



Effects of high temperature applied to CuAlTa alloy in air atmosphere on thermodynamic parameters and microstructure

Ercan Ercan^{1*}, Fethi Dağdelen²

¹Physics, Bitlis Eren University, Bitlis, 13100, Turkey

²Physics, Firat University, Elazığ, 23119, Turkey

Highlights:

- Oxidation behavior of CuAlTa alloy in high temperature applications
- Effect of oxidation on thermodynamic parameters
- Change of microstructure and crystallite size by oxidation

Keywords:

- High temperature
- Oxidation
- Crystallite size
- Martensite phase
- Microstructure

Article Info:

Research Article
Received: 31.03.2021
Accepted: 17.09.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.990719

Correspondence:

Author: Ercan Ercan
e-mail: eercan@beu.edu.tr
phone: +90 434 222 0000 /2320

Graphical/Tabular Abstract

It is important that shape memory alloys used in high-temperature intelligent systems have a martensite deformation commensurate with that temperature, and that they are easy to process, cost-effective, and oxidation-resistant. CuAl-based alloys are good candidate that can be easily manufactured, have a high-temperature transformation, and cost-effectiveness. However, they are poor alloys in terms of oxidation behavior. Therefore, by adding new elements to the CuAl-based alloys their oxidation behavior can be improved.

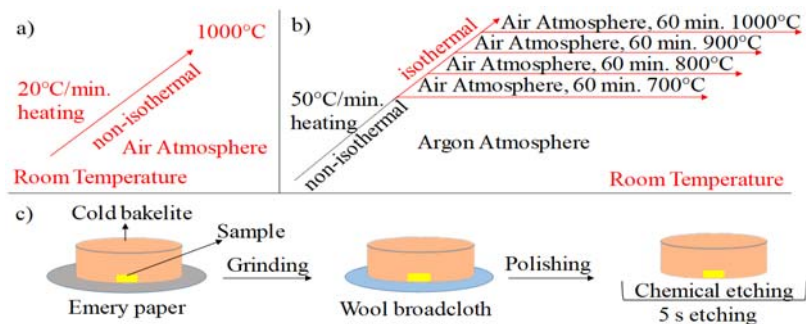


Figure A. CuAlTa alloy; a) non-isothermal TG analysis method b) oxidation analysis method c) Sample preparation method for SEM-EDX analysis

Purpose: In this study, the microstructure, crystallite size, thermodynamic parameters, and oxidation behavior of the alloy produced from Cu, Al, and Ta elements were examined and compared with the literature.

Theory and Methods:

The alloy produced was subjected to heat treatment in an argon atmosphere at 900°C for 24 hours and then cooled suddenly in salty ice water. Oxidation behavior, microstructure, crystallite size, and thermodynamic parameters of the alloy were investigated by TG / DTA, XRD, SEM-EDX, and DSC analysis.

Results:

It was determined that the oxidation constant was found close to 900°C and 1000°C as the oxidation behavior became saturated with oxygen after 800°C. The activation energy required for oxidation was found to be 62.94 kJ.mol⁻¹. Changes in the microstructure were observed due to the higher oxidation of Cu and Al elements compared to the Ta element at increasing oxidation temperatures. The SEM-EDX results revealed that a $\alpha(9R)$ phase, where the O atoms diffused with increasing temperature that formed the $\alpha(9R)$ phase as precipitation and dissociate in the matrix.

Conclusion:

Improved oxidation behavior of CuAlTa alloy was determined by the low penetration rate of O atoms to Ta atoms. Although oxidation of the alloy at high temperatures caused some changes in the microstructure, it did not prevent the martensitic transformation.



CuAlTa alaşımına hava atmosferinde uygulanan yüksek sıcaklığın termodinamik parametrelerine ve mikro yapısına etkileri

Ercan Ercan^{1*}, Fethi Dağdelen²

¹Fizik, Bitlis Eren Üniversitesi, Bitlis, 13100, Türkiye

²Fizik, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 23119, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Yüksek sıcaklık uygulamalarında CuAlTa alaşımının oksitlenme davranışı
- Oksitlenmenin termodinamik parametreler üzerine etkisi
- Mikroyapı ve kristalin boyutunun oksitlenme ile değişimi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 31.03.2021
Kabul: 17.09.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.990719

Anahtar Kelimeler:

Yüksek sıcaklık,
oksidlenme,
kristalin boyutu,
martensit faz,
mikroyapı

ÖZ

Dört farklı oksitlenme işleminin Cu-9Al-5Ta (% ağırlıkça) yüksek sıcaklık hafızalı alaşımının (YSSHA) oksidasyon davranışları, faz bileşenleri, mikro yapısal özellikleri ve termodinamik parametreleri üzerine etkileri DTA/TG, XRD, SEM-EDX ve DSC analiz ölçümleri alınarak incelendi. 700°C, 800°C, 900°C ve 1000°C olarak belirlenen oksitlenme sıcaklıklarında, 900°C'den sonra yüzey oksitlenmenin doygunluğa ulaştığı ve böylece oksitlenme sabitinin yükselmediği gözlemlendi. Alaşımdaki $\alpha(9R)$, $\beta'_1(18R)$, $\gamma'_1(2H)$, $\gamma_2(Cu_9Al_4)$ ve Ta_2Al_3 fazlarının oksitlenmesi sonucu, yapılarındaki farklı boyut ve formlar ile yoğunluklarının değiştiği belirlendi. Ancak Ta element miktarınca zengin olan $\alpha(9R)$ ve Ta_2Al_3 fazlarının oksijene ile difüzyonu zor olması bu faz yoğunluklarının yüksek çıkmasını sağlamıştır. Artan sıcaklıkla oluşan yüzey oksit tabakalarının, martensit ve $\alpha(9R)$ fazlarının büyüyüp genişlemesine sebep olduğu görüldü. $\alpha(9R)$ fazının artan sıcaklıkla kararlı durumunun değişmesi kimyasal bileşimde yerel değişikliklere de yol açtığı belirlendi. Genleşen bu fazların oksit tabakasını zorlayıp yüzeyde kabartı ve yarılma şeklinde oksit yapılarını oluşturduğu gözlemlendi. Martensit dönüşüm sıcaklık aralığı ile termodinamik parametrelerin, oksitlenme ile küçük değişimler sergilemesine rağmen, martensit dönüşümlerin varlığını etkilemediği DSC analizi ile belirlendi. Ancak alaşım numunelerine aktarılan ısı enerjisinin elastik enerjilerinde düzensiz davranışlar sergilemesine sebep oldu. Faz yapılarının ise artan oksitlenme ile değişmesi, kristalin boyutunu değiştirdi.

Effects of high temperature applied to CuAlTa alloy in air atmosphere on thermodynamic parameters and microstructure

H I G H L I G H T S

- Oxidation behavior of CuAlTa alloy in high-temperature applications
- Effect of oxidation on thermodynamic parameters
- Change of microstructure and crystallite size by oxidation

Article Info

Research Article
Received: 31.03.2021
Accepted: 17.09.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.990719

Keywords:

High temperature,
oxidation,
crystallite size,
martensite phase,
microstructure

ABSTRACT

The effects of four different oxidation processes on the oxidation behavior, phase components, microstructural properties and thermodynamic parameters of a Cu-9Al-5Ta (% wt) high temperature shape memory alloy (HTSMA) were investigated through DTA/TG, XRD, SEM-EDX and DSC analysis measurements. The oxidation processes were performed at different temperatures, including 700°C, 800°C, 900°C, and 1000°C, and it is found that the surface oxidation reached saturation after 900°C, and thus the oxidation constant did not increase. After oxidation, various phases, such as $\alpha(9R)$, $\beta'_1(18R)$, $\gamma'_1(2H)$, $\gamma_2(Cu_9Al_4)$ and Ta_2Al_3 phases, were determined that their intensity varied with changing temperature. However, the fact that $\alpha(9R)$ and Ta_2Al_3 phases, which are rich in the amount of Ta elements, are difficult to diffuse with oxygen caused these phase intensity to be high. It was observed that surface oxide layers formed with increasing temperature caused to grow and expand the martensite and $\alpha(9R)$ phases. Additionally, the change in the steady-state of the $\alpha(9R)$ phase with increasing temperature also caused local changes in the chemical composition. It was observed that these expanding phases forced the oxide layer and formed oxide structures in the form of swelling and splitting on the surface. The DSC analysis showed that the martensite transformation temperature range and thermodynamic parameters do not affect the presence of martensite transformations, although they show small changes with oxidation. However, the elastic energies exhibited irregular behavior due to the heat energy transferred to the alloy. The change in phase structures with increasing oxidation changed the crystallite size.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Termal kararlılığı, iyi iletkenliği (termal ve elektriksel) [1], yüksek dönüşüm sıcaklığı [2] ve sönümlenme kapasitesi [3] gibi iyi özellikleri sebebiyle birçok uygulamalarda kullanılan Bakır-esaslı alaşımlar, şekil hatırlamalı alaşımların bir grubu içerisinde yer alır [4]. Şekil hatırlama etkisi (SME) [5] ve süper esneklik [6] özelliğinin yanı sıra TiNi şekil hatırlamalı alaşımlara göre daha ucuz maliyetli ve kolay işlenebilmeleri [7, 8], bakır-esaslı alaşımları ticari alanlarda kullanışlı hale getirmiştir [9]. Son zamanlarda uçak ve araba motorları [10], petrol, nükleer ve gaz sondaj bileşenleri [11], robotik ve havacılık endüstrisi [12] gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan aktüatörler, sensörler, bağlantı elemanları, titreşim amortisörleri, sonsuz dişliler, kalıplar, yataklar ve kılavuz plakalar, yüksek sıcaklıklı şekil hatırlamalı alaşımların (YSŞHA) odağı haline gelmiştir [13]. Ayrıca motor komponentlerinin hacmini düşürerek hem enerji tasarrufu hem de mekanik ve fiziksel özelliklerin iyileştirilmesi amacı giderek artmıştır [13, 14]. Cu-esaslı alaşımlara eklenen farklı elementler ile alaşımların mekanik ve fiziksel özelliklerinin geliştirmek mümkündür [15]. Örneğin; CuAl-esaslı alaşımlara eklenen Ni [16], Mn [17], Ag [18], Be [19], Cr [20] gibi elementler sayesinde dönüşüm sıcaklıkları, sönümlenme kapasitesi, termal ve mekanik kararlık ile mikro yapıları iyileştirilip değiştirilebilir. Ancak tüm bu gelişmeleri tek bir alaşımda elde edememek, farklı elementlerinde CuAl-esaslı alaşımlara ilave edilmesine neden olmuştur. Bu sebeplerden dolayı CuAl-esaslı alaşımlara Ta elementi ilave edilerek yeni bir alaşım grubu oluşturulmuştur [8, 21]. Oluşturulan bu yeni alaşım grubunun fiziksel ve mekaniksel (korozyon, aşınma, mikro sertlik) davranışlarının incelenmesi ve geliştirilmesi önemli hale gelmiştir.

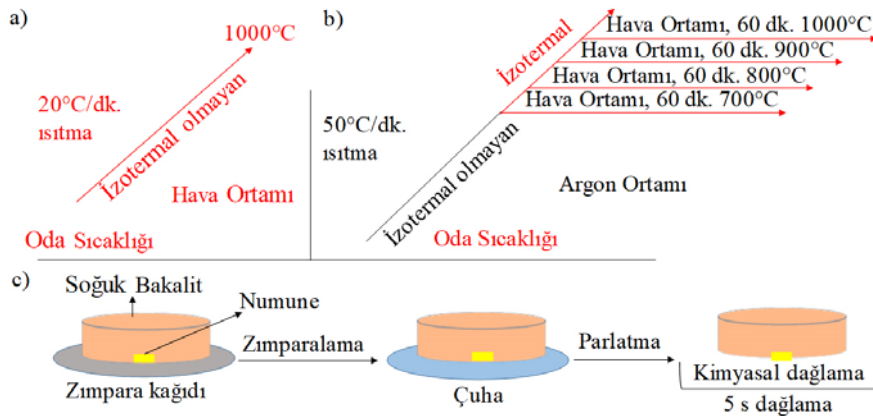
Alaşımların termal olarak uyarılmasıyla meydana gelen atomik hareketler, faz dönüşümlerini etkilediği bilinmektedir. Bu faz dönüşümleri, çökelti reaksiyonları, ötektik dönüşümler, düzenli reaksiyonlar, kütle dönüşümleri ve polimorfik değişimler olarak belirtmek mümkündür [22].

Martensit ayrışma fazı, martensit çökelti fazı, ötektik reaksiyon fazları CuAl esaslı alaşımlardaki bazı martensit yapılardan üretildiği bilinmektedir [23-25]. Bu alaşımlarda faz dönüşümlerinden kaynaklanan mikro yapı, mikrosetlik, dönüşüm sıcaklıkları, korozyon direnci ve aşınma dirençlerinde değişimlerin meydana gelmesi mümkündür. Şekil hafızalı materyallerin, oksitlenme ile şekil hafıza davranışı, mikro yapısı ve kristalin boyutunda ne gibi değişikliklerin olabileceğini incelemek önemli hale gelmiştir.

Bu çalışmada $Cu_{86}Al_9Ta_5$ (% ağırlıkça) alaşımının mikroyapı ve termodinamik davranışları incelendi. Daha sonra numunelerin yüksek sıcaklıklar altında oksitlenmeye maruz bırakıldı. Oksitlenme sonrası alaşım numunelerinde meydana gelebilecek mikroyapı, kristalin boyutu ve termodinamik değişimleri SEM-EDX, X-ışını ve DSC analizleri ile tekrardan incelendi.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

Cu-9Al-5Ta (% ağırlıkça) oranında, %99 saflıktaki elementler karıştırılarak hazırlanan peletler, ark-ergitme fırınında eritilmesiyle üretildi. CuAl-esaslı alaşımların şekil hatırlama özelliği ile ilişkili olan $\beta(A2)$ fazının oluşturulması için gerekli olan homojenleştirme sıcaklığı $900^\circ C$ olarak belirlendi. Üretilen alaşım belirlenen sıcaklık ve argon atmosferinde 24 saat süreyle ısıl işleme tabi tutularak ardından tuzlu buzlu suda ani soğutuldu ve homojenleştirme işlemi gerçekleştirildi. Alaşımın TG/DTA, XRD, SEM-EDX ve DSC analizleri için uygun boyutlarda numuneler kesildi. Alaşımda mevcut olabilecek faz, çökelti ve ayrışmaları belirlemek için Şekil 1a'daki yöntem kullanılarak oda sıcaklığından $1000^\circ C$ aralığına kadar DTA analizi yapıldı. Termogravimetrik (TG) analizi için hazırlanan numune Perkin Elmer Pyris TG/DTA cihazında Şekil 1a'daki izotermal olmayan prosedür uygulanarak yapıldı. TG analizi sonucu Şekil 1b'de verilen yöntem ve oksitlenme sıcaklıklarında (farklı numuneler kullanılarak) bir saat süreyle oksitlenmeye bırakıldı. Ana ve oksitlenmiş



Şekil 1. CuAlTa alaşımın; a) izotermal olmayan TG analizi yöntemi b) oksitlenme analiz yöntemi c) SEM-EDX analizleri için numune hazırlama yöntemi

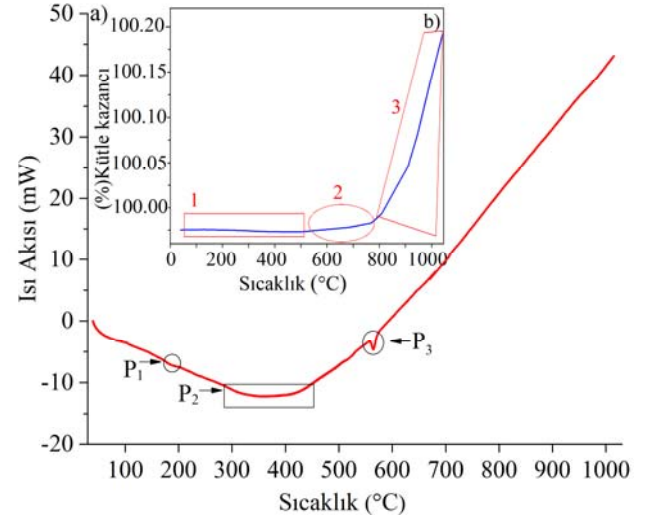
(CuAlTa alloy; a) non-isothermal TG analysis method b) oxidation analysis method c) Sample preparation method for SEM-EDX analysis)

numunelerin RIGAKU ULTIMA IV X-Ray Kırınım Spektrometresi (XRD) ile oda sıcaklığında 30-80° arasında ve 2°/dk. sabit tarama hızında, X-ışını difraktogramı elde edildi. Şekil 1c'de belirtilen zımparalama, parlatma ve kimyasal dağlama (10 ml HCl + 48 ml metanol + 2.5 g FeCl₃-H₂O) işleminin ardından JEOL JSM 6510 cihazı kullanılarak tüm numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Kimyasal Analiz (EDX) ölçümleri alındı. Ana numune ve 700°C, 800°C, 900°C ve 1000°C'lerde oksitlenen numunelerin Diferansiyel Scanning Calorimeter (DSC) ölçümleri 20°C/dk. ısıtma hızı ve N₂ gazı kullanılarak yapıldı. A_s (Austenit başlangıç), A_f (Austenit biti), M_s (Martensit başlangıç) ve M_f (Martensit biti) dönüşüm sıcaklıkları, A_p (Austenit pik) ve M_p (Martensit pik) sıcaklıkları, T₀ (denge sıcaklıkları) ile ΔH (Entalpi) enerjileri DSC cihazının yazılımı sayesinde belirlendi.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Alaşımın oda sıcaklığı ile 1000°C aralığındaki DTA eğrisi Şekil 2a'da verilmiştir. Cu, Al ve Ta elementleri ile üretilen alaşımda üç farklı faz piki 180°C-570°C aralığında gözlenmiştir. 570°C'den sonra artan sıcaklıkla herhangi bir DTA pikine rastlanmamıştır. Bu piklerden ilki olan P₁ dönüşümünün düzensiz α₂(3R) fazının başlangıcı olduğu düşünülmektedir. C.M.A. Santos vd. [26] tarafından yapılan bir çalışmada Cu-10Al alaşımında belirlenen düzensiz α₂(3R) fazının 175°C civarında olduğunu belirlemiştir. Üretmiş olduğumuz Cu-10Al-4Ta alaşımında ise ilave edilen Ta elementi sayesinde α₂(3R) fazının dönüşüm sıcaklığı 186°C'de görülmüştür. Yaklaşık 370°C'de olan P₂ ikinci pik, oldukça geniş sıcaklık aralığında (285°C-451°C) meydana gelmiştir. P₂ pikinin geniş aralıkta olması, üç farklı fazın iç içe geçtiğini veya bazı fazların kaybolduğunu düşündürmektedir. Yapılan çalışmalarda bu fazların; birincisi, α(CuAl) + α₂(3R) → α(CuAl) + γ₁(2H) ters peritektoid reaksiyon fazıdır [27]. İkincisi, yavaş soğutma esnasında oluşan α₂(3R) faz çökeltilerinin ayrışma formu [β₁'(18R) → β₁(DO₃) faz geçişi] ve üçüncü fazında yavaş soğutma esnasında β₁(DO₃) fazından arta kalan ve β₁(DO₃) → [α(CuAl) + γ₂(Cu₉Al₄)] fazlarına dönüşen peritektoid reaksiyon fazlarıdır [28]. Özellikle yavaş soğutma esnasında oluşan P₂ faz pikinin genel olarak martensit faz piki ile ilişkili olması şekil hatırlamalı alaşımlar için önemlidir. CuAl alaşımlarında Al elementi için minimum %9 (ağ.) oranı şekil hatırlama alaşımları için kritik bir sınır değeridir [29]. Sınır değere yakın oranlarda ve Ta element katkısıyla hazırlanan alaşımda, martensit faz piki ile ilgili sıcaklıklardaki dönüşümlerin birleşerek tek bir dönüşüm şeklinde görüldüğü düşünülmektedir. Ayrıca yavaş soğutma esnasında β₁(DO₃) faz ayrışmasının tamamen önlendiği ve böylece arta kalan herhangi bir fazın olmadığı varsayılmaktadır. CuAlTa alaşımında gözlenen P₃ faz piki ise 565°C'de gözlenmiştir. Dönüşümün α(9R) + γ₂(2H) → β(A2) + γ₂(2H) şeklinde ötektoid reaksiyon şeklinde meydana gelmektedir [30]. P₂ fazında olduğu gibi P₃ fazında da yarı kararlı β(A2) fazın CuAl-esaslı alaşımlarda şekil hatırlama için önemli bir fazdır ve yüksek sıcaklıklarda iken

ani soğutma ile oluştuğu bilinir. Şekil 2b'de alaşımda 30-1000°C sıcaklık aralığındaki izotermal olmayan sıcaklığın kütle artışına göre TG eğrisi verildi. TG eğrisi sayesinde alaşımda artan sıcaklığa bağlı olarak termal oksidasyon davranışı belirlendi. Alaşımda üç farklı oksidasyon bölgesi tespit edildi. Birinci bölge olan 30°C-522°C arasında numunede oluşabilecek kirlenmelerden kaynaklı düşük miktardaki kütle azalışlarının meydana geldiği kısımdır. Aynı zamanda birinci bölgedeki kısımlar lineer oksidasyon davranışı olarak bilinmektedir. İkinci kısım ise 555°C-788°C aralığında yavaş oksitlenmenin olduğu bölgedir. 788°C'den sonra ise oksitlenme ile kütle artışının parabol olarak arttığı parabolik oksidasyon davranış bölgesidir. Oksitlenmenin başladığı ikinci bölge ile yoğunlaştığı üçüncü bölgeden yararlanılarak; oksidasyon sıcaklıkları 700°C, 800°C, 900°C ve 1000°C olarak seçildi. Numunelerin oksitlenme sabiti Eş. 1'den yararlanılarak bulunmaktadır [8]. Eş. 1'de k_p oksitlenme sabiti, (ΔW/A)² birim alan başına kütle artışı karesi ve t oksitlenme zamanıdır. Belirlenen oksitlenme sıcaklıklarında numunelerin Şekil 3'de verilen kütle kazanım karesinin zamana göre grafikleri çizildi. Hava ortamında alınan analiz ile elde edilen grafik eğimlerinden k_p değerleri hesaplandı ve Şekil 4'te grafik içerisinde verildi.



Şekil 2. Alaşımda; a) 30°C-1000°C sıcaklık aralığındaki DTA eğrisi b) 30°C-1000°C sıcaklık aralığındaki izotermal olmayan sıcaklığın – kütle artışına göre TG eğrisi (Of the alloy; a) DTA curve in the temperature range 30°C-1000°C b) TG curve according to the non-isothermal temperature-mass gain in the temperature range 30°C-1000°C)

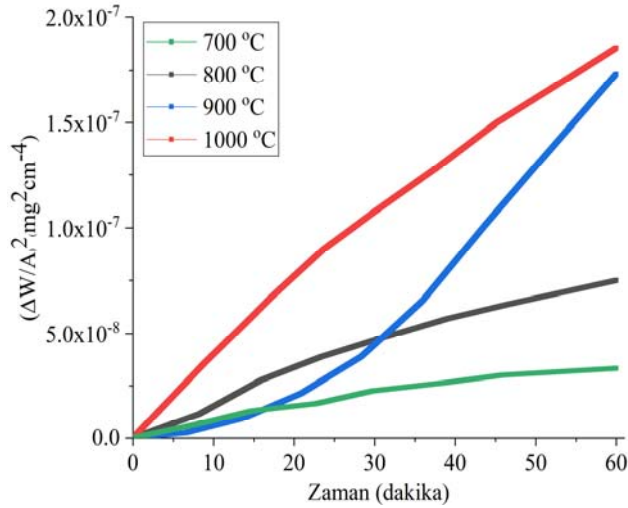
$$(\Delta W/A)^2 = k_p t \quad (1)$$

Elde edilen oksitlenme sabitlerinden faydalanılarak numunelerin yüzey oksitlenmesi için gerekli olan aktivasyon enerjileri Eş. 2 kullanılarak hesaplandı [8]. Burada (E₀) oksitlenme için gerekli olan aktivasyon enerjisi, (k₀) oksitlenme sabiti, (T) sıcaklık ve (R) (8,3145 (J/mol.K)) genel gaz sabitidir.

$$k_p = k_0 e^{(-E_0/RT)} \quad (2)$$

Alaşımın k_p sabitlerinin artan oksitlenme sıcaklıkları ile lineer davranış sergilediği görüldü. Özellikle 900°C ve 1000°C sıcaklıklarında ise k_p sabitlerinin yakın değerlerde çıkması lineer davranışın giderek azalması, alaşımın oksitlenmesinin 900°C'den sonra doygunluğa ulaşıp oksitlenmenin yavaşladığı şeklinde yorumlandı. M. Kök vd.'nin [31] üretmiş olduğu CuAl-X (X=Nb, Cr, Ti ve Hf) alaşımlarının k_p değerlerinin 10^{-6} - 10^{-7} mg.cm⁻⁴s⁻¹ aralığında bulmuşlardı. Üretmiş olduğumuz CuAlTa alaşımının k_p sabiti ise 10^{-9} mg.cm⁻⁴s⁻¹ civarında hesaplandı. Yapılan hesaplamalar göstermiştir ki Ta element ilavesi ile malzemenin oksitlenme oranı azalmıştır.

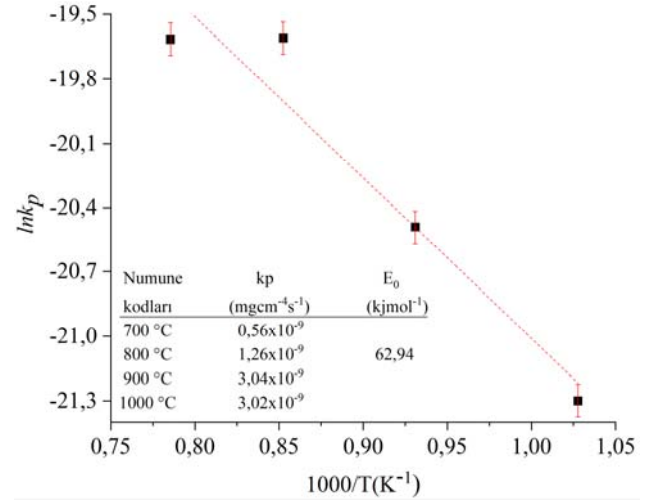
Elementlerin son yörüngelerindeki elektron konfigürasyonu incelendiğinde, Ta elementinin Cu ve Al elementlerine göre elektron vermesi daha zor olduğu görülmüştür. CuAlTa alaşımındaki elementlerin son yörüngelerindeki elektron dizilimi incelendiğinde, Cu: 4s² 3d⁹ iken bir elektronunu d orbitaline verip 4s¹ 3d² şeklinde kararlı yapıya geçer ve bileşiklerde bir elektron vermeyi tercih eder. Al elementi son yörüngede 3s²3p¹ elektron dizilimine sahip olması nedeniyle üç elektron vermeye meyillidir. Ta elementi ise 6s² 5d³ elektron dizilimi ile beş elektron vermeyi tercih ettiği bilinir. O elementi ise 1s² 2s²2p⁴ elektron konfigürasyonu ile elektron almaya meyillidir. Elementlerinin son yörüngelerindeki elektron konfigürasyonundan elektron verme durumları Ta > Al > Cu şeklinde sıralanır. Son yörüngelerdeki elektron konfigürasyonunda da görüldüğü gibi CuAlTa alaşımında Ta elementinin Cu ve Al elementlerine göre daha zor elektron vermesi, oksitlenme davranışına olumlu katkı sağlamıştır.



Şekil 3. Farklı sıcaklıklarda 60 dk. izotermal oksitlenmeye tabi tutulan numunelerin kütle kazancı (Mass gain of the samples exposed to isothermal oxidation for 60 min. at different temperatures)

Alaşımın Eş. 2 kullanılarak hesaplanan, yüzey oksitlenmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi (E_0) 62,94 kJmol⁻¹ olarak bulundu. Çalışmamızda ki aynı üretim tekniği ile (ark-ergitme) üretilen CuAlNiFe [32] ve CuAlFeCo [33] alaşımların E_0 değerleri sırasıyla 58,66 ve 83,06 kJ.mol⁻¹

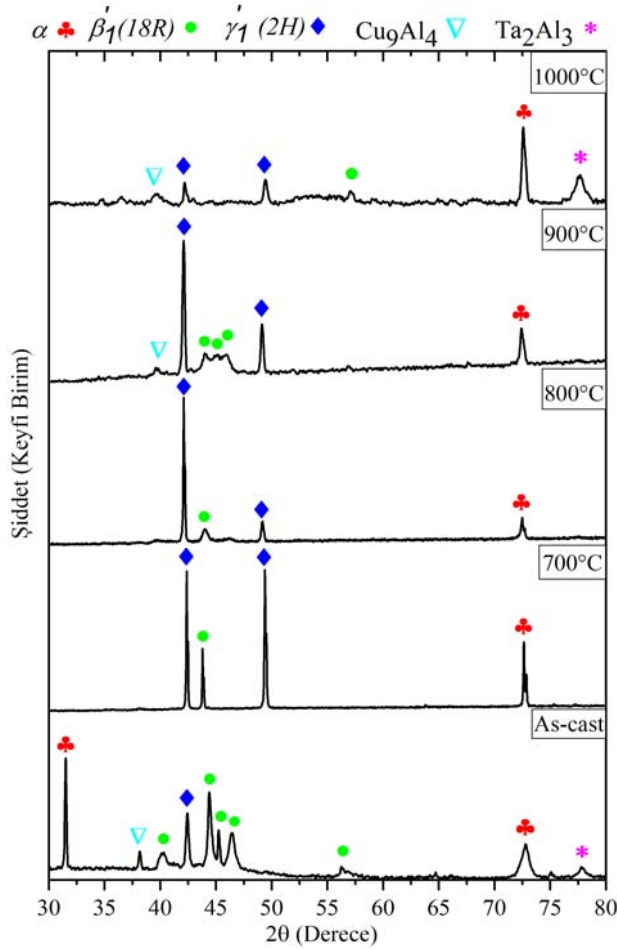
olarak bulunmuştur. CuAlTa alaşımı ile CuAlNiFe ve CuAlFeCo alaşımlarının E_0 değerleri karşılaştırıldığında, Ta elementinin Co elementine göre oksitlenme davranışının daha iyi, Ni ve Fe elementlerine göre ise benzer oksitlenme davranışı sergilediği görüldü. CuAl-esaslı alaşımlara eklenen Ta elementi ile üretilen alaşımların, Nb, Cr, Ti, Hf, Ni ve Co elementleri ile üretilen alaşımlara göre oksitlenmeye karşı daha dirençli olduğu belirlendi.



Şekil 4. 700°C-1000°C sıcaklık aralığında parabolik oksidasyon sabiti (k_p) için Arrhenius eğrisi (Arrhenius' curve for the parabolic oxidation constant (k_p) in a temperature range of 700°C-1000°C.)

Oksitlenmemiş ve 700°C-1000°C aralığında oksitlenen alaşımların, oksitlenme ile değişebilecek fazlarını belirlemek için X-ışını analizi yapıldı ve sonuçlar Şekil 5'de verildi. Alaşım için karşılık gelen her pik literatür kullanılarak indekslendi [8, 21, 30]. Ana alaşım numunesinin X-ışını desenlerinde $\alpha(9R)$, $\beta'_1(18R)$ ve $\gamma'_1(2H)$ fazlarının baskın olduğu görüldü. Oksitlenme ile $\alpha(9R)$ ve $\beta'_1(18R)$ fazlarının şiddetlerinin azaldığı, $\gamma'_1(2H)$ martensit fazının şiddetinin ise arttığı gözlemlendi. $\gamma_2(Cu_9Al_4)$ fazının 567°C'den sonra matris içerisindeki çözünen Al içeriğinin azalmasına ve böylece kimyasal kompozisyondaki değişimlere sebep olduğu bilinir [34]. Çalışmamızda 565°C'de gözlenen pikten sonra meydana gelebilecek değişimler, düzenli-düzensiz homojen reaksiyonlar şeklinde olabileceği ve böylece çekirdeklenme, büyüme ve sürekli atomik değişimlere sebep olabileceği bilinir [18]. Atomik değişimler ile $\gamma_2(Cu_9Al_4)$ ve Ta_2Al_3 fazlarının 567°C'den sonra kararlı durumlarda gözlenmesi mümkündür. Nitekim 700°C ve 800°C'de oksitlenen alaşım numunelerinde kaybolan $\gamma_2(Cu_9Al_4)$ faz pikinin, 900°C ve 1000°C'de yeniden varlığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde Ta_2Al_3 faz pikinin de 700°C, 800°C ve 900°C'de kaybolup 1000°C'de yeniden gözlenmesi kararlılığın sebeplerinden olabilir. Oksitlenme ile Al atomlarının O atomlarına hızlı nüfus etme yatkınlığı, $\gamma_2(Cu_9Al_4)$ ve Ta_2Al_3 fazlarının düzensiz davranış sergilemesine neden olan bir başka faktördür. Özellikle 1000°C'deki oksitlenme esnasında Al atomlarının matris içerisinde hareketlenmesi Ta_2Al_3 faz pikinin yeniden var

oluşmasına katkı sağlayabileceği de düşünülmektedir. Artan sıcaklık ile oluşan oksitlenme ve matris içerisindeki değişimlerin X-ışını desenlerinde 44-47° arasında görülen $\beta'_1(18R)$ faz yarımalarında da değişimlere neden olmuştur. Ana numunede açıkça görülen $\beta'_1(18R)$ faz yarımalarının artan sıcaklık ve oksitlenme ile tek bir faz şeklinde oluştuğu görülmüştür. 900°C'de tekrar küçük yoğunluklu pik şeklinde oluşan $\beta'_1(18R)$ fazı, 1000°C'de ise kaybolduğu belirlenmiştir. Artan oksitlenme sıcaklığı ile pik şiddetlerinde azalışlar meydana gelmiştir ve daha sonra kaybolan pikler olmuştur. Bu değişimler SEM görüntülerinde görüleceği gibi martensit faz yapılarının oksit tabakalarının alt bölgesinde kalmasından kaynaklandığını göstermiştir.



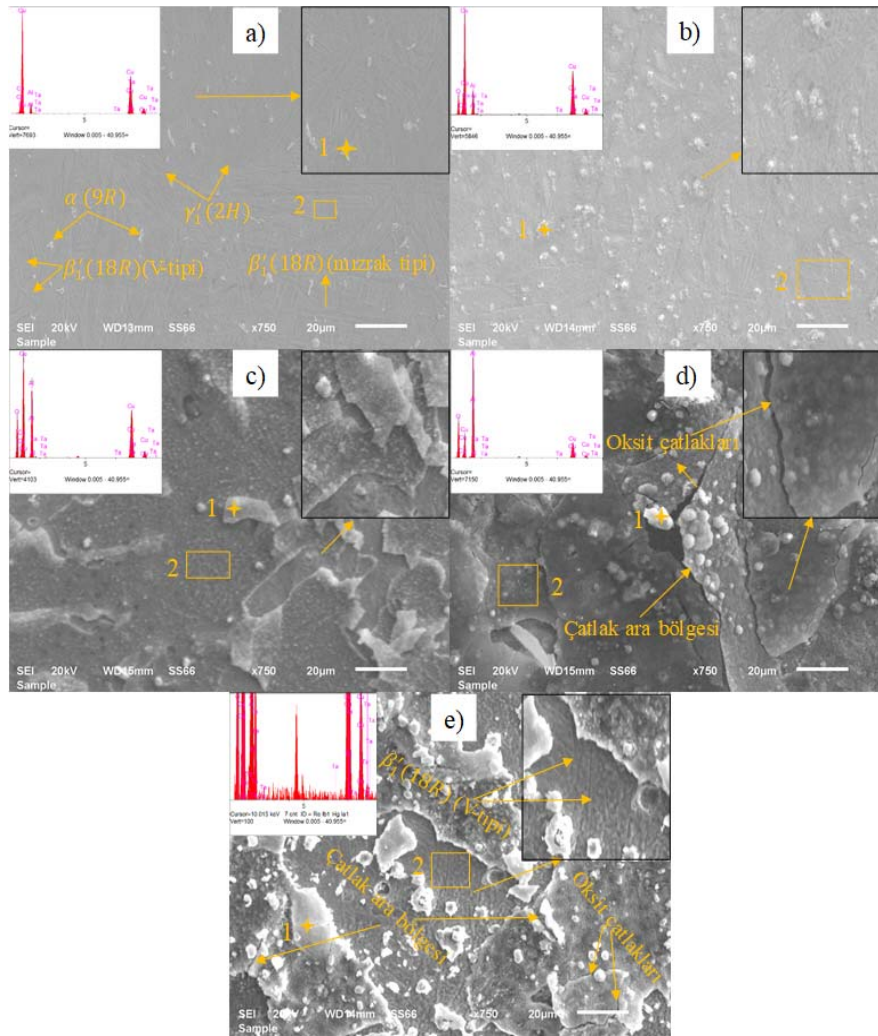
Şekil 5. Alaşımın 30-80° aralığındaki XRD kırınım deseni (XRD diffraction pattern of the alloy in the 30-80° range)

Oksitlenmemiş (Ana numune) ve oksitlenmiş alaşımların yüzey SEM-EDX fotoğrafları Şekil 6'da verildi. Ana numunesinin Şekil 6a'daki SEM fotoğrafında $\beta'_1(18R)$, $\gamma'_1(2H)$ ve $\alpha(9R)$ fazlarının baskın olduğu belirlendi. Martensit yapıları oluşturan $\beta'_1(18R)$ fazlarının V-tipi ve mızrak (iğnemi) tipi olarak iki farklı martensit fazlarından oluştuğu görüldü [2]. Diğer bölgelerden daha açık kontrastta olan $\alpha(9R)$ fazlarının varlığı da X-ışınlarında olduğu gibi SEM görüntülerinde de belirlendi. 700°C'de oksitlenmeye

tabii tutulan alaşım numunesinin SEM görüntüleri Şekil 6b'de verilmiştir. Oksitlenme ile martensit fazların oksitlenerek yüzeyde ki görüntülerinin belirsizleştiği, $\alpha(9R)$ faz yapılarının ise büyüdüğü gözlemlendi. Şekil 6c'de verilen 800°C'deki oksitlenmiş alaşım numunesinin yüzeyinde ise oksit tabakalarının giderek arttığı, martensit faz plakalarının ise oksit tabaka aralarında neredeyse kaybolduğu görüldü. $\alpha(9R)$ faz yapılarının ise bazı bölgelerde oksit tabakalarının altında kalmasına rağmen bazı bölgelerde ise varlığının olduğu açıktır. 900°C'deki oksitlenme sıcaklığında $\alpha(9R)$ yapılarının yeniden büyüdüğü, yüzeydeki oksit tabakalarının ise martensit plakaların yüksek sıcaklıklarda artan ısı enerjisi ile genleştiği ve kabartı şeklinde çatlaklar oluşturup, yüzeye doğru kıvrıldığı Şekil 6d'deki SEM görüntülerinden anlaşıldı. Son oksitleme sıcaklığı olan 1000°C'deki SEM görüntüsünde ise oksitlenen alaşımın yüzeyinde O atomlarının nüfus ettiği, $\alpha(9R)$ faz yapılarının büyüdüğü ve giderek parlak bir kontrasta dönüştüğü gözlemlendi. Martensit fazların ise aslında var olduğu ancak oksit tabakaları ile kaplandığı belirlendi. Oksitlenen alaşım numunelerinin DSC ölçümlerinde dönüşüm sergilemesi de yüzeyin oksitlenmesine karşın martensit fazların aslında var olduğunu gösterir. X-ışını analizlerinde özellikle $\beta'_1(18R)$, $\gamma'_1(2H)$ ve $\alpha(9R)$ fazlarında ki değişimlerin de SEM analizleri ile uyumlu olması da önemli bir başka sonuçtur.

Alaşım numunelerinin yüzeyinden alınan EDX (Kimyasal Analiz) analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Ana numunenin yüzeyindeki tüm bölgeden alınan EDX sonuçların elde edilen elementlerin kimyasal oranlarının hazırlanmış olduğumuz kimyasal oranlara yakın değerlerde çıkmıştır. Alaşım yüzeyinde ki topak benzeri 1 numaralı parlak bölgenin EDX sonucunda, Ta atom ağırlıklı bölge görüldü. EDX analizi ile 1 numaralı Ta elementince zengin bölgenin, XRD ve SEM analizlerinde belirtilen $\alpha(9R)$ fazının olduğu belirlendi. Martensit plakaların yoğun olduğu 2 numaralı bölgede belirlenen Cu, Al ve Ta atom oranlarının tüm bölge yüzeyinden alınan EDX analizi ile benzer olduğu görüldü. Hazırlanan alaşım ile martensit plakalarda ki element oranlarının yakın olması, tüm yüzeyde olduğu gibi martensit plakalarda da elementlerin homojen olarak dağıldığı gösterir.

Oksitlenme sıcaklığının 700°C olduğu EDX analizinde ise Cu element miktarının azaldığı, O element miktarının ise arttığı görüldü. Yüzeyde biriken O atomları Cu, Al ve Ta atomları ile sırasıyla Cu_4O_3 , Al_2O_3 , TaO_2 ve Ta_2O_5 oksit bileşiklerini oluşturduğu bilinmektedir [1, 35]. Ta element miktarının 1 numaralı bölgede yoğun olması, bu elementin oksitlenmeye karşı dirençli olduğunu gösterdi. Aynı bölgede Cu ve Al atomlarının azalması bu elementlerin oksit bileşikleri oluşturarak oksitlenmeye meyilli olduğu anlamını taşır. 2 numaralı bölgedeki elementlerin atom oranları ise tüm bölgede ki atom oranlarına benzer sonuç vermiştir. Bu sonuç, O atomlarının tüm yüzeyde olduğu martensit plakalarında da aynı oranlarda nüfus ettiği anlamını taşır. 800°C'de oksitlenmiş alaşım numune yüzeyinin EDX sonuçlarından O atom miktarının giderek arttığı, buna karşın alaşımın yüksek miktarda içerdiği Cu atomlarının ise



Şekil 6. Alaşımın SEM-EDX görüntüleri a) Ana numune, b) 700°C, c) 800°C, d) 900°C ve e) 1000°C'deki (SEM-EDX image of alloy at a) as-cast, b) 700°C, c) 800°C, d) 900°C and e) 1000°C)

Tablo 1. Ana ve oksitlenmiş numunelerin EDX analiz sonuçları (EDX analysis results of as-cast and oxidized alloy samples)

Alaşım Numuneleri	Bölge	Cu	Al	Ta	O
Ana Numune	Tüm Bölge	87,33	9,34	3,33	-
	1	53,57	7,47	38,96	-
	2	87,50	9,72	2,78	-
700°C	Tüm Bölge	67,87	13,65	3,22	15,26
	1	18,96	5,50	54,25	21,29
	2	69,40	12,93	2,40	15,27
800°C	Tüm Bölge	51,48	23,41	3,06	22,05
	1	49,23	21,56	2,41	26,80
	2	48,33	24,33	2,59	24,75
900°C	Tüm Bölge	25,30	41,48	2,43	30,79
	1	3,65	52,27	0,66	43,42
	2	25,52	40,56	1,72	32,20
1000°C	Tüm Bölge	31,19	37,02	5,03	26,76
	1	20,92	47,38	1,89	29,81
	2	59,76	19,56	7,54	13,14

oksidlenerek azaldığı görüldü. Diğer bölgelerden daha parlak yapıda olan ve $\alpha(9R)$ faz yapısını temsil eden 1 numaralı bölgede ise Ta miktarının azalıp O miktarının arttığı belirlendi. Ta element miktarınca zengin olan $\alpha(9R)$ fazının

XRD ve SEM analizlerindeki değişimi EDX analizinde de görülmüş ve O atomlarının giderek fazın yüzeyini kapladığı sonucuna varıldı. 2 numaralı bölgede ise diğer bölgelerde olduğu gibi Al element miktarının arttığı görüldü. Bu artış

Al atomlarının O atomları ile Al_2O_3 oksit bileşiği oluşturmaya devam ettiğini gösterir. $900^\circ C$ 'deki tüm bölgeden alınan EDX sonuçlarında oksitlenme devam etmiştir. $800^\circ C$ 'den sonra artan Al element miktarı $900^\circ C$ 'de de artmaya devam etmiştir. Özellikle $\alpha(9R)$ fazının olduğu 1 numaralı bölgede Ta elementi yerine Al ve O element miktarları zenginleşmiş ve Al_2O_3 faz bileşiğinin miktarının oldukça yükseldiği düşünülmektedir. 2 numaralı bölgede ise Cu ağırlıklı martensit plakaların yüzeyini tamamen O atomlarının çevrelediği anlaşılmaktadır. Son oksitlenme sıcaklığında ise $900^\circ C$ 'ye göre O atom miktarının azalması, alaşım yüzeyinin oksitlenmeye doyduğunu gösterir. Ayrıca $900^\circ C$ 'de alaşım yüzeyinde oksitlenmeden kaynaklanan kabarmaların arasındaki çatlaklarda oksitlenmemiş yeni bölgelerin oluştuğu belirlendi. Çatlakların arasındaki oksitlenmemiş bölgelerin olması $1000^\circ C$ 'de oksitlenmeye başlayan alaşım numunesinde oksitlenme oranının değişmesine neden olduğu azalan O atom miktarlarından görüldü. Böylece 2 numaralı bölgede (çatlakların ara bölgesi) Cu, Al ve Ta atom miktarının arttığı O atomlarının ise azaldığı belirlendi.

XRD analizlerinde görüldüğü gibi oksitlenme sıcaklığının artmasıyla kaybolan $\gamma_2(Cu_9Al_4)$ ve Ta_2Al_3 fazlarının yeniden oluşmuştur. Ayrıca $1000^\circ C$ 'deki 1 numaralı bölgede Al atomları diğer oksitlenme sıcaklıklarında olduğu gibi artmıştır. Bu artış $565^\circ C$ 'de oluşan matris içerisinde ki kararsız durumunun devam etmesiyle ilişkili olduğunu düşündürmektedir.

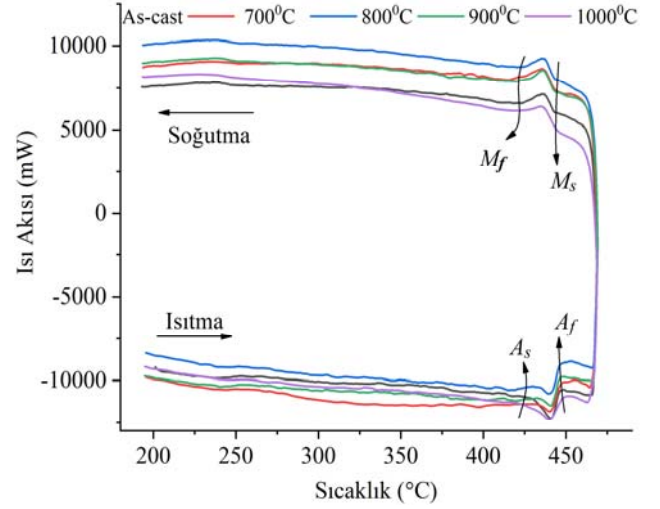
Ana ve oksitlenmiş alaşım numunelerin N_2 gaz ortamında ve $20^\circ C/dk$ ısıtma \leftrightarrow soğutma hızında alınan DSC eğrileri Şekil 7'de verilmiştir. Alaşım numunelerinin $440^\circ C$ civarında martensit dönüşüm sergilemesi CuAlTa materyalinin yüksek sıcaklıklı şekil hatırlamalı alaşım (YSSHA) grubunda yer almasını sağlar. Oksitlenme ile alaşım numunelerindeki austenit ve martensit dönüşümlerin bozulmadığı ve yüzey oksitlenmesi ile şekil hatırlama özelliğinin korunduğu Şekil 7'de ki DSC eğrilerinden anlaşılmaktadır. Ancak yüzeydeki oksit tabakalarının dönüşüm sıcaklıklarına ($A_s, A_f, A_p, M_s, M_f, M_p$) etki ederek küçük değişimlere neden olduğu ise Tablo 2'de verilen değerlerden belirlendi.

Elde edilen DSC piklerinin, DSC yazılım programı sayesinde ısıtma \leftrightarrow soğutma boyunca gözlenen austenit ve martensit fazların entalpi değişimleri ($\Delta H^{A \rightarrow M}$ ve $\Delta H^{M \rightarrow A}$) analiz edildi ve Tablo 3'de değerleri verildi. Elde edilen A_f ve M_s faz dönüşüm sıcaklıklarından; Eş. 3 kullanılarak denge sıcaklığı (T_0) ve Eş. 4 kullanılarak austenit ve martensit piklerin entropi ($\Delta S^{A \rightarrow M}$ ve $\Delta S^{M \rightarrow A}$) değerleri hesaplandı [23].

$$T_0 = 1/2 (A_f + M_s) \quad (3)$$

$$\Delta S^{A \leftrightarrow M} = \Delta H^{A \leftrightarrow M} / T_0 \quad (4)$$

Martensit fazın Gibbs serbest enerjisi, entropi ve entalpi olmak üzere; entropi ve entalpi değişimi bakımından T_0 aşağıdaki Eş. 5'ten ifade edilebilir [36]:



Şekil 7. Alaşımın ana ve $700^\circ C$, $800^\circ C$, $900^\circ C$, $1000^\circ C$ sıcaklıklarında oksitlenen numunelerin DSC eğrileri (DSC curves of the as-cast and oxidized alloy samples at temperatures of $700^\circ C$, $800^\circ C$, $900^\circ C$, $1000^\circ C$)

$$T_0 = \frac{\Delta H^{M \rightarrow A}}{\Delta H^{M \rightarrow A}} = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M}}{\Delta H^{A \rightarrow M}} \quad (5)$$

Serbest enerji farkı, faz dönüşümü için gerekli olan sürücü kuvvet olarak adlandırılır. Sürücü kuvvet, difüzyon gibi bir reaksiyonun arkasındaki itici güçtür. Sürücü kuvvet genellikle tane büyümesi, çekirdeklenme veya bir faz dönüşümünün oluşmasını sağlamaktadır [37, 38]. Aşağıda verilen Eş. 6 sayesinde, soğuma esnasında M_s sıcaklığında martensit fazın çekirdeklenmeye başlaması için ihtiyacı olan Gibbs serbest enerjisi hesaplandı [24].

$$\Delta G^{A \rightarrow M}(M_s) = \Delta G^{M \rightarrow A}(T_0) - \Delta G^{M \rightarrow A}(M_s) = -(T_0 - M_s S^M) \Delta S^{M \rightarrow A} \quad (6)$$

burada G^M , S^M ve H^M martensit fazın Gibbs serbest enerjisi, entropi ve entalpi olarak tanımlanır. Dönüşüm sırasında saklanan veya salınan elastik enerji, ileri dönüşümü engelleyecek, ancak ters dönüşüme yardımcı olacaktır [39]. Ters dönüşüm sıcaklıkları (M_s ve M_f) arasındaki fark depolanan elastik enerjinin miktarı ile orantılıdır [40]. Elastik enerji (G_e) ise Eş. 7 kullanılarak hesaplandı.

$$G_e = \Delta G^{A \rightarrow M}(M_s) - \Delta G^{A \rightarrow M}(M_f) = (M_s - M_f) \Delta S^{M \rightarrow A} \quad (7)$$

Eş. 3-Eş. 7 kullanılarak hesaplanan T_0 , $\Delta S^{A \leftrightarrow M}$, $\Delta G^{M \rightarrow A}$ ve G_e değerleri Tablo 3'de listelenmiştir.

Alaşımın termodinamik parametrelerinin ($\Delta H^{A \rightarrow M}$, $\Delta H^{M \rightarrow A}$, $\Delta S^{A \leftrightarrow M}$, $\Delta G^{A \rightarrow M}$ ve G_e) oksitlenme sonrası değiştiği belirlenmiştir. Alaşım numunelerinden $700^\circ C$ ve $900^\circ C$ 'de oksitlenme ile elastik enerjisinde azalış görülürken, $800^\circ C$ ve $1000^\circ C$ 'de oksitlenmenin ise ana numunedeki enerjisine yakın değerlerde bulunmuştur. Soğuma esnasında martensitik çekirdeklenmenin ise en

Tablo 2. Ana ve oksitlendirilmiş alaşım numunelerinin dönüşüm sıcaklıkları
(Transformation temperatures of as-cast and oxidized alloy samples)

Alaşım Numuneleri	A_s (°C)	A_p (°C)	A_f (°C)	M_s (°C)	M_p (°C)	M_f (°C)
Ana Numune	433,9	440,5	445,3	440,6	436,4	427,2
700°C	434,2	440,7	446,8	444,5	435,6	420,7
800°C	435,1	440,6	446,9	444,6	436,6	425,2
900°C	434,0	441,5	446,8	442,9	437,2	427,0
1000°C	432,7	441,1	446,3	443,1	436,8	431,1

Tablo 3. Ana ve oksitlendirilmiş alaşım numunelerinin termodinamik parametreleri
(Thermodynamic parameters of as-cast and oxidized alloy samples)

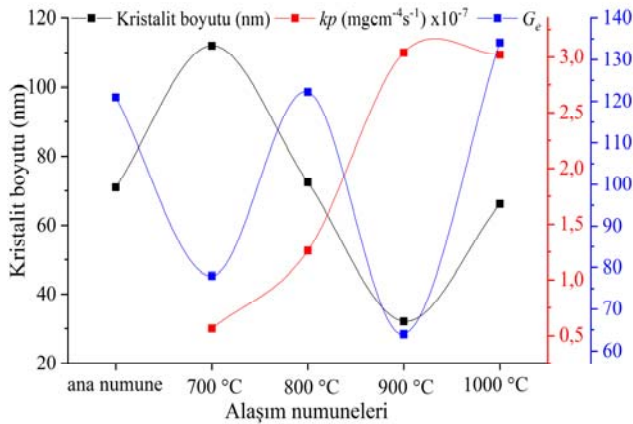
Alaşım Numuneleri	T_0 (°C)	$\Delta G^{A \rightarrow M}$ (J/kg)	G_e (J/kg)	$\Delta S^{A \rightarrow M}$ (J/kg°C)	$\Delta S^{M \rightarrow A}$ (J/kg°C)	$\Delta H^{A \rightarrow M}$ (J/kg)	$\Delta H^{M \rightarrow A}$ (J/kg)
Ana Numune	442,95	11,51	65,64	6,84	4,89	3,03	2,17
700°C	445,65	3,76	77,97	6,59	3,27	2,94	1,46
800°C	445,75	5,49	122,29	6,30	4,77	2,81	2,13
900°C	444,85	6,57	63,97	4,02	3,37	1,79	1,50
1000°C	444,70	22,77	134,11	11,17	14,23	4,97	6,33

kolay 700°C'deki oksitlenmiş numune de olduğu $\Delta G^{A \rightarrow M}$ değerinden görülür. Yüksek sıcaklıklarda alaşıma aktarılan ısı enerjisi ile depolanan elastik enerjinin değişime uğradığını ancak 565°C'de matris içerisindeki kararsız davranışın elastik enerjilerinin de düzensiz davranışlar sergilediği görülmüştür.

XRD sonucu, alaşımların kristalin boyutu (D) gibi kristal yapı parametreleri hakkında daha fazla bilgi verir. Scherrer'in modeli, yarı maksimumda tam genişliğe ($FWHM$ (B)), X-ışınının dalga uzunluğuna (k) ve radyan cinsinden açı (h) değerine dayanmaktadır ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir [41-42];

$$D = K\lambda/B \cos \theta \quad (8)$$

burada K , Scherrer sabitidir, en iyi yaklaşım değeri 0.9'dur. λ , kullanılan x-ışını kaynağının dalga boyudur ($\lambda_{K\alpha}$ (Cu) = 1.5406Å) ve B Bragg açısını temsil eder.

**Şekil 8.** Alaşımın ana ve oksitlenmeye maruz kalan numunelerinin değişen kristalin boyutu ve elastik enerjisi
(Changing crystallite size and elastic energy of the as-cast and oxidized alloy samples)

Şekil 8'de numunelerin oksitlenme sabiti, kristalin boyutu ve elastik enerjinin değişimi verilmiştir. 700°C'de neredeyse iki kat artan kristal boyutu 800°C ve 900°C'de azalmaya başladı. $\alpha(9R)$ faz tanelerinin oksitlenme ile 900°C'den sonra yeniden büyümesi, kristalin boyutunun artmasına sebep oldu. Oksitlenmenin artması, kristalin boyutunun azalıp artması elastik enerjide ise düzensiz davranışların sergilenmesine neden olduğu görüldü.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Oksidasyon işlemi ile Cu-9Al-5Ta YSSHA'nın oksidasyon davranışları, faz bileşenleri, mikroyapısal özellikleri ve termodinamik parametreleri incelendi ve elde edilen sonuçlar aşağıda sıralandı:

- CuAl-alaşımına ilave edilen Ta elementi ile $\alpha(9R)$, $\gamma_1(2H)$, $\beta'_1(18R)$, $\beta_1(DO_3)$, $\gamma_2(Cu_9Al_4)$, $\beta(A2)$ ve $\alpha_2(3R)$ faz yapıları ve reaksiyona başlama sıcaklıkları artmıştır.
- Oksitlenmenin 600°C'den sonra arttığı 900°C'de ise dengelendiği belirlenmiştir. Alaşımın yüksek sıcaklıklara kadar oksitlenmeye dirençli olduğu ve aynı zamanda Ta elementinin oksitlenmeye karşı Nb, Cr, Ti, Hf, Co elementlerinden daha dirençli olduğu oksitlenme sabitleri ve oksitlenme için gerekli olan aktivasyon enerjilerinden görülmüştür.
- Artan sıcaklık ile O atomlarının difüzyonu $\alpha(9R)$ fazının matris içerisinde çökme ve ayrışmalara sebep olduğu ve böylece kararsız durumda olmasına neden olmuştur. Martensit fazların ise O atomlarının difüzyona uğraması martensit plakaların genişlemesine ve böylece pik yoğunluklarının değişmesine sebep olmuştur.
- SEM-EDX görüntülerinden oksit tabakalarının artan O difüzyonu ile martensit plakaların genişlemesine oksit kabartıları ve çatlaklarını oluşturmuştur. $\alpha(9R)$ fazının kararsız durumu EDX sonuçlarından da görülmüştür. $\alpha(9R)$ fazının kimyasal bileşenlerinin artan sıcaklık ile değişmesi kararsız durumun sonuçlarındandır.

- Kristalin boyutunun, $\alpha(9R)$ faz tanelerinin artan oksitlenme sıcaklıkları ile büyümesi sonucu arttığı, ilerleyen sıcaklıklarda oksit tabakalarının yüzeyde oluşmasıyla azaldığı ve 900°C 'den sonra oksit tabakalarının yüzeydeki çatlakları ile $\alpha(9R)$ faz tanelerinin büyümesiyle yeniden arttığı görüldü.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Saud S.N., Hamzah E., Bakhsheshi-Rad H., and Abubakar T., Effect of Ta additions on the microstructure, damping, and shape memory behaviour of prealloyed Cu-Al-Ni shape memory alloys, *Scanning*, 2017 2017.
2. Aydoğdu Y., Kürüm F., Kök M., Yakinci Z.D., and Aydoğdu A., Thermal properties, microstructure and microhardness of Cu-Al-Co shape memory alloy system, *Trans. Indian Inst. Met.*, 67 (4), 595-600, 2014.
3. Alaneme K.K. and Okotete E.A., Reconciling viability and cost-effective shape memory alloy options—A review of copper and iron based shape memory metallic systems, *Eng. Sci. Technol. an Int. J.*, 19 (3), 1582-1592, 2016.
4. Qader I.N., Kök M., and Dağdelen F., Effect of heat treatment on thermodynamics parameters, crystal and microstructure of (Cu-Al-Ni-Hf) shape memory alloy, *Physica B*, 553 1-5, 2019.
5. Elibol Ç., Superelastic anisotropy and meso-scale interface regions in textured NiTi sheets, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (4), 2109-2119, 2021.
6. Cederström J. and Van Humbeeck J., Relationship between shape memory material properties and applications, *Le Journal de Physique IV*, 5 (C2), C2-335-C2-341, 1995.
7. Silva R., Paganotti A., Gama S., Adorno A., Carvalho T., and Santos C., Investigation of thermal, mechanical and magnetic behaviors of the Cu-11% Al alloy with Ag and Mn additions, *Mater. Charact.*, 75 194-199, 2013.
8. Ercan E., Dagdelen F., and Qader I., Effect of tantalum contents on transformation temperatures, thermal behaviors and microstructure of CuAlTa HTSMAs, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 139 (1), 29-36, 2020.
9. Milhorato F. and Mazzer E., Effects of aging on a spray-formed Cu-Al-Ni-Mn-Nb high temperature shape memory alloy, *Mater. Sci.Eng., A*, 753 232-237, 2019.
10. Kheirikhah M.M., Rabiee S., and Edalat M.E. A review of shape memory alloy actuators in robotics. in *Robot Soccer World Cup. 2010*. Springer.
11. Derby S., Sreekumar M., Nagarajan T., Singaperumal M., Zoppi M., and Molfino R., Critical review of current trends in shape memory alloy actuators for intelligent robots, *Industrial Robot: An International Journal*, 2007.
12. Furuya Y. and Shimada H., Shape memory actuators for robotic applications, *Mater. & Des.*, 12 (1), 21-28, 1991.
13. Simsek D., Colak N.Y., Simsek I., and Ozyurek D., Dry Sliding Wear Behaviors of Iron Addition to Nickel-Aluminum Bronze Produced by Mechanical Alloying, *Trans. Indian Inst. Met.*, 73 (2), 319-326, 2020.
14. Abdelgnei M., Omar M., Ghazali M., Mohammed M., and Rashid B., Dry sliding wear behaviour of thixoformed Al-5.7 Si-2Cu-0.3 Mg alloys at high temperatures using Taguchi method, *Wear*, 442 203134, 2020.
15. Shaik M.A. and Golla B.R., Two body abrasion wear behaviour of Cu-ZrB2 composites against SiC emery paper, *Wear*, 203260, 2020.
16. Vajpai S., Dube R., and Sangal S., Application of rapid solidification powder metallurgy processing to prepare Cu-Al-Ni high temperature shape memory alloy strips with high strength and high ductility, *Mater. Sci.Eng., A*, 570 32-42, 2013.
17. Sutou Y., Omori T., Wang J., Kainuma R., and Ishida K., Characteristics of Cu-Al-Mn-based shape memory alloys and their applications, *Mater. Sci.Eng., A*, 378 (1-2), 278-282, 2004.
18. Carvalho T., Adorno A., Magdalena A., and Silva R., Influence of Ag additions on the activation energy for the reverse eutectoid reaction in Cu-Al alloys, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 106 (2), 333-338, 2011.
19. Prashantha S., Mallikarjun U., and Shashidhara S., Effect of ageing on shape memory effect and Transformation Temperature on Cu-Al-Be shape memory alloy, *Procedia Mater. Sci.*, 5 567-574, 2014.
20. Dagdelen F., Aldalawi M., Kok M., and Qader I., Influence of Ni addition and heat treatment on phase transformation temperatures and microstructures of a ternary CuAlCr alloy, *Eur. Phys. J. Plus*, 134 (2), 66, 2019.
21. Wang C., Su Y., Yang S., Shi Z., and Liu X., A new type of Cu-Al-Ta shape memory alloy with high martensitic transformation temperature, *Smart mater. struct.*, 23 (2), 025018, 2013.
22. Silva R., Paganotti A., Adorno A., Santos C., and Carvalho T., Characteristics of the Cu-18.84 at.% Al-10.28 at.% Mn-1.57 at.% Ag alloy after slow cooling from high temperatures, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 121 (3), 1233-1238, 2015.
23. Kök M., Qader I.N., Mohammed S.S., Öner E., Dağdelen F., and Aydogdu Y., Thermal stability and some thermodynamics analysis of heat treated quaternary CuAlNiTa shape memory alloy, *Mater. Res. Express*, 7 (1), 015702, 2019.
24. Qader I.N., Ercan E., Faraj B.A.M., Kok M., Dagdelen F., and Aydogdu Y., The Influence of Time-Dependent Aging Process on the Thermodynamic Parameters and Microstructures of Quaternary Cu 79-Al 12-Ni 4-Nb 5 (wt%) Shape Memory Alloy, *Iran. J. Sci. Technol., Trans. Sci.*, 44 (3), 903-910, 2020.
25. Mohammed S.S., Kok M., Qader I.N., Kanca M.S., Ercan E., Dağdelen F., and Aydoğdu Y., Influence of Ta Additive into Cu 84- x Al 13 Ni 3 (wt%) Shape Memory Alloy Produced by Induction Melting, *Iran. J. Sci. Technol., Trans. Sci.*, 44 (4), 1167-1175, 2020.
26. Santos C., Adorno A., Stipcic, M., Cuniberti A., Souza J., Bessa C., and Silva R., Effects of Ag presence on phases separation and order-disorder transitions in Cu-

- xAl-Mn alloys, *Mater. Chem. and Phys.*, 227 184-190, 2019.
27. Soliman H. and Habib N., Effect of ageing treatment on hardness of Cu-12.5 wt% Al shape memory alloy, *Indian J. Phys.*, 88 (8), 803-812, 2014.
 28. Pilz C., Matsumura E., Paganotti A., Cornejo D., and Silva R., Microstructure and phase stability of CuAlMnAgZr multicomponent alloys, *Mater. Chem. and Phys.*, 241 122343, 2020.
 29. Adorno A. and Silva R., Isothermal decomposition kinetics in the Cu-9% Al-4% Ag alloy, *J. Alloys Compd.*, 375 (1-2), 128-133, 2004.
 30. Souza J., Modesto D., and Silva R., Thermal behavior of the as-cast Cu-11Al-10Mn alloy with Sn and Gd additions, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 138 (5), 3517-3524, 2019.
 31. Kök M., Ata Ş., and Yakinci Z.D., CuAl bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda sıcaklığa bağlı oluşan oksitlenme özelliklerinin incelenmesi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20 (2), 157-163, 2018.
 32. Kök M. and Yıldız K., Oxidation parameters determination of Cu-Al-Ni-Fe shape-memory alloy at high temperatures, *Appl. Phys. A*, 116 (4), 2045-2050, 2014.
 33. Yıldız K., Yüksek-Sıcaklık Cu-Al-Fe-Co Şekil Hatırlamalı Alaşımının İzotermal Oksidasyon Davranışının İncelenmesi, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28 (2), 201-206, 2016.
 34. Silva R., Machado E., Adorno A., Magdalena A., and Carvalho T., Completeness of β -phase decomposition reaction in Cu-Al-Ag alloys, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 109 (2), 927-931, 2012.
 35. Gao S., He B., Zhou L., and Hou J., Effects of Ta on the high temperature oxidation behavior of IN617 alloy in air, *Corrosion Science*, 170 108682, 2020.
 36. Callister W.D. and Rethwisch D.G., *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. 2020: John Wiley & Sons.
 37. Callister W.D. and Rethwisch D.G., 'Magnetic properties' *Materials science and engineering: an introduction*. Vol. 7. 2007: John Wiley & sons New York.
 38. Acar E. and Aydın M., Şekil hafıza davranışlarının termodinamiği, *Politeknik Dergisi*, 21 (1), 201-211, 2018.
 39. Callister W.D. and Rethwisch D.G., *Callister's Materials science and engineering: an introduction*., John Wiley & Sons., 2020.
 40. Kök M., Al-Jaf A.O.A., Çirak Z.D., Qader I.N., and Özen E., Effects of heat treatment temperatures on phase transformation, thermodynamical parameters, crystal microstructure, and electrical resistivity of NiTiV shape memory alloy, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 139 (6), 3405-3413, 2020.
 41. Elrasasi T., Dobróka M., Daróczy L., and Beke D., Effect of thermal and mechanical cycling on the elastic and dissipative energy in CuAl (11.5 wt%) Ni (5.0 wt%) shape memory alloy, *J. Alloys Compd.*, 577, 517-520, 2013.
 42. Scherrer P. and Nachricht G., *Gesell.* 2, 98 (1918), Google Scholar A. Patterson, *Phys. Rev.*, 56 978, 1939.

