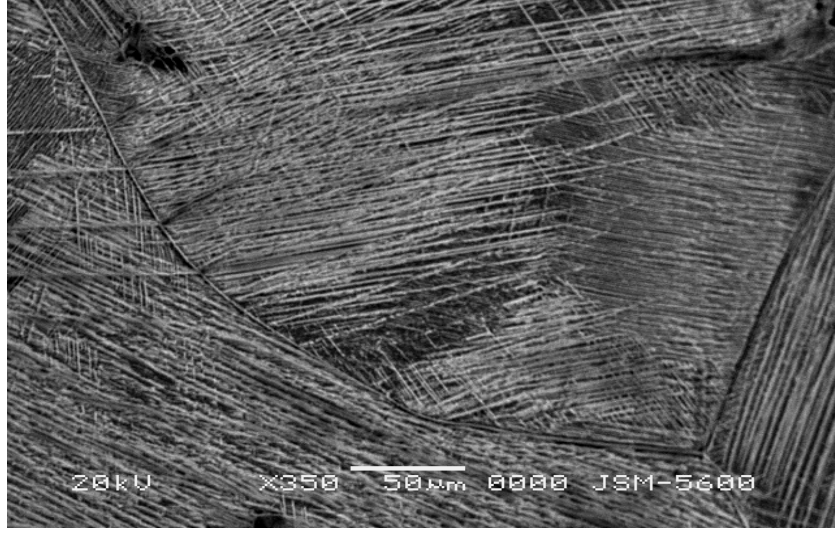
kayma dislokasyonlarından dolayı düzen derecesinin değişmesidir<sup>(79)</sup>. A3 ve A4 örneklerine uygulanan basma zorlarının mikroyapılar üzerine etkisi SEM gözlemleri ile aşağıda incelenmiştir. A1 örneğine ait SEM fotoğraflarında yapı tamamen martensite fazdadır (Şekil 3.4). Martensite fazda uygulanan zor, uygulanan zorun doğrultusunda martensite varyantların yeniden yöneliminde etkili olur<sup>(95)</sup>.



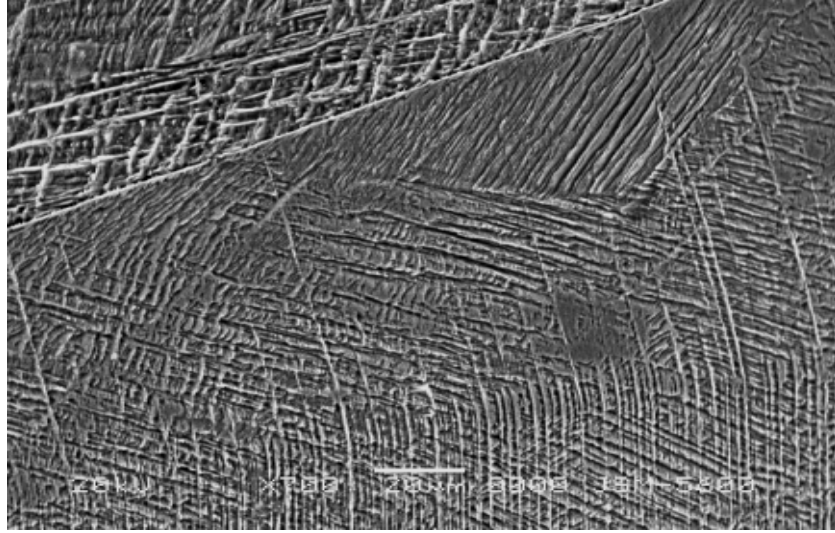
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

**Şekil 3.7.** Isıl işlem sonrası basma zoru uygulanmış A3 örneğinin SEM fotoğrafları

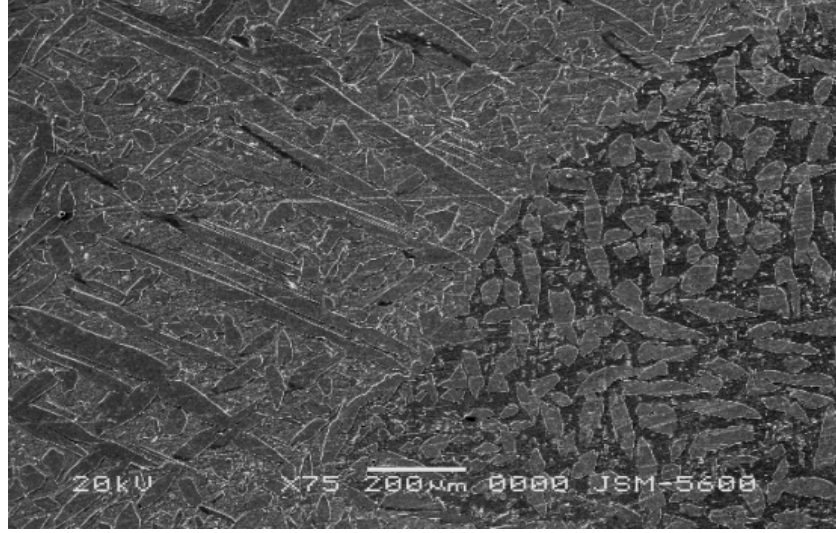
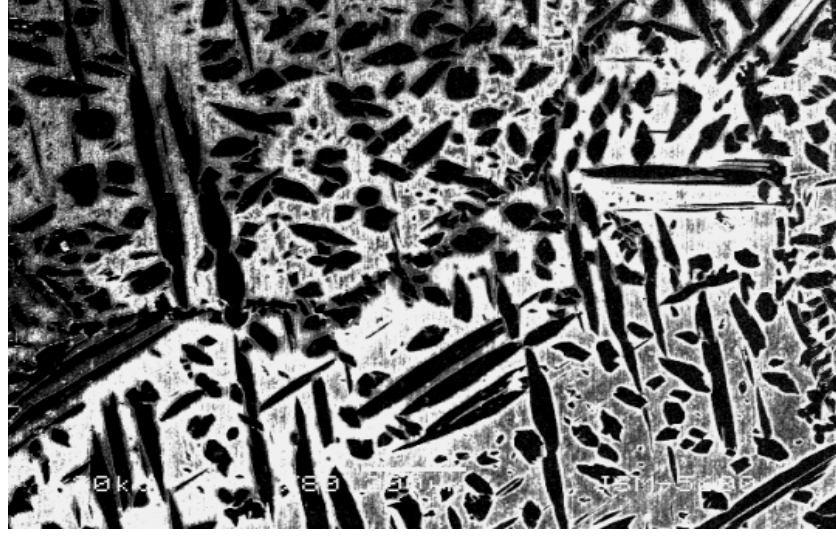
Plastik deformasyona maruz bırakılması neticesinde A3 örneğinde özellikle de tane sınırlarında zor etkili yeni oluşum zik-zak ve iğne tipi martensite yapıların meydana geldiği<sup>(96, 97)</sup>, deformasyon kusurları yoğunlaştığı görülmektedir<sup>(41)</sup>. Şekil 3.7. (a-c-e) de ise yine malzemenin tamamında görülen iğne türü mevcut ve yeni oluşum martensite yapılar dikkat çekmektedir. Bu SEM fotoğrafı Gall ve arkadaşlarının (1998) yaptıkları çalışma ile çok benzerlik içindedir ve bu durum göstermektedir ki, taneler arası martensite varyantların oluşumu yüksek derecede tanelerin kristalografik yönelimi ile ilişkilidir<sup>(31)</sup>. Bunun yanı sıra her biri 4 farklı martensite varyanttan oluşan 6 farklı plaka grubunun meydana getirdiği 24 martensite plaka varyantının mevcut olduğu taneler gözlemlendi. Şekil 3.7'de kompozisyonun neredeyse tamamı  $\beta_1'$  martensite içermektedir.  $\alpha$  ve  $\gamma$  çökelti fazları görülmemiştir<sup>(98)</sup>. Bununla birlikte bir takım kristalografik düzlemler boyunca kesme hareketleri neticesinde Cu-bazlı alaşımlarda tane sınırlarının zorun yoğunlaştığı yerler olduğu bilinmektedir ve bu bölgelerde Şekil 3.7.d'de görüldüğü gibi kayma deformasyonlarına neden olmaktadır<sup>(65, 99)</sup>.

İlave olarak deformasyon etkisinde martensite yapıların yeni şekillenim kazandığı ve inceldiği görüldü. Bir tek varyantın geniş bir bandın oluşumu çoğunlukla tek kristallerde gözlenmektedir; halbuki polikristal örneklerde çoğu kez bir bantta çok sayıda paralel ince martensite plakalar gözlemlendi (şekil 3.7.). Bu resimde görüldüğü üzere bu bantlar  $\beta$ -tane sınırlarında birbiri ile kesişir. Böylesi bir martensite plaka grubunun yüzey enerjisi bir tek kalın martensite plakayla kıyaslandığında daha yüksek enerjiye sahiptir. Halbuki eğer bir band örneğin ortasında bir yerde düzenlenirse, ya uyumsuz zorlanma ya da iki  $\beta$  tanesi arasında uyumsuzluk artmasından dolayı yüksek yerel elastik zorları oluşacaktır. Eğer elastik

zorlar örneğın geniş bir bölgesine eşit olarak yaygınlaşırsa, böylece toplam esneklik potansiyel enerjisinde artış, yalnız kalın martensite plakaların bir bandı oluşacaktır<sup>(100)</sup>.

Martensitik Cu-Zn-Al alaşımlarında martensitenin deformasyonu sonucunda çeşitli deformasyon morfolojileri sergilemektedir. Bunların en baskın olanları, terminolojide de kabul gören band, çapraz çizgili, iğnesel ve dalgasal morfolojilerdir (Şekil 3.7). Bu çeşitli morfolojilerin büyüme mekanizması tamamı aynı zamanda olmaz. İçten çizgi-çizgi olmayan band morfolojisi, zor etkili martensiteden-martensiteye (18R→2H) dönüşümün bir sonucudur. Çapraz-çizgi morfolojisi 18R ya da 2H martensite bölgelerindeki ikizlenmenin bir sonucudur. İğnesel morfoloji, diğer plaka gruplarından dolayı iğnesel yabancı varyantlara uygun gelmektedir. Bu morfolojilere ilave olarak, yoğun dislokasyon birikimi varyantlar arası sınırlarda gelişmektedir ve anti faz sınırları dislokasyon üretimi, martensitede hem bazal hem de bazal olmayan düzlem üzerinde gözlenmektedir. Çok yüksek zorlanma düzeylerinde dalgasal morfoloji gelişmektedir. Bu dalgasal bölgeler 2H yapıdadır ve morfoloji çizgi morfolojisinin daha ileri bir durumu olarak kabul edilmektedir<sup>(22)</sup>.

Şekil 3.8'de A2 örneğinin yüzey gözlemlerine ilişkin iki farklı tanenin morfolojik yapısı ve tane sınırları görülmektedir. Örneğın bütün yüzeyinde gözlenen bu yapıların  $\alpha$  çökelteleri olduğu düşünülen bir faz oluşumu meydana gelmiştir. Örneklerde oluşan çökelti fazların örgü parametrelerinin değişmesine ve malzemenin sertliğinde artışa neden olduğu bilinmektedir<sup>(62, 101-103)</sup>.



**Şekil 3.8.** 850 °C’de homojenleştirme sonrası yavaş soğutulmuş A2 örneğine ait SEM fotoğrafları; tane sınırları ve çökelti fazları

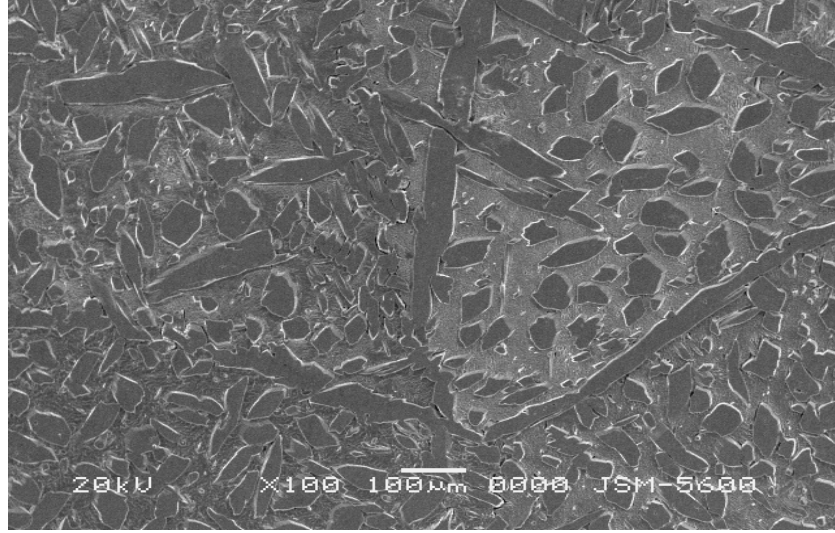
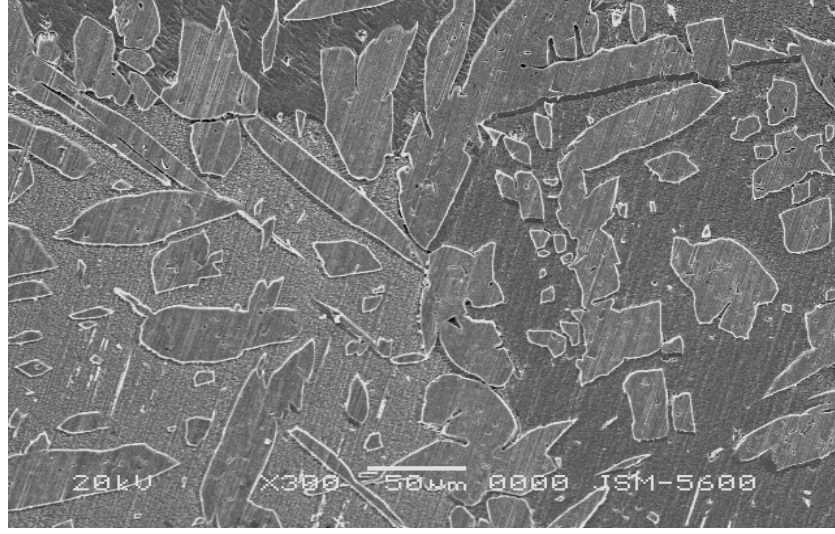
Alaşım sisemlerinin büyük çoğunluğunda bileşenler katı durumda ne sürekli bir katı çözelti oluştururlar, ne de tümüyle çözünmez haldedirler. Kompozisyonu A ve B olmak üzere iki bileşenden oluşan bir alaşımda; genellikle A bileşeninin belirli miktarlarda B bileşenini, B bileşeninin de belirli miktarlarda A’yı çözebildiği derişiklik aralıkları mevcuttur. Çözünürlük yüksek sıcaklıklarda alçak sıcaklıklara göre genellikle daha fazladır. Dolayısıyla soğuma sırasında bileşime bağlı olan belirli



bir sıcaklığın altına düşülünce çözeltinin doyma sınırı aşılmış olur. Örneğin A örgüsünde daha önce çözülmüş B atomlarının bir kısmı zorunlu olarak örgü dışına yayınıp, (B)'ce zengin ve kristal yapısı farklı yeni bir faz oluştururlar. Böylece bir katı fazdan diğer bir katının ayrışması “çökelti” olarak adlandırılır<sup>(86)</sup>. Genellikle sürekli ve çok miktarda bulunan çökelti fazı, “matris” içinde küçük miktarda ve ikinci faz olarak bulunmaktadır<sup>(39)</sup>. Çökelti oluşumu sırasında atomların yer değiştirmesi çok yavaş, alınan yollar kısa, ayrışan tanecikler çoğunlukla çok küçüktür. Olay, öncelik yüzey gerilimi ve boşluk yoğunluğu yüksek tane sınırlarında olmak üzere, genellikle enerji bakımından uygun yerlerde meydana gelir. Bu yerler tane sınırları yanında ikiz sınırları, boşluk ve dislokasyon yığınları, kalıntılar ve diğer örgü kusurları olabilir<sup>(86)</sup>. Matris içerisinde çökelti fazları, dislokasyonların hareketine çok kuvvetli bir engel olarak davranır<sup>(39)</sup>.

Asanoviç ve arkadaşları (2006), şekil hatırlamalı Cu-Zn-Al alaşımının  $\beta$  fazından gerçekleşen dönüşümleri incelediği çalışmalarında da 823K den 473K izotermal yaşlandırma sonucu tane sınırları boyunca çökelti oluştuğunu gözlemişlerdir<sup>(17)</sup>.  $\beta$ -fazın (bcc) B2 süperörgüye düzenlenimi o kadar hızlıdır ki, neredeyse düzensiz bcc yapısından soğutulma imkansızdır. Bu alaşımlarda iyi güvenilir bir şekil hatırlama etki elde edebilmek için, ötektoid bir ayrışmadan ( $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ ) kaçınmak için gerekli olan  $\beta$  tavlama sıcaklığından yeterince hızlı bir şekilde soğutulma işlemi uygulanmalıdır. Bu geçiş ikinci düzenlenmedir ve yüksek sıcaklıkta (550 °C civarında) meydana gelmektedir<sup>(17)</sup>. Cu-Zn-Al alaşımlarının yarı kararlı  $\beta$ -fazı, 473K-773K arasında uygun sıcaklıklarda izotermal işlemler yoluyla ya da soğutulma süresince  $\alpha$  ve  $\gamma$  olmak üzere difüzyonlu olarak denge fazlarına ayrışmaya maruz kalmaktadır<sup>(36, 59)</sup>.





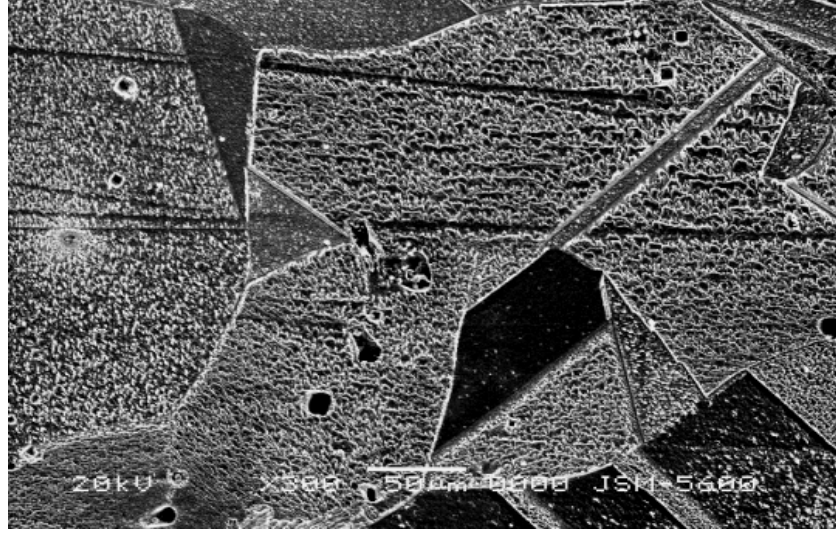
**Şekil 3.9.** Deformasyon işlemine tabi tutulan A4 örneğine ait SEM fotoğrafları

Cu-Zn-Al alaşımları için ana-faz üzerine yaşlandırma süresince sıcaklığın artmasıyla mikroyapıdaki geçişler: ilk önce ana-fazın düzen derecesi artar, sonra  $\beta_1$  ana-fazı bainite yapıya dönüşür daha sonra  $\alpha$ -faz ortaya çıkar.  $\alpha$ -faz bainitten ya da doğrudan ötektoid reaksiyondan ( $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_1$ ) oluşmaktadır. Çünkü  $\alpha$ -fazda aliminyum eksik olduğu için, matris içinde aliminyum yoğunluğu artabilir. Bu ana-fazın kimyasal kompozisyonunu değiştirir ve ana-fazın dönüştürülebilir miktarını

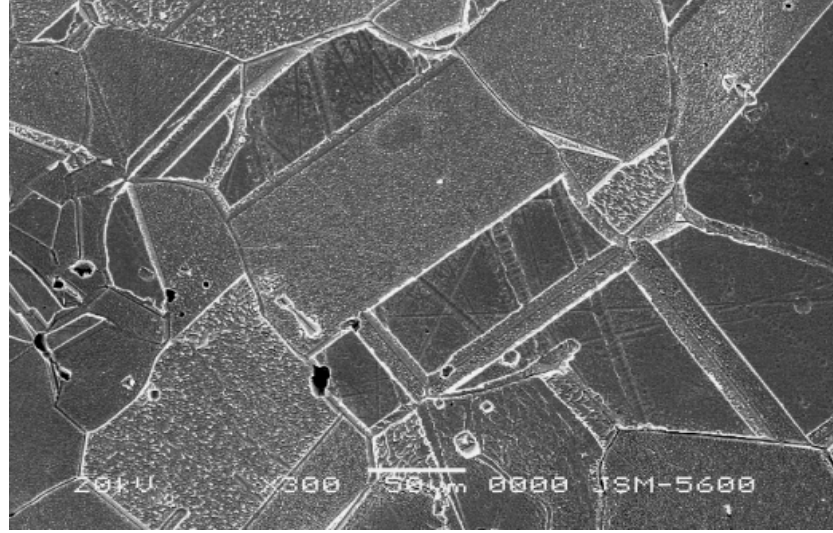
azaltır. Sonuç olarak, alaşımın şekil hatırlama kapasitesini buna göre azaltmaktadır<sup>(18)</sup>. Şekil 3.9'da basma zoru uygulanmış A3 örneğine ait SEM fotoğrafları incelendiğinde mevcut çökelti fazların devam ettiği görülmektedir. Çökeltinin başlangıcında çökelti fazının boyutları çok küçük olduğundan çökelti deformasyon dislokasyonların hareketini çok az etkileyebilirler, dolayısıyla örneğin sertliğinde önemli bir değişiklik olmaz. Fakat, çökeltinin boyutları arttıkça dislokasyonların sayıları artar ve hareketleri güçleşir ve bu nedenle örneğin sertliği artar. Çökeltinin varlığı istenmeyen bir olgudur, çünkü denge fazlarına ait çökelti martensitik dönüşümün karakteristiklerini etkiler. Çökelti fazı, Cu-Zn-Al alaşımlarında çinko ve özellikle de alüminyum oranına çok duyarlıdır<sup>(104)</sup>. Çökelti kinetikleri, Cu-Zn-Al alaşımlarında çinko ve özellikle de alüminyum oranına çok duyarlıdır<sup>(105)</sup>. Bir matris faz içerisinde çökeltilerin çekirdeklenmesi ve büyümesi dışarıdan uygulanan bir zordan etkilenebilir. Uygulanan zor,  $\beta$  faz matrisinde çökeltilerin asimetrik bir şekilde oluşmasını ve büyümesini sağlar<sup>(26)</sup>.

### 3.3.2. Cu-Zn-Ni Alaşımında SEM İncelemeleri

N1 ve N2 örneğine ait yüzey fotoğrafları Şekil 3. 10'da verilmiştir. Her iki örnekte de tavlama ikizleri görülmektedir. Hall (1954), homojenleştirme işlemi yapılmış bakır ya da pirinç örneklerin optik mikroskop incelemelerinde, muhtemelen de tanelerin pek çoğunda tavlama ikizlerinin görülebileceğini ifade etmektedir. Tavlama ikizlerinin paralel kenarlı yapıları farklı dağlama teknikleri ile ayırt edilebilmektedir<sup>(106)</sup>.



(a)

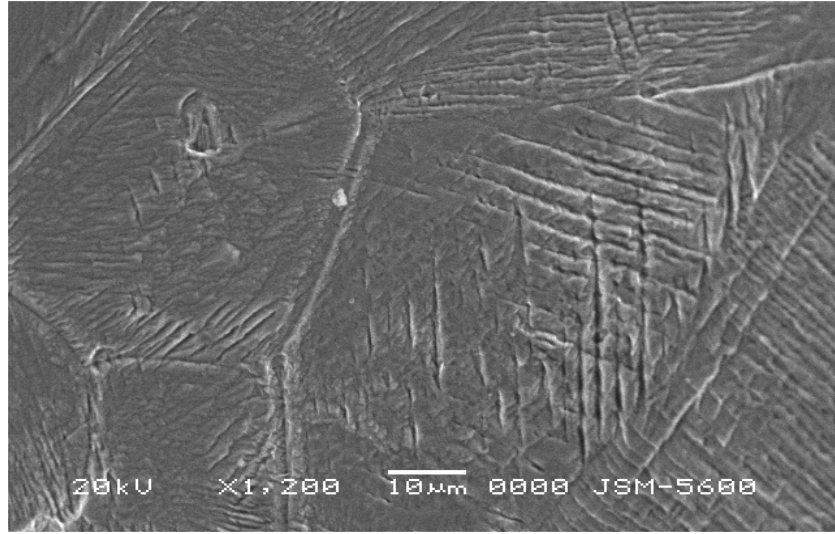


(b)

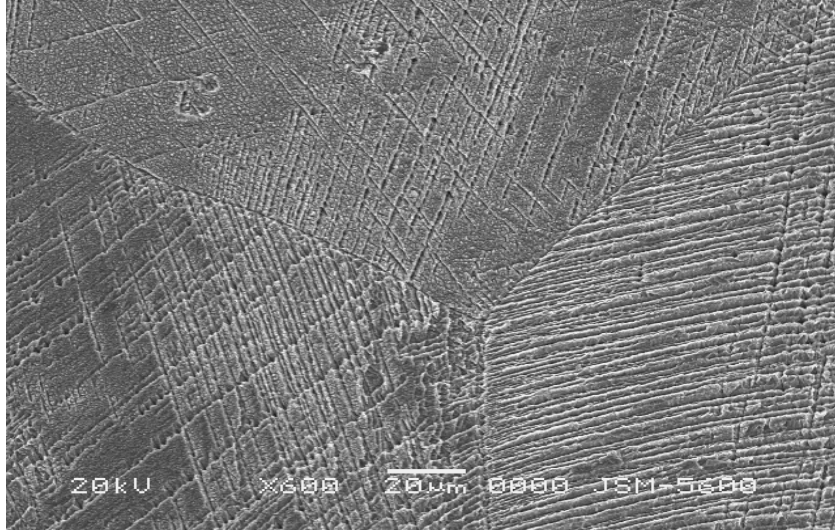
**Şekil 3.10.** Cu-Zn-Ni alaşımında 950 °C’de homojenleştirme sonrası, (a) hızlı soğutulmuş N1 ve (b) yavaş soğutulmuş N2 örneklerine ait SEM fotoğraflarında görülen tavlama ikizi türü yapılar

Askeland (1998) bir ikiz sınırını, düzlem boyunca kristal yapısındaki yönelim bozukluğunun özel bir ayna görüntüsü olan bir düzlemdir şeklinde tanımlamıştır. Tavlama ikizleri, ikiz sınırı boyunca kayma kuvveti etkideğinde oluşabilir ve atomların pozisyon dışına kaymasına neden olur. İkizlenme, belirli metallerin şekil değiştirmesi veya ısıl işlem sırasında meydana gelir<sup>(39)</sup>. Zorlama (germe) ve tavlama

işlemlerinden sonra hemen hemen her fcc kristal yapılı metal veya alaşımda bu yapılar ortaya çıkmaktadır<sup>(103, 106, 107)</sup>. Rollason (1992) da, başta bakır ve kalay olmak üzere belli metallerde tavlama ikizi olarak tanımladığımız bu yapıların özellikle deformasyondan kaynaklanan kayma hareketleri ile ilişkili olabileceğini ifade etmektedir<sup>(62)</sup>.



(a)



(b)

**Şekil 3.11.** Isıl işlem sonrası basma zoru uygulanmış N3 ve N4 örneklerinin SEM fotoğrafları

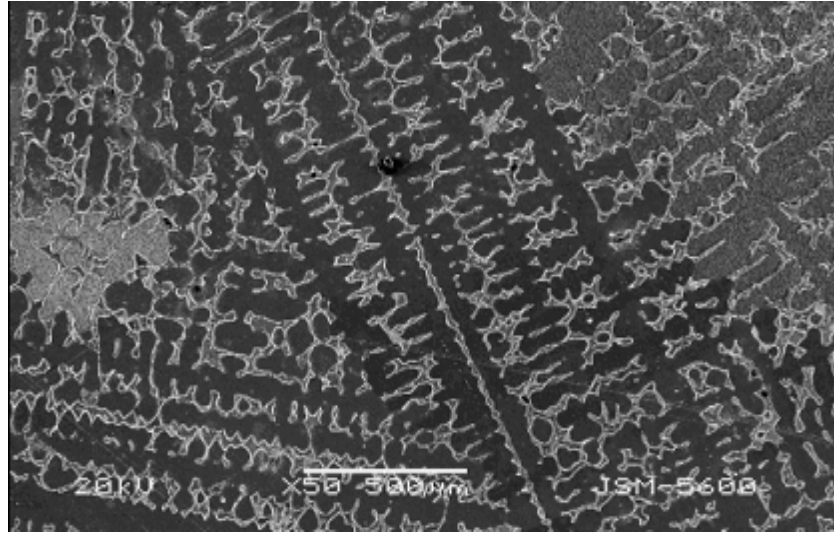
N3 ve N4 örneklerinin SEM fotoğraflarından da görüleceği üzere ısı işlem sonrası yüzey gözlemlerinde ortaya çıkan tavlama ikizlerinin kaybolmasına neden olmuştur. Mekanik etki sonrası Şekil 3.11.a-b fotoğraflarında görülen yapıların kayma düzlemleri olduğu literatürle bağdaşmaktadır. Kaymalar ile sistemde oluşan dislokasyonlar dürülmüş bir halıya benzer şekilde meydana gelmektedir. Esas olarak kayma hareketi, kayma düzlemi boyunca dislokasyon hareketleriyle oluştuğu farzedilen bir ilerleme hareketidir. Kayma düzlemleri, genelde düzlemler arası ve birbirlerine paralel uzanırlar. Dislokasyonlar kristal örgü geometrisinin düzgün oluşmamış bölgesidir. Bu bölge şekil 3.11.a-b'deki yüzey fotoğraflarında da görüldüğü gibi, kaymaya maruz kalan bölgeyle, kayma olmayan bölgeyi birbirinden ayırır<sup>(87)</sup>. Dvorak ve Hawbolt (1975) CuZnSn alaşımı üzerinde elastik bölgede dönüşümleri incelemiş ve uygulanan %1.5 zorlanmanın örnek üzerinde yüzey kaymalarına (shape distortion) neden olduğunu ortaya koymuştur<sup>(99, 108)</sup>.

### 3.3.3. Cu-Zn-Sn Alaşımında SEM İncelemeleri

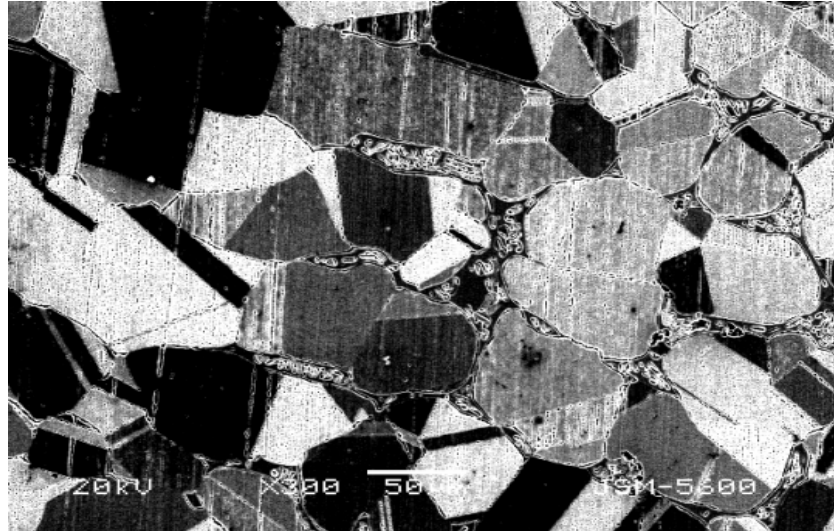
750 °C'de 30 dakika süre ile homojenleştirme işlemi sonunda hızlı soğutmayı gerçekleştirmek için tuzlu-buzlu su içine bırakılan S1 ve aynı işlem sonunda fırında yavaş soğumaya bırakılan S2 örneğine ilişkin yüzey gözlemleri SEM tekniği ile incelenmiştir.

Dentritik katılma sıvı fazda kararsız bir noktada başlar. Daha sonra soğutma hızına göre küresel çekirdeklenme meydana gelir. Sonra çekirdek komşu atomların bir doğrultusu boyunca büyür. Komşu atomların oluşturduğu sıkı-paket doğrultusu fcc kristallerde <111> doğrultularıdır<sup>(109)</sup>. Kristallerin büyümesi sırasında anizotropi etkisiyle büyüme hızı her yönde aynı değildir. Dolayısıyla örneğin çam ağacı, iğne

veya plaka biçiminde kristal taneleri oluşabilir; iğne veya plakaların birbirine sıkça takip etmesi ile lamelli bir iç yapı görülebilir. Çam ağacı görünümlü kristaller “*dentrit*” olarak adlandırılır. Dentritler, aralarında kalarak en son katılaştan eriyiğin bileşiminin farklı olmasından ötürü, özellikle alaşımların mikroyapılarında gözlenebilirler<sup>(26, 86)</sup>.



(a)



(b)

**Şekil 3.12.** Cu-Zn-Sn alaşımında 750 °C’de homojenleştirme sonrası, dentrit ve tavlama ikizi türü mikroyapılar; (a) S1 ve (b) S2 örneğine ait SEM fotoğrafları

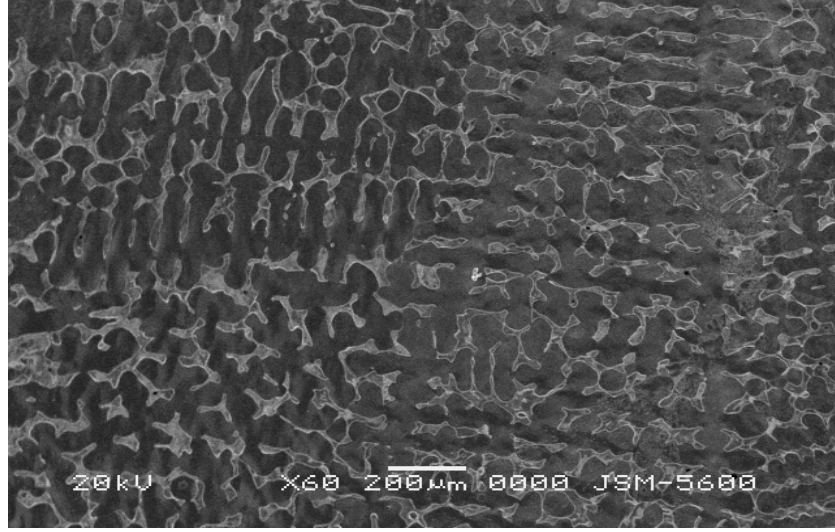
Hızlı soğutulma işlemine tabi tutulan S1 örneğinde dentrit türü yapıların oluştuğu görüldü (Şekil 3.12.a). Alaşımın dökümü sürecinde katılma olayı sürerken çekirdeğin büyümesi belirli kristalografik doğrultular boyunca daha çabuk olur. Bunun sonucu şekil 3.12.a'da görüldüğü gibi dentrit denen dallanmış ve yönelimli yapılar teşekkül eder. Bu dentritlerin büyümesi başka bir dentrit ile karşılaşınca kadar sürer. Dentrit kolları arasında kalan sıvı faz da katılır<sup>(62, 103, 109, 110)</sup>. Ayrıca hızlı soğutulma uygulamasının yavaş soğutmaya göre, S1 örneğinin mikroyapısında görüldüğü gibi ikincil dentrit kollarında bir azalmaya neden olduğu<sup>(89)</sup>.

Yavaş soğutulan örnekte (S2) dentrit türü yapılarla birlikte daha çok tavlama ikizi türü yapılar tespit edildi (Şekil 3.12. b). Bu ikizler, ikiz sınırı boyunca kayma kuvveti etkidiğinde oluşur, atomların pozisyon dışına kaymasına neden olur ve belirli metallerin şekil değiştirmesi esnasında da oluşabilir. İkizler arası ikiz sınırı, düzlem boyunca kristal yapısındaki oryantasyon bozukluğunun özel bir ayna görüntüsü olan bir düzlem şeklinde tanımlanır. Ayrıca tavlama ikizleri kristal yapıda bir değişiklik olmaksızın meydana gelir ve paralel kenarlı yapıları, farklı dağlama teknikleri ile ayırt edilebilir (Şekil 3.12.b). Yapılan çalışmalar zorlama (germe) ve tavlama işlemlerinden sonra birçok fcc kristal yapı metal veya alaşımda bu tür yapıların ortaya çıktığını göstermektedir. Ayrıca Şekil 3.3'te yavaş soğutulan örnekte gözlenen akma dayanımındaki azalma, mevcut tavlama ikizinin kaymayı kolaylaştıracak şekilde atom düzlemlerini yönlendirebileceği sonucu ile ilişkilendirilebilir<sup>(63)</sup>.

Isıl işlem sonrasında basma zoru uygulanmış S3 örneğine ait yüzey gözlemlerine ilişkin SEM fotoğrafları dentrit türü yapıların devam ettiğini göstermektedir. S4 örneğinde ise dentrit türü yapının, zor öncesi yapıya göre değiştiği gözlenmektedir (Şekil 3.13.a. ). Askeland (1998), ikiz sınırlarının kayma



işlemleri ile kesişeceğini ve metalin dayanımının artacağını ve ikiz sınırlarının hareketinin de metalin şekil değiştirmesine neden olabileceğini ifade etmiştir<sup>(39)</sup>. S4 örneğinde de uygulanan zor neticesinde ifade edilen türde bir değişikliğe uğradığı düşünülmektedir (Şekil 3.13. b).



(a)



(b)

**Şekil 3.13.** Cu-Zn-Sn alaşımında ısıtıl işlem sonrası basma zoru uygulanmış (a) S3 ve (b) S4 örneklerinin yüzey gözlemlerine ait SEM fotoğrafları



Isıl işlemlerin mikroyapı üzerindeki meydana getirdiği etkiler incelenecek olursa; soğutulma işleminin A1 örneğinde martensite yapılar; A2 örneğinde çökelti yapılar; N1 ve N2 örneklerinde tavlama ikizi türü yapılar; S1 örneğinde yalnızca dentrit ve S2 örneğinde daha çok tavlama ikizi olmak üzere dentrit türü yapılar neden olduğu gözlenmiştir. Örnekler üzerinde ısıl işlem sonrası deformasyon etkisi gözlemek üzere SEM ile yapılan yüzey gözlemlerine göre, A3 örneğinde martensite yapının morfolojisinde mevcut olan yapıların yanısıra yeni oluşumlar dikkat çekmektedir. A4 örneğinde ise, çökelti fazın devam ettiği gözlendi. N3 ve N4 örneklerinde deformasyon etkisiyle tavlama ikizleri yerine kayma düzlemleri gözlenmiştir. S3 ve S4 örneklerin yüzey gözlemleri incelendiğinde deformasyon etkisine rağmen dentrit yapıların mevcut olduğu belirlendi. Isıl ve mekanik etkiler sonucunda sadece Cu-Zn-Al alaşımında martensitik dönüşüm gözlenirken, Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn alaşımlarında martensitik dönüşüm meydana gelmemiştir. Ayrıca deformasyon etkisinin martensite yapı üzerinde de değişimlere neden olduğu gözlendi. Bu doğrultuda Cu-Zn-Al alaşımından ısıl ve mekanik etkilerle elde edilen örneklerdeki martensite yapıların özelliklerini incelemek daha da önem kazanmıştır.

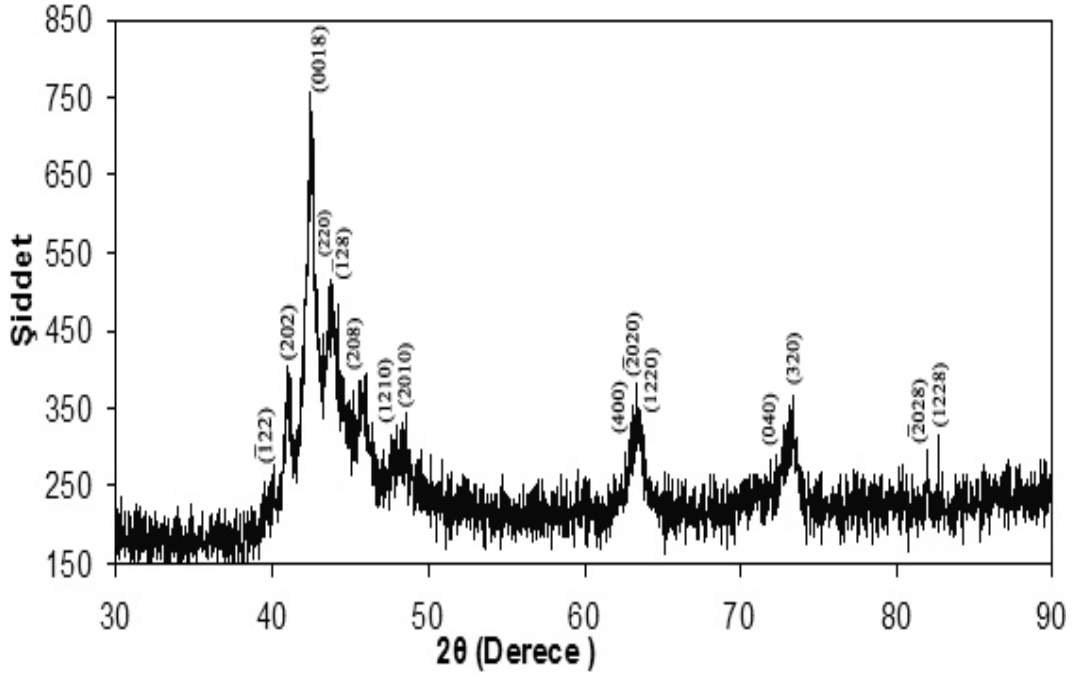
#### **3.4. Örneklerin XRD Analizleri**

Toz örneklerin oda sıcaklığında alınan XRD incelemelerinden elde edilen deneysel veriler ile oluşan fazların ya da kristal yapıların karakteristik piklerini içeren literatür bilgilerinin uygunluk karşılaştırmaları “Parmak-izi (Finger-print)” olarak bilinen yöntemle yapılmıştır. Bu doğrultuda yapısal analizler ve örgü parametrelerinin tespiti POWD 2.2 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.<sup>(109)</sup>

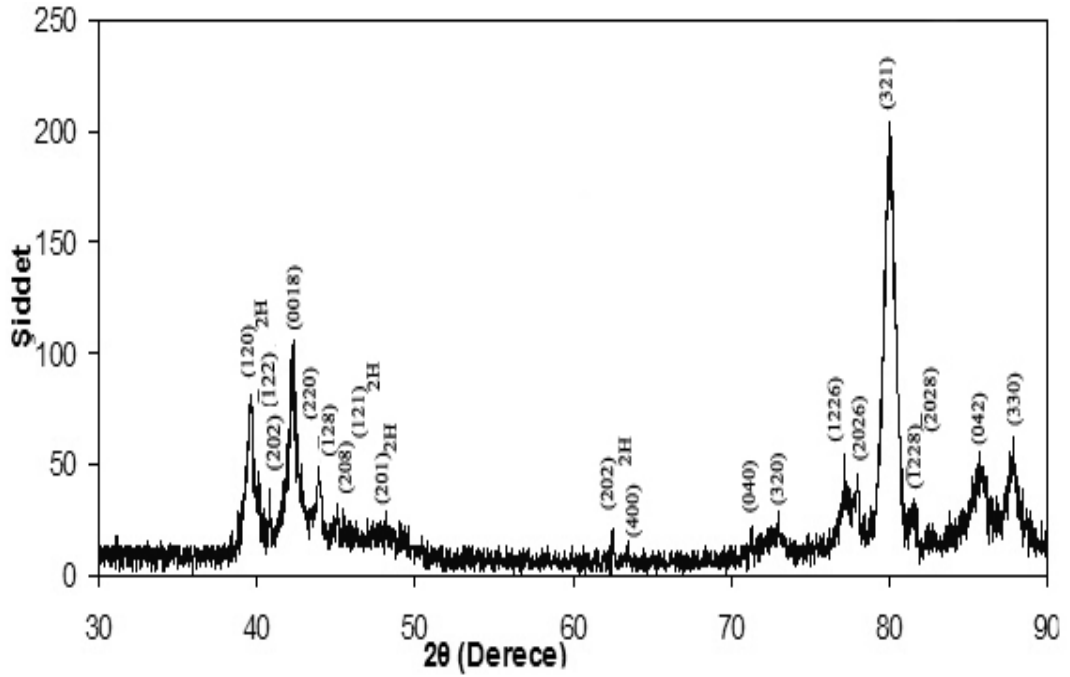
### 3.4.1. Cu-Zn-Al Alaşımında XRD Analizleri

A1 örneğine ait XRD deseni Şekil 3.14.a'da yansıma veren piklere ait deneysel veriler ve dönüşümün sağlandığı 18R martensite yapıya, austenite faza (bcc) ait örgü parametreleri Çizelge 3.3'te verilmektedir. Deformasyon etkisine tabi tutulan A3 örneğinden elde edilen XRD deseni Şekil 3.14.b'de gösterilmiştir. Ayrıca ilgili kırınımdan elde edilen deneysel değerler de Çizelge 3.4'te sınıflandırılarak verilmiştir.

Şekil 2.7'de faz diyagramı incelendiğinde Cu-Zn-Al alaşımlarının düzenli kompozisyon içinde,  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  olmak üzere üçe kadar denge fazı vardır<sup>(61)</sup>.  $\alpha'$ ,  $\beta'$  ve  $\gamma'$  olarak gösterilen üç kadar martensitik fazın oluşması normal olarak beklenir.  $\alpha$  ve  $\gamma$  denge fazlarının oluşması genellikle istenmez. Çünkü, onlar martensitik dönüşüm yapmaz ve martensitik dönüşüme engel olurlar. Bu yüzden sadece şekil hatırlamalı davranış için yararlı faz, bcc kristal yapılı, elektron konsantrasyonu  $e/a \cong 1.48$  olan  $\beta$ -fazıdır. Soğutma süresince, martensitik dönüşüm öncesi, austenite  $A2 \rightarrow B2 \rightarrow (DO_3)L2_1$  ya da  $A2 \rightarrow DO_3$  gibi iki düzenli yol takip edebilir. Üç martensite arasında en yaygın olanları sırasıyla, düzenli,  $\beta_2$  (B2) ve  $\beta_1$  ( $DO_3$ ) ya da  $\beta_3$  ( $L2_1$ ) austenite fazdan ısı etkisi ya da zor etkisiyle  $\beta_1'$  (18R),  $\beta_2'$  (9R),  $\beta_3'$  (18R) dir<sup>(111)</sup>.



(a)



(b)

**Şekil 3.14.** Cu-Zn-Al alaşımında  $850^\circ\text{C}$ 'de homojenleştirme sonrası, **a)** hızlı soğutulmuş A1 örneğinden ve **b)** yavaş soğutulmuş A3 örneğinden alınan XRD desenleri

Bu çalışmada incelen alaşımlardan Cu-Zn-Al alaşımının, farklı soğutma hızlarında soğutulan örneklerinden oda sıcaklığında alınan XRD desenlerinin M18R martensite yapıda olduğu görülmüştür. Alaşımlar  $\beta$ -faz bölgesinde homojenleştirilip değişik soğutma ortamlarına tabi tutulduktan sonra alınan XRD desenlerinin deneysel verileri kullanarak

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left( \frac{h^2}{\sin^2 \beta} \right) + \frac{k^2}{b^2} + \frac{1}{c^2} \left( \frac{l^2}{\sin^2 \beta} \right) - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (6)$$

bağıntısı yardımıyla monoklinik yapının örgü parametreleri,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{a^2} \quad (7)$$

bağıntısı yardımıyla da  $\beta$ -faza ait (bcc) kübik ve  $\alpha$ -faza ait (fcc) kübik yapının örgü parametreleri hesaplandı. Eğer örgü atomları martensite bazal sistemde gelişigüzel dağılmışlar ise, bazal düzlemdeki örgü parametrelerinin a/b oranı 9R yapı için  $\sqrt{3}$  ve 18R yapısı için  $\sqrt{3}/2$  olacaktır. Eğer ana faz düzenli ise ve bazal düzlem farklı büyüklükte atomlardan oluşuyorsa 9R yapısı için a/b oranı  $\sqrt{3}$  den küçük, 18R yapısı için ise a/b oranı  $\sqrt{3}/2$  den daha küçük olacaktır<sup>(75)</sup>. Cu-Zn-Al alaşımında martensite yapısına ilişkin a/b örgü parametreleri oranı a/b=0.848 olduğu görülmektedir. Bu tespitite yine 18R yapıya bir dönüşümün gerçekleştiğini göstermektedir. Buradan martensite birim hücrenin monoklinik kristal yapıya sahip olduğu ve c-kseninin martensite bazal düzlemine dik olmadığı açıkça görülmektedir.

Ortorombik distorsiyona uğramış bakır bazlı  $\beta_1'$ -tipi martensitelerin yapısı austenite fazın  $(110)_\beta$  temel düzlemi üzerine kurulur. Bu ortorombik distorsiyon alaşımın konsantrasyonuna bağlıdır ve  $\beta_1'$ -tipi martensitelerin XRD desenlerinde

(040) ve (320) piklerinde olduğu gibi (122) ve (202) kırınım piklerinde de yarımla ile ölçülebilir<sup>(1, 6, 75, 112)</sup>.  $\beta$ -faz için olası farklı yapılar, A2, B2 ve DO<sub>3</sub> (ya da benzer L2<sub>1</sub>) dir. Martensite oluşumu öncesi kısa mesafeli düzenli dönüşümler beraberinde süper örgülü kristal yapı meydana gelmekte olduğu bilinmektedir. Yüksek sıcaklık  $\beta$ -fazı düzensiz A2 yapıya sahiptir. Fakat soğutma ile kısa mesafeli düzenli dönüşüme uğrar. B2 süper örgülü yapı meydana gelir. İlave olarak soğutma en yakın komşu düzenini meydana getirir ve yapı soğutma hızına ve alaşım kompozisyonuna bağlı olarak DO<sub>3</sub> ve L2<sub>1</sub> süper örgülü yapı olur<sup>(17, 75)</sup>. İfade edilen bu süper örgüler bcc yapısındadır ve DO<sub>3</sub> ve L2<sub>1</sub> yapıları aynı Bragg yansımalarına sebep olduklarından bu yapıları birbirinden ayırmak zordur, fakat onlara karşılık gelen şiddet değerleri ile XRD analizi ile ayırt edilebilir. Mesela (220) düzlemi DO<sub>3</sub> yapının temel düzlemdir<sup>(41)</sup>.

**Çizelge 3.3.** Cu-Zn-Al alaşımında Al örneğinin XRD sonuçları ve 18R martensite yapının ve DO<sub>3</sub> yapının örgü parametreleri

2 $\theta$ (°)		d (Å)		I/I <sub>0</sub>		(hkl)	
M18R	DO <sub>3</sub>	M18R	DO <sub>3</sub>	M18R	DO <sub>3</sub>	M18R	DO <sub>3</sub>
40.18	43.60	2.2442	2.0758	278	442	( $\bar{1}$ 22)	220
40.96	63.36	2.2033	1.4679	407	343	(202)	400
42.44		2.1298		758		(0018)	
44.20		2.0490		483		( $\bar{1}$ 28)	
45.28		2.0026		373		(208)	
46.88		1.9379		285		(1210)	
47.64		1.9088		308		(2010)	
63.54		1.4462		305		( $\bar{2}$ 020)	
64.00		1.4549		285		(1220)	
72.10		1.3099		262		(040)	
73.42		1.2896		320		(320)	
82.00		1.1750		297		( $\bar{2}$ 028)	
82.76		1.1662		317		(1228)	
DO <sub>3</sub>	a=5.871 Å						
M18R	a= 4.445 Å		b=5.240 Å		c=38.350 Å		$\beta$ =89.1°

Şekil 3.14.a'da tuzlu-buzlu su içerisinde hızlı soğutulma işlemi uygulanmış A1 örneğinin XRD desenine ait kübik yüzey merkezli austenitin (220) temel piki görülmektedir. (220) temel piki varlığını korurken ( $\bar{1}22$ ), (202), (0018), ( $\bar{1}28$ ), (208), (1210), (320), (040) vd., pikleri meydana gelmiştir. Bu piklerin yarılmaya uğramaları, martensite faza dönüşen ana faz yapısının düzenli olduğunun bir belirtisidir<sup>(112)</sup>.

Şekil hatırlatma olayının termoelastik dönüşüm sonucu olduğu daha önce de ifade edilmişti. Bu alaşımlar martensitik dönüşümünden önce yüksek sıcaklıkta düzensiz bcc,  $\beta$ -fazından düzenli bcc  $\beta_1$ -faza düzensiz-düzenli dönüşümü gösterir. DO<sub>3</sub> yapısı hızlı soğutma ile 6R, 18R veya 2H yapısındaki martensitik yapılara dönüşür<sup>(17, 41)</sup>. Yapılan incelemelerde martensitik dönüşüm sonrasında M18R yapı elde edildiği daha önce tespit edilmişti. Bakır bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda çeşitli etkiler makroskobik şekil değişikliğine katkı sağlayan deformasyon boyunca meydana geldiği bilinmektedir. Çok yüksek zorlanma düzeylerinde dalgasal morfoloji gelişmektedir. Bu dalgasal bölgeler 2H yapıdadır ve morfoloji çizgi morfolojisinin daha ileri bir durumu olarak kabul edilmektedir. 2H dalgasal bölgeye ilave olarak yıkıntı ikizi ve dolaşık dislokasyonlar M18R matrisinde (001), ( $\bar{1}28$ ) ve ( $\bar{\bar{1}}28$ ) düzlemleri boyunca gözlenmektedir<sup>(22)</sup>. Cu-Zn-Al alaşımının hızlı soğutulması neticesinde gözlenen martensite yapının mekanik etkiye tabi tutulmuş A3 örneğinden elde edilen kırınım deseninin sayısal verilerinden martensite yapısını birim hücrelerinden a/b oranı a/b=0.843 olarak hesaplanmıştır. Buradan, martensite yapıya sahip A3 örneği için, deformasyonun örneğin ana-fazındaki düzeni bozmadığı öngörüsü yapılabilir.

**Çizelge 3.4.** Cu-Zn-Al alaşımında, A3 örneğinin XRD sonuçları ve 18R, 2H martensite ve DO<sub>3</sub> yapıların örgü parametreleri

2θ/(°)		d (Å)		I/I <sub>0</sub>		(hkl)	
M18R	2H	M18R	2H	M18R	2H	M18R	2H
39.86	39.62	2.2615	2.2747	52	81	( $\bar{1}$ 22)	(120)
40.80	42.64	2.2116	2.1203	39	64	(202)	(200)
42.28	45.44	2.1375	1.9959	106	30	(0018)	(121)
43.88	48.18	2.0632	1.8886	49	28	( $\bar{1}$ 28)	(201)
45.08	62.56	2.0110	1.4847	32	21	(208)	(202)
71.32	80.06	1.3223	1.1985	22	204	(040)	(321)
73.00	85.94	1.2960	1.1310	28	54	(320)	(042)
77.16	87.90	1.2362	1.1107	54	63	(1226)	(330)
78.04		1.2244		45		(2026)	
81.54		1.1805		34		(1228)	
81.72		1.1783		32		( $\bar{2}$ 028)	
M18R :	a= 4.46 Å	b= 5.29 Å	c= 38.49 Å	β= 89.1°			
2H :	a= 4.24 Å	b= 5.39 Å	c= 4.16 Å				

DO<sub>3</sub> (bcc) Yapıya Ait Kırınım Verileri ve Örgü Parametresi

2θ/(°)	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	(hkl)
43.64	2.0740	36	(220)
63.44	1.4662	16	(400)
DO <sub>3</sub> (bcc) : a = 5.865 Å			

Çizelge 3.4'te A3 örneğinin XRD deseninde gösterilen ilgili yansımalara ilişkin deneysel veriler ve örgü parametreleri verildi. M18R için hesaplanan a/b oranı a/b=0.843 değeri ana fazın düzenli olduğunu göstermektedir. Bu örnekler için, daha önce verilen (4) bağıntısını sağlayan (h<sub>1</sub>k<sub>1</sub>l) ve (h<sub>2</sub>k<sub>2</sub>l) Miller indisleri ile gösterilen bazı kırınım pikleri arasındaki düzlemlerarası Δd uzaklık farklılıklarındaki değişimler Çizelge 3.5'de verilmiştir. Hesaplanan Δd değerlerinin sıfır olmaması,

ana fazın uygulanan mekaniksel işlemlerden yapısını koruduğu şeklinde değerlendirilmektedir.  $\Delta d$  değerlerinde görülen küçük değişimler ise örneğin uygulanan mekaniksel etki sonunda düzen derecelerindeki küçük değişimler olarak düşünülmelidir. Bu değişimlerin temel nedenleri, soğutma ve deformasyon süresince ortaya çıkabilecek boşluk hareketleri ve örgü yapısında atomların yeniden düzenlenimleri ile ilişkilendirilebilir<sup>(75, 97, 113, 114)</sup>.

Ayrıca Çizelge 3.5’de görüldüğü üzere, uygulanan deformasyonun  $\Delta d$  uzaklık farklılıklarının artmasına neden olmuştur. Bu artışın 18R tipi ( $\beta_1'$ ) martensite türüne nazaran 2H tipi ( $\gamma_1'$ ) martensitenin kararlılık düzenini artırdığı bilinmektedir<sup>(22, 85)</sup>.

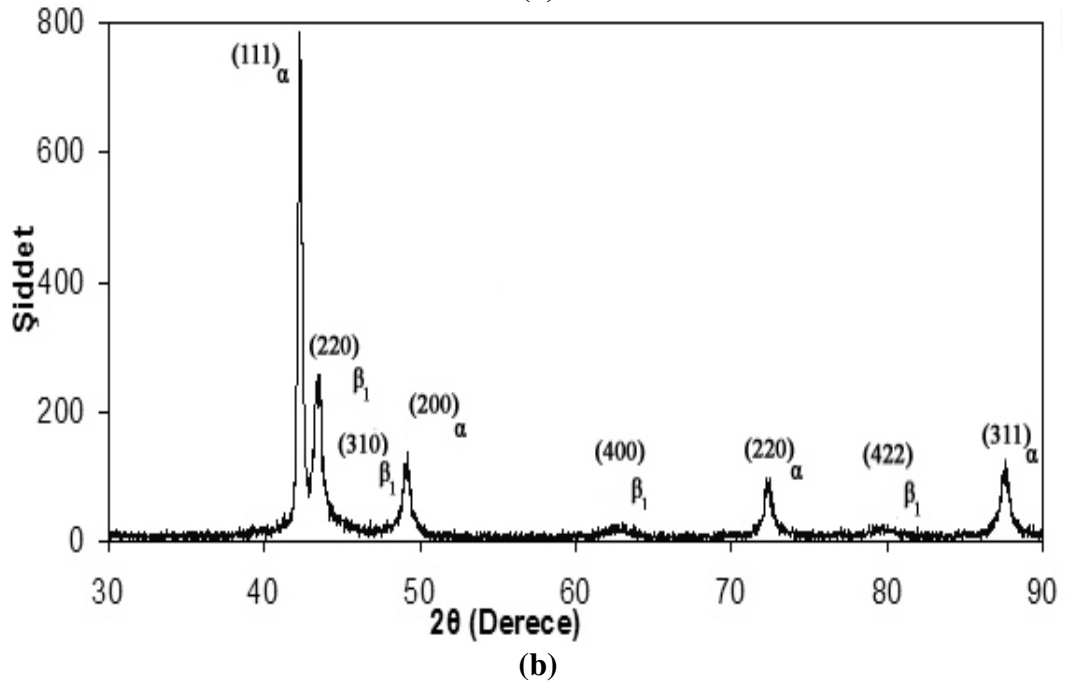
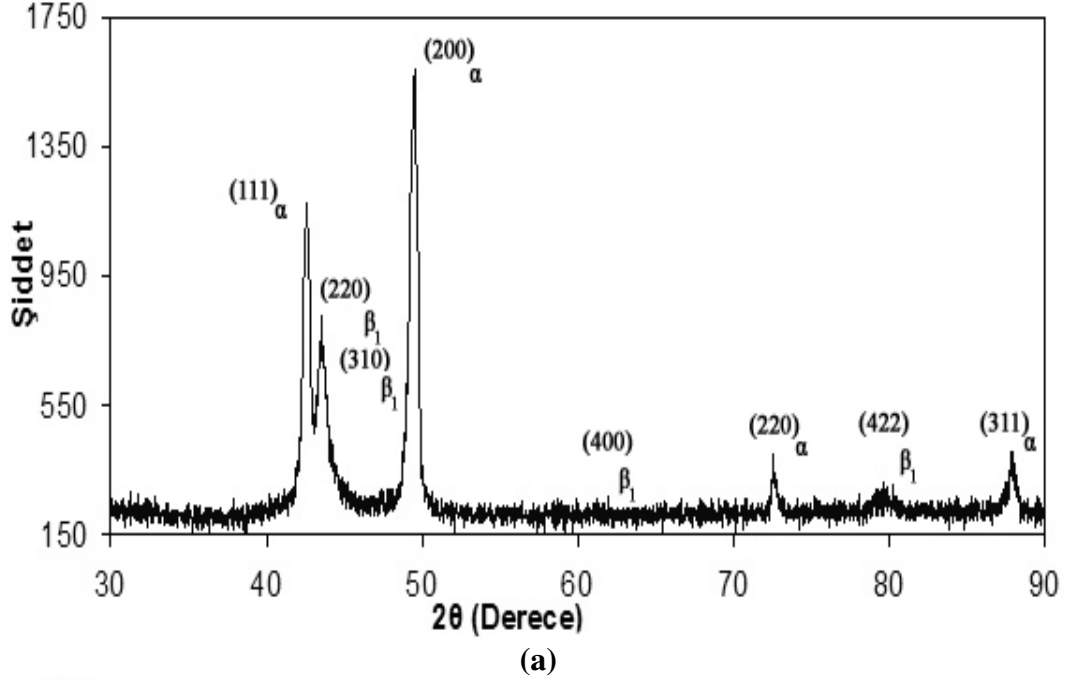
**Çizelge 3.5.** Cu-Zn-Al alaşımında ısı ve mekanik etkilere göre XRD desenlerindeki piklerden hesaplanan düzlemarası  $\Delta d$  uzaklık farklarının değişimleri

Uygulanan İşlem	$\Delta d_{122-202}$ ( $\times 10^{-3}$ nm)	$\Delta d_{128-208}$ ( $\times 10^{-3}$ nm)	$\Delta d_{040-320}$ ( $\times 10^{-3}$ nm)
Tuzlu-buzlu suda soğutma	4.09	4.64	2.03
Isıl işlem sonrası mekanik etki (basma-zoru)	4.99	5.22	2.63

A2 örneğinin XRD deseni Şekil 3.15’de yansıma veren piklere ait deneysel veriler, austenite faza (bcc) ve oluşan  $\alpha$ -çökelti fazına (fcc) ait örgü parametreleri Çizelge 3.6’da, ısı işlem sonrası mekanik etki (basma zoru) uygulanmış A4 örneği için benzer değerlendirmeler ise Çizelge 3.7’de verilmektedir. Her bir faza ait örgü



parametreleri belirlenirken (2) bağıntısı ve “POWD 2.2.” programından yardımıyla her bir pike ait değerlerin alınmasına dikkat edilmiştir.



**Şekil 3.15.** Cu-Zn-Al alaşımında 850 °C’de homojenleştirme sonrası **a)** yavaş soğutulan A2 örneğinden ve **b)** ısıl işlem ve deformasyon etkisinde olan A4 örneğinden alınan XRD desenleri

Matris içerisinde çökelti fazları, dislokasyonların hareketine çok kuvvetli bir engel olarak davranır<sup>(39)</sup>. Cu-Zn-Al alaşımlarında dönüşüm sonucunda meydana gelen denge fazları,  $\alpha$ -fazı (fcc) ve  $\gamma_2$  (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>) fazıdır.  $\alpha$ -fazı yüzey merkezli kübik (fcc) yapıya sahip iken,  $\gamma$  fazı kübik yapıya sahiptir<sup>(17)</sup>. Genellikle çökeltilerin varlığı istenilmeyen bir durumdur. Çünkü, bu fazlar martensitik dönüşümün karakteristiğini etkilemektedir. Örneklerde oluşan çökelti fazların örgü parametrelerinin değişmesine ve sertlikte artışlara neden olduğu bilinmektedir<sup>(23, 73, 101)</sup>.

**Çizelge 3.6.** Cu-Zn-Al alaşımında A2 örneğinin XRD sonuçları ve örgü parametreleri

Çökelti-Faz (fcc) $\alpha$ -faz				Ana-Faz (bcc) $\beta_1$ -faz			
2 $\theta$ /(°)	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	(hkl)	2 $\theta$ /(°)	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	(hkl)
42.54	2.1250	1104	(111)	43.62	2.0749	771	(220)
49.54	1.8399	1479	(200)	49.08	1.8561	625	(310)
72.66	1.3012	293	(220)	63.38	1.4675	213	(400)
88.02	1.1095	320	(311)	80.08	1.1983	237	(422)
a = 3.68 Å				a = 5.87 Å			

**Çizelge 3.7.** Cu-Zn-Al alaşımında, A4 örneğinin XRD sonuçları ve örgü parametreleri

Çökelti-Faz (fcc) $\alpha$ -faz				Ana-Faz (bcc) $\beta_1$ -faz			
2 $\theta$ /(°)	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	(hkl)	2 $\theta$ /(°)	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	(hkl)
42.30	2.1365	740	(111)	43.54	2.0785	214	(220)
49.26	1.8497	137	(200)	48.98	1.8597	75	(310)
72.22	1.3081	97	(220)	63.26	1.4700	11	(400)
87.42	1.1156	109	(311)	79.92	1.2003	15	(422)
a = 3.7 Å				a = 5.88 Å			

Ayrıca Şekil 3.15’de gösterilen her iki kırınım deseni da incelendiğinde sadece ısı etkinin uygulandığı A2 örneğinin daha şiddetli pikler verdiği tespit edilmiştir ve piklerin şiddetindeki azalmalar deformasyon etkisiyle çok sayıda kusur oluşmasına bağlanabilir. A2 örneği ile A4 örneği üzerinde  $\alpha$ -çökelti fazları da karşılaştırıldığında literatüre uygun sonuçlar ortaya konmuştur<sup>(23, 104, 115)</sup>.

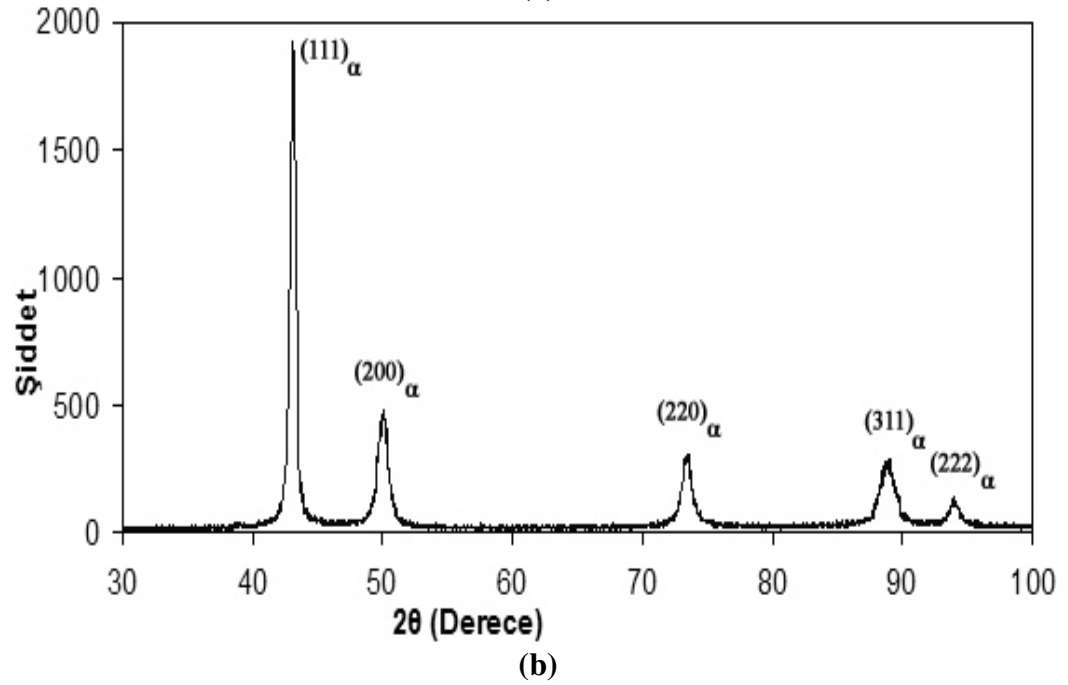
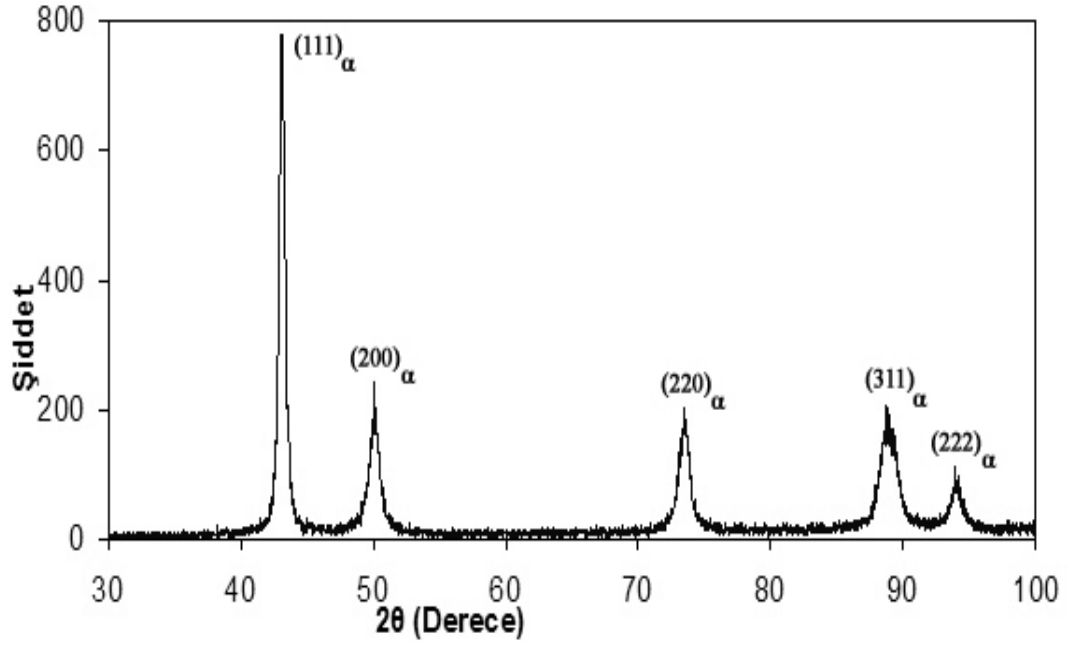
### 3.4.2. Cu-Zn-Ni Alaşımında XRD Analizleri

Cu-Zn-Ni alaşımına uygulanan farklı soğutma hızı sonucunda elde edilen N1 ve N2 örneklerinden elde edilen toz örnekler XRD desenleri ve kırınım piklerinin değerleri Şekil 3.16’da, toz örneklerin X-ray analizinden yapılan hesaplamalar sonucunda örgü parametreleri de Çizelge 3.8’de verilmiştir.

Zor uygulama ve tavlama işlemlerinden sonra hemen hemen her fcc kristal yapılı metal veya alaşımda bu yapılar ortaya çıkmaktadır<sup>(103, 106, 107)</sup>. Cu-Zn-Ni alaşımından, sırasıyla tuzlu-buzlu suda hızlı soğutma (Şekil 3.16.a) ve fırında yavaş soğutma (Şekil 3.16.b) olmak üzere uygulanan ısı işlem sonrasında elde edilen N1 ve N2 örneklerinin kırınım desenleri karşılaştırıldığında her iki örneğinde aynı faz ve kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir. Uygulanan ısı işlemler de dikkate alındığında mevcut duruma göre, soğutma hızının bu alaşımın faz yapısını değiştirmede ifade edilebilir<sup>(63, 107)</sup>. Ayrıca Şekil 3.16 incelendiğinde yavaş soğutulan örneğin daha şiddetli pikler verdiği tespit edilmiştir. Hızlı soğutulma işlemi sonunda piklerin şiddetindeki azalmalar mevcut kristalde çok sayıda kusur oluştuğuna işaret etmektedir<sup>(22, 63)</sup>.

N1 ve N2 örneklerinin kırınım desenlerinden belirlenen piklere ilişkin analiz sonuçları Çizelge 3.8’de verilmiştir. Bu piklerin Sahu ve arkadaşları (2004) ve El-

Chiekh ve arkadaşları (2005) tarafından sırasıyla Cu-Ni-Sn ve Cu-Ni-Zn, Cu-Ni-Cd alaşımlarına ilişkin ortaya koydukları XRD desenleri ile örtüştüğü gözlenmiştir<sup>(116, 117)</sup>.



**Şekil 3.16.** Cu-Zn-Ni alaşımında 950°C’de homojenleştirme sonrası, **a)** hızlı soğutulmuş N1 ve **b)** yavaş soğutulmuş N2 örneklerinin XRD kırınım desenleri

**Çizelge 3.8.** Cu-Zn-Ni alaşımında, N1 ve N2 örneklerinin XRD kırınım desenlerinin sonuçları ve örgü parametreleri

a) Hızlı Soğutma				b) Yavaş Soğutma			
$\alpha$ -faz				$\alpha$ -faz			
$2\theta/(\circ)$	(hkl)	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$2\theta/(\circ)$	(hkl)	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$
43,04	111	776	2.1015	43,04	111	1919	2.1015
50,12	200	227	1.8200	50,12	200	466	1.8200
73.60	220	167	1.2869	73.60	220	242	1.2869
89.24	310	148	1.0975	89.24	311	200	1.0975
94.38	222	66	1.0508	94.38	222	91	1.0508

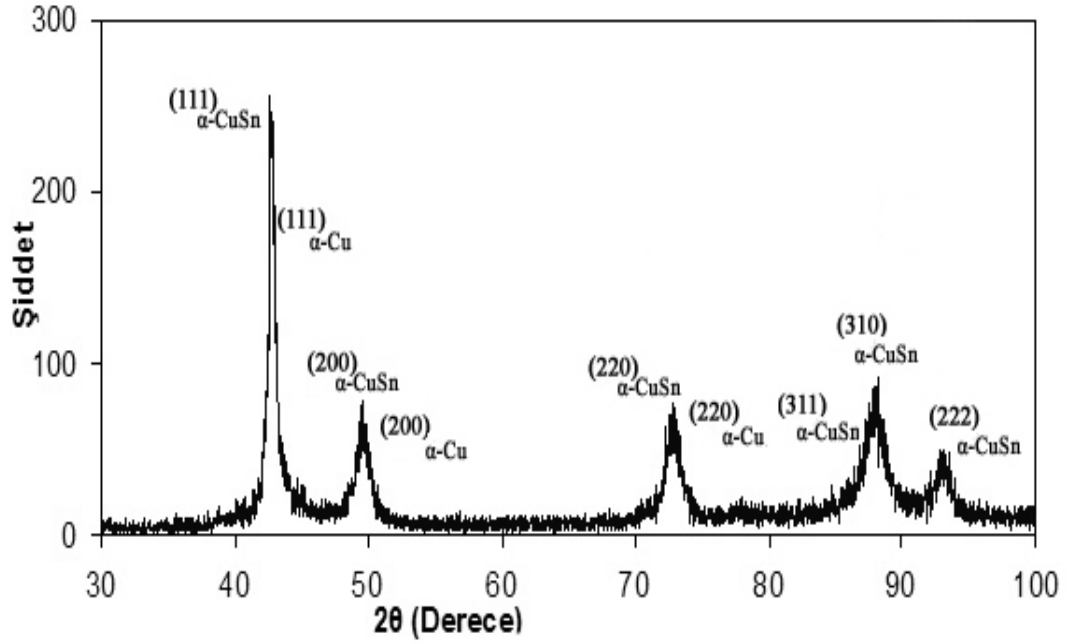
$a = 3.64 \text{ \AA}$

### 3.4.3. Cu-Zn-Sn Alaşımında XRD Analizleri

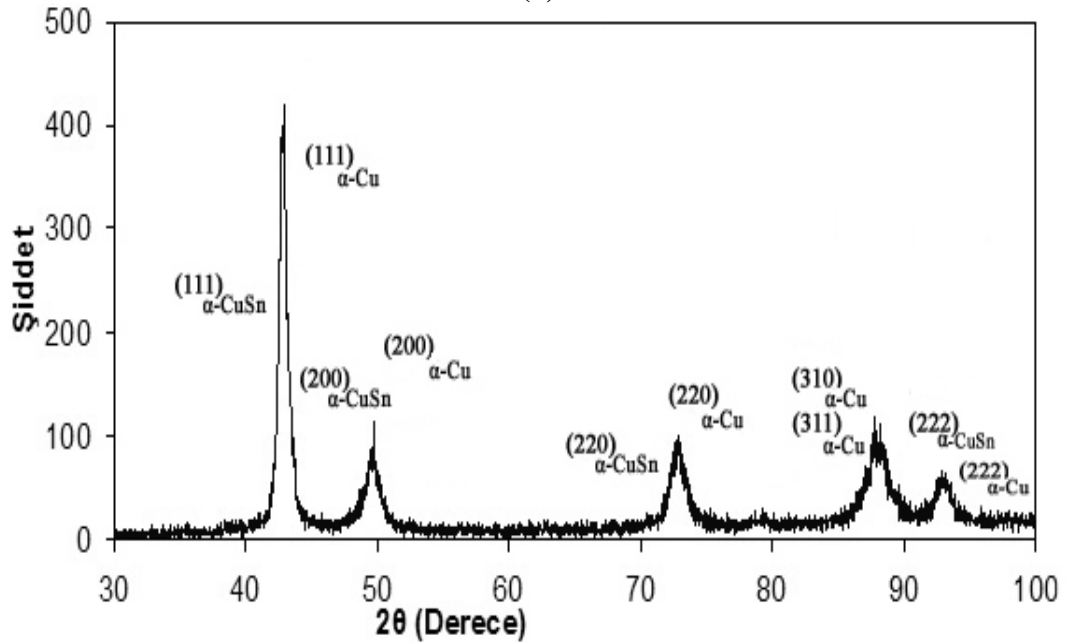
Cu-Zn-Sn alaşımının XRD incelemelerinde; her bir metalik faza ait (hkl) düzlemleri belirlenirken; fcc yapıdaki  $\alpha$ -Cu fazı için  $a=3.615 \text{ \AA}$ ,  $\alpha$ -CuSn fazı için ise  $a=3.689 \text{ \AA}$  örgü parametreleri kullanıldı. Cu-Zn-Sn alaşımı üzerinde soğutma hızının etkisinin örneklerin kristal yapıları üzerinde bir değişikliğe neden olmadığı<sup>(62, 108)</sup> Şekil 3.17’de verilen XRD desenlerinde de açıkça görülmektedir.

Örneklerin XRD analizlerinden ise  $\alpha$ -Cu ve  $\alpha$ -CuSn olmak üzere iki farklı fazın meydana geldiği tespit edilmiştir. Fırında yavaş soğutulma neticesinde görülen tavlama ikizi türü yapıların kristal yapı üzerinde bir değişiklik oluşturmamaktadır. Bu da beklenen bir sonuçtur. Ayrıca Şekil 3.17 incelendiğinde yavaş soğutulan örneğin daha şiddetli pikler verdiği tespit edilmiştir. Hızlı soğutulma işlemi sonunda piklerin şiddetindeki azalmalar mevcut kristalde çok sayıda kusur oluştuğuna işaret etmektedir<sup>(22, 63)</sup>. Çizelge 3.9 incelendiğinde soğutma hızında bir artışın,  $\alpha$ -Cu fazında

bir miktar azalmaya  $\alpha$ -CuSn fazında ise bir artışa sebep olduğu görülmektedir. Zhai ve arkadaşları (2006) benzer bir sonucu CuSn alaşımı üzerinde hızlı katılaşma üzerine yaptıkları çalışmada ortaya koymuşlardır<sup>(118)</sup>.



(a)



(b)

**Şekil 3.17.** Cu-Zn-Sn alaşımında 750 °C’de homojenleştirme sonrası, a) hızlı soğutulmuş S1 ve b) yavaş soğutulmuş S2 örneklerinin XRD kırınım desenleri

**Çizelge 3.9.** Cu-Zn-Sn alaşımında S1 ve S2 örneklerinin XRD sonuçları ve örgü parametreleri

a) Hızlı Soğutma							
$\alpha$ -Cu fazı				$\alpha$ -CuSn fazı			
2 $\theta$ /(°)	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	(hkl)	2 $\theta$ /(°)	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	(hkl)
43.36	2.0867	76	(111)	42.44	2.1298	108	(111)
50.5	1.8072	17	(200)	49.4	1.8448	51	(200)
74.2	1.2780	17	(220)	72.46	1.3043	44	(220)
				87.76	1.1666	15	(310)
				82.72	1.1122	71	(311)
				92.76	1.0649	28	(222)
a= 3.615 Å				a= 3.689 Å			
b) Yavaş Soğutma							
$\alpha$ -Cu fazı				$\alpha$ -CuSn fazı			
2 $\theta$ /(°)	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	(hkl)	2 $\theta$ /(°)	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	(hkl)
43,36	2.0867	128	(111)	42,44	2.1298	250	(111)
50,5	1.8072	41	(200)	49,4	1.8448	106	(200)
74,2	1.2780	21	(220)	72.46	1.3043	84	(220)
84,8	1.1432	17	(310)				
90,02	1.0900	19	(311)				
95,24	1.0436	14	(222)	92,75	1.0649	43	(222)
a= 3.615 Å				a= 3.689 Å			

Hazırlanan örneklerin XRD analiz sonuçlarına göre Cu-Zn-Al alaşımından elde edilen A1 ve A3 örneklerinde  $\beta_1'$  ve  $\gamma_1'$  olmak üzere difüzyonsuz martensitik faz dönüşümleri tespit edilirken, A2 ve A4 örneklerinde difüzyonlu dönüşümüyle birlikte  $\alpha$ -çökelti fazı meydana geldiği belirlenmiştir. Cu-Zn-Ni alaşımından elde edilen N1, N2, N3 ve N4 örneklerinde ve Cu-Zn-Sn alaşımından elde edilen S1, S2,

S3 ve S4 örneklerinde ise yine difüzyonlu dönüşüm sonrası farklı  $\alpha$ -faz oluşumları tespit edilmiştir.

### 3.5. Örneklerin DSC Analizleri

Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC), şekil hatırlamalı alaşımlarda martensitik ters dönüşüm çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılan faz dönüşümü araştırmaları için önemli bir metottur. İleri ve geri martensitik dönüşüm, şekil hatırlama etkisi için temeldir, fakat tane büyüklüğü, yaşlandırma, ısıtılma hızı, deneme, kimyasal kompozisyon gibi kolaylıkla bir çok faktörden etkilenmektedir<sup>(49, 78)</sup>. DSC yönteminde örnek ve referans maddeye aynı sıcaklık uygulanırken, örnekte değişiklik olması halinde, örnek veya referansa bir elektriksel devre yardımıyla dışarıdan ısı verilerek her ikisinde aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Verilen ısının örnek üzerinden akışı örneğin özgül ısısı ile doğrudan ilişkilidir.

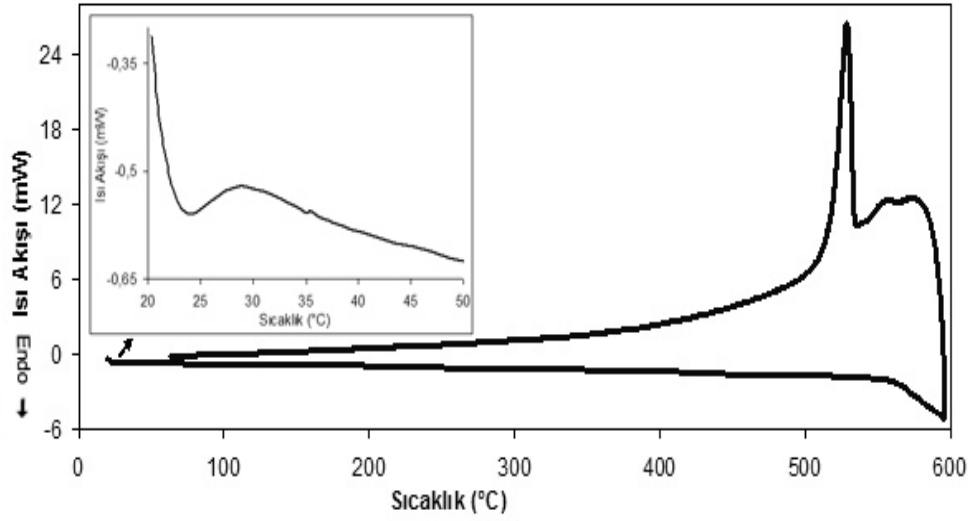
#### 3.5.1. Cu-Zn-Al Alaşımında DSC Analizleri

Cu-Zn-Al alaşımından elde edilen ve hızlı soğutma neticesinde martensitik dönüşüm sergileyen A1 örneğine ilişkin ısıtma eğrilerini (Şekil 3.18.) elde ederek  $A_s$  ve  $A_f$  sıcaklıklarını belirlemek için DSC ölçümleri yapıldı. Yüksek enerjili austenite fazdan düşük enerjili martensite faza dönüşüm olayı ekzotermik (ısı veren) bir olay, düşük enerjili martensite fazdan yüksek enerjili austenite faza dönüşüm olayı ise endotermik (ısı alan) bir olaydır.

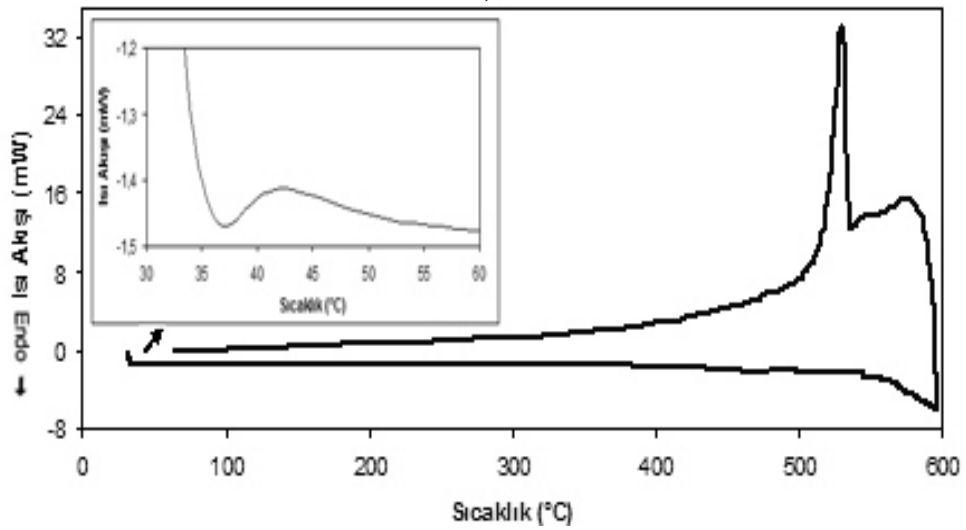
Araştırmada martensite faz, Cu-Zn-Al şekil hatırlama alaşımının oda sıcaklığına ısıtılması ile elde edilmektedir ve ters martensitik dönüşümün başlangıç sıcaklığının ısıtılması üzerine ana faza dönüşüm başlamaktadır. Bu yöntem, dönüşüm



oranında ısıtılma ve soğutulma süresince tersinebilir. Eğride sadece endotermik reaksiyon piki görülmektedir. Martensite fazdan ana faza ısıtılma süresince  $A_s$  ve  $A_f$  martensiteden geri dönüşümün başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının yer aldığı DSC eğrisi şekil 3.18'de gösterilmektedir. Buna göre, A1 örneğinin  $A_s$  ve  $A_f$  sıcaklıkları sırasıyla 21 °C ve 28°C olarak belirlenmiştir (Şekil 3.18.a). Isıl işlem sonrasında basma zoru uygulanmış A3 örneğinin ters dönüşüm sıcaklıkları olan  $A_s$  ve  $A_f$  sırasıyla 35 °C ve 43 °C olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.18.b).



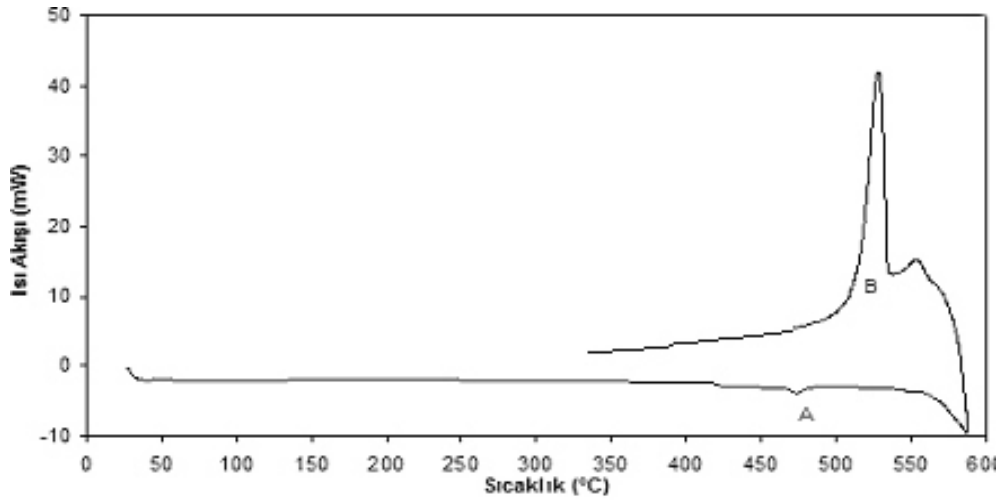
a)



b)

**Şekil 3.18.** Cu-Zn-Al alaşımında 850 °C'de homojenleştirme sonrası, a) A1 ve b) A3 örneklerinde gözlenen sıcaklığa bağlı ısı akışı değişimi.

Bu sonuçlara göre martensitik dönüşümün tersinir sıcaklıklarında görülen değişimin martensite şartlarda A1 örneğine uygulanan deformasyondan kaynaklandığı aşikardır. İncelenen alaşımlarda plastik deformasyon matensitik kararlılığa yol açarak martensitik dönüşümün tersinirliğini olumsuz etkilemektedir. Bu dislokasyon yoğunluğu ve boşluk konsantrasyonunun artmasının nedenidir. Zor değeri yükselirse, daha fazla kusur ortaya çıkar ve  $M_f$  ve  $A_f$  sıcaklıkları artar<sup>(41, 79)</sup>. Bu artış Cu-bazlı şekil hatırlamalı alaşımların genellikle termal kararlılığa maruz kalmasıyla açıklanabilir. Martensitik kararlılık genellikle  $M_f$  altında düşük sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Sonuçları dönüşüm sıcaklıkları artırmaktadır ve dönüşüm hacmini azaltmaktadır. Martensitik kararlılıktan başka, eğer sıcaklık yeterince yüksek ise binitik çökelti ve denge fazları yer değiştirebilmektedir. Bu durum ise dönüşüm sıcaklıklarında bir azalma ile sonuçlanmaktadır<sup>(81)</sup>.



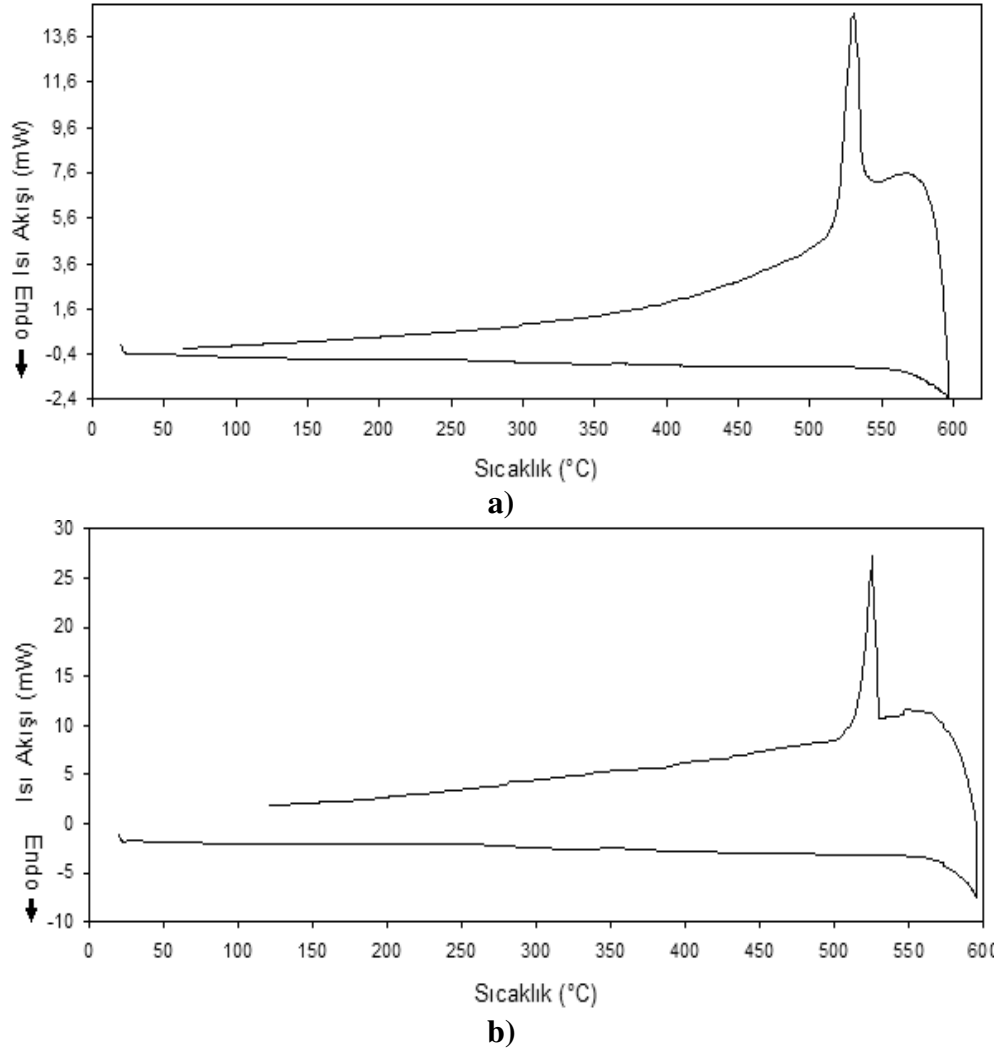
**Şekil 3.19.** Cu-Zn-Al alaşımında, homojenleştirme sonrası yavaş soğutulmuş A2 örneğinde gözlenen sıcaklığa bağlı ısı akışı değişimi.

350 °C 'den 550 °C 'ye sıcaklıklarda alaşımların,  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  olmak üzere üç fazlı alan içinde kalması beklenmektedir. Bu yüzden ötektoid reaksiyon 550 °C 'den daha düşük fakat 350 °C 'den daha yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır. Bu reaksiyon,  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$  gibi ifade edilebilir. Burada  $\gamma$ -faz kübik yapıya sahip iken,  $\alpha$ -faz yüzey merkezli kübik yapıya sahiptir. 400 °C altında sıcaklıklarda yaşlandırma boyunca  $\beta$  faz bainite ayrışmakta ve sonunda  $\alpha$ -faza oluşmaktadır<sup>(17)</sup>.

Şekil 3.19'da 850 °C'de 30 dakika homojenleştirme sonrasında, fırında yavaş soğutulmaya bırakılmış A2 örneğinden gözlenen sıcaklığa bağlı ısı akışı değişimi incelendiğinde 470-483 °C sıcaklık aralığında sadece  $\alpha$ -fazi işaret eden ekzotermik pikin olduğu mevcutken ve  $\gamma$ -faz çökeltisini oluşumuna rastlanılmadığı görülmektedir. Ayrıca 512-535 °C 'de düzensiz-düzenli (A2→B2) geçişini işaret eden bir endotermik pik de yer almaktadır.

### 3.5.2. Cu-Zn-Ni Alaşımında DSC Analizleri

Tuzlu-buzlu su içerisinde bırakılarak hızlı soğutulma işlemine tabi tutulan N1 ve fırında yavaş soğutulan N2 örneklerine ilişkin DSC sonuçları incelendiğinde sırasıyla 519°C-545°C ve 514°C-540°C sıcaklık aralıklarında ötektoid reaksiyonu işaret eden pikler açıkça görülmektedir (Şekil 3.20).

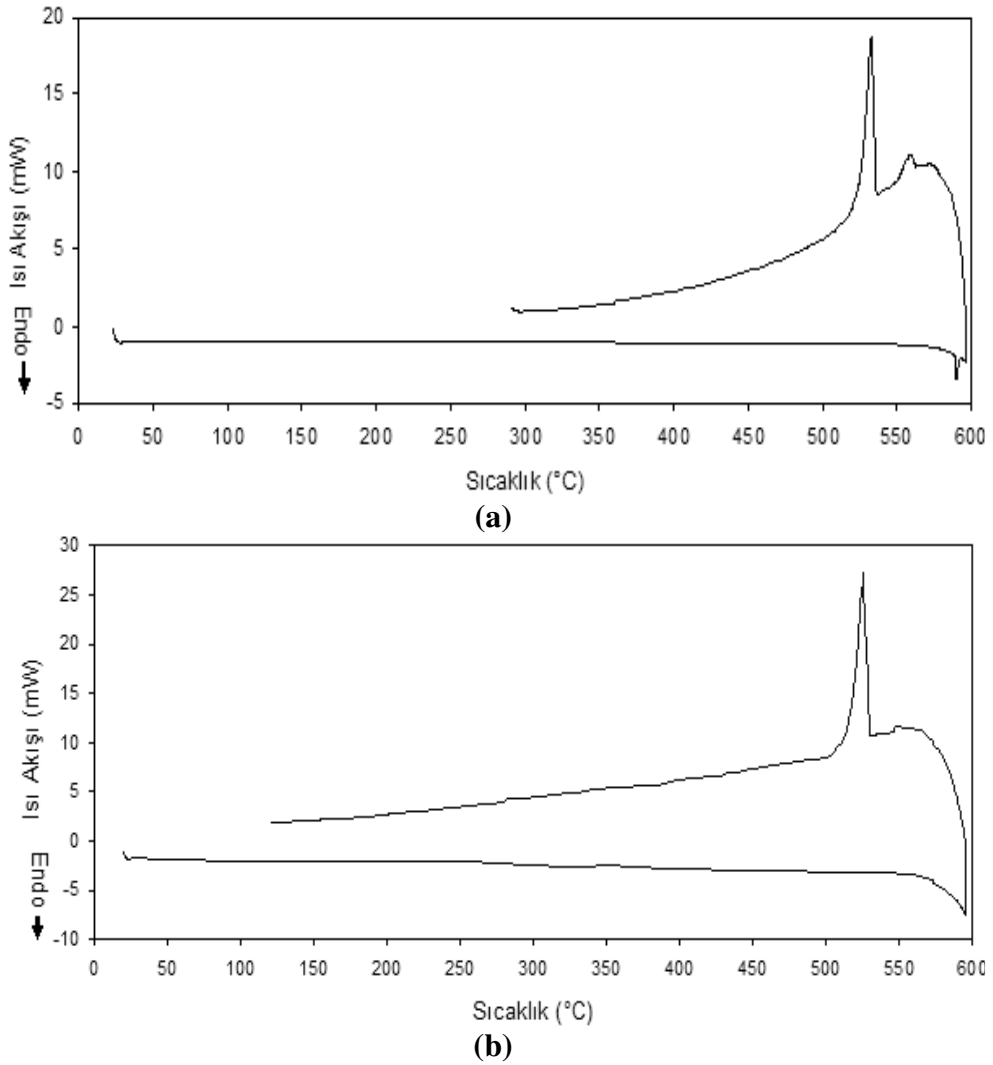


**Şekil 3.20.** Cu-Zn-Ni alaşımında 950 °C’de homojenleştirme sonrası, **a)** hızlı soğutulmuş N1 ve **b)** yavaş soğutulmuş N2 örneklerinde gözlenen sıcaklığa bağlı ısı akışı değişimi

### 3.5.3. Cu-Zn-Sn Alaşımında DSC Analizleri

XRD analizlerinden  $\alpha$ -Cu ve  $\alpha$ -CuSn olmak üzere iki farklı fazın meydana geldiği daha önceden saptanmıştı<sup>(63)</sup>. İlgili örneklerin DSC sonuçları da analiz edildiğinde eğride görülen piklerin ötektoid reaksiyona ait olduğu görülmektedir. Ötektoid reaksiyon sonucu meydana gelen  $\alpha$  ve  $\gamma$  faz ayrışımında, sadece  $\alpha$ -fazı meydana geldiği DSC eğrilerinden de görülmektedir<sup>(17, 45)</sup>. Hızlı soğutulma işlemine

tabi tutulan S1 örneğinde gözlenen ekzotermik reaksiyonun başlama ve bitiş sıcaklıkları sırasıyla 517°C-535°C sıcaklıkları arası olarak tespit edilmişken, yavaş soğutulma işlemine tabi tutulan S2 örneğinde gözlenen ekzotermik reaksiyonun başlama ve bitiş sıcaklıkları ise 511 °C-534 °C olarak bulunmuştur (Şekil 3.21). Cu-Zn bazlı Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn üçlü alaşım sistemlerinden elde edilen örneklerin DSC eğrileri incelendiğinde soğutma hızındaki artışın ötektoid reaksiyon sıcaklıklarını yükselttiği gözlenmektedir.



**Şekil 3.21.** Cu-Zn-Sn alaşımında 750 °C’de homojenleştirme sonrası, **a)** hızlı soğutulmuş S1 ve **b)** yavaş soğutulmuş S2 örneklerinde gözlenen sıcaklığa bağlı ısı akışı değişimi.

#### 4. SONUÇ

Martensitik dönüşümler difüzyonsuz karakteristiktir ve anılan ürün faz, bu özelliklerinden dolayı dönüşüm öncesi mevcut düzenli ana fazın özelliklerini aynen taşır. Martensitik dönüşümlerde ana fazın mikroyapısal özellikleri önemlidir. Dönüşüm öncesi ana fazda bulunan örgü kusurlarının martensitik dönüşüm süresince atomların düzenli bir şekilde yeniden dizilimlerini etkilemesi beklenir. Genellikle ana fazda farklı türde bulunan bu kusurların etkilerini birbirinden ayırmak oldukça güçtür<sup>(1, 16, 19)</sup>.

Cu-Zn bazlı alaşımlara Al, Ga, Si ve Sn gibi üçüncü elementlerin ilave edilebilmekte ve bu elementlerin ilavesinin  $M_s$  sıcaklığını yükselttiği ve  $\beta$  fazını daha kararlı yaptığı bilinmektedir. Cu-bazlı alaşımlarda,  $\beta$ -fazları yüksek sıcaklıklarda düzensiz b.c.c yapısına (A2) sahiptir ve soğutulma işlemleri boyunca  $A2 \rightarrow B2$  (CsCl düzeni- $\beta_3$  yapı) ve  $B2 \rightarrow DO_3$  ( $Fe_3Al$  düzeni- $\beta_1$  yapı) ya da  $B2 \rightarrow L2_1$  ( $Cu_2AlMn$  düzeni- $\beta_3$  yapı) geçişleri olmak üzere iki düzen geçişi gerçekleşmektedir. B2 ya da  $DO_3$  ( $L2_1$ ) düzenli yapısından geçişle meydana gelen martensitik dönüşümler 2H, 3R, 9R ve 18R uzun periyodik yığılan düzenli yapılar olarak adlandırılmaktadır<sup>(1, 61, 67, 75)</sup>.

Cu-Zn bazlı Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn alaşımları üzerinde yapılan deneysel çalışmaların, SEM, XRD, DSC ve zor-zorlanma davranışlarının basma-zoru testi incelemelerine ilişkin sonuçlar alaşım türlerine göre ve deneysel yöntemle göre sınıflandırılarak aşağıda verildi.

**Cu-Zn-Al alaşımı:** Bu çalışmada incelenen Cu-%26.04Zn-%4.01Al alaşımının kompozisyonu EDS (elektron dispersion spectroscopy) tekniği ile

belirlenmiş ve atom başına ortalama serbest elektron sayısı ( $e/a$ ) 1.43 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç Cu-%26.04Zn-%4.01Al alaşımının  $\beta$ -faz bölgesinde olduğunu göstermektedir. Çizelge 3.1’de belirtildiği gibi 850°C’de 30 dakika homojenleştirme işlemi sonrasında tuzlu-buzlu suda hızlı soğutma işlemine tabi tutulan A1 ve fırında yavaş soğutulan A2 örneklerine mekaniksel parlatma işlemlerinden sonra hazırlanan çözelti içerisinde dağlama yapılmıştır. Yüzeyin kurumasının hemen ardından taramalı elektron mikroskopunda SEM tekniği ile mikroyapısal değişimler incelenmiştir. A1 örneğinde mikroyapısal gözlemler martensitik dönüşümün meydana geldiğini göstermektedir. Farklı soğutma hızı tekniği olarak fırında yavaş soğutulan A2 örneği üzerindeki mikroyapısal gözlemler ise çökelti fazın oluştuğunu işaret etmektedir. Cu-bazlı alaşımlarda hızlı soğutulmanın en önemli sonuçları noktasal kusurların konsantrasyonunu ve atomik düzeni değiştirmesidir. Soğutulma işlemi alaşımda iç zor, dislokasyon ve denge fazı çökmesi gibi kalıcı değişiklikler üretebilmektedir. İstenilmeyen bu tür durumlar  $\beta$ -faz bölgesinde hızlı soğutulmayla giderilmektedir. Böylelikle şekil hatırlatmalı Cu-bazlı alaşımlarda difüzyonlu bir dönüşüme ya da  $\beta$ -faz bölgesinde ayrışmaya uğramaksızın martensitik dönüşüm meydana getirmektedir. Sonuç olarak Cu-Zn-Al alaşımında martensitik dönüşümün soğutma hızına bağlı olduğu gözlemlendi. Hızlı soğutulma işlemi uygulanmış A1 örneğinin SEM gözlemlerinde martensite fazın hemen hemen bütün yüzeyi kapladığı, ancak az da olsa martensite fazına dönüşmeyen austenite fazının mevcut olduğu tespit edildi. Martensite yapıya ait yüzey gözlemlerinde, morfolojinin V-türü, zik-zak türü ve iğne türü ve birbirine paralel şekilde ikizlenmiş martensite plakalardan oluştuğu gözlemlendi.

$DO_3 (\beta_1) \rightarrow M18R (\beta'_1)$  martensitik dönüşümünün meydana geldiği A1 örneğinin oda sıcaklığında deformasyonu sonrası yükün kaldırılmasıyla elde edilen

yeni örneğin (A3) yüzey gözlemleri incelendiğinde M18R ( $\beta'_1$ ) ve 2H ( $\gamma'_1$ ) olmak üzere iki tür martensite yapının meydana geldiği gözlemlendi. Burada düzenli birbiri ile uyumlu martensite plakalar görülmektedir, plaka gruplarının birbirine paralel olmalarından dolayı gruplar birbirinden net bir şekilde ayrılmaktadır. Ayrıca plaka gruplarının birbirlerine kesmediği ve tane sınırlarında sonlandığı gözlemlendi. Zorun yoğunlaştığı bölgelerde kayma deformasyonları gözlemlendi (Şekil 3.7.d). Deformasyon etkisini içeren A3 örneği üzerinde mikroyapısal değişiminin SEM analizi, terminolojide kabul gören band, çapraz çizgili, iğnesel ve dalgalı morfolojilerin tamamının mevcut olduğunu gösterdi. Yine A3 örneğinin SEM fotoğraflarında 18R ya da 2H martensite bölgelerindeki ikizlenmenin bir sonucu olarak çapraz-çizgi morfolojisi gözlemlendi (Şekil 3.7.a-c).

A1 örneğinin XRD analizinden austenite yapının  $DO_3$  süper örgü düzenli  $\beta_1$  (bcc) ana faz yapısında olduğu saptandı. Oda sıcaklığında ölçüm alınan A1 örneğinin XRD analizinden austenite yapının örgü parametresi  $a=5.871 \text{ \AA}$ , ısı işlem uygulanıp basma-zoru uygulanarak deformasyona maruz bırakıldıktan sonra ise austenite yapının örgü parametresinin  $a=5.865 \text{ \AA}$  olduğu hesaplandı.

Cu-Zn-Al alaşımından elde edilen A1 örneğinin XRD sonuçları, martensitik dönüşüm sonrası ürün fazın hekzagonal yapıdan distorsiyona uğrayarak M18R monoklinik yapıda olduğunu gösterdi. M18R türü martensite yapıya ilişkin örgü parametreleri  $a=4.445 \text{ \AA}$ ,  $b=5.24 \text{ \AA}$ ,  $c=38.35 \text{ \AA}$  ve  $\beta=89.1^\circ$  olarak hesaplandı. Bununla birlikte ( $a/b=0.848$ )  $a/b$  örgü parametreleri oranının da  $DO_3 \rightarrow M18R$  dönüşümünü işaret ettiği belirlendi. A1 örneğinden elde edilen XRD deseninde (Şekil 3.14.a) görülen pikler ve bunlara ilişkin  $2\theta$  değerlerinin (Çizelge 3.3) literatürle uyum içerisinde olduğu saptandı. XRD deseninde (220) austenite fazın



temel piki varlığını korurken, aynı zamanda martensitik dönüşüm sonrası ( $\bar{1}22$ ), (202), (0018), ( $\bar{1}28$ ), (208), (1210), (320), (040) vd., pikleri meydana gelmiştir. Bu piklerin yarılmaya uğramaları, martensite faza dönüşen ana faz yapısının düzenli olduğunun belirtisi olarak görüldü. Ayrıca ana fazın düzenli yapıda olduğu sonucu, ( $\bar{1}22$ )-(202), (0018)-( $\bar{1}28$ ), (320)-(040) piklerinde düzlemlerarası uzaklık farklılığı  $\Delta d$  değerlerinin sıfırdan farklı olmasından referans alınarak ta desteklendi.

A3 örneğinde XRD analizi, plastik deformasyon etkisinde meydana gelen faz dönüşümleri sonucunda mikroyapının yine M18R martensite yapıya sahip olduğunu gösterdi. Bununla birlikte belirgin şekilde 2H tipi kırınım deseninin de aynı martensite plakalardan (M18R) elde edildiği sonucuna varıldı. Çünkü Cu-Zn-Al alaşımının sadece ısı işlem gören ve ısı işlem sonrası mekaniksel işlem görmüş olan örneklerinden elde edilen XRD desenlerinde piklerin  $2\theta$  açıları incelendiğinde martensitede yığılma hatalarının şiddetleri kadar pik pozisyonlarını da değiştirdiği gözlemlendi. Çizelge 3.4'te A3 örneğine ait XRD analizinden austenite yapının temel belirleyici piklerinin şiddetinin zayıf da olsa devam ettiği görüldü.

Plastik deformasyon etkisini yansıtan A3 örneğinde gözlenen M18R ( $\beta_1'$ ) monoklinik yapıya ait örgü parametreleri  $a=4.46 \text{ \AA}$ ,  $b=5.29 \text{ \AA}$ ,  $c=38.49 \text{ \AA}$  ve  $\beta=89.1^\circ$  olarak hesaplanırken, M18R plakalar içinde zor etkisiyle oluşan 2H ( $\gamma_1'$ ) türü martensiteyi temsil eden ortorombik yapıya ait örgü parametreleri  $a=4.24 \text{ \AA}$ ,  $b=5.39 \text{ \AA}$  ve  $c=4.16 \text{ \AA}$  olarak hesaplandı. Yine benzer şekilde birim hücre parametrelerinin  $a/b$  oranı 0.843 olarak hesaplandı ve bu değer  $\sqrt{3}/2$  den küçük olması nedeniyle ana fazın düzenli olduğu sonucu saptandı. Şekil 3.14.b'de görülen XRD deseninde M18R ve 2H türü martensite yapılara ve  $DO_3$  austenite ana faza ait

pikler ve  $2\theta$  dereceleri Şekil 3.14.b'de verildi. Burada bazal düzlem üzerinde yığılma düzeninin kısmen 2H tipi örgüye değiştiği gözlemlendi. Bu kırınım deseninden elde edilen verilerin yer aldığı Çizelge 3.5'de de görüldüğü üzere, uygulanan deformasyonun  $\Delta d$  uzaklık farklılıklarının artmasına neden olduğu sonucuna varıldı. Bu artış martensite yapının düzen derecesinde bir artma olarak görülebilir ve düzen derecesindeki bu artışın 18R tipi ( $\beta'_1$ ) martensite türüne nazaran 2H tipi ( $\gamma_1$ ) martensitenin kararlılık düzenini artırdığı bilinmektedir<sup>(22, 85)</sup>.

Cu-Zn-Al alaşımının yavaş soğutulmasından elde edilen A2 örneğinin yüzey gözlemlerine ilişkin morfolojik yapısı matris içerisinde  $\alpha$ -çökelti fazının (fcc) çok yoğun bir şekilde mevcut olduğu görüldü (Şekil 3.8). Örneğin bütün yüzeyinde gözlenen bu yapıların, yavaş soğutma süresince difüzyonlu bir dönüşümle  $\beta$ -fazın ötektoid bir ayrışması sonucunda oluşan  $\alpha$  çökelti fazları olduğu sonucuna varıldı. Yavaş soğutulma işlemi sonrasında basma-zoru uygulanmış A4 örneğine ait yüzey gözlemleri dikkate alındığında; uygulanan dış bir zorun, bir matris faz içerisinde çökeltilerin çekirdeklenmesini ve büyümesini etkilediği belirlendi (Şekil 3.9). bununla birlikte uygulanan zorun, austenite  $\beta$ -faz matrisinde çökeltilerin asimetrik bir şekilde oluşmasını ve büyümesini sağladığı gözlenmiştir<sup>(30)</sup>. A2 ve A4 örneklerinin XRD desenleri incelendiğinde A2 örneği lehine yansıma piklerinin şiddetlerine gözlenen bir artış ve uygulanan deformasyonun örgü parametrelerine etkisi haricinde bir değişiklik gözlenmemiştir. Her iki örneğin XRD ile elde edilen verilerin analizinde A2 örneğinde gözlenen (fcc)  $\alpha$ -çökelti fazının örgü parametresi  $a=3.68 \text{ \AA}$  olarak hesaplanırken, A4 örneğinin mikroyapısında gözlenen (fcc)  $\alpha$ -çökelti fazının örgü parametresi  $a=3.7 \text{ \AA}$  olarak belirlenmiştir. A2 ve A4 örneklerinin XRD analizi ile belirlenen austenite  $\beta$ -faz matrisinin örgü parametreleri

sırasıyla  $a=5.87 \text{ \AA}$  ve  $a=5.88 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. A2 ve A4 örneklerinde gözlenen ve genellikle istenilmeyen  $\alpha$ -çökelti fazlarının literatürle karşılaştırıldığında uygun sonuçlar içinde olduğu görüldü<sup>(23, 104, 115)</sup>.

Cu-Zn-Al alaşımından elde edilen A1 ve A2 örneklerine kopana kadar uygulanan basma-zoru testinde maksimum zorlanma değerleri sırasıyla %9 ve %16 olarak gözlemlendi (Çizelge 3.2). Uygulanan plastik deformasyonun örneklerin mikroyapısal gözlemleri daha önce verilmişti. Her iki zor-zorlanma grafiği incelendiğinde akma dayanımları sırasıyla 480 MPa ve 540 MPa olarak tespit edildi. Yavaş soğutulma sonucu basma zoru uygulanmış A2 örneğinin, hızlı soğutulma sonunda basma zoru uygulanmış A1 örneğine göre daha sünek bir davranış sergilediği görüldü (Şekil 3.1). Sünek malzemeler basma dayanımında, maksimuma giden zor-zorlanma eğrisi sergilediği gözlemlendi. Martensite olan örneğin daha gevrek bir davranış sergilediği tespit edildi<sup>(39)</sup>. Ayrıca çökeltilerin varlığı akma dayanımında ve basma dayanımında artmaya neden olduğu sonucuna varıldı.

A1 örneğinde, martensite fazdan ana faza ısıtılma süresince martensiteden geri dönüşümün başlangıç ve bitiş sıcaklıkları  $A_s$  ve  $A_f$  endotermik (ısı alan) piklerin yer aldığı DSC eğrisinde,  $A_s$  ve  $A_f$  sıcaklıkları sırasıyla 21 °C ve 28 °C olarak belirlendi (Şekil 3.18). Isıl işlem sonrasında basma zoru uygulanmış A3 örneğinin ters dönüşüm sıcaklıkları olan  $A_s$  ve  $A_f$  ise sırasıyla 35 °C ve 43 °C olarak tespit edildi (Şekil 3.18.b). Bu sayısal değerler itibariyle incelenen alaşımlarda plastik deformasyon martensitik kararlılığa yol açarak martensitik dönüşümün tersinirliğini olumsuz etkilediği gözlemlendi. Ayrıca uygulanan zorun kusur yoğunluğunu artırmasıyla ilişkilendirilerek  $A_s$  ve  $A_f$  sıcaklıkları arttırdığı sonucuna varıldı<sup>(41, 79)</sup>. Şekil 3.19'da yavaş soğutulmaya bırakılmış A2 örneğinden gözlenen sıcaklığa bağlı

ısı akışı değişimi incelendiğinde  $470^{\circ}\text{C}$  - $483^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında sadece  $\alpha$ -fazı işaret eden ekzotermik pik saptanmışken, bununla birlikte  $512$ - $535^{\circ}\text{C}$  'da düzensiz-düzenli ( $A2 \rightarrow B2$ ) geçişini işaret ettiği düşünülen bir endotermik pik gözlenmiştir.

**Cu-Zn-Ni alaşımı:** Hızlı soğutulmuş N1 örneğine ve yavaş soğutulmuş N2 örneğine ait SEM fotoğraflarında ısı işlem uygulanması doğrultusunda fcc kristal yapıya sahip tavlama ikizlerinin mevcut olduğu belirlendi. Cu-Zn-Ni alaşımın elektron konsantrasyonu ( $e/a$ ),  $1.18 \leq 1.38$  olduğundan, (fcc)  $\alpha$ -fazının tespit edilmiş olması beklenen bir sonuç olarak değerlendirildi. Yine Şekil 2.8'de Cu-Zn-Ni alaşımının faz diyagramı ile çalışılan alaşımın kompozisyon değerleri karşılaştırıldığında oda sıcaklığında  $\alpha$ -fazının oluşumu desteklenmektedir. Bu sonuçların literatürle uyum içerisinde olduğu görüldü<sup>(62, 103, 106, 107)</sup>. Basma zoru uygulanarak elde edilen N3 ve N4 örneklerinin SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere örneklerin ısı işlem sonrası yüzey gözlemlerinde ortaya çıkan tavlama ikizlerinin kaybolmasına neden olduğu belirlenmiş ve yüzey fotoğraflarında görülen kayma düzlemlerinin, genelde düzlemler arası ve birbirlerine paralel uzanmış oldukları gözlemlendi.

Zor-zorlanma grafikleri karşılaştırıldığında, hızlı soğutulmaya bırakılan örneğin daha gevrek olduğu, yavaş soğutulan örneğin ise sünek malzemeye uygun lineer bir artış sergilediği Şekil 3.2 grafiklerinden gözlemlendi. N3 ve N4 örneklerinin sırasıyla akma dayanımlarının sırasıyla  $240$  MPa ve  $180$  MPa olduğu tespit edildi ve dolayısıyla uygulanan ısı işlemi zor zorlanma davranışını etkilediği sonucuna varıldı. Ayrıca N1 ve N2 örneklerinin kırınım desenleri karşılaştırıldığında her iki örneğinde aynı faz ve kristal yapıya sahip olduğu görüldü. Uygulanan ısı işlemler de dikkate alındığında, soğutma hızının Cu-Zn-Ni alaşımın faz yapısını değiştirmediği

belirlendi. Ancak hızlı soğutulma işlemi ile bağlantılı olarak kusur yoğunluğundaki artışla birlikte XRD deseninden daha şiddetli piklerin varlığı gözlemlendi. Soğutulma hızlarının etkilemediği fcc  $\alpha$ -fazına ait örgü parametresi  $a=3.64 \text{ \AA}$  olarak XRD analizinden hesaplandı. N1 ve N2 örneklerine ilişkin DSC sonuçları incelendiğinde sırasıyla 519 °C-545 °C ve 514 °C-540 °C sıcaklık aralıklarında ötektoid reaksiyonu işaret eden pikler açıkça görüldü (Şekil 3.20).

**Cu-Zn-Sn alaşımı:** Hızlı soğumaya bırakılan S1 örneğinin mikroyapısında dentrit türü yapıların ve yavaş soğumaya bırakılan S2 örneğinin mikroyapısında ise dentrit türü yapılarla birlikte daha çok tavlama ikizi türü yapılar SEM gözlemleri ile tespit edildi. Cu-Zn-Sn alaşımının elektron konsantrasyonu ( $e/a$ ),  $1.24 \leq 1.38$  olduğundan ve alaşımın kompozisyon değerleri ile Şekil 2.8'de verilen faz diyagramı karşılaştırıldığında (fcc)  $\alpha$ -fazın tespit edilmiş olması beklenen bir sonuç olarak değerlendirildi. Uygulanan deformasyonun birlikte S3 ve S4 örneklerinden elde edilen SEM fotoğraflarında tavlama ikizleri kaybolurken, dentrit türü mikroyapıların devam ettiğini gözlemlendi. X-Işınları Toz Difraktometresi ile elde edilen kırınım desenlerinde gözlenen pikler bu piklerin  $2\theta$  dereceleri ve şiddetlerinden elde edilen hesaplamalarda; iki farklı fazın meydana geldiği görüldü. Isıl işlem olarak uygulanan soğutma hızı etkisinin S1 ve S2 örneklerin kristal yapıları üzerinde bir değişikliğe neden olmadığı sonucunun, yavaş soğutulma neticesinde görülen tavlama ikizi türü yapıların kristal yapı üzerinde bir değişiklik oluşturmadığı öngörüsü ile uyum içerisinde olduğu tespit edildi. Ayrıca yavaş soğutulan örneğin daha şiddetli pikler verdiği gözlemlenmiştir. Bu araştırma kapsamında diğer alaşımlarda da gözlenen benzer bir tespit olarak hızlı soğutulma işlemi sonunda piklerin şiddetindeki azalmalar mevcut kristalde çok sayıda kusur oluştuğuna işaret ettiği sonucuna varıldı.

S3 ve S4 örneklerinin sırasıyla akma dayanımları ise 400 MPa ve 320 MPa olduğu tespit edildi. N3 ve N4 örneklerine benzer olarak ısıl işlemi takip eden soğutma hızının alaşımın S3 ve S4 örneklerinin de mekanik davranışlarını etkilediği sonucuna ulaşıldı. Tuzlu-buzlu suda hızlı soğutulan örneğin akma dayanımının fırında yavaş soğutulan örneğin akma dayanımından daha yüksek olduğu sonucuna varıldı. Bu sonuç tavlama ikizinin kaymayı kolaylaştıracak şekilde atom düzlemlerini yönlendirebileceği bilgisi ile ilişkilendirildi.

DSC gözlemlerinden hızlı soğutulma işlemine tabi tutulan S1 örneğinde gözlenen ekzotermik reaksiyonun başlama ve bitiş sıcaklıkları sırasıyla 517 °C - 535 °C olarak tespit edilmişken, yavaş soğutulma işlemine tabi tutulan S2 örneğinde gözlenen ekzotermik reaksiyonun başlama ve bitiş sıcaklıkları ise 511 °C - 534 °C olarak saptandı (Şekil 3.21). Cu-Zn bazlı Cu-Zn-Ni ve Cu-Zn-Sn üçlü alaşım sistemlerinden elde edilen örneklerin DSC eğrileri incelendiğinde soğutma hızındaki artışın ötektoid reaksiyon sıcaklıklarını yükselttiği sonucuna varıldı.

## KAYNAKLAR

1. O. Adıgüzel, J. Mater. Process. Tech., **185**,120(2007).
2. K. Otsuka and T. Kakeshita, Mrs Bull., February, 2002.
3. S. Miyazaki and K. Otsuka, ISIJ International, **29**, 353(1999).
4. T. A. Schroeder, I. Cornelis and C. M. Wayman, Metall. Trans. A, **7A**, 535(1976).
5. J. Perkins and W. E. Muesing, Metall. Trans. A, **14A**, 33(1983).
6. N. Kayalı, S. Özgen and O. Adıgüzel, J. Mater. Process. Tech., **101**, 245(2000).
7. F. Kosel and T. Videnic, Mech. Adv. Mater. Struc., **14**, 3(2007).
8. K. Otsuka and C.M. Wayman, Mechanism of shape memory effect and superelasticity: K. Otsuka, C.M. Wayman (Eds.), Shape Memory Alloys, Cambridge University Press, 1999.
9. Y. Suzuki, Applications of Shape Memory Alloys: Funakubo H. (Eds.), Shape Memory Alloys, Gordon and Breach Science Publishers, London, 1987.
10. J. V. Humbeeck and R. Stalmans, Characteristics of Shape Memory Alloys: K. Otsuka, C.M. Wayman (Eds.), Shape Memory Alloys, Cambridge University Press, 1999.
11. C. M. Wayman, Introduction to The Crystallography of Martensitic Transformations, The Macmillan Company, New York, 1964.
12. Z. Nishiyama, Martensitic Transformations, Academic Press., London, 1978.
13. E. Patoor, D. C. Lagoudas, P. B. Entchev, L. C. Brinson and X. Gao, Mech. Mater., **38**, 391(2006).
14. H. Tas, L. Delaey and A. Deruyttere, Metal. Trans. A, **4**, 2833(1973).
15. S. Sugimoto, H. Sakamoto, T. Hara and H. Tsuchiya, J. Phys. IV, **5**, C8-925(1995).
16. J. Spielfeld and E. Hornbogen, J. Phys. IV, C8-817(1995).

17. V. Asanovic', K. Delijic' and N. Jaukovic', *Scripta Mater.* **58**, 599 (2008).
18. Z. Y. Pan, Z. Li, M. P. Wang, C. P. Deng, S. H. Li and F. Zheng, *Mat. Sci. Eng. A*, **467**, 104(2007).
19. J. Ortin and A. Planes, *Acta Metal.*, **37**, 1433(1989).
20. L.-G. Bujoreanu, *Mat. Sci. Eng. A*, **481–482**, 395(2008).
21. V. Torra, A. Isalgue and F. C. Lovey, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **66**, 7(2001).
22. K. Adachi and J. Perkins, *Metal. Trans. A*, **17A**, 945(1986).
23. V. Sampath, *Mater. Manuf. Process.*, **22**, 9(2007).
24. V. Sampath, *Mater. Manuf. Process.*, **21**, 789(2006).
25. W. H. Zou, C. W. H. Lam, C. Y. Chung and J. K. L. Lai, *Metal Mater. Trans. A*, **29A**, 1865(1998).
26. D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press, London, 1989.
27. P. C. Clapp, *J. de Phys. IV*, **5**, C8-11(1995).
28. K. Shimizu ve T. Tadaki, *Shape Memory Effect: Mechanism: Funakubo H. (Eds.), Shape Memory Alloys, J.B., Gordon and Breach Science Publishers, London, 1987.*
29. I. Karaman, H. Sehitoglu, H. J. Maier and M. Balzer, *Metal Mater. Trans. A*, **29A**, 427(1998).
30. T. N. Durlu, *J. Mater, Sci.*, **36**, 5665(2001).
31. K. Gall, H. Şehitoğlu, H. J. Maier and K. Jacobus, *Metal Mater. Trans. A*, **29A**, 765(1998).
32. J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press., London, 1975.
33. S. Sugimoto, H. Sakamoto, T. Hara and H. Tsuchiya, *J. de Phys. IV*, **5**, C8-925(1995).



34. T. Saburi and S. Nenno, Int. Conf. Solid State Phase Transformations, 1455(1981).
35. Z. G. Wei, H. Y. Peng, D. Z. Yang, C. Y. Chung and J. K. L. Lai, Acta Mater., **44**, 1189(1996).
36. A. I. Kostov and Z. D. Zivković, Thermochim. Acta, **291**, 51(1997).
37. E. Hornbogen, Z. Metalkunde, **86**, 656(1995).
38. W. D. Callister, Materials Science and Engineering An Introductions, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
39. D. R. Askeland, The Science and Engineering of Materials, Chapman and Hall, London, 1990.
40. R. D. James and K. F. Hane, Acta Mater., **48**,197(2000).
41. Ş. N. Balo, M. Ceylan and M. Aksoy, Mat. Sci. Eng. A, **311**, 151(2001).
42. M. H. Wu and L. M. Schetky, Proceedings, SMST-2000, Pacific Grove, California, 171(2000).
43. J. Perkins and R. O. Sponholz, Metal Trans. A.,**14**, 33(1984).
44. M. Ahlers, Scripta Metal, **8**, 213(1974).
45. J. Spielfeld, Mat. Sci. Eng. A, **273–275**, 639(1999).
46. E. Hornbogen, Michigan State University, Kellogg Center, Unpublished Study, 1988.
47. A. Aydoğdu, Y. Aydoğdu and O. Adıgüzel, J. Mater. Process. Tech., **153–154**, 164(2004).
48. K. Otsuka and K. Shimizu, Scripta Metal., **4**, 469(1970).
49. J. Uchil, Indian Academy of Sciences, **58**, 1131(2002).
50. L. Delaey, R. V. Krishan, H. Tas and H. Worlimont, Part 1, J. Mater. Sci., **9**, 1521(1974).
51. K. Otsuka and K. Shimizu, International Metals Review, **31**, 93(1986).

52. C. M. Wayman, Thermoelastic Martensitic Transformations and the Nature of Shape Memory Effect. Ed. Thomas Tsakalakos, Proceedings of the Int. Conf. On Phase Trans., In Solids, Nort Holland Publ.-Company. New York, 1984.
53. C. M. Friend, Scripta Metal., **20**, 995(1986).
54. M. Sade, K. Halter and E. Hornbogen, Z. Metallkunde, **79**, 487(1988).
55. H. Xie, L. Jia and Z. Lu, Mater. Charact., **60**, 114(2009).
56. S. Miura, Materials Science Forum, **394-395**, 399(2002).
57. T. Jantzen and P. J. Spencer, Calphad, **22**, 417(1998).
58. M. Peng and A. Mikula, J. Alloy Compd., **247**, 185(1997).
59. M. L. Castro and R. Romero, J. Electron Microsc., **216**, 1(2004).
60. J. L. Pelegrina and M. Ahlers, Scripta Mater., **50**, 213(2004).
61. T. Tadaki, Cu-based Alloys: K. Otsuka, C.M. Wayman (Eds.), Shape Memory Alloys, Cambridge University Press, 1999.
62. E. C. Rollason, Metallurgy for Engineers, 4th edition, Edward Arnold, London, 1992.
63. H. Çelik, E. Aldırmaz, U. Sarı and İ. Aksoy, BPL, **16** (1), 161070, (2009).
64. I. Hopulele, S. Istrate, S. Stanciu and Gh. Calugaru, J. Optoelectron. Adv. M., **6**, 277(2004).
65. L. Manosa, M. Jurada, G.-C. Alfons, E. Obrado, A. Planes, J. Zarestky, C. Stassis, R. Romero, A. Somazo and M. Morin, Acta Mater., **46**, 1045(1998).
66. J. L. Pelegrina and M. Ahlers, Mat. Sci. Eng. A, **358**, 310(2003).
67. S. Miyazaki and K. Ohtsuka, Copper-Based Shape Memeory Alloys: Funakubo H. (Eds.), J.B., Gordon and Breach Science Publishers, London, 1987.
68. J. Miettinen, Calphad, **26**, 119(2002).
69. J. Miettinen, Calphad, **27**, 263(2003).
70. M. Arita, H. Nakajima, M. Koiwa and S. Miura, Mater. Trans., **32**, 32(1991).
71. C. M. Wayman, Metal. Mater. Trans. A, **25A**, 1787(1994).

72. M.S. Wechsler, D.S. Lieberman and T. A. Read, *Journal Of Met.*, 1503(1953).
73. L. Delaey and M. Chandrasekaran, *Scripta Metallurgy Materials*, **30**, 1605, (1994).
74. D.W. Roh, E-S. Lee and Y.G. Kim, *Metall. Mater. Trans. A*, **23A**, 2753(1992).
75. N. Kayalı, R. Zengin and O. Adıgüzel, *Metall. Mater. Trans. A*, **31A**, 349(2000).
76. F. J. Gil, J. M. Guilemany and J. Fernandez, *Materials Science and Engineering*, **A241**, 114(1998).
77. F. Tancret, T. Sourmail, M. A. Yescas, R. W. Evans, C. McAleese, L. Singh, T. Smeeton and H. K. D. H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Tech-Lond.*, **19**, 296(2003).
78. Y-J. Bai, G-L. Geng, X-F. Bian, D-S. Sun and S-R. Wang, *Mat. Sci. Eng. A*, **284**, 25(2000).
79. J. Dutkiewicz, *J. Mater. Sci.*, **29**, 6249(1994).
80. W. S. Qwen, *Shape Memory Effects And Applications: An Overview*, Perkins J. (Eds.), Plenum Pres-New York-London, 1975.
81. C.Y. Chung and C.W.H. Lam, *Mat. Sci. Eng. A*, **273–275**, 622(1999).
82. L. Manosa, J. Zarestky, T. Lograsso, D. W. Delaney and C. Stassis, *Phys. Rev. B*, **48**, 15708(1993).
83. M. Ahlers, R. Rapacioli and W. Arnedo, *The martensitic transformation in  $\beta$ -brass and the shape memory affect*, Perkins J. (Eds.), Plenum Pres-New York-London, 1975.
84. V. Torra, A. Isalgue and H. Tachoire, *Netsu Sokutei*, **24**, 179(1997).
85. U. Sarı and T. Kırındı, *Mater. Charact.*, **59**, 920(2008).
86. H. J. Bargel and G. Schulze, *Werkstoffkunde*, VDI-Verlag, Dusseldorf, 1988.
87. R. L. Timings, *Manufacturing technology, level 3*: Longman, London, 1984.
88. J. Pons and E. Cesari, *Acta Metall. Mater.*, **41**, 2547(1993).
89. M. Ş. Turhal and T. Savaşkan, *J. Mater. Sci.*, **38**, 2639(2003).

90. J. Perkins, *Metal. Mater. Trans. A*, **13A**, 1367(1982).
91. Y. F. Hsu, W. H. Wang and C. M. Wayman, *Metall. Mater. Trans. A*, **30A**, 729(1999).
92. U. Sarı and İ. Aksoy, *J. Alloy Compd.*, **417**, 138(2006).
93. F. Dağdelen, T. Gökhan, A. Aydoğdu, Y. Aydoğdu and O. Adıgüzel, *Mater. Lett.*, **57**, 1079(2003).
94. L. Delaey, F. Van de Voorde and R. V. Krishnan, *Martensite Formation as a Deformation Process in Polycrystalline Copper-Zinc Based Alloys*, Perkins J. (Eds.), Plenum Press-New York-London, 1975.
95. I. Kebbache, F. Alirachedi, S. Chouf, M. Benchiheb and S. Belkahla, *Research Journal of Applied Sciences*, **2**, 124(2007).
96. M. A. Morris, *Acta Metall. Mater.*, **40**, 1573(1992).
97. M. A. Morris and T. Lipe, *Acta Metall. Mater.*, **42**, 1583(1994).
98. D. Hernandez-Silva, Ma. Del R. Martinez-Martinez, V. M. Lopez-Hirata and J. E. Araujo-Osorio, *Journal Of Materials Science Letters*, **19**, 1559(2000).
99. A. Cuniberti and R. Romero, *Mat. Sci. Eng. A*, **273-275**, 362(1999).
100. L.-G. Bujoreanu, *Mat. Sci. Eng. A*, **481-482**, 395(2008).
101. N. Kayalı, S. Özgen and O. Adıgüzel, *Journal of Phys. IV*, **7**, C5- 317, (1997).
102. J. J. Wang, T. Omori, Y. Sutou, R. Kamuma and K. Ishida, *J. Electron. Mater.*, **33**, 1098(2004).
103. J. W. Xu, *J. Alloy Compd.*, **448**, 331(2008).
104. E. S. Lee and Y. G. Kim, *Scripta Metal.*, **24**, 745(1990).
105. S. S. Leu and C. T. Hu, *Mater. Trans.*, **22A**, 25(1991).
106. O.E. Hall, *Twinning and Diffusionless Transformations in Metals*, Butterworths Scientific Publications, 1954.
107. P. Virtanen, T. Tiainen and T. Lepistö, *Mat. Sci. Eng. A*, **251**, 269(1998).

108. I. Dvorak and E. B. Hawbolt, Metallurgical Transactions A, **6A**, 95(1975).
109. M. Ceylan, İ. Aksoy, V. Kuzucu and Ş. N. Balo (Yalvaç), J. Mater. Process. Tech., **65**, 41(1997).
110. D. Padmavardhani and Y. V. R. K. Prasad, J. Mater. Sci., **28**, 5275(1993).
111. G. B. Leandru, Mat. Sci. Eng. A, **481–482**, 395(2008).
112. O. Adıgüzel, Mater. Res. Bull., **30**, 755(1995).
113. M. Eskil and N. Kayalı, Mater. Lett., **60**, 630(2006).
114. L. Zhou, W. Mingpu, G. Mingxing, C. Lingfei and J. Xianliang, J. Mater. Sci, **40**, 123(2005).
115. W. Zou, J. Gui, R. Wang, C. Tang, M. Xiang, W. Sun, D. Zhang, W. Sun and D. Yang, J. Mater. Sci, **32**, 5279(1997).
116. P. Sahu, S. K. Pradhan and M. De, J. Alloy Compd., **377**, 103(2004).
117. F. El-Chiekh, M. T. El-Haty, H. Minoura and A. A. Montaser, Electrochim. Acta., **50**, 2857(2005).
118. Q. Zhai, Y. Yang, J. Xu, and X. Guo, Journal of Nonferrous Metals, **16**, 1374(2006).

## ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Kırıkkale’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kırıkkale’de tamamladı. 1995 yılında girdiği, 19 Mayıs Üniversitesi Amasya Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümünden 1999 yılında mezun oldu. 2000-2001 eğitim-öğretim yılında Milli Eğitim Bakanlığında öğretmen olarak görev yaptı. 2001 yılında Kırıkkale Üniversitesi Eğitim Fakültesi’nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaya başladı. 2001-2003 yılları arasında Eğitim Bilimlerinde Yüksek Lisansını tamamladı, 2004 yılında Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora Programına başladı. Halen Kırıkkale Üniversitesi Eğitim Fakültesi’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.