

Cu-Bazlı Şekil Hafızalı Alaşımlarda Fiziksel Parametrelerin Alaşım Elementlerine Duyarlılığı

Ş. Nevin Balo ^{1*}

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

(Geliş/Received: 07/07/2020;

Kabul/Accepted: 20/08/2020)

Öz: Yapılan çalışmada, CuAlBe ve CuAlNi şekil hafızalı alaşımlarında Al ve Be alaşım elementlerinin ağırlık yüzdelilerindeki değişimin fiziksel parametrelere duyarlılığı incelendi. Alaşımların dönüşüm sıcaklığındaki değişimler diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile mikroyapısal değişimler X-ışını analizi ile belirlendi ve sonuçlar metalografik gözlemler ile desteklendi. Mikrosertlik ölçümleri alındı. Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımların önemli parametrelerinin alaşım elementlerine bağlı olarak ne ölçüde değiştiği tartışıldı.

Anahtar kelimeler: CuAlBe ve CuAlNi şekil hafızalı alaşımlar, Mikro sertlik, Kristal boyutu.

Sensitivity of Physical Parameters According to Alloy Elements in Cu-based Shape Memory Alloys

Abstract: In this work the sensitivity in weight percentage variations of Al and Be alloy elements to physical parameters in CuAlBe and CuAlNi shape memory alloys were examined. Variations in the transformation temperature of alloys were determined by differential scanning calorimetry (DSC), microstructural changes were determined by X-ray analysis and the results were supported by metallographic observations. Microhardness measurements were taken. It was discussed how important parameters of Cu-based shape memory alloys change depending on alloy elements.

Key words: CuAlBe and CuAlNi shape memory alloys, Microhardness, Crystallite size.

1. Giriş

Son yıllarda, şekil hafızalı alaşımlar, çok yönlü ve benzersiz özelliklerinden dolayı tıptan uzay uygulamalarına kadar birçok alanda kullanım alanı bulmuştur. Şekil hafıza alaşımlar, sıcaklık (şekil hafızası etkisi) ve/veya gerilme alanı (yalancı esneklik veya süper esneklik) değişiminin neden olduğu malzemedeki difüzyonsuz faz dönüşümü ile orijinal şekillerini geri kazanabilen metalik alaşımlardır [1-6].

Martensitik faz dönüşüm olayı metal ve metal alaşımlarına termoelastiklik, süperelastiklik, şekil hafıza etkisi gibi fiziksel ve teknolojik özellikler kazandırır. Bu faz dönüşümü iki faz arasındaki yani östenit ve martensit faz arasındaki serbest enerji farkının oluşturduğu sürücü kuvvetin etkisiyle gerçekleşir. Alaşımlar T_0 denge sıcaklığının altında kritik bir sıcaklık değerinde martensit faza dönüşmeye başlar. Bu sıcaklığa martensit başlama sıcaklığı (M_s) denir. $T_0 - M_s$ sıcaklık farkı kimyasal serbest enerjiyi oluşturur. Bu enerji ise dönüşümün başlaması için gerekli sürücü kuvveti doğurur. Sıcaklık düşüştüyle dönüşüm devam eder ve belirli bir sıcaklıkta dönüşüm tamamlanır. Dönüşümün tamamlandığı bu sıcaklığa martensit bitiş sıcaklığı (M_f) denir. Alaşımın sıcaklığı T_0 denge sıcaklığının üzerine çıktığında kritik bir sıcaklık değerinde martensit faz içerisinde östenit faz oluşmaya başlar. Bu sıcaklık (A_s) östenit başlama sıcaklığıdır. Sıcaklık artışıyla dönüşüm devam eder ve belirli bir sıcaklıkta tamamlanır. Bu sıcaklığa östenit bitiş sıcaklığı (A_f) denir [7-9]. Bu bir izotermal martensitik dönüşümdür. Şekil hafıza olayı izotermal martensitik faz dönüşümüyle birlikte şekil değişiminin de eşlik ettiği dönüşümler ile gerçekleşir. Yani, şekil hafızalı alaşımlar, termoelastik martensitik faz dönüşümü sergiler [10]. T_0 denge sıcaklığının altında M_f sıcaklığına soğutulan malzeme deforme edilir. Deforme edilen malzemenin sıcaklığı T_0 denge sıcaklığının üzerinde A_f sıcaklığına yükseltilir. Plastik deformasyon ortadan kalkar ve malzeme deformasyon öncesi şeklini alır. Tekrar M_f sıcaklığına soğutulduğunda deforme edilmiş şeklini almıyorsa tek yönlü, deforme edilmiş şeklini almıyorsa çift yönlü şekil hafıza olayı olarak isimlendirilir [10,11].

Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımlar üç tip ikili alaşım sisteminden üretilir. Cu-Zn, Cu-Al ve Cu-Sn. Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımlar arasında Cu-Al tabanlı şekil hafızalı alaşımlar, düşük maliyetleri, makul şekil hafızası yetenekleri ve iyi sönümlenme özellikleri nedeniyle hem araştırmacılar tarafından hem de pratik uygulamalarda

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

büyük ilgi görmektedir. Cu-Sn alaşımlarında martensitik dönüşüm ideal olarak termoelastik değildir ve bu da şekil hafıza özelliklerinin hızla kaybolmasına izin verir. Bu nedenle, şekil hafızalı alaşımlar ticari potansiyele sahip olduğundan dolayı daha çok yaşlanma çalışmalarında bir laboratuvar merakı uyandırır. Cu-Zn tabanlı üçlü alaşımlar Al, Si, Sn, Ga ve Mn ve Cu-Al tabanlı üçlü alaşımlar Ni, Be, Zn ve Mn alaşım elementlerini ihtiva eder [12].

β -fazın martensitik dönüşümü, CuAl alaşımlarının sergilediği şekil hafıza özelliklerinden sorumludur. Bununla birlikte, martensitik dönüşüm başlangıç sıcaklığı (M_s), pratik uygulamalar için çok yüksektir. Be, Mn, Zn ve Ni gibi üçüncü elementlerin eklenmesinin, fazın stabilize edilmesinde ve daha düşük dönüşüm sıcaklıklarında şekil hafızalı malzeme elde etmeyi mümkün kılmaktadır [12].

Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımların şekil hatırlama özellikleri, martensitin dönüşüm sıcaklıklarını ayarlamak ve mekaniksel özellikler kadar iyi bir şekilde termal kararlılığı sağlamak için ilave edilen alaşım elementlerine tamamen duyarlıdır. Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımlarda martensitik dönüşümler düzenli bcc β -fazından meydana gelir. Yüksek sıcaklık β - fazı düzensiz A2 yapıya sahiptir, fakat soğutma ile kısa mesafeli düzenli dönüşüme uğrar ve B2 süper örgü yapı meydana gelir. İlave olarak soğutma en yakın komşu düzenini meydana getirir ve yapı alaşım kompozisyonuna ve soğutma hızına bağlı olarak DO₃ ya da L2₁ süper yapı olur [9,12].

Bu çalışmada üç farklı ağırlık yüzdeye sahip CuAlBe ve iki farklı ağırlık yüzdeye sahip CuAlNi şekil hafızalı alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları, denge sıcaklıkları, mikro yapıları, mikro sertlikleri, kristal boyutları gibi fiziksel parametrelerin alaşım elementlerine duyarlılığı incelenmiştir.

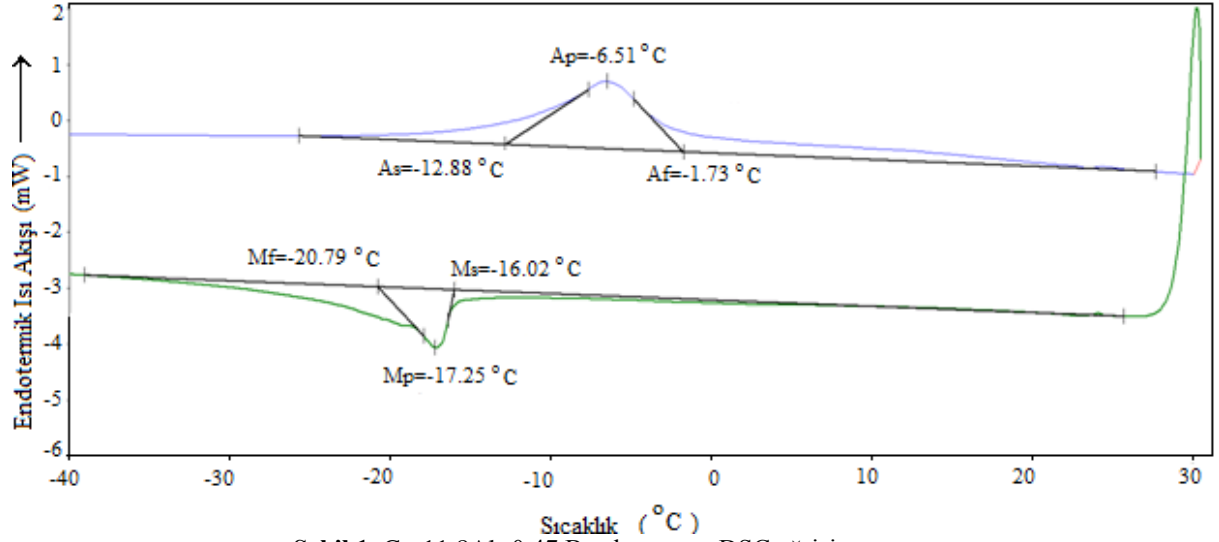
2. Materyal ve Metot

Farklı ağırlık yüzdeliklere sahip CuAlBe ve CuAlNi alaşımları Fransa'dan TREFIMETAUX Centre de Recherche'den temin edildi. Alaşımlardan kesilen parçalar, CuAlBe ve CuAlNi alaşımlarına ait denge diyagramlarından belirlenen β faz bölgesindeki sıcaklıkta ısı işleme tabi tutuldular. Isıl işlemin ayrıntıları daha önceki çalışmalarda verilmiştir [13,14]. Numunelerin dönüşüm sıcaklıkları Perkin Elmer 8000 diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) kullanılarak belirlenmiştir. Isıl işlemlili alaşım numunelerinin DSC ölçümleri, uygun sıcaklık aralığında atmosferik basınç altında 10°C/dak'lık bir tarama hızı ile gerçekleştirildi. Numunelerin X-ışını kırınım modelleri, Bruker AXS D8 Advance Model kırınım ölçer ile 30°-90° aralığında alınmıştır. Alaşım numunelerinin X-ışını analizi, oda sıcaklığında CuK α radyasyonu ile yapıldı. Alaşım numunelerinin parlatma ve kimyasal dağlama işlemlerinden sonra optik mikroskop gözlemleri yapıldı. Mikro sertlik ölçümleri alındı.

3. Sonuçlar

3.1. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ölçümleri

Isıl işlemlili alaşım numunelerinin DSC ölçümleri uygun sıcaklık aralıklarında 10 °C/dak'lık tarama hızı ile yapıldı. Bu çalışmada kullanılan alaşımların ağırlık yüzdeleri ve dönüşüm sıcaklıkları Tablo-1'de verilmiştir. Alaşım numunelerinin dönüşüm sıcaklıkları A_s , A_f , M_s ve M_f teget metodu kullanılarak belirlenmiştir. 1 nolu alaşımın A_s östenit başlama sıcaklığı -100°C olarak numunelerin temin edildiği şirket tarafından verilmiştir. A_f , M_s ve M_f sıcaklıkları ölçülememiştir. Alaşım-2'nin DSC eğrisi Şekil-1'de verilmiştir. Tablo-1'de verilen 1 ve 2 nolu alaşımda Al'un ağırlık yüzdesi %11.8'dir. Be yüzdesinin %0.10 azalması dönüşüm sıcaklıklarını yükseltmiştir. Alaşım-3'de hem Al hem de Be yüzdesi daha düşüktür. Dönüşüm sıcaklıkları artı sıcaklık değerlerine yükselmiştir. Berilyum elementinin etkisi alüminyumun etkisinden çok daha güçlüdür. Alaşım-4 ve Alaşım-5 CuAlNi alaşımlarıdır ve Ni yüzdesi sabittir. Al yüzdesi azaldığında dönüşüm sıcaklıkları artmıştır. CuAlBe alaşımlarında da Al ve Be yüzdesi arttıkça dönüşüm sıcaklıklarını düşürmektedir. Al ve Be yüzdelilerindeki artış T_0 denge sıcaklığına da düşürmüştür.



Şekil 1. Cu-11.8Al- 0.47 Be alaşımının DSC eğrisi.

Tablo 1. Isıl işlemlenmiş Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları.

Alaşımlar	% (Ağırlık)	Ms (°C)	Mr (°C)	Ms-Mr (°C)	As (°C)	Ar (°C)	Ar-As (°C)	Ar-Ms (°C)	To (°C)
1	Cu-11.8Al-0.57Be	-	-	-	-100	-	-	-	-
2	Cu-11.8Al- 0.47Be	-16.02	-20.79	4.77	-12.88	-1.73	11.15	14.29	-8.87
3	Cu-11.6Al- 0.42Be	65.66	57.23	8.43	74.28	91.23	16.95	25.57	78.44
4	Cu- 13.5 Al-4Ni	61.27	45.42	15.85	68.22	81.18	12.96	19.91	71.22
5	Cu-13.0Al- 4Ni	158.63	141.64	16.99	155.38	185.87	30.49	27.24	172.25

3.2. X-Işını Difraksiyon analiz sonuçları

Isıl işlem uygulanmış Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımlarının X-ışını analizi oda sıcaklığında CuK α radyasyonu ile yapıldı. X-ışını desenleri ısıl işlemlenmiş alaşım numunelerinin yapılarını analiz etmek için kullanıldı. Alaşım-1'e ait X-ışını difraksiyon analizi Şekil-2'de verilmiştir. Östenit yapının (220) temel piki görülmektedir. Bunun yanı sıra martensit yapının (202) ve (0018) piki de yer almaktadır. Şekil-3'de ki Alaşım-2'ye ait difraksiyon deseninde de östenit yapıya ait (200), (220), (400) ve (331) pikleri ve (122), (320) martensit pikleri görülmektedir.

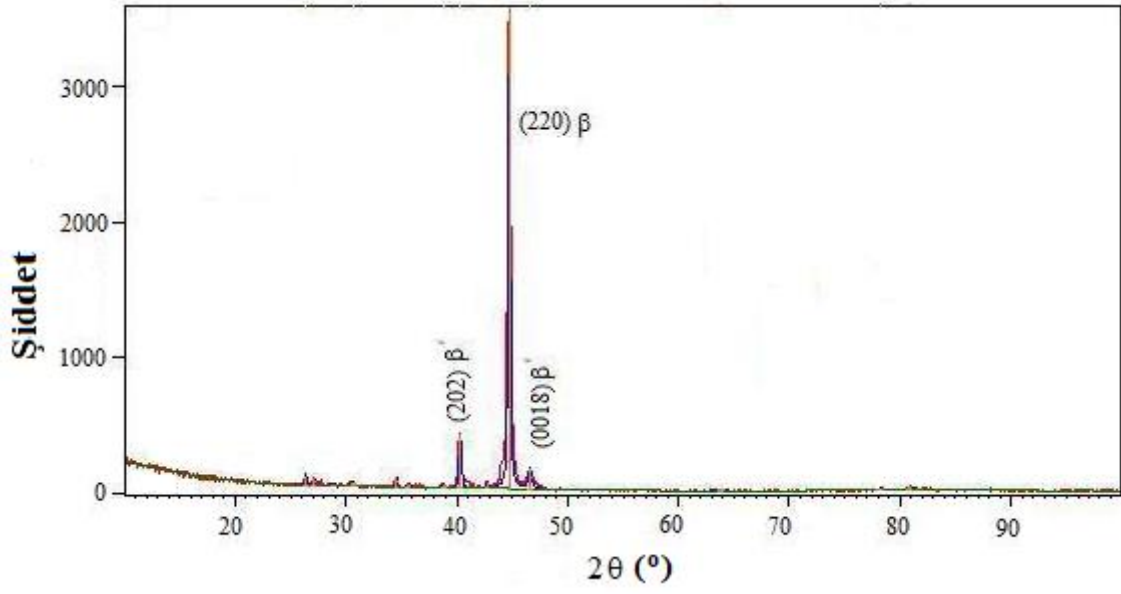
Alaşım-3'ün difraksiyon deseninden de görüldüğü gibi Al ve Be miktarının düşmesi ile yapıya martensit yapının pikleri hâkim olmuştur.

Alaşım-4 ve Alaşım-5 in difraksiyon desenlerinden de görüldüğü gibi her iki alaşımda martensit yapıdadır. Al miktarının azalması ile martensit yapıya ait yeni pikler oluşmuştur. Alaşımlara ait XRD difraktogramları sırası ile Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir.

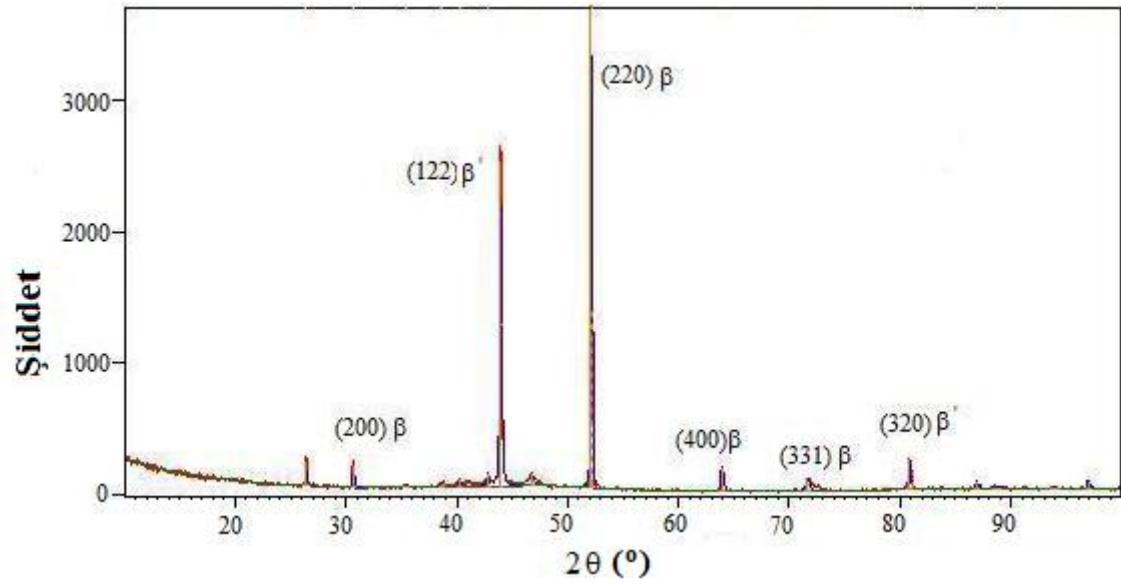
Alaşım numuneleri için kristal boyutu, Debye Scherrer bağıntısı ile hesaplandı [15,16,17].

$$D = \frac{0.9\lambda}{FWHM\cos\theta} \quad (1)$$

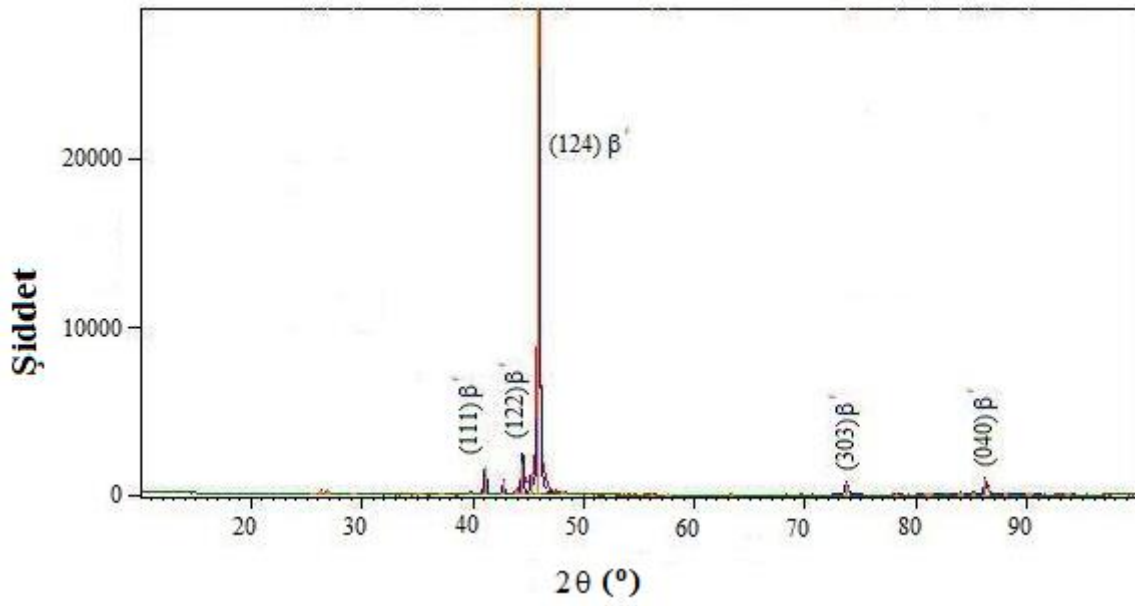
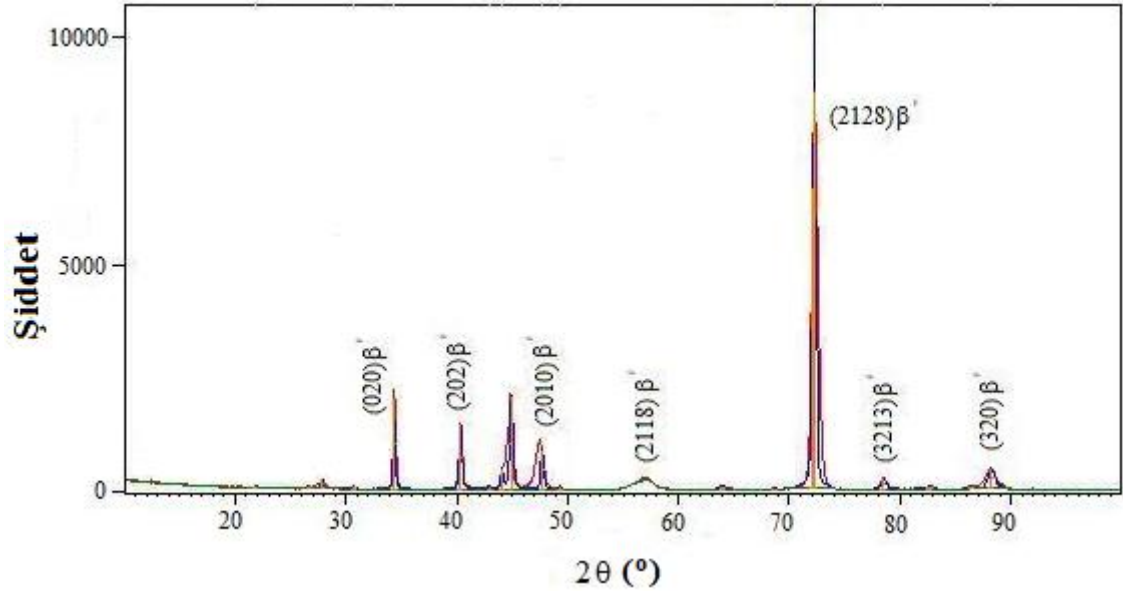
İfadede D kristalin boyutu, λ X-ışını dalga boyu, FWHM maksimum pikin yarısındaki tam genişlik, θ Bragg açısıdır. Alaşım numunelerinin kristal boyutları Tablo-2'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi Alaşım-1 ve Alaşım-2'de sadece Be oranı azaltılmıştır kristal boyutu büyümüştür. Alaşım-1 ve Alaşım-3 karşılaştırılırsa hem Al oranının hem de Be un azalması da kristal boyutunu büyütüştür.

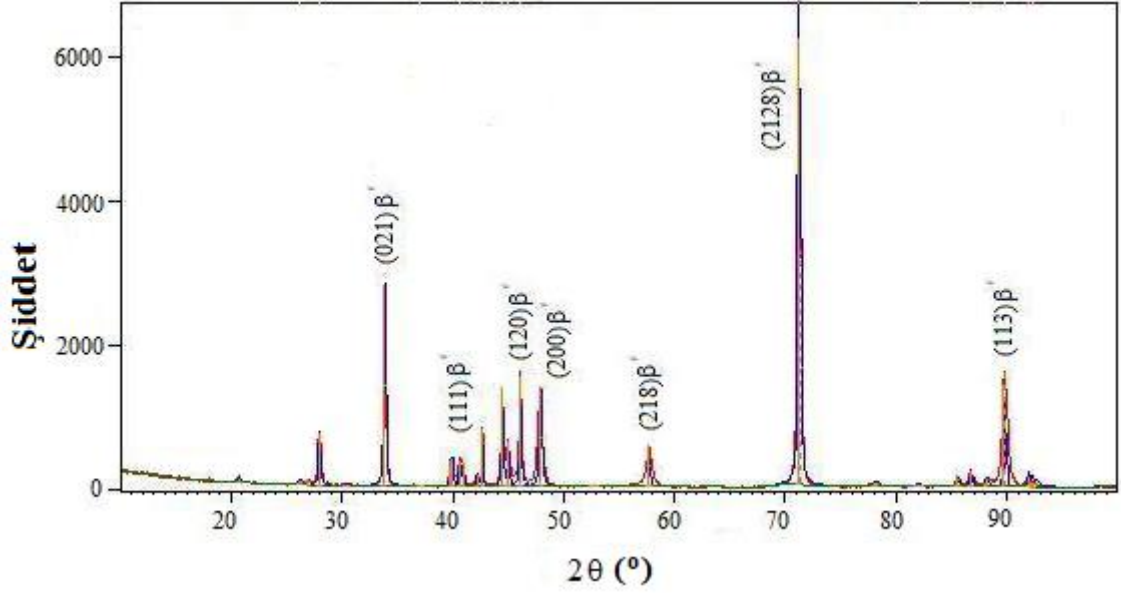


Şekil 2. Alaşım-1'in X-ışını difraksiyon deseni.



Şekil 3. Alaşım-2'nin X-ışını difraksiyon deseni.

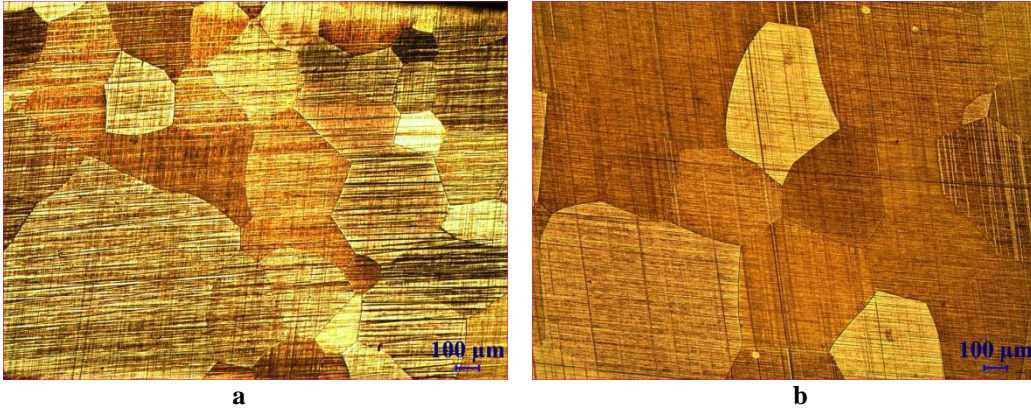




Şekil 6. Alaşım-5'in X-ışını difraksiyon deseni.

3.3. Metalografik gözlemler ve mikrosertlik sonuçları

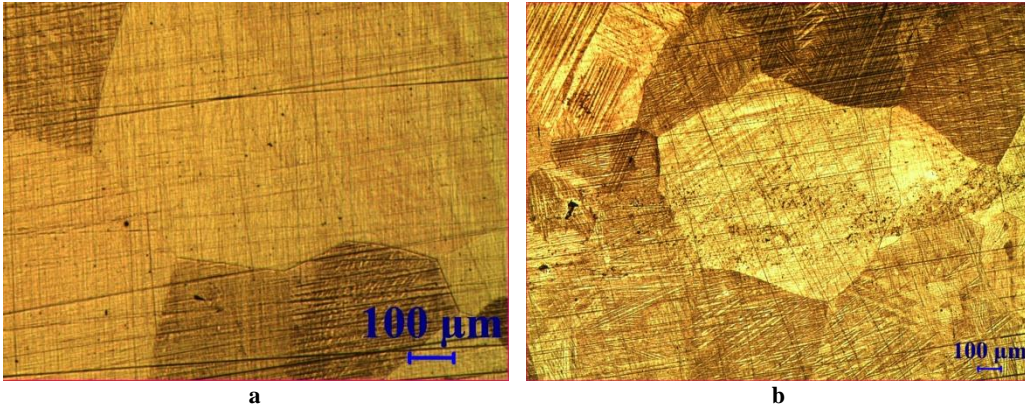
Cu-bazlı CuAlBe ve CuAlNi şekil hatırlama alaşımlarının optik fotoğrafları Şekil-7 ve 8. de görülmektedir. Şekil-7 a, b ve c sırasıyla Alaşım-1, Alaşım-2 ve Alaşım-3'e ait fotoğraflardır. Fotoğraflardan da görüldüğü gibi Be ve Al oranındaki küçük miktarda bir azalma yapıyı tamamen değiştirmiştir. Alaşım-1 ve Alaşım-2 oda sıcaklığında östenit yapıya sahip iken Alaşım-3 martensit yapıdadır. Aynı büyütmeye sahip optik fotoğraflardan da görüldüğü gibi alaşımlar polikristal yapıya sahiptir ve Be ve Al miktarının azalmasıyla polikristal taneleri büyümüştür. Alaşım-4 ve Alaşım-5'in optik fotoğrafları Şekil-8'a ve b'de verilmiştir. Alaşımlar polikristaldir ve Al miktarının azalmasıyla polikristal tanelerde küçülme görülmektedir. Cu-bazlı alaşım numunelerinin mikrosertlik ölçümleri için 10 saniye 300 gf uygulandı. Ortalama mikro sertlik değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Alaşım elementlerinin ağırlık yüzdelerindeki küçük değişimler yapıyı, tane boyutunu ve mikrosertlik değerlerini etkilemiştir.





c

Şekil 7. Isıl işlemlili; a) Alaşım-1, b) Alaşım-2, c) Alaşım-3 optik fotoğrafları.



a

b

Şekil 8. Isıl işlemlili; a) Alaşım-4, b) Alaşım-5 optik fotoğrafları.

Tablo 2. Cu-bazlı alaşımların ortalama Vickers sertlik ve kristalin boyutu

Alaşımlar	% (Ağırlık)	Ortalama HV _{0.3} ölçümleri	Kristalin Boyut (nm)
1	Cu-11.8Al-0.57Be	328.2	37.5595
2	Cu-11.8Al- 0.47Be	265.5	94.4686
3	Cu-11.6Al- 0.42Be	201.6	64.0784
4	Cu- 13.5 Al-4Ni	252.4	48.1742
5	Cu-13.0Al- 4Ni	267.4	44.7306

4. Tartışma

Alaşımların dönüşüm sıcaklıkları, Be ve Al içeriğinin azalmasıyla artmıştır. Alaşımların DSC ölçümlerinden elde edilen östenit↔martensit dönüşüm sıcaklıkları bunu doğrulamaktadır. CuAlBe alaşımlarında Be içeriğinin 0.42'ye düşmesiyle dönüşüm sıcaklıkları $M_s=65.66^\circ\text{C}$, $M_f=57.23^\circ\text{C}$, $A_s=74.28^\circ\text{C}$ ve $A_f=91.23^\circ\text{C}$ 'ye yükselmiştir. 57.23°C 'nin altındaki sıcaklıklarda yani oda sıcaklığında martensit fazdadır. CuAlNi alaşımlarında Al içeriğinin %13'e düşürülmesi ile alaşımların dönüşüm sıcaklıkları yükselmiştir. Oda sıcaklığında Alaşım-4 ve Alaşım-5 martensit yapıya sahiptir. Bunu hem optik fotoğrafları hem de X-ışını analiz sonuçları doğrulamaktadır.

Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımlar alaşım elementlerine oldukça duyarlıdır. Bu çalışmada kullanılan CuAlBe alaşımlarında Be içeriğinin 0.42'ye düşmesiyle yapı tamamen martensite dönüşmüştür. CuAlNi alaşımlarında Al içeriğinin azalması ile oda sıcaklığında yapı yine martensittir. Optik fotoğraflarda da görülmektedir.

Ayrıca optik fotoğraflardan da görüldüğü gibi CuAlBe alaşımlarında Be içeriğinin azalması ile tane boyutu büyümüş, CuAlNi alaşımlarında Al içeriğinin azalması ile tane boyutu küçülmüştür. Tablo-2'de verilen ve X-ışını difraksiyon analiz sonuçlarından faydalanarak hesaplanan kristal boyutu CuAlBe alaşımlarında Be miktarının azalmasıyla artmış, CuAlNi alaşımında ise Al içeriğinin azalmasıyla kristal boyutu azalmıştır. Mikrosertlik değerleri de tane boyutuna bağlı olarak CuAlBe alaşımında Be miktarının azalmasıyla azalmış, CuAlNi alaşımında Al miktarının azalmasıyla artmıştır.

Be miktarının azalması CuAlBe alaşımının, Al miktarının azalması CuAlNi alaşımının mikro yapısını ve faz dönüşüm sıcaklıklarını etkiler. Sonuçlar Be ve Al yüzdesindeki azalmanın veya artışın şekil hafıza etkisini ve tane boyutunda doğrudan etkili olduğunu göstermiştir. Tane ne kadar küçük olursa östenit ve martensit dönüşüm sıcaklıklarının daha düşük olduğu görülmüştür.

Şekil hafızası uygulamaları için kullanım amacına göre alaşım element miktarı kontrolü ile istenilen fiziksel özelliklere ve uygun dönüşüm sıcaklık aralığına sahip şekil hafızalı alaşımlar üretilebilir.

Teşekkür

Yapılan çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi **FÜBAP; FF.19.09** numaralı proje ile desteklemiştir.

Kaynaklar

- [1] Vrsalovic L, Ivanic I, Kozuh S, Gudic S, Kosec B, Gojic M. Effect of heat treatment on corrosion properties of CuAlNi shape memory alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc China* 2018; 28: 1149–1156.
- [2] Kumar P, Kumar S. Shape Memory Alloy (SMA) A Multi-Purpose Smart Material. National Conference on Synergetic Trends in Engineering and Technology (STET-2014). *International Journal of Engineering and Technical Research* ISSN: pp. 2321-0869.
- [3] Niedbalski S, Durán A, Walczak M, Ramos-Grez JA. Laser-Assisted Synthesis of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys: Effect of Inert Gas Pressure and Ni Content. *Materials* 2019; 12: 794-810, 1-17.
- [4] Canbay CA, Karaduman O, Unlu N, Baiz SA, Ozkul I. Heat treatment and quenching media effects on the thermodynamical, thermoelastical and structural characteristics of a new Cu-based quaternary shape memory alloy. *Composites Part B* 2019; 106940: 1-10.
- [5] Ergen S, Uzun O, Yilmaz F, Kilicaslan MF. Shape memory properties and microstructural evolution of rapidly solidified CuAlBe alloys. *Materials Characterization* 2013; 80: 92–97.
- [6] Pourkhorshidi S, Parvin N, Kenevisi MS, Naeimi M, Khaniki HE. A study on the microstructure and properties of Cu-based shape memory alloy produced by hot extrusion of mechanically alloyed powders. *Materials Science & Engineering A* 2012; 556: 658–663.
- [7] Nishiyama Z. *Martensitic Transformation* Academic Press. Newyork, 1978.
- [8] Funakubo H. *Shape Memory Alloys*. Kennedy JB, Garden and Breach Science Publishers, London, 1987.
- [9] Canbay CA, Polat T. Thermal and structural alternations in CuAlMnNi shape memory alloy by the effect of different pressure applications. *Physica B* 2017; 521: 331–338.
- [10] Delaey L, Krishnan RV, Tas H, Warlimont H. Thermoelasticity, Pseudoelasticity and the Memory Effects associated with Martensitic Transformations Part I. *Journal of Materials Science*, 1974; 9: 1521-1535.
- [11] Tautzenberger P. *Thermal Actuators; A Comparison of Shape Memory Alloys with Thermoelastic Bimetals and Wax Actuators Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Edited by Duering, TW, Melton KN, Stöckel D, Wayman CMS, Butter Worth - Heinemann Ltd. p.3, 1990.
- [12] Wu MH. *Cu-Based Shape Memory Alloys Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Edited by Duering, TW, Melton KN, Stöckel D, Wayman CMS, Butter worth - Heinemann Ltd. p.3, 1990
- [13] Balo SN, Ceylan M, Aksoy M. Effects of deformation on the microstructure of a Cu-Al-Be shape memory alloy. *Materials Science and Engineering* 2001; A311: 151–156.
- [14] Balo SN, Sel N. Effects of thermal aging on transformation temperatures and some physical parameters of Cu–13.5 wt.%Al–4 wt.%Ni shape memory alloy. *Thermochimica Acta*, 2012; 536: 1–5.
- [15] Ozkul İ, Kurgun MA, Kalay E, Canbay CA, Aldas K. Shape memory alloys phenomena: classification of the shape memory alloys production techniques and application fields. *European Physical Journal Plus*, 2019; 134(12): 1-15.
- [16] Degeratu S, Rotaru P, Rizescu S, Bizdoaca NG. Thermal study of a shape memory alloy (SMA) spring actuator designed to insure the motion of a barrier structure. *J. Therm Anal Calorim* 111, 2013; 1255-1262.
- [17] Canbay CA, Karaduman O, Unlu N, Aziz SB, Ozkul I. Heat treatment and quenching media effects on the thermodynamical, thermoelastical and structural characteristics of a new Cu-based quaternary shape memory alloy. *Composites Part B-Engineering*, 2019; 174: 106940. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106940>.