

CoNiAlSn Manyetik Şekil Hatırlamalı Alaşımının Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Köksal YILDIZ^{1*}, Mediha KÖK¹ ve Fethi DAĞDELEN¹

1: Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 23119, Elazığ

*kylidiz@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 20.05.2014; Kabul/Accepted: 19.07.2014)

Özet

Bu çalışmada, arc-melter yöntemiyle üretilen ferromanyetik $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}\text{Sn}_2$ şekil hatırlamalı alaşımının bazı fiziksel özellikleri incelendi. 1200 °C’de 24 saat ısıtılma işlemi tabi tutularak homojenize edilen alaşım oda sıcaklığında martensit fazda olması için 1350 °C’de 4 saat yaşlandırıldı. Yaşlandırılan alaşımın martensit dönüşüm başlangıç sıcaklığı, DSC eğrisi alınarak, $M_s=98,7$ °C olarak tespit edildi. Termogravimetrik ölçüm yöntemi kullanılarak alaşımın manyetik faz dönüşüm sıcaklığı olan Curie sıcaklığı (T_c) 124,69 °C olarak belirlendi. Alaşımın morfolojik ve kristaloğrafik özellikleri, yüzey görüntüsü ve XRD deseni alınarak araştırıldı. Elde edilen sonuçlar, 1350 °C’de gerçekleştirilen ısıtılma işlemin neticesinde, alaşımda $\beta \rightarrow \beta'$ martensit faz dönüşümünün meydana geldiğini ve alaşımın mikroyapısının martensit β' fazı, çökelti fazı olan fcc γ fazı ve austenit β fazlarını içerdiğini gösterdi. Oda sıcaklığında alınan manyetik ölçüm, alaşımın dış manyetik alanın etkisinde dar bir histerezis sergilediğini ve yaklaşık 60 Oe olan koerzivite değeri ile de yumuşak manyetik özellik gösterdiğini ortaya koydu.

Anahtar Kelimeler: Şekil hatırlamalı alaşım, manyetik özellik, dönüşüm sıcaklığı, Curie Sıcaklığı.

Preperation and Investigation of Some Physical Properties of CoAlNiSn Magnetic Shape Memory Alloy

Abstract

In this study, some physical properties of $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}\text{Sn}_2$ shape memory alloys, which was produced by arc melter method, were investigated. Heat treated alloys at 1200 oC for 24 hour was annealed at 1350 oC for 4 hour to become in martensite phase at room temperature. Martensite start transformation temperature of annealed alloy was determined as $M_s=98.7$ oC via DSC curve. Magnetic phase tranformation temperature named as Curie temperature (T_c) of alloy was measured to 124.69 oC by Thermogravimetric Analysis method. Morphological and crystallographic properties of alloy were investigated by obtaining XRD pattern and surface image. As a result of 1350 oC heat treated, the obtained results showed that $\beta \rightarrow \beta'$ martensite phase transition was occurred and the microstructure of alloy contained with β' martensite phase, fcc γ precipitate phase and austenite β phase. The magnetic propety measurement was exhibited that alloy had narrow hysteresis and soft magnetic property with 60 Oe coersivity value at room temperature.

Key words: Shape memory alloy, magnetic property, transformation temperature, Curie temperature.

1.Giriş

Son zamanlarda, Co-Ni-Al alaşımı, Ni-Mn-Ga ve Ni-Fe-Ga alaşımlarına alternatif olarak kullanılmaktadır. Çünkü iyi bir sünekliğe sahiptir. Tane sınırlarında γ fazın çökmesi iyi sünekliğin temelidir. γ faz, numunenin kesme ve çekme sonrası sıcaklık uygulaması ile yer değiştirebilir. Curie sıcaklığı (T_c) ve özellikle martensit dönüşüm sıcaklığı ayrı ayrı, değişen Co ve Al oranı ile -150 ile 200 °C aralığında kontrol edilebilir. Co-Ni-Al alaşımı için önerilen kompozisyon sınırı Al için %20’ den %30’ a, Co

için %40’tan azdır [1]. Bu alaşımlar, ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlar içinde gelecek vaat eden alaşımlardandır. Çünkü termal uygulamalar boyunca şekillendirilmek için yeterli süneklik meydana gelir. Alaşımı meydana getiren bileşenler diğer ferromanyetik şekil hafızalı alaşımlara göre ucuzdur ayrıca dönüşüm sıcaklığını ve Curie sıcaklığını kumanda etme yeteneğine sahiptirler [2]. Enami ve Nenno [3]; B2 yapıdaki Ni-Al alaşımının şekil hatırlama etkisi sergilediğini bulmuşlardır. Ni-Al alaşımının şekil hatırlama olayına kobalt (Co) katkısının etkisi Kainuma ve arkadaşları [4] tarafından

çalışılmış ve Co-Ni-Al alaşımlarının termoelastik martensit dönüşüm verdikleri ve martensit dönüşüm sıcaklığının artan Co miktarı ile azaldığını bulmuşlardır.

Co-Ni-Al alaşımları B2 (kübik) yapıdan, L1₀ (tetragonal $c/a=0,816$) yapıya termoelastik martensit geçiş göstermektedir [5]. β tabanlı Co-Ni-Al ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlar sıcak-soğuk kullanılabilirliği ile geniş alanda dikkat çekmektedir. Bu alaşımların T_c Curie sıcaklığı artan Co miktarı ile artmaktadır. T_c sıcaklığı martensit dönüşüm sıcaklığından yüksek olduğu zaman, martensit faz dönüşümü manyetik alandan meydana gelir ve ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşım üretilir. Co-Ni-Al klasik şekil hatırlamalı alaşımdır fakat bu alaşımın şekil değişimi sadece %0,06'dır [6].

Bu çalışmada, arc melter yöntemi ile üretilen CoNiAlSn alaşımlarının dönüşüm sıcaklığı, kristal yapısı, yüzey morfolojisi ve manyetik özellikleri belirlendi.

2. Materyal ve Metot

Ferromanyetik Co₃₈Ni₃₃Al₂₇Sn₂ alaşımı, yüksek vakumlu argon atmosferinde bakır pota içerisinde arc-melt fırınında birkaç kez yeniden eritilerek üretildi. Alaşımın homojenizasyonu için, ingot 1200 °C'de 24 saat tavlandı ve tuzlu-buzlu suda soğutuldu. Daha sonra alaşım, oda sıcaklığında martensit fazda olması için, 1350 °C'de 4 saat ısıtılma tabi tutularak yaşlandırılıp tuzlu-buzlu suda soğutuldu. LEO EVO 40 model taramalı elektron mikroskopunda enerji-ayırım x-ışını (EDX) spektrumları alınarak alaşım bileşenlerinin elementel atomik yüzdeleri %38,45±0,39 Co, %35,57±0,51 Ni, %25,09±0,55 Al ve %0,892±0,07 Sn olarak belirlendi. Alaşımın austenit↔martensit faz dönüşüm sıcaklıkları DSC (Differential Scanning Calorimeter) ile, Curie sıcaklığı ise TGA (Thermal Gravimetric Analysis) ölçümleri alınarak tespit edildi. Alaşımın kristaloğrafik faz analizi CuK α radyonu kullanılarak Bruker Discover D8 x-ışını difraktometresinde (XRD) gerçekleştirildi. Mikroyapısal karakterizasyonlar NIKON optik mikroskobu ile yapıldı. Kimyasal dağılama çözeltisi olarak 25 ml HCL+75 ml HNO₃ çözeltisi kullanıldı. Alaşım içerisindeki fazların Vickers mikrosertlik değerleri Emco Test DuraScan mikrosertlik test cihazında yapılan ölçümlerle

elde edildi. Alaşımın manyetik özellikleri oda sıcaklığında PPMS (Physical Property Measurement System) kullanılarak belirlenmiştir.

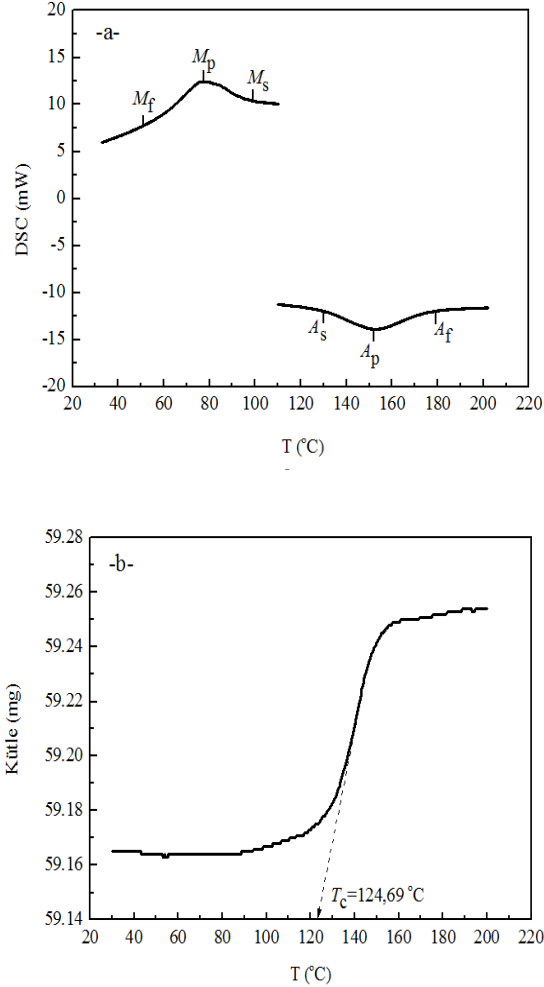
3. Bulgular

Şekil 1-a, Co₃₈Ni₃₃Al₂₇Sn₂ alaşımının ısıtma-soğutma DSC eğrisini göstermektedir. 1350 °C'de 4 saat gerçekleştirilen termal yaşlandırma işlemi alaşımın dönüşüm sıcaklıklarının beklendiği gibi pozitif sıcaklık bölgesine kaymasına neden olmuştur [7]. Isıtma ve soğutma eğrilerinden, alaşımın austenit↔martensit dönüşüm sıcaklıkları belirlenmiştir: austenit başlangıç sıcaklığı (A_s) 130,2 °C, austenit pik sıcaklığı (A_p) 152,4 °C, austenit bitiş sıcaklığı (A_f) 178,9 °C, martensit başlangıç sıcaklığı (M_s) 98,7 °C, martensit pik sıcaklığı (M_p) 77 °C ve martensit bitiş sıcaklığı (M_f) 56,3 °C. Buradan, Co₃₈Ni₃₃Al₂₇Sn₂ alaşımının oda sıcaklığında martensit fazda olduğu anlaşılmaktadır.

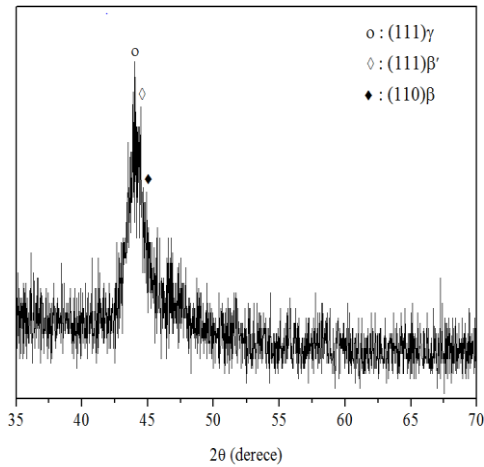
Ferromanyetik Co₃₈Ni₃₃Al₂₇Sn₂ alaşımının Curie sıcaklığı (T_c), numune haznesinin üst kısmına bir mıknatısın yerleştirilmesiyle gerçekleştirilen TGA ölçümünün alınmasıyla belirlendi [8,9]. Bu yöntemde, alaşım numunesi mıknatısın oluşturduğu manyetik alanın etkisiyle TGA cihazının içerisindeki numune terazisinde olduğundan daha hafif bir kütleye sahip gibi görünür. T_c Curie sıcaklığında ferromanyetik → paramanyetik faz dönüşümünün gerçekleşmesiyle numunenin manyetik davranışı değişir ve orijinal kütle değerine geri döner. Sonuç olarak, bu dönüşüm neticesinde TGA eğrisinde numune kütlesinde ani ve hızlı bir artış gözlenir. Co₃₈Ni₃₃Al₂₇Sn₂ alaşımının TGA eğrisi Şekil 1-b'de gösterilmektedir. Alaşımın T_c sıcaklığı 124,69 °C olarak belirlenmiştir.

Şekil 2, Co₃₈Ni₃₃Al₂₇Sn₂ alaşımının XRD desenini göstermektedir. XRD deseninden, Co₃₈Ni₃₃Al₂₇Sn₂ alaşımının fcc γ fazı, martensit L₁₀ fazı olan β' fazı ve austenit β fazlarını içerdiği anlaşılmaktadır. İndislenen difraksiyon pikleri Şekil 2 üzerinde verilmektedir. Pik şiddetlerinden, alaşım içerisindeki baskın fazın martensit β' ve çökelti fazı olan γ olduğu görülmektedir. 1350 °C'de gerçekleştirilen ısıtılma işlemi neticesinde, alaşımda $\beta \rightarrow \beta'$ martensit faz dönüşümü meydana gelmiştir. Bundan dolayı austenit β fazının pik şiddeti düşüktür. Sonuç olarak, XRD deseninden elde edilen sonuçlar,

DSC eğrisinden elde edilen sonuçlar ile uyum içerisinde.



Şekil 1. $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}\text{Sn}_2$ alaışımının (a) DSC, (b) TG/DTA eğrileri.



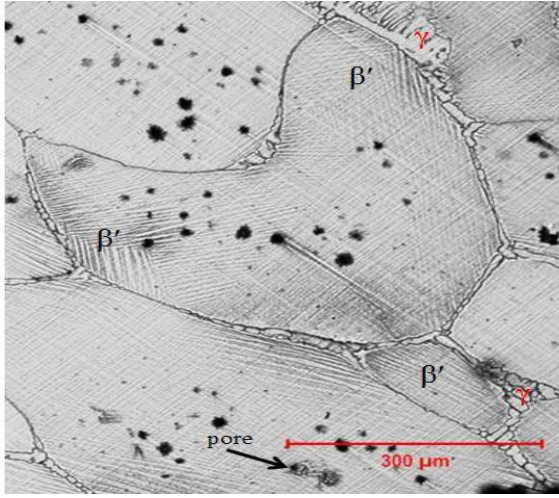
Şekil 2. $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}\text{Sn}_2$ alaışımının XRD deseni.

$\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}\text{Sn}_2$ alaışımının mikroyapısı Şekil 3'te gösterilmektedir. Isıl işlemin etkisiyle alaışımın mikroyapısı oldukça büyük boyutlu tanelerden oluşmaktadır. Birçok alanda bu büyük boyutlu taneler çıta morfolojisine sahip martensit plakalar (β' -fazı) içermektedir. Alaşımda ısı işlem neticesinde meydana gelen martensit dönüşüm bu görüntüden net bir şekilde anlaşılmaktadır. β' martensit faz tanelerinin tane sınırlarında γ fazı çökeltileri bulunmaktadır ve bazı bölgelerde β' taneleri tamamıyla γ fazı çökeltileri tarafından sarılmıştır. Bununla birlikte, alaışımın tane boyutları ve β' martensit faz alanları ile mukayese edildiğinde, γ faz çökeltilerinin alaşım içerisindeki hacim kesirlerinin genel olarak oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bazı tane sınırlarında hiç γ fazı bulunmamaktadır. Bu durum ısı işlemi bir sonucudur ve γ fazı anafaz içerisinde çözünmüştür. Sonuç olarak bu da alaışımın martensit dönüşüm sıcaklığını artırmıştır [5,10]. Bundan dolayıdır ki, bizim alaışımımızın M_s sıcaklığı $98,7^\circ\text{C}$ ile oda sıcaklığının üzerindedir. Zaten γ fazı, alaşımların martensit dönüşümlerini bastırarak onların şekil hafıza işlevselliklerini düşürmektedir [11]. Jia-jia ve arkadaşları [10] $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28-x}\text{Sn}_x$ alaışımının mikroyapısal ve mikrosertlikleri üzerine Sn atomlarının içeriğinin ve ısı işlem sıcaklığının etkisini inceledikleri çalışmalarında; Sn içeriğinin artmasıyla (Al içeriği azaldığı için) alaışimdaki γ faz içeriğinin azaldığını ve ayrıca yükseltlen ısı işlem sıcaklıklarıyla da anafaz içerisinde γ faz çözünmesinin de arttığını gözlemlemişlerdir. Onlar en yüksek martensit faz miktarını %2 Sn içeren alaşımda elde etmişlerdir. Buradan, Co-Ni-Al alaışımında Al atomları yerine yapılan Sn ilavesinin ve de ilaveten yapılan ısı işlemin alaışımın özellikle martensit dönüşüm özelliklerini doğrudan etkilediği görülmektedir.

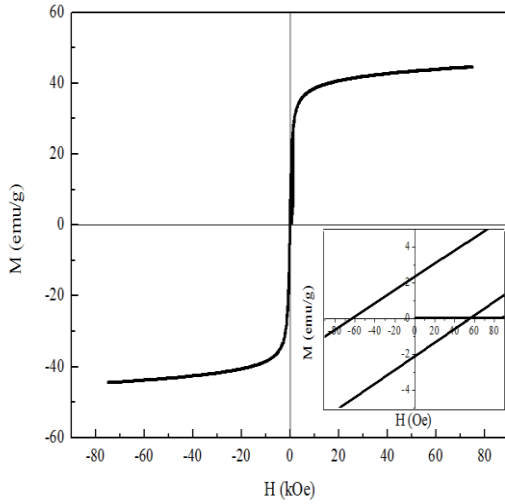
Şekil 3'teki görüntü dikkatlice incelendiğinde, büyük boyutlu tanelerin içlerinde bazı bölgelerde çukur şeklinde gözeneklerin bulunduğu görülmektedir. Biz bu yapıların alaşımlama hataları olduklarını düşünmekteyiz ve yapılan detaylı görüntüleme ve incelemelerden bu gözeneklerin içlerinde γ faz çökeltilerin çekirdeklendikleri tespit edilmiştir.

$\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}\text{Sn}_2$ alaışımının mikrosertlik değeri Vickers mikrosertlik ölçümleri alınarak

belirlendi. Yalnız, alaşım oda sıcaklığında martensit fazda olduğu için, mikrosertlik ölçümleri β' martensit faz ve γ çökelti faz alanlarından ayrı ayrı alındı. β' martensit ve γ fazının Vickers mikrosertlik değerleri sırasıyla 404 ± 10 HV_{0,1} ve 130 ± 9 HV_{0,025} olarak hesaplandı. Beklendiği gibi γ fazının mikrosertlik değeri β' martensit fazıninkine göre oldukça düşük çıkmıştır. Hali hazırda γ fazının daha yumuşak bir faz olduğu ve sünekliği artırdığı bilinmektedir [11,12].



Şekil 3. Co₃₈Ni₃₃Al₂₇Sn₂ alaışımının yüzey morfolojisini ve yüzeyde yer alan fazları gösteren optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 4. Co₃₈Ni₃₃Al₂₇Sn₂ alaışımının M-H eğrisi.

CoNiAlSn alaışımının oda sıcaklığındaki manyetik özelliği 7 Tesla ile -7 Tesla'lık dış manyetik alan içinde belirlenmiştir. Uygulanan

dış manyetik alan ile alaşım saturasyon değeri 44,5 emu/g'dır. Bu değer literatürdeki CoNiAl alaşımlarıyla hemen hemen aynıdır [13]. Buradan, Sn elementinin CoNiAl alaışımının manyetik özelliği üzerine ciddi bir tesiri olmadığı anlaşılmaktadır. CoNiAlSn alaışımının koerzivite değeri yaklaşık 60 Oe olarak belirlenmiştir. Bu değere göre alaşım dar bir histerisiz sergiler (Şekil 4) ve alaışımın yumuşak manyetik özellik gösterdiği söylenebilir.

CoNiAlSn alaışımının manyetik özelliğini daha iyi anlayabilmek için CoAl alaşımı ile kıyaslanmanın uygun olduğunu düşüncesindeyiz. Co-%14Al manyetik şekil hatırlamalı alaışımın saturasyon değeri Omori ve arkadaşları tarafından 122 emu/g olarak bulunmuştur [14]. Bu değer yüksek çıkmasının sebebi: yüksek manyetik moment değerine sahip Co ferromanyetik elementinin atomikçe yüzdesinin çok olması ve Co elementinin manyetik moment değerinin yaklaşık 1,6 μ_B olmasıdır. CoAl alaışımına, nikel ve kalay katıldığında saturasyon değeri düşmüştür. Saturasyon değerinin düşmesi, manyetik olan Co elementi miktarının azalması yerine manyetik nikel elementi miktarının artmasıdır. Nikelin manyetik moment değeri 0,6 μ_B 'dir. Co yerine manyetik moment değeri düşük bir ferromanyetik element katılınca saturasyon değerinin düştüğü görülmüştür.

4. Tartışma

CoNiAlSn alaışımının üretilmesi ve fiziksel özelliklerinin incelenmesinden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

CoAlNiSn şekil hatırlamalı alaışımının dönüşüm sıcaklığının, benzer orandaki CoAlNi alaşımlarında olduğu gibi 100 °C'nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. CoNiAlSn alaışımının fcc γ fazı, martensit L_{10} fazı olan β' fazı ve austenit β fazlarını içerdiği XRD sonuçlarında görülürken, aynı fazlara optik mikroskop görüntülerinde de rastlanmıştır. Ayrıca mikrosertlik değerlerine bakıldığında iki faz arasında sertlik değerlerinde ciddi bir fark göze çarpar. Manyetik ölçüm sonuçlarına göre alaışımın yumuşak manyetik malzeme özelliği sergilediği ve manyetik saturasyon değerinin CoAlNi alaışımına yakın bir değerde olduğu bulunmuştur.

5. Kaynaklar

1. Maziarz, W., (2008). Structure changes of Co-Ni-Al ferromagnetic shape memory alloys after vacuum annealing and hot rolling, *Jurnal of Alloys and Compounds*, 448, 223-226
2. Moya, X., Mānosa, L., Planes, A., Krenke, T., Acet, M. and Wassermann, E.F., (2006). Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 438-440, 911-915.
3. Enami, K. and Nenno, S., (1971). Memory effect in Ni-36.8 At. Pct Al martensite, *Metall. Trans.* 2(5), 1487-1490.
4. Kainuma, R., Ise M., Jia, C.C., Ohtani, H. and Ishida, K., (1996). Microstructural evolution in ductile (B2)+ γ Ni-Al-Fe alloys, *Intermetallics* 4, 37-45.
5. Karaca, H.E., Karaman, I., Lagoudas, D.C., Maier, H.J. and Chumlyakov, Y.I., (2003). Recoverable stress-induced martensitic transformation in a ferromagnetic CoNiAl alloy, *Scripta Materialia*, 49, 831-836.
6. Xu, G.F., Yin, Z.M., Luo, F.H., Muo, S.Z. and Oikawa, K., (2006). Martensitic and magnetic transformation of $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{24}\text{Sb}_3$ and $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{27}$ alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16, 776-782.
7. Tanaka, Y., Oikawa, K., Sutou, Y., Omori, T., Kainuma, R. and Ishida, K., (2006). Martensitic transition and superelasticity of Co-Ni-Al ferromagnetic shape memory alloys with $\beta+\gamma$ two phase structure, *Materials Science and Engineering A*, 438-440, 1054-1060.
8. Brown E. M., (2004). *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications*, Kluwer Academic, New York.
9. K k, M. and Aydođdu, Y., (2013). Electron concentration dependence of phase transition and magnetic properties in NiMnGa alloys, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26, 1691-1696.
10. Jia-jia, S., Zhi-wei, X. and Yuan-zheng, Y., (2012). Effect of Sn substitution and heat treatment on microstructure and microhardness of $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28-x}\text{Sn}_x$ magnetic shape memory alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22, 2158-2163.
11. Liu, Z., Yu, S., Yang, H., Wu, G. and Liu, Y., (2008). Phase separation and magnetic properties of Co-Ni-Al ferromagnetic shape memory alloys, *Intermetallics*, 16, 447-452.
12. Ishida, K., Kainuma, R., Ueno, N. and Nishizawa, T., (1991). Ductility enhancement in NiAl (B2)-base alloys by microstructural control, *Metallurgical Transactions A*, 22, 441-446.
13. Liu, Z.H., Dai, X.F., Zhu, Z.Y., Hu, H.N., Chen, J.L., Liu, G.D. and Wu, G.H., (2004). Martensitic transformation and magnetic properties of Co-Ni-Al shape memory alloy ribbons, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37, 2643-2647.
14. Omori, T., Sutou, Y., Oikawa, K., Kainuma, R. and Ishida, K., (2006). Shape memory and magnetic properties Co-Al ferromagnetic shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 438-440, 1045-1049.