



Şekil hatırlamalı conial alaşımlarının kristalografik özellikleri

Murat ESKİL*, Eyyüp SEVAL, Ahmet Çetin AKİS

Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 68100 Aksaray

ÖZET

Anahtar Kelimeler:
Co Bazlı Şekil
Hatırlamalı Alaşımlar,
Martensitik
Dönüşüm, Kristalografi,
XRD

Co bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar ile ilgili ülkemizde yapılmış olan araştırmalar yok denecek kadar azdır. Bu yüzden bu alaşımlara ait farklı termal ve mekanik etkiler altında yapılan literatür yorumlarının derlenmesi ve yapılan incelemelerin açıklanması gerekmektedir. Bu çalışmada farklı deneysel incelemeler sonucunda Co bazlı şekil hatırlamalı alaşımların kristalografik özelliklerindeki değişim derlenmiş ve bir CoNiAlSi şekil hatırlamalı alaşım üretilerek, dökümden alınmış numunenin örgü parametreleri belirlenmiştir. Tüm literatür verilerinden yola çıkılarak malzemede bulunan fazların varlığının süneklik gibi önemli özellikleri ne ölçüde değiştirdiği tartışılmıştır.

The crystallographic properties of shape memory conial alloys

ABSTRACT

Key Words:
Co based shape memory
alloys, Martensitic
transformation,
Crystallography, XRD

There is almost no research about Co-based shape memory alloys that have been made in our country. So, the compilation of different investigations from literature about thermal and mechanical effects must be explained for these alloys. As a result of this study, experimental investigations of different crystallographic properties of Co-based shape memory alloys are compiled and lattice parameters of a CoNiAlSi shape memory sample which was produced by casting was investigated. On the basis of the literature, the characteristics with the existence of all the phases on material such as the ductility are discussed.

*Sorumlu Yazar (Corresponding author) e-posta: eskil_m2001@aksaray.edu.tr

1. Giriş

Şekil hatırlamalı alaşımlar, akıllı malzemelerin bir sınıfıdır. Şekil hatırlamalı alaşımların temel karakteristikleri, kritik dönüşüm sıcaklığının üzerinde ve altında iki farklı şekil veya kristal yapısına sahip olmalarıdır. Şekil hatırlama özelliği, malzeme martensit fazda iken deforme edilip daha sonra Östenit faz sıcaklığına kadar ısıtıldığında Östenit fazda iken sahip olduğu ilk şeklini hatırlaması olayına verilen isimdir. Malzemenin deformasyondan sonra düzeliş ilk şeklini alması bu çeşit malzemelerin önemli bir yeteneğini ifade etmektedir [1]. Şekil hatırlamalı alaşımlar termoelastik martensitik dönüşüm sergilerler [2]. Termoelastik martensitik dönüşümler ve buna bağlı olarak da şekil hatırlama olayı ilk olarak 1932 yılında Chang ve Read tarafından anlaşılmış ve bu olay 1951 yılında AuCd alaşımında gözlenmiştir, ancak şekil hatırlama olayının uygulamalarda kullanılması, 1963 yılında Buehler ve arkadaşları tarafından eşit atomik yüzdeli NiTi alaşımında gerçekleşmiştir [1]. Martensit faz dönüşümü, numune sıcaklığının hızla düşürülmesi veya Östenit yapıya dışarıdan etki eden bir mekanik zor uygulanmasıyla meydana gelir. Östenit kristal yapı, bir T_0 sıcaklığında termodinamik dengededir. Kristal yapı malzeme soğutulduğunda kritik bir M_s sıcaklığından sonra, Östenit kristal yapı içerisinde martensit yapı oluşmaya başlar. Bu M_s sıcaklığına martensit başlama sıcaklığı denir ve değişik alaşımlar için farklı değerlere sahiptir. T_0 - M_s sıcaklık farkı, fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjiyi, bu enerji de dönüşüm için gerekli sürücü kuvveti oluşturur. M_s sıcaklığında başlayan Martensitik dönüşüm belli bir sıcaklık aralığında devam eder ve durur. Bu sıcaklığa martensit bitiş sıcaklığı (M_f) denir [2].

Sıcaklık etkisiyle meydana gelen martensitik dönüşümler, alaşım sistemlerine göre atermal ve izotermal olarak meydana gelir. Martensitik dönüşümlerin izotermal ve atermal olması alaşımın kimyasal bileşimine bağlı değildir. Bu yüzden izotermal ve atermal dönüşümlerin her ikisi aynı alaşım içerisinde meydana gelebilir. Ancak meydana gelen dönüşümlerin bu iki tipi için dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm sonrası ürün yapıları farklıdır [2]. Atermal dönüşümde, Östenit fazdaki numunenin sıcaklığı düşürülürse belli bir M_s sıcaklığına (T_0 - M_s) gelindiğinde Östenit yapı martensit yapıya dönüşür ve dönüşüm tamamlanır. Bazı durumlarda martensit, M_s sıcaklığının altında veya üstünde atermal olarak oluşabilir. İzotermal dönüşümde ise Östenit haldeki numunenin sıcaklığı düşürülerek belli bir M_s sıcaklığına gelindiğinde Östenit yapı içinde martensit yapı oluşmaya başlar. Sıcaklık düşüşü ile dönüşüm devam eder ve M_f sıcaklığında tamamlanır. Bunun tersi de mümkündür. Martensit plakalarının bünyesinde kristalografik ikizlenme ve dislokasyonlardan kaynaklanan kristal kusurları bulunur. Martensit plakaları, kristal yüzeyinde oluşuyorsa yüzey kabartılarına yol açar [2].

2. Deneysel İşlemler

Bir adet CoNiAlSi alaşımı, TÜBİTAK MAM'da hazırlandı. Ergitme işleminde Balzers VSG02 model vakum indüksiyon ocağı ve Zirkonya esaslı ZR93TC pota kullanıldı. Numunelerin dökümü esnasında, ergitme işleminde Co ve Ni elementleri pota içerisine, Al ve Si elementleri ise ocak içerisindeki alaşım katkı bölmesine yerleştirildi. Vakumlama yapıldıktan sonra 200 Torr argon atmosferinde ergitme yapıldı. Pota içerisindeki karışım ergidikten sonra Al ve Si ilave edildi. Döküm sıcaklığına gelindiğinde vakum kaldırılıp kapak açıldı ve önceden ısıtılmış seramik kalıba döküm yapıldı. Sıcaklık bu aşamada 1500°C ile 1600°C arasında kontrol edildi. Alaşımın, bir Spectrolab marka M5 model cihaz kullanılarak yapılan analizi Çizelge 2. 1 de verilmiştir.

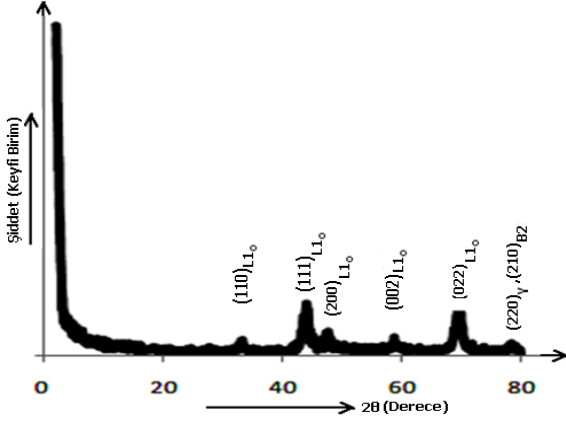
Tablo 2.1. Bu çalışmada kullanılan alaşımların atomik ve ağırlık yüzdeleri

	Co	Ni	Al	Si	e/a oranı
Atomik (%)	38	36	23	3	7,83
Ağırlık (%)	44,32	41,36	12,09	2,61	

Dökümden alınan numunenin X-ışını difraktogramı için, bilgisayar kontrollü bir RIGAKU RADB DMAX-III X-ışını difraktometresi kullanıldı. Difraktometrede süzölmüş 1,54056 Å dalgalı boyulu Cu-K α ışını kullanıldı. Alınan difraktogram esnasında difraktometrenin 2 θ açısı tarama hızı 6°/dakika olarak seçildi.

3. Deneysel sonuçları, sonuçların değerlendirilmesi ve şekil hatırlamalı conial alaşımlarının kristalografik özellikleri

Dökümden alınan numuneden alınan X-ışını difraktogramı indislenmiş haliyle Şekil 3.1 de gösterilmiştir. Bu X-ışını difraktogramından, numune içerisinde üç farklı fazın mevcut olduğu tespit edildi. Bu fazlar, bct yapıya sahip $L1_0$ martensit fazı, fcc yapıya sahip yüksek sıcaklık fazı γ ve bcc yapıya sahip B2 austenit fazlarıdır. Bu fazlar Şekil 3.1 deki X-ışını difraktogramının $(111)_{L1_0}$, pikinden martensit fazına ait örgü parametreleri; $a_{L1_0} = 3,8314 \text{ Å}$, $c_{L1_0} = 3,1742 \text{ Å}$ ve $c_{L1_0}/a_{L1_0} = 0,8315$ olarak, $(220)_{\gamma}$ yüksek sıcaklık fazının örgü parametresi; $a_{\gamma} = 3,5587 \text{ Å}$ ve $(210)_{B2}$ austenit fazına ait örgü parametresi ise; $a_{B2} = 2,8135 \text{ Å}$ olarak bulundu. Faz diyagramlarına göre Co iki kristal yapıda ortaya çıkabilir. Bunlar hcp ve fcc'dir. Fakat her iki fazın kararlılığıda örgünün yapı bozulmasının (distorsiyon) derecesi ve kristal büyüklüğü kadar tavlama sıcaklığına da bağlıdır. 450 °C nin altında sadece hcp yapının kararlı olmasına rağmen nadiren de olsa kristal her iki kristal yapıda görülebilir [3].



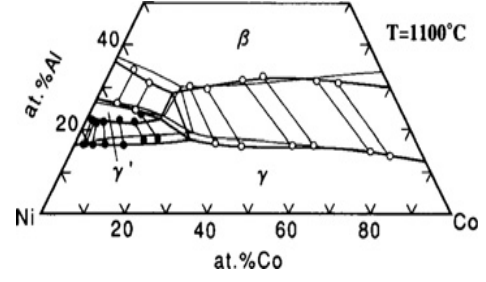
Şekil 3.1. A numunesinden alınan X-ışını difraktogramı.

Faz diyagramları alaşım sistemlerinin araştırılmasında önemli bir adımdır. Faz kararlılığı ve faz dönüşümleri, mümkün teknolojik uygulamaların ve alaşımların temel özelliklerinin anlaşılmasında önemli referans noktalarıdır. CoNiAl alaşımları birçok alaşım türünden farklı olarak yüksek sıcaklıklarda birden fazla (β ve γ) faz bulundurabilir ve bu bölgede genellikle $\beta+\gamma$ çift faz yapısına sahiptirler. Bunlar düzenli B2- β ve yumuşak fcc γ fazlarıdır. γ (A1) fazı kırılğan olan β fazının aksine malzemenin sünekliğini artırır. γ fazı martensitik dönüşüme yol açmasa da ilerleyen martensit plakalarının oluşumunu olumsuz etkiler [4]. Şekil 3.2 de görülen faz diyagramlarına göre CoNiAl sisteminde oluşan β , γ ve $L1_2$ (γ') fazları 1100 °C de karmaşık bir denge durumundadır [3].

Yüksek sıcaklıkta görülen β fazı ((Ni, Co)Al) B2 tipi bir düzene sahiptir. Kalan iki faz ise düzenli fcc γ fazı ve düzenli $L1_2$ (γ') fazıdır. $\beta + \gamma$ bölgesindeki β fazı soğutma sonrasında $L1_0$ martensitik yapısına dönüşür. Bu martensitik dönüşüm CoNiAl alaşımlarının şekil hatırlama özelliğinden ve suni elastikliğinden sorumludur. Bu malzemeler, polikristal durumda yüksek derecede sertlik ve kırılğanlığa sahiptir. Bundan dolayı polikristal durumda bulunan malzemede γ fazının varlığı zayıf olan sünekliği önemli ölçüde artırır. Sünekliği, martensit fazı varken artırabilmek için malzeme içinde γ fazının da bir miktar artırılması gerekir [3].

Şekil 3.3 de $Co_{39}Ni_{33}Al_{28}$ alaşımına ait XRD pikleri görülmektedir. Şekil 2.2 (a) da β fazının karakteristik (220), (400) ve (422) pikleri açıkça görülmektedir. Bu pikler kullanılarak numuneye ait β fazı örgü parametresi 5,2 Å olarak bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen örgü parametresi değerinin aksine Chatterjee ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada ise B2 fazına ait örgü parametresi 5,8 Å olarak bulunmuştur [5]. Şekil 3.3 (b) de ise β Östenit bcc fazına ek olarak fcc γ fazı gözlemlenmiştir. Yapısal sebeplerden dolayı yeteri kadar hızlı soğutmalarda β fazının kararlı olmadığı düşük sıcaklık bölgelerinde de β fazı kalıntıları olabilir.

γ fazı çökeltileri ise yavaş soğutma ile gözlenir. β fazı, γ fazı görülmeden 1400 °C gibi yüksek sıcaklıktan buzlu suya atılarak görülebilir.



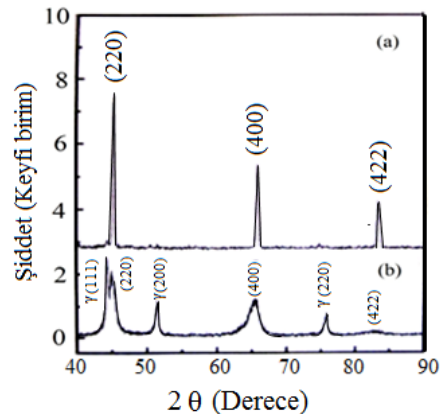
Şekil 3.2. Üçlü CoNiAl sisteminin faz diyagramı [3].

Oikawa ve arkadaşlarının [4] belirttiği gibi fcc γ fazı Co içeriği fazla olan bir fazdır. Bu durum ise matrix kompozisyonunda Co içeriğini azaltacak yönde olur ve elektron konsantrasyonunu da düşürür. Liu ve arkadaşları da $L1_0$ martensit fazına ait örgü parametrelerini $a_{L1_0} = b_{L1_0} = 3,79$ Å ve $c_{L1_0} = 3,15$ Å olarak bulmuştur [3]. Diğer taraftan yapı bozulması B2 benzeri düzenli ana fazın cisim merkezli tetragonal bir yapıya dönüşmüş hali olarak kabul edilebilir. Bunlar sadece kristalografik eksenlerin seçimiyle değişir. Tetragonal yapı ve $L1_0$ yapısı arasındaki örgü sabitinin ilişkisi şu şekildedir [3].

$$a_{L1_0} = \sqrt{2}a_{bct} = 3,79 \text{ Å} \quad (3.1)$$

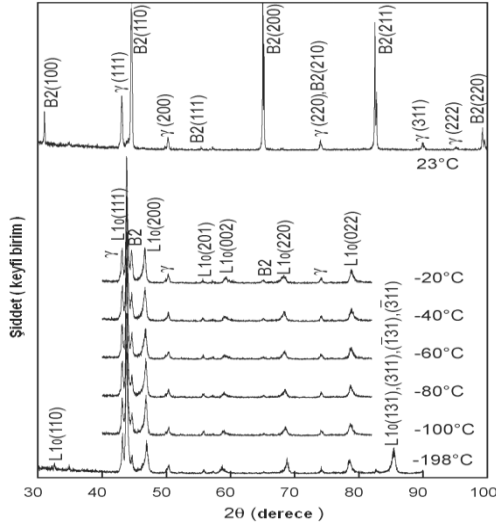
$$c_{L1_0} = c_{bct} = 3,15 \text{ Å} \quad (3.2)$$

Bu durumda $a_{bct} = b_{bct} = 2,68$ Å ve $c_{bct} = 3,15$ Å olarak çıkar. $\frac{c_{L1_0}}{a_{L1_0}} = 0,83$ ve $\frac{c_{bct}}{a_{bct}} = 1,17 > 1$ olur. Burada elde edilen modüle edilmiş martensit yapısı, geneldeki $\frac{c_{bct}}{a_{bct}} < 1$ ifadesi ile zıt bir sonuç çıkartmıştır. Bu çalışmada bulunan $\frac{c_{L1_0}}{a_{L1_0}}$ oranı Kainuma ve arkadaşlarının [5] bulmuş oldukları 0,8 oranına da yakındır. a_0 örgü sabitine sahip kübik ana fazın [100] yönelimi, cisim merkezli tetragonal birim hücrenin martensitik tetragonal fazının a ve c eksenleriyle yakından ilgilidir [3]. Morito ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada XRD piklerinden ana faz için örgü sabiti $a_0 = 2,87$ Å ve martensit fazın örgü sabitleri $c = 3,15$ Å ve $\frac{c}{a} = 1,16$ olarak ölçülmüştür [6]. $Co_{41}Ni_{32}Al_{27}$ için $\frac{c}{a}$ oranı 1,16, $Co_{47,5}Ni_{22,5}Ga_{30,0}$ sistemleri için bu oran 1,18 olarak belirlenmiştir [3].

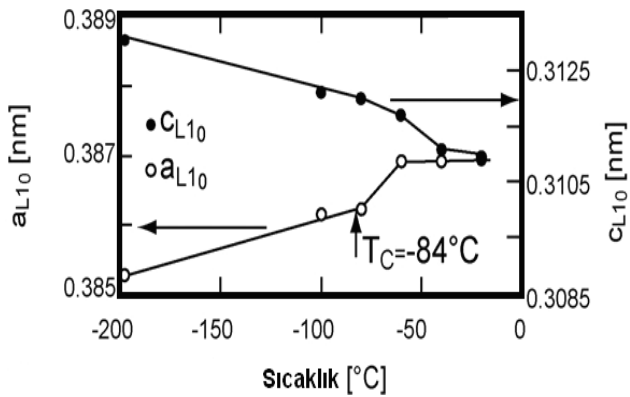


Şekil 3.3
 $Co_{39}Ni_{33}Al_{28}$
alaşımına ait
XRD pikleri
[3]

Tanaka ve arkadaşlarının farklı sıcaklıklarda Co-39Ni-31Al alaşımı tozları kullanarak yapmış oldukları çalışmalarda elde ettikleri XRD pikleri Şekil 3.4 te verilmiştir. Şekil 3.4 te görüldüğü gibi oda sıcaklığında alınan piklerde ana faza ait B2 yapısı dedekte edilmiştir. Bunun dışında çok az miktarda γ (yumuşak fcc) fazının ortaya çıktığı görülmüştür. -20 °C ve altında alınan difraksiyon piklerinde ise L1₀ yapılı spektrumlarla martensit dönüşümünün olduğu görülmüştür [4]. Ni-Al β (düzenli B2) bazlı alaşımlar kullanılarak yapılan daha önceki çalışmalarda karakteristik 14M yapılarına rastlansa da CoNiAl sistemlerinde bu yapılar ortaya çıkmamaktadır. Şekil 2.4 te örgü sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Şekil 3.5 de görüleceği gibi örgünün c eksenini azalan sıcaklıkla bir artış göstermekte ve a eksenini de küçülmektedir. Bu değişim -80 °C ile -60 °C arasında etkili bir şekilde meydana gelmektedir. Örgü parametrelerinin bu sıcaklık aralığında ani olarak değişim göstermesinin sebebi, bu malzemenin -81 °C deki Curie sıcaklığına sahip olması yani paramagnetiklikten ferromagnetikliğe geçiş göstermesidir ve bu sonuçlar Tablo 3.1 de özetlenmiştir. Brown ve arkadaşları azalan sıcaklıklarda c ekseninin genişlediğini a ekseninin de küçüldüğünü söylemişlerdir [7].



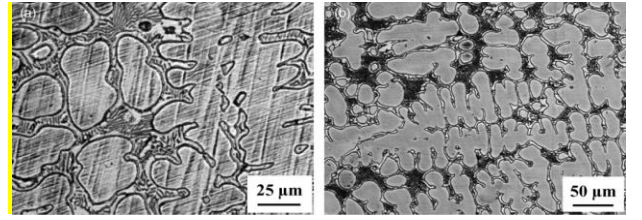
Şekil 3.4 Co₃₀Ni₃₉Al₃₁ alaşımının farklı sıcaklıklarda XRD pikleri [7]



Şekil 3.5 Martensit fazın örgü sabitinin sıcaklığa bağımlılığı [7]

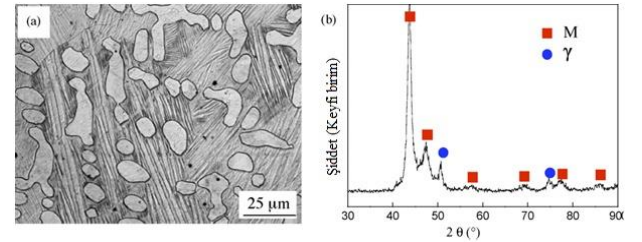
Tablo 3.1 Co₃₀Ni₃₉Al₃₁ alaşımının kristal yapısı ve örgü sabiti [7]

Sıcaklık (°C)	Yapı	Örgü sabiti (Å)	c/a	Magnetizma
23	B2	a = 2,8579	-	Paramagnetizma
-20	L1 ₀	a = 3,8697 c = 3,1091	0.803 4	Paramagnetizma
-198	L1 ₀	a = 3,8527 c = 3,1306	0.812 5	Ferromagnetizma



Şekil 3.6 (a) Dökümden çıkmış Co₃₂Ni₄₀Al₂₈ ve (b) Co₃₈Ni₃₄Al₂₈ alaşımlarının mikro yapıları [8]

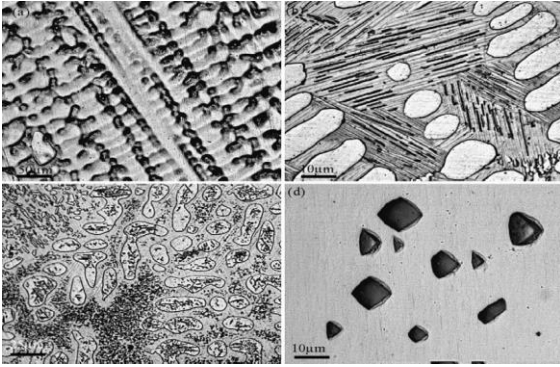
Co₅₀Ni₂₂Ga₂₈ alaşımlarına ait optik görüntüler ve XRD pikleri Şekil 3.7 da verilmiştir. XRD piklerinden martensitik yapıların L1₀ olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca A1 tipi γ fazına ait bazı ek piklere de rastlanmıştır. Aynı çalışmada Co₅₀Ni₂₂Ga₂₆Al₂ alaşımı için martensitik ana piklerinin yanında bazı farklı pikler de görülmüştür. Bu pikler $2\theta = 28,4^\circ, 35,1^\circ, 47,6^\circ$ de ortaya çıkmıştır. Bu düşük dereceli difraksiyon piklerinin varlığı düzenli yapı fazına işaretir. Bu yapı düzenli fcc (L1₂) fazı ya da γ' fazı olarak adlandırılır ve γ' fazının örgü sabiti 3,688 Å olduğu tespit edilmiştir [9].



Şekil 3.7 (a) Co₅₀Ni₂₂Ga₂₈ alaşımının Optik görüntüsü ve (b) XRD pikleri [9].

Morfolojik olarak γ' fazı genellikle çökelti fazı olarak görülür ve birbirinden çok farklı çokgenel şekiller ortaya çıkar. Alaşımlama elementi Al; CoNiGa içerisine karıştırıldığında sadece γ' fazını azaltmakla kalmaz kristal yapıyı da değiştirir. CoNiGa alaşımına ait faz diyagramlarına bakıldığında γ' fazının düşük sıcaklık işlemlerinde çökelti fazı olarak çıktığı görülür. Al içeriğinin γ' fazının dönüşüm sıcaklığını arttırdığına inanılır. Diğer yandan Ga yerine Al katmak β' fazını artırır. Şekil 3.8 de görülen bazı γ' fazı çökeltileri, alaşımların 800 °C su ile soğutulması sonucu veya 300 °C uzun süre yaşlandırılmaları sonucu oluşur.

$\text{Co}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Ga}_{20}$ alaşımlarında $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ de hızlı soğutmalarda γ' fazı çubuk şeklinde olduğu fakat Ga oranı %25 e çıkarıldığında ise Widmanstätten morfolojisine sahip siyah yapılar olduğu görülmektedir [9]. γ fazı oda sıcaklığında sünekliği bariz bir şekilde geliştirici bir özellik gösterir. CoNiAl , NiAlFe ve NiFeGa alaşımlarında γ fazından γ' (düzenli fcc L1_2) fazına dönüşüm gerçekleşir. Fakat bu düzenli dönüşüm termal şekil hatırlama özelliğini ve manyetik alan indüksiyon zorunu bozma eğilimindedir. NiAlCo (veya CoNiAl) ve NiAlFe alaşımları kuvvetli bir şekilde düzenli intermetalik alaşımlar içerirken, yüksek güç, yüksek süneklik ve iyi bir oksidasyon düzenine sahiptir [9]. Şekil 3.9 de belirtilen noktalar $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Ga}_x$ ($x=0-50$) ve $\text{Co}_{100-2y}\text{Ni}_y\text{Ga}_y$ ($y=15-35$) alaşımlarının mikroyapılarıdır [10].

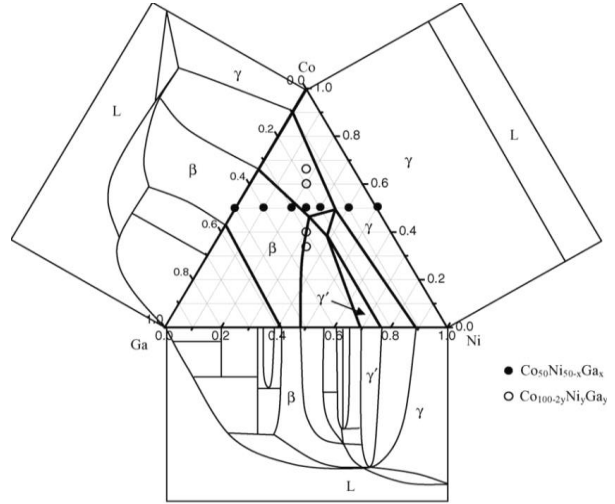


Şekil 3.8 (a) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Ga}_{10}$, (b) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Ga}_{20}$, (c) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{25}$, (d) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$ alaşımlarının optik görüntüleri [10]

Şekil 3.9 de gösterilen üçlü faz diyagramı, Co-Ni, Co-Ga ve Ni-Ga ikili faz diyagramlarından oluşmaktadır. β , γ ve γ' arasındaki faz denklemleri CoNiGa sistemi ve faz yapısı CoNiAl sistemine benzer. Çünkü Al ve Ga periyodik tabloda aynı grupta yer alır [9]. γ fazının malzeme içerisindeki miktarı üzerinde daha çok Al içeriğinin önemli etkileri vardır. Tavlanmış CoNi alaşımlarının Ga ve Al içeriği değiştirilerek, γ fazının hacim oranının değişimi Şekil 3.10 da verilmiştir [10].

CoNiAl ve CoNiGa alaşımlarında sırasıyla ötektik reaksiyon katılma esnasında ($\text{L} \rightarrow \beta + \gamma$) ve ($\text{L} + \gamma \rightarrow \beta$) şeklinde gerçekleşir. $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 4 saat tavllanmış farklı oranlardaki CoNiGa alaşımlarından alınan XRD pikleri Şekil 3.11 de görüldüğü gibi ana pikler, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$ (a) ve $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{20}$ (c) alaşımları için $\beta + \gamma$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Ga}_{20}$ (b), ve $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{25}$ (d) alaşımları için ise martensit+ γ olarak indekslenmiştir. Şekil 2.10 (a), 2.10 (b) ve 2.10 (c) de β , γ ve L1_0 fazlarının yanında Ni_3Ga yada Co_3Ga γ' pikleri de görülmüştür. Bu durum tavlama esnasında γ fazının düzenlenmesinin Co köşesinde uzakta olduğunu göstermektedir. Benzer dönüşümler NiAlCo ve NiAlFe izotermal faz diyagramlarında NiAl köşesinde, γ (A1)'den γ' (L1_2)'ye doğrudur.

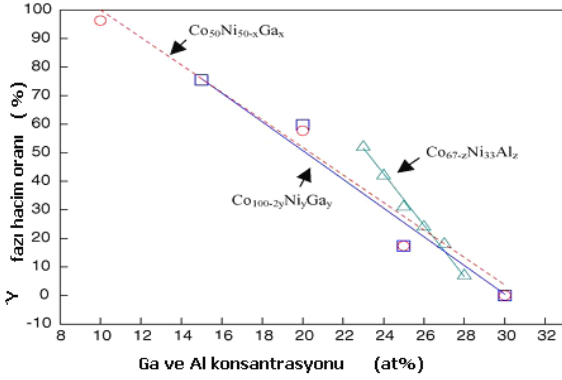
Bunun dışında γ fazı Al içeriği az olan $\text{NiAl}(\text{Co,Fe})$ alaşımlarından daha çok Ga içeriği az olan CoNiGa alaşımlarında oluşmaktadır. Şekil 2.7 (b)'de görüldüğü gibi yuvarlak beyaz plakalar γ fazı, martensit plakalarıyla aynı yönelime sahip siyah doğrultular ise γ' fazı olarak tespit edilmiştir [10]. Şekil 3.12 (b)'de görülen aydınlık alan mikrofrafındaki (Seçilmiş Alan Elektron Difraksiyonu-SAED) desenler ve yavaş soğutulmuş numuneye ait görüntüler bulunmaktadır. Difraksiyon spotları [531] yönelimine sahip düzenli γ' fcc kristaline aittir. Bunun yanında bazı güçsüz süper örgü spotları da ok ile işaretlenmiştir. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) görüntüsünde boylu boyunca uzanmış γ' çökeltisinin bir midrib yapısı oluşturduğu anlaşılabilir [10]. Yang ve arkadaşları ise γ' midrib ikizlenmelerinin martensit ve $\text{Ni}_5(\text{Al,Ga})_3$ fazından bağımsız olan β fazındaki kusurlardan dolayı meydana geldiğini savunmuşlardır [9]. Bu yüzden bu alaşımlarda oluşan γ' fazının yavaş soğutma olayıyla meydana gelmesi ve bu durumun tam olarak açıklanmaması daha fazla incelemeler gerektirmektedir [9].



Şekil 3.9 İkili faz diyagramları bir araya getirilerek oluşturulmuş CoNiGa alaşımının üçlü faz diyagramı [9]

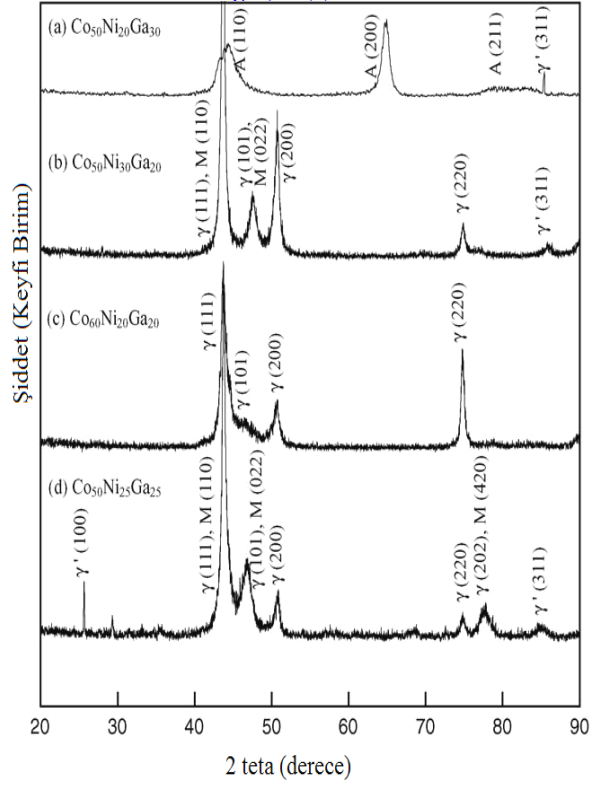
$800\text{ }^{\circ}\text{C}$ de tavllanmış numunelerde γ' direkt olarak β fazı matriksinden oluşmuştur. Çünkü γ' çökeltisi B2-L1_0 martensitik dönüşümü ile geliştirilmiştir. β , γ ve γ' örgü parametreleri sırasıyla $5,762\text{ \AA}$, $3,588\text{ \AA}$ ve $3,576\text{ \AA}$ olarak tespit edilmiştir. γ ve γ' fazlarının kimyasal kompozisyonlarının ve kristal yapılarının birbirine çok yakın olması nedeni ile γ' fazı γ fazı olarak ifade edilebilir [9]. Bu durum Şekil 3.13 (a) da gösterilmiştir. $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ den yapılan soğutmada ise martensit fazı içerisinde hiçbir faz bulunmamıştır (Şekil 3.13 (b)). Dairesel γ' fazı genellikle γ fazına bitişik ve γ fazından oluşur. γ' fazı $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ den yapılan soğutmada tamamıyla çözünür. Fakat matriks içerisinde γ fazı hala bulunur. Aynı zamanda kübik β fazı da martensitik dönüşüm geçirmiştir. Burada yeni oluşan γ' fazı ucu oluşurken bir başka γ adacığının başlangıcına da sebep olabilir. γ ve γ' fazlarının Ni içeriği fazla olan fazlar olduğu düşünülmüş, fakat β fazının da Ni içeriği az olan fazlar olduğu tespit edilmiştir.

Bu durumda Ni atomları β fazından γ fazına difransiyel bir konsantrasyon ile geçebilir. Aynı zamanda da birincil γ fazı, difüzyon geçişi olayını ivmelendirebileceği gibi γ fazı adacıklarının da gelişmesini sağlar [9].

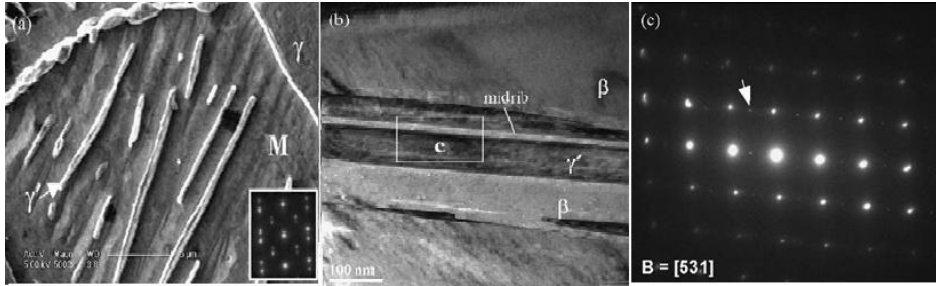


Şekil 3.10 1300 °C de tavllanmış $\text{Co}_{67}\text{Ni}_{33-z}\text{Al}_z$ alaşımı ve, 1150 °C de tavllanmış $\text{Co}_{100-2y}\text{Ni}_y\text{Ga}_y$ ve $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Ga}_x$ alaşımlarında, malzeme içerisindeki γ fazı hacim oranı [10].

Şekil 3.14 te ise $\text{Co}/\text{Ni} = 1/1$ oranı sabit tutularak sıcaklığa bağlı değişen Al miktarının oluşturduğu faz diyagramı verilmiştir. Şekil 3.14 te sıcaklık 1480 °C değerinin üzerindeki sıcaklıklarda sıvı durumda bulunmaktadır. Yaklaşık 1480 - 910 °C sıcaklık değerleri arasında $\beta + \gamma$ faz bölgesi, ve artan Al miktarı ile de γ fazının kaybolduğu sadece β fazının varlığı görülmektedir ($\beta + \gamma \rightarrow \beta$). 800 °C nin altındaki sıcaklıklarda ise γ' fazının varlığı tespit edilmiş ve artan Al içeriği ile de katılma denklemi elde edilebilir [6].

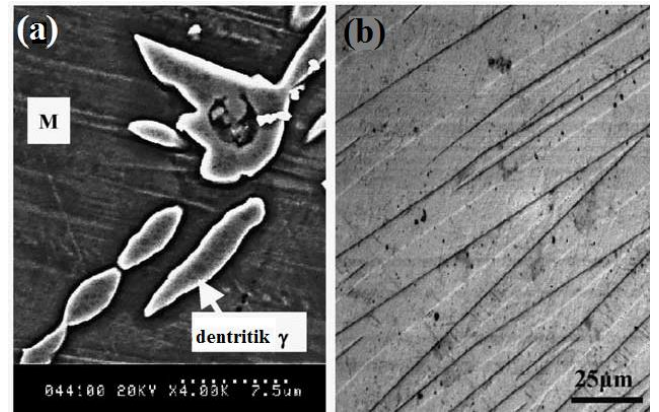


Şekil 3.11 800 °C de 4 saat tavllanmış (a) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$, (b) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Ga}_{20}$, (c) $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{20}$, (d) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{25}$ alaşımlarının XRD pikleri [10].

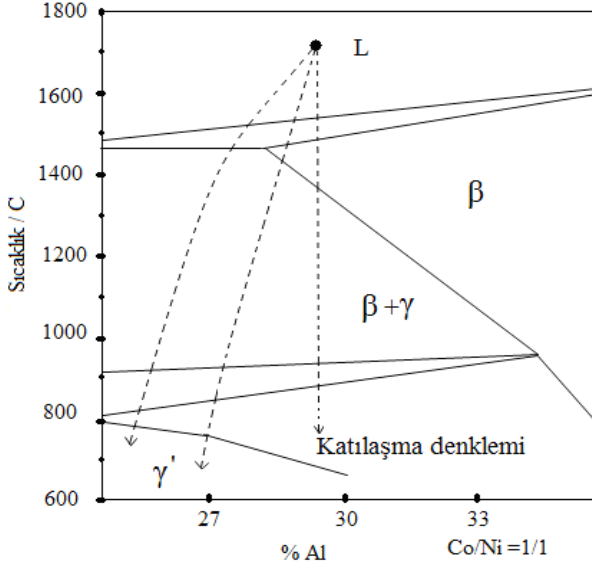


Şekil 3.12 1150 °C de 1 saat bekletildikten sonra buzlu suda soğutulmuş ve 800 °C de 4 saat tavlanan ve fırında soğutulmuş $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Ga}_{20}$ alaşımlarının (a) FESEM (b) TEM görüntüleri ve bu görüntülere ait (c) SAED desenleri [10]

Co_{50} miktarı sabit tutularak elde edilen faz diyagramları ve 1150 °C ile 800 °C'deki Co_2NiGa izotermi yakınlarında $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Ga}_x$ alaşımlarının yaşlandırma ve tavlama işlemleri sonundaki mikro yapıları Şekil 2.14 ve Şekil 2.15 te gösterilmiştir. Şekil 3.15 te değişmeyen Co oranına bağlı olarak Ni ve Ga miktarlarını değiştirerek faz dönüşümleri incelenmiştir. Ga miktarı 1150 °C de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Ga}_{20}$ ve $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{25}$ kompozisyonlarına sahip alaşımlarda sadece martensit fazı gözlenmiş, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$ alaşımında ise martensit fazından Östenit fazına geçtiği görülmüştür. Azalan sıcaklıklarda ise bu miktarlarda gözlenen fazlarda bir değişim saptanamamıştır [10].

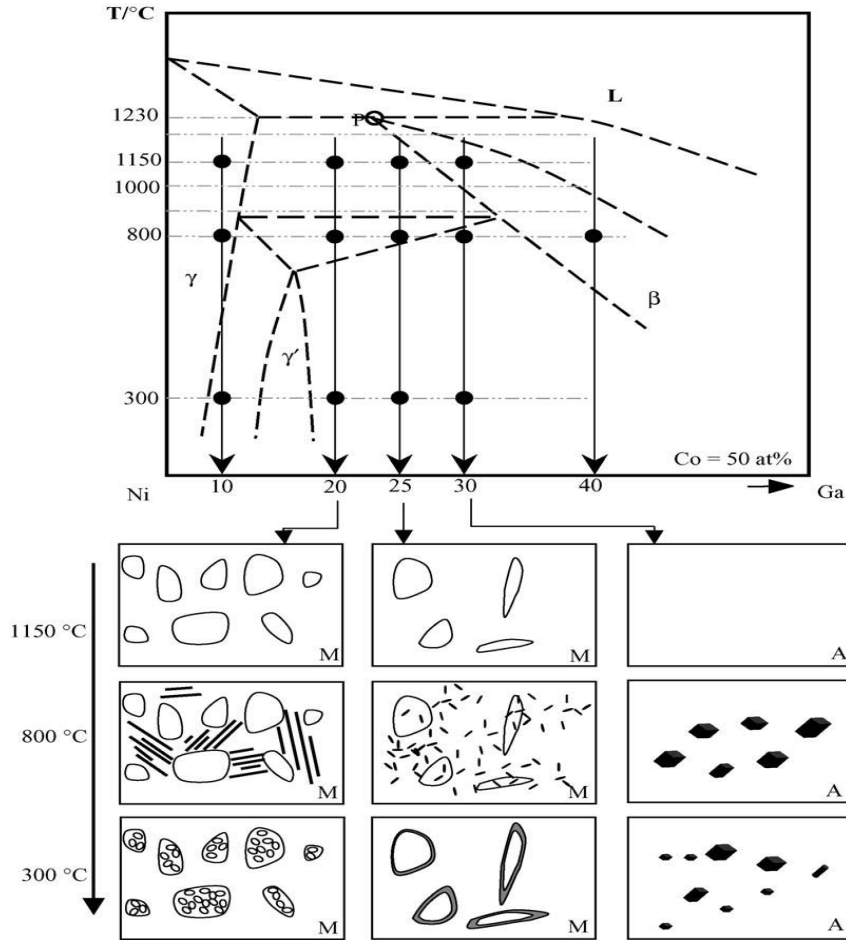


Şekil 3.13 (a) 1200 °C den 4 saatte $v=25\mu\text{m/s}$ hızla soğutulmuş ve (b) 1350 °C den 4 saatte $v=25\mu\text{m/s}$ hızla soğutulmuş $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$ alaşımının dentritik yapıları [6].

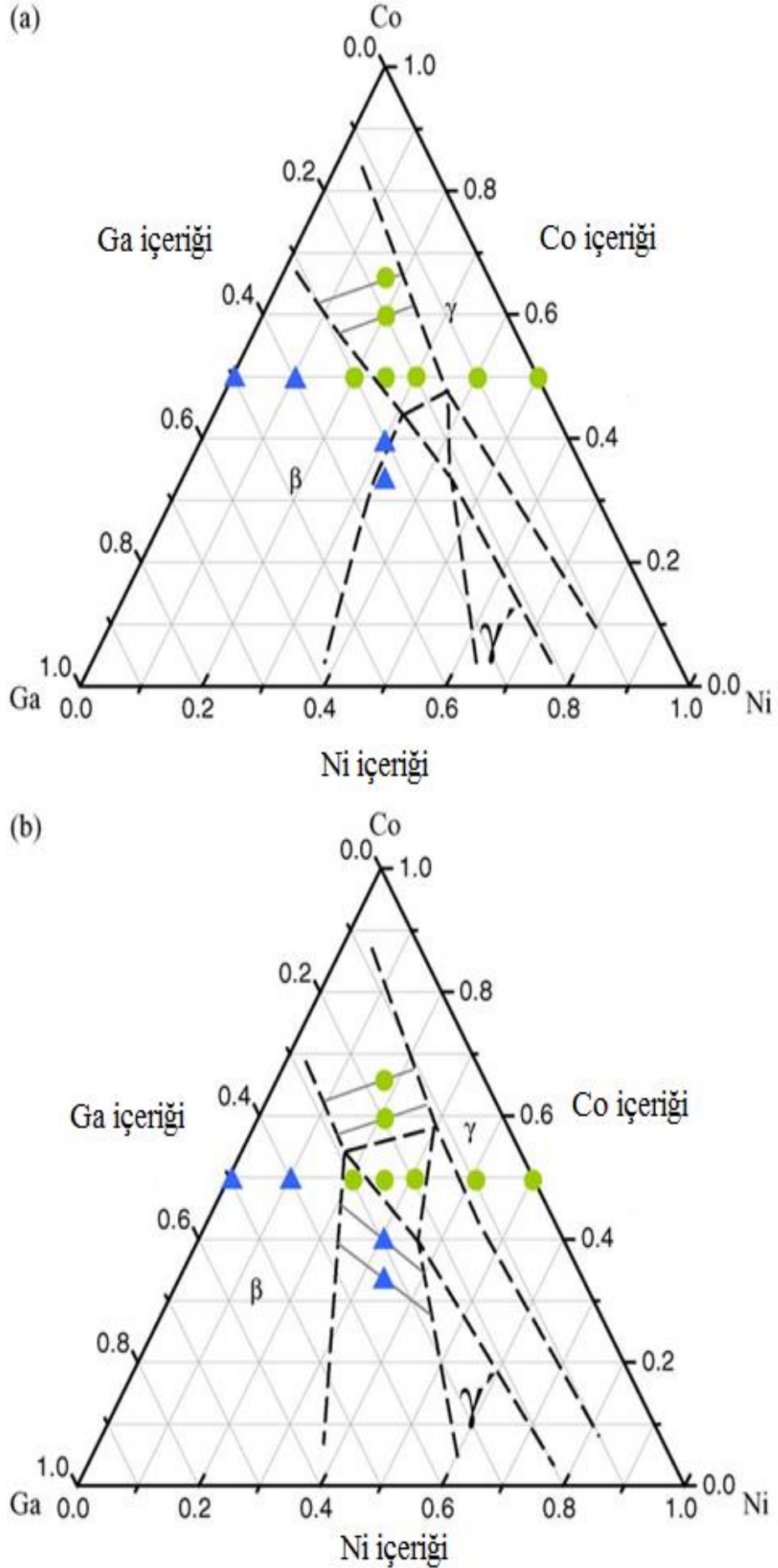


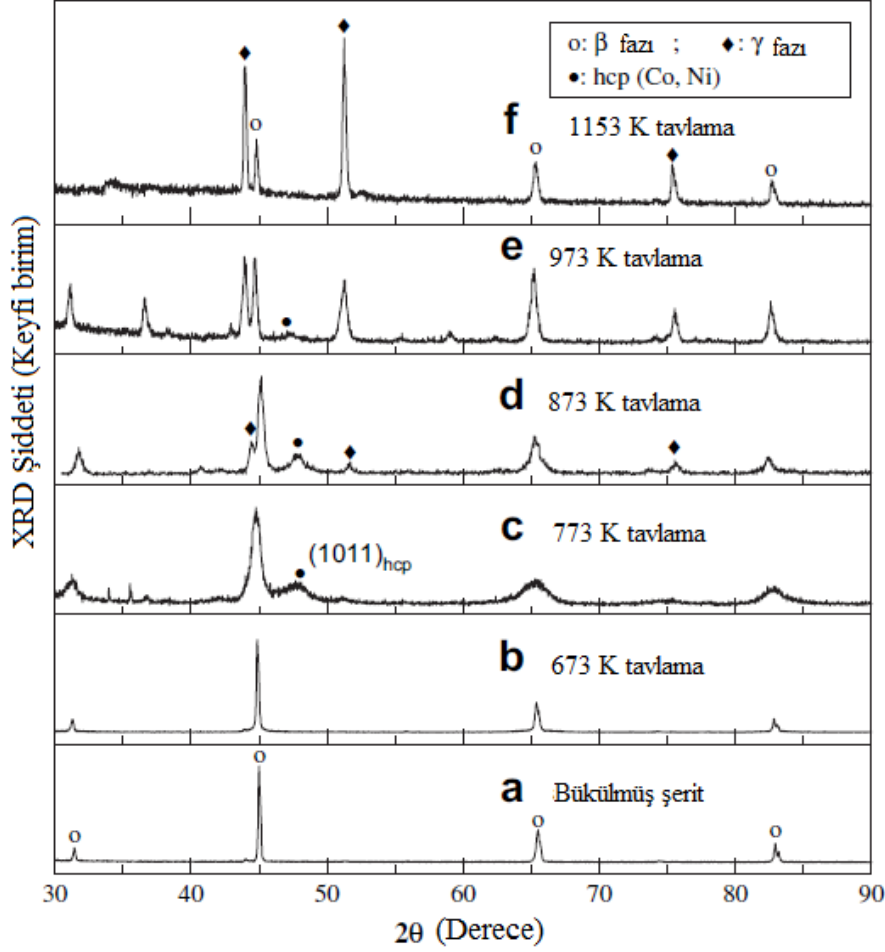
Şekil 3.14 Co/Ni = 1/1 ile değişen Al miktarının sıcaklığa bağlı olarak görülen faz bölgeleri [6].

Şekil 3.17 de görülen farklı sıcaklıklarda tavlandıktan sonra oda sıcaklığında soğutularak ölçülmüş XRD piklerinde düşük sıcaklıklarda yapılan tavlamalarda sadece β fazı, sıcaklığın artmasıyla da diğer fazların (β , γ ve $(1011)_{\text{hcp}}$) ortaya çıktığı açıkça görülmektedir. Tavlama sıcaklığı azaldıkça β fazı artmış ve 773 K den sonra 673 K de yapılan tavlamada sadece β fazı görülmüş, 773 K ve daha düşük sıcaklıklarda yapılan tavlamalarda γ fazının hiç görülmediği tespit edilmiştir. Tavlama sıcaklığı arttıkça γ fazının miktarının önemseneyecek derecede fazla olduğu görülmüştür. 973 K ile 773 K tavlama sıcaklığı aralığında $(\text{Co, Ni})_{\text{hcp}}$ fazının olduğu görülmüş, bu aralığın dışında ise bu faza rastlanmamıştır [11].



Şekil 3.15 CoNiGa sisiteminde farklı sıcaklıklarda Ni ve Ga (20, 25, 30) atomik yüzdelерinin Östenit ve martensit fazdaki değişimleri. A: Östenit; M: martensit [10].





Şekil 3.17 Oda sıcaklığında ölçülmüş $\text{Co}_{39}\text{Ni}_{133}\text{Al}_{28}$ alaşımının XRD pikleri [11]

Bu çalışmada giriş bölümünde de belirtildiği gibi, şekil hatırlamalı Co bazlı alaşımların özellikleri incelendi. Şekil hatırlamalı Co bazlı alaşımlar üzerine yapılan araştırmaların incelenmesi ile elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendi.

1. Faz diyagramlarına göre Co iki kristal yapıda ortaya çıkabilir. Bunlar hcp ve fcc'dir. Fakat her iki fazın kararlılığında örgünün yapı bozulmasının (distorsiyon) derecesi ve kristal büyüklüğü kadar tavlama sıcaklığına da bağlıdır.
2. CoNiAl alaşımları birçok alaşım türünden farklı olarak yüksek sıcaklıklarda birden fazla (β ve γ) faz bulundurabilir ve bu bölgede genellikle $\beta+\gamma$ çift faz yapısına sahiptirler. Bu tür alaşımlarda şekil hatırlama olayında $\beta \rightarrow L1_0$ faz dönüşümüdür. Bunlar düzenli B2- β ve yumuşak fcc γ fazlarıdır. β fazı Ni içeriği azdır.
3. Malzemede ana faz olan β fazının görülmesi için, düşük sıcaklıkta tavlama yapmak gerekir. O zaman diğer fazların oluşumu engellenmiş olur. β fazı, γ fazı görülmeden çok yüksek bir sıcaklıktan buzlu suya atılarak görülebilir. γ fazı yüksek sıcaklık fazı olduğundan, yüksek tavlama sıcaklıklarında bu fazın miktarı da fazla olur. γ fazı çöktürmeleri ise yavaş soğutma ile gözlenir. γ fazı β fazının aksine malzemede sünegliği artırır ve martensit plakalarının ilerlemesini engelleyen bir yapısı

vardır. γ fazı çöktürmeleri yavaş soğutma ile elde edilebilir. γ fazının Co içeriği yüksektir.

4. Martensit fazının e/a oranının küçük olması, örgü deformasyonunun da az olduğunu gösterir. Bu durum ise dönüşüm esnasında enerji değişikliğinin de küçük olmasına yol açar. Martensitik dönüşüm sıcaklıkları, CoNiAl alaşımlarının kompozisyonlarına çok duyarlıdır. En önemli farklılıklar Ni içeriğinin artmasından dolayı e/a değerindeki yükseliştir.
5. Faz diyagramlarına göre Co iki kristal yapıda ortaya çıkabilir. Bunlar hcp ve fcc'dir. Fakat her iki fazın kararlılığında örgünün yapı bozulmasının (distorsiyon) derecesi ve kristal büyüklüğü kadar tavlama sıcaklığına da bağlıdır.
6. CoNiAl alaşımları birçok alaşım türünden farklı olarak yüksek sıcaklıklarda birden fazla (β ve γ) faz bulundurabilir ve bu bölgede genellikle $\beta+\gamma$ çift faz yapısına sahiptirler. Bu tür alaşımlarda şekil hatırlama olayında $\beta \rightarrow L1_0$ faz dönüşümüdür. Bunlar düzenli B2- β ve yumuşak fcc γ fazlarıdır. β fazı Ni içeriği azdır.
7. Malzemede ana faz olan β fazının görülmesi için, düşük sıcaklıkta tavlama yapmak gerekir. O zaman diğer fazların oluşumu engellenmiş olur. β fazı, γ fazı görülmeden çok yüksek bir sıcaklıktan buzlu suya atılarak görülebilir. γ fazı yüksek sıcaklık fazı olduğundan, yüksek tavlama sıcaklıklarında bu fazın

- miktarı da fazla olur. γ fazı çökeltileri ise yavaş soğutma ile gözlenir. γ fazı β fazının aksine malzemedeki sünekliliği artırır ve martensit plakalarının ilerlemesini engelleyen bir yapısı vardır. γ fazı çökeltileri yavaş soğutma ile elde edilebilir. γ fazının Co içeriği yüksektir.
8. Martensit fazının e/a oranının küçük olması, örgü deformasyonunun da az olduğunu gösterir. Bu durum ise dönüşüm esnasında enerji değişikliğinin de küçük olmasına yol açar. Martensitik dönüşüm sıcaklıkları, CoNiAl alaşımlarının kompozisyonlarına çok duyarlıdır. En önemli farklılıklar Ni içeriğinin artmasından dolayı e/a değerindeki yükseliştir.
 9. Özel bazı işlemlerle $L1_2$ (γ') fazıda görülebilir. Malzeme hızlı soğutulduğunda düşük sıcaklık fazı $L1_0$ martensit fazıdır. CoNiAl, NiAlFe ve NiFeGa alaşımlarında γ fazından γ' (düzenli fcc $L1_2$) fazına dönüşüm gerçekleşir. Fakat bu düzenli dönüşüm termal şekil hatırlama özelliğini ve manyetik alan indüksiyon zorunu bozma eğilimindedir.
 10. γ ve γ' fazlarının Ni içeriği fazla, fakat β fazının da Ni içeriği azdır. Bu durumda Ni atomları β fazından γ fazına difransiyel bir konsantrasyon ile geçebilir. Aynı zamanda da birincil γ fazı, difüzyon geçişi olayını ivmelendirebileceği gibi γ fazının da gelişmesini sağlar. Morfolojik olarak γ' fazı genellikle çökelti fazı olarak görülür ve birbirinden çok farklı çokgenel şekiller ortaya çıkar. Al miktarındaki artış γ' fazının varlığını azaltır.
 11. CoNiAl alaşımları Curie sıcaklığı adı verilen özel bir sıcaklık noktasında magnetik özellikleri değiştirir. Bu değişim paramagnetik \leftrightarrow ferromagnetik geçişidir.
 12. Bu çalışma için alınan ölçümlerde martensit fazına ait örgü parametreleri; $a_{L1_0} = 3,8314 \text{ \AA}$, $c_{L1_0} = 3,1742 \text{ \AA}$ ve $c_{L1_0}/a_{L1_0} = 0,8315$ olarak, yüksek sıcaklık fazının örgü parametresi; $a_\gamma = 3,5587 \text{ \AA}$ ve austenit fazına ait örgü parametresi ise; $a_{B2} = 2,8135 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur.
 4. Tanaka, Y et al., Martensitic Transition and Superelasticity of Co–Ni–Al Ferromagnetic Shape Memory Alloys With $\beta+\gamma$ Two-Phase Structure. Materials Science and Engineering, 438–440, 1054–1060, 2006.
 5. Chatterjee S., et al., Transport, magnetic and structural investigations of Co–Ni–Al shape memory alloy. Journal of Alloys and Compounds 456, 96–100, 2008.
 6. Morito, H. et al., Large Magnetic-Field-Induced Strain in Co-Ni-Al Single Variant Ferromagnetic Shape Memory Alloy, Scripta Materialia, 5, 1-6, 2010.
 7. Tanaka, Y. et al., Martensitic Transition and Superelasticity of Co–Ni–Al Ferromagnetic Shape Memory Alloys With $\beta+\gamma$ Two-Phase Structure. Materials Science and Engineering, 438–440, 1054–1060, 2006.
 8. Liu J. ve Zheng H.X., Effect of solidification rate on microstructure and crystal orientation of ferromagnetic shape memory alloys CoNiAl. Materials Science and Engineering, A 438–440, 1061–1064, 2006.
 9. Zhang, P.N ve Liu J., Microstructure and Mechanical Properties in Co–Ni–Ga–Al Shape Memory Alloys With Two-Phase Structure. Journal of Alloys and Compounds, 462, 225–228, 2008.
 10. Liu, J. ve Li, J.G., Microstructure evolution in CoNiGa shape memory alloys. Scripta Materialia, 55, 755–758, 2006.
 11. Liu Z., et al., Phase separation and magnetic properties of Co-Ni-Al. Intermetallics 16, 447-452, 2008.

Teşekkür

Bu çalışmada incelenen CoNiAl malzemenin dokumu Kilis 7 Aralık Üniversitesi BAP biriminin 2010-01 Nolu desteği ve X-Isini difraksiyon incelemesi İse Aksaray Üniversitesi BAP biriminin 2013-28 No lu desteği ile gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Işık, A., FePd Ferromagnetik Şekil Hatırlamalı Alaşımının Kristalografisi. (Yüksek Lisans Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, 2007
2. Soğuksu, A.K., Şekil Hatırlamalı Cu-Al-Ni Ve Cu-Zn-Al Alaşımların Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, 2006.
3. Liu, Z.H. et al., Martensitic Transformation and Magnetic Properties of Co–Ni–Al Shape Memory Alloys Ribbons. Scripta Materialia, 37, 2643–2647, 2004