

Yeni CuAlCrMg Yüksek Sıcaklık Şekil Hafızalı Alaşımının (YSSHA) Termal, Yapısal ve Manyetik Karakterizasyonu

Güneş BAŞBAĞ¹, Oktay KARADUMAN², İskender ÖZKUL³, Mustafa BOYRAZLI¹,
Canan Aksu CANBAY^{2,*}

¹ Department of Metallurgical and Materials Engineering, Engineering Faculty, Firat University, Elazığ, TURKEY

² Department of Physics, Faculty of Science, Firat University, 23119 Elazığ, TURKEY

³ Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Mersin University, Mersin/TURKEY

¹ gunesbasbag@gmail.com, ² oktaykaraduman23@gmail.com, ³ iskender@mersin.edu.tr, ¹ mboyrazli@firat.edu.tr,
^{*2} caksu@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 16/08/2022;

Kabul/Accepted: 13/09/2022)

Öz: Fonksiyonel malzemeler arasında şekil hafızalı alaşımların (ŞHA) kullanım şekline göre endüstride değişen talepler ortaya çıkmıştır. Bu talepler bu çok yönlü akıllı alaşımların maliyetini düşürmek veya performanslarını arttırmak ve özelliklerini değiştirmek şeklinde olabilir. Bu çalışmada, bakır bakımından zengin ve yeni ve benzersiz 73.33Cu-21.85Al-4.26Cr-0.56Mg (at.%) kimyasal kompozisyonuna sahip CuAlCrMg yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımı (YSSHA) ark eritme yöntemi kullanılarak külçe halinde dökümü yapılarak üretilmiştir. Elde edilen külçe alaşımından küçük numuneler kesilerek yüksek sıcaklıkta homojenize edilmiş ve tuzlu-buzlu suda söndürme işlemi yapılarak alaşıma şekil hafıza etkisi özelliği kazandırılmıştır. Alaşımın; termal şekil hafıza etkisi karakterizasyonu diferansiyel kalorimetri (DSC ve DTA) ölçümleri ile, kimyasal kompozisyon analizi enerji dağılım x-ışını (EDX) ölçümü ile, yapısal martensit fazları x-ışını difraksiyonu (XRD) testi ile ve manyetik özellikleri de titreşimli numune manyetometresi (VSM) ölçümü ile yapılarak incelenmiştir. DSC ve DTA ölçüm sonuçlarında (termogramlarda) alaşımdaki şekil hafıza etkisi özelliğinin varlığına işaret eden direkt ve ters martensitik faz dönüşümlerinin oluştuğunu gösteren pikler gözlenmiştir. XRD difraksiyon deseninde martensit fazlarına ait piklerin oluştuğu görülmüştür. VSM ölçümü alaşımın paramanyetik olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada üretilen yeni bakır bazlı CuAlCrMg yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımı literatüre dahil edilerek yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımlarla ilgili uygulamalarda fayda sağlayabilir.

Anahtar kelimeler: Yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşım (YSSHA), CuAlCrMg alaşımı, Diferansiyel kalorimetri, XRD, Optik mikroskopi, Martensitik dönüşüm, VSM.

Thermal, Structural and Magnetic Characterization of the New CuAlCrMg High Temperature Shape Memory Alloy

Abstract: Among functional materials, changing demands have emerged in the industry according to the way shape memory alloys (SHA) are used. These demands can be to reduce the cost of these versatile smart alloys or to increase their performance and change their properties. In this study, the CuAlCrMg high temperature shape memory alloy (HTSMA) with a new and unprecedented chemical composition of 73.33Cu-21.85Al-4.26Cr-0.56Mg (at.%) rich in copper was produced as cast-ingot using arc melting method. Small samples of the obtained ingot alloy were cut and homogenized at high temperature, and the shape memory effect property was installed in the alloy by quenching in salt-brine water. For the alloy; differential calorimetry (DSC and DTA) measurements to make thermal shape memory effect characterization, energy dispersion x-ray (EDX) measurement to determine the chemical alloy composition and x-ray diffraction (XRD) test to reveal structural martensite phases and vibrational magnetometry (VSM) measurement to see magnetic properties have been carried out. In the DSC and DTA measurement results (thermograms), peaks showing the occurred direct and reverse martensitic phase transformations indicating the presence of shape memory effect in the alloy were observed. It was observed that the peaks of the martensite phases were formed in the XRD diffraction pattern. VSM measurement showed that the alloy is paramagnetic. The new copper-based CuAlCrMg high temperature shape memory alloy produced in this study can be included in the literature and may provide benefits in applications related to high temperature shape memory alloys.

Key words: High temperature shape memory alloy (HTSMA), CuAlCrMg alloy, Differential calorimetry, XRD, Optical microscopy, Martensitic transformation, VSM.

*Sorumlu yazar: caksu@firat.edu.tr. Yazarların ORCID numaraları: ¹ 0000-0001-6766-1741, ² 0000-0002-6947-7590, ³ 0000-0003-4255-0564, ¹ 0000-0002-2340-6703 ² 0000-0002-5151-4576

1. Giriş

Şekil hafızalı alaşımlar (SHA'lar), martensitik faz değişikliği (dönüşümü) veya yüksek sıcaklıklarda indüklenebilen elastikiyet ile sonuçlanan ısı veya mekanik zor uygulanması gibi dış etkilerle uyarılarak büyük distorsiyonlar (şekil değişikliği) yapabilen ve dış etkiler kaldırıldığında ilk şekillerini geri kazanılabilen tasarlanmış akıllı malzemelerdir [1]. SHA'lar iki katı faz arasında faz dönüşümleri yaparak şekil hafıza olayını gerçekleştirirler: bu fazlar düşük sıcaklıklarda meydana gelen ürün fazı da denilen martensit (M) faz ve yüksek sıcaklıklarda meydana gelen ana faz da denilen austenit (A) fazdır. Martensit ve austenit arasındaki gerilim ve ısıtma veya soğutmanın neden olduğu faz değişikliğinden kaynaklanan şekil hafıza etkisi (SHE) ve süperelastikiyet bu fonksiyonel alaşımların iki önemli eşsiz özelliğidir. SHA'ların bu çok yönlü özellikleri ve çeşitli boyut ve geometri, mühendislik tasarımı ve istenilen özelliklerde özelleştirilmiş SHA'ları uyarlamak, alaşımların medikal, aktuatör, sensör, robotik, otomotiv veya uzay uygulamaları gibi birçok mikro/makro termo- mekanik, güneş enerji dönüşüm sistemleri, tekstil ve opto elektronik uygulamalarında aşamalı olarak kullanılmasını sağlamıştır [2–6]. Endüstride ve teknolojik uygulamalarda en çok kullanılan üstün şekil hafıza özelliklerine sahip NiTi alaşımları pahalı ve üretim- işleme proseslerinin daha zor oluşları araştırmacıları en yakın alternatif olarak gördükleri bakır bazlı alaşımlara yönelmiştir [2,4,7]. Cu bazlı SHA'ların avantajları arasında diğer özelliklerinin yanı sıra yüksek dönüşüm sıcaklığı, düşük üretim maliyeti, üretim süreçlerinde kolaylık ve alaşım ilaveleri yoluyla ilave edilen özellikleri değiştirebilme yeteneği yer alır. Katı katı faz dönüşümü olan ve deformasyonların eşlik ettiği tersinir martensitik dönüşüm mekanizmasına sahiptirler. Bunlar ısıtılarak veya stres uygulanarak geri kazanılabilir. Cu bazlı SHA'lar soğutmada martensit faza dönüşüm ve ısıtmada austenit faza dönüşüm sergilerler. Cu bazlı SHA'larda sıralı bir DO₃ yada L₂₁ yapısına sahip β1 (esasen β3 fazı ancak genellikle β1 de denilmektedir) sahip yüksek sıcaklıktaki ana faz, daha düşük sıcaklıklarda martensite dönüşebilir [2,7]. Martensit yapısının cinsi ve dönüşüm sıcaklıkları kimyasal bileşime oldukça hassas biçimde bağlı olup yaşlandırma vb. gibi uygulanan işlemler de etkilemektedir [2,8–16]. Cu bazlı SHA'ların avantajları arasında yüksek dönüşüm sıcaklıkları, düşük üretim maliyeti, üretim kolaylığı ve elde edilen özellikleri alaşım ilaveleriyle değiştirebilme yeteneği yer alır. Ancak Cu bazlı alaşımlar genellikle alaşım matrisindeki iri tane boyutlarından kaynaklı kırılğandırılar. Tane boyutunu küçültmek ve alaşımların dönüşüm sıcaklıklarını değiştirmek için sıklıkla kullanılan pratik bir yol Ti, Fe, Mg, Mn, Ni, Cr, Co, Be, V vb. gibi tane inceltici elementleri az miktarlarda eklemektir [2,8,15,17–23]. Bu sayede süneklik, sertlik, dayanım, mikroyapısal değişiklikler, farklı dönüşüm sıcaklıkları gibi bu tür eklemelerden kaynaklanan değişiklikler ve iyileştirmeler sağlanabilir. Literatürde bu amaçla yapılan çalışmalardan birinde [24] CuAlMn üçlü alaşımına 1.8-4.1 (wt%) arasındaki değişen oranlarda Cr elementi katkılanmış ve en yüksek Cr oranına sahip alaşımın en iyi şekil hafıza etki özelliği gösterdiği gözlemlenmiştir. Bir diğer çalışmada [25] CuAlMn alaşımına at.%1 civarı kadar Cr katkılama ile β-fazın taneleri 200 μm'nin altına kadar inceltilebildiği, artan Cr katkı oranı ile Ms sıcaklığının düştüğü ve mekanik özelliklerin de iyileştiği rapor edilmiştir. Bir başka çalışmada [26] CuAlMn alaşımına at.% 0.02-0.4 arasında artarak değişen minör oranlardaki Mg elementi katkılanmış ve Mg oranı arttıkça termal şekil hafıza etkisi karakteristiklerinin iyileştiği bildirilmiştir.

Bu çalışmada, ikili CuAl bazlı alaşıma magnezyum ve krom elementleri eklenmiştir. Alaşım ark eritme yöntemi ile üretilmiş ve ısıtma işlemi (homojenleştirme) ve buzlu su ile söndürme işlemleri yapılarak şekil hafıza etkisi özelliği kazandırılmıştır. Alaşımın şekil hafıza etki özellikleri, termal ve yapısal karakterizasyonu ve manyetik özellikleri yapılan ölçümler ile ortaya çıkarılmış ve detaylı olarak incelenmiştir.

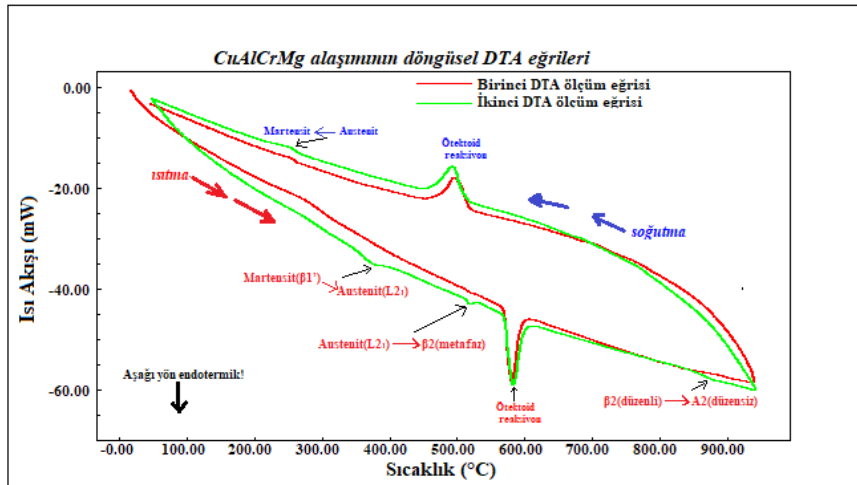
2. Materyal Metod

Bu çalışmada, yeni ve benzersiz olan 73.33Cu-21.85Al-4.26Cr-0.56Mg (at.%) kimyasal kompozisyonuna sahip CuAlCrMg yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımını üretmek için ilk etapta yüksek saflıktaki (%99.99) bakır, alüminyum, krom ve magnezyum element tozlarının önce tartılarak bir manyetik mikserde 10 dk boyunca karıştırılmış ve sonrasında bu toz karışımının hidrolik el presi ile (~4 ton) basınç uygulanarak peletler haline getirildikten sonra bu peletlerin ark eritme cihazında argon plazma ortamında eritilip külçe alaşım halinde dökümü yapılarak elde edilmiştir. Sonraki etapta elde edilen ham külçe alaşımı uygun ölçütlerde kesilerek (yaklaşık 3×4×5 mm ebatlarında, 30-60 mg arasında) alaşım numuneleri hazırlanmıştır. Bu numuneler bir saat yüksek β(beta)-faz (düzensiz A2 fazı) sıcaklık bölgesinde (yaklaşık 900 °C civarı) bir fırında ısıtma işlemi tabi tutularak homojenleştirildiler ve bu işlem sonunda numuneler hemen hızlıca tuzlu-buzlu suya daldırılarak söndürme işlemi yapılmıştır. Bu gibi bazı belli alaşımlara şekil hafıza etkisi özelliğini kazandırmak için yapılan bu geleneksel söndürme işleminde yüksek beta-faz sıcaklığı bölgesindeki alaşım aniden hızlı soğutulmaya tabi tutularak ötektoid-altı ara fazların ve çökeltilerin oluşması engellenerek beta (β) fazından ötektoid bölgeye uğramadan direkt β1(DO₃ veya L₂₁) austenit fazına ve sonra β1' martensit fazına geçmesi sağlanmış olur ki bu sayede şekil hafıza

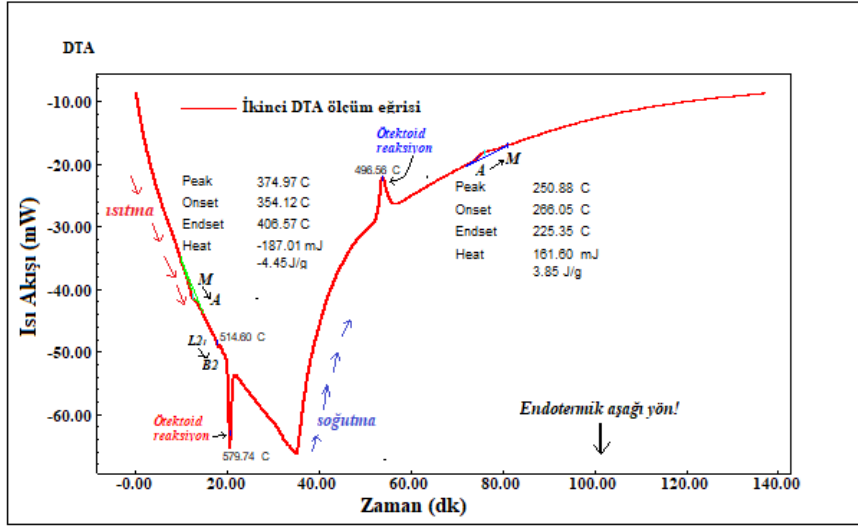
olayı için gerekli mikroyapı (martensit) oluşturulmuş olur. Termal karakterizasyon için, şekil hafıza etkisi özelliği yüklenmiş alaşım numunelerinden biri Shimadzu marka DTG-60AH model bir diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı kullanılarak sabit 100 ml/dakika sabit akışlı argon gazı ortamında 25 °C/dakika ısıtma/soğutma hızı oda sıcaklığı ile 900 °C arasında ile ard arda iki kez döngüsel olarak ısıtılıp soğutulmuş yapılan ölçümlerde alaşımın termal etkiye karşı davranışını karakterize eden DTA eğrileri (termogramları) elde edilmiştir. Sonra benzer koşullarda bir başka termal ölçüm yine aynı 25 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında Shimadzu marka DSC-60A model bir diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazı kullanılarak oda sıcaklığı ile 500 °C arasında bir kez alınmıştır. Alaşımın kimyasal kompozisyonu oda sıcaklığında bir Zeiss Evo MA10 model EDX (energy dispersive X-ray) cihazında yapılan ölçümle belirlenmiştir. X-ışını difraksiyon (XRD) deseni oda sıcaklığında bir Rigaku RadB-DMAX II difraktometre cihazı ile elde edilmiştir. Yine oda sıcaklığında (300 K) yapılan titreşimli numune manyetometresi (VSM) ölçümü ise ± 3 T manyetik alan aralığında bir Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS) with VSM ekipmanı ile yapılmıştır.

3. Deneysel Bulgular ve Tartışma

CuAlCrMg yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımının termal davranışını yansıtan DTA ölçüm eğrileri (termogramları) Şekil 1’de verilmiştir. Art arda iki kez 25 °C/dk ısıtma/soğutma hızı ile oda sıcaklığından 900 °C’ye çıkarılarak kesintisiz biçimde tekrar oda sıcaklığına soğutulan alaşım numunesine ait bu DTA termogram eğrilerinden birinci ölçümde alınan eğri üzerinde el solda (ısıtma başlangıcından sonra) martensitten austenite (M→A) şeklinde ters martensitik faz dönüşümü tam olarak belirli bir pik şeklinde gözlenmezken ikinci eğride alaşım örgüsünde dengelenme olduktan sonra belirgin bir endotermik austenitten martensite (A→M) şeklinde ters martensitik dönüşüm piki oluştuğu gözlenmiştir. Bu dönüşümler martensit (β' 1) fazı ile austenit (L_2) fazları arasında gerçekleşen katı↔katı faz dönüşümleri olup alaşımın ısıl uyarıyla şekil hafıza etkisi davranışını sergilediğini göstermektedir [2,27,28]. Alaşım soldan sağa doğru tüm DTA ısıtma eğrisi üzerinde Cu-bazlı ŞHA’ların yaygın olarak gösterdikleri $\beta'1 \rightarrow \beta_1(L_2) \rightarrow \beta_2$ (veya B2, metafaz) → ötektoid altı çökelti fazları ($\alpha + \gamma_2$) → ötektoid (çökeltilerin) çözünme reaksiyonu → β_2 (veya B2, kararlı ya da düzenli faz) → A2 (düzensiz faz) şeklindeki zincirleme reaksiyon piklerini ve dalgalanmaları göstermiştir [2,29,30]. Bu eğrilerin soğutma kısımlarında ise bu zincirleme reaksiyonlar tersine şekilde ilerlemiştir.

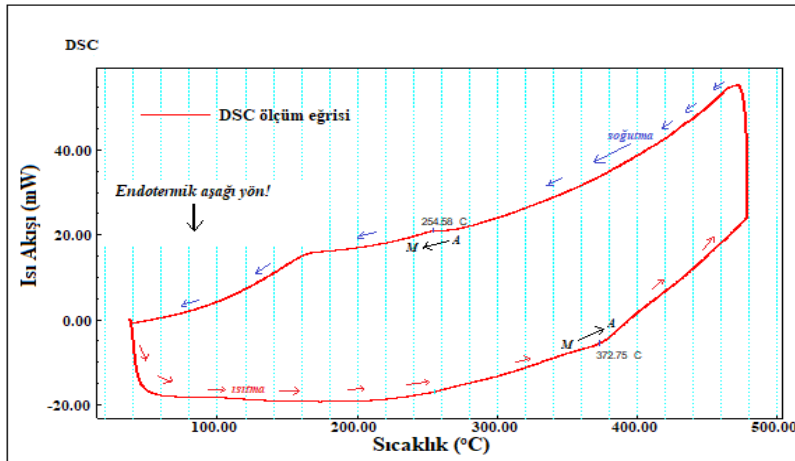


Şekil 1. CuAlCrMg şekil hafızalı alaşımın 25 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında elde edilen ilk ölçüm ve ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrileri.

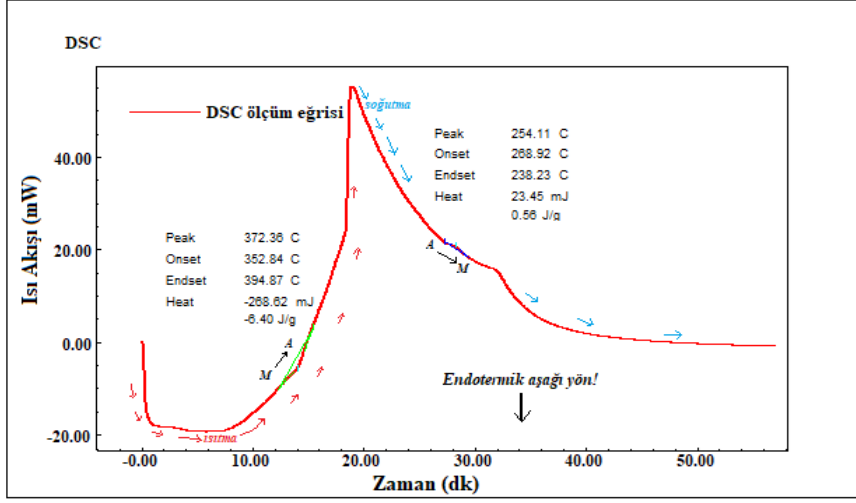


Şekil 2. CuAlCrMg şekil hafızalı alaşımın 25 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında elde edilen ikinci ölçüm döngüsel DTA eğrisinin x -ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

Şekil 2’de ise Şekil 1’deki DTA eğrilerinden ikinci ölçüm eğrisinin x -ekseninin zaman eksenine yapılarak açıldığı hali üzerinde ısıtmadaki endotermik ters ($M \rightarrow A$) ve soğutmadaki egzotermik direkt ($A \rightarrow M$) martensitik dönüşüm piklerinin termal test cihazının yazılım programı ile manuel seçilen pik sınırları arasında kalan pik alanlarına tanjant diferansiyasyon metodu uygulanarak otomatik olarak pik analizleri yapılmış ve bu sayede alaşımın martensitik dönüşüm sıcaklıkları (A_s , A_f , M_s ve M_f), A_{max} ve bu faz dönüşümlerinde oluşan $\Delta H_{M \rightarrow A}$ veya $\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J/g) entalpi değişim değerleri doğrudan data insetleri olarak analizi yapılan piklerin yanlarına yerleştirilmiştir. Bu data insetlerinde PEAK değerleri minimum veya maksimum pik sıcaklıklarını (A_{max}), ONSET değerleri faz başlangıç sıcaklıklarını (A_s ve M_s), ENDSET değerleri pik bitiş sıcaklıklarını (A_f ve M_f), ve HEAT (J/g) değerleri ise entalpi değişim değerlerini göstermekte olup bu değerler Tablo 1’de verilmiştir. Tablo 1’de ek olarak, hesaplanan histeresiz aralıkları ($A_s - M_f$), martensit ve austenit fazı arasında her iki fazın Gibbs kimyasal serbest enerjilerinin eşit olduğu termodinamik denge sıcaklığı (T_0) değerleri ve $\Delta S_{M \rightarrow A}$ entropi değişim değerleri de verilmiştir. Bu parametrelerden T_0 ve $\Delta S_{M \rightarrow A}$ parametreleri $T_0 = 0.5 \times (A_f + M_s)$ and $\Delta S_{M \rightarrow A} = \Delta H_{M \rightarrow A} / T_0$ formülleri kullanılarak hesaplanmıştır [2]. Alaşımın Tablo-1’deki elde edilen entalpi değerleri alaşımdaki şekil hafıza etkisinin ne denli güçlü olduğunu göstermekle beraber bu değerler önceki [26] çalışmadaki bildirilen entalpi değerlerinden daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 3. CuAlCrMg şekil hafızalı alaşımın 25 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında elde edilen döngüsel DSC ölçüm eğrisi.

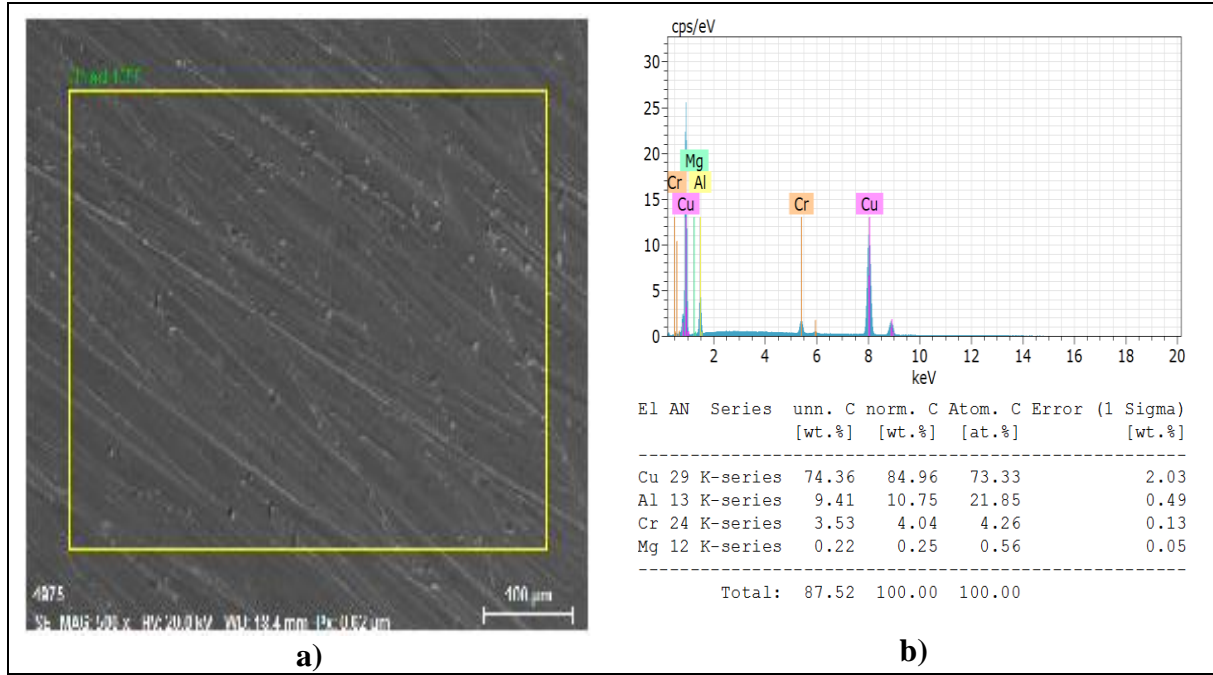


Şekil 4. CuAlCrMg şekil hafızalı alaşımın 25 °C/dakika ısıtma/soğutma hızında elde edilen aynı döngüsel DSC eğrisinin x-ekseninin zaman (dk) eksenine olduğu hali ve bu eğri üzerinde yapılmış olan pik analizleri.

Alaşımın martensit dönüşüm pikleri ayrıca Şekil 3'te verilen ve sadece 500 °C'ye kadar çıkılabilen döngüsel DSC eğrisinde de görülmekte olup bu DSC eğrisi üzerindeki piklerin de zaman (dk) ekseninde analiz edilmiş hali Şekil 4'te verilmiştir ve elde edilen değerler yine Tablo 1'de yazılmıştır. DTA ve DSC eğrilerinin pik analizinden elde edilen martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve diğer termodinamik parametre değerleri birbirlerine oldukça yakın değerler olup ölçümlerin tutarlılığının ve güvenilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Neticede üretilen yeni CuAlCrMg alaşımının martensitik faz dönüşümlerini 100 °C'nin üzerinde yaklaşık 225 °C ile 406 °C sıcaklık aralığında yaptığından dolayı bir yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşım olduğu anlaşılmıştır.

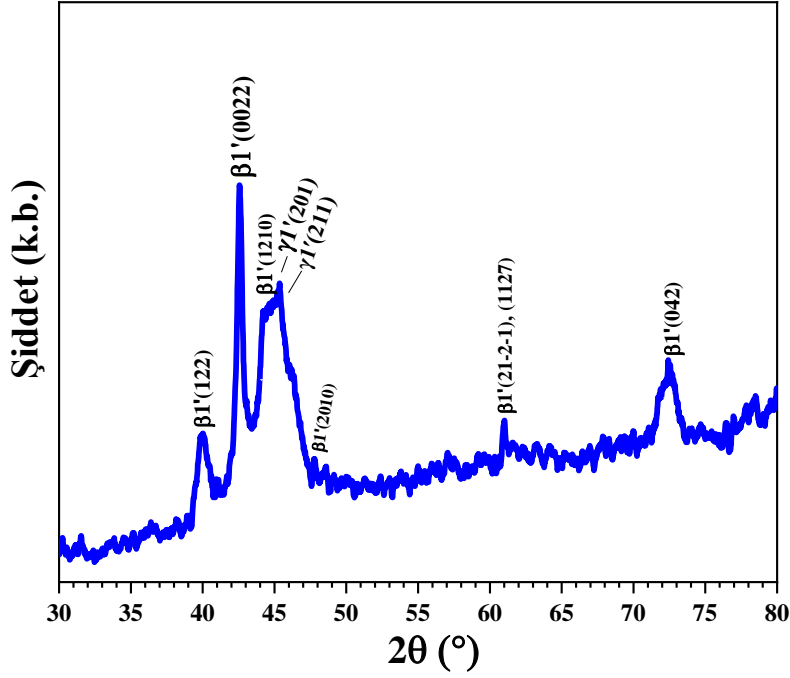
Tablo 1. CuAlCrMg yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımının martensitik dönüşüm sıcaklıkları ve diğer termodinamik parametrelerinin değerleri.

Termal ölçüm metodu	Isıtma/soğutma hızı (°C/dk)	A _s (°C)	A _f (°C)	A _{max} (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	A _s -M _f (°C)	T ₀ (°C)	ΔH _{M→A} (J/g)	ΔS _{M→A} (J/g°C)
DTA	25	354.12	406.57	374.97	266.05	225.35	128.77	336.31	4.45	0.01323
DSC	25	352.84	394.87	372.36	268.92	238.23	114.61	331.895	6.4	0.01928



Şekil 5. CuAlCrMg alaşımlarının a) SEM görüntüsü b) EDX ölçümü sonucu.

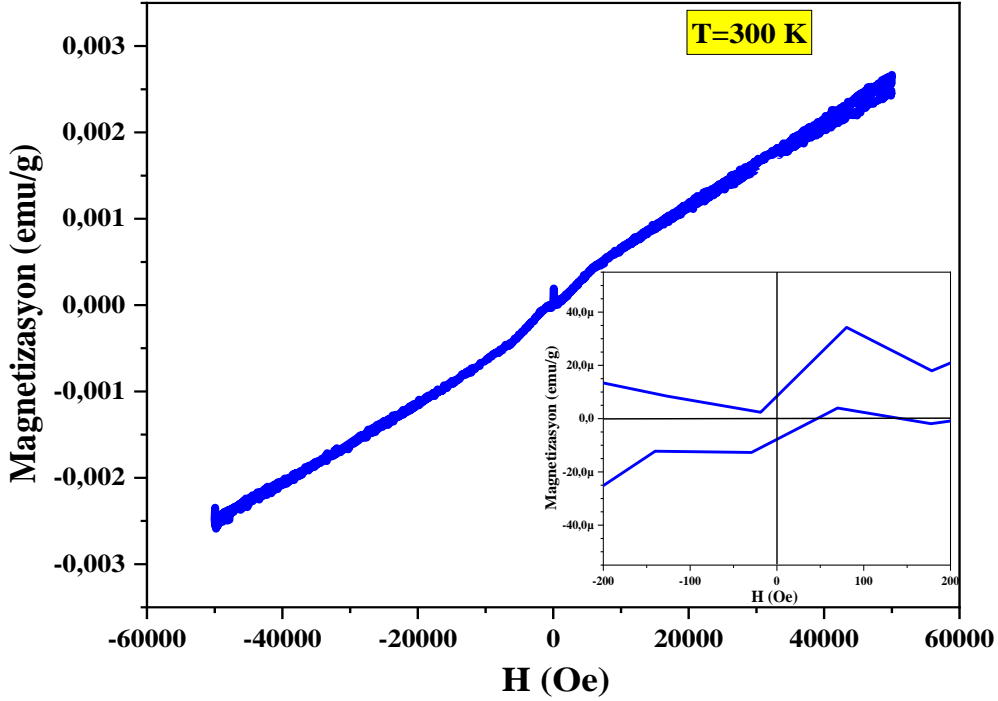
CuAlCrMg alaşımlarının SEM görüntüsü EDX sonucu Şekil 5'te verilmiştir. Bu EDX sonucunda alaşımların kimyasal kompozisyonunu oluşturan elementlerin atomik yüzdece (at.%) oranları görülmektedir. ŞHA'ların çoğu karakteristik parametresi kompozisyonlarına oldukça hassas biçimde bağlıdır. Alaşım kristal ortalama periyodik kafes oluşumlarındaki titreşimsel entropi değişimleri (ΔS) alaşımların atom başına ortalama valans elektron konsantrasyonları olan e/a parametresine güçlü biçimde bağlı bir fonksiyondur [31] ve Cu-bazlı şekil hafızalı alaşımlar genellikle yaklaşık 1.45 ile 1.51 aralığı içerisindeki veya bu aralığa çok yakın e/a değerlerine sahip olduklarında şekil hafıza etkisi gösterirler [2,29]. Bu aralığın alt değeri (1.45) yönüne doğru β' 1(18R) tip martensit fazı, aralığın üst değeri (1.51) yönüne doğru ise γ' 1(2H) tip martensit fazı alaşımda hacimce artarak dominant hale gelmektedir [2,32,33]. CuAlCrMg alaşımlarının e/a oranı $e/a = \sum f_i v_i$ formülü [2] kullanılarak hesaplanmış ve 1.4426 olarak bulunmuştur. 1.45 değerine çok yakın olan bu değer bize alaşımda bir arada bulunan β' 1 ve γ' 1 fazlarından dominant fazın β' 1(18R) tip martensit olduğuna işaret etmektedir ki bu teorik çıkarsama alaşımların aşağıda Şekil 6'da verilmiş olan mikroyapısal XRD difraksiyon testi sonucunda görüldüğü üzere doğrulanmıştır.



Şekil 6. CuAlCrMg alaşımının XRD difraksiyon deseni.

CuAlCrMg alaşımının CuK α ışınları kullanılarak oda sıcaklığında elde edilmiş XRD difraksiyon deseni Şekil 5'te verilmiştir. Bu XRD deseni üzerinde belirlenmiş olan en yüksek şiddetli pik ana pik olup β' 1(0022) martensit fazı piki olup diğer pikler ise β' 1(122), β' 1(1210), β' 1(2010), β' 1(21-2-1), β' 1(1127), β' 1(042), γ' 1(201) ve γ' 1(211) martensit fazlarına işaret eden piklerdir [2,24,34,35]. Bu sonuçlar yukarıda alaşımın EDX kompozisyonundaki alaşım oranları kullanılarak yapılan teorik elektron konsantrasyonu hesabı üzerinden yürütülen tahminin doğru olduğunu göstermiştir. XRD verilerinde en yüksek (%100) şiddetdeki pike ait 2θ açısı ve FWHM değerleri kullanılarak alaşımın ortalama kristalit boyutu (D) iyi bilinen $D=0.9\lambda/B_{1/2}\cos\theta$ şeklindeki Debye-Scherrer formülü [36] kullanılarak 23.24 nm olarak bulunmuştur [2,27]. Bu formülde; λ kullanılan CuK α X-ışınının dalgaboyu ($\lambda=0.15406$ nm), $B_{1/2}$ en şiddetli pikin FWHM değeri ve θ ise Bragg difraksiyon açısıdır. Tane boyutunun aksine tane boyutundan daha küçük olan kristalit boyutu ne kadar büyük ise alaşımın mikroyapısında o kadar tek kristallik artar ve bu şekil hafıza etkisinin derecesini de o oranda artırır.

CuAlCrMg alaşımının oda sıcaklığında (300 K'de) yapılan titreşimli numune manyetometri (VSM) testi ile elde edilen magnetizasyona (M) karşı manyetik alan şiddeti (H) grafiği şeklindeki manyetik histeresiz eğrisi Şekil 7'de verilmiştir. Burada magnetizasyon birim kütle başına manyetik momenttir (emu/g). Bu manyetik histeresiz eğrisi alaşımın uygulanan manyetik alana karşılık lineer bir magnetizasyon davranışı sergilediğini ve paramanyetik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir [7,37]. Ayrıca alaşımın ± 200 Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık histeresiz profilini gösteren grafiği Şekil 7'de küçük inset grafik olarak verilmiştir ve alaşımın paramanyetik özelliğine ek olarak oldukça zayıf bir ferromanyetik özelliğe sahip olduğunu da göstermektedir [7].



Şekil 7. CuAlCrMg alaşımının oda sıcaklığında elde edilmiş manyetik histeresiz çevrimi şeklindeki magnetizasyon (M-H) eğrisi. İnet grafik alaşımın ± 200 Oe manyetik alan şiddeti değerleri arasında kalan manyetik zorlayıcılık grafiğidir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, literatürde bulunmayan yeni ve benzersiz bir kimyasal kompozisyona sahip CuAlCrMg yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşımı ark eritme yöntemi ile külçe halinde dökümü yapılarak sonrasında homojenleştirme ve söndürme işlemleri uygulanarak başarılı şekilde üretilmiştir. Alaşıma yapılan kalorimetrik DTA ve DSC karakterizasyon testlerinden elde edilen sonuçlar alaşımın şekil hafıza etkisini gösteren katı \leftrightarrow katı martensitik faz dönüşümlerini 100 °C'nin üzerinde yaklaşık 225 °C ile 406 °C sıcaklık aralığında yaptığını göstermiş dolayısıyla alaşımın bir yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşım olduğu anlaşılmıştır. Alaşımın şekil hafıza etkisini oluşturan temel kristalografik mekanizma olan alaşımdaki mikroyapısal martensit fazlarının varlığı teorik elektron konsantrasyon (c/a oranı) hesabı üzerinden yapılan tahmini doğrular biçimde XRD sonuçları ile ispatlanmıştır. Ek olarak yapılan VSM ölçümü ile elde edilen alaşıma ait manyetizasyon histeresiz çevrimi alaşımın paramanyetik özellikte olduğunu ve manyetik zorlayıcılığı ise çok zayıf bir ferromanyetik özelliğe sahip olduğunu göstermiştir. Elde edilen tüm sonuçlar göstermiştir ki, literatüre benzersiz kompozisyona sahip yeni CuAlCrMg alaşımı kazandırılmıştır ve bu yeni alaşım yüksek sıcaklık şekil hafızalı alaşım uygulamalarında fayda sağlayabilir.

Açıklamalar

Bu araştırma çalışması doktora öğrencisi Güneş BAŞBAĞ'ın Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde sürdürdüğü doktora tez çalışmaları arasında yer alan bir çalışmadır. Bu çalışmada G.B. fikir sahibi ve deneyleri gerçekleştirdi; O.K. makaleyi yazdı, deneyler ve analizler ile hesaplamalar ve grafikleri gerçekleştirdi ve sonuçları yorumladı; M.B. fikir sahibi, sonuçları yorumladı; İ.Ö. deneyleri gerçekleştirdi, sonuçları yorumladı; ve C.A.C. fikir sahibi, deneyleri gerçekleştirdi, sonuçları yorumladı.

Kaynaklar

- [1] Naresh C, Bose PSC, Rao CSP. Shape memory alloys: a state of art review. IOP Conf Ser Mater Sci Eng 2016;149:012054. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/149/1/012054>.
- [2] Canbay CA, Karaduman O, Ünlü N, Baiz SA, Özkul İ. Heat treatment and quenching media effects on the thermodynamical, thermoelastical and structural characteristics of a new Cu-based quaternary shape memory alloy. Compos B Eng 2019;174:106940. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106940>.
- [3] Kauffman GB. The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications. The Chemical Educator 1997;2:1–21. <https://doi.org/10.1007/s00897970111a>.
- [4] Dasgupta R. A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects. J Mater Res 2014;29:1681–98. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.189>.
- [5] Copaci D-S, Blanco D, Martin-Clemente A, Moreno L. Flexible shape memory alloy actuators for soft robotics: Modelling and control. Int J Adv Robot Syst 2020;17:1–15. <https://doi.org/10.1177/1729881419886747>.
- [6] Eschen K, Granberry R, Abel J. Guidelines on the design, characterization, and operation of shape memory alloy knitted actuators. Smart Mater Struct 2020;29:035036. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab6ba7>.
- [7] Özkul İ, Karaduman O, Şimşek T, Şimşek T, Canbay CA, Ibrahim PA, et al. Experimental investigation of the effects of different quaternary elements (Ti, V, Nb, Ga, and Hf) on the thermal and magnetic properties of CuAlNi shape memory alloy. J Mater Res 2022;37:2271–81. <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00625-y>.
- [8] Karthick S, Shalini S, Mani Prabu SS, Suhel K, Vandan A, Puneet C, et al. Influence of quaternary alloying addition on transformation temperatures and shape memory properties of Cu–Al–Mn shape memory alloy coated optical fiber. Measurement (Lond) 2020;153. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.107379>.
- [9] Aksu Canbay C, Karagoz Z, Yakuphanoglu F. Controlling of transformation temperatures of Cu–Al–Mn shape memory alloys by chemical composition. Acta Phys Pol A 2014;125:1163–6. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.125.1163>.
- [10] Yang J, Wang QZ, Yin FX, Cui CX, Ji PG, Li B. Effects of grain refinement on the structure and properties of a CuAlMn shape memory alloy. Materials Science and Engineering A 2016;664:215–20. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.04.009>.
- [11] Canbay CA, Karaduman O, Özkul İ, Ünlü N. Modifying Thermal and Structural Characteristics of CuAlFeMn Shape Memory Alloy and a Hypothetical Analysis to Optimize Surface-Diffusion Annealing Temperature. J Mater Eng Perform 2020;29:7993–8005. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-05241-7>.
- [12] 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. Sci Afr 2021;12:e00760. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00760>.
- [13] 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;469:156–63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.128>.
- [14] Canbay CA, Karaduman O, Ünlü N, Özkul İ, Çiçek MA. Energetic Behavior Study in Phase Transformations of High Temperature Cu–Al–X (X: Mn, Te, Sn, Hf) Shape Memory Alloys. Transactions of the Indian Institute of Metals 2021. <https://doi.org/10.1007/s12666-021-02241-6>.
- [15] 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;469:156–63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.128>.
- [16] 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. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.07.009>.
- [17] Canbay CA, Karaduman O, Özkul İ, Ünlü N. Modifying Thermal and Structural Characteristics of CuAlFeMn Shape Memory Alloy and a Hypothetical Analysis to Optimize Surface-Diffusion Annealing Temperature. J Mater Eng Perform 2020;29:7993–8005. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-05241-7>.
- [18] Canbay C, Cicek M, ... OK-J of M, 2019 undefined. Investigation of Thermoelastical Martensitic Transformations and Structure in New Composition of CuAlMnTi Shape Memory Alloy. Dergi-FytronixCom 2019;1:60–4.
- [19] Yang J, Wang QZ, Yin FX, Cui CX, Ji PG, Li B. Effects of grain refinement on the structure and properties of a CuAlMn shape memory alloy. Materials Science and Engineering: A 2016;664. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.04.009>.
- [20] Najah Saud Al-Humairi S. Cu-Based Shape Memory Alloys: Modified Structures and Their Related Properties. Recent Advancements in the Metallurgical Engineering and Electrodeposition, IntechOpen; 2020, p. 25. <https://doi.org/10.5772/intechopen.86193>.
- [21] Yang S, Zhang F, Wu J, Lu Y, Shi Z, Wang C, et al. Superelasticity and shape memory effect in Cu–Al–Mn–V shape memory alloys. Mater Des 2017;115. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.035>.
- [22] Aksu Canbay C, Keskin A. Effects of vanadium and cadmium on transformation temperatures of Cu–Al–Mn shape memory alloy. J Therm Anal Calorim 2014;118. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4034-6>.

- [23] Saud SN, Hamzah E, Abubakar T, Bakhsheshi-Rad HR, Zamri M, Tanemura M. Effects of Mn Additions on the Structure, Mechanical Properties, and Corrosion Behavior of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys. *J Mater Eng Perform* 2014;23:3620–9. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1134-1>.
- [24] 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;52:5917–27. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0827-x>.
- [25] Sutou Y, Omori T, Okamoto T, Kainuma R, Ishida K. Effect of grain refinement on the mechanical and shape memory properties of Cu-Al-Mn base alloys. *Journal De Physique. IV : JP*, vol. 11, EDP Sciences; 2001. <https://doi.org/10.1051/jp4:2001832>.
- [26] Canbay CA, Başbağ G, Karaduman O, Boyrazli M. Magnesium Effect on Characteristic Properties of Cu-based Smart Materials. *Journal of Materials and Electronic Devices* 2021;2:19–23.
- [27] Canbay CA, Karaduman O, Özkul İ. Lagging temperature problem in DTA/DSC measurement on investigation of NiTi SMA. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2020;31:13284–91. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03881-y>.
- [28] Ferreira RO, Silva LS, Silva RAG. Thermal behavior of as-annealed CuAlMnAgZr alloys. *J Therm Anal Calorim* 2021;146:595–600. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10002-8>.
- [29] Otsuka K, Wayman CM. *Shape memory materials*. Cambridge University Press; 1999.
- [30] Kainuma R, Satoh N, Liu XJ, Ohnuma I, Ishida K. Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu–Al–Mn system. *J Alloys Compd* 1998;266:191–200. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00425-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00425-8).
- [31] Ahlers M. Phase Stability of Martensitic Structures. *Le Journal de Physique IV* 1995;05. <https://doi.org/10.1051/jp4:1995808>.
- [32] Pelegrina JL, Ahlers M. The martensitic phases and their stability in Cu–Zn and Cu–Zn–Al alloys—I. The transformation between the high temperature β phase and the 18R martensite. *Acta Metallurgica et Materialia* 1992;40. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90033-B](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90033-B).
- [33] Prado MO, Decorte PM, Lovey F. Martensitic transformation in Cu-Mn-Al alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia* 1995;33. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(95\)00292-4](https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00292-4).
- [34] Karaduman O, Özkul İ, Canbay CA. Shape memory effect characterization of a ternary CuAlNi high temperature SMA ribbons produced by melt spinning method. *Advanced Engineering Science* 2021;1:26–33.
- [35] Aksu Canbay C, Dere A, Mensah-Darkwa K, Al-Ghamdi A, Karagoz Genç Z, Gupta RK, et al. New type of Schottky diode-based Cu–Al–Mn–Cr shape memory material films. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2016;122. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0208-3>.
- [36] Patterson AL. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* 1939;56. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [37] Gutiérrez Castañeda EJ, Barreras Castro RE, Contreras Briseño A, Fernández Arguijo B, Torres Castillo AA, Salinas Rodríguez A, et al. Effect of quenching and normalizing on the microstructure and magnetocaloric effect of a Cu–11Al–9Zn alloy with 6.5 wt % Ni–2.5 wt % Fe. *Magnetochemistry* 2019;5. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry5030048>.