

Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ Şekil Hatırlamalı Alaşımında Soğutma Hızının Faz Dönüşüm Sıcaklıklarına Etkisi

Soner BUYTOZ*, Fatma Nur HARPURLUGİL

* Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Elazığ, Türkiye,
E-posta: sbuytoz@gmail.com

(Geliş/Received: 23.03.2018; Kabul/Accepted: 03.09.2018)

Özet

Bu çalışmada, Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ şekil hatırlamalı alaşım ark ergitme yöntemiyle üretilerek 950 °C’ de 24 saat ısıtılıp üç farklı soğutma ortamında soğutmayla homojenizasyon ısıl işlemi uygulanmıştır. Soğutma ortamına göre mikroyapıda L21 , L10 ve monoklinik 5M martensit fazı oluşmuştur. Isıl işlemin alaşımın kimyasal bileşim oranlarında değişimler gözlenmezken, dönüşüm sıcaklıklarının ve entalpi değerlerinin soğutma işlemi farkına göre değiştiği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Şekil hatırlamalı alaşım, homojenizasyon, mikroyapı

Effect on Phase Transformation Temperatures of Cooling Rate in Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ Shape Memory Alloy

Abstract

In this study, Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ shape memory alloy was produced by arc melting method and was heated at 950 °C for 24 hours and subjected to homogenization heat treatment by cooling in three different cooling mediums. L21, L10 and monoclinic 5M martensite phases were formed in the microstructure due to the cooling medium. It has been found that the transformation temperatures and enthalpy values change according to the difference in the cooling process, while the heat treatment does not show any change in the chemical composition ratios of the alloy.

Keywords: Shape memory alloys, homogenization, microstructure

1. Giriş

Teknolojinin günlük yaşantımız içerisinde hemen her yerde kullanılmaya başlaması malzeme bilimi adına yapılan çalışmalara hız kazandırmıştır. Bu nedenle yeni malzemelerin üretilmesi malzeme teknolojisinin gelişimi ve geleceği bakımından oldukça önemlidir. Yeni malzeme elde etmek kadar malzemenin fonksiyonel ve daha kullanışlı olmasını sağlayan çalışmaların yapılması da önem arz etmektedir [1].

Alaşım elementlerinin çeşitlerine bağlı olmak kaydıyla bazı alaşımlar, uygun termomekanik işlemler gerçekleştirildiğinde, önceden belirlenmiş şekline ya da boyutuna geri dönebilme özelliğine sahiptirler. Bu tür alaşım sistemlerine şekil hafızalı alaşım ismi verilmektedir [2]. Şekil hafızalı bir alaşım, düşük sıcaklıktaki martensit fazda (Mf) deforme edildikten sonra üzerindeki zor (kuvvet)

kaldırıldığında (genellikle Mf sıcaklığının altında), martensit fazdan ana faz olan austenit faza (Af) dönüşecek şekilde Af sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklara kadar ısıtılır. Bu durumda malzeme kendi orijinal austenitik şeklini hatırlar [3]. Austenit faz, metal ve alaşımlarda dönüşüm öncesi faz olarak bilinir. Martensit faz dönüşümü ŞHA sisteminin temelidir. Bu dönüşüm bir katı-katı ara faz dönüşümünü ifade eder.

Şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklığı, üretim sırasında uygulanan yöntemlere bağlı olarak değişir ve bu süreç genellikle sıcak işlemi takip eden soğuk işleme yöntemiyle devam eder. Böylece aşamalı olarak kontrollü şekillendirilen malzeme şekil hafıza özelliği kazanır [4]. ŞHA’ların ana özellikleri, kritik dönüşüm sıcaklığının üstünde ve altında iki farklı kristal formda olmalarıdır. Düşük sıcaklıklarda deforme edilmiş olan malzemeler, daha yüksek sıcaklıklarda deforme edilmeden önceki şekillerine dönebilmektedirler [5].

Ni-Mn (Ga, Sn In, Sn) gibi manyetik şekil hafızalı alaşımlar, manyetik alan ve yapı arasında birliktelik başlatan benzersiz özelliklerinden dolayı büyük önem arz etmektedir. Bu olay kristal yapı ve manyetik değişim etkileşimi açısından farklılaşan austenit ve martenzit tabakaları arasındaki birinci derece martenzitik değişim (MT) ile ilgilidir [6]. Geleneksel metalürji tekniği ile üretilen çeşitli Ni-Mn esaslı sistemler içinde Ni-Mn-Sn şeritleri, mikroyapı gibi kolonlu sıralanan basit evrelere sahip olmak için kurulmuştur. Mühendislik uygulamalarında kullanılan Ni-Mn-Sn alaşımları, Ga veya diğer Heusler alaşımlarına göre daha yüksek potansiyele sahiptirler. Bu alaşımın manyetokalorik etkisinin, martensitik dönüşümün manyetik histerezis kaybını büyütmesine rağmen, manyetokalorik performansı mükemmel şekilde destekler. Ergiyik savurma ise uzun süreli tavlama adımından kaçınmayı sağlayan büyük ölçekli bir üretim tekniğidir ve fonksiyonel Ni-Mn-Sn bazlı alaşımların üretiminde yüksek ölçüde istenen bir konumdadır [6]. Ghosh ve Mandal, Heusler alaşımları için belirli bir düzensizliğin gerekli olduğunu öne sürmüştür [7]. Bu çalışmada Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ alaşımında soğutma hızının faz dönüşümlerine etkisi incelenmiştir.

2. Deneysel yöntem

Bu çalışmada % 99.98 saflıkta Ni, % 99.7 saflıkta Mn, ve % 99.9 saflıkta Sn kütlece hedeflenen miktarlarda karıştırılarak toz karışım elde edildi. Toz karışım, 13mm çapında 20 MPa basınç altında tabletler haline getirilerek ark eritme yöntemiyle argon atmosferi altında 800 amperlik akım ile alaşım haline getirildi. Eritme işleminin homojenliğinin sağlanabilmesi için birkaç kez tekrarlandı. Elde edilen Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ alaşımının kütle ve atomik yüzdeleri Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. Numunelere ait kütle ve atomik yüzde oranları

	Ni	Mn	Sn
Kütle %	45,522	32,382	22,096
Atomik %	50	38	12

Numuneler 950 °C'de 24 saat süreyle ısıtılıp işleme uygulanarak, üç farklı soğutma işlemine tabi tutuldu. Bu soğutma işlemleri aşağıda belirtildiği gibidir.

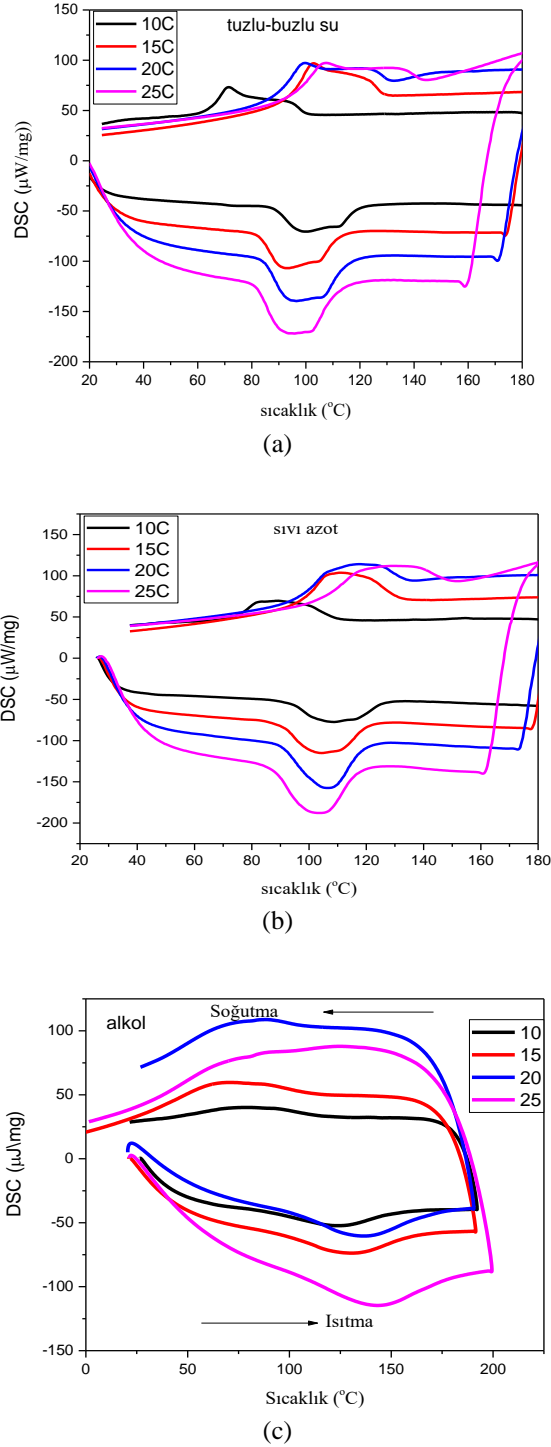
1. 950 °C'deki numuneler 4 °C'deki tuzlu-buzlu suda ani soğutuldu,
2. 950 °C'deki numuneler -196 °C'deki sıvı azotta ani soğutuldu,
3. 950 °C'deki numuneler ise 0 °C'deki etil alkolde ani soğutuldu. Alaşımın faz tayini ve kristal yapı analizi Bruker Discover D8 X-ray diffraction ile yapıldı. Faz dönüşüm sıcaklıkları, faz dönüşümü için gerekli olan entalpi gibi bazı termodinamik parametreleri belirlemek için DSC ölçümleri Perkin Elmer Sapphire Diferansiyel Taramalı Kalorimetreye belirlendi. Çalışmada, üç farklı ısıtma işlemi uygulanmış Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ alaşımının faz dönüşümlerini belirlemek için 10°C / dak, 15°C / dak, 20°C / dak ve 25°C / dak ısıtma-soğutma hızı seçilerek azot gazlı ortamda ölçümler yapıldı.

3. Sonuçlar ve Görüş

Üretilen alaşımların faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için Perkin Elmer Sapphire Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile 10,15,20 ve 25 °C / dak ısıtma↔soğutma hızıyla azot gazı atmosferinde yapıldı.

Şekil 1.a' da tuzlu buzlu suda soğutulmuş Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ alaşımına ait 10, 15, 20 ve 25 °C/dak. ile alınan DSC eğrileri görülmektedir. Tuzlu buzlu suda soğutulmuş Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ alaşımı için austenit başlama sıcaklıkları sırası ile 88.7, 89.7, 92.1, ve 94 °C ' dir. Austenit bitiş sıcaklıkları ise 119.9, 125.2, 129.6 ve 132.5 °C'dir, martensit başlama sıcaklıkları 100.6, 98.4, 96.6 ve 97.5 °C ve martensit bitiş sıcaklıkları ise 64.3, 58.9, 57.1 ve 58.6 °C' dir.

Sıvı azot ile soğutulmuş Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ alaşımına ait 10, 15, 20 ve 25 °C/dak. ile alınan DSC eğrileri Şekil 1.b'de görülmektedir. Sıvı azot ile soğutulmuş NiMnSn alaşımı için Austenit başlama sıcaklıkları sırası ile 92.4, 95.2, 98.2 ve 97.4 °C ' dir. Austenit bitiş sıcaklıkları ise 126.7, 128.5, 133.4 ve 135.4 °C'dir, martensit başlama sıcaklıkları 111.1, 110.1, 105.2 ve 106.3 °C ve martensit bitiş sıcaklıkları ise 73.5, 69.9, 70.2 ve 70.6 °C' dir.



Şekil 1. $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}$ Şekil hafızalı alaşımın (a) Tuzlu buzlu suda soğutulmuş, (b) Sıvı azotda soğutulmuş ve (c) Alkol ile soğutulmuş DSC grafikleri

Şekil 1.c'de alkol ile soğutulmuş $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}$ alaşımına ait 10, 15, 20 ve 25 °C /dak. ile alınan DSC eğrileri görülmektedir. Alkol ile soğutulmuş $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}$ alaşımı için Austenit başlama sıcaklıkları sırası ile 98.1, 99.3, 105.4 ve 108.4 °C ' dir. Austenit bitiş sıcaklıkları ise 151.7, 159.4, 163.5 ve 179.9 °C'dir. Martensit başlama sıcaklıkları 119.3, 113.8, 106.4 ve 100.5 °C ve martensit bitiş sıcaklıkları ise 40.2, 27.1, 35.1 ve 28.0 °C' dir.

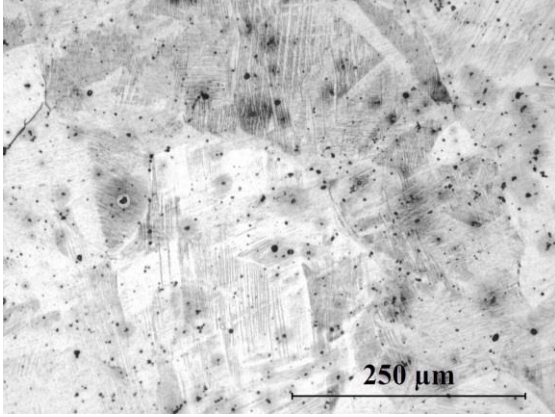
Numunenin dönüşüm sıcaklıklarının ve entalpi değerlerinin soğutma işlemi farkına göre değiştiği gözlenmiştir. Dakika başına sıcaklık (°C /dk) arttırıldıkça dönüşüm sıcaklıkları A_s, A_f 'nin ve entalpi enerjilerinin artması, M_s, M_f dönüşüm sıcaklıklarının azalması beklenir. Şekil 1' den de görüldüğü gibi 10, 15, 20, 25 (°C /dk)' larda ölçümler alınmış ve aynı soğutma işlemi için beklenen sonuçlar elde edilmiştir.

Şekil 2' de şekil hatırlamalı malzemenin yapılarını analiz etmek için optik mikroyapıları verilmiştir. Şekil 2.a'da tuzlu-buzlu suda ani soğutulan $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}$ alaşımının 200 büyütmede mikroyapısı görülmektedir. Tane sınırları ve martensit plakalar açık bir şekilde gözlenmektedir. Martensit plakalı tanelerle birlikte hemen hemen her bölgede siyah nokta şeklinde küçük çökelti yapı içerisinde dağılmıştır. Siyah görümlü çökelti martenzitli tanelerde daha yoğun olduğu Şekil 2.a'daki optik mikroyapıdan da görülebilir.

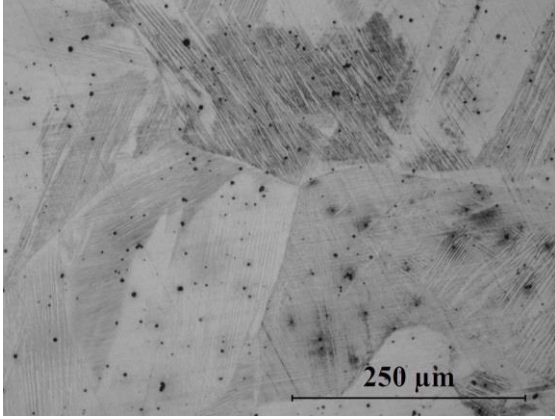
Şekil 2.b' de verilen sıvı azot ortamında ani soğutulan $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}$ alaşımında da taneler ve martensit plakalar belirgindir ve tane büyüklükleri Şekil 2.a' da optik mikroyapısı verilen tuzlu-buzlu suda ani soğutulan alaşıma göre daha büyük olduğu görülmüştür. Çökelti yapı içerisindeki yoğunluğu kısmen daha azdır. X-ışını sonuçlarından da anlaşılacağı üzere mikroskop incelemelerinde gözlemlenen martensit plakaları genel itibarı ile $L1_0$ martensit fazına aittir.

Şekil 3' de tuzlu buzlu suda soğutularak elde edilen $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}$ alaşımının taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınan mikroyapısı görülmektedir. $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}$ alaşımının SEM görüntüsünde tane sınırları net görülmemekle birlikte parmak izimsi martenzitik yapı ile yer yer yükselti ve çukurlar dikkati çekmektedir. $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}$ alaşımının Şekil 3.a' da görüldüğü gibi tüm yüzeyden alınan EDX

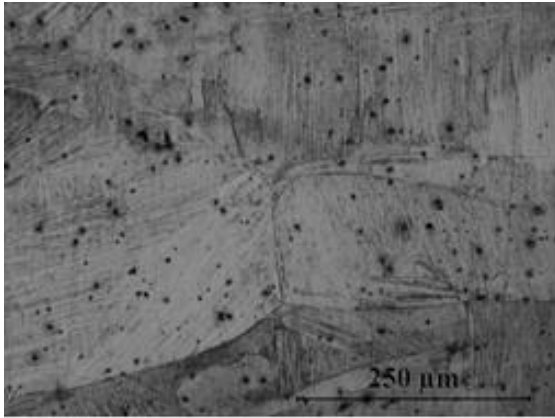
spektrumu Şekil 3.b' de verilmiştir. EDX spektrumuna bakıldığında Ni, Mn ve Sn piklerinden ibaret olduğu görülmektedir.



(a)



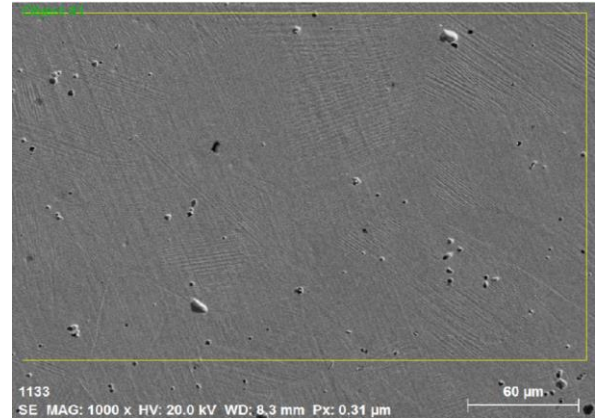
(b)



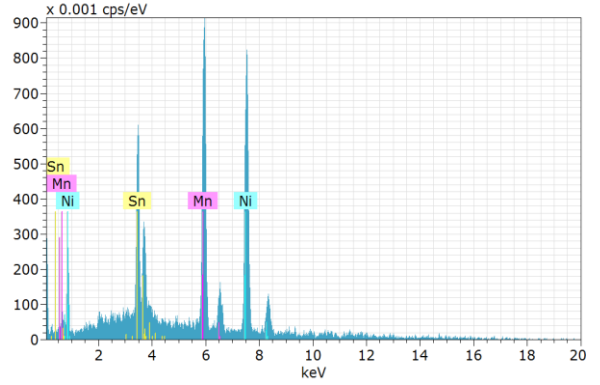
(c)

Şekil 2. Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ Şekil hafızalı alaşımının (a) Tuzlu buzlu suda, (b) Sıvı azotda ve (c) Alkol ortamında soğutulan malzemelerin optik mikroyapıları

EDX ölçümleri atomik ağırlık olarak % Mn, % Mn ve % Sn ile katılma gerçekleştirmiştir. EDX ile ölçülen alaşım oranları, alaşımı oluşturmak için hazırlanan hazırlanan alaşım oranlarına oldukça yakın olduğu Tablo 1 ve Şekil 3' de görülmektedir. Her üç numunenin de SEM görüntüleri birbirine çok benzemekle birlikte EDS verileri de oldukça yakın değerlerdir. Bundan dolayı tuzlu buzlu su ortamında soğutulan malzemenin analizi verilmiştir.



(a)

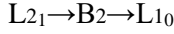
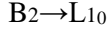


(b)

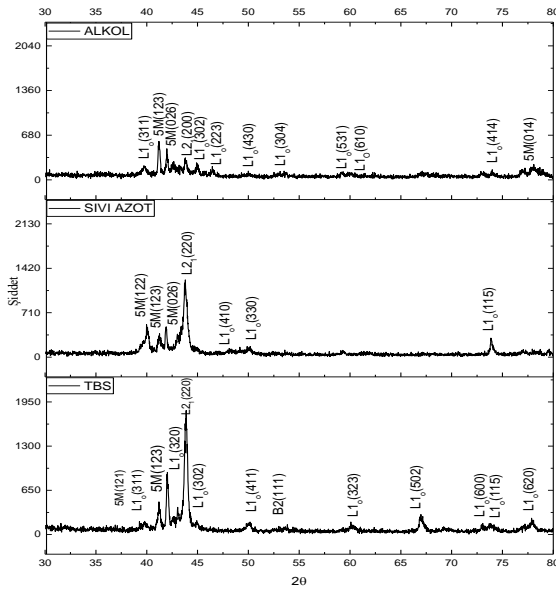
Şekil 3. Tuzlu buzlu su ile soğutulmuş Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ şekil hafızalı alaşımının (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizi

Şekil 4' de numunelerin X-ışın difratogramı verilmiştir. NiMn şekil hatırlamalı alaşımlar, döküm sonrası fcc γ fazına sahiptir. Fakat döküm sonrasında yapılan homojenizasyon işlemi ile yüksek sıcaklıkta L₂₁ ve B₂ fazı görülür. NiMn ve NiMnX alaşımlarında element katkı kompozisyonuna göre yüksek homojenizasyon sıcaklıklarında L₂₁ ve düşük homojenizasyon sıcaklıklarında B₂ yüksek sıcaklık fazı görülür.

Malzeme soğutulduğunda L₁₀, 5M, 7M, 10M, 14M martensit fazları elde edilir. M→Modulated L₁₀ fazı literatürde NM yani nonmodulated şeklinde anılır. M martensit fazları ortorombik kafes yapısından monoklinik kafes yapısına bozulmayı veya geçişi temsil eder. NiMn alaşımlarında asıl şekil hafıza olayını gerçekleştiren dönüşümde genel olarak;



faz dönüşümüdür. Bu yüzden şekil hafızalı bir alaşım üzerinde yapılacak çalışmaların büyük genelinde mutlaka faz dönüşümleri XRD gibi inceleme çeşitleriyle araştırılmalıdır. Çalışılan numunelerin homojenizasyon sıcaklığı 950 °C'dir ve 1000 °C'nin altında 900-950 °C'lerde homojenizasyon işlemi uygundur.



Şekil 4. Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ Şekil hafızalı alaşımın X-ışını analiz grafiği

Homojenizasyon sonrası elde edilen numunelerden TBSU numunesinde (111)B₂ düzleminden alınan pikten elde edilen kübik kafes parametresi 2,946 Å olarak bulunmuştur. (220) L₂₁ fcc kristal yapısına ait kafes parametresi ise 5,831 Å olarak tespit edilmiştir. (220) L₂₁ indislerinden elde edilen fcc L₂₁ kafes parametresi TBSU, sıvı azot ve alkol numuneleri için sırasıyla 5,831 Å, 5,840 Å ve 5,843 Å olarak

bulunmuştur. (111) L₁₀ ve (210) L₁₀ piklerinden elde edilen tetragonal kafes parametreleri ise α_{L10}, TBSU, sıvı azot ve alkol numuneleri için sırasıyla, 7,674 Å, 7,681 Å ve 7,692 Å'dur. CL₁₀ ise TBSU, sıvı azot ve alkol numuneleri için sırasıyla 6,394 Å, 6,469 Å ve 6,400 Å olarak tespit edilmiştir. L₁₀ fazı için martensitik kafesin bozulma oranını gösteren c/a oranı ise TBSU, sıvı azot ve alkol numuneleri için sırasıyla, 0,833, 0,842 ve 0,832 şeklindedir. TBSU numunesi için en baskın pikin L₂₁ fazına ait (220) piki olduğu görülmektedir, ikinci baskın faz ise L₁₀ fazı pikleridir. Bunun dışında modulated 5M fazı ve B₂ yüksek sıcaklık fazları da tespit edilmiştir. Alkol ortamında soğutulan numunede ise genel olarak L₁₀ ve 5M martensit fazları görülmektedir. Sıvı azot ortamında soğutulan numunede, tuzlu buzlu suda soğutulmuş numunede olduğu gibi en şiddetli pik (220) L₂₁ yüksek sıcaklık pikidir. Diğer pikler ise L₁₀ ve 5M fazlarına ait martensit pikleridir.

4. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ alaşımı ark eritme yöntemiyle üretimi gerçekleştirilerek 950 °C sıcaklıkta 24 saat süreyle ısıtılıp farklı soğutma ortamlarında ani soğutmayla şekil hatırlama özelliği kazandırılarak üretildi. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlendi.

Ark eritme yöntemiyle üretilen Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ alaşımı, ısı işlem sonrası mikroyapı incelemesi sonrasında düzenli bir tane yapısı ve martensit plakaları tespit edildi. Üç farklı soğutma hızında elde edilen numunelerin SEM görüntüleri birbirine çok benzemekle birlikte EDS verileri de oldukça yakın değerler kaydedildi. Bu yüzden, numune üretiminde homojen bir eritme işlemi gerçekleştirildiği sonucu çıkarılabilir. X ışın difraktogram verilerine dayanarak martensit plakalarının L₁₀ fazı olduğu belirlendi. Tane içinde rastgele dağılım gösteren Sn elementince fakir çökeltilerin γ fazı olduğu literatürle desteklendi. Homojenizasyon sonrası tuzlu-buzlu su ve sıvı azot ortamlarında soğutma gören numunede en baskın pik L₂₁ fazıyla, yüksek sıcaklık pikleri olan 5M fazı ve B₂ fazları da tespit edildi. Ancak Alkol ortamında soğutma işlemiyle elde edilen

şekil hatırlamalı malzemede baskın pik 5M ve L1₀ pikleri olduğu belirlendi.

5. Teşekkür

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Birimi tarafından TEKF.17.03 proje numarasıyla desteklenmiştir.

6. Kaynaklar

1. Kök M., (2011). Ni-Mn-Ga ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımının fiziksel özellikleri üzerine alarım oranı ve ısıl işlem etkisinin incelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
2. Aydoğdu A., (1995). Thermal aging effects on martensitic transformation in shape memory CuAlNi alloys, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
3. Eskil, M., (2006). FeMnSi Alaşımlarının Mekanik ve Termal Etkiler Altında Şekil Hafıza Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
4. Akdoğan, A. ve Nurveren, K., (2003). Şekil hafızalı alaşımlar, Mühendis ve Makina, 521:35-45.
5. Hodgson, D.E., Wu, M.H., R.J. Biermann, (2002). Shape Memory Alloys, Shape Memory Applications, Inc., www.sma-inc.com.
6. Czaja P., Przewoźnik, J., Fitta, M., Bałanda, M., Chrobak, A. , Kania, B. , Zackiewicz, P., Saud S., N, Hamzah E., Abubakar T. and Farahany S., (2014). Structure-Property Relationship of CuAlNiFe Shape Memory Alloys in Different Quenching Media, Journal of Materials Engineering and Performance, **23**;255–261.
7. Ren, J., Li, H., Yu, J., Feng, S., Zhai, Q., Fu, J., Luo, Z., Zheng, H., (2015). Enhanced magnetocaloric effect in Heusler Ni–Mn–Sn unidirectional crystal, Journal of Alloys and Compounds, **634**, 65-69.
8. Tan, C.-L., Feng, Z.-C., Zhang, K., Wu, M.-Y., Tian, X.-H.,(2017). Microstructure, martensitic transformation and mechanical properties of Ni–Mn–Sn alloys by substituting Fe for Ni, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **27- 10**, 2234-2238
9. Zhang, H., Zhang, X., Qian, M., Wei, L., Xing, D., Sun, J., Geng, L., (2017). Enhanced magnetocaloric effects of Ni-Fe-Mn-Sn alloys involving strong metamagnetic behavior, Journal of Alloys and Compounds, **715**, 206-213