

Cu-23.10Al-2.50Be (%at.) Şekil Hafızalı Alaşımının Termodinamik ve Yapısal Parametreleri Üzerine Işınlama Süresinin Etkisi

Ş. Nevin BALO^{1*}

¹ Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye
*¹ nbalo@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 28/02/2023;

Kabul/Accepted: 28/03/2023)

Öz: Bu çalışmada Cu-23.10Al-2.50Be (% at.) şekil hafızalı alaşım (SHA) numuneleri farklı sürelerde Co-60 gama radyasyon kaynağı ile ışınlanmıştır. Gama radyasyon kaynağı ile ışınlanmış Cu-23.10Al-2.50Be şekil hafızalı alaşım numunelerinin ışınlama süresinin dönüşüm sıcaklıkları, termodinamik parametreler ve yapısal değişimler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Işınlama süresine bağlı olarak, alaşım numunelerinin dönüşüm sıcaklıklarını ve termodinamik parametrelerini belirlemek için diferansiyel taramalı kalorimetrisi (DSC), yapısal değişimlerini belirlemek için, oda sıcaklığında X-ışını kırınım (XRD) ölçümleri ile incelenmiştir. Artan ışınlama süresi ile alaşım numunelerinin kristalit boyutunda meydana gelen değişimler belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: CuAlBe şekil hafızalı alaşım, ışınlama süresi, kristalit boyutu.

Effect of Irradiation Time on Thermodynamic and Structural Parameters of Cu-23.10Al-2.50Be (%at.) Shape Memory Alloy

Abstract: In this study, Cu-23.10Al-2.50Be (% at.) shape memory alloy (SMA) samples were irradiated with a Co-60 gamma radiation source at different times. The effect of irradiation time on transformation temperatures, thermodynamic parameters and structural changes of Cu-23.10Al-2.50Be shape memory alloy samples irradiated with gamma radiation source was investigated. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to determine the transformation temperatures and thermodynamic parameters of the alloy samples depending on the irradiation time, and X-ray diffraction (XRD) measurements at room temperature were used to determine their structural changes. The changes in the crystallite size of the alloy samples with increasing irradiation time were determined.

Key words: CuAlBe shape memory alloy, irradiation time, crystallite size.

1. Giriş

Şekil hafızalı alaşımlar (SHA), uygulamaları için son yıllarda önemli teknolojik gelişmeler geçirmiştir. Bununla birlikte, çok sayıda incelenmiş SHA'na rağmen, endüstriyel uygulamalar için yalnızca Ti-Ni ve Cu-bazlı SHA'ları olarak iki sınıf dikkate alınmıştır [1-4]. Bu alaşımların potansiyel uygulanabilirlikleri, alaşımlar hakkında derin bir bilgi edinme anlamına gelir ve özellikle martensitik dönüşümün özellikleri yani dönüşümün yeniden üretilebilirliği, sıcaklıkları, histerezisi ve termoelastikliği yüksek düzeyde kontrol edilmelidir. Şekil hatırlama, süperelastik ve psödoelastik etkilere dayanan SHA'nın fonksiyonel davranışı, yüksek sıcaklıktaki bir β -fazı (austenit fazı) ile düşük sıcaklıktaki bir martensit fazı arasındaki birinci dereceden yer değiştiren ve difüzyonsuz martensitik dönüşüm ile ilgilidir [5-8].

Termoelastik martensitik dönüşümde, örgü kayması tarafından üretilen deformasyon, elastik enerji olarak depolanır ve dönüşüm bölgesinde, kimyasal Gibbs serbest enerjisi farkı (austenit ve martensit fazları arasında) ile depolanan elastik enerji ve sürtünme kuvvetleri tarafından dağıtılan enerji arasında yerel bir denge vardır [9,10]. Elastik enerji austenit fazından martensit fazına geçiş (yani ileri dönüşüm) sırasında depolanır, martensit fazından austenit fazına (yani ters dönüşüm) sırasında salınır. Elastiklik ileri dönüşüme karşı çıkar ve ters dönüşümü destekler. Bu enerji nedeniyle martensitik dönüşüm bir sıcaklık aralığında ilerler.

İkili CuAl alaşım sisteminin ötektoid noktası yakınında, düzensiz austenit (β) fazı 565 °C'nin üzerinde kararlıdır. Bu sıcaklığın altında, denge fazları yüz merkezli kübik α fazı ve Cu₉Al₄- γ 2 fazıdır. Hızlı soğutma

* Sorumlu yazar: nbalo@firat.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0001-5632-9559

sırasında, yüksek sıcaklıktaki β -fazı, DO3-sıralı bir yapıya (metastabil β 1-fazı) dönüşebilir ve ayrıca 18R mikro yapısının bir martensit fazına dönüşebilir [11-14].

İkili CuAl alaşım sistemine üçüncü elementin (X) eklenmesi, Cu ve X atomlarının örgü konumlarında birbirinin yerine geçebildiği ve Cu'nun baskın olduğu (CuX)₃Al yakınlarındaki kimyasal bileşimler için DO3 sıralı mikro yapıyı destekler. X konsantrasyonu artarsa, mikro yapı bir Cu₂XAl stokiyometrisi ile Heusler L21 tipine doğru gelişir. Bu nedenle, ilgili kimyasal bileşimlerine göre bazı üçlü CuAlX alaşımları, bir DO3 veya bir L21 sırasını benimser [10].

CuAlBe alaşımları, diğer Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımlarinkine benzer özellikler ortaya koymuştur. Berilyum ilavesi, martensit dönüşümünün, yani M_s sıcaklığının olağanüstü düşüşünden sorumluyken, alüminyum bileşimi ve β faz kararlılığı önemli ölçüde etkilenmez. Bu, martensitik dönüşümün aynı mekanizmayı sürdürmesine izin verir [15-17].

Gama radyasyonu metal ve alaşımların yapısal özelliklerini değiştirebilecek nitelikte bir radyasyon çeşidi olduğu için, bu tür malzemelerin gama radyasyonu ile ışınlanması ve ışınlamaya mağruz kalma süresine tepki olarak kristal yapılarında oluşan kusurlar nedeniyle birçok fiziksel ve yapısal özellikleri değişir. Mikro yapısal değişiklikler malzeme veriminin bozulmasında önemli rol oynar. Işınlama sonucu, matris faz ve dislokasyon düzeninde değişikliklere neden olarak orijinal mikro yapı değişebilir. Bu nedenle nükleer reaktör sistemleri için, çok daha yüksek sıcaklıklarda ve dozlarda çalışabilen malzemeler geliştirmek malzeme bilimciler için çok önemlidir [18-19].

Nükleer tesislerin güvenliğini, izleme ve denetim süreçlerinde akıllı malzeme teknolojilerinin kullanılmasından yararlanılabilmek için malzemelerin ışınlamaya tepki verdiği ve bu tepkinin radyasyon dozundan nasıl etkilendiği hakkında bilgi sahibi olmayı gerektirir. Akıllı malzeme sınıfından olan ŞHA lar nükleer tesislerin izlenmesi için mekanik cihazlarda aktif alaşımlar olarak kullanılmıştır [20].

Bu çalışmada Cu-23.10Al-2.50Be (% at.) ŞHA kullanıldı. Alaşımlar Co-60 gama radyasyon kaynağı ile ışınlandı. Işınlama süresinin termodinamik parametrelere ve mikro yapıya etkisi incelendi.

2. Deneysel Metod

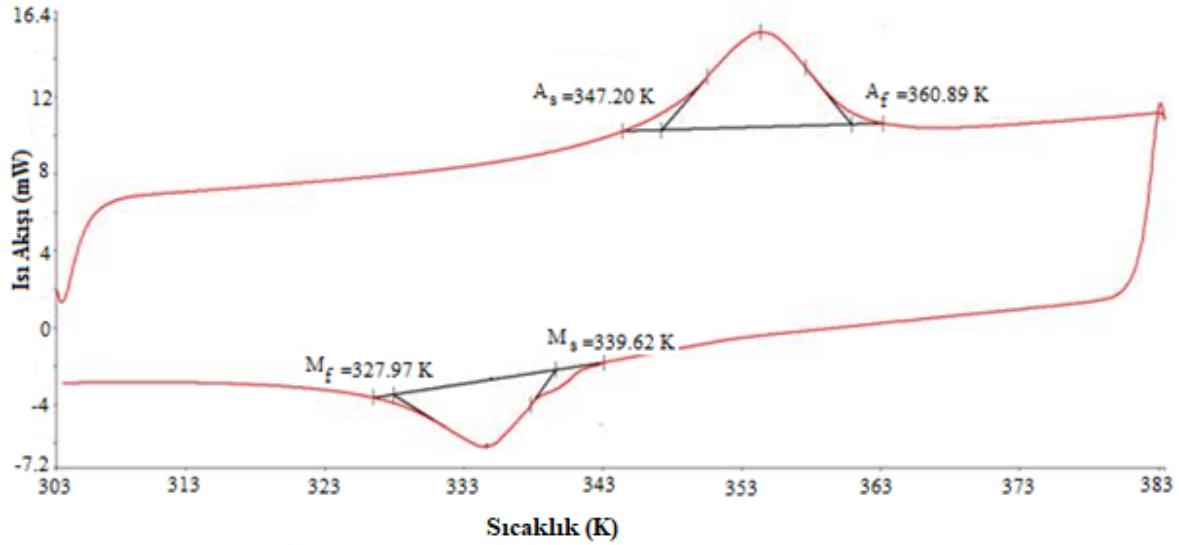
Cu-23.10Al-2.50Be (% at.) şekil hafızalı alaşım Trefimetaux Company tarafından sağlandı. Bu alaşımdan kesilen parçalar beta faz bölgesindeki bir sıcaklıkta (650 °C'de 30 dakika) tavllanmış daha sonra kademeli soğutma (önce 5 dakika kaynayan suda daha sonra oda sıcaklığındaki suda soğutulmuştur) uygulanmıştır. Bu örneklerden bazıları, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi'nde (SANAEM) farklı sürelerle (1.10x10⁴ s, 2.20x10⁴ s, 3.30x10⁴ s, 4.40x10⁴ s, 5.50x10⁴ s) ışınlanmıştır. Işınlama doz hızı 1634 Gy/h'dir. Işınlama dozu, ışınlama sistemi tarafından otomatik olarak kontrol edildi. Homojen ve ışınlanmış numunelerin dönüşüm sıcaklıkları, Perkin Elmer 8000 diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) kullanılarak belirlendi. DSC ölçümleri atmosferik basınç altında 10°C/dak ısıtma/soğutma tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Termodinamik parametreler belirlenmiştir. Örneklerin 30°-75° aralığında X-ışını kırınım desenleri Bruker D8 Advance Model difraktometre ile alınmıştır. Farklı dozlarda ışınlanmış alaşım numunelerinin X-ışını analizi, oda sıcaklığında CuK α radyasyonu ile yapılmıştır. X-ışınının dalga boyu 1.54060 Å'dir. Işınlama süresiyle kristalit boyutundaki değişimler hesaplandı.

3. Deneysel Sonuçlar

3.1. DSC ölçümleri

Cu-23.10Al-2.50Be (% at.) ŞHA'nın homojen (ışınlanmamış) numunesinin DSC eğrisi Şekil-1 de görülmektedir. Işınlanmamış ve farklı sürelerle gama radyasyonu ile ışınlanmış numunelerinin DSC ölçüm sonuçları Tablo-1 de verilmiştir. Işınlama süresinin artmasıyla A_s (austenite başlama sıcaklığı) ve A_f (austenite bitiş sıcaklığı) sıcaklıklarındaki artış belirgindir. M_s (martensit başlama sıcaklığı) sıcaklığındaki artış daha küçüktür. M_f (martensit bitiş sıcaklığı) sıcaklığındaki değişim daha kararsız görünmekle birlikte 5.50x10⁴ s ışınlanma sonucunda azalmıştır. Artan ışınlama süresi ile ileri ve ters dönüşüm sıcaklıklarının arttığını belirledik. Bunun yerine, martensit faz stabilizasyonunun anlaşılmasında daha önemli olan ve $\Delta T = A_f - M_s$ olarak hesaplanan

sıcaklık histeresisindeki değişimler Tablo-1'de gösterilmektedir. Artan ışınlama süresiyle sıcaklık histeresisindeki değişim düzenli bir artma eğilimi göstermiştir. Işınlanmamış numunenin hem $A_f - A_s$ hem de $M_s - M_f$ değerleri, 5.50×10^4 s süreyle ışınlanan numunenin $A_f - A_s$ hem de $M_s - M_f$ değerlerinden daha düşük olduğunu ortaya koymaktadır. İleri ve ters dönüşüm fazları arasındaki denge sıcaklığı ve ters dönüşüm sırasındaki entropi değişimi [21-23] çalışmalarda verilen denklemlerle hesaplandı. Işınlama süresindeki artışa bağlı olarak T_0 denge sıcaklığı artma eğilimi gösterirken (Tablo-1), entropideki değişim azalma eğilimi göstermiştir (Tablo-2).



Şekil 1. Işınlanmamış CuAlBe ŞHA'nın DSC eğrisi

Tablo 1. Farklı sürelerle ışınlanmış CuAlBe ŞHA'nın dönüşüm ve denge sıcaklıkları

Doz (kGy)	Işınlama Süresi (s)	A_s (K)	A_f (K)	$A_f - A_s$ (K)	M_s (K)	M_f (K)	$M_s - M_f$ (K)	$A_f - M_s$ (K)	T_0 (K)
0	0	347.20	360.89	13.69	339.62	327.97	12.00	21.27	350.25
5	1.10×10^4	352.25	365.53	13.28	341.81	324.23	17.58	23.72	353.67
10	2.20×10^4	350.95	364.50	13.55	340.88	328.14	12.74	24.62	352.69
15	3.30×10^4	351.75	365.49	13.74	340.92	328.04	12.88	24.57	353.20
20	4.40×10^4	350.35	365.88	15.53	341.15	327.86	13.29	24.73	353.51
25	5.50×10^4	353.23	370.02	16.79	341.29	325.56	15.73	28.73	355.65

Tablo 2. Farklı sürelerle ışınlanmış CuAlBe ŞHA'nın termodinamik parametreleri ve kristalit boyutu

Doz kGy	Işınlama Süresi (s)	$\Delta H^{M \rightarrow A}$ (J/kg)	$\Delta S^{M \rightarrow A}$ (J/kgK)	$\Delta G^{A \rightarrow M}$ (J)	ΔG_e (J)	Kristalit boyutu (nm)
0	-	3843.8	10.97	-116.61	131.64	24.201
5	1.10×10^4	870.8	2.46	-29.17	43.24	34.413
10	2.20×10^4	759.4	2.15	-25.39	27.39	32.307
15	3.30×10^4	678.5	1.92	-23.57	24.72	24.834
20	4.40×10^4	1395.5	3.94	-48.69	52.36	23.542
25	5.50×10^4	812.3	2.28	-32.74	35.86	22.767

3.2. XRD analiz sonuçları

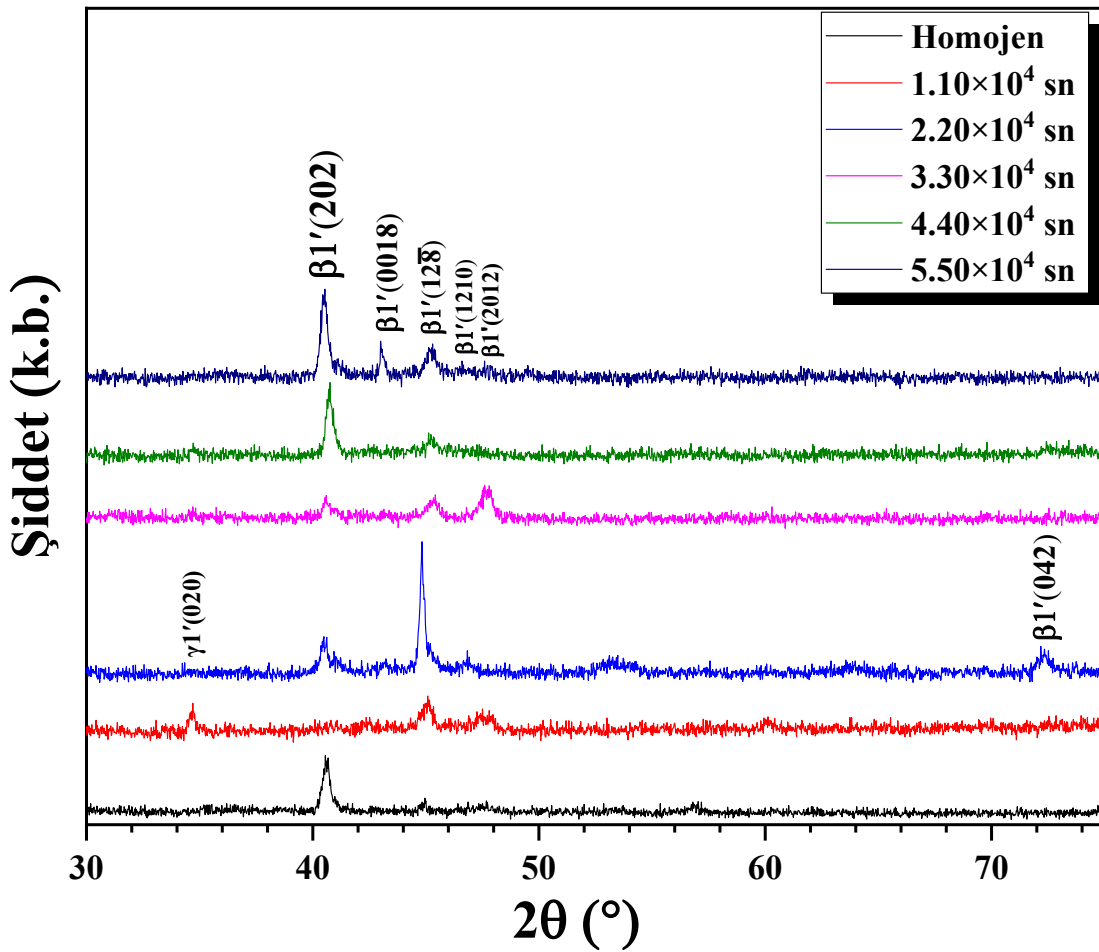
Işınlanmamış ve farklı sürelerle Co-60 gama radyasyon kaynağıyla ışınlanmış CuAlBe şekil hafızalı alaşım numunelerinin XRD desenleri Şekil-3 de verilmiştir. Işınlanmamış numunenin XRD deseninde (202) β 1' ve

(128) β_1' martensit pikleri görülmektedir. Işınlama süresinin artmasıyla pik şiddetlerinde değişimler gözlenmiştir. Ayrıca martensit yapıya ait yeni pikler oluşmuştur [24-29].

Alaşım numunelerinin kristalit boyutunu aşağıda verilen Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır [30-31].

$$D = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos\theta}$$

Eşitlikte D; kristalit boyutunu, λ ; X-ışını dalga boyunu, FWHM; maksimum tepe noktasının yarısında tam genişliği ve θ Bragg açısını gösterir. Işınlanmamış ve farklı sürelerle ışınlanmış alaşım numuneleri için kristalit boyutları Tablo-2 de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi, 1.10×10^4 s gama radyasyonu ile ışınlanmış CuAlBe alaşım numunesinin kristalit boyutu artmıştır. CuAlBe alaşımının kristalit boyutu, ışınlama süresine bağlı olarak kristalit boyutu küçülmüştür.



Şekil 2. Homojen ve farklı sürelerle ışınlanmış CuAlBe ŞHA'nın XRD desenleri

4. Tartışma

Co-60 gama radyasyon kaynağıyla ışınlanmış CuAlBe ŞHA numunelerinin stabilizasyonunu ifade eden ΔT histerisis genişliği ve T_0 denge sıcaklığı ışınlama süresiyle artmıştır. Bunun yanı sıra düzensizliği ifade eden entropi, ışınlama süresinin artmasıyla azalmıştır. Düzensizliğin azalmasıyla elastiklik enerji değerleri de azalmıştır.

Işınlanmamış CuAlBe ŞHA numunesinin XRD sonuçları, alaşımın martensit yapıda olduğunu ve ışınlanmış numunelerde de yapının martensit olduğunu ve ışınlama süresinin artmasıyla yapının değişmediği, sadece pik şiddetlerinde bir değişim olduğunu ve ilave β' piklerinin meydana geldiğini göstermektedir.

Cu-23.10Al-2.50Be (% at.) ŞH alaşım nükleer reaktörler gibi yapıların amaçlarını yerine getirebilmesi için veya radyasyon içeren farklı ortamlarda amaca yönelik teknolojik uygulamaların tasarımında mühendisler tarafından farklı bir malzeme olarak değerlendirilebilir.

Kaynaklar

- [1] Recarte V, Pérez-Landazábal JI, Rodríguez PP, Bocanegra EH, Nó ML, San Juan J. Thermodynamics of thermally induced martensitic transformations in Cu–Al–Ni shape memory alloys. *Acta Mater* 2004; 52(13): 3941-3948.
- [2] Duerig TW, Melton KN, Stöckel DWCM. Engineering aspects of shape memory alloys. Butterworth-heinemann 2013.
- [3] Elrasasi TY, Daróczy L, Beke DL. Calculation of elastic energy contributions in single crystalline Cu-11.5 wt% Al-5.0 wt% Ni shape memory alloy. In *Materials Science Forum* Trans Tech Publications Ltd. 729: 37-42.
- [4] Alaneme KK, Anaele JU, Okotete EA. Martensite aging phenomena in Cu-based alloys: Effects on structural transformation, mechanical and shape memory properties: A critical review. *Scientific African* 2021;12: e00760.
- [5] Alaneme KK, Okotete EA. Reconciling viability and cost-effective shape memory alloy options—A review of copper and iron based shape memory metallic systems. *Eng Sci Technol Int J* 2016; 19(3): 1582-1592.
- [6] Shchyglo O, Salman U, Finel A. Martensitic phase transformations in Ni–Ti-based shape memory alloys: The Landau theory. *Acta Mater* 2012; 60(19): 6784-6792.
- [7] Miyazaki S, Otsuka K. Development of shape memory alloys. *ISIJ International* 1989; 29(5): 353-377.
- [8] Sutou Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishida K. Effects of ageing on bainitic and thermally induced martensitic transformations in ductile Cu–Al–Mn-based shape memory alloys. *Acta Mater* 2009; 57(19): 5748-5758.
- [9] Warlimont H, Delaey L. *Progr Mater Sci*;18:1. 1974
- [10] Chentouf SM, Bouabdallah M, Cheniti H, Eberhardt A, Patoor E, Sari A. Ageing study of Cu–Al–Be hypoeutectoid shape memory alloy. *Mater Charact* 2010; 61(11): 1187-1193.
- [11] Lara-Rodriguez GA, Gonzalez G, Flores-Zúñiga H, Cortés-Pérez J. The effect of rapid solidification and grain size on the transformation temperatures of Cu–Al–Be melt spun alloys. *Mater Charact* 2006; 57(3): 154-159.
- [12] Montecinos S, Cuniberti A, Castro ML, Boeri R. Phase transformations during continuous cooling of polycrystalline β -CuAlBe alloys. *J Alloys Compd* 2009; 467: 278-283.
- [13] Belkahla S, Zúñiga HF, Guenin G. Elaboration and characterization of new low temperature shape memory CuAlBe alloys. *Mater Sci Eng A* 1993; 169(1-2): 119-124.
- [14] Castro ML, Romero R. Isothermal decomposition of the Cu-22.72 Al-3.55 Be at.% alloy. *Mat Sci Eng A* 2000; 287: 66-71.
- [15] Albuquerque VHC de, Melo TADA, Gomes RM, Lima SJG de, Tavares JMR. Grain size and temperature influence on the toughness of a CuAlBe shape memory alloy. *Mater Sci Eng A* 2010; 528(1): 459-466.
- [16] Dunne D, Morin M, Gonzalez C, Guenin G. The effect of quenching treatment on the reversible martensitic transformation in CuAlBe alloys. *Mater Sci Eng A* 2004; 378(1-2): 257-262.
- [17] Medina CD, Herrera RA, Beltran JF. Improvement of superelasticity conditions in Cu-based shape memory alloys for seismic control applications. *Eng Struct*, 2023; 274 (115151): 1-11.
- [18] Mansur LK, Bloom EE. Radiation effects in reactor structural alloys. *J Met* 1982; 23-31.
- [19] Balo ŞN, Orhan A. Co-60 ile Işınlanan Cu-Bazlı Şekil Hafızalı Alaşımların Termal Parametreleri ve Yapısal İncelemeleri. *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences International Indexed and Refereed* ISSN 2667-6702, 2021; 8 (18): 151-164
- [20] Giurgiutiu V, Zagrai A. The use of smart materials technologies in radiation environment and nuclear industry. SPIE's 7th International Symposium on Smart Structures and Materials and 5th International Symposium on Nondestructive Evaluation and Health Monitoring of Aging Infrastructure; 5-9 March 2000; Newport Beach, CA. 3985-103.
- [21] Wayman C, Tong H. On the equilibrium temperature in thermoelastic martensitic transformations. *Scr Metall* 1977; 11(5): 341-343.
- [22] Balo ŞN, Eski M. Thermodynamic and crystallographic properties of gamma radiated shape memory Cu-Al-Be alloy. *Appl Phys A* 2021; 127(8): 1-10.
- [23] Romero R, Pelegrina JL. Change of entropy in the martensitic transformation and its dependence in Cu-based shape memory alloys. *Mater Sci Eng A* 2003; 354: 243-250.
- [24] Balo ŞN, Yakuphanoglu F. The effects of Cr on isothermal oxidation behavior of Fe-30Mn-6Si alloy. *Thermochim Acta* 2013; 560: 43-46.
- [25] Mallik US, Sampath V. Influence of quaternary alloying additions on transformation temperatures and shape memory properties of Cu–Al–Mn shape memory alloy. *J Alloys Compd* 2009; 469(1-2): 156-163.
- [26] Yang S, Zhang F, Wu J, Zhang J, Wang C, Liu X. Microstructure characterization, stress–strain behavior, superelasticity and shape memory effect of Cu–Al–Mn–Cr shape memory alloys. *J Mater Sci* 2017; 52: 5917–5927.

- [27] Saud SN, Hamzah E, Abubakar T, Bakhsheshi-Rad HR. Thermal aging behavior in Cu-Al-Ni-xCo shape memory alloys. *J Therm Anal Calorim* 2015; 119: 1273-1284.
- [28] Karaduman O, Özkul I, Canbay CA. Shape memory effect characterization of a ternary CuAlNi high temperature SMA ribbons produced by melt spinning method. *Adv Eng Sci* 2021; 1: 26-33.
- [29] Canbay CA, Gudeloglu S, Genc ZK. Investigation of the Enthalpy/Entropy Variation and Structure of Cu–Al–Mn–Fe Shape Memory Alloys. *Int J Thermophys* 2015; 36: 783-794.
- [30] Cullity BD. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1978.
- [31] Balo ŞN, Manguri HSA. Observation of Physical Parameters in Cu-based SMA Aged Under Constant Pressure. *JMED* 2021; 3: 19-25.