ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TİTANYUM KATKILAMALI NiMnIn MANYETİK ŞEKİL HAFIZA ALAŞIMLARININ ELDE EDİLMESİ VE MARTENSİTİK FAZ GEÇİŞİ - KALORİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Tugay KARABACAK

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Tugay KARABACAK tarafından hazırlanan **'Titanyum Katkılamalı NiMnIn Manyetik Şekil Hafıza Alaşımlarının Elde Edilmesi ve Martensitik Faz Geçişi - Kalorik Özelliklerinin Araştırılması'** adlı tez çalışması 04/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ş.Barış EMRE
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof.Dr. Abdullah YILDIZ
Yıldırım Beyazıt Üniversitesi / Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof.Dr. Tülay SERİN
Ankara Üniversitesi / Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Doç.Dr. Ş.Barış EMRE
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof.Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdür Vekili

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

04/09/2019



Tugay KARABACAK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TİTANYUM KATKILAMALI NiMnIn MANYETİK ŞEKİL HAFIZA ALAŞIMLARININ ELDE EDİLMESİ VE MARTENSİTİK FAZ GEÇİŞİ - KALORİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Tugay KARABACAK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Barış EMRE

Bu tez çalışmasında NiMnIn alaşımına Ti katkılamaları ile MMSMA (metamanyetik şekil hafıza alaşımı) olarak gösterdikleri büyük manyetizasyon değişimi, MFIS (manyetik alanla indüklenen gerilme) değerini ve manyetokalorik özelliklerini kaybetmeden hatta artırarak oda sıcaklığı yakınlarına taşımak ve histerisisi az malzemeler üretmek amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda NiMnIn alaşımlarının yapısal geçiş sıcaklıklarının Ti katkılanması ile ayarlanması, manyetotermal ve manyetokalorik özelliklerinin belirlenmesi üzerine çalışılmıştır. $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ malzemesi ark ergitme yöntemiyle üretilmiş ve sırasıyla elementel analiz (EDX), ısısal özellikleri (DSC), sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri yapılmıştır. Isısal özellikleri DSC yöntemi ile incelenmiş ve elde edilen verilerden kompozisyon, ısısal özellikler, faz geçiş özelliklerini karakterize eden geçiş sıcaklıkları, faz dönüşüm entropisi belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında ayrıca malzemenin sabit manyetik alanlar altında (100 Oe, 1 T, 3 T, 5 T ve 7 T) sıcaklığa değişimine göre manyetizasyon verileri ve sabit sıcaklıkta manyetik alanın artılıp azaltılmasına (0 T- 5 T) göre manyetizasyon verileri elde edilmiştir. Daha sonra bu verilerden malzemenin manyetik alan uygulanması ile elde edilebilecek faz geçişi başlatmak için gerekli manyetik alan değeri (H_{req}) ve tamamlaması için gerekli olan manyetik alan değeri (H_{comp}) hesaplanmıştır. Son olarak malzemenin manyetik alan uygulanması ile elde edilebilecek entropi değeri (ΔS_M) hesaplanmıştır.

Eylül 2019, 71 sayfa

Anahtar Kelimeler : Manyetik Şekil Hafıza Alaşımı, Martensitik Faz Geçişi, Kalorik Özellikler

ABSTRACT

Master Thesis

INVESGITATION OF MARTENSITIC PHASE TRANSFORMATION AND CALORIC PROPERTIES OF Ti DOPED NiMnIn MAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOYS

Tugay KARABACAK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Engineering Physics

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Barış EMRE

In this thesis study, it is aimed to transfer the magnetization change (MMSMA) of NiMnIn alloy with Ti doping, the magnetic field induced strain MFI value and the magneto-caloric properties to room temperature, without losing any value or even by increasing, and to produce materials with low hysteresis. With this aim, adjustment of NiMnIn alloys' structural transition temperature with Ti doping and determination of magneto-thermal and magneto-caloric properties of NiTiMnIn alloys is studied. $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ material is produced by arc melting method and the elemental analysis, DSC, thermal magnetization and magnetic field induced magnetization measurements are done respectively. Thermal properties are inspected by DSC method and with the data obtained, the transition temperatures that characterize phase transition properties, phase transition entropy, are specified.

Moreover, for the same material in use, the magnetization data under constant magnetic fields (100 Oe, 1 T, 3 T, 5 T ve 7 T) and the magnetization data with increased and decreased magnetic field (0 T- 5 T) under constant temperature are obtained in this thesis study. Later, the required magnetic field value to start phase transition (H_{req}) and the magnetic field value to complete the transition (H_{comp}) is calculated using the data obtained. Finally, the entropy value of the material (ΔS_M) is computed.

September 2019, 71 pages

Key Words: Magnetic Shape Memory Alloy, Martensitic Phase Transformation, Caloric Properties

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilimsel araştırma yapmayı, deneysel ve teorik çalışmaların nasıl yapılacağını büyük bir sabırla öğreten ve hiçbir zaman güler yüzünü, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sn. Doç. Dr. Barış EMRE' ye (Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyimleri sayesinde bana yol gösteren, sadece lisans eğitimim süresince değil, her zaman desteğini ve sevgisini esirgemeyen, her konuda bana birçok yardımda bulunan değerli hocam Sn. Prof. Dr. Şengül KURU' ya (Ankara Üniversitesi, Fizik Bölümü Anabilim Dalı) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Manyetik ölçümlerin tamamlanmasında yardımcı olan Dr. Oğuz YILDIRIM' a (Empa-Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology) teşekkür ederim.

Her zaman yanımda ve bana her ihtiyacım olduğu anda destek olan, görüş ve deneyimleri ile verdiği destek için ablam Tuğçe KARABACAK'a teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde beni her zaman her alanda destekleyen, başarımı borçlu olduğum sevgili aileme en içten duygularımla teşekkür ederim.

Tugay KARABACAK
Ankara, Eylül 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xii**
1. GİRİŞ **1**
2. KURAMSAL TEMELLER **6**
2.1 Şekil Hafıza Alaşımları **6**
2.2 Martensitik Dönüşüm **9**
2.3 Manyetik Şekil Hafıza Alaşımları **13**
2.4 Manyetik Alanla İndüklenen Martensit Varyantının Yeniden Yönlendirilmesi **15**
2.5 Manyetik Alanla İndüklenmiş Faz Dönüşümü **18**
2.6 Metamanyetik Şekil Hafıza Etkisi **21**
2.7 SMAlarda Dönüşüm Histerisisi **22**
2.8 Manyetokalorik Etki **23**
2.9 Histerisis ve Manyetokalorik Etkiye Etkisi **31**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **33**
3.1 Ark Ergitme Yöntemi İle Örneklerin Elde Edilmesi **33**
3.2 Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX **34**
3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) **36**
3.4 Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) ile Mıknatıslanma Ölçümleri **38**
4. BULGULAR **40**
4.1 Yapısal Özellikler **40**
4.2 Manyetik Özellikler **45**
4.3 Isısal Özellikler **50**
4.4 Tekrar Yapılan Numune İçin Yapısal Özellikler **51**

4.5 Tekrar Yapılan Numune İçin Isısal Özellikler 55
4.6 Tekrar Yapılan Numune İçin Manyetik Özellikler 57
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 65
KAYNAKLAR 68
ÖZGEÇMİŞ 71

SİMGELER DİZİNİ

ΔS_M	Entropi değişimi
ΔT_{ad}	Adyabatik sıcaklık değişimi
T_C	Curie sıcaklığı
T_0	Denge sıcaklığı
M_S	Martensite başlangıç sıcaklığı
M_f	Martensite bitiş sıcaklığı
A_S	Austenite başlangıç sıcaklığı
A_f	Austenite bitiş sıcaklığı
S_E	Elektronik entropisi
$S_Ö$	Örgü entropisi
S_M	Manyetik entropisi
U	Entalpi
H	Helmholtz serbest enrjisi
F	Gibbs serbest enerjisi
S	Toplam enerji değişimi
V	Hacim
M	Mıknatıslanma
P	Basınç
B	Manyetik akı yoğunluğu
Q_M	Manyetik akı
N	Bobin dönüşleri sayısı
T	Zaman

Kısaltmalar

SMA	Şekil Hafıza Alaşımı
MKE	Manyetokalorik Etki
MMSMA	Metamanyetik Şekil Hafıza Alaşımı
MSMA	Manyetik Şekil Hafıza Alaşımı
FMSMA	Ferromanyetik Şekil Hafıza Alaşımı
MFIS	Manyetik Alanla İndüklenen Gerilme

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 En popüler akıllı malzemeler için aktivasyon gerilmesine karşı aktivasyon gerinimi 2

Şekil 1.2 Popüler akıllı malzemelerin harekete geçirme enerji yoğunluğu 2

Şekil 2.1 SMA'nın Sıcaklık Geçişleri ve Histerisis Eğrisi (Gorbet 1996) 7

Şekil 2.2 SMA'nın Hal Değişimleri (Otsuka ve Kakeshita 2002) 8

Şekil 2.3 $Fe_{24.5}Pt$ alaşımında % ağırlıkça martensit plakaların optik mikroskopik görüntüsü (Wayman ve Bhadeshia 1996) 9

Şekil 2.4 Optik mikroskop altında martensite tabakalar (Wayman ve Bhadeshia 1996) 10

Şekil 2.5 Optik mikroskopta kafes morfolojisine sahip martensitler (Wayman ve Bhadeshia 1996) 10

Şekil 2.6 Optik mikroskopta bant morfolojisine sahip martensitler (Wayman ve Bhadeshia 1996) 11

Şekil 2.7 Termoelastik (Au-Cd) ve termoelastik olmayan (Fe-Ni) martensit dönüşümü için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elektriksel direnç gelişimi (Funakubo 1987) 12

Şekil 2.8 Martensitik faz dönüşüm sıcaklığı çevresinde kimyasal serbest enerji ile martensit ve austenit sıcaklığı arasındaki ilişkiler (Funakubo 1987) 13

Şekil 2.9 Ferromanyetik şekil hafızalı alaşımlar da dahil olmak üzere çeşitli akıllı materyallerin aktivasyon frekanslarının ve aktivasyon gerilimlerinin karşılaştırılması 15

Şekil 2.10 Manyetik alan altındaki iki varyantlı bir sistemde bir martensit varyantın bittiği yerde diğerinin başlamasını gösteren şema 17

Şekil 2.11 Manyetik alan eğrisine karşı şematik mıknatıslanma. MAE, kolay eksen ve zor eksenin M-H eğrisi ile çevrili alan ile ifade edilir 17

Şekil 2.12 MAE'yi arttırmanın iki yolu: manyetizasyonun zor ekseni için kritik manyetik alanın arttırılması veya martensitin doyma manyetizasyonunun arttırılması 18

Şekil 2.13 Ni50Mn34In16 için izotermal eğrisi. Üst kısım kristalografik yapının şeması ve malzemenin manyetik fazıdır (Kainuma vd. 2008) 19

Şekil 2.14 M-H eğrisindeki Zeeman Enerji farkının şematik gösterimi. Martensit ve austenit fazı farklı doygunluk mıknatıslanma seviyesine sahiptir (Karaca vd. 2007) 21

Şekil 2.15 $Ni_{45}Mn_{36,7}Co_5In_{13,3}$'de metamanyetik şekil hafızası etkisi. Şekil değiştirme, artan manyetik alanla iyileşir. Ters alan kaynaklı martensitik dönüşüm nedeniyle 3.6T'de şiddetli bir gerilme değişimi gerçekleşir (Kainuma vd. 2008) 22
Şekil 2.16 Manyetik malzemeye uygulanan alan ile o malzemenin sıcaklığında meydana gelen değişim 23
Şekil 2.17 Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi 25
Şekil 2.18 Entropi – Sıcaklık diyagramı 26
Şekil 2.19 SMA sıcaklık geçişleri ve histerisis eğrisi 31
Şekil 2.20 Histerisis eğrisi (Gürlük 2012) 32
Şekil 3.1 Ark Ergitme Sisteminin Şeması 34
Şekil 3.2 Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi 35
Şekil 3.3 Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi Şematik Gösterimi 36
Şekil 3.4 Elektronları tarafından yayılan X ışınları 36
Şekil 3.5 DSC sürecinin şematik gösterimi 37
Şekil 3.6 Manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği 39
Şekil 4.1 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin birinci ölçüm noktası SEM görüntüsü 40
Şekil 4.2 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin birinci ölçüm noktası elementel analiz verileri 41
Şekil 4.3 Ni49TiMn36In14 örneğinin ikinci ölçüm noktası SEM görüntüsü 41
Şekil 4.4 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin ikinci ölçüm noktası elementel analiz verileri 42
Şekil 4.5 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin üçüncü ölçüm noktasının SEM görüntüsü 42
Şekil 4.6 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin birinci ölçüm noktası BSE görüntüsü 43
Şekil 4.7 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin ikinci ölçüm noktası BSE görüntüsü 43
Şekil 4.8 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin üçüncü ölçüm noktası BSE görüntüsü 44
Şekil 4.9 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin dördüncü ölçüm noktası BSE görüntüsü 44
Şekil 4.10 İlk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin 100 Oe manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği (mavi soğutma, kırmızı ısıtma yönünü göstermektedir) 46
Şekil 4.11 İlk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyon verilerinin sıcaklığa bağlı türevi (dM/dT - T) 46
Şekil 4.12 İlk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin farklı manyetik alanlar altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri 47
Şekil 4.13 İlk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin farklı sıcaklıklarda manyetik alana bağlı manyetizasyon ölçümleri 48
Şekil 4.14 İlk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin artma yönünde M(H) eğrileri 48

Şekil 4.15 İlk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin azalma yönünde M(H) eğrileri 49
Şekil 4.16 5 T manyetik alan altında entropi değişimi 49
Şekil 4.17 İlk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin DSC grafiği 50
Şekil 4.18 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin birinci ölçüm noktası elementel analiz verileri 51
Şekil 4.19 Tekrar yapılan Ni49TiMn36In14 örneğinin ikinci ölçüm noktası elementel analiz verileri 51
Şekil 4.20 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin üçüncü ölçüm noktası elementel analiz verileri 52
Şekil 4.21 Tekrar yapılan Ni49TiMn36In14 örneğinin dördüncü ölçüm noktası elementel analiz verileri 52
Şekil 4.22 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin birinci ölçüm noktası BSE görüntüleri 53
Şekil 4.23 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin ikinci ölçüm noktası BSE görüntüleri 53
Şekil 4.24 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin üçüncü ölçüm noktası BSE görüntüleri 54
Şekil 4.25 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin dördüncü ölçüm noktası BSE görüntüleri 54
Şekil 4.26 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının DSC grafiği 56
Şekil 4.27 Tekrar yapılan Ni49TiMn36In14 alaşımının 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği (1.ölçüm 57
Şekil 4.28 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği (2.ölçüm) 58
Şekil 4.29 Tekrar yapılan Ni49TiMn36In14 alaşımının 1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği 58
Şekil 4.30 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının 3 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği 59
Şekil 4.31 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının 5 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği 59
Şekil 4.32 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının 7 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği (1.ölçüm) 60
Şekil 4.33 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının 7 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği (2.ölçüm) 60
Şekil 4.34 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının 7 T ve 0.01 T manyetik alan altında manyetizasyonun karşılaştırılması 61

Şekil 4.35 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin farklı manyetik alanlar altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri 61

Şekil 4.36 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının değişen sıcaklık ve manyetik alana bağlı olarak değişen geçiş sıcaklıkları 62

Şekil 4.37 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin 250 K ile 350 K sıcaklık aralığında manyetizasyonun manyetik alanla değişimleri sonucunda elde edilen M(H) eğrileri 63

Şekil 4.38 265 K sabit sıcaklıkta yapılan ölçüme göre kritik manyetik alan (H_C) yaklaşık 3.8 T olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde manyetik alan zorlamalı geçişin en bariz olduğu 275 K'de manyetik histerisis (H_{hys}) ise, yaklaşık 2 T olarak belirlenmiştir 64

Şekil 4.39 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin 5 T manyetik alan altında entropi değişimi grafiği 64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bazı FMSMA'lar için martensit dönüşümden kaynaklanan entropi değişimi 21

Çizelge 4.1 Ni49TiMn36In14 örneğinin EDX kompozisyon analizi 45

Çizelge 4.2 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin EDX kompozisyon analizi 55

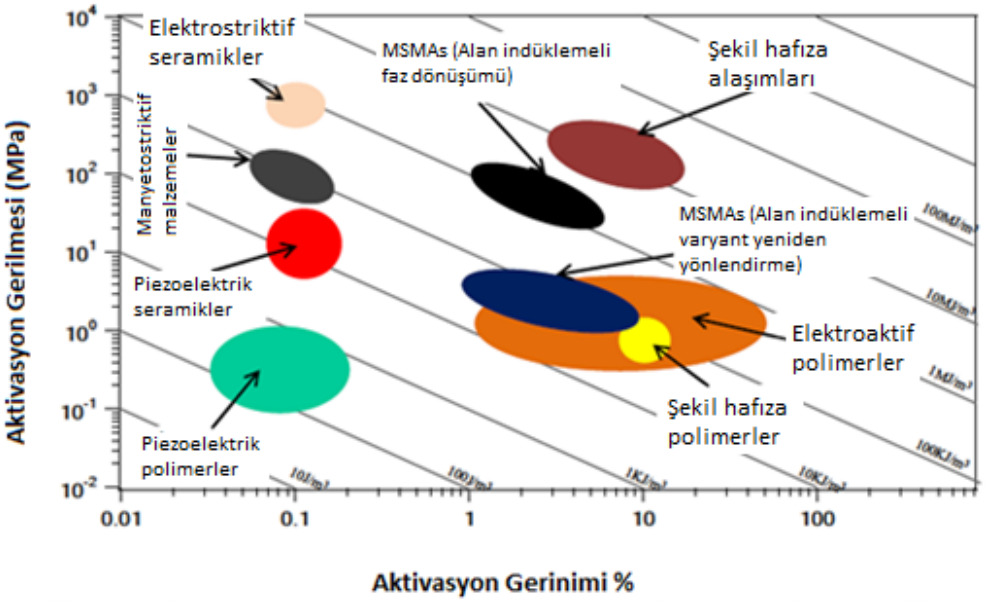
Çizelge 4.3 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının farklı manyetik alan altında martensitik geçiş sıcaklıklarının değerleri 62

1. GİRİŞ

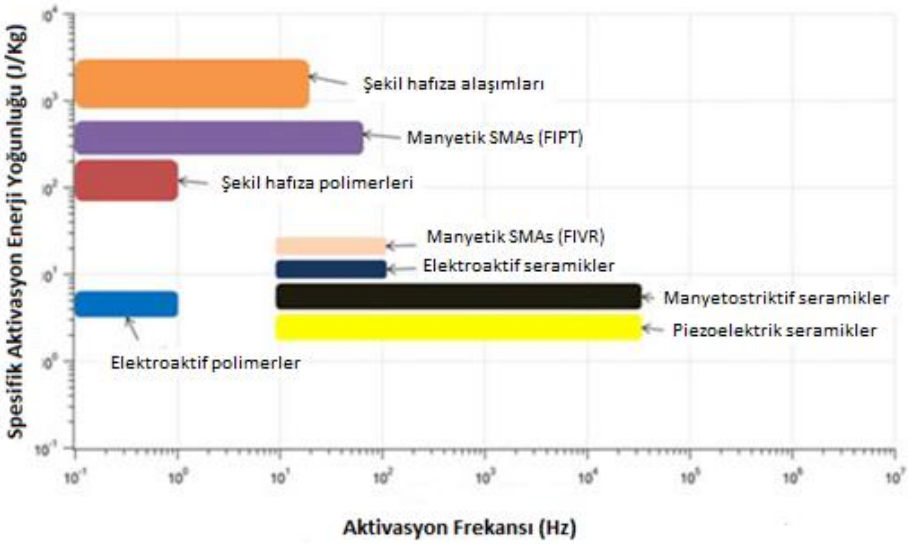
Çok fonksiyonlu malzemeler olarak adlandırılan akıllı malzemeler, son yıllarda çok fazla dikkat çekmiştir. Bu malzemeler, örneğin piezoelektrikler, magnetostriktifler ve şekil hafıza alaşımları, genellikle bir tür enerjiyi başka bir enerjiye dönüştürme özelliğine sahiptirler. Örneğin, piezoelektrik seramikler mekanik enerjiyi elektrik enerjisine veya tam tersine dönüştürebilirler (Park ve Shrout 1997). Magnetostriktif malzemeler bir gerilim elde etmek ve enerji değişimini gerçekleştirmek için kaynak olarak manyetik alanı kullanırlar (Clark ve Wun-Fogle 2002, Clark ve Restorff vd. 2000). Bazı popüler akıllı malzemeler şekil 1.1'de gösterilmektedir. Şekil 1.1'de, farklı akıllı malzeme grupları, aktivasyon (actuation) gerilmesi (stress) ve aktivasyon gerinimine (strain) göre sınıflandırılmıştır. Genellikle elektrostriktif seramikler ve şekil hafıza alaşımları, yaklaşık 1000 MPa (Park ve Shrout 1997, Funakubo H. 1987) ile maksimum aktivasyon gerilmesine sahipken, elektroaktif polimerler (Lazarus 1949), elektrik alan, sıcaklık veya manyetik alan gibi uyarıcıların uygulanmasıyla maksimum %50 civarı gerilmeye ulaşabilirler. Şekildeki çizgiler, basitçe aktivasyon gerilmesi ve aktivasyon geriniminin çarpımı olan, elde edilebilecek enerji seviyesini gösterir. Şekil hafıza alaşımları diğer akıllı malzemeler arasında muhtemelen en büyük çıkış enerjisi olan $50\,MJ/m^3$ (Klier ve Grymko 1949) kadar bir aktivasyon iş verimine sahip olabilirler.

Akıllı malzemeler için aktivasyon frekansı da başka bir kritik parametredir. Şekil 1.2, akıllı malzemelerin farklı sınıfı için aktivasyon frekansının bir fonksiyonu olarak spesifik aktivasyon enerji yoğunluğunu göstermektedir. Burada, spesifik aktivasyon enerji yoğunluğu, malzemenin birim kütlesi başına çıkış enerjisi anlamına gelmektedir. Şekil 1.1'i incelediğimizde şekil hafıza alaşımlarının diğer akıllı malzemeler arasında en büyük çıkış enerjisine ulaşabileceği görülür. Şekil 1.1'den, ne yazık ki, şekil hafıza alaşımlarının aktivasyon frekansının oldukça düşük olduğu (10 Hz civarında) bulunabilmektedir. Öte yandan, manyetostriktif malzemeler son derece yüksek bir aktivasyon frekansına (10^4 Hz civarı) sahipken aynı zamanda çok düşük bir aktivasyon gerilmesine (% 0.1) sahiptirler.

Manyetik şekil hafıza alaşımları, şekil hafıza alaşımlarının ve manyetostriktif malzemelerin avantajlarından yararlanır. Manyetik şekil hafıza alaşımları, çok yüksek çıkış enerjisine veya en yüksek aktivasyon frekansına sahip olmamalarına rağmen, hem çıkış enerjisi hem de aktivasyon gerilimi açısından oldukça iyi bir performansa sahiptirler ve bu yüzden son yıllarda çok fazla dikkat çekmişlerdir.



Şekil 1.1 En popüler akıllı malzemeler için aktivasyon gerilmesine karşı aktivasyon gerinimi



Şekil 1.2 Popüler akıllı malzemelerin harekete geçirme enerji yoğunluğu

Manyetik şekil hafıza alaşımları aktüatör, algılama, enerji kaynağı ve manyetik soğutma gibi değişik uygulama alanlarında kullanılabilir malzemelerdir. Bu malzemeler manyetik alan altında büyük şekil değişimine uğrayabilirler. Bunlar içerisinde metamanyetik şekil hafıza alaşımları (MMSMAs) özellikle NiMnIn alaşımları, yüksek aktivasyon gerilmesi ve iş verimi ile ümit verici çok fonksiyonlu malzemelerdir. Ayrıca martensitik dönüşüm sırasındaki histerisis, enerji kaybına neden olur ve bunun sonucu olarak da manyetik enerjiden mekanik çıktı olarak elde edilen verimliliği azaltır. Bu nedenle düşük histerisis gösteren malzemeler elde etmek veya histerisisi daha da azaltmaya yönelik çalışmalar yaygın olarak yapılmaktadır. Malzeme çalışmalarının amacı, çalışılan malzemenin günlük hayatta kullanımını mümkün kılacak özellikleri geliştirmektir. Bu nedenle manyetik soğutma teknolojisi için malzeme araştırmalarında, bu malzemenin soğutma özelliğini oda sıcaklığı civarında göstermesi ve malzemenin histerisisinin az olması istenilen özelliklerdir.

Modern toplum, gıda güvenliği, konfor ve tıbbi uygulamalar için soğutma teknolojisine ihtiyaç duymaktadır. Örneğin ABD'de elektriğin yaklaşık % 34'ü soğutma cihazları tarafından tüketilmekteyken, (Craig B. Smith and Kelly E 2007) dünya çapında ise toplam enerji tüketiminin % 15'i soğutma işlemleri için tüketilmektedir. (K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, Int. J. Refrig 2008).

Günümüzde, çoğu soğutma cihazı, 19. yüzyılda geliştirilen buhar sıkıştırma teknolojisine dayanmaktadır. Bu tekniğin çok fazla miktarda sera gazları yayması, enerji verimliliği sınırına ulaşması ve artan enerji tüketimi nedeniyle küresel ısınmaya ilişkin uluslararası endişeler artmaktadır. Son zamanlarda, optik soğutma (M. Sheik-Bahae and R.I. Epstein, 2007). termoelektrik soğutma (B. C. Sales 2002, L.E. Bell 2008), elektrikli soğutma (A.S. Mischenko vd. 2006, B. Neese vd. 2008) ve manyetik soğutma (V.K. Pecharsky and K. A. Gschneidner 1997, J. Glanz 1998) gibi birçok soğutma teknolojisi uygulanabilir alternatif teknikler olarak kabul edilmektedir. Çünkü bu soğutma teknikleri gittikçe daha verimli ve uygun fiyatlı hale gelmektedirler. Bununla birlikte, bir tekniğin tamamen kusursuz bir alternatif haline gelmesi için, zekice bir mühendislik ve temel fiziksel özellikler üzerinde daha ayrıntılı çalışmalara ihtiyaç vardır.

Manyetik soğutma, 1881 yılında Warburg tarafından keşfedilen manyetokalorik etkiye (MKE) dayanmaktadır (E. Warburg, 1881). Manyetik şekil hafıza alaşımları manyetik alana verdikleri güçlü tepkiden dolayı, malzeme içinde büyük kalorik değişime sebep olurlar. Bu büyük değişim de malzemenin ısınması veya soğuması şeklinde belirlenebilir. Bu temel üzerine kurulan manyetik soğutma teknolojisinin günümüzde kullanılan soğutma teknolojilerine önemli bir alternatif olacağı rapor edilmiştir (U.S Department of Energry Energy Savings Potential and RD&D Opportunities for Non-Vapor-Compression HVAC Technologies March 2014).

Manyetik şekil hafıza alaşımlarında da yüksek manyetokalorik etki değerleri gözlenmiştir. MKE, en temel tanımıyla manyetik alana maruz kalan bir materyalin entropisindeki değişime bağlı olarak materyalin ısınması ya da soğumasıdır. Alan uygulandığında, manyetik momentler alan doğrultusunda hizalanacağı için, manyetik düzensizlik azalır. Bu da manyetik entropinin azalması anlamına gelir. Sistem toplam entropiyi sabit tutmak isteyeceğinden, manyetik entropideki azalmayı dengelemek için, örgü entropisi artacaktır. Örgü entropisinin artması materyalin ısınmasına sebep olur. Manyetik alan kaldırıldığında, ilk olarak manyetik momentler rastgele hizalanacağından dolayı manyetik entropide artış gözlenecek, bu artışı dengelemek için örgü entropisi azalacaktır ve toplam entropi dengelenecektir. Örgü entropisindeki azalmayla birlikte malzeme soğuyacaktır.

Kalorik etkiler tüm malzemelerin doğasında vardır ve malzemeye uygulanan dış kuvvet (manyetik alan, gerilme, basınç) ile malzemede meydana gelen sıcaklık değişimidir. Manyetik şekil hafıza alaşımlarında gözlenen yüksek MKE'nin sebebinin, hem yapısal hem de manyetik geçişin aynı anda olduğu bulunmuştur. Bu da yeni ferromanyetik şekil hafıza etkisine sahip malzemeler üzerine araştırmaları hızlandırmıştır. NiMnIn sistemi yapısal faz geçişi ile manyetik faz geçişinin aynı anda gerçekleşebildiği yeni tip manyetik şekil hafıza alaşımıdır. Bu malzemeler manyetik alan zorlamalı martensitik geçişten dolayı büyük tersinir şekil değişimi ve büyük MKE gösterebilirler. Bu malzemelerde austenit fazın mıknatıslanması martensit fazdan daha yüksektir. Manyetik şekil hafıza ailesinden olan bu malzemeler ilginç termomanyetik ve termomekanik özelliklerinden dolayı ilgi çekmekte ve araştırılmaktadırlar.

NiMnIn tabanlı manyetik şekil hafıza alaşımlarının bazıları yüksek manyetik, ısısal ve manyetokalorik özellikler göstermektedirler. Fakat bazıları bu özellikleri oda sıcaklığının çok üzerinde göstermektedirler. NiMnIn sisteminin oda sıcaklığının üzerinde gösterdiği ilgi çekici manyetik ve ısısal özellikler 4d metallerinin katkılanması ile oda sıcaklığı yakınlarına başarılı bir şekilde taşınmıştır (Emre vd. 2014). Bu tez çalışması, NiMnIn sisteminin yüksek sıcaklıklardaki büyük manyetizasyon değişimi ve büyük MKE değeri özelliklerini kaybetmeden, Nb benzer bir katkılama etkisi verecek olan Ti katkılanması ile oda sıcaklığı yakınlarına taşımayı amaçlamaktadır. Katkılama ile titanyumun atomik yarıçapının Nikelin atomik yarıçapından daha büyük olması ve bunun sonucu olarak, Ni yerine Ti atomunun katkılanması ile austenit fazın hücre hacmini artıracak ve e/a (değerlik elektron sayısı / toplam elektron sayısı) oranı da azalacaktır. NiMnIn sistemlerinde e/a azalması ile martensitik geçiş sıcaklıklarının azaldığı bilinmektedir. Bu katkılamanın polikristal malzemelerin yapısal geçiş sıcaklıklarına etkileri, sıcaklığa ve manyetik alana bağlı manyetik özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen polikristal malzemelerin manyetik faz diagramları, manyetokalorik değerleri ve histerisis özellikleri belirlenmiştir. Sonuç olarak bu tez çalışmasında Ti katkılanmış polikristal NiMnIn manyetik şekil hafıza alaşımlarının termomanyetizasyon ve manyetokalorik özellikleri manyetik alana ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Şekil Hafıza Alaşımları

Şekil hafıza alaşımları, bir dış etkiye maruz kaldığında bozulan şeklinin, bir ısı işlemi uygulandığında orijinal şekline geri dönebilme kabiliyetine sahip malzemelerdir. Bu malzemelerin şekil değişimi gerçekleştirebilmelerinin nedeni kristal yapılarında gerçekleşen martensit ve austenit faz dönüşümleridir. SMA'lar düşük sıcaklık değerlerinde martensit yapıya sahiptir ve bu yapıda kolay bir şekilde deformasyona uğrayabilirler. Malzeme ısıtılarak uygun bir sıcaklığa getirildiğinde ise austenit faza geçerek orijinal şekillerini tekrar kazanabilirler. Austenit malzemenin yüksek sıcaklık fazıdır (Akdoğan 2004, Toptaş ve Akkuş 2007).

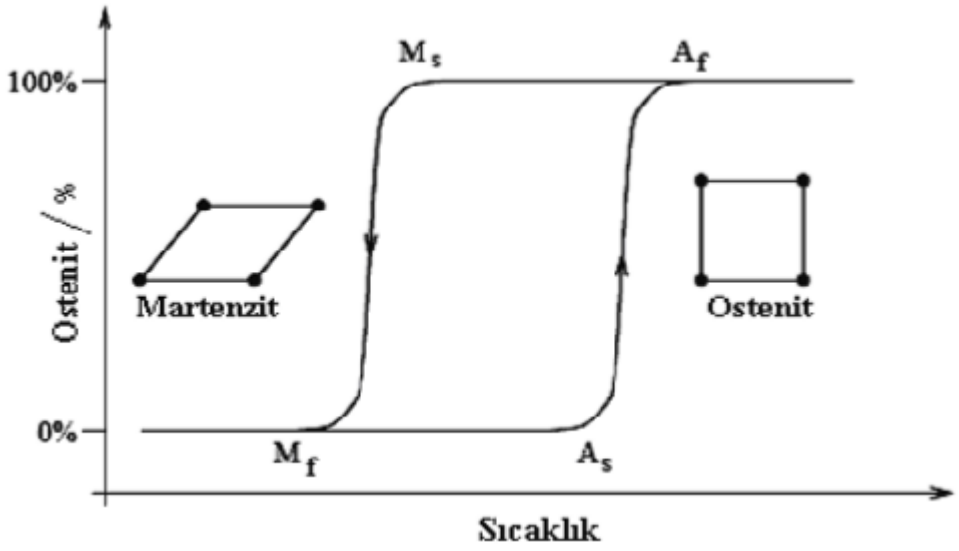
Şekil hafıza dönüşümü ilk kez 1932 yılında Chang ve Read tarafından altın-kadmiyum alaşımlarında tespit edilmiştir. 1938 yılında ise şekil hafıza dönüşümünün (CuZn) alaşımında da var olduğu Greninger ve Mooradian tarafından belirtilmiştir (Mihalcz 2001, Toptaş ve Akkuş 2007). 1960'lı yıllara gelindiğinde Buehler ve arkadaşları eş-atomlu nikel (Ni) titanyum (Ti) alaşımlarında şekil hafıza etkisi gözlemişlerdir. (Hodgson vd. 2002, Toptaş ve Akkuş 2007). Günümüzde şekil hafıza alaşımları, orijinal şekillerine geri dönebilmelerinin yanında artık yeni şekiller de öğrenebilmektedirler.

Bugüne kadar yapılan çalışmalar sonucunda şekil hafıza etkisine sahip çok fazla alaşım olduğu bulunmuştur. Ancak sanayi ve endüstri için, yalnızca şekil değişikliklerinde kullanılabilecek kadar kuvvet yaratabilme ve yeterince uzayabilme yeteneğine sahip alaşımlar merak uyandırmıştır. CuAlNi ve CuZnAl gibi bakır katkılı alaşımlar ile NiTi alaşımları endüstride kullanılan şekil hafıza alaşımlarıdır (Hodgson vd. 2002, Toptaş ve Akkuş 2007).

Şekil hafıza alaşımların normal alaşımlardan farkı süperelastisite olarak adlandırılan eşsiz ve üstün özellikler sergilemeleridir (Hodgson vd. 2002, Toptaş ve Akkuş 2007).

Süperelastisite, alaşım austenit fazda iken, sıcaklıkta bir değişiklik olmadan, uygulanan stresin ortadan kaldırılması neticesinde materyalin orijinal şekline tekrar geri dönmesi olarak tanımlanır. Isıya tepki vererek martensit ve austenit fazları arasında dönüşüm yapmak yerine, bu faz dönüşümü mekanik gerilmeye tepki olarak indüklenebilir. Gerilim serbest bırakıldıktan sonra martensit, austenit haline geri döner ve malzeme orijinal şeklini alır. Sonuç olarak, bu malzemeler geri dönüşümlü olarak çok yüksek gerilmelere kadar (%8) deforme olabilirler.

Martensitik dönüşüm belli bir sıcaklık aralığında tamamlanır. Bu durumun sebebi, alaşımların katılaşma sıcaklıklarının farklı olmasıdır (şekil 2.1). Dönüşümün başlangıç ve bitişi normalde çok geniş bir sıcaklık aralığını kapsadığı halde genelde dar bir aralıkta gerçekleşir.

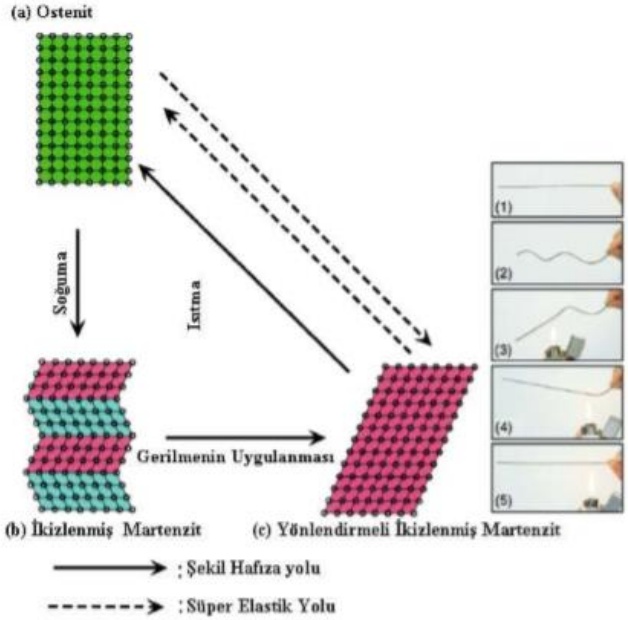


Şekil 2.1 SMA'nın Sıcaklık Geçişleri ve Histerisis Eğrisi (Gorbet 1996)

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi şekil hafıza alaşımlarında martensit ile austenit dönüşümlerinin tekrarlanması esnasında geniş bir histerisis durumu gözlenebilir. Martensit yapılı şekil hafıza alaşımları ısıtıldığında materyalin kristal yapısı belli bir sıcaklık değerinden sonra austenit faza dönüşür. Bu dönüşümün gerçekleştiği sıcaklık austenit başlangıç sıcaklığı (A_S) ve dönüşümün sona erdiği sıcaklık da austenit bitiş sıcaklığı (A_F) olarak tanımlanır. Austenit yapıdaki şekil hafıza alaşımları

soğutulduğunda materyalin kristal yapısı martensit yapıya dönüşür. Bu dönüşümün gerçekleştiği sıcaklık martensit başlangıç sıcaklığı (M_F) ve dönüşümün sona erdiği sıcaklık da martensit bitiş sıcaklığı (M_F) olarak tanımlanır (Mihalcz 2001, Toptaş ve Akkuş 2007).

Normal materyallerde atomların düzenli bir şekilde dizilmesiyle birim hücreler ve kristal kafes yapıları meydana gelmektedir (Callister 1994, Toptaş ve Akkuş 2007). Materyaller iç ve dış gerilmelere maruz bırakıldıklarında atom yapılarında birtakım değişiklikler meydana gelir. Bu değişiklikler bir sıra atomun şekil 2.2'de gösterildiği gibi diğer sıraya göre bir miktar ilerlemesi şeklinde meydana gelir. Bu durum ikizlenme olarak tanımlanır. Ek olarak bu materyal yapısı içinde austenit faz ile martensit faz arasındaki dönüşüm sırasında yönlendirmeli ikizlenmiş martensit gözlenir. Bu yönlendirmeli ikizlenmiş martensit, süperelastik deformasyonun temel mekanizmasıdır (Callister 1994, Toptaş ve Akkuş 2007).

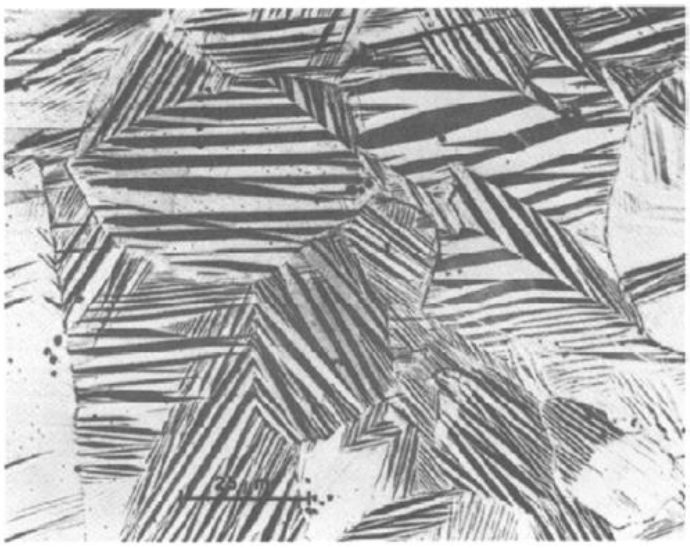


Şekil 2.2 SMA'nın Hal Değişimleri (Otsuka ve Kakeshita 2002)

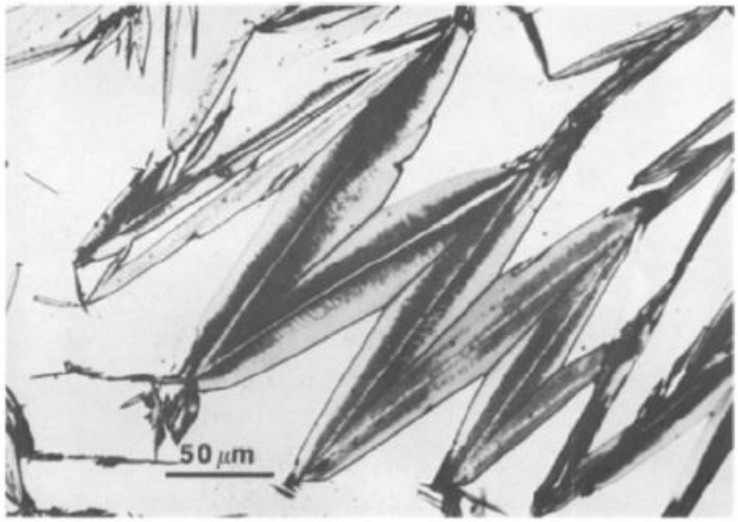
2.2 Martensitik Dönüşüm

Martensit ismi, bir Alman bilim adamı olan G. Martens'e atfen verilmiştir. İlk önce söndürülmüş çeliklerde mikro yapı fazını tanımlamak için kullanılmıştır. Bundan sonra SMA'lar da dahil olmak üzere martensitik dönüşüm sergileyen birçok malzeme keşfedilmiştir. Aslında, martensitik dönüşüm ve bunu tersine geri döndürebilmesi, şekil değişiminin kaynağıdır.

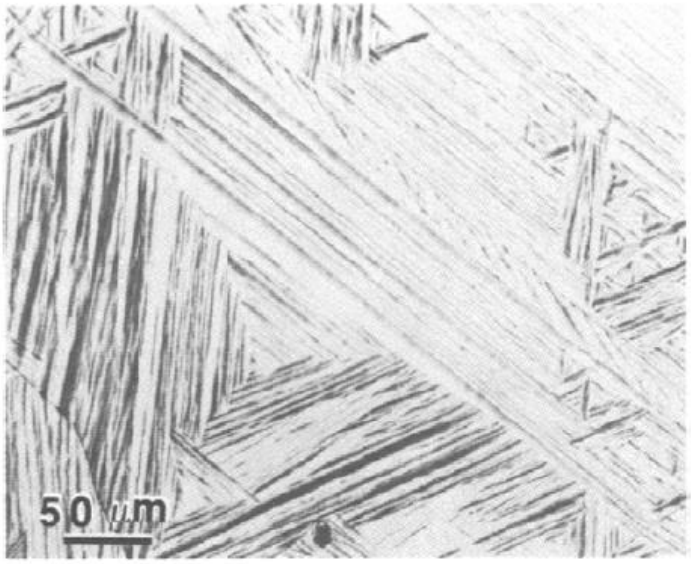
Şekil 2.3, martensit morfolojisinin deneysel gözlemini C.M. Wayman'ın yaptığı optik mikroskopi (Wayman ve Bhadeshia 1996) ile göstermektedir. Numune, % $Fe_{24.5}Pt$ alaşımının, soğutması ile martensit dönüşüm elde edilmiştir. Numune, dönüşümden önce düz bir şekilde parlatılmıştır. Damarlı yüzeylerin (çizgilerin) içinde birbirini izleyen açık ve koyu bölgeler martensitlerdir. Zıtlığın nedeni martensitlerin yüzeye göre farklı yönlerde bozulmasıdır.



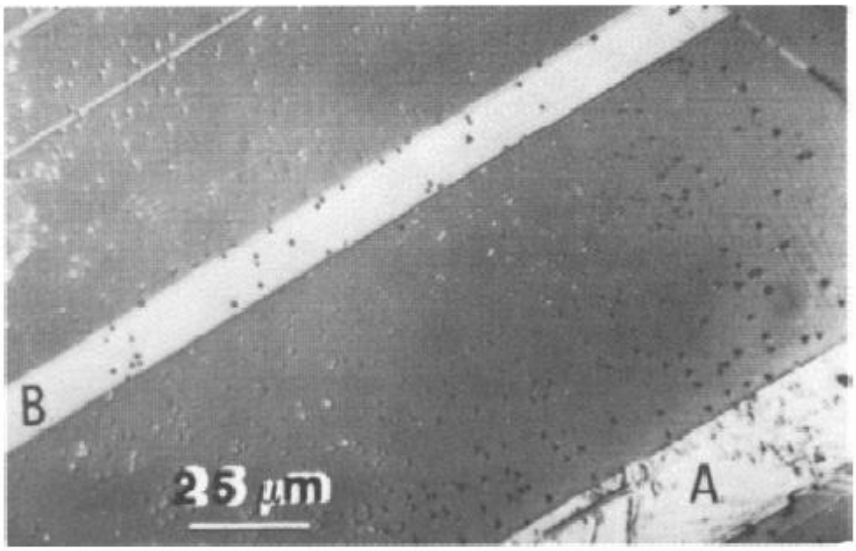
Şekil 2.3 $Fe_{24.5}Pt$ alaşımında % ağırlıkça martensit plakaların optik mikroskopik görüntüsü (Wayman ve Bhadeshia 1996)



Şekil 2.4 Optik mikroskop altında martensite tabakalar (Wayman ve Bhadeshia 1996)



Şekil 2.5 Optik mikroskopta kafes morfolojisine sahip martensitler (Wayman ve Bhadeshia 1996)



Şekil 2.6 Optik mikroskopta bant morfolojisine sahip martensitler (Wayman ve Bhadeshia 1996)

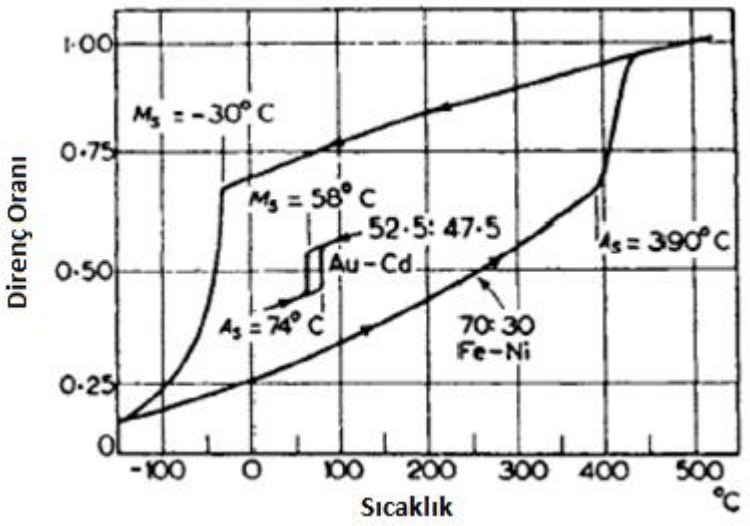
Genel olarak, martensit morfolojilerinin üç biçimi vardır: Lentiküler (merceksi) plakalar, kafes ve şekil 2.4 ile şekil 2.6 arasında gösterildiği gibi bantlanmış şeklidir (Wayman ve Bhadeshia 1996). Çoğu durumda, martensitler lentiküler (merceksel) plakalar biçimindedir, çünkü bu morfoloji, gerilme enerjisi çok düşük olan mekanik ikizlenmelerden meydana gelmektedir. Bazı düşük karbonlu çeliklerde (ağırlıkça % 0.4'e kadar C) kafes morfolojisi gözlemlenebilir.

Lentiküler plaka şeklinde martensitten farklı olarak, kafes şeklindeki martensitlerin genellikle ikizlenmemiş olduğu rapor edilmiştir (Wayman ve Bhadeshia 1996). Son morfoloji bantlı morfolojidir. FeMnC alaşımlarında gözlemlenebilir. Bu durumda, dönüşüm önceki iki morfolojide meydana gelen FCC-BCC yerine FCC-HCP'den gerçekleşir.

Martensitik dönüşüm, aşırı düşük sıcaklıklarda bile gerçekleşebilen yayınımsız bir dönüşümdür. Enerjik olarak, martensitik dönüşüm, termoelastik ve termoelastik olmayan olarak sınıflandırılabilir. Şekil 2-7, termoelastik olmayan (Fe-Ni) ve termoelastik martensitik dönüşüm (Au-Cd) için ısıtma ve soğutma sırasında elektrik direnci değişimini göstermektedir (Funakubo 1987). Görünüşe göre, termoelastik olmayan martensitik dönüşüm, termoelastik dönüşümden daha büyük bir termal

histerisise sahiptir, bu da faz dönüşümü sırasında çok daha fazla enerji dağılımı olduğunu gösterir.

Bu kadar büyük bir farkın arkasındaki esas neden austenit ve martensit arasındaki ara yüzdür. Termoelastik dönüşümde, arayüz kısmen veya tamamen glissile (kayma yeteneğine sahip arayüz) olur; bu, arayüzün geriye doğru hareketi ters dönüşüm sırasında mümkündür ve martensit fazı, arayüzden çekirdeklenme sonrasında hızlı büyüyebilir demektir. Öte yandan, termoelastik olmayan martensit dönüşümde arayüz glissile değildir ve dönüşüm esnasında hareketsizdir. Bunun sonucu olarak, martensitin çekirdeklenmesi, ileri dönüşüm esnasında austenit fazda gerçekleşmelidir ve austenitin çekirdeklenmesinin ters dönüşüm esnasında martensitte yer alması gerekir. Dahası, martensit faz soğutma üzerine çekirdeklenme sonrasında büyümeyecektir. Bunun yerine, birden fazla martensit faz cephesi, daha fazla enerjiye neden olan ve daha fazla dağılmaya yol açan ana faz boyunca çekirdeklenecektir.



Şekil 2.7 Termoelastik (Au-Cd) ve termoelastik olmayan (Fe-Ni) martensit dönüşümü için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elektriksel direnç gelişimi (Funakubo 1987)

Termoelastik veya termoelastik olmayan dönüşüme bakılmaksızın, serbest enerji değişimi, martensitik dönüşüm için gerekli olan enerjiyi ölçmek ve dönüşümün

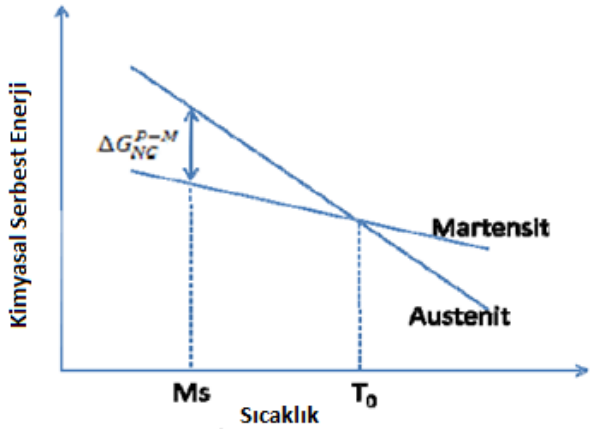
aşağıdakilere dayalı olarak gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini öngörmek için kullanılabilir;

$$\Delta G^{P-M} = \Delta G_C^{P-M} + \Delta G_{NC}^{P-M} \quad 2.1$$

ΔG_C^{P-M} : Kimyasal serbest enerji değişimi

ΔG_{NC}^{P-M} : Elastik depolanmış enerji, çekirdeklenme enerjisi, mekanik enerji vb dahil olmak üzere kimyasal olmayan serbest enerji değişimi.

Üstteki P-M, austenit fazdan Martensit faza dönüşümü gösterir. Kimyasal serbest enerjideki değişim şekil 2.8'de gösterildiği gibi iki fazın serbest enerji eğrileri arasındaki fark kullanılarak şematik olarak ifade edilebilir. T_0 sıcaklığında, hem martensit hem de austenit aynı kimyasal serbest enerjiye sahiptir. Fakat martensitik dönüşüm genellikle kimyasal olmayan enerji ve dağılım enerjisi nedeniyle gerçekleşmez. Dönüşümün gerçekleşmesi için bu enerjileri karşılamak için aşırı soğutmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Şekil 2.8'de M_S'deki koşulla gösterildiği gibi, serbest enerjinin toplam değişimi sıfırdan düşükse dönüşüm başlayabilecektir.



Şekil 2.8 Martensitik faz dönüşüm sıcaklığı çevresinde kimyasal serbest enerji ile martensit ve austenit sıcaklığı arasındaki ilişkiler (Funakubo 1987)

2.3 Manyetik Şekil Hafıza Alaşımları

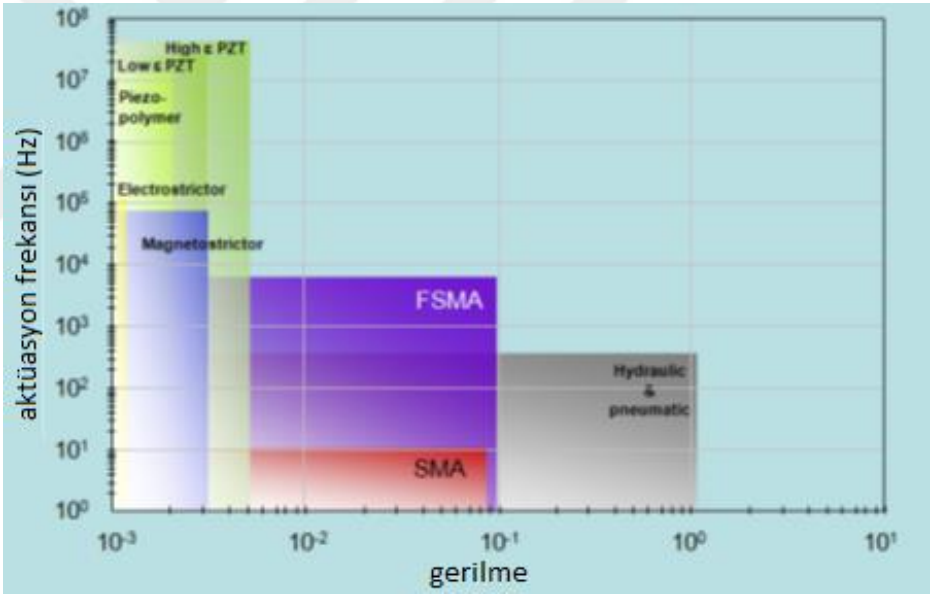
1996 yılından bu yana, ferromanyetik şekil hafıza alaşımları (FMSMA), manyetik alana bağlı aktivasyon, algılama, manyetik soğutma ve enerji toplama özelliklerine sahip yeni

çok fonksiyonlu bir malzeme sınıfı olarak çalışılmıştır (Funakubo 1987, Karaca vd. 2006). MSMA'LAR, şekil hafıza etkisi ve süperelastisite (Ullakko vd. 1966, Otsuka vd. 1998) gibi özellikleri geleneksel SMA'lardan devralır. Ayrıca, eşsiz manyetomekanik çiftlenme özelliği (Heczko vd. 2004, O'Handley 2000) gösterirler. Başka bir deyişle, MSMA'lar manyetik alanı, tersinebilir şekil değişimi için itici güç kaynağı olarak kullanabilirler. Manyetik alan ısıdan çok daha hızlı şekilde çevrilebildiğinden, MSMA'lar geleneksel SMA'lardan çok daha hızlı harekete geçirilebilirler. Aktivasyon frekansları şekil 2.9'da gösterildiği gibi kHz mertebesine (Henry vd. 2002) erişebilir.

Bazı MSMA ürünleri son yıllarda geliştirilmiştir. Buna bir örnek MSMA iğnesidir. Manyetik olarak çalıştırılan MSMA iğneli bir dikiş makinesindeki motor, dişli ve kayışların değiştirilmesi, geleneksel dikiş makinesinin yapısını büyük oranda basitleştirir ve böylece üretim maliyetini düşürebilir. İki mekanizma genellikle FMSMA'larda manyetik alana bağlı gerilimden (MFIS) sorumludur. MFIS ilk olarak Ullakko ve arkadaşları tarafından 1996'da tam orantılı olmayan Ni_2MnGa tek kristali üzerinde keşfedilmiştir.

Alanla uyarılan martensit varyantının yeniden yönlendirilmesiyle bu materyal üzerinde % 10'a kadar MFIS rapor edilmiştir (Sozinov vd. 2002). Fakat kırılganlık ve düşük çıkış stresleri (yaklaşık 5MPa) bu malzemenin iki ana problemidir. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, NiMnAl (Kainuma vd. 1996, 2008), CoNiAl (Karaca vd. 2003, 2004), CoNiGa (Sato vd. 2002, Kishi vd 2003) ve NiFeGa (Hamilton vd. 2006) gibi birçok alaşım sistemi geliştirilmiştir. Karaca ve arkadaşları, Ni_2MnGa (Karaca vd. 2006), $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ (Dadda vd. 2006,2008) ve $Co_{46}Ni_{33}Al_{29}$ (Karaca vd. 2003, 2004) alaşımlarının manyetotermo ve manyetomekanik özelliklerini karakterize etmiştir. Ni_2MnGa için, tersinebilir stres yardımlı bir manyetik alana bağlı dönüşüm, ilk olarak 2006'da bildirilmiştir (Karaca vd 2006). CoNiGa'ya gelince, sıcaklık ve stres değiştirilerek tersinebilir martensitik faz dönüşümü gözlemlenir. $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ için, sıkıştırma için % 4'lük geri kazanımlı bir zorlanma bulunmuştur (Dadda vd. 2006,2008). Dahası, sünek γ fazının tane sınırlarında çökeltilmesi, Ni_2MnGa'da elde edilemeyen polikristalin $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$'da sünekliği geliştirmektedir. CoNiAl, umut verici şekil hafıza alaşımları olarak da doğrulanmıştır.

[001] doğrultulu $Co_{42}Ni_{31}Al_{27}$ tek kristallerinde yaklaşık 40 MPa düşük stres histerisisiyle birlikte sıkıştırmada % 4'lük gerilme olduğu bildirilmiştir (Karaca vd 2004). İlk olarak Kainuma ve arkadaşları tarafından geliştirilen NiMnCoIn'un, aktüatör uygulamaları için son yıllarda umut verici bir metamanyetik SMA olduğu kanıtlanmıştır (Kainuma, Imano vd. 2006). FIPT, bu durumda MFIS'in mekanizmasıdır. Burada "meta" kelimesi, martensitik dönüşüm ile beraber manyetik bir faz geçişinin meydana geldiğini gösterir. $Ni_{45}Mn_{36,5}Co_5In_{13,5}$'ün aktivasyon gerilmesinin, FIPT aracılığıyla 100 MPa'ın (Karaca vd. 2007) üzerine çıkabileceği bulunmuştur. Fakat FIPT için gerekli manyetik alan nispeten yüksektir ve bu da metamanyetik SMA'ların uygulanmasını engeller. Pratik uygulama uğruna, manyetostres açısından NiMnCoIn alaşımının manyetik özelliklerini tanımlamak ve mikroyapıların bu malzemenin manyetotermo ve manyetomekanik davranış üzerindeki etkisini anlamak önemlidir.



Şekil 2.9 Ferromanyetik şekil hafızalı alaşımlar da dahil olmak üzere çeşitli akıllı materyallerin aktivasyon frekanslarının ve aktivasyon gerilimlerinin karşılaştırılması

2.4 Manyetik Alanla İndüklenen Martensit Varyantının Yeniden Yönlendirilmesi

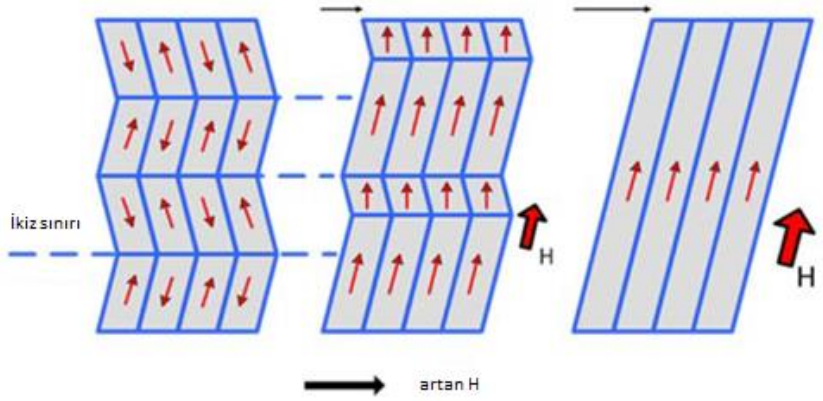
MFIS'den sorumlu olan ilk mekanizma alanla indüklenen martensit varyantının yönelimidir (Karaca vd. 2006). Kristalografik olarak, martensitik dönüşüm, yüksek bir

simetrik fazdan (austenit) düşük simetrik faza (martensit) difüzyonsuz (yayınımsız) bir dönüşümdür. Bu durumda, farklı yerleşik düzlem (martensit / austenit arayüzü) indeksleri olan, ancak kristalografide eşdeğer olan bir dizi martensit, dönüşüm esnasında, martensit varyantları olarak bilinen malzeme boyunca üretilebilir (Otsuka ve Wayman 1998). Dönüşüm üzerine enerjiyi en aza indirgemek için, bu varyantlar genellikle ikizler ile ilişkilidir ve stres ve manyetik alan serbest koşullar altında şekli değişmeden tutmak için kendi aralarında uyum sağlarlar. FMSMA'larda, manyetik momentler, manyetik alan olmaksızın belirli bir yöne doğru uzanmaya meyillidirler. Bu yöne mıknatıslanma kolay ekseni denir. Harici bir manyetik alan uygulandığında ise bu momentlerin mıknatıslanma zor ekseni olarak bilinen başka bir eksene dönmesi muhtemeldir. Martensit varyantları, bu tür mıknatıslanma ekseninin dönüşüyle yeniden yönlendirilirler. Sonuç olarak, ikiz sınırlar hareket eder ve şekil 2.10'da gösterildiği gibi, martensit varyantlarının yeniden yönlendirilmesi ile birlikte diğerlerinden farklı olarak bir varyant büyür.

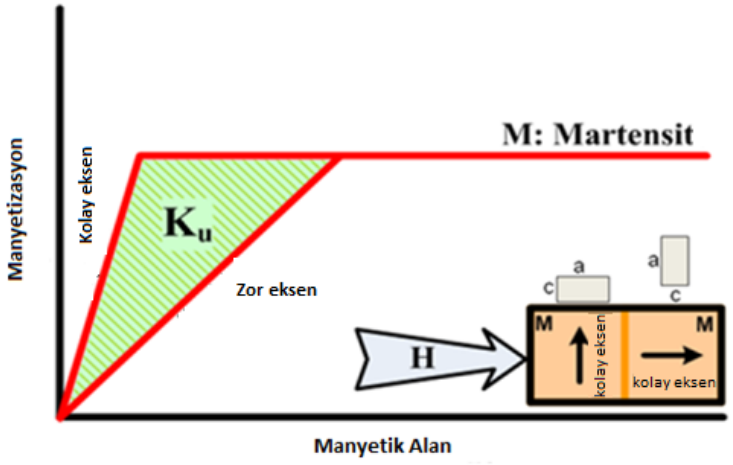
Burada alan tarafından indüklenen sınır hareketi MFIS'in sebebidir. Manyetokristalin anizotropi enerjisi (MAE) MFIS'den sorumlu itici güçtür. Şekil 2.11'de gölgeli alanla gösterildiği gibi, M-H eğrisinde (mıknatıslanma ile manyetik alan) kolay eksen ile zor eksen arasındaki alan olarak tanımlanabilir. Ayrıca, mıknatıslanma yönünü zor mıknatıslanma ekseninden kolay mıknatıslanma eksenine döndürmek için ne kadar enerjiye ihtiyaç duyulduğunun bir ölçümüdür. MFIS'yi elde etmek için, MAE enerjisi ikiz sınır hareketi için gerekli enerjiden daha büyük olmalıdır. MAE ikiz sınır hareketi için gerekli enerjiden daha küçükse, harici manyetik alan mıknatıslanma eksenini uygulanan alan yönüne doğru döndürecektir. Fakat zayıf MAE, ikiz sınır üzerinde yalnızca sınırlı bir baskı oluşturabileceğinden ikiz sınır hareket etmeyecektir. Sonuç olarak hiçbir MFIS elde edilemez. Öte yandan, MAE yüksekse MFIS, ikiz sınır hareketi ve farklı ikiz varyant parçalarının manyetik alan altında yeniden dağıtılması yoluyla gerçekleştirilebilir (O'Handley vd. 2000). Yukarıda anlatıldığı gibi, MAE, kolay eksen ile zor eksen arasındaki M-H tepkisi arasındaki alan olarak ifade edilebilir. Bu alanı arttırmak için yalnızca iki yol vardır ve bu nedenle şekil 2.12'de gösterildiği gibi mevcut manyetik enerjiyi mekanik çıktıya dönüştürmek mümkündür. Birinci yol zor eksen için kritik manyetik alanı arttırmaktır. Burada, zor eksen için kritik manyetik alan,

şekil 2.12'de H_{zor}^{c} tarafından gösterildiği gibi, malzemenin mıknatıslanması zor mıknatıslanma ekseni boyunca doyurulduğunda doyum mıknatıslanmasına ulaşmak için gereken minimum manyetik alanı ifade eder.

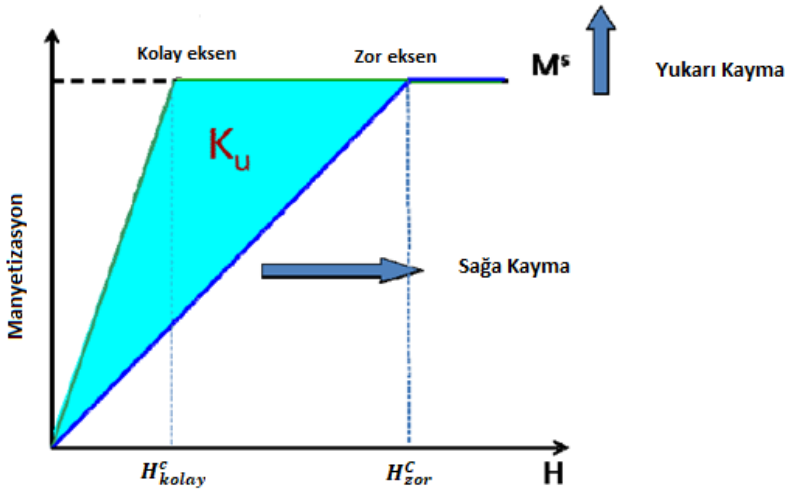
Bununla birlikte, bu yöntemle sınırlı bir alan değişikliği sağlanabilir, çünkü doygunluk mıknatıslanma seviyesi (eğri platosu için mıknatıslanma seviyesi) değişmez. İkincisi, bu alan platoyu yukarı kaydırarak, başka bir deyişle, martensitin doyum mıknatıslanmasını arttırarak da arttırılabilir. Bu, Curie sıcaklığını arttırarak veya çalışma sıcaklığını düşürerek elde edilebilir. Genellikle, çalışma sıcaklığı Curie sıcaklığından daha düşük olduğunda, manyetik malzemenin doyum mıknatıslanması daha yüksek olur.



Şekil 2.10 Manyetik alan altındaki iki varyantlı bir sistemde bir martensit varyantın bittiği yerde diğerinin başlamasını gösteren şema



Şekil 2.11 Manyetik alan eğrisine karşı şematik mıknatıslanma. MAE, kolay eksen ve zor eksenin M-H eğrisi ile çevrili alan ile ifade edilir



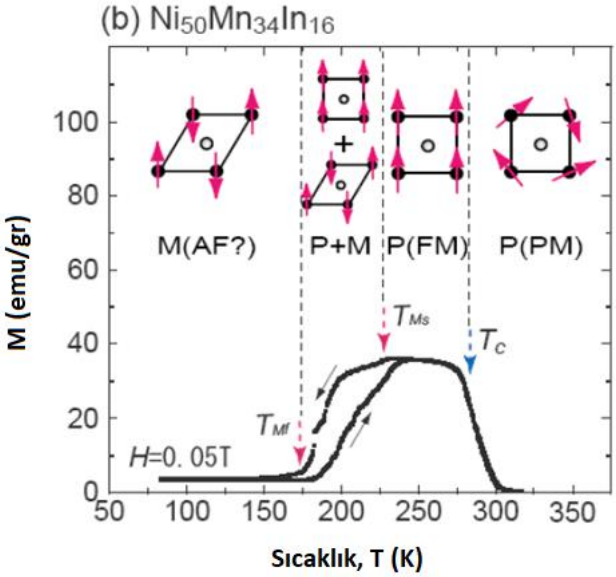
Şekil 2.12 MAE'yi arttırmanın iki yolu: manyetizasyonun zor ekseni için kritik manyetik alanın arttırılması veya martensitin doyma manyetizasyonunun arttırılması

2.5 Manyetik Alanla İndüklenmiş Faz Dönüşümü

MFIS'den sorumlu ikinci mekanizma, alan tarafından indüklenen martensitik faz dönüşümü (FIPT) 'dir. B_2 veya $L2_1$ kristal yapılarına sahip bazı tam orantılı olmayan Ni_2MnZ (Z = In, Sn, Sb) Heusler alaşımlarının düşük sıcaklık martensit fazında antiferromanyetizma ve paramanyetizma, yüksek sıcaklık austenit fazında ferromanyetizma sergiledikleri bildirilmiştir (Krenke vd. 2006, Pathak vd 2007). $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ için şekil 2.13'de (Kainuma vd. 2008) gösterildiği gibi, harici manyetik alan altında yüksek sıcaklıktan soğutulduğunda, malzeme ilk olarak 260 K civarındaki Curie sıcaklığında paramanyetik austenitten, ferromanyetik austenite ikinci dereceden bir faz geçişi gerçekleştirir. Daha fazla soğutma, birinci derece martensit dönüşümüne neden olur; burada malzemenin mıknatıslanması, ani bir şekilde çok düşük bir seviyeye düşer ve bu da ferromanyetik austenitten paramanyetik (veya antiferromanyetik) martensite (Kainuma vd. 2008) bir manyetik faz geçişini gösterir.

Son zamanlarda, Umestu ve arkadaşları (Umetsu vd. 2008) $Ni_{50}Mn_{36,5}Fe_{0,5}Sn_{13}$ martensitinde Mössbauer spektroskopi çalışması yapmışlar ve malzemenin martensit fazında paramanyetik olduğunu kanıtlamışlardır. NiMnIn alaşımının martensitinin de paramanyetizma göstermesi gerektiği düşünülmektedir. Her bir sıcaklık aşaması için

manyetik durum şematik olarak şekil 2.13'ün üst kısmında gösterilmektedir. Oklar, bir birim hücredeki atomlar arasındaki manyetik moment yönünü gösterir. Martensit dönüşümü sırasında mıknatıslanmanın şiddetli değişimi, FIPT'den ve dolayısıyla MFIS'den sorumlu olan önemli bir Zeeman Enerjisi farkı sağlar.



Şekil 2.13 $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ için izotermal eğrisi. Üst kısım kristalografik yapının şeması ve malzemenin manyetik fazıdır (Kainuma vd. 2008)

Alanla indüklenen martensit varyantının yeniden yönlenmesiyle karşılaştırıldığında, bu mekanizmanın başlıca iki avantajı vardır. Bunlardan ilki, çok büyük olan aktivasyon gücüdür. FIPT için bu aktivasyon gücünün kaynağı Zeeman Enerjisidir. Şekil 2.14'deki M-H eğrisi kullanılarak şematik olarak gösterildiği gibi, martensit ve austenit bu durumda farklı doyum mıknatıslanmasına sahiptir. Zeeman Enerjisi, şekil 2.14'deki alanla gösterildiği gibi, martensit ve austenit arasındaki manyetik enerji farkı olarak alınabilir.

Bu Zeeman Enerjisi, mıknatıslanmadaki doygunluğa hızla ulaştıktan sonra, uygulanan manyetik alan (Sutou vd. 2004, Karaca vd. 2006) ile doğrusal olarak artar. Şekil 2.14'de mıknatıslanma, martensit ve austenit fazı için takip eden büyük bir plato tarafından belirli manyetik alanda doyar. Bu, teorik olarak enerjinin, üst sınır olmadan manyetik alanla doğrusal olarak arttırılabileceğini gösterir. İkinci avantaj ise çok büyük entropi

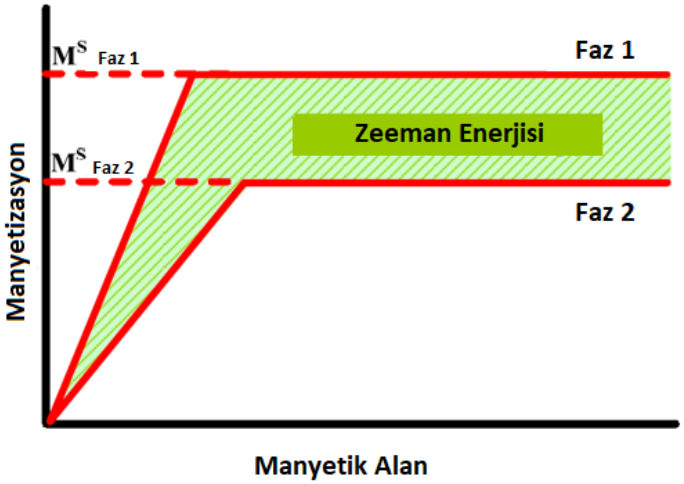
değişikliğidir. Manyetik faz diyagramında Clausius-Clapeyron ilişkisinin manyetik formu aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{dH}{dT} = -\frac{\Delta S}{\Delta M} \tag{2.2}$$

Burada H, uygulanan manyetik alan, T sıcaklık, S, entropi ve M, mıknatıslanmadır. Martensit faz dönüşümünde entropi değişikliği aşağıdaki denklemin integrali ile hesaplanabilir:

$$\Delta S(T,H) = \mu_0 \int_0^H (\frac{\partial M}{\partial T})_H \, dH \tag{2.3}$$

Bu denklemlerden, entropi değişiminin harici manyetik alan altında martensit dönüşüm sıcaklığı ile ve mıknatıslanma değişikliği ile yakın ilişkisi olduğu açıktır. Daha spesifik olarak, martensit ve austenit ferromanyetik olmayan ve ferromanyetik yapıda veya tam tersi olduğundan mıknatıslanma martensitik dönüşüm ile büyük ölçüde değişir. Dahası, manyetik alan, martensitik dönüşümü, ya enerjisel olarak tercih eder ya da reddeder. Böylece, dönüşüm sıcaklığı, manyetik alanla ya da manyetik alan olmadan değişir. NiMnCoIn gibi alaşımlar için austenit ve martensit faz arasındaki mıknatıslanma değişimi genellikle büyüktür (yaklaşık 100 emu / g) ve bu da yaklaşık 27 J / kg K'lik bir entropi değişikliğine neden olur (Kainuma vd. 2006). Manyetik alan altındaki martensit dönüşümü sırasında entropi değişikliği genellikle manyetokalorik etki olarak da bilinir. Son yıllarda birçok manyetik şekil hafıza alaşım sisteminin çok büyük manyetokalorik etkisi olduğu keşfedilmiştir (Kainuma vd. 2006, Pecharsky vd. 1997, Tegus vd. 2002), bunlardan bazıları Çizelge 2-1'de özetlenmiştir.



Şekil 2.14 M-H eğrisindeki Zeeman Enerji farkının şematik gösterimi. Martensit ve austenit fazı farklı doygunluk mıknatıslanma seviyesine sahiptir (Karaca vd. 2007)

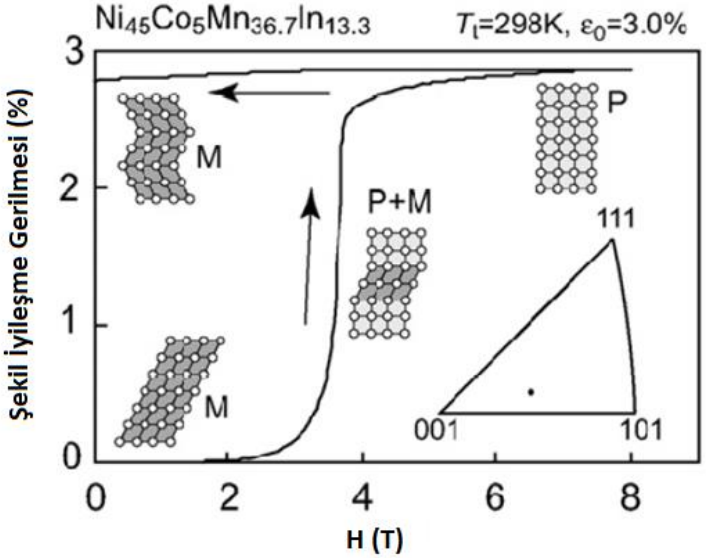
Çizelge 2.1 Bazı FMSMA'lar için martensit dönüşümden kaynaklanan entropi değişimi

Alaşım	ΔS (J / kg K)
$Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$	17.1
$Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$	27
$Ni_{48.3}Mn_{36.1}In_{10.1}Sb_{5.5}$	21.5
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14}Al$	10
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14}Ge$	50
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14}Si$	83
$Gd_5(SixGel\text{-}x)_4$	20
$Ni_{0.50}Mn_{0.37}Sn_{0.13}$	18
$Ni_{48}Co_2Mn_{38}Sn_{12}$	37.2
$Mn_{1.96}Cr_{0.05}Sb$	7

2.6 Metamanyetik Şekil Hafıza Etkisi

Şekil 2.15 $Ni_{45}Mn_{36,7}Co5In_{13,3}$ tek kristalleri için gerilme ve manyetik alan tepkisini göstermektedir. 298 K'de manyetik alan olmaksızın basınç yönünde başlangıçta yaklaşık % 3'lük bir ön gerilme uygulanmıştır. Malzeme düşük sıcaklıkta martensit fazındadır. Harici bir manyetik alan numunenin sıkıştırma (basınç) eksenine dikey olarak uygulandığında, geri düzelme gerilimi 2 T'da artmaya başlar ve yaklaşık 3,6

T'da büyük ölçüde toparlanır. Manyetik alan 8 T'ya kadar arttırılmış ve maksimum kurtarma gerilimi yaklaşık % 2,9 gözlenmiştir. Buna metamanyetik şekil hafıza etkisi denir. 3.6 T'daki gerilim seviyesindeki sert değişim, manyetik alan tarafından indüklenen ters martensitik dönüşümden kaynaklanır. Kainuma ve arkadaşları bu etkiyi $Ni_{45}Mn_{36,7}Co5In_{13,3}$ üzerinde gözlemlemiştir. (Kainuma vd. 2008). NiMnCoSn için de benzer bir fenomen bildirilmiştir (Kainuma vd. 2006).



Şekil 2.15 $Ni_{45}Mn_{36,7}Co_5In_{13,3}$'de metamanyetik şekil hafızası etkisi. Şekil değiştirme, artan manyetik alanla iyileşir. Ters alan kaynaklı martensitik dönüşüm nedeniyle 3.6T'de şiddetli bir gerilme değişimi gerçekleşir (Kainuma vd. 2008)

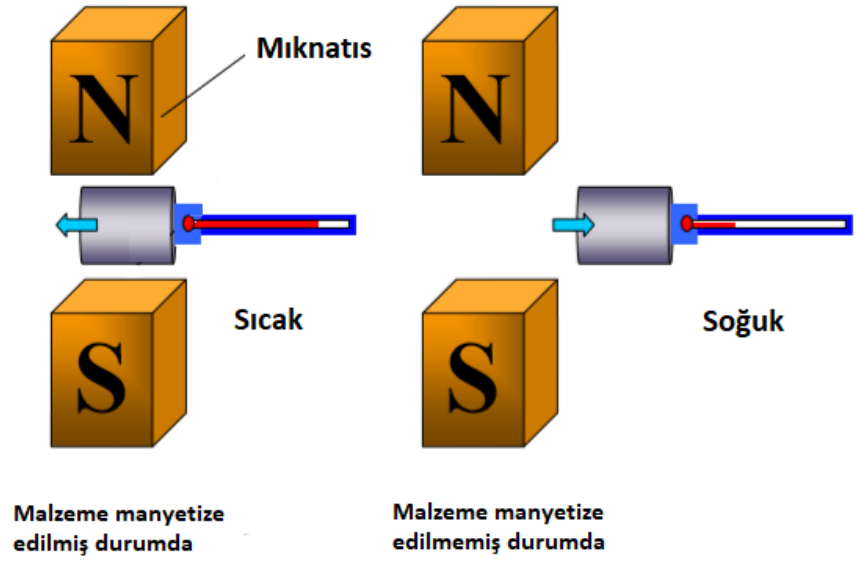
2.7 SMAlarda Dönüşüm Histerisisi

Martensitik dönüşüm, beraberindeki dönüşüm histerisisi ile sıcaklık, gerilme veya manyetik alan tarafından tersine çevrilebilir. Dönüşüm histerisisi hem ileri hem de geri martensitik dönüşüm sırasında harcanan enerjiyi belirtir. Geçtiğimiz yıllarda histerisisin kaynağını öğrenebilmek için çok fazla çaba gösterilmiştir (Bertotti 1998, Bhattacharya 2003). Genel olarak, martensitik dönüşüm sırasındaki dönüşüm histerisisi için ana mekanizmalar örgü sürtünmesi, kusur oluşumu ve dönüşüme bağlı esnekliktir. Kaymalar martensitik dönüşüm sırasında oluşabilir (Lovey ve Torra 1999), ara yüzler ve kusurlar arasındaki etkileşim enerji kaybına yol açar. Dönüşüme bağlı histerisisi azaltmak için dönüşüme bağlı esnekliğin mikroyapı tasarımının anlaşılması önemlidir.

Çünkü bu, matrisin martensit hacmi değişimine ve dönüşüm kaymasına uyum sağlamasının ne kadar zor olduğunu gösterir. Histerisis austenit ve martensit fazları arasındaki uyumluluğun bir göstergesidir. Histerisis birkaç faktörden etkilenebilir. Ana fazda geçiş derecesi, ısıtma soğutma oranı ve yükleme oranı, histerisisi etkileyen faktörlerdir.

2.8 Manyetokalorik Etki

Manyetokalorik etki en temel haliyle ifade edilecek olursa adyabatik koşullar altında bir manyetik alan içine girip çıkan bir manyetik malzemenin entropisindeki değişmeye bağlı olarak o malzemenin ısınması veya soğuması olarak tanımlanabilir. Manyetik malzeme uygulanan dış manyetik alanın içine girdiğinde malzemenin sıcaklığının arttığı, malzemenin üzerinden manyetik alan etkisi kaldırıldığında ise malzemenin sıcaklığının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum şekil 2.16'da gösterilmiştir.



Şekil 2.16 Manyetik malzemeye uygulanan alan ile o malzemenin sıcaklığında meydana gelen değişim

Manyetokalorik etki ilk defa 1881 yılında E. Warburg tarafından saf demir üzerinde gözlenmiştir. Warburg, yaptığı çalışmada saf demir parçasını manyetik alana maruz

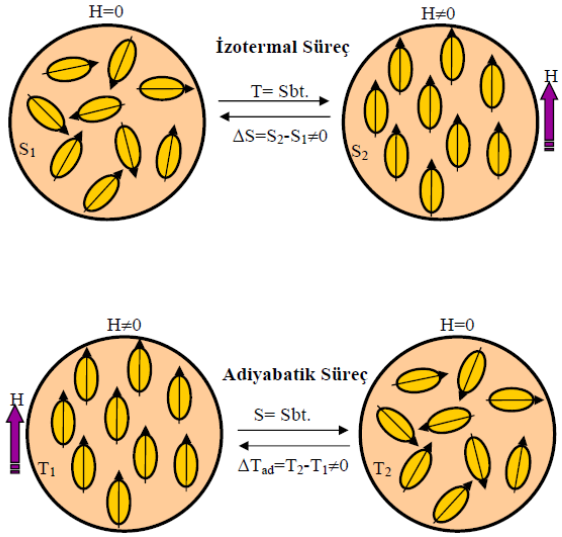
bıraktığında ısındığını, manyetik alan etkisi ortadan kaldırıldığında ise demir parçasının soğuduğunu gözlemlemiştir.

Manyetokalorik etki, 1918 yılına kadar açıklanamamıştır. 1918 yılına gelindiğinde ise W. Piccard manyetokalorik etkiyi açıklamayı başarmıştır. Birbirlerinden habersiz şekilde Debye (Debye 1926) ve Giaque 1926 ve 1927 yıllarında manyetokalorik etkinin teorisini açıklayabilmek ve kullanım alanlarını tespit edebilmek üzere çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Nihayet 1933 yılında Giaque ve MacDougall manyetokalorik etkiyi başarılı bir şekilde deneysel olarak ispatlamayı başarmışlardır.

Adyabatik sıcaklık değişimi (ΔT_{ad}) veya maksimum manyetik entropi değişimi (ΔS_M) sayesinde manyetokalorik etkinin büyüklüğü hakkında açıklamalar yapılabilir. Manyetokalorik etkinin temelini oluşturan fiziksel özelliği açıklamak için manyetik alana bağlı olarak değişen sistemin momentlerinde meydana gelen değişikliklere bakılır. Çevresi ile ısısal olarak yalıtılmış yani herhangi bir ısı alışverişi yapmayan (adyabatik durum) bir manyetik malzeme güçlü bir manyetik alana maruz bırakıldığında malzemenin başlangıçta rastgele bir şekilde yönelmiş manyetik momentleri, uygulanan alanla aynı yönde olacak şekilde yönelirler. Bu da son durumda manyetik momentlerin başlangıçtaki duruma göre çok daha düzenli bir hal aldıkları anlamına gelir. Düzenin artmasından dolayı sistemin manyetik entropisinde azalma meydana gelir. Çünkü entropiyi düzensizlik olarak tanımlayabiliriz. Bu durumda manyetokalorik etkiyi doğrudan entropiyle ilişkilendirebiliriz.

Manyetik bir malzemede toplam entropi örgü entropisi ve manyetik entropinin toplamına eşittir. Termodinamiğin ikinci yasası entropinin (düzensizlik) ya aynı kalacağını ya da giderek büyüyeceğini söyler. Termodinamiğin ikinci yasasından dolayı sistem azalan entropi dengesini tekrardan eski haline getirmek ister ve örgü entropisi artar. Örgü entropisinin artması malzemenin sıcaklığının artmasına sebep olur ve malzeme ısınır. Tam tersi durumda ise, manyetik alan azalır veya tamamen kaldırılırsa momentlerin düzenlenimi bozulacak yani yeniden rastgele şekilde dizileceklerdir ve bu da manyetik entropinin artmasına sebep olacaktır. Toplam entropi sabit kalacağı için manyetik entropinin artması, örgü entropisinin azalması anlamına gelir ve malzemenin

soğumasına neden olur. Kısaca adyabatik koşullar altında manyetik bir malzemeye uygulanan manyetik alan, bir malzemenin ısınmasına ya da soğumasına neden olabilir. Bu durum şekil 2.17'de gösterilmiştir.



Şekil 2.17 Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi

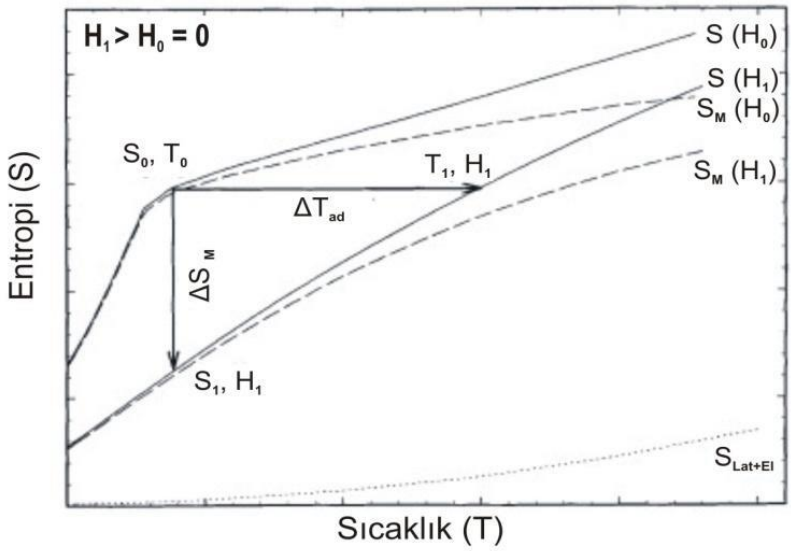
Manyetokalorik etki manyetik alan uygulanmasıyla malzemenin entropisindeki değişimden dolayı manyetik malzemenin ısınması veya soğuması olarak tanımlanır. Manyetik malzemelerin basıncı sabit tutmak koşuluyla toplam entropisi manyetik, örgü ve elektronik entropilerin toplamına eşittir. Her üç entropi de sıcaklığın bir fonksiyonudur ve uygulanan manyetik alana bağlıdır. Manyetik entropideki değişim, uygulanan manyetik alana bağlıdır fakat diğer yandan elektronik ve örgü katkıları büyük oranda uygulanan manyetik alandan bağımsızdır (Tishin ve Spichkin, 2003; Tishin ve Buschow, 1999). Sabit basınç altında manyetik bir malzemenin entropisi S (T,H), üç farklı entropi toplamı cinsinden yazılabilir.

$$S\,(T,H) = S_E\,(H,T) + S_{Ö}\,(T,H) + S_M\,(H,T) \qquad (2.4)$$

S_E: Elektronik entropi

$S_{Ö}$: Örgü entropisi

S_M: Manyetik entropi



Şekil 2.18 Entropi – Sıcaklık diyagramı

Bu olayı daha iyi ifade edebilmek için ısısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropisinin sıcaklıkla değişiminin manyetik alana bağlılığını gösteren eğri şekil 2.18' de verilmiştir. Manyetik bir malzemenin iki farklı manyetik alan altında entropi sıcaklık eğrisi görülmektedir. Eşısıl şartlar altında dışarıdan uygulanan bir manyetik alan ile sabit sıcaklık altında manyetik alan H_0'dan H_1'e durumlarına değişirse, manyetokalorik etki aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$\Delta S_M(T)_{T,\Delta H} = [S_M(T)_{H1} - S_M(T)_{H0}]_T = [S(T)_{H1} - S(T)_{H0}]_T \qquad (2.5)$$

ΔS_M 'nin işareti ve büyüklüğü, $S_M(T)_{H0}$ ve $S_M(T)_{H1}$ değerlerinin büyüklüklerine bağlıdır. Adyabatik koşullarda uygulanan manyetik alan değişimi; Manyetik alan, adyabatik koşullar altında H_0' dan H_1' e değiştiğinde, manyetik entropide değişim gözlenirken toplam entropinin ise sabit kaldığı görünmektedir. Örgü entropisinin ve elektronik entropinin değişimi manyetik entropinin değişimine eşit olmaktadır.

$$S(T_0, H_0) = S(T_1, H_1)$$

$$\Delta S = \Delta S_E + \Delta S_L + \Delta S_M = 0$$

$$\Delta (S_L + S_E) = - \Delta S_M \quad (2.6)$$

Örgü entropisi ve elektronik entropideki değişim, ölçülebilir adyabatik sıcaklık değişimine (ΔT_{ad}) neden olmaktadır. Bu sıcaklık değişimi, S(T)H eğrileri arasındaki eş-entropik fark olarak tanımlanabilir. $\Delta T_{ad}(T)\Delta H$ sıcaklığın bir fonksiyonudur. Sabit bir manyetik alan değişimi (ΔH) ve değişken sıcaklık (T) için;

$$\Delta T_{ad}(T)_{T,\Delta H} = [T(S)_{H1} - T(S)_{H0}]_S \quad (2.7)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Malzemeye uygulanan manyetik alan arttırıldığında, sistemdeki manyetik momentler aynı yönde düzene girerler ve manyetik entropi değişimi, ΔS_M eksi olur. Adyabatik koşullar altında, malzeme ısınır ve böylece adyabatik sıcaklık değişimi ΔT_{ad} pozitif değer alır. Benzer şekilde, uygulanan manyetik alan azaldığında, manyetik momentler rastgele bir şekilde dizilirler ve ΔS_M artı değer alır ve bu durum, adyabatik koşullar altındaki malzemenin soğumasına neden olur.

Termodinamiğin ikinci yasasına göre bir sistemin sahip olduğu toplam entropi sabit kalma ya da artma eğilimindedir. Bundan dolayı malzeme bu entropideki azalmayı dengeleyebilmek için elektronik ve örgü entropi değerlerini arttırır. Manyetik malzemenin örgü entropisinin artması demek, malzemenin sıcaklık değerinin artması demektir. Uygulanan manyetik alan kaldırıldığında manyetik momentler rastgele dizilirler ve bu durumun sonucu olarak manyetik entropi değerinde bir artış gözlenir. Manyetik malzeme manyetik entropideki artışı dengelemek için elektronik ve örgü entropi değerlerini azaltır. Örgü entropisindeki azalma malzemenin sıcaklık değerinde azalmaya sebep olur. Bir manyetik sistemde manyetokalorik etkininin tanımlanabilmesi için, genel termodinamik potansiyelinden yararlanılmaktadır. Genel olarak bir termodinamik sistemin iç enerjisi U, entalpi H, Helmholtz serbest enerji F, Gibbs serbest enerjisi ile aşağıdaki şekilde ifade edilir (Tishin ve Spichkin, 2003). Bu iç enerji U; toplam enerji değişimi (S), hacim (V), mıknatıslanma (M) fonksiyonu şeklinde yazılabilir.

$$U = U (S,V,M) \quad (2.8)$$

Serbest Helmholtz enerjisi, mutlak sıcaklık (T), V, H değişiminin bir fonksiyonudur ve sabit hacimli sistemler için kullanılır:

$$F = U - TS \tag{2.9}$$

Gibbs serbest enerjisi ise sabit basınç altındaki sistemlerde kullanılır ve T, H ve p'nin bir fonksiyonudur:

$$G = U - T\,S + pV - \mu_0 MH \tag{2.10}$$

Eşitlik 2.10 sayesinde, birinci dereceden ve ikinci dereceden faz geçişlerini tanımlayabiliriz. Birinci dereceden faz geçişlerinde Gibbs serbest enerjisinin sıcaklığa göre ilk türevi süreksiz olur. Bu nedenle, birinci dereceden faz geçişinde, malzemedeki hacim, mıknatıslanma ve entropi değerleri büyük oranda süreksizdirler. İkinci dereceden faz geçişlerinde ise Gibbs enerjisinin ilk türevi sürekli fakat ikinci türevi süreksiz olur.

U, F ve G değerlerinin diferansiyelleri sırasıyla:

$$dU = T\,dS - p\,dV - \mu_0\,H\,dM \tag{2.11}$$

$$dF = -S\,dT - p\,dV - \mu_0\,H\,dM \tag{2.12}$$

$$dG = V\,dp - S\,dT - \mu_0\,M\,dH \tag{2.13}$$

F serbest enerjisinden faydalanılarak, p, S ve H değerleri aşakideki şekilde belirlenebilir:

$$S\,(T, H, V) = -(\partial F/\partial T)_{H,V} \tag{2.14}$$

$$H\,(T, M, V) = -(\partial F/\partial M)_{V,T} \tag{2.15}$$

$$p\,(T, H, V) = -(\partial F/\partial V)_{H,T} \tag{2.16}$$

Gibbs serbest enerjisi göz önünde bulundurularak ise, S, M, V ve H değişkenlerinin aşağıdaki eşitliklerle ifade edilebilmesi mümkündür.

$$S\ (T, H, p) = -(\partial G/\partial T)_{H,p} \tag{2.17}$$

$$M\ (T, H, p) = -(\partial G/\partial H)_{T,p} \tag{2.18}$$

$$V\ (T, H, p) = -(\partial G/\partial p)_{T,H} \tag{2.19}$$

$$H = (\partial G/\partial M)_{T,p} \tag{2.20}$$

Eşitlik 2.17 ve 2.18, 2.17 ve 2.19, 2.17 ve 2.20 bir arada değerlendirildiğinde, Maxwell bağıntılarını elde edebiliriz.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \tag{2.21}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} \tag{2.22}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p} \tag{2.23}$$

Termodinamiğin ikinci yasasına göre, tersinir işlemler için entropideki değişim şu şekilde yazılabilir.

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right) \tag{2.24}$$

x değişkeni sabit tutulduğunda, sistemin ısı kapasitesi Cx :

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_x \tag{2.25}$$

şeklinde yazılmaktadır. δQ = TdS olduğundan, ısı kapasitesi eşitlik 2.26' daki gibi yazılabilir.

$$C_x = T \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_x \quad (2.26)$$

C_x eşitliğinin son halinden, toplam entropi değişimini, sabit x parametresinde eşitlik 2.26'daki gibi verilir (x genellikle manyetik alan ya da basıncı ifade eder).

$$dS(T)_{x=} \frac{C(T)x}{T} \, dT \quad (2.27)$$

Manyetik sistemin toplam entropisi S, manyetik alan, sıcaklık basıncın bir fonksiyonu olarak göz önüne alınırsa, toplam diferansiyelin eşitlik 2.28'deki gibi yazılabilmesi mümkün olur.

$$dS = \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_{H,p} dT + \left(\frac{\delta S}{\delta H} \right)_{T,p} dH + \left(\frac{\delta S}{\delta p} \right)_{T,H} dp \quad (2.28)$$

Adyabatik koşullar ve eşbasınç altında (dS=0 ve dp=0), eşitlik 2.16 ve 2.26'dan, manyetik alandaki değişimin sebep olduğu sıcaklık değişimi için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$dT = - \frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,\,p} dH \quad (2.29)$$

Böylece adyabatik koşul ve eşbasınç altındaki mıknatıslanmadan kaynaklanan sıcaklık değişimi, denklem 2.19 ve 2.26 ile

$$dT = - \frac{T}{C_{M,p}} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,\,p} dM \quad (2.30)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlik 2.29 ve 2.30'de kullanılan, sabit basınç altında $C_{H,p}$ değişkeni manyetik alan değişiminden, $C_{M,p}$ değişkeni ise, mıknatıslanma değişiminden kaynaklanan ısı sığalarıdır.

Eşitlik 2.27, 2.29 ve 2.30'dan faydalanılarak adyabatik mıknatıslanmada ΔT_{ad} eşitliği elde edilir ve manyetokalorik etki eşitlik 2.31 ve 2.32'deki gibi karakterize edilir.

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = -\int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C_p(T,H)}\right)_H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H \, dh \tag{2.31}$$

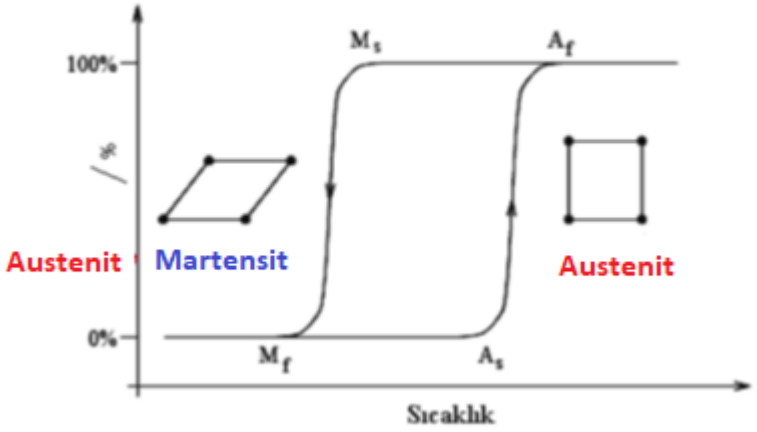
$$\Delta T_{ad}(T, \Delta M) = -\int_{M_1}^{M_2} \left(\frac{T}{C_p(T,M)}\right)_M \left(\frac{\partial H(T,M)}{\partial T}\right)_H \, dM \tag{2.32}$$

Diğer yandan, eşısıl ve eşbasınç altındaki mıknatıslanma ölçümlerinden, entropi değişimi ise Maxwell denkleminin (Eşitlik 2.21) integrasyonundan elde edilir.

$$\Delta S_M(T, H) = -\int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial H}\right)_H \quad dH \tag{2.33}$$

2.9 Histerisis ve Manyetokalorik Etkiye Etkisi

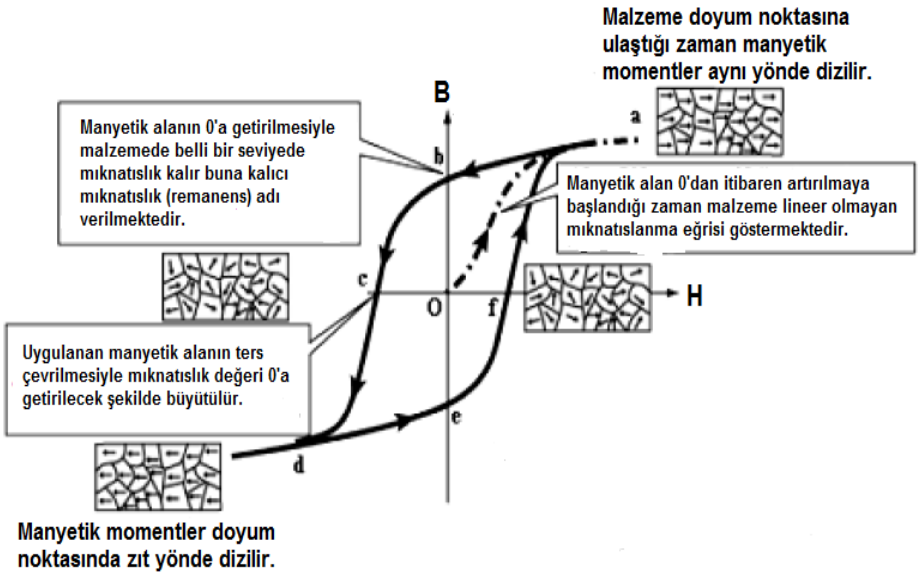
Martensit dönüşüm birinci dereceden bir faz geçişidir. Yüksek simetrideki kübik yapıdan daha düşük simetrili bir yapıya geçiş martensit faz geçişi olarak tanımlanır. Martensit faz geçişinde atomlar hacimsel olarak bir arada hareket ederler. Austenit faz yüksek simetri fazıdır ve bu fazda malzeme kübik yapıya sahiptir. Martensit faza geçtiğinde ise düşük simetri fazına geçer. Martensit ve austenit fazları belirli sıcaklık aralıklarında tanımlanmaktadır. Bu sıcaklıklar arasındaki fark histerisis olarak ifade edilmektedir. Faz geçişleri sırasında malzemenin değişen yapısı ve sıcaklık farkı şekil 2.19' da görülmektedir.



Şekil 2.19 SMA sıcaklık geçişleri ve histerisis eğrisi

Bu histerisis özelliği malzemeye dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında da gözlenmektedir. H dışarıdan uygulanan manyetik alan, B ise manyetik akı yoğunluğu olmak üzere ferrimanyet ya da ferromanyet özelliği taşıyan bir manyetik malzemeye dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında, akı yoğunluğu ve uygulanan manyetik alan ölçülerek, malzemenin histerisis eğrisi elde edilebilmektedir. Şekil 2.20' de görüldüğü üzere manyetik alan sıfırdan itibaren artırıldığımda malzeme çizgisel olmayan bir mıknatıslanma eğrisi çizmiştir.

Grafikteki b noktasına bakıldığında, manyetik alanın sıfıra getirilmesiyle malzemede belirli bir seviyede mıknatıslık kaldığı görülmektedir. Bu kalıcı mıknatıslık olarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.20' de a noktasında gösterildiği gibi malzeme doyum noktasına ulaştığında manyetik momentler aynı yönde hizalanırlar. C noktasına bakıldığında dışarıdan uygulanan manyetik alanın ters çevrilmesiyle mıknatıslık değeri sıfıra getirilecek şekilde büyür. Doyum noktasına ulaşıldığında ise manyetik alanın şiddetinin artırılmasının artık akı yoğunluğunda bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmektedir (Tacer, 2004).



Şekil 2.20 Histerisis eğrisi (Gürlük 2012)

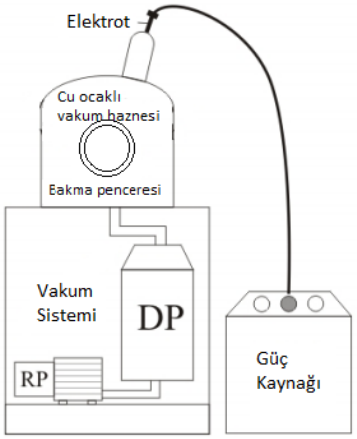
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Ark Ergitme Yöntemi İle Örneklerin Elde Edilmesi

Ark ergitme yöntemi, alaşımları oluşturmak için metalleri ergitme işleminde kullanılan bir yöntemdir. Ergitme işlemi, bir tungsten elektrotu ile bakır bir potaya yerleştirilmiş metaller arasına çarpan bir elektrik arkı yoluyla yapılır. Ergitme işleminde önce, vakumlama işlemi yapılır ve böylece ark ergitme bölmesi boşaltılır ve sonra tekrar argon gazı ile doldurulur.

Elektrot ile metaller arasında geçen elektrik akımının ürettiği ısı, bir alaşım oluşturmak üzere potaya yerleştirilmiş metallerin ergimesini sağlar. Alaşımın homojenliğini arttırmak için ergitme işlemi birkaç kez tekrarlanır. Bölmenin vakum ile boşaltılması sonucu ergime oksidasyonu önemli ölçüde azaltılmış olur.

Sistem ilk başta bir pompa vasıtasıyla 10^{-2} mbar seviyesine kadar vakumlanır ve daha sonra difüzyon pompası ile vakumla işlemi sürdürülür. İstenilen vakum seviyesine erişildiğinde argon atmosferi etkisinde sistemde bulunan ark ucundan pota ile uç arasından akım geçirilerek bir ark oluşması sağlanır. Elementleri ergitmek için elde edilen ark ucu elementler üzerinde dolaştırılır. Bu teknik ile elde edilen alaşımlara "hacımsal örnek" adı verilmektedir. Elde edilen hacımsal numunelerin homojen olması için, ergitme işlemi her defasında numune ters çevrilerek 4 kez ergitilmiştir.

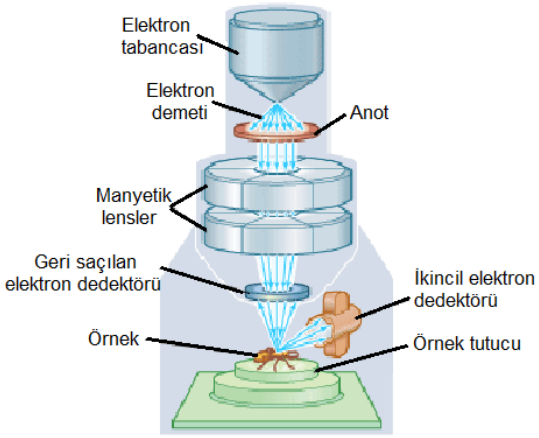


Şekil 3.1 Ark Ergitme Sisteminin Şeması

3.2 Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX)

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü oluşumu; elektron demetinin incelenen numunenin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (esnek, esnek olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan elektronların toplanması ve bunların incelenmesi ilkesine dayanmaktadır.

Taramalı elektron mikroskoplarında bu elektronların enerji aralığı 200-300 eV ile 100 keV ‘dir. SEM’ in temel çalışma ilkesi atomdan elektron saçılması üzerine kuruludur. Bu sistemin çalışması şu şekildedir. İlk önce ölçüm için kullanılacak olan elektron demetinin hazırlanması gerekir. Bunun için, bir elektron tabancası vasıtasıyla elektronlar üretilir. Üretilen bu elektronlar bir anod ile hızlandırılır ve manyetik lensler sayesinde birbirlerine paralel hale gelirler. Elde edilen elektron demeti, elektromanyetik saptırıcı bobinler tarafından numune yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Tarama işlemi sonunda yüzey görüntüsü elde edilir ve numunenin türdeşliği, yüzey morfolojisi ve kompozisyonu hakkında bilgi elde edilir. Bu bilgiler üç farklı dedektör sistemi ile elde edilir. Bunlar sırayla geri saçılan elektron detektörü (BSE), ikincil elektron detektörü (SE) ve EDX detektörüdür. BSE malzemenin homojenliğini gösterirken, (SE) malzemenin yüzey morfolojisi hakkında bilgi verir. Son olarak da EDX detektörü numunenin üretildiği elementlerin kompozisyondaki % atomik ağırlıklarını ve oranlarını verir.



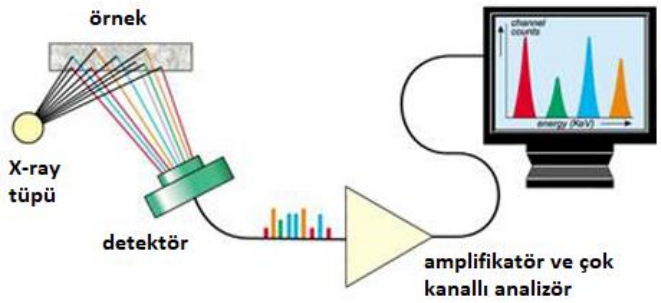
Şekil 3.2 Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS, EDX, EDXS, XEDS), elementel analiz veya malzemelerin kimyasal karakterizasyonu için kullanılan analitik bir tekniktir. Aynı zamanda enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDXA) veya enerji dağılımlı X-ışını mikroanalizi (EDXMA) olarak da adlandırabilir.

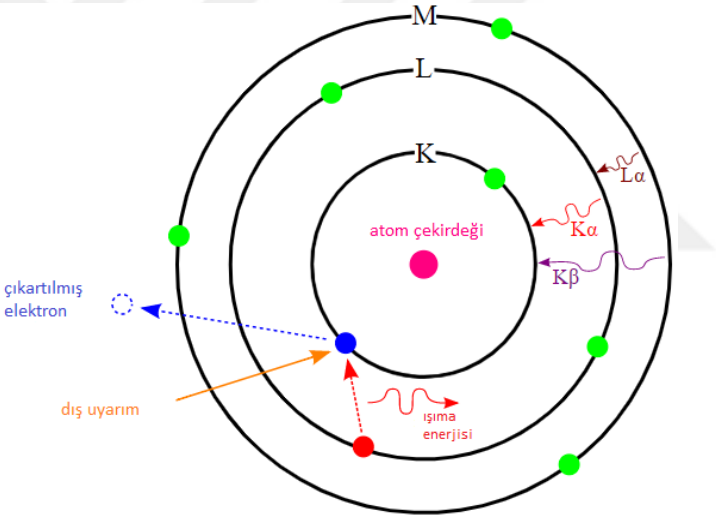
Herhangi bir elektron ışınının malzeme ile etkileşime girmesi, X-ışınları da dahil olmak üzere çeşitli emisyonlar üretilmesine sebep olur. Bir enerji dağıtıcı (EDX) dedektörü, farklı elementlerin karakteristik x-ışınlarını enerji spektrumuna ayırmak için kullanılır. Karakterizasyon yetenekleri, her bir elementin elektromanyetik emisyon spektrumunda bir dizi pik sağlayan eşsiz bir atomik yapıya sahip olması temel prensibine dayanır. Bir malzemeden karakteristik X-ışınlarının salınımını uyarmak için, yüksek enerjili yüklü parçacıklar ışını (elektron ve proton gibi) ya da bir X-ışını incelenen malzemeye odaklanır.

Hareketsiz durumda numune içindeki bir atom ayrık enerji seviyelerinde temel durum elektronları veya çekirdeğe bağlı elektron kabukları içerir. Gelen ışın, iç kabuğun içindeki bir elektronu uyararak, elektronu bulunduğu bir elektron kabuğundan çıkarır. Daha sonra dışarıdan, daha yüksek enerjili bir kabuktan gelen bir elektron deliği doldurur ve daha yüksek enerjili kabuk ile daha düşük enerjili kabuk arasındaki enerji farkı bir X-ışını şeklinde serbest bırakılabilir. Bir numuneden yayılan X-ışınlarının sayısı ve enerjisi, bir enerji dağıtıcı spektrometre ile ölçülebilir. X-ışınlarının enerjileri,

iki kabuk arasındaki ve enerji yayan elementin atomik yapısı arasındaki farkın karakteristik özelliğidir. EDS, numunenin elemente bileşiminin ölçülmesine izin verir. (Goldstein 2003).



Şekil 3.3 Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi Şematik Gösterimi



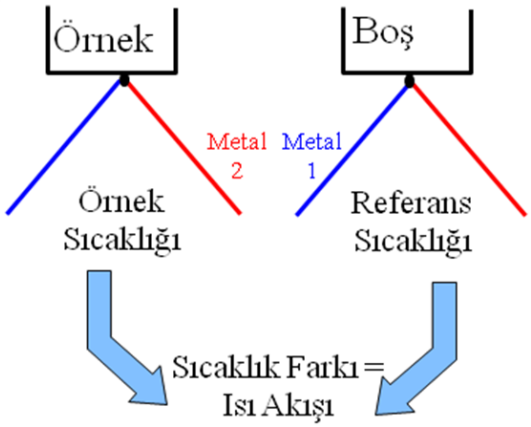
Şekil 3.4 Elektronları tarafından yayılan X ışınları

3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri veya DSC, bir numunenin sıcaklığını arttırmak için gereken ısı miktarını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçen termoanalitik bir tekniktir. Numune ısıtıldığı zaman, numunenin ısısal geçişlerini gözlemek için kullanılır. Isısal geçiş gösteren numunelerdeki ısı akısını, sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak

ölçer. Yapılan ölçümler ısı veren, ısı alan ve ısı kapasitesindeki değişiklikleri kapsayan, fiziksel ve kimyasal değişikleri ölçmemize imkân sağlar.

Şekil 3.5'de DSC sisteminin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 3.5'de de görüldüğü üzere sistemde iki adet pota mevcuttur. Bu potalardan biri referans potasıdır ve incelenecek numune konmak üzere boş bırakılmıştır. İkinci pota ise örnek potasıdır bu potaya incelenecek malzeme konur. Her iki pota da iki farklı ısıtıcının üzerinde durmaktadır. Kontrolleri bilgisayarla sağlanan ısıtıcılar çalıştırıldığında, her iki pota da aynı oranda ısıtılmaya başlanır ve deney süresince bu oran korunur. Bu oran genellikle dakikada 10 ^{0}C'dir. Bu potalar, farklı miktarlarda ısı alıp vereceklerdir. Bunun sebebi referans potasında numune bulunmasıdır. Tüm bu işlemlerin sonucunda DSC bu iki pota arasındaki ısı farkının sıcaklığa göre grafiğini çizecektir. Bu grafikten ısı kapasitesi hesaplanabilmektedir. Isı kapasitesi; bir malzemenin sıcaklığını belli bir miktar değiştirmek için malzemeye verilmesi veya malzemeden alınması gerekli olan ısı miktarıdır.



Şekil 3.5 DSC sürecinin şematik gösterimi

DSC'den elde edilen grafik birinci dereceden faz geçişlerinin sahip olduğu gizil ısıya sahip geçişlerde belli yansımalar vererek, malzemeye ait ısısal geçiş sıcaklıklarını ve bu geçisin ısı veren mi yoksa ısı alan mı olduğunun öğrenilmesine olanak sağlar. Yapılan bu deneylerde malzemelerin ısısal kararlılıkları ölçülmektedir. Örneklerimizin DSC ölçümleri Kastamonu Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan HITACHI DSC7020 cihazı ile alınmıştır.

3.4 Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) ile Mıknatıslanma Ölçümleri

Alaşımların mıknatıslanma ölçümleri EMPA Nanoscale Materials Science laboratuvarında bulunan VSM (titreşimli örnek manyetometresi) kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler 5K ile 400 K sıcaklık aralığında, maksimum 7T alan uygulayabilen bir ölçüm sistemiyle alınmıştır. Bu sistemle örneklerin sıcaklığa bağlı mıknatıslanma verileri ve sabit sıcaklıktaki manyetik özellikleri değişen manyetik alanlar altında ölçülmüştür.

VSM ilk olarak 1959'da Lincoln laboratuvarlarında Simon Foner tarafından tasarlanmıştır. Bir VSM sistemi, en basit haliyle süperiletken selenoid titreşen numune ve toplayıcı bobinler ile sinyali analiz eden bölümlerden oluşmaktadır. Titreşimli örnek manyetometresinin temel çalışma ilkesi Faraday yasasına dayanmaktadır. VSM sistemi, numunenin uygulanan bir manyetik alan altında titreştirilmesi ve böylelikle numunenin manyetik özelliklerine bağlı olarak referans bobinlerine göre toplayıcı bobinlerde oluşan sinyalin analiz edilmesine göre çalışmaktadır. Manyetik numune titreştiği zaman bir akı değişimi meydana gelir ve bir elektromanyetik kuvvet oluşur. Manyetik indüksiyon ilkesine göre toplayıcı bobinlerde oluşan sinyalin (voltajın) büyüklüğü, numunenin manyetizasyonuyla ilişkilidir. Oluşan sinyalin büyüklüğü, eşitlik 3.1'deki akı değişiminin bir sonucudur.

$$U_{ind} \sim - N [dQm / dt] \text{ olur.} \qquad (3.1)$$

Burada N bobin dönüşleri sayısı, Q_m manyetik akı, t ise zamandır.

Manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri M(H), 0-7T manyetik alan aralığında ve 10-400 K sıcaklık aralığında alınmıştır. Sıcaklık değişimi 5'er K olup, hem ısıtma hem de soğutma yönünde ölçümler yapılmıştır. Malzemenin mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı değişimi alan ısıtmalı (FH) ve alan soğutmalı (FC) olarak yapılmıştır.

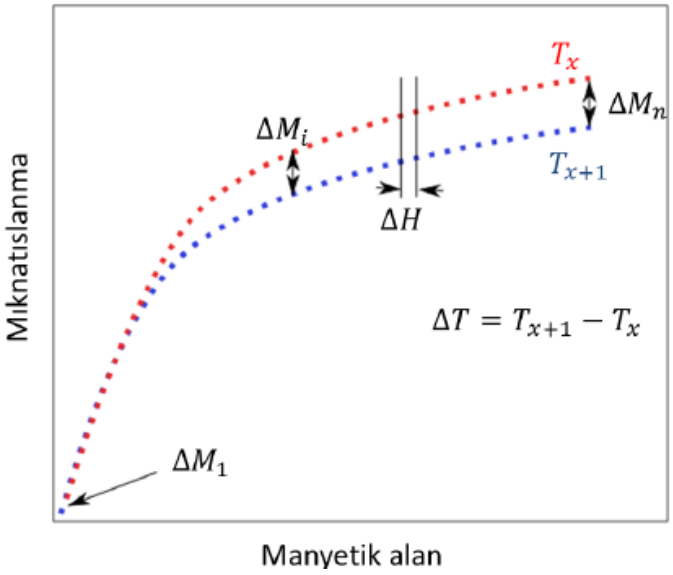
Mıknatıslanma ölçümlerinden faydalanarak malzemeye ait manyetik entropi değişim değeri Maxwell denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu denklemin harici manyetik

alana bağlı mıknatıslanma ölçümlerinden hesaplanabilmesi için, Maxwell denkleminde kullanılan integralin çözülmesi lazımdır.

T_X ve T_{X+1} sıcaklıklarında elde edilen mıknatıslanma ölçümlerinden yararlanılarak Maxwell denkleminin numerik çözümü aşağıda belirtilmiştir.

$$\Delta S_M(T) = \frac{\Delta \mathrm{H}}{2\Delta T}(\Delta M_1 + 2\sum_{i=2}^{n-1}\Delta M_i + \Delta M_n) \qquad 3.2$$

Burada ΔH, mıknatıslanma ölçümü sırasında manyetik alan değişimidir, ΔT birbirini izleyen iki eşısıl ölçüm arasındaki sıcaklık farkıdır ve n değeri eşısıl ölçümde alınan ölçüm sayısıdır.



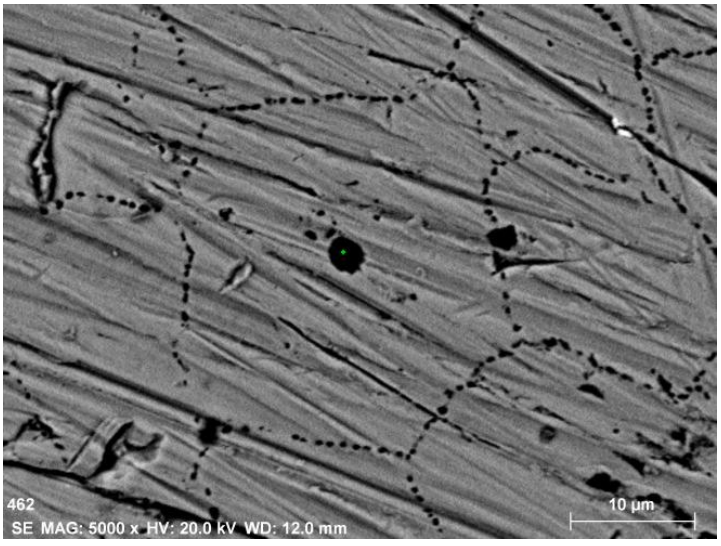
Şekil 3.6 Manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği

4. BULGULAR

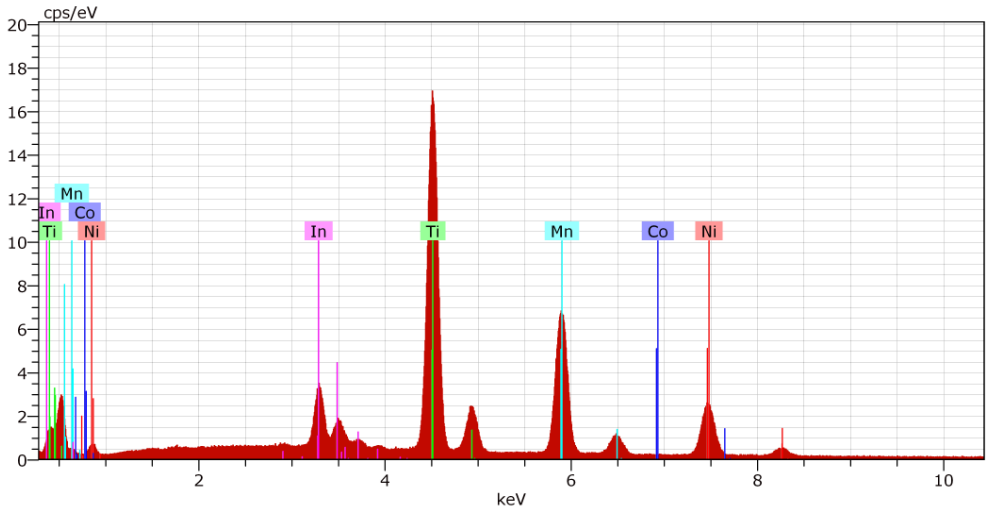
Bu tez çalışmasında üzerinde çalıştığımız $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımı ark ergitme yöntemi ile elde edilmiştir. Bu alaşımın üzerinde çalışılmasının sebebi giriş kısmında detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Elde edilen numunelerin manyetokalorik, manyetik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Literatürde $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$'ün, geçiş sıcaklıklarının sırasıyla M_S=342 K, M_F=319 K, A_S=341 K ve A_F=358 K, dönüşüm entropisinin 47.66 J / kg K ve histerisis değerinin 21 K olduğu bilinmektedir (Ito vd. 2007).

4.1 Yapısal Özellikler

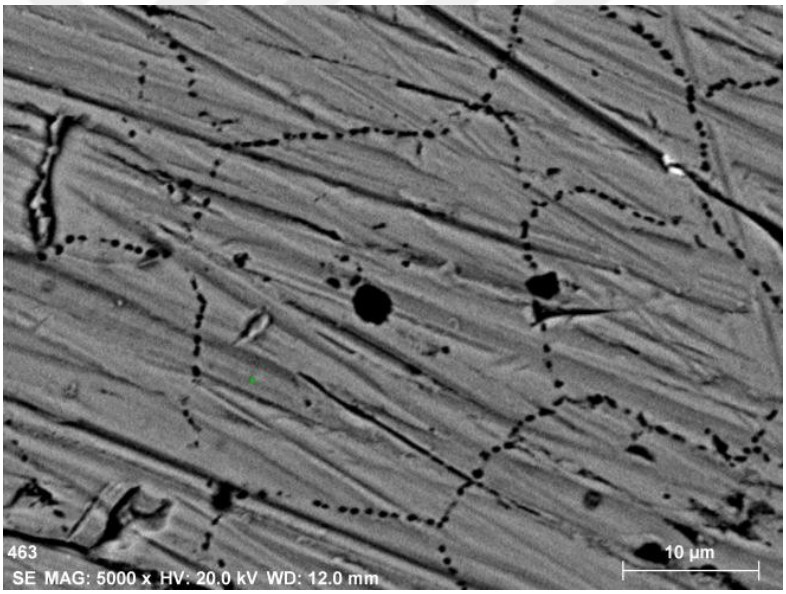
Numunenin üretilme süreci tamamlandıktan sonra SEM görüntüleri çekilmiş ve bu görüntülerin EDX görüntüleri incelenmiştir. EDX görüntülerinin incelenmesinin amacı, istenilen alaşımın oluşup oluşmadığının tespit edilmesidir. Elde edilen elementel analiz ve BSE görüntüleri şekil 4.1,- 4.6 aralığında verilmiştir.



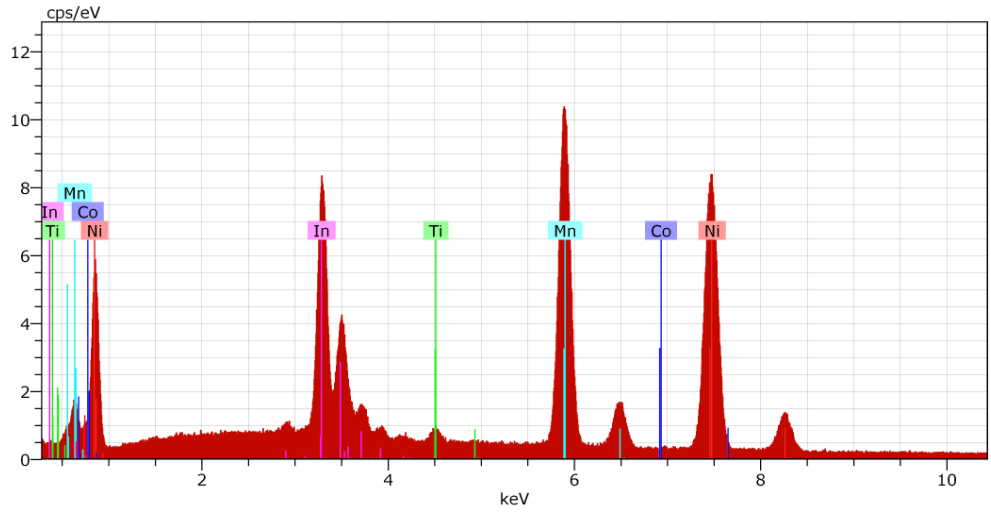
Şekil 4.1 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin birinci ölçüm noktası SEM görüntüsü



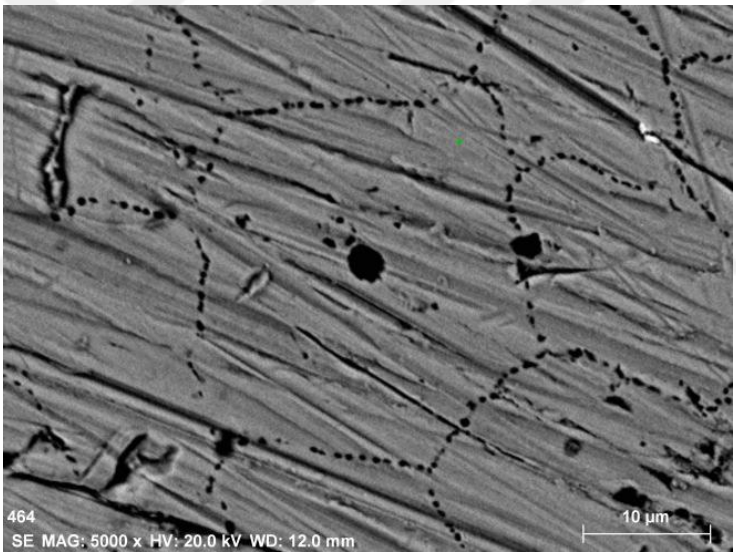
Şekil 4.2 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin birinci ölçüm noktası elementel analiz verileri



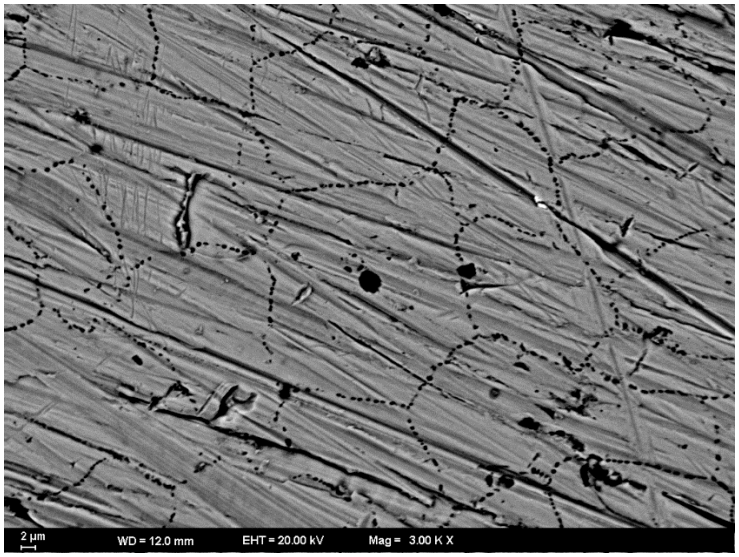
Şekil 4.3 Ni49TiMn36In14 örneğinin ikinci ölçüm noktası SEM görüntüsü



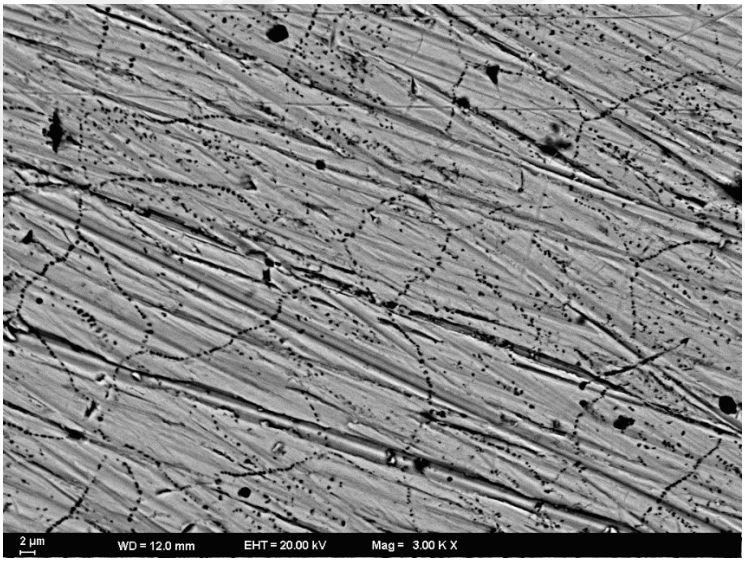
Şekil 4.4 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin ikinci ölçüm noktası elementel analiz verileri



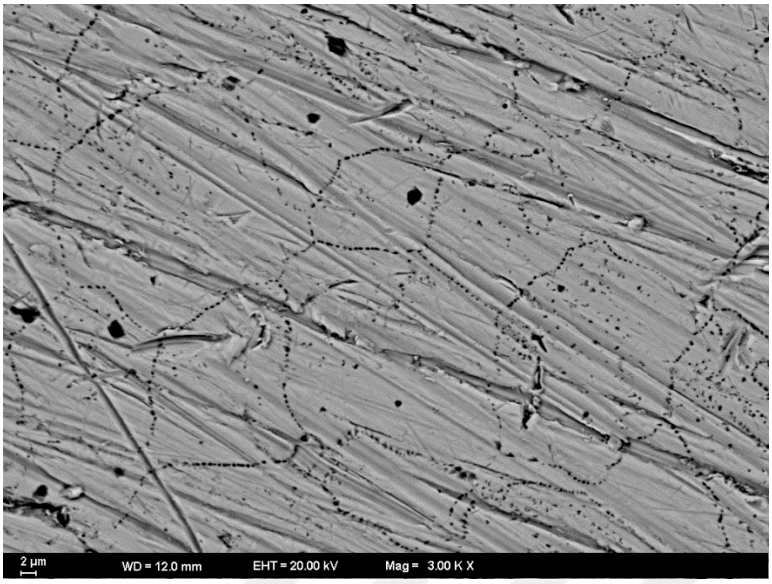
Şekil 4.5 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin üçüncü ölçüm noktasının SEM görüntüsü



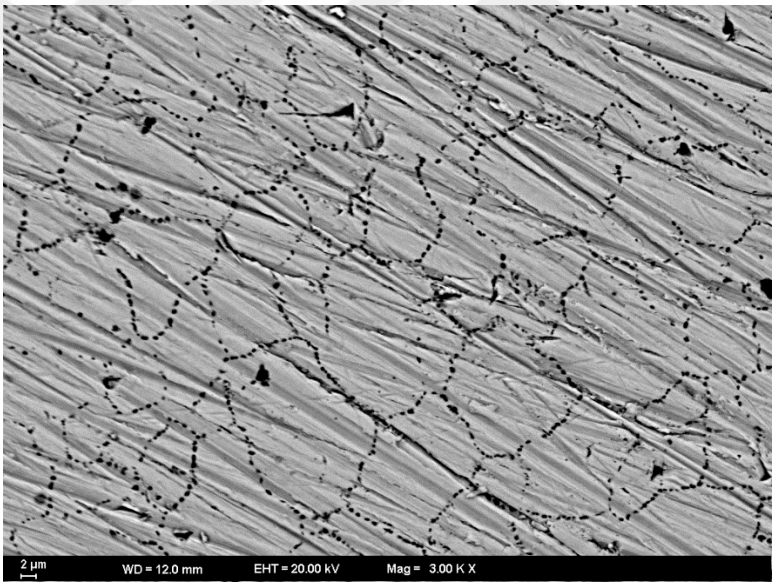
Şekil 4.6 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin birinci ölçüm noktası BSE görüntüsü



Şekil 4.7 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin ikinci ölçüm noktası BSE görüntüsü



Şekil 4.8 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin üçüncü ölçüm noktası BSE görüntüsü



Şekil 4.9 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin dördüncü ölçüm noktası BSE görüntüsü

Bu EDX sonuçlarına göre elde edilen kompozisyon değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

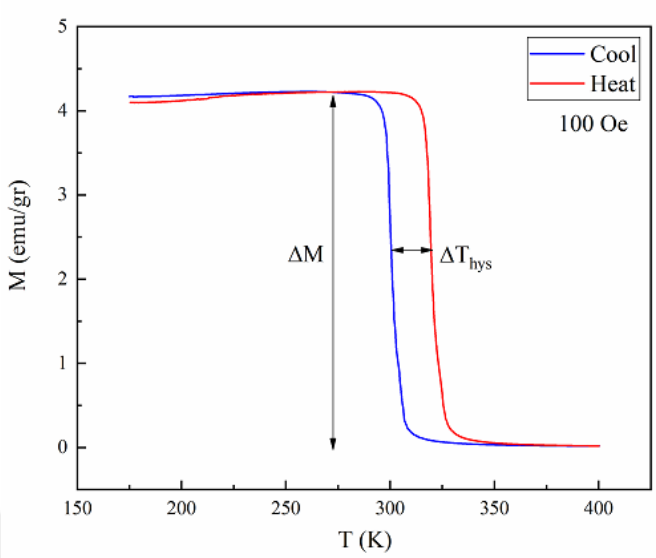
Çizelge 4.1 Ni49TiMn36In14 örneğinin EDX kompozisyon analizi

Element		Yüzde Ağırlığı(%)	Bulunması gereken yüzde Miktarı(%)
Nikel	1.nokta	16.13	49
	2.nokta	50.61	
	3.nokta	45.82	
	Ort.	37,52	
Titanyum	1.nokta	50.20	1
	2.nokta	1.06	
	3.nokta	0.62	
	Ort.	17,29	
Mangan	1.nokta	28.19	36
	2.nokta	35.88	
	3.nokta	37.22	
	Ort.	33,76	
Indiyum	1.nokta	5.49	14
	2.nokta	12.45	
	3.nokta	16.33	
	Ort.	11,42	
Toplam		99,99	100

4.2 Manyetik Özellikler

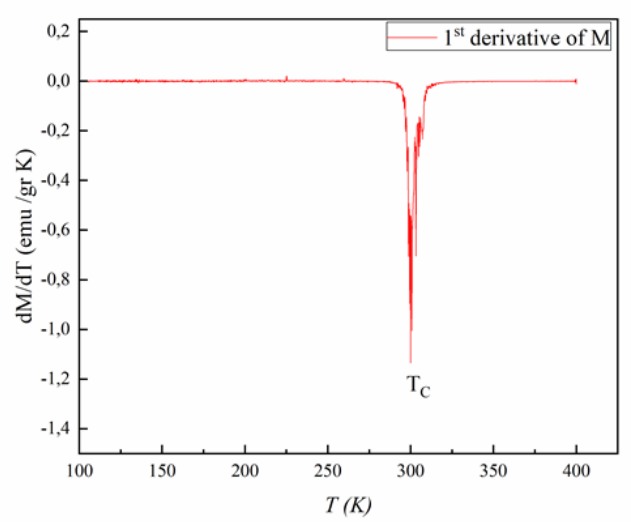
Şekil 4.10'da $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin 100 Oe manyetik alan altında ısıtma ve soğutma yönünde sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği gösterilmektedir. Bu ölçümlere göre martensite faz ferromanyetik, austenit faz ise paramanyetik özellik göstermektedir.

Daha sonra $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneği için daha yüksek manyetik alanlar altında ölçümler yapılmıştır.



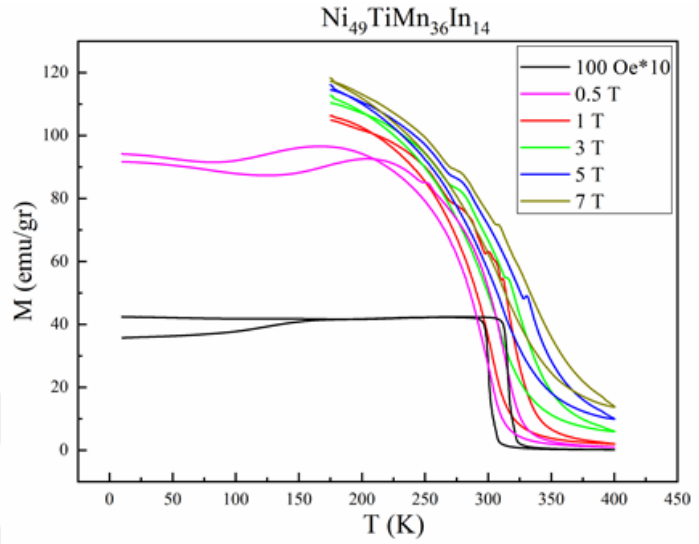
Şekil 4.10 İlk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin 100 Oe manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği (mavi soğutma, kırmızı ısıtma yönünü göstermektedir)

Üzerinde çalıştığımız $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı türevinden Curie sıcaklığı (T_C) şekil 4.11'de gösterildiği gibi 300 K civarında elde edilmiştir.



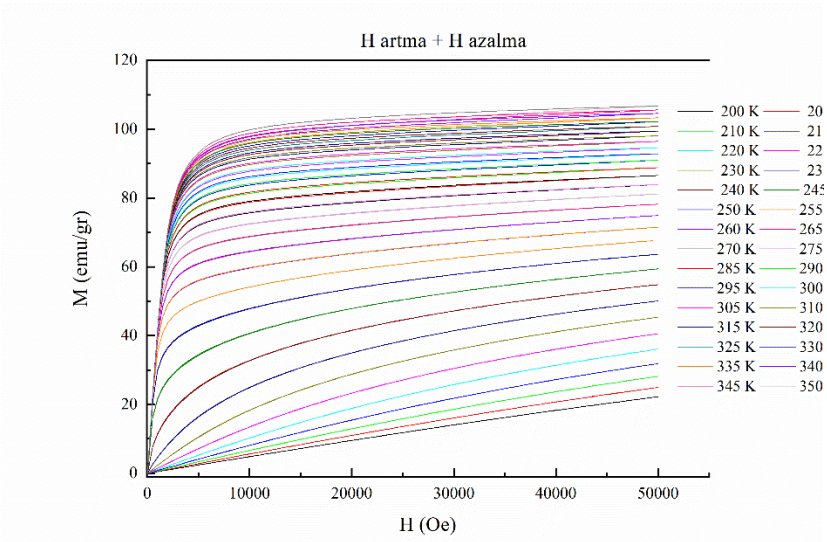
Şekil 4.11 İlk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyon verilerinin sıcaklığa bağlı türevi (dM/dT - T)

Şekil 4.12'de $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin 100 Oe*100, 0.5 T, 1 T, 3 T, 5 T ve 7 T manyetik alanları altındaki sıcaklığa bağlı mıknatıslanma değişiklikleri gösterilmektedir. Grafiklerde yapılan geçişin göstergesi olan histerisis az da olsa gözlemiştir (~5 K).



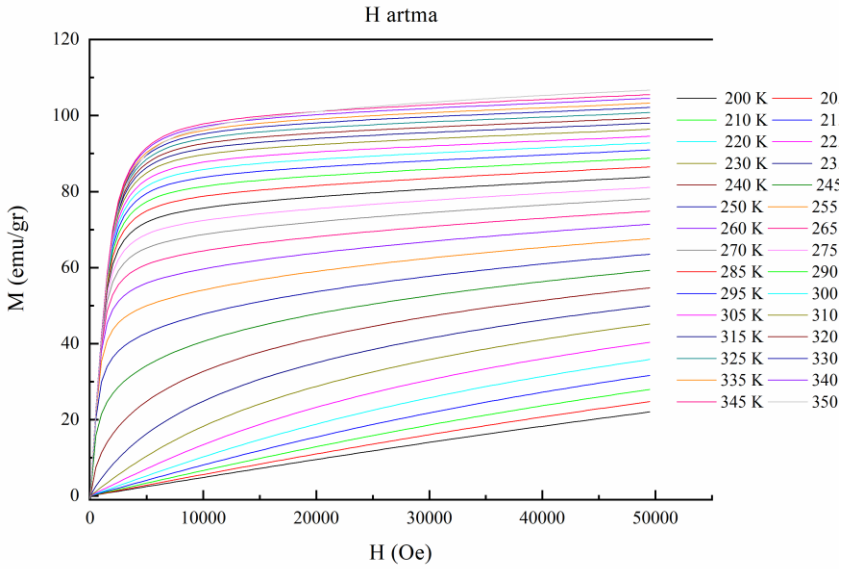
Şekil 4.12 İlk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin farklı manyetik alanlar altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri

Şekil 4.13'de $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin 200 K ile 350 K sıcaklık aralığında 5'er K'lik adımlarla sabit sıcaklıkta manyetik alanın 0 T'dan- 5 T'ya kadar arttırılıp azaltılması sonucunda elde edilen M(H) eğrileri görülmektedir. Burada düşük sıcaklıklarda (martensit faz bölgesinde) malzeme ferromanyetik özellik göstermiş, Curie sıcaklığının üzerinde (austenit faz bölgesinde) olan sıcaklıklarda ise paramanyetik özellik göstermiştir. Fakat bu M(H) eğrisinde yapısal geçişin göstergesi olan histerisis gözlenmemiştir.

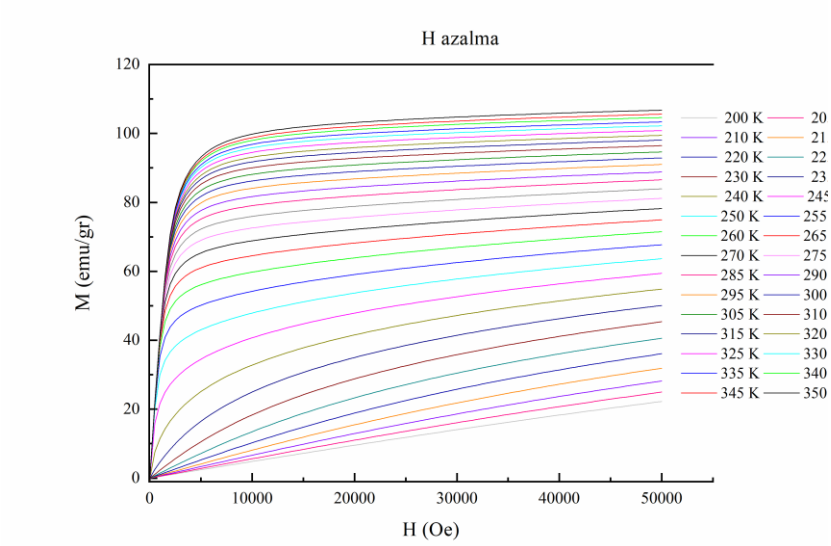


Şekil 4.13 İlk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin farklı sıcaklıklarda manyetik alana bağlı manyetizasyon ölçümleri

Şekil 4.14'de manyetik alanın sadece artma yönünde, şekil 4.15'de ise manyetik alanın sadece azalma yönünde M(H) eğrileri gösterilmiştir.

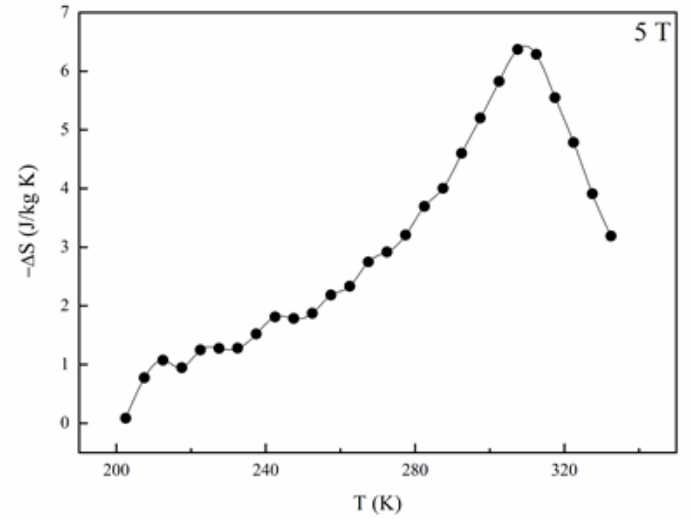


Şekil 4.14 İlk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin artma yönünde M(H) eğrileri



Şekil 4.15 İlk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin azalma yönünde M(H) eğrileri

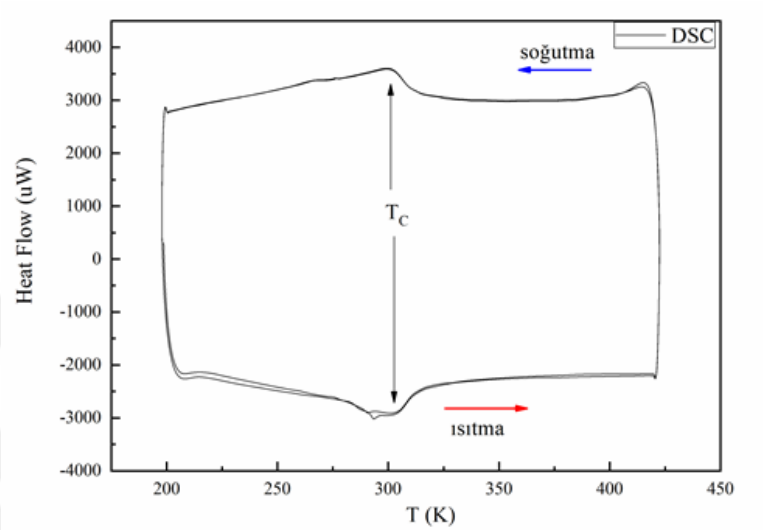
Yukarıda verilen manyetik alana bağlı mıknatıslanma verileri Eşitlik 3.2 kullanılarak manyetik alan ile indüklenen entropi değişimi grafiği şekil 4.16'da verilmiştir. ΔS=-6 J/kg K değeri, normal MKE olduğunu ve malzemenin ısındığını belirtir.



Şekil 4.16 5 T manyetik alan altında entropi değişimi

4.3 Isısal Özellikler

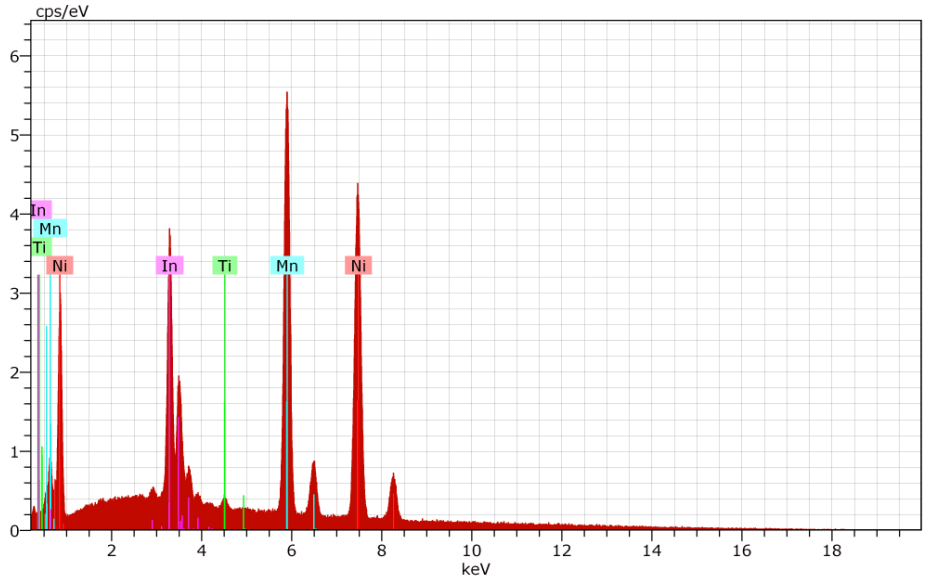
$Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin ısısal analizi sonucu elde edilen DSC grafiği şekil 4.17'de gösterilmiştir. Bu ölçüm sonucuna göre malzeme yapısal faz geçişi göstermemiştir ve Curie sıcaklığı 300 K olarak belirlenmiştir.



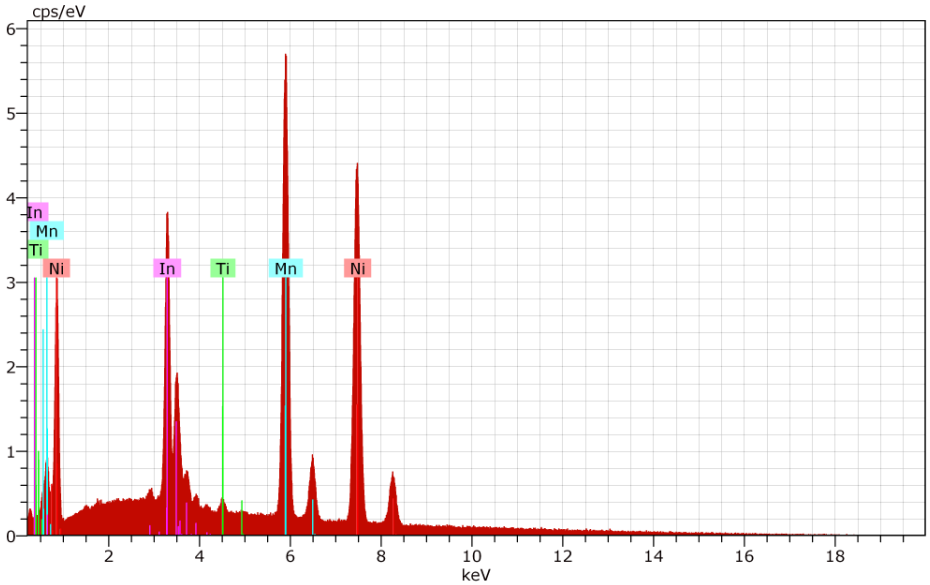
Şekil 4.17 İlk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin DSC grafiği

Hazırladığımız ilk örnekte yapısal faz geçişinin olmaması ve numunenin yeteri kadar homojen olmaması sebebi ile aynı örnek tekrar ark ergitme yöntemiyle üretilmiştir. Üzerine 900 K'de 24 saat boyunca ısıl işlem uygulanmış ve sonra örnek aniden soğuk suya daldırılarak soğutulmuştur. Daha sonra yapısal özellikleri incelenmiş ve elde edilen alaşımın EDX sonuçları şekil 4.18 ile şekil 4.25 arasında gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre elde edilen kompozisyon değerleri çizelge 4.2'de belirtilmiştir. Önceki ürettiğimiz örneğe göre çok daha uygun bir kompozisyon elde edilmiştir.

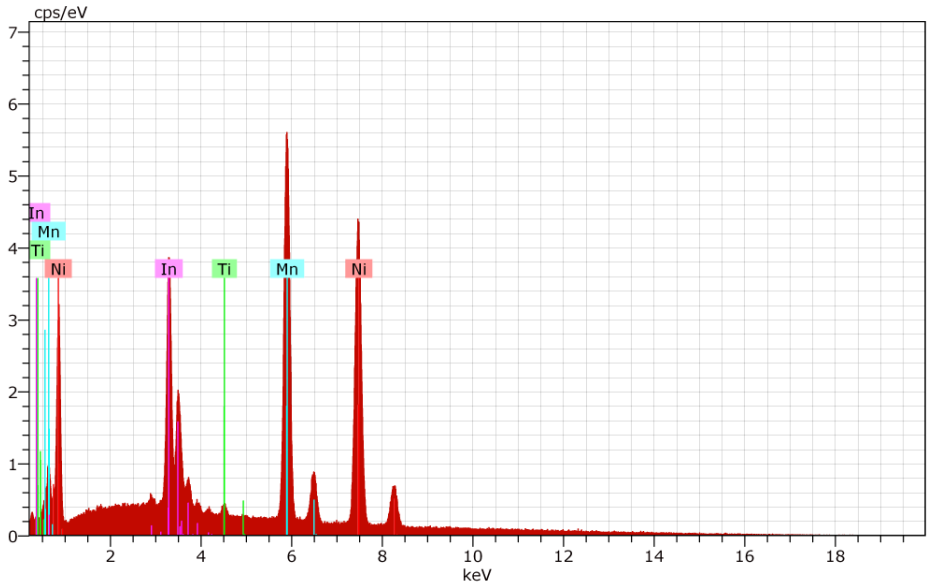
4.4 Tekrar Yapılan Numune İçin Yapısal Özellikler



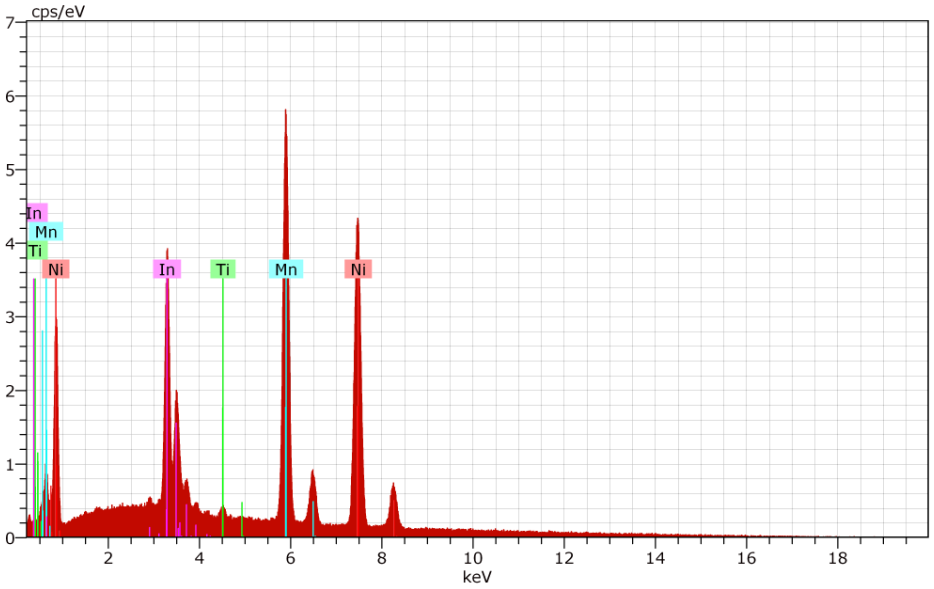
Şekil 4.18 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin birinci ölçüm noktası elementel analiz verileri



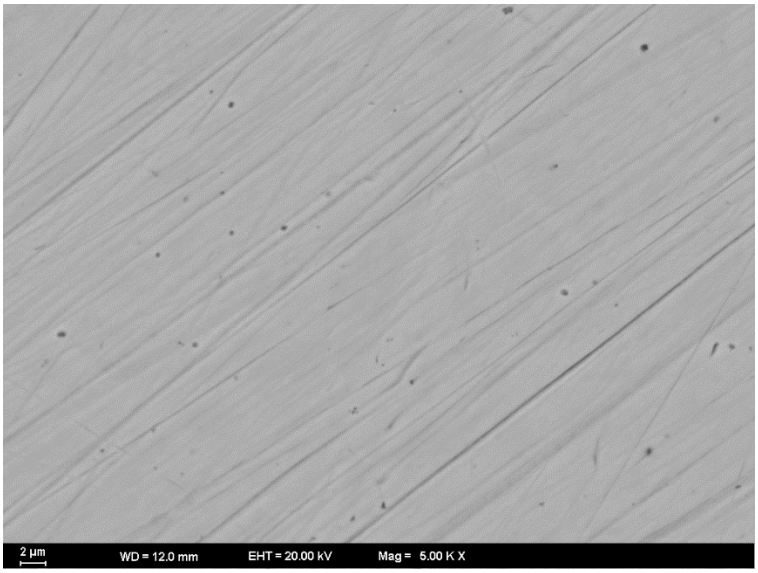
Şekil 4.19 Tekrar yapılan Ni49TiMn36In14 örneğinin ikinci ölçüm noktası elementel analiz verileri



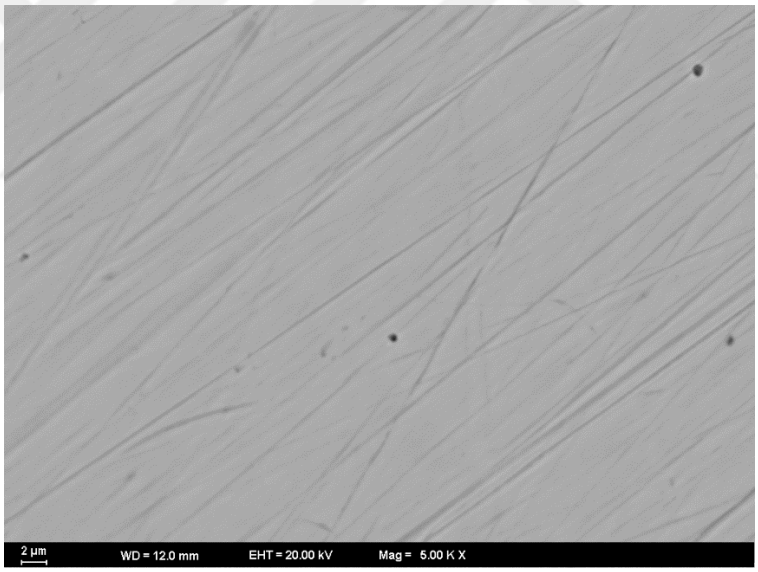
Şekil 4.20 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin üçüncü ölçüm noktası elementel analiz verileri



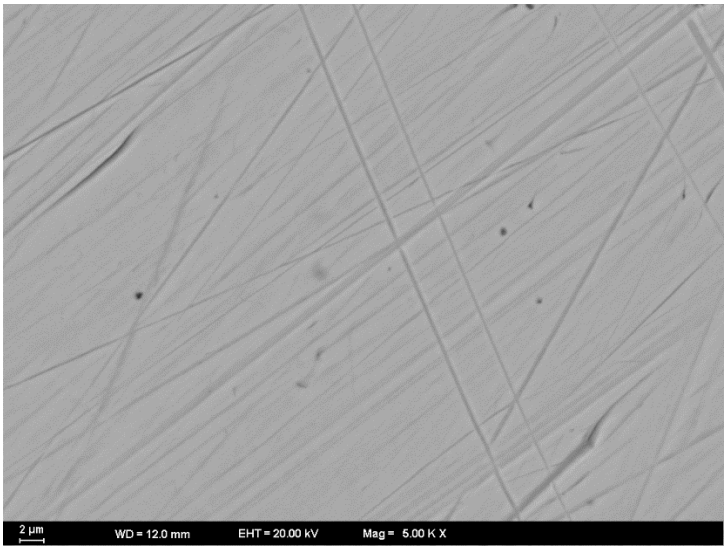
Şekil 4.21 Tekrar yapılan Ni49TiMn36In14 örneğinin dördüncü ölçüm noktası elementel analiz verileri



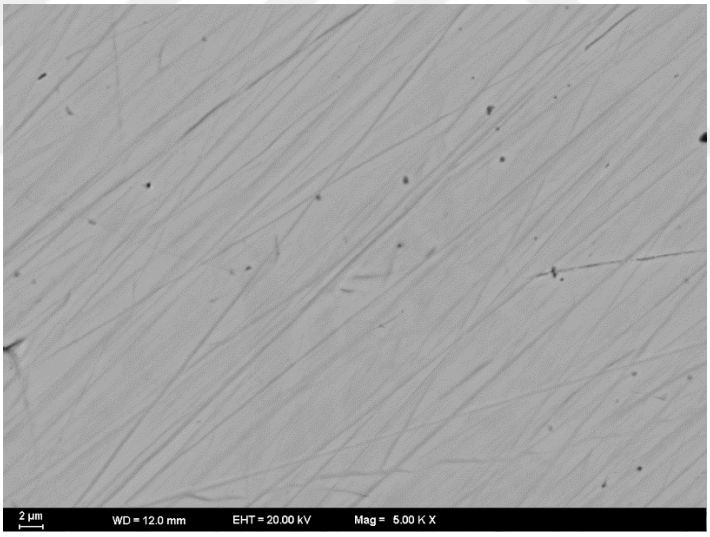
Şekil 4.22 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin birinci ölçüm noktası BSE görüntüleri



Şekil 4.23 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin ikinci ölçüm noktası BSE görüntüleri



Şekil 4.24 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin üçüncü ölçüm noktası BSE görüntüleri



Şekil 4.25 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin dördüncü ölçüm noktası BSE görüntüleri

Çizelge 4.2 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin EDX kompozisyon analizi

Element		Yüzde Ağırlığı(%)	Bulunması gereken yüzde Miktarı(%)
Nikel	1.nokta	49.35	49
	2.nokta	49.30	
	3.nokta	49.26	
	4.nokta	48.97	
	Ort.	49,22	
Titanyum	1.nokta	1.16	1
	2.nokta	0.97	
	3.nokta	1.14	
	4.nokta	1.10	
	Ort.	1,09	
Mangan	1.nokta	36.34	36
	2.nokta	36.17	
	3.nokta	36.12	
	4.nokta	36.52	
	Ort.	36,28	
Indiyum	1.nokta	13.16	14
	2.nokta	13.56	
	3.nokta	13.49	
	4.nokta	13.41	
	Ort.	13,40	
Toplam		99,99	100

4.5 Tekrar Yapılan Numune İçin Isısal Özellikler

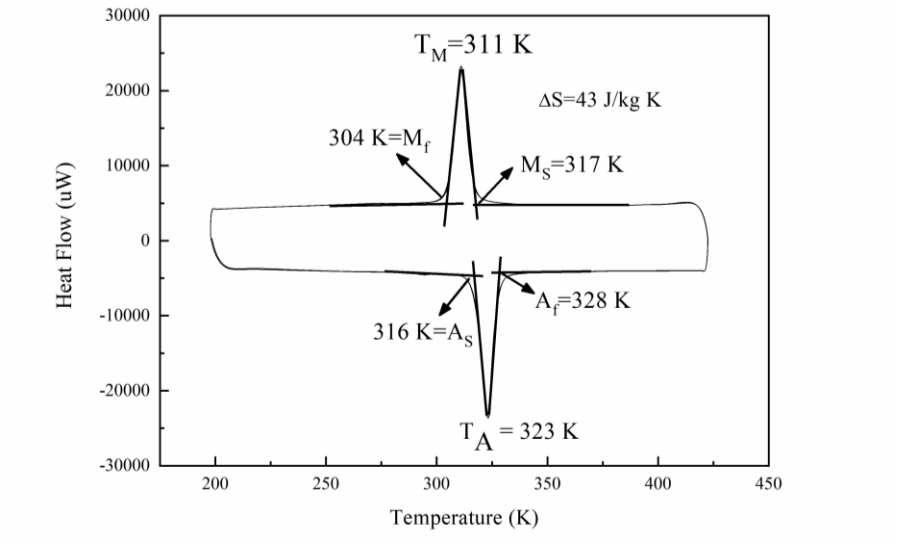
$Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin ısısal analizi yapılıp, bulunan sonuçlar şekil 4.26'da gösterilmiştir. Yapılan DSC ölçümlerinden $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin ısıtma ve soğutma yönündeki faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Isıtma yönünde olan eğri üzerindeki geçiş austenit fazdan martensit faza geçiştir. Burada M_S, martensitik dönüşümün başladığı, M_F martensitik dönüşümün bittiği noktaları temsil ederken, sırasıyla A_S ve A_F, austenit fazın başlangıç ve bitiş noktalarını temsil eder.

Geçiş sıcaklıkları şekil 4.26'da gösterildiği gibi ikili tanjant metodu kullanılarak belirlenmiştir. Bulunan sıcaklık değerleri sırasıyla M_S=317 K, M_F=304 K, A_S=316 K ve A_F=328 K'dir. Martensit fazdan, austenit faza geçiş sıcaklığı (T_A) ısıtma yönündeki pik (maksimum) sıcaklıktır. Şekil 4.26'dan T_A=323 K olduğu görülmektedir. Austenit

fazdan martensit faza geçiş sıcaklığı ise soğutma yönündeki pik (maksimum) sıcaklığıdır ve değeri T_M=311 K olarak belirlenmiştir.

Isısal histerisis ΔT_{hys} ise bu iki maksimum nokta arasındaki farktır. Üzerinde çalıştığımız malzeme için ΔT_{hys}= 12 K olarak hesaplanmıştır. ΔT_{hys} grafikten bulunabileceği gibi aynı zamanda formülle de bulunabilir. $\Delta T_{hys} = [(A_f + A_s) - (M_s + M_f)]/2$ şeklinde tanımlanır. Faz geçişi esnasında numunenin sahip olduğu gizil ısı miktarının 43 J/kg K olduğu tespit edilmiştir. Gizil ısı aynı zamanda materyalin sahip olduğu faz dönüşüm enerjisi şeklinde de ifade edilebilir. Dönüşüm aralığı, martensit geçişin başlangıç ile bitiş sıcaklıklarının arasındaki fark $\Delta T_{elas} = [(A_f - A_s) + (M_s - M_f)]/2$ şeklinde tanımlanır. Gerekli hesaplar yapıldığında ΔT_{elas}=12.5 K olarak hesaplanmıştır.

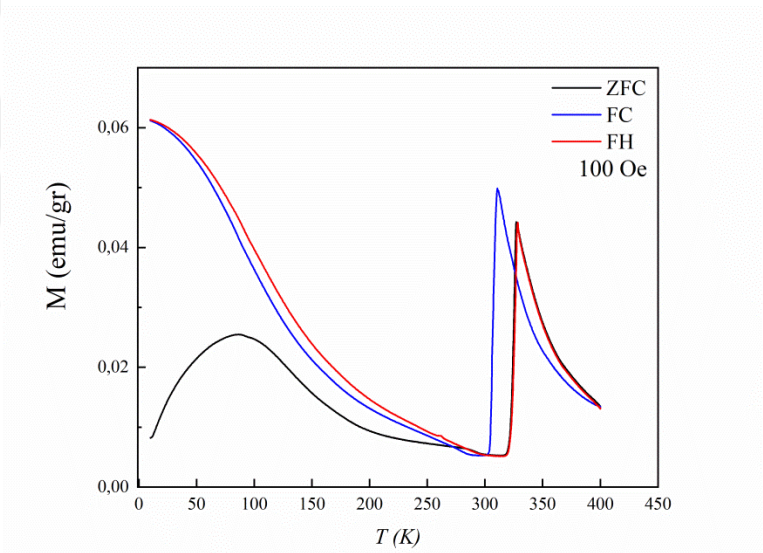
Dönüşüm aralığının kontrolü mikroyapısal olarak depo edilen elastik enerji sayesinde sağlanır. Bu dönüşümün tamamlanması için lazım olan sıcaklık aralığı $\Delta T_{comp} = \Delta T_{hys} + \Delta T_{elas}$'dır. Matematiksel işlemler yapıldığında son durumda $\Delta T_{comp} = A_f - M_f$ halini alır ve ΔT_{comp} =24.5 K olarak hesaplanmıştır.



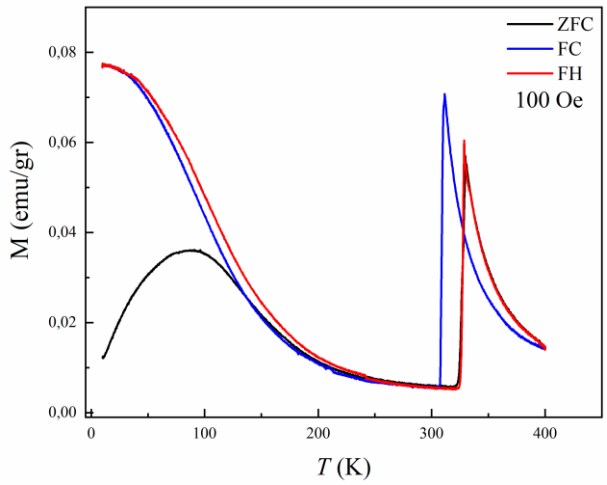
Şekil 4.26 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının DSC grafiği

4.6 Tekrar Yapılan Numune İçin Manyetik Özellikler

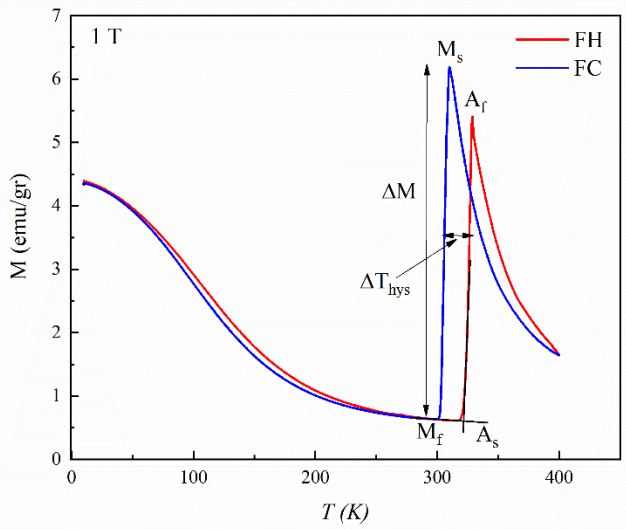
Şekil 4.27 ve 4.28'de tekrar üretilen $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin 100 Oe manyetik alan altında ısıtma ve soğutma yönünde sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği gösterilmiştir. Bu ölçümlere göre beklendiği gibi martensit faz antifferromanyetik-paramanyetik, austenit faz ise ferromanyetik özellik göstermektedir. Daha sonra $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneği için daha yüksek manyetik alanlar altında ölçümler yapılmış, elde edilen sonuçlar 1 T, 3 T, 5 T ve 7 T için sırasıyla şekil 4.29, şekil 4.30, şekil 4.31 ve şekil 4.32'de gösterilmiştir. Maksimum mıknatıslanma ise yaklaşık 35 emu/gr olarak belirlenmiştir. Yapılan ölçümlerden emin olmak için 100 Oe ve 7 T manyetik alanlar için iki kez ölçüm yapılmıştır ve benze sonuçlar elde edilmiştir.



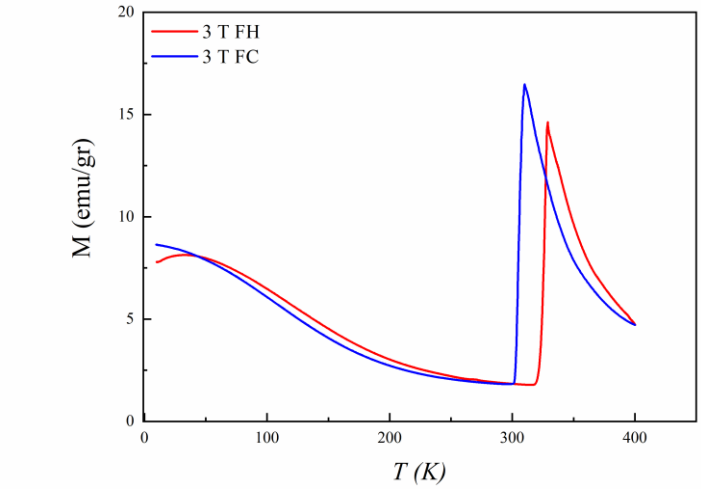
Şekil 4.27 Tekrar yapılan Ni49TiMn36In14 alaşımının 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği (1.ölçüm)



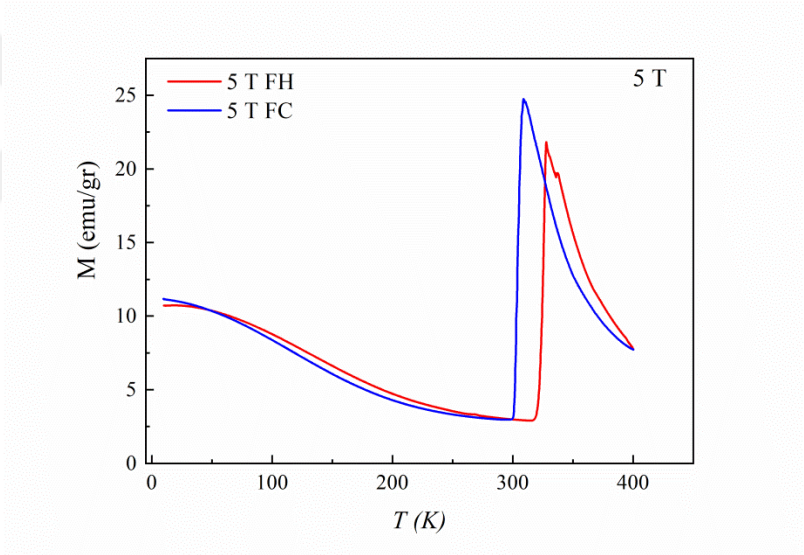
Şekil 4.28 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği (2.ölçüm)



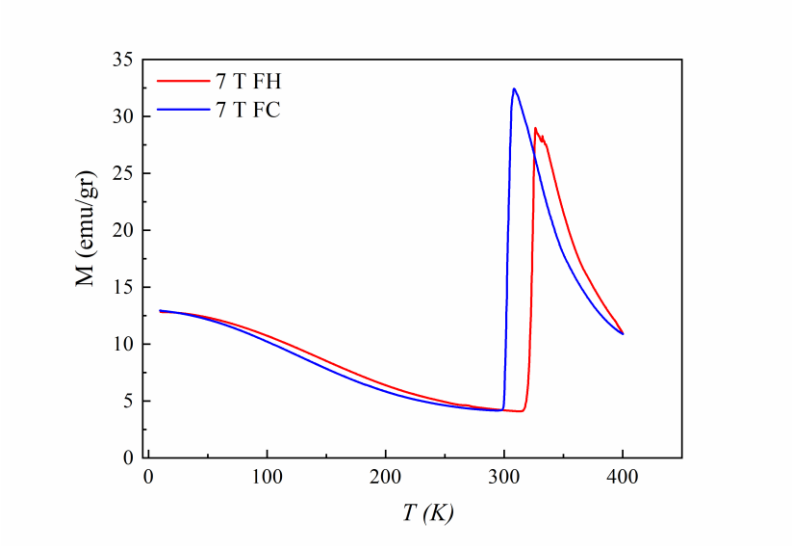
Şekil 4.29 Tekrar yapılan Ni49TiMn36In14 alaşımının 1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği



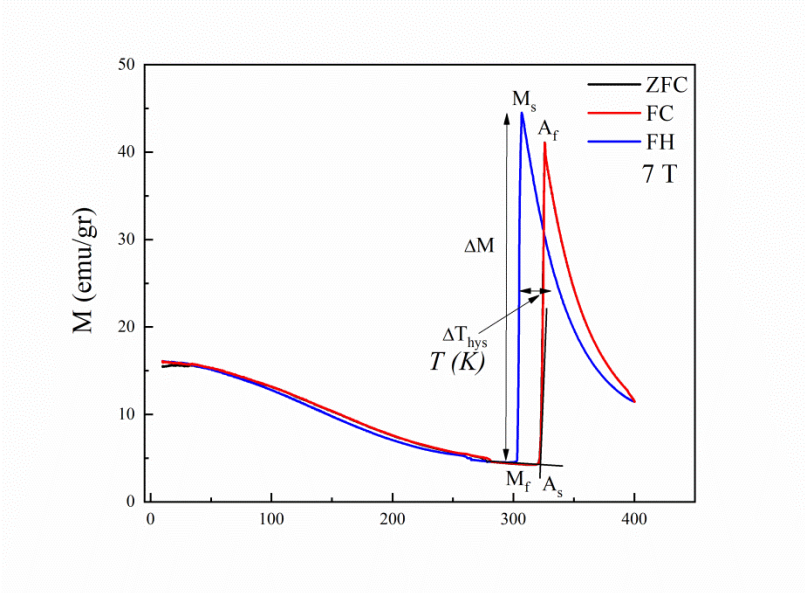
Şekil 4.30 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının 3 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği



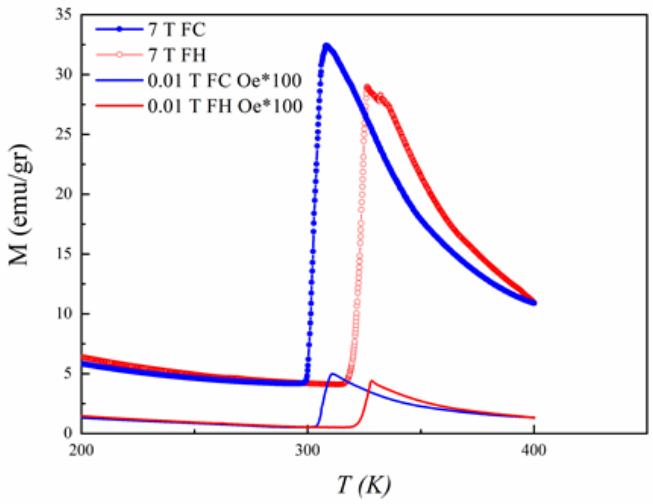
Şekil 4.31 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının 5 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği



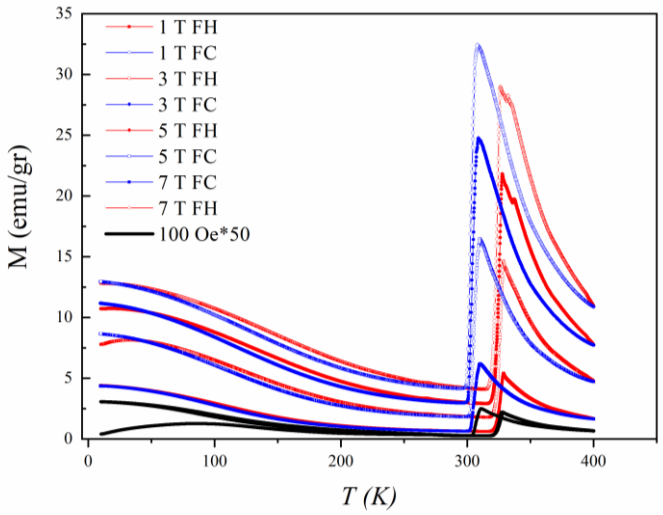
Şekil 4.32 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının 7 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği (1.ölçüm)



Şekil 4.33 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının 7 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği (2.ölçüm)

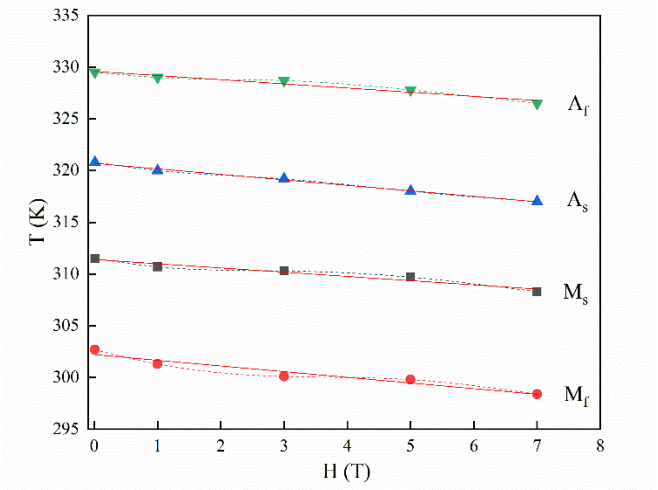


Şekil 4.34 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının 7 T ve 0.01 T manyetik alan altında manyetizasyonun karşılaştırılması



Şekil 4.35 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin farklı manyetik alanlar altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri

Yukarıda elde edilen sonuçlara göre manyetik alan uygulanması ile faz geçiş sıcaklıkları düşük sıcaklıklara doğru kaymıştır. Sıcaklığa bağlı manyetizasyon eğrilerinden elde edilen faz geçiş sıcaklıklarının manyetik alana göre değişim grafiği aşağıda şekil 4.36'da gösterilmiştir. Şekil 4.36'dan elde edilen verilere göre faz geçiş sıcaklıklarının manyetik alan ile değişimi dA_F/dH=-0.40 K/T, dA_S/dH=-0.53 K/T, dM_F/dH=-0.55 K/T, dM_S/dH=-0.41 K/T olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.36 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının değişen sıcaklık ve manyetik alana bağlı olarak değişen geçiş sıcaklıkları

Çizelge 4.3 $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ alaşımının farklı manyetik alan altında martensitik geçiş sıcaklıklarının değerleri

	M_S	M_F	A_S	A_F
100 Oe	311.5	302.7	320.8	329.5
1 T (10^4 Oe)	310.7	301.3	320.0	329.0
3 T	310.3	300.1	319.2	328.9
5 T	309.7	299.8	318.0	327.8
7 T	308.3	298.4	317.0	326.5

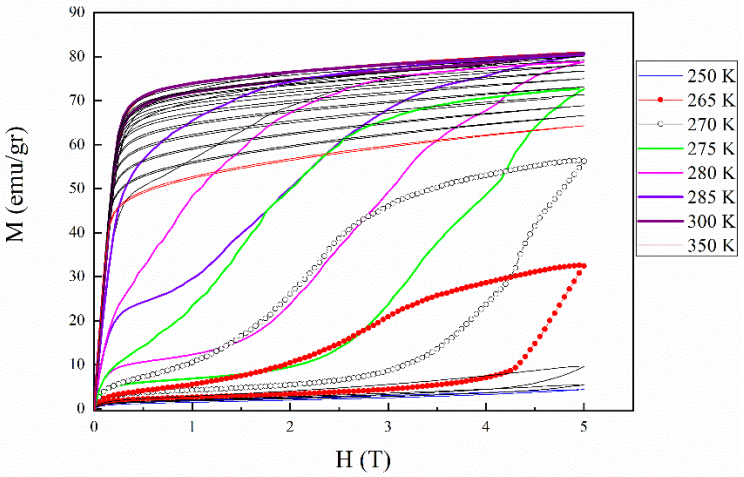
Çizelge 4.3'deki verilerden manyetik alan kaynaklı geçişi (H_{req}) indüklemek (başlatmak) için gereken manyetik alan ve geçişi (H_{comp}) tamamlamak için gereken manyetik alan aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$H_{req} = (A_S - M_F)/(dA_S/dH) \quad (4.1)$$

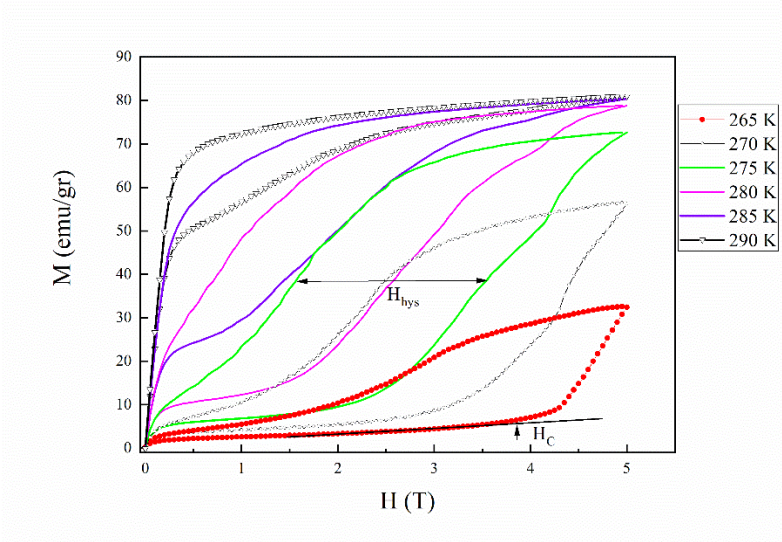
$$H_{comp} = (A_F - M_F/(dA_F/dH) \quad (4.2)$$

dA_S/dH, austenit başlangıç sıcaklığının ve dA_F/dH austenit bitiş sıcaklığının uygulanan manyetik alana duyarlılığıdır. Bulunan değerler formüllerde yerlerine koyulup, matematiksel işlemler yapıldığında H_{req} = 34.1 T ve H_{comp} = 67 T bulunmuştur.

Şekil 4.37 ve şekil 4.38'de tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin 250 K ile 350 K sıcaklık aralığında 5'er K'lik adımlarla sabit sıcaklıkta manyetik alanın 0 T'dan 5 T'ya kadar arttırılıp azaltılması sonucunda elde edilen M(H) eğrileri görülmektedir. Burada düşük sıcaklıkta (martensit faz bölgesinde) malzeme yapısal geçişin göstergesi olan histerisis göstermiş ve manyetik alan zorlamalı yapısal geçiş gözlenmiştir (260 K-290 K). Malzeme austenit fazda ise ferromanyetik özellik göstermiştir. Maksimum mıknatıslanma ise yaklaşık 80 emu/gr olarak belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümlerinde ise maksimum mıknatıslanma 35 emu/gr olarak belirlenmiştir. Bu nedenle 7 T manyetik alan altında yeniden sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümü yapılmıştır fakat benzer bir sonuç gözlenmiştir.

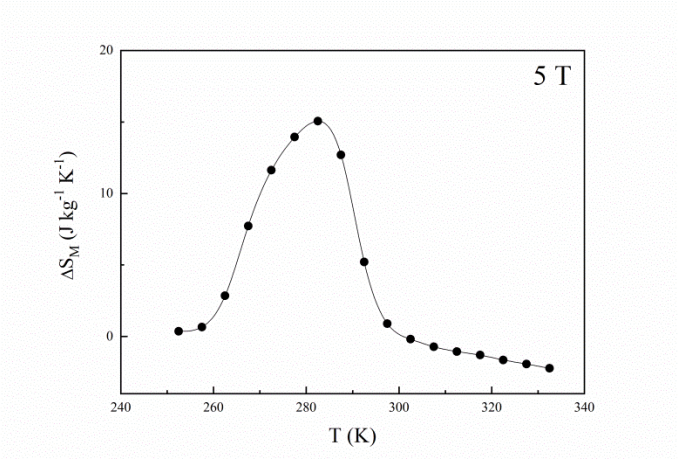


Şekil 4.37 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin 250 K ile 350 K sıcaklık aralığında manyetizasyonun manyetik alanla değişimleri sonucunda elde edilen M(H) eğrileri



Şekil 4.38 265 K sabit sıcaklıkta yapılan ölçüme göre kritik manyetik alan (H_C) yaklaşık 3.8 T olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde manyetik alan zorlamalı geçişin en bariz olduğu 275 K'de manyetik histerisis (H_{hys}) ise, yaklaşık 2 T olarak belirlenmiştir

Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneği için yukarıda verilen manyetik alana bağlı mıknatıslanma verileri Eşitlik 3.2 kullanılarak manyetik alan ile indüklenen entropi değişimi grafiği şekil 4.39'da verilmiştir. Elde edilen maksimum entropi değişimi 5 T manyetik alan altında yaklaşık 15 J/kg K olarak belirlenmiştir, bu sonuç literatür ile benzerdir.



Şekil 4.39 Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneğinin 5 T manyetik alan altında entropi değişimi grafiği

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Elde edilen veriler ışığında ilk yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ örneği için $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ malzemesinde sırasıyla elementel analiz, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma, manyetik alana bağlı mıknatıslanma ve DSC ölçümleri yapılmıştır. Elementel analiz sonucunda elde edilen malzemenin kompozisyonu $Ni_{37.52}Ti_{17.29}Mn_{33.76}In_{11.42}$ şeklinde elde edilmiştir. Yapılan elementel analiz aslında bu malzemenin tam olarak homojen olmadığını bazı bölgelerinde Ti topaklanmaları şeklinde bir arada bulunduklarını ortaya çıkarmıştır. Yapılan ilk malzemede DSC, sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümlerinde ve manyetik alana bağlı manyetizasyon ölçümlerinde sadece manyetik faz geçişi gözlenmiştir. DSC grafiğinde yapısal dönüşüm gözlenmemiştir. DSC ve manyetik ölçümlerde gözlenen manyetik faz geçişi yüksek sıcaklıklarda paramanyetik durumdan düşük sıcaklıklara soğutma şeklinde gidildiğinde ferromanyetik faz geçişi olarak kendini göstermiştir. Bu manyetik faz geçişine karşılık gelen Curie sıcaklığın 300 K civarında bulunmuştur.

Tekrar yapılan $Ni_{49}TiMn_{36}In_{14}$ malzemesinde bu sefer sırasıyla elementel analiz, DSC, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri yapılmıştır. Elementel analiz sonucunda malzemenin kompozisyonu $Ni_{49.22}Ti_{1.09}Mn_{36.28}In_{13.40}$ şeklinde elde edilmiştir. Bu malzemenin geçiş sıcaklıkları sırasıyla M_S=317 K, M_F =304 K, A_S =316 K ve A_F =328 K olarak belirlenmiştir.

DSC sonuçlarına göre malzemenin histerisisi 12 K olarak hesaplanmıştır. Bu malzemenin dönüşüm entropi değeri 43 J/kg K olarak hesaplanmıştır. Malzemenin üzerinde daha sonra 100 Oe, 1 T, 3 T, 5 T ve 7 T sabit manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa göre değişimi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda martensit fazın antifferomanyetik-paramanyetik özellik, austenit fazın ise ferromanyetik özellik gösterdiği gözlenmiştir. Curie sıcaklığı tekrar üretilen malzeme için belirlenememiştir, bunun iki nedeni olabilir: 1) Malzemenin yapısal faz geçişi ile manyetik faz geçişi bir arada oluyor olması veya 2) austenit fazın Curie sıcaklığı ölçüm aralığı 400 K üstünde olması olabilir. Uygulanan manyetik alan ile birlikte manyetik düzenlenmenin daha güçlü olduğu ve baskın olduğu austenit fazı daha da güçlendirdiği ve bu fazın düşük alanlara doğru kaydırdığı gözlenmiştir. Faz geçiş sıcaklıklarının

manyetik alan ile değişim grafiği şekil 4.36'da verilmiştir. Bu grafikte azalma (örneğin dMs/dT) austenit fazın düşük sıcaklıklara doğru kaydığının bir göstergesidir.

Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma verilerinden, manyetik alan kaynaklı geçişi (H_{req}) indüklemek (başlatmak) için gereken manyetik alan ve geçişi (H_{comp}) tamamlamak için gereken manyetik alan sırasıyla 34.1 T ve 67 T olarak hesaplanmıştır. 7 T manyetik alan altında en yüksek mıknatıslanma değeri 35 emu/gr olarak hesaplanmıştır.

Bu malzeme üzerinde daha sonra sabit sıcaklıkta manyetik alanın 0 T - 5 T - 0 T sırasıyla taranması ile manyetik alana bağlı mıknatıslanma sonuçları elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre malzeme manyetik alan ile yapısal faz geçişine zorlanabilmiştir. Manyetik alana bağlı mıknatıslanma verilerinde en yüksek mıknatıslanma değeri olarak 80 emu/gr bulunmuştur. Bu noktada yine sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümlerine göre bir uyuşmazlık gözlenmiştir. Son olarak manyetik alan indüklenmesi ile meydana gelen entropi değişimi Maxwell denklemleri ile 5 T manyetik alan değişimi altında, yaklaşık 280 K sıcaklıkta ~15 J/kg K olarak hesaplanmış ve literatürde ters manyekalorik etki olarak adlandırılan durum gözlenmiştir. Bu manyetokalorik etkinin sebebi yapısal faz değişimi kaynaklıdır. Şekil 4.39'da, 300 K üzerinde gözlenen eksi değerler ise normal manyetokalorik etki olup, manyetik faz değişimi (Curie sıcaklığı civarı) kaynaklı olup, ters manyetokalorik etkiye göre çok daha düşük değerler gözlenmiştir.

Sonuç olarak Ni yerine Ti katkılamanın martensit dönüşüm, manyetik özellikler ve manyetokalorik etkiler üzerindeki etkisi $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$ alaşımında incelenmiştir. Ti katkılaması, martensitik dönüşüm sıcaklıklarını ve onun karakteristik sıcaklıklarını azaltmak için etkili bir yoldur. Diğer yandan, martensitik dönüşüm sırasında düşük CC oranı ile sonuçlanan düşük ΔM gözlemlenmiştir.

$Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$ alaşımına Ti katkılandığında malzemenin geçiş sıcaklıklarının, Ti katkılanmamış malzemeye göre azaldığını tespit edilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda 100 Oe manyetik alan altında katkısız malzemeye göre sıcaklık geçişlerindeki kaymalar sırasıyla M_S=30.5 K, M_F=16.3 K, A_S=20.2 K, A_F=28.5 K ve 7 T manyetik alan

altında M_S=33.7 K, M_F=20.6 K, A_S=24 K ve A_F=31.5 K olarak hesaplanmıştır. Matematiksel işlemler yapıldığında dA_F/dH=-0.40 K/T, dA_S/dH=-0.53 K/T hesaplanmıştır. Manyetizasyonun manyetik alana bağlı değişimlerinden dönüşüm entropisi hesaplanmıştır. Malzemenin dönüşüm entropisi 43 J/kgK olmasına rağmen, ölçümler sonucunda dönüşüm entropisi 15 J/kgK olarak hesaplanmıştır. Bunun sebepleri yüksek histerisisten dolayı oluşan kayıplar, ΔT_{comp} değerinin yüksek çıkması (24.5 K) ve dA_F/dH ile dA_S/dH değerlerinin küçük olmasıdır.

Ayrıca malzemenin sıcaklığa bağlı manyetizasyon değişimleri ve manyetik alana bağlı manyetizasyon değişimleri arasında büyüklük olarak farklar gözlemlenmiştir. Bunların nedenleri ve yorumlanması için çalışmalara devam edilmektedir.

KAYNAKLAR

Bhattacharya. Microstructure of martensite. New York:Oxford University Press;2003.

Clark AE, Restorff JB, Wun-Fogle M, Lograsso TA, Schlagel DL. IEEE-Inst Electrical Electronics Engineers Inc 2000, 36, p.3238-3240.

Clark AE, Wun-Fogle M. Modern magnetostrictive materials - Classical and non-classical alloys. In: Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 2002, 4699, p.421-436.

CM. Wayman and HKDH. Bhadeshia. Physical Metallurgy, edited by RW. Cahn and P. Haasen. Amsterdam: North Holland; 1996.

Dadda J, Maier HJ, Karaman I, Karaca HE, Chumlyakov YI. Scripta Materialia 2006;55:663.

Dadda J, Maier HJ, Niklasch D, Karaman I, Karaca HE, Chumlyakov YI. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science 2008;39A:2026.

Emre B, Bruno N, Yuce S, Karaman I, 2014, "Effect of niobium addition on the martensitic transformation and magnetocaloric effect in low hysteresis NiCoMnSn magnetic shape memory alloys"Applied Physics Letters 105 (23), 231910.

Ersin TOPTAS, Nihat AKKUS Sekil Hafızalı Alasımlar ve Endüstriyel Uygulamaları Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi 2007 (4) 15-22

Funakubo H. Shape memory alloys. Amsterdam: Gordon & Breach Publishing Group;1987.

G.Bertotti. Hysteresis in Magnetism. San Diego: Academic Press;1998.

Gürlük, Z. 2012. Bazı Heusler Alaşımlarının Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi (basılmış) Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim dalı.

Hamilton RF, Efstathiou C, Sehitoglu H, Chumlyakov Y. Scripta Materialia 2006;54:465.

Heczko O, Straka L. Materials Science and Engineering A 2004;378:394.

Henry CP, Bono D, Feuchtwanger J, Allen SM, Handley RC. J. Appl. Phys. 2002, 91:10.

Ito W, Imano Y, Kainuma R, Sutou V, Oikawa Kand Ishida K2007 Metallurgical and Materials Transactions A 38 759

Joseph Goldstein (2003). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer. ISBN 978-0-306-47292-3. Retrieved 26 May 2012.

Kainuma R, Imano Y, Ito W, Morito H, Sutou Y, Oikawa K, Fujita A, Ishida K, Okamoto S, Kitakami O, Kanomata T. Appl. Phys. Lett. 2006;88.

Kainuma R, Imano Y, Ito W, Sutou Y, Morito H, Okamoto S, Kitakami O, Oikawa K, Fujita A, Kanomata T, Ishida K. Nature 2006;439:957. 81

Kainuma R, Ito W, Umetsu RY, Oikawa K, Ishida K. Appl. Phys. Lett. 2008;93.

Kainuma R, Nakano H, Ishida K. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science 1996;27:4153.

Kainuma R, Oikawa K, Ito W, Sutou Y, Kanomata T, Ishida K. Journal of Materials Chemistry 2008;18:1837.

Karaca HE, Karaman I, Basaran B, Chumlyakov YI, Maier HJ. Acta Mater. 2006;54:233.

Karaca HE, Karaman I, Basaran B, Lagoudas DC, Chumlyakov YI, Maier HJ. Scripta Materialia 2006;55:803.

Karaca HE, Karaman I, Basaran B, Lagoudas DC, Chumlyakov YI, Maier HJ. Acta Materialia 2007;55:4253.

Karaca HE, Karaman I, Chumlyakov YI, Lagoudas DC, Zhang X. Scripta Materialia 2004;51:261.

Karaca HE, Karaman I, Lagoudas DC, Maier HJ, Chumlyakov YI. Scripta Materialia 2003;49:831.

Kishi Y, De Graef M, Craciunescu C, Lograsso TA, Neumann DA, Wuttig M. Journal De Physique. IV. 2003;112:1021.

Klier EP, Grymko SM. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers 1949;185:611.

Krenke T, Acet M, Wassermann EF, Moya X, Manosa L, Planes A. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 2006;73.

Lazarus D. Physical Review 1949;76:545.

Lovey FC, Torra V. Progress in Materials Science 1999;44:189.

O'Handley RC, Murray SJ, Marioni M, Nembach H, Allen SM. J. Appl. Phys. 2000;87:4712.

O'handley RC. Modern magnetic materials: principles and applications. New York: John Wiley & Sons;2000.

Otsuka KW, CM. Wayman. Shape memory materials. New York; Cambridge University Press; 1998.

Park SE, Shrout TR. Journal of Applied Physics 1997;82:1804.

Pathak AK, Khan M, Dubenko I, Stadler S, Ali N. Applied Physics Letters 2007;90:3.

Pecharsky VK, Gschneidner KA. Physical Review Letters 1997;78:4494.

Pecharsky, V.K. and K. A. Gschneidner, Phys. Rev. Lett. 78, 4494 (1997).

Sato M, Okazaki T, Furuya Y, Kubota T, Saito C, Wuttig M. Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals 2002;66:147.

Sozinov A, Likhachev AA, Ullakko K. IEEE Transactions on Magnetics 2002;38:2814.

Sutou Y, Imano Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K. Appl. Phys. Lett. 2004;85:4358.

Tegus O, Bruck E, Zhang L, Dagula, Buschow KHJ, De Boer FR. Physica B: Condensed Matter 2002;319:174.

Tishin, A.M., Buschow, K.H.J., 1999. Handbook of Magnetic Materials, 12, 395– 524.

Tishin, A.M., Spichkin, Y.I., 2003. The Magnetocaloric Effect and its Applications, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 475.

Ullakko K, Huang JK, Kantner C, O'Handley RC, Kokorin VV. Appl. Phys. Lett. 1996;69:1966.

Umetsu RY, Kainuma R, Amako Y, Taniguchi Y, Kanomata T, Fukushima K, Fujita A, Oikawa K, Ishida K. Appl. Phys. Lett. 2008;93.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tugay KARABACAK

Doğum Yeri : Fethiye/MUĞLA

Doğum Yılı : 1990

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Mehmet Erdoğan Anadolu Lisesi, 2008

Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, 2015

Yüksek Lisans :Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı (Şubat 2016 - Eylül 2019)