



POLİTEKNİK DERGİSİ

*JOURNAL of POLYTECHNIC*

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.gov.tr/politeknik>

# Şekil hafıza davranışlarının termodinamiği

## *Thermodynamics of shape memory behaviours*

Yazar(lar) (Author(s)): Emre ACAR<sup>1</sup>, Murat AYDIN<sup>2</sup>

ORCID<sup>1</sup>: 0000-0003-1114-6251

ORCID<sup>2</sup>: 0000-0003-3713-3029

**Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article):** Acar E. ve Aydın M., “Şekil hafıza davranışlarının termodinamiği”, *Politeknik Dergisi*, 21(1): 201-211, (2018).

**Erişim linki (To link to this article):** <http://dergipark.gov.tr/politeknik/archive>

**DOI:** 10.2339/politeknik.386895

# Şekil Hafıza Davranışlarının Termodinamiği

*Derleme Makalesi / Review Article*

**Emre ACAR\*, Murat AYDIN**

Erciyes Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Uçak Mühendisliği Bölümü, Türkiye

(Geliş/Received : 14.02.2017 ; Kabul/Accepted : 01.06.2017)

## ÖZ

Akıllı malzemeler bugünkü teknolojik uygulamalarda önemli bir yer tutmaktadır. Metalik akıllı malzemeler olan şekil hafızalı alaşımlar ise yüksek dayanım ve fonksiyonel özellik gerektiren uygulamalarda kullanılma potansiyeline sahiptir. Şekil hafızalı alaşımların sıradışı özellikleri, termo-elastik martenzitik faz dönüşümlerinden kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada, termo-elastik martenzitik faz dönüşümleri konusunda yapılmış çalışmalarda kullanılan termodinamik teorileri, denge termodinamik teorisi ve fenomenolojik termodinamik teorisi olarak iki ana başlık altında incelenmiştir. Daha sonra şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları ve ısıları termodinamik formüller ile ifade edilmiştir. Son olarak ise şekil hafızalı alaşımların davranışları genelleştirilmiş termodinamik teorileri ile açıklanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Şekil hafızalı alaşım, termodinamik, faz dönüşümü.

## Thermodynamics of Shape memory Behaviours

### ABSTRACT

Smart materials play important roles in today's technology. Shape memory alloys are metallic class of smart materials and they have promising potentials in applications that require high strength and functionality. The origin of the unusual properties of shape memory alloys is thermo-elastic martensitic phase transformation. In this study, thermodynamic theories used in analyzing the thermo-elastic martensitic phase transformations are reviewed by considering equilibrium thermodynamic theory and phenomenological thermodynamic theory. Then, transformation temperatures and heats are expressed by thermodynamic equations. Finally, shape memory behaviors are investigated by generalized thermodynamic theories.

**Keywords:** Shape memory alloy, thermodynamics, phase transformation.

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Akıllı malzemeler, bilinen geleneksel malzemelere kıyasla farklı ve sıra dışı özelliklere sahiptir. Bunlardan metalik formda olanlar şekil hafızalı alaşımlar (ŞHA) olarak isimlendirilmektedir [1]. Şekil hafızalı alaşımların, termo-elastik martenzitik faz dönüşümü sayesinde geniş çapta deformasyonları ısıtma ya da geri yükleme ile toparlama gibi bir kabiliyeti olduğu bilinmektedir [2-4]. Bu özgün özellikten dolayı, şekil hafızalı alaşımlar biyomedikal, otomotiv, yağ-petrol, havacılık, telekomünikasyon ve inşaat gibi birçok alanda aktüatör, stent, ameliyat malzemeleri, valf ve conta olarak kullanılmakta ve gelecekte bu kullanım alanlarının artması öngörülmektedir [1,5]. NiTi şekil hafızalı alaşımlar, yüksek süneklik, düşük yoğunluk, iyi korozyon dayanımı ve uzun yorulma ömrü gibi mükemmel fiziksel ve fonksiyonel özelliklerinden dolayı üzerinde en çok araştırma yapılan ve uygulamalarda kullanılan alaşım sistemidir [1,6].

Mikroyapıdaki martenzitik varyantlarının yeniden yönlendirilmesi ve gerilme kaynaklı martenzitik (Stress induced martensite, SIM) oluşması, şekil hafızalı alaşımlarda şekil değişimini meydana getiren iki temel mekanizmalardır [1,7,8]. Eğer şekil hafızalı bir malzeme, gerilme olmadan soğutulursa, ana faz olan östenit fazı martenzitik fazına sistemdeki enerjiyi minimum yapacak

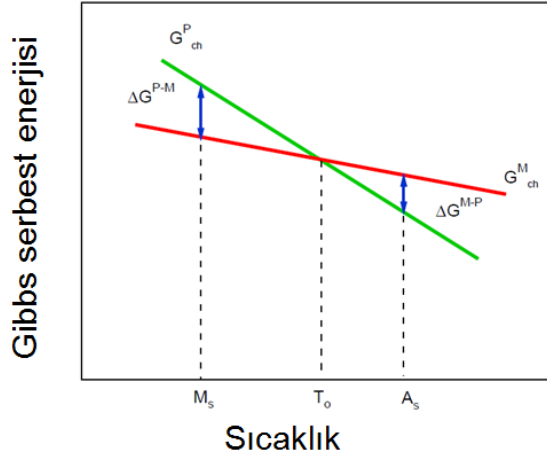
şekilde dönüşür ve bu dönüşümüne ileri dönüşüm denir. Malzeme dışarıdan bir gerilmeye maruz kalıyorsa, gerilme martenzitik varyantlarını önüne katar ve kendi doğrultusunda yeniden yönlendirir. İki durumda da, eğer malzeme östenit bitiş (Af) sıcaklığı üzerine ısıtılırsa, orijinal haline geri döner [1,9,10]. Oluşan martenzitik fazının, malzemenin orijinal fazı olan östenit fazına tekrar dönüşmesine de geri dönüşüm denir.

Martenzitik dönüşüm birçok metalik sistemde görülen bir tür katı faz dönüşümüdür. Termo-dinamik özelliklerine göre martenzitik dönüşümler termo-elastik ve termo-elastik olmayan faz dönüşümleri olarak ikiye ayrılır. Kısaca, tersinir olan faz dönüşümlerine termo-elastik, tersinir olmayanlara termo-elastik olmayan faz dönüşümleri denir [11]. Termo-elastik martenzitik dönüşümleri, difüzyonsuz gerçekleşen kristalografik katı faz dönüşümleridir. Bu dönüşüm, malzeme birim hücrelerindeki atom düzenlerinin değişimi şeklinde olmakta ve birim hücredeki bu şekil değişimlerin toplamı da kafes yapısında genel bir şekil değişimine neden olmaktadır. Bundan dolayı da termo-elastik martenzitik faz dönüşümünü mikroskobik seviyede gerçekleşen bir mekanik sürece benzetebiliriz [11].

Termo-elastik martenzitik dönüşümü, şekil hafızalı alaşımlarda değişik parametreler (sıcaklık, manyetik alan, gerilme) tarafından tetiklenebilen, geri döndürülebilir, katıdan katıya bir faz dönüşümüdür. Termo-elastik martenzitik dönüşümde, yüksek sıcaklık

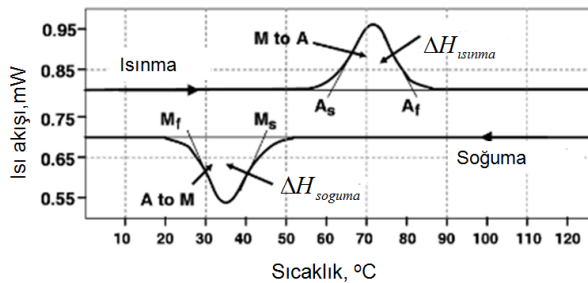
\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)  
e-posta : emreacar@erciyes.edu.tr

fazı (östenit) ile düşük sıcaklık fazı (martenzit) arasında küçük bir hacim değişikliği ile beraber şekil değişimi söz konusudur. Bu faz dönüşümü, termodinamik olarak iki faz arasında oluşan Gibbs serbest enerji farkından kaynaklanır ve bu enerji farkı, faz dönüşümü için gerekli olan kimyasal itici gücü oluşturur [11-13]. En temel şekil hafıza özellikleri olan şekil hafıza etkisi ve süper-elastik davranış, direk olarak bu martenzitik dönüşüme bağlıdır. Şekil 1’de östenit ve martenzit fazlarının, sıcaklığa bağlı olarak Gibbs serbest enerji değerlerinin değişimi şematize edilmiştir.



Şekil 1. Gibbs serbest enerji-sıcaklık grafiği [14] (Not: Alıntıdan tercüme edilmiştir.) (Gibbs free energy-temperature graph).

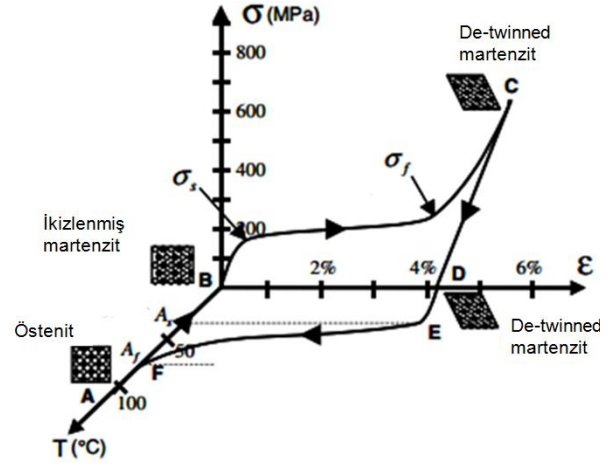
Aşağıda şekil hafızalı alaşımlarının karakteristik termomekanik davranışları görülmektedir. Şekil 2 şekil hafızalı alaşımların diferansiyel taramalı kalorimetre (differential scanning calorimetry, DSC) tekniği ile ölçülmüş faz dönüşüm grafiğini göstermektedir. Bu faz dönüşümü NiTi alaşımları için B2 (kübik) ile B19' (monoklinik) fazları arasında gerçekleşmektedir [1,15]. Malzeme yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa doğru soğurken  $M_s$  sıcaklığına ulaştığında martenzit fazına dönüşmeye başlar ve bu faz dönüşümü  $M_f$  sıcaklığında tamamlanır. Tekrar yüksek sıcaklığa ısıtılırken, daha önce oluşan martenzit fazı  $A_s$  sıcaklığında östenit fazına dönüşmeye başlar ve bu faz dönüşümü  $A_f$  sıcaklığında tamamlanmış olur [16].



Şekil 2. Karakteristik DSC eğrisi [17] (Not: Alıntıdan tercüme edilmiştir.) (Characteristic DSC curves)

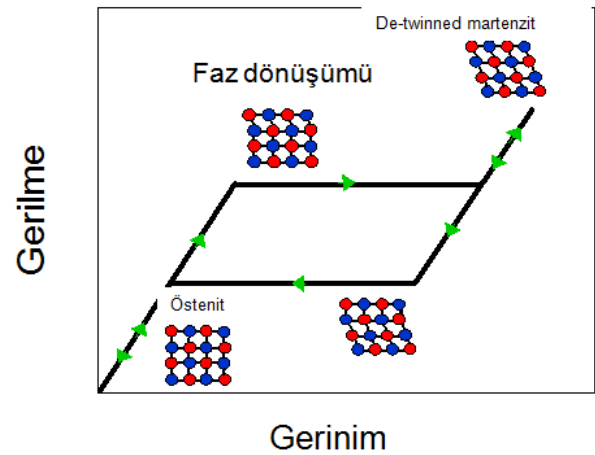
Şekil 3 ise ŞHA'ların şekil hafıza etkisini göstermektedir. Bu davranışta malzeme martenzit fazında deforme

edilmekte ve deformasyon sonrasında sıcaklık yeterli olmadığı için malzeme tekrar eski haline dönememektedir. Malzemenin tekrar eski haline dönebilmesi için dışarıdan sisteme enerji verilmesi gerekir. Malzeme  $A_f$  sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılırsa sıcaklığın artması ile deforme olan martenzit yapı, tekrar orijinal fazı (deformasyondan önceki faz) olan östenit fazına geri döner. Faz dönüşümünün tamamen gerçekleşmesi için sıcaklığın  $A_f$  sıcaklık değeri üzerinde olması gerekir [18].



Şekil 3. Karakteristik şekil hafıza etkisi [17] (Not: Alıntıdan tercüme edilmiştir.) (Typical shape memory effect)

Şekil 4 tipik bir süper-elastik davranışı ve ilgili dönüşen fazları şematik olarak göstermektedir. Süper-elastik testler  $A_f$  sıcaklığının üzerindeki ve sabit tutulan sıcaklıklarda yapılmaktadır ve  $A_f$  üzerindeki sıcaklıklarda, östenit fazının deformasyonu gerilme kaynaklı martenzit oluşmasına neden olur.



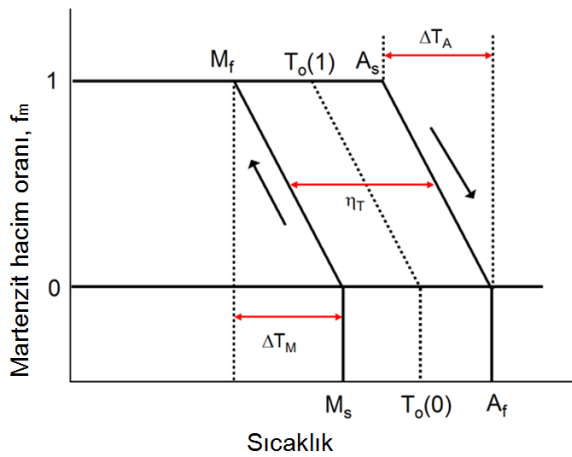
Şekil 4. Şekil hafızalı alaşımlarda tipik bir süper-elastik eğri [14] (Not: Alıntıdan tercüme edilmiştir.) (Typical super-elastic curve in SMAs)

Gerilme-birim şekil değişimi (stress-strain) grafiğinin ilk doğrusal kısmı östenit fazının elastik deformasyonunu gösterir. Bu elastik kısımdan sonra doğrusallıktan

ayrılma ve bir plato (gerilme değerinin sabit olduğu kısım) görülmektedir. Bu kısım gerilme indüklü martenzit dönüşümün başladığı yerdir ve gerilme uygulandıkça faz dönüşümü devam eder. Platonun sonunda östenit fazının tamamen martenzit fazına geçtiği kabul edilir. Platodan sonraki kısımda ise eğrinin tekrar yukarı çıktığı görülür. Bu kısımda ise tamamen martenzit olan malzeme elastik olarak deforme olmakla beraber bir miktarda ekstra ikizlenme gözlemlenebilir.

Uygulanan yükün kaldırılması sonucunda ilk olarak elastik biçimde deforme olan martenzit eski haline döner ve sonrasında martenzit tamamen orijinal hali olan östenit fazına geri döner. Süper-elastik davranış belli bir sıcaklık değerine ( $M_d$ ) kadar gözlemlenebilir.  $M_d$  sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda, gerilme kaynaklı martenzit dönüşümünden önce, plastik deformasyon görüldüğünden, süperelastik davranış gözlemlenemez.

Şekil 5 ise gerilme altındaki şekil hafıza etkisi grafiğini şematik olarak ifade etmektedir. Bu grafikte  $M_s$  martenzit fazına geçiş başlangıç sıcaklığı,  $M_f$  martenzit fazına geçiş bitiş sıcaklığını gösterirken,  $A_s$  östenit fazına geçiş başlangıç sıcaklığı ve  $A_f$  östenit fazına geçiş bitiş sıcaklığını göstermektedir.



**Şekil 5.** Sabit gerilme altında şekil hafıza etkisinin şematik gösterimi (Not: Alıntidan tercüme edilmiştir.) (Schematic of shape memory effect under a constant stress)

Şekil 5'te görülen y-ekseni, dönüşümün bir derecesi olan martenzit hacim oranını ( $f_m$ ), x-ekseni ise dönüşüm için itici gücü (bu davranış için sıcaklık) göstermektedir. Yine aynı grafikte  $f(0)$  martenzit dönüşümünün başlama anındaki hacim oranını,  $f(1)$  ise martenzit dönüşümünün bittiği andaki hacim oranını ifade etmektedir. Martenzitik dönüşüm için itici güç sıcaklık, gerilme ya da manyetik alan olabilir [19]. Şekil 5'te gösterilen davranış için üç temel parametreden bahsedilebilir; denge sıcaklığı  $T_o$ , dönüm sıcaklık aralığı  $\Delta T$  (ileri ve geri faz dönüşümleri için aynı olduğu kabul edilirse) ve dönüşüm sıcaklık histerezi  $\eta_T$ . Dönüşümün termo-elastik oluşu  $\Delta T$  ile ve dönüşümün

doğasında bulunan histerezisli davranış ise  $\eta_T$  ile ifade edilir. Bu üç temel parametre kullanılarak, bir termo-elastik martenzitik dönüşüm için kritik dönüşüm sıcaklıkları  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  ve  $A_f$  şu şekilde ifade edilebilir.

$$M_s = T_o - \frac{1}{2}\eta_T \quad (1)$$

$$M_f = M_s - \Delta T \quad (2)$$

$$A_s = T_o + \frac{1}{2}\eta_T \quad (3)$$

$$A_f = A_s + \Delta T \quad (4)$$

Martenzitik dönüşümler, sıcaklık değişimine karşı duyarlı olduğu için faz dönüşümü, gerilmeye karşı duyarlı olmasından dolayı da mekanik bir işlem özelliği taşımaktadır. Geleneksel malzemelerde rastlanmayan bu termal-mekanik davranış, bu tür faz dönüşümlerine has termodinamik özellikler kazandırmaktadır. Bundan dolayı, şekil hafızalı alaşımların davranışlarını ifade edebilmek için, termodinamiğin temel kanunları kullanılarak bazı teoriler geliştirilmiştir. Şimdiye kadar geliştirilen teorilerin, iki temel yaklaşım üzerine kurulduğu söylenebilir. Birincisi Wollants ve arkadaşları tarafından geliştirilen denge termodinamik teorisi [11,20,21] ve ikincisi, Salzbranner ve Cohen [16,22–25] ile Ortin ve Planes [5,16] tarafından geliştirilen fenomenolojik termodinamik teorisidir. Bu çalışmada iki yaklaşımda ayrıntılı olarak incelenecektir.

## 2. TERMO-ELASTİK MARTENZİTİK DÖNÜŞÜMLERİN DENGE TERMODİNAMİK TEORİSİ (EQUILIBRIUM THERMODYNAMIC THEORY OF THERMO-ELASTIC MARTENSITIC TRANSFORMATION)

Bu teoride, termo-elastik martenzitik faz dönüşümleri gerçekleştiren itici güçler sıcaklık ve gerilmenin, dönüşüme olan etkisinin eşit olduğu düşüncesi temel oluşturmaktadır. Bu etkileri incelemek için Wollants ve arkadaşları [11], Şekil 6'da gösterilen şematik bir numune üzerinde enerji dengesini ifade etmeye çalışmışlardır. Şekildeki sistem tek eksenli çekme yükü (F) altında oluşan gerilme etkisi ile deforme olmaktadır. Numunenin uzunluğu martenzitik dönüşüm nedeniyle  $L_o$ 'an  $L_o + \Delta L$ 'ye çıkmaktadır. Sistemin serbest enerji dengesi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

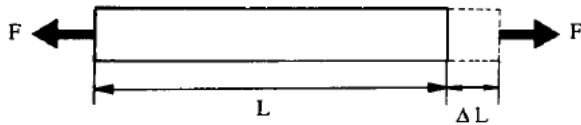
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - F\Delta L \quad (5)$$

Denklemin sağ tarafı, deformasyon-dönüşüm işlemi ile ilgili tüm serbest enerji terimlerini içermektedir. Bunlardan  $\Delta H$  entalpi enerjisini,  $T\Delta S$  sıcaklık-entropi enerjisini ve  $F\Delta L$ 'de mekanik enerjiyi ifade etmektedir.  $\Delta H - T\Delta S$  terimi, tüm birinci düzen faz

dönüşümleri için geçerli genel serbest enerji terimidir ve yapı değişiminden kaynaklanır. Bazı kaynaklarda kimyasal serbest enerji ( $\Delta G_{ch}$ ) olarak ta ifade edilmektedir [27].  $F\Delta L$  terimi ise gerilme ile meydana gelen faz dönüşümüne ait mekanik enerjidir ve bazı kaynaklarda kimyasal olmayan serbest enerji ( $\Delta G_{nc}$ ) yada mekanik entropi ( $\Delta H_{mech}$ ) olarak da ifade edilmektedir. Bu mekanik enerjiyi aşağıdaki şekilde de ifade etmek mümkündür.

$$F\Delta L = V\sigma\varepsilon_t = \frac{1}{\rho}\sigma\varepsilon_t \quad (6)$$

Denklemdaki  $V$  özgül hacim,  $\rho$  malzemenin yoğunluğu,  $\sigma$  uygulanan gerilme ve  $\varepsilon_t$  ise gerçek birim şekil değişimini (strain) ifade etmektedir.



Şekil 6. Dış yük sonucu martenzitik dönüşüm ile deformasyon [11] (Deformation due to martensitic transformation by external force)

Bundan dolayı denklem 5, aşağıdaki şekilde de ifade edilebilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - \frac{1}{\rho}\sigma\varepsilon_t \quad (7)$$

Denge durumunda ( $\Delta G = 0$ ) ise denklem 7, aşağıdaki gibi yazılabilir.

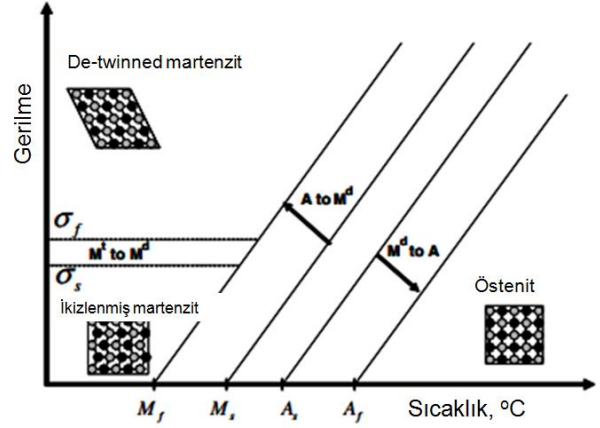
$$\Delta H - T_o\Delta S - \frac{1}{\rho}\sigma_o\varepsilon_t = 0 \quad (8)$$

Denklemdaki  $T_o$  ve  $\sigma_o$  sırasıyla faz dönüşümü için denge sıcaklığını ve denge gerilme değerlerini temsil eder. Bu denklemin türevi alınır;

$$\frac{d\sigma_o}{dT_o} = -\frac{\rho\Delta S}{\varepsilon_t} = -\frac{\rho\Delta H}{T_o(0)\varepsilon_t} \quad \text{denklemin elde edilir.}$$

Buradaki  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T_o(0)}$  olarak ifade edilebilir [11]. Bu

denklemden yola çıkarak  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  bulunabilirse, dönüşüm için gerilmesiz ortamdaki denge sıcaklığı  $T_o(0)$  bulunabilir [11,28]. Böylece, gerilme ve sıcaklık arasında doğrusal bir ilişki elde edilebilir. Bu ilişki literatürde sıkça kullanılan Clausius-Clapeyron bağıntısıdır ve Şekil 7 de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 7. Denge durumunda gerilme-sıcaklık arasındaki Clausius-Clapeyron ilişkisi [17] (Not: Alıntıdan tercüme edilmiştir.) (Clausius-Clapeyron relationship between stress-temperature in equilibrium state)

Clausius-Clapeyron bağıntısı, martenzitik faz dönüşümlerinde sıcaklık ve gerilmenin itici güç olarak eşit etkilere sahip olduğunu göstermektedir ve şimdiye kadar birçok deneysel veri ile doğrulanmıştır [29,30]. Bununla birlikte bu bağıntı ile ilgili birkaç noktanın vurgulanması gerekmektedir. Öncelikle bağıntı, denge durumundaki sıcaklık ve gerilme arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir [31]. Dolayısı ile bağıntıdaki ifadeler gerçek sıcaklık ve gerilme değerlerini yansıtmamaktadır. Gerçek değerler, bir tür malzeme iç özelliği olmayıp birçok metalürjik (tane büyüklüğü, çökelti, dislokasyon vb.) ve deney (yük uygulama frekansı, numune boyutları vb.) koşullarına göre değişebilmektedir [27].

Özetlemek gerekirse, termo-elastik martenzitik dönüşümlerin denge termodinamik teorisi serbest enerji dengesi ve faz dönüşümü için gerekli olan itici güçler sıcaklık ve gerilmenin dönüşüm işleminde eşit etkiye sahip olduğunu savunmaktadır. Bu teori sadece  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $T_o$  ve  $\sigma_o$  gibi tersinir serbest enerji terimleri ile ilgilenebilir.

### 3. TERMOELASTİK MARTENZİTİK DÖNÜŞÜMLERİN FENOMONOLOJİK TERMODİNAMİK TEORİSİ (PHENOMENOLOGICAL THERMODYNAMIC THEORY OF THERMOELASTIC MARTENSITIC TRANSFORMATIONS)

Termo-elastik martenzitik faz dönüşümleri için geliştirilen fenomenolojik termodinamik teorisi, Şekil 5'de gösterilen ve faz dönüşümü sırasında gözlemlenen histerezisli davranıştan esinlenerek ortaya çıkmıştır. Dönüşüm sırasında gözlemlenen histerezis (ileri ve geri dönüşüm sıcaklıkları arasındaki fark), faz dönüşümünün tamamlanabilmesi için itici gücün sisteme sürekli ilave edilmesi gerektiğini ve buda malzemelerin içinde faz dönüşümüne karşı bir direncin olduğunu gösterir. Dönüşüme karşı gösterilen bu direnç iki yönlüdür ve hem

ileri hem de geri faz dönüşümlerinde gözlemlenir. Termo-elastik martenzitik dönüşümler için bu direncin nedeni depolanan ve geri salınan elastik şekil değişim enerjisi olarak ifade edilmektedir [11,19]. Böylece, termo-elastik martenzitik faz dönüşümü, değişik faktörler hesaba katılarak şu şekilde ifade edilebilir.

$$\begin{aligned} \Delta G_{total} &= \Delta G_c + \Delta G_{nc} \\ &= [\Delta H - T\Delta S] + [\Delta G_{el} + \Delta G_{irr}] \end{aligned} \quad (9)$$

Denkleme,  $\Delta G_{el}$  elastik şekil değişim enerjisini ifade etmektedir. Elastik şekil değişim enerjisi ileri faz dönüşüm sırasında depolanır ve malzemenin iç yapısındaki martenzit hacim oranı arttıkça artar. Depolanan elastik şekil değişim enerjisi, geri dönüşüm sırasında martenzit hacim oranının azalması ile birlikte salınır ve bundan dolayı negatif işaret alır ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\Delta G_{el}^{A \rightarrow M} = -\Delta G_{el}^{M \rightarrow A} \quad (10)$$

Faz dönüşümü sırasında tersinir olmayan tüm enerjilerin toplamı yukarıdaki denklemde  $\Delta G_{irr}$  terimi ile ifade edilmiştir ve bu değer alaşım sistemine ve bu sistemin metalürjik özelliklerine bağlı olarak değişebilir. Genelde dönüşüm sırasında bu değer sabit olduğu ve elastik enerji gibi martenzit hacim oranına göre değiştiği kabul edilir. Bu teoride ileri ve geri faz dönüşümleri için  $\Delta G_{irr}$  değerinin eşit olduğu varsayılır ve daima pozitif işaret alır.

$$\Delta G_{irr}^{A \rightarrow M} = \Delta G_{irr}^{M \rightarrow A} \quad (11)$$

Bu çıkarımlar ile  $\Delta G_{el}$  ve  $\Delta G_{irr}$  enerjilerinin martenzitik dönüşüm üzerindeki etkileri Şekil 8' de verilen grafikler ile açıklanabilir.

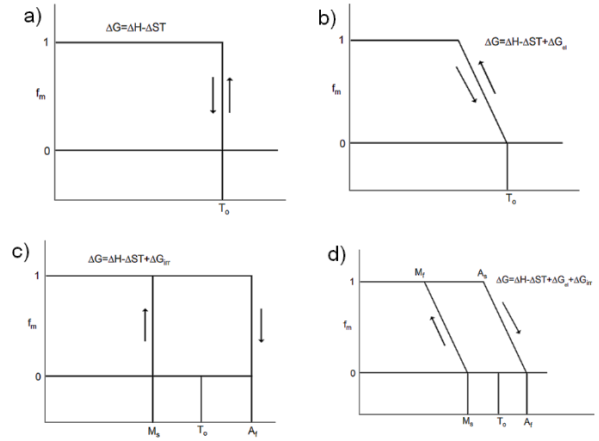
Şekil 8a, kimyasal serbest enerjinin ( $\Delta H - T\Delta S$ ), Şekil 8b,  $\Delta G_{el}$  enerjisinin, Şekil 8c  $\Delta G_{irr}$  enerjisinin ve Şekil 8d bu enerjilerin toplamının martenzitik dönüşüm üzerindeki etkilerini göstermektedir. Şematik gösterim hazırlanırken aşağıdaki kabuller ( $k$ =doğrusal sabit) yapılmıştır [19].

$$\Delta G_{el}(f_m = 0) = \Delta G_{el}(0) \neq 0 \quad (12)$$

$$\Delta G_{el}(f_m) = \Delta G_{el}(0) + kf_m \quad (13)$$

$$\Delta G_{irr}(f_m) = \Delta G_{irr} \quad (14)$$

Şekil 8'den de anlaşılacağı gibi  $\Delta G_{el}(f_m)$  dönüşüm aralığından ve  $\Delta G_{irr}$  dönüşüm histeresis değerinden sorumlu terimdir. Buradan hareketle  $\Delta G_{el}(f_m)$  ve  $\Delta G_{irr}$  değerlerinin deneysel olarak ölçülen dönüşüm histeresis değeri kullanılarak bulunabileceği anlaşılabilir.



**Şekil 8.**  $\Delta G_{el}$  ve  $\Delta G_{irr}$  enerjilerinin martenzitik dönüşüm üzerindeki etkilerinin şematik gösterimi (Schematic of the effects of  $\Delta G_{el}$  and  $\Delta G_{irr}$  energies on the martensitic transformation)

Görüldüğü gibi  $\Delta G_{el}$  ve  $\Delta G_{irr}$  terimleri martenzitik dönüşümlerin termodinamik analizlerinde çok önemli bir yer tutmaktadır. Dolayısı ile bu iki terimin anlaşılması, teoremin anlaşılması için oldukça önemlidir. Bunun üzerine yapılan değerlendirmeler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

### 3.1 Elastik Enerji

Denklemler 9'da ifade edilen  $\Delta G_{el}$  terimi, dönüşüme katkı sağlayan tüm tersinir enerjileri içerir. Ancak termo-elastik martenzitik dönüşümlerde, kafes yapısının deforme olması ile sistemde depo edilen elastik şekil değişim enerjisi çok etkili olduğundan, bu terim yerine elastik şekil değişim enerjisi kullanılabilir. İleri dönüşüm sırasında elastik şekil değişim enerjisi sistemde depolanır ve depolanan enerji geri faz dönüşümünde salınır [32,33]. Şekil hafızalı alaşımların süper-elastik davranışı sırasında sistemde depolanan elastik şekil değişim enerjisi Şekil 9'da gösterilmiştir.

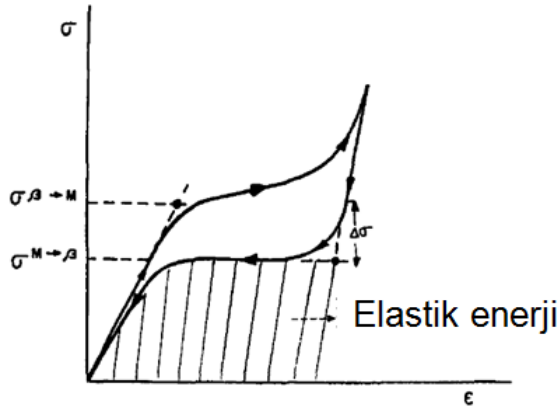
Şekil 10'da,  $\Delta G_{el} = \frac{dG_{el}}{df_m}$  eşitliği ile ifade edilen bütün

çizgi, enerjinin dönüşen martenzit hacim oranının doğrusal bir fonksiyonu olarak değiştiğini göstermektedir. Grafikteki kesikli çizgi faz dönüşümü

boyunca depolanan  $G_{el} = \int_0^{f_m} \frac{dG_{el}}{df_m} df_m$  elastik enerjiyi

ifade etmektedir. Şematik gösterimden de anlaşılacağı gibi  $\Delta G_{el}(0)$  ileri faz dönüşümün başlangıç sıcaklığını ( $M_s$ ) değiştirmekte ve ileri-geri dönüşüm arasında sıcaklık farkı oluşmasına neden olmaktadır.

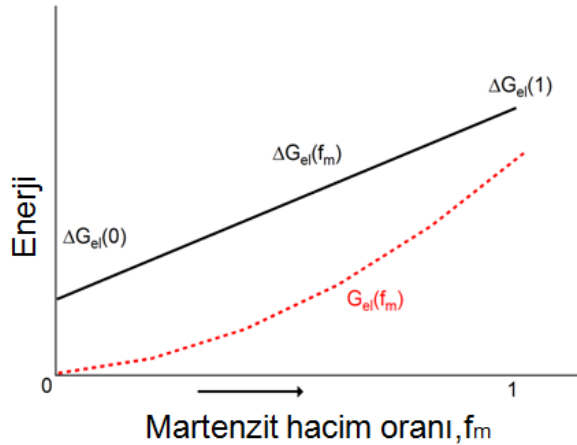




Şekil 9. Süper-elastik davranış deneyinde elastik enerjinin gösterimi [34] (Not: Alıntıdan tercüme edilmiştir.) (Elastic energy in a super-elastic curve)

### 3.2. Tersinir Olmayan Enerji

Termo-elastik martenzitik dönüşümlerde tersinir olmayan enerji terimi olan  $\Delta G_{irr}$ , birçok etken tarafından oluşturulabilir. Bunlardan bazıları aşağıdaki gibidir.



Şekil 10. Elastik enerjinin martenzit hacim oranına göre değişimi (Change in elastic energy as a function of martensite volume fraction)

#### i) Malzemelerin iç yapısında oluşan hatalar

Martenzitik dönüşümlerin kafes yapısının deforme olması ile oluştuğu bilinmektedir. Bu deformasyon sırasında, malzemenin iç yapısında yerel olarak kalıcı olan plastik deformasyon görülebilir ve bunun sonucunda iç yapıda dislokasyon hataları oluşabilmektedir. Oluşan dislokasyonlar malzemenin iç enerjisini artırabilir ve aslında dönüşüm serbest enerjisinin de salınmasına neden olmaktadır. Bu enerji salınımı, bilindiği gibi tersinir değildir ve şimdiye kadar birçok deneysel veri ile doğrulanmıştır [19,35]. Örnek olarak, bazı şekil hafızalı alaşımlarda termal çevrim sonucunda malzeme iç yapısında dislokasyon

yoğunluğunun arttığı ve buna bağlı olarak dönüşüm sıcaklıklarının değiştiği gözlenmiştir [23,36,37].

#### ii) Sürtünme ısısı

Oluşan dislokasyonlar, malzemenin iç enerjisini artırmakla birlikte dönüşüm sırasında ilerleyen faz sınırını da engellemektedir. Hareketi engellenen faz sınırı, ilerleyebilmek için dislokasyonları itelemekte ve bazılarını kesmektedir. Bunun sonucu olarak ta sürtünme kaynaklı ısı açığa çıkmakta ve sistemin enerjisi salınmaktadır [38].

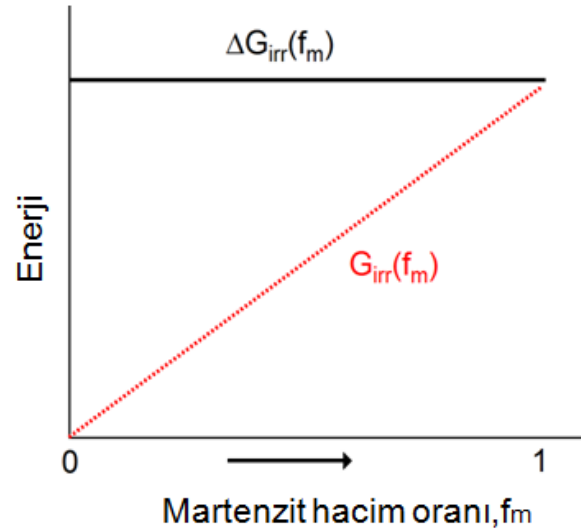
#### iii) Akustik emisyon

Martenzitik dönüşümler meydana gelirken malzemenin kafes yapısı deforme olur ve bunun sonucunda malzemede iç gerilmeler oluşabilir. Bu iç gerilmeler matrisin mekanik dayanımının üstünde bir değere ulaşırsa, martenzit fazı mekanik kafes dalgası olarak büyüyebilir. Bu büyüme bazı durumlarda ses hızında gerçekleşebilir ve etrafa akustik enerji salınabilir. Oluşan ses deney sırasında duyulabilir.

Salınan enerji dönüşüm sırasında gerekli olan itici gücün tükenmesine ve termal histerezis oluşumuna neden olur [5,11]. Dönüşüm boyunca salınan tüm özgül enerji

$$\Delta G_{irr} = \frac{dG_{irr}}{df_m}$$

sıcaklıklarının belirlenmesinde önemli rol oynar. Şekil 11'de tersinir olmayan enerjinin martenzit dönüşüm oranına göre değişim grafiği gösterilmiştir.



Şekil 11. Tersinir olmayan enerjinin martenzit hacim oranına göre değişimi (Change in irreversible energy as a function of martensite volume fraction)

Tersinir olmayan özgül enerji ( $\Delta G_{irr}$ ), ileri ve geri faz dönüşümleri için sabit kabul edilmektedir (Şekil 11). Salınan tüm enerji ( $G_{irr}$ ) dönüşüm sıcaklıkları ile doğrudan ilgili olmayıp, Şekil 11 deki gibi dönüşüm martenzit oranına bağlı olarak değişmektedir. Diğer taraftan, tersinir olmayan bu enerjiler termodinamik

olarak salınmasına rağmen faz dönüşümleri kristalografik ve mekanik olarak tersinir özelliğe sahiptir.

#### 4. FAZ DÖNÜŞÜM SICAKLIKLARININ TERMODİNAMİK İLE İFADE EDİLMESİ (EXPRESSION OF PHASE TRANSFORMATION TEMPERATURES VIA THERMODYNAMICS)

Termo-elastik martenzitik dönüşümleri açıklamak için birçok teorik çalışma yapılmasına rağmen, bu teorilerin gerçek deneyler yardımı ile uygulanması üzerinde yoğunlaşan bilimsel çalışmaların, teorik olanlar kadar fazla sayıda olmadığı söylenebilir. Bu konuda ilk çalışmalar Ortin ve Planes [13,26] tarafından yapılmıştır.

##### 4.1 Kritik Dönüşüm Sıcaklıkları

Yukarıda da bahsedildiği gibi tersinir olmayan enerji  $\Delta G_{irr}$ , termodinamik denklemlere dahil edildiği için, ileri ve geri dönüşüm için ayrı denklemlerin yazılması gerekmektedir. Diğer bir deyişle, ileri ve geri faz dönüşüm reaksiyonları için gerekli olan kritik şartlar eşit değildir. Bu faz dönüşümleri için gerekli denklemler şu şekilde yazılabilir [19].

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta H^{A \rightarrow M} - T \Delta S^{A \rightarrow M} - \frac{1}{\rho} \sigma_{app} \varepsilon_t^{A \rightarrow M} + \Delta G_{el}^{A \rightarrow M}(f_m) + \Delta G_{irr}^{A \rightarrow M}(f_m) \quad (15)$$

$$\Delta G^{M \rightarrow A} = \Delta H^{M \rightarrow A} - T \Delta S^{M \rightarrow A} - \frac{1}{\rho} \sigma_{app} \varepsilon_t^{M \rightarrow A} + \Delta G_{el}^{M \rightarrow A}(f_m) + \Delta G_{irr}^{M \rightarrow A}(f_m) \quad (16)$$

Bu denklemlerde, S ve H durum fonksiyonudur. Bundan dolayı,

$$\Delta H^{A \rightarrow M} = -\Delta H^{M \rightarrow A} < 0 \quad (17)$$

ve

$$\Delta S^{A \rightarrow M} = -\Delta S^{M \rightarrow A} < 0$$

Eğer dönüşüm sırasında plastik deformasyon görülmez ise, ileri dönüşüm sırasında martenzit fazına dönüşen östenitin tamamı tekrar östenit fazına geri dönebilir. Bu durumda;

$$\varepsilon_t^{A \rightarrow M} = -\varepsilon_t^{M \rightarrow A} \quad (18)$$

Yapılan tanımlara göre, ileri dönüşüm sırasında depolanan elastik enerjinin tamamı geri dönüşümde tamamen salınır. Bu durumda;

$$\Delta G_{el}^{A \rightarrow M}(f_m) = -\Delta G_{el}^{M \rightarrow A}(f_m) > 0 \quad (19)$$

Tersinir olmayan enerji durum fonksiyonu olmadığından, değeri gerçek faz dönüşüm koşullarına ve malzemenin metalurjik yapısına bağlı olarak değişir. Genel olarak serbest enerjinin salınımı şeklinde tarif edilebilir ve ileri ve geri faz dönüşüm fonksiyonları için eşit kabul edilir.

$$\Delta G_{irr}^{A \rightarrow M}(f_m) = \Delta G_{irr}^{M \rightarrow A}(f_m) > 0 \quad (20)$$

Bu koşullar altında ve malzeme üzerine uygulanan kuvvetin  $\sigma_{app} = 0$  olması durumunda ileri ve geri faz dönüşümleri kritik sıcaklıklar aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta G^{M \rightarrow A} = 0$$

$$T^{A \rightarrow M}(f_m) = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M} + \Delta G_{el}^{A \rightarrow M}(f_m) + \Delta G_{irr}^{A \rightarrow M}(f_m)}{\Delta S^{A \rightarrow M}} \quad (21)$$

$$T^{M \rightarrow A}(f_m) = \frac{\Delta H^{M \rightarrow A} + \Delta G_{el}^{M \rightarrow A}(f_m) + \Delta G_{irr}^{M \rightarrow A}(f_m)}{\Delta S^{M \rightarrow A}} \quad (22)$$

$f_m = 0$  ise

$$T^{A \rightarrow M}(0) = M_s = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M} + \Delta G_{el}^{A \rightarrow M}(0) + \Delta G_{irr}^{A \rightarrow M}(0)}{\Delta S^{A \rightarrow M}} \quad (23)$$

$$T^{M \rightarrow A}(0) = A_f = \frac{\Delta H^{M \rightarrow A} + \Delta G_{el}^{M \rightarrow A}(0) + \Delta G_{irr}^{M \rightarrow A}(0)}{\Delta S^{M \rightarrow A}} \quad (24)$$

$f_m = 1$  ise

$$T^{A \rightarrow M}(1) = M_f = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M} + \Delta G_{el}^{A \rightarrow M}(1) + \Delta G_{irr}^{A \rightarrow M}(1)}{\Delta S^{A \rightarrow M}} \quad (25)$$

$$T^{M \rightarrow A}(1) = A_s = \frac{\Delta H^{M \rightarrow A} + \Delta G_{el}^{M \rightarrow A}(1) + \Delta G_{irr}^{M \rightarrow A}(1)}{\Delta S^{M \rightarrow A}} \quad (26)$$

Yukarıda türetilmiş denklemler, anlık olarak özgül elastik ve tersinir olmayan enerji tarafından etkilenmiş bir faz dönüşüm reaksiyonunun kritik dönüşüm sıcaklıklarını göstermektedir.

##### 4.2. Dönüşüm Sıcaklık Farkları

İleri ve geri faz dönüşüm reaksiyonları için dönüşüm sıcaklık aralıkları aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\Delta T^{A \rightarrow M} = M_s - M_f = \frac{[\Delta G_{el}^{A \rightarrow M}(0) - \Delta G_{el}^{A \rightarrow M}(1)]}{\Delta S} + \frac{[\Delta G_{irr}^{A \rightarrow M}(0) - \Delta G_{irr}^{A \rightarrow M}(1)]}{\Delta S} \quad (27)$$

$$\Delta T^{M \rightarrow A} = A_f - A_s = \frac{[\Delta G_{el}^{M \rightarrow A}(0) - \Delta G_{el}^{M \rightarrow A}(1)]}{\Delta S} + \frac{[\Delta G_{irr}^{M \rightarrow A}(0) - \Delta G_{irr}^{M \rightarrow A}(1)]}{\Delta S} \quad (28)$$

Yukarıdaki denklemler, faz dönüşümünün başlangıç ve bitiş zamanlarında özgül elastik ve tersinir olmayan



enerjilerin aynı olmamasından kaynaklanan sıcaklık farklarını göstermektedir.

Diğer taraftan, östenit ve martenzit arasındaki kimyasal

denge sıcaklığı  $T_o = \frac{\Delta H}{\Delta S}$  olarak ifade edilmektedir

[28,39]. Dönüşümün başlangıç anında, ileri ve geri faz dönüşümleri arasındaki medyan sıcaklık ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$T_{1/2} = \frac{1}{2} (A_f - M_s) \quad (29)$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta H^{M \rightarrow A} + \Delta G_{el}^{M \rightarrow A}(0) + \Delta G_{irr}^{M \rightarrow A}(0)}{\Delta S^{M \rightarrow A}} \\ - \frac{\Delta H^{A \rightarrow M} + \Delta G_{el}^{A \rightarrow M}(0) + \Delta G_{irr}^{A \rightarrow M}(0)}{\Delta S^{A \rightarrow M}} \end{array} \right\}$$

Daha önce bahsedilen 17,19 ve 20 Denklemleri ile ifade edilen kabuller yapılırsa, medyan sıcaklık denklemi

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M} + \Delta G_{el}^{A \rightarrow M}(0)}{\Delta S^{A \rightarrow M}} \text{ haline gelmektedir.}$$

Bu durumda  $T_{1/2} < T_o$  olduğu unutulmamalıdır. Buna benzer çıkarımlar daha önce farklı araştırmacılar tarafından da yapılmıştır. Bunun bir açıklaması, dönüşümün başlaması için gereken ekstra enerji olabilir. Sisteme ekstra enerji sağlamak için malzeme aşırı soğutulur ve buda  $T_{1/2}$  sıcaklığının  $T_o$  altına düşmesine neden olmuş olabilir [19].

### 4.3. Dönüşüm Sırasındaki Termal Histerezis

Faz dönüşümü sırasında farklı enerji gereksinimlerinden ötürü, kritik sıcaklıklar arasında fark görülür, buna termal histerezis denir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\eta_T = T^{M \rightarrow A}(f_m) - T^{A \rightarrow M}(f_m)$$

$$= \left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta H^{M \rightarrow A} + \Delta G_{el}^{M \rightarrow A}(f_m) + \Delta G_{irr}^{M \rightarrow A}(f_m)}{\Delta S^{M \rightarrow A}} \\ - \frac{\Delta H^{A \rightarrow M} + \Delta G_{el}^{A \rightarrow M}(f_m) + \Delta G_{irr}^{A \rightarrow M}(f_m)}{\Delta S^{A \rightarrow M}} \end{array} \right\} \quad (30)$$

$$= \frac{-2\Delta G_{irr}^{A \rightarrow M}(f_m)}{\Delta S^{A \rightarrow M}}$$

Bu eşitlik literatürde bilinen bir denklemdir. Bununla beraber denklem kullanılırken  $\Delta G_{irr}(f_m)$  ifadesinin, malzeme sabiti olmadığı ve dönüşümün özelliklerine ve metalürjik yapıya göre değişebileceği göz ardı edilmemelidir.

## 5. DÖNÜŞÜM ISILARI (TRANSFORMATION HEATS)

Daha önceki bölümlerde yapılan dönüşüm sıcaklıkları yorumlarına ek olarak, şekil hafızalı alaşımların faz dönüşümlerinde üzerinde durulması gereken bir diğer konu; dönüşüm sırasında etrafa salınan ısı enerjisidir. Bu ısı, dönüşüm gösteren malzeme sistemi ile çevre arasında

gerçekleşir. Bu ısının gelişimini anlamak, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametrelerin bulunması ve yorumlanması için oldukça önemli bir yere sahiptir. Özellikle şekil hafızalı alaşımların davranışlarının anlaşılmasında, Clausius-Clapeyron bağıntısının yorumlanması ve gerilme ile meydana gelen martenzitik dönüşüm sırasında açığa çıkan ısı enerjisi gibi kavramların anlaşılmasında, bahsedilen ısı değişim kavramı kullanılır.

Daha öncede belirtildiği gibi, şekil hafızalı alaşımlarda görülen faz dönüşümlerinde kimyasal olmayan serbest enerjiler de dönüşüm reaksiyonunun bir parçasıdır. Bundan dolayı bu dönüşümlerde görülen ısı enerjisi sadece entalpi değişimine bağlı değildir. Bu nedenle, dönüşüm sırasında malzeme ve çevre arasında oluşan enerji değişiminin daha geniş bir şekilde ifade edilmesi gerekmektedir.

$$dG_{total} = dG_{ch} + dG_{nc} \quad (31)$$

$$= dH - TdS + dG_{el}(f_m) + dG_{irr}(f_m)$$

Denklemdaki son terim ( $dG_{irr}(f_m)$ ), dönüşüm sırasında dislokasyon oluşumu sırasında harcanan enerji, faz sınırının hareketi ile oluşan sürtünmeye harcanan enerji ve akustik emisyon gibi salınan tüm enerjileri ifade etmektedir. Bu yorum ile beraber, salınan enerjileri, alınan ısı  $G_{irr,q}$  ve yapılan iş  $G_{irr,w}$  olarak ikiye ayırmak mümkün olabilir. Böylece salınan enerji denklemi  $dG_{irr}(f_m) = dG_{irr,q}(f_m) + dG_{irr,w}(f_m)$  haline gelebilir.

Dönüşümün sanki-dengeli devam ettiği düşünülür ise (bu durum iki farklı hali ele aldığı için termodinamik açıdan denge durumu olarak adlandırılmaz),  $dG^{A \rightarrow M} = 0$  ya da  $dG^{M \rightarrow A} = 0$  olur. Bu durumda;

$$dH - TdS + dG_{el}(f_m) + dG_{irr,q}(f_m) + dG_{irr,w}(f_m) = 0 \quad (32)$$

Bu denklemde  $TdS$  ve  $dG_{irr,q}(f_m)$  ısı terimleridir.

Bundan dolayı

$$dq = TdS - dG_{irr,q}(f_m) = dH + dG_{el}(f_m) + dG_{irr,w}(f_m)$$

olarak ifade edilebilir. Faz dönüşümü sırasında,  $0 \rightarrow f_m$  arası depolanan toplam ısı birim kütle için aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$Q(f_m) = \int_0^{f_m} dq = \int_0^{f_m} dH + dG_{el}(f_m) + dG_{irr,w}(f_m)$$

$$= \int_0^{f_m} \Delta H df_m + \int_0^{f_m} \Delta G_{el}(f_m) df_m + \int_0^{f_m} \Delta G_{irr,w}(f_m) df_m$$

$$= \Delta H f_m + G_{el}(f_m) + G_{irr,w}(f_m) \quad (33)$$

Yukarıdaki denklemlerde  $G_{el}(f_m)$  ve  $G_{irr,w}(f_m)$  terimleri,  $0 \rightarrow f_m$  arası faz dönüşümü sırasında depolanan ve ısı ile ilgili olmayan elastik enerjileri ifade etmektedir. Bundan dolayı  $G_{el}(0) = 0$  ve  $G_{irr,w}(0) = 0$  olarak yazılması daha uygundur.

Faz dönüşümü tamamlandığında ( $f_m = 1$ ), ısı denklemi  $Q = \Delta H + G_{el}(1) + G_{irr,w}(1)$  halini alır.

Görüldüğü gibi, martenzitik dönüşümlerdeki ısı enerjisi sadece entalpi değil, üç farklı enerjinin toplamı şekline ifade edilebilir. İleri ve geri faz dönüşümleri için ısı etkileri eşitlik şeklinde yazacak olursak;

$$A \rightarrow M : Q^{A \rightarrow M} = \Delta H^{A \rightarrow M} + G_{el}^{A \rightarrow M}(1) + G_{irr,w}^{A \rightarrow M}(1) \quad (34)$$

$$M \rightarrow A : Q^{M \rightarrow A} = \Delta H^{M \rightarrow A} + G_{el}^{M \rightarrow A}(1) + G_{irr,w}^{M \rightarrow A}(1) \quad (35)$$

Yukarıdaki denklemlerde  $Q^{A \rightarrow M}$  ekzotermik ısıyı ve  $Q^{M \rightarrow A}$  ise endotermik ısıyı ifade etmektedir. Bundan dolayı  $Q^{A \rightarrow M} < 0$  ve  $Q^{M \rightarrow A} > 0$  şeklinde ifade edilebilir. Bununla birlikte

$$G_{el}^{A \rightarrow M}(1) = -G_{el}^{M \rightarrow A}(1) > 0 \quad \text{ve}$$

$$G_{irr,w}^{A \rightarrow M}(1) = G_{irr,w}^{M \rightarrow A}(1) > 0 \quad \text{olarak ifade}$$

edilebilir. Daha önce  $\Delta H^{A \rightarrow M} = -\Delta H^{M \rightarrow A} < 0$  şeklinde olduğu eşitlik 17 ile ifade edilmişti. Tamamlanmış bir faz dönüşümü için ısı kaybı ifadesi ise

$$\Delta Q = Q^{A \rightarrow M} + Q^{M \rightarrow A} = 2G_{irr,w} \quad (36)$$

olarak yazılabilir.

Böylece, ileri ve geri faz dönüşümleri için toplam ısı ifadesi aşağıdaki son halini alır.

$$Q^{M \rightarrow A} - Q^{A \rightarrow M} = 2\Delta H^{M \rightarrow A} + 2G_{el}^{A \rightarrow M} \quad (37)$$

$$G_{el} = \Delta H - \frac{1}{2}(Q^{M \rightarrow A} - Q^{A \rightarrow M}) \quad (38)$$

Denklem 36, dönüşüm sırasında meydana gelen ısı kaybının (DSC gibi termal analiz yöntemleri ile ölçülebilir) tersinir olmayan enerji ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Denklem 38 ise dönüşüm sırasında depolanan elastik enerjinin, entalpi ve ısı değerlerini kullanarak tahmin edilebileceğini göstermektedir.

## 6. TERMO-ELASTİK MARTENZİTİK FAZ DÖNÜŞÜMLERİ İÇİN TERMODİNAMİK TEORİLERİN GENELLEŞTİRİLMESİ (GENERALIZATION OF THERMODYNAMIC THEORIES FOR THERMOELASTIC MARTENSITIC PHASE TRANSFORMATIONS)

Denklem 39'daki serbest enerji dengesi, yalnızca kimyasal serbest enerjiye yük-şekil değişiminden gelen enerji eklenerek sağlanmaktadır. Bununla beraber, birçok farklı etkenin faz dönüşümlerindeki serbest enerji dengesini değiştirebileceği bilinmelidir. Bundan dolayı, Wollants ve arkadaşları termodinamik teorilerini genel bir halde ifade etmiştir. Termodinamiğin birinci yasasını kullanarak aşağıdaki genellemeler yapılabilir [11].

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (39)$$

Yukarıdaki denklemde  $\delta W$ , dönüşümdeki ısı ile ilgili olmayan tüm enerji terimlerini kapsamaktadır. Dönüşümlerin serbest enerji denklemi en genel hali ile aşağıdaki gibi yazılabilir [11-20].

$$G = U - \sum X_i Y_i \quad (40)$$

Bu denklemde  $\sum X_i Y_i$  terimi sıcaklık-entropi enerjisi, basınç-hacim enerjisi, manyetik enerji ve yük-birim şekil değişim enerjisi gibi iç enerji dışındaki enerjilerin toplamını ifade etmektedir. Dolayısı ile sabit sıcaklık, yük ya da manyetik alan uygulanması gibi durumlarda [40], birinci-düzen bir faz dönüşümü için serbest enerji ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta G = \Delta U - \sum \Delta X_i Y_i = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V - F\Delta L - H\Delta M - \dots \quad (41)$$

Denge halinde ( $\Delta G = 0$ ), yukarıdaki denklemi her parametreye göre türetirsek, farklı Clausius-Clapeyron eşitlikleri elde etmek mümkün olur. Bunlardan bazıları aşağıdaki gibi yazılabilir [11,27].

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{H,F} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (42)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{H,P} = -\frac{\Delta S}{\Delta L} \quad (43)$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{F,P} = -\frac{\Delta S}{\Delta M} \quad (44)$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial F} \right|_{T,P} = -\frac{\Delta L}{\Delta M} \quad (45)$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{T,F} = \frac{\Delta V}{\Delta M} \quad (46)$$

Yukarıdaki denklemlere göre, faz dönüşümü hacim değişimi içeriyor ise sıcaklığı hidrostatik basıncın fonksiyonu olarak değişebilir. Eğer faz dönüşümü lineer bir boyut değişimi geçirmiş ise sıcaklığı uygulanan yük tarafından denklem 43’ de gösterildiği gibi etkilenir. Eğer dönüşüm manyetizasyon değişimi içeriyor ise sıcaklığı denklem 44 ile ifade edildiği gibi manyetik alan tarafından değiştirilebilir.

## 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER (RESULTS AND RECOMMENDATIONS)

Bu çalışmada, termo-elastik martenzitik faz dönüşümlerinin fonksiyonel davranışlarını açıklamak için kullanılan termodinamik teorileri, denge termodinamik teorisi ve fenomenolojik termodinamik teorisi olarak iki ana başlık altında incelenmiştir. Literatürde yapılan analizler ile şekil hafızalı alaşımların karakterize edilmesinde kullanılabilecek sade ve anlaşılır matematiksel ifadeler elde edilmiştir. Örneğin, basit bir diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılabilecek termal analiz ile faz dönüşüm sıcaklıkları bulunduktan sonra ve mekanik deneyler ile elde edilebilecek gerilme-sıcaklık (Clausius-Clapeyron) diyagramında kullanılarak, faz dönüşümüne ait entalpi, entropi, elastik enerji, salınan enerji gibi termodinamik parametrelere ulaşmak mümkün olabilmektedir. Analizler daha ileriye götürülür ise termodinamik parametreler ile malzemelerin içyapıları arasında ve dolayısı ile mekanik davranışları arasında bağlantılar kurulabilir. Örnek vermek gerekir ise şekil hafızalı alaşımlarda içyapıda bulunan çökeltilerin boyutuna göre, faz dönüşümü sırasında salınan enerji miktarı değişebilmektedir. İçyapı özelliklerinin (dislokasyon yoğunluğu, çökeltilerin boyutu vb.) malzemenin termodinamik parametrelerini değiştirdiği bilinmektedir ancak bu değişim henüz matematiksel olarak ifade edilebilmiş değildir. Araştırmacıların yönelebileceği bir konu da bu ilişkilerin anlaşılması olabilir. Eğer bu yapılabilir ise önceden malzemelerin içyapısına bakarak termodinamik özellikleri tahmin edilebilir. Buda malzemelerin dönüşüm sıcaklıkları ve ısıları hakkında bizlere fikir verebilir.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Wayman, C.M. and Otsuka, K. *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, (1998).
- [2] Acar, E., Ozbulut, O.E. and Karaca, H.E. “Experimental investigation and modeling of the loading rate and temperature dependent superelastic response of a high performance shape-memory alloy,” *Smart Mater. Struct.*, 24; 7, 75020, (2015).
- [3] Karaca, H.E., Acar, E., Ded, G.S., Saghayan, S.M., Basaran, B., Tobe, H., Kok, M., Maier, H.J., Noebe, R.D. and Chumlyakov, Y.I. “Microstructure and transformation related behaviors of a Ni<sub>45.3</sub>Ti<sub>29.7</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>5</sub> high temperature shape memory alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, 627; 82–94, (2015).
- [4] Karaca, H.E., Acar, E., Basaran, B., Noebe, R.D., Bigelow, G., Garg, A., Yang, F., Mills, M.J. and Chumlyakov, Y.I. “Effects of aging on [111] oriented NiTiHfPd single crystals under compression,” *Scr. Mater.*, 67; 7, 728–731, (2012).
- [5] Karaca, H.E., Acar, E., Ded, G.S., Basaran, B., Tobe, H., Noebe, R.D., Bigelow, G., and Chumlyakov, Y.I. “Shape memory behavior of high strength NiTiHfPd polycrystalline alloys,” *Acta Mater.*, 61; 13, 5036–5049, (2013).
- [6] Lin, H.C., Wu, S.K., Chou, T.S. and Kao, H.P. “The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy,” *Acta Metall. Mater.*, 39; 9, 2069–2080, (1991).
- [7] Acar, E., Karaca, H.E., Tobe, H., Noebe, R.D. and Chumlyakov, Y.I. “Orientation dependence of the shape memory properties in aged Ni<sub>45.3</sub>Ti<sub>29.7</sub>Hf<sub>20</sub>Pd<sub>5</sub> single crystals,” *Intermetallics*, 54; 60–68, (2014).
- [8] Karaca, H.E., Acar, E., Basaran, B., Noebe, R.D. and Chumlyakov, Y.I. “Superelastic response and damping capacity of ultrahigh-strength [111]-oriented NiTiHfPd single crystals,” *Scr. Mater.*, 67; 5, 447–450, (2012).
- [9] Acar, E., Tobe, H., Kaya, I., Karaca, H.E. and Chumlyakov, Y.I. “Compressive response of Ni<sub>45.3</sub>Ti<sub>34.7</sub>Hf<sub>15</sub>Pd<sub>5</sub> and Ni<sub>45.3</sub>Ti<sub>29.7</sub>Hf<sub>20</sub>Pd<sub>5</sub> shape-memory alloys,” *J. Mater. Sci.*, 50; 4, 1924–1934, (2015).
- [10] Liu, Y. and Yang, H. “The concern of elasticity in stress-induced martensitic transformation in NiTi,” *Mater. Sci. Eng. A*, 260; 1, 240–245, (1999).
- [11] Wollants, P., Roos, J.R. and Delaey, L. “Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics,” *Prog. Mater. Sci.*, 37; 3, 227–288, (1993).
- [12] McCormick, P.G. and Liu, Y. “Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi—II. Effect of transformation cycling,” *Acta Metall. Mater.*, 42; 7, 2407–2413, (1994).
- [13] Ortín, J. and Planes, A. “Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations,” *Acta Metall.*, 36; 8, 1873–1889, (1988).
- [14] Acar, E. “Precipitation, orientation and composition effects on the shape memory properties of high strength NiTiHfPd alloys,” *University of Kentucky*, (2014).
- [15] Kaya, I., Tobe, H., Karaca, H.E., Acar, E. and Chumlyakov, Y.I. “Shape Memory Behavior of [111]-Oriented NiTi Single Crystals After Stress-Assisted Aging,” *Acta Metall. Sin. English Lett.*, 29; 3, 282–286, (2016).
- [16] Tong, H.C. and Wayman, C.M. “Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites,” *Acta Metall.*, 22; 7, 887–896, (1974).
- [17] Lagoudas, D.C. and Kumar, P.K. “Introduction to Shape Memory Alloys,” in *Shape Memory Alloys*, Springer, 1–51, (2008).
- [18] Tong, H.C. and Wayman, C.M. “Thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations,” *Acta Metall.*, 23; 2, 209–215, (1975).
- [19] Liu, Y. “Thermodynamics of the shape memory effect

- in Ti–Ni alloys,” in *Shape memory Alloys for Biomedical Applications*, T. Y. and S. Miyazaki, Ed. Woodhead Publishing, (2009).
- [20] Wollants,P., Roos, J.R. and Delaey,L. “On the stress-dependence of the latent heat of transformation as related to the efficiency of a work performing cycle of a memory engine,” *Scr. Metall.*,14;11,1217–1223, (1980).
- [21] Wollants,P., De Bonte, M. and Roos,J.R. “Comments on ‘The transformation free energy in ordered Fe3Pt,’” *Scripta Metallurgica*, 17; 5. Pergamon, 671–672, (1983).
- [22] Salzbrenner,R.J. and Cohen,M. “On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations,” *Acta Metall.*, 27;5,739–748, (1979).
- [23] Olson,G.B. and M. Cohen, M.“Thermoelastic behavior in martensitic transformations,” *Scr. Metall.*, 9;11,1247–1254, (1975).
- [24] Salzbrenner,R.J. and Cohen,M. “On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations,” *Acta Metall.*, 27;5,739–748, (1979).
- [25] Khalil-Allafi,J., Dlouhy,A. and Eggeler,G. “Ni4Ti3-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations,” *Acta Mater.*, 50;17,4255–4274, (2002).
- [26] Ortín,J. and Planes,A. “Thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations,” *Acta Metall.*, 37;5,1433–1441, (1989).
- [27] Liu,Y. and McCormick,P.G. “Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi—I. Effect of heat treatment on transformation behaviour,” *Acta Metall. Mater.*,42; 7, 2401–2406, (1994).
- [28] Wayman,C.M. and Tong,H.C. “On the equilibrium temperature in thermoelastic martensitic transformations,” *Scr. Metall.*, 11; 5,341–343, (1977).
- [29] Stachowiak,G.B. and McCormick,P.G., “Shape memory behaviour associated with the R and martensitic transformations in a NiTi alloy,” *Acta Metall.*, 36; 2, 291–297, (1988).
- [30] Stachowiak,G.B. and McCormick, P.G.“Two stage yielding in a NiTi alloy,” *Scr. Metall.*, 21;3, 403–406, (1987).
- [31] Kakeshita, T.,Saburi,T. and Shimizu, K.“Effects of hydrostatic pressure and magnetic field on martensitic transformations,” *Mater. Sci. Eng. A*, 273;21–39, (1999).
- [32] Zhang,S. and McCormick,P.G. “Thermodynamic Analysis of Shape Memory Phenomena — II. Modelling,” *Acta Mater.*, 48;12,3091–3101, (2000).
- [33] Zhang,S. and McCormick,P.G. “Thermodynamic analysis of shape memory phenomena — I. Effect of transformation plasticity on elastic strain energy,” *Acta Mater.*, 48; 12, 3081–3089, (2000).
- [34] Mur, G., Javier,F. “Friction and stored elastic energy in Cu-Zn-Al single crystals with pseudoelastic behaviour,” *Thermochim. Acta*, 290;2,167–171, (1997).
- [35] Acar, E.,Karaca,H.E., Basaran, B.,Yang,F., Mills,M. J., Noebe, R.D. and Chumlyakov,Y.I. “Role of aging time on the microstructure and shape memory properties of NiTiHfPd single crystals,” *Mater. Sci. Eng. A*, 573;161–165, (2013).
- [36] Acar, E.,Karaca,H.E., Tobe,H., Noebe,R.D. and Chumlyakov,Y.I. “Characterization of the shape memory properties of a Ni45.3Ti39.7Hf10Pd5 alloy,” *J. Alloys Compd.*, 578; 297–302, (2013).
- [37] Karaca, H.E.,Saghaian,S.M., Tobe, H.,Acar, E.,Basaran, B.,Nagasako,M., Kainuma,R. and Noebe,R.D. “Diffusionless phase transformation characteristics of Mn75.7Pt24.3,” *J. Alloys Compd.*, 589; 412–415, (2014).
- [38] Nishida,M.,Wayman,C.M. and Honma,T. “Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys,” *Metall. Trans. A*, 17;9, 1505–1515, (1986).
- [39] Tong,H.C. and Wayman,C.M. “Some stress-temperature-energy relationships for thermoelastic martensitic transformations,” *Scr. Metall.*, 8;2,93–100, (1974).
- [40] Shimizu,K. and Kakeshita,T. “Effect of Magnetic Fields on Martensitic Transformations in Ferrous Alloys and Steels,” *ISIJ Int.*, 29; 97–116, (1989).