

CuAl bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda sıcaklığa bağlı oluşan oksitlenme özelliklerinin incelenmesi

Mediha KÖK^{1,*}, Şahin ATA¹, Zehra Deniz YAKINCI²

¹Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Elazığ

²İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Malatya

Geliş Tarihi (Received Date): 13.03.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 11.05.2018

Özet

Bu çalışmada, şekil hatırlamalı alaşım grubu içinden, üretimi ucuz ve endüstride kullanılabilirliği olan CuAl ve Cu₈₆Al₁₂-X₂ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı polikristal alaşımlar oksitlenme özellikleri üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bu alaşımların geliştirilmesi için yüksek sıcaklıkta en çok 900 °C de ısıtma işlemi yapıldığı bilinmektedir. Bu nedenle çok sık kullanılan bu sıcaklık değerinde, alaşımların sıcaklıkla oksitlenme özelliğini bakılması önemlidir. Alaşımların hepsine TG/DTA (termogravimetrik analiz) cihazı ile oksitlenme işlemi yapılmış ve oksidasyon sabiti değerleri hesaplanmıştır. Oksidasyon sabiti en yüksek olan alaşımın Cu₈₆Al₁₂Hf₂ alaşımı, en düşük olan alaşımın Cu₈₆Al₁₂Nb₂ alaşımı olduğu tespit edildi. Ayrıca SEM-EDX ile yapılan yüzey morfoloji incelemelerinde, Cu₈₈Al₁₂ ve Cu₈₆Al₁₂Ti₂ alaşımları dışında diğer alaşımlarda kabuk şeklinde oksit tabaka görülürken, Cu₈₈Al₁₂ ve Cu₈₆Al₁₂Ti₂ alaşımlarında topak şeklinde oksit bölgelere rastlanmıştır. Bütün alaşımlarda oksit tabakalarının olduğu x ışınları analizi sonucu da tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Bakır bazlı, şekil hatırlamalı alaşım, oksidasyon, oksit faz.

Investigation of the oxidation properties of CuAl-based shape memory alloys depending on the temperature

Abstract

In this study, the oxidation properties of CuAl and Cu₈₆Al₁₂-X₂ (X = Cr, Nb, Ti, Hf) shape memory polycrystalline alloys, which are inexpensive and industrially usable, were studied from the shape memory alloy group. It is known that these alloys are heat

* Mediha KÖK, msoglu@firat.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-7404-4311>

Şahin ATA, ata23@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0003-2238-0553>

Zehra Deniz YAKINCI, deniz.yakinci@inonu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-8614-1186>

treated at high temperatures up to 900 °C for the development of these alloys. For this reason, it is important to examine the oxidation properties of alloys with temperature at this frequently used temperature value. Alloys were oxidized with TG/DTA (thermogravimetric analysis) device and oxidation constant values were calculated. The alloy Cu₈₆Al₁₂Hf₂ with the highest oxidation constant was found to be the lowest alloy Cu₈₆Al₁₂Nb₂ alloy. In the surface morphology studies made with SEM-EDX, except for Cu₈₈Al₁₂ and Cu₈₆Al₁₂Ti₂ alloys, coat-like oxide layers were observed in other alloys, whereas Cu₈₈Al₁₂ and Cu₈₆Al₁₂Ti₂ alloys were found to have oxide cluster regions. In all alloys, the x-ray analysis results of the oxide layers are also found.

Keywords: Copper based, shape memory alloy, oxidation, oxide phase.

1. Giriş

Bakır (Cu) bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar arasında, bakır-çinko (Cu-Zn), bakır-alüminyum (Cu-Al) ve bakır-kalay (Cu-Sn) alaşımlarına üçüncü bir element katkılanmak, alaşımların iyi şekil hatırlama etkisi göstermesini, kolay üretilmesine ve iyi ısı ve termal iletken özellik sergilemesine sebep olur. Ayrıca üçüncü element katkısı, bu tür alaşımların termal stabilitesini, kırılma dayanımını, mekaniksel elastikliğini, tane boyutunu artırarak, yüksek elastik anizotropiye sahip olarak veya tane sınırında safsızlık veya ikinci bir faz oluşturarak geliştirir. [look-mak1]. Bakır bazlı alaşımlar içinde Cu-Zn ve Cu-Al alaşımlarına az miktarda üçüncü element katkısı, dönüşüm sıcaklığı ve mikro yapıyı değiştirir [1]. Bakır bazlı alaşımlar NiTi alaşımları gibi mükemmel bir şekil hatırlama özelliğine sahip olmasa da, Fe bazlı şekil hatırlamalı alaşımlardan üstündür ve ucuz üretim maliyeti ve kolay üretime sahiptir. Buna ek olarak, Cu bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar, geniş dönüşüm sıcaklık aralığı, geniş superelastik etki ve dar histerisiz ile NiTi alaşımları yerine kullanılabilir alaşımlardır [1-4].

Metallerin oksitlenmesinden kaynaklanan kütle kazanımından faydalanarak metaller ve metal alaşımlarının oksitlenme özellikleri incelenebilir: birincisi kütle kazanımı, liner, ikincisi parabolik olarak gerçekleşir [5-8]. Kütle kazanımına bağlı, izotermal oksidasyon sabiti (K_p) aşağıdaki denklemden faydalanarak hesaplanır:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = K_p t \quad (1)$$

Liner izotermal oksidasyon sabiti hesaplamak için n=1 alınır, parabolik izotermal oksidasyon sabitini hesaplamak için n=2 alınır. $(\Delta W/A)^2$ nin zamana (t) karşı grafiğinin eğimi bize oksidasyon sabitini (K_p) verir. Eğimden (K_p) değerleri hesaplanır [5].

Çalışmanın amacı kapsamında, Cu₈₈Al₁₂ ve Cu₈₆Al₁₂-X₂ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı polikristal alaşımlara TG/DTA cihazı ile oksidasyon uygulanacaktır. Bu işlem, Cu bazlı alaşımlarda sıklıkla kullanılan ısı işlem sıcaklığı olan 900 °C de yapılacak ve alaşımın oksitlenme hızının göstergesi olan oksidasyon sabiti değerleri belirlenecektir. Daha sonra kimyasal analiz ve x ışınları yöntemiyle oksit fazları tespit edilecektir.

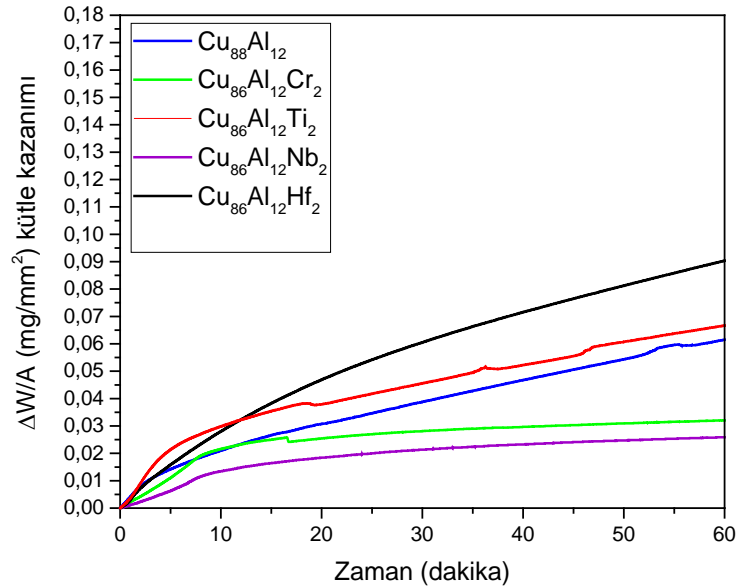
2. Deneysel

$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) ($\text{X}=\text{Cr, Nb, Ti, Hf}$) şekil hatırlamalı polikristal alaşımlar, ark ergitme fırınında vakum altında üretildi (elementlerin kütlece oranlar tablo 1 de verilmiştir). Üretim işleminde kullanılan elementler, %99.99 saflığa sahip elementlerdir. Alaşımları üretirken ergitme işlemi birkaç kez yapılarak birincil homojenlik sağlanmıştır. Alaşımların homojenliği arttırmak için ikincil bir homojenlik işlemi olarak bütün alaşımlar $900\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat bekletilmiş ve tuzlu buzlu suda soğutulularak homojenleştirme işlemi bitirilmiştir. Üretilen alaşımlara ısıl işlem uygulandığında uygulanan ısıl işlemin etkilerinin en önemlisi, yüksek sıcaklıkta oksitlenmeye maruz kalmalarıdır. Bu nedenle CuAl bazlı alaşımlarda sıklıkla tercih edilen $900\text{ }^\circ\text{C}$ ısıl işlem sıcaklığında, bir saat boyunca tüm alaşımlara TG/DTA (termogravimetrik analiz cihazı) ile oksitlenme uygulanmıştır. Oksitlenme işlemi sonrasında, Alaşımların oksitlenme sabitleri, kristal yapısı, yüzeyleri üzerinde meydana gelen kimyasal kompozisyon değişimi X ışınları ve SEM-EDX ölçümleri ile belirlenmiştir.

3. Bulgular

$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) ($\text{X}=\text{Cr, Nb, Ti, Hf}$) şekil hatırlamalı alaşımların $900\text{ }^\circ\text{C}$ de bir saatlik oksidasyon prosedürü yapılmıştır. Oksidasyon prosedürü şu şekildedir.

- Düzgün boyutta kesilen numune TG/DTA fırınına oda sıcaklığında yerleştirilip, saf argon gazı atmosferinde yüksek ısıtma hızı olan $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$. Isıtma hızıyla $900\text{ }^\circ\text{C}$ oksidasyon sıcaklığına kadar ısıtıldı.
- Sıcaklığı $900\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye gelen numune için argon gazı kapatılıp, yerine 100 ml/dakika oksijen gazı 1 saat boyunca sabit sıcaklıkta verildi. Böylece numunelerin $900\text{ }^\circ\text{C}$ sabit sıcaklık altında oksitlenmesi sağlandı.



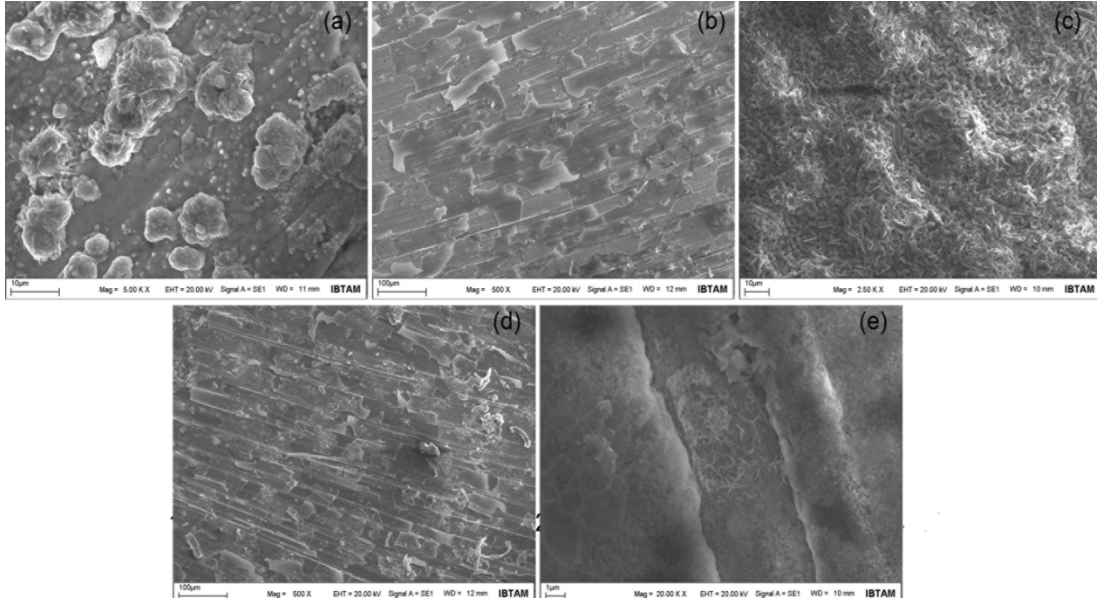
Şekil 1. $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) ($\text{X}=\text{Cr, Nb, Ti, Hf}$) şekil hatırlamalı alaşımlarının zamanla kütle kazanım değişimi.

Termogravimetrik analiz yapıldığı TG/DTA cihazında, oksitlenme sonrası $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı alaşımların oksijen bağlı kütle kazanım eğrileri Şekil 1 de görülmektedir.

Bu çalışmada, CuAl bazlı şekil hatırlamalı alaşıma katkılanırlan elementlerin hepsi geçiş metaldir. Dolayısıyla hepsinin saf gaz içermeyen ısıl işlem atmosferiyle oksit oluşturması beklenir. Kütle kazanım eğrilerinden en çok kütle kazanımına sahip alaşımın Hf katkılı alaşım olduğu görülürken, en az kütle kazanımına sahip alaşımın Nb katkılı CuAl şekil hatırlamalı alaşım olduğu görülmüştür. Kütle kazanım eğrilerinden elde edilen sonuçlarla oksitlenme hızının ölçüsü olan oksidasyon sabiti değeri denklem (1) kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan oksidasyon değeri Tablo 1’de açıkça görülmektedir. Korelasyon sabiti değerlerinin %90 civarı olması yapılan hesaplamaların doğru olduğu sonucunu verir [5-8].

Tablo 1. Katkısız ve katkılı CuAl alaşımlarının oksidasyon sabiti değerleri.

Alaşım	Oksidasyon Sabiti (Kp) ($\text{mg}^2/\text{mm}^4\text{s}^{-1}$)	Korelasyon Sabiti (R^2)
$\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$	1.12×10^{-6}	0.98
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$	2.06×10^{-7}	0.86
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$	1.21×10^{-6}	0.99
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$	1.58×10^{-7}	0.93
$\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$	2.41×10^{-6}	0.99

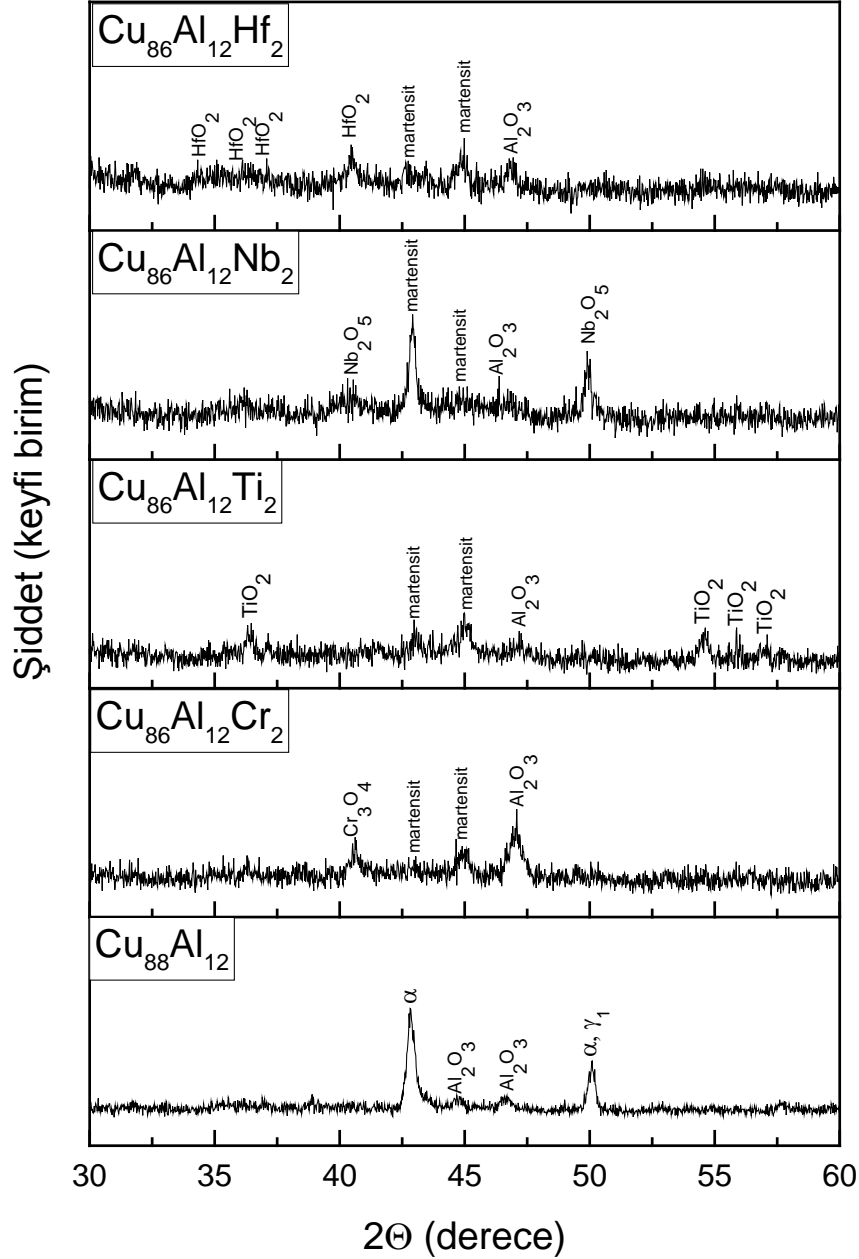


Şekil 2. Okside olmuş a) $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$, b) $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, c) $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$, d) $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$, e) $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ şekil hatırlamalı alaşımlarının yüzeylerinden alınan SEM fotoğrafları.

Tablo 1’ e göre, en yüksek oksidasyon sabiti değerlerine göre alaşımların büyükten küçüğe göre sıralanması şu şekildedir: $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2 > \text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2 > \text{Cu}_{88}\text{Al}_{12} > \text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2 > \text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ Bu sonuç kütle kazanım eğrisinde de açıkça görülmektedir. Alaşımlar içinde kullanılan elementlerin son yörüngelerindeki elektron konfigürasyonu şöyledir: Ti: $3d^2 4s^2$ – Cr: $4s^1 3d^5$ – Hf: $4f^{14} 5d^2 6s^2$ – Nb: $3d^{10} 4s^2 4p^6$ – Cu: $3d^{10} 4s^1$ – Al: $3s^2 3p^1$. O elementi elektron konfigürasyonu ile (O: $1s^2 2s^2 2p^4$) elektron almaya meyilli ve son yörüngesini doldurmaya karardır. Yukarıda elektron konfigürasyonları belirlenen elementlerden Hf ve Ti elementlerinin ise, d orbitallerindeki elektronları verme eğilimi yüksektir. Özellikle Hf elementinde 5. kabukta 2 elektron fazlalığı olduğu için Ti’ya göre

elektron verme olasılığının yüksek olduğunun teorik olarak ta görebiliyoruz. Bu nedenle Ti ve Hf elementleri oksijenle daha fazla reaksiyona girip oksitler oluşturmuştur ve oksidasyon hızları da diğer katkı elementlerine göre yüksektir.

Şekil 2 de $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ (% kütlece oranda) şekil hatırlamalı alaşımların TG/DTA cihazı ile 900 °C de bir saat oksitlenmesinden sonra, yüzey morfolojisindeki değişim Şekil 2’de SEM fotoğraflarında açıkça görülmektedir. $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2$ alaşımları kabuk şeklinde oksidasyon yüzeyleri içerirken, $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$, $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Ti}_2$ ve $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{Hf}_2$ alaşımlarında oksit topaklar ve alaşım içine nüfuz etmiş oksit kristaller görülmektedir.



Şekil 3. Okside olmuş $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ ve katkılı $\text{Cu}_{86}\text{Al}_{12}\text{-X}_2$ (% kütlece oranda) (X=Cr, Nb, Ti, Hf) şekil hatırlamalı alaşımlarının oda sıcaklığında alınmış x-ışınları difraktogramları.

Cu₈₈Al₁₂ SEM fotoğrafında görülen kabarik (topak) yüzeylerde kimyasal analiz sonuçları: %1.03 Cu, %28.39 Al ve %70.58 O elementidir. Düz bölgelerde ise; %28.15 Cu, %38.59 Al ve %33.26 O elementi. Cu₈₆Al₁₂Cr₂ alaşımının yüzeyi üzerinde iki farklı bölge vardır, birinci bölge kabuklu bölge diğer bölge kabuksuz bölgedir. Kabuklu bölgeden ve kabuksuz bölgede EDX ile kimyasal analiz yapıldığında, kabuksuz bölge elementlerin kimyasal oranı atomikçe: %75.83 Cu, %22.36 Al, %1.47 Cr elementleri, kabuklu bölge elementlerin kimyasal oranı atomikçe: %23.98 Cu, %28.10 Al, %1.43 Cr, %46.48 O elementleri. Bu sonuçlara göre kabuklu bölge Oksit bölgedir ve bu yüzey oksit tabaka olarak isimlendirilebilir. Cu₈₆Al₁₂Ti₂ alaşımının yüzeyinden alınan EDX ölçüm sonuçlarına göre, %3.3 Cu, % 5.54 Al, %32.72 Ti ve %58.64 O elementi içerdiği görülmüştür. Buda atomikçe orana göre 1:2 oranında Ti:O elementinden dolayı TiO₂ fazını yüzeyde meydana geldiği sonucuna varılabilir. Cu₈₆Al₁₂Nb₂ alaşımında elemental analiz yapıldığında; %7.87 Cu, %18.59 Al, %19.76 Nb ve %53.79 O elementi içermektedir. Son olarak, Cu₈₆Al₁₂Hf₂ alaşımında yapılan kimyasal analiz sonucunda, İki farklı oksit faza rastlanmıştır. (Bu SEM fotoğrafında da bellidir, iki farklı bölge vardır) Element oranları şöyledir: birinci bölgede: %2.2 Cu, %24.52 Al, %1.82 Hf, %71.46 O ve ikinci bölgede %8.86 Cu, %23.93 Al, % 19.09 Hf ve %48.12 O elementine rastlanmıştır. Bu da bize alaşım içinde hem Al₂O₃, hem de HfO₂ fazlarının olduğu gösterir.

900 °C de, oksijen atmosferinde 1 saat bekletilerek oksitlendirilmiş alaşım CuAl ve CuAl bazlı alaşım grubunun oda sıcaklığında x-ışınları ölçümü alınarak kristal yapılarında meydana gelen değişimler incelenmiştir. Tüm alaşımların kristal yapı tayini literatürden faydalanarak gerçekleştirilmiştir [9-15]. Cu₈₈Al₁₂ austenit ana faz olan α ve γ' fazlarına ait piklerle birlikte Al₂O₃ fazına ait piklerde görüldü bu fazlar alaşımın yüzeyi üzerinden alınan EDX ölçüm sonuçları ile uyum içindedir. Katkılı CuAl bazlı alaşımlar da ise, ana faz olan martensit faz ve martensit fazın dışında oksit fazlara ait piklere rastlanmıştır. Bütün alaşımlarda ortak olan fazlar Al₂O₃ oksit fazıdır. Bunun dışında içerdikleri elementlere göre oksit fazlar da mevcuttur.

4. Sonuç ve tartışma

Oksidasyona uğrayan CuAl bazlı alaşımlar arasında, en çok kütle kazanımı olan, yani oksitlenen alaşımın Cu₈₆Al₁₂Hf₂ alaşımı olduğu, en az oksitlenen alaşımın ise Cu₈₆Al₁₂Nb₂ alaşımı olduğu tespit edildi. Bunun sebebi, alaşım içindeki katkı elementlerinin elektronik konfigürasyonu olduğu söylenebilir. Hf elementi, Nb elementine göre oksijenle bağ oluşturmaya daha meyillidir. Okside olmuş alaşımların yüzeylerinden alınan SEM fotoğrafları ve bu fotoğraflara bağlı EDX ölçümleri alındığında, oksitlenme ile bazı alaşımlarda oksit kabuklar, bazı alaşımlarda topak şeklinde oksit fazlara rastlandı. Oksitlenen alaşımların x-ışınları ölçümleri alındığında hem oksit fazlara ait piklere hemde austenit ve martensit faza ait piklere rastlanmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi FÜBAP tarafından FF.16.43 nolu proje olarak desteklenmiştir.

Kaynaklar

[1] Gustmann, T., dos Santos, J.M., Gargarella, P., Kühn, U., Van Humbeeck, J. ve

- Pauly, S., Properties of Cu-based shape-memory alloys prepared by selective laser melting, **Shape Memory and Superelasticity**, 3, 1, 24-36, (2017).
- [2] Stipcich, M., ve Romero R., β -Phase thermal degradation in Zr-added Cu–Zn–Al shape memory alloy, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 129, 1, 201-207, (2017).
- [3] Alaneme, K.K. ve Eloho A.O., Reconciling viability and cost-effective shape memory alloy options—a review of copper and iron based shape memory metallic systems, **International Journal of Engineering Science Technology**, 19, 3, 1582-1592, (2016).
- [4] Asanović, V. ve Kemal D., The mechanical behavior and shape memory recovery of Cu-Zn-Al alloys, **Metalurgija**, 13, 1, 59-64, (2007).
- [5] Kök, M., Pirge, G. ve Aydoğdu, Y., Isothermal oxidation study on NiMnGa ferromagnetic shape memory alloy at 600-1000 °C, **Applied Surface Science**, 268, 136-140, (2013).
- [6] Dağdelen, F. ve Ercan, E., The surface oxidation behavior of Ni-45.16%Ti shape memory alloys at different temperatures, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 115, 561-565, (2014).
- [7] Kök, M. ve Yildiz, K., Oxidation parameters determination of Cu-Al-Ni-Fe shape-memory alloy at high temperatures, **Applied Physics A**, 116, 2045-2050, (2014).
- [8] Kök M., Aydoğdu Y., Dağdelen F. ve Ateş G., Improving of the surface properties of NiTiCu shape memory alloy by oxidation, **Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 6, 1, 1-5, (2017).
- [9] Braga, T.P., Essayem, N. ve Valentini, A. Non-crystalline copper oxide highly dispersed on mesoporous alumina: synthesis, characterization and catalytic activity in glycerol conversion to acetol, **Química Nova**, 39, 6, 691-696, (2016).
- [10] Anđić, Z., Vujović, A., Tasić, M., Korać, M. ve Kamberovic, Z., Synthesis and Characterization of Dispersion Reinforced Sintered System Based on Ultra Fine and Nanocomposite Cu-Al₂O₃ Powders. **In Nanocrystal**, InTech. (2011).
- [11] Eliziário, S.A., Cavalcante, L.S., Sczancoski, J.C., Pizani, P.S., Varela, J.A., Espinosa, J.W.M. ve Longo, E., Morphology and Photoluminescence of HfO₂ Obtained by Microwave-Hydrothermal. **Nanoscale research letters**, 4, 11, 1371, (2009).
- [12] Raza, M.A., Kanwal, Z., Riaz, S. ve Naseem, S., Antibacterial performance of chromium nanoparticles against Escherichia coli, and Pseudomonas aeruginosa. **In World Congress on Advances in Civil, Environmental and Materials Research (ACEM'16)**. (2016, August).
- [13] De Lazzari, C.P., Simões, D.G. ve Capocchi, J.D.T., Study of the aluminothermic reduction of niobium pentoxide through thermal analysis experiments and high energy milling processing, **Materials Research**, 10, 2, 215-218, (2007).
- [14] de Sousa, R.R., Sato, P.S., Viana, B.C., Alves Jr, C., Nishimoto, A. ve Nascente, P.A., Cathodic cage plasma deposition of TiN and TiO₂ thin films on silicon substrates. **Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, 33, 4, 041502 (2015).
- [15] Khan, M.M., Kalathil, S., Lee, J.T. ve Cho, M.H., Enhancement in the photocatalytic activity of Au@ TiO₂ nanocomposites by pretreatment of TiO₂ with UV light. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, 33, 5, 1753-1758, (2012).