

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

168 769

**BAKIR ESASLI HAFIZALI ALAŞIMLARIN ÜRETİM
TEKNİĞİNİN İNCELENMESİ**

Metalurji Müh. Tuna ARIN

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nişan SÖNMEZ (YTÜ)

Prof. Dr. Ahmet Topuz (YTÜ)

Prof. Dr. Aysegül Akdoğan

İSTANBUL, 2002

TC YÜ
DOKÜ

168 769

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGELİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. HAFIZALI ALAŞIMLAR.....	2
3. TİCARİ ŞEKİL HAFIZA ETKİSİ GÖSTEREN ALAŞIMLAR.....	9
3.1 Nikel Titanyum Alaşımları.....	9
3.2 Ticari Bakır Esaslı Alaşımlar.....	11
4. DÖNÜŞÜM MEKANİZMASI.....	14
4.1 Demirdışı Martenzitik Yapılar.....	14
4.1.1 Deforme Edilmiş Martenzit.....	14
4.1.2 İkizlenmiş Martenzit.....	16
4.2 Şekil Hafıza Etkisi ve Martenzitik Dönüşüm.....	19
4.3 Martenzitik Dönüşümlerin Kristalografisi.....	21
4.3.1 Deformasyonu Tarif Eden Lineer Cebirsel Tanım.....	22
4.3.2 Difüzyonsuz Yapı Değişimi.....	24
4.3.3 Kafes Sabit Kayması ve Deformasyon İkizlenmesi.....	29
4.3.4 Martenzitik dönüşümlerin Fenomenolojik Teorisinin Esasları.....	31
4.3.5 Martenzitin Kendiliğinden Yerleşebilirliği.....	34
4.4 Termomekanik Davranış.....	39
4.5 Martenzitik Dönüşümlerin Termodinamik Durumu.....	40
5. HAFIZALI ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ.....	45
5.1 Cu-Zn-Al Esaslı Alaşımların Üretimi.....	46
5.1.1 Ergitme ve Döküm İşlemi.....	46
5.1.2 Sıcak ve Soğuk Şekillendirme.....	46
5.1.3 Isıl işlem ve Bitirme Prosesi.....	47
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	49
6.1 Kullanılan Malzemeler ve Özellikler.....	49
6.2 Kullanılan Cihazlar.....	49
6.3 Deney Şartları.....	50

7.	DENEY SONUÇLARI.....	51
8.	TARTIŞMA.....	53
	KAYNAKLAR.....	56
	ÖZGEÇMİŞ.....	57



SİMGE LİSTESİ

A_s	Tersinir dönüşüm başlangıç sıcaklığı (östenit başlangıç sıcaklığı)
A_f	Tersinir dönüşüm bitiş sıcaklığı (östenit bitiş sıcaklığı)
d_1	Şekil gerinim yönü
F_s	Simetrik matris
F_d	Diyagonal matris
g^m	Her birim hücre için martenzitin kimyasal serbest enerjisi
g^p	Her birim hücre için ana fazın kimyasal serbest enerjisi
Δg^c	Martenzitik dönüşümde her birim hücre için kimyasal enerji değişimi
H	Hekzagonal Kafes
K_1	İkizlenme düzlemi
K_R	Bozulmamış düzlem
M_1	Şekil geriniminin büyüklüğü
M_s	Martenzit başlangıç sıcaklığı
M_f	Martenzit bitiş sıcaklığı
n_1	İkizlenme yönü
n_2	Kayma düzlemi ve K_2 düzleminin kesişimi
P	Hidrostatik basınç
P_1	Şekil gerinim matrisi
P_2	Kafes sabit kayma matrisi
R	Rombik
λ	Şekil geriniminin kayma bileşeni ve çekme eksenini arasındaki açı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Tek yöllü hafızalı alaşım etkisi.....	2
Şekil 2.2	Boru bağlantılarında hafızalı alaşımların kullanımı.....	3
Şekil 2.3	Kafes yapı değişimi.....	4
Şekil 2.4	Sıcaklık-Dönüşüm eğrisi.....	5
Şekil 2.5	İki yöllü hafıza etkisi.....	6
Şekil 3.1	Cu-Zn-Al hafızalı alaşım için M_s sıcaklığı ve kompozisyonu.....	12
Şekil 4.1	β pirinci mikroyapısı.....	14
Şekil 4.2	Cu-12Al alaşımı β_1 martenzitinin polarize ışık mikroskobu görüntüsü.....	15
Şekil 4.3	Cu-12Al alaşımı β_1 martenzitinin elektron mikroskobu görüntüsü.....	16
Şekil 4.4	Cu-14Al alaşımında γ' martenziti mikroyapısı.....	17
Şekil 4.5	Au-34Cd alaşımlarındaki ikiz martenzit mikroyapısı.....	17
Şekil 4.6	Ti-9Mo alaşımındaki martenzit mikroyapısı.....	18
Şekil 4.7	Ti-9Mo alaşımındaki ikizlenmiş martenzit mikroyapısı.....	18
Şekil 4.8	Martenzitik dönüşümün basitleştirilmiş modeli.....	19
Şekil 4.9	Cu-14Al-4.2Ni alaşımında iğnemsiz martenzitin optik mikrografı.....	20
Şekil 4.10	Şekil değişiminin şematik gösterimi.....	20
Şekil 4.11	Martenzitik dönüşüm kristal yönelmesi şematik gösterimi.....	22
Şekil 4.12	Hafızalı alaşımların yeniden biçim alma davranışı sıcaklık-hacim grafiği.....	24
Şekil 4.13	Bainin ortaya attığı yüzey merkezli kübik-hacim merkezli tetragonal (veya kübik) dönüşüm mekanizması.....	25
Şekil 4.14	B2 ana fazında farklı martenzitik yapılara uzun periyot yığılma düzenli yapı değişimi.....	27
Şekil 4.15	Çeşitli katmanlanma sıralamasına sahip uzun katmanlı düzenli martenzitik yapılar.....	28
Şekil 4.16	Kafes sabit kaymasının martenzitik dönüşüm sırasındaki gerekliliğinin şematik gösterilişi.....	29
Şekil 4.17	Küre deformasyonu ile kayma sonucu elipse dönüşüm.....	30
Şekil 4.18	Bir küre hücrenin deformasyon ile elipse dönüşümü.....	32
Şekil 4.19	Cu-Al-Ni tek kristalindeki martenzitik dönüşüm deney-teorik çalışma kıyaslaması.....	33
Şekil 4.20	Sabit gerinim gösterimi.....	34
Şekil 4.21	NiAl alaşımındaki B2-7R dönüşümü.....	35
Şekil 4.22	Kendiliğinden yerleşebilir 7R(14M) martenziti.....	35
Şekil 4.23	α_1 kutbunun çevresindeki dört taban düzlem varyantı ve ikiz sınırlarının görüntüsü.....	36
Şekil 4.24	Varyant oluşumu ve orijinal şekli yeniden elde.....	37
Şekil 4.25	Kendiliğinden yerleşebilir martenzitin temel morfolojisi (paralelogram morfolojisi).....	38
Şekil 4.26	Dönüşüme bağlı tipik gerilme gerinim eğrisi.....	39
Şekil 4.27	Fe-Ni ve Au-Cd alaşımlarının ısıtma ve soğutma sırasındaki elektrik direnci değişimi.....	41
Şekil 4.28	Şematik olarak serbest enerji eğrilerinin ana faz ve martenzit için gösterimi.....	41
Şekil 5.1	Ni-Ti ve Cu-Zn-Al alaşımlarının üretim prosesi.....	45
Şekil 5.2	Cu-20Zn-5Al alaşımının izotermal dönüşüm diyagramı.....	48
Şekil 6.1	Masa üstü indüksiyon ocağı.....	49
Şekil 6.2	Optik emisyon spektrometresi.....	49
Şekil 6.3	Işık metal mikroskobu.....	50
Şekil 7.1	Cu-25Sn mikroyapısı (soğuk kalıp, kalıba yakın bölge).....	51
Şekil 7.2	Cu-25Sn mikroyapısı (soğuk kalıp, orta bölge).....	51

Şekil 7.3	Cu-25Sn mikroyapısı (200 °C, kalıba yakın bölge).....	51
Şekil 7.4	Cu-25Sn mikroyapısı (200 °C, orta bölge).....	52
Şekil 7.5	Cu-25Sn mikroyapısı (350 °C, kalıba yakın bölge).....	52
Şekil 7.5	Cu-25Sn mikroyapısı (350 °C, orta bölge).....	52
Şekil 8.1	Cu-Sn faz diyagramı.....	53



ÇİZELGE LİSTESİ

sayfa

Çizelge 2.1	Şekil hafıza etkisine sahip alaşımlar.....	4
Çizelge 3.1	Ni-Ti hafızalı alaşımlarının özellikleri.....	10
Çizelge 3.2	Bakır esash hafızalı alaşımların özellikleri.....	11
Çizelge 4.1	Bazı demir dışı metal ve alaşım sistemlerinde martenzitik dönüşümler.....	15
Çizelge 4.2	Martenzitteki ikizlenme modelleri.....	31
Çizelge 6.1	Optik emisyon spektrometresi analiz sonuçları.....	50
Çizelge 8.1	Nernst skalası.....	54



ÖNSÖZ

Bu çalışma ile, son yıllarda tüm dünyada kullanım ve üzerinde yapılan çalışmalar bakımından büyük bir artış gözlenen bakır esaslı hafızalı alaşımların üretimi ve dönüşüm mekanizması incelenmeye çalışılmıştır. Bakır esaslı hafızalı alaşımlar, şekil hafıza etkisi gösterebilen NiTi alaşımlarına göre hem yatırım hem de üretim maliyeti bakımından daha ucuzdur. Yeni bir malzeme grubu olan bakır esaslı hafızalı alaşımlar üzerine yapmış olduğum bu çalışmada bana önderlik eden, değerli katkılarını esirgemeyen danışman hocam, Prof. Dr. Nişan SÖNMEZ' e ve beni her konuda destekleyen, sevgi ve ilgilerini her zaman hissettiğim çok değerli aileme en içten duygularla teşekkür ederim.



ÖZET

Hafızalı alaşımlar, belirli bir termal prosedüre maruz kaldıktan sonra eski şekil ve ölçüsüne dönebilme yeteneğini gösteren metalik malzeme grubudur. Genellikle, bu malzemeler nispeten düşük sıcaklıklarda plastik olarak deforme edilebilir ve daha yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında deformasyon öncesi şekillerine dönebilirler.

Hafızalı alaşımların temel karakteristiği; kritik bir dönüşüm sıcaklığının üzerinde ve altında farklı iki şekil ve kristal yapısına sahip olabilmeleridir. Bu kritik sıcaklığın altında bir martenzitik yapı sıcaklığın daha fazla düşüşü ile oluşur ve gelişir. Bu martenzitik dönüşüm, çeliklerde gözlenen tersinir martenzitik dönüşümden farklıdır ve sıcaklık tekrar yükseldiğinde martenzit absorblanır ve sonunda kaybolur. Yapıdaki bu tersinir değişim, boyuttaki değişimle ilintilidir ve alaşım, yüksek ve düşük sıcaklıktaki biçimlerini hatırlayıp gösterir.

Bu çalışmada Cu-Sn alaşımı kullanılarak bakır esaslı hafızalı alaşımların ergitme ve döküm işlemi ve kalıp sıcaklıklarının mikroyapıya etkisi incelenmiştir.



ABSTRACT

Shape memory alloys is a metallic material group that demonstrate the ability to return to some previously defined shape or size when subjected to the appropriate thermal procedure. Generally, these materials can be plastically deformed at some relatively low temperature, and upon exposure to some higher temperature will return to their shape prior to the deformation. The fundamental characteristics of these alloys is the ability to exist in two distinct shapes or crystal structures above and below a critical transformation temperature. Below the critical transformation temperature a martensitic type of structure forms and develops as the temperature falls further. This martensitic change is unlike that observed in steels in that it is reversible, and as the temperature is raised again the martensite is absorbed and ultimately disappears. This reversible change in structure is linked to a change in dimensions and the alloy exhibits a "memory" of the high and low temperature shapes. In this study, melting and casting process of copper based shape memory alloys and effect of die temperature to microstructure investigated while using Cu-Sn alloys.

1. Giriş

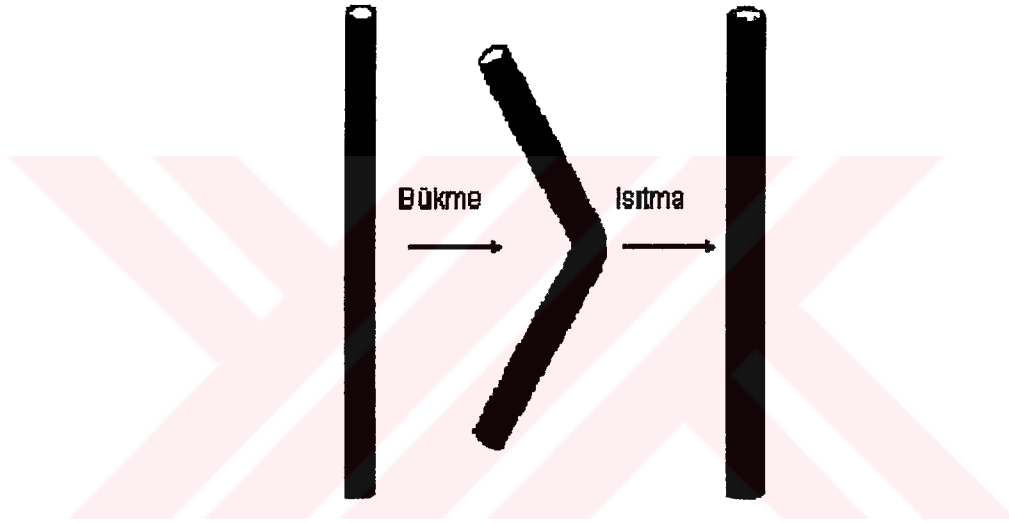
Termoelastik martenzitik dönüşüme uğramış bazı alaşımlar oldukça enteresan ve kullanışlı iki termomekanik özellik gösterirler, şekil hafıza etkisi ve süperelastiklik.(Hane,1999) Bu özelliklerini kullanılarak hafızalı alaşımlarla sensörler ve kuvvet üreteçleri yapılabilir.(Tobuhi, Hachisuka, Hashimoto, Yamada, 1998)

Kayıtlı ilk "şekil hafıza dönüşümü" Cheng ve Keod tarafından 1932' de incelenmiştir. AuCd ' un dönüşümünün tersinir olduğunu metalografik incelemeler ve direnç değişimleri ile işaret etmiş ve 1951 de şekil hafıza etkisi Au-Cd çubuğunda gözlenmiştir. 1938'de dönüşüm pirinç (CuZn)' de gözlenmiştir. Bununla beraber 1962'de Buehler ve çalışma arkadaşları, eş atomik nikel-titanyum (NiTi) etkisini keşfetmiş ve bu araştırma metalurjik ve potansiyel pratik kullanım açısından ciddiyle başlamıştır. On yıldan beri pazardaki ticari ürünlerin sayısı ve etkisinin anlaşılabilirliği artmıştır. Şekil hafızalı alaşımlar üzerine çalışmalar bundan sonra gelişerek devam etmiş ve bu malzemelerin kullanıldığı ürünler her yıl pazara girmiştir. (Hodgeson,Wu ve Biermann1993) Hafızalı metal ve alaşımları hafıza etkisi gösteren yegane ve yeni tip alaşımlardır. Bu tip alaşımlar düşük sıcaklıklarda deforme edildikten sonra yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında tekrar eski formuna dönüşebildikleri için popüler olmuşlardır. (Potluri, 1999)

2. Hafızalı Alaşımlar

Hafızalı alaşım tanımlaması, belirli bir termal prosedüre maruz kaldıktan sonra eski şekil ve ölçüsüne dönebilme yeteneğini gösteren metalik malzeme grubu için kullanılır. Genellikle, bu malzemeler nispeten düşük sıcaklıklarda plastik olarak deforme edilebilir ve daha yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında deformasyon öncesi şekillerine dönebilirler. (Hodgeson, Wu ve Biermann 1993)

Bu gibi malzemelerin, kendi orijinal şekillerine dair hafızaya sahip oldukları, deforme olduktan sonra ısıtıldıkları zaman orijinal şekillerine geri döndükleri görülmüştür. Bu malzemelere şekil hafızalı alaşımlar denir. Şekil 2.1. de şekil hafıza etkisi temsili olarak gösterilmiştir. (Ball, 1999)

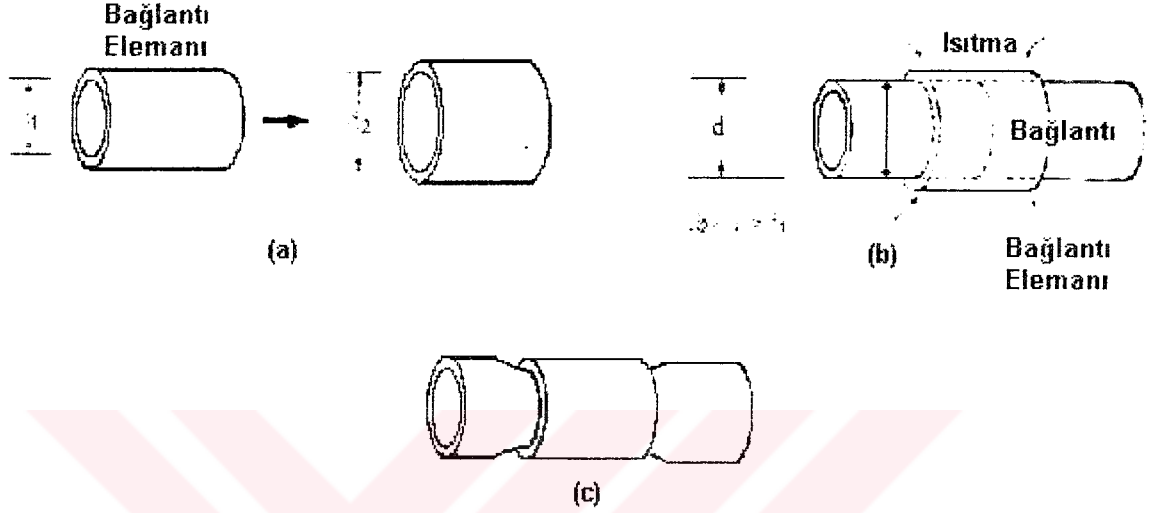


Şekil 2.1 Deforme oldukları ve sonra ısıtıldıkları zaman şekil hafızalı alaşımlar orijinal şekillerine geri dönerler (Ball, 1999)

Hafıza özelliği gösteren bazı metal alaşımları arasında Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Au-Cd ve Ni-Al alaşımları gösterilebilir. Ni-Ti temelli hafızalı alaşımların ilginç bir diğer özelliği ise medikal malzemelerde kullanılmasını sağlayan süper elastisite ve biyolojik uyumluluk özelliğidir. (Potluri, 1999)

Martenzitik dönüşüme uğrayan alaşımların belirgin özelliklerinden biri de hafızaya sahip olmalarıdır. NiTi50 alaşımı ile bakır esaslı pek çok alaşıma uygun termomekanik işlem uygulamak suretiyle martenzitik yapı oluşturulabilir. Hafızalı parça elde etmek için söz konusu alaşımlar martenzitik dönüşümden sonra ön şekil verme işlemine tabi tutulurlar. Daha sonra bu alaşımlar plastik şekil verme yöntemlerinden biri ile yeniden şekillendirilirler. Ancak ikinci kez şekillendirilen alaşımlar ısıtıldıklarında ilk veya orijinal şekillerine geri dönerler. Bu durum, söz konusu alaşımların ilk şekillerini hatırlaması olarak değerlendirilir ve bu

nedenle bu alaşımlara hafızalı alaşımlar denir. Borularda kullanılan bağlantı elemanlarının davranışı, söz konusu martenzitik alaşımlarda meydana gelen hafıza etkisinin ticari uygulaması olarak gösterilebilir. Şekil 2.2. Çapı genişletilen bağlantı elemanı borulara geçirildikten sonra ısıtılırsa ilk şekline geri dönmeye çalışır, yani çapı azalır. Bağlantı elemanlarında meydana gelen daralma nedeniyle birleştirilmek istenilen borular arasında kuvvetli bir bağlantı sağlanır. (Savaşkan,1999)



Şekil 2.2 Boru bağlantılarında hafızalı alaşım kullanımı; (a) hafızalı alaşımdan üretilmiş genişletilmiş bağlantı elemanı, (b) genişletilen bağlantı elemanının boruya geçirilmesi ve (c) ısıtılan elemanın orijinal çapına geri dönmeye çalışması yani daralması sonucunda bağlantının sağlanması (Savaşkan,1999)

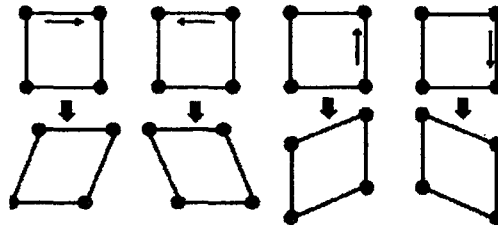
Her ne kadar izafi olarak çok çeşitli malzemelerin “şekil hafıza etkisini” gösterdiği bilinse de, sadece bazı malzemeler ticari manada önemli miktarlarda gerilme veya önemli kuvveti şekil değişimi sırasında gösterir. Bu malzemeler günümüzde nikel-titanyum alaşımları ile CuZnAl ve CuZnNi gibi bakır esaslı alaşımlardır. Hafızalı alaşım ayrıca, kesin olarak termoelastik martenziti sağlar. Bu durumda alaşım, alaşımın dönüşüm sıcaklığı altında ikizlenme mekanizması ile deformasyona izin veren tipteki martenzitik dönüşümü geçirir. Deformasyon, ikizlenmiş yapı ısıtılıp, ana yapıya döndüğünde ortadan kaybolur. Şekil hafıza etkisinin daha iyi anlamak için şekil hafızayı gösteren diğer alaşım sistemleri araştırılmıştır. Çizelge 2.1. bu sistemleri bazı detaylarıyla listeler. Tüm bu sistemlerden, NiTi alaşımları ve birkaç bakır esaslı alaşım en büyük geliştirme çabası ve ticari kullanım bulmuştur. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)

Çizelge 2.1 Şekil hafıza etkisine sahip alaşımlar. (Hodgeson, Wu and Biermann1993)

Alaşım	Kompozisyon	Dönüşüm-Sıcaklık Düzeyi		Dönüşüm Histersis	
		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{F}$	$\Delta^{\circ}\text{C}$	$\Delta^{\circ}\text{F}$
Ag-Cd	44/49 at.%Cd	-190 dan -50 ye	-310 dan -60 a	yaklaşık15	yaklaşık25
Au-Cd	46.5/50at.%Cd	30 dan 100 e	85 den 212 ye	yaklaşık15	yaklaşık25
Cu-Al-Ni	14/14.5ağ.%Al	-140 dan 100 e	-220 den 212 ye	yaklaşık35	yaklaşık65
	3/4.5ağ.%Ni				
Cu-Sn	yaklaşık 15at.%Sn	-120 den 30 a	-185 den 85 e		
Cu-Zn	38.5/41.5ağ.%Zn	180 den -10 e	-290 dan 15 e	yaklaşık10	yaklaşık20
Cu-Zn-X(X=Si,Sn,Al)	ağ.%birkaçX	-180 den 200	-290 dan 390	yaklaşık10	yaklaşık20
In-Ti	18/23at.%Ti	60 dan 100	140 dan 212 ye	yaklaşık4	yaklaşık7
Ni-Al	36/38at.%Al	-180 dan 100	-290 den 212	yaklaşık10	yaklaşık20
Ni-Ti	49/51at.%Ni	50 den 110	-50 den 230 a	yaklaşık30	yaklaşık55
Fe-Pt	yaklaşık 25at.%Pt	yaklaşık -130	yaklaşık -200	yaklaşık4	yaklaşık7
Mn-Cu	5/35at.%Cu	-250 den 180 e	420 den 355 e	yaklaşık25	yaklaşık45
Fe-Mn-Si	32ağ.%Mn,6ağ.%Si	-200 den 150 ye	-330 dan 300 e	yaklaşık100	yaklaşık180

Soğutulduklarında, östenitten martenzite dönüşüm birkaç metal alaşımında gerçekleşir. Örneğin çelik martenzitik dönüşüme uğrarsa, bunun sonucunda mukavemeti artar. Çelik şekil hafızalı bir alaşım değildir. Çünkü dönüşüm hafıza etkisinin birincil kriteri olan tersinmeyi karşılamaz. Şekil hafızalı alaşımlarda östenit fazı malzeme ısıtıldığında tekrar elde edilebilir (bu tip martenzitik dönüşüme “termoelastik” denir). Geri dönüşüm, genellikle baştaki östenit-martenzit dönüşümüyle aynı sıcaklıkta yer almaz; bunun biraz üzerindeki bir sıcaklıkta oluşur. Bu farklı sıcaklıktaki dönüşüm “histersiz” olarak bilinir.

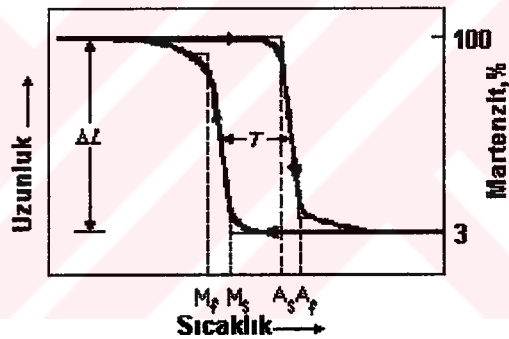
Martenzit’ in kafes yapısının değişimi genellikle birkaç eşdeğer yönlenmenin birinde oluşur. Eğer kübik yapının rombik yapısına değiştiğini düşünürsek bunun dört eşit şekilde olduğunu görürüz (şekil 2.3) (Ball, 1999)

**Şekil 2.3** Kafes yapısı değişmiş (rombik yapıda) martenzitik yapı östenitten değişirken dört farklı yol izler. (Ball, 1999)

Kafes yapısındaki değişim eğer malzemede aynı hassasiyette gerçekleşirse, martenzitik dönüşüm sıcaklığına kadar soğutulduğunda, kafes kendiliğinden deformasyona uğrayarak eski halini alır. Fakat pratikte bazı atom düzlemleri bir tarafa, geri kalanlar diğer tarafa doğru

yönlenmeye uğrar. Daha sonra yapı değişik yönlenmeli yapısal bölgelere ayrılır, karşı yönlenmeler bir birlerini iptal eder ve malzemenin tüm şekli aşağı yukarı aynı kalır. Buna “kendi kendine yerleşebilir hal” denir. (Ball, 1999)

Şekil hafızalı alaşımlarda oluşan martenzitik dönüşüm termolelastik martenziti sağlar ve yüksek sıcaklıktaki östenit fazından gelişir. Martenzit, metalografik görünümde herringbone (balık kılıcına benzer) yapısı olarak görünen tipik kayma düzlemlerine sebep olur. Dönüşüm her ne kadar kesin nitelikli bir faz değişimi ise de, tek bir sıcaklıkta gerçekleşmez, fakat sıcaklık kademesinin üzerinde her alaşım sistemi için değişiklik gösterir. Dönüşümü karakterize etmenin ve çevrimin her noktasını belirtmenin genel yolu Şekil 2.4.’de verilmiştir. Dönüşümün büyük kısmı, izafi olarak sıcaklık düzeyinin bir miktar üzerinde gerçekleşir, bununla beraber dönüşüm başlangıç ve bitimi ısıtma ve soğutma sırasında gerçekten biraz geniş sıcaklık kademesine uzar. Dönüşümde ısıtma ve soğutma eğrileri üst üste olmaz bir histersiz gösterir. Bu dönüşüm histersizi (Şekil 2.4. ’de T’ ile görülen) alaşım sistemine göre değişir. (Çizelge 2.1.) (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)



Şekil 2.4 Sabit yük (gerilme) altındaki model soğutulur ve ısıtılırken tipik sıcaklık-dönüşüm eğrisi. T= Dönüşüm histersiz, Ms= Martenzit başlangıç, Mf= Martenzit bitiş, As=Östenit başlangıç, Af= Östenit bitiş. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)

Hafıza özelliği çeliğin yüzey sertleştirme işleminde de kullanılan martenzitik dönüşüm işleminden türetilmiştir. Burada sorulması gereken çeliğinde hafıza özelliği gösterip gösteremeyeceğidir, bunun cevabı hayırdır. Çelikte martenzitik dönüşüm iki yönden değişiklik gösterir, çeliğin dönüşüm karakteristiği ve hafızalı alaşımların farklılığı. Çelikte ve hafızalı alaşımlarda martenzit soğutma esnasında oluşur. Isıtma esnasında çelikteki martensit fazı kristal yapıyı değiştirirken; hafızalı alaşımlarda martenzit orijinal östenit fazına dönüş yapar. Hafızalı metallerde bu tip dönüşüm termoelastik dönüşüm olarak bilinir. Demir dışı hafızalı metal alaşımlarında yüksek sıcaklıktaki faz, östenit olarak bilinen, kübik hacim merkezli faz ve soğutmada ise, martenzitin 24 değişik durumu ve çelikten farklı olarak, gerilimsiz halde hafızalı alaşımdaki en son halini almış martenzittir. Çelikten farklı olmasının

nedeni son haldeki martenzitin kendine özel, değişime yardımcı tarzı sebebiyle değişik şekil ve büyüme göstermesidir. (Potluri, 1999)

Hafızalı alaşımların temel karakteristiği; kritik bir dönüşüm sıcaklığının üzerinde ve altında farklı iki şekil veya kristal yapısına sahip olabilmeleridir. Bu kritik sıcaklığın altında bir martenzitik tip yapı sıcaklığın daha fazla düşüşüyle oluşur ve gelişir. Bu martenzitik dönüşüm, çeliklerde gözlenen tersinir martenzitik dönüşümden farklıdır ve sıcaklık tekrar yükseldiğinde martenzit absorblanır ve sonunda kaybolur. Yapıdaki bu tersinir değişim, boyuttaki değişimle ilintilidir ve alaşım, yüksek ve düşük sıcaklıktaki biçimlerini hatırlayıp gösterir. (Higgins, 1993)

Birçok durumda hafıza etkisi tek yolludur. Bu,soğutma esnasında bir hafızalı alaşımmın, yapı martenzite dönüşmesine rağmen şekil değiştirmeyeceği demektir. Martenzit yüzde birkaç değerdeki gerinime geldiğinde, bu gerinim malzeme şeklin yeniden eldesi oluşana ve ısıtılana kadar bulunur. Soğutma esnasında, şekil yeniden elde edilmek isteniyorsa dikkatlice gerinimlendirilmelidir. (Hodgeson,Wu ve Biermann1993)



Şekil 2.5 Şekil hafızalı alaşımlar yeni bir şekli öğrenebilir. Eğer defalarca martenzitik bölgede deforme edilir ve bir taraftan zorlanırken östenit bölgesine kadar ısıtılırsa malzeme deformasyonla verilen şekli korur, otomatik olarak martenzit bölgesine soğutulduğunda öğrendiği yeni şekli benimser. Bu şekil daha sonra tersinir şekilde malzeme tarafından basitçe ısıtılıp soğutulduğunda oluşturulabilir. Buna “iki yönlü şekil hafıza etkisi” denir. (Ball, 1999)

Bazı şekil hafızalı alaşımların ilgi çekici bir diğer özelliği ise yeni bir şekli öğrenebilme kabiliyetleridir. Eğer alaşımlar martenzit fazına kadar soğutma periyoduna sokulur, belirli bir şekle sokulur, deforme edildiği şeklinde kalmaya zorlamak kaydıyla tekrar östenit fazına kadar ısıtılırsa ve bu işlemlerin art arda tekrarlanması sağlanırsa, birçok tekrar sonrasında martenzit soğutulunca, deforme edilerek verilen şekil otomatik olarak oluşur. Malzeme yalnızca faz dönüşüm sıcaklığına kadar ısıtılıp soğutularak gerilme uygulamaksızın yeni ve farklı şeklini benimser. Buna “iki yollu şekil hafıza etkisi” denir (şekil 2.5.). Bu duruma, malzemeye ısıtma öncesinde uygulanan deformasyon sonucu östenit ana fazında gerilim yığılmasının oluşması sonucunda ulaşılır. (Ball, 1999)

İki yollu şekil hafıza etkisi bazı hafızalı alaşımlarda mümkündür. Bu hem ısıtmada hem soğutmada şekil değişiminin meydana gelmesidir. Bu durumdaki şekil değişimi miktarı her zaman “tek yollu şekil hafızalama” ile sağlanandan daha azdır ve çok küçük bir gerilme alaşım tarafında düşük sıcaklıktaki şekline dönmeye çalışırken nüfuz edebilir. Isıtırken ki şekil değişimi tek yollu hafızalamada çok daha büyük güç sarf eder. Birkaç ısıtılma ve mekanik işlem iki yollu şekil hafıza etkisinin yaratılmasında önerilmiştir. Martenzit plakaların belirli doğrultularda yönlenmesine neden olan mikroyapısal gerilme konsantrasyonunun içeriği tüm yapı şeklinin soğutma esnasında biçimlenirken bütün kafes biçim değişikliğinin istenen yönde olması sonucunu sağlar. (Hodgeson, Wu and Biermann1993)

SMA larda 4 ana karakterizasyon metodu ve oldukça fazla sayıda nadiren kullanılan istisnai metotlar vardır. En belirgin metot Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile olandır. Bu teknik, absorblanan veya verilen ısıyı, malzemenin küçük bir numunesinin ısıtılması ve dönüşüm sıcaklık seviyesine soğutulması ile ölçer. Numune bir kaç miligram gibi çok küçük olabilir ve numune gerilmesiz olduğu için ölçümde bir faktör değildir. Dönüşüm için gerekli olan numunenin absorbladığı ve verdiği enerji; endotermik ve ekzotermik pikler, başlangıç ve faz dönüşümü sonunda her biri için kolayca ölçülebilir. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)

Sıklıkla kullanılan ikinci metot; numunenin ısıtma ve soğutma esnasındaki öz direncinin ölçülmesidir. Alaşımlar, dönüşüm sıcaklığının üzerinde özdirencinde ilginç değişim ve pikler gösterirler. (% 20 civarı) bununla birlikte bu değişimler ve ölçüler faz değişimleri veya mekanik özelliklerle ilişki kurmak her zaman başarılı olmaz. Ayrıca sıklıkla numuneler birkaç kez dönüşüme sokulduğunda özdirenç eğrilerinin değişimi büyüktür. Böylece özdirenç sıklıkla kendine özgü doğrulukta ölçülebilir, fakat nadiren başka bir alaşımı diğerine göre karakterize etmede kullanılır. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)

Mekanik olarak bir alaşımı karakterize etmenin en belirgin metodu uygun bir numuneyi hazırlamak, sonra sabit bir gerilme uygulamak ve dönüşüm çevrimine sokarak numunenin her

iki yönde, dönüşüm esnasında oluşan gerinimini ölçmektedir. Şekil 2.4.'de testle sağlanan açık bilgi gösterilmiştir. M_s ve A_f gibi dönüşüm noktalarından sağlanan sıcaklık değerleri DSC testinden elde edilen değerlerden biraz daha yüksektir. Bu durum, DSC testinin gerilme uygulanmadığı ve dönüşümün gerilme oluşturmayan yapısı sebebiyle olur; bundan dolayı, test gerilmesinin artması sonucunda dönüşüm sıcaklıkları sonuçları artar. Bu test mekanik bir alette bazı fonksiyonları yerine getirdiği düşünülen hafızalı alaşımın kullanım esnasındaki belirgin özelliklerini verir. Bu numunelerin yapısının genellikle karmaşık olması bir dezavantajdır, ve sonuçlar oldukça hassastır.

Son olarak gerilme-gerinim özellikleri, dönüşüm sıcaklık kademesi geçilirken sıcaklıklarda standart çekme deneyi ile ölçülebilir ve yaklaşık dönüşüm sıcaklık değerleri ilave edilebilir. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)



3. Ticari Şekil Hafıza Etkisi Gösteren Alaşımlar

Farklılık göstermekle beraber çeşitli hafıza özelliği gösteren alaşım sistemleri bulunmuştur.(Pothuri, 1999)

Ticari kullanımı bulunan iki hafızalı alaşım sistemi NiTi ve bakır esaslı alaşımlardır. Bu iki alaşım sisteminin özellikleri oldukça farklıdır. NiTi alaşımları çok büyük şekil hafıza gerinimine (Bakırdaki %4-5'lik değere karşı %8) sahiptir, daha fazla termal stabilite gösterir, orta dirençli bakır esaslı alaşımlarla kıyaslanınca mükemmel, korozyon ve gerilmeli korozyon çatlağına karşı direnci vardır ve daha sünektir. Öte yandan bakır esaslı alaşımlar ucuzdur hava dolaşımında rahatlıkla eritilip ekstrüzyona tabi tutulabilir ve geniş dönüşüm potansiyel sıcaklık oranına sahiptir. Nitekim iki alaşım sistemi avantaj ve dezavantajlara sahiptir .Bunlar ayrıntılı olarak göz önünde tutulmalıdır. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)

3.1 Nikel Titanyum alaşımları

Nikel titanyum alaşım sistemin kökeni bimetalik, eş atomik intermetalik NiTi bileşimidir. İntermetalik bileşim olağan üstü bir durumdur, çünkü ortam fazla (artık) nikel veya titanyum için (diğer elementlerdeki gibi) orta oranda çözünürlüğe sahiptir. Bu çözünürlük, sistemin mekanik özellikleri ve dönüşüm özelliklerini iyileştirecek birçok elementlerle alaşımlamaya müsaade eder. % 1 civarı fazla nikel, en yaygın alaşımlama elemanıdır. Artık nikel, dönüşüm sıcaklığını oldukça düşürür ve östenitin çekme mukavemetini yükseltir. Diğer sık kullanılan elementler, demir ve krom dönüşüm sıcaklığını düşürür ve bakır ise histersizi azaltır ve martenzitin deformasyon gerilimini düşürür. Oksijen ve karbon gibi genel safsızlık elementleri dönüşüm sıcaklığını değiştirebilir ve mekanik özellikleri kötüleştirir, bu elementlerin miktarını azaltmak arzulanır. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)

NiTi temel ikili sistemlerinin ana fiziksel özellikleri ve alaşımın tavllanmış durumdaki bazı mekanik özellikleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Bunun eş atomlu alaşım için yaklaşık 100°C bir A_f değeri ile olduğuna dikkat edilmelidir. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)

Bazı hallerde % 50'den fazla redüksiyon ile yapılan sertleştirme işi ve uygun ısı işlem martenzit deforme edildiğinde rahatlamayı büyük miktarda sağlayabilir, östenit daha çok mukavemet verir ve malzeme ısıtma ve soğutmada (iki yollu şekil hafıza) kendiliğinden hareketlenir. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)

Bu ailedeki alaşımların kullanımındaki, en büyük zorluk uygun işlem prosedürleri geliştirildiğinde istenen özellikleri sağlamaktır. Bu alaşımlarda titanyum reaktifliği sebebiyle tüm ergitme işlemleri vakum altında veya inert atmosferde yapılmalıdır. Plazma ark ergitme,

elektron beam (elektron ışınnımı) ergitilmesi ve vakum indüksiyon ergitme metotları ticari olarak kullanılır. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)

Çizelge 3.1 Ni-Ti hafızalı alaşımlarının özellikleri(Hodgeson, Wu and Biermann1993)

Özellikler	Değerler
Ergime Sıcaklıkları $^{\circ}\text{C}(^{\circ}\text{F})$	1300(2370)
Yoğunluk g/cm^3 (lb/in^3)	6.45(0.233)
Direnç $\mu\Omega.\text{cm}$	
Östenit	yaklaşık 100
Martenzit	yaklaşık 70
Isıl İletkenlik $\text{W}/\text{m}.\text{^{\circ}\text{C}}(\text{Btu}/\text{ft.h}.\text{^{\circ}\text{F}})$	
Östenit	18(10)
Martenzit	8.5(4.9)
Korozyon Direnci	300 serisi paslanmaz çelik ve/veya titanyum alaşımları ile aynı
Young Modülü $\text{Gpa}(10^6 \text{ psi})$	
Östenit	yaklaşık 83(yaklaşık12)
Martenzit	yaklaşık 28-41(yaklaşık4-16)
Akma Mukavemeti $\text{Mpa}(\text{ksi})$	
Östenit	195-690(28-100)
Martenzit	70-140(10-20)
Çekme Mukavemeti $\text{Mpa}(\text{ksi})$	895(130)
Dönüşüm Sıcaklıkları $^{\circ}\text{C}(^{\circ}\text{F})$	-200 den 110 a(-325 den 230 a)
Dönüşüm Gizli Isısı $\text{kJ}/\text{kg}.\text{atom}$ ($\text{cal}/\text{g}.\text{atom}$)	167(40)
Şekil Hafıza Gerinimi	8.5% maksimum

İngotlar ergitildikten sonra, dövme profil haddesi ve ekstrüzyon gibi sıcak şekil verme işlemleri kullanılabilir. Alaşımlar hava ile yavaşça reaksiyona girer, bu yüzden hava ortamında sıcak şekil verme oldukça başarılıdır. Hemen hemen tüm soğuk işlemler bu alaşımlara uygulanabilir fakat sertleşme sebebiyle sıkça tavlama gereklidir. Tel çekme, çok geniş kullanılan tekniktir ve mükemmel yüzey özellikleri ve 0,05 mm kadar ince ölçüler rutin olarak sağlanır. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)

NiTi alaşımlarından imalat genellikle dikkatle yapılır, fakat bazı normal yöntemler zordur. Tornalama ve frezeleme özel takım ve uygulamalar kullanılmadığında çok zordur. Bu alaşımlara kaynak lehim veya sert lehim uygulamak genellikle zordur. Bu malzemeler taşlama, zımbalama veya kesme gibi aşındırıcı işlemlerde eğer kalınlık az ise maruz kalabilir.

Hafıza şeklini vermek için ısı işlem genellikle 500 – 600°C arası yapılır, fakat 300 – 350 aralığına kadar, eğer yeterli zaman verilirse inilebilir. Hafızalı alaşım parçalar, istenen şekil hafızası için ısı işlem sırasında yeniden gerinim oluşumuna ihtiyaç duyabilir, aksi takdirde hafıza oluşumu gerçekleşmeyebilir. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)

3.2 Ticari Bakır Esaslı Hafızalı Alaşımlar

Bu alaşımlar CuZnAl ve CuAlNi üçlü sisteminde olasıdır veya dördüncü katılımcı Manganez olabilir. Bununla beraber boron, seryum, kobalt, demir, titanyum, vanadyum ve zirkonyum tane rafinasyonu için eklenebilir. Önemli alaşım özellikleri Çizelge 3.2.'de verilmiştir. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)

Çizelge 3.2 Bakır esaslı hafızalı alaşımların özellikleri ([a] Hafızalı alaşımların young modülünü M_s ve A_s dönüşüm sıcaklıkları arasında tayin etmek zordur. Bu sıcaklıklarda alaşım lineer olmayan elastisite gösterir ve modül hem sıcaklığa hem de gerinime bağlıdır)

(Hodgeson, Wu and Biermann1993).

Özellik	Değerler	
	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni
Isıl Özellikler		
Ergitme Sıcaklığı $^{\circ}\text{C}(^{\circ}\text{F})$	950-1020(1740-1870)	1000-1050(1830-1920)
Yoğunluk $\text{g/cm}^3(\text{lb/in}^3)$	7.64 (0.276)	7.12 (0.257)
Direnç $\mu\Omega.\text{cm}$	8.5-9.7	11-13
Termal İletkenlik $\text{W/m.}^{\circ}\text{C}(\text{Btu/ft.h.}^{\circ}\text{F})$	120(69)	30-43 (17-25)
Isı Kapasitesi $\text{j/kg.}^{\circ}\text{C}(\text{Btu/lb.}^{\circ}\text{F})$	400(0.096)	373-574(0.089-0.138)
Mekanik Özellikler		
Young Modülü $\text{Gpa}(10^6 \text{ psi})(a)$		
β Fazı	72(10.4)[a]	85(12.3)[a]
Martenzit	70(10.2)[a]	80(11.6)[a]
Akma Mukavemeti Mpa(ksi)		
β Fazı	350(51)	400(58)
Martenzit	80(11.5)	130(19)
Çekme Mukavemeti Mpa (ksi)	600(87)	500-800(73-116)
Şekil Hafıza Özellikleri		
Dönüşüm Sıcaklıkları $^{\circ}\text{C}(^{\circ}\text{F})$	<120(250)	<200(390)
Yeniden Elde edilebilir Gerinim%	4	4
Histersiz $\Delta^{\circ}\text{C}(\Delta^{\circ}\text{F})$	15-25(30-45)	15-20(30-35)

Martenzit Başlangıç (M_s) sıcaklığı ve CuZnAl kompozisyon Şekil 3.1' da gösterilmiştir. CuAlNi kompozisyonu genellikle 11'den 14.5'e ağırlıkça % Al, 3'den 5'e ağırlıkça % Ni oranında değişir. Martenzitik dönüşüm sıcaklıkları aşağıdaki ampirik ilişkiyi sağlamak için kullanışlıdır. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)

alaşımlara eklenmiştir. Ayrıca B, I, Zr ve Ti un ilavesinin, bakır esaslı hafızalı alaşımlarda tane boyutunu küçülttüğü rapor edilmiştir. (Chung-Lam, 1999)

Bakır esaslı alaşımlar havada sıcak işleme tabi tutulabilir. Düşük alüminyum içeriği ile (>6 ağırlıkça %) CuZnAl alaşımları ara tavlama ile soğuk şekillendirilebilir. Yüksek alüminyum içerikli alaşımlar ile kolayca soğuk çalışmaz. Öte yandan, CuAlNi alaşımları, düşük sıcaklıklarda gevrektiler ve sadece sıcak işlenebilir. (Hodgeson, Wu ve Biermann 1993)

Manganez dönüşüm sıcaklığını hem CuZnAl hem CuAlNi alaşımlarında düşürür ve ötektoidi daha çok alüminyum içerdiğinde değiştirir. Genellikle daha sünek yapı için alüminyumun yerini alır. (Hodgeson, Wu ve Biermann 1993)

Bakır esaslı hafızalı alaşımlar doğal olarak metastabil olduğundan hafıza için beta fazını elde etmek üzere, Beta bölgesindeki çözündürme ısı işlemi ve sonraki kontrollü soğutma gereklidir. Su ile soğutma geniş olarak kullanılır, fakat hava ile soğutma yüksek Alüminyum içerikli CuZnAl ve CuAlNi alaşımları için yeterli olabilir. Su soğutma dönüşüm sıcaklıkları genellikle sabit değildir. Normal Af sıcaklığı üzerindeki aşırı soğutma yaşlandırması genellikle dönüşüm sıcaklığını stabil hale getirmek için gereklidir.

CuZnAl alaşımları, su ile hızlı soğutulduğunda ve martenzitik faz bölgesine gelindiğinde, martenzit stabilizasyon etkisi hassastır. Bu etki geri dönüşümün yüksek sıcaklıklara değişmesine sebep olur. Bundan dolayı şekil yeniden eldesi gecikir ve tümüyle engellenir. Alaşımlar için yavaş soğutma veya kademeli soğutma ile Beta faz bölgesinden orta yaşlanma benimsenmelidir. (Hodgeson, Wu ve Biermann 1993)

Bakır esaslı alaşımların termal istikrarı en sonunda dekompozisyon kinetiği ile sınırlanır. Bu sebeple, CuZnAl ve CuAlNi alaşımlarını 150 – 200°C' nin üzerinde uzun zaman tutmaktan kaçınılmalıdır. Düşük sıcaklıklarda yaşlandırma dönüşüm sıcaklığını değiştirebilir. Beta fazından yaşlandırma uzun süre üzerindeki değişimden sağlanır. Martenzit bölgesinde yaşlandırma yapıldığında, alaşımlar martenzit stabilizasyon etkisi gösterir. Yüksek sıcaklık istikrarı (stabilite) için, CuAlNi genellikle CuZnAl alaşımından daha iyidir, dönüşüm sıcaklığının dar kontrolü için gereken sıcaklık uygulamalarının denkleştirilmesi için bu etki değerlendirilmelidir. (Hodgeson, Wu ve Biermann 1993)

4. Dönüşüm Mekanizması

4.1 Demir dışı Metallerde Martenzitik Yapılar

Demir dışı martenzitik yapılar, optik mikroskop kullanıldığında içinde bulundukları metal veya alaşım yapısından bağımsız olarak, neredeyse her zaman tabakalar şeklinde oluşurlar. Dönüşüm mekanizmasının sonucu olarak ön parlatma yapılmış yüzey, martenzitin karakteristik içeriği olan kabartılar oluşturur ve martenzitik dönüşümün tanınmasında kullanılır. Bu yüzey kabartılarına tipik örnek şekil 4.1 de verilen β pirinci formudur. (Hodgson ve Biermann, 1993)



Şekil 4.1 β pirinci (Cu-39Zn) Martenzitik dönüşüm öncesi parlatılmış (-232°C ye soğutma ile elde edilmiş 400X) (Hodgson ve Biermann, 1993)

Martenzitin mikroyapısı, farklı metal ve alaşımlarda büyük çeşitlilik gösterir. İnce folyo şeklinde hazırlanmış olan numuneden transmisyon elektron mikroskopisi ile tespit edilen bu yapı, dönüşüm mekanizmasından veya dönüşüm sırasında oluşan ana yapı ve martenzit arasında yerleşen deformasyondan dolayı oluşur. Çizelge 4.1. demirdışı metal ve alaşım sistemlerinde martenzitik dönüşüm için bileşim aralıklarını ve martenzitik dönüşüm sonucu oluşan kristal yapı değişikliklerini göstermektedir. (Hodgeson, Wu ve Biermann 1993)

4.1.1 Deforme Edilmiş Martenzit

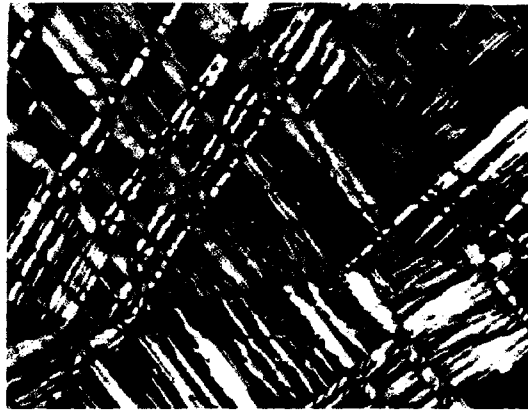
Çizelge 4.1. de verilen tüm bakır esaslı alaşımlardaki martenzit formu, Şekil 4.1.'de verilen bakır çinko alaşımlarındaki martenzite özdeş, düzlem şekline sahiptir; parlatılıp polarize ışık mikroskopunda incelendiğinde Şekil 4.2. de verilen bakır alüminyum alaşımındaki tipik martenzit görünümündedir. Bu görüntü

1. Martenzit fazların kristal yapısından
2. Yapının ikizlenip ikizlenmediği veya deforme edilip edilmediğinden,
3. Kristalografik düzende bulunup bulunmadığından bağımsızdır. (Hodgson ve Biermann, 1993)

Çizelge 4.1 Bazı demir dışı metal ve alaşım sistemlerinde martenzitik dönüşümler.

(Hodgeson, Wu ve Biermann 1993)

Metal veya Alaşım sistemi	Dönüşüm için Kompozisyon Aralığı	Kristal Yapıdaki değişim ana faz-martenzit
Deforme edilmiş yapılar		
Co		KYM-HSP
Co-Fe	0-3Fe	KYM-HSP
Co-Ni	0-28Ni	KYM-HSP
Cu-Al	10-11Al	KHM-HSP
	11-13Al	Düzenli Kübik-Düzenli Rombik
Cu-Sn	22-24Sn	Düzenli Kübik-Düzenli Rombik
Cu-Zn	38-41.5	Düzenli Kübik-Düzenli KYM
İkizlenmiş Yapılar		
Au-Cd	33-35	Düzenli Kübik-Düzenli Rombik
Au-Mn	74-78Au	Düzenli Kübik-Düzenli Tetragonal
Cu-Al	13-14Al	Düzenli Kübik-Düzenli Rombik
Cu-Sn	24-26Sn	Düzenli Kübik-Düzenli Rombik
In-Ti	28-33Ti	KYM-THM
Mn-Cu	20-25	KYM-THM
Ti		KHM-HSP
Ti-Al-Mo-V	8Al-1Mo-1V	KHM-HSP
Ti-Cb	0-10Nb	KHM-HSP
	10-14Hb	KHM-Rombik
Ti-Cu	0-8Cu	KHM-HSP
Ti-Fe	0-3	KHM-HSP
Ti-Mn	0-5	KHM-HSP
Ti-Mo	0-4	KHM-HSP
	4-10	KHM-Rombik
Ti-O	0.10	KHM-HSP
Ti-V	0-8V	KHM-HSP



Şekil 4.2 Cu-12Al alaşımındaki β' martenziti. Bu yapı Cu-Al ve Cu-Sn alaşımlarında görülen β' , β'_1 ve γ' martenzitlerinin yapısı ile aynıdır. Polarize ışık mikroskobu görüntüsü

(500X) (Hodgson ve Biermann, 1993)

Martenzit formunun yayınımsız olması sebebiyle düzenli veya düzensiz ana faz, martenzite dönüşür. Düzensiz kübik yüzey merkezli bakır-alüminyum alaşımları (β), düzensiz

hekzagonal sıkı paket martenzite (β'); Düzenli kübik Cu-Al alaşımları (β_1) ve bakır kalay alaşımları (β_1 veya γ) deforme edilmiş düzenli ortorombik martenzit (β'_1) veya ikizlenmiş (γ') ne dönüşür. Martenzit düzlemlerinin gelişimi ana faz tane sınırları ve daha önce oluşmuş düzlemler tarafından sınırlanır. (Hodgson ve Biermann, 1993)

β_1 ve β'_1 'deki deforme edilmiş yapılar ve benzer şekilde pirinçteki β fazları kapalı uzaysal tabakalar biçimindedirler. Deformasyon genellikle martenzit düzlemleri boyunca yayılır (uzar), fakat nadiren de olsa kısmi dislokasyonlara rastlayıp yok olurlar. Düzenli olduğu şüpheli olan β'_1 martenziti, yapı itibarı ile farklı bir faz bölgesi oluşturur.(Şekil 4.3.) Elektron mikroskobunda, uygun kırılma-kontrastında, ince folyo şeklinde hazırlanmış olan numunedeki bu yapı, kavisli ve yaklaşık 0,4 μ m.lik koyu sınırlarla ayrılmıştır, aralık hataları ve düzlem ara yüzeyleri yönlenmede değişiklik olmaksızın görünür. Yukarıda anlatılan deforme edilmiş yapının dönüşüm mekanizmasından kaynaklandığına inanılır, fakat bu tüm deformasyona uğramış yapılar için doğru değildir. Kobalt ve alaşımlarında oluşan martenzitin kafes sabitleri ve kristal oryantasyonları aynen ana yapı ve martenzit yapıları arasındaki ilişkiye benzer biçimdedir ve mekanizma ile ilişkili özel bir yapı. Ancak, atomik yığılmadaki hatalar mutlaka dönüşüm sırasında olur ve yığılma kusurlarının yüksek yoğunluğu anafazın oktahedral düzlemine paralel olan martenzitin taban düzlemi ile ilişkili olduğunda oluşur. (Hodgson ve Biermann, 1993)

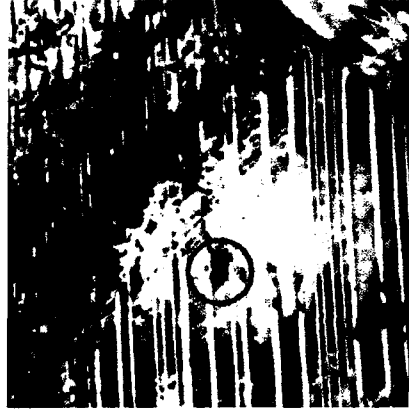


Şekil 4.3 Cu-12Al alaışımındaki Cu-Al, Cu-Sn, Cu-Zn alaşımlarındakine benzer β'_1 martenziti. İnce folyo şeklinde hazırlanmış numunenin elektron mikroskobundaki görüntüsü (45000X) (Hodgson ve Biermann, 1993)

4.1.2 İkizlenmiş martenzit

Bakır alüminyum alaşımlarındaki γ' martenzitine benzer biçimde tesbit edilen çok ince ikiz bantlar sadece İnce folyo şeklinde hazırlanmış olan numunenin transmisyon elektron mikroskopisindeki gibi yüksek büyüttmelerle aydınlatılabilir. Her bir düzlemdeki ikiz band genel bir ikiz sisteme göre yaklaşık 10-50nm. (100-500Å) daha geniştir ve her bir martenzit düzlemi

boyunca uzar. Yakın örnek (şekil 4.4.'de daire içine alınan alan) ince çizgilerin temsil ettiği yığılma kusurları ile kısımlara ayrılmış ikiz bantları ve daha düzenli ikiz bantları gösterir.



Şekil 4.4 Cu-14Al alaışımında bulunan ve Cu-Al ve Cu-Sn alaışımındakine benzer ikiz bantları gösteren γ' martenziti. Bantlar ince damarlı yapıları içerir.(daire içindeki alan) İnce folyo şeklinde hazırlanmış numunenin elektron mikroskopundaki görüntüsü(40000X)

(Hodgson ve Biermann, 1993)

Uygun difraksiyon-kontrast ortamları sağlandığında faz sınırları dışındaki sınır benzeri oluşumlar açıkça ortaya çıkar ve γ' martenzitleri eğriler olarak görünürler. Burada görünen koyu sınırlar, martenzit plakalarının ara yüzeylerine doğru uzuyormuş gibi görünmektedir. Ancak bu durum ikiz sınırlarına ulaştığında sona erer. Ana faz tarafından martenzit oluşumları üzerine gelen elastik zorlamalar Au-Cd, In-Te, Mn-Au ve Mn-Cu alaışımında minimumdur ve tüm tane birkaç farklı düzlemin yerine tek martenzit kristaline dönüşür. Bu alaşımlardaki martenzitler şekil 4.5. de görüldüğü gibi ikizlenmiştir ve sadece nomarski interference kontrast mikroskopisi gibi özel optik mikroskopik teknikleri ile görülür.



Şekil 4.5 Au-Cd, In-Th, Mn-Au ve Mn-Cu alaışımındakine benzer, Au-34Cd alaışımındaki ikizlenmiş martenzitik yapının parlatılarak nomarski interference contrast mikroskopundaki görüntüsü (400X) (Hodgson ve Biermann, 1993)

İkiz band ailelerinin kesişmesi, ana faz tanesi içinde tek bir martenzit tabakasının çekirdeklenmesi durumunda gözlemlenir. Herhangi bir ikiz bandı sabit genişliğe sahipken, kalınlıkları yaklaşık $1\mu\text{m}$ yi bulan aralıktadır. (Hodgson ve Biermann, 1993)



Şekil 4.6 Ti-9Mo alaşımadaki ince düzlemler içeren martenzitik yapı (200X) (Hodgson ve Biermann, 1993)

Optik mikroskopta titanyum alaşımadaki martenzit, çok ince tabakalar halinde görülür (Şekil 4.6.). Ayrıca elektron mikroskopisiyle bu martenzitler değişik içyapılarda görünür. Oksijen içeren titanyum ve %4 den az Cu içeren titanyum-bakır alaşımlarındaki martenzitik yapı, rasgele yerleşmiş dislokasyonlar, yığılma hataları ve alaşıma bağlı olarak bazı $\{10\bar{1}1\}$ veya $\{10\bar{1}2\}$ ikizleri içerir. %6-8Cu içeren titanyum-bakır alaşımları, titanyumun manganlı, tantalyum veya vanadyumlu diğer ikili alaşımları ve Ti-8Al-1Mo-1V alaşımadaki martenzitik yapılar $\{10\bar{1}1\}$ ikizlerini gösterir (Şekil 4.7.). Bu ikizlerin rolü açıkça saptanamamış ve alaşıma bağlı olarak yerleşim deformasyonu yada dönüşüm mekanizması ile ilişkili olduğu ön görülmüştür. (Hodgson ve Biermann, 1993)

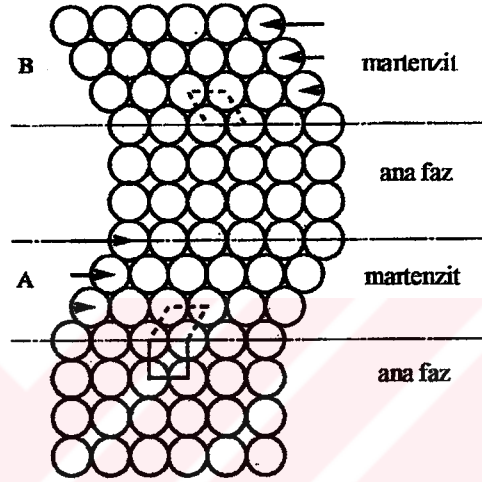


Şekil 4.7 Ti-9Mo alaşımadaki ikizlenmiş martenzit. İnce folyo şeklinde hazırlanmış numunenin elektron mikroskopundaki görüntüsü (95000X) (Hodgson ve Biermann, 1993)

Birçok demir dışı martenzit yapısında şekil hafıza etkisi görülür. Bu, ikizlenmiş ve deforme edilmiş martenzit arasındaki ilişkiden dolayıdır. (Hodgson ve Biermann, 1993)

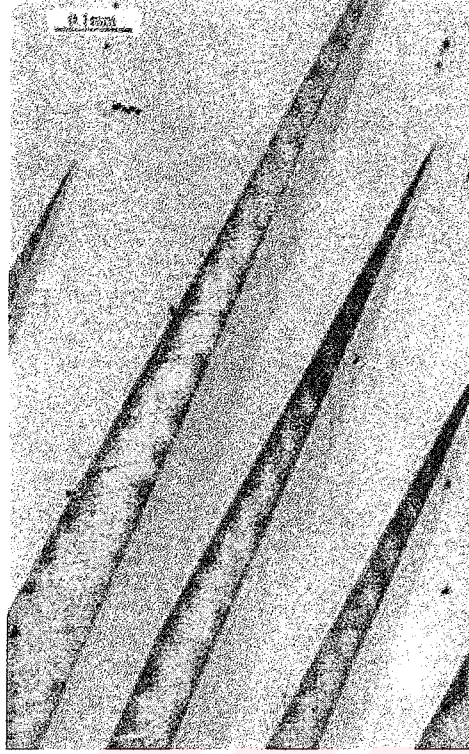
4.2 Şekil Hafıza Etkisi ve Martenzitik Dönüşüm

Martenzitik dönüşüm atomların işbirliği ile ve kaymaya benzer mekanizmayla hareket ettiği, katılardaki difüzyonsuz faz dönüşümüdür. Genellikle ana faz (yüksek sıcaklık fazı) kübiktir ve martenzit (düşük sıcaklık fazı) düşük simetri içerir. Dönüşüm şematik olarak şekil 4.8.' de gösterilmiştir.



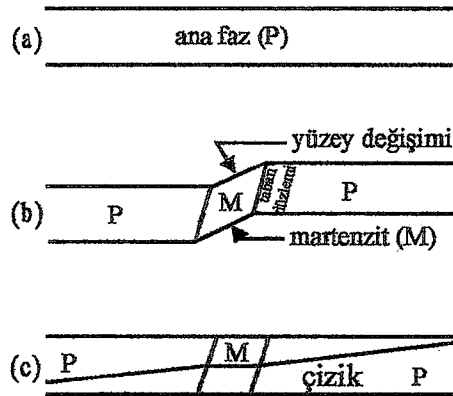
Şekil 4.8 Martenzitik dönüşümün basitleştirilmiş modeli(Otsuka ve Wayman,1999)

Sıcaklık kritik bir değerin altına indiğinde, martenzitik dönüşüm şekilde görüldüğü gibi kayma benzeri mekanizma ile başlar. A bölgesindeki ve B bölgesindeki martenzitler aynı yapıdır, fakat oryantasyonları farklıdır. Bunlar, martenzitin uyum varyantı olarak adlandırılır. Martenzitin düşük simetrisinden dolayı birçok varyant aynı ana faz içerisinde oluşur. Eğer, sıcaklık yükselir ve martenzit kararsız hale gelirse, tersinir dönüşüm oluşur ve eğer kristalografisi tersinirse , martenzit ana faza orijinal oryantasyonda tersinir. Bu şekil hafıza etkisinin kaynağıdır. Bu örnek, atomların işbirlikli hareketini içeren martenzitik dönüşümün karakteristiğini açıkça gösterir. Bu nitelik sebebiyle Martenzitik dönüşüm bazen tersinir dönüşüm veya askeri dönüşüm nitelemeleri ile Martenzitik dönüşüme denk olarak kullanılır. Böylelikle, görünür atomik yer değişimi küçük olmakla beraber atomlar arası mesafe ile kıyaslanınca makroskobik şekil değişiminin, martenzitik dönüşümle alakalı olduğu görülür (şekil 4.8). Bu dönüşümün şekil hafıza etkisi ve süperelastisite ile yakından ilgili olduğunu gösterir. (Otsuka ve Wayman,1999)



Şekil 4.9 Cu-14.2%Al-4.2%Ni Alaşımındaki iğnemsli martenzitin optik mikrografı(Otsuka ve Wayman,1999)

Şekil 4.9.'da Cu-Al-Ni alaşımındaki tipik martenzitin optik mikroskoptaki görüntüsü verilmektedir. Açık renkli bölge, martenzit varyantları düzleme benzer morfolojiye sahip, ana fazı gösterir. Her bir ince bant kontrastındaki martenzit varyantı çifttir. Benzer şekilde, numune yüzeyine düz bir çizgi çizildiğinde bu çizgi martenzitik dönüşüm esnasında şekil 4.10c deki gibi yön değiştirir.



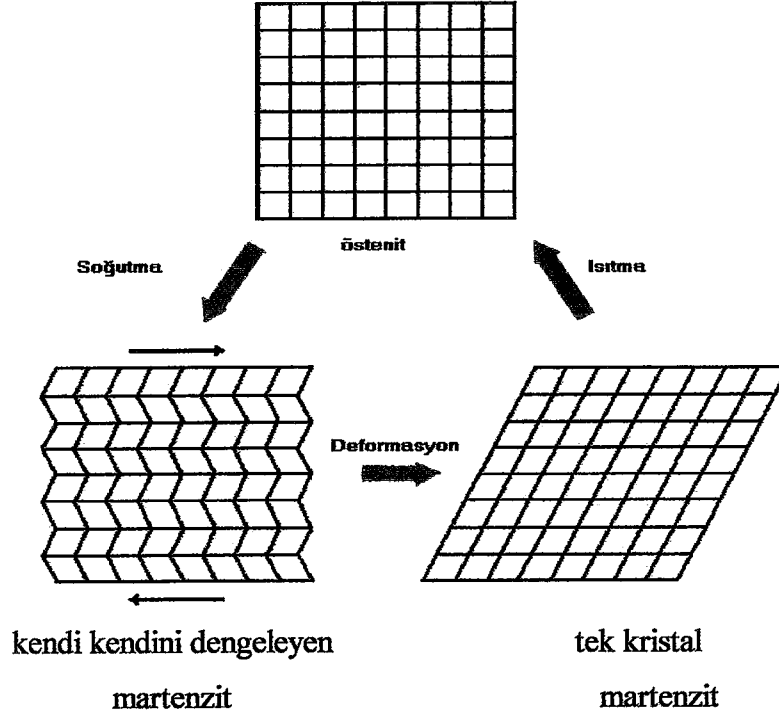
Şekil 4.10 Şekil değişiminin şematik olarak gösterimi;(a)Orijinal ana faz tek kristali (b) dönüşümün neden olduğu yüzey değişimi (c) martenzitik dönüşüm sırasında, yüzeye çizilen çizgideki değişim(Otsuka ve Wayman,1999)

Bu deneyden çıkan sonuç, martenzitik dönüşümdeki bu yönlendirmeden dolayı dönüşüm, şekil değişikliği ile ilişkilendirildiğinde lineerdir ve martenzitik dönüşüm sırasında hat ve yüzey bir başka hat ve yüzeye dönüşmektedir. Bu şekil değişikliği ile ilişkili martenzitik dönüşüm, operatör görevi görececek bir matrisle açıklanabilir anlamını taşır. (Otsuka ve Wayman, 1999)

4.3 Martenzitik Dönüşümlerin Kristalografisi

Normal bir metal küçük bükülmelere elastik olarak yanıt verebilir. Yani kristal kafes elastik şekil değiştirebilir ve gerilim ortadan kalktığında tekrar eski haline dönebilir. Fakat sıkça tekrarlanan bükümler kristal yapıda, kolayca giderilemeyen dislokasyonların oluşumuna sebep olur. Dislokasyonlar kafes boyunca hareket ederek tıpkı çatlak gibi, kafesi kalıcı olarak kusurlu bırakır. Buna plastik deformasyon denir. Dislokasyonlar yalnızca tavlama ile uzaklaştırılarak atomların eski paket düzenindeki yerlerine dönmesi sağlanır. Tabi ki deforme olmuş metal zorlamak suretiyle hemen hemen eski şekline plastik olarak getirilebilir, fakat bu dislokasyonları uzaklaştırmaz; metal tekrarlanarak ileri geri deforme edilirse kırılana kadar zayıflar. (Ball, 1999)

Kendi kendine yerleşebilir martenziti deforme etmek ayrı bir konudur. Deformasyon plastik olarak görülür, çünkü malzeme basitçe eski haline geri gelmez. Buna rağmen gerilme mikro yapıda kalıcı bir hasar oluşturmaz, çünkü kafes gerilme altında basitçe eski yapısına döner (şekil 4.11). Malzemeyi yeniden östenit oluşturacak sıcaklığa ısıtmak yeterlidir. Deforme edilmiş martenzit alaşımı değişik alanlarda tekrar östenite döner ve malzeme orijinal halini alır. Tüm prosesi aşağıdaki gibi özetleyebiliriz. Östenitten martenzite (kendi kendine yerleşebilir) dönüşüm sağlandığında, şekil hafızalı alaşım olası her yönde bozunmalar oluşturur. Ancak sonraki deformasyon martenzitik yapının tamamının aynı yönde bozunmasını sağlar. Daha sonra malzeme yeniden östenite dönüştürülerek yapının yeniden düzelmesi sağlandığında tüm malzeme eski şeklini geri kazanır. (Ball, 1999)



Şekil 4.11 kendi kendini değiştirebilen martenzit, martenzitik dönüşüme uğrarken, kristalleri farklı yönlendirilerek yapıda bir değişim oluşturur, ancak malzeme ağ yapısını korur. böyle bir malzeme deformasyona uğradığında gerinimden kurtularak düzenli kristal yapısında bozunma olmaksızın yalnızca kimi bölgelerinde farklı yönlerde yönlennmeler oluşturur (normal bir metalde ise buna zıt olarak kristal yapı deformasyon sonucu zarar görür). Deforme olmuş malzeme, yeniden östenit fazına kadar ısıtıldığında ilk hali olan kare şeklindeki yapısına geri dönebileceği tek yol vardır; oda tüm katının orijinal, deforme olmamış şeklidir.(Ball,1999)

4.3.1 Deformasyonu tarif eden lineer cebirsel tanım

Deformasyon doğrusalken, şu eşitlikle temsil edilir.

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \quad (4.1.)$$

Kapalı formül olarak ,

$$r_2 = A r_1 \quad (4.2.)$$

şeklinde yazılır. Burada A a_{ij} matrisini gösterir. A matrisi operatörken herhangi bir r_1 vektörü, r_2 vektörüne dönüştür. Lineer cebiri kullanırken, koordinat dönüşümü, farklı yapılardaki ana faz ve martenziti de kapsadığında gereklidir. Herhangi bir kristal sistem için uygulandığında koordinat dönüşümü için önemli bazı formülleri vardır. Temel vektörleri gösteren iki eksenel sistem olduğu varsayılırsa, sistemler, a,b,c (buna eski sistem denir) ve A;B;C dir (buna yeni sistem denir).Böylece kolayca eşitlik (4.3.) yazılabilir. Sonra a,b,c' yi A;B;C' nin bir

fonksiyonu olarak eşitlik(4.3.) de yazılırsa, eşitlik (4.4.) elde edilir. Bu eşitlikler açık uzayda (matris) eski ve yeni eksen sistemleri arasındaki ilişkiyi gösterir. Bununla beraber benzer eşitliklerin eşitlik (4.5.) ve (4.6.)’da gösterildiği gibi ortak uzayda olduğu görülebilir. Burada a^*, b^*, c^* ortak uzayda (matris) temel vektörleri a, b, c , ye uygun olarak bulunur ve aynı durum A^*, B^*, C^* içinde söz konusudur.

$$\begin{aligned} A &= S_{11}a + S_{12}b + S_{13}c & A^* &= t_{11}a^* + t_{21}b^* + t_{31}c^* \\ B &= S_{21}a + S_{22}b + S_{23}c & B^* &= t_{12}a^* + t_{22}b^* + t_{32}c^* \end{aligned} \quad (4.3.) \quad (4.5.)$$

$$\begin{aligned} C &= S_{31}a + S_{32}b + S_{33}c & C^* &= t_{13}a^* + t_{23}b^* + t_{33}c^* \\ a &= t_{11}A + t_{12}B + t_{13}C & a^* &= S_{11}A^* + S_{21}B^* + S_{31}C^* \\ b &= t_{21}A + t_{22}B + t_{23}C & b^* &= S_{12}A^* + S_{22}B^* + S_{32}C^* \\ c &= t_{31}A + t_{32}B + t_{33}C & c^* &= S_{13}A^* + S_{23}B^* + S_{33}C^* \end{aligned} \quad (4.4.) \quad (4.6.)$$

Ayrıca açık ve ortak uzaydaki keyfi vektör bileşenlerinin önemli diğer formülleri şöyledir;

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (4.7.)$$

eski A B C yeni

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (4.8.)$$

yeni

eski

Burada xyz ve XYZ açık kafes (yönlenme) ve hkl ve HKL özel kafes (düzlem) dir.

Bir vektör veya düzlem için koordinat dönüşümü uygulanırsa operatörde aşağıda verilen benzer dönüşüme uğrar.

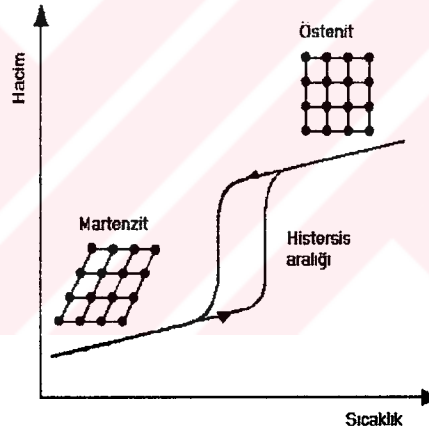
$$\bar{A} = R^{-1} A R \text{ veya } A = R A R^{-1} \quad (4.9.)$$

$$\bar{A} = R^T A R \text{ veya } A = R A R^T \text{ (R orthogonal olduğunda)} \quad (4.10.)$$

A eski sistemde, $\bar{A}$ ise yeni sistemde operatördür, R matris rotasyonu, R^{-1} , R matrisinin tersi ve R^T matrisinin transposudur. Martenzitik kristalografisinin hesaplamalarında benzerlik dönüşümü genellikle, operatörler bu tip hesaplamalarda ana yapıyı temsil ettiğinde kullanılır. (Otsuka ve Wayman,1999)

4.3.2 Difüzyonsuz Yapı Değişimi

Şekil hafıza etkisinin çıkış noktası, hafızalı alaşımın ısıtıldığı zaman kristal yapısının değişmesidir. Bu durumda olağan üstü bir yan yoktur çünkü birçok kristalen malzeme sıcaklık değiştiğinde yapıda önemli değişikliklere uğrar (Atomlar birlikte paketlenir). Bu sıcaklık değişimi genel olarak “katı hal faz dönüşümü” olarak adlandırılır ve atomik paketlenme düzeni enerjisinin sıcaklığa bağlı olduğu gerçeğini vurgular. Bundan dolayı bir özel düzen, diğerine göre belirli bir sıcaklıkta düşük bir enerji düzeyine sahipken, farklı bir sıcaklıkta yüksek bir enerji seviyesine sahip olabilir. Yapıdaki bu değişiklik atomların yeni pozisyonlarındaki değişikliklere tabidir. Şekil hafıza etkisinin altında yatan ve martensitik dönüşüm olarak adlandırılan bu dönüşümde yapıdaki değişim, ferdi olarak atomların difüzyonundan etkilenmez. Yapıdaki değişim eğer uygulanan kuvvet etkisiyle gerçekleşmişse, değişme kristal yapının genelinde ortaktır. Martenzitik dönüşüm esnasında difüzyif taşıma ile kristal yapıda kafes yapıları kesintiye uğramaz yada yeniden düzenlenmez, kafeslerin oluşturduğu yapı şekil 4.12.’deki gibi değişir.(Ball,1999)



Şekil 4.12 Şekil hafızalı alaşımların yeniden biçim alma davranışları, yüksek sıcaklıktaki östenitik ana durum ve düşük sıcaklıktaki martensitik durum arasında bir dönüşüm içerir.

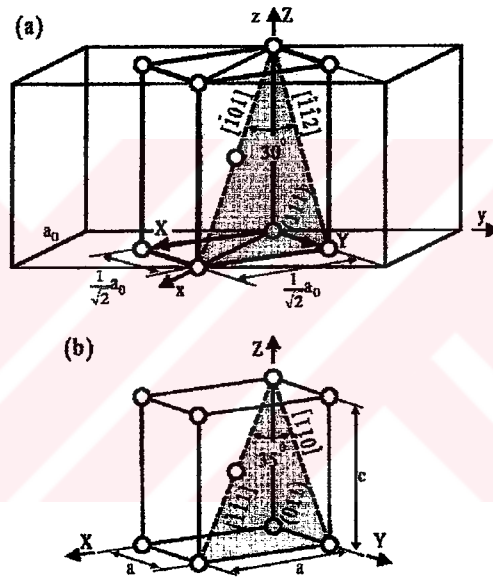
Yüksek sıcaklıktaki durumdan düşük sıcaklığa dönüşüm martenzitik dönüşüm olarak adlandırılır. Bu dönüşüm malzemenin, uzunluğu , hacmi ve belki de elektriksel iletkenliği gibi birkaç özelliğinde değişiklikler meydana getirir. Sıcaklık yükselince martenzitten östenite geri dönüşüm meydana gelir, ancak bu dönüşümün gerçekleşmesi için sıcaklığın martenzitik dönüşüm sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklık olması gerekir. Dönüşüm sıcaklığındaki bir taraftan diğer tarafa giderken oluşan bu farklılık “histersiz “ olarak adlandırılır. (Ball,1999)

Martenzit kristalinin ana kristalden difüzyon olmaksızın nasıl elde edildiği şu şekilde açıklanabilir; Tipik bir örnek olarak gayet iyi bilinen çeliklerdeki KYM-THM dönüşümü ele alındığında, Şekil (4.13-a), iki KYM kafesinde belirtilen, eksenel oranın $c/a = \sqrt{2}$ olduğu THM’ yi gösterir. Böylece, şekildeki x ve y eksenleri uzayarak ve z eksenini daralarak c/a

martenzitin değeri olur ve THM martenziti yaratılmış olur. (Şekil 4.13-b). Mekanizma bir alaşımdan diğerine değişmesine rağmen, her zaman için ana yapıdan martenziti oluşturmak; uzama, daralma ve bir yönde kayma' nın kombinasyonları ile mümkündür. Eğer KYM kafesin kafes parametresi a_0 ve THM' in parametreleri a ve c ise, kafes deformasyonu matrisi XYZ eksenlerine kurulan ilişki ile şöyle yazılır.

$$B = \begin{pmatrix} \sqrt{2}a/a_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}a/a_0 & 0 \\ 0 & 0 & c/a_0 \end{pmatrix} \quad (4.11.)$$

Benzerlik dönüşümünün kullanımıyla, kafes deformasyon matrisi ile ana kafes şöyle verilir;



Şekil 4.13 Bain tarafından ortaya atılan yüzey merkezli kübik-hacim merkezli tetragonal(veya kübik) dönüşüm mekanizması. xyz yüzey merkezli kübik kafeste kristal eksenlerini ve XYZ bu eksenlerin tetragonal hacim merkezli martenzit teki durumunu gösterir. (Otsuka ve Wayman,1999)

$$B = R B R^T$$

$$= \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{2}a/a_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}a/a_0 & 0 \\ 0 & 0 & c/a_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.12.)$$

Önemli bir başka bilgede, kafes deformasyonu ile ilişkilendirilerek verilen “kafes uyumudur”. Martenzitik dönüşümün difüzyonsuz olmasından dolayı, ana yapı ve martenzit arasında, yönler ve düzenlerde birebir uyuma vardır. Şekilde görüldüğü üzere, p ve m ana faz ve

martenziti temsil ederken $[1/1 \bar{1}/2 0]_p$ ve $[1/2 1/2 0]_p$, $[100]_m$ ve $[010]_m$ ' ye uyar. Ana fazdaki herhangi bir $[x y z]_p$ ve $(hkl)_p$ ' nin, martenzitteki $[XYZ]_m$ ve $(HKL)_m$ ' ye uyuşması buradaki ana problemdir. Bu esasen koordinat dönüşümü problemidir.

Şekil 4.13. b' den xyz ve XYZ sistemi arasındaki dönüşümü yazmak basittir. (a)' daki XYZ sisteminden (b)' deki sistemine dönüşürken kafes değişimi (kafes deformasyonundan kaynaklanan) oluşur, fakat miller indisleri bu dönüşümde sabittir. Böylece, yukarıda elde edilen koordinat dönüşümünün eşitliği aşağıdadır.

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (4.13.)$$

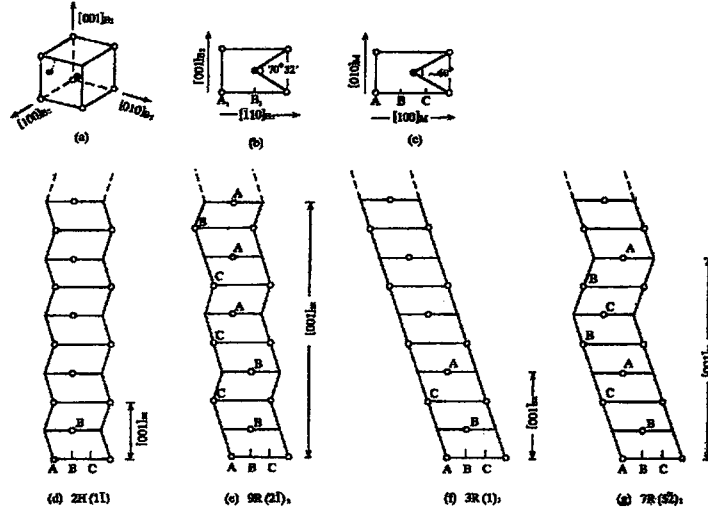
eski yeni yeni eski

Bu eşitliklerden, $[\bar{1} 0 \bar{1}]_p$ ' nin $[\bar{1} \bar{1} \bar{1}]_m$ ' ye $[\bar{1} \bar{1} 2]_p$ ' nin $[0 \bar{1} \bar{1}]_m$ ' ye ve $(111)_p$ ' nin $(011)_m$ ' ye uyuştugu bulunur. (Otsuka ve Wayman,1999)

Kafes uyumu ile ilgili bir başka bilgide uyum varyantıdır. Şekil 4.13' de, z eksenini martenzitin c eksenini olarak seçildiğinde x ve y eksenleride, martenzitin c eksenini olarak seçilebilir. Böylece, üç uyum varyantı KYM-THM dönüşümünde mümkündür. (Otsuka ve Wayman,1999)

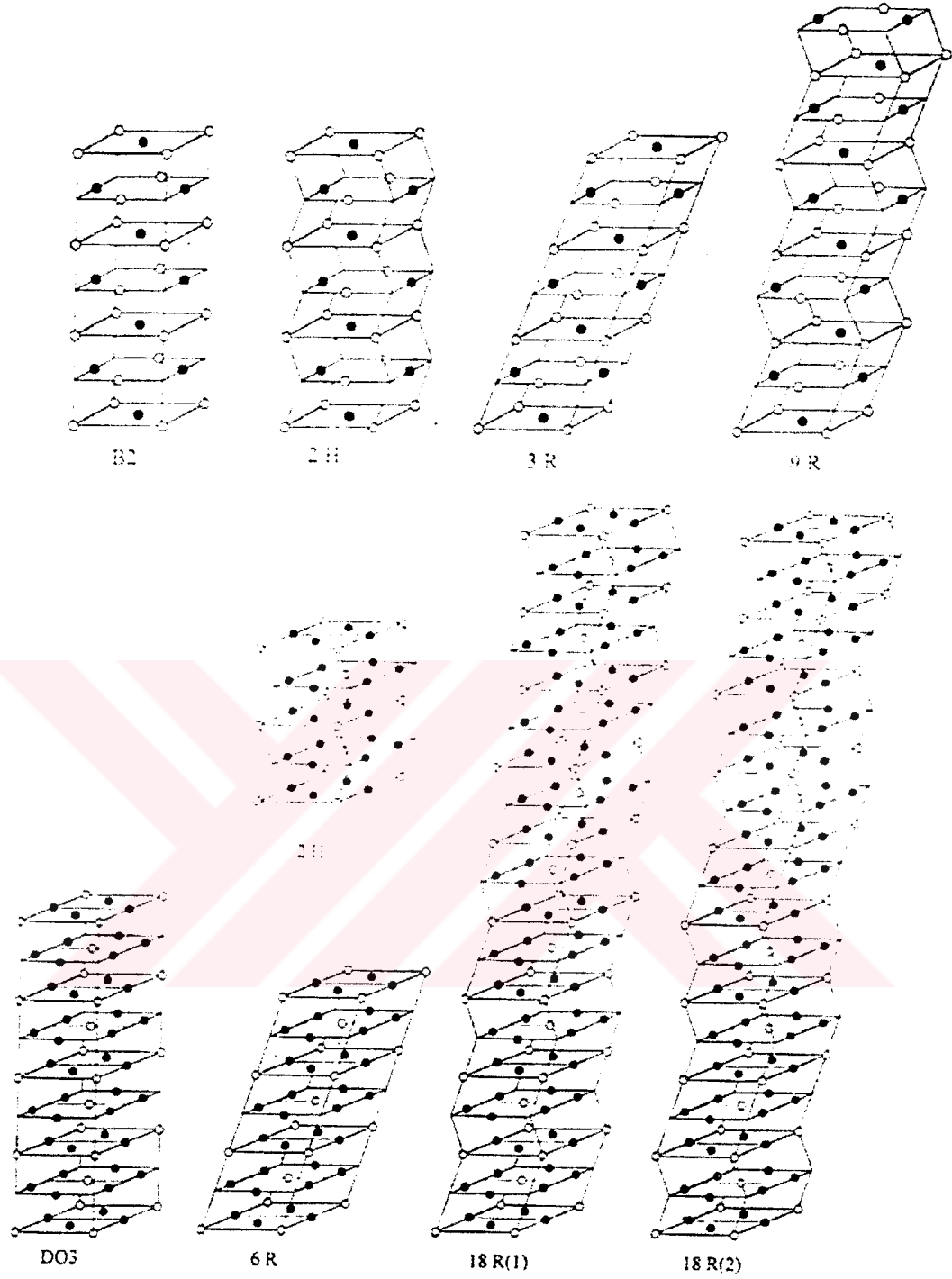
Değişik martenzitik dönüşümlerde birçok yapı değişimi vardır, β fazı alaşımları önemlidir. Bunlar; Au-Cd, Ag-Cd, Cu-Al(Ni), Cu-Zn-(Al) gibi β fazı alaşımlarıdır ve elektron/atom oranı ile tanımlanırlar, KHM veya düzenli KHM yapıları sınırında konumlandığından kararlı hale gelirler. Düzenli KHM yapılar genellikle B_2 tipi veya DO_3 tipidir. Sıcaklığın düşürülmesi ile, bu düzenli KHM yapılar martenzitik değişimle sıkı paket haline gelirler. Bunlar; iki boyutlu sıkı paket düzenli (bazal düzen) "uzun periyot yığılma düzenli yapı" olarak adlandırılırlar. Gibbs serbest enerjisindeki entropi düşük sıcaklıkta önemsiz değere geldiğinde, iç enerji azalması çok önemli hale gelir. Nishijama ve Kojiwara' nın araştırmasına takiben Şekil 4.14 ü kullanarak B_2 tipi ana yapı için yapı değişimi tanımlanmıştır, DO_3 tipi ana faz içinde durum benzerdir. B_2 tipi ana faz yapısı (a) ' da görülmektedir. Bu yapı $(110)_{B_2}$ düzleminde yığılmış $A_1B_1A_1B_1....$ düzeninde (b) ' deki gibi görülebilir. Martenzitik dönüşüm sırasında $(110)_{B_2}$ düzlemi (c) de bir çok $(001)_m$ düzlemi sıkı paketinde görülebilir; (001) B_2 için boyunca daralmak ve $(110)_{B_2}$ boyunca uzama sonunda açısı $70^\circ 32'$ dan 60° ye yaklaşır. Bir kez düzlem şekil (c) deki gibi sıkı pakete geldiğinde, üç farklı yığılma pozisyonu A,B,C şekil (c) de gösterilir. Sonra değişik yığılma düzenli yapılar oluşturulabilir. Teorik olarak,

sonsuz sayıda uzun periyot yığılma düzenli yapı oluşturulabilir, fakat pratik olarak ilk üçü (d-f) en geneli ve dördüncü (g) yeni olanıdır. Bu uzun periyot yığılma düzenli yapıyı tanımlayacak iki sistem vardır,



Şekil 4.14 B2 ana fazından farklı martenzitik yapılara uzun periyotlu yığılma düzenli yapı değişimi(Otsuka ve Wayman,1999)

Ramsdel ve Zdanov işaret sistemi. Bu bilgilerin manası şöyle açıklanabilir (d) de, c eksen boyunca (taban düzlemine dik olan yön) periyot 2 (sıkı paket sayısı) dir ve dizilim önemsizken simetri hekzagonaldır. Bu yüzden, ramsdel sisteminde bu 2H ile gösterilir. Parantez içindeki zdanov sembolleri, yelkovan dönüş yönünde (+ sayılar) ve yelkovan dönüşüm ters yönünde (-sayılar) tabaka sayısını verir. Bu halde (d) yığılma sıralanması ABAB..... iken $(1\bar{1})$ olarak yazılır. (e) deki durumda periyot 9 ve simetri rombidir. Böylece, Ramsdel sisteminde bu 9R olarak adlandırılır. (g) durumunda ise, rombid simetrik olmasına rağmen 7R yanlış adlandırmadır, bununla beraber dizilim önemsizdir, fakat bu adlandırma yanlış olarak kullanılır (f) için iki sisteminde kullanımı kolayca anlaşılır.(Otsuka ve Wayman,1999) Katmanlanma ana fazdaki düzenlenmeye bağlıdır. Sıkı paket düzlemlerin üç çeşidini A,B,C içeren 3R veya 9R martenzit yapıları β_2 tipinde ana faza sahip alaşımlarda görülür. Sıkı paket düzlemlerin ana çeşidini A,B,C,A',B',C' içeren 6R veya 18R martenzit yapıları β_1 tipinde ana faza sahip alaşımlarda görülür. Fakat 2H martenzit yapısı her iki tip ana fazdan gelen alaşımlardan görülebilir. Daha önce tarif edilen α_1' , β_1' ve γ_1' martenzitler sırasıyla 6R, 18R ve 2H katmanlı martenzit yapılarıdır. α_2' , β_2' ve γ_2' martenzitleri ise sırasıyla 3R, 9R ve 2H katmanlı martenzit yapılarına denk gelirler. Çeşitli katmanlı düzenli martenzit yapıları şekil 4.15. de verilmiştir. Bu yapılara ait katmanlanma sıralaması şöyledir;



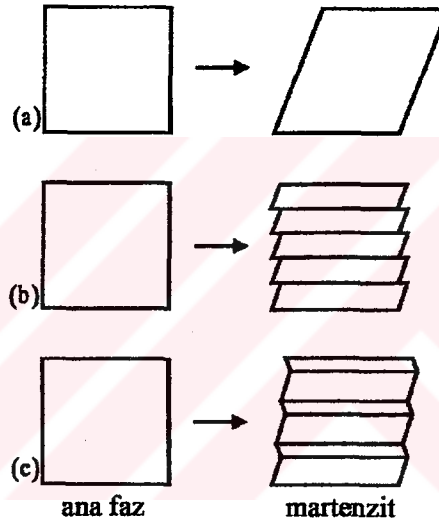
Şekil 4.15 Çeşitli katmanlanma sıralamalarına sahip uzun katmanlı düzenli martenzit yapıları. (Tarhan, 1996)

- 2H $\longrightarrow$ AB veya B'AB veya B'
 3R $\longrightarrow$ ABCABC
 6R $\longrightarrow$ AB'CA'BC'A
 9R $\longrightarrow$ ABCBCACABA
 18R₁ $\longrightarrow$ AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB'A
 18R₂ $\longrightarrow$ AB'AB'CA'CA'CA'BC'BC'BC'AB'A

sıkı paket düzlemlerdeki atomlar bir altıgen içinde düzenlendiklerinde, birinci ve ikinci seviyelerin katmanlanma pozisyonları ana fazın $[-110]$ yönü boyunca yer alan, sıfırıncı seviyeye kıyasla sırasıyla $1/3$ ve $2/3$ ' dendir. Sonuç olarak, birim kafesin uzunluğu c eksenı boyunca değışik uzun katmanlı düzenli yapılarıdaki sıkı paket düzlemlerin sayısından belirlenebilir. Üstelik c eksenı sıfırıncı seviyeye kıyasla dik açı yaptığından uzun katmanlı düzenli yapılar genellikle ortorombik kafesler olarak tarif edilirler. (Bor, 1998)

4.3.3 Kafes Sabit Kayması ve Deformasyon İkizlenmesi

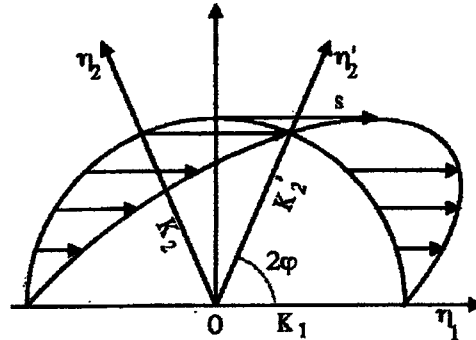
Martenzitik dönüşüm, ilk düzenli dönüşüm olmasına rağmen, çekirdeklenme ve tane büyümesini devam ettirir. Martenzitik dönüşüm şekil değışikliği ile ilişkilendirilmesine rağmen, büyük bir gerinim ana faz içindeki martenzitin çevresinde oluşur. (Otsuka ve Wayman, 1999)



Şekil 4.16 Kafes sabit kaymasının martenzitik dönüşüm sırasındaki gerekliliğinin şematik olarak gösterimi (a) Martenzitik dönüşüm sırasında şekil değışimi (b) ve (c) gerinimin yerleşmesi ((b) de kayma ve (c) de ikizlenme) (Otsuka ve Wayman, 1999)

Martenzitik dönüşümde çekirdeklenme ve tane büyüme işleminde gerinim indirgemesi çok önemlidir. Bunu sağlamanın 2 yolu vardır, Şekil 4.16. (b) ve (c) de verilen kayma (b) ve ikizlenme (c). Bunlar, işlem martenzit yapıyı değıştirmeyene kadar “kafes sabit kayması” (LIS) olarak adlandırılır. Kayma veya ikizlenme yukarıdaki sebeple martenzitik dönüşümde gereklidir ve ikizlenme ve dislokasyonlar genellikle elektron mikroskobu altında, martenzitte gözlenir. Kayma veya ikizlenme’ nin oluşu alaşım çeşidine bağlıdır, fakat ikizlenme genellikle hafızalı alaşımlarda kafes sabit kayması (LIS) olarak tanınır, ikizlenme daha ayrıntılı verilecektir. İki ikiz kristal genellikle, yansıma veya dönme eksenı ile simetrik ilişkilidir. Deformasyon ikizlenmesinde, ikizler martenzitik dönüşüm sırasında yukarıdaki

sebeple ortaya konulurken uygun gerilme ile ikiz oluşur ve bunlar gerilme altında deformasyon modunda hareket edebilir. (Otsuka ve Wayman,1999)



Şekil 4.17 küre deformasyonu ile kayma sonucu elipse dönüşüm ve K_1, K_2, η_1, η_2 , ve s' nin açıklanışı. (Otsuka ve Wayman, 1999)

Bu bağlantı ikizleri şekil hafıza etkisi ile yakın ilişkilidir. Şimdi deformasyon ikizlenmesi açıklanacaktır. Şekil 4.17.' de verilen, deformasyon sonrası elipse dötüşen küre şekilli üniteyi ele alalım. Bu kayma prosesinde K_1 ve n_1 kayma düzlemi ve kayma yönünü verir. İşlemdе, K_1 sabit düzlemdir ve K_2 bozulmamış düzlemdir. K_1 'in normalindeki ve η_1 'in paralelindeki düzlem kayma düzlemi olarak almır ve K_2 'nin ara bölgesi ve kayma düzlemi η_2 olarak adlandırılır. (Otsuka ve Wayman,1999)

K_1 , K_2 , η_1 , η_2 ve bir ikizlenme düzlemi S ikizlenme elemanı, olarak adlandırılır. Bu işlemle bir ikizlenme yaratma durumunda, orijinal kafes bu prosesle yenilenmelidir. Bu durumun koşullarını yerine getirmek için iki hal vardır.

1.durumda, iki kafes vektörü K_1 düzleminde ve üçüncü kafes vektörü η_2 yönüne paraleldir. Bu durumda K_1 ve η_2 rasyonel indislerle temsil edilmektedir ve iki ikiz kristal K_1 düzlemine göre ayna simetrisi ile ilişkilendirilmiştir. Bu 1. Tip ikizlenme olarak adlandırılır.

2. Durumda iki kafes vektörü K_2 düzleminde ve üçüncü kafes vektörü η_1 yönüne paraleldir. Bu durumda, K_2 ve η_1 rasyonel indislerle temsil edilir, K_1 ve η_2 irrasyonel olur ve iki ikiz kristal η_1 ekseninin etrafındaki kadar rotasyonu ile ilişkilidir. Bu, 2 tip ikizlenme olarak adlandırılır. Bazı kristal sistemlerinde K_1 , K_2 ve η_1 ve η_2 lerin tümü rotasyonel indis olabilir. Bu bileşik ikizlenme olarak adlandırılır ve her iki ikiz kristal simetrik karaktere sahiptir. Dönüşüm ikizlerinin kafes sabit gerinimine uyması ile aşağıdakiler ispatlanmıştır. Bir yandan da η_1 , tip 2 ikizlenmesi için ana fazda iki katlanmış eksenenden türerken, öte yandan K_1 tip 1 ikizlenmesi için ana fazdaki ayna düzleminde türemelidir. (Otsuka ve Wayman,1999)

İkizlenme elemanları Bilby-Crocker teorisi ile hesaplanabilir ve değişiklik martenzitik dönüşümler için deneysel olarak onaylanmış değerler Çizelge 4.18. ' de verilmiştir. (Otsuka ve Wayman,1999)

Çizelge 4.2 Martenzitteki ikizlenme modelleri(Otsuka ve Wayman,1999)

Yapı	İkizlenme elemanı					Gözlenen Alaşımlar
	K_1	K_2	η_1	η_2	s	
BCC (FCC → BCC)	{112}	{112}	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$1/\sqrt{2}$	Fe-Ni, Fe-Pt
BCT (FCC → BCT)	{112}	{112}	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$(2 - \sqrt{2})/\sqrt{2}$	Fe-C, Fe-Ni-C, Fe-Cr-C
BCT (BCC → BCT)	{011}	{011}	$\langle 011 \rangle$	$\langle 011 \rangle$	$2 - 1/\sqrt{2}$	Fe-C
BCT (BCC → BCT)	{011}	{011}	$\langle 011 \rangle$	$\langle 011 \rangle$	$2 - 1/\sqrt{2}$	Au-Mn
FCT (FCC → FCT)	{011}	{011}	$\langle 011 \rangle$	$\langle 011 \rangle$	$2 - 1/\sqrt{2}$	In-Tl, Mn-Cu, In-Cd
Tetragonal (B2 → 3R)	{111}	{111}	$\langle 112 \rangle$	$\langle 112 \rangle$	$\sqrt{2} - 1/\sqrt{2}$	In-Pb, Fe-Pt, Fe-Pd Ni-Al
HCP (BCC → HCP)	{1011}	irrational	irrational	{4153}	$\sqrt{\frac{4\epsilon^2 - 17\gamma^2}{2\sqrt{3}} + 27}$	Ti, Ti-Mo, Ti-V
Orthorhombic 2H (DO ₃ → 2H)	{121}	{1,1.5036,0.5036}	$\langle 1,0.7953,0.5907 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	0.261 ^b	Cu-Al-Ni, Cu-Al-Cu-Sn
2H (B2 → 2H)	{111}	{1,0.7073,1.2927}	$\langle 1,0.3740,0.6260 \rangle$	$\langle 211 \rangle$	0.156 ^c	Au-Cd, Ag-Cd, Ti-Ta
Orthorhombic (BCC →)	{111}	{0.522,0.823,0.221}	$\langle 0.788,0.579,0.209 \rangle$	$\langle 211 \rangle$	0.19 ^d	Ti-Ta
Orthorhombic	{111}	{111}	$\langle 211 \rangle$	$\langle 0.788,0.579,0.209 \rangle$	0.19 ^d	
Monoclinic (B2 →)	{111}	{0.2470,0.5061,1}	$\langle 0.5404,0.4596,1 \rangle$	$\langle 211 \rangle$	0.310 ^e	Ti-Ni
Monoclinic	{111}	{0.6688,0.3375,1}	$\langle 1.5117,0.5117,1 \rangle$	$\langle 211 \rangle$	0.142 ^f	Ti-Ni
Monoclinic	{0.7205,1,1}	{011}	$\langle 011 \rangle$	$\langle 1.5727,1,1 \rangle$	0.280 ^g	Fe-Ni
	{001}	{100}	$\langle 100 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	0.238	Fe-Ni

4.3.4 Martenzitik Dönüşümlerin Fenomenolojik Teorisinin Esasları

Kristalografik açıdan martenzitik dönüşümlerin teorisinin son hedefi, kantitatif olarak taban düzlemi ve martenzit ve ana faz arasındaki ilişki gibi, dönüşümle ilişkili tüm kristalografik parametreleri önceden bildirmektir. Önceden tahmini mümkün kılan ve martenzitik dönüşümün fenomenolojik teorileri olarak adlandırılan iki teoriden bahsedebiliriz. Bu teoriler Wechglar-Lieberman-Read (WLR) ve Bowles-Mackenzie (BM) tarafından geliştirilmiştir. Ancak, formülasyonları farklı olmakla beraber, sonuçlar eşittir. Bu teoriler basitçe fiziksel olarak izah edilecek olursa; Şekil gerinim matrisi P , bir operatördür ve aşağıda verildiği şekilde tüm martenzitik dönüşümü verir. (Otsuka ve Wayman,1999)

$$P_1 = \phi_1 P_2 B \quad (4.14)$$

Burada B ana kafesten martenzitik kafes yaratmak için gereken kafes deformasyon matrisini verir, P_2 kafes sabit kayma matrisi ve ϕ_1 matris rotasyon matrisidir. Teoride, dönüşüme bağlı olan gerinim enerjisinin minimize edilmesi üzerine dikkat edilecek olursa; Böyle bir gerinim konsantrasyonu, martenzit ve ana faz arasındaki sınırdan oluşmasına rağmen böyle gerinimler efektif olarak, sınır (ortalama olarak biçim bozmamış ve rotasyona uğramamış) sabit düzlem yapılarak ortadan kaldırılabilir. Sabit düzlem yalnızca B ile oluşamadığından P_2 , şematik olarak Şekil 4.16' de verildiği gibi olur. Bir bozulmamış düzlem P_2 'nin içeriği ile

yapılabilmesine rağmen başka bir ϕ_1 'e de rotasyonun gerçekleşmemesi için ihtiyaç vardır. P_1 eşitlik (4.14)' te verilmiştir. Bu, sabit düzlem gerilimi durumu altında eşitlik (4.14)' ün çözümü fenomenolojik teori esasıdır ve taban düzlemi, sabit düzlemi verir. Eğer $P_2 B=F$ yazılırsa F 'i simetrik matris F_2 ve rotasyon matrisi Ψ olarak ayrılabilir. Simetrik matris eksenel dönüşüm prensibiyle diagonalize edilirse;

$$F = \Psi F_s = \Psi \Gamma F_a \Gamma^T \quad (4.15)$$

Elde edilir, burada F_a diyagonal matris, Γ diyagonalize için matris ve Γ^T ise Γ nin transposesidir. Bu eşitliği, eşitlik 1.14' te kullanılması ile

$$P_1 = \Phi_1 \Psi \Gamma F_a \Gamma^T \quad (4.16)$$

elde edilir.

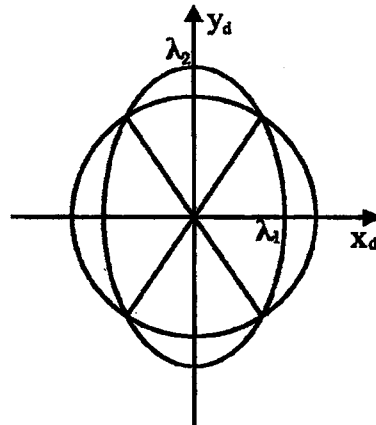
Bu ifadede, tüm matrisler F_a ' yı rotasyonel matris olarak kabul eder. Böylelikle sadece F_d Gerinim miktarını taşır. F_d diyagonal matrisi şu şekilde yazılır;

$$F_d = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

Eğer F_d ile bir bozunum olduğunu göz önünde alırsak, şekil 4.18'de gösterildiği gibi en önemli eksenel sistemde hücre küreden elipse dönüşür. Böylece, küre ve elips arasındaki ara bölge genelde düzlem değildir. Bununla beraber, eğer ve sadece eğer aşağıdaki iki koşul sağlanırsa, bozunmamış bir düzlem var olur.

- 1) Bir λ_i 1'e eşit, diğeri 1' den büyük ve diğeri 1' den küçüktür ($\lambda_1 < 1, \lambda_2 > 1, \lambda_3 = 1$)
- 2) Her iki λ_i 1'e eşittir.

Şekil 4.18., $\lambda_3 = 1$ durumunu grafik olarak gösterir.

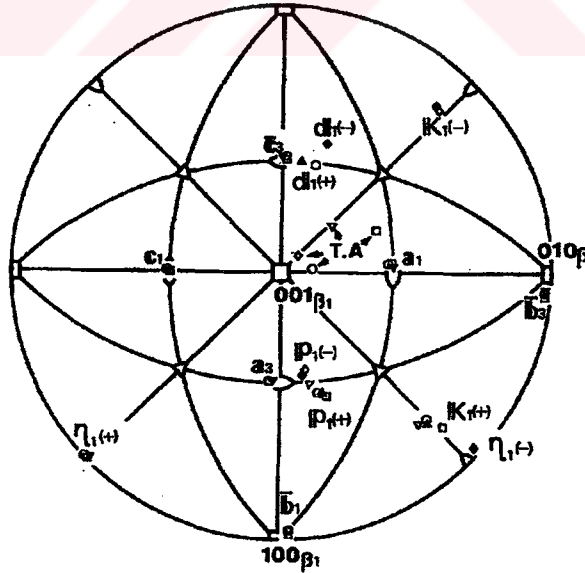


Şekil 4.18 Bir küre hücrenin deformasyon ile elipse dönüşümü(Otsuka ve Wayman,1999)

İki bozunumsuz düzlemi tanımlanabilir. ((+) ve(-) çözümler denilebilir) λ_1 'nin 1 olduğu durumda ikiz genişlik oranı (1-x):x olmalıdır veya Sabit kafes gerinimi' nin kayma büyüklüğü spesifik bir değer kazanır. Bu, sabit düzlem gerinim durumu, sadece kafes sabit gerinimi değeri spesifik değer aldığımda sağlanır demektir. Bu değerden analizin detayları ihmal edilirse, teori başka bir durumla özetlenebilir. Analiz için giriş değeri olarak belirtilen üç değer gereklidir.

- (1) Ana ve martenzit fazdaki kafes parametreleri,
- (2) Ana ve martenzit faz arasındaki kafes uyumu
- (3) Kafes sabit kayması

Sadece bu üç giriş değerinin verilmesi ile, taban, düzlemi, oryantasyon ilişkisi, şekil, gerinimi, ikiz genişleme oranı, K_1 düzlemine oryantasyon gibi tüm kristalografik parametreleri hesaplanabilir. Şekil 4.19. teori ve tip II ikizlenmesini kullanan $B_1(DO_3)$ - γ_1 (ortorombik), Cu-Al-Ni tek kristalindeki LIS olan dönüşümün uygulanması arasındaki, kritik kompozisyon örneğini gösterir. Şekildeki kapalı semboller teorik ve açık sembollerde deneysel sonuçları göstermektedir. Tüm şartlarıyla deneysel ve teorik sonuçların örtüştüğü gözlemlenmektedir. Eskiden, kafes sabit gerinimleri' nin tip I ikizlenmesinde olduğu düşünülür ve teori ile deneylerin örtüşmediği sonuçlar elde edilebilirdi. Ancak, kafes sabit gerinimlerinin Cu-Al-Ni, Ni-Ti, Cu-Sn... alaşımlarında tip II ikizlenmesinde olduğu anlaşıldığından, kafes sabit gerinimi doğru seçilmişse teori ile pratiğin örtüştüğü görülebilir. (Otsuka ve Wayman,1999)



Şekil 4.19 Cu-Al-Ni tek kristalindeki β_1 - γ_1 (ortorombik) martenzitik dönüşüm için teorik ve deneysel kıyaslama. (Kapalı semboller teorik açık semboller deneysel kısımları verir.)

(Otsuka ve Wayman,1999)

Martenzitik dönüşüm sabit düzlem ile bir fenomenolojik teori olarak aşağıdaki gibi tanımlanmıştır. Sabit düzlemde kayma bileşeni ve bir genişleme bileşeni oluşturan genel deformasyon, sabit düzlem gerinimidir ve şekil 4.20' de gösterilmiştir. Sabit düzlem geriniminin matris olarak gösterilişi şu şekilde sağlanır; taban düzleminden bir hücredeki yer değişimi $m_1 d_1 [d_1: (d_1, d_2, d_3)]$ bileşenli bir birim vektör] ve taban düzlemine bir hücrenin normal vektörü P'_1 ($P_1 P_2 P_3 = P_x P_y P_z$ vektörlerü), ise

$$P_1 x - x = m_1 d_1 (P'_1 x)$$

$$P_1 x = Ix + m_1 d_1 (P'_1 x) = (I + m_1 d_1 P'_1) x$$

$$P_1 = I + m_1 d_1 P'_1 \quad (4.18)$$

Burada I özdeş matristir. Fenomenolojik teoriyi kullanarak m_1 , d_1 , P_1^{-1} değerleri hesaplanır. Bu, martenzitik dönüşüm esnasında kafes deformasyonu, kafes sabit kayması ve kafes rotasyonu içeren komplike deformasyon, eşitlik 4.14'le oluşur, fakat mikroskobik olarak son sonuç sabit düzlem gerinimiyle şekil 4.20.' de verildiği gibi temsil edilir. Bu sebeple martenzitler genellikle taban düzlemiymiş gibi çok ince sabit düzlem halinde görülür. Şekil 4.20.' de görüldüğü gibi düzlem gerinimi iki bileşene ayrılabilir; Martenzitik dönüşüm esnasındaki hacim değişimine ($\Delta V/V$) eşit olan kayma bileşeni (m_1^p) ve genişleme bileşeni (m_1^n) dir ve hacim değişimi çok küçüktür. (yaklaşık % 0.9) Böylelikle sabit düzlem gerinimi dönüşüm için basit kaymaya çok yakındır. (Otsuka ve Wayman, 1999)

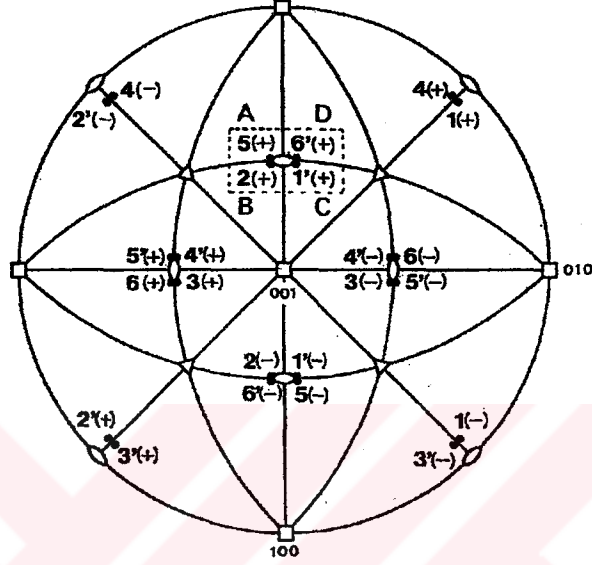


Şekil 4.20 Sabit gerinim gösterimi, $P_1 = I + m_1 d_1 P'_1$ ve bu eşitliğin iki bileşene ayrımı $m_1^p d_1^p$ ve $m_1^n d_1^n$ (Otsuka ve Wayman, 1999)

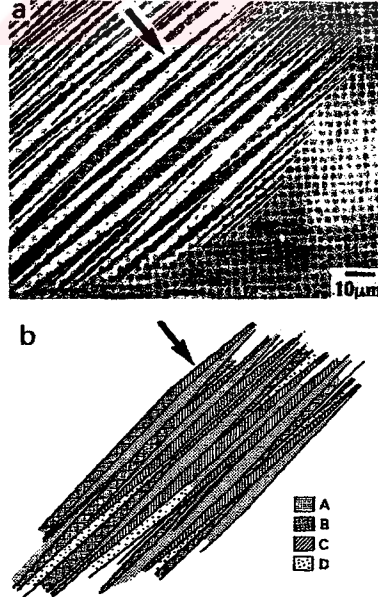
4.3.5 Martenzitin kendiliğinden yerleşebilirliği

Fenomenolojik teorelin esasları göz önüne alınırsa, teoriyi takip ederek, tek kristal ana fazından 24 farklı taban düzlemi martenzitik dönüşüm sırasında oluşturulabilir. Bu durum Ni-

%37 atomik Al alaşımdaki B2-7R(14M) dönüşümünü takip ederek açıklanabilir. (14M daha önce açıklanan yeni tanımlama sistemidir). Martenzitte bazal düzlem olan 6 tane $(110)_p$ düzlemi olduğunda ve 2 kayma yönü varken 12 tane uygunluk varyantı vardır. Eğer aşağıdaki 12 uygunluk varyantı için fenomenolojik teori hesaplamaları uygulandığında şekil 4.21. de gösterilen 24 taban düzlemi elde edilir, burada her bir indis uygunluk düzeyini temsil eder ve (+) ve (-) işaretleri daha önce şekil 4.18'da tanımlanan iki çözümü verir.



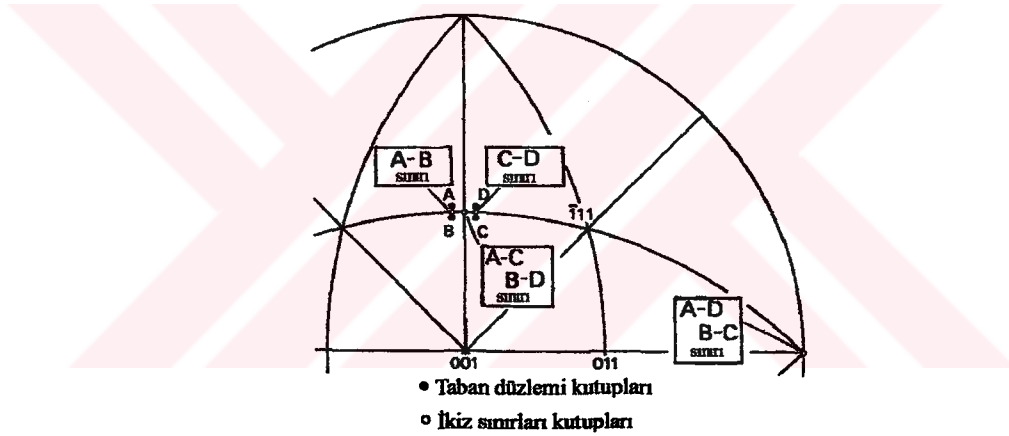
Şekil 4.21 Ni-Al alaşımdaki B2 7R(14M) dönüşümü için fenomenolojik teori ile hesaplanan 24 taban düzlem varyantı(Otsuka ve Wayman,1999)



Şekil 4.22 (a)Kendiliğinden yerleşebilir 7R(14M) martenzitinin tipik SEM mikrografı (b) Kalıntı analizi ile tanımlanmış dört taban düzlem varyantı(A,B,C,D) (Otsuka ve Wayman,1999)

Bu taban düzlem varyantlarına, uygunluk varyantından farklı olarak taban düzlem varyantı (h.p.v) denir. 24 taban düzlem varyantını göstermekle beraber, bu varyantlar diğer tipteki dönüşümler içinde geneldir. (Otsuka ve Wayman,1999)

Sabit düzlem gerinim durumunun, martenzit düzlemi oluşumu ile ilişkili gerinim indirgenmesinde çok etkin olduğu bilinir. Ancak, kayma bileşeni bu durumda şekil 4.20 iyice incelendiğinde hala ortadan kaldırılmamıştır. Böylece, ikinci kademe gerinim yerleşimi gereklidir ve bu dört taban düzlem varyantının iki tanesinin yardımıyla mümkün olabilir. Buna martenzitin “kendi kendine yerleşebilirliği” denir. Tipik SEM mikrografi şekil 4.22 (a)’ da görülür. Burada dört taban düzlem varyantı analiz sonunda tanımlanıp şekil 4.22. (b)’ de verilmiş ve dört taban düzlem varyantı A,B,C,D olarak belirtilip şekil 4.23’ te verilmiştir. Bunlar şekil 4.21 deki büyütülmüş şekilde görülen $(\bar{1} 01)_p$ kutbunun çevresindeki dört taban düzlem varyantıdır. (Otsuka ve Wayman,1999)

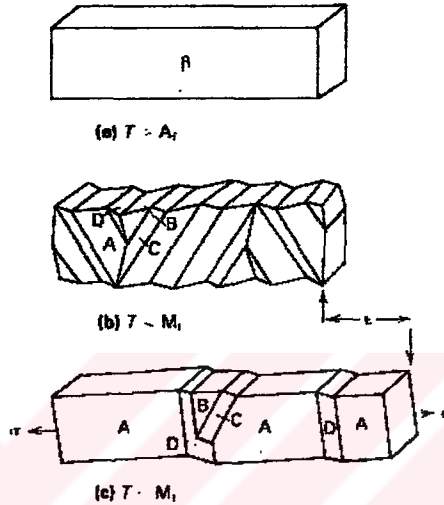


Şekil 4.23 $\bar{1} 01$ kutbunun çevresindeki dört taban düzlem varyantı ve ikiz sınırlarını üç tip

Bununda ötesinde bu taban düzlem varyantları bir birleri ile ikiz ilişkilidir. Örneğin A-C ve B-D tip T ikiz ilişkidir. A-B ve C-D tip II ikiz ilişkilidir ve A-D ve B-C bileşik ikiz ilişkilidir. Bu, bahsi geçen taban düzlem varyantları bir birlerinin ikizleridir ve sınırları gerilme altında hareketlidir ve böylelikle martenzitik durumdaki deformasyon durumunda ikizlenme (twinning and detwinning) işi oluşur. (Otsuka ve Wayman,1999)

Termoelastik martenzitler, düşük sıcaklık ve gerilme değişimlerini oluşturabilen düşük enerji ve glissile ara yüzeyleri ile karakterize edilirler. Bunun sonucu olarak ve zorlama sonucunda, dönüşüm esnasındaki simetrilerin kaybedilmesi ile termoelastik martenzitler kristalografik olarak dönüşebilir. Atermal martenzitlerin herringbone yapısı esasen ikiz-ilişkili, kendiliğinden yerleşebilir varyantlıdır.(şekil4.24.b) Varyantlar arasındaki şekil değişimi bir

birini yok eder. Sonuç olarak, küçük bir makroskobik gerilme sağlanır. Gerilme meydana getiren martenzitler veya kendiliğinden yerleşebilir yapı durumunda, gerilme altına alındığında, dönüşebilen ve uygulanan gerilme yönünde büyük şekil değişikliği yaratan varyantlar stabilize olur ve görünüş içinde baskın hale gelir (şekil 4.24c). Bu prosesteki tersinir dönüşümde, geri kazanılabilir kristal yapı östenite dönüşülürken makroskobik gerinim oluşturur. (Hodgeson, Wu ve Biermann1993)



Şekil 4.24 a)Kristal Beta fazı, b)soğutma ve martenzite dönüşüm sonrasında (kendiliğinden yerleşebilir) ikiz ilişki varyantlar, A,B,C ve D soğutma sonrası martenzite dönüşüm, c) A varyantı gerilme uygulandığında baskın hale gelirken.

Isıtma esnasında, malzeme beta fazına döner ve orijinal şeklini yeniden elde eder.(Hodgeson, Wu ve Biermann1993)

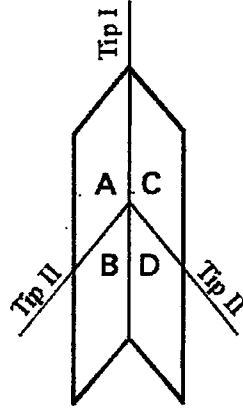
Martenzitik dönüşüm esnasında “ kendiliğinden yerleşebilirliğin” gerinim indirgenmesinde ne kadar etkili olduğu, martenzitik dönüşüm içeriğindeki gerinim ölçüsü olarak P_1 şekil gerinim matrisi kullanılarak incelenebilir. Eğer P_1 özdeş matris ise, martenzitik dönüşümü gerinimsizdir. Eğer martenzit düzleminin taban düzlem varyantı 1 (+) ise hesaplama sonucunda şekil gerinim matrisi $P_{1,+1}$ düzeyi için şöyledir;

$$P_1(1'(+)) = \begin{pmatrix} 0,94621 & 0,00633 & 0,05576 \\ -0,00569 & 1,00067 & 0,00590 \\ -0,05012 & 0,00590 & 1,05195 \end{pmatrix}$$

Bununla beraber, eğer (101) kutbu çevresindeki dört taban düzlem deneyi için ortalama alınırsa, diyagonalizasyon sonrasında şu sonuç çıkar;

$$P_1(\text{ort}) = \frac{1}{4} [P_1\{1'(+)\} + P_1\{2(+)\} + P_1\{5(+)\} + P_1\{6'(+)\}]$$

$$P_1(\text{ort}) = \begin{pmatrix} 1.00190 & 0 & 0 \\ 0 & 1.000670 & 0 \\ 0 & 0 & 0.99626 \end{pmatrix}$$



Şekil 4.25 Kendiliğinden yerleşebilir martenzitin temel morfolojisi
(paralelogram morfolojisi)

Bu martenzit özdeş matrise çok yakın değerlerdir. Böylelikle yukarıdaki kendi kendine yerleşebilirliğin martenzitik dönüşümde gerinim indirgenmesinde çok etkin olduğunu düşünülebilir. Daha ötesi, eğer iki taban düzlem varyantı içeren “ kendi kendine yerleşebilirlik” tip I veya tip II ikiz ilişkili ve buna rağmen bileşen, ikiz ilişkili çift değilse etkilidir. Gerçekte şekil 4.22.’te gösterilen iğne benzeri morfoloji, I .tip ikiz ilişkili hale uyuşur. Analizlerden, temel morfoloji olarak şekil 4.25’ te gösterilen paralelogram morfolojisi önerilir, bu morfoloji yalnız tip I ve tip II ikizlenmesinin içerir. Şekil 4.22. deki gözlenen morfoloji bu morfolojiden oluşur. Bununla beraber, bir kaç kısa bileşen ikiz sınırları da şekilde gösterilmiştir. Bu içeriğin “bağımsız olarak çekirdeklenen taban düzlem düzeylerinin tüm taban düzlem düzeyinin farklı boyutta olmasından kaynaklandığını düşünülebilir. Yukarıda, 7R (14M) martenzitinin özel bir hali için kendi kendine yerleşebilirlik gösterilmiştir, fakat yukarıdaki mekanizma diğer tip martenzitik dönüşümlerde de Saburi ve Wayman’ın düşündüğü ve çok geniş bir alaşım grubuna yaptığı analizler ışığında çıkardığı sonuçlara göre oldukça geniş yer bulur. Bu iki dönüşüm arasındaki fark temel morfoloji farkından kaynaklanır. Tip I ikizlenmesi ve bileşik tip ikizlenme içeren elmas tipi morfolojiyi önermişlerdir. Bununla beraber, yukarıdaki paralelogram morfolojinin incelemelerle çok daha

4.5 Martenzitik Dönüşümlerin Termodinamik Durumu

Martenzitik dönüşümlerin termodinamik durumunu tanımlarken ilk olarak aşağıdaki dönüşüm sıcaklıkları tanımlanmalıdır.

M_S = martenzit başlangıç sıcaklığı,

M_F =martenzit bitiş sıcaklığı

A_S = östenit başlangıç sıcaklığı

A_F = östenit bitiş sıcaklığı, Bu sıcaklık (östenit) martenzitin tamamen kararsız olduğu sıcaklıktır.

Bu dönüşüm sıcaklıkları şekil 4.27. da Fe-Ni alaşımları için verildiği gibi, sıcaklığın fonksiyonu olarak bazı fiziksel özelliklerinin ölçülmesi ile tesbit edilir.

Martenzitik dönüşümlerin, kompozisyon değişimi ile ilişkilendirilmemesi durumunda, martenzit ve ana fazın, sıcaklığının bir fonksiyon olduğu enerji eğrileri şekil 4.28.' de şematik olarak verilmiştir. Burada T_0 iki faz arasındaki termodinamik eşitliği gösterir ve $\Delta G^{P \rightarrow M}|_{M_S} = G^M - G^P$ martenzitin çekirdeklenme itici kuvvetini verir, burada ise G^M ve G^P martenzit ve ana fazın Gibbs serbest enerjisidir. (itici güç değerini ters işareti almak alışlagelmiştir, en çok martenzitik dönüşüm sırasında etkin olan serbest enerji işaretine uygun bir durum için yukarıdaki açıklama kullanılmaktadır) Aynı argüman östenit dönüşümü için uygulanır. Böylece, T_0 , yaklaşık olarak $\frac{1}{2} (M_S + A_S)$ ' dir.

Martenzitik dönüşüm sırasında gibbs serbest enerji değişimi aşağıdaki gibidir;

$$\Delta G = \Delta G_C + \Delta G_S + \Delta G_e = \Delta G_C + \Delta G_{nc}, \quad (4.19)$$

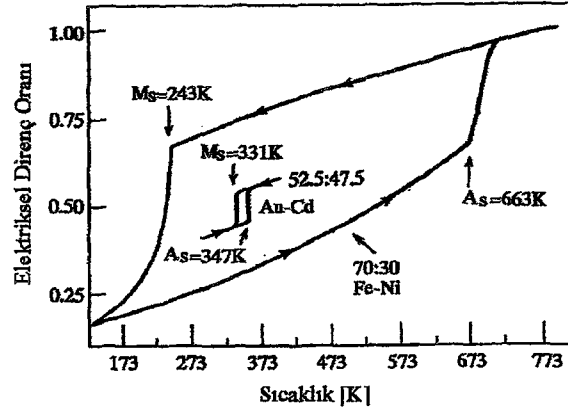
bu formülasyonda,

ΔG_C ana fazdan martenzite dönüşüm deki kimyasal enerjidir.

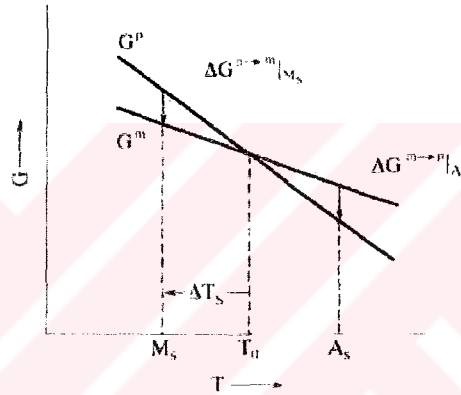
ΔG_S terimi ise ana martenzit fazı arasındaki yüzey enerjisi,

ΔG_e martenzit çevresindeki elastik enerji (termoelastik olmayan durumda plastik enerjide içerir) ve

$\Delta G_{nc} + \Delta G_e$ ise kimyasal olmayan enerjidir. (Otsuka ve Wayman, 1999)



Şekil 4.27 Fe-Ni ve Au-Cd alaşımlarının ısıtma ve soğutma esnasındaki elektrik direnci değişimleri, Termoelastik ve termoelastik olmayan dönüşümler için, histerisiz gösteren, soğutma sırasında martenzitik ve ısıtma sırasında tersinir dönüşüm. (Otsuka ve Wayman, 1999)



Şekil 4.28 Şematik olarak serbest enerji eğrilerinin ana faz ve martenzit fazı için gösterimi ve M_s ve A_s sıcaklıkları ile olan ilişkisi. ΔT_s dönüşüm için gerekli olan süper soğutma. (Otsuka ve Wayman, 1999)

Birçok martenzitik dönüşümde, ΔG_{nc} ΔG_c kadar büyük bir değere eşittir, bu durum martenzitik dönüşümleri incelerken temel nokta olacaktır. Bu sebeple ΔT_s ' in aşırı soğutması, martenzit çekirdeklenmesi gereklidir ve östenit dönüşümü için aşırı ısıtma gereklidir ve şekil 4.28' de gösterilmiştir. Aynı sebeple, martenzit etrafındaki enerji martenzitin büyümesine engel olup daha çok itici kuvvet vermediğinden M_s , M_f ve aynı değildir. (örneğin soğutma)

Martenzitik dönüşümleri incelendiğinde iki gruba ayrılabilir, termoelastik ve termoelastik olmayan dönüşüm. Bunlar şekil 4.27 da gösterilmiştir. Au-%47,5 atomik % Cd alaşımında dönüşüm histerizi 15 °K kadarken, Fe-%30 ağırlıkça Ni alaşımında ise ~400 °K kadar genişir. Dönüşüm için itici güç çok küçüktür (küçük histeris sıcaklığı delildir), ana faz ve martenzitik ara yüzeyi soğutma ve ısıtma esnasında oldukça hareketlidir ve dönüşüm kristalografik olarak, martenzit ana faz orijinal oryantasyonda tersinirdir. Bu tip dönüşüme termoelastik denir. Öte yandan, itici kuvvet çok büyük, ana faz ve martenzit ara yüzeyi hareketsizse martenzit kritik bir boyuta geliştiğinde, östenit dönüşümü ana fazın yeniden çekirdeklenmesi

ile gerçekleşir ve böylece östenit dönüşümü tersinir değildir. Bu durum “şekil hafıza etkisi” ve “süper elastiklik” olarak bilir, bunlar (sme ve se) termoelastik dönüşümün genel karakteristiğidir. (Otsuka ve Wayman,1999)

Genellikle, martenzitik dönüşümlerin zamandan bağımsız ve atermal (ısılmayan) oldukları, yani dönüşen martenzit miktarının sadece dönüşüm sıcaklığının bir fonksiyonu olduğu söylenir. Ancak bazı alaşımlarda dönüşüm bir kuluçka süresinden sonra başlar ve martenzit miktarı zamanla artar. Avrami kinetiğine uyan bu tür martenzit dönüşümleri eş ısıllı dönüşümler olarak bilinir. Her iki tür dönüşümde de martenzit kristalleri çekirdeklenmeden sonra çok yüksek bir hızla son boyutlarına ulaşır; farklılığı yaratan ise çekirdeklenme mekanizması ve kinetiğidir. Martenzit dönüşümlerinin şekil hafıza etkisi açısından son derece önemli bir diğer özelliği de termoelastik davranıştır. Pek çok demir dışı alaşım ve tüm demir dışı şekil bellekli alaşımlar termoelastik martenzitik dönüşümü gösterirler. Termoelastik martenzitik dönüşümlerinde dönüşüm sıcaklık döngüsü termoelastik olmayanlara nazaran çok küçüktür. Bir başka deyişle, martenzit ile ana faz arasındaki dönüşümün, dönüşüm miktarı-sıcaklık eğrisi, ısıtma ve soğutma sürecinde neredeyse aynı yolu takip eder; dönüşüm için gerekli olan, denge sıcaklığının altına soğutma veya üstüne ısıtma miktarları azdır. Buda dönüşümü başlatmak için gerekli gibbs serbest enerjisinin az olduğunu yani martenzitleri oluşturmak için gerekli şekil geriniminin ve kayma miktarının az olması sonucunda dönüşüm sırasında aşılması gereken gerinim enerjisi artışının küçük olduğunu gösterir. Termoelastik martenzitlerde azalan sıcaklıkla martenzitler büyür ve ana faza geri dönüşü sağlayan ısıtma sırasında ise bu martenzitler büzülüp A_f sıcaklığına ulaşıldığında tamamen kaybolurlar. Termoelastik martenzitlerin en belirgin karakteristiklerinden biri şekil gerinimlerinin son derece ufak olmasıdır. Bu sayede ana fazın elastik limiti aşılmaz, kalıcı plastik deformasyonlar yaratılmaz. Bunların aksine termoelastik olmayan martenzitlerin sıcaklık döngüleri büyüktür, aşırı ısıtma ve soğutma gereksinimi ve kayma miktarları fazladır, şekil gerinimleri büyük olduğundan ana fazın elastik limiti aşılar ve kalıcı plastik deformasyonlar yaratılır ve bunun sonucunda ana faz- martenzit sınırlarının hareketinde tersinme gözlenmez.

Termoelastik olmayan alaşımlarda, dönüşüm sıcaklığı döngüsü (M_s-A_f) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi oldukça büyük değerlerde iken Termoelastik alaşımlarda $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi çok küçük değerlerdedir. Şekil 4.27. de termoelastik olmayan (Fe-Ni) ve termoelastik olan (Au-Cd) martenzitik dönüşümler için sıcaklık döngüsünün karşılaştırılması verilir. Buradan engelleyici serbest enerjiyi aşıp dönüşümü başlatmak için gerekli itici gücün termoelastik alaşımlar için küçük diğerleri için ise büyük olduğu anlaşılır.

Tüm martenzitik dönüşümlerde ara yüzey enerjisi ihmal edilebilecek kadar küçük olduğundan termoelastik martenzitlerde plastik deformasyonda ihmal edilebilir olduğundan dönüşüm sürecindeki toplam enerji değişimi itici gücü oluşturan Gibbs serbest enerjisi engelleyici elastik gerinim enerjisi terimleri ile karakterize edilebilir. Bu tür martenzitlerde M_s altındaki sıcaklıklarda numune soğutuldukça martenzit kristalleri büyür. Ancak kristaller belirli bir büyüklüğe ulaşınca sıcaklığa bağlı Gibbs serbest enerjisindeki düşme, kristal boyutlarıyla orantılı olan elastik gerinim enerjisindeki artışı karşılayamaz olduğunda büyüme durur. Isıl ve elastik etkiler arasındaki bu denge ısilelastiklik (thermoelasticity) terimi ile ifade edilmiştir. Bir kez bu ısıl dengeye varıldığında eğer numune ısıtılır veya soğutulursa veya dışardan bir güç uygulanırsa bu ısıl denge bozulur ve martenzit kristalleri birkez daha ya büyümeye yada büzüşüp kaybolmaya başlar. Öte yandan, termoelastik olmayan martenzitlerde, martenzit kristalleri nerede ise anında son büyüklüklerine ulaşacak şekilde büyürler ve sıcaklık düştükçe daha fazla büyümeyizler. Bu tür martenzit kristalleri ısıtılarak geri dönüşüme zorlandıklarında ana faza geri dönerler ancak martenzit kristallerinin ana faz içinde çekirdeklenip büyümesine benzer şekilde geri dönüşümde de ana faz kristalleri martenzit fazı içinde çekirdeklenip büyürler. Termoelastik dönüşümlerde ise martenzit kristalleri çekirdeklendikten sonra sıcaklık değişimlerine bağlı olarak ya büyürler yada büzüşürler. Bu sebeple bunların termodinamik davranışları termoelastik olmayan dönüşümlerden çok farklıdır. (Bor,1998)

Termoelastik martenzitik dönüşüm hakkında orijinal bilgiler, Cu-Al-Ni alaşımında martenzit düzleminin ısıtma ve soğutma esnasında, büyüme ve daralmasını inceleyen Kurdjumov ve khandros tarafından verilmiştir. Bundan yola çıkarak kimyasal enerji ve elastik enerji arasındaki, dönüşüme direnç gösteren termoelastik eşitliği hesaba katmışlardır. Olson ve Kohen, termoelastik eşitliği daha kantitatif olarak hesaba katmış ve aşağıdaki eşitliği türetmişlerdir. (Otsuka ve Wayman,1999)

$$\Delta g_e + 2\Delta g_e = 0 \quad (4.20)$$

burada $\Delta g_e = g^m - g^p$, ana faz ve martenzit fazın her hacmi için kimyasal serbest enerji değişimi ve Δg_e martenzit düzlemi etrafında elastik gerinim enerjisidir. Bu eşitlik, kimyasal serbest enerji değişiminin yarısının numunede elastik enerji olarak depolandığı manasına gelir. Bu analizden, A_s sıcaklığı T_0 'ın altında olabilir. Böylelikle, $T_0 = \frac{1}{2} (M_s + A_f)$, Tong ve Woymen tarafından önerilen, termoelastik dönüşüm için oldukça yakın bir yaklaşık değerdir. (Otsuka ve Wayman,1999)

Patel ve Gohen' in analizleri takip ederek martenzitik dönüşümde, gerilimin etkisi şu şekilde görülür. Martenzitik dönüşüm kaymaya-benzer mekanizmalarda gelişir ve böylelikle uygulanan gerilme ile değişir. Gerilmenin dönüşüme yardımcı olduğu yoksa engel mi

olduğu, uygulanan gerilmenin sistemde yaptığı işten kolayca hesap edilebilir. Eğer iş pozitifse gerilme yardımcı, negatifse engeldir.

Şekil gerinimi oluşturan gerilme ile sistemde yapılan iş aşağıda verilmiştir.

$$\Delta G^s = M_1^P \tau + M_1^n \delta_n \quad (4.21)$$

Burada τ , taban düzlemi boyunca, d_1^P yönündeki kayma gerilmesi ve σ_n taban düzlemine dikey olan normal gerilmedir. (M_1^P ve M_2^n nin durumunun şekil 4.20 de gösterilmiştir). σ_n çekme gerilmesi için pozitif ve basma gerilmesi için negatiftir. $M_1^n = \Delta V/V$ çoğu martenzitik dönüşümlerde negatiftir, demir esaslı malzemedeki martenzitte aynı durumun olduğu düşünülür. Böylece, eşitlik (4.21)' in sağ tarafındaki bileşenin işareti, ilk terim pozitif olduğunda, gerilme işaretine bağlıdır. (Otsuka ve Wayman,1999)

Şekil gerinimi en çok uygulanan gerilme üzerinde etkili olduğundan birçok muhtemel değişken (genelde 24) arasından bir taban düzlem varyantı seçilmiştir. Böylece, esnasındaki işarete ve dönüşüm sebebiyle oluşmuş hacim değişimine bağlı olarak, kayma gerilmesi her zaman dönüşüme yardımcıdır fakat normaldeki gerilme dönüşüme bazen yardımcı bazen karşı çalışır. Kayma bileşeni bulunmadığından hidrostatik basınç için P ($P>0$), eşitlik 4.21 $\Delta G^s = p m_1^n$ olur. Böylece, ΔG^s ' in işareti, tek eksenli halde, m_1^n e bağlıdır. Gerçekte, deneye görülen ve yukarıdaki denklemden dolayı Au – Cd ($m_1^n < 0$) alaşımında hidrostatik basınç dönüşüme yardımcıdır, Fe-Ni ($m_1^n > 0$) alaşımında dönüşüme karşıdır.

Martenzitik dönüşümdeki gerilme etkisini analiz etmenin bir diğer yolu ise Clausius-Clopyron eşitliği ni kullanmaktadır. Tek eksenli gerilme için bu eşitlik şöyledir;

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = -\frac{\Delta S}{\epsilon} = -\frac{\Delta H^*}{\epsilon T} \quad (4.22)$$

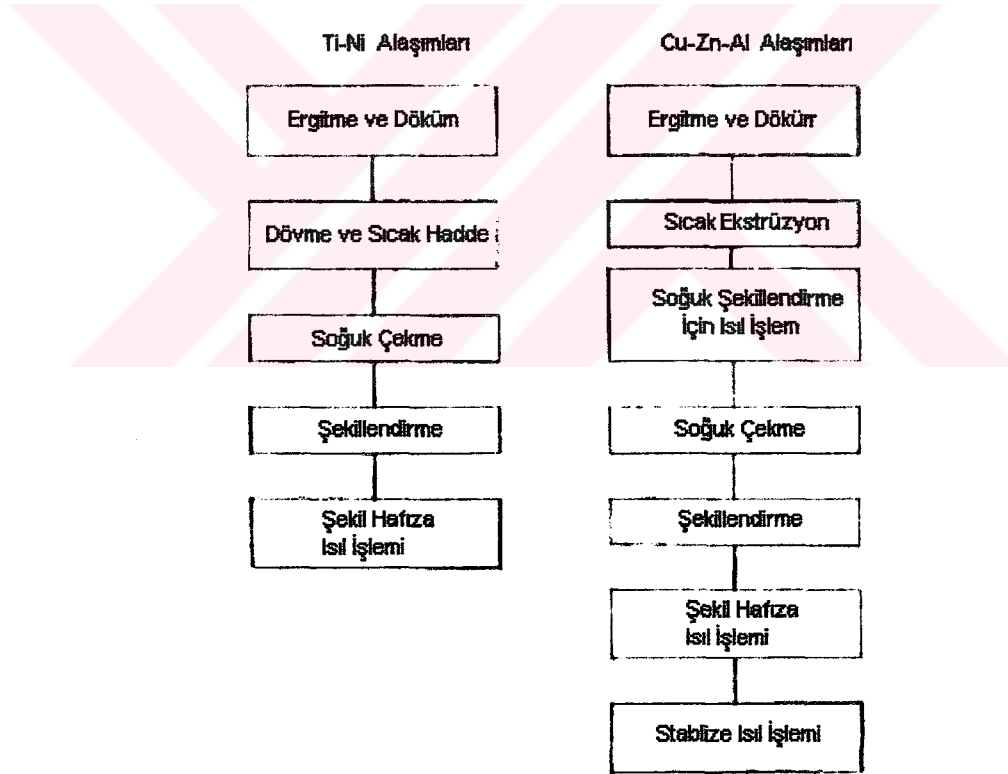
Burada σ tek eksenli gerilme, ϵ dönüşüm gerinimi, ΔS her birim hacim için dönüşüm entropisi ve ΔH^* her birim hacim için dönüşüm entalpisidir. Bu denklemin denge sıcaklığı için uygulanabileceği kesinlikle söylenebilir. Eğer dönüşüm başlatacak itici sıcaklıktan ve gerilmeden bağımsız ise, bu denklem aynı zamanda M_s sıcaklığı için de uygulanabilir. (Otsuka ve Wayman,1999)

5. Hafızalı Alaşımların Üretimi

Pratik kullanımda şekil hafızalı alaşımlar iki çeşitle sınırlıdır. Ni-Ti ve Cu esaslı alaşımlar. Şekil 5.1 ilk iki çeşidin tipik fabrikasyon prosesini gösterir. Şekil hafızalı alaşımların fabrikasyonunda bazı problemler görülür;

1. Alaşım kompozisyonunun kontrolü
2. Soğuk şekillendirme
3. Şekil hafıza ısı işlemi

1. Ni-Ti alaşımları eşatomik intermetalik bileşiktir ve sitokiyometriden kompozisyon değişimi alaşım karakteristiğini büyük oranda değiştirir. Özel olarak, kompozisyona bağlı olarak dönüşüm sıcaklığı büyük hassasiyet göstermektedir. %1 lik Ni içeriği değişimi M_s ve A_f noktalarında 100°K lik bir değişime sebep olur. Cu-Zn-Al alaşımı intermetalik bileşimde değilken dönüşüm sıcaklığının kompozisyona bağımlılığı oldukça büyüktür. %1 lik Al veya Zn içeriğindeki değişiklik ise M_s sıcaklığını 100°K ila 60°K değiştirir. (Suzuki 1999)



Şekil 5.1 Ni-Ti ve Cu-Zn-Al alaşımlarının üretim prosesi(Suzuki 1999)

2. Ni-Ti alaşımı belirli bir tip intermetalik bir bileşik oluşturmaya rağmen soğuk halde çalışılabilir(katı hal), fakat soğuk şekillendirme alabildiğince zordur. Cu-Zn-Al alaşımının soğuk şekillendirilmesi de zordur, fakat her ikisi içinde zorluğun kaynağı birbirinden farklıdır. Cu-Zn-Al'nın şekil hafıza etkisi, alaşım β fazı bölgesinde iken ortaya çıkmaktadır. Bununla beraber β faz alaşımında soğuk şekillendirme elverişsizdir. Isıl işlem bu problemi çözmede

kullanılır. Alaşım geçici olarak çalışılabilir faza geçirilir ve soğuk şekillendirilir. Şekillendirilmiş ürün β fazına son ısıl işlemle dönüştürülür. (Suzuki 1999)

3. Soğuk şekillendirilmiş tel veya levha gibi ilk ürün, örneğin helisel yay gibi son ürün şekline getirilir. Fakat alaşım şekil hafıza etkisini bu işlemlerle göstermez. Şekil hafıza ısıl işlemi denilen özel bir ısıl işlem, arzulanan şekil hafıza etkisi için gereklidir. Ni-T. Alaşımlarında, şekillendirilen parça elektrik fırını içinde ısıtılır. Isıl işlem görmüş alaşım, şekil hafıza özelliği gösterir ve hafızasındaki şekli yeniden elde eder. (Suzuki 1999)

5.1 Cu-Zn-Al Esaslı Alaşımların Üretimi

5.1.1 Ergitme ve Döküm İşlemi

Cu-Zn-Al alaşımlarının ergitme işlemi geleneksel olarak ticari pirinç konvansiyonel ergitme işlemi ile aynıdır. Bununla beraber ihtiyaç duyulan kompozisyon bileşiminden uzak ve konvansiyonel yöntemin, ihtiyaçları tatmin etmeyen üretimi söz konusudur. Bu durum kompozisyonun kontrolünde iki sorun yaratır: çinko oksidasyonu ve alüminyum segregasyonu. Çinko, eriyikte oksitlenir ve ergimiş alaşım yüzeyinden buharlaşarak uçar. Alüminyum, yoğunluk farkı sebebiyle ingotun üst kesimlerinde birikir. Yüksek karıştırılabilirlik etkisi bulunan düşük frekanslı indüksiyon ergitme ocağı tercih edilir. Yüksek frekanslı indüksiyon ocağı bazen küçük boyutlu ingotların hazırlanmasında kullanılır. Sıvı yakıtlı ve elektrik ısıtmalı ergitme ocakları düşük ısıtma oranları ve yüksek oksidasyon kayıpları nedeniyle kullanılmaz. Cu-Zn alaşımları için fluks gerekli değildir. Ancak, NaCl, KCl v.b. fluks bileşikleri yüzey pürüzsüzlüğü için eriyiğe genellikle katılır. (Suzuki 1999)

5.1.2 Sıcak ve Soğuk Şekillendirme

Dövme, haddeleme ve ekstrüzyon gibi Cu-Zn-Al alaşımlarının sıcak şekillendirilmesi kolayca uygulanabilir. Özellikle sıcak ekstrüzyon bir defada gösterdiği yüksek orandaki indirgeme kabiliyeti sebebiyle etkilidir. 200 mm. Boyutundaki çubuk direkt olarak 3 mm. Boyutundaki tele ekstrüzyonla indirgenebilir. Bundan dolayı birçok primer ürün keyfi seçilen enine kesitlere çubuk olarak ekstrüze edilir. (Suzuki 1999)

Sıcak işlem görmüş alaşımlar, tane sınırı kırılmasına ve alaşımın yorulma ömrünün indirgenmesine sebep olan kaba taneli yapıya sahiptir. Tane sınır mukavemetini ve yorulma ömrünü geliştiren ince taneli yapı ticari Cu-Zn-Al alaşımı için gerekli bir özelliktir. Soğuk şekillendirme, tane boyutunu inceltmek için çok etkin bir yoldur. Faz diyagramına göre, sıcak şekillendirilmiş bir Cu-Zn-Al alaşımı β fazındadır. Ancak β fazındaki alaşıma soğuk şekillendirme pratik değildir. Soğuk şekillendirilebilirliği sağlayabilmek için, alaşım ısıl işleme tabi tutularak çalışılabilir α fazı içine karışmış düşük oranda β fazını içeren ikili faz bölgesine dönüştürülür. 723-873 °K sıcaklığındaki ısıl işlem böyle bir dönüşümü sağlar. % 30

çalışma oranındaki soğuk şekillendirme bu sebeple gerçekleştirilebilir. Sonra, soğuk şekillendirilmiş iki fazlı alaşım son ürün şekline getirilir. Cu-Zn-Al alaşımında sıkıştırma yayı en çok kullanılır. Tipik yay ölçüleri 2-3 mm. dir ve 10-30 mm. Lık tel her bir halkada yer alır. Tel oluşturma prosedürü Ni-Ti alaşımlarında da yaklaşık olarak aynıdır. Ni-Ti alaşımlarının şekillendirilmesinde, şekillendirme takımının hiçbir adezyon etkisi ve yaydan tele geri dönüş etkisi yoktur. Cu-Zn-Al alaşımlarının işlenebilirliği oldukça iyidir ve yüksek hız takım çeliklerinin kullanımında hiçbir sorun yaratmaz. (Suzuki 1999)

5.1.3 Isıl İşlem ve Bitirme Prosesi

Cu-Zn-Al alaşımlarının hafızalandırma işleminde iki amaç bulunur.

1. Amaçlanan şeklin hatırlanması

2. Alaşımın β fazına dönüşmesi

her iki gereksinimi karşılamak için, alaşım ürünleri β faz bölgesinde ısıtılma tabii tutulur. Isıl işlem sıcaklığı mümkün olduğu kadar düşük seçilerek tane kabalaşması önlenir. Kısa bir bekleme süresi sonunda alaşım su içinde ani soğutmaya tabi tutulur. Soğutma katışkısı olarak KOH genellikle soğutma oranını çabuk sağlamak için kullanılır. Yüksek oranlı soğutma α fazı çökmesini engellemek için gereklidir. α fazının çökme davranışı izotermal dönüşüm diyagramından anlaşılır. Şekil 5.2. Cu-20Zn-5Al alaşımı için 673 °K de çökelti burnu gösteren diyagramı verir. Soğuma eğrisi, çökme izotermal dönüşüm eğrisi burunu vermeden önce aşağıya meyil gösterir. ani soğutulmuş alaşım termal kararsızlık gösterir. ve ortam sıcaklığındaki yaşlanma nedeniyle dönüşüm sıcaklığı yükselir. Ani soğutulmuş numune süratle 373 °K e ısıtılır ve bir süre esas termal bölgede stabilize etmek için tutulur. (Suzuki 1999)

Cu-Zn-Al alaşımının uygulamalarında, genellikle “iki yollu şekil hafıza etkisi” aranır. İki yollu şekil hafıza etkisini meydana getirmek için birkaç çeşit teknik bilinir.

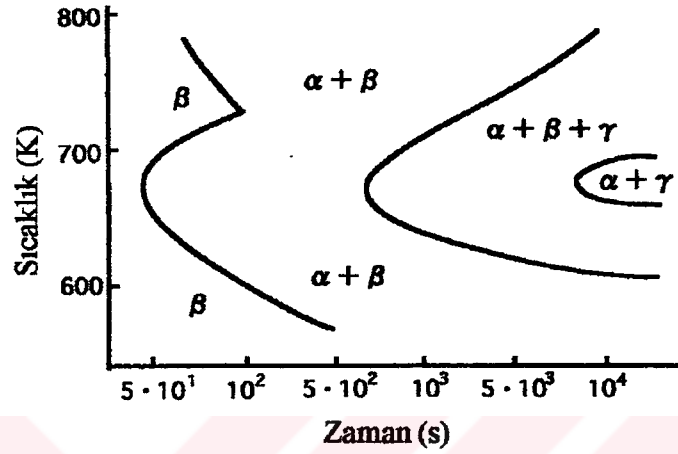
1. Geri kazanılabilirlik ötesinde büyük deformasyon

2. Zorlama altında ısıtma

3. Tekrarlı deformasyon ve ısıtma

En çok kullanılan metot 3. maddede verilen ve “eğitme metodu” denilen yoldur. Alaşım A_f in üzerinde deforme edilir, sabitlenir ve M_s sıcaklığına zorlama altında soğutulur. Alaşım soğutma sonrası serbest bırakılır ve orijinal şeklini yeniden sağlaması için ısıtılır. İki yollu şekil hafıza etkisi 10-20 termal çevrim tekrarı sonunda görülür. Eğitim ile iki yollu şekil hafıza etkisinin geri kazanılabilir gerinimi, aşağı yukarı, A_f noktasının üzerinde uygulanan gerinimin yarısı kadardır. (Suzuki 1999)

Cu-Zn-Al alaşımları gerilmeli korozyon çatlağına çok hassas olduğundan, eğer çevre koşulları bu durumun oluşumunu teşvik edici ise, yüzey koruması gereklidir. Konvansiyonel kalay kaplaması, gerilmeli korozyon çatlağına karşı yeterli koruma sağlar. Yaklaşık olarak optimum kaplama kalınlığı 15 μ m. dur. Daha kalın kaplamalar şekil hafıza etkisini zayıflatır, daha ince kaplamalar ise iyi bir koruma sağlamaz. (Suzuki 1999)



Şekil 5.2 Cu-20Zn-5Al alaşımının izotermal dönüşüm diyagramı. (Suzuki 1999)

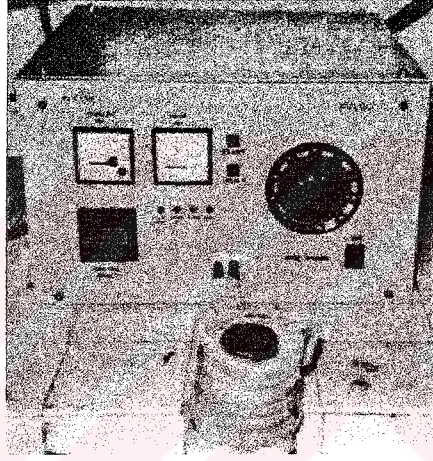
6. Deneysel Çalışmalar

6.1 Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri

Deneysel çalışma sırasında kullanılan malzemeler, bileşimi çizelge 6.1 de verilen redüksiyonla sertleştirilmiş elektrolitik bakır boru, alaşım malzemesi olarak ticari saflıktaki kalay, saf alkol, yağlı grafit tozu, 60-180-220-320-600 no'lu SiC aşındırıcı içeren zımpara kağıdı, parlatma için elmas pasta ve potassiumdichromat dağlama ayracından ibarettir.

6.2 Kullanılan Cihazlar

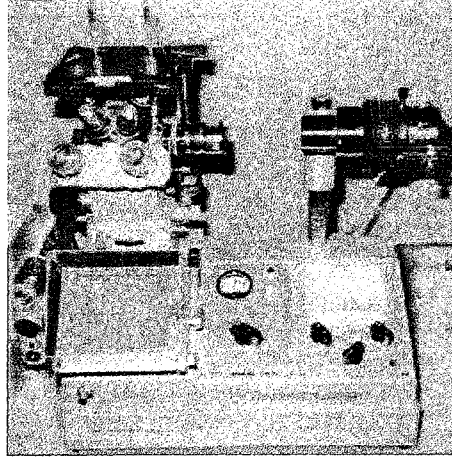
Deneyler esnasında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne ait masa üstü indüksiyon ocağı, ışık metal mikroskobu ve atomik absorbsiyon spektrometresi kullanılmıştır.



Şekil 6.1 Masa üstü indüksiyon ocağı



Şekil 6.2 Optik Emisyon Spektrometresi



Şekil 6.3 Işık Metal Mikroskobu

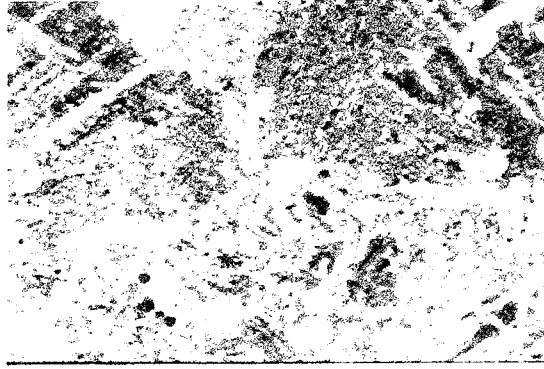
6.3 Deney Şartları

Deneylerde şarj malzemesi olan Cu boru ve kalay parçaları trikloretilen ile silinmiş, yıkanmış, ultrasonik temizleme cihazı ile 30 dakika 60⁰C' de temizlenmiş ve sonra etüvde 150 ⁰C' de 1 saat kurutulmuştur. Kurutmanın ardından masa üstü indüksiyon ocağında grafit pota içerisinde ergitme yapılmıştır. Deoksidasyon için Cu₂P ilave edilmiştir. Sıcaklık kontrolü için daldırma tipi termocouple kullanılmıştır. 1100⁰C-1150⁰C sıcaklık aralığında döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kalıp kokil kalıptır ve kalıp sıcaklığının arttırılması ile mikroyapıdaki değişim incelenmiştir. Kalıp ayırıcı olarak alkol içerisinde yağlı grafit tozu süspansiyonu kullanılmıştır. Elde edilen döküm parçaları taşlanmak suretiyle yüzey düzgünlüğü elde edilmiş ardından ve parça spektral analize sokulmuştur. Metalografik etüd için 60-180-220-320 ve 600 nolu SiC zımpara kağıtları ile zımparalama yapılmış. Parlatma işlemi ise elmas pasta ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan dağlama ayırıcı Potassiumdichromat dağlama ayırıcıdır ve muhteviyatı, 1 gr. K₂Cr₂O₇, 4ml. H₂SO₄, 50 ml. H₂O ve 2 damla HCl dir.

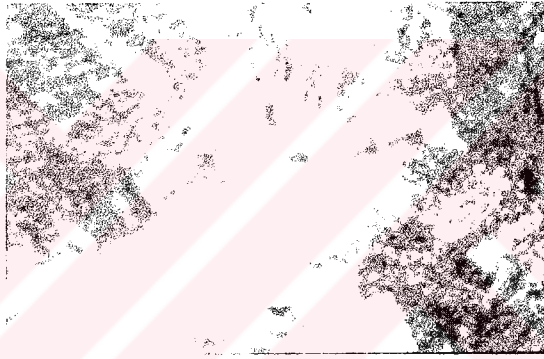
Çizelge 6.1 Optik emülsiyon spektrometresi analiz Sonuçları

Bakır Parçalar															
Cu	Zn	Sn	Al	Si	As	Mn	Ni	Cr	S	Pb	Fe	Mg	Co	Cd	P
99.91	00.00	00.00	00.01	00.00	00.00	0.001	0.007	0.000	0.01	0.012	0.021	0.001	00.00	00.00	0.024
Deney Parçası 1															
Cu	Zn	Ni	Sn	Al	Si	As	Mn	P	Cr	Pb	Fe	Co	Be		
75.83	00.00	00.00	24.15	00.00	00.00	0.00	0.01	0.009	0.001	00.00	00.00	00.00	00.00		
Deney Parçası 2															
Cu	Zn	Ni	Sn	Al	Si	As	Mn	P	Cr	Pb	Fe	Co	Be		
74.63	00.00	00.00	25.34	00.00	00.00	0.01	0.01	0.009	0.001	00.00	00.00	00.00	00.00		
Deney Parçası 3															
Cu	Zn	Ni	Sn	Al	Si	As	Mn	P	Cr	Pb	Fe	Co	Be		
74.58	00.00	00.00	25.39	00.00	00.00	0.016	00.01	0.008	0.001	00.00	00.00	00.00	00.00		

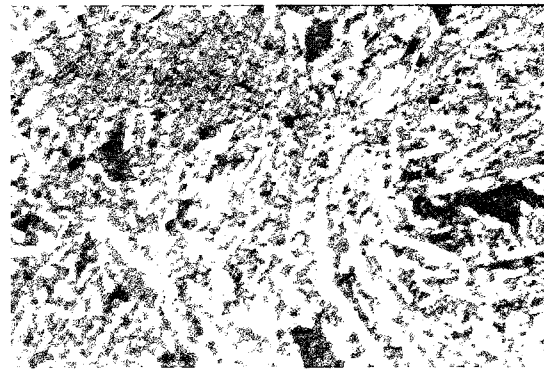
7. Deney Sonuçları:



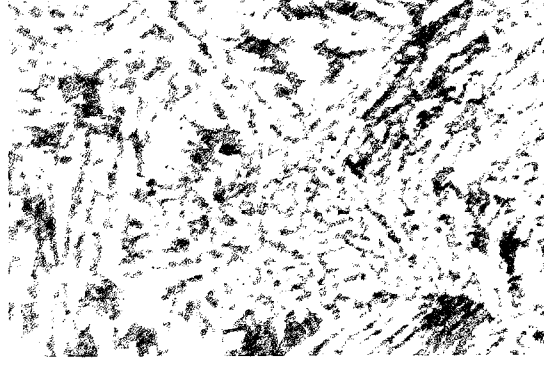
Şekil 7.1 Oda sıcaklığındaki soğuk kalıba yapılan döküm sonrasında kalıba yakın bölgenin mikroyapısı (100X)



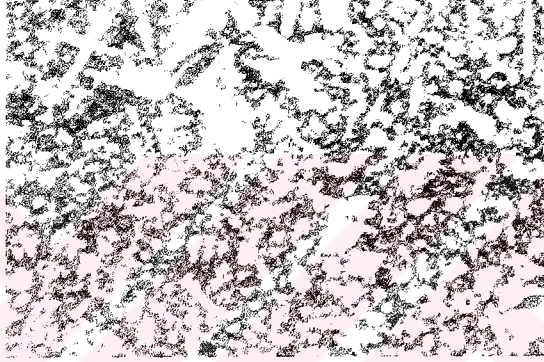
Şekil 7.2 Oda sıcaklığındaki soğuk kalıba yapılan döküm sonrasında orta bölgedeki mikroyapı(100X)



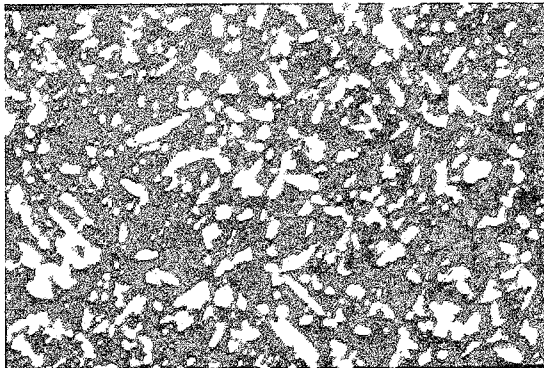
Şekil 7.3 200 °C' deki kalıba yapılan döküm sonrasında kalıba yakın bölgenin mikroyapısı(100X)



Şekil 7.4 200 °C' deki kalıba yapılan döküm sonrasında kalıbın orta bölgesindeki mikroyapı(100X)

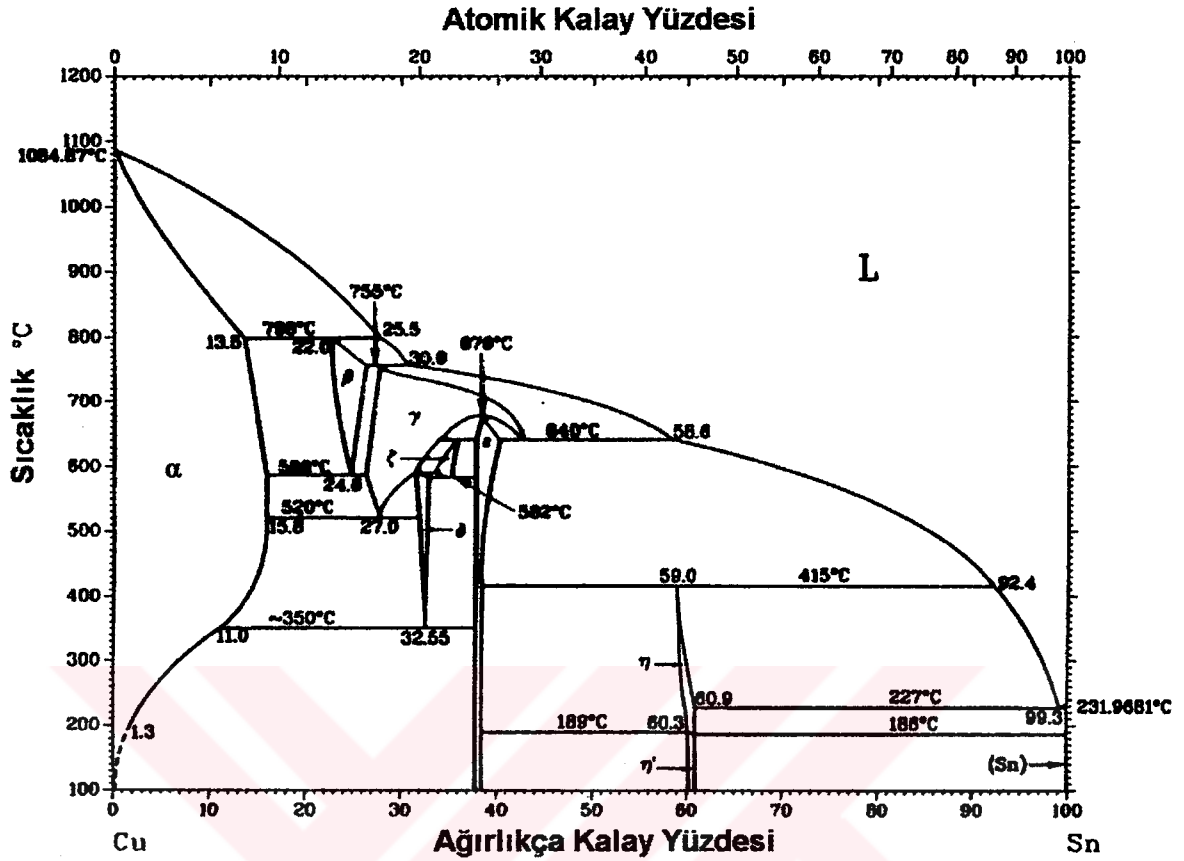


Şekil 7.5 350 °C' deki kalıba yapılan döküm sonrasında kalıba yakın bölgenin mikroyapısı(100X)



Şekil 7.6 350 °C' deki kalıba yapılan döküm sonrasında kalıbın orta bölgesindeki mikroyapı(100X)

8. TARTIŞMA



Şekil 8.1 Cu-Sn Faz Diyagramı

Literatürden ve bölüm 2 de verilen Çizelge dan elde edilen bilgilerle %25(ağırlıkça)Sn içeren Cu-Sn alaşımının döküm sıcaklığı olan 1100°C de soğumaya bırakılmasının ardından sırası ile sıvı faz- α +sıvı- β - α + γ - α + δ faz bölgelerinden geçtiğini ve sonunda oda sıcaklığında α + ϵ fazına sahip olduğu görülür. β fazından itibaren sıcaklığın düşmesi ile oluşan α miktarı nihai faz olan α + ϵ fazına kadar giderek artacaktır. Bunun nedeni β fazının oluşumu sonrasında azalan sıcaklıkla beraber geline α + γ fazında oluşan α miktarının yanı sıra, sıcaklığın diğer faz bölgesine kadar azalması sonucunda, γ fazının α + δ ya ayrışması ve aynı mekanizma sonunda sıcaklığın nihai faz bölgesine ulaşması sonrasında ise δ nın α + ϵ fazına ayrışmasıdır. Her faz değişimi sırasında bir önceki faz bölgesinde bulunan α miktarlarının korunduğu ve her ayrışma sonunda bir miktar daha α olduğu göz önünde tutulursa α miktarının nihai faza kadar sürekli arttığı görülür. Oluşan nihai faz α + ϵ yapısına sahiptir ve α ve ϵ özgün kristallerini içerir.

Faz diyagramını incelemek suretiyle %25 (ağırlıkça) Sn içeren Cu-Sn alaşımında ϵ fazının oda sıcaklığında üç kalay atomuna karşı bir bakır atomu içermesi beklenir. Buna mukabil olarak Nertz skalasından atomların aktiviteleri karşılaştırılırsa Sn atomunun Cu atomuna göre

daha aktif olduğu görülür. Dağlama ayırıcı ile reaksiyona daha fazla giren ve yenim sonrasında çukur bölgeler oluşturarak, mikroskobik inceleme sonucunda karanlık bölgeler şeklinde görülecek olan kısmın Sn içeren katı eriyik bölgeleri yani ϵ fazı olması beklenir. Bu yorumun hemen ardından %25(ağırlıkça)Sn içeren Cu-Sn alaşımı için Cu-Sn denge diyagramında manivela kuralı uygulanacak olursa aşağıdaki sonuçlara ulaşılabacaktır;

$\alpha + \epsilon = 100$ (Mikroyapı resimlerinde iki faz (karanlık ve açık bölgeler) görülmesi sebebiyle

$25\alpha = 13\epsilon$ (Manivela kuralı sonucunda bulunan eşitlik).

$\epsilon \approx 2\alpha$ (ϵ fazı miktarı, bir diğer deyişle karanlık bölgeler, α fazına yani açık bölgelere nazaran yaklaşık iki katı kadar fazla olmalıdır.)

Çizelge 8.1 Nerntz Skalası (Çizmecioğlu,Z. 1998)

Metaller	Reaksiyonlar	Oksitlenme ve Redüklenme Standart Potansiyeli
Lityum	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,03 Volt
Potasvum	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925 Volt
Sodyum	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,713 Volt
Magnezyum	$\text{Mg}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,371 Volt
Alüminyum,	$\text{Al}^{+++} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66 Volt
Çinko	$\text{Zn}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763 Volt
Krom	$\text{Cr}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74 Volt
Demir	$\text{Fe}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44 Volt
Kadmiyum	$\text{Cd}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,402 Volt
Nikel	$\text{Ni}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,23 Volt
Kalay	$\text{Sn}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14 Volt
Kurşun	$\text{Pb}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126 Volt
Hidrojen	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0 Volt
Bakır	$\text{Cu}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337 Volt
Cıva	$\text{Hg}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,792 Volt
Gümüş	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799 Volt
Platin	$\text{Pt}^{+++} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,2 Volt
Altın	$\text{Au}^{+++} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,45 Volt

Cu esaslı hafızalı alaşımların üretimi dikkate alındığında proses, hafıza özelliği gösteren uygun alaşımların uygun alaşım aralığında dökümü, termomekanik işlem(sıcak ve soğuk şekillendirme) ve ardından termoelastik martenzitik dönüşümün gerçekleşeceği ısı işlemi olarak özetlenebilir. Bu çalışmada süre ve teçhizat imkanlarının kısıtlı olması nedeni ile hafızalı alaşım üretimine uygun malzemenin dökümü işlemi gerçekleştirilmiştir. Önceleri silindirik bir parça dökümü gerçekleştirilmiş ve daha sonra bunun kalibreli haddede şekillendirilmesi ardından tel çekme makinasında tel boyutlarına indirgenmesi düşünülmüş, ancak kalibreli hadde ile şekillendirme imkanı bulunamamıştır. Daha sonra yassı parça dökümü gerçekleştirilmiştir. Elde edilen mikro yapılarda kalıp sıcaklığının artışı ile küresel

tanelerden iğne yapıya doğru bir gelişimin gerçekleştiği görülmüştür. Kalıp sıcaklığının arttırılması sonucunda soğuma hızının kontrol altına alınması ve bunun sonucu olarak homojen bir yapının elde edilmesi mümkün olmuştur. Sonraki aşamada Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan hadde makinasıyla, tek fazlı olmasından dolayı şekillendirilebilir bölge olan β faz bölgesine kadar (Cu-Sn alaşımı için 590°C - 795°C aralığı) ısıtma ve ardından haddeleme gerçekleştirilmesi planlanmaktadır. Bu aşamada parça ince levha haline getirilmeye çalışılacaktır. Son olarak termoelastik martenzitik dönüşümü sağlamak amacı ile literatürde bahsi geçen dönüşüm aralığı olan -120°C ile 30°C aralığında ısıtma işlemi gerçekleştirilmesi planlanmaktadır. Çalışmalar devam etmektedir.



KAYNAKLAR

Ball,P., (1999), Made to Measure New Materials for 21st century

Bor,Ş., (1998), “Şekil Bellekli CuZnAl Alaşımlarının Üretimi ve Karakterizasyonu” Tübitak Proje Raporu, MİSAG-72,ANKARA

Breedis,J.F., (1993), ASM handbook v.9., ASM, USA

Chung, C.Y. ve Lam, C.W.H., (1999) “Cu based Shape Memory Alloys with Enhanced Thermal Stability and Mechanical Properties”, Materials science & engineering, A 273-275 (1999) 622-624

Çizmecioğlu, Z., (1998), İsale Hatlarının Katodik Koruması, İstanbul Büyükşehir Belediyesi İstanbul Su ve Kanalizasyon Dairesi

Hane, K.F. (1999) “Bulk and Thin Film Microstructures in untwinned martensites”, Journal of the mechanics and physics of solids, 47(1999) 1917-1939

Higgins, R.A. (1993), Engineering Metallurgy Part 1 (Applied Physical Metallurgy)

Hodgson, D.E., Wu M.H., Biermann R.J.(1993), ASM handbook v.2., ASM, USA

Otsuka,K. Ve Wayman, C.M., (1999), Shape Memory Materials, Cambridge University Press, Cembridge

Potluri, H.B.(1999), “Joining of Shape Memory Alloys”, Welding Journal, March,39-42

Savaşkan, T. (1999), Malzeme Bilgisi ve Muayenesi, KTÜ, Trabzon

Tobushi, H., Hachisuka, T., Hashimoto,T. Yamada, S. (1998) “Cyclic Deformation and Fatigue of a TiNi Shape Memory Alloy Wire Subjected to Rotating Bonding”, Journal of Engineering Materials and Technology,(January v.120)

Suzuki, Y., (1999), Shape Memory Materials, Cambridge University Press, Cembridge

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	20.08.1975	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1989-1992	Şişli Lisesi
Lisans	1994-1999	Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fak. Metalurji Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2000-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı, Malzeme Programı

Çalıştığı kurumlar

2001-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

EL
MÜHÜR
MÜHÜR