

**ŞEKİL HATIRLAMALI Ni-Ti ALAŞIMINDA DİFÜZYONSUZ FAZ
DÖNÜŞÜMÜNÜN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ**

Elif ÇAVDAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2006
ANKARA**

Elif ÇAVDAR tarafından hazırlanan ŞEKİL HATIRLAMALI Ni-Ti ALAŞIMINDA DİFÜZYONSUZ FAZ DÖNÜŞÜMÜNÜN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. İrfan AKGÜN
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet ZENGİN

Üye : Prof. Dr. İrfan AKGÜN

Üye : Prof. Dr. Bora ALKAN

Üye : Doç. Dr. Mehmet KASAP

Üye : Yrd. Doç. Dr. Gökay UĞUR

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

ŞEKİL HATIRLAMALI Ni-Ti ALAŞIMINDA DİFÜZYONSUZ FAZ DÖNÜŞÜMÜNÜN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Elif ÇAVDAR

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2006

ÖZET

Bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda tavllanmış (500, 700, 900°C) NiTi alaşımı, farklı ortamlarda soğutularak (azot, su, hava) martensite dönüşüm özellikleri diferansiyel tarama kalorimetrisi kullanılarak ölçülmüştür. NiTi şekil hatırlamalı alaşımının aktivasyon enerjileri Kissinger, Takhor ve Augis-Bennett metotları kullanılarak hesaplanmıştır. Oda sıcaklığında malzemenin kristal yapısı X-ışını difraksiyon deseni kullanılarak belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 202.1.075

Anahtar Kelimeler : NiTi, Martensite, Austenite, Aktivasyon enerjisi, Entalpi

Sayfa Adedi : 81

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. İrfan AKGÜN

**THERMODYNAMIC PROPERTIES OF DIFFUSIONLESS PHASE
TRANSFORMATION ON Ni-Ti SHAPE MEMORY ALLOY
(M.Sc. Thesis)**

Elif ÇAVDAR

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
January 2006**

ABSTRACT

In this study, the effect of different cold rolling (nitrogen, water and air) followed by different annealing (500, 700, 900°C) on the martensitic transformation behavior of a NiTi alloy has been studied by means of the DSC measurements. Activation energy of NiTi shape memory alloy has been investigated by using Kissinger, Takhor and Augis-Bennet methods. According to room temperature XRD pattern, the crystal structure of the sample was determined.

**Science Code : 202.1.075
Key Words : NiTi, Martensite, Austenite, Activation energy,
Enthalpy
Page Number : 81
Adviser : Prof. Dr. İrfan AKGÜN**

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli katkıları ile beni yönlendiren danışman Hocam Prof. Dr. İrfan AKGÜN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında katkı ve desteklerinden dolayı, Haluk KORALAY'a, "Kırıkkale Üniveristesi Fizik Bölümü" öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Selçuk AKTÜRK, "Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü" Arş. Gör. Volkan KILIÇLI, "Fırat Üniversitesi Fizik Bölümü" öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Raşit ZENGİN'e ve laboratuvar imkanlarından faydalanmamı sağlayan TAEK'e teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim süresince bana sağladıkları her türlü maddi ve manevi destekleri için aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ	1
2. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ	3
2.1. Martensitik Faz Dönüşümleri	4
2.2. Martensitik Dönüşümün Kristalografisi	6
2.3. Martensitik Dönüşümün Termodinamiği	13
3. ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI VE MEKANİZMASI	17
3.1. Tek Yönlü Şekil Hatırlama Olayı	18
3.2. Çift Yönlü Şekil Hatırlama Olayı	19
3.3. Dönüşümün Kristalografisi	20
3.4. Alaşımın Faz Diyagramı	23
4. MATERYAL VE METOT	25
4.1. X-Işını Toz Difraksiyonu (XRD)	25
4.2. Optik Mikroskop	26
4.3. Termal Analiz Teknikleri.....	26

Sayfa

4.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA)	27
4.3.2. Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC)	27
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	29
5.1. Kristalografik Ölçüm Sonuçları	29
5.2. Optik Mikroskop Ölçüm Sonuçları	30
5.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları	33
5.4. DSC Ölçüm Sonuçları	35
5.4.1. 900 °C’de fırınlanmış alaşım için ölçüm sonuçları	36
5.4.2. 700°C’de fırınlanmış alaşım için ölçüm sonuçları	48
5.4.3. 500°C’de fırınlanmış alaşım için ölçüm sonuçları	60
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	72
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	81

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. 900°C'de ısıtılıp havada soğutulan numunelerin dönüşüm ve hesaplanan T_0 denge sıcaklıkları	39
Çizelge 5.2. 900°C'de ısıtılıp havada soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri	39
Çizelge 5.3. 900°C'de ısıtılıp, suda soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları.....	43
Çizelge 5.4. 900°C'de ısıtılıp, suda soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri.....	43
Çizelge 5.5. 900°C'de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları.....	46
Çizelge 5.6. 900°C'de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri	46
Çizelge 5.7. 700°C'de ısıtılıp havada soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları	50
Çizelge 5.8. 700°C'de ısıtılıp havada soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri	50
Çizelge 5.9. 700°C'de ısıtılıp suda soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları	54
Çizelge 5.10. 700°C'de ısıtılıp suda soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri.....	54
Çizelge 5.11. 700°C'de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları.....	58
Çizelge 5.12. 700°C'de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri	58
Çizelge 5.13. 500°C'de ısıtılıp havada soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları	62
Çizelge 5.14. 500°C'de ısıtılıp havada soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri	62

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.15. 500°C'de ısıtılıp suda soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları	65
Çizelge 5.16. 500°C'de ısıtılıp suda soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri.....	66
Çizelge 5.17. 500°C'de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları.....	69
Çizelge 5.18. 500°C'de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri	69
Çizelge 6.1. Homojenleştirme ve soğutma şartlarına göre entalpi ve entropi değişimleri.....	73
Çizelge 6.2. Farklı ısı işlemleri ve farklı soğutma şartlarına göre hesaplanmış aktivasyon enerjileri	74

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Austenite-martensite yapı arasındaki sıcaklığa bağlı dönüşüm (a) austenite-martensite dönüşüm (b) martensite-austenite dönüşüm	6
Şekil 2.2. Martensite oluşum yüzdesinin sıcaklık ve zamana bağlı olarak değişimi; (a) Patlamalı atermal (b) Atermal (c) İzotermal	6
Şekil 2.3. Bain dönüşümü a) fcc birim hücresi b) dönüşüm sonrası oluşan bct birim hücresi	7
Şekil 2.4. bcc → fct dönüşümü için temel örgü uygunluğu (b ve f indisleri sırasıyla bcc ve fct yapılara aittir)	10
Şekil 2.5. bcc → ortorombik dönüşümü için temel örgü bağımlılığı (b ve o indisleri sırasıyla bcc ve ortorombik yapılara aittir)	12
Şekil 2.6. Austenite ve martensite fazın kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklık ve martensitik dönüşümle ilişkisi	14
Şekil 3.1. Şekil hatırlama olayının mekanizması	18
Şekil 3.2. Tek yönlü şekil hatırlama olayı	19
Şekil 3.3. Çift yönlü şekil hatırlama olayının şematik gösterimi	20
Şekil 3.4. B2 tipi β_2 ana fazdan üretilen periyodik tabakalı martensite yapıda sıkı-paket düzlemlerinin üç tipi	21
Şekil 3.5. Ana faz $(0\bar{1}1)\beta$ ve martensite fazın (001) düzlemlerinin yığılım düzeni a) B2, b) 3R(ABC), c) 3R(ACB), d) 9R(ABCBACACAB), e) 9R(ACBCBABAC)	22
Şekil 3.6. İkili NiTi alaşımının faz diyagramı	23
Şekil 4.1. h ; pik yüksekliği, w ; $1/2$ yükseklikteki pik genişliği ve M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f dönüşüm sıcaklıkları olmak üzere martensite (M)→austenite (A) ve A→M dönüşümlerinin şematik DSC eğrisindeki tanımları	28
Şekil 5.1. X-Işını toz difraksiyon deseni	29
Şekil 5.2. Ni-%45,2Ti alaşım numunesinin sıcaklığa bağlı kütle değişim grafiği	34

Şekil	Sayfa
Şekil 5.3. 900°C’de ısıtılıp, hava ortamında soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrileri	37
Şekil 5.4. 900°C’de ısıtılıp, hava ortamında soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC geri dönüşüm eğrileri	38
Şekil 5.5. Şekil 5.3’teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ ’nin $1000/T_x$ ’e karşı grafiği.	40
Şekil 5.6 Şekil 5.3’teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_o))$ ’ın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	40
Şekil 5.7. Şekil 5.3’teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln\beta$ ’nın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	41
Şekil 5.8. 900°C’de ısıtılıp, suda soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC ölçüm sonuçları	41
Şekil 5.9. 900°C’de ısıtılıp, suda soğutulmuş örneklerin DSC geri dönüşüm eğrileri	42
Şekil 5.10. Şekil 5.8’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ ’nin $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	44
Şekil 5.11. Şekil 5.8’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_o))$ ’ın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	44
Şekil 5.12. Şekil 5.8’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln\beta$ ’nın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	44
Şekil 5.13. 900°C’de ısıtılıp, sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrileri	45
Şekil 5.14. 900°C’de ısıtılıp, sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış geri dönüşüm DSC eğrileri.....	46
Şekil 5.15. Şekil 5.13’teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ ’nin $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	47
Şekil 5.16. Şekil 5.13’teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_o))$ ’ın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	48
Şekil 5.17. Şekil 5.13’teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln\beta$ ’nın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	48

Şekil	Sayfa
Şekil 5.18. 700°C’de ısıtılıp, havada soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC ölçüm sonuçları	49
Şekil 5.19. 700°C’de ısıtılıp, havada soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC geri dönüşüm eğrileri	49
Şekil 5.20. Şekil 5.18’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ ’nin $1000/T_x$ ’e karşı grafiği.	51
Şekil 5.21. Şekil 5.18’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_o))$ ’ın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	51
Şekil 5.22. Şekil 5.18’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln\beta$ ’nın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	52
Şekil 5.23. 700°C’de tavllanmış alaşımın suda soğutulmuş örneklerinin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrileri.....	52
Şekil 5.24. 700°C’de ısıtılıp, suda soğutulmuş örneklerinin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC geri dönüşüm eğrileri	53
Şekil 5.25. Şekil 5.23’teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ ’nin $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	55
Şekil 5.26. Şekil 5.23’teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_o))$ ’ın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	55
Şekil 5.27. Şekil 5.23’teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln\beta$ ’nın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	55
Şekil 5.28. 700°C’de ısıtılıp, sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrileri	56
Şekil 5.29. 700°C’de ısıtılıp, sıvı azot ortamında soğutulan örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC geri dönüşüm eğrileri.	57
Şekil 5.30. Şekil 5.28’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ ’nin $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	59
Şekil 5.31. Şekil 5.28’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_o))$ ’ın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	59
Şekil 5.32. Şekil 5.28’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln\beta$ ’nın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	59

Şekil	Sayfa
Şekil 5.33. 500°C’de ısıtıldıktan sonra havada soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrileri	60
Şekil 5.34. 500°C’de ısıtıldıktan sonra havada soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC geri dönüşüm eğrileri	61
Şekil 5.35. Şekil 5.33’teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ ’nin $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	63
Şekil 5.36. Şekil 5.33’teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_o))$ ’ın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	63
Şekil 5.37. Şekil 5.33 teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln\beta$ ’nın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	63
Şekil 5.38. 500°C’de ısıtılıp, suda soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrileri	64
Şekil 5.39. 500°C’de ısıtılıp, suda soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC geri dönüşüm eğrileri.....	64
Şekil 5.40. Şekil 5.38’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ ’nin $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	66
Şekil 5.41. Şekil 5.38’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_o))$ ’ın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	67
Şekil 5.42. Şekil 5.38’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln\beta$ ’nın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	67
Şekil 5.43. 500°C’de ısıtılıp, sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrileri	68
Şekil 5.44. 500°C’de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC geri dönüşüm eğrileri	68
Şekil 5.45. Şekil 5.43’teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ ’nin $1000/T_x$ ’e karşı grafiği.	70
Şekil 5.46. Şekil 5.43’teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_o))$ ’ın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	70
Şekil 5.47. Şekil 5.43’teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln\beta$ ’nın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği	71

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Bakalit içerisine sabitlenmiş numune	30
Resim 5.2. NiTi numunesinin oda sıcaklığında, x50 büyütmeyle alınmış yüzey fotoğrafı	31
Resim 5.3. NiTi numunesinin oda sıcaklığında, x400 büyütmeyle alınmış yüzey fotoğrafı	31
Resim 5.4. NiTi alaşımından oda sıcaklığında, HF+HNO ₃ +H ₂ O dağlayıcısı ile elde edilen optik resim (X400 büyütme)	32
Resim 5.5. NiTi alaşımından oda sıcaklığında, HF+HNO ₃ +H ₂ O dağlayıcısı ile elde edilen optik resim (X400 büyütme)	32
Resim 5.6. NiTi alaşımından oda sıcaklığında, HF+HNO ₃ +H ₂ O dağlayıcısı ile elde edilen optik resim (X400 büyütme)	33

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
M_f	Martensite bitiş sıcaklığı
M_s	Martensite başlama sıcaklığı
A_f	Austenite bitiş sıcaklığı
A_s	Austenite başlama sıcaklığı
M_{max}	Martensite dönüşümünün maksimum olduğu sıcaklık
A_{max}	Austenite dönüşümünün maksimum olduğu sıcaklık
bcc	Cisim merkezli kübik yapı
bct	Cisim merkezli tetragonal yapı
fcc	Yüz merkezli kübik yapı
fct	Yüz merkezli tetragonal yapı
a_0	Austenite yapının örgü parametresi
T_0	Denge sıcaklığı
θ	Difraksiyon açısı
$\Delta H_{M \rightarrow A}$	Martensite-austenite entalpi değişimi
$\Delta H_{A \rightarrow M}$	Austenite-martensite entalpi değişimi
$\Delta S_{M \rightarrow A}$	Martensite-austenite entropi değişimi
$\Delta S_{A \rightarrow M}$	Austenite-martensite entropi değişimi
β	Isıtma hızı
T_x	DSC eğrisinden elde edilen A_{max} değeri
E_a	Aktivasyon enerjisi
R	Gaz sabiti
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetresi

1. GİRİŞ

Metal ve alaşımların faz dönüşümü, çok sayıda olay ve parametrenin kontrolü altında bulunması nedeniyle son yıllarda üzerinde en çok çalışılan konulardan biridir. Faz dönüşümleri önemli endüstriyel sonuçları ortaya koymasıyla beraber bu olayı tam anlamıyla açıklayabilecek kristalografik, kinetik ve termodinamik modellerin geliştirilmesi henüz tamamlanmamış olduğundan günümüzde de konuyla ilgili çalışmalar devam etmektedir.

Katıhal fiziğinde önemli bir yere sahip olan martensitik faz dönüşüm olayı ilk defa alman metalurjist A. Martens tarafından gözlenmiş olduğundan bu bilim adamının adıyla anılır. Bu dönüşüm genel olarak “austenite” veya ana faz olarak adlandırılan dönüşüm öncesi kristal yapının dışarıdan sıcaklık, zor veya her iki etkinin beraber uygulanmasıyla yeni bir faz olan “martensite” veya ürün faza dönüşmesiyle gerçekleşir. Bu dönüşüm öncesi ve sonrasında, kristal örgüdeki atomların komşulukları değişmediğinden, martensitik dönüşümler difüzyonsuz faz dönüşümleridir.

Martensitik dönüşümler termoelastik ve termoelastik olmayan dönüşümler olarak iki kısma ayrılır (1). Termoelastik martensitik dönüşümler ve buna bağlı olarak şekil hatırlama olayı 1938’lerde gözlenmiştir. Bu olay 1954 yılında AuCd ve 1963’te NiTi alaşımında detaylı olarak incelenmiştir (2,3).

Şekil hatırlamalı alaşımların temel özelliği, kritik bir dönüşüm sıcaklığının altında ve üstünde düşük ve yüksek sıcaklık şekillenimlerine sahip olmalarıdır (4). Atomların yer değiştirme miktarı çok küçük olmasına rağmen, hepsinin birden hacimsel olarak aynı doğrultuda taşınmasından dolayı, dönüşüm sonucunda makroskopik bir şekil değişimi gerçekleşmektedir. Sonuç olarak, normal metal ve alaşımlardan farklı niteliklere sahip olan şekil hatırlama etkisi ortaya çıkmaktadır. Uygulamalarda şekil hatırlama etkisi gösteren çok sayıda alaşımın olduğu bilinmekle birlikte, bunlar arasında en çok ilgi görenler NiTi alaşımları ve Cu bazlı alaşımlardır.

NiTi alaşımlarının; kimyasal, medikal, endüstriyel, denizcilik ve uzayla ilgili uygulamaların geniş bir yelpazesinde teknik açıdan oldukça güvenilir ve ekonomik oldukları kanıtlanmıştır (5). Amerika'da titanyum alaşımlarının %70'inin uzay araştırmalarında kullanıldığı bilinmektedir. Tasarım mühendisliği açısından en önemli özellikleri; korozyona karşı mükemmel bir dayanım göstermeleri ve ısı geçişi açısından yüksek verim sağlamalarıdır (5). Kullanım alanlarının geliştirilmesi sonucunda bugün bu alaşımlardan birçok alanda yararlanılmaktadır.

Bu çalışmada, Ni-%45,2 Ti alaşımı üzerinde ısıtma işlem etkileri araştırılmıştır. 900°C, 700°C ve 500°C sıcaklıklarında homojenleştirildikten sonra hava, su ve sıvı azot ortamlarında soğutulan alaşımda meydana gelen değişiklikler farklı ölçüm teknikleri ile incelenmiştir.

2. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Faz, termodinamik bir denge hali olup katıların belirli durumlarda bazı termodinamik şartları sağlaması demektir. Maddenin atom ve molekülleri toplamı termodinamik bir sistemi oluşturur. Böyle bir sistem, çevreden yalıtılarak kendi iç şartları içinde yeteri kadar bekletilirse kararlı bir hale gelir, bu duruma denge hali denir. Denge halindeki iki sistem, kendi içlerinde homojen olmakla birlikte, bu iki sistem bir arada bulunduğu zaman heterojendirler. Heterojen bir sistem, homojen kısımlara ayrılabilirse böyle gruplara “sistemin fazları” denir (6). Fazların meydana gelmesinde ve dönüşümünde rol alan temel etkenler sıcaklık ve basınçtır. Bu parametreler değiştiğinde farklı fazlar meydana gelebilir (7,8). Faz dönüşümü, herhangi bir dış etkiyle maddenin yapısında oluşan değişikliklerdir. Böyle bir etki sonucunda, denge bozularak atomlar yeni bir denge konumuna geçebilir. Böylece, ilk konumdaki fazın atomları değişik biçimde dizilerek eski fazdan farklı olarak yeni bir atom düzeni oluştururlar. Ferroelektrik-paraelektrik (elektiriksel geçişler), ferromanyetik-paramanyetik (manyetik geçişler), süperiletkenlik-normaliletkenlik (iletkenlik geçişleri), austenite–martensite (yapısal geçişler), katı-sıvı ve sıvı-gaz geçişleri faz dönüşüm türlerinden bazılarıdır.

Sıcaklık ve basınç gibi dış etkenlerle iç enerjinin değişmesi sonucunda meydana gelen faz dönüşümleri, atomların dönüşüm esnasındaki hareketlerine bağlı olarak difüzyonlu ve difüzyonsuz faz dönüşümleri olarak iki grupta tanımlanabilir;

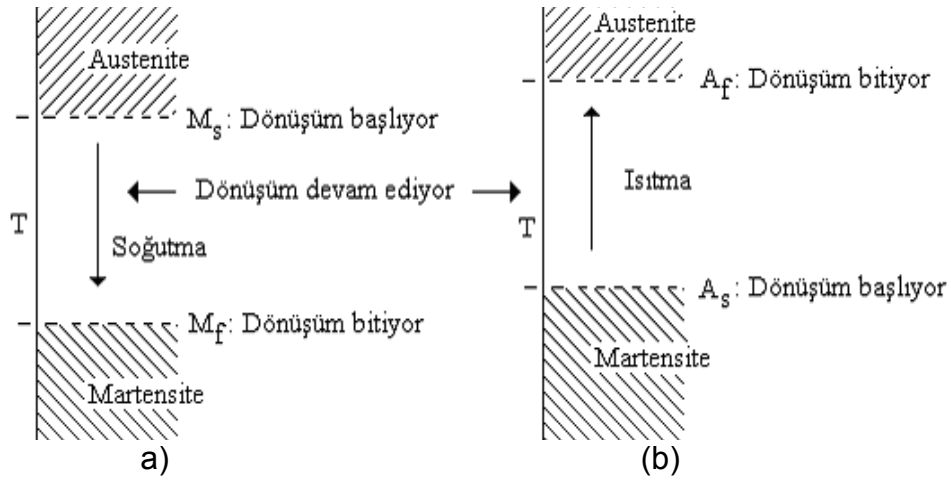
i. Herhangi bir metal ya da alaşım atomları, fiziksel bir etkiyle sistem içinde gelişi güzel yer değiştiriyorlarsa bu dönüşüme “difüzyonlu faz dönüşümleri” denir.

ii. Bir metal veya alaşımda atomların komşulukları değişmeden sadece kristal yapı değişiyorsa, bu tür dönüşümlere “difüzyonsuz faz dönüşümleri” denir (9).

Martensitik faz dönüşümleri difüzyonsuz gerçekleşen dönüşümlerdir.

2.1. Martensitik Faz Dönüşümleri

Martensitik faz dönüşümleri ilk defa alman bilim adamı A. Martens tarafından gözlemlendiğinden, bu bilim adamının adıyla anılır. Bu dönüşüm, yüksek sıcaklıklarda belli bir kristal yapıda bulunan numunenin sıcaklık, basınç, zor veya bunların farklı kombinasyonlarının uygulanmasıyla daha düşük serbest enerjili bir kristal yapıyı tercih etmesidir. Bu dönüşümlerde yüksek sıcaklık fazına, “austenite” (ana faz) , düşük sıcaklık fazına da, “martensite” (ürün faz) adı verilir. Austenite kristal yapı, bir T_0 sıcaklığında termodinamik dengededir. Kristal yapı, T_0 sıcaklığından hızla soğutulursa, kritik bir değerden sonra austenite içerisinde martensite yapı oluşmaya başlar. Bu sıcaklığa “martensite başlama sıcaklığı” (M_s) denir ve değişik alaşımlar için farklı değerlere sahiptir. M_s sıcaklığında başlayan martensite dönüşüm, belli bir sıcaklık aralığında devam eder ve durur. Dönüşümün bittiği bu sıcaklığa “martensite bitiş sıcaklığı” (M_f) denir. Martensitik dönüşüm tersinir bir olaydır. Yani martensite yapıdaki numune ısıtılınca tekrar ana faz olan austenite yapıya dönüşür. Austenite faza dönüşüm, kritik bir sıcaklıkta başlayıp belli bir aralıkta devam ettikten sonra tamamlanır. Bu sıcaklıklar “austenite başlama” (A_s) ve “austenite bitiş” (A_f) sıcaklıkları olarak adlandırılır. Austenite-martensite dönüşümü için tanımlanan faz geçiş sıcaklıkları, Şekil 2.1’de verilmiştir (10). Bu sıcaklıklar deneysel termodinamik metotlar ile bulunabilmektedir.

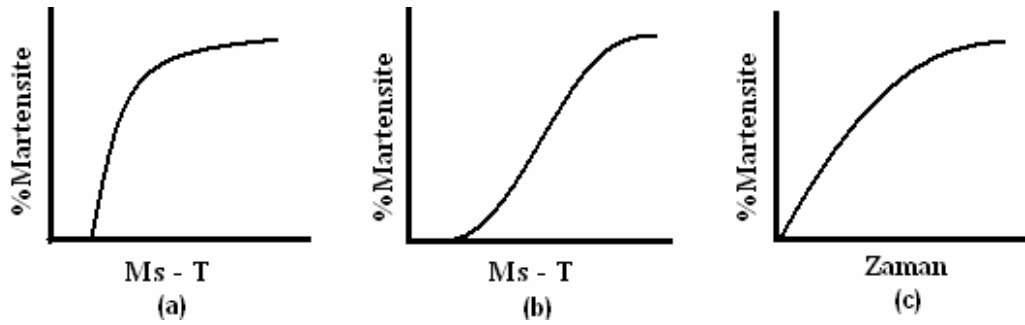


Şekil 2.1. Austenite-martensite yapı arasındaki sıcaklığa bağlı dönüşüm
(a) austenite-martensite dönüşüm (b) martensite-austenite dönüşüm

Martensitik dönüşümler, kinetik olarak atermal ve izotermal olmak üzere iki farklı şekilde meydana gelebilir. Bu iki çeşit faz geçişi arasında morfolojik olarak fark bulunmamasına rağmen, dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm sonrası ürünleri farklıdır (11).

Atermal dönüşümde, austenite fazdaki numune soğutularak M_s sıcaklığına geldiğinde, austenite yapı martensite yapıya dönüşmeye başlar. Sıcaklığın düşmesiyle M_f 'ye gelindiğinde, dönüşecek oranın tamamı martensite'e dönüşmüş olur. Bu oluşum iki gruba ayrılarak incelenebilir. Birincisinde, Şekil 2.2.a'da görüldüğü gibi dönüşüm çok yüksek hızlarda patlama şeklinde tamamlanırken, ikincisinde ise Şekil 2.2.b'deki gibi martensite hacmi sıcaklığa üstel bir bağımlılık gösterir (12-14). M_s 'ten düşük sıcaklıklarda yeni patlamalar olabilir. Ancak, bir kez oluşan martensite düşük sıcaklıklarda büyüme göstermez (15).

İzotermal martensite dönüşümde ise; M_s sıcaklığından daha aşağı sıcaklıklarda yeni martensite kristalleri oluşacağı gibi daha önce oluşanlar da hacimce büyüme gösterebilir (16). İzotermal özellikli martensite faz dönüşümünde oluşan martensite yüzdesinin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 2.2.c'de görülmektedir (12).

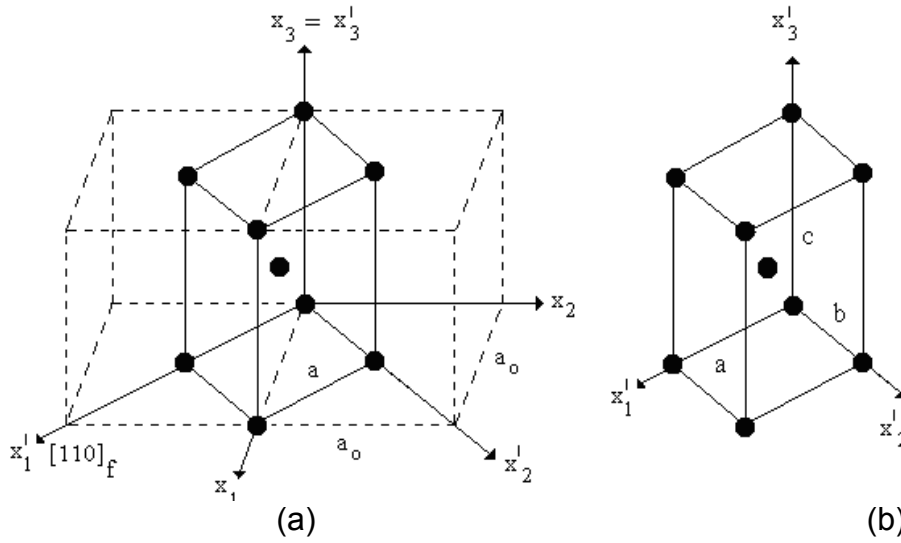


Şekil 2.2. Martensite oluşum yüzdesinin sıcaklık ve zamana bağlı olarak değişimi; (a) Patlamalı atermal (b) Atermal (c) İzotermal

Austenite-martensite faz dönüşümünü meydana getiren fiziksel etkenler, alaşımın kinetik parametreleri üzerinde önemli bir değişime yol açarken atermal ve izotermal dönüşümlerin kinetik parametreleri temelde aynıdır fakat, farklı fiziksel parametreler gerektirir (17-20).

2.2. Martensitik Dönüşümün Kristalografisi

Austenite–martensite faz dönüşümünün kristalografik ilk modeli, 1924'te Bain tarafından oluşturulmuştur (21). Bain'in ortaya koyduğu fcc örgüden bcc (bct) örgüye dönüşüm Şekil 2.3'te yer almaktadır. Şekil 2.3 a, iki fcc birim hücrelerini göstermektedir ve eksenler, temel eksen seçilen X_3 eksenini etrafında 45° döndürülerek bct (cisim merkezli tetragonal) hücre elde edilmiştir. Elde edilen bct birim hücresi Şekil 2.3 b'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Bain dönüşümü a) fcc birim hücresi b) dönüşüm sonrası oluşan bct birim hücresi

Burada fcc örgünün örgü parametresi bct örgüsüne Eş. 2.1 ve Eş. 2.2 deki oranlarla bağlıdır. Eşitliklerdeki a_0 ; austenite (fcc) örgünün örgü parametresi olmak üzere;

$$a_0^2 + a_0^2 = (2a)^2 \quad [2.1]$$

$$a = b = \frac{a_0}{\sqrt{2}}, \quad c = a_0 \quad [2.2]$$

Eş. 2.1 ile elde edilen, fcc ve bct yapılarının örgü parametreleri arasındaki Eş. 2.2 bağıntısına Bain uygunluğu denir. Bu şekilde elde edilen örgü bct'dir. bcc örgü elde etmek için bct örgünün temel eksenlerden ([001] doğrultusu gibi) biri boyunca sıkıştırılması gerekir. Bu durumda diğer iki eksen boyunca da genişleme olacaktır X_3^I eksenini ilk durumdan ~%20 kadar sıkıştırır, X_1^I ve X_2^I de ilk durumdan ~%12 kadar açılırsa bct, bcc'ye dönüşür. bct $\rightarrow$ bcc dönüşümünü sağlayan bu deformasyona da Bain dönüşümü denir.

bct örgüde bir örgü vektörü, $[X'_1, X'_2, X'_3]_b$ ve buna uyan fcc'deki örgü vektörü, $[X_1, X_2, X_3]_f$ olsun. Buna göre, Bain uygunluğu ile her bir örgü vektörü bileşenleri arasında Eş. 2.3, Eş. 2.4 ve Eş. 2.5'teki bağıntılar mevcuttur.

$$(X'_1)_b \cong (X_1 - X_2)_f \quad [2.3]$$

$$(X'_2)_b \cong (X_1 + X_2)_f \quad [2.4]$$

$$(X'_3)_b \cong (X_3)_f \quad [2.5]$$

Bu eşitlikler,

$$\begin{bmatrix} X'_1 \\ X'_2 \\ X'_3 \end{bmatrix}_b = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix}_f \quad [2.6]$$

şeklinde bir matrisle de ifade edilebilir. (3x3) şeklindeki bu matris, Bain uygunluk matrisi olarak adlandırılır. Bu matris C ile gösterilirse;

$$C = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad [2.7]$$

$$\begin{bmatrix} X'_1 \\ X'_2 \\ X'_3 \end{bmatrix}_{bct} = C \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix}_{fcc} \quad [2.8]$$

olur ve C dönüşüm matrisi fcc örgüden bct örgüye geçişi sağlar. bct $\rightarrow$ bcc dönüşümü daha önce de bahsedildiği gibi X_3 eksenini boyunca sıkışma ve X_1, X_2 eksenleri boyunca eşit genişlemelerle gerçekleşir. Temel eksenler boyunca olan dönüşümler, bu eksenlerin son uzunluklarının ilk uzunluklarına

oranı ile verilir ve η_1, η_2, η_3 ile gösterilirler (22). η_1, η_2 ve η_3 bct örgünün eksenleri boyunca olan deformasyon oranları olup, X_1 ve X_2 eksenleri boyunca olan dönüşümler birbirine eşit ($\eta_1=\eta_2$) ve X_3 eksenini boyunca olan dönüşüm (η_3) bunlardan farklıdır. bct yapıyı bcc yapıya dönüştüren dönüşüm matrisi, Bain matrisi (B)'dir. Temel eksenler; bct yapıda $X_1 \rightarrow [100]_{bct}$, $X_2 \rightarrow [010]_{bct}$, $X_3 \rightarrow [001]_{bct}$ iken Bain dönüşümü ile oluşan bcc yapıda,

$$X_{1_{bcc}} = [\eta_1 \ 0 \ 0]_{bct} \quad [2.9]$$

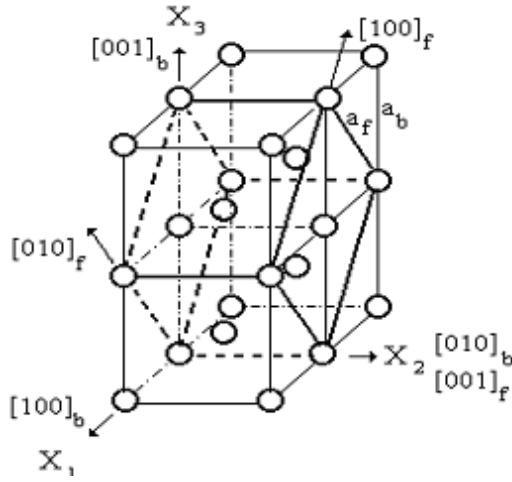
$$X_{2_{bcc}} = [0 \ \eta_2 \ 0]_{bct} \quad [2.10]$$

$$X_{3_{bcc}} = [0 \ 0 \ \eta_3]_{bct} \quad [2.11]$$

olur. Bu dönüşümü sağlayan Bain dönüşümü (3x3)'lük köşegen bir matris ile ifade edilebilir;

$$B = \begin{bmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{bmatrix} \quad (\eta_1 = \eta_2) \quad [2.12]$$

Bain dönüşümü fcc $\rightarrow$ bct (bcc) martensite dönüşümü için ortaya konmuş olmakla birlikte, farklı örgü deformasyonları dikkate alınmak suretiyle diğer martensitik dönüşümlere de uygulanabilir (11). Örneğin, bcc $\rightarrow$ fcc (fct) dönüşümü için austenite fazdaki bcc yapının dört birim hücresi içinde bir fct birim hücresi oluşturulabilir (Şekil 2.4). Burada, her iki yapıdaki dik eksenlerden biri paralel tutulup diğer ikisi ilki etrafında 45° döndürülerek elde edilir. Uygun bütün hesaplar, temel kristal yapının dik koordinat sisteminde yapılır. Elde edilen fcc (veya fct) örgü ve temel bcc örgü arasındaki Bain uygunluğu, sabit eksen belirtilerek ifade edilir. Şekil 2.4'te Bain eksenleri olarak $[001]$ doğrultusu seçilmiştir. Burada, $[010]$ ve $[100]$ doğrultuları da seçilebilirdi.



Şekil 2.4. bcc $\rightarrow$ fct dönüşümü için temel örgü uygunluğu (b ve f indisleri sırasıyla bcc ve fct yapılara aittir)

Ürün fazın sabit eksenini $[001]$ alınarak temel örgü birimleri arasında,

$$X'_1 = -X_1 + X_3 \quad [2.13]$$

$$X'_2 = X_1 + X_3 \quad [2.14]$$

$$X'_3 = X_2 \quad [2.15]$$

bağıntıları elde edilir. Yukarıdaki eşitlikleri doğrultu olarak gösterilirse;

$$X'_{1_{fct}} = [-1 \ 0 \ 1]_{bcc} \quad [2.16]$$

$$X'_{2_{fct}} = [1 \ 0 \ 1]_{bcc} \quad [2.17]$$

$$X'_{3_{fct}} = [0 \ 1 \ 0]_{bcc} \quad [2.18]$$

olur. Bu dönüşümler matris olarak yazıldığında,

$$\begin{bmatrix} X'_1 \\ X'_2 \\ X'_3 \end{bmatrix}_{fct} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix}_{bcc} \quad [2.19]$$

elde edilir. Bu dönüşümü sağlayan dönüşüm matrisi C ise,

$$C = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad [2.20]$$

olarak verilir.

bcc→fcc (fct) dönüşümünde, fcc birim hücrenin eksen uzunluğu a_f , bcc hücrenin eksen uzunluğu a_b olmak üzere temel eksenlerdeki dönüşümler;

$$\eta_1 = \eta_2 = \frac{a_f}{a_b \sqrt{2}} \quad [2.21]$$

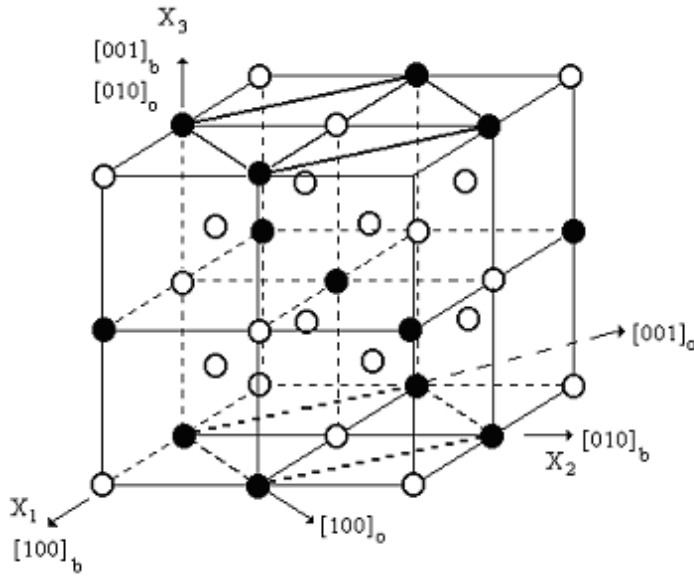
ve

$$\eta_3 = \frac{a_f}{a_b} \quad [2.22]$$

şeklinde verilir (23). Eğer, atomik hacim sabit kalırsa, X_3' eksenindeki genişleme %26 civarında, X_1' ve X_2' eksenlerindeki büzülme ise %11 civarında olur. bcc→fcc dönüşümü, fcc → bcc dönüşümünde olduğu gibi, (3x3)'lük diyagonal matris ile ifade edilir;

$$B = \begin{bmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{bmatrix} \quad [2.23]$$

bcc yapıdan ortorombik yapıya dönüşüm ise, fcc → bcc ve bcc → fcc Bain dönüşümlerindeki gibi gösterilir. Burada, sekiz bcc birim hücresi içinde bir ortorombik birim hücre seçilir. Bu dönüşüm Şekil 2.5'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5. bcc $\rightarrow$ ortorombik dönüşümü için temel örgü bağımlılığı (b ve o indisleri sırasıyla bcc ve ortorombik yapılara aittir).

bcc birim hücresindeki temel eksenlerle ortorombik hücre eksenleri arasında;

$$X'_1 = X_1 + X_2 \quad [2.24]$$

$$X'_2 = 2X_3 \quad [2.25]$$

$$X'_3 = -X_1 + X_2 \quad [2.26]$$

bağıntıları vardır.

Bu eşitliklerin matris gösterimi,

$$\begin{bmatrix} X'_1 \\ X'_2 \\ X'_3 \end{bmatrix}_{ort} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ -1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix}_{bcc} \quad [2.27]$$

şeklindedir. Dönüşüm matrisi C ise,

$$C = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ -1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad [2.28]$$

olarak verilir. Elde edilen örgü daima ortorombiktir. Fakat atom büyüklükleri etkisinden dolayı monoklinik yapıya dönüşebilir. Ortorombik birim hücrenin $\{001\}$ baz düzlemleri ana fazın $\{001\}_b$ düzlemlerinden türetilir. Ortorombik hücrenin eksen uzunlukları a_0 , b_0 , c_0 ve bcc hücrenin eksen uzunluğu a_b olmak üzere, temel eksen dönüşümleri,

$$\eta_1 = \frac{a_0}{a_b \sqrt{2}} \quad [2.29]$$

$$\eta_2 = \frac{b_0}{2a_b} \quad [2.30]$$

$$\eta_3 = \frac{c_0}{a_b \sqrt{2}} \quad [2.31]$$

olarak verilir.

2.3. Martensitik Dönüşümün Termodinamiği

Austenite kristal yapı T_0 sıcaklığında termodinamik dengededir. Dönüşümün önemli kinetik parametresi olan T_0 denge sıcaklığında austenite ve martensite fazın serbest enerjileri eşittir. Kristal yapı bu T_0 sıcaklığından hızla soğutulursa kritik bir M_s sıcaklığından sonra, austenite kristal yapı içerisinde martensite yapı oluşmaya başlar. Denge sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda iki faz arasındaki serbest enerji farkı sıfırdan büyüktür ve martensite fazın serbest enerjisi daha küçük olduğundan, minimum enerji kuralına göre martensite faz daha karardır. Denge sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda ise bu fark sıfırdan küçük ve austenite faz daha karardır. Eğer her iki faz arasındaki kimyasal serbest enerji farkı, kimyasal olmayan serbest enerjiden

büyük değilse dönüşüm gerçekleşmez (Şekil 2.6). Diğer bir deyişle sürücü kuvvet gereklidir (24). $(T_0 - M_s)$ sıcaklık farkı, fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjiyi belirler. Bu anda dışarıdan uygulanacak bir mekanik zor ile, M_s sıcaklığı T_0 sıcaklığının çok altına düşmeden dönüşüm başlayabilir. Dışarıdan uygulanan bu mekanik zor, M_s 'yi arttırdığı gibi dönüşen hacim miktarını da artırır (24,25).



Şekil 2.6. Austenite ve martensite fazın kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklık ve martensitik dönüşümle ilişkisi

Martensitik dönüşümünde, dönüşüm öncesi ve sonrası kristal yapılar farklı olduğundan sistem içerisinde hacim değişikliği gerçekleşir. Termodinamiğin birinci kanununa göre; sabit bir P basıncına karşı iş yaparak V_1 'den V_2 'ye hacim değiştiren kapalı bir sistemin iç enerjisi de E_1 'den E_2 'ye değişir. Bu durumda ΔE iç enerji değişimi;

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta Q - P(V_2 - V_1) \quad [2.32]$$

olur.

Böyle bir değişim esnasında sistemin ısı enerjisindeki değişim ΔQ ;

$$\Delta Q = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \quad [2.33]$$

olarak hesaplanır. $(E + PV)$ terimlerinden oluşan bu ifadeye “entalpi” adı verilir. Bu durumda sistemin ısı enerjisindeki değişim ilk ve son termodinamik durumlardaki entalpilerinin farkına eşittir. Entalpi H ile gösterildiğine göre;

$$H = E + PV \quad [2.34]$$

$$\Delta Q = H_2 - H_1 \quad [2.35]$$

bağıntıları yazılabilir (26).

Genellikle faz dönüşümleri, sabit basınç altında sabit sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu bakımdan sabit sıcaklıkta entropi değişiminin hesaplanması önemlidir. Buna göre, sabit basınçta entalpi ifadesinin türevi;

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad [2.36]$$

şeklinde dir. Termodinamiğin birinci kanunu,

$$\Delta E = \Delta Q - P\Delta V \quad [2.37]$$

şeklinde yazılırsa;

$$\Delta H = \Delta Q \quad [2.38]$$

bulunur.

Sabit basınçta entalpi değişimi bilinirken, entropi değişimi de

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad [2.39]$$

denklemleri ile hesaplanabilir (26). Prado ve arkadaşları, entalpi değişimini,

$$\Delta S_{M \rightarrow A} = \Delta H_{M \rightarrow A} / T_0 \quad [2.40]$$

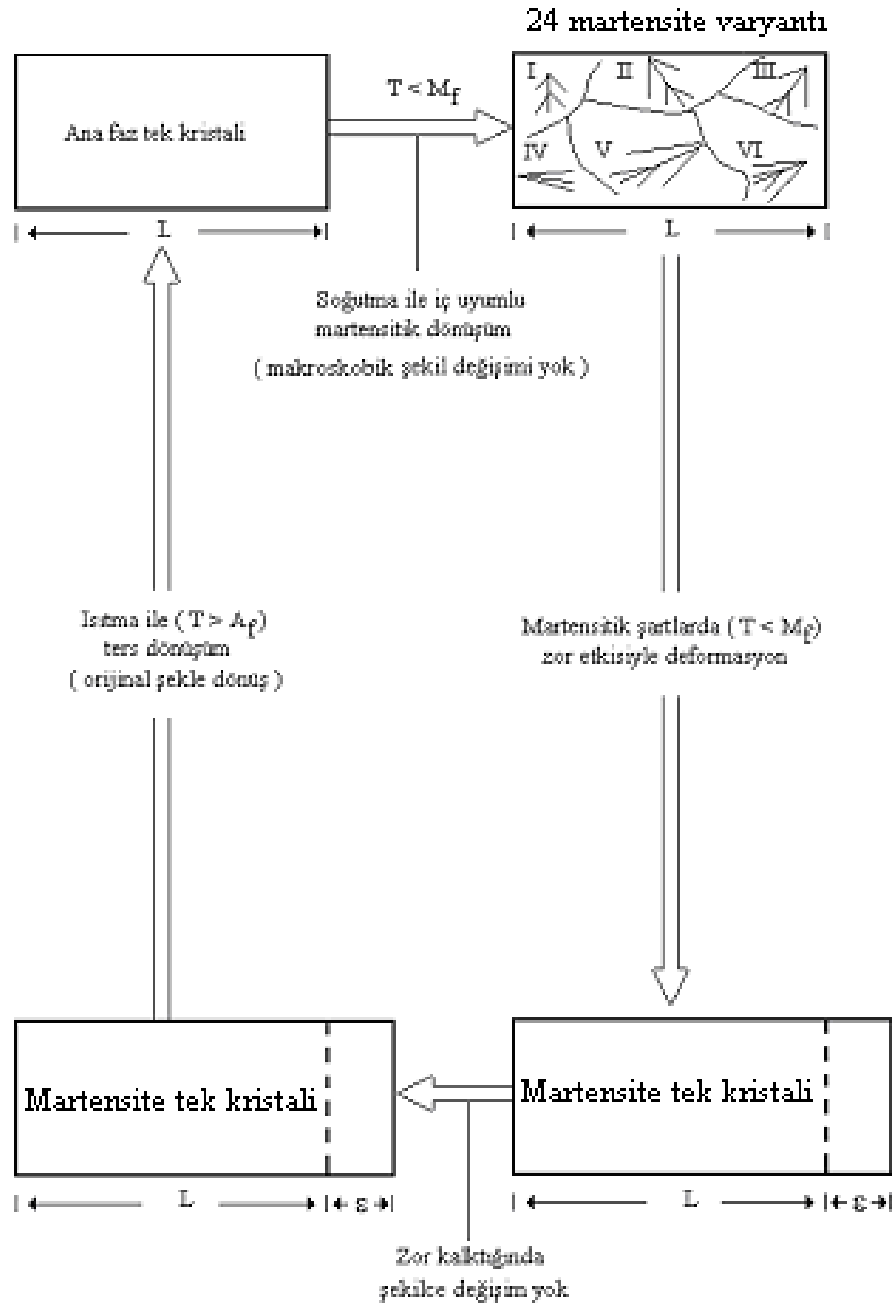
formülüyle hesaplamışlardır (27). İfadedeki M martensite fazı, A austenite fazı, T_0 ise denge sıcaklığını temsil eder.

3. ŞEKİL HATIRLAMA OLAYI VE MEKANİZMASI

Şekil hatırlama olayı; malzemenin düşük sıcaklıklarda şeklinin belli oranlarda deforme edilmesine rağmen, yüksek sıcaklıklarda orijinal şekline dönebilmesi olarak tanımlanır. Şekil hatırlama etkisi alaşımın termoelastik dönüşüm sergileyebilmesi ile ilgilidir. Termoelastik dönüşümlerde sadece orijinal kristal yapı ve yönelimi eski halini almakla kalmayıp mikroyapı da eski halini hatırlar (28). Bu tür dönüşümlerde, sıcaklık düşürüldükçe martensite plakaları oluşup büyürler. Bu plakalar soğutma işleminin devam etmesiyle birbirlerine ya da tane sınırına ulaşıncaya kadar büyümeye devam ederler. Sıcaklık yükseltildiğinde ise ara yüzeyin geri hareketiyle martensitik oluşumlar büzülerek ana faza dönüşür.

Şekil hatırlama olayı gözlenmeyen martensitik dönüşümlerde ise soğutma sırasında oluşan martensite plakaların büyüme yüzdesi sınırlıdır. Oluşan bu martensite plakalar yapı içinde sabitlenmiş olarak kalır (29). Malzeme ısıtılsa dahi oluşan plakalar austenite faza dönüşemez. Şekil hatırlamanın gözlenebilmesi için dönüşüm yüzdesinin yüksek olması gereklidir. Sonuç olarak termoelastik dönüşüm sergilemeyen bu tür malzemeler şekil hatırlama etkisi gösteremez.

Şekil hatırlamalı alaşımlar M_f sıcaklığını altında mekanik olarak deforme edilirlse, ısıtıla kadar deforme edilmiş şekillerini korurlar. Malzeme A_f sıcaklığının üzerine kadar ısıtıldığında deformasyon etkisini kaybeder. Alaşım austenite haldeki orijinal şeklini kazanır (30). Bu mekanizma Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir (31).

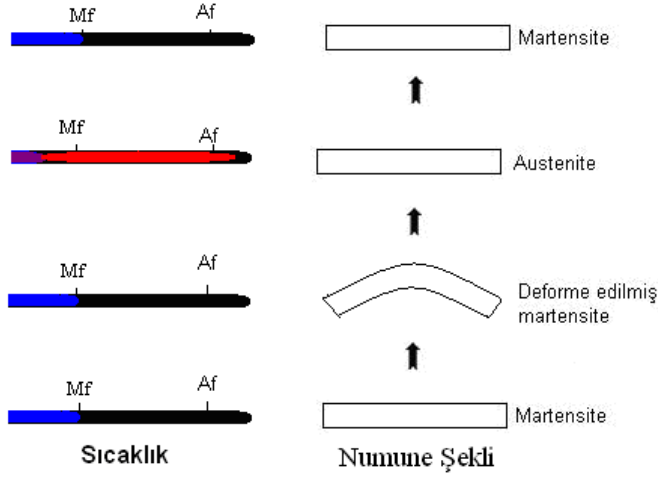


Şekil 3.1. Şekil hatırlama olayının mekanizması

3.1. Tek Yönlü Şekil Hatırlama Olayı

Şekil hatırlamalı bir alaşımın, soğutma üzerine yapısının martensite'e dönüşmesine rağmen herhangi bir şekil değişimine uğramaması bir yönlü şekil hatırlama olayıdır. Numune martensite fazdayken deforme edildiğinde bu şekil bozukluğunu ısıtılana kadar muhafaza eder (32). Fakat ısıtılmış bu

malzeme, martensite faza döndüğünde deforme edilmiş şeklini kendiliğinden kazanamaz. Deforme edilmiş şeklin kazanılabilmesi yeniden deformasyonla mümkündür. Şekil 3.2’de tek yönlü şekil hatırlama olayının mekanizması verilmiştir.



Şekil 3.2. Tek yönlü şekil hatırlama olayı

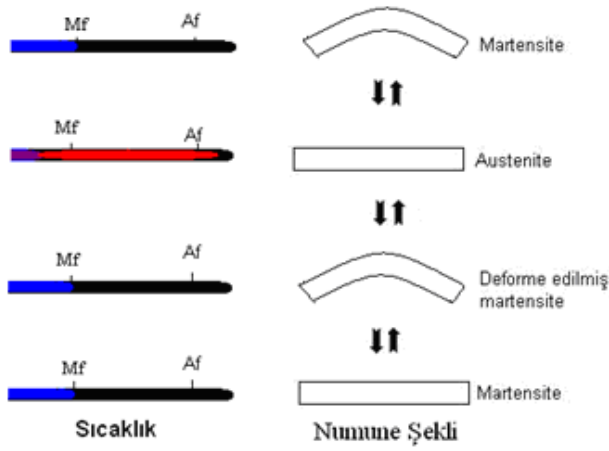
Şekle göre, martensite bitiş sıcaklığının altında çubuk şeklindeki cisim, bu sıcaklıkta bükülerek yay şekline getirilmiştir. Daha sonra bu yay, austenite bitiş sıcaklığının üzerine çıkarıldığında orijinal hali olan çubuk şekline geri dönmektedir. Tekrar martensite başlama sıcaklığının altına soğutulduğunda ise orijinal şeklini korumaktadır (33).

3.2. Çift Yönlü Şekil Hatırlama Olayı

Şekil hatırlamalı alaşımlarda gözlenen dönüşüm uygulanan zor ve sıcaklık etkisine bağlı olarak çift yönlülük (tersinirlik) gösterir. Tersinirlik nedeniyle bu alaşımlar diğer alaşım sistemlerinden farklı mekaniksel davranış sergilerler (34).

Tersinir şekil hatırlama olayının mekanizması Şekil 3.3’te şematik olarak gösterilmiştir. M_f sıcaklığının altında tamamen martensite fazdaki bir numuneye dışarıdan zor uygulanarak şekli değiştirilebilir. Uygulanan zor

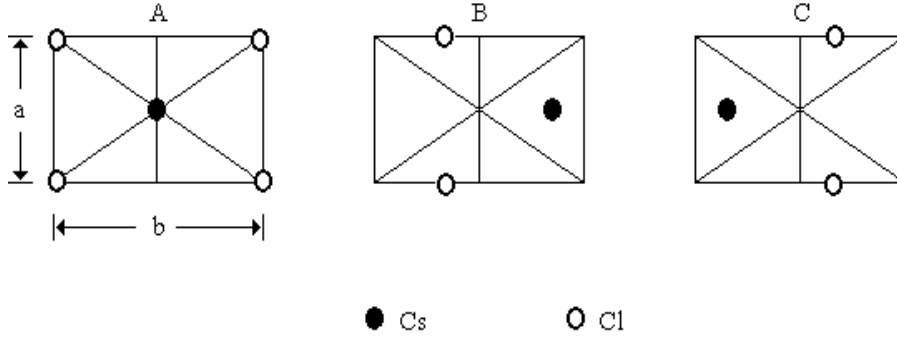
kaldırıldıktan sonra numune sıcaklığı A_f 'nin üstüne yükseltildiğinde deformasyonla kazanılan şekil yok olur ve malzeme orijinal şeklini alır. Sıcaklık tekrar M_f 'nin altına düşürülürse deforme edilmiş şekil yeniden kazanılır. Bu durum iki yönlü şekil hatırlama olayının sonucudur. Malzeme, ısıtma ve soğutma işlemlerinin tekrarlanması durumunda oluşan fazın şeklini alır.



Şekil 3.3. Çift yönlü şekil hatırlama olayının şematik gösterimi

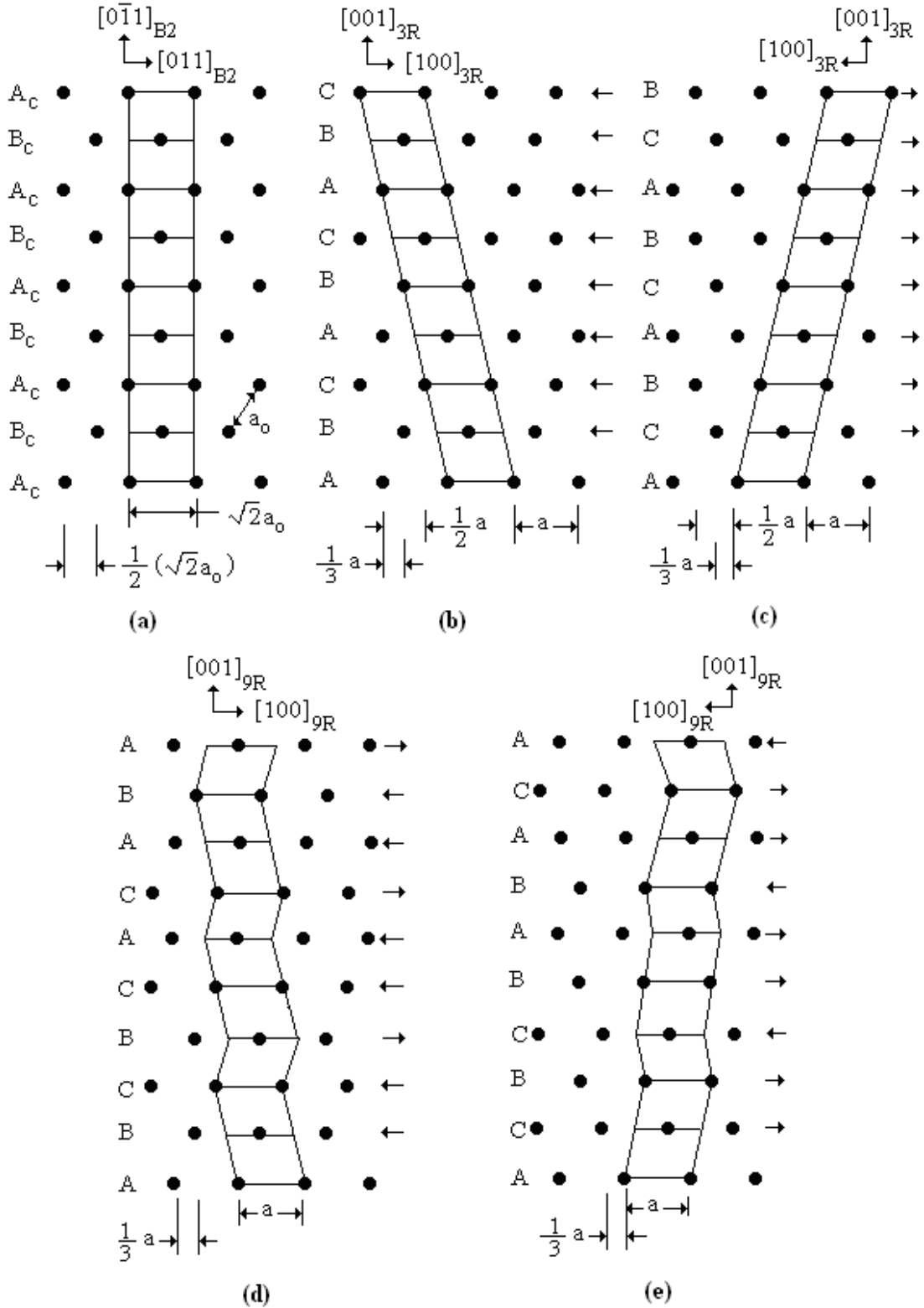
3.3. Dönüşümün Kristalografisi

Şekil hatırlama olayı gösteren alaşımlarda ana fazın (110) düzlemi, hekzagonal distorsiyon sonucu bozulur ve bir kesme yardımıyla [110] doğrultusuna dik kaydırma yapılırsa; düzlemdeki atomlar martensite fazdaki kararlı denge konumlarına yerleşirler. Böylece, $(110)_{bcc}$ düzlemi üzerindeki atomik konumlar Şekil 3.4'te görüldüğü gibi değişir. Bu değişim sonunda elde edilen martensite yapısı, şekildeki üç tip (A, B, C) atomik düzlemin [110] doğrultusundaki farklı yığılım düzeniyle temsil edilir.



Şekil 3.4. B2 tipi β_2 ana fazdan üretilen periyodik tabakalı martensite yapıda sıkı-paket düzlemlerinin üç tipi

Termoelastik martensite dönüşümünden meydana gelen bütün şekil hatırlamalı alaşımların ana fazı, temel olarak bcc yapılı süper örgülü yapılara sahiptir. B2 süper örgülü austenite fazdan elde edilebilecek periyodik yığılmalı martensitik yapılar Şekil 3.5'te gösterilmektedir. Austenite yapının $\left(0\bar{1}1\right)_{B2}$ düzlemine göre yığılım düzeni Şekil 3.5 a'da görülmektedir. Eğer iki komşu düzlem arasındaki bağıl yer değiştirme $a/3$ veya $2a/3$ oluncaya kadar $\left[0\bar{1}1\right]_{B2}$ doğrultusunda bir kesme uygulanırsa, kristal yapı Şekil 3.5 b'deki 3R yapısına dönüşür. Kesmeler, $[011]_{B2}$ doğrultusunda uygulanırsa, Şekil 3.5 b'de gösterilen yapıyla ikiz ilişkili ve kristalografik olarak eşdeğer bir yapı elde edilir (Şekil 3.5 c). Gerçekte, iki komşu düzlem arasındaki yer değiştirme $a/6$ veya $-a/6$ 'dır. Bu yer değiştirmeleri sağlayan kesmeler 2'ye 1 düzeninde $((\bar{2}1)_3)$ uygulanırsa, Şekil 3.5 d'deki 9R (ABCBCACAB) yapısı, 1'e 2 düzeninde $((\bar{1}2)_3)$ uygulanırsa 9R (ACBCBABAC) yapısı elde edilir (Şekil 3.5 e) (11).

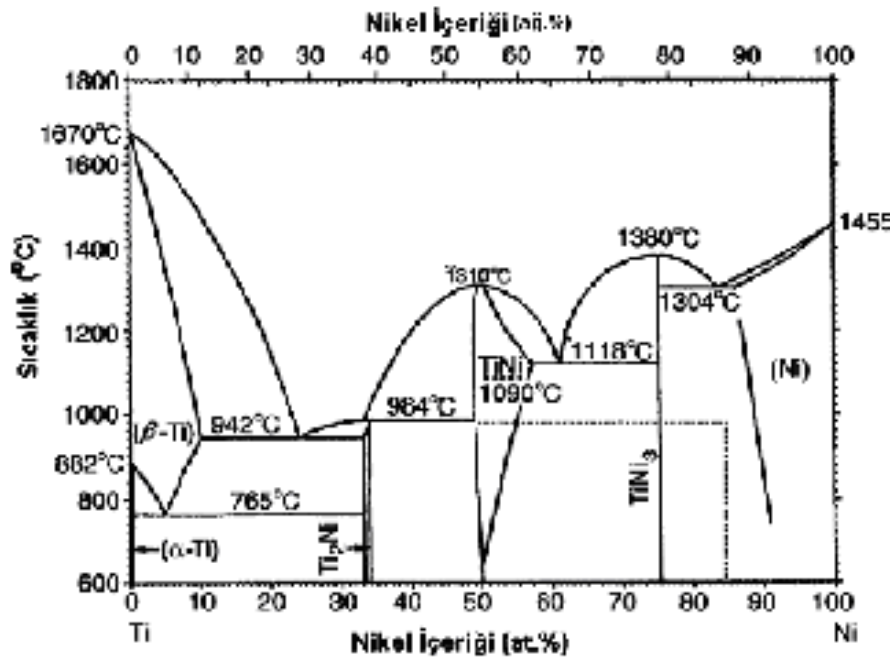


Şekil 3.5. Ana faz $(0\bar{1}1)\beta$ ve martensite fazın (001) düzlemlerinin yığılım düzeni a) B2, b) 3R(ABC), c) 3R(ACB), d) 9R(ABCBCACAB), e) 9R(ACBCBABAC)

3.4. Alaşımın Faz Diyagramı

Sıcaklık ve alaşımı oluşturan elementlerin yüzdelere bağlı olarak malzemede meydana gelen değişikliklerin gösterildiği diyagramlara faz diyagramları denir. Bu diyagramlar soğuma diyagramları yardımıyla elde edilir. Endüstriyel alaşımlar çoğunlukla iki bileşenli olduğundan, örneğin; Cu ve Ni gibi, iki boyutlu denge diyagramına gerek vardır. Bunların yatay eksen bileşimi yüzdeyi, dikey eksen ise sıcaklığı belirtir (35).

Şekil 3.6'da NiTi alaşımına ait faz diyagramı görülmektedir (36). NiTi sisteminin üç tane denge fazı vardır. Bunlar Ni_3Ti , NiTi ve $NiTi_2$ fazlarıdır. Ni_3Ti sıkı paketli hekzagonal süper örgüye, $NiTi_2$ hücre başına 96 atom bulunan yüz merkezli kübik yapıya sahiptir (37,38). NiTi alaşımının üçüncü denge fazı ise martensitik dönüşüm olarak adlandırılan yüksek ve alçak sıcaklık kristal yapısıdır (39). Bu dönüşüm şekil hatırlama etkisi gösterir. Yüksek sıcaklık fazı austenite B2, düşük sıcaklık fazı martensite B19'(monoklinik) yapıdadır (40).



Şekil 3.6. İkili NiTi alaşımının faz diyagramı

Ters dönüşebilir ve difüzyonsuz martensite dönüşümü 50-100°C sıcaklık aralığında matristeki Ni içeriğinin fonksiyonu olarak oluşur (41). Ni oranının atomik olarak %0,1 lik değişimi bile dönüşüm sıcaklığını ~10°C değiştirir (4). Düşük sıcaklıklarda Ni'in çözünürlüğünün azalması, yarı kararlı Ni_4Ti_3 çökelti fazının yayılmasına neden olur (42). 300-600°C arasındaki tavlama bu fazın irileşmesine ve sonuç olarak, Ni_3Ti kararlı fazına dönüşmesine neden olur ve bu çökelti fazları kaybolur. Özellikle ince şekilde yayılmış olan Ni_4Ti_3 çökeltisi martensitik dönüşümde güçlü etkiye sahiptir (41).

4. MATERYAL VE METOT

Kimyasal kompozisyonu Ni-%45,2Ti olan şekil hatırlamalı NiTi alaşımı üzerinde ısıtıl işlem etkilerinin incelendiği bu çalışmada kullanılan alaşım, Memory Metalle GmbH (Almanya) firmasından sağlandı. Bu alaşım 150mm uzunluğunda, 1,1mm çapında tel şeklindedir.

Tek yönlü şekil hatırlama olayı gösteren alaşım, farklı sıcaklıklarda homojenleştirme işlemine tabi tutuldu. Ardından hava su ve sıvı azot ortamlarında soğutularak bu işlemlerin yapı üzerindeki etkilerini inceleyebilmek için aşağıdaki ölçümler yapıldı;

- i. X-ışını toz difraksiyon ölçümü,
- ii. Optik mikroskopuyla metalografik gözlemler,
- iii. Termal analiz ölçümleri;
TGA ölçümü,

Aktivasyon enerjilerinin, dönüşüm sıcaklıklarının, dönüşüm entalpi ve entropi değişimlerinin belirlenmesi için Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ölçümleri.

4.1. X-ışını Toz Difraksiyonu (XRD)

Kristaller, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde bir araya gelen atomların meydana getirdikleri düzeninin üç boyutlu uzayda tekrarı ile oluşur. X-ışını difraksiyon metodu kristal yapıların ve fazların belirlenmesi için iyi bir tekniktir. Kristalin yapı tayini, cismin difraksiyon deseninden belirlenir. Kristal olan katılarda numunenin özelliğini belirleyecek olan keskin ve şiddetli pikler indisenerek örgü parametreleri ve kristal yapılar tespit edilir. Birim hücrenin büyüklüğü ve şekli difraksiyon desenindeki çizgilerin açısal olarak yerlerini gösterir ve birim hücre içindeki atomların düzenlenimleri çizgilerin göreceli şiddetlerini tayin eder (43).

Bu çalışmada, tel şeklindeki malzeme öğelenerek toz haline getirildi. Malzemeye ait difraksiyon deseni bilgisayar kontrollü Bruker D8 Advance (XRD) difraktometresinde Cu-K α ($\lambda=1,5418$ Å) ışınması kullanılarak tarama hızı 7°/dk olmak üzere $2\theta=25^\circ$ den 90° ye kadar alındı. Oda sıcaklığında alınan ölçümlerin literatür karşılaştırması EVA programı kullanılarak yapılmıştır. Örgü parametreleri ise TOPAS 2.1 programı ile hesaplanmıştır.

4.2. Optik Mikroskop

Malzeme yüzeyinde meydana gelen yapıları görüntüleyebilmek amacıyla, optik mikroskopla resimler alınmıştır. Optik mikroskop gözlemleri için 1,1mm çapındaki alaşımdan, yaklaşık 2mm uzunluğunda parçalar elde edildi. Bu parçalar, işlem kolaylığı sağlayabilmek için bakalit içerisine sabitlenerek farklı büyüklükteki zımparalarla yüzey alanı hemen hemen daire merkezine kadar zımparalandı, temizlendi ve parlatıldı. Parlatılan bu numuneler, 20ml HF+20ml HNO₃+10ml H₂O ve 20ml HF+20ml HNO₃+20ml H₂O çözeltisi ile dağlandıktan sonra yüzey morfolojisinde meydana gelebilecek değişimleri gözleyebilmek amacıyla Panasonic dijital kamera bağlantılı Prior marka optik mikroskop kullanılarak metalografik gözlemler yapıldı.

4.3. Termal Analiz Teknikleri

Termal analiz, maddenin kütle, entalpi gibi bazı özelliklerinde sıcaklıkla oluşabilecek değişimleri ölçen teknik olarak tanımlanır. Termal analiz yöntemlerinden başlıcaları; Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) dır.

Termal ölçümlerin esası, teknik olarak iki numunenin karşılaştırılmasına dayanır. Termal analiz metodlarının teorileri termodinamik kanunlar ile açıklanabildiği için, ölçüm sonuçları kullanılarak bazı termodinamik parametreler de teorik olarak hesaplanabilir.

Bu çalışmada, DSC, TGA ölçümleri için analizör olarak bilgisayar kontrollü TA Instrument Q600 (TGA) ve TA Instrument 2010 (DSC) model cihazlar kullanılmıştır.

4.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Numune kütlesinde sıcaklıkla oluşacak değişim, Termogravimetrik Analiz (TGA) ile ölçülür. Alınan sıcaklık-kütle değişim eğrilerine termogram adı verilir. Malzemedeki kütle değişiminin nedeni genel olarak; su gibi uçucu bileşenlerin malzeme yüzeyinden ayrışmasıyla gözlenen kütle kayıpları veya maddenin oksitlenmesi ile oluşacak kütle artışlarıdır.

Bu deneyde, kütlesi 17,871mg olan toz numune normal atmosfer ortamında sabit ısıtma hızı ile ısıtılma tabi tutulmuştur. Alınan termogram üzerinden malzemenin 500°C, 700°C, 900°C'deki kütle değişimleri belirlenmiştir.

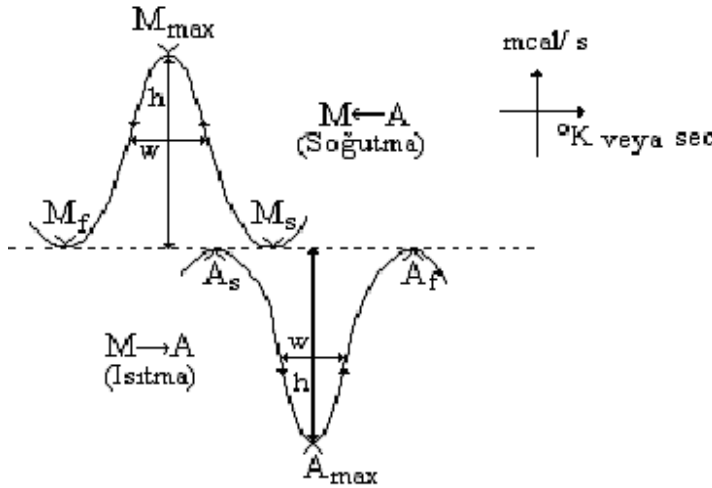
4.3.2. Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC)

Austenite-martensite faz dönüşümünü meydana getiren fiziksel etkenler alaşımın kinetik parametreleri üzerinde önemli bir değişime yol açar. Martensitik dönüşüm için tanımlanan faz geçiş sıcaklıkları deneysel termodinamik metodlar ile bulunabilmektedir. Faz geçiş sıcaklıklarından faydalanarak maddenin fiziksel özelliklerine ait bazı kinetik parametreleri de (entalpi, entropi, aktivasyon enerjisi gibi) teorik olarak hesaplanabilir.

DSC ölçümlerinden, maddenin sıcaklık değişimine bağlı olarak ısı değişimi hesaplanır. DSC ölçümleri, verilen sıcaklık aralıklarında örnekte oluşan enerji değişimi ile referans numunedeki enerji değişimini karşılaştırma işlemlerini içerir. Bu ölçümler, izotermal dönüşümler için çok düşük sıcaklık aralıklarında hassas sonuçlar verir. Numunedeki enerji değişimi endotermik ve/veya ekzotermik reaksiyon şeklinde görülür. DSC ölçümlerinde ortaya çıkan ilk

endotermik pik A_s ; austenite fazın başlangıç, A_f ise bitiş sıcaklığıdır. İlk ekzotermik pik M_s ; martensite fazın başlangıç, M_f ise bitiş sıcaklığıdır. A_{max} ve M_{max} ise bu fazların maksimum değerleridir. Pik şiddetlerinin maksimum değerlerinin ısıtma hızlarına göre farklı yerlerde çıkması sonucunda aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. DSC eğrilerinden A_s , A_f , M_s ve M_f sıcaklıklarının nasıl bulunacağı Şekil 4.1'de gösterilmektedir (44).

Bu çalışmada kullanılan NiTi alaşımının DSC ölçümleri için yaklaşık 10-14mg kütleli 2mm uzunluğunda parça numuneler elde edildi. Kesim esnasında oluşan zor/zorlanma etkisinin ortadan kaldırılması ve homojenleşmenin sağlanması için numuneler 900°C, 700°C ve 500°C'de 30 dakika tavlandı. Sonra hava, su ve sıvı azot ortamında soğutulan bu numunelerin normal atmosfer ortamında 5K/dk, 10K/dk, 15K/dk, ve 20K/dk farklı ısıtma hızlarında DSC ölçümleri alınmıştır.

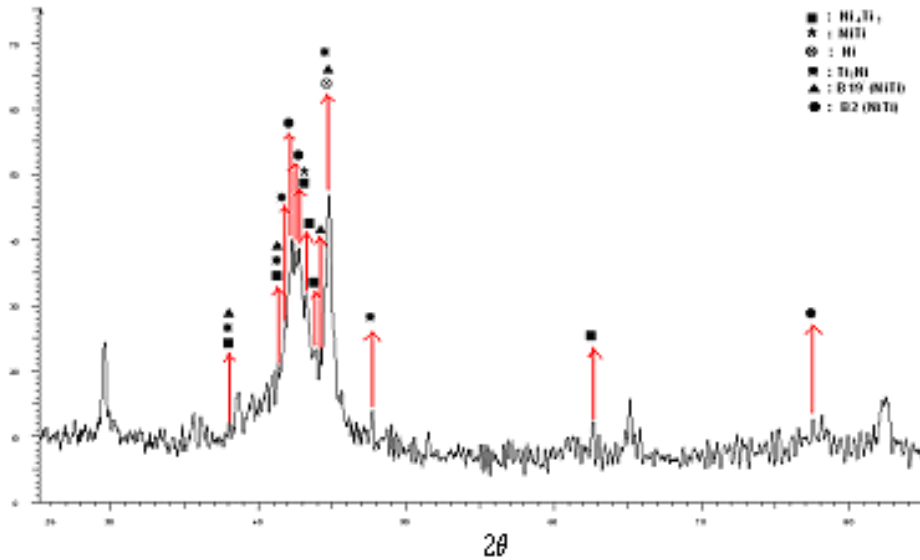


Şekil 4.1. h; pik yüksekliği, w; 1/2 yükseklikteki pik genişliği ve M_s , M_{max} , M_f , A_s , A_{max} , A_f dönüşüm sıcaklıkları olmak üzere martensite(M)→austenite(A) ve A→M dönüşümlerinin şematik DSC eğrisindeki tanımları

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Kristalografik Ölçüm Sonuçları

Bu çalışmada, tel şeklindeki malzeme öğelenerek toz haline getirildi. Saçılma deneyi bilgisayar kontrollü Bruker D8 Advance (XRD) difraktometresinde Cu- K_{α} ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak yapıldı. Ölçümler, tarama hızı $7^{\circ}/\text{dk}$ olmak üzere $2\theta=25^{\circ}$ den 90° 'ye kadar alındı. Oda sıcaklığında alınan ölçümlerden elde edilen verilerin literatür karşılaştırması EVA programı, örgü parametreleri ise TOPAS 2.1 programı kullanılarak yapılmıştır. Alınan X-ışını toz difraksiyon deseni Şekil 5.1'de verilmiştir.



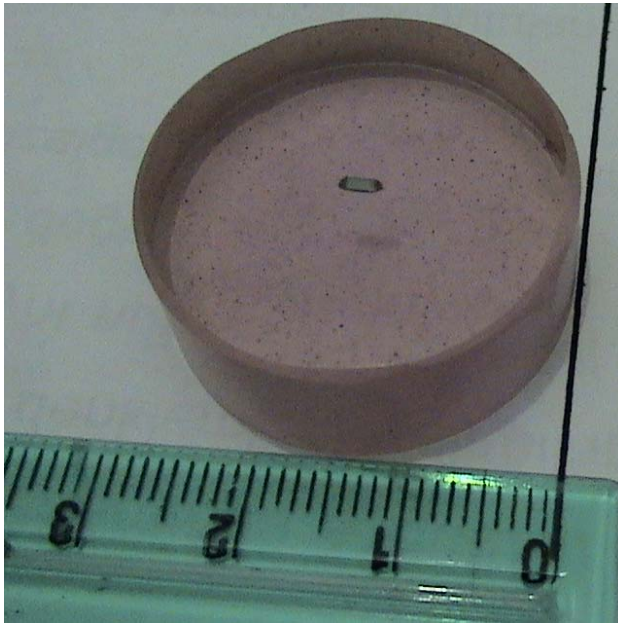
Şekil 5.1. X-Işını toz difraksiyon deseni

Nikelce zengin NiTi alaşımı, karakteristik olarak 40° - 45° arasında temel piklere sahip olup, bu piklerin yapı içerisinde birbirine çok yakın olduğu saptanmıştır. Ayrıca, Ni, NiTi, Ni_4Ti_3 , Ti_2Ni , B19' (NiTi), B2 (NiTi) yapı piklerinin aynı bölgede olması nedeniyle, saçılma grafiğinde keskin pikler yerine kalın bir pik oluşmaktadır. Örgü parametreleri $a=2,77\text{\AA}$, $b=4,94\text{\AA}$, $c=4,01\text{\AA}$ ve $\alpha=88.66(^{\circ})$ olarak hesaplanmıştır. Örgü parametreleri hesaplanırken literatürde belirtildiği gibi, yapısının monoklinik ve uzay

grubunun $P2_1/m$ olduğu dikkate alınmıştır (40). Elde edilen örgü parametrelerinin literatür ile uyum içinde olduğu görölmektedir (45).

5.2. Optik Mikroskop Ölçüm Sonuçları

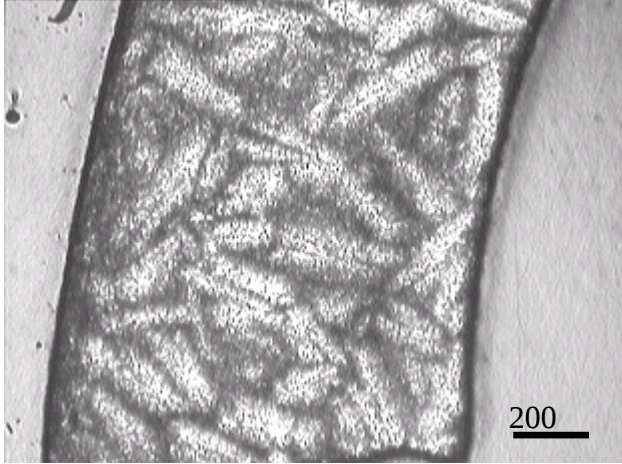
Üzerinde çalışılan tel şeklindeki Ni-%45,2Ti alaşımından 3-5mm uzunluğunda parçalar kesilip bakalit içine sabitlenmiştir. Elde edilen yaklaşık 1,1mm çapındaki silindirik tel, yüzey fotoğrafları çekimi yapabilmek için hemen hemen daire merkezlerine kadar zımparalanmış ve numunelerin yüzey alanı genişletilmiştir. İşlem kolaylığı sağlamak için bakalitlenen numunelerden birine ait fotoğraf Resim 5.1’de görölmektedir.



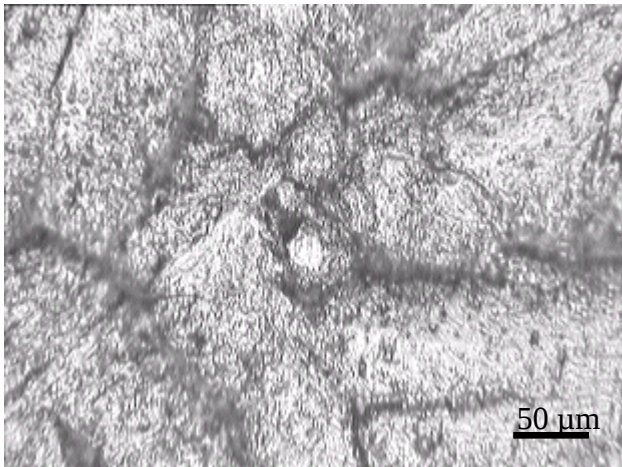
Resim 5.1. Bakalit içersine sabitlenmiş numune

Zımparalanarak yüzeyi parlatılan numune aşağıda verilen iki farklı çözeltiyle dağılandı. 20ml (HF)+20ml (HNO₃)+10ml (H₂O) çözeltisi ile dağılanan numunenin optik mikroskop resimleri Resim 5.2 ve Resim 5.3’te yer almaktadır. Resimlerdeki ölçeklemelere göre numunenin kalınlığı yaklaşık olarak 1,1mm’dir. Fotoğraflarda tane sınırlarının belirgin, tanelerin çubuksu ve dikdörtgen biçiminde olduğu gözlenmektedir. Belirli bir yönetime sahip

olmayan bu tanelerin ortalama büyüklüğü yaklaşık olarak $1,8\mu\text{m} \times 0,5\mu\text{m}$ olmakla beraber daha büyük ve daha küçük taneler de göze çarpmaktadır.

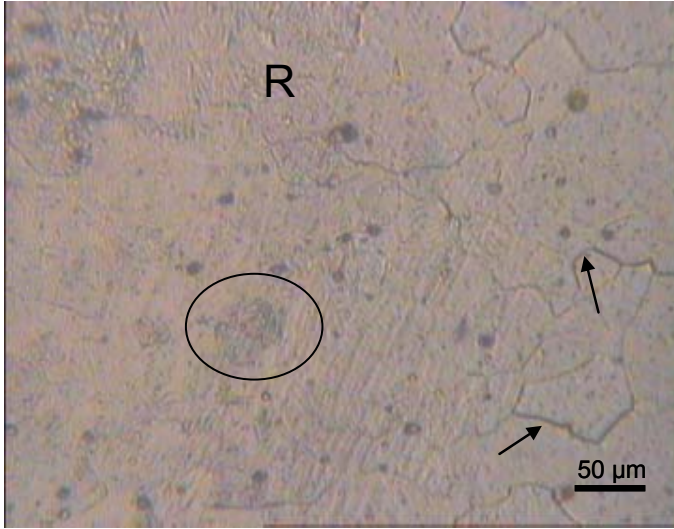


Resim 5.2. NiTi numunesinin oda sıcaklığında, x50 büyütmeyle alınmış yüzey fotoğrafı

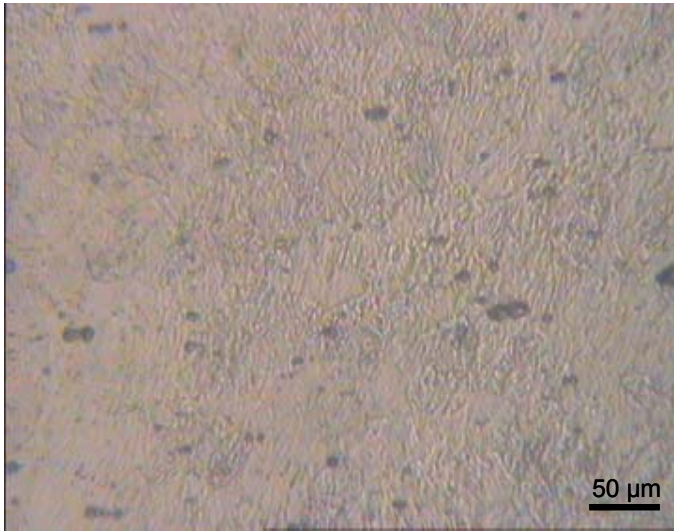


Resim 5.3. NiTi numunesinin oda sıcaklığında, x400 büyütmeyle alınmış yüzey fotoğrafı

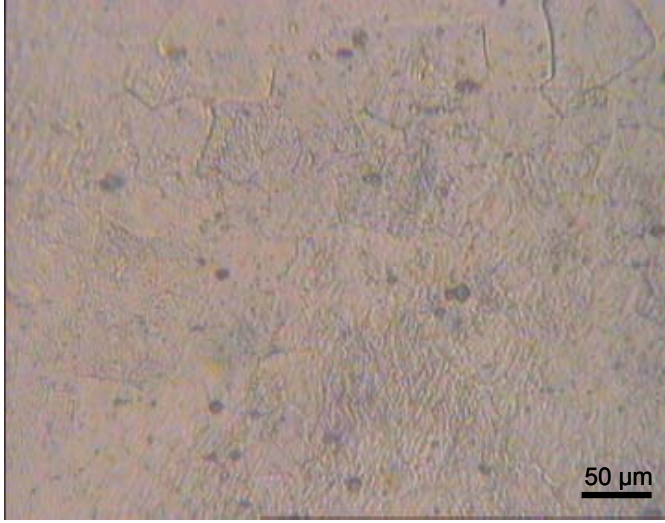
Resim 5.4, Resim 5.5, Resim 5.6'da ise 20ml (HF)+20ml (HNO₃)+20ml (H₂O) dağlayıcısıyla elde edilmiş fotoğraflar yer almaktadır. Bu resimler literatürle karşılaştırıldığında; ok ile gösterilmiş, tane sınırları boyunca yer alan oluşumların Ni₄Ti₃ çökelti fazı, çubuk şeklindeki kabartıların R faz, daire içine alınmış kısımların Ti₂Ni ve koyu siyah bölgelerin gözenek olduğu tespit edilmiştir (46).



Resim 5.4. NiTi alaşımından oda sıcaklığında, HF+HNO₃+H₂O dağlayıcısı ile elde edilen optik resim (X400 büyütme)



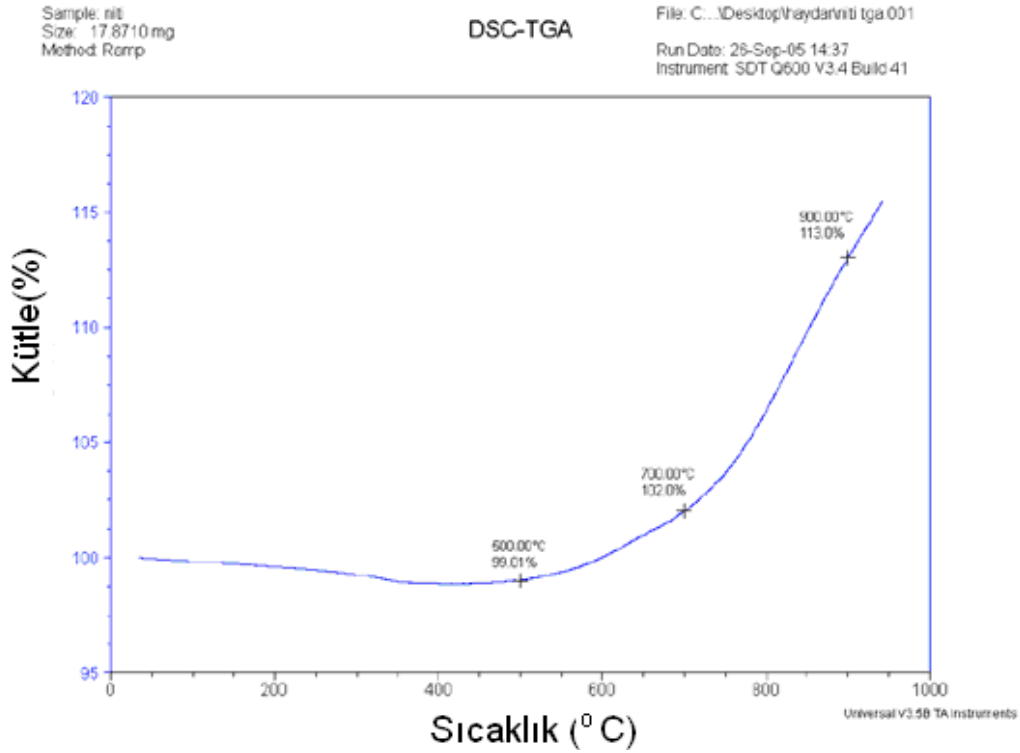
Resim 5.5. NiTi alaşımından oda sıcaklığında, HF+HNO₃+H₂O dağlayıcısı ile elde edilen optik resim (X400 büyütme)



Resim 5.6. NiTi alaşımından oda sıcaklığında, HF+HNO₃+H₂O dağlayıcısı ile elde edilen optik resim (X400 büyütme)

5.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Bu çalışmada, ısııl işlemler etkisiyle malzeme kütlesinde oluşabilecek değişimi belirleme amacı ile termogravimetrik analiz (TGA) lm yapıldı. Ni-%45,2Ti alaşımının 17,871mg toz numunesinin kütlesinde, hava ortamında 10°C/dk ısıtma hızıyla 34,28°C'den 941,7°C'ye kadar ölçüm alındı. Sıcaklıkla oluşacak kütle değişimi incelenirken, homojenleştirme sıcaklıkları olarak alınan 500°C, 700°C ve 900°C değerleri üzerinde duruldu. Elde edilen kütle değişimi sıcaklık eğrisi şekil 5.2'de grlmektedir.



Şekil 5.2. Ni-%45,2Ti alaşım numunesinin sıcaklığa bağlı kütle değişim grafiği

Şekil 5.2 incelendiğinde; numune kütlelerinde 500°C'ye kadar %0,99 oranında bir azalma olduğu tespit edildi. Bu azalma, yabancı katkıların homojenleşme sırasında numune yüzeyinden ayrıştığını göstermektedir.

Sıcaklık, 500°C'den 700°C'ye çıkarıldığında, numune kütlelerinde %2,99'luk bir artışın olduğu görülür. Yani alaşım oksitlenmeye başlamıştır. Bu aralıktaki oksitlenme hızı, $16,71 \times 10^{15}$ oksijen/s'dir. Alaşımın 900°C'deki kütle değişimine bakıldığında ise toplamda %13'lük artış saptanır. 700–900°C arasındaki kütle artışı ise %11'dir. Bu aralıktaki oksitlenme hızı ise $61,67 \times 10^{15}$ oksijen/s'dir. Sonuç olarak sıcaklık arttıkça oksitlenme hızı artmıştır.

5.4. DSC Ölçüm Sonuçları

Ni-%45,2Ti kompozisyonuna sahip olan tel şeklindeki alaşımdan yaklaşık 8-15mg ağırlığında, 12 adet numune kesildi. Bu örneklerden her bir sıcaklık için 4'er adet numune 900°C, 700°C, 500°C'de 30'ar dakika süreyle homojenleştirildi. Isıl işleme tabi tutulan her dört numune hava, su ve sıvı azot ortamında soğumaya bırakıldı. Elde edilen örneklerin kinetik parametrelerindeki değişimlerin belirlenebilmesi için DSC ölçümleri alındı. Ölçümler 300K ile 390K arasında, 5°C/dk, 10°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk ısıtma hızlarına göre alınmıştır.

DSC ölçümlerinden yararlanarak, literatürde yer alan Kissinger, Augis-Bennett ve Takhor hesaplama yöntemleri kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu yöntemler aşağıda sırasıyla yer almaktadır.

Kissinger metodu ile aktivasyon enerjisi;

$$\frac{d \ln[\beta / T_x^2]}{d[1 / T_x]} = \frac{-E_a}{R} \quad [5.1]$$

denklemini kullanılır (47). Burada β , ısıtma hızı, T_x ; endotermik veya ekzotermik reaksiyon pikinin maksimum değeri (A_{max} veya M_{max}), E_a ; aktivasyon enerjisi ve R ; gaz sabitidir ($R=8,314 \text{ J/molK}$). DSC ölçümlerinden farklı ısıtma hızlarında elde edilen $A_{max}=T_x$ sıcaklık piklerine göre; $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği çizildiğinde oluşacak doğrunun eğimi Eş.5.1'de yerine yazılarak aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Diğer bir aktivasyon enerjisi hesaplama metodu ise Augis-Bennett metodudur. Bu metoda göre aktivasyon enerjisi;

$$\ln\left[\frac{\beta}{T_x - T_0}\right] = \frac{E_a}{RT_x} + \text{Sabit} \quad [5.2]$$

Kullanılarak hesaplanır (48). Burada T_0 oda sıcaklığıdır ($T_0=300\text{K}$). Diğer yöntemde olduğu gibi $\ln(\beta/T_x - T_0)$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi, Eş. 5.2'de yerine yazılarak aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için kullanılan diğer bir metot ise Takhor metodudur. Bu metoda göre aktivasyon enerjisi ise;

$$\frac{d \ln \beta}{d[1/T_x]} = \frac{-E_a}{R} \quad [5.3]$$

denklemleriyle verilir (49). Buradaki ifadeler Kissinger metoduyla aynıdır ve $\ln\beta$ 'nın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği çizildiğinde, doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır.

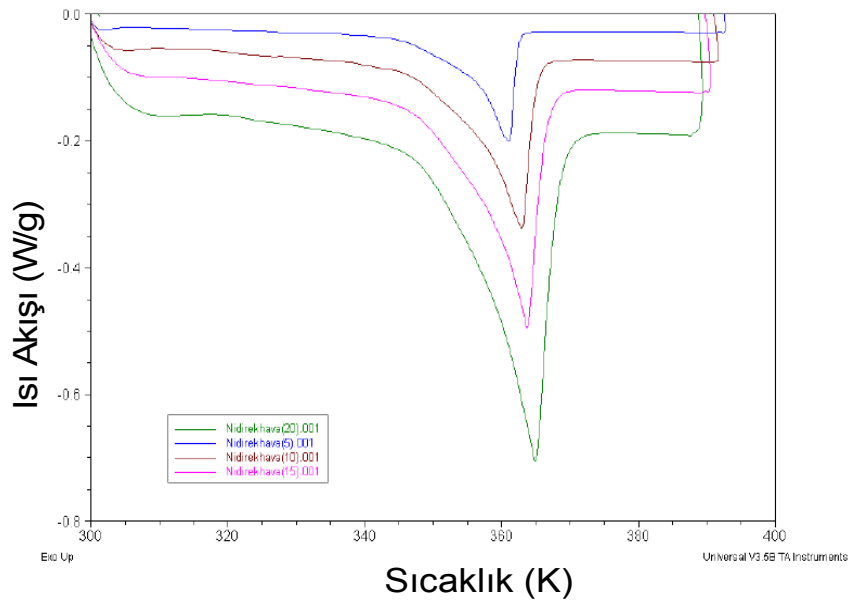
5.4.1. 900 °C'de fırınlanmış alaşım için ölçüm sonuçları

900°C'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş malzemenin hava, su ve sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerine ait, DSC ölçüm grafikleri, denge sıcaklıkları, entalpi ve entropi değişimleri ile örneklerin hesaplanan aktivasyon enerjileri bu bölümde sırasıyla yer almaktadır.

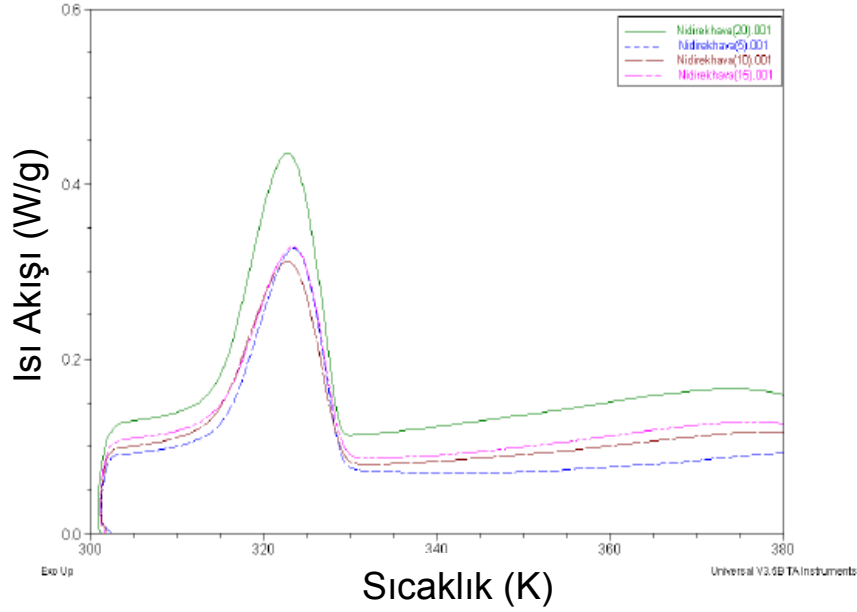
900°C'de ısıtılıp, hava ortamında soğutulan örneklerin DSC ölçüm sonuçları

Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te 900°C'de ısıtılıp, hava ortamında soğutulan örneklerle ait DSC ölçüm sonuçları yer almaktadır. Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'ten elde edilen kinetik parametreler ve Eş. 5.4 ve Eş. 5.5 ile hesaplanan denge sıcaklıkları Çizelge 5.1'de görülmektedir. Şekil 5.3 ve Çizelge 5.1 incelendiğinde ısıtma sırasında endotermik reaksiyonun 333,31K ile 373,12K

aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Isıtma hızı arttıkça endotermik reaksiyonun şiddeti artmıştır. Şekil 5.4'te verilen DSC eğrileri incelendiğinde ise soğutma sırasında, alaşımın ekzotermik bir reaksiyon gerçekleştirdiği ve bu reaksiyonun 307,29K ile 331,03K sıcaklıkları arasında olduğu gözlenmektedir. Ekzotermik reaksiyonun şiddeti de yine ısıtma hızı ile doğru orantılı olarak artmaktadır.



Şekil 5.3. 900°C'de ısıtılıp, hava ortamında soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrileri



Şekil 5.4. 900°C’de ısıtılıp, hava ortamında soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC geri dönüşüm eğrileri

Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’ten elde edilen entalpi değişim değerleri Çizelge 5.2’de yer almaktadır. Çizelge 5.2’deki $\Delta H_{M \rightarrow A}$ martensite-austenite, $\Delta H_{A \rightarrow M}$ ise austenite-martensite dönüşümünde entalpi değişimini ifade eder. Aynı şekilde $\Delta S_{M \rightarrow A}$ martensite-austenite, $\Delta S_{A \rightarrow M}$ ise austenite-martensite dönüşümündeki entropi değişimini gösterir. $\Delta S_{M \rightarrow A}^*$, $\Delta S_{A \rightarrow M}^*$; Eş.5.4 denkleminde göre hesaplanmış entropi değişimleri, $\Delta S_{M \rightarrow A}(\diamond)$, $\Delta S_{A \rightarrow M}(\diamond)$ ise, Eş.5.5 denkleminde göre hesaplanmış entropi değişimleridir.

Salzbrenner ve Cohen tarafından kabul edilen T_0 denge sıcaklığı,

$$T_o = \frac{1}{2}(M_s + A_s) \quad [5.4]$$

şeklindedir. Burada, M_s martensite başlama sıcaklığı, A_s austenite başlama sıcaklığıdır (50). T_0 denge sıcaklığı Tong ve Wayman’ a göre ise;

$$T_o = \frac{1}{2}(M_s + A_f) \quad [5.5]$$

olarak alınmıştır. Burada, A_f austenite bitiş sıcaklığıdır (51).

Çizelge 5.1. 900°C’de ısıtılıp, havada soğutulan numunelerin dönüşüm ve hesaplanan T_0 denge sıcaklıkları

900 °C HAVA	A_s (K)	A_{max} (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_{max} (K)	M_f (K)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$T_0(^*)$ (K)	$T_0(\diamond)$ (K)
5K/dk	338,14	361,02	363,88	330,89	323,52	307,86	-14,19	14,13	334,51	347,38
10K/dk	337,86	362,94	368,28	330,46	322,72	307,29	-13,53	12,85	334,16	349,37
15K/dk	333,31	363,70	371,41	331,03	323,48	307,29	-13,99	12,96	332,17	351,22
20K/dk	338,43	364,90	373,12	329,47	322,82	309,28	-15,24	14,26	333,95	351,29

Çizelge 5.2. 900°C’de ısıtılıp havada soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri

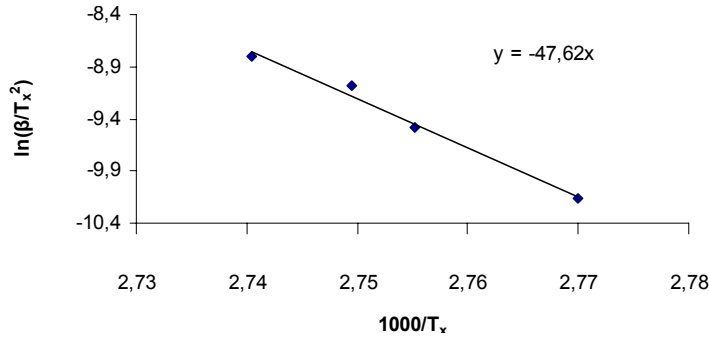
900 °C HAVA	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ 10^3 (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ 10^3 (J/kg)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(^*)$ (J/kgK)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(\diamond)$ (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(^*)$ (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(\diamond)$ (J/kgK)
5K/dk	-14,19	14,13	-42,41	-40,84	42,24	40,67
10K/dk	-13,53	12,85	-40,48	-38,72	38,45	36,78
15K/dk	-13,99	12,96	-42,11	-39,83	39,01	36,89
20K/dk	-15,24	14,26	-45,63	-43,38	42,70	40,59

Çizelge 5.2 incelendiğinde, entalpi değişimleri ısıtma hızına bağlı olarak değişmekte ve martensite-austenite dönüşümü için $13,53 \times 10^3$ – $15,24 \times 10^3$ J/kg, austenite–martensite dönüşümü için $12,85 \times 10^3$ – $14,26 \times 10^3$ J/kg arasında değerler almaktadır. Martensite–austenite dönüşümünde entropi değişiminin 38,72–45,63 J/kgK, austenite–martensite dönüşümünde ise 36,78–42,70 J/kgK aralığında olduğu gözlenir.

Alaşımın aktivasyon enerjisi Eş.5.1, Eş.5.2 ve Eş.5.3’te verildiği gibi üç farklı yöntemle hesaplanmış ve her bir yöntemle elde edilen eğriler Şekil 5.5, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de verilmiştir.

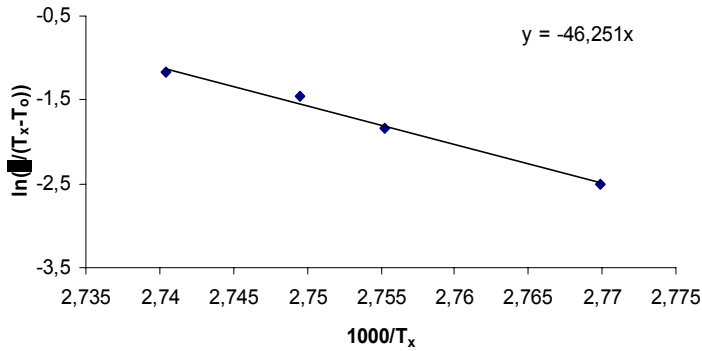
Kissenger metoduna göre aktivasyon enerjisi hesaplanırken, DSC ölçüm sonuçlarından elde edilen T_x (A_{max}) değerleri kullanılarak, $\ln(\beta/T_x^2)$ ’nin $1000/T_x$ ’e karşı grafiği çizilmiş ve bu grafik Şekil 5.5’te verilmiştir. Bu

doğrunun eğimi Eş.5.1'de yerine yazıldığında aktivasyon enerjisi, $E_a=395,91\text{kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.



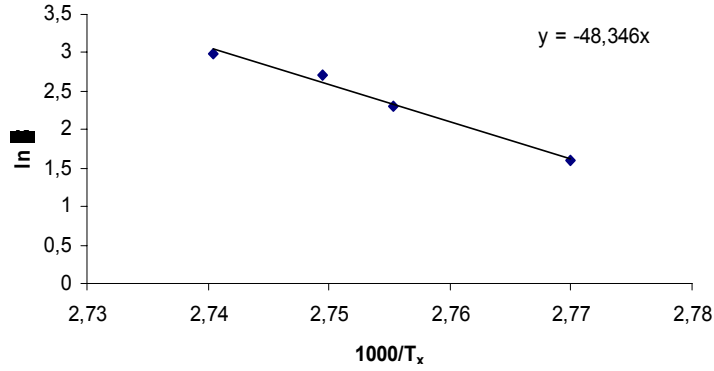
Şekil 5.5. Şekil 5.3'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

Augis-Bennett metoduna göre aktivasyon enerjisi hesaplanırken, Eş.5.2'de verilen denklem kullanılır. Bu denklemden yararlanılarak Şekil 5.6'da verilen $\ln(\beta/(T_x-T_o))$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği çizilmiştir. Şekil 5.6'daki doğrunun eğimi kullanılarak aktivasyon enerjisi, $E_a=384,52\text{kJ/mol}$ bulunmuştur.



Şekil 5.6. Şekil 5.3'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_o))$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

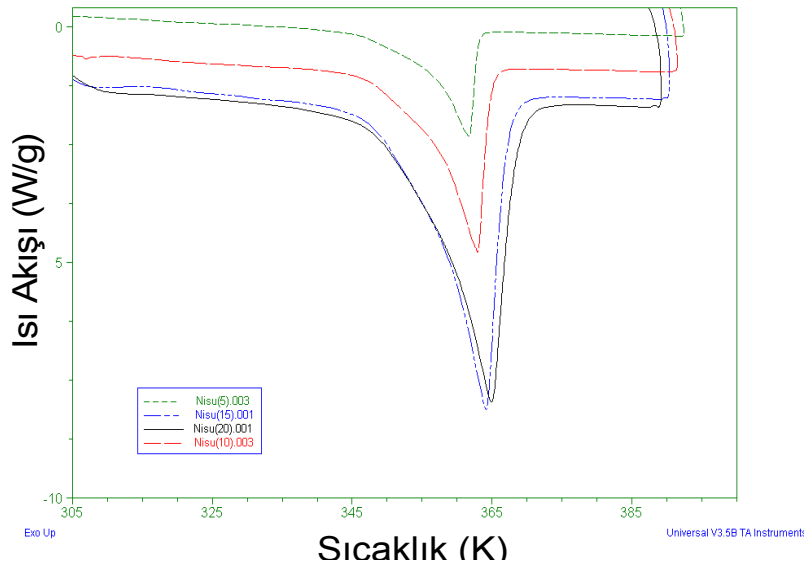
Takhor metoduna göre aktivasyon enerjisi ise, Eş.5.3 kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar için $\ln\beta$ 'nın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği çizilmiş ve bu doğrunun eğimi Eş.5.3'te yerine yazılarak aktivasyon enerjisi, $E_a=401,94\text{kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.



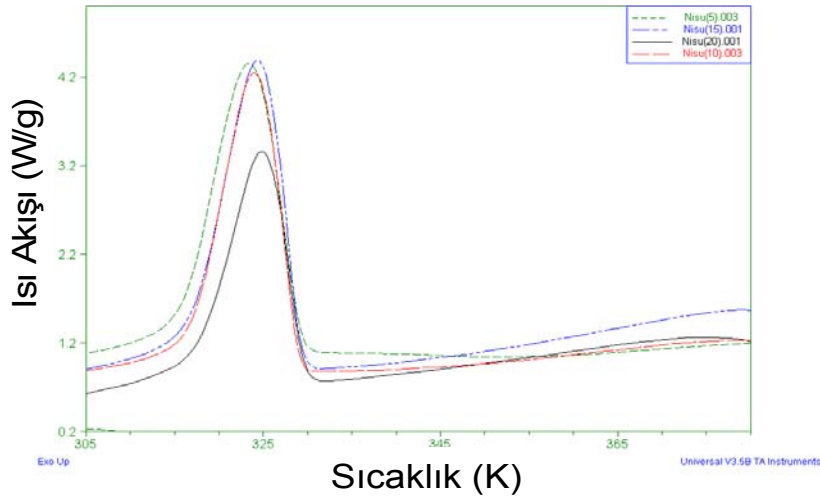
Şekil 5.7. Şekil 5.3'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln \beta$ 'nın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

900°C'de ısıtılıp suda soğutulan örneklerin DSC ölçüm sonuçları

900°C'de ısıtılıp suda soğutulan örneklerin farklı ısıtma hızları ile alınan DSC ölçüm sonuçları aşağıda yer almaktadır.



Şekil 5.8. 900°C'de ısıtılıp, suda soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC ölçüm sonuçları



Şekil 5.9. 900°C’de ısıtılıp, suda soğutulmuş örneklerin DSC geri dönüşüm eğrileri

Şekil 5.8’de ısıtmaya ait, Şekil 5.9’da ise soğumaya ait eğriler verilmiştir. Çizelge 5.3’te ise bu eğrilerden elde edilen dönüşüme ait kinetik parametreler yer almaktadır.

Şekil 5.8’de ısıtma hızına bağlı olarak martensite-austenite dönüşümün 342,83–373,49K sıcaklığı aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 5.9’da ise, soğutma hızının faz dönüşümüne etkisi gözlenmektedir. Austenite–martensite dönüşümü 310,56K ile 331,62K aralığında gerçekleşmektedir. Isıtma hızına bağlı olarak pik şiddetlerinde ve dönüşüm sıcaklıklarında değişim gözlenmektedir.

Çizelge 5.3’te görüleceği gibi entalpi değişimleri ısıtma hızına bağlı olarak değişmekte ve martensite–austenite dönüşümü için $14,15 \times 10^3$ – $19,64 \times 10^3$ J/kg, austenite–martensite dönüşümü için ise $14,10 \times 10^3$ – $19,94 \times 10^3$ J/kg arasında değerler almaktadır. Entropi değişimleri ise Çizelge 5.4’te verilmiştir. Entropi değişiminin, martensite–austenite dönüşümünde 40,37–59,12 J/kgK, austenite–martensite dönüşümünde ise 40,23–59,26 J/kgK aralığında olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.3. 900°C'de ısıtılıp, suda soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları

900 °C SU	A_s (K)	A_{max} (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_{max} (K)	M_f (K)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/g)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/g)	T_0 (*) (K)	T_0 (♦) (K)
5K/dk	344,51	361,71	364,34	330,79	323,32	310,81	-15,51	16,04	337,65	347,56
10K/dk	342,83	362,91	366,86	330,04	324,01	310,56	-19,64	19,94	336,43	348,45
15K/dk	346,15	364,13	369,86	331,09	324,36	314,09	-14,15	14,10	338,62	350,47
20K/dk	343,25	364,92	373,49	331,62	324,83	314,63	-17,02	15,76	337,43	352,55

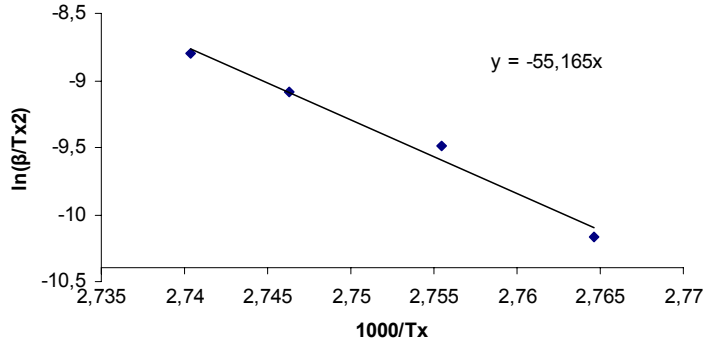
Çizelge 5.4. 900°C'de ısıtılıp, suda soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri

900 °C SU	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (*) (J/kgK)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (♦) (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (*) (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (♦) (J/kgK)
5K/dk	-15,51	16,04	-46,41	-44,62	47,50	46,14
10K/dk	-19,64	19,94	-59,12	-56,36	59,26	57,22
15K/dk	-14,15	14,1	-42,37	-40,37	41,63	40,23
20K/dk	-17,02	15,76	-50,43	-48,27	46,70	44,70

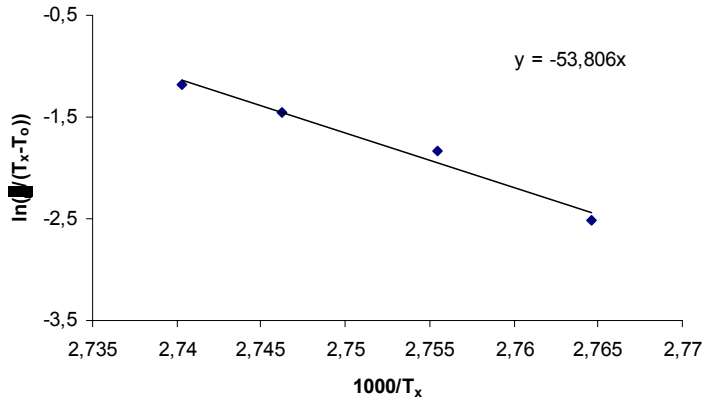
Alaşımın Kissenger metoduna göre aktivasyon enerjisi; DSC eğrisinden elde edilen veriler ve Şekil 5.10'daki doğrunun eğimi Eş.5.1'de kullanılarak, $E_a=458,64\text{kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.

Augis-Bennett metoduna göre Şekil 5.11'deki doğrunun eğimi, Eş.5.2'de kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi $E_a=447,29\text{kJ/mol}$ dür.

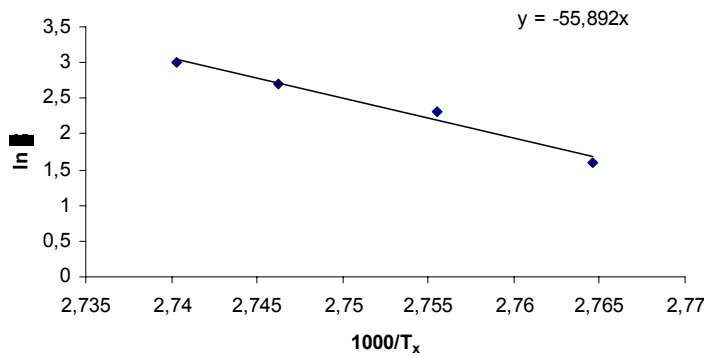
Takhor metodu kullanılarak aktivasyon enerjisinin hesapları için elde edilen Şekil 5.12'deki doğrunun eğimi Eş.5.3'te yerine yazılarak alaşımın aktivasyon enerjisi $E_a=464,66\text{kJ/mol}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 5.10. Şekil 5.8'deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği



Şekil 5.11. Şekil 5.8'deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x - T_o))$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

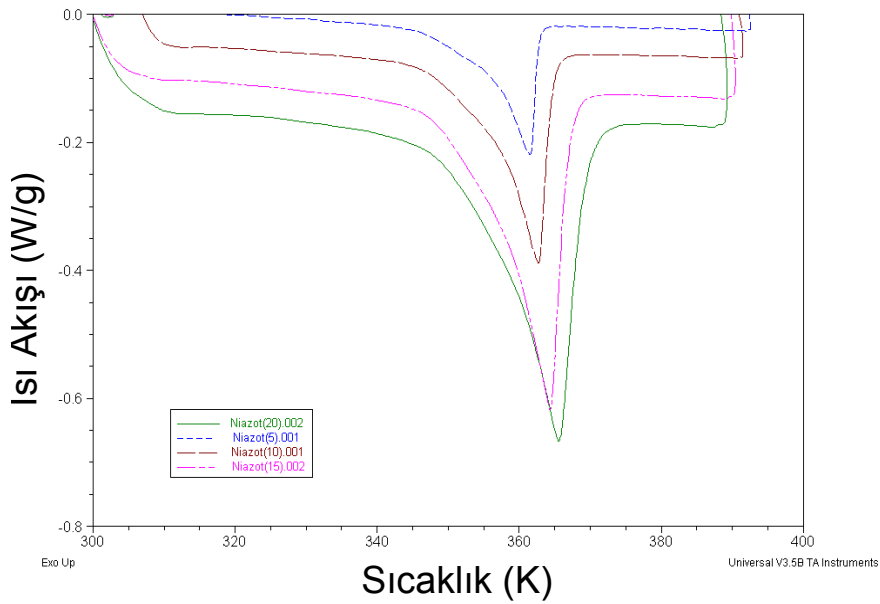


Şekil 5.12. Şekil 5.8'deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln \beta$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

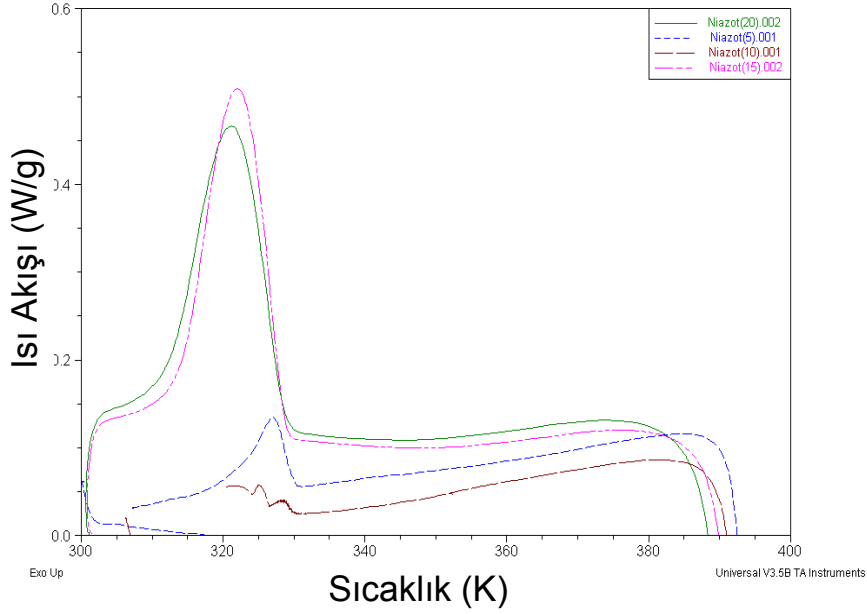
900°C'de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan örneklerle ait DSC ölçüm sonuçları

900°C'de 30 dakika ısıtılma işlemi görmüş, ardından sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerle ait DSC ölçüm sonuçları ile kinetik parametreleri aşağıda verilmiştir.

DSC ölçüm sonuçları incelendiğinde; Şekil 5.13'te ısıtma sırasında endotermik, Şekil 5.14'te ise soğutma sırasında ekzotermik reaksiyon olduğu gözlenmiştir. Endotermik reaksiyon 335,30 ile 373,69K, ekzotermik reaksiyon ise, 306,86–331,17K sıcaklıkları arasında meydana gelmektedir. Her iki reaksiyonun pik şiddetleri ısıtma hızına bağlı olarak artmakta, dönüşüm sıcaklıkları ise kaymaktadır.



Şekil 5.13. 900°C'de ısıtılıp, sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrileri



Şekil 5.14. 900°C'de ısıtılıp, sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış geri dönüşüm DSC eğrileri

Çizelge 5.5. 900°C'de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları

900 °C AZOT	A_s (K)	A_{max} (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_{max} (K)	M_f (K)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$T_0(^*)$ (K)	$T_0(\diamond)$ (K)
5K/dk	342,17	361,53	364,33	331,15	327,10	318,71	-15,63	12,53	336,66	347,74
10K/dk	342,53	362,73	368,00	330,11	328,71	326,55	-14,53	3,195	336,32	349,055
15K/dk	339,70	364,36	371,13	331,17	322,12	306,86	-17,08	17,09	335,435	351,15
20K/dk	335,30	365,56	373,69	330,75	321,17	309,14	-15,46	14,05	333,025	352,22

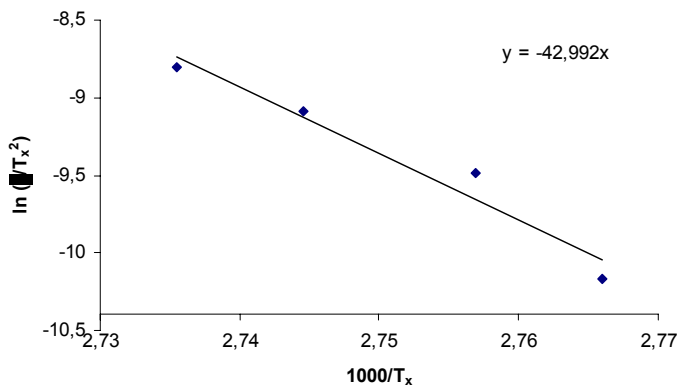
Çizelge 5.6. 900°C'de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri

900 °C AZOT	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(^*)$ (J/kgK)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(\diamond)$ (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(^*)$ (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(\diamond)$ (J/kgK)
5K/dk	-15,63	12,53	-46,42	-44,94	37,21	36,03
10K/dk	-14,53	3,19	-43,20	-41,62	9,49	9,15
15K/dk	-17,08	17,09	-50,91	-48,64	50,94	48,66
20K/dk	-15,46	14,05	-46,42	-43,89	42,18	39,88

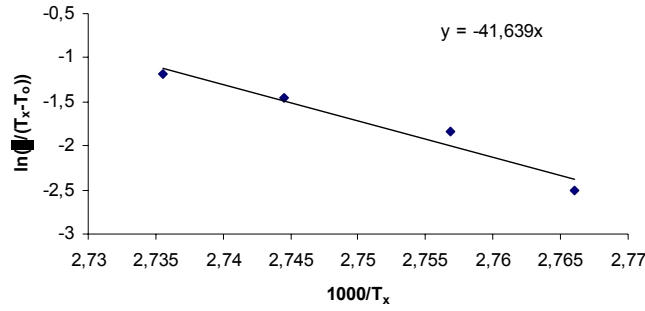
Çizelge 5.5'te 900°C'de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan numunelerin DSC sonuçları ve T_0 denge sıcaklıkları verilmektedir. Aynı numunelerin, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14 üzerinden elde edilen entalpi değişimleri, Eş.5.4 ve Eş.5.5 ile hesaplanan entropi değişimleri Çizelge 5.6'da yer almaktadır.

Martensite-austenite dönüşümünde entalpi değişimi ısıtma hızına bağlı farklılıklar göstererek $14,53 \times 10^3 - 17,08 \times 10^3 \text{ J/kg}$ arasında değerler alırken, geri dönüşümde ise $3,19 \times 10^3 - 17,09 \times 10^3 \text{ J/kg}$ arasındadır. Entropi değişim değerleri martensite-austenite dönüşümde $41,62 - 50,91 \text{ J/kgK}$, geri dönüşümde ise $9,15 - 50,94 \text{ J/kgK}$ arasındadır.

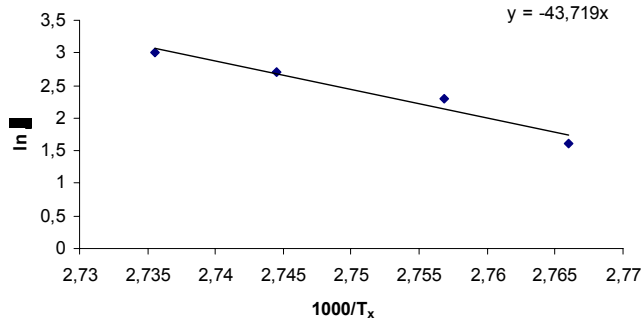
Alaşımın Kissinger, Augis-Bennett ve Takhor metodlarıyla aktivasyon enerjisi hesapları için elde edilen eğriler Şekil 5.15, Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de verilmiş ve bu doğruların eğimleri sırasıyla Eş 5.1, Eş.5.2 ve Eş.5.3'te kullanılarak her bir yöntem için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Kissinger metoduna göre alaşımın aktivasyon enerjisi $E_a = 357,41 \text{ kJ/mol}$, Augis-Bennett metoduna göre, $E_a = 346,11 \text{ kJ/mol}$ ve Takhor metoduna göre ise $E_a = 363,40 \text{ kJ/mol}$ 'dür.



Şekil 5.15. Şekil 5.13'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği



Şekil 5.16. Şekil 5.13'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_0))$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği



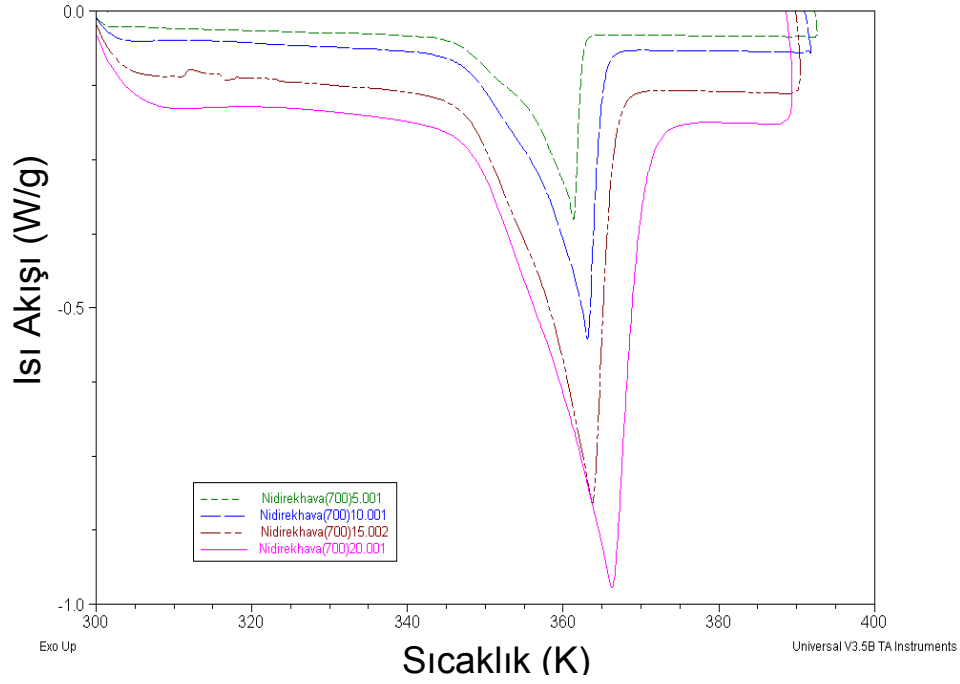
Şekil 5.17. Şekil 5.13'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln\beta$ 'nın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

5.4.2. 700°C'de fırınlanmış alaşım için ölçüm sonuçları

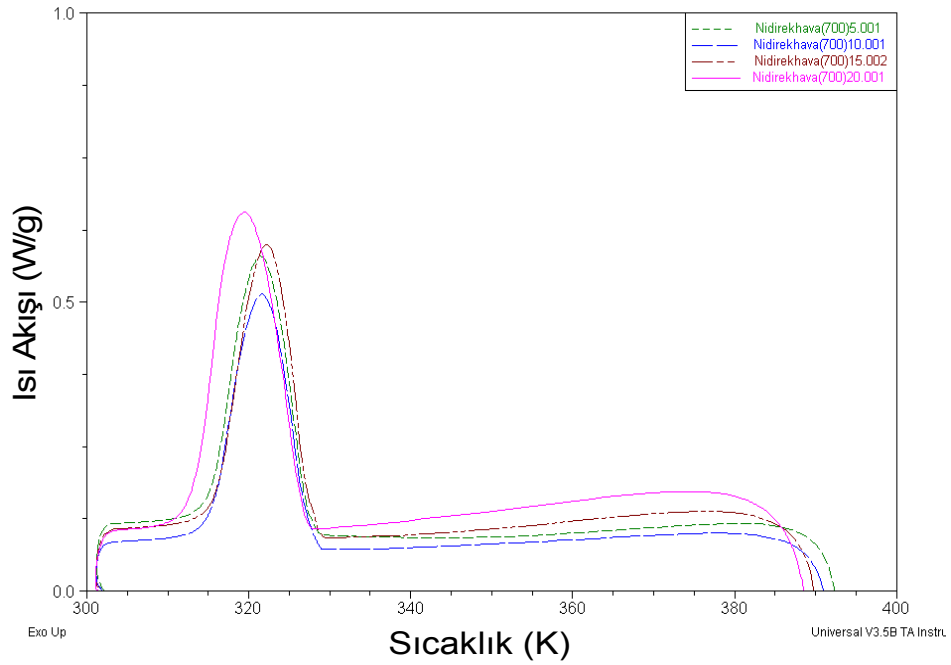
Hava ortamında 700°C'de 30 dakika ısıtılma tabi tutulan malzemenin hava, su ve sıvı azot ortamında soğutulan örneklerine ait, DSC eğrileri, denge sıcaklıkları, entalpi ve entropi değişimleri ile bu örneklerin hesaplanan aktivasyon enerjileri aşağıda sırasıyla yer almaktadır.

700°C'de ısıtılıp havada soğutulan örneğe ait DSC ölçüm sonuçları

Şekil 5.18 ve Şekil 5.19'da 700°C'de tavlandıktan sonra havada soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC ısıtma ve soğuma eğrileri verilmiştir. Elde edilen eğrilerden pik şiddetlerinin ve faz geçiş sıcaklıklarının ısıtma hızına bağlı olarak değiştiği görülmektedir.



Şekil. 5.18 700°C'de ısıtılıp, havada soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC ölçüm sonuçları



Şekil 5.19. 700°C'de ısıtılıp, havada soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC geri dönüşüm eğrileri

Şekil 5.18 ve Şekil 5.19'dan elde edilen kinetik parametreler Çizelge 5.7'de verilmiştir. Isıtma sırasında oluşan endotermik reaksiyon 340,42–375,82K aralığında gerçekleşirken, ısıtma hızı arttıkça reaksiyonun şiddeti artmaktadır. Soğutma sırasında ise 308,85–329,47K sıcaklık aralığında ekzotermik bir reaksiyonun meydana geldiği, reaksiyon şiddetinin de ısıtma hızı ile doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir.

700°C'de ısıtılıp havada soğutulan örneklerin DSC eğrilerinden elde edilen entalpi değişimleri ve hesaplanan entropi değişimleri, Çizelge 5.8'de yer almaktadır. Martensite–austenite dönüşümünde entalpi değişimlerinin $22,33 \times 10^3$ – $24,88 \times 10^3$ J/kg, geri dönüşümünde ise $21,86 \times 10^3$ – $25,2 \times 10^3$ J/kg değerleri arasında olduğu görülür.

Çizelge 5.7. 700°C'de ısıtılıp havada soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları

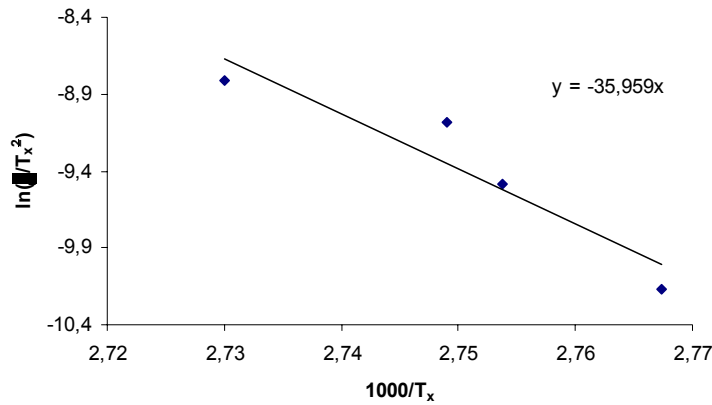
700°C HAVA	A_s (K)	A_{max} (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_{max} (K)	M_f (K)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	T_0 (*) (K)	T_0 (♦) (K)
5K/dk	343,26	361,35	363,73	328,90	321,47	309,42	-23,58	23,97	336,08	346,31
10K/dk	340,42	363,13	368,28	329,47	321,58	308,85	-22,33	21,86	334,94	348,87
15K/dk	343,54	363,77	370,27	329,33	322,23	310,84	-23,90	23,55	336,43	349,80
20K/dk	345,82	366,30	375,82	327,90	319,51	309,70	-24,88	25,20	336,86	351,86

Çizelge 5.8. 700°C'de ısıtılıp havada soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri

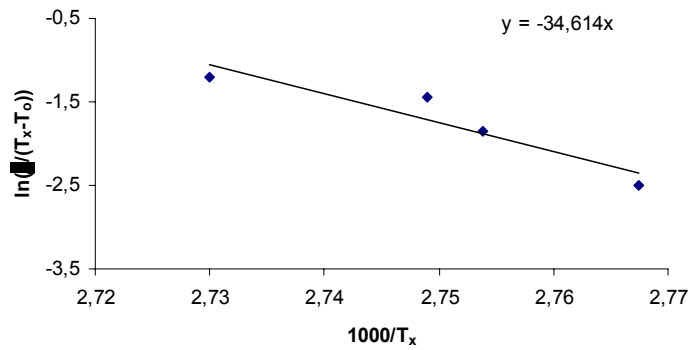
700°C HAVA	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (*) (J/kgK)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (♦) (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (*) (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (♦) (J/kgK)
5K/dk	-23,58	23,97	-70,16	-68,08	71,32	69,21
10K/dk	-22,33	21,86	-66,66	-64,00	65,26	62,65
15K/dk	-23,9	23,55	-71,03	-68,32	69,99	67,32
20K/dk	-24,88	25,2	-73,85	-70,70	74,80	71,61

Entalpi değişimleri, gerek endotermik, gerekse ekzotermik reaksiyon için ısıtma hızına bağlı olarak değişmektedir. Entropi değişimleri martensite-austenite dönüşümünde 64–73,85J/kgK, geri dönüşümde de, 62,65–74,80J/kgK değerleri arasındadır.

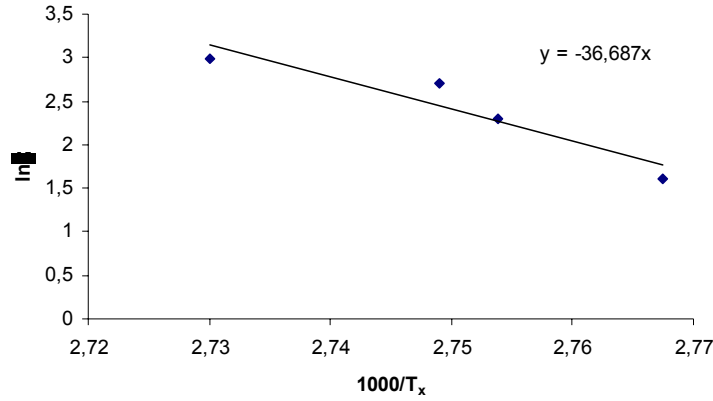
Alaşımın Kissinger, Augis-Bennett ve Takhor metodlarıyla aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bunun için gerekli olan eğriler sırasıyla Şekil 5.20, Şekil 5.21 ve Şekil 5.22’de verilmiştir. Aynı sırayla, her bir doğrunun eğimi Eş.5.1, Eş.5.2 ve Eş.5.3’te kullanıldığında; Kissenger metoduna göre aktivasyon enerjisi, $E_a=298,88\text{kJ/mol}$, Augis-Bennett metoduna göre, $E_a=287,74\text{kJ/mol}$ ve Takhor metoduna göre ise, $E_a=304,95\text{kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.20. Şekil 5.18’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ ’nin $1000/T_x$ ’e karşı grafiği



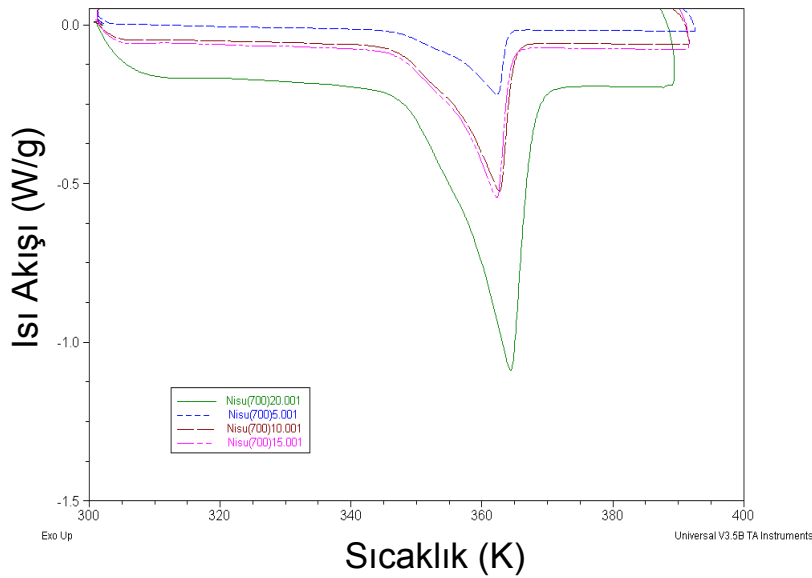
Şekil 5.21. Şekil 5.18’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_0))$ ’ın $1000/T_x$ ’e karşı grafiği



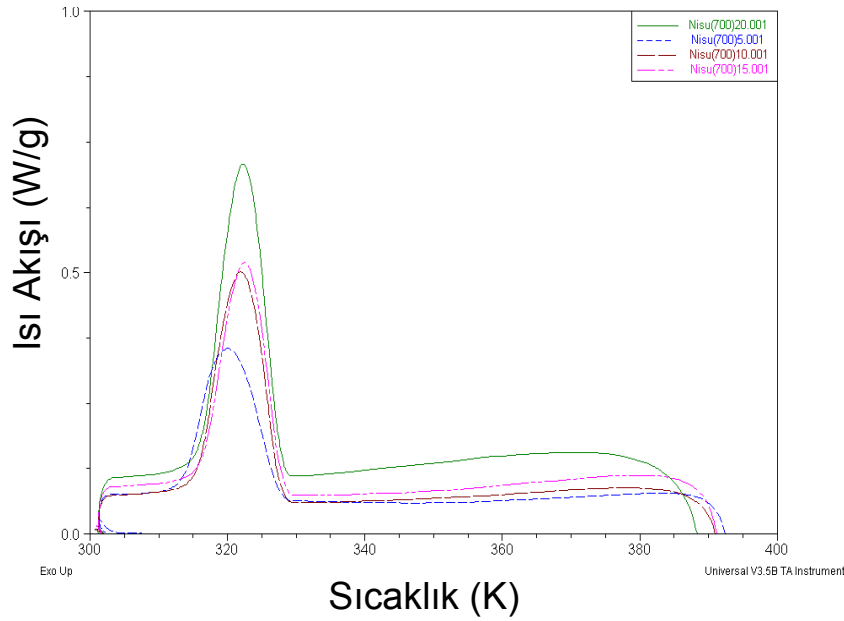
Şekil 5.22. Şekil 5.18'deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln\beta$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

700°C'de ısıtılıp suda soğutulan örneklerle ait DSC ölçüm sonuçları

Alaşımanın 700°C'de 30 dakika tavlanması sonrasında suda soğutulan örneklerine ait DSC ölçüm sonuçları ve aktivasyon enerjisi hesaplamaları aşağıda yer almaktadır.



Şekil 5.23. 700°C'de tavlanmış alaşımanın suda soğutulmuş örneklerinin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrileri



Şekil 5.24. 700°C'de ısıtılıp, suda soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC geri dönüşüm eğrileri

Şekil 5.23 ve Şekil 5.24'ten elde edilen kinetik parametreler Çizelge 5.9'da verilmiştir. Isıtma sırasında meydana gelen endotermik reaksiyonun pik şiddetinin ısıtma hızına göre arttığı ve reaksiyonun 343,12–371,67K, soğutma sırasında gözlenen ekzotermik reaksiyonun ise, 309,11K ile 329,49K sıcaklıkları arasında değiştiği görülmektedir. Numunenin entalpi ve entropi değişimleri Çizelge 5.10'da yer almaktadır. Martensite-austenite dönüşümü için entalpi değişiminin $18,16 \times 10^3$ – $24,7 \times 10^3$ J/kg, geri dönüşüm için $18,37 \times 10^3$ – $24,1 \times 10^3$ J/kg değerleri arasında olduğu ve dönüşümün her iki yönü için de bu değerlerin ısıtma hızına bağlı olarak değiştiği görülür. Aynı şekilde entropi değişimi, martensite-austenite dönüşümünde 52,23–73,44 J/kgK, geri dönüşümünde ise 52,83–71,66 J/kgK aralığında gerçekleştiği gözlenir.

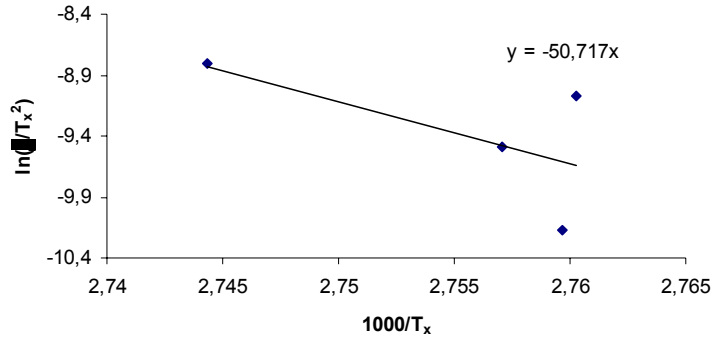
Çizelge 5.9. 700°C’de ısıtılıp suda soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları

700°C SU	A_s (K)	A_{max} (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_{max} (K)	M_f (K)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$T_o(^*)$ (K)	$T_o(\diamond)$ (K)
5K/dk	343,71	362,36	365,87	329,49	320,12	309,11	-18,16	18,37	336,6	347,68
10K/dk	343,12	362,70	366,82	329,02	322,00	311,60	-22,09	21,87	336,07	347,92
15K/dk	343,83	362,28	366,46	329,14	322,56	311,48	-21,26	21,15	336,485	347,8
20K/dk	343,71	364,39	371,67	328,90	322,27	312,67	-24,70	24,10	336,305	350,285

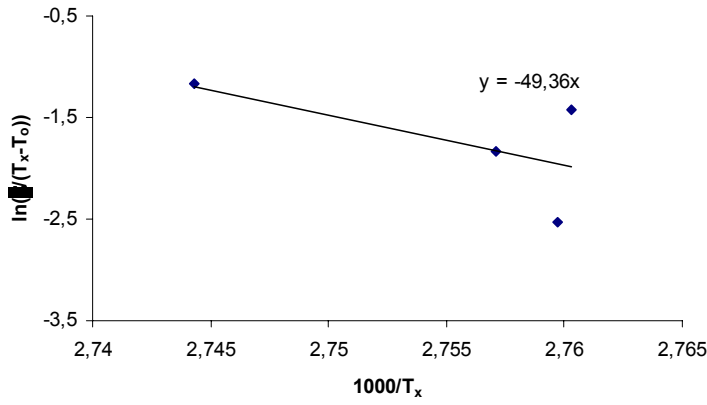
Çizelge 5.10. 700°C’de ısıtılıp suda soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri

700 °C SU	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(^*)$ (J/kgK)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(\diamond)$ (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(^*)$ (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(\diamond)$ (J/kgK)
5K/dk	-18,16	18,37	-53,95	-52,23	54,57	52,83
10K/dk	-22,09	21,87	-65,73	-63,49	65,07	62,85
15K/dk	-21,26	21,15	-63,18	-61,12	62,85	60,81
20K/dk	-24,7	24,1	-73,44	-70,51	71,66	68,80

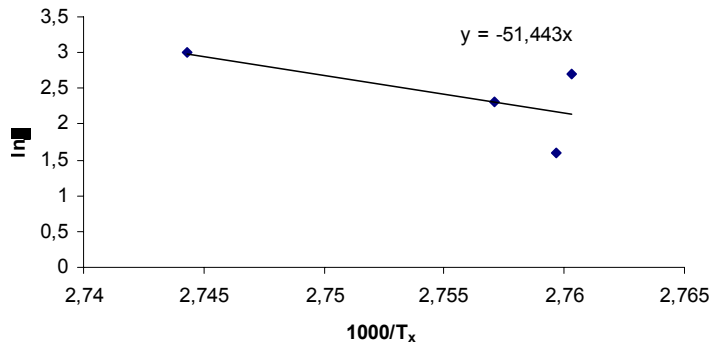
Alaşımın Kissinger, Augis-Bennett ve Takhor metodlarıyla aktivasyon enerjisi hesapları için elde edilen eğriler Şekil 5.25, Şekil 5.26 ve Şekil 5.27’de verilmiş ve Kissinger metoduna göre alaşımın aktivasyon enerjisi $E_a=421,60\text{kJ/mol}$ olarak bulunmuştur. Augis-Bennett metoduyla hesaplanan aktivasyon enerjisi $E_a=410,37\text{kJ/mol}$ ’dür. Alaşımın Takhor metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ise $E_a=427,67\text{kJ/mol}$ ’dür.



Şekil 5.25. Şekil 5.23'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği



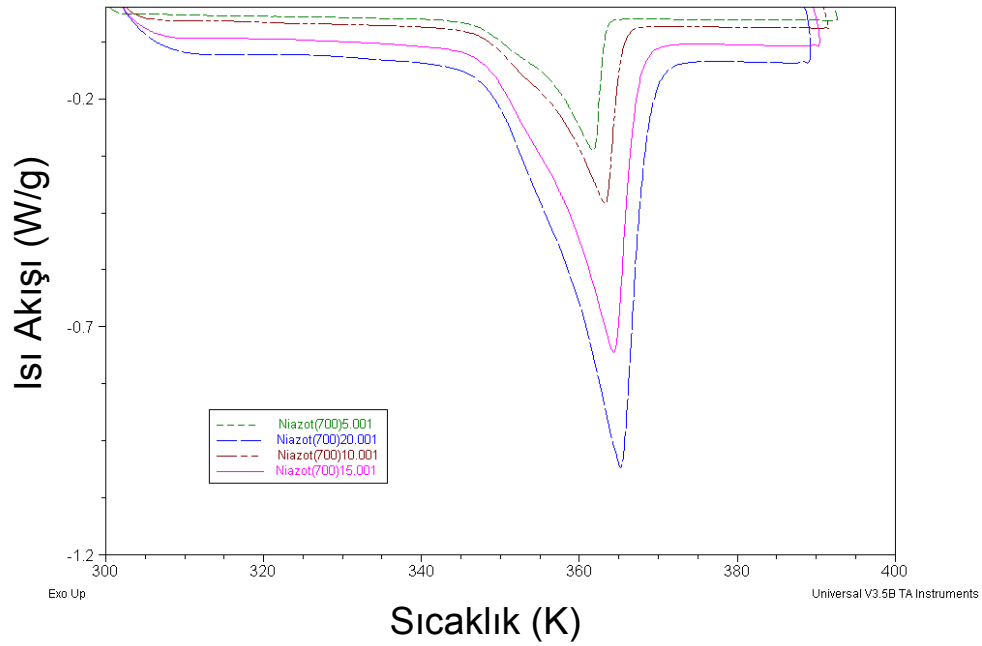
Şekil 5.26. Şekil 5.23'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_0))$ 'in $1000/T_x$ 'e karşı grafiği



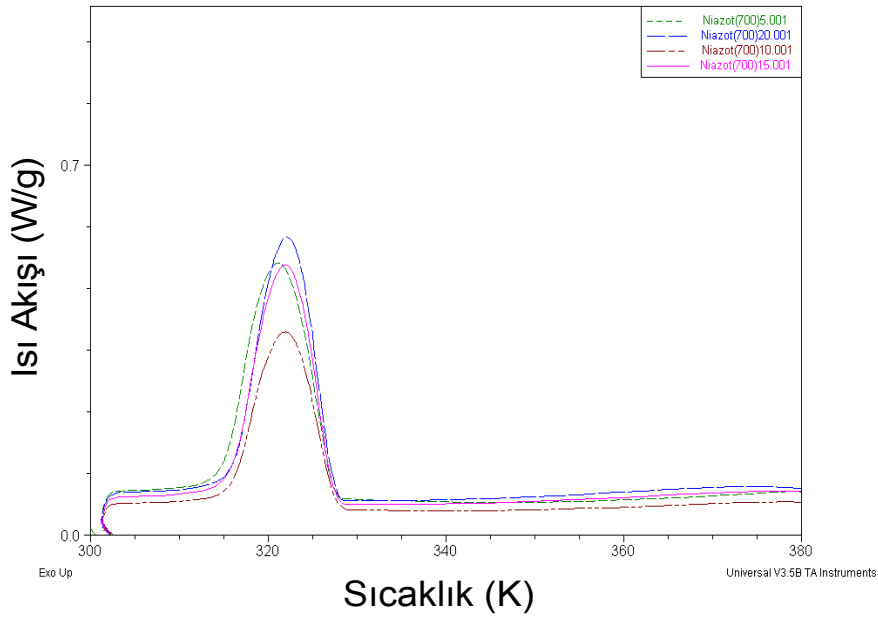
Şekil 5.27. Şekil 5.23'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln\beta$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

700°C'de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerle ait DSC ölçüm sonuçları

700°C'de tavllanmış alaşımın sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerine ait DSC ölçüm sonuçları ve aktivasyon enerjileri aşağıda sırasıyla yer almaktadır.



Şekil 5.28. 700°C'de ısıtılıp, sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrileri



Şekil 5.29. 700°C'de ısıtılıp, sıvı azot ortamında soğutulan örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC geri dönüşüm eğrileri

Şekil 5.28'de malzemenin ısıtılması ve Şekil 5.29'da soğuması sırasında elde edilen faz geçiş sıcaklıkları ile hesaplanan T_0 denge sıcaklık değerleri Çizelge 5.11'de yer almaktadır. Alaşım, ısıtma sırasında endotermik bir reaksiyon göstermekte ve bu reaksiyonun şiddeti ısıtma hızıyla bağlantılı olarak artmaktadır. Bu reaksiyon 341,7–372,03K sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir. Soğuma sırasında ise ekzotermik reaksiyon oluşur. Reaksiyon piklerinin şiddetlerinde, ısıtma hızına bağlı bir değişim olmakta ve dönüşümün 308,14–329,14K aralığında olduğu gözlenmektedir. Numunenin, entalpi ve entropi değişim değerleri Çizelge 5.12'de yer almaktadır.

Çizelge 5.11. 700°C'de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları

700 °C AZOT	A_s (K)	A_{max} (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_{max} (K)	M_f (K)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$T_0(^*)$ (K)	$T_0(\blacklozenge)$ (K)
5K/dk	341,70	361,75	364,73	328,33	321,09	308,14	-24,84	24,89	335,01	346,53
10K/dk	343,12	363,28	368,12	329,14	321,94	311,96	-18,91	18,43	336,13	348,63
15K/dk	342,29	364,39	370,49	328,78	321,95	312,19	-24,72	23,97	335,53	349,63
20K/dk	343,71	365,20	372,03	328,54	322,12	313,14	-25,99	25,32	336,12	350,28

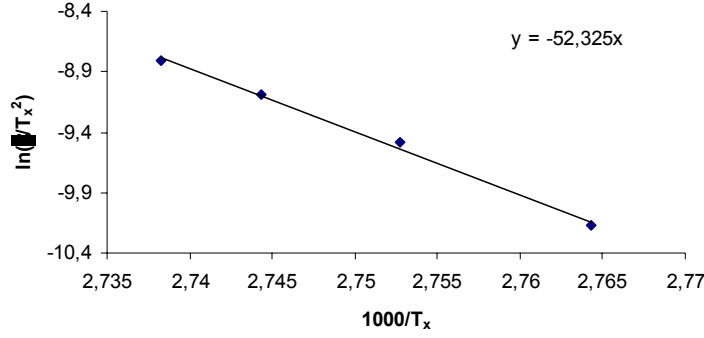
Çizelge 5.12. 700°C'de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri

700 °C AZOT	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta S_{M \rightarrow A} (^*)$ (J/kgK)	$\Delta S_{M \rightarrow A} (\blacklozenge)$ (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M} (^*)$ (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M} (\blacklozenge)$ (J/kgK)
5K/dk	-24,84	24,89	-74,14	-71,68	74,29	71,82
10K/dk	-18,91	18,43	-56,25	-54,24	54,82	52,86
15K/dk	-24,72	23,97	-73,67	-70,70	71,43	68,55
20K/dk	-25,99	25,32	-77,32	-74,19	75,32	72,28

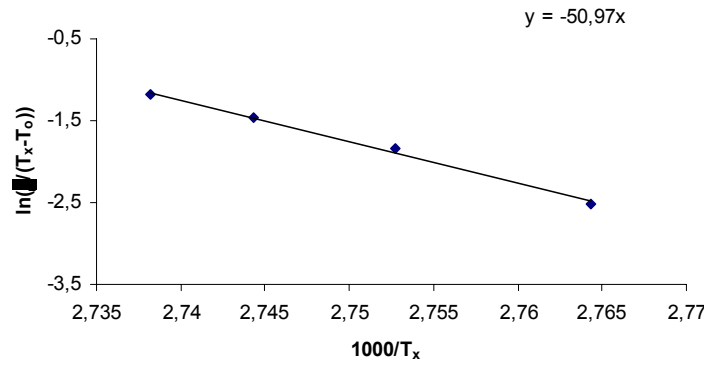
Alaşımanın martensite-austenite dönüşümündeki entalpi değişimi $18,91 \times 10^3 - 25,99 \times 10^3$ J/kg değerleri arasında yer almakta ve bu değişim değerleri ısıtma hızına bağlı farklılıklar göstermektedir. Bu değişim geri dönüşüm için $18,43 \times 10^3 - 25,32 \times 10^3$ J/kg aralığında değerler almıştır. Entropi değişimleri incelendiğinde ise martensite-austenite dönüşümünde $54,24 - 77,32$ J/kgK, geri dönüşümde ise $52,86 - 75,32$ J/kgK aralığında bir değişim olduğu görülmektedir. Entropi değişimleri de yine ısıtma hızına bağlı değişimler gösterir.

Alaşımanın Kissinger, Augis-Bennett ve Takhor metodlarıyla aktivasyon enerjisi hesapları için elde edilen eğriler ve her bir yöntemle hesaplanmış sonuçlar, Şekil 5.30, Şekil 5.31 ve Şekil 5.32'de verilmiştir. Kissinger metoduna göre alaşımanın aktivasyon enerjisi, $E_a = 434,98$ kJ/mol olarak bulunmuştur. Augis-Bennett metoduyla hesaplanan aktivasyon enerjisi, $E_a = 423,76$ kJ/mol'dür.

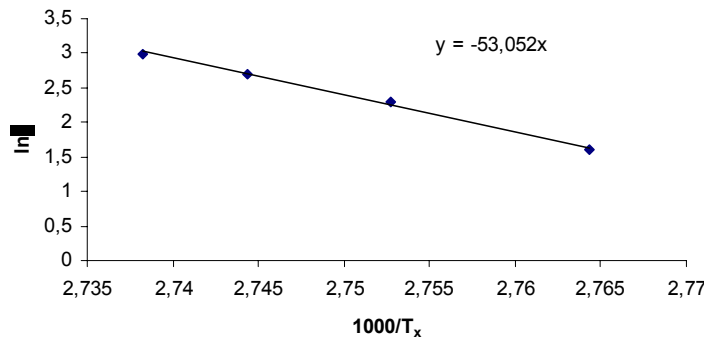
Alaşımanın Takhor metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjisi $E_a=441,05\text{kJ/mol}$ 'dür.



Şekil 5.30. Şekil 5.28'deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği



Şekil 5.31. Şekil 5.28'deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_0))$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

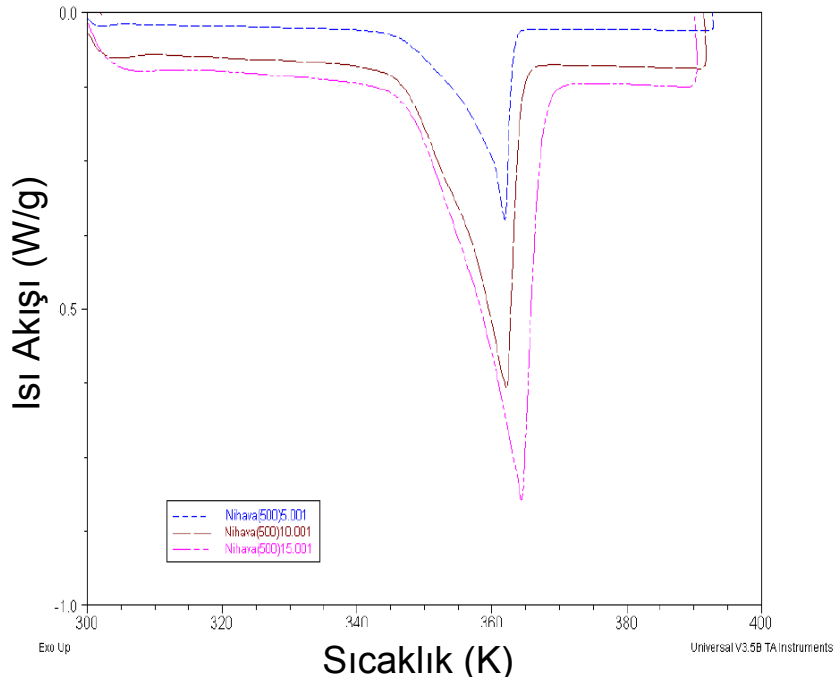


Şekil 5.32. Şekil 5.28'deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln\beta$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

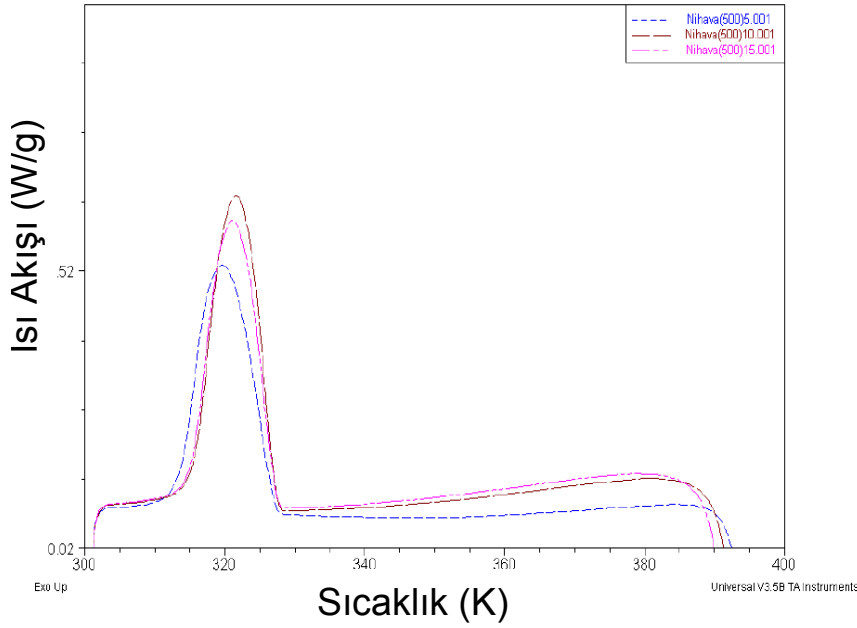
5.4.3. 500 °C’de fırınlanmış alaşım için ölçüm sonuçları

500°C’de 30 dakika ısıtılma tabi tutulmuş malzemenin hava, su ve sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerine ait, DSC eğrileri, denge sıcaklıkları, entalpi ve entropi değişimleri ile bu örneklerin hesaplanan aktivasyon enerjileri aşağıda sırasıyla yer almaktadır.

500°C’de ısıtılıp hava ortamında soğutulan örnekler için DSC ölçüm sonuçları



Şekil 5.33. 500°C’de ısıtıldıktan sonra havada soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrileri



Şekil 5.34. 500°C’de ısıtıldıktan sonra havada soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC geri dönüşüm eğrileri

Şekil 5.33’te görüldüğü gibi ısıtma sırasında endotermik reaksiyon gerçekleşmiştir. Çizelge 5.13’te de yer verildiği gibi reaksiyon 340,56K sıcaklığında başlamış ve 370,56K de tamamlanmıştır. Isıtma hızına göre pik şiddetlerinde artma, dönüşüm sıcaklıklarında kayma vardır. Şekil 5.34’te verilen DSC eğrisinde ise, alaşımın ekzotermik bir reaksiyona uğradığı belirlenmiştir. Çizelge 5.13’te yer alan bu verilere göre alaşımın austenite–martensite dönüşümü 308,99–328,19K aralığında gerçekleştirdiği görülmektedir. Ekzotermik reaksiyon pikleri de yine ısıtma hızına göre artış göstermektedir.

Numunenin, entalpi ve entropi değişim değerleri Çizelge 5.14’te yer almaktadır. Martensite–austenite dönüşümü entalpi değişiminin $24,92 \times 10^3$ – $26,38 \times 10^3$ J/kg, geri dönüşüme ait entalpi değişiminin ise $24,48 \times 10^3$ – $26,36 \times 10^3$ J/kg aralığında değerler aldığı görülür. Entropi değişimi, martensite–austenite dönüşümünde 71,89–78,84 J/kgK, geri dönüşümde ise 70,62–78,76 J/kgK aralığında değişen değerler almıştır. Entalpi ve entropi

değişimleri her iki dönüşüm yönü için de ısıtma hızına bağlı farklılık göstermektedir.

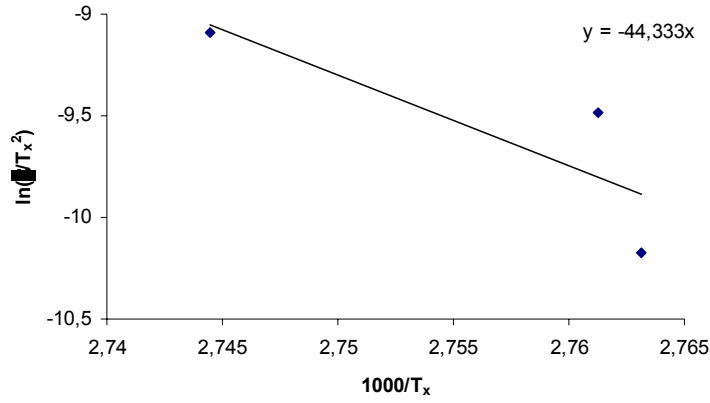
Çizelge 5.13. 500°C’de ısıtılıp havada soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları

500 °C HAVA	A_s (K)	A_{max} (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_{max} (K)	M_f (K)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	T_0 (*) (K)	T_0 (♦) (K)
5K/dk	340,56	361,91	365,01	328,19	319,72	308,99	-24,92	24,48	334,375	346,6
10K/dk	341,13	362,15	365,87	328,19	321,64	310,56	-26,37	26,36	334,66	347,03
15K/dk	341,13	364,37	370,56	328,05	321,14	309,99	-26,38	25,83	334,59	349,305

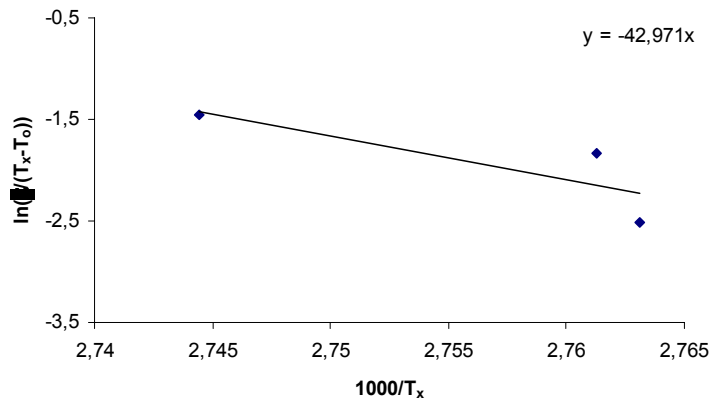
Çizelge 5.14. 500°C’de ısıtılıp havada soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri

500 °C HAVA	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (*) (J/kgK)	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (♦) (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (*) (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (♦) (J/kgK)
5K/dk	-24,92	24,48	-74,52	-71,89	73,21	70,62
10K/dk	-26,37	26,36	-78,79	-75,98	78,76	75,95
15K/dk	-26,38	25,83	-78,84	-75,52	77,19	73,94

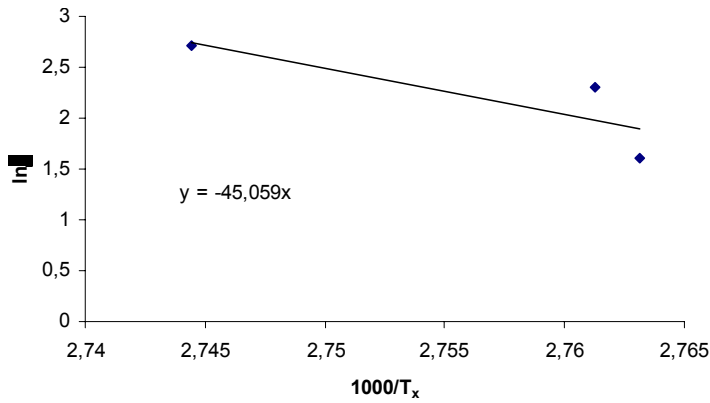
Alaşımın Kissinger, Augis-Bennett ve Takhor metotlarıyla aktivasyon enerjisi hesapları için elde edilen eğriler Şekil 5.35, Şekil 5.36 ve Şekil 5.37’de yer almaktadır. Bu doğruların eğimleri sırasıyla Eş.5.1, Eş.5.2 ve Eş.5.3’te kullanılarak her bir yöntemle hesaplanmıştır. Sonuçlar şu şekilde sıralanır; Kissenger metoduna göre aktivasyon enerjisi; $E_a=368,55\text{kJ/mol}$, Augis-Bennett metoduna göre aktivasyon enerjisi; $E_a=357,25\text{kJ/mol}$ ve Takhor metoduna göre aktivasyon enerjisi ise; $E_a=374,54\text{kJ/mol}$ ’dür.



Şekil 5.35. Şekil 5.33'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği



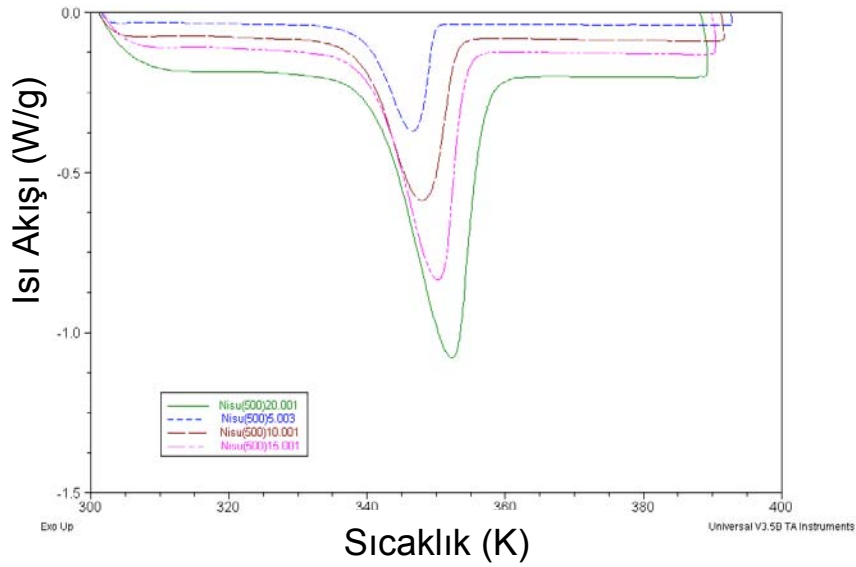
Şekil 5.36. Şekil 5.33'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_0))$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği



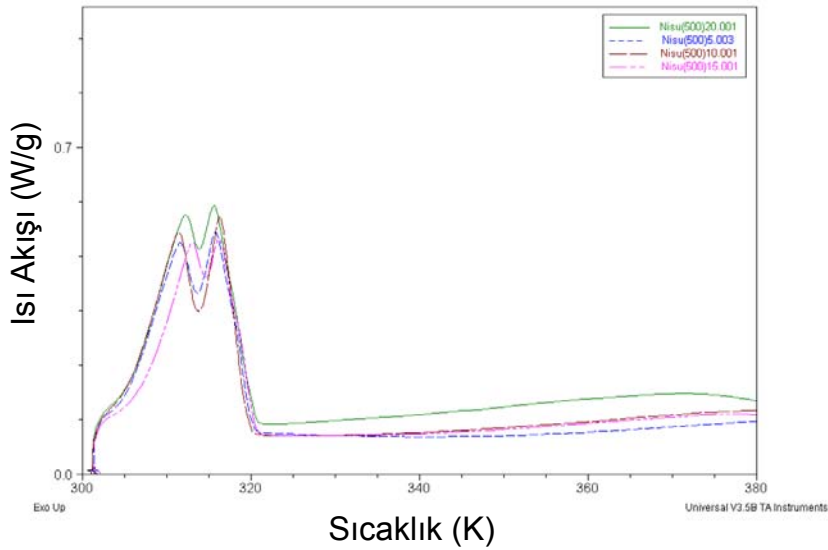
Şekil 5.37. Şekil 5.33'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln\beta$ 'nın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

500°C'de ısıtılıp suda soğutulmuş örneklerin, DSC ölçüm sonuçları

Bu bölümde, 500°C'de ısıtılma işlem görmüş alaşımın suda soğutulmuş örneklerinin sırasıyla, DSC eğrileri, kinetik parametreleri ve aktivasyon enerjisi ölçüm sonuçları yer almaktadır.



Şekil 5.38. 500°C'de ısıtılıp, suda soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrileri



Şekil 5.39. 500°C'de ısıtılıp, suda soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC geri dönüşüm eğrileri

Şekil 5.38 ve Şekil 5.39 sırasıyla endotermik ve ekzotermik reaksiyon piklerini içerir. Endotermik reaksiyon Çizelge 5.15'te görüldüğü gibi 333,17K'de başlar ve 361,48K'de tamamlanır. Martensite-austenite dönüşümde pik şiddetleri ısıtma hızına bağlı olarak artmış ve dönüşüm sıcaklıklarında kayma gözlenmiştir. Ekzotermik reaksiyonda ise geri dönüşüm 303,43K'de başlayarak 321,08K'de tamamlanır. Austenite-martensite dönüşümü iki ekzotermik pik içermektedir. Bu ekzotermik piklerden ilki B2'den R fazına dönüşümü ikincisi ise, R fazından B19' faza dönüşümü ifade eder (52).

DSC ölçüm sonuçlarına göre elde edilen entalpi ve entropi değerleri Çizelge 5.16'da verilmiştir. Martensite-austenite dönüşümünde entalpi değişimi $23,91 \times 10^3 - 26,20 \times 10^3 \text{ J/kg}$, austenite-martensite dönüşümünde ise $5,96 \times 10^3 - 11,43 \times 10^3 \text{ J/kg}$ arasında, ısıtma hızıyla değişen değerler almaktadır. Austenite-martensite dönüşümü, $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ şeklinde iki adımlı gerçekleşen faz dönüşümü tipinde olduğundan entalpi değişimi için her iki ekzotermik pik oluşumunda harcanan enerji ayrı ayrı hesaplanarak toplanmıştır.

Çizelge 5.15. 500°C'de ısıtılıp suda soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları

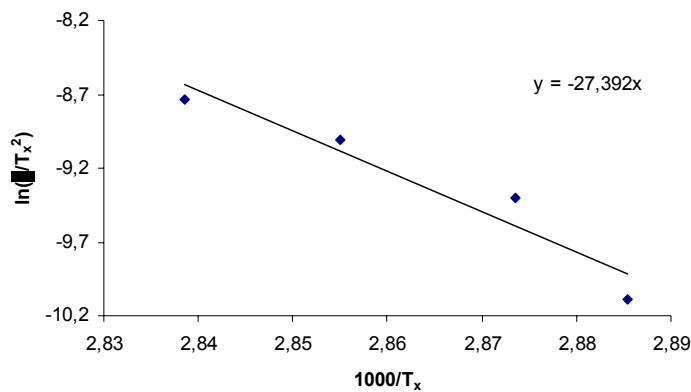
500 °C SU	A_s (K)	A_{max} (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_{max} (K)	M_f (K)	$T_0(^*)$ (K)	$T_0(\blacklozenge)$ (K)
5K/dk	333,4	346,58	351,06	321,08	311,34	304,37	327,24	336,07
10K/dk	333,33	348	355,24	319,2	311,3	305,15	326,265	337,22
15K/dk	333,92	350,26	357,03	320,8	312,84	304,7	327,36	338,915
20K/dk	333,17	352,29	361,48	321,08	311,9	303,43	327,125	341,28

Çizelge 5.16. 500°C’de ısıtılıp suda soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri

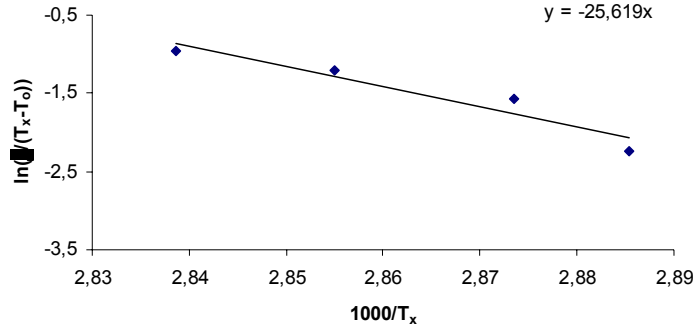
500 °C SU	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta S_{M \rightarrow A}^*$ (J/kgK)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(\diamond)$ (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}^*$ (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(\diamond)$ (J/kgK)
5K/dk	25,98	9,06	79,39	77,30	27,69	26,96
10K/dk	26,2	11,43	80,30	77,69	35,03	33,90
15K/dk	23,91	5,96	73,03	70,54	18,21	17,59
20K/dk	25,59	6,13	78,22	74,98	18,76	17,98

Entropi değişimleri ise martensite-austenite dönüşümünde 70,54–80,30J/kgK, geri dönüşümde ise 17,59-35,03J/kgK aralığında, ısıtma hızıyla değişen değerler almaktadır.

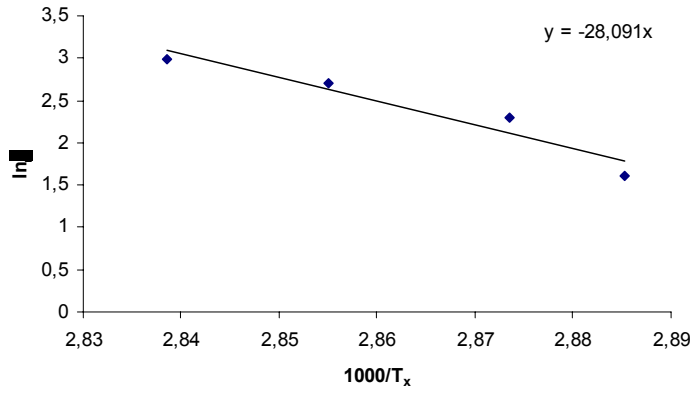
Alaşımın Kissinger, Augis-Bennett ve Takhor metotlarıyla aktivasyon enerjisi hesapları için elde edilen eğriler Şekil 5.40, Şekil 5.41 ve Şekil 5.42’de verilmiştir. Kissinger metoduna göre alaşımın aktivasyon enerjisi Eş.5.1 kullanılarak $E_a=227,72\text{kJ/mol}$, Augis-Bennett metodu için Eş.5.2, kullanılarak $E_a=212,92\text{kJ/mol}$ ve Takhor metodu için ise Eş.5.3 kullanılarak aktivasyon enerjisi $E_a=233,54\text{kJ/mol}$ hesaplanmıştır.



Şekil 5.40. Şekil 5.38’deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ ’nin $1000/T_x$ ’e karşı grafiği



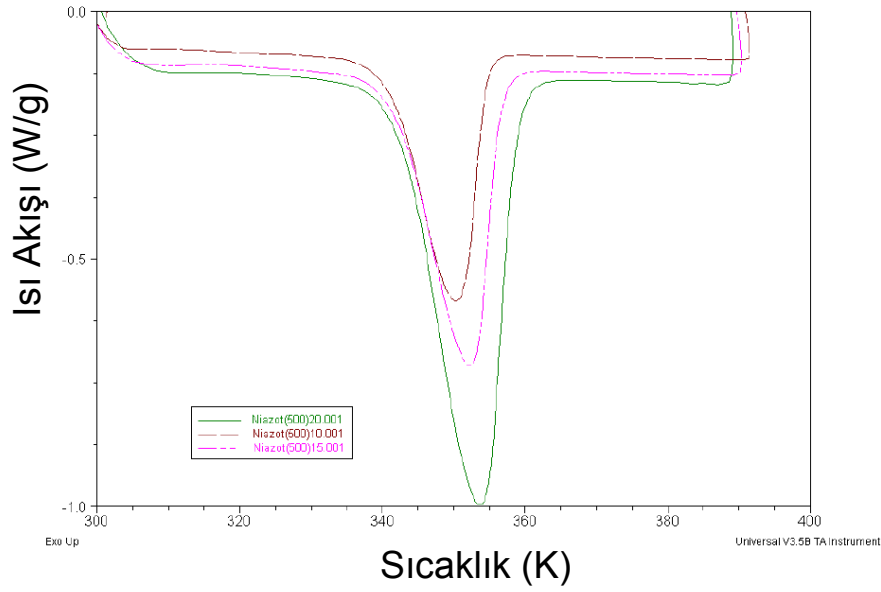
Şekil 5.41. Şekil 5.38'deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x - T_0))$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği



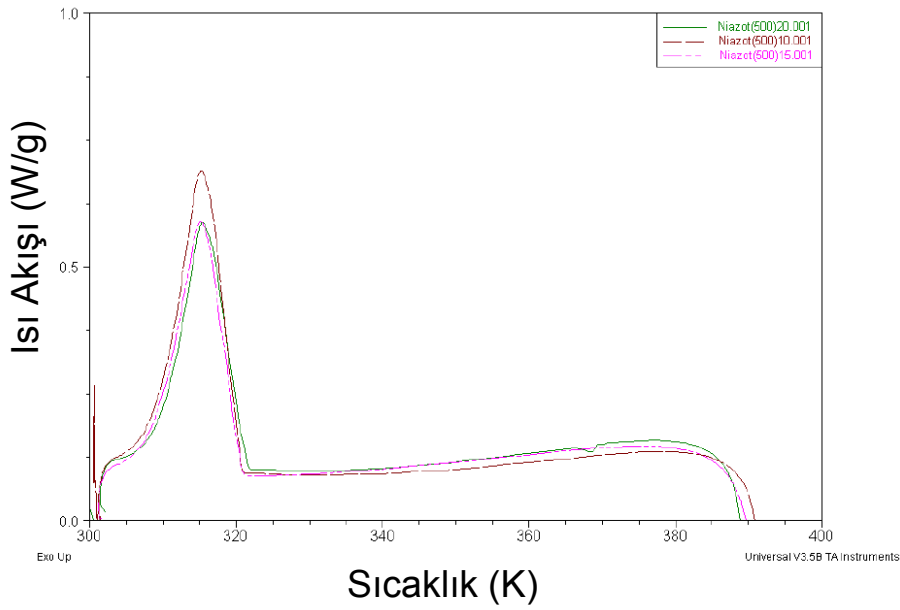
Şekil 5.42. Şekil 5.38'deki DSC eğrisinden elde edilen $\ln \beta$ 'nın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

500°C'de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan örneklerin DSC ölçüm sonuçları

500°C'de ısıtılıp işlem görmüş alaşımın sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerinin, DSC eğrileri, kinetik parametreleri ve aktivasyon enerjisi ölçüm sonuçları sırasıyla aşağıda yer almaktadır.



Şekil 5.43. 500°C’de ısıtılıp, sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC eğrileri



Şekil 5.44. 500°C’de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulmuş örneklerin farklı ısıtma hızlarında alınmış DSC geri dönüşüm eğrileri

Şekil 5.43 ve Şekil 5.44 sırasıyla alaşıma ait ekzotermik ve endotermik reaksiyonlarına ait pik şiddetleri, martensite-austenite dönüşümü ve geri dönüşüm sıcaklıklarını görülmektedir. Şekiller incelendiğinde, her iki reaksiyon pik şiddetlerinde ısıtma hızına bağlı olarak bir artış gözlenmektedir.

Dönüşümlerin başladığı ve tamamlandığı sıcaklıklarda ısıtma hızıyla artan bir kayma saptanmıştır. Çizelge 5.17’de dönüşümlere ait sıcaklık değerleri yer almaktadır. Bu değerler incelendiğinde, martensite’den austenite’e geçişte sıcaklık aralığının 330,46–363,45K, geri dönüşümde ise bu aralığın 303,31–322,07K olduğu görülmektedir. Alaşımın entalpi ve entropi değişimleri Çizelge 5.18’de yer almaktadır. Çizelge incelendiğinde, alaşımın martensite–austenite dönüşümüne ait entalpi değişimi $22,53 \times 10^3$ – $27,08 \times 10^3$ J/kg, entropi değişimi ise 66,12–82,63 J/kgK aralığındadır. Geri dönüşüm için bakıldığında ise entalpi değişiminin $22,05 \times 10^3$ – $26,25 \times 10^3$ J/kg; entropi değişiminin ise 64,71–80,11 J/kgK değerleri arasında yer aldığı görülmektedir.

Çizelge 5.17. 500°C’de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan numunelerin dönüşüm ve T_0 denge sıcaklıkları

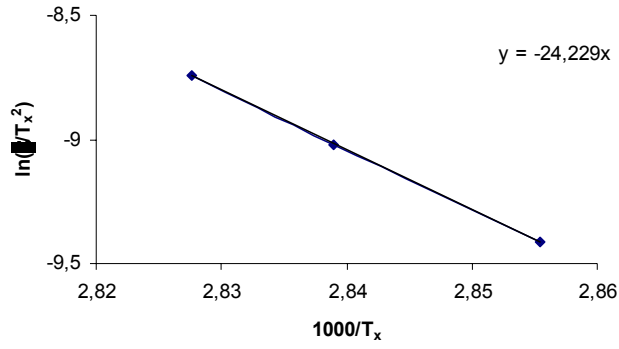
500 °C AZOT	A_s (K)	A_{max} (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_{max} (K)	M_f (K)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	T_0 (*) (K)	$T_0(\diamond)$ (K)
10K/dk	331,74	350,21	357,05	321,08	315,22	303,31	-25,99	26,15	326,41	339,06
15K/dk	330,46	352,24	360,04	321,36	315,10	303,87	-22,53	22,05	325,91	340,7
20K/dk	333,31	353,65	363,45	322,07	315,38	304,87	-27,08	26,25	327,69	342,76

Çizelge 5.18. 500°C’de ısıtılıp sıvı azot ortamında soğutulan numunelerin entalpi ve entropi değişim değerleri

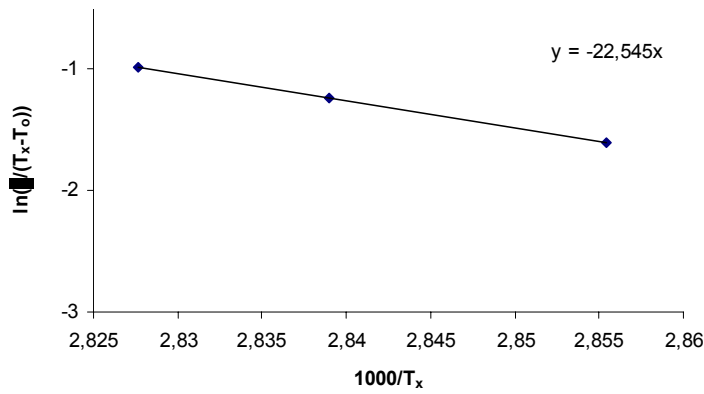
500 °C AZOT	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta S_{M \rightarrow A}^*$ (J/kgK)	$\Delta S_{M \rightarrow A}(\diamond)$ (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}^*$ (J/kgK)	$\Delta S_{A \rightarrow M}(\diamond)$ (J/kgK)
10K/dk	-25,99	26,15	-79,62	-76,65	80,11	77,12
15K/dk	-22,53	22,05	-69,12	-66,12	67,65	64,71
20K/dk	-27,08	26,25	-82,63	-79,00	80,10	76,58

Alaşımın Kissinger, Augis-Bennett ve Takhor metotlarıyla aktivasyon enerjisi hesapları için elde edilen eğriler, Şekil 5.45, Şekil 5.46 ve Şekil 5.47’de verilmiştir. Kissinger metoduna göre, $E_a=201,36$ kJ/mol, Augis-Bennett

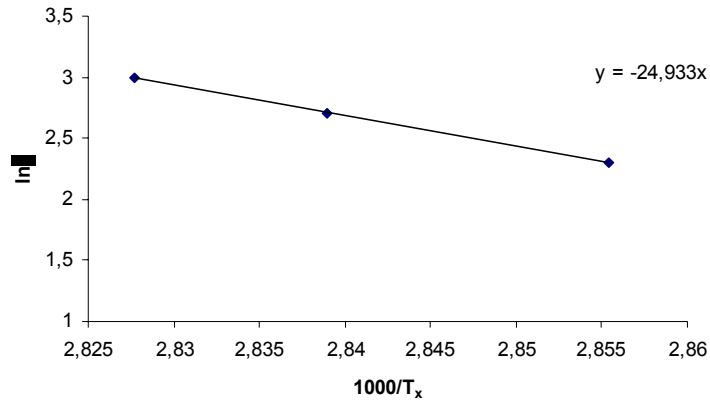
metoduna göre $E_a=187,39\text{kJ/mol}$ ve Takhor metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ise , $E_a=207,26\text{kJ/mol}$ 'dür.



Şekil 5.45. Şekil 5.43'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği



Şekil 5.46. Şekil 5.43'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln(\beta/(T_x-T_0))$ 'in $1000/T_x$ 'e karşı grafiği



Şekil 5.47. Şekil 5.43'teki DSC eğrisinden elde edilen $\ln \beta$ 'nın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Farklı ısıtma ve soğutma işlemlerinin yapı üzerindeki etkilerinin incelendiği şekil hatırlamalı NiTi alaşımı, Almanya'dan Memory Metalle GmbH firmasından sağlandı. Bu alaşım, 150mm uzunluğunda, 1,1mm çapında tel şeklindedir. Alaşım, Ni-%45,2Ti kimyasal kompozisyonundan oluşmaktadır.

X ışını toz difraksiyon desenine göre, alaşımın NiTi, Ni, Ti₂Ni, Ni₄Ti₃, B19' (NiTi) ve B2 (NiTi) yapılarını içerdiği gözlenmiştir. Literatür araştırması yapılarak temel yapının monoklinik, uzay grubunun ise P2₁/m olduğu dikkate alınarak TOPAS 2.1 programı ile örgü parametreleri a=2,77Å, b=4,94Å, c=4,01Å ve $\alpha=88.66(^{\circ})$ olarak hesaplandı (40,53). Bulunan piklerin literatürde yapılan diğer çalışmalar ile uyumlu olduğu gözlemlendi (45)

Alaşımdan kesilen parça numunelere metalografik gözlem için gerekli olan yüzey parlatma işlemleri yapıldı. Parlatılan numuneler 20ml (HF)+20ml (HNO₃)+10ml (H₂O) ve 20ml (HF)+20ml (HNO₃)+20ml (H₂O) çözeltileri ile dağlanmıştır. Optik mikroskopla farklı büyütme oranlarına göre yüzey fotoğrafları çekilmiştir. Literatürde yer aldığı gibi malzemede, R ara fazı, Ti₂Ni çökeltileri ve hücre sınırlarına yerleşmiş Ni₄Ti₃ yapıları gözlenmiştir (46).

Malzemenin termal özelliklerinin incelenmesi, öncelikle TGA ile yapılmıştır. Bu çalışmada malzemenin fırınlama aşamasında nasıl bir değişime uğradığı belirlenmiştir. Numune 34,28°C'den 941,7°C'ye kadar ısıtılarak kütlesindeki değişim araştırılmıştır. 34,28°C-500°C sıcaklık aralığında kütle kaybı, 500°C-700°C ve 700°C-900°C aralığında oksitlenme görülmüştür. 500°C-700°C aralığındaki oksitlenme hızı $16,71 \times 10^{-15}$ oksijen/s, 700°C-900°C aralığındaki oksitlenme hızı ise $61,67 \times 10^{-15}$ oksijen/s ölçülmüştür.

Isıtma ve soğutma şartlarının alaşımın kinetik parametreleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Alaşım örnekleri, 900°C, 700°C ve 500°C sıcaklıklarında homojenleştirildikten sonra hava, su ve sıvı azot ortamlarında soğumaya bırakılmıştır. Bölüm 5'te ayrıntılı olarak verildiği gibi, farklı homojenleştirme sıcaklığı ve farklı soğutma işlemlerinin ardından numunelerin dönüşüm sıcaklıkları saptanarak entalpi ve entropi değişimleri ile Kissinger, Augis-Bennett ve Takhor metotlarına göre aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Dönüşüm sıcaklıkları, entalpi ve entropi değişimleri ile aktivasyon enerjisi sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

i. Bu çalışmada kullanılan alaşımın farklı ısıtma ve soğutma şartlarına göre entalpi ve entropi değişimleri Çizelge 6.1'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde; hava, su ya da sıvı azot ortamında soğutulan numuneler için tavlama sıcaklığının artmasıyla entalpi ve entropi değişimlerinde azalma gözlenmiştir. Yani tavlama sıcaklığı arttıkça dönüşüm için daha az enerji harcanmıştır.

Çizelge 6.1. Homojenleştirme ve soğutma şartlarına göre entalpi ve entropi değişimleri

Isıtma Hızı 10 K/dk	Sıcaklık (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\times 10^3$ (J/kg)	$\Delta S_{M \rightarrow A}^{(*)}$ (J/kgK)	$\Delta S_{M \rightarrow A}^{(\diamond)}$ (J/kgK)
HAVA	500	-26,37	-78,79	-75,98
	700	-22,33	-66,66	-64,00
	900	-13,53	-40,48	-38,72
SU	500	-26,2	-80,30	-77,69
	700	-22,09	-65,73	-63,49
	900	-19,64	-59,12	-56,36
AZOT	500	-25,99	-79,62	-76,65
	700	-18,91	-56,25	-54,24
	900	-14,53	-43,20	-41,62

ii. Alaşımın farklı ısıtma ve soğutma şartlarına göre aktivasyon enerjileri, literatürde yer alan üç farklı metotla hesaplanmış ve elde edilen değerler Çizelge 6.2’de verilmiştir. Bu çizelgedeki tavlama sıcaklıklarına göre soğutma şartları kendi aralarında değerlendirildiğinde üç metotla da yaklaşık sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 6.2. Farklı ısıtma işlem ve farklı soğutma şartlarına göre hesaplanmış aktivasyon enerjileri

Metot	900°C			700°C			500°C		
	Hava	Su	Azot	Hava	Su	Azot	Hava	Su	Azot
Kissinger (kJ/mol)	395,91	458,64	357,41	298,88	421,60	434,98	368,55	227,72	201,36
Augis-Bennett (kJ/mol)	384,52	447,29	346,11	287,74	410,37	423,76	357,25	212,92	187,39
Takhor (kJ/mol)	401,94	464,66	363,40	304,95	427,67	441,05	374,54	233,54	207,26

Malzemeye ait DSC eğrileri incelendiğinde, ısıtma sırasında martensite–austenite faz geçişinin 330,46-375,82K ve soğuma sırasında austenite–martensite geçişinin ise 331,62-303,31K aralığında gerçekleştiği belirlenmiştir. Yapıdaki faz dönüşümü ve dönüşüm tipinin tavlama sıcaklığına, ısıtma hızına ve soğutma ortamına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Martensite–austenite faz dönüşümü sergileyen NiTi alaşımlarında düşük sıcaklık fazı olan martensite B19’(monoklinik), yüksek sıcaklık fazı austenite B2(kübik) yapıdadır (54-57). Nikelce zengin NiTi alaşımları uygulanan ısıtma işlemine bağlı olarak bir adımlık dönüşüm (B19’→B2), iki adımlık dönüşüm (B19’→R→B2), veya çoklu dönüşüm davranışı gösterirler (58-60). Faz diyagramına göre NiTi alaşımlarında 300-600°C’de arasındaki ısıtma işlemleri sonucunda iki adımlı dönüşüm gözlenir. Çünkü düşük sıcaklıklarda nikelin çözünürlüğü azalır ve Ni₄Ti₃ çökelti fazı oluşur. Sözü edilen sıcaklık aralığında bu faz irileşerek Ni₃Ti kararlı fazına dönüşür (42). DSC eğrilerinde ise soğutma sırasında gözlenen çift ekzotermik pik bu

dönüşümün işaretidir. İlk ekzotermik pik B2'den R faza geçişi, ikinci ekzotermik pik ise R fazdan B19' faza geçişi gösterir. DSC eğrileri incelendiğinde farklı sıcaklıklarda tavllanmış numunenin faz geçişlerinin B2 fazından B19' fazına geçiş yaptığı, sadece 500°C'de tavllanmış malzemenin su ortamında soğutulduğunda yapının austenite–martensite fazına geçerken (B19'→R→B2) faz dönüşümünü gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Bu veriler, R fazının ortaya çıkmasında tavlama sıcaklığı yanında soğutma ortamının da belirleyici etken olduğunu göstermektedir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak görülen bu iki ayrı pik, yüksek sıcaklık tavlamalarında üst üste binmekte tavlama sıcaklığının artmasıyla Ni₄Ti₃ çözelti fazındaki nikelin çözünürlüğü artmaktadır (52).

Malzemenin tel olması nedeniyle toz haline getirilmesi aşamasında karşılaşılan zorluklar sonucunda miktar azalmış ve yapıda sıcaklığa bağlı oluşabilecek faz geçişleri X ışını toz difraksiyon deseni ile tespit edilememiştir. Malzeme tel yerine parça olması durumunda yapının sıcaklığa bağlı olarak faz geçişleri X ışını toz difraksiyon deseni ile tespit edilebilecek, ayrıca taramalı elektron mikroskop (TEM) ile yapı üzerinde daha ayrıntılı olarak çalışılabilecektir.

KAYNAKLAR

1. Olson, G. B. and Cohen, M., "Thermoelastic behaviour in martensitic transformations", **Scripta Metall.**, 9:1247-1254 (1975).
2. Chang, L. C., "Atomic displacement and crystallographic mechanism in diffusionless transformations of Gold-Cadmium single crystals containing 47,5 atomic percent cadmium", **Acta Cryst.**, 4:320-324 (1954).
3. Buehler, W. J., Gilfrich, J.W. and Wiley, R.C., "Effect of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition NiTi", **J. Apply. Physics**, 34:1475-1477 (1963).
4. Bekker, A., Bribson, L. C., Issen, K., "Localized and diffuse thermoinduced phase transformation in 1d shape memory alloys" **J. Intel. Meter. And Struct.**, 9: 355-365 (1988).
5. İnternet: International Titaniumn Association, <http://www.titanium.org/> (2005).
6. Aktürk, S., "Fe-%25 Ni-%5 Mn alaşımlarında atermal ve izotermal martensite dönüşümleri ve bunların fiziksel özellikleri", Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara 14-17 (2001).
7. Verhoeven, D., "Fundamentals of Physical Metallurgy", **Wiley**, 542-563 (1975).
8. Khalil-Allafi, J., Dlouhy, A., Egeler, G., "Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations", **Acta Materialia**, 50: 4255-4274 (2002).
9. James, R. D. and Hane, K. F., "Martensitic transformations and shape memory materials", **Acta Mater.**, 48:197-222 (2000).
10. Aydoğdu, A., "Şekil hatırlamalı CuAlNi alaşımlarındaki martensitik dönüşümler üzerinde termal yaşlandırma etkileri", Doktora Tezi, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Elazığ 5-8 (1995).
11. Çakmak, S., "Bakır bazlı alaşımlarda martensit varyantlarının grup kombinezonları", Doktora Tezi, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Elazığ, 16-24 (1992).
12. Machlin, E. S. and Cohen, M. "Burst Phenomenon in the martensitic transformation", **Journal of Metals**, 8:746 (1951).
13. Kaufman, L. and Cohen, M., "Thermodynamic and kinetics of martensitic transformation", **Progr.Met. Phy.**, 7:165 (1958).

14. Tomato, M., Strum, and Morris, J. W., "Tensile deformation behaviour of mechanically stabilized Fe-Mn austenite", **Metallurgical Transcations A**, 19: 1563 (1988).
15. Durlu, T. N., "The effect of plastic deformation upon martensite burst transformation in Fe-24%Ni-0.45%C alloy single crystals", **Scripta Metallurgical**, 2: 865 (1978).
16. Young, D. Z. and Wayman, C. M., "Slow growth of isothermal lat. martensite in an Fe-21Ni-4Mn alloy", **Acta Metal.**, 32,949 (1984).
17. Kajiwar, S., "Morphology and crystallography of the isothermal martensite transformation in Fe-Ni-Mn alloy", **Philosophical Magazine A**, 43: 1483 (1981).
18. Cotes, S., Sade, M. and Guillermet, F., "Fcc/hcp martensitic transformations in the Fe-Mn system: experimental study and thermodynamic analysis of face stabililiy", **Metellurgical and Materials Transcations A**, 26: 1957 (1995).
19. Kakeshita, T., Kroima, K. and Shimizu, K., "A new model explainable for both the athermal and isothermal natures of martensitic transformations in Fe-Ni-Mn alloys", **Materials Transcations**, 34: 423 (1993).
20. Kakeshita, T., Kroima, K. and Shimizu, K., "Effect of magnetic fields on athermal and isothermal martensitic transformations in Fe-Ni-Mn alloys", **Materials Transcations**, 34: 415 (1993).
21. Bain, E. C., "Nature of martensite", **Trans. A.I.M.E.**, 70: 25-37 (1924).
22. Artunç, E., "Demir-alimünyum-karbon alaşımlarındaki martensitik faz dönüşümünün kristalografik analizi", Doktora Tezi, **Fırat Üniversitesi Fen-edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü**, Elazığ, 11-18 (1988).
23. Cornelis, I. and Wayman, C. M., "Phase transformations in metastable β' CuZn alloys- ı. martensitic transformations", **Acta Metal.**, 22: 291-299 (1974).
24. Carrol, M. C., Somsen, Ch., Eggeler G., "Multiple-step martensitic transformation in Ni-rich NiTi shape memory alloys" **Scripta Materialia**, 50: 187-192 (2004).
25. Christian, J. K., "The theory of transformations in metals and alloys", **Pergamon Press**, London, 418-420 (1975).
26. Serway, R. A., Beichner, R. J., "Fen ve mühendislik için fizik 1 "Çeviri Editörü Kemal Çolakoğlu, **Palme yayıncılık**, Ankara, 615-689 (2002).

27. Prado, M. O., Decorte, P. M. and Lovey, F., "Martensitic transformation in Cu-Mn-Al alloys", **Scripta Metallurgica et Materialia**, 33,6: 877-883 (1995).
28. Hornbogen, E., "On martensitic transformation cycles", **Z. Metalkunde**, 86: 656-664 (1995).
29. Zengin, R., "Bakır bazlı alaşımların basınç ve radyasyon etkisi altında şekil hatırlama davranışlarının incelenmesi", Doktora Tezi, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Elazığ, 10-12(2002).
30. İnternet: Shape memory alloys.
http://www.cs.ualberta.ca/~database/MEMS/sma_mems/sma.html (2005)
31. Wayman, C. M. and Shimizu, K., "The shape memory (marmem) effect in alloys", **Metal Science Journal**, 6: 176-183 (1972).
32. İnternet: Robohand, <http://robohand.persianblog.com/> (2005).
33. İnternet: Shape memory alloys,
<http://www.stanford.edu/~richlin1/sma/sma.html> (2005)
34. Delaey, L., Krishnan, R. V., Tas, H. and Warlimont, H., "Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations", **Journal of Materials Science**, 9: 1521-1535 (1974).
35. Askeland, D. R., "The Science and engineering of materials" Çeviri Editörü, Mehmet Erdoğan, **Nobel Yayın Dağıtım**, 154-165 (1998).
36. Murray, J. L., "Phase diagrams of binary nickel alloys", **ASR International**, 342 (1991).
37. Taylor, A., Floyd, W., "Precision measurements of lattice parameters of non-cubic crystals", **Acta Cryst.**, 3: 285-289 (1950).
38. Yurko, G. A., Barton, J. W., Parr J. G., "The crystal structure of Ti₂Ni", **Acta Crystallogr**, 12: 909-911 (1959).
39. Garay, J. E., Anselmi-Tamburini, U., Munir, Z. A., "Enchanged growth of intermetallic phases in the Ni-Ti system by current effects", **Acta Materialia**, 51: 4487-4495 (2003).
40. Fukuda, T., Kakeshita, T., "Electronic structure and stability of intermetallic compounds in the Ti-Ni System", **Mater. Sci. Eng. A**, 15: 166-169 (1999).

41. Bram, M., Ahmad A.-Khanlou, Heckmann, A., Fuchs, B., Buchkremer H.P., Stöver D., "Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts", **Material Science and Engineering A**, 337: 254-263 (2002).
42. Nishida, M., Wayman, C.M., Honma, T., "Precipitation processes in near-equiatomic NiTi shape memory alloys", **Met. Trans.**, 17: 1505 (1986).
43. Cullity B. D., "X-ışınları Difraksiyonu", Çeviri Editörü Ali Sümer, **İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası**, Gümüşsuyu, 83-85 (1966).
44. Perkins, J., and Muesing, W. E., "Martensitic Transformation Cycling Effect in CuZnAl Shape Memory Alloys", **Metal Trans. A**, 14a: 33-36 (1983).
45. Berthelville, B., Neudemberger, M., Bidaux, J.- E., "Powder sintering and Shape-memory behaviour of NiTi compacts synthesized from Ni and TiH₂", **Material Science and Eng. A**, 384: 143-150 (2004).
46. Yuan, M., Chung, C. Y., Zhu, M., "Microstructure and martensitic transformation behaviour of porous NiTi shape memory alloy prepared by isostatic pressing processing", **Material Science and Engineering A**, 382:181-187 (2004).
47. Kissinger, H.E., "Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis", **J. Res. Nat. Bur. Stand.**, 57: 217-221 (1956).
48. Augis, J. A. ve Bennett, J. D., "Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the kissinger method", **J. Thermal Anal.**, 13:283-292 (1978).
49. Takhor, R. L., "Determining the solubility of nucleating agents for glass-ceramic.", **The American Ceramic Society**, Ohio 166-167 (1972).
50. Salzbrenner, R. J., and Cohen, M., "On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations", **Acta Metallurgica**, 27: 739-748 (1978).
51. Tong, H. C., Wayman C. M., "Characeristic temperetures and other properties of thermoelastic martensites", **Acta Metallurgica**, 22: 882-896 (1974).
52. Chu, C. L., Chung, C. Y., Lin, P. H., "Phase transformation behaviours in porous Ni-rich NiTi shape memory alloy fabricated by combustion synthesis", **Materials Science and Engineering A**, 392: 106-111 (2005).

53. Zhang, X., Sehitoglu, H., "Crystallography of the $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ phase transformations in NiTi", **Materials Science and Engineering A**, 374: 292-302 (2004).
54. Otsuka, K., Sawamura, T., Shimizu, K., "Crystal structure and internal defects of equiatomic NiTi martensite" , **Phys. Stat. Sol.**, 5: 457-470 (1971).
55. Knowles K. M., Smith, D. A., "The crystallography of the martensitic transformation in equiatomic nickel-titanium" **Acta Metall. Mater.**, 29: 101-110 (1981).
56. Miyazaki, S., Kimura, S., Otsuka, K., Suzuki, Y., "The habit plane and transformation strains associated with the martensitic transformation in TiNi single crystals", **Scripta Metall.**, 18: 883- 888 (1994).
57. Matsumoto, O., Miyazaki, S., Otsuka, K., Tamura, H., "Crystallography of martensitic transformation in Ti-Ni single crystals", **Acta Metall. Mater.**, 35: 2137-2144 (1987).
58. Ling, H. C., Kaplow, R., "Macroscopic length changes during the $B2 \rightleftharpoons R$ and $M \rightarrow B2$ transitions in equiatomic Ni-Ti alloys", **Mater. Sci. Eng.**, 51: 193-201 (1981).
59. Huang, C. M., Meichle, M. E., Salamon, M. B., Wayman, C. M., "Transformation behaviour of a $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ alloy. II. Subsequent premartensitic behaviour and the commensurate phase", **Philosophical Mag.**, 47A: 31 (1983).
60. Salamon, M. B., Meichle, M. E., Wayman, C. M., "Premartensitic phases of $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ ", **Phys. Rev. B**, 31: 7306-7315 (1985).

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Malatya'da doğdu. 1994 yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü bitirdi. Aynı yıl M.E.B.'da öğretmen olarak göreve başladı. Halen Altındağ Ahmet Yesevi Lisesinde Fizik öğretmeni olarak görev yapmaktadır. 2003 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde Yüksek Lisans eğitimine başladı.