

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

Ece ODA

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2019**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

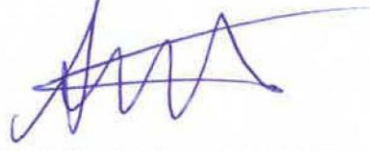
Ece ODA tarafından hazırlanan “Titanyum Katkılamalı Nicomnın Manyetik Şekil Hafıza Alaşımınının Elde Edilmesi ve Martensitik Faz Geçişi-Kalorik Özelliklerinin Araştırılması” adlı tez çalışması 05/12/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

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



Jüri Üyeleri:

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



Üye : Prof. Dr. Mehmet KABAK
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı



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



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü

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.

05.12.2019



Ece ODA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

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

Ece ODA

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Şinasi Barış EMRE

Bu tez çalışmasında Titanyum katkılı NiCoMnIn tabanlı manyetik şekil hafıza alaşımlarında martensitik geçiş ve manyetokalorik etkinin araştırılması hedeflenmiştir. Ni - Co - Mn - X (X = In, Sn, Sb) Heusler alaşımları manyetik şekil hafıza etkisi, manyetokalorik etki, manyetotermal gibi çok yönlü özelliklere sahip olmaları bakımından malzeme bilimi bakımından gelecek vaat etmektedir. Bu alaşımların ucuz, hemen her polikristalde tek ve çift yönlü şekil hafıza etkisinin gözlemlenebilmesi sebebiyle pratik uygulamalar için mükemmel manyetik şekil hafıza alaşımı adayı olarak gösterilmektedir. Bu alaşımların yapısal geçişi araştırıldığında manyetik özelliklerine ek olarak çok fonksiyonlu özelliklerinin iyi olduğu gözlemlenmiştir. Birçok çalışma Co ekli alaşımların manyetokalorik etkileri üzerine yoğunlaşmıştır. Son çalışmalara bakıldığında yüksek sıcaklık aralığında manyetik şekil hafıza etkisinin en uygun düzeyde gözlemlendiği alaşımın Ni-Co-Mn-In olduğu görülmüştür. Ancak düşük sıcaklıktaki faz diyagramı henüz açıklanmamıştır. Ti katkılı Ni₄₄Co₅Mn_{37.5}In_{12.5} alaşımının sıcaklığa bağlı fonksiyonel özellikleri ve kompozisyonunu anlayabilmek için bu alaşım sisteminin faz diyagramının tamamlanması büyük önem taşımaktadır. Ni₄₄Ti₁Co₅Mn_{37.5}In_{12.5} numuneleri ark ergitme yöntemi ile elde edilmiştir. Ardından SEM görüntüleri çekilip EDX analizleri yapılmıştır. Isısal özellikleri incelenip, geçiş sıcaklıkları belirlenmiş ve DSC ölçüm grafiği çizilmiştir. Manyetik özellikleri incelenip VSM'den elde edilen verilere göre termomanyetik grafikleri çizilip manyetik geçiş noktaları grafiklerde gösterilmiştir.

Aralık 2019, 64 sayfa

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

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION of MARTENSITIC PHASE TRANSFORMATION and CALORIC PROPERTIES of Ti DOPED NiCoMnIn MAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOYS

Ece ODA

Ankara University
Graduate School of Science
Department of Physics Engineering

Supervisor : Assoc. Doç. Dr. Şinasi Barış EMRE

In this thesis, it is aimed to investigate the martensitic transition and magnetocaloric effect in NiCoMnIn based mechanical forming alloys with Titanium properties. Ni - Co - Mn - X (X = In, Sn, Sb) Heusler Alloys These alloys are shown to be the perfect magnetic forming alloy candidate for practical practice where cheap, immediate polycrystalline unidirectional and bidirectional forming memory effects need to be observed. The structural transition of these alloys was observed where the multifunctional properties in addition to the magnetic properties being investigated were optimal. Excessive work Co-attached alloys In recent studies, it is seen that the alloy with high temperature forming effect is optimally observed in Ni-Co-Mn-In. However, the phase diagram at low temperature has not yet been explained. Since they can understand the temperature-dependent properties and composition of the Ti doped $Ni_{44}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ alloy, it is important in the basic planning for these alloys to be made here. In the experiments $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ samples were obtained by arc melting method. Structured structural, magnetic, magnetocaloric of samples. Then SEM images were taken and EDX images were examined. Thermal analysis analysis, DSC measurement graph was drawn. According to the data obtained from VSM, thermomagnetic graphs are drawn and magnetic transition points are on the graphs.

December, 64 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, her zaman üstün anlayışıyla yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Şinasi 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 başta değerli hocam Sayın Prof. Dr. Şengül KURU ile birlikte bütün hocalarıma (Ankara Üniversitesi, Fizik Bölümü ve Matematik Anabilim Dalı) çok teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde beni her zaman yanımda olan ve beni her alanda destekleyen, başarılarımı borçlu olduğum sevgili aileme en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Ece ODA
Ankara, Aralık 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİN	
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Manyetik Malzemeler ve Sınıflandırılması.....	4
2.1.1 Diamanyetizma	4
2.1.2 Paramanyetizma.....	5
2.1.3 Ferromanyetizma	6
2.1.4 Antiferromanyetizma.....	7
2.2 Heusler Alaşımları	8
2.2.1 Heusler alaşımlarının yapısal özellikleri.....	8
2.2.2 Martensit faz geçişi	11
2.2.3 Manyetik şekil hafıza alaşımları	15
2.3 Manyetokalorik Etki.....	16
2.3.1 Histerezis ve MKE ‘ ye etkisi	24
2.4 Manyetokalorik Etki Ölçüm Yöntemleri	26
2.4.1 Doğrudan ölçüm	26
2.4.2 Doğrudan olmayan ölçüm	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1 Örneklerin Üretilmesi:.....	29

3.2 Isıl İşlem:	30
3.3 Polikristal Örneklerin Yapısal- Manyetik- Kalorik (Manyeto) Karakterizasyon:	31
3.3.1 EDX Ölçümleri	31
3.3.2 DSC (Differential Scanning Calorimetry) çalışmaları:	32
3.3.3 Sıcaklığa Bağlı Mıknatıslanma ve Alana Bağlı Mıknatıslanma Ölçümleri ...	35
4. BULGULAR	38
4.1 Yapısal Özellikler	39
4.1.1 Hacimsel örneklerin yapısal özellikleri	39
4.2 Isısal Özellikler	45
4.3 Manyetik Özellikler	47
5. TARTISMA ve SONUÇ	60
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	64

SİMGELER DİZİNİ

ΔS_M	Entropi değişimi
ΔT_{ad}	Adyabatik sıcaklık değişimi
T_C	Curie sıcaklığı
T_0	Denge sıcaklığı
M_s	Martensit başlangıç sıcaklığı
M_f	Martensit bitiş sıcaklığı
A_s	Austenit başlangıç sıcaklığı
A_f	Austenit bitiş sıcaklığı
S_E	Elektronik entropisi
S_0	Örgü entropisi
S_M	Manyetik entropisi
U	Entalpi
H	Helmholtz serbest enerjisi
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

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Diamanyetik madde için M-H ve $X - T$ grafikleri	4
Şekil 2.2 Diamanyetik maddelerin spin yönelimleri.....	5
Şekil 2.3 Paramanyetik maddelerin spin yönelimleri	6
Şekil 2.4 Paramanyetik madde için M- H ve $X- T$ grafikleri	6
Şekil 2.5 Ferromanyetik malzemenin M-H eğrisi.....	7
Şekil 2.6 Antiferromanyetik bir maddenin dış manyetik alan varlığındaki mıknatıslanma grafiği	8
Şekil 2.7 Ferrimanyetiklerin spin yönelimleri	8
Şekil 2.8 X, Y, Z elementlerinin periyodik tabloda gösterimi	10
Şekil 2.9 XYZ elementlerinin ana kombinasyonu (Webster ve Ziebeck 1988)	10
Şekil 2.10 L21 yapısındaki Heusler almasını gösterimi.....	11
Şekil 2.11 L10 yapısındaki Heusler almasını gösterimi.....	11
Şekil 2.12 Austenit-Martensit faz dönüşümü (Lagoudas 2008).....	13
Şekil 2.13 Şekil hafıza olayını diğer bir şematik gösterimi (Yang 2000).....	13
Şekil 2.14 NiTi teli için şekil hafıza etkisi.....	14
Şekil 2.15 Manyetik şekil hafıza aşamalarındaki gerilemeye sebep olan üç kuvvet.....	15
Şekil 2.16 Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi	17
Şekil 2.17 Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi	18
Şekil 2.18 M, ΔS_m ve ΔT_{ad} değerlerinin T_c yakınlarında sıcaklıkla olan değişimi	18
Şekil 2.19 Entropi-Sıcaklık diyagramı	19
Şekil 2.20 SMA sıcaklık geçişleri ve histerezis eğrisi	25
Şekil 2.21 Histerezis eğrisi (Gürlük, 2012).....	26
Şekil 3.1 Edmund Bühler Marka MAM1 Ark Fırını	30
Şekil 3.2 Protherm Marka Kutu Tipli Fırını.....	30
Şekil 3.3 Elektronları tarafından yayılan X ışınları (http://eesemi.com/ 2015)	32
Şekil 3.4 DSC işleyişinin şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.5 Perkin Elmer Marka DSC	34
Şekil 3.6 Şekil 3.6 Perkin Elmer Marka DSC.....	36
Şekil 3.7 VSM sistemi	37
Şekil 3.8 VSM.....	37
Şekil 3.9 Manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.....	38

Şekil 4.1 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin birinci yüzey ölçüm noktası BSM görüntüsü.....	40
Şekil 4.2 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin birinci yüzey ölçüm noktası elementel analiz verileri.....	40
Şekil 4.3 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin ikinci yüzey ölçüm noktası BSM görüntüsü.....	41
Şekil 4.4 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin ikinci yüzey ölçüm noktası elementel analiz verileri.....	41
Şekil 4.5 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin üçüncü yüzey ölçüm noktası SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.6 $3 Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin üçüncü yüzey ölçüm noktası elementel analiz verileri.....	42
Şekil 4.7 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin dördüncü yüzey ölçüm noktası BSM görüntüsü.....	43
Şekil 4.8 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin dördüncü yüzey ölçüm noktası elementel analiz verileri	43
Şekil 4.9 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ alaşımının DSC Grafiği	47
Şekil 4.10 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin 100 Oe manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği (mavi soğutma, kırmızı ısıtma yönünü göstermektedir.)	48
Şekil 4.11 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyon verilerinin sıcaklığa bağlı türevi (dM/dT - T).....	49
Şekil 4.12 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin 5*100 Oe T ve 7T manyetik alanlar altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri	50
Şekil 4.13 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin 1T manyetik alanlar altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri	51
Şekil 4.14 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin 3T manyetik alanlar altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri	52
Şekil 4.15 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin 5T manyetik alanlar altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri	53
Şekil 4.16 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin 7T manyetik alanlar altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri	54
Şekil 4.17 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ alaşımının değişen sıcaklık ve manyetik alana bağlı olarak değişen geçiş sıcaklık grafikleri.....	55
Şekil 4.18 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin farklı sıcaklıklarda manyetik alana bağlı manyetizasyon ölçümleri	57
Şekil 4.19 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin M(H) eğrileri	58
Şekil 4.20 $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin 1T, 2T, 3T, 4T ve 5 T manyetik alan altında entropi değişimi.....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin EDX kompozisyon analizi.....	43
Çizelge 4.2 Numunelerin geçiş sıcaklıkları	46
Çizelge 4.3 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ alaşımının farklı manyetik alan altında martensitik geçiş sıcaklıklarının değerleri.....	56



1. GİRİŞ

Şekil hafızalı alaşımlar (SMA), dış etkenlerden kaynaklı deforme olan orijinal geometrilerine, uygun bir sıcaklık uygulanması durumunda geri dönebilen malzemeler olarak bilinirler.

NiTi şekil hafızalı alaşımlar (SMA'lar), süper esnekliğe sahiptirler. Genel olarak, faz dönüşüm sıcaklığı ve mekanik özellik NiTi SMA'nın mühendislikte uygulanmasını engelleyen iki kritik faktördür. Özellikle, faz dönüşüm sıcaklığını ve mekanik özelliğini değiştirmek için ikili NiTi SMA'ya üçüncü ve dördüncü elementler eklenebilir. Sonuç olarak, tipik NiTi tabanlı SMA'lar, NiTiCu, NiTiNb ve NiTiFe, mühendislik uygulamalarında yaygınca kullanılır. Örneğin, NiTiCu SMA bir çok dönüşüm sıcaklığı histerezisine sahiptir, bu yüzden aktüatörlerde kullanılabilir. Bununla birlikte, NiTiNb SMA dönüşüm sıcaklığı histerezisine sahiptirler. NiTiFe SMA tipik olarak daha düşük martensit dönüşümü başlangıç sıcaklığına sahiptirler. NiTiPt, NiTiPd, NiTiZr ve NiTiHf SMA'lar, daha yüksek bir ters dönüşüm sıcaklığına sahip olduklarından, yüksek sıcaklıktaki SMA'lar için örnek olurlar. Bazı dördüncül SMA'lar ayrıca NiTiPdCu, NiTiHfCu, NiTiHfZr ve NiTiHfTa SMA'lar gibi yüksek sıcaklık SMA'lar son zamanlarda epeyce kullanılır hale gelmiştir. Ayrıca, bazı önemli özelliklere sahip bazı yeni dördü NiTi tabanlı SMA'lar da ortaya çıkmıştır. Bu yeni dördü NiTi bazlı SMA'lar arasında yüksek mukavemetli NiTiHfPd SMA, sıfıra yakın histerezis ile NiTiCuPd SMA ve yüksek termal stabilizasyon ile NiTiCuV SMA bulunur. Bununla birlikte, sadece birkaç çalışma, dördü NiTi tabanlı SMA'ların mikroyapıları, mekanik özellikleri ve faz dönüşümleri incelenmiştir. (Aksoy vd. 2007)

Düşük sıcaklıklarda deforme edilebilen bu malzemeler, daha yüksek sıcaklıklarda deformasyon öncesi şekillerine dönebilmektedirler. Manyetik şekil hafıza alaşımları ise, şekil hafıza alaşımlarının sıcaklıkla gösterdiği şekil değişimi/toparlanma (recovery) özelliklerini manyetik alan uygulanması ile gösteren malzemelerdir. Bu malzemeler uyarıcı (actuator) uygulamaları için gelecek vaat eden malzemeler olmaları yanı sıra mekanik etkiyi ve manyetik tepkiyi birbirlerine çevirebilme özelliklerinden dolayı sensör/güç kaynağı olarak kullanılabilirler. Manyetik şekil hafıza alaşımları manyetik

alana verdikleri bu güçlü tepkiden dolayı, malzeme içinde büyük kalorik değişim olur. Bu büyük değişimde malzemenin ısınması veya soğuması şeklinde belirlenebilir. Bu temel üzerine kurulan manyetik soğutma teknolojisi günümüzde kullanılan soğutma teknolojilerine önemli bir alternatif olacağı rapor edilmiştir. (U.S Department of Energy Energy Savings Potential and RD&D Opportunities for Non-Vapor-Compression HVAC Technologies March 2014).

Manyetik şekil hafıza alaşımları, çok ilginç termo-mekaniksel özelliklere sahiptirler. Manyetik şekil hafıza alaşımlarında da yüksek manyetokalorik etki (MKE) değerleri gözlenmiştir. MKE, genel olarak manyetik alan altındaki bir malzemenin entropisindeki değişime bağlı olarak ısınması ya da soğuması işlemidir. Manyetik alan uygulandığında, manyetik momentler alan doğrultusunda düzenleneceğinden, manyetik entropide azalma gözlenecektir. Sistem toplam entropiyi sabit tutacağından, manyetik entropideki meydana gelen bu azalma, örgü entropisindeki artışla dengelenecektir. Örgü entropisi artıncada malzeme ısınacaktır. Manyetik alan kaldırıldığında, öncelikle manyetik entropi artacak, bu artış örgü entropisinin azalmasıyla dengelenecek ve malzeme soğuyacaktır. Kalorik etkiler tüm malzemelerin doğasında mevcut olup, 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 araştırmalarını hızlandırmıştır. Ni-Mn-In 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 (reversible) şekil değişimi, büyük MKE gösterebilirler. Bu malzemelerde austenit fazın mıknatıslanması martensit fazdan daha yüksektir. Manyetik şekil hafıza ailesinden olan bu malzemeler ilginç termomanyetik ve termo-mekanik özelliklerinden dolayı ilgi çekmekte ve araştırılmaktadırlar. Ni-Mn-In tabanlı manyetik şekil hafıza alaşımlarının bazıları yüksek manyetik, ısıl ve manyetokalorik özellikler göstermektedirler. Fakat bu özellikleri oda sıcaklığının çok üzerinde göstermektedirler.

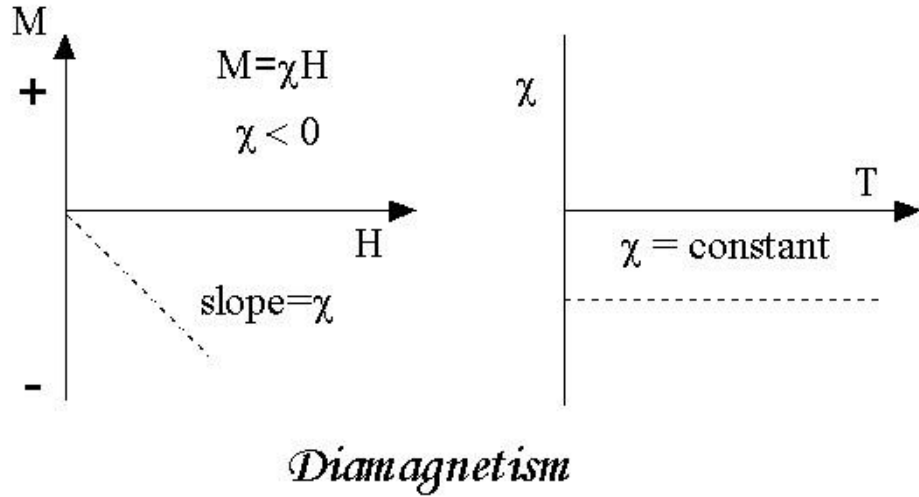
Son alışmalarda Ni-Co-Mn-In sisteminde oda sıcaklığının üzerinde gösterdiği ilgi çekici manyetik ve ısılal özellikleri 4d metali Nb katkılanması ile oda sıcaklığı dolaylarında başarılı bir şekilde taşımıştır. (B. Emre, N. Bruno, S. Yuce, I. Karaman, APL 2019) Bu alışma, Ni-Mn-In sisteminin yüksek sıcaklıklardaki büyük manyetizasyon değişimi ve büyük MKE değeri özelliklerini kaybetmeden, Nb benzer bir katkılanma etkisi verecek olan Ti katkılanması ile oda sıcaklığı yakınlarna taşımayı amaçlamaktadır. Katkılanma ile Ti atomik yarıçapının Ni'den daha büyük olması ve bunun sonucu olarak, Ni yerine Ti atomunun katkılanması ile austenit fazın hücre hacmi artıracak ve e/a oranı da azalacaktır. NiCoMnIn azalması ile martensitik geçiş sıcaklıklarının azaldığı bilinmektedir. Bu katkılanmanın polikristal malzemelerin yapısal geçiş sıcaklıklarına etkileri, sıcaklığa ve manyetik alana bağlı manyetik özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilecek polikristal malzemelerin manyetik faz diyagramları, manyetokalorik değerleri ve histerezis özellikleri belirlenecektir. Sonuç olarak bu çalışmanın amacı Ti katkılanmış polikristal NiCoMnIn manyetik şekil hafıza alaşımlarının termomanyetizasyon ve manyetokalorik özelliklerinin manyetik alana, sıcaklığa bağlı olarak incelemektir.

2. KURAMSAL TEMELLER

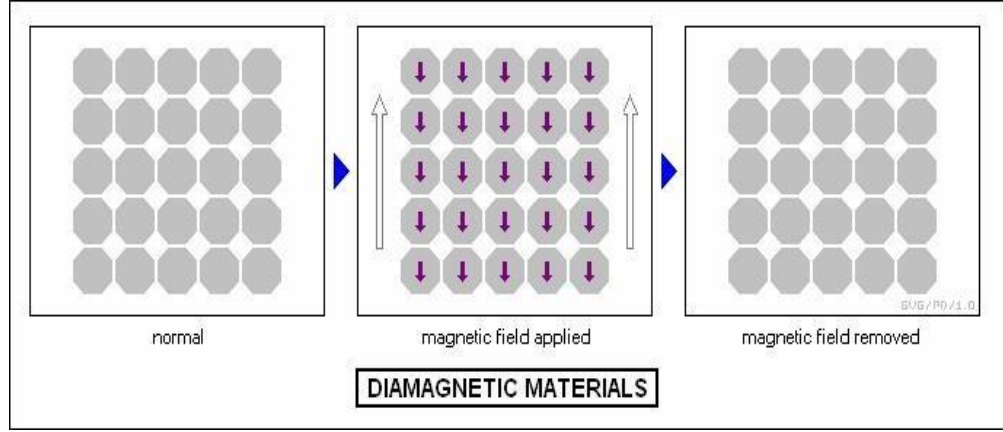
2.1 Manyetik Malzemeler ve Sınıflandırılması

2.1.1 Diamanyetizma

Manyetizmanın çok zayıf bir şekli olarak yer almaktadır. Manyetik alan etkisinde elektronların yörünge hareketlerinde değişiklik olması sonucunda meydana gelmektedir. Diamanyetik malzemeler direk kalıcı mıknatıslanma göstermezler. Dışardan bir manyetik alan uygulandığında mıknatıslanma olur. Ortaya çıkan manyetik momentin büyüklüğü sınırlı ve yönü uygulanan alanınkine zıttır. Dolayısıyla, bağıl geçirgenlik, $\mu_r < 1$ ($\mu_r = 0.998$ gibi) ve manyetik duyarlılık negatiftir. Diamanyetik bir malzemede dış alan olmadığında dipoller de yoktur. Manyetik alanda alan yönüne ters yönelen dipoller meydana gelmektedir. Manyetik alınganlıkları şekil 2.1’de, spin yönelimleri ise şekil 2.2’de gösterilmiştir (Erdoğan, 2018).



Şekil 2.1 Diamanyetik madde için M-H ve $\chi - T$ grafikleri (Erdoğan 2018)

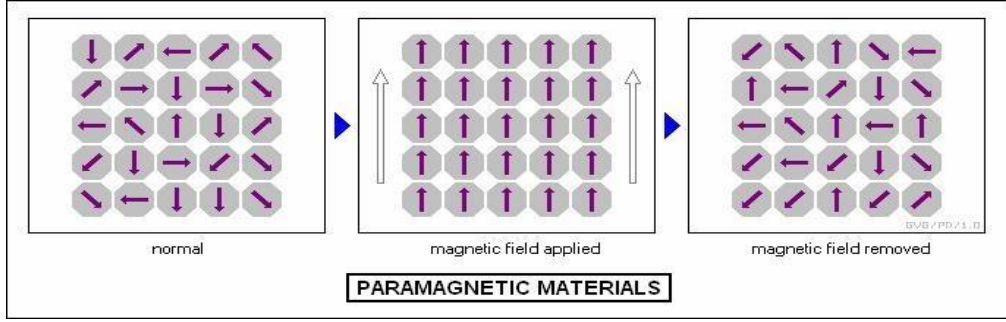


Şekil 2.2 Diamanyetik maddelerin spin yönelimleri (Erdoğan 2018)

$\mu_r < 1$ ve manyetik duyarlılık < 0 olduğundan B alan büyüklüğü diamanyetik katılarda vakumda olduğundan küçüktür. Hacim duyarlılığı diamanyetik katkı malzemeleri için $\chi_m \sim 10^{-5}$ kadardır. Kuvvetli bir elektromıknatısın kutupları arasında yerleştirildiğinde diamanyetik malzemeler alanın zayıf olduğu bölgelere doğru çekilirler.

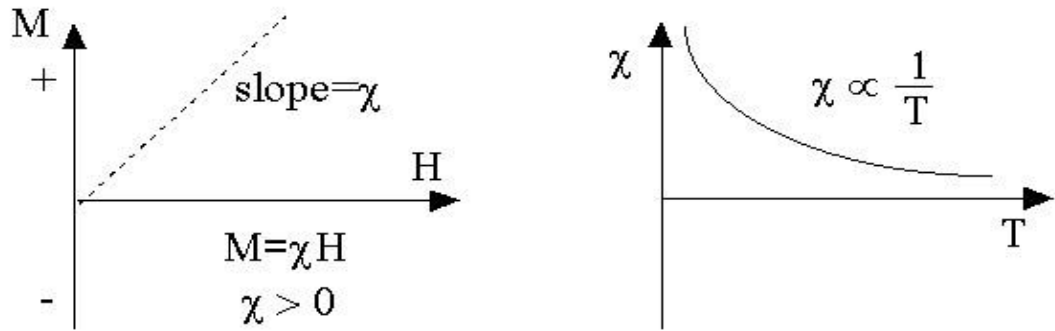
2.1.2 Paramanyetizma

Bazı katı maddelerde elektron spin veya yörünge momentleri arasında tam bir silme gerçekleşmediği için her bir atom kalıcı bir dipol momentine sahiptir. Dış manyetik alan bulunmadığında, atomik manyetik momentler rastgeledir. Bu malzemeler net bir makroskopik mıknatıslanma göstermez. Dipoller rotasyon için serbest olarak bulunur ve bir manyetik alan etkisinde rotasyonla tercihli olarak yönlendiklerinde ortaya paramanyetizma çıkar. Bu manyetik dipoller aralarında bir etkileşim olmaksızın bireysel olarak hareket ederler. Manyetik alan içerisinde ise şekil 2.3’de görüldüğü gibi bir yönetime sahip olurlar.



Şekil 2.3 Paramanyetik maddelerin spin yönelimleri (Erdoğan 2018)

Alüminyum, Kalsiyum, Krom, Magnezyum, Platin, Bakır gibi maddeler paramagnetlere örnek verilebilir. Ferromanyetik maddeler, Curie sıcaklığının (T_c) üzerindeki sıcaklıklarda paramanyetik özellikler gösterirler. Paramanyetik maddeler çiftlenmemiş elektronlara sahiptirler. Bu yüzden net manyetik momente sahiptirler. Manyetik alandaki mıknatıslanma eğrileri şekil 2.4’de yer almaktadır. (Erdoğan, 2018).

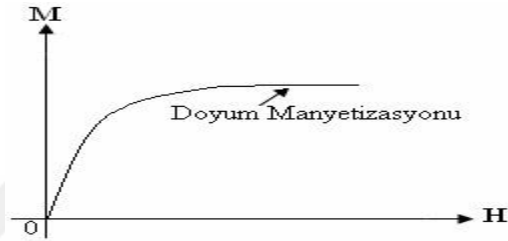


Şekil 2.4 Paramanyetik madde için M- H ve χ - T grafikleri (Erdoğan 2018)

2.1.3 Ferromanyetizma

Ferromanyetik malzemeler dışardan bir alan uygulanmasa bile kalıcı olarak manyetik momente sahip malzemelerdir. Ferromanyetik maddeler zayıf bir manyetik alan içinde bile birbirlerine paralel olarak yönelmeye çalışan atomik manyetik dipollere sahiptirler. Bu manyetik dipoller bir kere paralel hale geldikten sonra, dış alan ortamdaki kaldırılabilir bile madde mıknatıslanmış olarak kalır. Bu sürekli yönelme komşu manyetik momentler

arasındaki kuvvetli etkileşimden kaynaklanırlar. Ferromanyetik özellik Co, Ni, Fe ve Gadolinyum gibi bazı nadir toprak elementlerinde görülmektedir. Ferromanyetik maddeler devamlı (sürekli) mıknatısların yapımında kullanılmaktadır. Ferromanyetik malzemeyi dış alanın olduğu bir ortama koyulduğunda malzemenin toplam mıknatıslanma değeri artacak ve bir doyuma ulaşacaktır. Bu durum aşağıdaki şekil 2.5’ de yer almaktadır.



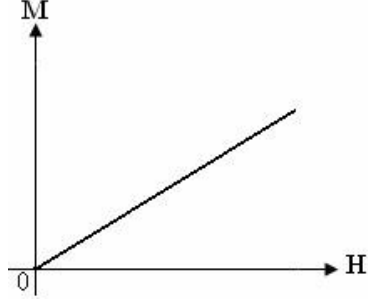
Şekil 2.5 Ferromanyetik malzemenin M-H eğrisi (Mert 2013)

Kalıcı manyetik momentler elektron yapısı nedeniyle ferromanyetik malzemelerde silinmemiş elektron spinlerinden kaynaklanan atomik manyetik momentlerden ileri gelir. Ayrıca, spin momentlerine göre daha küçük yörünge manyetik moment katkısı da mevcuttur. Ferromanyetik malzemelerde komşu atomlar bir dış alan etkisi olmadığında bile ortak bir şekilde yönlenecek net spin manyetik momentleri oluştururlar. Bu spin yönleneceği domen adı verilen oldukça geniş bölgelerde görülürler. Ferromanyetik malzemeler kalıcı manyetik momente sahiptirler. Bu manyetik momentler rastgele dizilmiştir. Bir dış alan uygulandığında manyetik momentler kendilerini alan yönünde sıralanırlar. Böylece dış manyetik alanı büyük ölçüde güçlendirirler. (Brown, P.J., Kanomata, T., Matsumoto, M., Neumann, K.U. and Ziebeck, K.R.A. 2005.)

2.1.4 Antiferromanyetizma

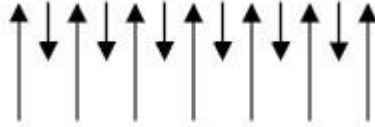
Komşu atom veya iyonların spin momentlerinin birbirine zıt yönleneceklerine antiferromanyetizma adı verilir. MnO iyonik karaktere sahip seramik bir malzemedir ve antiferromanyetizma sergilemektedir. Şekil 2.6’da antiferromanyetik bir maddenin dış

manyetik alan varlığındaki mıknatıslanma grafiği vardır. Atomik manyetik momentler uygulanan dış manyetik alanla aynı yönde düzenlenmeye başlamıştır.



Şekil 2.6 Antiferromanyetik bir maddenin dış manyetik alan varlığındaki mıknatıslanma grafiği (Erdoğan 2018)

Ferrimanyetik maddeler ferromanyetik maddeler gibi kendiliğinden mıknatıslanma özelliğine sahiptirler. Ancak doğal mıknatıslanmaları ferromanyetiklere göre daha küçüktür. Şekil 2.7’de ferrimanyetiklerin spin yönelimleri gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi bileşke manyetik momentleri zıt manyetik momentlerin farkına eşittir. Manyetik alan karşısında ferromanyetiklere benzer özellik göstermektedirler. (acikarsiv.ankara.edu.tr 2015c).



Şekil 2.7 Ferromanyetiklerin spin yönelimleri (Erdoğan 2018)

2.2 Heusler Alaşımları

2.2.1 Heusler alaşımlarının yapısal özellikleri

1903’te F. Heusler, ferromanyetik olmayan bakır-manganlı bronz ve alüminyum ve kalay gibi B grubu elementlerinden ferromanyetik alaşımların yapılmasının mümkün olduğunu bildirmiştir. Diğer araştırmalar, bu alaşımların manyetik özelliklerinin

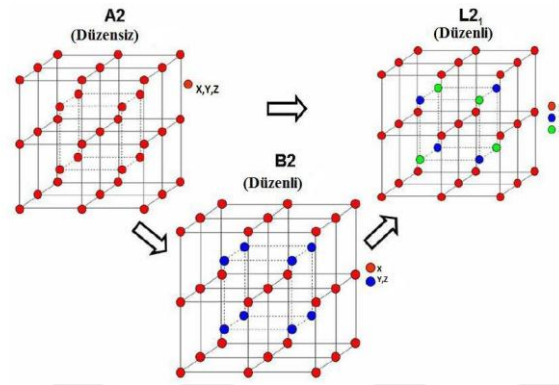
kimyasal, L21, yapı ve f.c.c'deki manganez atomlarının sıralaması ile ilgili olduğunu göstermiştir. Alttaki Heusler alaşımları, üçlü intermetalik bileşikler olarak doğru bir şekilde tanımlanır ve çeşitli şekillerde düzensizlik yapabilirler. Heusler alaşımlarında uzun menzilli kimyasal ve manyetik düzenin miktarını ve türlerini nicel olarak belirlemek için düzensizliğin üst düzlük çizgilerin yoğunluğu üzerindeki etkilerinin ve x-ışını ve nötron kırınımının kullanımına ilişkin bir inceleme verilmektedir.

Heusler alaşımları, alaşımı meydana getiren hiçbir element ferromanyetik olmamasına karşın bazı heusler alaşımları ilginç ferromanyetik özellik göstermektedir. Heusler alaşımları CuMn alaşımlarına 3. Grup elementleri eklenerek elde edilen alaşımlardır. İlk çalışılan Heusler alaşımı, Cu₂MnSn'dir. Burada 3. ve 5. Grup elementleri yerine Al, As, Sb, Bi ve B gelebilir ve yine Cu yerine başka geçiş metalleri dahil edilebilir. Heusler alaşımları zayıf bir manyetik alanın etkisiyle çok şiddetli manyetik özellik gösterebilmektedir. Manyetik alanın uzaklaştırılması veya kesilmesine rağmen bu maddelerde bir miktar manyetizma varlığını korumaktadır. Buna manyetik kalıntı (*remanence*) adı verilir. Manyetik kalıntı değeri malzemenin kalıcı mıknatıslık durumunu belirlemektedir. Elementlerin bir araya gelerek oluşturdukları alaşımın ferromanyetik özelliğinin değiştirilebilmesi özelliği Heusler tipi alaşımları farklı kılmaktadır. (Graf vd. 2011). Bahsedilen XYZ elementlerini şekil 2.8'de periyodik tabloda görebiliriz.

Heusler alaşımları Tam Heusler ve Yarı Heusler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sahip oldukları kompozisyon şekil 2.9'da yer almaktadır. Tam Heusler sitokiyometrik yapıya yani X₂YZ (X : Co, Cu, Ni ; Y: Mn, Zr, Ti ; Z: Ge, Ga, Al, Sn ...) kompozisyonuna sahip intermetalik bileşiklerdir. L21 hacim merkezli kübik yapıdadır. Bu yapı şekil 2.10'da gösterilmiştir. İntermetalik alaşımlar metaller ile seramikler arasında yer alan genel olarak kimyasal açıdan birbirine benzemeyen bileşiklerdir. Kritik düzenlenme sıcaklığında (T_c<700 °C) uzun mesafede düzenli kristal yapılar oluşturan metalik bağlı bir malzeme sınıfı olan intermetalik bileşikler, metalik karakterdedir. Yarı Heusler alaşımları XYZ kompozisyonuna sahip olup, C1_b hacim merkezli kübik yapıya sahiptirler. (Webster, P. J. and Ziebeck, K.R.A. 1988.)

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Şekil 2.8 X, Y, Z elementlerinin periyodik tabloda gösterimi

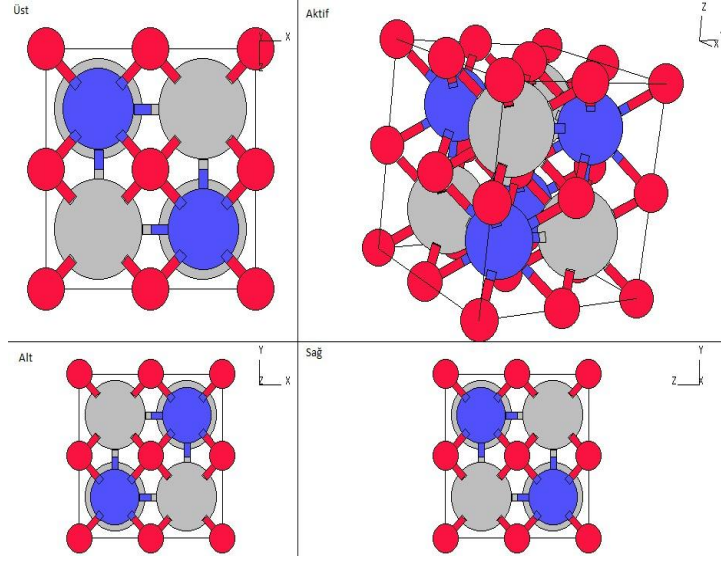


Şekil 2.9 XYZ elementlerinin ana kombinasyonu (Webster ve Ziebeck 1988)

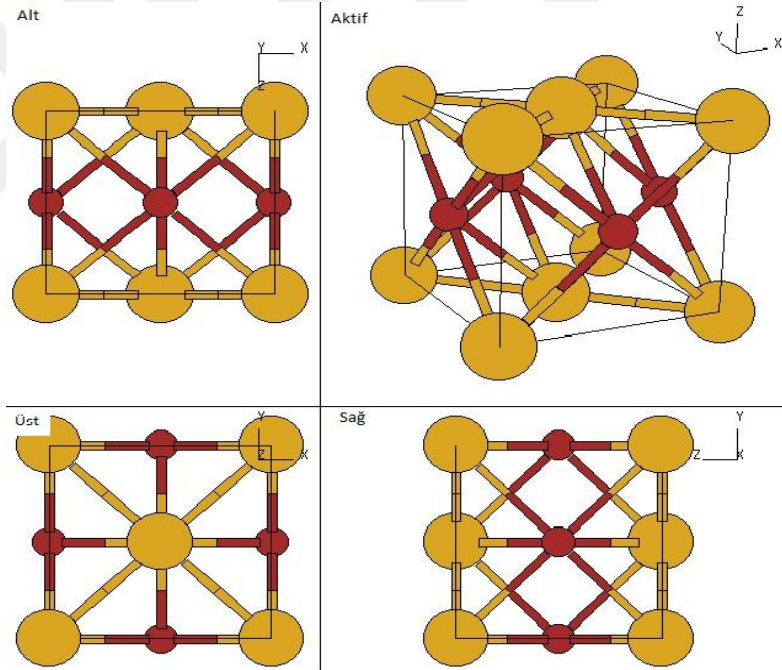
Heusler alaşımlarının birim hücresi orijinleri $(0,0,0)$, $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/2,1/2,1/2)$ ve $(3/4,3/4,3/4)$ noktalarında bulunan 4 tane iç içe girmiş ymk alt örgüsü şeklindedir. Şekilde L₂ tipi tam Heusler alaşımının kristal yapısı yer almaktadır.

X ve Y elementleri genelde geçiş elementleri olup Z ise B grubu elementlerinden seçilmektedir (Brown vd. 2005). Alaşım oluşturulurken ilginç yapısal ve manyetik özellikler gösterebilecek ve aynı zamanda ısısal, manyetik ve mekanik özellikleri ayarlanabilecek elementler seçilmektedir. (Brown vd. 2005, Dubowik vd. 2007).

Heusler alaşımlarının kristal yapıları L notasyonu ile gösterilmektedir. L₂ yapısındaki gösterimde tüm atomlar hacim merkezli kübik örgüdeki atomların yerindedirler. L₁₀ yapısındaki gösterim ise yüzey merkezli tetragonal yapının bozulmuş halidir. Bu yapı şekil 2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 L_{21} yapısındaki Heusler almasını gösterimi (Graf vd., 2011)



Şekil 2.11 L_{10} yapısındaki Heusler almasını gösterimi (Graf vd., 2011)

2.2.2 Martensit faz geçişi

Heusler alaşımları martensit faz geçişi göstererek, yüksek simetrideki kübik yapıdan daha düşük simetrikli martensit yapıya geçiş yaparlar. Bu geçiş bilinen düzenli ve

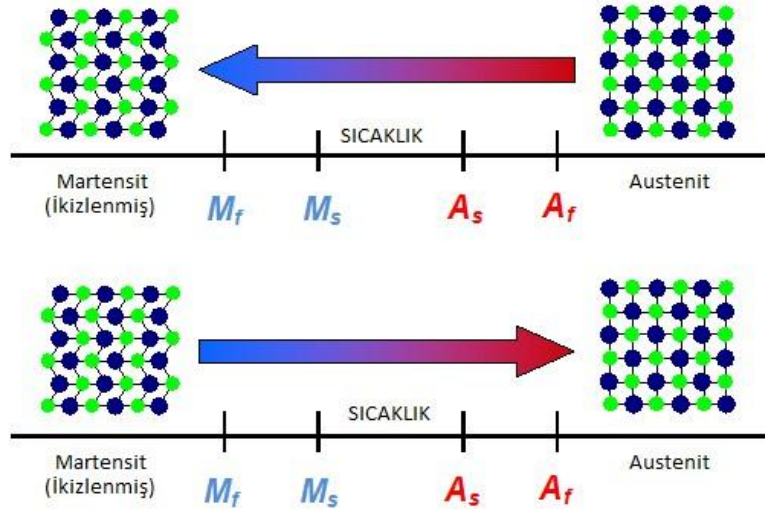
düzensiz geçişlerden farklıdır. Atomların bir arada ve beraber hareket ettiği bir geçiştir. (Nishiyama 1978, Christian 1975 ve Khachaturyan 1983).

İlk defa 1890'da Adolf Martens tarafından gözlemlenmiş ve 1900 lerin ilk yılları boyunca en çok çalışılan konulardan olmuştur. Martens deneylerini çelik üzerinde yapmıştır. En sert çeliklerin düzenli bir kristal yapıya sahip olduğunu gözlemlemiştir. Çeliğin bu farklı yapıya sahip olduğunu açıklayan ilk kişi Adolf Martens olmuştur.

Yüksek sıcaklıkta Austenit fazdaki çeliğin aniden soğutulmasıyla martensit yapı oluşmaktadır. Bu yapının atomik difüzyon olmadan örgü değişimi sonucunda oluştuğunu da yine Adolf Martens göstermiştir (Ashby vd. 1992).

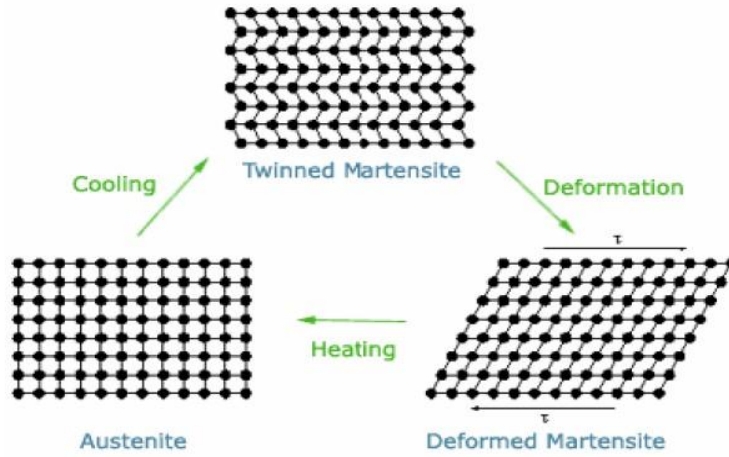
Austenit yapı yüzey merkezli kübik yapıda iken, martensit yapı cisim merkezli tetragonal yapıdır. Bu iki yapı arasında bir geçiş olacağı zaman ısı aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır. Çünkü martensit geçiş, güç algılanan fakat atomların bir arada oldukça hızlı yer değiştirdiği bir geçiştir. Bu özelliği sebebiyle, çok düşük sıcaklıkta da meydana gelebilir. İkilenmiş martensit faz, güç algılanan fakat atomların bir arada oldukça hızlı yer değiştirdiği bir geçiştir. Bu özelliği sebebiyle çok düşük sıcaklıklarda da meydana gelebilir. Martensit faz, austenit fazdan daha az yoğunlukta olduğundan, bu geçiş hacim değişikliğine sebep olur.

Şekil hafıza malzemenin ilk durumda sahip olduğu şeklin deformasyona uğramasıyla kaybedip gerekli ısı işlemlerin uygulanması sonucu tekrar ilk durumdaki şekline gelebilme özelliğidir. Kritik sıcaklığın altında ve üstünde iki farklı şekil veya kristal yapıya sahiptirler. Bu geçişler martensitik faz geçişleriyle anlatılmaktadır. Şekil hafıza alaşımları dönüşüm sıcaklığı altında kayma ve ikizlenme türü deformasyona uğramaktadır. Bu durum şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12 austenit-martensit faz dönüşümü (Lagoudas 2008)

Şekil Hafıza Alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları şekil 2.13’de şematik olarak gösterilmiştir. Bunu yanında M_s Martensit başlangıç sıcaklığı, M_f Martensit bitiş sıcaklığı, A_s austenit başlangıç sıcaklığı, A_f austenit bitiş sıcaklığı olmak üzere karakterize edilmektedir (Otsuka 1999). Şekil hafıza olayının mikro mekanizmasının şematik gösterimi şekil 2.14’de görülmektedir.

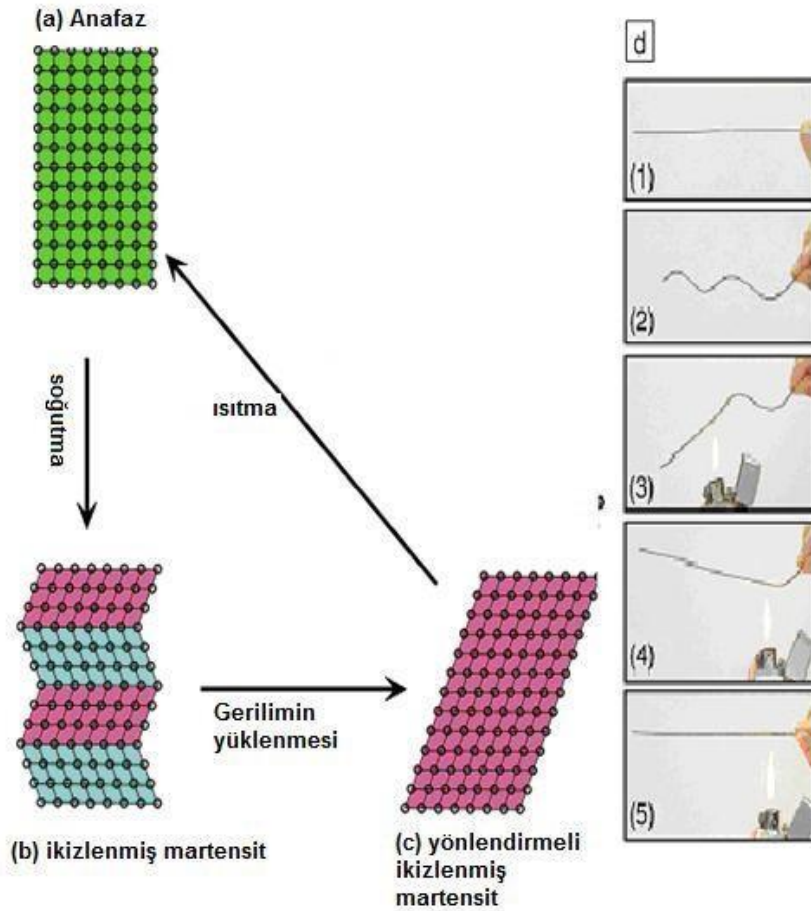


Şekil 2.13 Şekil hafıza olayını diğer bir şematik gösterimi (Yang 2000)

Şekil hafıza olayını bir şekil üzerinde özetlemek gerekirse şu şekilde yapılabilir:

Şekil hafıza etkisinin temel oluşumu tipik ve pratikte kullanımı çok olan NiTi tel için, şekil 2.14’de açıkça görülmektedir. 1 numaralı resimde tel martensitik yapıda olup şekli ana fazdaki gibidir. Bu yapıdaki tel (2) no’lu resimdeki gibi oda sıcaklığında deforme edilirse (b) gibi ikizlenmiş martensit yapı oluşur. Eğer malzeme, (3-5) numaralı resimdeki gibi bir A_f sıcaklığının üzerinde bir değere ısıtılırsa, tersinir dönüşümden dolayı malzeme tekrar eski haline yani (a)’ya dönecektir.

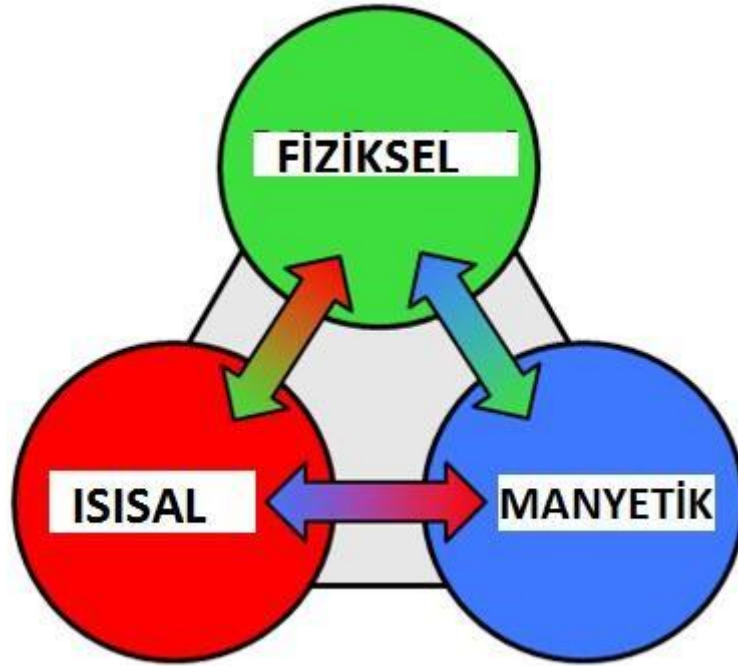
(a)’da ana faz M_f sıcaklığının altına soğutulduğunda martensit varyantları (b)’de gösterildiği gibi kendiliğinden ve yan yana oluşurlar. Eğer, malzemeye bir gerilme uygulanırsa, deformasyon (b) ve (c) deki gibi ikiz sınırlarında hareket ederek ilerler (Gökhan 2002). Malzeme tekrar A_f sıcaklığının üstünde bir değere ısıtılırsa martensit oluşumları ana fazdaki orijinal yönelmelerine uygun bir biçimde tekrar yönelirler.



Şekil 2.14 NiTi teli için şekil hafıza etkisi

2.2.3 Manyetik şekil hafıza alaşımları

Şekil hafıza ve süper elastikliğin yanı sıra, manyetik alan uygulandığında ve kaldırıldığında malzemedeki şekil hafıza özelliğini devam ettirecektir. Bu malzemeler manyetik şekil hafıza alaşımları olarak adlandırılır. Aşağıdaki şekillerde gerilimi indükleyen üç itici kuvvetin enerji alanı eşleşmesi vardır. Gerilme ve şekil hafıza olayı termal ve mekanik güç ile gerçekleşirken, manyetik alan manyetik şekil hafıza alaşımlarında üçüncü itici kuvvet olmaktadır. Bu üç kuvvetten herhangi ikisi birleşip, üçüncü kuvvet altında bulunabilirler. Şöyle ki; manyetizma ile mekanik güç birleşip manyeto-mekanik çifti olup izotermal şartlar altında varlık gösterebilirler. Bu durum şekil 2.15’de şematik olarak gösterilmiştir.



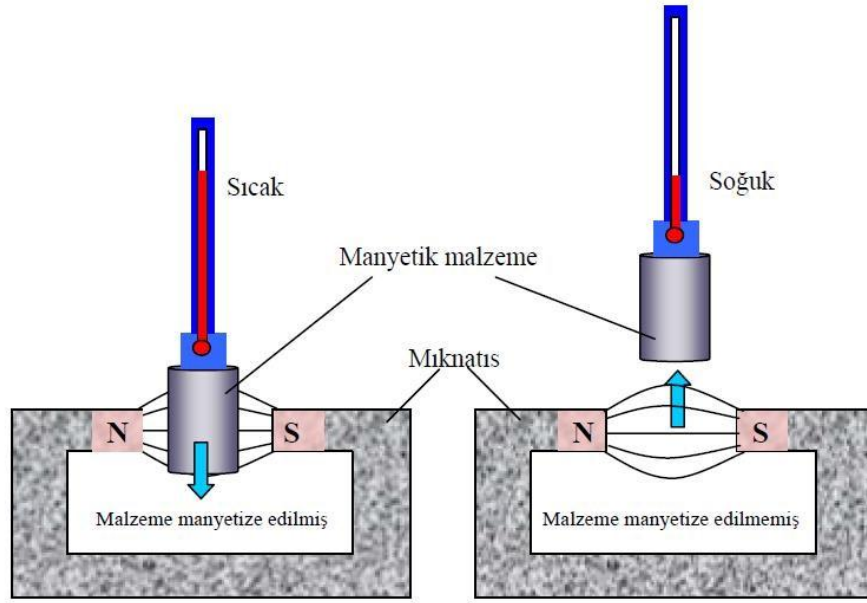
Şekil 2.15 Manyetik şekil hafıza alaşımlardaki gerilemeye sebep olan üç kuvvet (Brown vd. 2005)

Manyetik şekil hafıza alaşımlarında gözlenen manyetik alana bağlı gerilme ilk defa 1996 yılında gözlenmiştir (Ullako 1996). Manyetik çalışma ve algılama, enerji toplama ve manyetik soğutma gibi özellikleri çalışılmıştır.

Heusler alaşımlarının X_2YZ ve XYZ şeklinde gsterildiğinden bahsedilmişti. Burada Y, alaşımların manyetik ozelliğini belirlemede kullanılmaktadır. Y konumundaki element manyetik ozellik gsteriyorsa alaşımların bryk çoğunluğu ferromanyetik ozellik gstermektedir. Eğer X durumundaki atom manyetik olursa alaşım çok güçlü bir ferromanyetik ozellik gsterir ve ferromanyetik Curie sıcaklığı T_c de oldukça yüksek değerde olur. Bu tip alaşımlara en iyi rnek X konumunda Co ($1\mu B$) atomuna sahip alaşımlardır. Co_2MnSi ve Co_2FeSi (Johnson ve Hall 1968) alaşımlarının Curie sıcaklıkları, sırasıyla 985 K ve 1100 K'dir. Bu Curie sıcaklıkları, Heusler alaşımları için bilinen en yüksek Curie sıcaklık değerleridir.

2.3 Manyetokalorik Etki

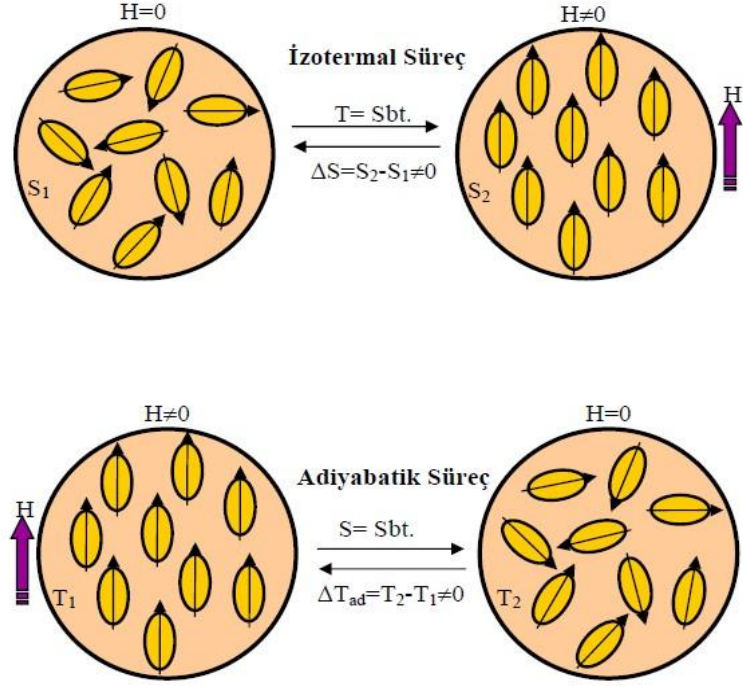
Manyetik bir malzeme artan veya azalan manyetik alan altında entropisindeki değişiklikten dolayı adyabatik sıcaklık değerimine uğrayacaktır. Buradaki adyabatik sıcaklık değerimi manyetokalorik etki olarak tanımlanmaktadır. Bu durum şekil 2.17'de gsterilmiştir. MKE ilk defa 1881 yılında Warburg tarafından saf demir rneği üzerinde gzlenmiştir (Warburg 1881). Warburg, saf demir parçası üzerine manyetik alan uygulandığında ısındığını, kaldırıldığında ise soğuduğunu gzlemlemiştir. 1890 yılında Tesla ve 1892 yılında Edison birbirlerinden bağımsız olarak manyetokalorik etkiden yararlanmak istemişlerdir fakat başarılı olamamışlardır. Manyetokalorik etki, 1918 yılına kadar teorik olarak açıklanamamıştır. 1918 yılında Weissand Piccard manyetokalorik etkiyi açıklamayı başarmıştır. Daha sonra birbirinden bağımsız olarak 1926 ve 1927 yıllarında Debye (Debye 1926) ve Giaque tarafından manyetokalorik etkinin doğası ve kullanım alanları üzerine araştırmalar yapılmıştır. 1933 yılında Giaque ve MacDougall manyetokalorik etkiyi başarılı bir şekilde deneysel olarak doğrulamışlardır.



Şekil 2.16 Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi (Akdemir vd. 2014)

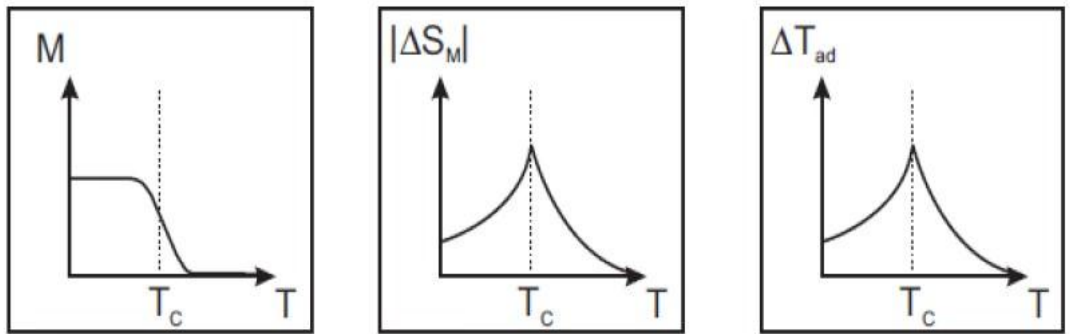
Çevresi ile ısısal olarak yalıtılmış bir manyetik malzemeye güçlü bir manyetik alan uygulandığı zaman malzemenin başlangıçta rastgele yönelmiş manyetik momentleri, uygulanan alan yönünde yönelir. Yani son durumda manyetik momentler ilk duruma göre daha düzenli bir hal alırlar. Yani sistemin manyetik entropisi azalır. Bu durumda manyetokalorik etkiyi doğrudan entropiyle ilişkilendirebiliriz. Sistem termodinamiğin ikinci yasası gereği azalan entropi dengesini tekrar eski haline getirmek isteyecektir. Bunun içinde ısını artırmaya çalışacaktır. Yani sonuç olarak adyabatik şartlar altında manyetik bir malzemeye uygulanan alan, materyallerin iç enerjisindeki değişimin bir sonucu olarak bir malzemenin ısınmasına ya da soğumasına neden olabilir. Bu durum şekil 2.18’de gösterilmiştir.

Günümüzde, manyetokalorik etki ve manyetik soğutma üzerine yapılan çalışmaların çoğu, oldukça büyük manyetokalorik (MKE) etkiye sahip ve manyetik soğutma alanında teknolojik olarak kullanılabilir en uygun malzemeyi bulmak üzerinedir.



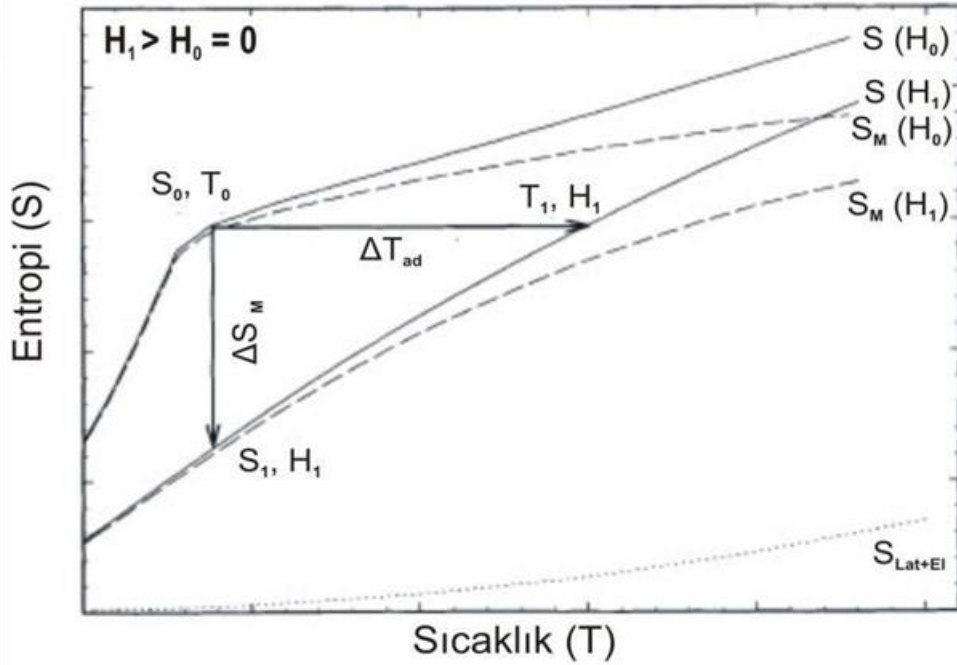
Şekil 2.17 Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi (Chattopadhyay vd. 2008)

Manyetokalorik malzemeler manyetik faz geçiş noktaları civarında en yüksek manyetokalorik etkiye sahip olmaktadır. Şekil 2.19’da manyetokalorik malzemelerin davranışını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak göstermektedir. En yüksek manyetokalorik etki manyetik faz geçişi (ferromanyetik→paramanyetik) yakınlarında gözlenmektedir. Manyetokalorik malzemelerin manyetik soğutucularda kullanılabilmesi için, manyetik faz geçiş sıcaklığı soğutucunun çalışma sıcaklığına yakın olmalıdır.



Şekil 2.18 M , ΔS_m ve ΔT_{ad} değerlerinin T_c yakınlarında sıcaklıkla olan değişimi (Chen vd. 2013)

Manyetokalorik etki genel olarak manyetik alan uygulamasıyla entropisindeki değişime bağlı olarak ısınma veya soğuma işleminden meydana gelmektedir. Manyetik malzemelerin sabit basınç altında toplam entropisi elektronik, örgü ve manyetik entropilerin toplamı kadardır. Elektronik, örgü ve manyetik entropilerin her biri sıcaklığın bir fonksiyonudur ve dışarıdan uygulanan manyetik alana bağlıdır. Manyetik entropi değişimi bütünüyle manyetik alana bağlı olsa da, elektronik ve örgü katkıları genellikle alandan bağımsız olacaktır. (Tishin ve Buschow 1999, Tishin ve Spichkin 2003). Sabit basınç altında manyetik bir katının entropisi $S(T,H)$, üç farklı entropi toplamı (S_E elektrik entropi, S_O örgü entropisi, S_M manyetik entropi) cinsinden yazılabilir.



Şekil 2.19 Entropi-Sıcaklık diyagramı (Chen vd.2013)

$$S(T, H) = S_E(H, T) + S_O(T, H) + S_M(H, T) \quad (2.1)$$

Bu durumu açıklayabilmek ve manyetokalorik etkiyi daha iyi anlatabilmek amacıyla, ısısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropisini sıcaklıkla değişiminin manyetik alana bağlılığını veren eğri Şekil 2.20’de verilmiştir. Şekilde iki farklı manyetik alan altında, manyetik bir sistemin sıcaklığa bağlı entropi grafiği görülmektedir. Grafikte, manyetokalorik etkinin termodinamiğini açıklamak için iki farklı geçiş bulunmaktadır.

Bunlar eş ısıllı koşulda dışarıdan uygulanan manyetik alan değişimi; şekilde görüldüğü gibi manyetik alan, sabit sıcaklık altında H_0 ve H_1 arasında değişirse, manyetokalorik etki, eşsıl entropi denklemi olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Tishin ve Spickhin, 2016).

$$\Delta S_M(T)_{T,\Delta H} = [S_M(T)_{H_1} - S_M(T)_{H_0}]_T = [S(T)_{H_1} - S(T)_{H_0}]_T \quad (2.2)$$

ΔS_M 'nin işareti ve büyüklüğü, $S_M(T)_{H_0}$ ve $S_M(T)_{H_1}$ değerlerinin büyüklüklerine bağlıdır. Adyabatik yani entropinin sabit olduğu koşulda uygulanan manyetik alan değişimi; Manyetik alan, adyabatik koşulda H_0 ' dan H_1 ' e değiştiğinde, manyetik entropi değişmektedir. Fakat toplam entropi sabit kalmaktadır. Örgü ve elektronik entropi değişimi aşağıda olduğu gibi manyetik entropi değişimine eşit olmaktadır.

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

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

$$\Delta(S_L + S_E) = -\Delta S_M \quad (2.3)$$

Örgü ve elektronik entropi değişimi, ölçülebilir adyabatik sıcaklık değişimine (ΔT_{ad}) sebep olmaktadır. Adyabatik sıcaklık değişimi, $S(T)_H$ eğrileri arasındaki eş entropik farktan bulunmaktadır. $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ sıcaklığın da bir fonksiyonudur ve sabit bir ΔH ve değişen T için;

$$\Delta T_{ad}(T)_{T,\Delta H} = [T(S)_{H_1} - T(S)_{H_0}]_S \quad (2.4)$$

olarak tanımlanmaktadır. Uygulanan alan arttırıldığında, sistemdeki manyetik momentler düzenlenirler ve manyetik entropi değişimi, ΔS_M eksi olur. Adyabatik koşullarda, malzeme ısınır ve adyabatik sıcaklık değişimi ΔT_{ad} pozitif değer alır. Benzer olarak, uygulanan alan azaldığında, manyetik düzenlenme azalır ve ΔS_M artı değer alır. Bu durum, adyabatik koşullar altındaki malzemenin soğumasına neden olur. Termodinamiğin ikinci yasasına göre bir sistemin sahip olduğu toplam entropi sabit kalma ya da artma eğilimi göstereceğinden, malzeme bu azalmayı dengeleyebilmek için örgü ve elektronik entropi değerlerini arttırır. Malzemenin örgü entropisinin artması

malzemenin sıcaklığının artmasıyla sonuçlanır. Alan ortadan kaldırıldığında manyetik momentler gelişigüzel yönelir, manyetik entropi artar ve malzeme bu artmayı dengelemek için örgü ve elektronik entropi değerlerini azaltır. Örgü entropisindeki bu azalma malzemenin sıcaklığında azalmaya neden olur. Bir manyetik sistemde de MKE'nin tanımlanabilmesi için, genel termodinamik potansiyeli kullanılmaktadır. Termodinamik potansiyeli sistemin iç enerjisi U, entalpi H, Helmholtz serbest enerji F, Gibbs serbest enerjisi olmak üzere ifade edilmektedir (Tishin ve Spichkin 2003). İç enerji U toplam enerji değişimi S, hacim V, Mıknatıslanma M fonksiyonu olarak yazılabilir.

$$U = U(S, V, M) \quad (2.5)$$

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

$$F = U - TS \quad (2.6)$$

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

$$G = U - TS + pV - \mu_0 MH \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7 temelinde, birinci dereceden ve ikinci dereceden faz geçişlerini tanımlamak mümkündür. Gibbs serbest enerjisinin sıcaklığa göre ilk türevi süreksiz ise, faz geçişi birinci dereceden faz geçiştir. Birinci dereceden faz geçişinde, genellikle malzemedeki hacim, mıknatıslanma ve entropisi süreksizdir. Eğer Gibbs enerjisinin ilk türevi sürekli fakat ikinci türevi süreksiz ise, bu durumda geçiş ikinci dereceden faz geçiştir. U, F ve G değerlerinin diferansiyelleri sırasıyla:

$$dU = T dS - p dV - \mu_0 H dM \quad (2.8)$$

$$dF = -S dT - p dV - \mu_0 H dM \quad (2.9)$$

$$dG = V dp - S dT - \mu_0 M dH \quad (2.10)$$

F serbest enerjisinden yola çıkarak, S, p ve H değerleri şu şekilde belirlenebilir:

$$S (T, H, V) = - (\partial F / \partial T)_{H, V} \quad (2.11)$$

$$H (T, M, V) = - (\partial F / \partial M)_{V, T} \quad (2.12)$$

$$p (T, H, V) = - (\partial F / \partial V)_{H, T} \quad (2.13)$$

Gibbs serbest enerjisi dikkate alınarak ise, S, M, V ve H parametreleri aşağıdaki eşitliklerle ifade edilebilir.

$$S (T, H, p) = - (\partial G / \partial T)_{H, p} \quad (2.14)$$

$$M (T, H, p) = - (\partial G / \partial H)_{T, p} \quad (2.15)$$

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

$$H = (\partial G / \partial M)_{T, p} \quad (2.17)$$

Eşitlik (2.14 - 2.15), (2.14 - 2.16), (2.14 - 2.17) bir arada değerlendirildiğinde, aşağıdaki Maxwell bağıntılarını elde etmek mümkündür.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (2.18)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (2.19)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M, p} \quad (2.20)$$

Termodinamiğin ikinci yasasına göre, tersinir işlemler için, entropi değişimi aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right) \quad (2.21)$$

x parametresi sabit tutulduğunda, sistemin ısı kapasitesi C_x

$$C_x = T \left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_x \quad (2.22)$$

Şeklinde yazılmaktadır. $\delta Q = TdS$ olduğundan, ısı kapasitesi eşitlik 2.23'deki gibi yazılabilir

$$C_x = T \left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_x \quad (2.23)$$

C_x eşitliğinin son halinden, toplam entropi değişimini, sabit x parametresinde eşitlik 2.23'deki gibi verilir (x genellikle basınç ya da manyetik alandır).

$$C_x = T \left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_x \quad (2.24)$$

Manyetik sistemlerin toplam entropisi sıcaklık, basınç ve manyetik alanın bir fonksiyonu olarak düşünülürse, toplam diferansiyel denklem 2.25'de olduğu gibi yazılabilir.

$$dS = \left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\delta S}{\delta H}\right)_{T,p} dH + \left(\frac{\delta S}{\delta p}\right)_{T,H} dp \quad (2.25)$$

Adyabatik ve eşbasınç altında ($dS=0$ ve $dp=0$), Eşitlik 2.23 ve 2.24'den, manyetik alan değişiminden kaynaklanan sıcaklık değişimi için aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH \quad (2.26)$$

2.16 ve 2.23 denklemleri, adyabatik durum ve eşbasınç altında mıknatıslanma nedeniyle sıcaklık değişimi

$$dT = -\frac{T}{C_{M,p}} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p} dM \quad (2.27)$$

Şeklinde bulunur. Denklemlerde kullanılan $C_{H,p}$ ve $C_{M,p}$ parametreleri 2.26 ve 2.27, sırasıyla manyetik alandaki değişimden ve sabit basınçta mıknatıslanmadan kaynaklanan ısı kapasiteleridir.

Eşitlik 2.24, 2.26 ve 2.27 kullanılarak adyabatik mıknatıslanmada ΔT_{ad} eşitliği elde edilir ve manyetokalorik etki Eşitlik 2.28 ve 2.29'deki gibi karakterize edilmiş olur.

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = -\int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C_p(T,H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.28)$$

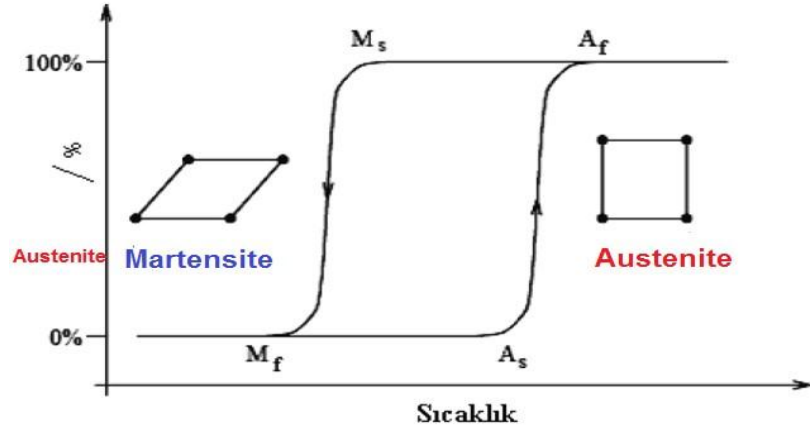
$$\Delta T_{ad}(T, \Delta M) = -\int_{M_1}^{M_2} \left(\frac{T}{C_p(T,M)} \right)_M \left(\frac{\partial H(T,M)}{\partial T} \right)_H dM \quad (2.29)$$

Diğer taraftan, eşsıl ve eşbasınç altındaki mıknatıslanma ölçümlerinden, entropi değişimi ise Maxwell denkleminin (Eşitlik 2.18) integrasyonundan elde edilir.

$$\Delta S_M(T, H) = -\int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial H} \right)_H dH \quad (2.30)$$

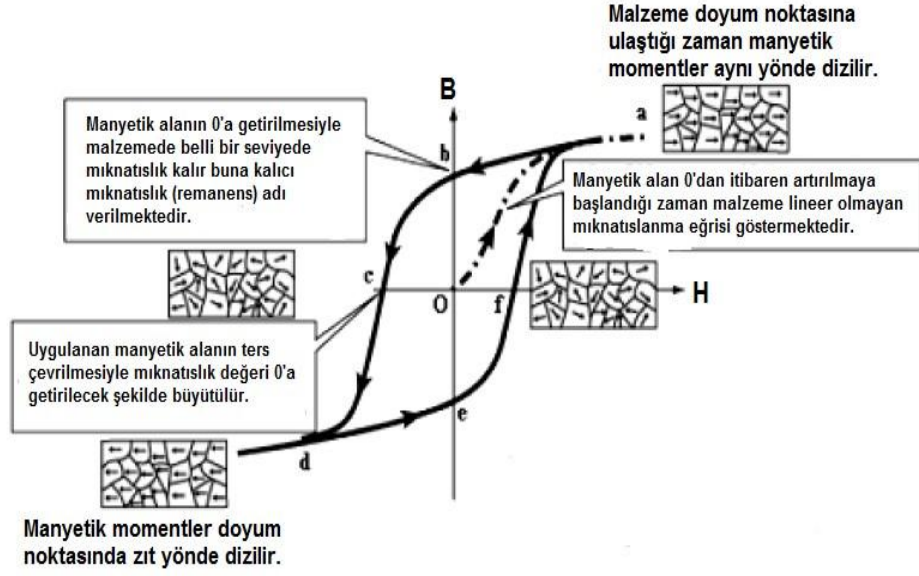
2.3.1 Histerezis ve MKE'ye etkisi

Martensit dönüşüm birinci dereceden faz geçişidir. Yüksek simetride bulunan kübik yapıdan daha düşük simetrlili yapıya geçiş martensit faz geçişidir. Bu 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 artık düşük simetri fazına geçmiştir. Malzeme bu fazda tetragonal, ortogonal olabilmektedir. Martensit ve Austenit fazlar belirli sıcaklık aralıklarında tanımlanmaktadır. Bu sıcaklıklar arasındaki fark histerezis olarak tanımlanmaktadır. Bu sıcaklık farkı ve geçiş sırasında malzemenin değişen yapısı şekil 2.20'de görülmektedir.



Şekil 2.20 SMA sıcaklık geçişleri ve histerezis eğrisi (Tacer 2004).

Bu histerezis özelliği malzemeye manyetik alan uygulayarak da gözlenmektedir. B manyetik akı yoğunluğu, H ise uygulanan manyetik alan olmak üzere ferromagnet ya da ferrimagnet özelliği taşıyan bir malzemeye dış manyetik alan uygulandığı zaman, uygulanan manyetik alan ve akı yoğunluğu ölçülerek, malzemenin histerezis eğrisi elde edilebilmektedir. Şekilde 2.21’de görüldüğü gibi manyetik alan sıfırdan itibaren artırıldığı zaman malzeme lineer olmayan bir mıknatıslanma eğrisi çizmiştir. Grafikteki b noktasına bakıldığında, manyetik alanın 0’a getirilmesiyle malzemedeki belirli seviyede mıknatıslık kaldığı görülmektedir. Buna kalıcı mıknatıslık denmektedir. Malzeme a noktasında olduğu gibi doyum noktasına ulaştığında manyetik momentler aynı yönde dizilmiştir. C noktasında ise uygulanan manyetik alanın ters çevrilmesiyle mıknatıslık değeri sıfıra getirilecek şekilde büyür. Doyum noktasına ulaşıldığında ise artık manyetik alan şiddetinin artırılması akı yoğunluğunda bir değişime neden olmamaktadır (Tacer 2004).



Şekil 2.21 Histerezis eğrisi (Gürlük, 2012).

2.4 Manyetokalorik Etki Ölçüm Yöntemleri

Doğrudan ölçüm ve doğrudan olmayan ölçüm olmak üzere iki yöntemle manyetokalorik etki ölçülebilir. Manyetokalorik etkini ölçülebilmesi demek ΔS_M ve ΔT_{ad} değerlerini ölçülebilmesi demektir. Doğrudan ölçüm yöntemiyle hesap yapmadan doğrudan ΔT_{ad} değeri ölçülebilmektedir. Ayrıca küçük sıcaklık aralıklarıyla deneyi gerçekleştirmek hem zor hem de çok zaman gerektirmektedir. Doğrudan olmayan ölçüm yönteminde ise manyetokalorik malzemeyi tanımlayan ΔS_M ve ΔT_{ad} büyüklüklerinin her ikisi de hesaplanabilmektedir. Bunu hesaplamak için mıknatıslanma ve ısı sığası ölçümleri yapılmaktadır. Bu hesaplamada birçok parametre kullanıldığından eğer dikkatli olunmazsa hata değeri oldukça yüksek sonuçlar elde etmek mümkündür.

2.4.1 Doğrudan ölçüm

Doğrudan ölçüm yöntemin ilk olarak uygulayan Weiss ile Forer 1926 yılında, malzemeye dışarıdan bir manyetik alan uygulayarak malzemenin ilk durumuna göre sıcaklığını ölçmüşlerdir. Bu ölçüm yönteminde manyetokalorik özellik gösteren malzeme değişen manyetik alan uygulanabilen bir mıknatısın, manyetik alan

çizgilerinin içerisinde sabit olarak konular. Malzeme üzerinde değişen manyetik alanın neden olduğu adyabatik sıcaklık değişimi ise doğrudan sıcaklık algılayıcı termometreler yardımı ile ölçülür. Bu ölçüm yönteminde, sadece ΔT_{ad} değeri ölçülebilmektedir. Bunun için malzemeye bir manyetik alan uygulanır ve sonucunda malzemedeki sıcaklık artışı ölçülür. Doğrudan ölçümde ΔT_{ad} değerini bulmak için yapılan ölçümler için oldukça uzun zaman gerekmektedir. Üstelik deneyi küçük sıcaklık aralıklarıyla yapmak zordur. Doğrudan ölçüm yöntemi iki temel kısımdan oluşmaktadır. İlki, malzemeye uygulanacak olan manyetik alanın kontrol edildiği sistemdir. Malzemedeki sıcaklık değişimini küçük sıcaklık aralıklarında ölçebilmek için dışarıdan yüksek yoğunluklu manyetik alan uygulamak gerekmektedir. Bunun için malzeme, elektromıknatıs ve/veya kriomıknatıs içine konularak, dışarıdan yüksek yoğunlukta manyetik alan uygulanmaktadır. İkincisi, uygulanan bu manyetik alan sonucunda malzemedeki ısınmayı ölçecek sistemdir. Sıcaklığı ölçmek için malzeme ısısal yalıtımlı bir kapalı odacığa konulmaktadır. Doğrudan deneysel ölçüm tekniklerin hassaslığı termometrenin, alan sisteminin, örneğin ısısal yalıtımının hassaslığına bağlıdır. Tüm bu etkiler hesaba katıldığında doğrudan ölçüm yöntemlerindeki hatanın % 5-10 aralığında olacağı hesaplanmıştır (Dan'kov vd. 1997, Gopal vd. 1997, Pecharsky ve Gschneidner 1999).

2.4.2 Doğrudan olmayan ölçüm

Dolaylı yoldan ölçüm yönteminin en büyük avantajı hem ΔT_{ad} hem ΔS_M değerlerinin hesaplanabilmesidir. Yapılan mıknatıslanma ölçümlerinden ΔS_M hesaplanırken, sıcaklığa bağlı yapılan ısı sığası ölçümleri ve mıknatıslanma ölçümlerinden elde edilen verilerle ΔT_{ad} hesabı yapılabilir.

Mıknatıslanma ölçümleri yapılarak ΔS_M değerinin hesabı

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (2.31)$$

eşitlik integre edildiğinde;

$$\begin{aligned}\Delta S_M(T)_{\Delta H} &= \int_{H_{bas}}^{H_{bit}} dS_M(T, H) = \int_{H_{bas}}^{H_{bit}} \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH = S(H_2, T) - S(H_1, T) \\ &= \Delta S(H, T)\end{aligned}\quad (2.32)$$

$$\begin{aligned}\Delta S_M(T_{or})_{\Delta H} &= \int_{H_{bas}}^{H_{bit}} \left(\frac{\partial M(H)_{T_{or}}}{\partial T} \right)_H dH \\ &= \frac{1}{2\delta T} (\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n + \delta H_n)\end{aligned}\quad (2.33)$$

Burada

$$\delta T = T_{bas} - T_{bit}$$

N= ölçüm noktaları sayısı $\delta H = \Delta H / (n-1)$ $\delta M_k = [M(T_{bit})_k - M(T_{bas})_k]$ dir.

H sabit olduğundan, integral şu şekilde yazılmaktadır (Perchasky vd. 2001).

$$\Delta S_m(T)_{\Delta H} = \int_{H_{bas}}^{H_{bit}} \left(\frac{\partial M(HT)}{\partial T} \right)_H dH = \frac{\delta H}{2\delta T} (\delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k + \delta M_n) \quad (2.35)$$

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tezde alaşımları ark fırınında elde ettikten sonra alaşımlara ısıl işlem uygulayıp istenilen kompozisyonda yakın olarak malzemeleri elde etmeyi amaçlıyoruz. İncelenmesi ve araştırması planlanan polikristal olarak $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ alaşımı belirlenmiştir.

3.1 Örneklerin Üretilmesi

Ark Ergitme Yöntemi ile Polikristal Malzemelerin Üretimi: Laboratuvarında mevcut olan ark ergitme fırınları kullanılarak saf elementler Argon atmosferi altında eritilerek alaşımlar üretilmektedir. Örneklerin homojenliğini sağlamak için ergitme işlemi 4-5 kez tekrarlanacaktır.

Alaşımları oluşturan tüm elementlerin, katkıları mol değerlerindeki oranlara göre hesaplanmış ve duyarlı elektronik terazi ($\pm 0.00001g$) ile tartılmıştır. Örnekler hazırlanırken, Edmund marka MAM1 (Mini – Arc Melter) (Şekil 3.1) model ark fırınında ergitilmiştir. Erime işleminin ilk aşamasında, her eleman ayrı ayrı eritilmektedir. MN, oksit tabakasını ve içinde bulunabilecek safsızlıkları gidermek için tek başına 3 kez eritildi. Daha sonra elde edilen tüm elementler, su soğutmalı bir bakır potada bir arada eritilmiştir. Erime işlemi, malzeme her seferinde 4 defa çevrilerek tekrarlanmıştır. Bu şekilde, elemanlar alaşım içinde eşit olarak dağıtılır. Her alaşım 2g ölçeğinde üretilmiştir. Erime sırasında %1'den az kütle kaybı göz ardı edilir. Elde edilen alaşımların homojenliğini elde etmek ve Alaşımında kalmak için Protherm markalı kutu tipi fırında ısıl işlemden geçirilmiştir. Örnek kullanım için yüksek saflıkta olmayan, bulunması kolay ve ucuz malzemeler kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Edmund Bühler Marka MAM1 Ark Fırını



Şekil 3.2 Protherm Marka Kutu Tipli Fırını

3.2 Isıl İşlem

Isıl işlem ile örgü parametreleri, atomik düzenlenme ve mikroyapı kontrol edildiğinden, buna bağlı olarak Curie sıcaklığı, martensitik geçiş sıcaklıkları, histerezis ve manyetizasyon değerlerini etkiler. Bu nedenle manyetik özelliklerini arttırabilmek için ısıl işlem uygulanacaktır. Isıl işlemler için malzemeler argon atmosferinde kuvars camların içine yerleştirilmiştir. Daha sonra kuvars cam içine hapsedilmiş malzemeler laboratuvarında bulunan yüksek sıcaklık fırınları kullanılarak ısıl işlemler gerçekleştirilecektir.

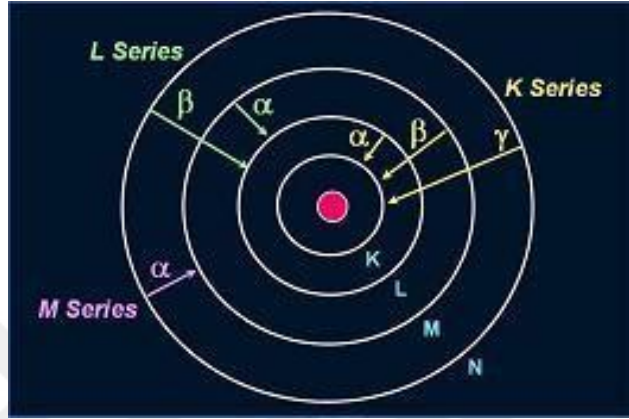
3.3 Polikristal Örneklerin Yapısal- Manyetik- Kalorik (Manyeto) Karakterizasyon

3.3.1 EDX Ölçümleri

EDX analizi, X-ışını enerji dağılımlarına dayanmaktadır. Şekil 3.3 bu enerji dağılımının basit durumunu gösterir. Numunenin özelliklerini temel bileşenleri gibi özellikleri tanımlamak için kullanılır. EDX analiz sistemi, taramalı elektron mikroskobunun (SEM) entegre bir özelliği olarak çalışır. EDX analizi sırasında, numune bir taramalı elektron mikroskobunda bir elektron ışını ile bombardıman edilir. Bombardıman elektronları, numune atomların kendi elektronlarıyla çarpışır ve süreç içinde bazılarını atarlar. Ortaya çıkan bir iç kabuk elektronu tarafından boşaltılan bir pozisyon, sonunda dış kabuktan yüksek enerjili bir elektron tarafından işgal edilir. Bununla birlikte, bunu yapmak için, aktarılan dış elektron, bir X-ışınına bir parçası yayarak enerjisinin bir kısmını dağıtmalıdır. Aktarılan elektron tarafından salınan enerji miktarı, hangi kabuğun aktarıldığına ve hangi kabuğun aktarıldığına bağlıdır. Buna ek olarak, her bir elementin atomu, transfer sırasında benzersiz miktarda enerji ile X-ışınlarını serbest bırakır. Böylece, elektron ışını bombardımanı sırasında bir numune tarafından yayılan X-ışınlarında bulunan enerji miktarını ölçerek, X-ışını tarafından yayılan atomun kimliğini belirleyebilir. EDX spektrumu, her bir enerji seviyesi için bir X-ışınının ne sıklıkta alındığının bir arsasıdır. Bir EDX spektrumu normalde X-ışınlarının alındığı enerji seviyelerine karşılık gelen zirveleri gösterir. Bu zirvelerin her biri bir atoma özgüdür ve bu nedenle tek bir elemana karşılık gelir. Bir spektrumda bir tepe değeri ne kadar yüksek olursa, eleman numunede o kadar yoğunlaşır. Bir EDX spektrum grafiği sadece tepelerin her birine karşılık gelen elemanı tanımlamakla kalmaz, aynı zamanda ilgili x-ışını türünü de tanımlar. Örneğin, K-kabuğuna inen L-kabuğundaki bir elektron tarafından yayılan enerji X-ışınlarının miktarına karşılık gelen bir tepe, bir K_{β} zirvesi olarak tanımlanır.

EDX (EDS), malzemelerin bileşenlerinin bileşenlerini belirlemede yararlı olan bir spektroskopi yöntemidir. EDX kimyasal bağlama bilgileri göstermez. Örneğin, Si ve W algılanırsa, numunenin yalnızca Si' de W metal veya WSi_2 'den oluşup oluşmadığını veya üç malzemeyi de içerip içermediğini söyleyemez. Bu nedenle, EDX organik

malzemelerden ziyade inorganik malzemelerin analizi için daha uygundur ve organik malzemeler genellikle aynı elementleri farklı şekilde bağlar. EDX'İN tipik uygulamaları ince filmlerin yapı çalışmaları, tahıl, tortu veya parçacıkların analizi, BPA çalışmaları, ters mühendislik, kirlilik analizi, arıza analizi, motor yağındaki metal parçacıklarının tanımlanmasıdır.



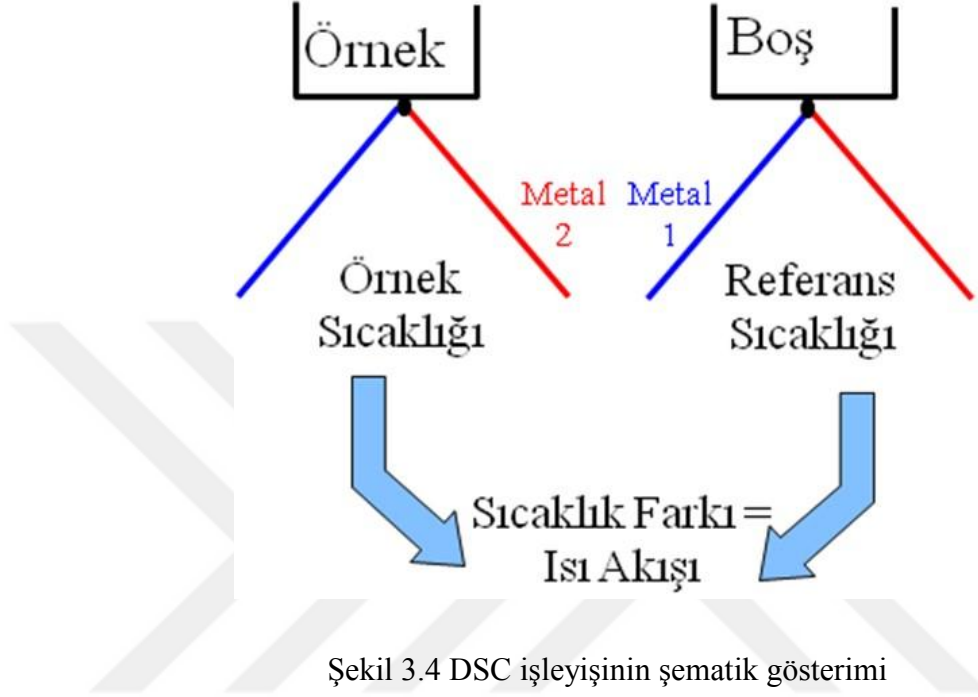
Şekil 3.3 Elektronları tarafından yayılan X ışınları (<http://eesemi.com/> 2015)

3.3.2 DSC (Differential Scanning Calorimetry) çalışmaları

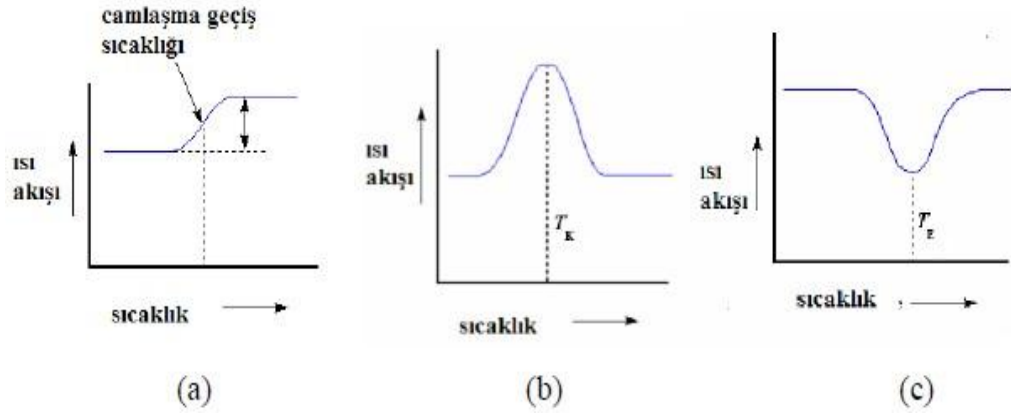
Elde edilen Heusler alaşımlarının yapısal faz geçişlerini belirlemekte kullanılan T_{Ms} , T_{Mf} , T_{As} ve T_{Af} (Martensit ve Austenit faz geçişi başlangıç ve bitiş) sıcaklıkları DSC ölçümleri ile belirlenmiştir.

DSC, zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak termal olarak malzemelerdeki ısı akışını ölçen bir sistemdir. Bu teknik, ısı alan, ısı veren ve ısı kapasitesinde bir fark yaratan kimyasal ve fiziksel değişiklikleri ölçmemizi sağlar. Şekil 3.4, DSC sisteminin şematik olarak çalışmasını göstermektedir. Şekilde gösterildiği gibi iki tencere vardır. Bunlardan biri örnek pot, örnek incelenecek buraya konur. Diğeri referans pota ve boş bırakılır. Her pota ısıtıcılara dayanır. Bilgisayar kontrollü ısıtıcılar açıldığında, her iki pota da aynı oranda ısıtılır, genellikle dakikada 10 °C. Tüm deney sırasında, bilgisayar her iki ısıtıcıyı da aynı oranda ısıtır. Bu potalar, birinde malzeme olduğu için farklı miktarda ısı alacak ve verecektir. X eksenı sıcaklıktır ve y eksenı verilen sıcaklıktaki iki

ısıtıcı arasındaki sıcaklık farkıdır. Bu grafik, malzemenin termal geçiş sıcaklıklarını ve bu geçişin termal veya termal olup olmadığını anlamamıza izin veren, birinci mertebeden geçişlerin gizli ısı geçişlerinde net zirveler sağlar.



Şekil 3.4 DSC işleyişinin şematik gösterimi



(a) Cam geçiş sıcaklığı, (b) Kristallenme sıcaklığı, (c) Erime sıcaklığı

Şekil 3.5 DSC ile gözlemlenecek geçişler

DSC, cam geçiş sıcaklığını, kristalleşme sıcaklığını ve erime sıcaklığını ler. Isı akışında bir artış, numunenin ısıtıldığı bir süre sonra ortaya çıkar. Bu, ısı kapasitesinde bir artış olduğu anlamına gelir (şekil 3.5.a) Malzemenin ısı kapasitesinde bir artış camlaşma sırasında gözlenir.

Camlaşmadan sonra örnek ısıtılmaya devam ederse daha çok hareketlenir. Uzun süre aynı pozisyonda sabitlenemez. Gereken sıcaklığa ulaştığında güzel bir şekilde düzenlenmesi için gerekli olan enerjiyi kazanmış olacak ve kristallenme düzenlemesi gerçekleşecektir. Kristalleşmenin düzenlenmesi, şekil 3.5.b'te görüldüğü gibi ısı ileten bir geçiştir. Kristalleşmeden sonra hala ısı verilirse, kristal yapının bozulduğu, yani erimenin başladığı görülür. Yapının kristalleştike ısı verdiği söylenmişti ve şimdi eşit miktarda ısıyı geri alacaktır. Bu nedenle, örnek potanın altındaki ısıtıcı, iki potanın sıcaklığının eşit kalması için çok fazla ısı vermelidir. Bu iki pota arasındaki sıcaklık farkı, DSC grafiğindeki kristalleşme maksimumuna ters yönde maksimum olarak gözlemlenecektir (şekil 3.5.orta.). DSC ölçümlerinde gözlenen bu maksimumların şeklini ve boyutunu etkileyen iki değişken vardır. Bunlar rnek kütle ve sıcaklık oranıdır. rnek kütlesi ne kadar küçük olursa, elde edilecek maksimum daha güçlü ve daha keskin olur. Isıtma hızı arttığı, maksimum artacak ve şekil genişleyecektir. Cam geçişinde maksimum gözlemlenmez, çünkü camlama sırasında ne ısı emilir ne de ısı çevreye verilir. Cam yapımında, polimerin ısı kapasitesi değişir. Bu nedenle, cam geçişi gizli ısı içermez ve ikinci dereceden bir geçiş olarak adlandırılır. Erime ve kristalleşme, gizli ısı içerdikleri için birinci dereceden geçişlerdir.



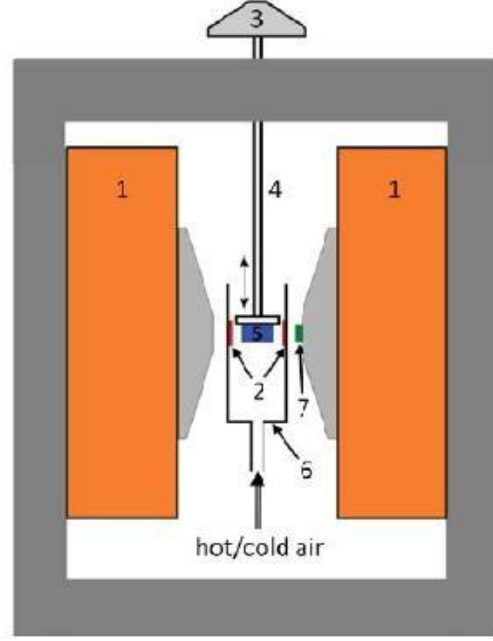
şekil 3.6 Perkin Elmer Marka DSC

Bu ölçümlerden elde edilen grafiklerde Perkin ELMER markası DSC' de Şekil 3.5'da gösterilen DSC cihazı ile incelenen örneklerin kristalleşme sıcaklıkları bulunmuştur. Bu grafikler örneklerde birinci dereceden yapısal geçiş olduğunu göstermektedir.

3.3.3 Sıcaklığa Bağlı Mıknatıslanma ve Alana Bağlı Mıknatıslanma Ölçümleri

Alaşımın sahip olduğu manyetik özelliklerini belirleyebilmek için (200-500 K sıcaklık aralığında) M(T) ve M(H) ölçümlerinin yapılması gerekmektedir. Bu ölçümler ile malzemelerin manyetik faz diyagramları belirlenecektir. MSMA alaşımlarındaki MKE etkiyi inceleyebilmek için eş sıcaklıklardaki manyetik entropi değişimi (ΔS) ile adyabatik sıcaklık değişiminin (ΔT_{ad}) bulunması gerekmektedir. Bunu belirleyebilmek için de alana bağlı mıknatıslanma M(H) ölçümlerinin 10- 400 K sıcaklık aralığında 0-7 T manyetik alan altında gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin manyetizasyonuna karar verebilmek için vibrate (sallama, titreme) edilmiş örnek magnetometreler (VSM) kullanılmıştır. VSM ölçümleri çevre koşullarının değiştirilmesi ile alınmıştır. Örneğin, manyetik alan gücü, manyetik alan yönü, sıcaklık, mekanik zorlama. Mıknatıslanma ölçümlerine göre, manyetik numune toplama bobinleri arasında titreşir ve numune bir voltaja neden olur. Faraday kanununa göre $U_{ind} \sim - N [dQ_m / dt]$ olur. Burada N bobin dönüşleri sayısı, Q_m manyetik akı, t ise zamandır. Faraday yasasına göre, bobinlerdeki manyetik akının orantılı değişimi indüklenen voltajla sonuçlanır. Titreşimli manyetik örnek manyetik akı değişikliğine neden olur. Aşağıdaki şekil VSM'nin önemli bileşenlerini göstermektedir.



Şekil 3.7 VSM Sistemi

Şekil 3.6'de, 1 numara ile gösterilen parçalar elektromagnetlerdir. Bunlar statik manyetik alan üretirler. 5 numaradaki numune 4 numaradaki cam çubuk aracılığıyla titreşme birimine bağlıdır. Numune 5 numaraya 6 numaradaki cam çubuklarla konumlandırılmıştır. Isınma ve soğuması da bu cam çubuklar gerçekleştirir. Toplama bobinleri, numunenin yüksekliğinde ve cam çubukların etrafında konumlanmıştır. 7 numaradaki hall ucu ise statik manyetik alanı ölçmeye yaramaktadır.

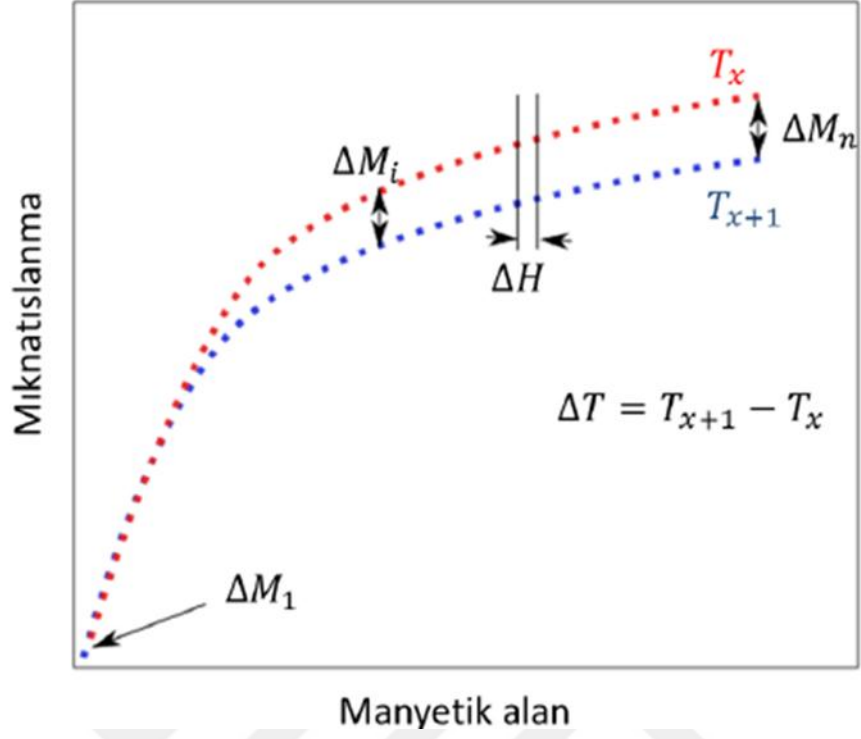
VSM' nin ana işlevi, numunenin mıknatıslanmasını ölçmektir. Sabit sıcaklıkta ve manyetik alan yöneliminde mıknatıslanmayı ölçer. Ancak çeşitli manyetik alan, manyetik histerezis de ölçülebilir. Ve M_{sat} , M_f ve H_a tanımlanır. Manyetik histerezis, manyetik anizotropi, farklı yönlerde ölçülen K belirlenebilir. Sabit manyetik alan ve sabit manyetik alan yöneliminde ama değişken sıcaklıkta, martensit faz dönüşümü A_s , A_f , M_s , M_f yardımıyla karakterize edilebilir. Ek olarak Curie sıcaklığı T_c ile ölçülebilir. Bu deneyde VSM aşağıda gösterildiği gibi kullanılmıştır. Ölçümler 1-7 T arasında yapılmıştır.



Şekil 3.8 VSM

Manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri $M(H)$, 1-7T manyetik alan aralığında ve 10-400 K sıcaklık aralığında alınmıştır. Sıcaklık değişimi 5'er K olup, hem ısıtma hem de soğutma yönünde ölçümler yapılmıştır. Mıknatıslanma ölçümlerinden faydalanarak malzemeye ait manyetik entropi değişim değeri Maxwell denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. T_X ve $T_{(X+1)}$ sıcaklıklarında elde edilen mıknatıslanma ölçümlerinden yararlanılarak Maxwell denkleminin numerik çözümü aşağıda belirtilmiştir. Manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği aşağıda gösterilmiştir.

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



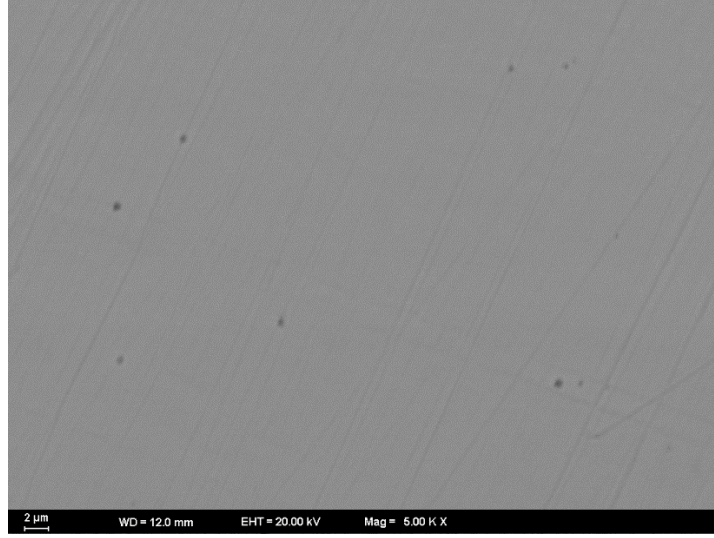
Şekil 3.9 Manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği

4. BULGULAR

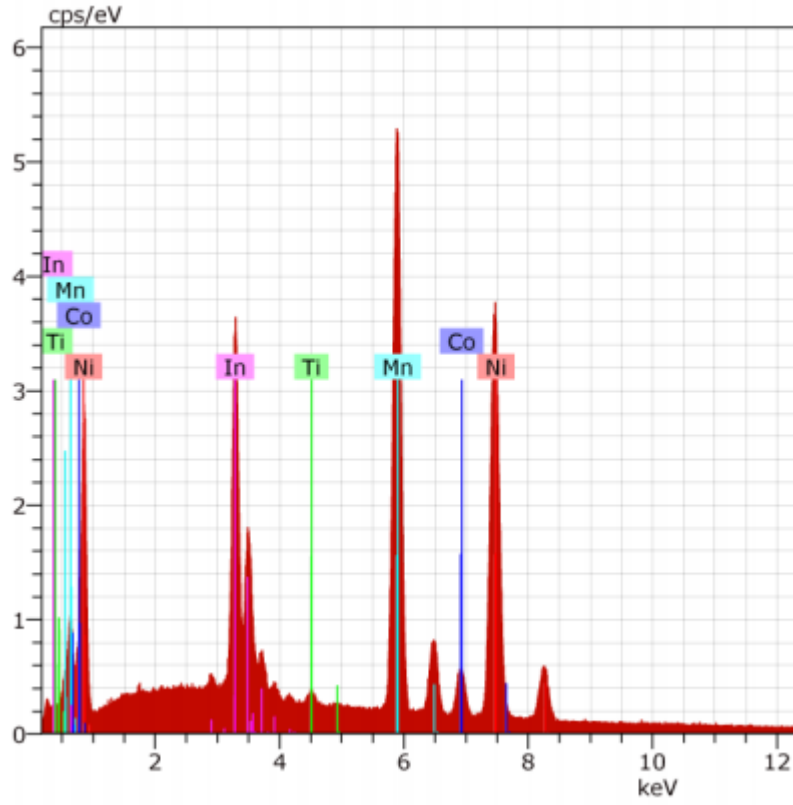
4.1 Yapısal Özellikler

4.1.1 Hacimsel örneklerin yapısal özellikleri

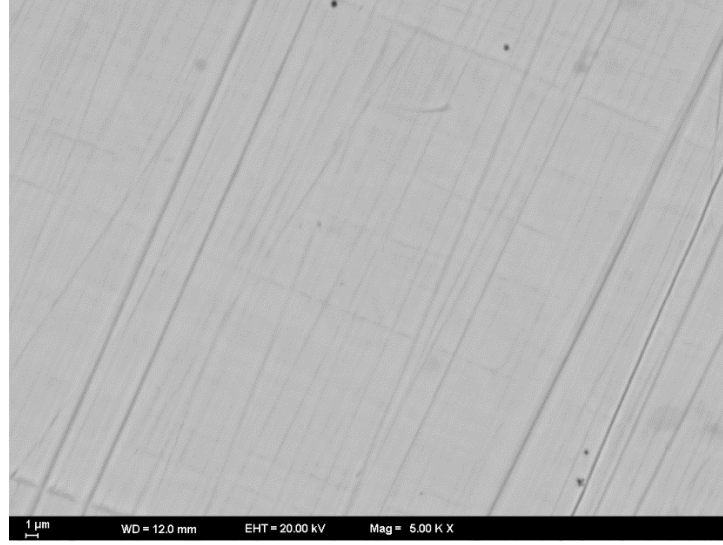
$Ni_{44}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ numuneleri ark ergitme yöntemi ile elde edilmiştir. Bu kompozisyonun seçilmesinin nedeni giriş kısmında anlatılmıştır. Elde edilen örneklerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. Örnek ark ergitme fırından sonra istenilen kompozisyonun oluşup oluşmadığının tespiti için Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri çekilerek, SEM görüntülerine bakılmıştır. Bu görüntüler şekil 4.1 4.3 4.5 4.7 de görülmektedir. $NiMnX$ alaşımları, $X = In, Ti$ ve Sb , zayıf olarak ferromanyetik martensit fazdan orta derecede ferromanyetik austenit fazına martensitik geçiş gösterirler. Co girmesi ile bu yapılarda Ms geçiş sıcaklıkları azalırken Curie sıcaklığının arttığı gözlenmiştir. Ti oranı arttıkça, martensit geçiş sıcaklıklarının azaldığı bilinmektedir (Aydogdu 2016). Daha önceki yapılan çalışmalara göre $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ (Srivastava vd. 2010) kompozisyonu düşük histerezis ve yüksek mıknatıslanma değişimi ile manyetokalorik özellikleri ile ideal bir örnektir. Fakat bu sistemin martensit geçiş sıcaklığı yaklaşık 375 K 'de dir. Co ve Ti katkılarını göz önünde tutarak, Co azaltılması veya Ti artırılması ile bu geçiş sıcaklıklarının oda sıcaklığı yakınlarına getirileceği ön görülmüştür. Bu nedenle bu tez çalışmasında $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ kompozisyonu çalışılmıştır.



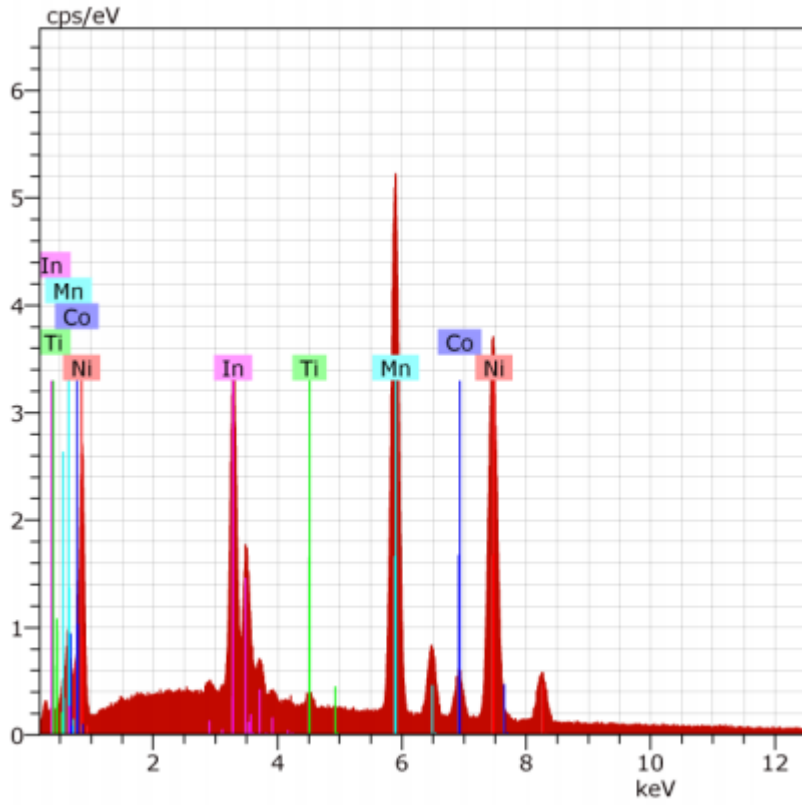
Şekil 4.1 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin birinci yüzey ölçüm noktası BSM görüntüsü



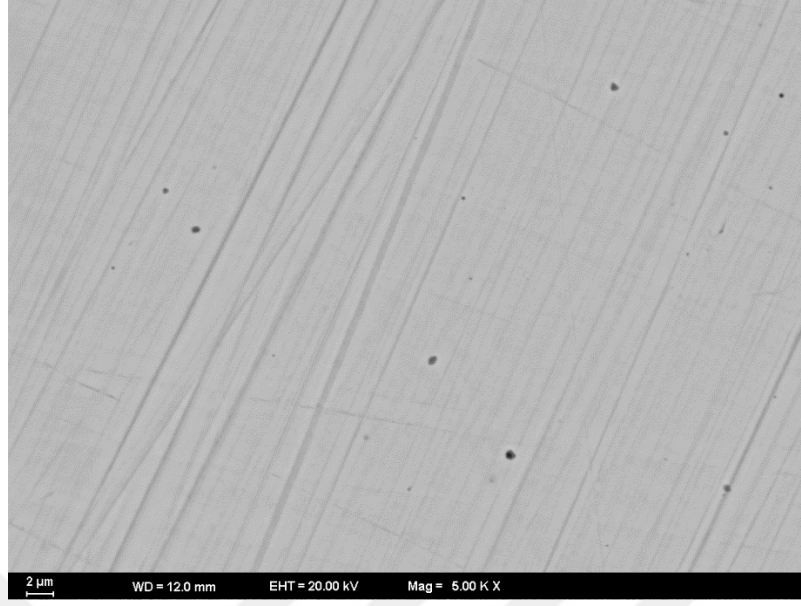
Şekil 4.2 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin birinci yüzey ölçüm noktası elementel analiz verileri



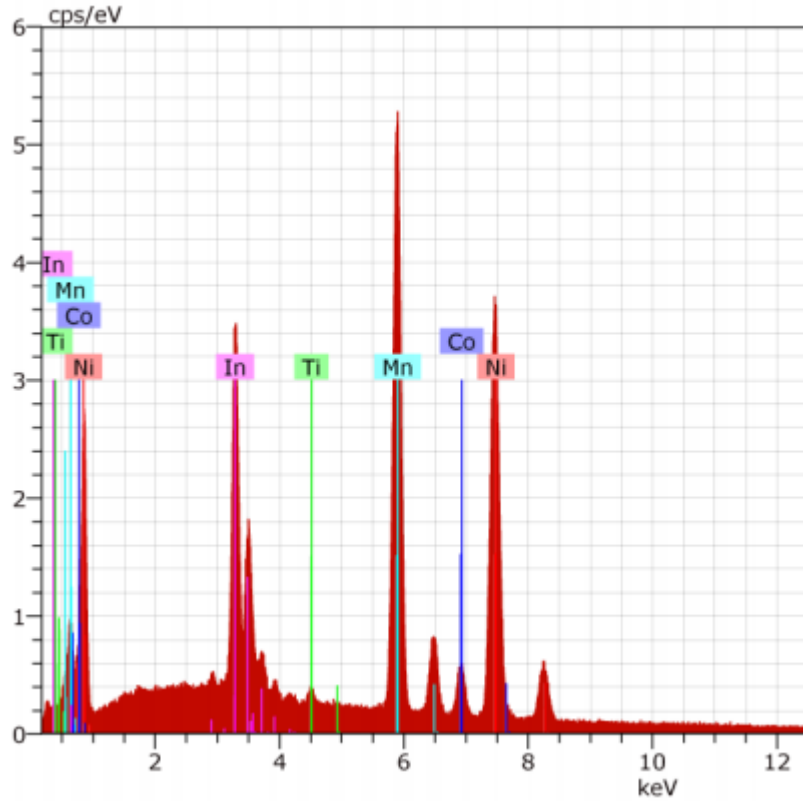
Şekil 4.3 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin ikinci yüzey ölçüm noktası BSM görüntüsü



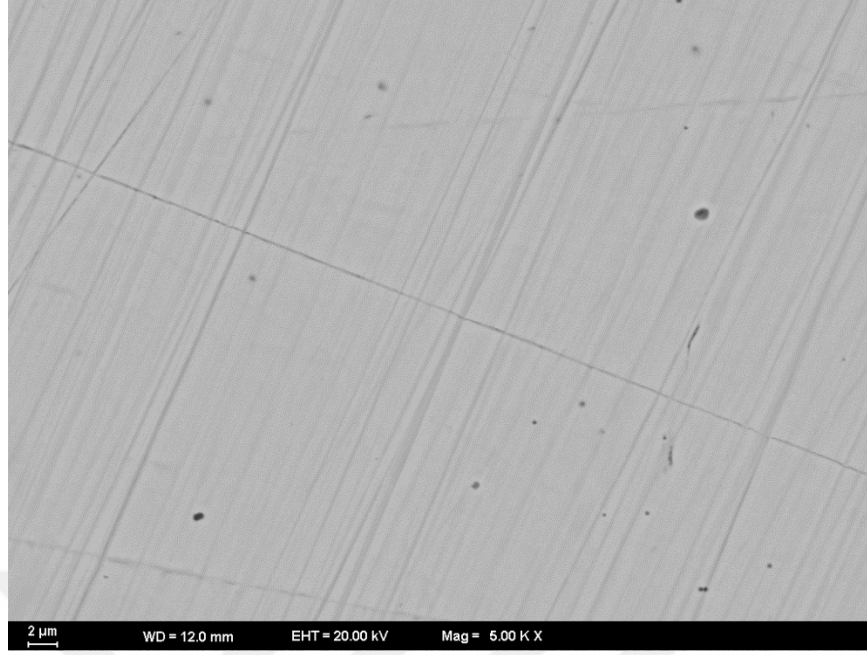
Şekil 4.4 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin ikinci yüzey ölçüm noktası elementel analiz verileri



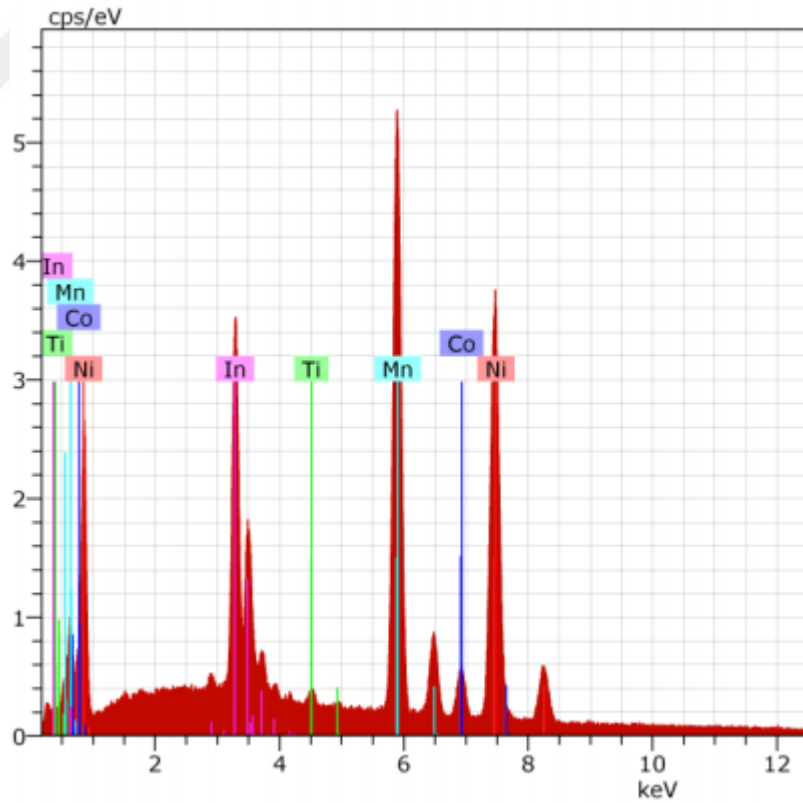
Şekil 4.5 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin üçüncü yüzey ölçüm noktası SEM görüntüsü



Şekil 4.6 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin üçüncü yüzey ölçüm noktası elementel analiz verileri



Şekil 4.7 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin dördüncü yüzey ölçüm noktası BSM görüntüsü



Şekil 4.8 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin dördüncü yüzey ölçüm noktası elementel analiz verileri

Çizelge 4.1 Ni₄₄Ti₁Co₅Mn_{37.5}In_{12.5} örneğinin EDX kompozisyon analizi

Element		Yüzde Ağırlığı(%)	Bulunması gereken yüzde Miktarı(%)
Nikel	1.nokta	44.60	44
	2.nokta	44.57	
	3.nokta	44.74	
	4.nokta	44.78	
	Ort.	44.67	
Titanyum	1.nokta	0.70	1
	2.nokta	0.89	
	3.nokta	0.76	
	4.nokta	0.86	
	Ort.	0.80	
Kobalt	1.nokta	4.88	5
	2.nokta	4.84	
	3.nokta	4.75	
	4.nokta	4.85	
	Ort.	4.83	
Mangan	1.nokta	38.25	37.5
	2.nokta	37.58	
	3.nokta	37.93	
	4.nokta	37.79	
	Ort.	37.88	
İndiyum	1.nokta	11.58	12.5
	2.nokta	12.12	
	3.nokta	11.82	
	4.nokta	11.73	
	Ort.	11.81	
Toplam		99,99	100

Şekiller üzerinde oda sıcaklığında yapılan SEM görüntülerinde açık olarak martensit ikizlenmeler görülmektedir. Bu da istenilen kompozisyonların nerede ise yakalandığının habercisidir.

4.2 Isısal Özellikler

$Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin ısısal analiz sonucu elde edilen sonuç şekil 4.9'da verilmiştir. Bu DSC ölçümüne göre alaşımın ısıtma ve soğutma yönündeki faz geçiş sıcaklıkları saptanmıştır. Isıtma yönündeki eğri üzerinde austenit fazdan martensite faza geçiş olmuştur. Yani hegzagonal fazdan ortorombik faza geçiş olmuştur. Martensitik dönüşümün başladığı ve bittiği noktalar M_s ve M_f austenit dönüşümün başladığı ve bittiği noktalar A_s ve A_f ile gösterilmiştir. Burada geçiş sıcaklıkları ikili tanjant yöntemi (double tangent method) ile bulunmuştur. Elde edilen geçiş sıcaklıkları çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

$Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ örneğinin ısısal analizi yapıp, bulunan sonuçlar şekil 4.7'de gösterilmiştir. Yapılan DSC ölçümlerinden $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ 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 , austenite fazın başlangıç ve bitiş noktalarını temsil eder.

Geçiş sıcaklıkları Şekil 4.9'da gösterildiği gibi ikili tanjant metodu kullanarak belirlenmiştir. Bulunan sıcaklık değerleri sırasıyla $M_s= 280$ K, $M_f= 262$ K, $A_s= 278$ K ve $A_f= 296$ K'dir. Martensit fazdan, austenit faza geçiş sıcaklığı (T_A) ısıtma yönündeki pik (maksimum) sıcaklıktır. Şekil 4.9'dan $T_A=285$ K olduğu görülmektedir. Austenit fazdan martensit faza geçiş sıcaklığı ise soğutma yönündeki pik (maksimum) sıcaklığıdır ve değeri $T_M= 269$ K olarak belirlenmiştir.

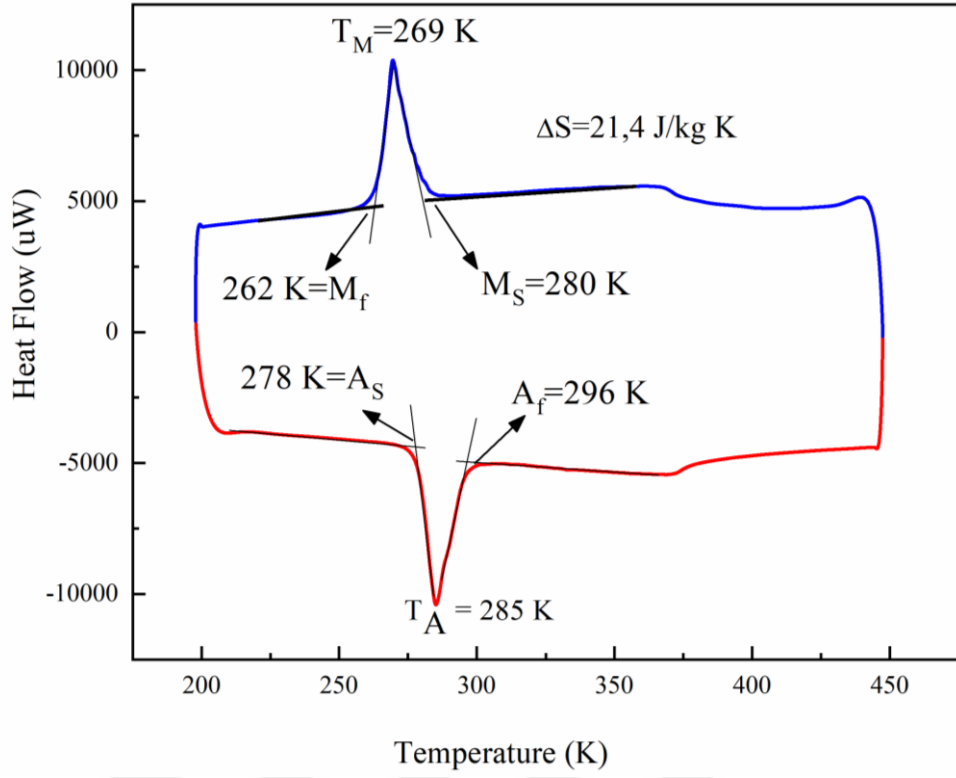
Isısal histerezis ΔT_{hys} ise bu iki maksimum nokta arasındaki farktır. Üzerinde çalıştığımız malzeme için $\Delta T_{hys}= 16$ K olarak hesaplanmıştır. ΔT_{hys} Grafikten

bulanabileceği gibi aynı zamanda formülle de bulunabilir. $\Delta T_{hys} = [(A_f + A_s) - (M_s + M_f)]/2$ şeklinde yazılır. Faz geçişi esnasında numunenin sahip olduğu gizil ısı miktarının 21.4 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 $\Delta T_{elas} = 18$ 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 $\Delta T_{comp} = 34$ K olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2 Numunelerin geçiş sıcaklıkları

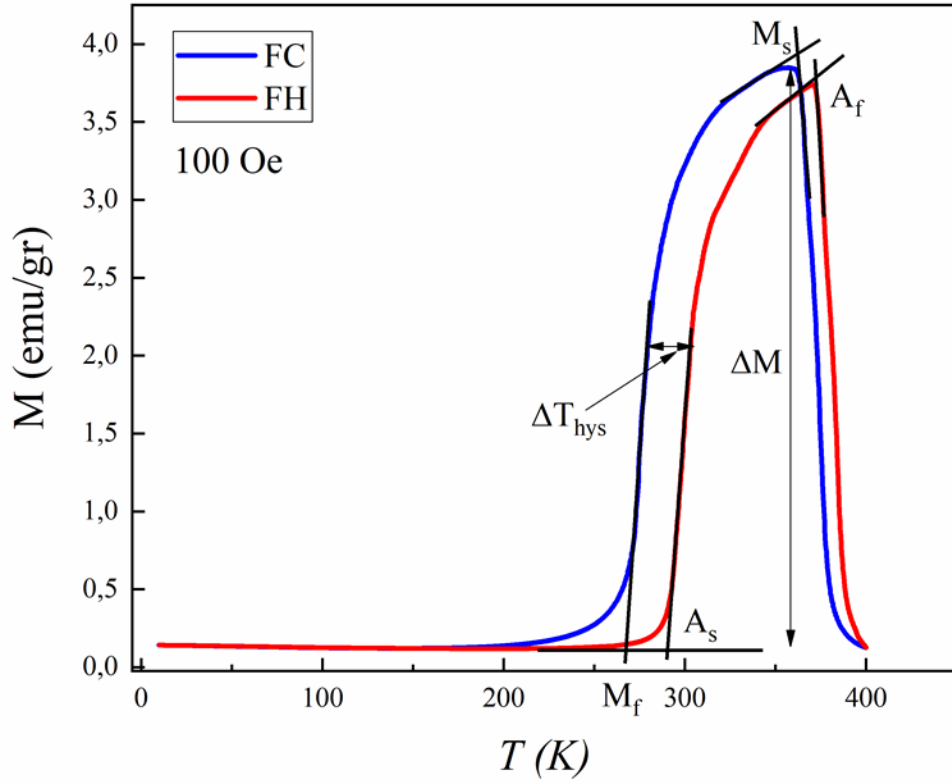
Malzeme	TM (K)	TA (K)	ΔT_{hys} (K)	ΔT_{elas} (K)	ΔT_{comp} (K)	Syapısal (J/kg K)
Ni ₄₄ Ti ₁ Co ₅ Mn _{37.5} In _{12.5}	269	285	16	18	34	21.4



Şekil 4.9 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ alaşımının DSC Grafiği

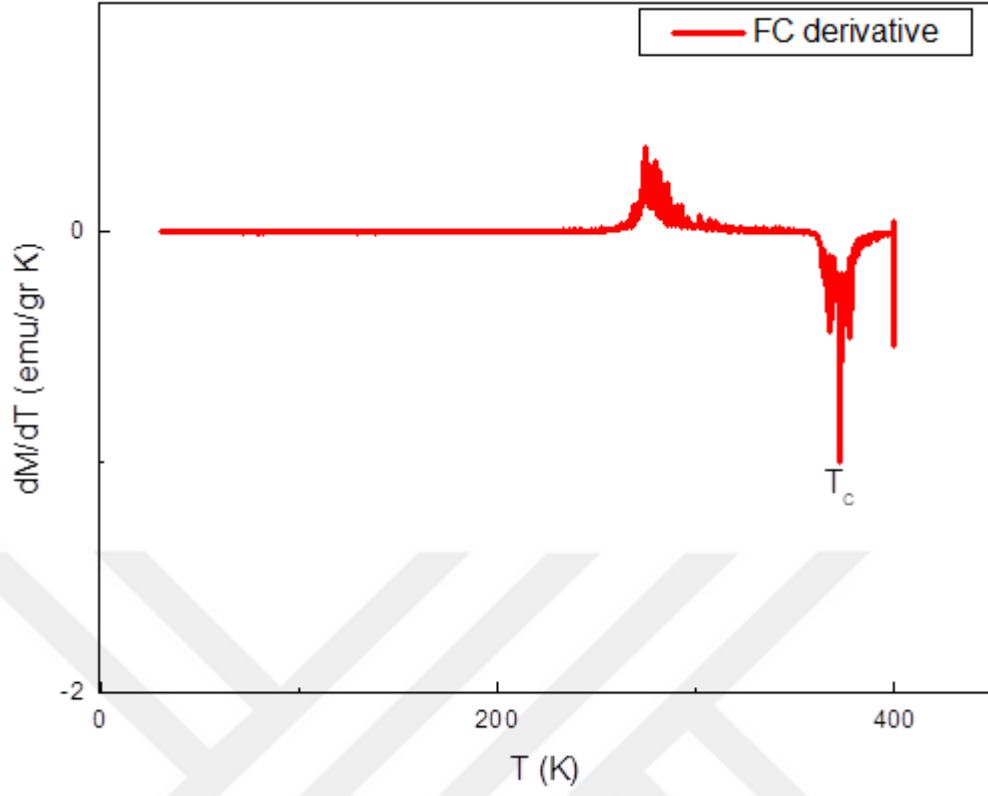
4.3 Manyetik Özellikler

Şekil 4.10'da $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin 100 Oe manyetik alan altında ısıtma ve soğutma yönünde sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği. Bu ölçümlere göre martensit faz ferromanyetik, austenit faz ise paramanyetik özellik göstermektedir. Daha sonra $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneği için daha yüksek manyetik alanlar altında ölçümler yapılmıştır.



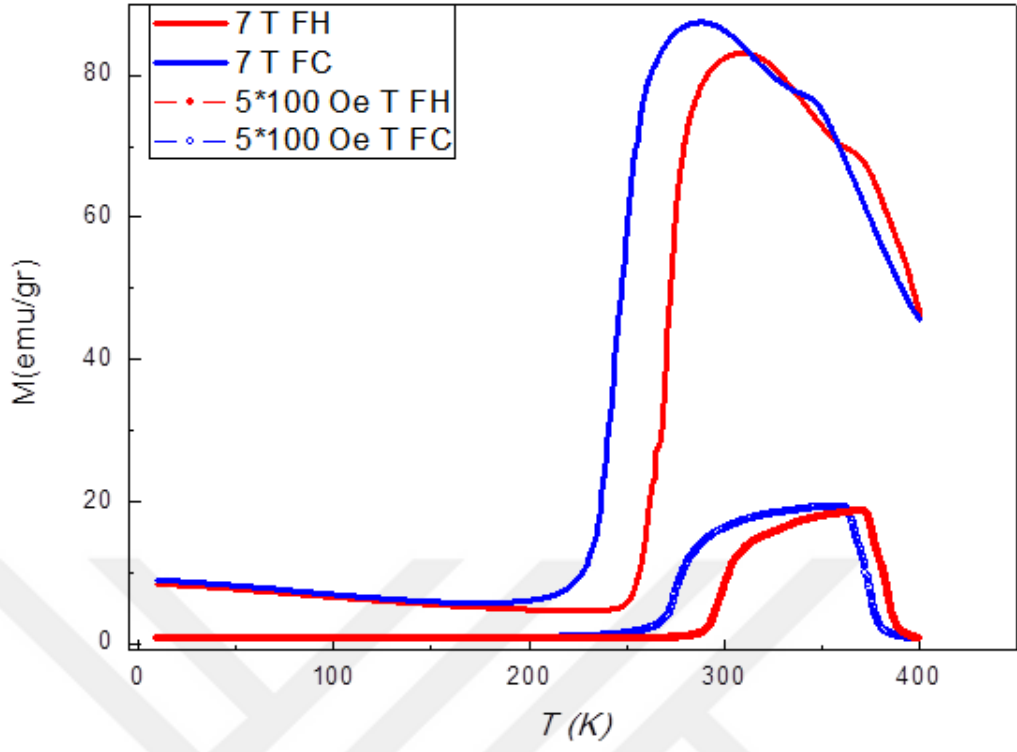
Şekil 4.10 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin 100 Oe manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği (mavi soğutma, kırmızı ısıtma yönünü göstermektedir)

Üzerinde çalıştığımız $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı türevinden Curie sıcaklığı (T_C) Şekil 4.11’de gösterildiği gibi 375 K civarında elde edilmiştir.

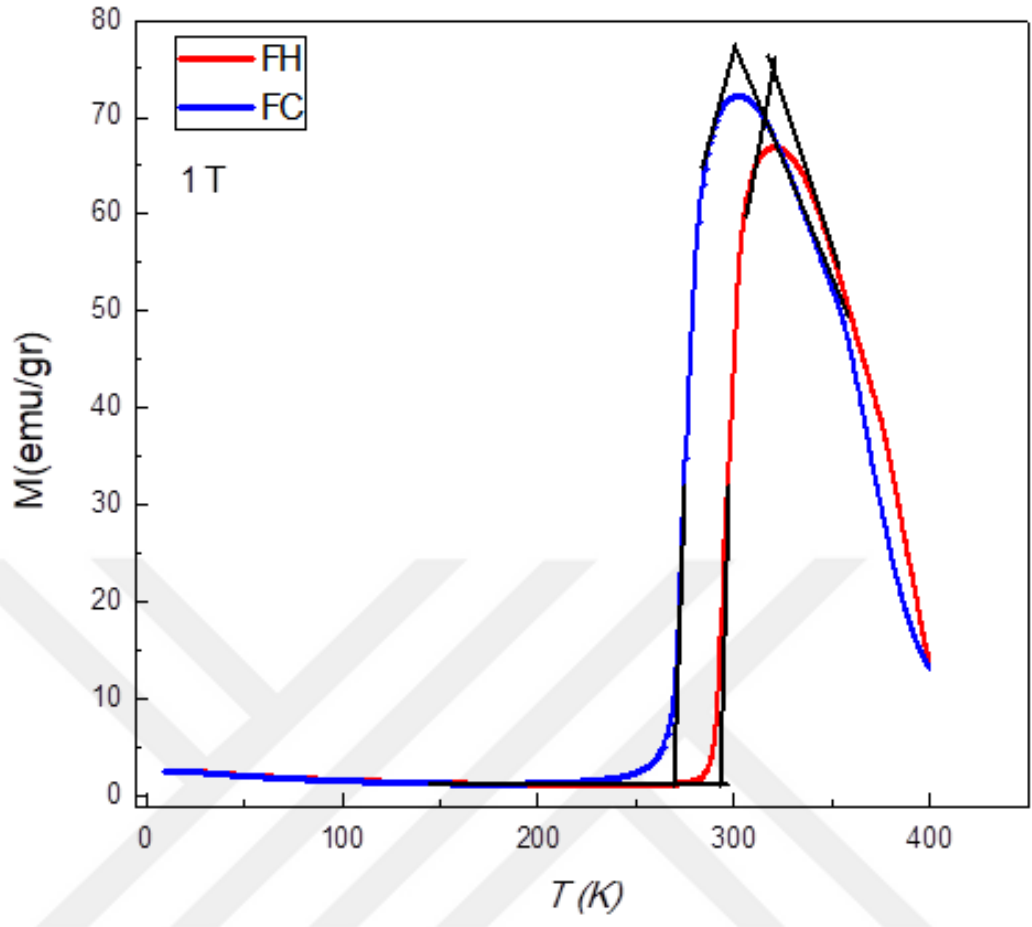


Şekil 4.11 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyon verilerinin sıcaklığa bağlı türevi ($dM/dT - T$)

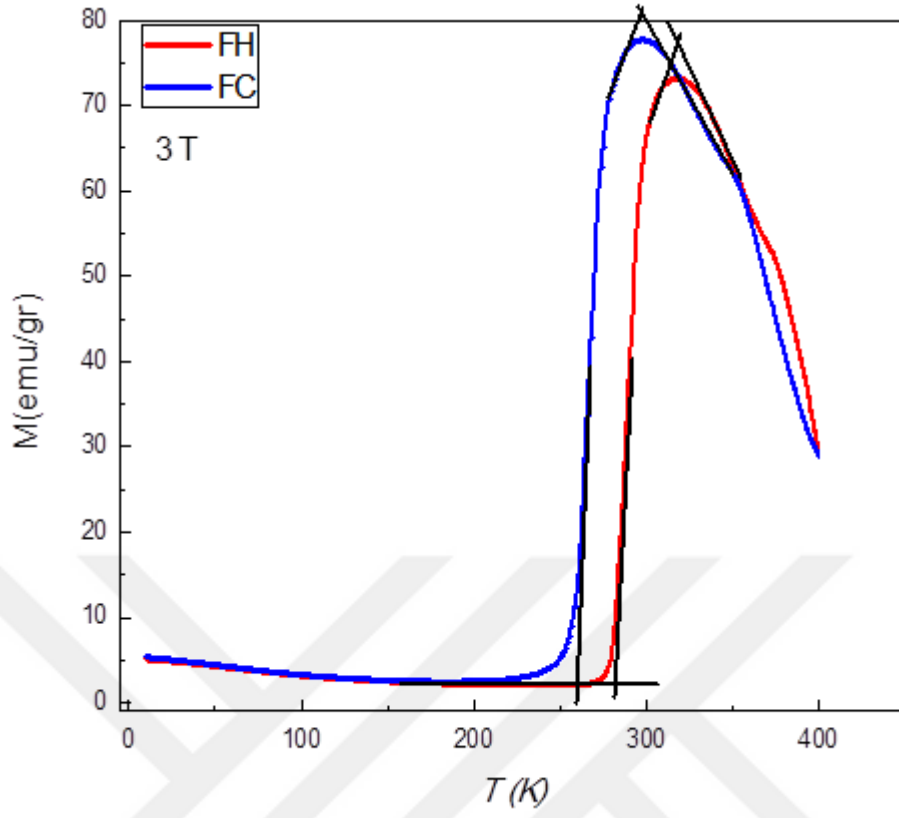
Şekil 4.12’de $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin 5×100 Oe, 1 T, 3 T, 5 T ve 7 T manyetik alanları altındaki sıcaklığa bağlı mıknatıslanma değişiklikleri gösterilmektedir. Grafiklerde yapılan geçişin göstergesi olan histerezis az da olsa gözlemiştir (~ 5 K).



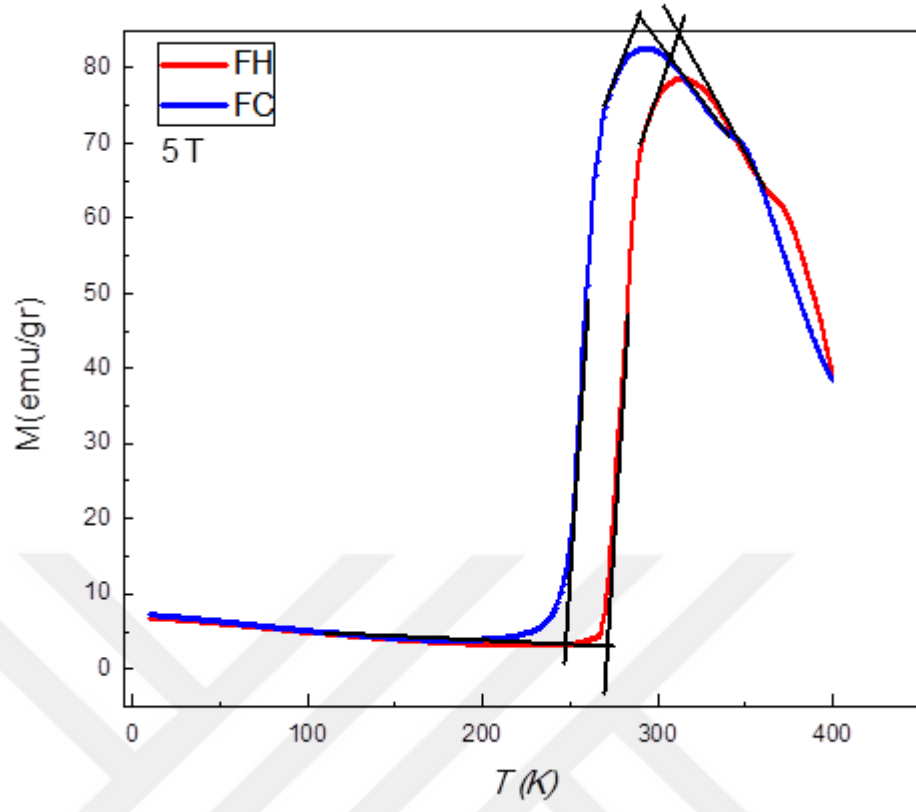
Şekil 4.12 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin 5*100 Oe T ve 7T manyetik alanlar altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri



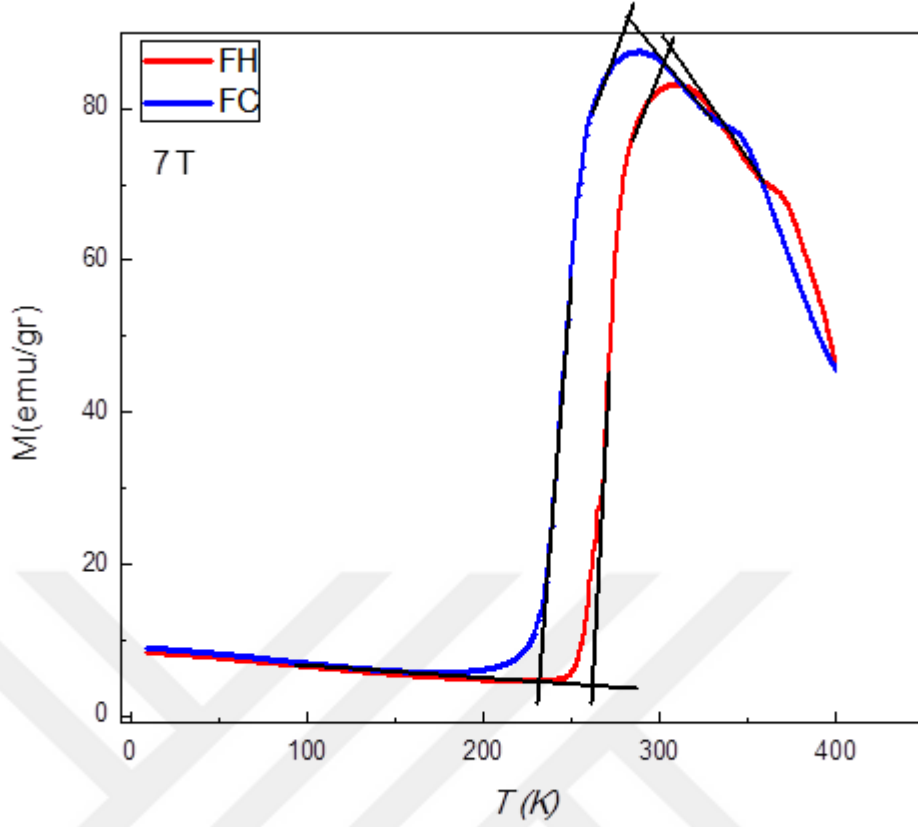
Şekil 4.13 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin 1T manyetik alanlar altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri



Şekil 4.14 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin 3 T manyetik alanlar altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri

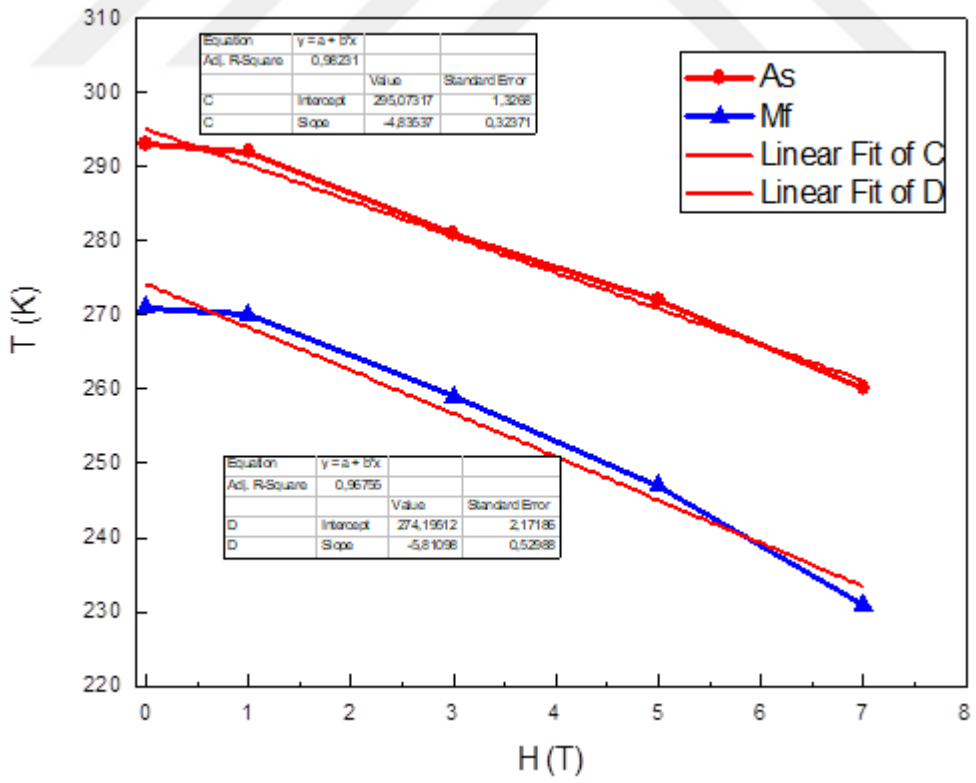
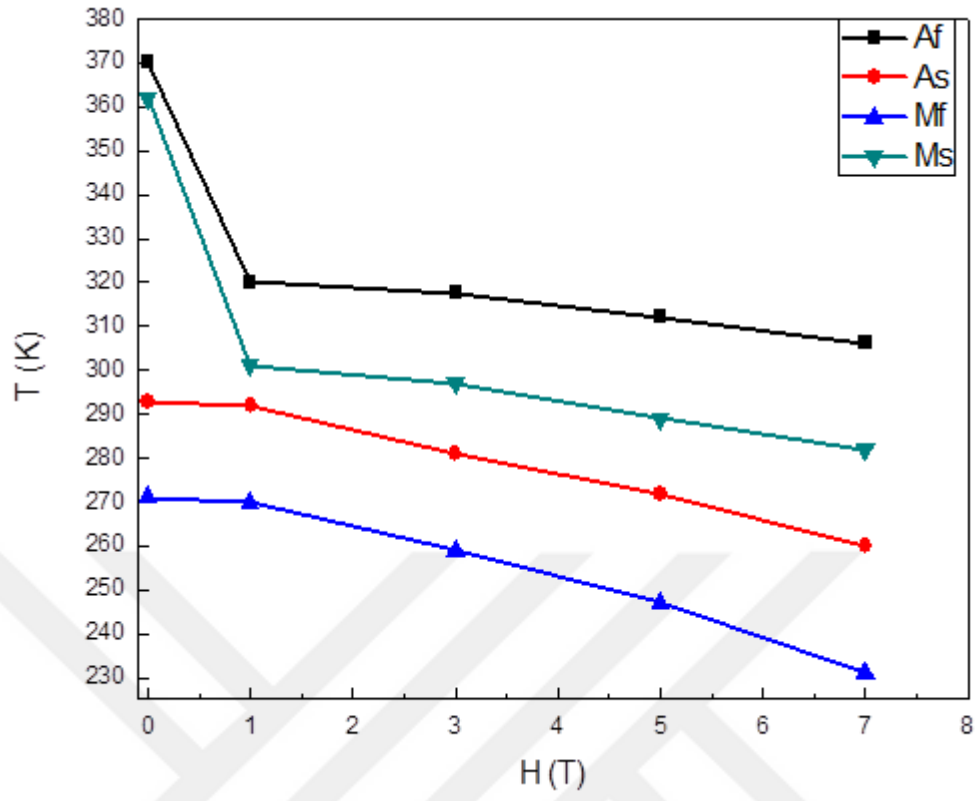


Şekil 4.15 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin 5T manyetik alanlar altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri



Şekil 4.16 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin 7T manyetik alanlar altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri

Yukarıda elde edilen sonuçlara göre manyetik alan uygulanması ile faz geçiş sıcaklıkları düşük sıcaklıklara göre kaymıştır. Sıcaklığa bağlı manyetizasyon eğrilerinde elde edilen faz geçiş sıcaklıklarının manyetik alana göre değişim grafiği aşağıda Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Şekil 4.17’den elde edilen verilere göre faz geçiş sıcaklıklarının manyetik alan ile değişimi $dA_f/dH = 7.64 \text{ K/T}$, $dA_s/dH = 2.43 \text{ K/T}$, $dM_f/dH = 5.9 \text{ K/T}$, $dM_s/dH = 10.24 \text{ K/T}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.17 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ alaşımının değişen sıcaklık ve manyetik alana bağlı olarak değişen geçiş sıcaklık grafikleri

Çizelge 4.3 Ni₄₄Ti₁Co₅Mn_{37.5}In_{12.5} alaşımının farklı manyetik alan altında martensitik geçiş sıcaklıklarının değerleri

	Ms	Mf	As	Af
100 Oe	361.0	270.7	300.0	370.0
1 T (10 ⁴ Oe)	300.0	269.3	299.8	320.0
3 T	299.3	259.1	288.2	319.9
5 T	290.7	249.8	285.0	317.8
7 T	289.3	229.4	283.0	316.5

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:

$$H_{req} = (A_f - M_s) / (dA_s / dH) \quad (4.1)$$

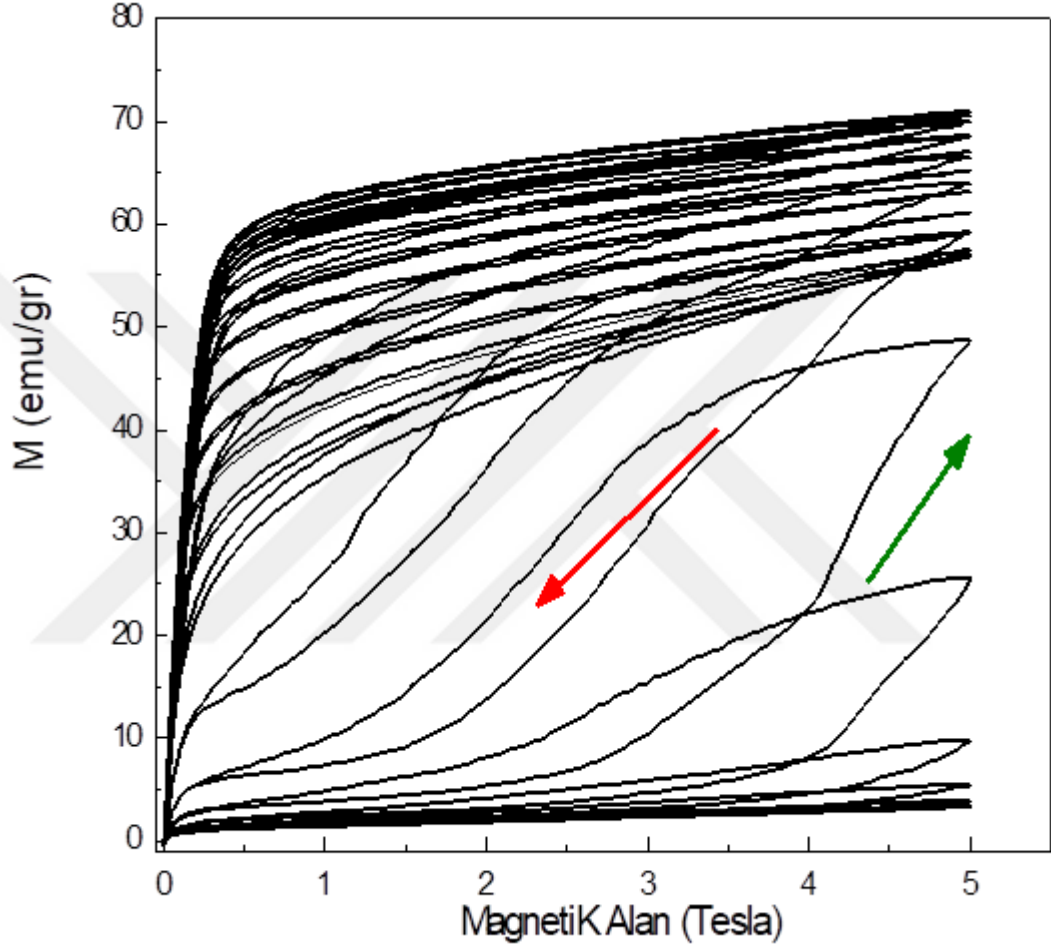
$$H_{comp} = (A_f - M_f) / (dA_f / dH) \quad (4.2)$$

dA_s / dH , austenit başlangıç sıcaklığının ve dA_f / dH austenit bitirme sıcaklığının uygulanan manyetik alana duyarlılığıdır. Bulunan değerler formüllerde yerlerine koyulup, matematiksel işlemler yapıldığında $H_{req} = 3.7$ T ve $H_{comp} = 13.2$ T bulunmuştur.

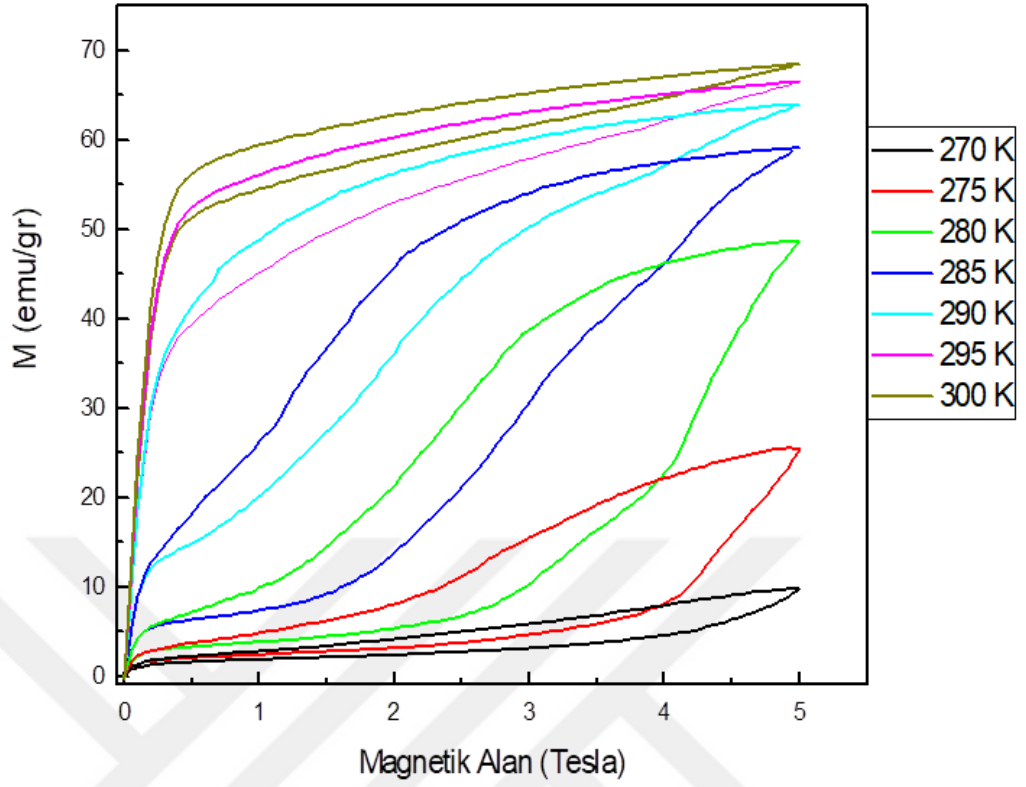
Şekil 4.18 - 4.19 da Ni₄₄Ti₁Co₅Mn_{37.5}In_{12.5} örneğinin 250 K ile 350 K sıcaklık aralığında 5'er K'lik adımlarla sabit sıcaklıkta manyetik alanın 0 T'dan- 5 T'ya kadar arttırılıp azaltılması sonucunda elde edilen M(H) eğrileri görülmektedir. Burada düşük sıcaklıkta (martensite faz bölgesinde) malzeme yapısal geçişin göstergesi olan histerezis göstermiş ve manyetik alan zorlamalı yapısal geçiş gözlenmiştir (260 K - 290 K). Malzeme austenit fazda ise ferromanyetik özellik göstermiştir. Bu nedenle 7 T alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümü yapılmış fakat benzer sonuç gözlenmiştir.

Şekil 4.18'de Ni₄₄Ti₁Co₅Mn_{37.5}In_{12.5} 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 sıcaklıkta (martensit faz bölgesinde) malzeme ferromanyetik özellik göstermiş, Curie sıcaklığının üzerinde olan sıcaklıklarda ise paramanyetik özellik göstermiştir. Ayrıca bu M(H) eğrisinde yapısal geçişin göstergesi olan histerezis gözlenmiştir.

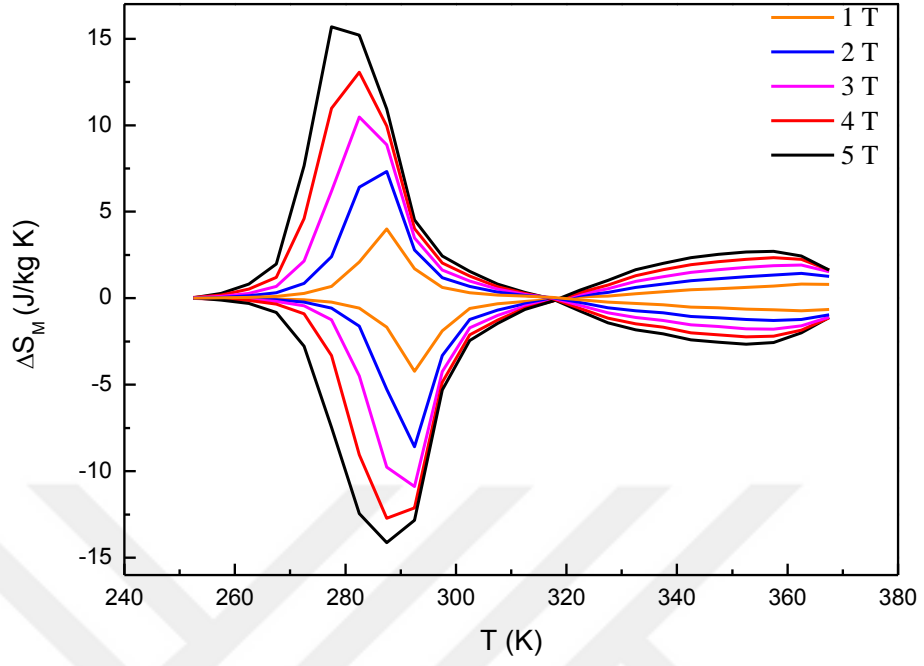


Şekil 4.18 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin farklı sıcaklıklarda manyetik alana bağlı manyetizasyon ölçümleri



Şekil 4.19 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ örneğinin $M(H)$ eğrileri

Yukarıda verilen manyetik alana bağlı mıknatıslanma verilerinden yola çıkarak hesaplanan manyetik alan ile indüklenen entropi değişimi grafiği şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.20 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_1\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ 1T, 2T, 3T, 4T ve 5 T manyetik alan altında entropi değişimi

5. TARTISMA ve SONUÇ

$Ni_{44}TiCo_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ stokiyometrik kompozisyonundaki karışım, ark ergitme yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen malzemelerin alasımı içindeki fazların istenilen kararlı yapılarda bulunmalarını ve alasım üretilirken üzerinde oluşabilecek olan zoru atmasını sağlamak amacıyla ısıl işlem uygulanmıştır.

$Ni_{44}TiCo_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ alaşımının istenen stokiyometrik bileşiminin üretilip üretilmediğini kontrol etmek için, Ankara Üniversitesi'nde ZEİSS EVO40 model taramalı elektron mikroskobu ile alaşımın SEM ölçümleri yapılmıştır. SEM analizlerinden, bileşimde oluşan alaşımın istenen bileşime yakın olduğu ve homojen bir dağılıma sahip olduğu bulunmuştur ve homojen bir dağılıma sahiptir.

Alaşım Ankara Üniversitesi'nde Perkin-Elmer marka diferansiyel tarama kalorimetresi ile incelendi. Buna göre, alaşımın dönüşüm entropisi 21.4 J / kg K bulundu. Yaptığımız malzemede hem DSC, hem sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümlerinde hem de manyetik alana bağlı manyetizasyon ölçümlerinde sadece manyetik faz geçişi gözlenmiştir. Manyetik faz geçişi yüksek sıcaklıklarda paramanyetik durumdan düşük sıcaklıklara soğutma şeklinde gittiğimizde ferromanyetik faz geçişi şeklinde görülür.

Bu malzemenin geçiş sıcaklıkları sırasıyla sırasıyla $M_S= 280 \text{ K}$, $M_f= 262 \text{ K}$, $A_S= 278 \text{ K}$ ve $A_f= 296 \text{ K}$ 'dir. DSC sonuçlarına göre malzemenin ΔT_{hys} değeri 16 K olarak hesaplanmıştır.

Uygulanan manyetik alan ile birlikte manyetik düzenlenmenin daha güçlü olduğu veya baskın olduğu austenit fazı daha da güçlendirdiği ve bu fazı düşük alanlara doğru kaydıracağı gözlenmiştir. Faz geçiş sıcaklıklarının manyetik alan ile değişim grafiği şekil 4.16 ve şekil 4.17 de verilmiştir. Bu grafikte azalma (örneğin dM_s/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 3.7 T

ve 13.2 T olarak hesaplanmıştır. Ti katkılması, martensitik dönüşüm sıcaklıklarını ve onun karakteristik sıcaklıklarını azaltmak için etkili bir yoldur. Literatürdeki çalışmalarla beraber, $Ni_{44}Ti_1Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ karışımının çok düşük sıcaklarda antiferromanyetik tepki gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca malzemede Curie sıcaklığı yakınlarında da ters (inverse) manyetokalorik etki gözlemlenmiştir.



KAYNAKLAR

- Akdemir, M., Ekren, O. and Yılcı, A. 2014 Magnetocaloric Materials and Magnetic Refrigeration Basics
- Akdoğan, A. 2004, Akıllı Malzemeler, Makine Tek, Sayı: 85, s. 60-64, İstanbul.
- Aksoy S., Krenke T., M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, 2007 “Tailoring magnetic and magnetocaloric properties of martensitic transitions in ferromagnetic Heusler alloys” Appl. Phys. Lett. 91, 241916.
- Anonymous. 2015c. Web Sitesi : acikarsiv.ankara.edu.tr/browse/24209/197496.pdf , Erişim Tarihi : 25.07.2019
- Ashby, M.F., David, R. and Jones, H. 1992. Engineering Materials 2, Pergamon Press, New York.
- Barclay, J.A. and Sicvri W.A. 1982. Active Magnetic Regenerator, U.S. Patent No. 4.332.135.
- Brown, P.J., Kanomata, T., Matsumoto, M., Neumann, K.U. and Ziebeck, K.R.A. 2005. The structure and Transformation Mechanism in the Ferromagnetic Shape Memory Alloy Ni₂MnGa .Magnetism and Structure in Functional Materials, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Bulut, H. 2011. ‘Soğutma ve Klima Tekniği Ders Notları’, Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa.
- Chattopadhyay M.K., Sharma V.K., and S.B. Roy, 2008 “Thermomagnetic history dependence of magnetocaloric effect in Ni₅₀Mn₃₄In₁₆” Appl. Phys. Lett. 92, 022503.
- Chen F, Tong YX, Tian B, Lş, Zheng YF 2014 “Martensitic transformation and magnetic properties of Ti-doped NiCoMnSn shape memory alloy” Rare Met. 33 (5):511-514.
- Chen F., Gong C., Guo Y., Zhang M and Chai Y, 2013 “The effect of substitution of Ti for Mn on the martensitic transformation and magnetic entropy changes in Mn-rich Mn_{48-x}Ti_xNi₄₂Sn₁₀ alloys”, Physica status solidi (a) 210, Issue 12, pages 2762–2766.
- Christian, J.W. 2002. The Theory of Transformations In Metals and Alloys, Part1, 3rd ed., Pergamon, Oxford.
- Christian, J.W., 1975. Theory of Phase Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, New York.
- Dubowik, J., Goscińska, I., Szlaferek, A. and Kudryavtsev, Y.V. 2007. Material Science- Poland, 25,n.2.
- Emre B., Yuce, S. E. Stern-Taulats, A. Planes, S. Fabbrici, F. Albertini and L. Manosa, 2013, “Large reversible entropy change at the inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Ga-In magnetic shape memory alloys”, J. of Appl. Phys. 113, 213905.

- Erdoğan, V. (2018) Nikel–kobalt–mangan–kalay ailesinden manyetik şekil hafıza alaşımlarında martensitik geçiş ve manyetokalorik etkinin araştırılması.
- Friend, C.M., 1986. The Effect of Applied Stress on the Reversible Strain in CuZnAl. *Scripta Metallurgica.*, 20, 995-1000
- Gökhan, T. 2002. “Şekil Hatırlamalı CuAlNi ve CuZnAl Alaşımları Üzerinde Isıl İşlem Etkilerinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi.
- Graf, T., Felser, G. and Parkin, S. 2011. Simple Rules for the understanding of Heusler Compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39, 1-50
- Hamer, J.B.A., Daou, R., Özcan, S., Mathur, N.D., Fray, D.J and Sandeman, K.G. 2009. *Magn. Matter.*, 321,3535
- Johnson, G.B. and Hall, E.O., 1968. *J . Phys. Chem. Solids.*, 29, 193
- Khachaturyan, A.G., 1983. *Theory of Structural Transformations in Solids*, DoverPublications, New York.
- Lagoudas, D.C. 2008. *Shape Memory Alloys Modelling and Engineering Applications*, Springer, New York.
- Mert, G. (2013). İki boyutlu örgüde ferrimanyetizmanın incelenmesi (Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Nishiyama, Z. 1978. *Martensitic transformation*, Academic Press, New York.
- Otsuka, K. And Ren, X. 1999. Recent Development İn The Research Of Shape Memory Alloys, *Intermetallics*, 7, 511-528.
- Pecharsky, A.O. and Gschneidner, Jr K.A., Pecharsky, V.K., 2003. The giant magnetocaloric effect of optimally prepared Gd₅Si₂Ge₂, *J. Appl. Phys.*, 93, 4722.
- Pecharsky, V.K. and Gschneidner, K.A. 1997. *Phys. Rev. Lett.* 78, 4494.
- Pecharsky, V.K. and Gschneider, K.A. 1997. Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290K , *Appl Phys.Lett.*70, 3299
- Refrigeration Basics. Türk Tesisat Mühendisleri Derneği.
- Tishin, A. M., & Spichkin, Y. I. (2016). *The magnetocaloric effect and its applications*. CRC Press.
- Ullakko, K.,Huang, J.K. and Katner, C. 1966. R.C.O’ Handley, and V.V. Kokorin, 1996. *Appl. Phys. Lett.* 69.
- Webster, P. J. and Ziebeck, K.R.A. 1988. “Heusler Alloys,” in *Landolt-Börnstein New Series Group III, Vol. 19C*, H.R.J. Wijn (Ed.) (Springer, Berlin) p. 75.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ece ODA
Doğum Yeri : Yenimahalle/ANKARA
Doğum Yılı : 25.01.1991
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Alparslan Anadolu Lisesi, 2008
Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik, 2014 – Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Matematik (Çift Anadal Programı), 2015
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı (Şubat 2016 – Aralık 2019)