



**BOR KATKILI NiMn ESASLI POLİKRIŞTAL ŞEKİL HAFIZALI
ALAŞIMLARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Gökhan KILIÇ

**DOKTORA TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Gökhan KILIÇ

08/08/2023

BOR KATKILI NiMn ESASLI POLİKRIŞTAL ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Gökhan KILIÇ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2023

ÖZET

Ni₄₆Mn₄₁Sb_{13-x}B_x (x = 0, 1, 2, 3 ve 4) alaşımları ark ergitme yöntemini kullanarak üretildi. Üretilen bu alaşımların mikro yapısal, termal, sertlik, elektriksel ve manyetik özellikleri incelendi. XRD ölçümleri tüm alaşımlar için oda sıcaklığında yapılmıştır. Ölçümler sonucunda B0 ve B1 numunelerinin oda sıcaklığında austenite fazında, diğer numunelerin (B2, B3 ve B4) martensit fazında olduğu görülmüştür. B0 ve B1 numuneleri kübik L₂₁ yapısında ve *Fm3m* uzay grubundadır. Bor katkısı x=2 ve üzerine çıktığında alaşımların kristal yapısının kübik fazdan ortorombik faza geçtiği gözlemlenmiştir. Termal ölçümler sonucunda artan bor miktarı ile beraber austenitten martensite ve martensitten austenite geçiş sıcaklıklarının arttığı görülmüştür. Bor katkısının Ni₄₆Mn₄₁Sb_{13-x}B_x (x = 0, 1, 2, 3 ve 4) alaşımlarının mikro sertlik davranışı üzerindeki etkisine bakıldığında, artan bor miktarı ile beraber alaşımların sertliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Manyetik ölçüm sonuçları incelendiğinde ise Ni₄₆Mn₄₁Sb_{13-x}B_x alaşımlarının karakteristik mıknatıslanma davranışı yüksek manyetik alanlarda elde edilirken, düşük manyetik alanlarda kararsız manyetik davranış gözlenmiştir. Ayrıca bor katkısının artışı doyumluk manyetizasyonunun büyüklüğünde azalmaya neden olmuştur.

Bilim Kodu : 20210
Anahtar Kelimeler : NiMnSbB şekil hafızalı alaşımlar, termal analiz, faz dönüşümü, mıknatıslanma
Sayfa Adedi : 110
Danışman : Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

THE INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF BORON DOPED Ni-Mn
BASED POLYCRYSTALLINE SHAPE MEMORY ALLOYS

(PhD. Thesis)

Gökhan KILIÇ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2023

ABSTRACT

$\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{Sb}_{13-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ and 4) shape memory alloys were produced by arc melting method. Microstructural, thermal, hardness, electrical and magnetic properties of these alloys were examined. XRD measurements were performed at room temperature for all alloys. As a result of XRD measurements, B0 and B1 samples were in the austenite phase at the room temperature but the other samples (B2, B3 ve B4) were in the martensite phase at the room temperature. Samples B0 and B1 have cubic $L2_1$ structure and $Fm\bar{3}m$ space group. It was observed that the crystal structure of the alloys changed from the cubic phase to the orthorhombic phase when the boron doping increased $x=2$ and above. Thermal measurements showed that the transition temperatures from austenite to martensite and from martensite to austenite increased with increasing boron content. Considering the effect of boron doping on the microhardness behavior of the alloys, it was observed that the hardness of the alloys increased with increasing boron content. While the characteristic magnetization behavior of NiMnSb system was obtained at high magnetic fields, unstable magnetic behavior was observed at low magnetic fields. The boron substitution caused decrease in magnitude of the saturation magnetization (M_{sat}).

Science Code : 20210
Key Words : NiMnSbB shape memory alloys, thermal analysis, phase transformation, magnetization
Page number : 110
Supervisor : Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

TEŞEKKÜR

Bilimsel çalışmalarımın her aşamasında ve doktora tez çalışmalarım sırasında hem maddi hem de manevi desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU' ya

Tez çalışmam sırasında değerli bilgilerinden faydalandığım hocam Prof. Dr. Ayşe AYDOĞDU'ya

Doktora çalışmam sırasında her zaman desteğini sağlayan eşim Gamze KINTAK KILIÇ ve sevgili aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından TÜBİTAK 119M300 nolu proje kapsamında,

Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından BAP-05/2019-14 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR.....	5
2.1. Martensit Dönüşümler	5
2.2. Bain Modeli	6
2.3. Martensit Dönüşümlerin Genel Özellikleri	7
2.4. Şekil Hafıza Alaşımının Davranışları.....	7
2.5. Şekil Hatırlama Olayı	10
2.5.1. Tek yönlü şekil hatırlama davranışı	11
2.5.2. Çift yönlü şekil hatırlama davranışı	12
2.6. Şekil Hafızalı Alaşım Üretim Yöntemleri	13
2.6.1. Ark ergitme yöntemi ile üretim.....	13
2.6.2. İndüksiyon fırını ile üretim	14
2.6.3. Toz metalurjisi ile üretim	15
2.6.4. Eklemeli imalat yöntemi	15
2.7. Şekil Hafıza Özelliğinin Belirlenmesi	16
2.7.1. Termal ölçüm	16

	Sayfa
2.7.2. Manyetik ölçüm.....	17
2.7.3. Mekanik ölçüm.....	17
2.7.4. Elektriksel ölçüm.....	18
2.8. Şekil Hafızalı Alaşımların Kullanım Alanları	18
3. NiMnSb ESASLI ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ.....	21
3.1. NiMnSb Alaşımların Kristal Yapıları.....	23
4. MATERYAL VE METOT	25
4.1. Alaşım Oranlarının Belirlenmesi.....	25
4.2. Alaşımların Üretilmesi	25
4.3. Isıl İşlemler	28
4.4. Alaşımların Kristal Yapılarının Belirlenmesi.....	29
4.5. Yüzey Morfolojisi/ Mikro Yapının İncelenmesi	30
4.5.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	30
4.5.2. Enerji dağılım spektroskopisi (EDX) analizi	30
4.5.3. Metal mikroskobu analizi.....	31
4.6. Termal Analiz Metotları	31
4.7. Termodinamik Hesaplamalar	32
4.7.1. Austenit ve martensit dönüşümlerin hacimsel serbest enerji değişimi	32
4.7.2. Alaşımların aktivasyon enerjisi.....	33
4.8. Manyetik Ölçümler.....	34
5. BULGULAR	35
5.1. SEM-EDX Analizi.....	35
5.1.1. B0.....	36
5.1.2. B1.....	38
5.1.3. B2.....	40

	Sayfa
5.1.4. B3	42
5.1.5. B4	44
5.2. X-Işını Analizleri	46
5.3. Metal Mikroskobu Ölçümleri	50
5.3.1. B0 numunesi.....	52
5.3.2. B1 numunesi.....	53
5.3.3. B2 numunesi.....	54
5.3.4. B3 numunesi.....	54
5.3.5. B4 numunesi.....	54
5.4. DSC Ölçümleri	55
5.4.1. B0 alaşımının DSC ölçüm sonuçları	55
5.4.2. B1 alaşımının DSC ölçüm sonuçları	57
5.4.3. B2 alaşımının DSC ölçüm sonuçları	60
5.4.4. B3 alaşımının DSC ölçüm sonuçları	64
5.4.5. B4 alaşımının DSC ölçümleri	68
5.5. Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları	73
5.6. Sertlik Ölçümleri	76
5.7. Elektriksel Ölçüm	77
5.8. Manyetik Ölçüm	79
5.8.1. M-H ölçüm sonuçları	79
5.8.2. M-T ölçüm sonuçları	88
6. SONUÇLAR.....	95
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	109

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Şekil hafızalı alaşım çeşitleri ve uygulamaları.....	20
Çizelge 3.1. NiMnSb şekil hafızalı alaşımının kristal yapısı ve örgü parametreleri....	24
Çizelge 4.1. Döküm için kullanılacak elementlerin atomik ve ağırlıkça yüzdeleri.....	25
Çizelge 5.1. B0 numunesine ait EDX sonuçları	37
Çizelge 5.2. B1 numunesine ait EDX sonuçları	39
Çizelge 5.3. B2 numunesine ait EDX sonuçları	41
Çizelge 5.4. B3 numunesine ait EDX sonuçları	43
Çizelge 5.5. B4 numunesine ait EDX sonuçları	45
Çizelge 5.6. NiMnSbB alaşımına ait EDX sonuçlarından elde edilen element oranları	46
Çizelge 5.7. Ni ₄₆ Mn ₄₁ Sb _{13-x} B _x (x = 0, 1, 2, 3 ve 4) alaşımlarının kristal yapı analizi..	50
Çizelge 5.8. B1 numunesinin DSC ölçüm sonuçları	60
Çizelge 5.9. B2 numunesinin DSC ölçüm sonuçları	64
Çizelge 5.10. B3 numunesinin DSC ölçüm sonuçları	68
Çizelge 5.11. B4 numunesinin DSC ölçüm sonuçları	72
Çizelge 5.12. NiMnSbB alaşımının 10 °C/dk Isıtma Hızındaki DSC ölçüm sonuçları .	73
Çizelge 5.13. Austenit-martensit ve martensit-austenit dönüşümleri için aktivasyon enerjileri	76

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Yüzey merkezli kübik yapıdan hacim merkezli tetragonal yapıya dönüşüm.....	7
Şekil 2.2. Austenit fazdan martensit faza ve martensit fazdan austenit faza geçiş	9
Şekil 2.3. Süper esneklik etkisi	10
Şekil 2.4. Time Lapse tekniğiyle çekilmiş Ni-Ti telin orijinal şekline dönüşü [37]....	11
Şekil 2.5. Tek yönlü şekil hatırlama olayı.....	12
Şekil 2.6. Çift yönlü şekil hatırlama olayı.....	13
Şekil 2.7. Ark ergitme fırını	14
Şekil 3.1. Ni ₂ MnSb alaşımının austenit fazındaki birim hücre yapısı	24
Şekil 5.1. B0 numunesine ait EDX fotoğrafı	36
Şekil 5.2. B1 numunesine ait EDX fotoğrafı	38
Şekil 5.3. B2 numunesine ait EDX fotoğrafı	40
Şekil 5.4. B3 numunesine ait EDX fotoğrafı	42
Şekil 5.5. B4 numunesine ait EDX fotoğrafı	44
Şekil 5.6. B0 numunesi XRD ölçümü.....	47
Şekil 5.7. B1 numunesi XRD ölçümü.....	48
Şekil 5.8. B2 numunesi XRD ölçümü.....	48
Şekil 5.9. B3 numunesi XRD ölçümü.....	49
Şekil 5.10. B4 numunesi XRD ölçümü.....	49
Şekil 5.11. Alaşımların XRD ölçüm sonuçları.....	50
Şekil 5.12. B0 numunesinin 25 °C/dk hızında ısıtma ve soğutma grafiği.....	56
Şekil 5.13. B1 numunesi 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	57
Şekil 5.14. B1 numunesi 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	58
Şekil 5.15. B1 numunesi 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	58
Şekil 5.16. B1 numunesi 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	59

Şekil	Sayfa
Şekil 5.17. B1 numunesi 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	59
Şekil 5.18. B1 numunesinin 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk ve 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafikleri.....	60
Şekil 5.19. B2 numunesi 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	61
Şekil 5.20. B2 numunesi 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	62
Şekil 5.21. B2 numunesi 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	62
Şekil 5.22. B2 numunesi 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	63
Şekil 5.23. B2 numunesi 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	63
Şekil 5.24. B2 numunesinin 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk ve 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafikleri.....	64
Şekil 5.25. B3 numunesi 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	65
Şekil 5.26. B3 numunesi 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	66
Şekil 5.27. B3 numunesi 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	66
Şekil 5.28. B3 numunesi 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	67
Şekil 5.29. B3 numunesi 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	67
Şekil 5.30. B3 numunesinin 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk ve 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafikleri.....	68
Şekil 5.31. B4 numunesi 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	69
Şekil 5.32. B4 numunesi 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	70
Şekil 5.33. B4 numunesi 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	70
Şekil 5.34. B4 numunesi 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	71
Şekil 5.35. B4 numunesi 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği.....	71
Şekil 5.36. B4 numunesinin 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk ve 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafikleri.....	72
Şekil 5.37. 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında B0, B1, B2, B3 ve B4 numunelerinin DSC grafikleri	73
Şekil 5.38. B1-B4 numuneleri için $\ln (\beta/A_p^2)$ karşı $1000/A_p$ grafiği	75
Şekil 5.39. B1-B4 numuneleri için $\ln (\beta/M_p^2)$ karşı $1000/M_p$ grafiği	75

Şekil	Sayfa
Şekil 5.40. Numunelerden elde edilen sertlik ölçüm değerleri	77
Şekil 5.41. B0, B1 ve B2 numunelerinin sıcaklığa karşı direnç (R-T) grafiği.....	79
Şekil 5.42. B0 numunesine ait 5 K sıcaklıkta M-H grafiği	82
Şekil 5.43. B1 numunesine ait 5 K sıcaklıkta M-H grafiği	82
Şekil 5.44. B2 numunesine ait 5 K sıcaklıkta M-H grafiği	83
Şekil 5.45. B3 numunesine ait 5 K sıcaklıkta M-H grafiği	83
Şekil 5.46. B4 numunesine ait 5 K sıcaklıkta M-H grafiği	84
Şekil 5.47. B0, B1, B2, B3 ve B4 numunelerinin 5 K sıcaklıkta M-H grafikleri	84
Şekil 5.48. B0 numunesine ait 360 K sıcaklıkta M-H grafiği.....	85
Şekil 5.49. B1 numunesine ait 360 K sıcaklıkta M-H grafiği.....	85
Şekil 5.50. B2 numunesine ait 360 K sıcaklıkta M-H grafiği.....	86
Şekil 5.51. B3 numunesine ait 360 K sıcaklıkta M-H grafiği.....	86
Şekil 5.52. B4 numunesine ait 360 K sıcaklıkta M-H grafiği.....	87
Şekil 5.53. B0, B1, B2, B3 ve B4 numunelerinin 360 K sıcaklıkta M-H grafikleri	87
Şekil 5.54. B0 numunesinin 100 Oe manyetik alan altında M-T grafiği	88
Şekil 5.55. B1 numunesinin 100 Oe manyetik alan altında M-T grafiği	89
Şekil 5.56. B2 numunesinin 100 Oe manyetik alan altında M-T grafiği	89
Şekil 5.57. B3 numunesinin 100 Oe manyetik alan altında M-T grafiği	90
Şekil 5.58. B4 numunesinin 100 Oe manyetik alan altında M-T grafiği	90
Şekil 5.59. B0 numunesinin 10 kOe manyetik alan altında M-T eğrisi.....	91
Şekil 5.60. B1 numunesinin 10 kOe manyetik alan altında M-T eğrisi.....	92
Şekil 5.61. B2 numunesinin 10 kOe manyetik alan altında M-T eğrisi.....	92
Şekil 5.62. B3 numunesinin 10 kOe manyetik alan altında M-T eğrisi.....	93
Şekil 5.63. B4 numunesinin 10 kOe manyetik alan altında M-T eğrisi.....	93
Şekil 5.64. B0, B1, B2, B3 ve B4 numunelerinin 10 kOe manyetik alan altında M-T grafikleri.....	94

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Dökümü yapılacak metal tozları	26
Resim 4.2. Hidrolik baskı makinesi ve baskı aparatı	27
Resim 4.3. Ark ergitme sistemi ve numune haznesi	27
Resim 4.4. İngot şeklinde elde edilen alaşımlar	27
Resim 4.5. Homojenleştirme işleminde kullanılan spektroskopik azot gazı atmosferine alınmış tüp fırın ve quartz tüp içerisine yerleştirilmiş ingot halindeki alaşımlar	28
Resim 4.6. Numune kesme cihazı	29
Resim 4.7. Rigaku RadB-DMAX XRD cihazı	30
Resim 4.8. LEO-EVO 40 taramalı elektron mikroskobu ve Bruker-125 eV Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy ünitesi	31
Resim 4.9. Perkin Elmer Pyris 6 DSC Cihazı	32
Resim 4.10. Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) cihazı.....	34
Resim 5.1. a) ve b) 50x büyütme altında B0 numunesinin farklı bölgelerinden alınan görüntüler	52
Resim 5.2. a) 50x büyütme, b) 100x büyütme, c) 200x büyütme, d) ve e) 500x büyütme altında B1 numunesinden alınan görüntüler	53
Resim 5.3. a) 200x büyütme ve b) 500x büyütme altında B2 numunesinden alınan görüntüler	54
Resim 5.4. 500x büyütme altında B3 numunesinden alınan görüntü.....	54
Resim 5.5. 500x büyütme altında B4 numunesinden alınan görüntü.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
A_f	Austenit bitiş sıcaklığı
A_p	Maksimum austenit sıcaklığı
A_s	Austenit başlama sıcaklığı
bcc	Cisim merkezli kübik
e/a	Elektron konsantrasyonu
fcc	Yüzey merkezli kübik
M_f	Martensit bitiş sıcaklığı
M_p	Martensit pik sıcaklığı
M_s	Martensit başlama sıcaklığı
T_p	Martensit dönüşümün olduğu maksimum sıcaklık
ymk	Yüzey merkezli kübik
α	Isıtma ve soğutma hızı
$\Delta H_{A \rightarrow M}$	Austenit-martensit entalpi değişimi
$\Delta H_{M \rightarrow A}$	Martensit-austenit entalpi değişimi
Kısaltmalar	Açıklamalar
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetresi
DTA	Diferansiyel termal analiz
EDX	Enerji dağılım spektrumu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
VSM	Titreşimli numune manyetometresi
XRD	X-ışını toz kırınımı

1. GİRİŞ

Yüzyıllar boyunca metaller insan yaşamında önemli bir yere sahip olmuştur. Bronz ve demir çağından beri insanoğlu metalleri alaşımlama yaparak, eriterek veya döverek hem avcılıkta hem de günlük hayatta işlerini kolaylaştıracak araç yapımında kullanmıştır. Bilim ve teknolojinin gelişmesiyle beraber malzemelerin mikro yapılarının ve üretim tekniklerinin malzeme üzerinde ki etkisinin daha fazla anlaşılmasıyla beraber malzeme bilimi son yıllarda büyük ivme kazanmıştır. Bu konuda çalışan bilim insanları malzemelerin termal, mekanik ve elektriksel uyarılara karşı verdikleri tepkileri araştırmaları sonucu yeni tip malzemeler keşfedilmiş ve pek çok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Bu malzemeler üzerine uygulanan mekanik kuvveti bir elektriksel gerilime dönüştürebilmekte ya da sıcaklık değişimi ile eski şeklini hatırlayabilmektedir. Hareket algılayıcı sensörler, manyetik açma kapama sistemleri veya kanı temizlemek için kullanılan süzgeçler bu malzemelerin kullanım alanlarına örnek verilebilir. Üzerine uygulanan herhangi bir kuvveti (mekanik, elektrik, manyetik) başka bir kuvvete dönüştürebilen malzemeler aktif malzemeler olarak adlandırılır. Aktif malzemeler kendi içinde şekil hafızalı alaşımlar, piezoelektrik seramikler, piezoelektrik polimerler ve manyetostriktif malzemeler olarak ayrılır.

Aktif malzemeler arasında yer alan şekil hafızalı alaşımlar göstermiş oldukları üstün özellikler sayesinde üzerlerine uygulanan mekanik kuvvet, termal, manyetik, elektriksel veya ışık etkenleri ile eski şekillerine dönebilen akıllı malzemelerdir. Bu şekil dönüşümünün temelini martensit dönüşüm oluşturmaktadır. Katı hal fiziği ve malzeme mühendisliği çalışmalarında önemli bir yere sahip martensit faz ve katı hal difüzyonsuz martensit dönüşümler ilk defa Adolf Martens tarafından 1890 yılında gözlemlenmiştir [1, 2]. Şekil hafızalı alaşımlarda süper elastiklik davranışı ilk defa 1932 yılında Arne Ölander tarafından Au-Cd alaşımında keşfedilmiştir [3]. 1949 yılında Kurdjumov and Khandros termoelastik davranış ve martensitik geri dönüş ile ilgili ilk yayınlarını CuZn ve CuAl alaşımlar ile yaptıkları çalışmalarla yayınlamışlardır. [4,5]. 1963 yılında Buhler, Gilfrich ve Wiley Ni-Ti alaşımı ile ilgili yaptıkları çalışmada ilk defa şekil hafıza etkisini keşfetmişler ve bu alaşıma NİTİNOL ismini vermişlerdir [6,7]. 1963 yılında NiTi alaşımının keşfedilmesi ve sonrasında yapılan çalışmalarda üstün özelliklerinin (yüksek mekanik dayanım, korozyon direnci, biyouyumluluk) ortaya çıkmasıyla şekil hafızalı alaşımlar ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmış ve gereksinimlere uygun şekilde kullanılmaya başlanmıştır. 1971 yılında yapay

kalbi harekete geçirmek için, 1982 yılında Sharp firması ürettiği fırınların kontrol ünitelerinde ve 1983 yılında klimalarda harekete geçirici olarak kullanılmışlardır [8].

NiTi keşfinden sonra bilim insanları elde ettikleri başka alaşımları da incelemişler ve literatüre kazandırmışlardır. Bunlardan en fazla çalışılanları bakır esaslı şekil hafızalı alaşımlar ve demir esaslı şekil hafızalı alaşımlardır. Bakır esaslı ve demir esaslı alaşımların tercih edilmesinin en önemli sebebi NiTi ile karşılaştırıldığında daha ucuz olmaları ve NiTi alaşımına alternatif oluşturacak özelliklere sahip olmalarıdır. Son yıllarda ise Ni-Mn esaslı şekil hafızalı alaşımlar yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Ni-Mn esaslı şekil hafızalı alaşımlar ile çalışmaların yoğunlaşmasının nedeni bu alaşımların geleneksel şekil hafızalı alaşımlardan farklı olarak termal ve mekanik etkinin yanında manyetik etki ile de şekil değiştirebilme özelliğine sahip olmalarındandır [9].

Ni-Mn esaslı şekil hafızalı alaşımlarla ilk çalışma 1996 yılında Ulakko tarafından Ni-Mn yapısına galyum katkısı yapılarak gerçekleştirilmiştir [10]. Ulakko' dan sonra pek çok bilim insanı Ni-Mn sistemine galyum katkısı yapmış ve galyum etkisi detaylıca araştırılmıştır [6, 11-13]. Ni-Mn sistemine galyum katkısının göstermiş olduğu termal ve manyetik özellikler bu konuda çalışan bilim insanlarını Ni-Mn sistemine başka elementler katmaya yöneltmiştir. Bunun sonucunda Ni-Mn sistemine Sb, Sn, In, Fe elementleri katılmış ve alaşımların fiziksel özellikleri incelenmiştir.

Bu tez çalışmasından önce Ni-Mn esaslı alaşımlar ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar ile Ni-Mn esaslı alaşımlar farklı açılardan incelenmiş ve çıkan sonuçlar yeni çalışmalara ön ayak olmuştur.

Sutou ve arkadaşları 2004 yılında yaptıkları çalışmada NiMnX (X=In, Sn ve Sb) alaşımın termal ve manyetik özelliklerine bakarak martensit ve austenit geçiş sıcaklıklarını belirlemişlerdir [14].

2007 yılında Koyama ve arkadaşları Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ alaşımın yüksek manyetik alan altında manyetik ve termoelektrik davranışını incelemişlerdir [15].

Krenke ve çalışma arkadaşları 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada $Ni_{50}Mn_{50-x}X_{1-x}$ ($X=Al, Ga, In, Sn$ ve Sb) alaşımının martensit geçiş sıcaklığının valans elektron sayısına bağlılığını termal ve manyetik ölçümler yaparak araştırmışlardır [16].

Han ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada $Ni_{50-x}Co_xMn_{39}Sb_{11-x}$ ($x=0-11$) ferromanyetik şekil hafızalı alaşımının faz geçişlerini, manyetokalorik davranışını ve manyetodirenç davranışını manyetik ve termal ölçüm cihazları kullanarak incelemiştir (17).

2009 yılında Dubenko ve arkadaşları Ni-Mn esaslı Heusler alaşımlardan Ni_2MnGa alaşımına Ge, Cu ve Ge ile Cu katkılayarak hazırlamış oldukları alaşımlar ile $Ni_2Mn_{1+z}Sb_{1-z}$, $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ alaşımlarının manyetokalorik davranışını incelemiştir [18].

Luo ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları çalışmada Heusler $Ni_{50}Mn_{36.5}Sb_{13.5-x}B_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) alaşımında bor miktarını artırıp antimon miktarını azaltarak malzemenin martensit geçiş sıcaklıklarını ve manyetik özelliklerini araştırmışlardır [19].

2011 yılında yapılan çalışmada Nong ve arkadaşları $Ni_{50}Mn_{38}Sb_{12}B_x$ alaşımına yüzde $x=1, 3$ ve 5 olacak şekilde hazırlanan ingot numunelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri araştırılmıştır [20].

Kök ve Aydoğdu 2013 yılında yaptıkları çalışmada atomikçe yüzde oranları verilen Ni-%29.5Mn-%21Ga, Ni-%29Mn-%21Ga, Ni-%29.5Mn-%20Ga ve Ni-%28.5Mn-%20.5Ga alaşımlarının martensit geçiş sıcaklıklarını, entropi ve entalpi değişimlerini, sıcaklıkla ısı kapasitesi değişimini ve aktivasyon enerjilerini incelemiştir [21].

2014 yılında Aydoğdu ve arkadaşları $Ni_{51}Mn_{28.5}Ga_{20.5-x}B_x$ alaşımına atomikçe yüzde $x=0, 1, 2$ ve 3 olacak şekilde Ga azaltıp B katkılayarak elde ettikleri alaşımların fiziksel, mekaniksel ve manyetik şekil hafıza özelliklerini incelemiştir [22].

Prusika ve arkadaşları 2015 yılında yapmış oldukları çalışmada $Ni_{45.5-x}Co_{4.5}Mn_{36.6}In_{13.4}B_x$ (at.%, $x=0, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$) alaşımının yapısal ve martensit ile austenit geçiş sıcaklıklarını araştırmışlardır [23].

Turabi ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada metamagnetik NiMnCoIn alaşımının yüksek manyetik alan altında şekil hafıza etkisini ve süperelastik özelliklerini incelemişlerdir [24].

2016 yılında Aydoğdu ve arkadaşları hazırladıkları $Ni_{50}Mn_{40-x}Sn_{10+x}$ (at % $x = 0, 1, 2, 3$) alaşımlarında Sn katkısının mekanik, manyetik ve şekil hafıza üzerindeki etkilerini araştırmışlardır [25].

Aydoğdu ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada NiMnSn alaşımına bor katkısı yaparak hazırladıkları $Ni_{50}Mn_{40-x}Sn_{10}B_x$ (at.%) ($x = 1, 2, 3, 4, 6, 8$) alaşımlarda bor katkısının manyetik ve mekanik özellikler üzerindeki etkisini incelemişlerdir [26].

Zhang ve arkadaşları 2018 yılında yapmış oldukları çalışmada Ni-Mn-Sb ferromanyetik şekil hafızalı alaşımına Si katkısı yaparak alaşımın mikro yapısını ve martensit geçiş sıcaklığını incelemişlerdir [27].

Bu tez çalışmasında ise Ni-Mn-X ($X=Sb$) alaşımlarına farklı oranlarda bor katkısı yapılarak elde edilecek şekil hafızalı alaşımların termal, mekanik, manyetik ve mikro yapı özellikleri incelenerek bor katkısının bu alaşımların fiziksel özellikleri üzerine etkileri araştırılacaktır. Bundan önce yapılan çalışmalarda NiMn esaslı şekil hafızalı alaşımlarda bor kullanılsa bile genel bir sonuç ortaya konamamıştır. Bu durum bor katkısı yapılırken alaşımların göstereceği davranışların önceden kestirilememesine ve bor ilavesinin ortaya çıkardığı fiziksel sonuçların tam manasıyla anlaşılmasına neden olmuştur. Bor ilavesi sonucu oluşacak fiziksel değişikliklerin tahminle değil kesin yargılarla belirlenebilmesi amacıyla bu çalışma yapılacaktır. Bor katkısı ile ilgili yapacağımız bu çalışma, borun şekil hafızalı alaşımların fiziksel özelliklerine olan etkisi üzerine literatüre önemli bir katkı sağlaması amaçlanmaktadır. İncelemeler yapılırken termal özellikleri belirlemek amacıyla Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı, mikro yapısal özelliklerin belirlenmesinde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) analizleri sonuçları ile Metal Mikroskobu, kristal yapıların belirlenmesinde X Işını Kırınımı Difraktometresi (XRD) analizleri, manyetik özelliklerin belirlenmesinde Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM) analizleri ve geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde elektriksel ölçüm sonuçları kullanılacaktır.

2. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR

Şekil hafızalı alaşımlar sergilemiş oldukları üstün özelliklerden dolayı günlük hayattan uzay teknolojilerine, sağlık uygulamalarından robot çalışmalarına, inşaat sektöründen otomotiv sektörüne uzanan geniş bir yelpazede uygulamaları ve araştırmaları yapılan akıllı malzemeler sınıfında yer alan bir alaşım çeşitidir. Şekil hafızalı alaşımların tarihi martensit faz ve martensit dönüşümün 1890 yılında Alman metal bilimci Martens tarafından keşfiyle başlar [1,2].

2.1. Martensit Dönüşümler

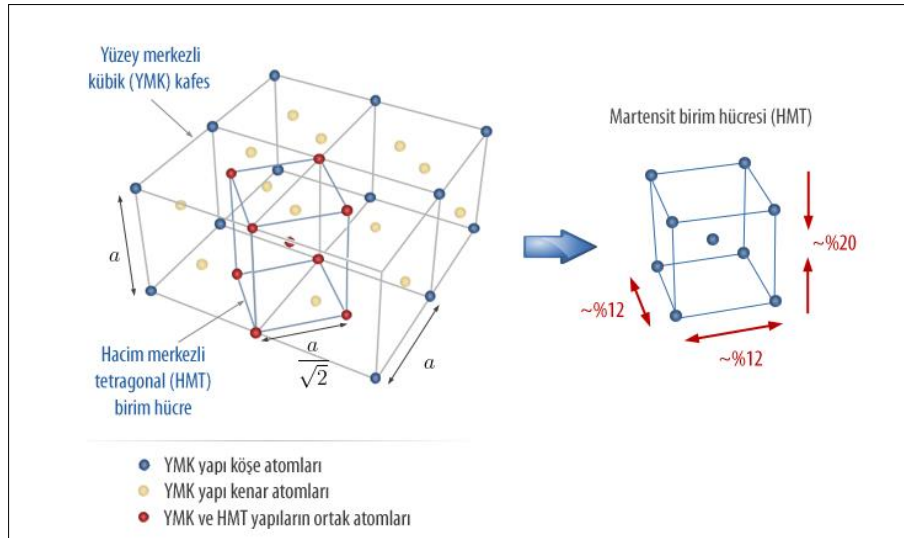
Martensit dönüşüm ile ilgili açıklama yapmadan önce faz ve katı hal faz dönüşümlerinden bahsetmek gerekir. Katı hal fiziğine göre saf bir maddeden bahsediyorsak faz, elementin içerisinde ki fiziksel ve kimyasal özelliklerin değişmeden kaldığı bölgelerdir ve bu bölgeler o maddenin katı, sıvı ve gaz halleridir. Ancak incelediğimiz malzeme birden fazla kristal yapıya sahip olabilen bir metal veya alaşım ise faz, farklı kristal yapıya sahip kendi içinde homojen olan bölgelerdir. Katı hal faz dönüşümlerini açıklamak gerekirse, bu tür faz dönüşümleri malzemenin kristal yapısında meydana gelen faz dönüşümleridir. Katı hal faz dönüşümleri sıcaklığa, mekanik kuvvete veya alaşımın içerisinde ki element miktarına bağlı olarak değişebilen dönüşümlerdir ve iki farklı şekilde meydana gelirler. Birincisi atomların uzun mesafeler boyunca hareket ettikleri dönüşüm olan yayımlı (difüzyonlu) dönüşümle, ikincisi atomların çok kısa mesafelerde toplu olarak hareket ettikleri yayımsız (difüzyonsuz) şekilde gerçekleşir. Yayımlı dönüşümler, bir faz içinde başka bir fazın ortaya çıkıp büyümesiyle meydana gelir. Ortaya çıkan bu yeni faza çekirdek, çekirdeğin oluşma sürecine ise çekirdeklenme denir. Çekirdeklenme meydana geldikten sonra, oluşan bu çekirdek gittikçe büyüyerek yayımlı bir şekilde faz dönüşümünü tamamlamış olur. Yayımsız faz dönüşümlerinde ise yüksek sıcaklıkta ki faz olan austenit faz sıcaklık, mekanik kuvvet veya manyetik alan etkisiyle daha düşük serbest enerjili ve sıcaklığı daha düşük olan martensit faza geçer. Yayımsız faz dönüşümlerinde de aslında çekirdeklenme ve büyüme evreleri gerçekleşir fakat yayımlı dönüşümlere göre çok hızlı olacak şekilde yaklaşık olarak ses hızında gerçekleşir. Yayımsız dönüşüm kristal yapı içerisinde ki atomların hep beraber ve aynı anda hareketi sonucu oluşur. Bu hareket çok kısa mesafelerde yaklaşık olarak atomların 1-2 angstrom ($\sim 0,1 - 0,2 \text{ nm}$) mertebesinde ki hareketidir. Atomların aynı anda ve hep beraber hareketi sonucu malzeme bir kristal yapıdan başka bir

kristal yapıya geçer. Atomların yapmış oldukları bu hareket sonucu ortaya çıkan faz dönüşümüne *martensit faz dönüşümü* denir. Örneğin çeliklerde yüzey merkezli kübik yapıdan, hacim merkezli kübik yapıya yayılımsız bir şekilde geçiş vardır. Bu geçişin nasıl gerçekleştiğini ilk defa Amerikalı metal bilimci Edgar Bain açıklamıştır.

Almanya Dresten Üniversitesinden Schwabe ve çalışma arkadaşları 2022 yılında Ni-Mn-Ga ince filmleri kullanarak yaptıkları çalışmada alaşımların martensitten austenite geçiş hızını araştırmışlardır. Daha önce yapılan çalışmada martensitten austenite geçiş hızına bakıldığında, çelikle yapılan çalışmalarda bu dönüşüm hızının, ses hızının (yaklaşık 340 m/s) üçte bir hızda gerçekleştiği belirtilmiştir [28]. Ayrıca Nishiyama tarafından yapılan çalışmada bu hızı 0,1 mikro saniye olduğu belirtilmiştir [29]. Nishiyamanın belirttiği ölçüde bir zaman ölçeğine şok dalgalarında rastlanır [30]. Schwabe ve çalışma arkadaşları deneylerinde Ni-Mn-Ga ince filmlerden faydalanmış ve ölçümlerinde EDX ve SEM ölçüm sonuçlarını kullanmışlardır. Yapılan ölçümler sonucunda martensitten austenite geçiş hızının yaklaşık olarak 10 nano saniyenin altında gerçekleştiğini göstermişlerdir [31].

2.2. Bain Modeli

Edgar Bain 1924 yılında yayınladığı makalesinde yayılımsız faz geçişlerinde atomların komşulukları değişmeden bir kristal yapının başka bir kristal yapıya nasıl dönüşebileceğini açıklamıştır. Bain'e göre bir kristal yapı içerisinde ki atomlar dikey eksen doğrultusunda % 20 daralmaya, yan yüzeylerde ise % 12 genişlemeye uğrayacak şekilde yer değiştirirler ise austenit faz martensit faza dönüşür. Bu dönüşümü daha iyi anlayabilmek için yüzey merkezli kübik yapıya sahip bir austenit fazında ki kristalin, hacim merkezli tetragonal yapıya sahip bir kristale nasıl dönüştüğüne bakalım. Şekil 2.1 de görüldüğü gibi yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya sahip bir kristal Bain modelinin açıkladığı gibi dik eksen doğrultusunda daraltılıp yan yüzeylerinden genişletilirse atomların komşulukları değişmeden bir kristal yapıdan başka bir kristal yapıya geçiyor.



Şekil 2.1. Yüzey merkezli kübik yapıdan hacim merkezli tetragonal yapıya dönüşüm [32]

2.3. Martensit Dönüşümlerin Genel Özellikleri

Martensit dönüşüm metal ve alaşımlarda gözlemlenen birinci mertebeden bir kristal faz dönüşüm olayıdır. Ana faz olan austenit faza dışardan uygulanan sıcaklık, mekanik kuvvet veya manyetik kuvvet etkisiyle ürün faz olan martensit faza dönüşüm olayıdır. Martensit dönüşümler kristal yapı içerisinde ki atomların toplu olarak ve komşuluklarını değiştirmeden yaptıkları hareket sonucu ortaya çıkar. Bu dönüşüm yayılımsız dönüşüm olarak adlandırılır. Atomların hareketleri yaklaşık olarak ses hızındadır. Martensit faz katı ara bir fazdır. Martensit dönüşüm sonucunda bozulmadan kalan ve austenit faz ile martensit fazı birbirinden ayıran bir düzlem ortaya çıkar. Ortaya çıkan bu düzleme yerleşme düzlemi (habit düzlem) denir. Martensit dönüşüm gerçekleşirken ikizlenme gibi kristal yapı kusurları da oluşur. Austenit faz örgü yapıları ile martensit faz örgü yapıları arasında bir dönme bağıntısı vardır fakat bu dönme bağıntısı sınırlıdır. Martensit fazı malzemenin cinsine bağlı olarak plaka, iğne veya kama şeklinde ortaya çıkabilir. Martensit dönüşüm şekil hatırlama olayının temelini oluşturur [33].

2.4. Şekil Hafıza Alaşımların Davranışları

Şekil hafızalı alaşımlar incelendiğinde iki farklı faz arasında atomların atomik boyutta hareketinden kaynaklı bir dönüşümün gerçekleştiği görülür. Bu fazlar dönüşüm öncesi veya ana faz olarak bilinen austenit fazı ve alaşıma uygulanan termal veya mekanik zor ile dönüşüm sonrası ortaya çıkan ve ürün faz olarak bilinen martensit fazıdır. Austenit fazı

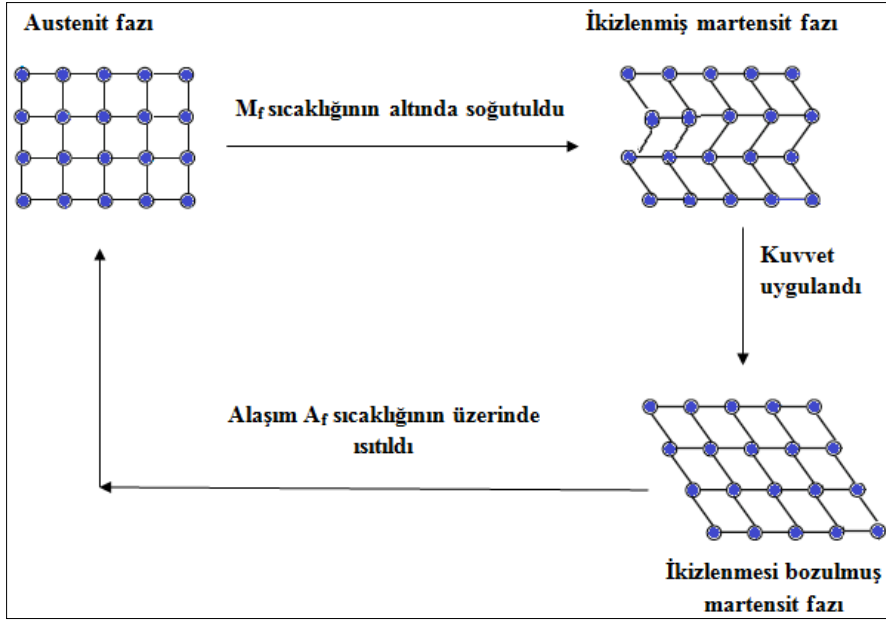
yüksek sıcaklıkta kararlı ve yüksek simetriye sahip olan bir faz iken martensit fazı düşük sıcaklıkta kararlı ve düşük simetri de bir fazdır. Austenit fazın kristal yapısına bakıldığında genellikle kübik yapıda (basit, cisim merkezli ve yüzey merkezli) olduğu, martensit fazın ise alaşımın içeriğine veya alaşıma eklenen elementlere bağlı olarak kristal yapısının tetragonal, ortorombik veya monoklinik olabileceği görülür. Ayrıca martensit kristal yapısında, dönüşüm sırasında birim hücrenin kübik yapıyı bozmadan farklı yönelimlere sahip olduğu mikro yapılar oluşur. Oluşan bu mikro yapılar varyant olarak adlandırılır.

Austenit faz ile martensit faz arasında ki mekanik özellikler bakımından farklara bakıldığında austenit faz, martensit faza göre daha az şekil değişimine izin verir ve daha yüksek Young modülüne sahiptir. Young modülünün yüksek oluşu malzemenin rijit olduğunu gösterir. Martensit faz ise daha yumuşak ve şekil değişimine daha yatkındır [34].

Şekil hafızalı alaşımlarda 3 kristal yapı (ikizlenmiş martensit, ikizlenmesi deforme olmuş martensit ve austenit) 2 farklı fazda (austenit ve martensit) ortaya çıkar ve 6 farklı dönüşüm gerçekleşebilir. Bu dönüşümler aşağıdaki gibidir.

- i) Austenit fazda bulunan alaşım üzerine uygulanan kuvvet ile ikizlenmesi deforme olmuş martensit yapıya dönüşebilir.
- ii) Yüksek sıcaklıkta üzerinde ki yük kaldırılan alaşım, yük kalkınca ikizlenmesi deforme olmuş yapıdan austenit yapıya dönüşebilir.
- iii) Üzerine yük uygulanan alaşım ikizlenmesi bozulmuş martensit yapıdan, ikizlenmesi bozulmuş martensit yapıya dönüşebilir.
- iv) İkizlenmiş martensit yapıda bulunan alaşım üzerine yük uygulanmasıyla ikizlenmesi deforme olmuş martensit yapıya dönüşebilir.
- v) Austenit fazda bulunan alaşım soğutma ile ikizlenmiş martensit yapıya dönüşebilir.
- vi) İkizlenmiş martensit yapıda ki alaşım ısıtma ile austenit yapıya dönüşebilir [35].

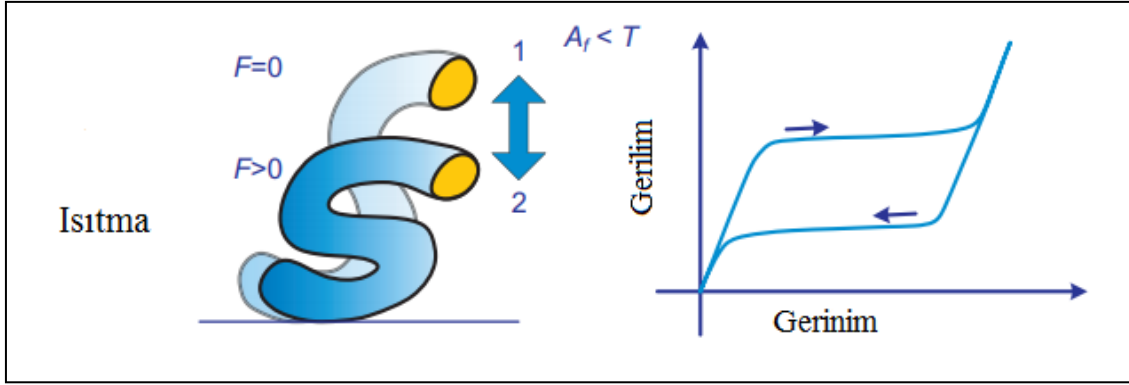
Austenit fazından martensit fazına geçiş ve tekrar martensit fazından austenit fazına geçiş aşağıdaki gibi gerçekleşir.



Şekil 2.2. Austenit fazdan martensit faza ve martensit fazdan austenit faza geçiş

Şekil 2.2' de austenit fazında bulunan alaşım M_f sıcaklığının altında bir sıcaklığa soğutulduğunda gözle görülür herhangi bir şekil değişikliği olmaz. M_f sıcaklığının altında soğutmadan sonra austenit fazında bulunan alaşım ikizlenmiş martensit fazına geçer. İkizlenmiş martensit fazına geçmiş alaşıma dışardan kuvvet uygulandığında ikizlenmesi bozulmuş martensit fazına geçer ve bu fazda alaşım üzerinde meydana gelen şekil değişikliği gözle görülebilir. Alaşımın üzerinde ki yük kaldırıldıktan sonra alaşım ikizlenmesi bozulmuş martensit fazında kalmaya devam eder. Eğer alaşım A_f sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılırsa austenit fazına geçer ve ilk şekline tekrar döner.

Şekil hafızalı alaşımlar süper elastiklik (psödo esneklik) ve şekil hatırlama gibi sadece bu alaşımlara özgü iki özelliğe sahiptir. Sahip oldukları bu iki özellik sayesinde akıllı malzemeler sınıfında yer almaktadırlar. Her iki özellikte alaşımların, atomlarının toplu halde ve komşuluklarını değiştirmeden yaptıkları dönüşüm hareketi sayesinde gerçekleşmektedir. Süper esneklik lineer olmayan bir davranıştır ve malzeme austenit bitiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta iken uygulanan kuvvet ile deforme edilirse, malzeme herhangi bir sıcaklık değişimi olmadan kendiliğinden eski şekline döner. Bu davranış Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Süper esneklik etkisi [36]

Süper esneklik özelliği gösteren alaşım austenit bitiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta iken şekli değiştirilirse alaşım ikizlenme bozulmuş martensit fazı oluşur. Bu durum da alaşım süper esneklik özelliğinden dolayı dışardan başka bir etken (sıcaklık, basınç vb.) olmadan eski şekline dönebilir. Şekil 2.3 ' te de görüldüğü gibi yukarıdan baskılanan bir tel üzerinde ki baskı kalktığında eski şekline dönebiliyor.

2.5. Şekil Hatırlama Olayı

Şekil hafızalı alaşımlara özgü diğer bir özellik ise şekil hatırlama davranışdır. Süper esneklik özelliği gösteren malzemelerde belli bir sıcaklığın üzerinde deforme edildiğinde ve deformasyon ortadan kaldırıldığında eski şekline dönebiliyordu. Şekil hatırlama davranışında ise süreç daha farklı işliyor. Süreci anlatmadan önce şekil hatırlama veya şekil hafıza özelliği gösteren alaşımların kristalografik özelliklerine bakıldığında, kristal yapılarının düzenli olduğu görülür. Şekil hafızalı alaşımlar süper örgü yapısına sahiptirler ve bu süper örgüler B2-Beta Brass, Fe₃Al ve DO₃, L₂₁ veya L₁₀ tipi olabilir. Martensit faz kesme zorlanmasına benzer bir şekilde gerçekleşir ve gerinmeler ortaya çıkar. Ortaya çıkan bu gerinmeleri azaltmak için deformasyon meydana gelir. Meydana gelen bu deformasyonlar ikizlenme ve kayma şeklindedir. Şekil hatırlama mekanizmasına bakacak olursak, martensit bitiş sıcaklığının altında bir sıcaklıkta tamamen martensit faz yapısında bulunan bir malzeme bu sıcaklıkta deforme edilirse şekli değişir. Bu şekil değişimi malzeme de plastik deformasyona sebep olur ve malzemeye uygulanan kuvvet kaldırılrsa bile malzeme deformasyon öncesi şekline dönemez. Deforme edilip şekli bozulmuş malzemenin deformasyon öncesi şekline dönebilmesi için malzemeye austenit bitiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklık uygulanması gerekir. Uygulanan bu sıcaklık sonrası martensit faz yapısında

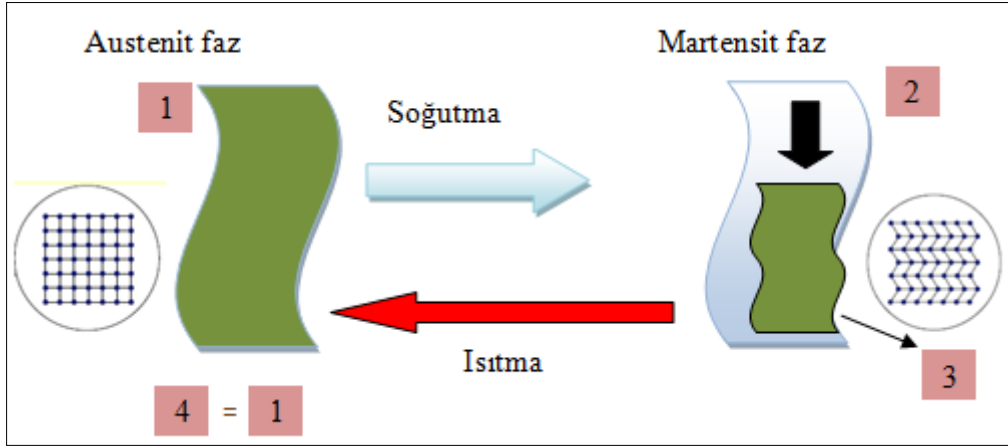
(deforme edilmiş) bulunan malzeme deformasyon öncesi şekline yani austenit faz yapısına tekrar döner. Malzemenin deforme edilip sıcaklık ile tekrar deformasyon öncesi şekline dönmesi olayına şekil hatırlama davranışı denir. Şekil 2.4’ te time lapse (zaman atlamalı çekim) tekniği kullanılarak deforme edilmiş Ni-Ti telin orijinal şekline dönüşü görülmektedir. Şekil hatırlama davranışı iki farklı şekilde gerçekleşir. İlki tek yönlü şekil hatırlama ikincisi çift yönlü şekil hatırlama davranışdır.



Şekil 2.4. Time Lapse tekniğiyle çekilmiş Ni-Ti telin orijinal şekline dönüşü [37]

2.5.1. Tek yönlü şekil hatırlama davranışı

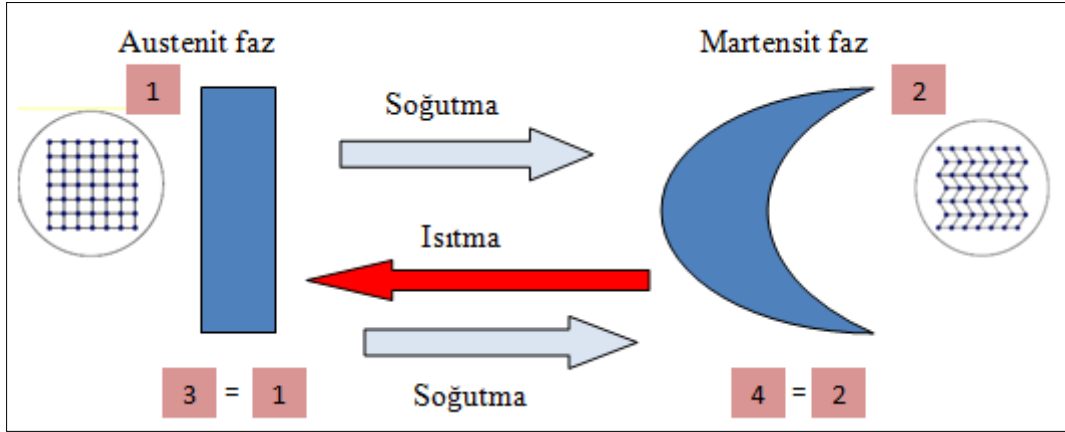
Martensit bitiş sıcaklığından daha düşük bir sıcaklığa getirilen malzeme bu sıcaklıkta iken kuvvet uygulanıp şekli bozulursa üzerinden kuvvet kaldırıldığında bozulmadan önceki şekline dönemez. Malzemenin ilk şekline dönebilmesi için austenit bitiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa çıkılması gerekir. Martensit fazda iken şekli bozulmuş malzemenin austenit bitiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa maruz kaldığında ilk şekline dönmesi olayına *tek yönlü şekil hatırlama* davranışı denir. Tek yönlü şekil hatırlama olayında malzeme tekrar martensit bitiş sıcaklığının altında bir sıcaklığa soğutulduğunda deforme edilmiş şeklini hatırlayamaz. Tek yönlü şekil hatırlama olayı Şekil 2.5’ te gösterilmiştir. Şekil 2.5’ te yer alan 1 numaralı şekle sahip malzeme önce martensit bitiş sıcaklığının altında bir sıcaklığa getirilir ve bu aşama soğutma aşamasıdır. Alaşım soğutulduktan sonra şekli değiştirilir (3 no lu şekil) ve şekli değiştirilen şekil hafızalı alaşım austenit bitiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa gelecek şekilde ısıtıldığında deformasyon öncesi şekline döner (4 no lu şekil).



Şekil 2.5. Tek yönlü şekil hatırlama olayı

2.5.2. Çift yönlü şekil hatırlama davranışı

Çift yönlü şekil hatırlama olayı da tek yönlü şekil hatırlama olayına benzer şekilde gerçekleşiyor. Arada ki en önemli fark tek yönlü şekil hatırlama olayında ısıtılıp deformasyon öncesi şeklini hatırlayan malzeme tekrar martensit bitiş sıcaklığının altına soğutulsa bile deformasyonlu şekline dönemiyor. Çift yönlü şekil hatırlama davranışında malzeme martensit bitiş sıcaklığının altında soğutulup deforme edildikten sonra austenit bitiş sıcaklığının üzerine ısıtıldığında deformasyon öncesi şekline, martensit bitiş sıcaklığının altına tekrar soğutulduğunda da deforme edilmiş şekline dönebiliyor. Bu şekilde gerçekleşen şekil hatırlama olayına çift yönlü şekil hatırlama davranışı denir. *Çift yönlü şekil hatırlama davranışı* Şekil 2.6' da gösterilmiştir. Austenit fazda bulunan bir tel martensit bitiş sıcaklığının altında soğutulduktan sonra hilal şekli verilir daha sonra austenit bitiş sıcaklığının üzerine ısıtılırsa hilalden tel şekline tekrar döner. Tel şekline dönen malzeme yeniden martensit bitiş sıcaklığının altına soğutulursa deforme hali olan hilale tekrar döner.



Şekil 2.6. Çift yönlü şekil hatırlama olayı

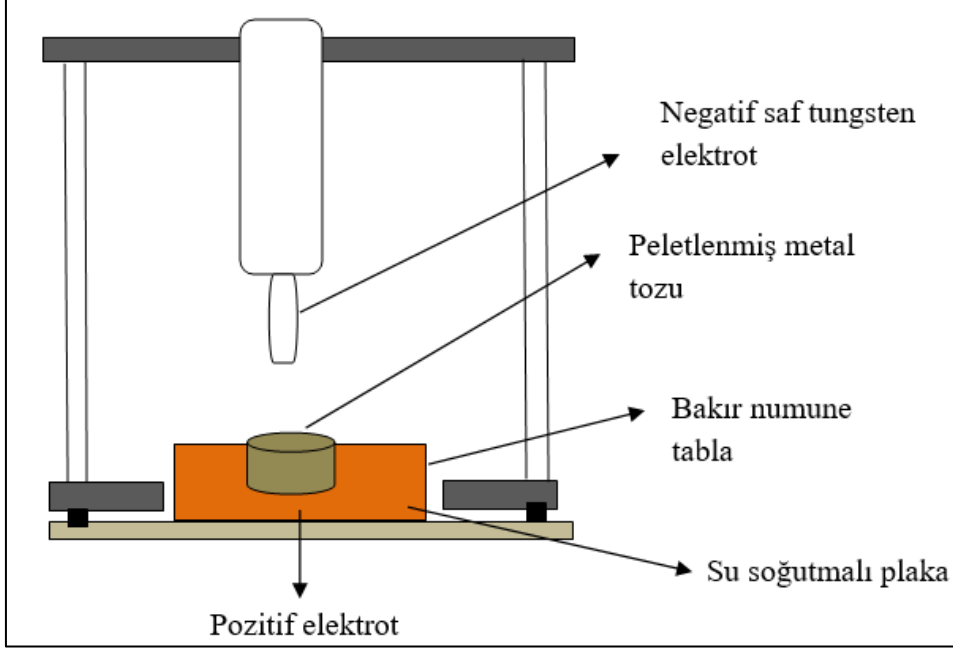
2.6. Şekil Hafızalı Alaşım Üretim Yöntemleri

Şekil hafızalı alaşımlar hem kullanım amaçlarına hem de alaşımın içerisinde bulunan elementlerin uygun yöntemlerle alaşım haline getirilebilmesine göre farklı yöntemler kullanılarak üretilirler.

2.6.1. Ark ertitme yöntemi ile üretim

Şekil hafızalı alaşımların üretiminde en fazla kullanılan yöntem ark ertitme yöntemidir. Bu yöntemin şekil hafızalı alaşımların üretiminde sık kullanılmasının sebebi vakum altında gerçekleştirilmesi ve ertitilen malzemenin homojenliği sağlamak amacıyla birkaç defa ertitilebilmesidir. Ark ertitme fırınında ertitilecek malzeme vakum esnasında dağılmaması için fırına yerleştirilmeden önce pelet haline getirilir. Pelet haline getirilen malzeme fırının içine yerleştirilir. Fırın içinde bulunan hava ortamının uzaklaştırılması amacıyla fırın içerisine inert gazlardan azot veya argon gazı verilir. İntert gazlarla doldurulmuş olan malzeme haznesi vakum altına alınır. Ark ertitme fırınlarında aralarında belli bir uzaklık olan iletken çubuk bulunur. İletken çubuk amorf karbon veya grafitten üretilir. İletken çubukla fırının yüzeyi arasında ark meydana gelir. Ortaya çıkan bu arkta kaynaklı bir ısı enerjisi oluşur. Meydana gelen bu arkta dolayısıyla da ortaya çıkan ısı enerjisinden faydalanarak hava ortamından arındırılmış ve vakum altına alınmış olan haznede bulunan malzeme ark çubuğu yardımıyla ertitilir. Ark ertitme fırınlarının birkaç çeşidi bulunur. Bazı ark ertitme fırınlarında gerekli olan ark iki metal çubuk arasında değil de, ertitilecek malzeme ile iletken çubuk arasında da oluşturulabilir. Ark ertitme yöntemiyle ertitilen malzeme işlem sonucunda ingot haline gelir. Ark ertitme metodunda dikkat edilmesi

gereken en önemli husus fırının içerisinde ki vakum ortamının tam olarak sağlanması ve inert gazlar kullanılarak fırın içerisinde ki hava ortamının tamamının uzaklaştırılmasıdır. Fırın içerisinde ki vakum ortamı olması gerektiği gibi sağlanmadığında numune ile hava ortamı reaksiyona girecek ve numune de oksitlenmeler oluşacaktır.



Şekil 2.7. Ark ertirme fırını

2.6.2. İndüksiyon fırını ile üretim

Faraday indüksiyon yasası ve Joule kanunundan faydalanılarak oluşturulan sistemler yardımıyla ortaya çıkan ısı enerjisinin kullanılmasıyla malzemelerin eritilmesini sağlayan bir fırın türüdür. İndüksiyon fırınları kanalsız ve pota tipi olmak üzere iki çeşittir ve çalışma prensipleri aynıdır. Kısaca açıklamak gerekirse Faraday yasasına göre bir bobine değişen bir manyetik alan uygulanırsa bobin üzerinde bir elektrik akımı meydana gelir. Bu şekilde elde edilen akım indüksiyon akımı olarak isimlendirilir. İndüksiyon akımının büyüklüğü bobinin sarım sayısına, değişen manyetik alanın büyüklüğüne ve bobin ile manyetik alan kaynağı arasında ki uzaklığa bağlıdır. Joule kanunu ise, bir iletken tel üzerinden bir saniyede geçen akımın verdiği enerjinin, iletkenin direncine ve iletken tel üzerinden geçen akımın karesine bağlı olduğunu söyler. İndüksiyon fırınlarında temel olarak bir nüvenin etrafına sarılmış iletken tel ile oluşturulan bobine değişen bir manyetik alan uygulayıp içerisinde manyetik alandan etkilenebilen bir malzemenin yerleştirilip eritilmesi esasıyla çalışır. Bobin

oluşturulurken kullanılan nüvede, oluşturulan manyetik alanın kuvvetini arttırmak amacıyla ferromanyetik bir malzeme kullanılır.

2.6.3. Toz metalurjisi ile üretim

Toz metalurjisi yöntemi diğer yöntemlerden farklı olarak üretilecek numunenin ergitilmeden elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Toz metalurjisi ile numune üretileceği zaman üretimde kullanılacak tozlar bir kalıbın içerisine doldurulur. Kalıbın içerisine yerleştirilen tozlar uygun basınç altında preslenir. Presleme işlemini gerçekleştirmek için soğuk presleme, tek yönlü presleme, çift yönlü presleme, soğuk izostatik presleme ve sıcak presleme yöntemlerinden biri malzemenin yapısına uygun olacak şekilde seçilir. Sıkıştırılmış tozlar uygun atmosfer altında ve uygun sıcaklıkta tozların birbirine bağlanabilmeleri için sinterlenirler. Toz metalurjisi ile üretim, cüruf oluşumunun olmayışı, ergitmede yaşanan kayıpların meydana gelmemesi, geleneksel yollarla üretilemeyen alaşımların üretimine imkan sağlaması, gözenekli yapının oluşturulabilmesi nedeniyle daha hafif malzemeler üretilmesi ve karmaşık şekilli parçaların üretilebilmesine imkan tanınması nedeniyle diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında daha avantajlı bir yöntemdir. Diğer taraftan toz metalurjisi kullanılan kalıp fiyatlarının yüksek olması ve tozların kalıplara zor akmasından dolayı seri üretim sırasında problemlere sebep olduğundan ekonomik değildir, diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında düşük mekanik özelliklere sahiptir ve yine diğer yöntemler ile kıyaslandığında üretilen alaşımların birim fiyatları toz metalurjisi kullanıldığında daha pahalıdır.

2.6.4. Eklemeli imalat yöntemi

Eklemeli üretim veya daha yaygın kullanımıyla 3D yazıcı ile üretim, karmaşık şekillere sahip parçaların bilgisayar kontrollü olarak üretilmesini sağlayan ve günümüzde yaygın olarak kullanılmaya başlayan bir tekniktir. Eklemeli üretim geleneksel üretim tekniklerinin aksine eksiltici değil katman üzerine katmanların eklenmesiyle parça üretimi yapılan bir sistemdir. Eklemeli üretimin diğer yöntemlerden farkı elde edilen parçanın üretim maliyetinin daha az olması, parça imalatı sırasında ortaya çıkan atık maddenin daha düşük seviyede olması, tasarım serbestliğe sahip olması ve herhangi bir kalıba ihtiyaç duymadan üretimin yapılabilmesidir.

Eklemeli üretim ilk defa 1987 yılında stereolitografi olarak bilinen plastik işleme yönteminin ticari olarak kullanılmasıyla başlamıştır. 1990' lı yılların ortalarından sonra metal tozlarının da eklemeli üretim yöntemlerinde kullanılmaya başlamasıyla kullanım alanı genişlemiştir. Bu kullanım alanlarından biri de şekil hafızalı alaşımların üretilmesidir. Eklemeli imalat yöntemi kullanılarak şekil hafızalı alaşımlardan elde edilen ve sağlık alanında son yıllarda kullanımını artan implantlar ve damar tıkanıklıklarını açmak için kullanılan stentlerin üretimi yapılmaktadır. Biyomedikal uygulamalara ek olarak karmaşık şekilli aktüatörlerin üretiminde de eklemeli imalat yöntemi kullanılmaktadır.

Şekil hafızalı alaşımlarda, alaşımın ilk kullanımı sırasında son şekli deneme yanılma yoluyla tespit edilmektedir. Fakat eklemeli imalat yöntemi kullanılarak üretilen şekil hafızalı alaşımlarda bu yöntemin sunmuş olduğu matematiksel modelleme imkanı sayesinde, alaşımın son şekli modelleme yapılarak önceden bilinmektedir. Ayrıca matematiksel modelleme sayesinde olası en az maliyet ve en az sürede alaşım üretimi gerçekleştirilmektedir.

2.7. Şekil Hafıza Özelliğinin Belirlenmesi

Döküm olarak veya diğer yöntemler kullanılarak üretilen alaşımların hafıza özelliği gösterip göstermediğinin belirlenmesi için farklı yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemlerden en sık kullanılanı termal ölçüm metotları olmakla beraber manyetik, elektriksel direnç ve mekanik ölçümlerde kullanılarak hafıza özelliği belirlenebilir. Hafıza özelliğinin belirlenmesinde termal ölçüm metotlarından Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile ölçüm yapılarak, manyetik ölçüm metotlarından Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM) ile Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) kullanılarak, mekanik ölçümler Termal Mekanik Analiz (TMA) yöntemi ve basma-çekme testleri ile ve elektriksel ölçümler ise sıcaklığa karşı direnç değişiminden faydalanılarak ölçülür.

2.7.1. Termal ölçüm

Şekil hafıza özelliğinin belirlenmesinde en fazla kullanılan yöntem termal analiz yöntemidir. Termal analiz ölçümleri ısıtma ve soğutma yapabilen Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile yapılır. Bu cihaz sayesinde alaşımın faz geçiş sıcaklıkları net bir şekilde belirlenir.

DSC yöntemi şekil hatırlama etkisinin belirlenmesinde en fazla kullanılan yöntemdir. Bu sistemde iki adet kefe bulunur ve bu kefeleden birine ölçümü yapılacak malzeme diğerine referans malzeme konulur. Referans malzeme termal özellikleri bilinen bir malzeme de olabilir veya referans kabı boş bırakılabilir. Diferansiyel taramalı kalorimetre, numune ve referansın almış oldukları ısı enerjisi farkını, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen bir termal analiz yöntemidir. DSC, numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen ya da uzaklaşan ısı farkı, sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. DSC cihazı ile ölçüm yapılırken, ölçümü yapılan numuneden kaynaklanabilecek gaz çıkışlarının dışarı atılabilmesi ve cihaz içerisinde inert ortamda kalabilmesi için azot, argon veya başka bir inert gaz kullanılır. İntert gazlar kullanılırken dikkat edilmesi gereken nokta cihaz içerisine verilen gazın miktarıdır. Çünkü bu gazlar cihaz içerisinde ki ısı enerjisinin de bir miktar dışarı atılmasına sebep olacağından fazla kullanmak istenilen ısı enerjisinin elde edilememesine sebep olur. Bu sistemin en fazla tercih edilen yöntem olmasının sebebi şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklıklarını kesin ve en doğru şekilde vermesidir. İki tür DSC sistemi vardır. Bunlar Heat flux DSC sistemi ve Power Compensation DSC sistemidir. Heat flux tipi DSC aynı zamanda "Kantitatif DCS" olarak da adlandırılır. Çünkü bu teknikle sıcaklık farklılıkları direk olarak ölçülüp, ısı akışı farklılığına çevrilebilir. Sıcaklık farklılıklarından (dT/dt), ısı akışı farklılıklarına (dH/dt) dönüşüm bilgisayara yüklenmiş algoritmalar sayesinde simultane olarak gerçekleştirilir.

2.7.2. Manyetik ölçüm

Manyetik ölçümler ile şekil hafıza özelliğinin belirlenmesinde Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM) ile Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) kullanılır. Her iki ölçüm yönteminde de malzeme üzerine manyetik alan uygulanıp uygulanan manyetik alana karşı malzemenin verdiği tepkiye bakılır. VSM ölçümünde alaşımın faz geçiş sıcaklıklarını belirlenirken alaşıma belirli bir manyetik alan uygulanır ve faz geçiş sıcaklığı o alan için tespit edilir.

2.7.3. Mekanik ölçüm

Şekil hafızalı alaşımların mekanik ölçümleri yapılırken sıcaklık ve uygulanan basınç değerlerinden biri sabit tutularak alaşımın mekanik davranışları araştırılır. Alaşım birden

fazla sabit basınç altında ısıtılıp soğutularak, alaşımın üzerine uygulanan gerilime karşı vermiş olduğu tepki ölçülür. İkinci bir ölçüm yönteminde de alaşım austenit bitiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa getirilir ve bu sıcaklıkta alaşıma gerilim uygulanıp, gerilim kaldırılarak alaşımın göstermiş olduğu süper elastiklik davranışı incelenir. Başka bir metotta ise oda sıcaklığının da alaşıma gerilim uygulanarak alaşımın mekanik dayanıklılığı araştırılabilir. Mekanik ölçümler de servo hidrolik test cihazları veya termo mekanik analiz (TMA) cihazı kullanılabilir.

2.7.4. Elektriksel ölçüm

Alaşımın üzerine uygulanan sıcaklıklar değiştikçe alaşımın elektronlarının hareketliliği de değişir. Değişen bu hareketlilik alaşımın direnç değerlerinin değişmesine sebep olur. Şekil hafızalı alaşımın dönüşüm sıcaklıkları belirlenirken değişen sıcaklığa karşı direnç değerleri ölçülür. Ortaya çıkan direnç değerlerine bakarak şekil hafızalı alaşımın dönüşüm sıcaklıkları tespit edilir.

2.8. Şekil Hafızalı Alaşımın Kullanım Alanları

Şekil hafızalı alaşım kendilerine has dış kuvvet etkisiyle şekil değiştirebilme ve uygulanan kuvvetin kaldırılması sonucu eski hallerine dönebilmeleri özelliklerinden dolayı hem günlük hayattaki basit gereksinimlerin karşılanmasında hem de ileri teknolojik malzemelerin üretilmesi ve geliştirilmesinde sıkça kullanılan malzeme türlerinden birisidir. 1962 yılında NiTi alaşımın şekil hafıza etkisinin keşfedilmesinden sonra şekil hafızalı alaşım otomotiv sektöründe [38], uzay teknolojilerinde [39, 40], mini aktüatör ve mikro elektromekanik sistemlerde (MEMS) [41], robot parçalarında [42], biyomedikal uygulamalarda [43] ve hatta tekstil tasarımlarında kullanılmaktadır [44]. Ayrıca sadece NiTi alaşım değil Cu esaslı ve Fe esaslı şekil hafızalı alaşımlarda göstermiş oldukları kendilerine has ve üstün özelliklerinden dolayı NiTi alaşım kadar önemlidir. Şekil hafızalı alaşımın sıkça kullanılmasının en önemli sebebi basit olmaları, karmaşık devrelere gerek duyulmaması ve güvenli olmalarıdır. Şekil hafızalı alaşım günlük hayatta en sık aktüatörlerde kullanılmaktadır. Aktüatörler herhangi bir sistemi veya mekanizmayı kontrol etmek için kullanılan ve bir enerji kaynağı (elektrik veya pnömatik basınç) ile çalıştırılan motorlardır. Özellikle soğutma devresi valflerinde, yangın söndürme sistemlerinde ve sıkıştırma yapmak üzere işkencelerde ve kaplinlerde kullanımı yaygındır. Şekil hafızalı alaşım olarak üretilen

kaplinler martensit fazında genişletilir ve birbirine eklenecek parçalar kaplinin içine yerleştirilir. Daha sonra kaplin ısıtılıp austenit faz bitiş sıcaklığına çıkartılır. Austenit bitiş sıcaklığına ulaşan kaplin genişletilmeden önceki şekline döner ve parçaları sıkıştırır. Bu durum kaynak gerektirmeden parçaların birleştirilmesini sağlar. Şekil hafızalı alaşımların günlük hayatta kullanım alanlarından birisi otomotiv sektörüdür. Şekil hafızalı alaşımlar geleneksel alaşımlara kıyasla daha hafif, daha küçük ve basit yapıda olmalarından dolayı otomotiv sektöründe tercih edilmektedirler. Şekil hafızalı alaşımlar otomobillerin dikiz aynalarının kontrolünde, motor sıcaklık kontrolünde, karbüratör ve motorun yağlanmasında ve güç aktarma ile debriyaj sistemlerinde kullanılmaktadır. General Motors şirketi 1990' lı yıllardan beri şekil hafızalı alaşımlar konusunda araştırmalar yapmaktadır. Hatta şirket ilk defa 2013 yılında ürettiği araçlarda şekil hafızalı alaşımları kullanmıştır. General Motors yedinci nesil Chevrolet Corvette marka aracında bagaj kapağının daha kolay kapanması için şekil hafızalı alaşımdan ürettiği aktüatörü kullanmıştır [45]. Diğer bir kullanım alanı sıcaklık ile kırısklığı giderilebilen kıyafetlerin tasarımıdır. Bu kıyafetler kırısk halde iken ısıtıldığında veya vücut sıcaklığı ile beraber kırısk olmayan hallerine dönebilen kıyafetlerdir. Ayrıca şekil hafızalı alaşımlar göstermiş oldukları biyouyumluluk özelliklerinden dolayı sağlık alanında da kullanımları yaygındır. Şekil bozukluğu olan dişlerin düzeltilmesi amacıyla diş tellerinde, damar tıkanıklarının giderilmesinde stent olarak kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak şekil hafızalı alaşımlar havacılık ve uzay sanayisinde de önemli bir yere sahiptir. Helikopterlerde torsion tube (burulma borusu) olarak gürültü ve sesin absorbe edilmesinde kullanılmaktadır. Uçaklarda akıllı kanat tasarımlarında da şekil hafızalı alaşımlar kullanılır. Uçakların farklı hava şartlarına uyum sağlayabilmeleri için şekil hafızalı teller yardımı ile menteşe kullanılmayan kanatlar imal edilmektedir. Şekil hafızalı alaşımların diğer bir uygulama alanı ise uzay araştırmaları esnasında kullanılmasıdır. Atmosferin zayıf olduğu veya olmadığı ortamlarda araştırma yapan araçlarda meydana gelen titreşimlerin sönmelenmesinde şekil hafızalı alaşımlardan faydalanılabilir. Ayrıca NASA 2020 yılında Ay'a yolladığı uzay aracında şekil hafızalı tellerin örülmesiyle elde edilen tekerlekleri kullanmıştır. Bu tekerlekler, uzay araştırmaları sırasında yüzey şekillerinden kaynaklanan tekerleklerde ki kırılma ve parçalanmaların engellenmesini sağlamıştır.

Çizelge 2.1. Şekil hafızalı alaşım çeşitleri ve uygulamaları [46]

<i>Şekil Hafızalı Alaşım Çeşidi</i>	<i>Potansiyel Uygulamaları</i>
ŞHA teller ve silindirler	Adaptif kontrol ve hava araçlarının kanat kontrolü
Gömülü ŞHA teller	Şekil değiştirebilen kompozit malzemeler ve ŞHA ile elektrik hattı sarkma kontrolü
ŞHA enerji sönmüleyiciler	Depreme dayanıklı binalar, köprüler ve binalar için yapısal onarıcılar
<i>Şekil Hafızalı Alaşım Çeşidi</i>	<i>Potansiyel Uygulamaları</i>
ŞHA amortisörler	Motor parçalarında kullanım ve motor parçalarını destekleyen elemanlar
ŞHA teller, kanatlar, bacaklar vs.	Mobil mikro robotlar, robot kolları ve kısıkaçlar
ŞHA teller ve kompozitler	Protezler ve yapay kaslar

3. NiMnSb ESASLI ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Ni-Mn esaslı şekil hafızalı alaşımlar uzun yıllardır üzerinde çalışma yapılan malzemelerdir. Ni-Mn yapısına indiyum, kobalt, antimon ve kalay eklenerek pek çok şekil hafızalı alaşım üretilmiş ve üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Ni-Mn sistemine galyum katkısı yapılarak çok fazla çalışma yapılmış ve galyum etkisi pek çok açıdan araştırılmıştır [47-52].

Ni-Mn yapısına indiyum eklenerek elde edilen şekil hafızalı alaşımların faz geçişleri [53], martensit dönüşümünün kinetiği yorumlanmış [54], kobalt ve indiyum Ni-Mn yapısına eklenerek elde edilen alaşımın atomik düzeni ve dönüşüm sırasındaki entropi değişimi incelenmiştir [55]. Ni-Mn yapısına kobalt ve indiyum eklenerek oluşturulan Ni-Mn-Co-In alaşımına bor katkısı yapılarak alaşımın yapısal özellikleri araştırılmıştır [56]. Ayrıca Ni-Mn-In alaşımı sadece ingot olarak değil şerit haline getirilmiş haliyle de üzerinde incelemeler yapılmıştır. Ni-Mn-In yapısına bor katkısı yapılmış ve alaşımın manyetik ve manyetokalorik özellikleri araştırılmıştır [57].

Ni-Mn sistemine demir ve kalay eklenerek oluşturulan şekil hafızalı alaşımların manyetik alan altında martensit dönüşümü incelenmiştir [58]. Başka bir çalışmada Ni-Mn-Sn alaşım sistemine demir katkısı yapılarak elde edilen şekil hafızalı alaşımın martensit dönüşümü, mikro yapısı ve mekanik özellikleri incelenmiştir [59]. Yine yapılan başka bir çalışmada Ni-Mn-Sn alaşım sistemine demir katkısı yapılmış ve manyetik özellikleri araştırılmıştır [60].

NiMnSb esaslı alaşımlar multi fonksiyonel malzemeler sınıfında yer alan ve malzeme bilimi, enerji sistemleri, uzay teknolojileri ve sanayi alanında kullanılan alaşımlardır. Sahip olduğu bu geniş kullanım alanlarından dolayı geçtiğimiz yirmi yılda pek çok araştırmaya konu olmuştur. NiMnSb esaslı şekil hafızalı alaşımların ilgi çekmesinin asıl sebebi, bu alaşımların klasik şekil hafızalı alaşımlardan farklı olarak manyetik alanla da şekil değiştirebilme özelliğine sahip olmalarıdır.

NiMnSb esaslı alaşımlar ile ilgili ilk çalışma 1980 yılında yapılmıştır [61]. Yapılan bu ilk çalışma NiMnSb esaslı alaşımların özellikle manyetik ve elektriksel dirence karşı göstermiş oldukları davranışlar ile ilgilidir.

1980 yılında Ni-Mn-Sb alaşım sisteminin manyetik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesinden sonra göstermiş olduğu geniş kapsamlı özelliklerinden dolayı pek çok araştırma grubu tarafından çalışılmıştır.

Ni-Mn-Sb sistemine alüminyum katkısı yapılıp antimon miktarının alüminyum oranında azaltılmasıyla elde edilen şekil hafızalı alaşımların yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda Al katkısı ile beraber martensit geçiş sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir [62]. Alüminyum katkısını yapıldığı başka bir çalışmada Ni-Mn-Sb-Al sisteminin yapısal, manyetik ve manyetik entropi değişimi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada geçiş sıcaklığının oda sıcaklığına yakın yerlerde çıktığı ve ayrıca alaşımın manyetokalorik etki gösterdiği görülmüştür [63]. Ni-Mn-Sb alaşımına Si katkısı yapılarak elde edilen şekil hafızalı alaşımın mikro yapısı, martensit dönüşümü ve manyetik geçiş davranışı incelenmiştir. Alaşımın mikro yapısının ortorombik kristal yapısında olduğu görülmüştür. Ayrıca geçiş sıcaklığı incelendiğinde artan Si oranıyla martensit geçiş sıcaklığının azaldığı tespit edilmiştir [64]. Manyetik soğutma sistemleriyle ilgili yapılan çalışmalarda Ni-Mn-Sb yapısı sıkça kullanılmaktadır. Huang ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada bakır ve bor katkısıyla Ni-Mn-Sb alaşımının manyetokalorik ve elastokalorik özellikleri incelenmiştir [65].

Bor elementi Ni-Mn-Sb sisteminde diğer elementlere oranla daha küçük atomik yapıya sahip olmasından ve alaşım içerisine rahat nüfuz etmesinden ötürü pek çok şekil hafızalı alaşım sisteminde kullanılmıştır. Ni-Mn-Sb sistemine bor katkısı yapılarak oluşturulan şekil hafızalı alaşımın yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. İnceleme sonucunda paramanyetikten ferromanyetiğe ve ferromanyetikten antiferromanyetiğe geçiş sıcaklıklarının bor katkısından etkilendiğini ve paramanyetikten ferromanyetiğe geçiş sıcaklığının bor katkısı ile arttığını ve ferromanyetikten antiferromanyetiğe geçiş sıcaklığının azaldığı rapor edilmiştir [66]. Yine başka bir çalışmada Ni-Mn-Sb sistemine bor katkısı yapılmış ve elde edilen şekil hafızalı alaşımının martensit geçiş sıcaklığı ve manyetik özellikleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmada bor katkısının artışıyla beraber Curie sıcaklığının azaldığı fakat hem martensit hem de austenit geçiş sıcaklıklarının arttığı gözlemlenmiştir [67].

Ayrıca Ni-Mn esaslı şekil hafızalı alaşımlar göstermiş olduğu manyetik özelliklerden dolayı da pek çok bilim insanı tarafından çalışılmıştır. Bu özelliğinden dolayı endüstriyel

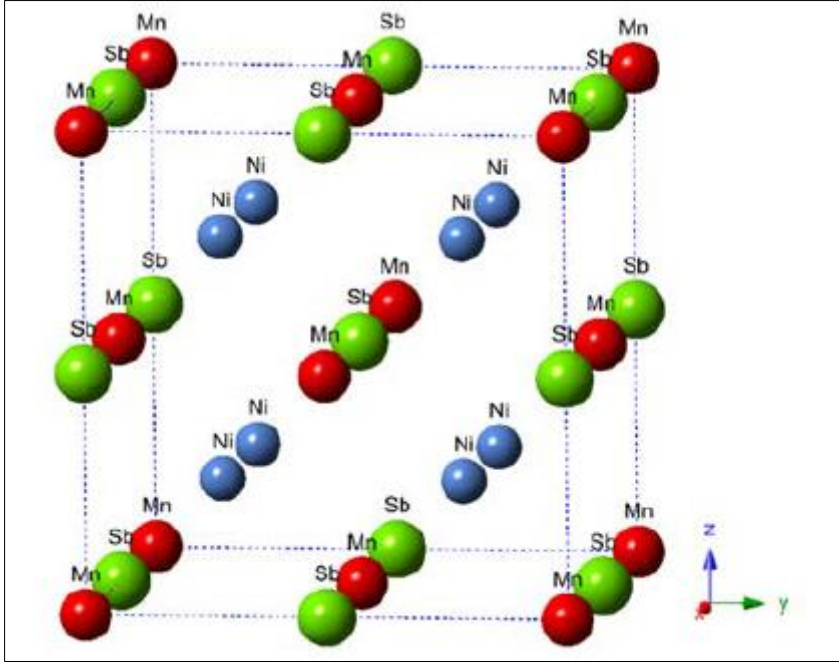
uygulamalarda aktüatör, sensör olarak ve manyetokalorik uygulamalarda kullanılmıştır [68-72].

Bunlara ek olarak katı katı geçişlerin kullanıldığı elastokalorik etkilerden faydalanarak üretilen soğutma sistemleri klasik soğutma sistemlerinin yerini almaktadır [73-76]. Ni-Mn tabanlı şekil hafızalı alaşımların tercih edilmesinin sebebi termal ve mekanik etkinin yanında manyetik etki ile de şekil değiştirebilmesidir [77-79]. Bu özelliğinden dolayı şekil hafızalı alaşımlar soğutma amaçlı çalışmalarda son yıllarda oldukça popülerdir [80-83].

3.1. NiMnSb Alaşımların Kristal Yapıları

Alaşımların kristal yapılarının belirlenmesi, alaşımların mikro yapısal, kristalografik ve mekanik özelliklerinin bilinmesini sağlar. Bu amaçla geçmiş yıllarda NiMnSb alaşımların XRD, SEM, TEM, ND ve SAED ölçümleri yapılarak kristal yapıları belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda açık bir şekilde NiMnSb alaşımların yüksek sıcaklık fazı olan austenit fazda kübik L21 yapısında olduğu görülmüştür [84-86]. Düşük sıcaklık fazı olan martensit fazı incelendiğinde ise, austenit fazının tersine kesin bir sonuç belirtmek zordur. Martensit fazı üzerine yapılan çalışmalar sonucunda bu fazın tek bir kristal yapıda değil, alaşımın içerisindeki elementlerin oranına bağlı olarak farklı kristal yapılarda olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 2.8 de NiMnSb esaslı şekil hafızalı alaşımların austenit fazdaki kristal yapısı gösterilmiştir. Şekil 2.8 incelendiğinde alaşımın L21 yapısına sahip olduğu görülür. Şekile göre iç içe geçmiş dört adet kafes örgüsünün kristal yapıyı oluşturduğu görülmektedir. Bunlar 4a (0,0,0) düzlemindeki Mn atomları, 4b (0,5,0,5,0,5) düzlemindeki Sb atomları, 8c (0,25,0,25,0,25) düzlemindeki Ni atomları ve 8c (0,75,0,75,0,75) düzlemindeki Ni atomlarıdır.



Şekil 3.1. Ni_2MnSb alaşımasının austenit fazındaki birim hücre yapısı [87]

NiMnSb alaşımların martensit fazı, austenit fazı gibi tek bir kristal yapıya sahip değildir. NiMnSb alaşımını oluşturan elementlerin alaşım içerisindeki oranına bağlı olarak değişmektedir. NiMnSb alaşımlar için bugüne kadar yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1’ de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. NiMnSb şekil hafızalı alaşımasının kristal yapısı ve örgü parametreleri

Alaşım	Uzay grubu/Kristal Yapı	Örgü Parametreleri (a,b,c) (Å)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$ [88]	4O (22)	a=4,305 b=2,885 c=8,407
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}$ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37,5}\text{Sb}_{12,5}$ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$ [89]	Pmm2	a= 4,289 b=5,670 c=21,564 a= 4,296 b=5,645 c=21,474 a= 4,303 b=5,668 c=21,467
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37,5}\text{Sb}_{12,5}$ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sb}_{10}$ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Sb}_{05}$ [90]	Pmma ve Pnmm P4/mmm ve Pnmm	a= 4,365 b=5,593 c=8,587 a= 4,376 b=5,542 c=8,566 a= 4,244 b=28,824 c=5,562
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}$ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38,5}\text{Sb}_{11,5}$ [91]	Ortorombik	a= 4,290 b=21,560 c=5,670 a= 4,300 b=21,470 c=5,650
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}$ [92]	Pmma	a= 8,560 b=5,565 c=4,351
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$ [93]	Pmma	a= 8,553 b=5,590 c=4,342
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sb}_{12,5}\text{B}_1$ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sb}_{12}\text{B}_{1,5}$ [94]	4O Pmma	a= 8,593 b=5,662 c=4,350 a= 8,579 b=5,660 c=4,341
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{11}\text{B}_1$ [95]	4O	a= 8,574 b=5,625 c=4,348
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}$ $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{38}\text{Co}_5\text{Sb}_{12}$ [96]	Pmma	a= 8,590 b=5,560 c=4,380 a= 8,570 b=5,570 c=4,360
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}$ [97]	Pmma	a= 8,574 b=5,625 c=4,348
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$ [98]	Pmma	a= 8,573 b=5,714 c=4,327

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Alaşım Oranlarının Belirlenmesi

Bu çalışmada, periyodik element tablosunda geçiş metalleri ve yarı metaller grubunda bulunan farklı elementler kullanılarak öncelikle Ni esaslı dördü alaşımlar (Ni-X-Y alaşımı, X,Y: Mn, Sb) elde edildi. Bu alaşımlara bor katkısı yapılarak dönüşüm sıcaklıkları belirlendi. Bu alaşımlar elde edilirken farklı atomikçe yüzdeye sahip Ni-X-Y alaşımlarının (X, Y: Mn, Sb, B,) atomikçe ve ağırlıkça yüzdeleri, şekil hafıza özelliği sergileyebilmesi için elektron konsantrasyonları e/a değeri Eşitlik 1 ile hesaplandı. Alaşımları yüzde olarak atomikçe (%at) ve ağırlıkça (%wt) Ni, Mn, Sb ve B değerleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

$$e/a = \frac{\%at + \%at + \%at + \%at}{100} \quad (4.1)$$

Çizelge 4.1. Döküm için kullanılacak elementlerin atomik ve ağırlıkça yüzdeleri

Kod	Alaşım	Atomik yüzde				Ağırlıkça Yüzde				e/a
		Ni	Mn	Sb	B	Ni	Mn	Sb	B	
B0	Ni ₄₆ Mn ₄₁ Sb ₁₃ B ₀	46	41	13	0	41,31	34,46	24,21	0	8,12
B1	Ni ₄₆ Mn ₄₁ Sb ₁₂ B ₁	46	41	12	1	42,07	35,06	22,74	0,16	8,08
B2	Ni ₄₆ Mn ₄₁ Sb ₁₁ B ₂	46	41	11	2	42,76	35,67	21,21	0,34	8,04
B3	Ni ₄₆ Mn ₄₁ Sb ₁₀ B ₃	46	41	10	3	43,53	36,31	19,62	0,50	8,00
B4	Ni ₄₆ Mn ₄₁ Sb ₉ B ₄	46	41	9	4	44,32	36,97	17,98	0,70	7,96

4.2. Alaşımların Üretilmesi

Şekil hafızalı alaşımların üretimi için kullanılacak elementler, üretimi yapılacak alaşım içerisinde bulunma yüzdelerine göre hazırlandı ve homojen olarak karışmaları sağlandı. Alaşımların hazırlanmasında %99,9 (bazı toz metallerde bu oran %99,5-%99,9 olabilir) saflıkta elementler kullanıldı. Alaşımların istenilen oranlarda hazırlanabilmesi için, alaşımların üretiminde kullanılan elementler belirli bir süre karıştırıldı. Üretim öncesi yapılan teorik hesaplamalar doğrultusunda belirlenen oranlarda elementler ile her biri 25 gram olacak şekilde ingotların dökümü yapıldı.

Bu çalışma sırasında kullanılacak şekil hafızalı alaşımların üretiminde ark ergitme yönteminin kullanılmasına karar verilmiştir. Ark ergitme fırınının çalışma prensibi gereği

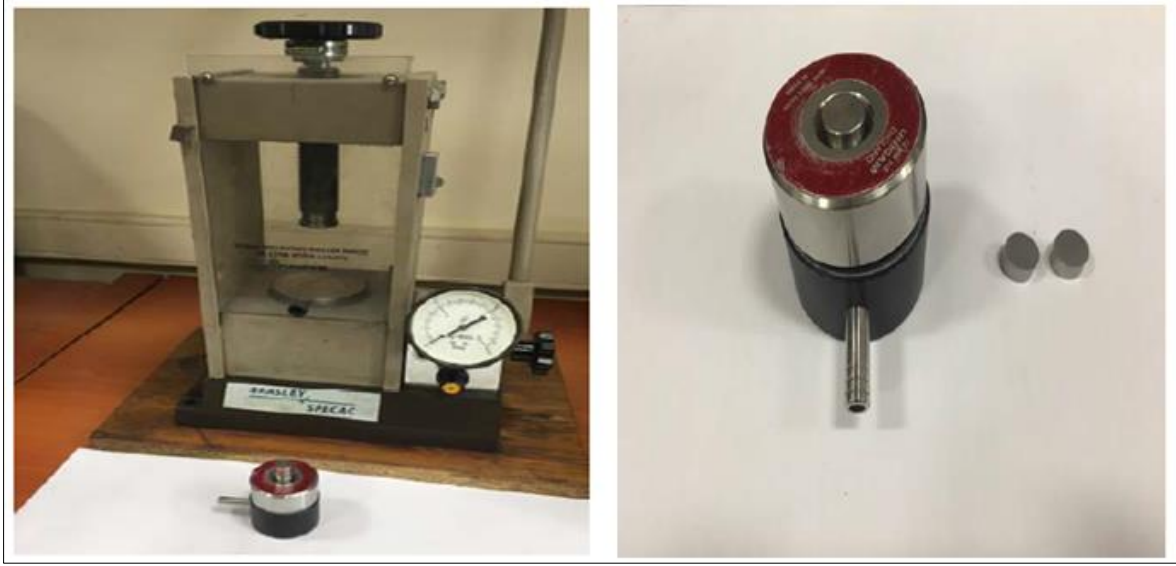
Üretim esnasında vakum uygulanacağından homojen olarak karıştırılmış metal tozları, ergitme sırasında kayıp yaşanmaması için press (basınç) aleti kullanılarak yaklaşık 5-10 ton basınç altında tablet haline getirildi.

Tablet haline getirilen metal tozlarından oluşan karışım ergitme yapılacak fırının numune haznesine yerleştirildi. Oksitlenmeyi engellemek maksadıyla fırın içerisindeki havayı uzaklaştırmak için sistem vakuma altına alındı ve ortamın basıncı yaklaşık olarak 10^{-4} milibar seviyesine düşürüldü ve ardından fırının içerisine yüksek saflıkta (~99,999) spektroskopik argon gazı basıldı. Fırın içerisindeki havayı ve bir önceki ölçümden kalan atıkları olabildiğince uzaklaştırmak amacıyla vakuma alma ve fırının içerisine argon gazı basma işlemi birkaç kez tekrarlandı. Gerekli şartlar sağlandıktan sonra numunelerin ergitilme işlemine başlandı.

Metal tozlarından oluşan karışımın homojenliğini sağlamak amacıyla her ne kadar karıştırılmış olsa da ergitme sırasında da homojenliğin sağlanabilmesi için ergitme işlemi birkaç kez tekrarlandı. Tekrarlama sırasında fırın içerisinde ki argon atmosferini bozmayacak şekilde ingot halinde ki numune birkaç kez çevrildi ve ergitme işlemi tekrarlandı.



Resim 4.1. Dökümü yapılacak metal tozları



Resim 4.2. Hidrolik baskı makinesi ve baskı aparatı



Resim 4.3. Ark ergitme sistemi ve numune haznesi



Resim 4.4. İngot şeklinde elde edilen alaşımlar

4.3. Isıl İşlemler

Alaşımelerde şekil hafıza özelliği, alaşımın içerisinde yer alan metal tozlarının oranına ve numunenin maruz kaldığı termal işlemlere bağlıdır. Bu nedenle ergitme işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen ingot numuneler ısıl işleme tabi tutulur. Isıl işlem elde edilen alaşımın ergime noktasının biraz altında yapılır. Isıl işlemin temel sebepleri homojenliği, mukavemeti ve ısıl genleşme gibi fiziksel özellikleri iyileştirme olarak belirtilebilir. Ergitme sonrası ingot haline getirilmiş malzemeye ısıl işlem uygulandığında tanecikler arasındaki bağlantı artırılmış olur. Alaşımı oluşturan atomların taneciklerinin küresel yapıda olduğu düşünülürse, ergime sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta yapılan ısıl işlem taneciklerde boyun oluşumuna ve ardından taneciklerin birbirine bağlanarak sanki tek bir tanecikmiş gibi davranmasını sağlar. Bu çalışmada ingot haline getirilmiş alaşımlar homojenleştirme işlemi için spektroskopik azot atmosferinde belirlenen sıcaklıklarda ve sürelerde tabi tutuldu. Isıl işlemi gerçekleştirmek için yüksek sıcaklıklara çıkabilen tüp fırın kullanıldı. Isıl işleme tabi tutulacak numuneler yüksek sıcaklığa dayanıklı quartz boru içerisine yerleştirildi. Quartz borunun bir ucu tamamen kapalı, diğer ucu homojenleştirme sırasında gerekli temiz ortamı sağlamak amacıyla yüksek saflıkta azot gazı verilecek şekilde bir aparatla kapatıldı. Daha sonra quartz tüpün içerisine azot gazı verilip vakum uygulandı ve bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Numunelerin bulunduğu ortamın havadan arındırıldığına emin olunduktan sonra numuneler azot atmosferi altında 800 °C' de 20 saat ısıl işleme tabi tutuldu. 20 saatin sonunda oluşan atomik düzenin korunması için alaşımlar tuzlu buzlu suda ani olarak soğutuldu.



Resim 4.5. Homojenleştirme işleminde kullanılan spektroskopik azot gazı atmosferine alınmış tüp fırın ve quartz tüp içerisine yerleştirilmiş ingot halindeki alaşımlar

Isıl işlemin amacı homojen bir şekilde karıştırılan metal tozlarının ergitme işleminden sonra ingot oluşumu sırasında meydana gelen homojen yapıda ki kaybın giderilmesi ve

elementlerin alaşım oluştururken bulunması gereken yerlere yerleşmesini sağlamaktır. İngot haline getirilen alaşımlar termal özellikler (DSC), mekanik özellikler, X-ışınları difraksiyonu, SEM, Optik Mikroskop ölçüm analizleri için kesme işleme tabi tutuldu. Kesme işlemini sırasında uygulanan zorun etkisinin giderilmesi amacıyla, kesilen numuneler ikinci bir ısıl işleme tabi tutuldu.



Resim 4.6. Numune kesme cihazı

4.4. Alaşımların Kristal Yapılarının Belirlenmesi

Malzemelerin amorf ya da kristal yapıda olup olmadıklarını belirlemek ve kristal yapıda olan malzemelerin kristal yapı parametrelerini tespit etmede X-ışını kırınımı yöntemi kullanılır. Bu yöntemin temeli Bragg kanununa ($2d\sin\theta = n\lambda$) dayanır. Temelde gönderilen X-ışını numune üzerinden yansır ve bir detektör yardımıyla algılanan ışın yazılıma aktararak yansıma şiddetine karşılık 2θ değeri olacak şekilde grafiğe geçirilir. X-ışınları difraksiyon yöntemleri ile herhangi bir kristaldeki birim hücrenin boyutlarını belirlemek ve kristal yapıdaki atomların düzenini saptamak mümkündür.

Yaptığımız çalışmada alaşımlara 800 °C’ de 20 saat ısıl işlem uygulandıktan sonra X-ışınları analizleri Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$ arasında $2^\circ/\text{dk}$

sabit tarama hızı ile yapıldı. X-ışınları kırınımı ile alaşımların örgü parametreleri ve faz değişimi belirlendi.



Resim 4.7. Rigaku RadB-DMAX XRD cihazı

4.5. Yüzey Morfolojisi/ Mikro Yapının İncelenmesi

4.5.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), malzemelerin şekil, boyut ve parçacıkların dizilimi (morfoloji), malzemenin yüzey özelliğini ve yapısını belirleme (topoloji), kompozisyonel farklılık, kristal yönelimi ve kusurların görüntüsünü belirleme hakkında bilgi edinilir.

4.5.2. Enerji dağılım spektroskopisi (EDX) analizi

Elde edilen alaşımların alaşım oranları Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDX) ile belirlendi. Bor elementinin atomik yarıçapı çok küçük olduğundan bor içeren alaşımların alaşımlarda bor elementi tespit edilemedi.

Mikroyapısal analizler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı. SEM analizleri ile birlikte kompozisyonel analizler EDX sistemi kullanılarak hem nokta ve bölgesel hem de elementel haritalama analizleri ile birlikte yapıldı.



Resim 4.8. LEO-EVO 40 taramalı elektron mikroskobu ve Bruker-125 eV Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy ünitesi

4.5.3. Metal mikroskobu analizi

Şekil hafızalı alaşımların mikro yapılarını incelemenin başka bir yolu da metal mikroskobu çekimleri yapmaktır. Metal mikroskobu numune üzerine bir ışın demeti gönderir ve numuneden yansıyan ışığı görüntü olarak gözlerimize veya bilgisayar ortamına yansıtır. Metal mikroskobunun kullanılmasının temel amacı metal veya alaşımların mikro yapılarını incelemektir. Özellikle metal veya alaşımlarda oluşan mikro kusurların belirlenmesinde ya da katı katı dönüşüm gösteren alaşımlarda meydana gelen tane sınırları ile fazların gözlemlenmesinde kullanılır.

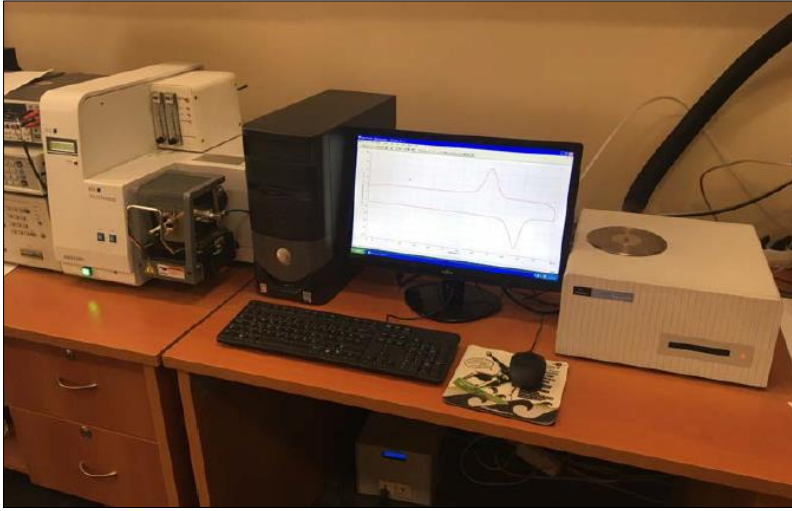
Bu çalışmada metal mikroskobu alaşımlarda meydana gelen martensit yapılar ile tane sınırlarının gözlemlenmesi amacıyla kullanıldı.

4.6. Termal Analiz Metotları

Diferansiyel taramalı kalorimetre, numune ve referans arasındaki ısı akışı farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen bir termal ölçüm yöntemi olarak tanımlanabilir. DSC, numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen ya da uzaklaşan ısı farkı, sıcaklığa veya zamana bağlı olarak bulunur.

DSC ölçüm yöntemi şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklıkları olan austenit başlangıç (A_s), austenit bitiş (A_f) ve martensit başlangıç (M_s) ile martensit bitiş (M_f) sıcaklıklarının tespit edilmesinde en yaygın ve güvenilir ölçüm yöntemidir. Bu yöntem malzeme herhangi bir basınç veya gerilim altında değilken dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesini sağlar.

Bu çalışmada alaşımları ısıtma işlemi uyguladıktan sonra 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk ve 25 °C/dk ısıtma hızıyla, 100 ml/dk azot gazı akışı altında DSC ölçümleri alındı.



Resim 4.9. Perkin Elmer Pyris 6 DSC Cihazı

4.7. Termodinamik Hesaplamalar

Termodinamik hesaplamalar şekil hafızalı alaşımlar ile ilgili teorik bilgilerin elde edilmesinde kullanılır. Bu yöntemler arasında hacimsel serbest enerji değişimi ve katı katı faz dönüşümleri gerçekleşirken gerekli aktivasyon enerjilerinin hesabı en fazla kullanılan yöntemlerdir.

4.7.1. Austenit ve martensit dönüşümlerin hacimsel serbest enerji değişimi

Denge dönüşüm sıcaklığı T_0 olduğu zaman, austenit fazdan martensit faza serbest enerji değişimi

$$\Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S = 0 \quad (4.2)$$

Olarak ifade edilir. Burada sırasıyla, ΔG serbest enerji, ΔH entalpi, ΔS entropi değişimidir.

$$\Delta S_{M \rightarrow A} = \Delta H_{M \rightarrow A} / T_0 \quad (4.3)$$

$$\Delta S_{A \rightarrow M} = \Delta H_{A \rightarrow M} / T_0 \quad (4.4)$$

Burada $T_0 = (A_f + M_s) / 2$ 'ye eşittir [99, 100].

Martensit dönüşüm pik sıcaklığında (M_p) Gibbs serbest enerjisi değişimi

$$\Delta G = \Delta H - M_p \Delta S < 0 \quad (4.5)$$

şeklindedir. Denklem 4 ve Denklem 5' in birleşiminden

$$\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_0} \quad (4.6)$$

Gibbs serbest enerjisi hesaplanır. Burada ΔT soğutma esnasında ($T_0 - M_p$) değerine sahiptir. ΔH ise soğutma anındaki entalpi değeridir.

4.7.2. Alaşımların aktivasyon enerjisi

Dönüşüm aktivasyon enerjisi hesabı için, değişik ısıtma hızlarıyla alınan DSC eğrilerinden faydalanarak Kissinger [99] ve Ozawa metodu [100] kullanıldı. Kissinger eğrisi için kullanılan denklem;

$$\frac{d \ln(\beta / T_p^2)}{d \ln(1/T_p)} = - \frac{E_a}{R} \quad (4.7)$$

Ozawa eğrisi için kullanılan denklem ise;

$$\Delta E_a \cong -2,19R \frac{d \log \alpha}{d (1/T_p)} \quad (4.8)$$

Burada R genel gaz sabiti ($R=8,314$ J/mol), E_a kristalizasyon aktivasyon enerjisi, α ısıtma hızı oranı, DSC eğrisinde dönüşüm esnasındaki maksimum pike karşılık gelen sıcaklık T_p dir.

Laboratuvarımızda üretilen alaşımların aktivasyon enerjilerinin hesaplanması amacıyla her alaşım için ayrı ayrı (5, 10, 15, 20 ve 25) °C/dk) ısıtma hızları azot gazı atmosferinde altında DSC ölçümleri alındı.

4.8. Manyetik Ölçümler

Şekil hafızalı alaşımların geçiş sıcaklıklarını belirlemenin bir diğer yolu da elektriksel ve manyetik ölçümlerdir. Bu tez çalışmasında elektriksel ve manyetik ölçümler Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) ve ona bağlı olan aparat Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) ile yapılmıştır. Manyetik ölçümler sabit manyetik alan içerisinde sıcaklığın değişimine karşı manyetik momentlerin ölçümü (M-T) ve belirlenen sabit sıcaklık altında -9 T ile +9 T arasında ki manyetik alan altında mıknatıslanma durumları incelenmiştir. Yapılan her iki ölçüm ile alaşımların geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Elektriksel ölçümler PPMS cihazı ile yapılmıştır. Elektriksel ölçümler değişen sıcaklığa karşı alaşımların göstermiş olduğu direnç değişimlerine dayanır. Bu yöntem ile de austenit ve martensit geçiş sıcaklıkları belirlenebilir.



Resim 4.10. Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) cihazı

5. BULGULAR

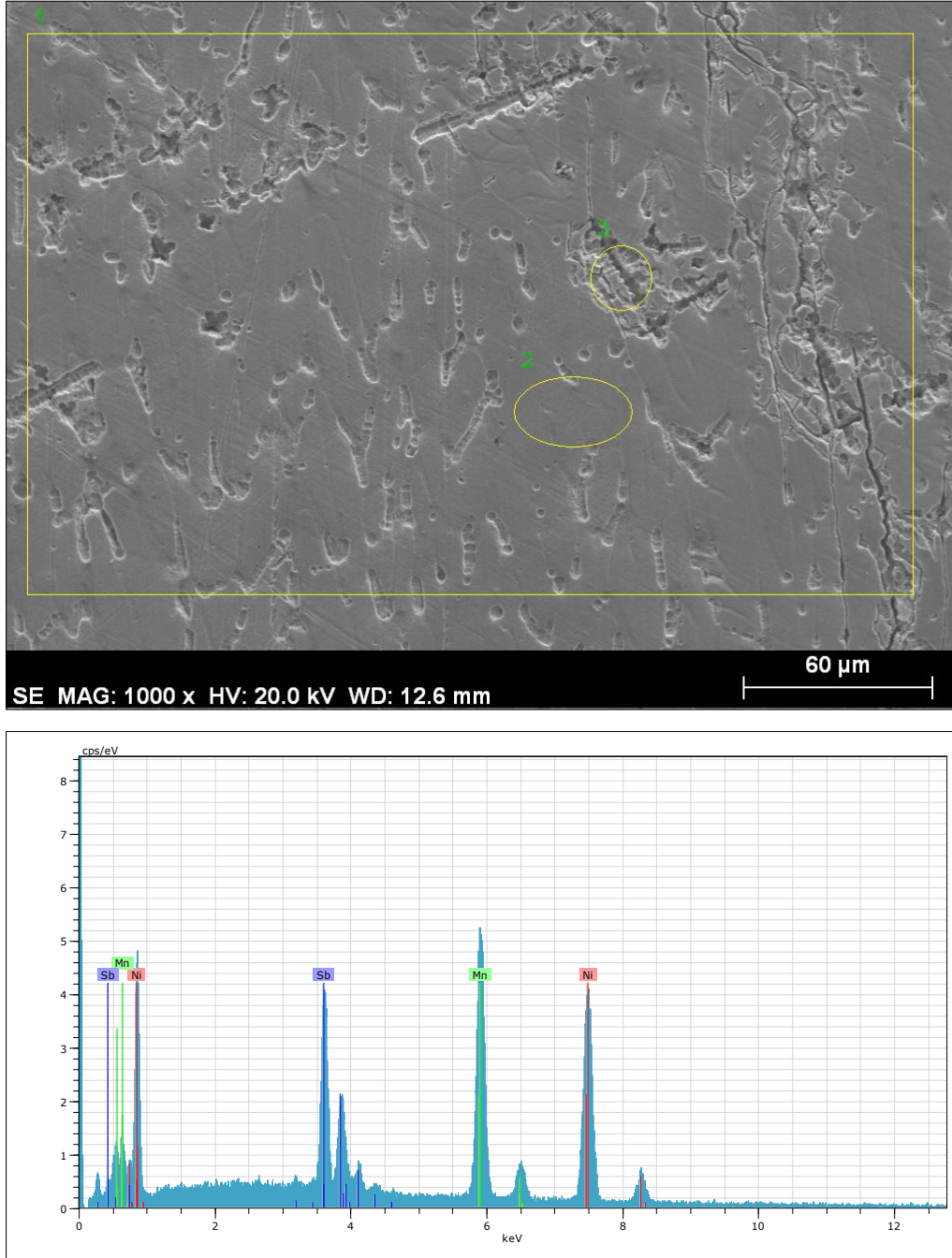
5.1. SEM-EDX Analizi

SEM-EDX ölçümleri için kesimleri yapılan numuneler kesim sırasında oluşan zordan kaynaklı atomik yapıdaki bozulmaların giderilmesi maksadıyla ikinci bir ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlemi tamamlanan numuneler bakalit kalıba alınmıştır. Bakalite alınan parçaların görüntüsü çekilecek yüzeyleri önce zımparalanmış daha sonrada mikro yapıların daha rahat gözlenebilmesi ve zımpara sırasında oluşan çiziklerin giderilebilmesi için parlatılmıştır. Parlatma işleminin ardından SEM görüntülerinde martensit yapıların tespit edilebilmesi amacıyla 75ml HCl, 75 ml etanol ve 10 ml saf su ile dağlama çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti her bir numunenin üzerine 10 saniye uygulanmıştır. Dağlaması yapılan numunelerin SEM görüntüleri farklı büyütme oranlarında ve numunenin farklı bölgelerinden alınmıştır. Teorik olarak hesaplanan ağırlıkça ve atomikçe yüzde oranlarının, alaşımlar üretildikten ve ısıl işleme tabi tutulduktan sonraki varsa değişimlerini tespit etmek amacıyla numune üzerinden en az üç farklı bölgeden EDX spektrumları alınmıştır. Farklı bölgelerden elde edilen sonuçların ortalaması alınarak genel bir tablo oluşturuldu. Alaşım içerisinde yer alan bor elementinin atom numarası kullanılan SEM-EDX analiz cihazının tarama yapabileceği en düşük değerden daha küçük olması sebebiyle tespit edilemedi. Bu yüzden elde edilen değerler standardize edildiğinde sapmalar gözlemlenmiştir. Bor katkısı yapılmadan hazırlanan alaşımlar incelendiğinde alaşımlar üretilmeden önce hesaplanan oranlara çok yakın değerler elde edildiği görülmüştür. Bor katkılanmış numunelerin oranları belirlenirken elde edilen EDX spektrum sonuçlarına ağırlıkça yüzde oranında tespit edilemeyen bor elementi miktarı kadar alaşımı oluşturan diğer elementlerin miktarına eklenmiş ve değerler teorik olarak hesaplanmıştır.

Alaşımların EDX spektrum ölçüm sonuçları ile dökümden önce belirlenen oranlar karşılaştırıldığında yüzde ağırlıkça ve yüzde atomikçe değerlerinin farklı çıktığı görülmektedir. Böyle bir farklılığın çıkmasının sebebi numunelerin elde edilmesi sırasında ortaya çıkan az miktarda da olsa oksitlenme ve ergitme sisteminden kaynaklı cüruf oluşumudur. Her ne kadar ergitme işlemi başlamadan önce, ergitme fırınının içerisi vakum ile oksijenden arındırılmış ve fırın ünitesinin içerisine spektroskopik argon gazı basılmış olsa da az miktarda oksitlenme ve cüruf oluşumu meydana gelmektedir. Bu durum ergitme

öncesinde hesaplanan element oranları ile ergitme sonrası elde edilen ölçüm sonuçlarının aynı çıkmamasına neden olmuştur.

5.1.1. B0



Şekil 5.1. B0 numunesine ait EDX fotoğrafı

Çizelge 5.1. B0 numunesine ait EDX sonuçları

1				
El AN Series un. C norm. C Atom. C Error				
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]				

Mn 25 K-series	28.85	31.57	37.74	0.8
Ni 28 K-series	39.98	43.74	48.94	1.1
Sb 51 L-series	22.57	24.69	13.32	0.7

Total: 91.40 100.00 100.00				
2				
El AN Series un. C norm. C Atom. C Error				
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]				

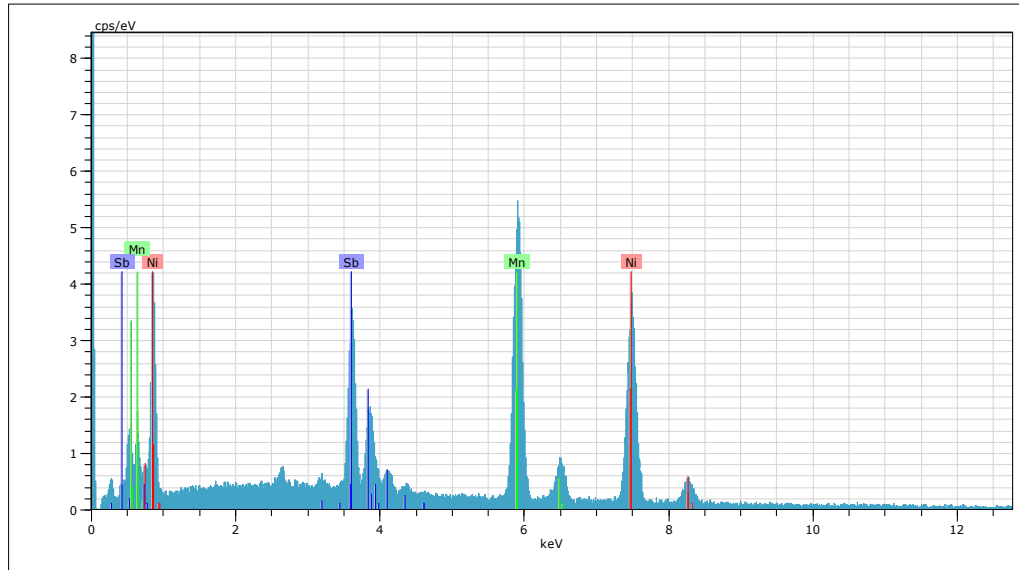
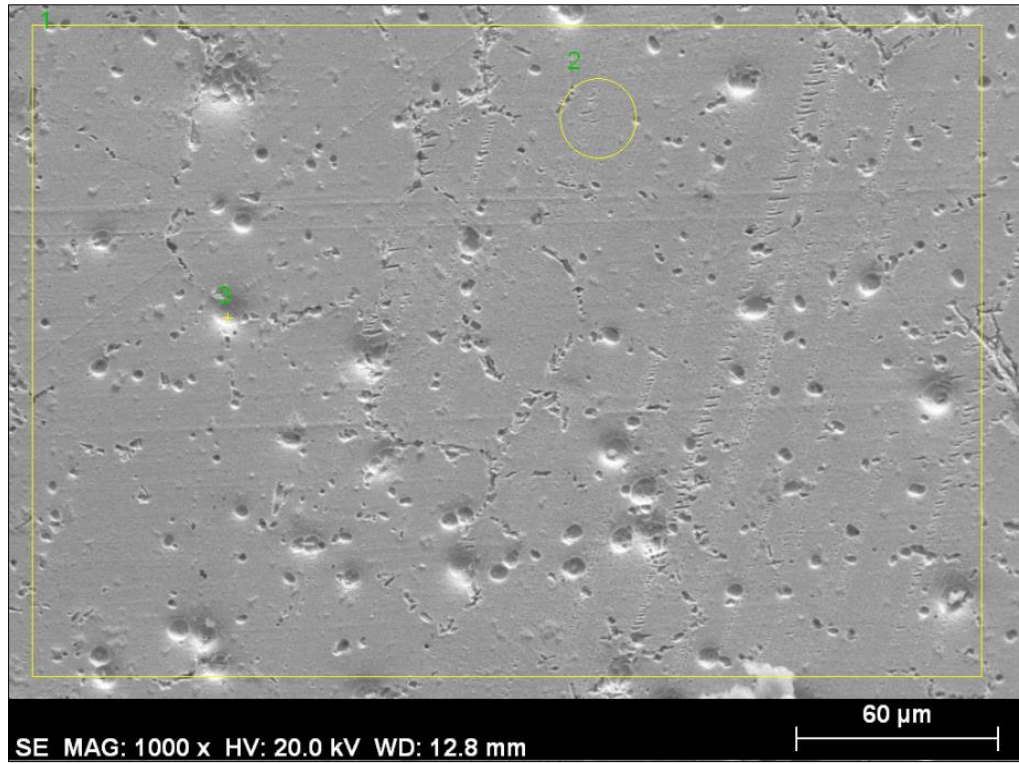
Mn 25 K-series	32.00	34.97	41.26	0.9
Ni 28 K-series	38.61	42.20	46.59	1.1
Sb 51 L-series	20.88	22.83	12.15	0.7

Total: 91.49 100.00 100.00				
3				
El AN Series un. C norm. C Atom. C Error				
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]				

Mn 25 K-series	29.37	33.97	40.32	0.8
Ni 28 K-series	36.54	42.26	46.95	1.1
Sb 51 L-series	20.55	23.77	12.73	0.7

Total: 86.46 100.00 100.00				

5.1.2. B1



Şekil 5.2. B1 numunesine ait EDX fotoğrafı

Çizelge 5.2. B1 numunesine ait EDX sonuçları

1				
El AN Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]

Mn 25 K-series	33.54	38.42	45.10	1.0
Ni 28 K-series	34.16	39.13	43.00	1.0
Sb 51 L-series	19.60	22.45	11.89	0.6

Total: 87.29 100.00 100.00				
2				
El AN Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]

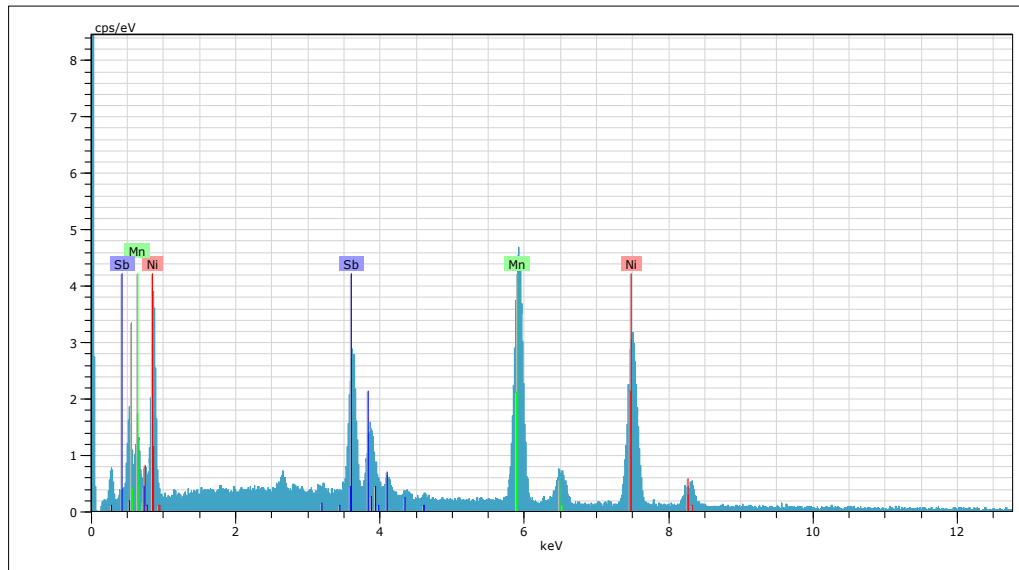
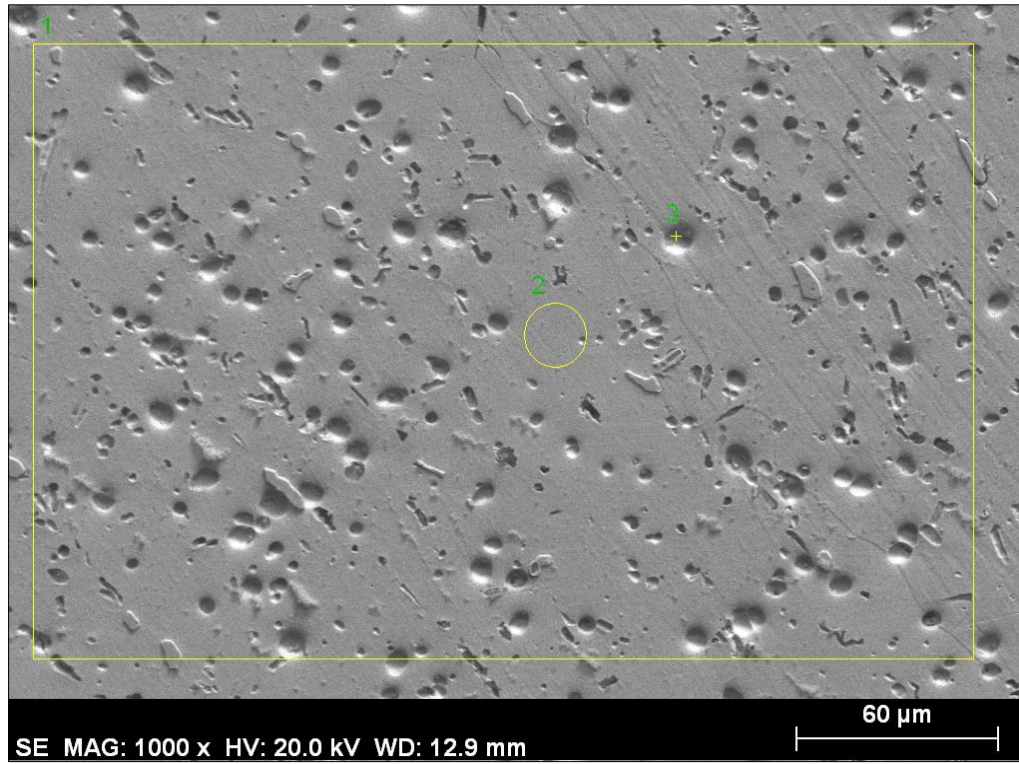
Mn 25 K-series	31.05	36.58	43.62	0.9
Ni 28 K-series	32.67	38.48	42.96	0.9
Sb 51 L-series	21.17	24.94	13.42	0.7

Total: 84.89 100.00 100.00				
3				
El AN Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]

Mn 25 K-series	30.40	36.57	43.26	0.9
Ni 28 K-series	33.19	39.92	44.20	1.0
Sb 51 L-series	19.54	23.50	12.54	0.6

Total: 83.13 100.00 100.00				

5.1.3. B2



Şekil 5.3. B2 numunesine ait EDX fotoğrafı

Çizelge 5.3. B2 numunesine ait EDX sonuçları

1				
El AN Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]				

Mn 25 K-series	32.32	38.15	45.12	0.9
Ni 28 K-series	32.34	38.17	42.25	0.9
Sb 51 L-series	20.06	23.67	12.63	0.6

Total: 84.72 100.00 100.0				
2				
El AN Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]				

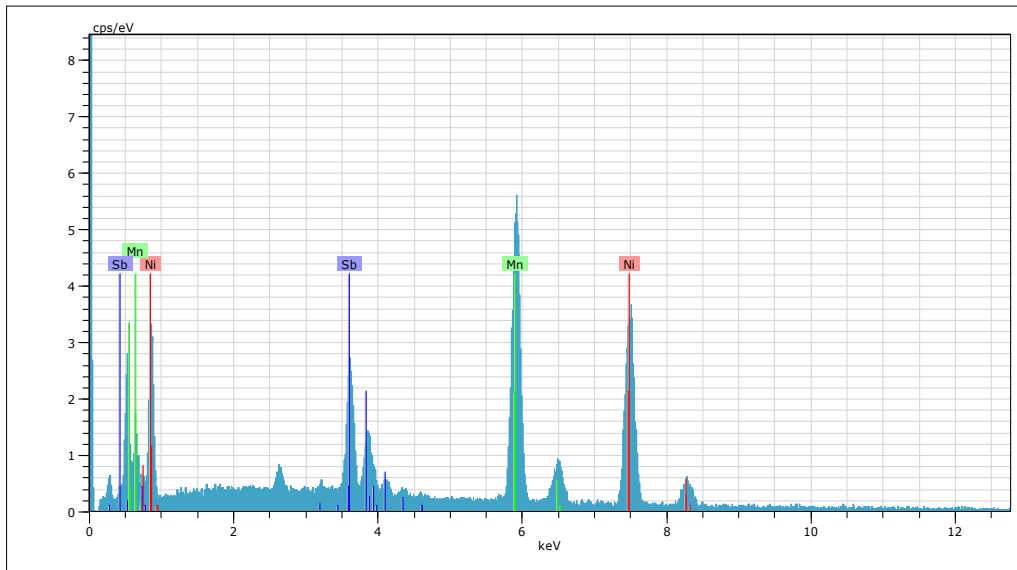
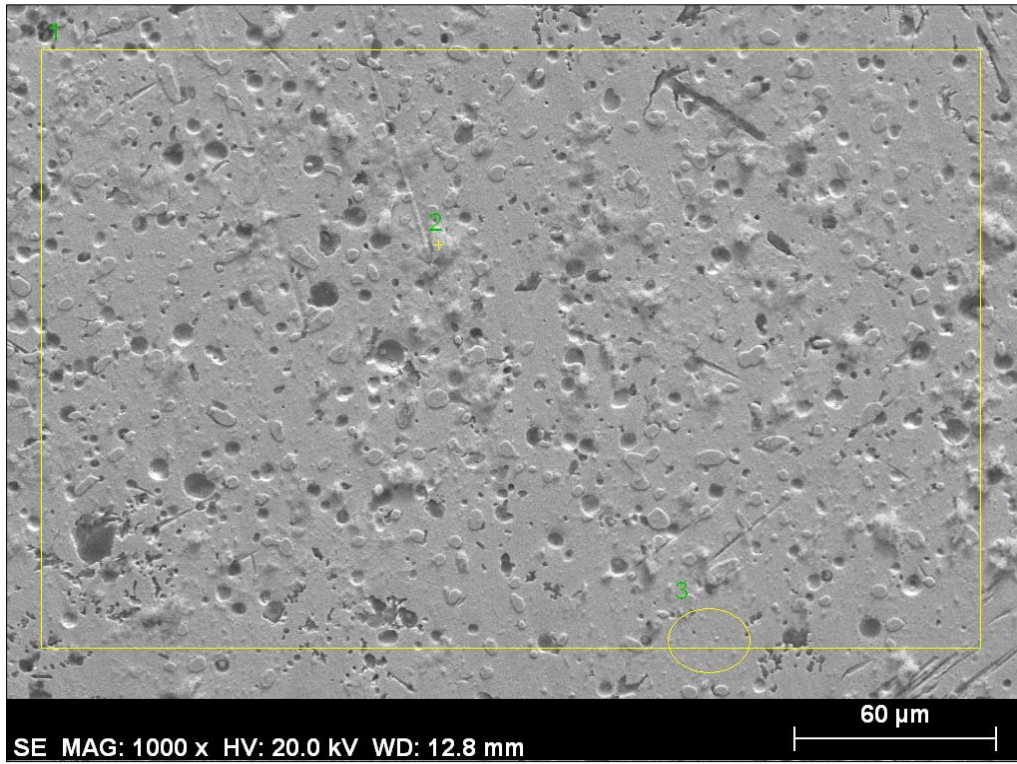
Mn 25 K-series	32.39	37.17	43.88	0.9
Ni 28 K-series	34.49	39.58	43.73	1.0
Sb 51 L-series	20.27	23.26	12.39	0.6

Total: 87.15 100.00 100.00				
3				
El AN Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]				

Mn 25 K-series	34.17	42.36	48.95	1.0
Ni 28 K-series	30.24	37.49	40.55	0.9
Sb 51 L-series	16.25	20.14	10.50	0.5

Total: 80.66 100.00 100.00				

5.1.4. B3



Şekil 5.4. B3 numunesine ait EDX fotoğrafı

Çizelge 5.4. B3 numunesine ait EDX sonuçları

1				
El AN Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]				

Mn 25 K-series	33.16	42.00	47.34	0.9
Ni 28 K-series	33.45	42.37	44.70	1.0
Sb 51 L-series	12.35	15.64	7.95	0.4

Total: 78.96 100.00 100.00				
2				
El AN Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]				

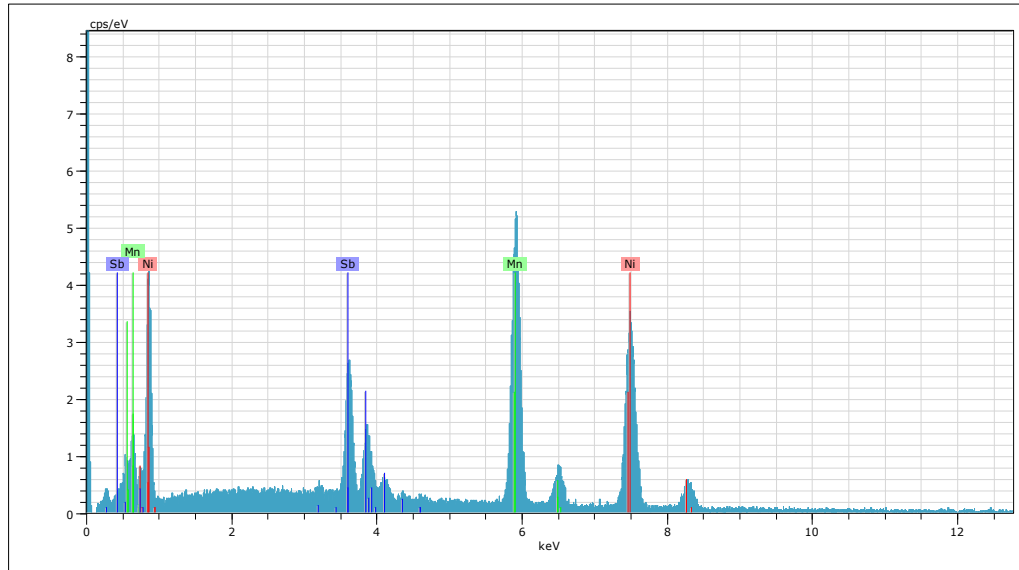
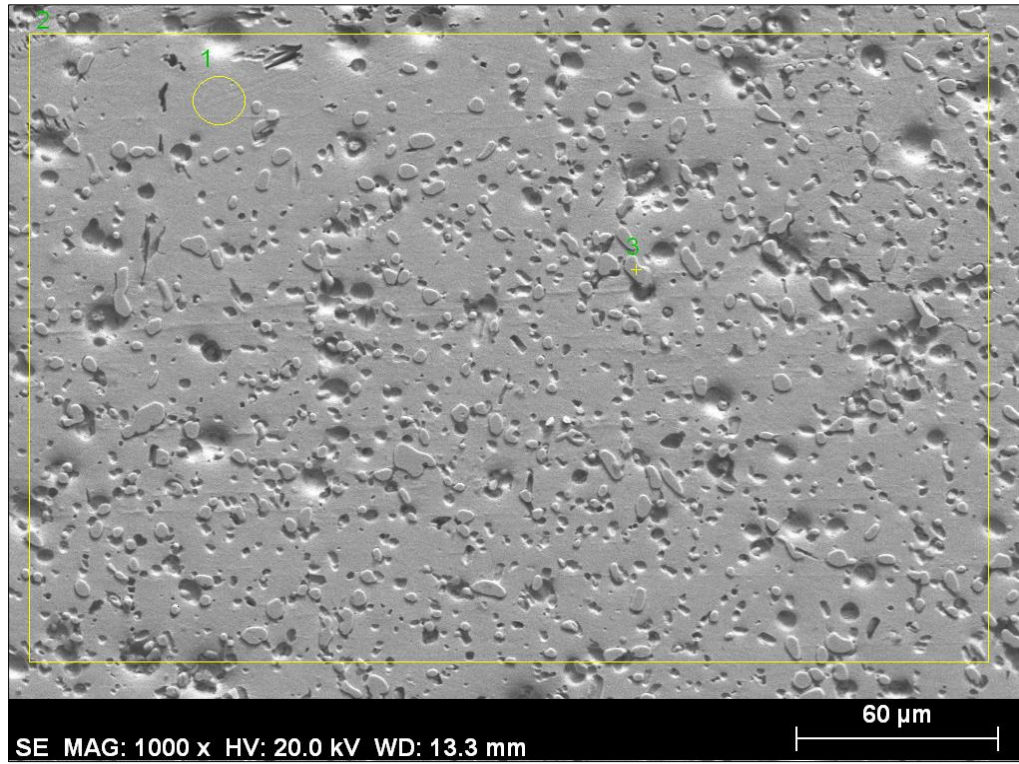
Mn 25 K-series	37.60	54.88	60.73	1.1
Ni 28 K-series	21.38	31.20	32.31	0.7
Sb 51 L-series	9.54	13.92	6.95	0.3

Total: 68.52 100.00 100.00				
3				
El AN Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]				

Mn 25 K-series	33.53	39.73	45.72	1.0
Ni 28 K-series	34.78	41.21	44.39	1.0
Sb 51 L-series	16.09	19.06	9.90	0.5

Total: 84.39 100.00 100.00				

5.1.5. B4



Şekil 5.5. B4 numunesine ait EDX fotoğrafı

Çizelge 5.5. B4 numunesine ait EDX sonuçları

1				
El AN Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]				

Mn 25 K-series	34.08	39.86	45.95	1.0
Ni 28 K-series	34.82	40.73	43.95	1.0
Sb 51 L-series	16.60	19.41	10.10	0.5

Total: 85.50 100.00 100.00				
2				
El AN Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]				

Mn 25 K-series	32.95	38.56	44.24	0.9
Ni 28 K-series	36.79	43.06	46.24	1.1
Sb 51 L-series	15.70	18.38	9.51	0.5

Total: 85.44 100.00 100.00				
3				
El AN Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]				

Mn 25 K-series	28.14	33.63	35.36	0.8
Ni 28 K-series	54.40	65.00	63.98	1.5
Sb 51 L-series	1.15	1.38	0.65	0.1

Total: 83.70 100.00 100.00				

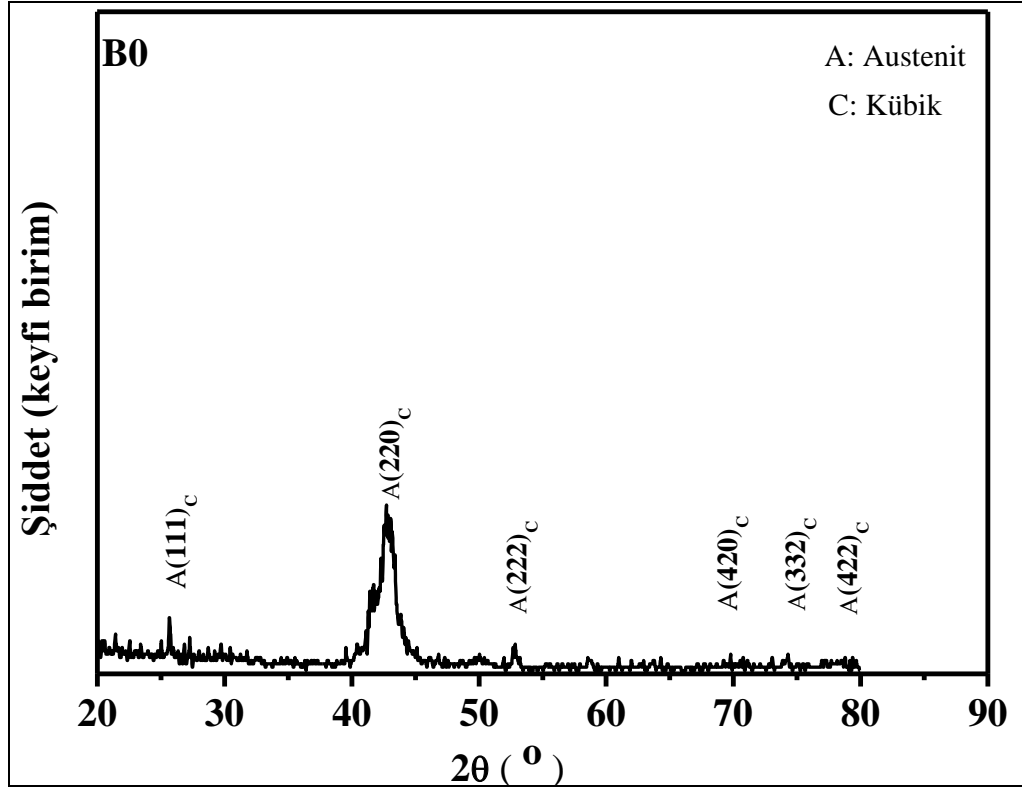
Çizelge 5.6. NiMnSbB alaşımına ait EDX sonuçlarından elde edilen element oranları

Alaşım	Bölge	Ni	Mn	Sb	B	Ni	Mn	Sb	B
		(% ağırlık)				(% atomik)			
B0	1.	43,74	31,57	24,69	0	48,94	37,74	13,32	0
	2.	42,20	34,97	22,83	0	46,59	41,26	12,15	0
	3.	42,26	33,97	23,77	0	46,95	40,32	12,73	0
	Ort.	42,73	33,50	23,76	0	47,49	39,77	12,73	0
B1	1.	39,13	38,42	22,45	-	43,00	45,10	11,89	-
	2.	38,48	36,58	24,94	-	42,96	43,62	13,42	-
	3.	39,92	36,57	23,77	-	44,20	43,26	12,54	-
	Ort.	39,17	37,19	23,72	-	43,38	43,99	12,61	-
B2	1.	38,17	38,15	23,67	-	42,25	45,12	12,63	-
	2.	39,58	37,17	23,26	-	43,73	43,88	12,39	-
	3.	37,49	42,36	20,14	-	40,55	48,95	10,50	-
	Ort.	38,41	39,22	22,35	-	42,17	45,98	11,84	-
B3	1.	42,37	42,00	15,64	-	44,70	47,34	7,95	-
	2.	31,20	54,80	13,92	-	32,62	60,73	6,95	-
	3.	41,21	39,73	19,06	-	45,72	44,39	9,90	-
	Ort.	38,26	45,51	16,20	-	41,01	50,82	8,26	-
B4	1.	40,73	39,86	19,41	-	43,95	45,95	10,10	-
	2.	43,06	38,56	18,38	-	46,24	44,24	9,51	-
	3.	65,00	33,63	1,38	-	63,98	35,36	0,65	-
	Ort.	49,5	37,35	13,05	-	51,39	41,85	6,75	-

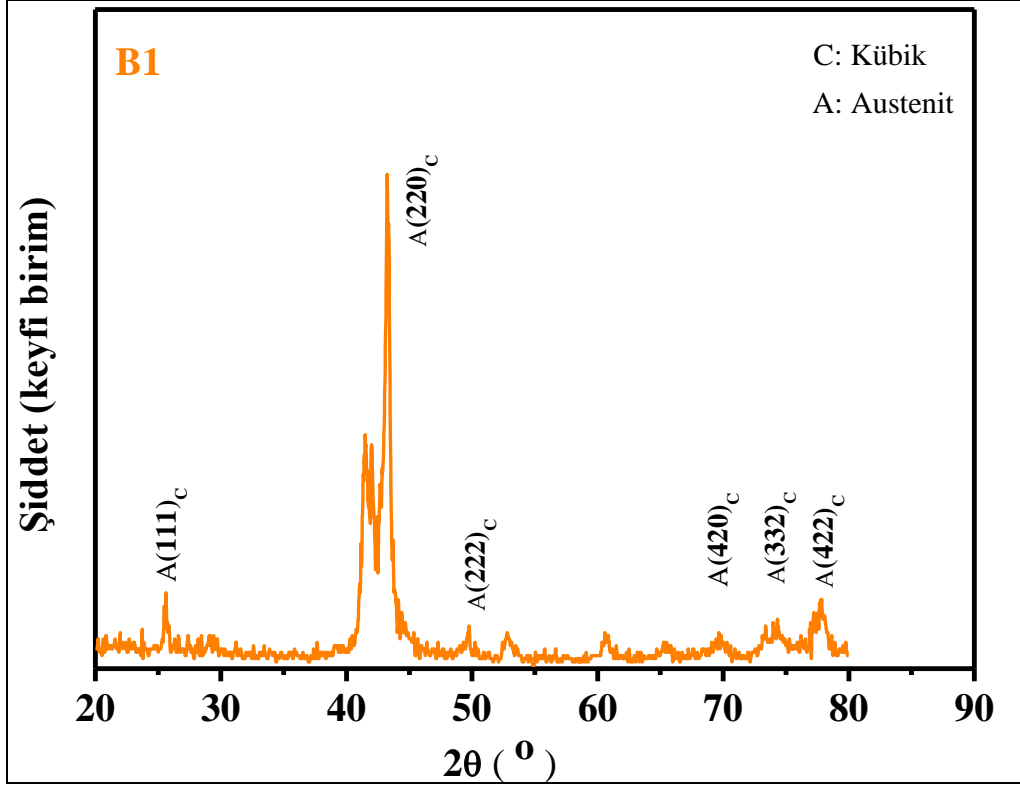
5.2. X-Işın Analizleri

XRD ölçümleri tüm alaşımlar için oda sıcaklığında yapılmıştır. Ölçümler sonucunda B0 ve B1 numunelerinin oda sıcaklığında austenite fazında, diğer numunelerin martensit fazında olduğu görülmüştür. B0 ve B1 numuneleri kübik $L2_1$ yapısında ve $Fm3m$ uzay grubundadır. Bor katkısı $x=2$ ve üzerine çıktığında alaşımların kristal yapısının kübik fazdan ortorombik faza geçtiği gözlemlenmiştir. XRD grafikleri incelendiğinde B4 numunesinden elde edilen piklerin yoğunluklarının önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Bu durum B4 numunesinin çok fazlı yapıya sahip olduğunu gösterir. Antimon ve borun atomik yarıçapları

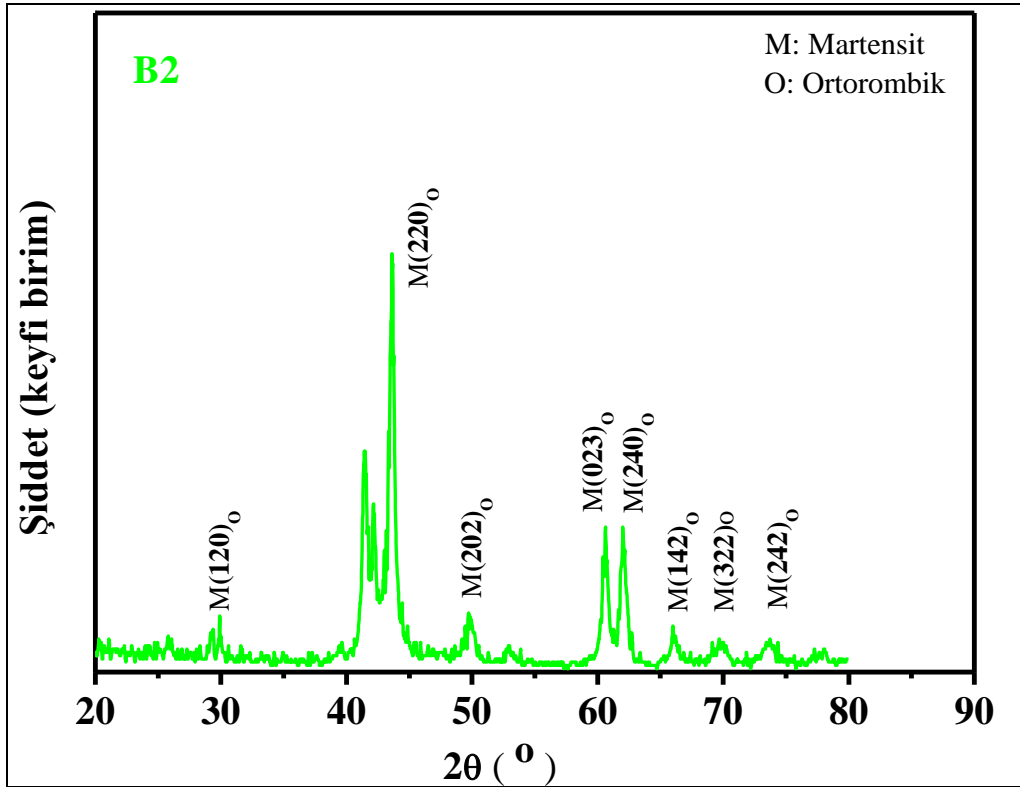
karşılaştırıldığında, antimonun yarıçapının bordan daha büyük olduğu görülür. Bu yüzden antimon ve bordan oluşan yapılarda bor miktarı arttıkça numunenin a parametresi de küçüğe olsa artar. Antimon ve bordan oluşan alaşım sistemimiz incelendiğinde açıkça görülmektedir ki bor atomları antimon atomlarının yerini almak yerine ara yerleri işgal etmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda Ni-Mn-Sb-B alaşımlarının yüksek sıcaklık fazında kübik L2₁ yapısında ve uzay grubunun *Fm3m* olduğu, düşük sıcaklık fazında ise ortorombik kristal yapısına ve 4O süper yapısına sahip olduğu belirtilmiştir. XRD ölçüm sonuçlarımız incelendiğinde daha önce yapılan çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmektedir. [101-104]. Numunelerden elde edilen sonuçlar Şekil 5.6 - 5.11’ de verilmiştir. XRD ölçüm sonuçlarına ait veriler Çizelge 5.2’ de verilmiştir.



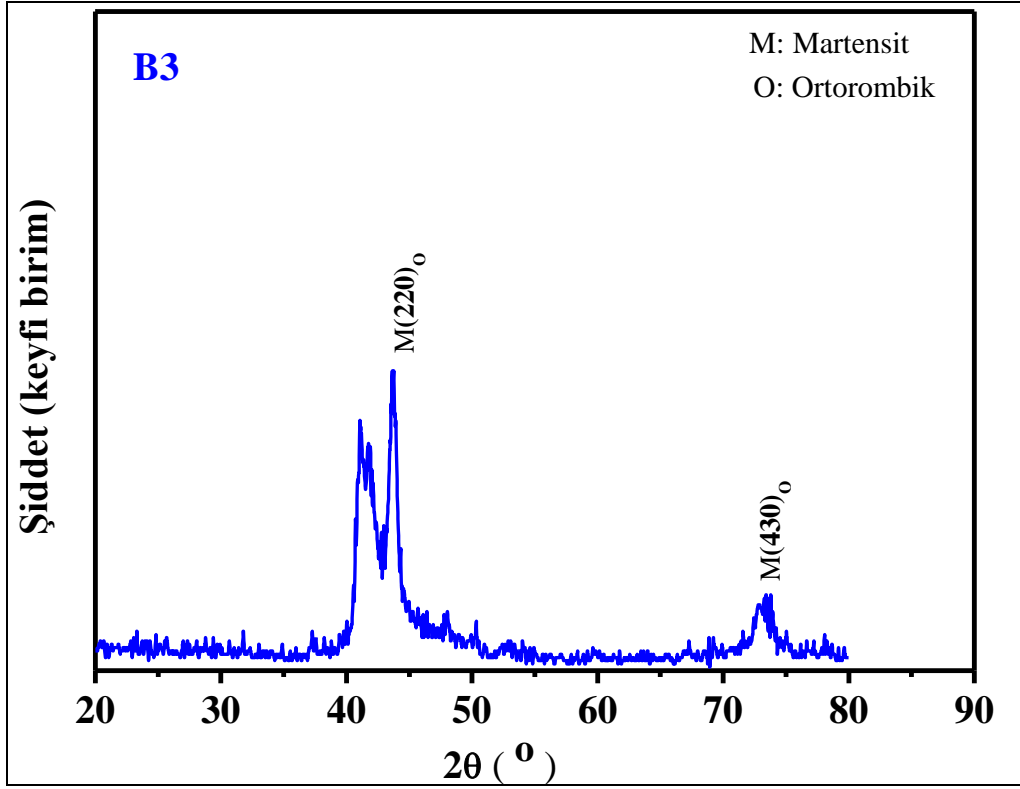
Şekil 5.6. B0 numunesi XRD ölçümü



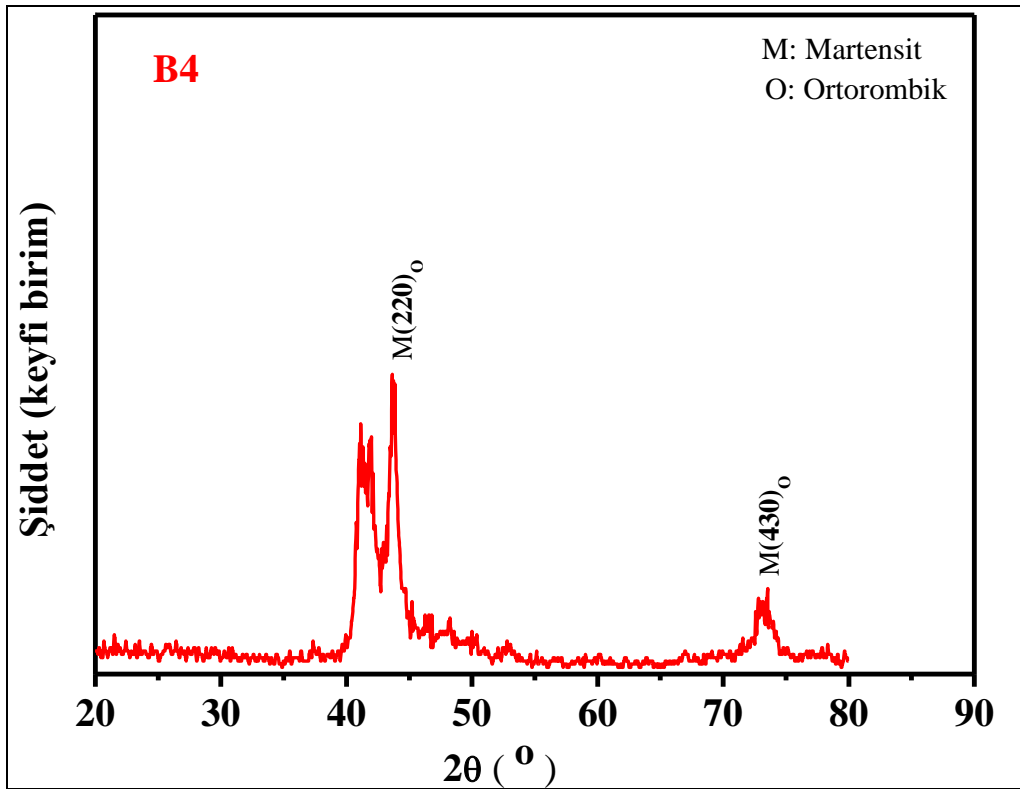
Şekil 5.7. B1 numunesi XRD ölçümü



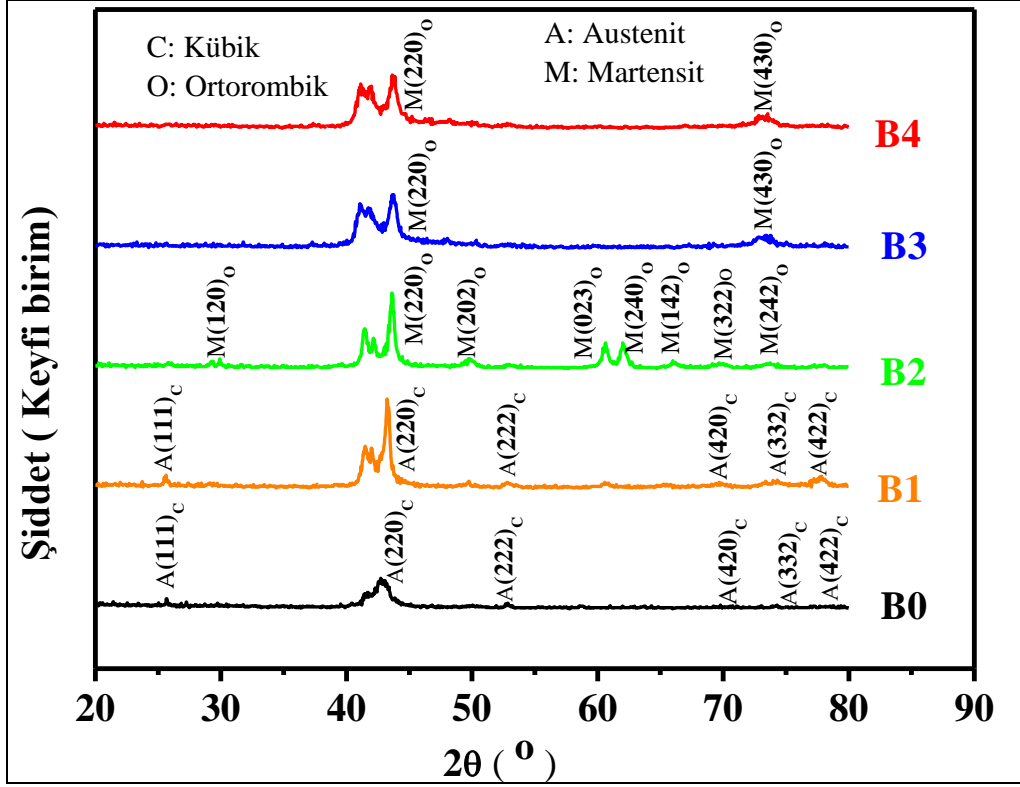
Şekil 5.8. B2 numunesi XRD ölçümü



Şekil 5.9. B3 numunesi XRD ölçümü



Şekil 5.10. B4 numunesi XRD ölçümü



Şekil 5.11. Alaşımların XRD ölçüm sonuçları

Çizelge 5.7. Ni₄₆Mn₄₁Sb_{13-x}B_x (x = 0, 1, 2, 3 ve 4) alaşımlarının kristal yapı analizi

	Simetri	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
SB0	Kübik	5.9815	-	-	214.00
SB1	Kübik	6.0169	-	-	217.84
SB2	Ortorombik	5.3282	7.2099	5.0584	194.32
SB3	Ortorombik	11.2061	4.3927	2.3424	115.30
SB4	Ortorombik	19.1313	4.4136	4.2454	358.47

5.3. Metal Mikroskobu Ölçümleri

Ni₄₆Mn₄₁Sb_{13-x}B_x alaışımının mikro yapısının incelenmesi amacıyla metal mikroskobu çekimleri yapılmıştır. Çekimler yapılmadan önce tüm numuneler yüzeylerinin temizlenmesi amacıyla çeşitli tane büyüklüğündeki zımparalar ile zımparalanmıştır. Zımparalama sonrası oluşan mikro boyuttaki çiziklerin yok edilmesi ve numunelerin yüzeylerinin pürüzsüz hale getirilmesi amacıyla alaşımlar parlatma cihazı yardımıyla parlatılmıştır.

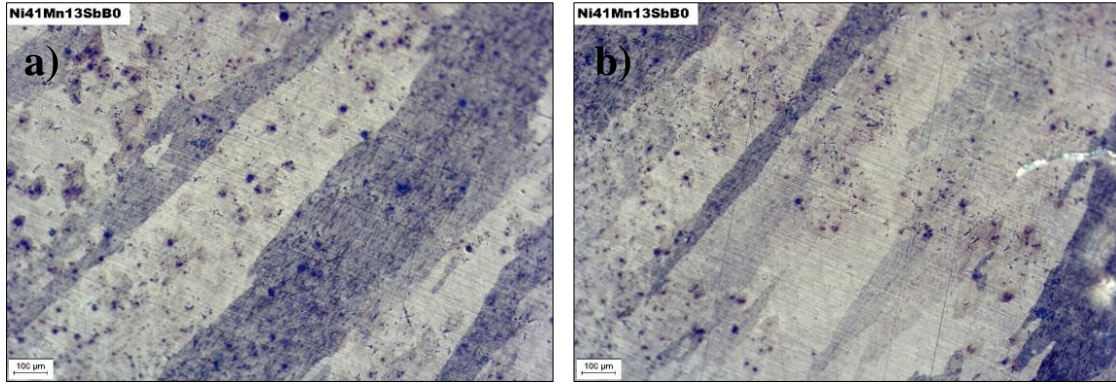
Parlatma işlemi yapılırken alaşımlar belli aralıklarla mikroskop altında incelenmiş ve mikro düzeyde oluşan çizikler ve pürüzlerin tamamıyla giderilip giderilmediği kontrol edilmiştir. Zımparalama sonrası oluşan çizikler ve numune üzerindeki pürüzlerin tamamıyla temizlendiği anlaşıldıktan sonra, parlatma sırasında meydana gelen kirlilikler alkol yardımı ile temizlenmiştir. Zımparalama ve parlatma işlemleri tamamlanan numunelere dağlama işlemi uygulanmıştır.

Dağlama yapılmasının sebebi metal mikroskobu altında numunelerin çekimleri yapıldığında, numunede meydana gelen martensit yapılar ile tane sınırlarının rahat bir şekilde gözlemlenmesini sağlamaktır. Bu çalışmada alaşımların dağlanması işleminde kral suyu kullanılmıştır. Alaşımlar kral suyu içerisine daldırılmış ve çözelti içerisinde 20 s bekletilmiştir. Bekleme sonrası alaşım üzerindeki çözelti kalıntıları saf su yardımıyla temizlenmiştir. Temizleme işlemi sonrası çekime hazır hale gelen alaşımların metal mikroskobunda 50x, 100x, 200x ve 500x büyütme altında çekimleri yapılmıştır.

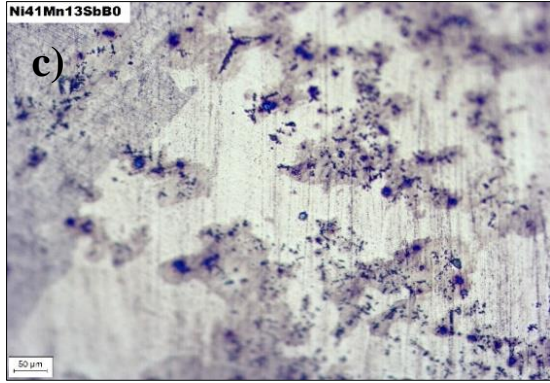
Çekimleri yapılan alaşımlar incelendiğinde bor katkısız B0 numunesinin 50x büyütme altındaki görüntüsünde martensit yapılar gözlemlenmeye başlamıştır. Martensit yapıların belirgin bir şekilde gözlemlendiği çekim B1 numunesinin 100x, 200x ve 500x büyütme altındaki çekimleridir. B1 numunesinin 500x büyütme altında alınan görüntüsü incelendiğinde diğer bölgelere göre daha açık renkli olan kısımlar numunenin martensit yapılarıdır.

Yine B2 numunesinin 500x büyütme altında alınan görüntüsünde de martensit yapılar açık bir şekilde görülmektedir. B3 ve B4 numuneleri incelendiğinde artan bor katkısı ile beraber martensit yapıların gözlemlenmesi zorlaşmaktadır.

5.3.1. B0 numunesi

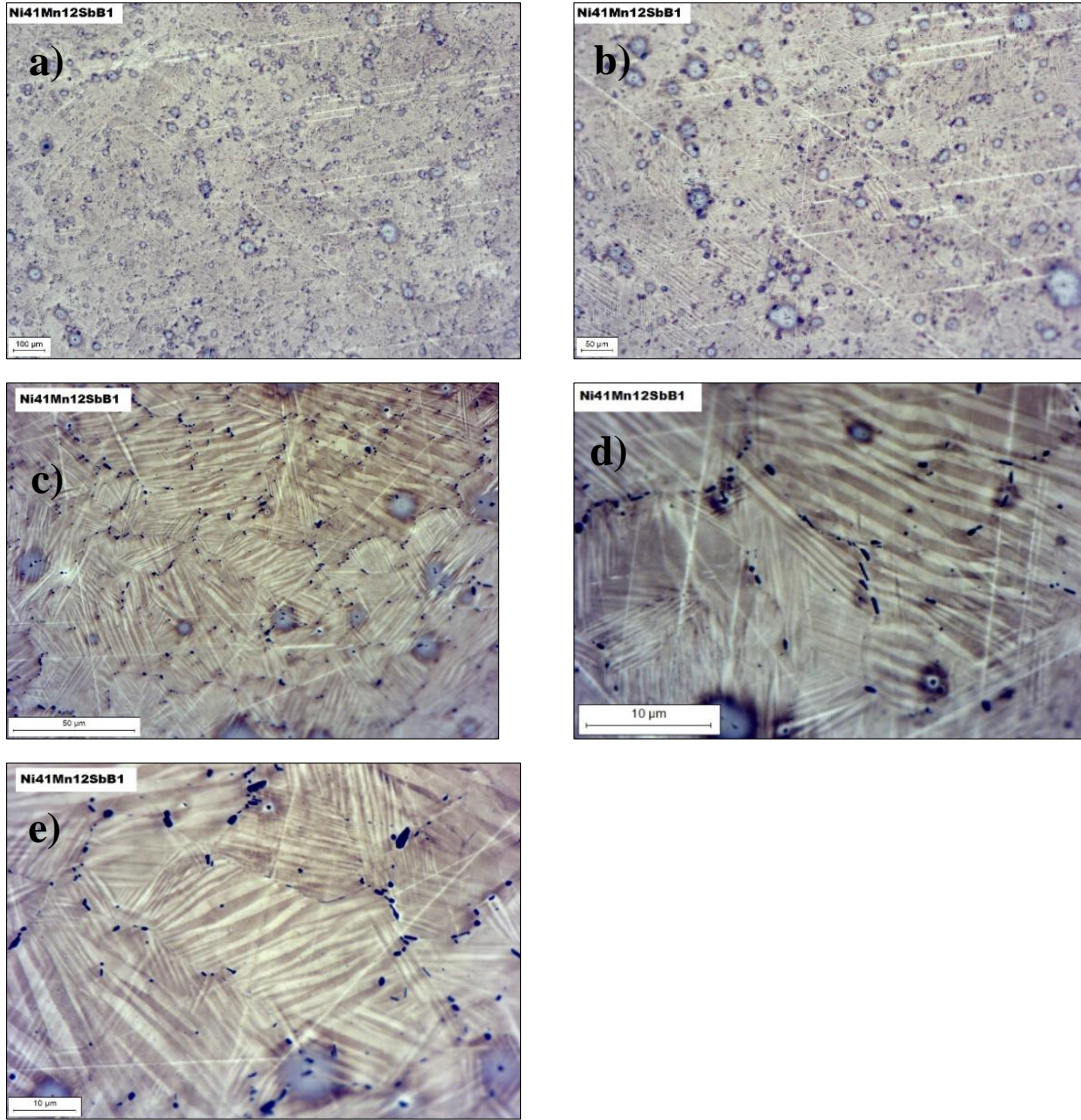


Resim 5.1. a) ve b) 50x büyütme altında B0 numunesinin farklı bölgelerinden alınan görüntüler



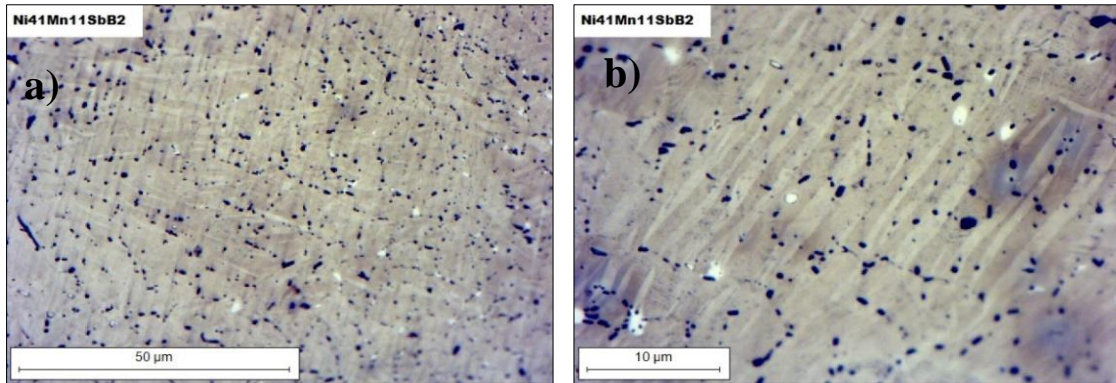
Resim 5.1. (devam) c) 100x büyütme altında alınan görüntü

5.3.2. B1 numunesi



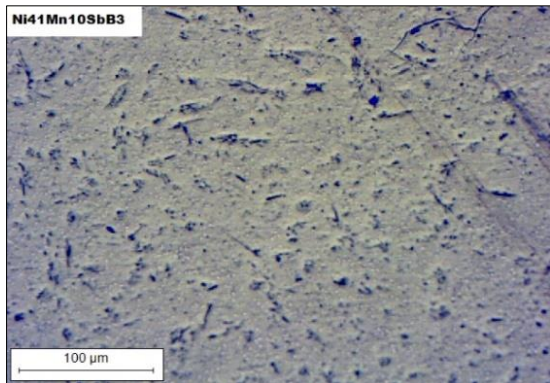
Resim 5.2. a) 50x büyütme, b) 100x büyütme, c) 200x büyütme, d) ve e) 500x büyütme altında B1 numunesinden alınan görüntüler

5.3.3. B2 numunesi



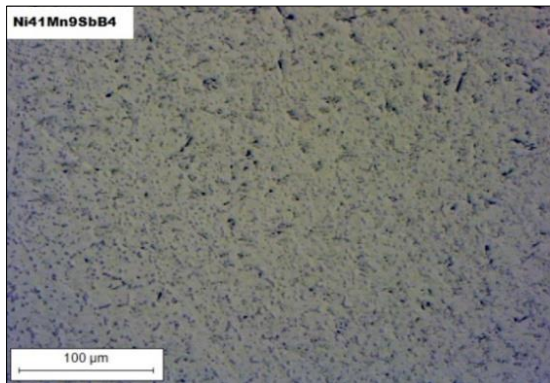
Resim 5.3. a) 200x büyütme ve b) 500x büyütme altında B2 numunesinden alınan görüntüler

5.3.4. B3 numunesi



Resim 5.4. 500x büyütme altında B3 numunesinden alınan görüntü

5.3.5. B4 numunesi



Resim 5.5. 500x büyütme altında B4 numunesinden alınan görüntü

5.4. DSC Ölçümleri

Ark ergitme yöntemi kullanılarak ürettiğimiz alaşımların martensit (M_s , M_f) ve austenit (A_s , A_f) dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için Diferansiyel Termal Kalorimetre (DSC) cihazı kullanıldı ve ölçümler farklı ısıtma hızlarında azot gazı atmosferinde alındı. Dönüşüm sıcaklıklarından martensit dönüşüm sıcaklığı (T_m) denklemi ile hesaplanır (Cong ve diğerleri, 2008).

$$T_m = \frac{M_s + M_f + A_s + A_f}{4} \quad (5.1)$$

Bu çalışmada numunenin dönüşüm sıcaklıkları incelendi. Ayrıca alaşımlardaki elementlerin % ağırlık oranlarının da dönüşüm sıcaklıkları üzerinde meydana getirdiği değişimler araştırıldı.

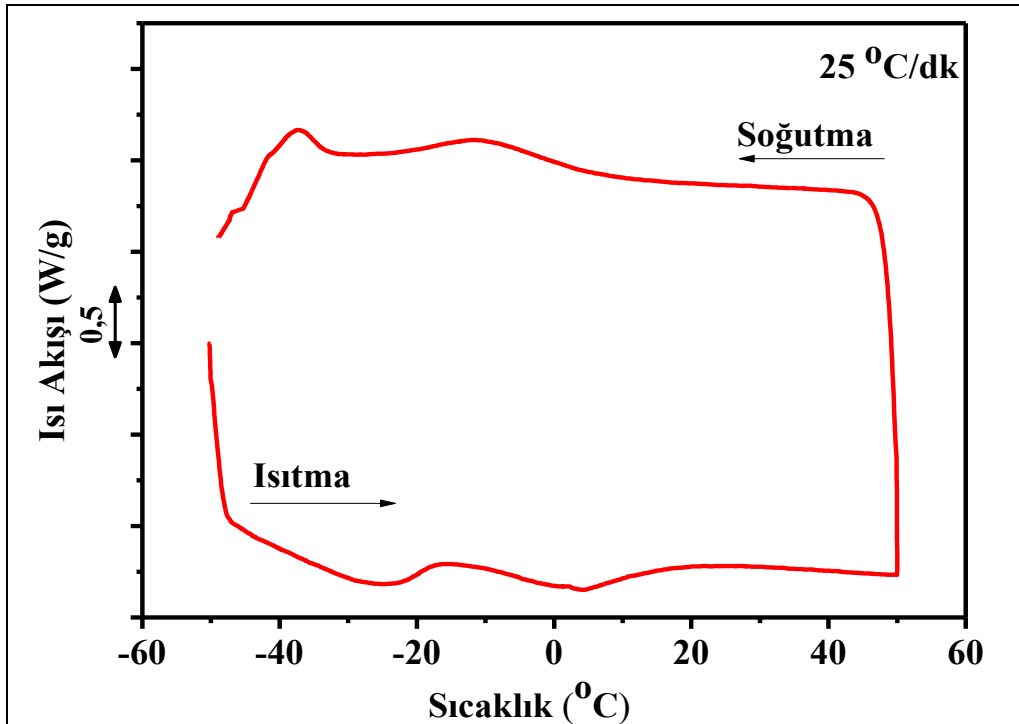
$Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ alaşımına farklı oranlarda ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) bor katkısı yapılarak hazırlanan numuneler fiziksel ölçümlerinin yapılabilmesi için öncelikle 850 °C de 24 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlemde hemen sonra alaşımlar tuzlu buzlu suda ani olarak soğutulmuşlardır. Isıl işleme tabi tutulan ve ani soğutma işlemi uygulanan numuneler fiziksel özelliklerinin ölçülebilmesi için uygun boyutlarda kesilmişlerdir. Kesim işlemi sırasında oluşan zorun etkisinin ortadan kalkması için numunelere 850 °C de 2 saat ikinci bir ısıtma işlemi uygulanmıştır. İkinci ısıtma işleminden sonra numunelerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ölçümleri yapılmıştır. DSC ölçümleri her bir numune için 5 farklı ısıtma hızında (5 °C / dk, 10 °C / dk, 15 °C / dk, 20 °C / dk ve 25 °C / dk) yapılmıştır. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen dönüşümlerin pik noktasındaki sıcaklıklar kullanılarak numunelerin martensitten fazdan austenite faza ve austenit fazdan martensit faza geçiş aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

5.4.1. B0 alaşımının DSC ölçüm sonuçları

Hazırladığımız alaşımların termal özelliklerini belirlemek amacıyla, termal ölçümler arasında en çok kullanılan yöntem olan DSC yöntemi kullanıldı. Bu yöntem sayesinde numunelerin martensit fazdan austenit faza ve austenit fazdan martensit faza geçiş sıcaklıkları belirlendi. Ayrıca çalışmamızda numunelerin termal davranışlarını daha detaylı incelemek amacıyla ölçümler farklı ısıtma ve soğutma hızlarında alındı.

$Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ alaşımı hazırlanırken bor katkısının alaşım üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla ilk olarak bor katkısının olmadığı bir baz numune hazırlandı. Bor katkısız olarak hazırlanan numunenin termal ölçümleri farklı ısıtma ve soğutma hızlarında yapıldığında sadece 25 °C / dk hızında yapılan ölçümde martensit fazdan austenit faza ve austenit fazdan martensit faza geçiş sıcaklıkları keskin bir biçimde belirlenebildi. Bu durumun sebebi bor katkılı numuneler ile yapılan ölçümler sonrası anlaşıldı. Baz numuneye bor katkısı yapıldığında, bor elementinin etkisiyle numunenin şekil hafıza özelliği kazandığı görüldü.

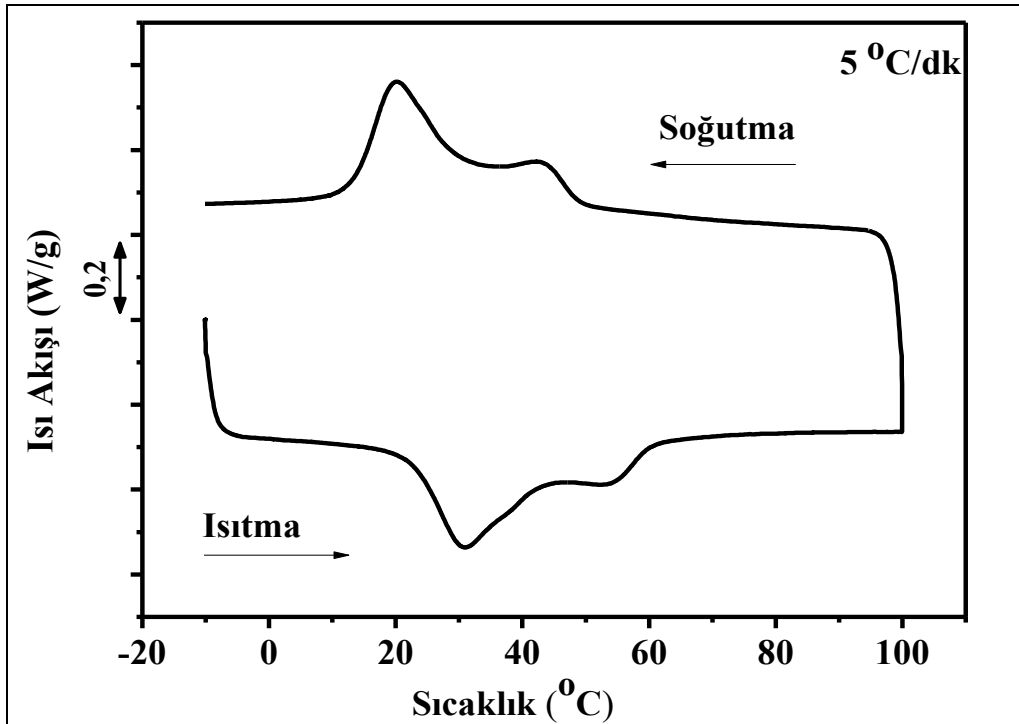
DSC ölçümleri sonucunda bor katkısız numunenin 25 °C / dk ısıtma hızında austenit faz başlama sıcaklığı -7, 11 °C , austenit faz bitiş sıcaklığı 17,40 °C ve martensit faz başlama sıcaklığı 11,44 °C, martensit faz bitiş sıcaklığı -19,28 °C olarak tespit edildi. 25 °C / dk ısıtma ve soğutma hızında yapılan ölçüme ait grafik Şekil 5.12' de verilmiştir. Ayrıca termal ölçüm grafiklerinden elde edilen entropi değişim ve entalpi değişim değerleri sırasıyla 1,74 J/g ve 0,08 J/g K olarak hesaplanmıştır. Bor katkısı yapılmamış olan numune için hesaplanan e/a oranı 8,12 dir.



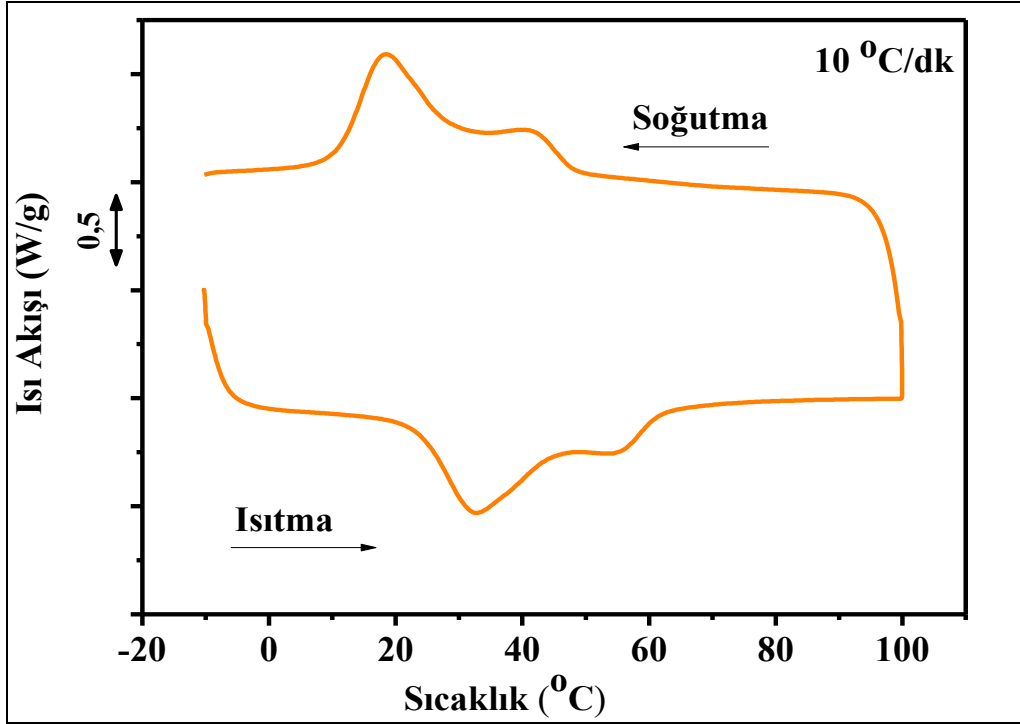
Şekil 5.12. B0 numunesinin 25 °C/dk hızında ısıtma ve soğutma grafiği

5.4.2. B1 alaşımının DSC ölçüm sonuçları

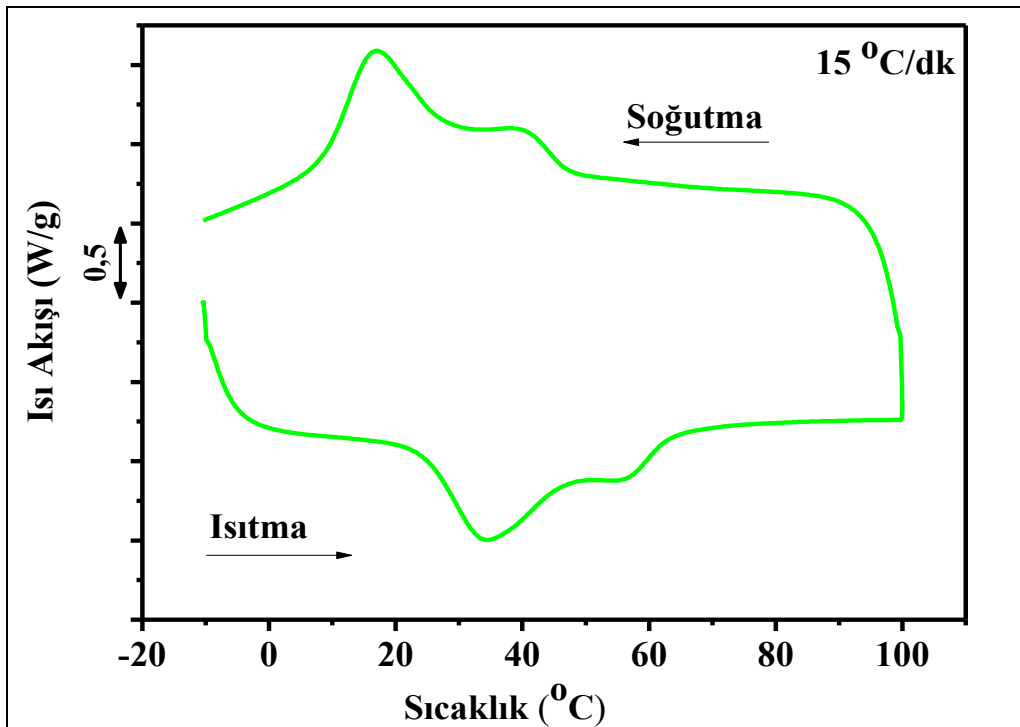
$Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ ($x= 1$) olacak şekilde hazırlanan numunenin termal ölçümleri DSC yöntemi kullanılarak farklı ısıtma ve soğutma hızlarında ($5\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$, $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$, $15\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$, $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$ ve $25\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$) yapıldı. Ölçümler sonrasında $5\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$ ısıtma ve soğutma hızında austenit başlama sıcaklığı $23,48\text{ }^\circ\text{C}$, austenit bitiş sıcaklığı $42,69\text{ }^\circ\text{C}$ ve martensit başlama sıcaklığı $30,03\text{ }^\circ\text{C}$, martensit bitiş sıcaklığı $13,72\text{ }^\circ\text{C}$ olarak tespit edildi. Ayrıca şekil hafızalı alaşımların, şekil hafıza özelliğinin araştırılması sırasında DSC ölçüm yönteminde en sık kullanılan $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$ ısıtma ve soğutma hızında austenit başlama sıcaklığı $24,07\text{ }^\circ\text{C}$, austenit bitiş sıcaklığı $45,15\text{ }^\circ\text{C}$ ve martensit başlama sıcaklığı $28,99\text{ }^\circ\text{C}$, martensit bitiş sıcaklığı $11,36\text{ }^\circ\text{C}$ olarak tespit edildi. Ölçüm sonuçları B0 numunesi ile karşılaştırıldığında bor katkısı ile alaşımın martensitten austenite ve austenitten martensite geçiş sıcaklıklarının arttığı ve daha belirgin hale geldiği gözlemlenmiştir. Farklı ısıtma hızlarından elde edilen grafikler Şekil 5.13-5.17' de verilmiştir. B1 alaşımına ait diğer ısıtma ve soğutma hızında ($15\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$, $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$ ve $25\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$) elde edilen sonuçlar ile farklı ısıtma ve soğutma hızlarında ($5\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$, $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$, $15\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$, $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$ ve $25\text{ }^\circ\text{C} / \text{dk}$) elde edilen e/a değerleri Çizelge 5.3' te verilmiştir.



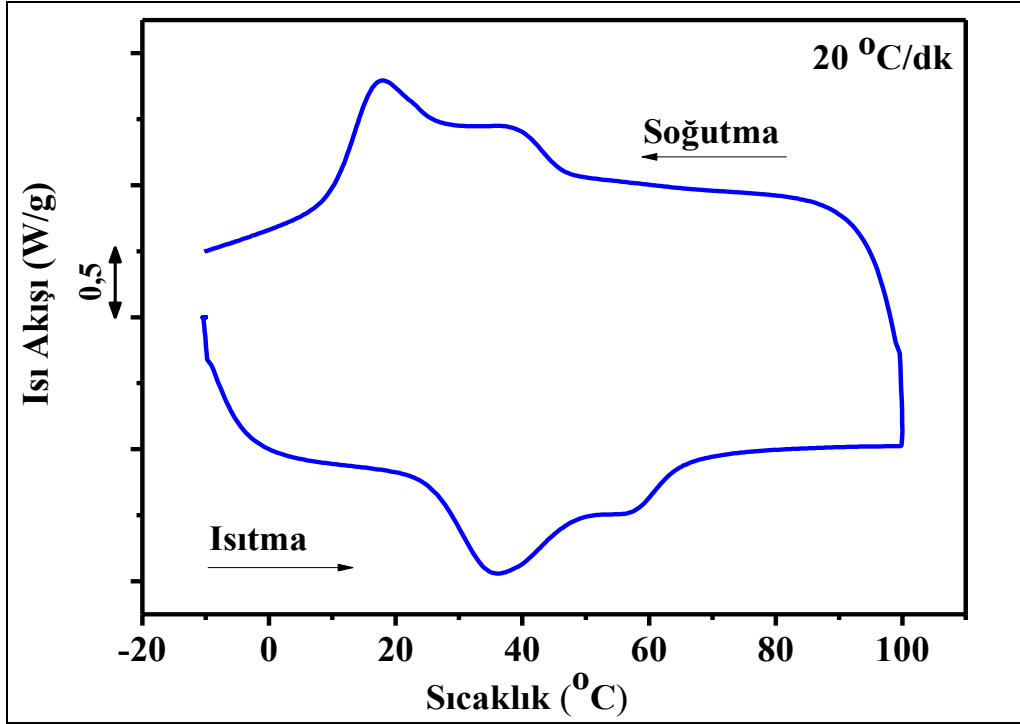
Şekil 5.13. B1 numunesi $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma ve soğutma hızındaki grafiğı



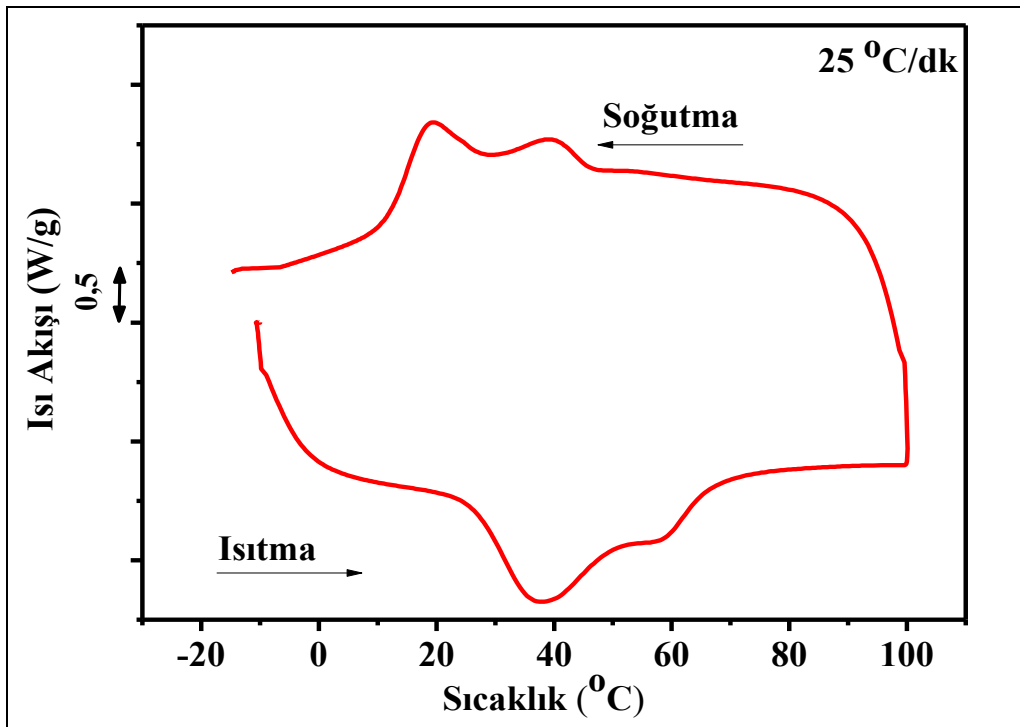
Şekil 5.14. B1 numunesi 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



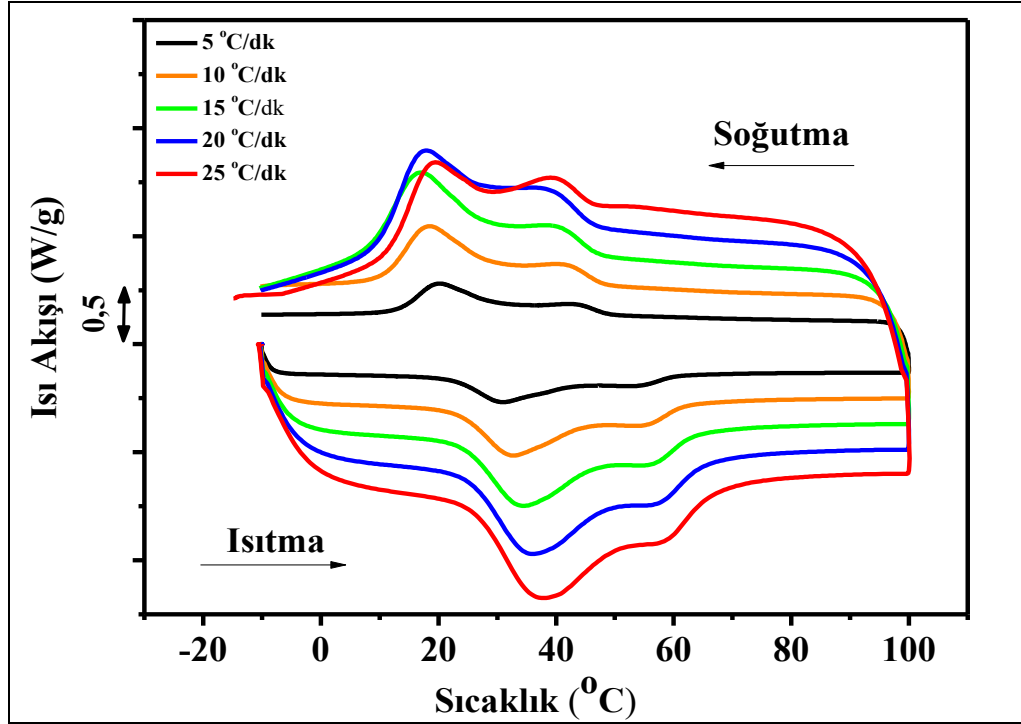
Şekil 5.15. B1 numunesi 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



Şekil 5.16. B1 numunesi 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



Şekil 5.17. B1 numunesi 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



Şekil 5.18. B1 numunesinin 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk ve 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafikleri

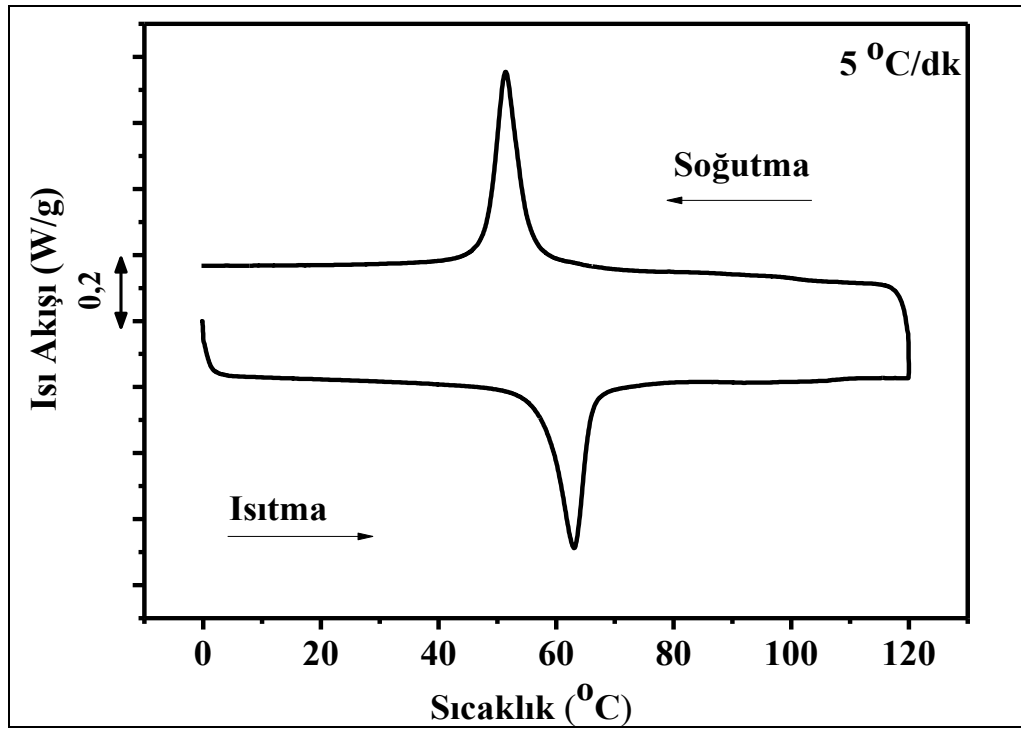
Çizelge 5.8. B1 numunesinin DSC ölçüm sonuçları

	As (°C)	Ap (°C)	Af (°C)	Ms (°C)	Mp (°C)	Mf (°C)	e/a
5	23,48	30,82	42,69	30,03	19,94	13,72	8,08
10	24,07	32,65	45,15	28,99	18,21	11,36	
15	25,03	33,97	47,32	28,58	16,84	8,40	
20	26,09	35,69	49,32	29,13	17,31	10,55	
25	26,72	37,07	51,64	28,59	18,99	12,99	

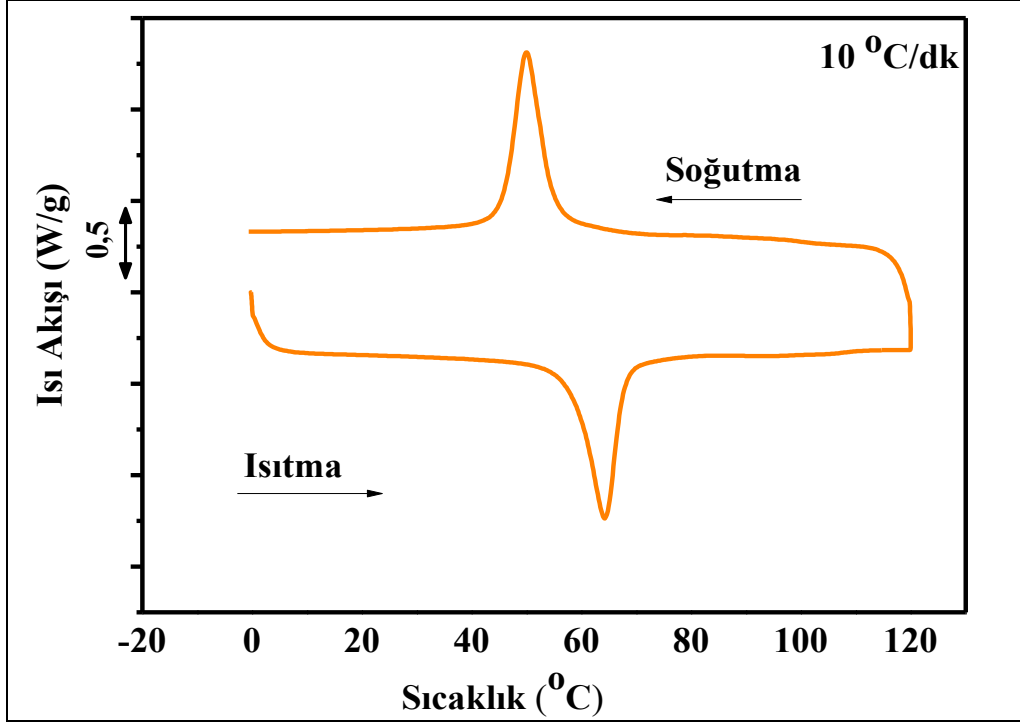
5.4.3. B2 alaşımının DSC ölçüm sonuçları

$Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ ($x= 2$) olacak şekilde hazırlanan numunenin termal ölçümleri DSC yöntemi kullanılarak farklı ısıtma ve soğutma hızlarında (5 °C / dk, 10 °C / dk, 15 °C / dk, 20 °C / dk ve 25 °C / dk) yapıldı. Ölçümler sonrasında 5 °C / dk ısıtma ve soğutma hızında austenit başlama sıcaklığı 58,05 °C, austenit bitiş sıcaklığı 67,91 °C, ve martensit başlama sıcaklığı 55,26 °C, martensit bitiş sıcaklığı 45,61 °C olarak tespit edildi. Ayrıca şekil hafızalı alaşımların, şekil hafıza özelliğinin araştırılması sırasında DSC ölçüm yönteminde en sık

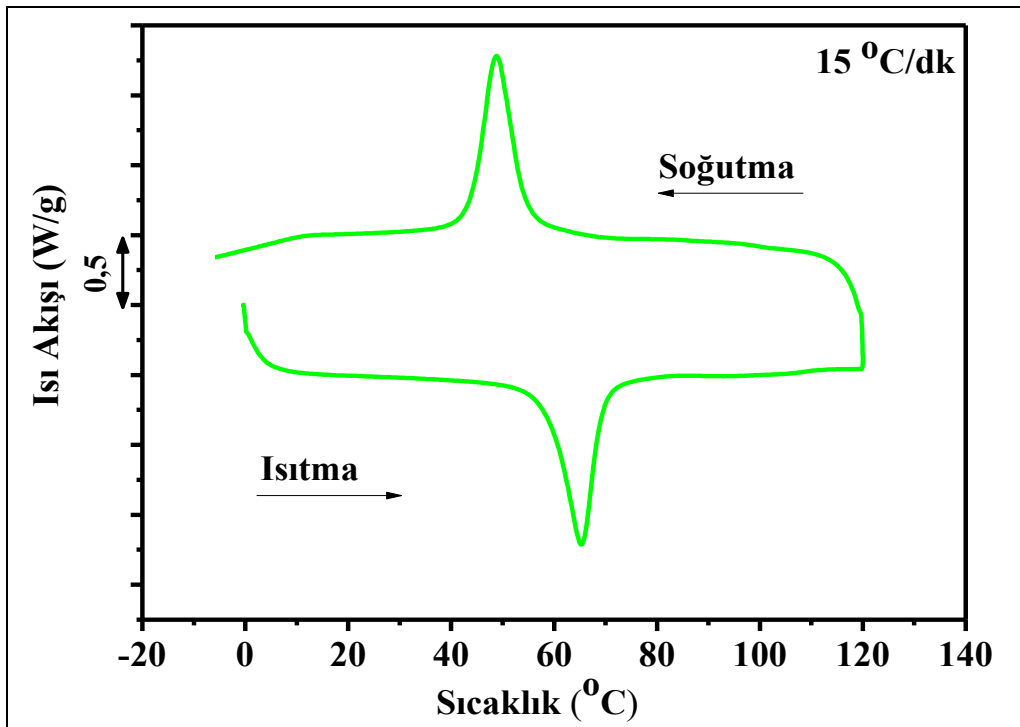
kullanılan 10 °C / dk ısıtma ve soğutma hızında austenit başlama sıcaklığı 58,26 °C, austenit bitiş sıcaklığı 67,91 °C ve martensit başlama sıcaklığı 55,26 °C, martensit bitiş sıcaklığı 45,61 °C olarak tespit edildi. Ölçüm sonuçları B0 ve B1 numunesi ile karşılaştırıldığında bor katkısı ile alaşımın martensitten austenite ve austenitten martensite geçiş sıcaklıklarının ve entalpi değişim değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Farklı ısıtma hızlarından elde edilen grafikler Şekil 5.19-5.23' te verilmiştir. B2 alaşımına ait diğer ısıtma ve soğutma hızında (15 °C / dk, 20 °C / dk ve 25 °C / dk) elde edilen sonuçlar ile farklı ısıtma ve soğutma hızlarında (5 °C / dk, 10 °C / dk, 15 °C / dk, 20 °C / dk ve 25 °C / dk) elde edilen e/a değerleri Çizelge 5.4' te verilmiştir.



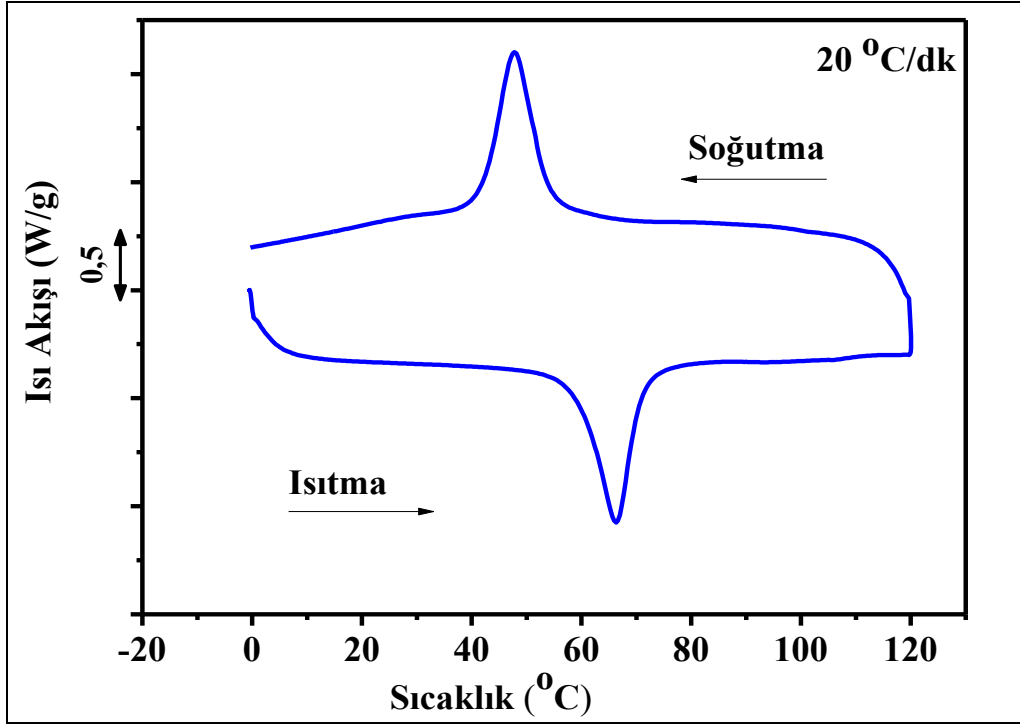
Şekil 5.19. B2 numunesi 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



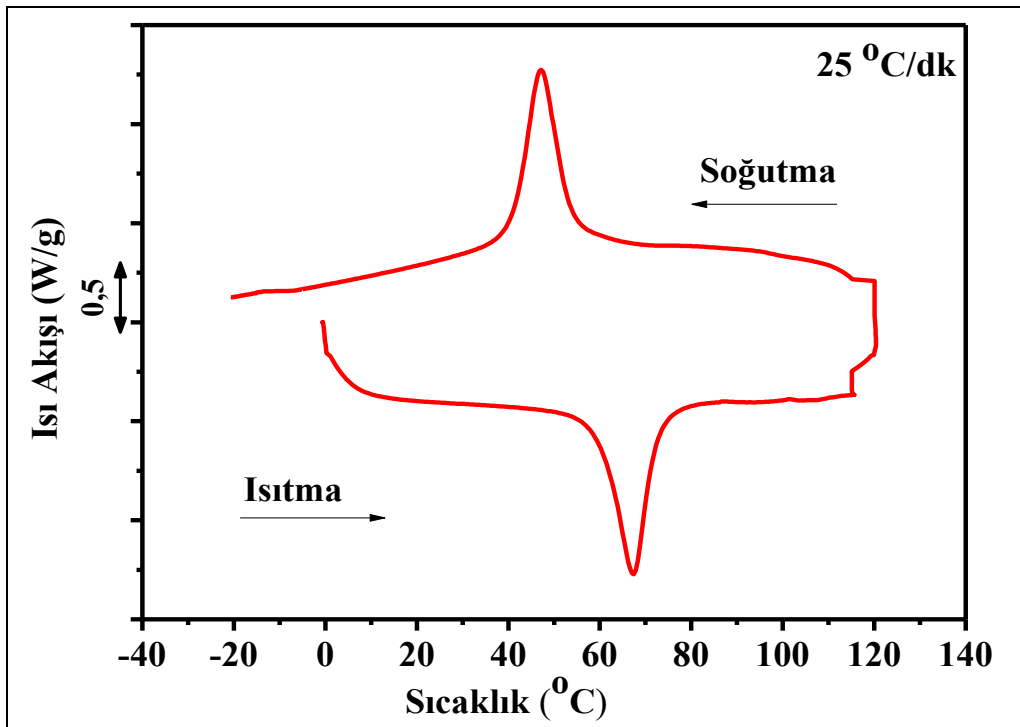
Şekil 5.20. B2 numunesi 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



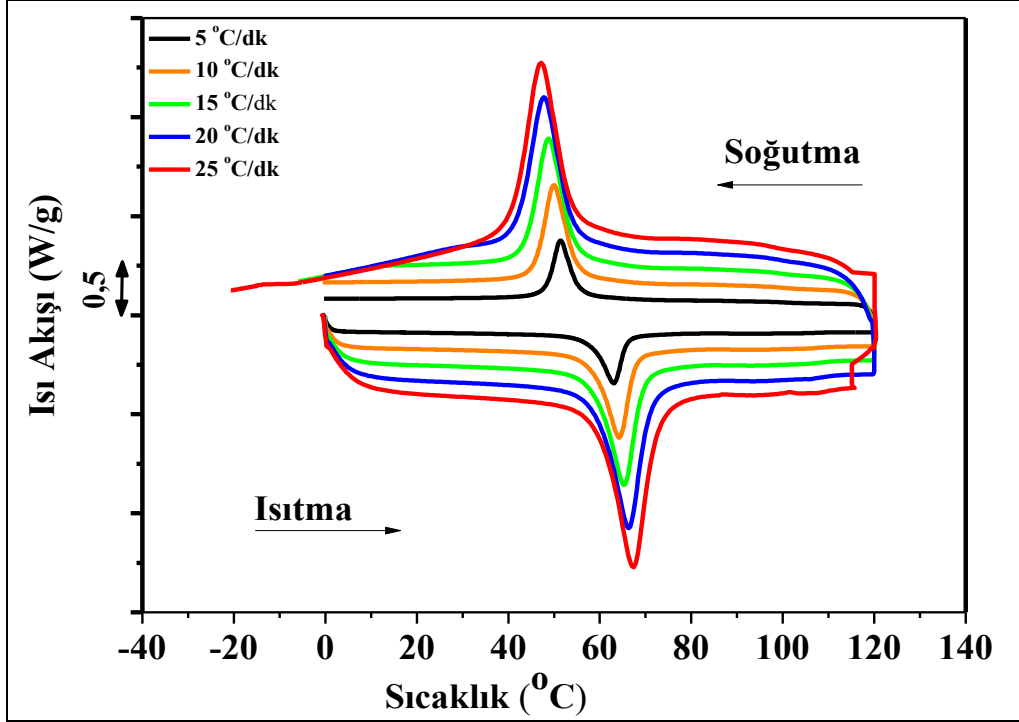
Şekil 5.21. B2 numunesi 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



Şekil 5.22. B2 numunesi 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



Şekil 5.23. B2 numunesi 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



Şekil 5.24. B2 numunesinin 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk ve 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafikleri

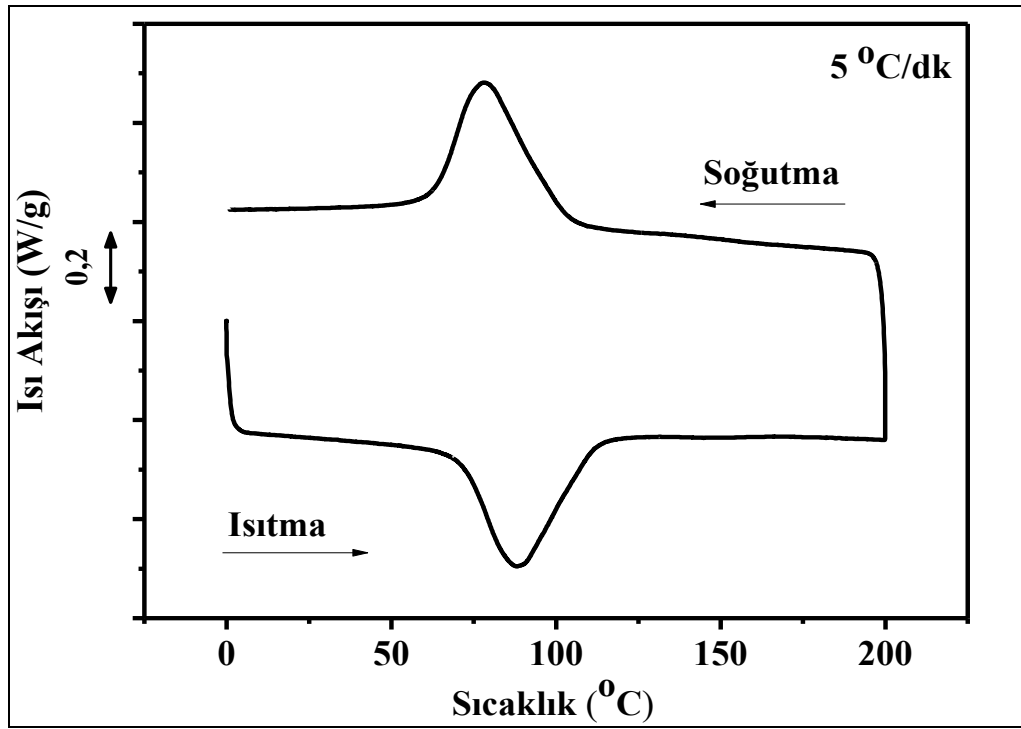
Çizelge 5.9. B2 numunesinin DSC ölçüm sonuçları

	As (°C)	Ap (°C)	Af (°C)	Ms (°C)	Mp (°C)	Mf (°C)	e/a
5	58,05	63,04	66,01	55,66	51,47	48,10	8,04
10	58,26	64,28	67,91	55,26	49,92	45,61	
15	58,60	65,17	69,58	55,13	48,84	43,53	
20	59,15	66,30	71,15	54,89	47,79	41,56	
25	59,51	67,01	72,63	54,94	46,92	40,01	

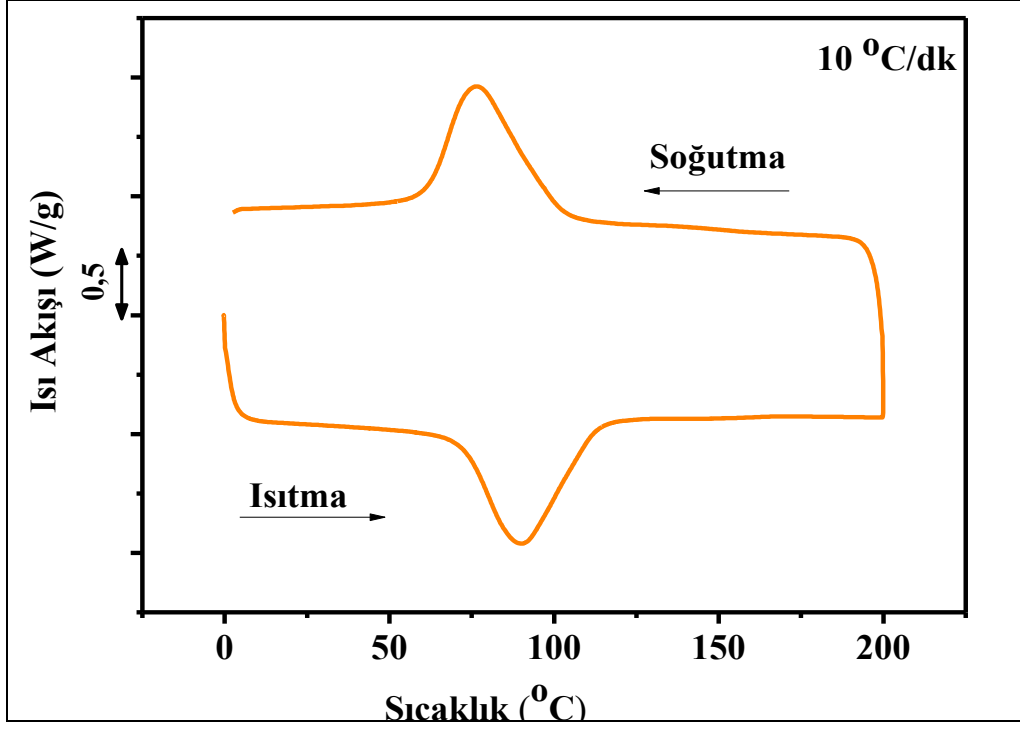
5.4.4. B3 alaşımının DSC ölçüm sonuçları

$Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ ($x= 3$) olacak şekilde hazırlanan numunenin termal ölçümleri DSC yöntemi kullanılarak farklı ısıtma ve soğutma hızlarında (5 °C / dk, 10 °C / dk, 15 °C / dk, 20 °C / dk ve 25 °C / dk) yapıldı. Ölçümler sonrasında 5 °C / dk ısıtma ve soğutma hızında austenit başlama sıcaklığı 72,04 °C, austenit bitiş sıcaklığı 107,97 °C ve martensit başlama sıcaklığı 99,94 °C, martensit bitiş sıcaklığı 62,34 °C olarak tespit edildi. Ayrıca şekil hafızalı alaşımların, şekil hafıza özelliğinin araştırılması sırasında DSC ölçüm yönteminde en sık

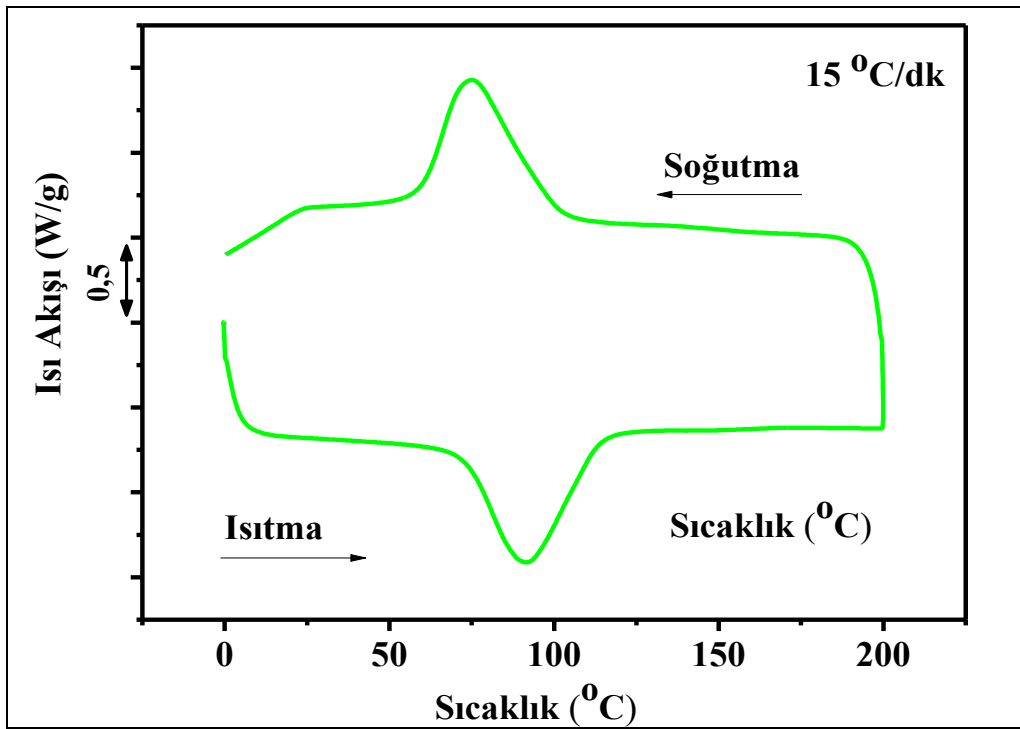
kullanılan 10 °C / dk ısıtma ve soğutma hızında austenit başlama sıcaklığı 71,31 °C, austenit bitiş sıcaklığı 111,92 °C ve martensit başlama sıcaklığı 101,61 °C, martensit bitiş sıcaklığı 60,84 °C olarak tespit edildi. Ölçüm sonuçları diğer iki numune ile karşılaştırıldığında bor katkısı ile alaşımın martensitten austenite ve austenitten martensite geçiş sıcaklıklarının ve entalpi değişim değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Farklı ısıtma hızlarından elde edilen grafikler Şekil 5.25-5.29' da verilmiştir. B2 alaşımına ait diğer ısıtma ve soğutma hızında (15 °C / dk, 20 °C / dk ve 25 °C / dk) elde edilen sonuçlar ile farklı ısıtma ve soğutma hızlarında (5 °C / dk, 10 °C / dk, 15 °C / dk, 20 °C / dk ve 25 °C / dk) elde edilen e/a değerleri Çizelge 5.5' te verilmiştir.



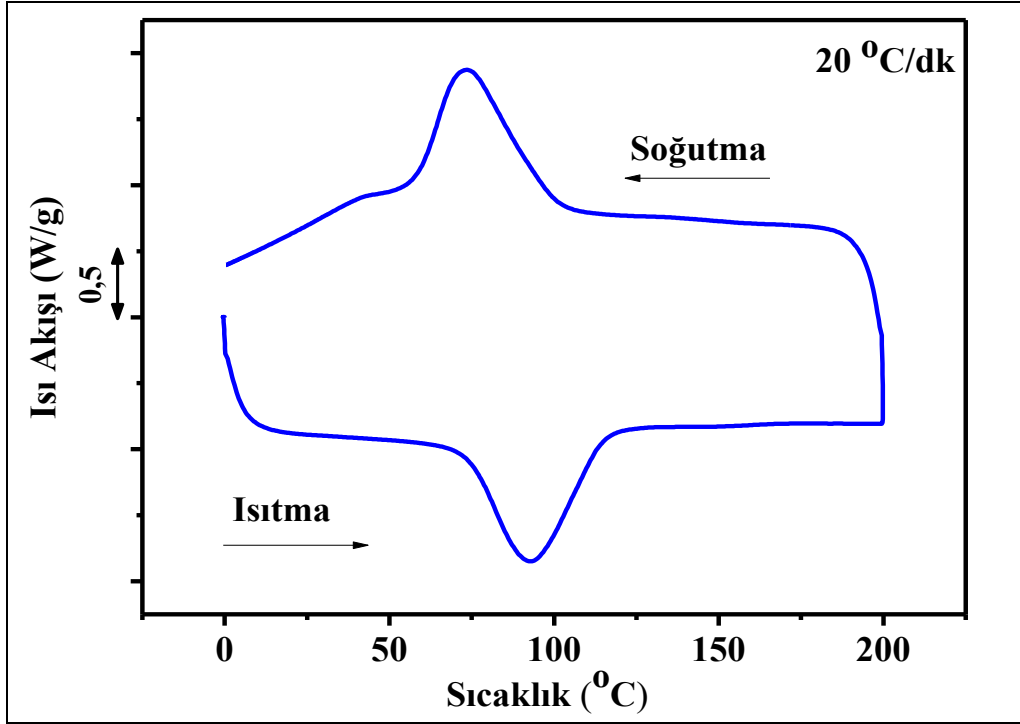
Şekil 5.25. B3 numunesi 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



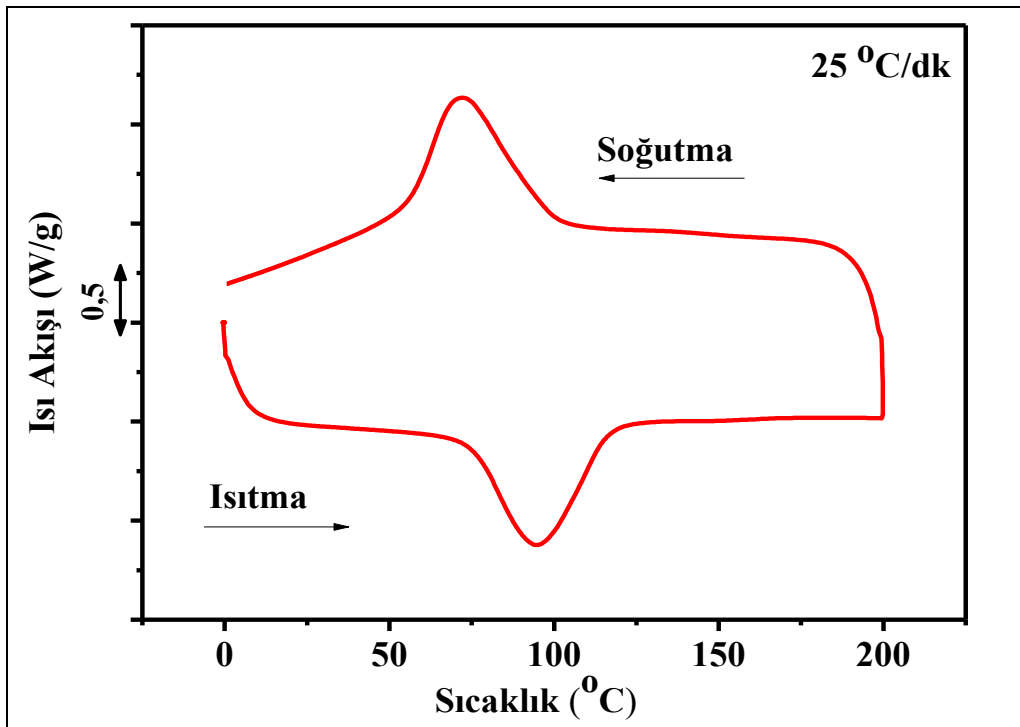
Şekil 5.26. B3 numunesi 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



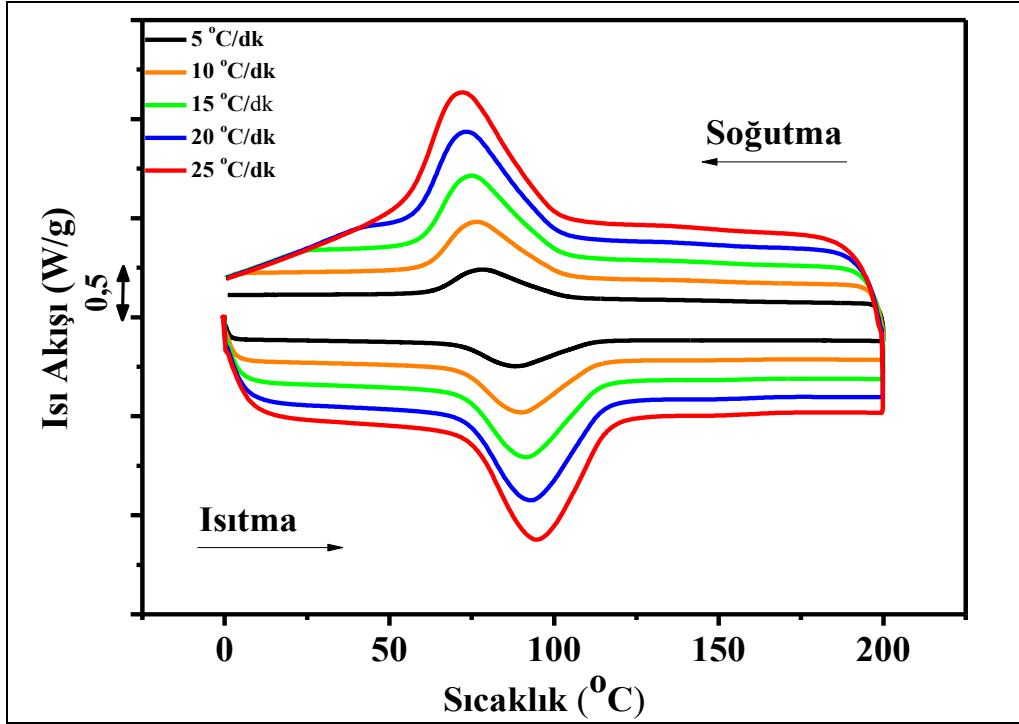
Şekil 5.27. B3 numunesi 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



Şekil 5.28. B3 numunesi 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



Şekil 5.29. B3 numunesi 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



Şekil 5.30. B3 numunesinin 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk ve 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafikleri

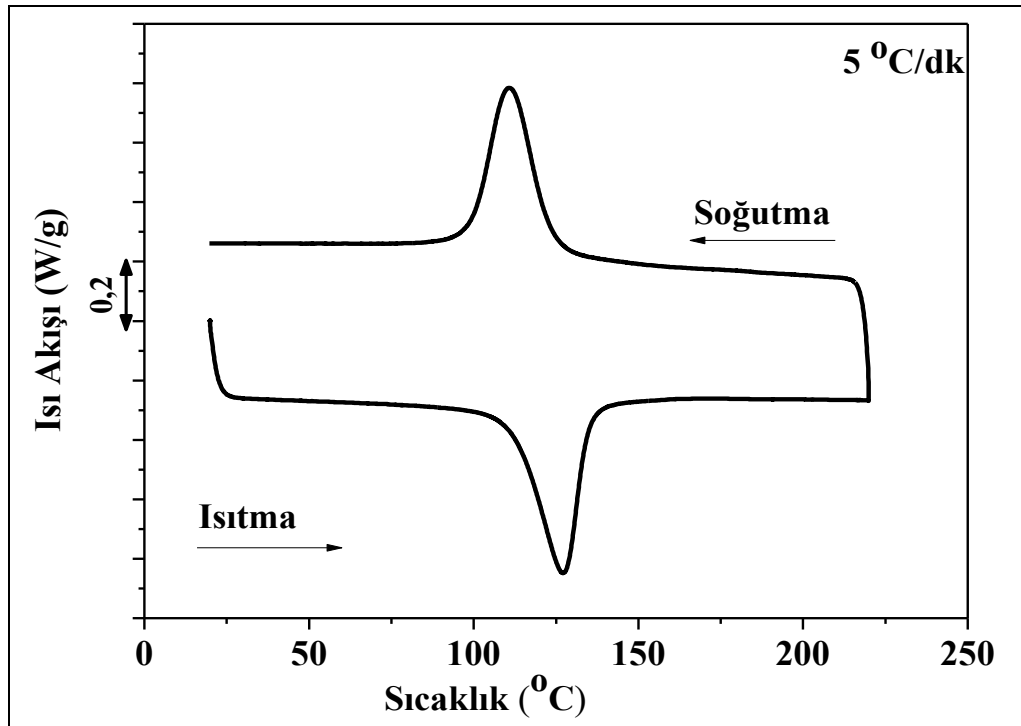
Çizelge 5.10. B3 numunesinin DSC ölçüm sonuçları

	As (°C)	Ap (°C)	Af (°C)	Ms (°C)	Mp (°C)	Mf (°C)	e/a
5	72,04	88,00	107,97	99,94	78,41	62,34	8,00
10	71,31	90,17	111,92	101,61	76,68	60,84	
15	71,96	91,73	113,29	100,08	75,26	58,77	
20	72,45	93,00	115,36	99,87	73,37	56,19	
25	73,55	94,60	116,73	99,88	71,73	53,56	

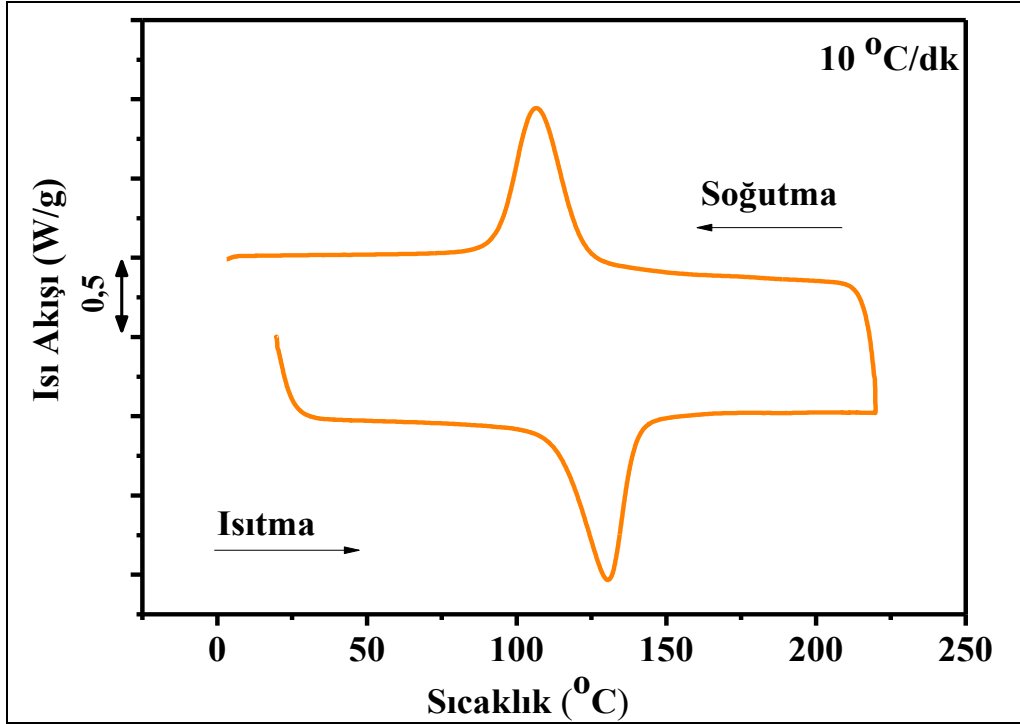
5.4.5. B4 alaşımının DSC ölçümleri

$Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ ($x= 4$) olacak şekilde hazırlanan numunenin termal ölçümleri DSC yöntemi kullanılarak farklı ısıtma ve soğutma hızlarında (5 °C / dk, 10 °C / dk, 15 °C / dk, 20 °C / dk ve 25 °C / dk) yapıldı. Ölçümler sonrasında 5 °C / dk ısıtma ve soğutma hızında austenit başlama sıcaklığı 111,91 , austenit bitiş sıcaklığı 134,83 ve martensit başlama sıcaklığı 123,66 , martensit bitiş sıcaklığı 99,12 olarak tespit edildi. Ayrıca şekil hafızalı alaşımların, şekil hafıza özelliğinin araştırılması sırasında DSC ölçüm yönteminde en sık

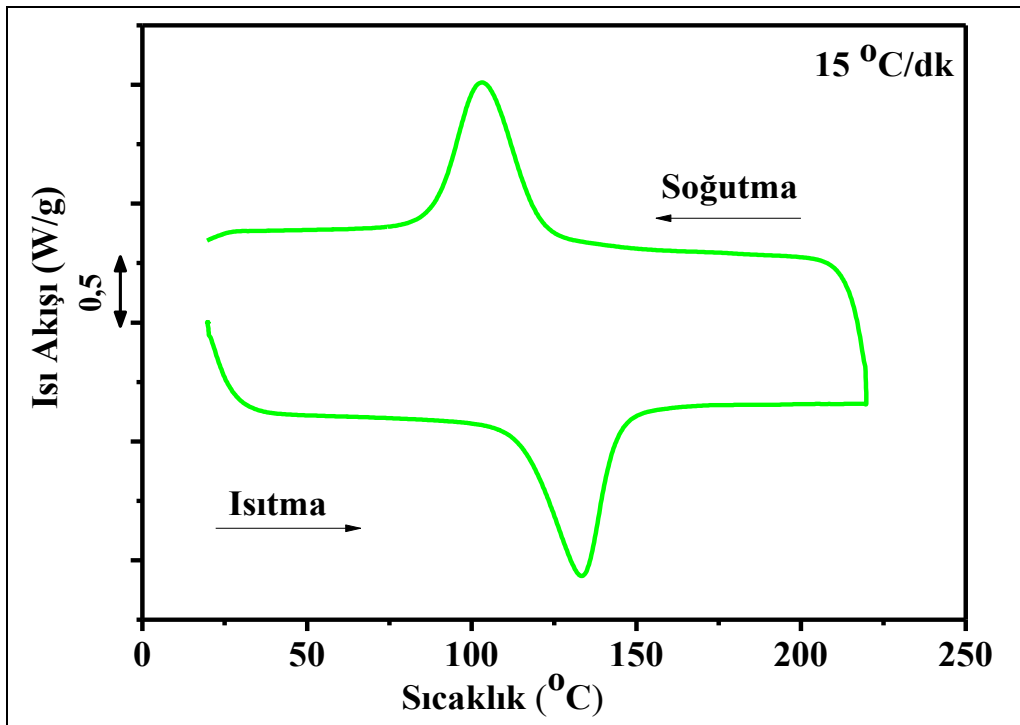
kullanılan 10 °C / dk ısıtma ve soğutma hızında austenit başlama sıcaklığı 112,94 , austenit bitiş sıcaklığı 139,75 ve martensit başlama sıcaklığı 122,35 martensit bitiş sıcaklığı 93,12 olarak tespit edildi. Ölçüm sonuçları B0, B1, B2 ve B3 numuneleri ile karşılaştırıldığında artan bor katkısı ile alaşımın martensitten austenite ve austenitten martensite geçiş sıcaklıklarının ve entalpi değişim değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Farklı ısıtma hızlarından elde edilen grafikler Şekil 5.31-5.35' te verilmiştir. B2 alaşımına ait diğer ısıtma ve soğutma hızında (15 °C / dk, 20 °C / dk ve 25 °C / dk) elde edilen sonuçlar ile farklı ısıtma ve soğutma hızlarında (5 °C / dk, 10 °C / dk, 15 °C / dk, 20 °C / dk ve 25 °C / dk) elde edilen e/a değeri Çizelge 5.6' da verilmiştir.



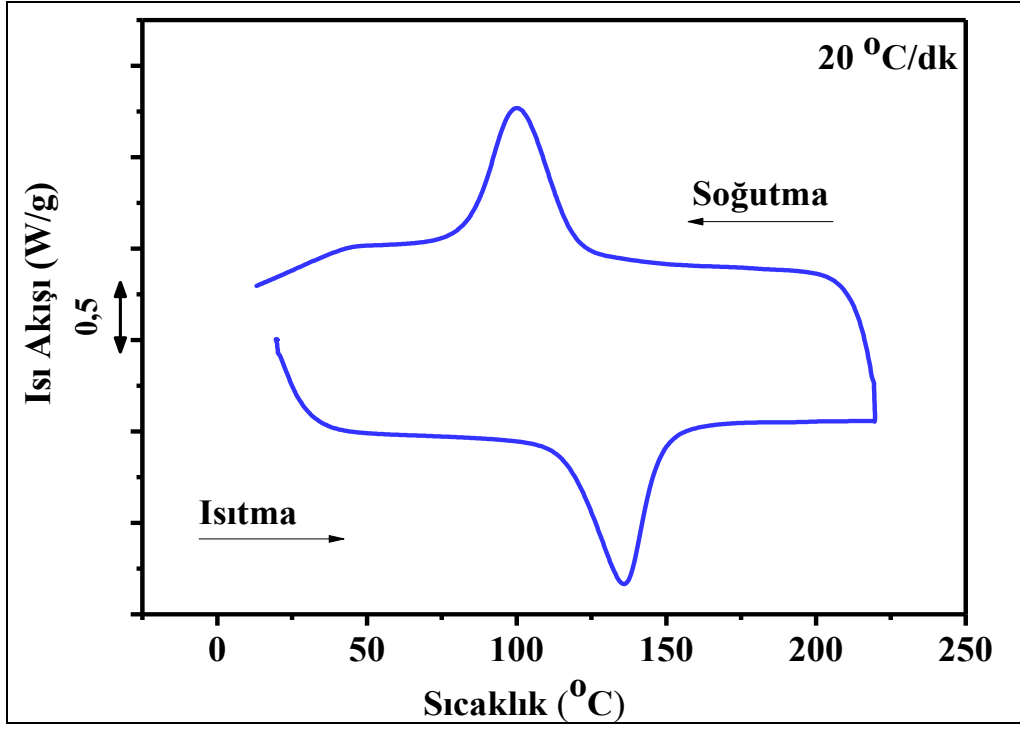
Şekil 5.31. B4 numunesi 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



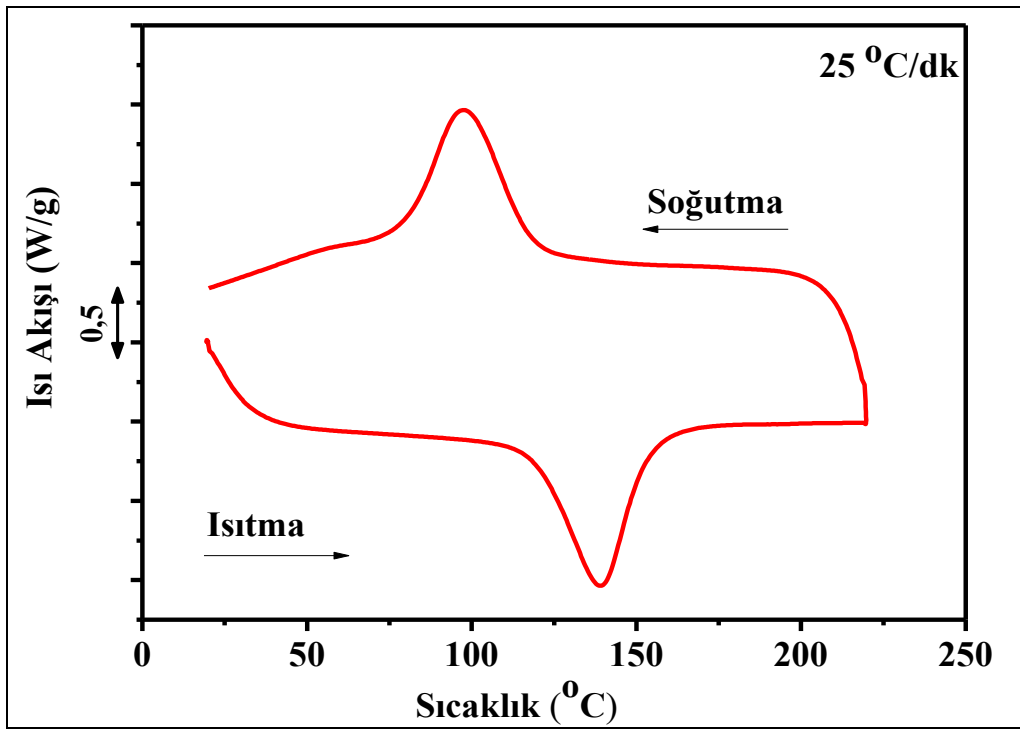
Şekil 5.32. B4 numunesi 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



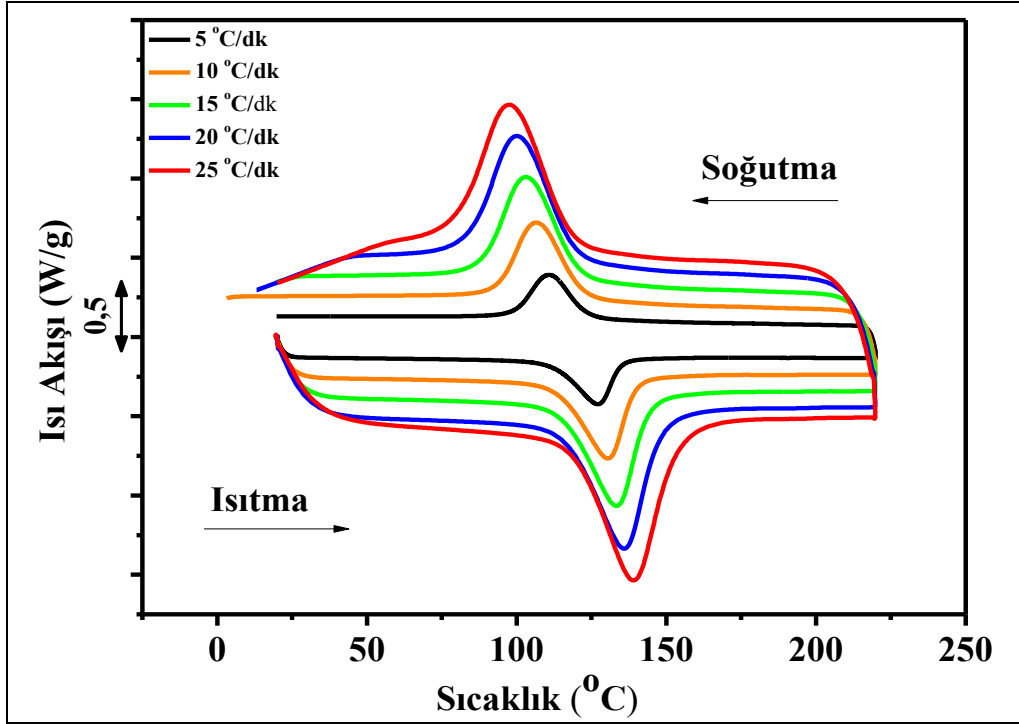
Şekil 5.33. B4 numunesi 15 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



Şekil 5.34. B4 numunesi 20 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



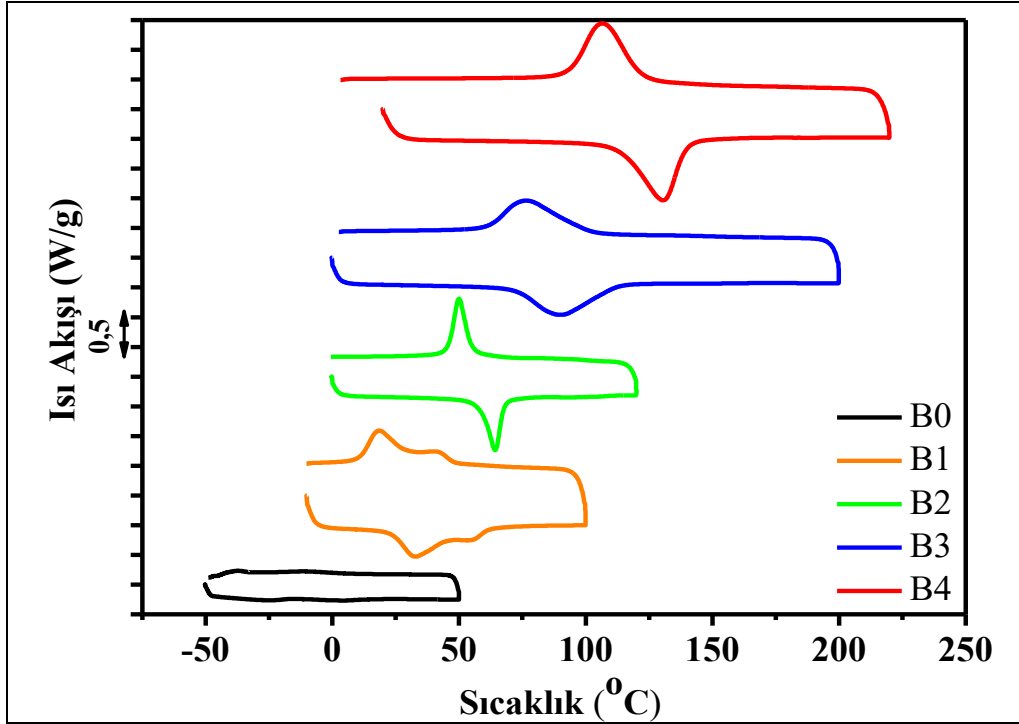
Şekil 5.35. B4 numunesi 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafiği



Şekil 5.36. B4 numunesinin 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk ve 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızındaki grafikleri

Çizelge 5.11. B4 numunesinin DSC ölçüm sonuçları

	As (°C)	Ap (°C)	Af (°C)	Ms (°C)	Mp (°C)	Mf (°C)	e/a
5	111,91	127,08	134,83	123,66	110,82	99,12	7,96
10	112,94	130,54	139,75	122,35	106,62	93,12	
15	114,30	133,32	114,07	121,12	103,14	87,86	
20	115,28	135,85	148,09	119,93	100,17	82,96	
25	116,25	138,16	151,77	119,24	97,27	77,69	



Şekil 5.37. 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında B0, B1, B2, B3 ve B4 numunelerinin DSC grafikleri

Çizelge 5.12. NiMnSbB alaşımının 10 °C/dk Isıtma Hızındaki DSC ölçüm sonuçları

	As (°C)	Ap (°C)	Af (°C)	Ms (°C)	Mp (°C)	Mf (°C)	e/a
B0	-7,11	7,94	17,40	11,44	-2,78	-19,28	8,12
B1	24,07	32,65	45,15	28,99	18,21	11,36	8,08
B2	58,26	64,28	67,91	55,26	49,92	45,61	8,04
B3	71,31	90,17	111,92	101,61	76,68	60,84	8,00
B4	112,94	130,54	139,75	122,35	106,62	93,12	7,96

5.5. Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

DSC cihazı kullanılarak yapılan termal ölçümler sonucu elde edilen eğriler yardımıyla B0, B1, B2, B3 ve B4 alaşımlarının martensit-austenit ve austenit-martensit dönüşümleri için gerekli aktivasyon enerjileri Kissenger metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Kissenger metodu;

$$\frac{d\ln(\beta/T_p^2)}{d\ln(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (5.2)$$

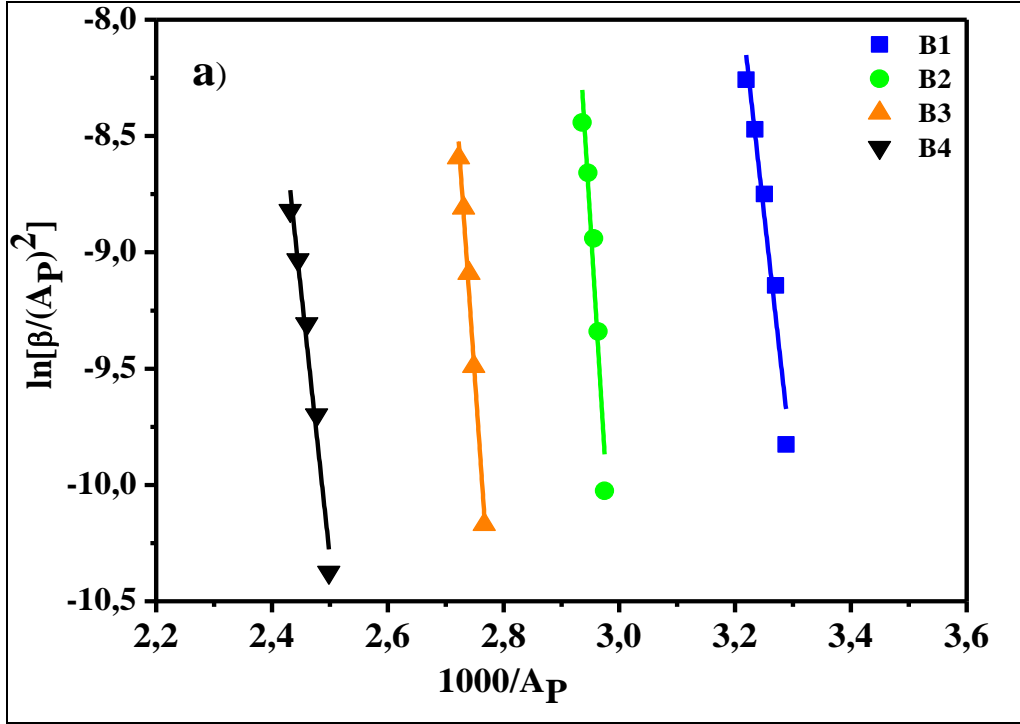
şeklindedir.

Bu denklem de T_p , austenit veya martensit geçiş sıcaklıklarının tepe noktaları, β , ısıtma hızları, R , evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK) ve E_a , aktivasyon enerjisidir.

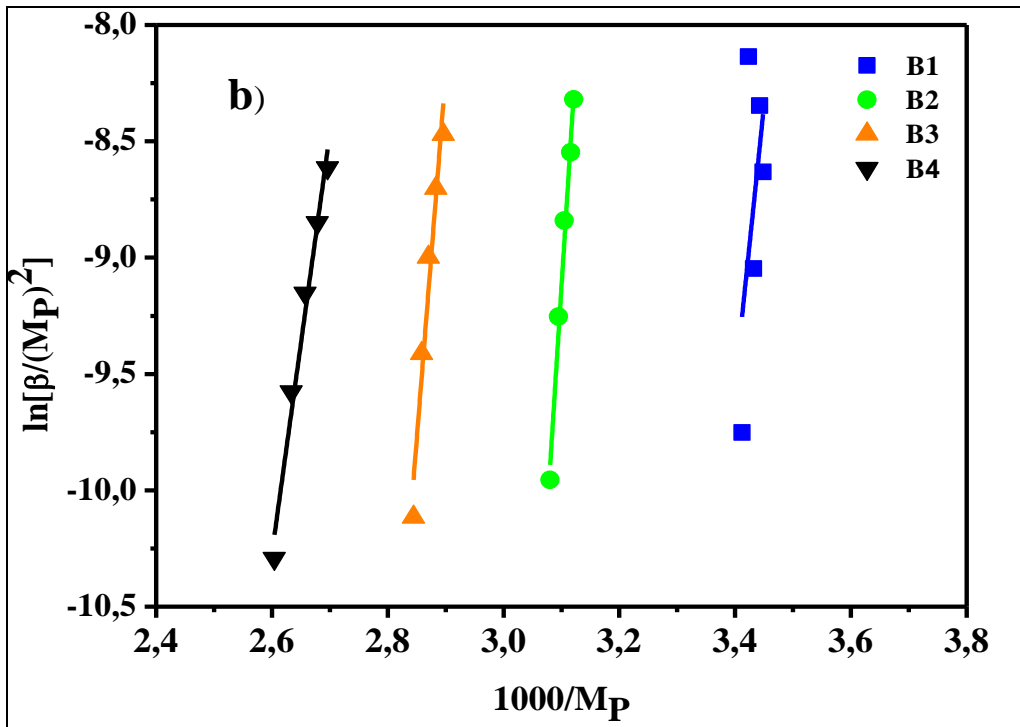
Bu denklem kullanılarak elde edilen grafikler Şekil 5.38 ve Şekil 5.39' da ve grafiklerden elde edilen eğimler yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 5.8' de verilmiştir. Ayrıca grafiklerde austenit geçiş sıcaklıkları için tepe noktası A_p notasyonu ile martensit geçiş sıcaklıkları için M_p notasyonu kullanılmıştır.

Kissenger metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjilerine bakıldığında martensit fazdan austenit faza geçişte en büyük aktivasyon enerjisi B2 numunesi için bulunmuştur. Martensit fazdan austenit faza geçiş için gerekli aktivasyon enerjisi değerleri kendi içerisinde $E_{a(B2)} > E_{a(B3)} > E_{a(B4)} > E_{a(B1)}$ olacak şekilde sıralanmıştır. Austenit fazdan martensit faza geçiş için gerekli aktivasyon enerjileri hesaplandığında B2 numunesi en büyük değere, B4 numunesi en küçük değere sahip olduğu görüldü. Austenit fazdan martensit faza geçiş için gerekli aktivasyon enerjisi değerleri kendi içerisinde $E_{a(B2)} > E_{a(B3)} > E_{a(B1)} > E_{a(B4)}$ olacak şekilde sıralanmıştır.

B0 numunesi için 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı dışında elde edilen DSC grafiklerinde geçiş sıcaklıkları diğer numunelerde olduğu kadar keskin gözlemlenemediği için aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanamamıştır.



Şekil 5.38. B1-B4 numuneleri için $\ln(\beta/A_p^2)$ karşı $1000/A_p$ grafiği



Şekil 5.39. B1-B4 numuneleri için $\ln(\beta/M_p^2)$ karşı $1000/M_p$ grafiği

Çizelge 5.13. Austenit-martensit ve martensit-austenit dönüşümleri için aktivasyon enerjileri

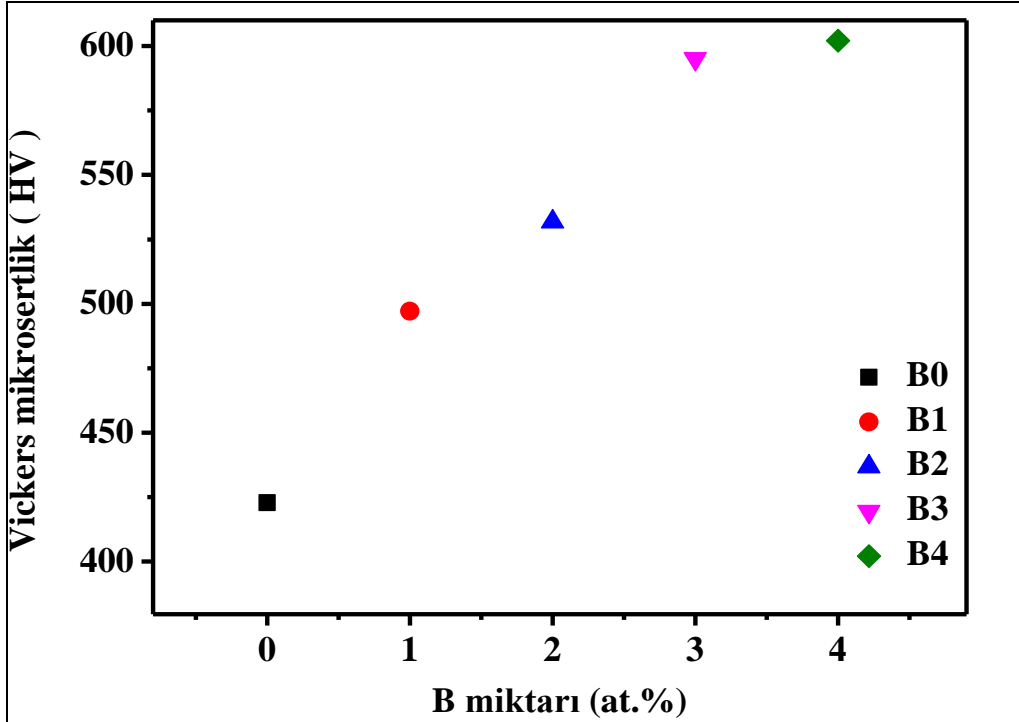
Numune	Aktivasyon enerjileri (Austenite)	Aktivasyon enerjileri (Martensite)
B1	183,88	198,77
B2	338,00	326,10
B3	300,98	261,03
B4	191,23	149,90

Bor katkılı, antimon miktarının azaltılıp bor miktarının artırılmasıyla elde edilen B0, B1, B2, B3 ve B4 numunelerin termal ölçümleri DSC cihazı yardımıyla yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda bor katkısının artmasıyla beraber martensitten austenite ve austenitten martensite geçiş sıcaklıklarının arttığı gözlemlenmiştir. Numunelerin geçiş sıcaklıkları, entalpi değerleri ve e/a oranları Çizelge 5.7' de verilmiştir. Ayrıca farklı ısıtma hızlarında (5 °C / dk, 10 °C / dk, 15 °C / dk, 20 °C / dk ve 25 °C / dk) yapılan ölçümler sonucunda beklenildiği üzere artan ısıtma hızıyla beraber geçiş sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı DSC ölçümleri sonucu görülmüştür. Bu durumun sebebi numunenin geçiş sıcaklığı için ihtiyaç duyduğu enerjiyi, ısıtma hızı arttığında ihtiyaç duyduğu anda alamaması ve bu durumdan dolayı ortaya çıkan gecikmeyle beraber sıcaklık değerlerinin artmasıdır. B0 numunesi bor katkısının olmadığı durumdur ve B0 numunesinde geçiş sıcaklıkları açık bir şekilde gözlemlenememiştir. B0 numunesine bor katkısıyla beraber geçiş sıcaklıklarının belirgin bir şekilde gözlemlenmesi bor katkısı çok az miktarlarda (% 1-% 4) olsa bile şekil hafıza oluşumuna katkı sağladığı şeklinde yorumlanmıştır.

5.6. Sertlik Ölçümleri

$Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) alaşımlarının mekanik davranışını araştırmak amacıyla mikro sertlik ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlardan elde edilen eğriler Şekil 5.40' ta gösterilmiştir. Sertlik ölçümlerinde Vickers mikro sertlik ölçüm yöntemi kullanılmıştır. Ölçümler yapılırken her bir numune üzerinde 6 farklı noktaya 10 saniye boyunca 1 kgf kuvvet uygulanmış ve elde edilen sertlik sonuçları kaydedilmiştir. Kaydedilen sertlik sonuçlarının ortalaması alınmış ve numunelerin Vickers mikro sertlik değerleri belirlenmiştir. Değerler incelendiğinde bor oranının artıp antimon oranının azalmasıyla

beraber sertlik değerlerinin arttığı grlmtr. Bor oranıyla beraber numunelerde gerçekleşen mikro sertlik değerlerinde ki artışın sebebi borun ara yer atomu olarak davranmasıdır. Alaımı oluşturan elementler incelendiğinde atomik yarıçapı en küçük olan elementin bor olduğu görülür. Bor oranının artıp antimon oranının azalmasıyla bor elementi alaşımda ki ara yer boşluklarını doldurmaktadır. Bu durum alaşımda kristal yapı kusuruna sebep olur fakat alaşımda meydana gelen kusur, alaşımın sertliğinin artmasını sağlar. XRD lm sonuçları borun alaşım içerisinde ki bu davranışını desteklemektedir. Vickers mikro sertlik ölçümleri sonucunda B0 alaşımı için 422,83 HV, B1 alaşımı için 497,16 HV, B2 alaşımı için 531,83 HV, B3 alaşımı için 595,16 HV ve B4 alaşımı için 602,16 HV bulunmuştur.



Şekil 5.40. Numunelerden elde edilen sertlik ölçüm değerleri

5.7. Elektriksel lm

Şekil hafızalı alaşımların geçiş sıcaklıklarını bir başka yolu da alaşımın sıcaklığa bağlı direnç değişimine bakmaktır.

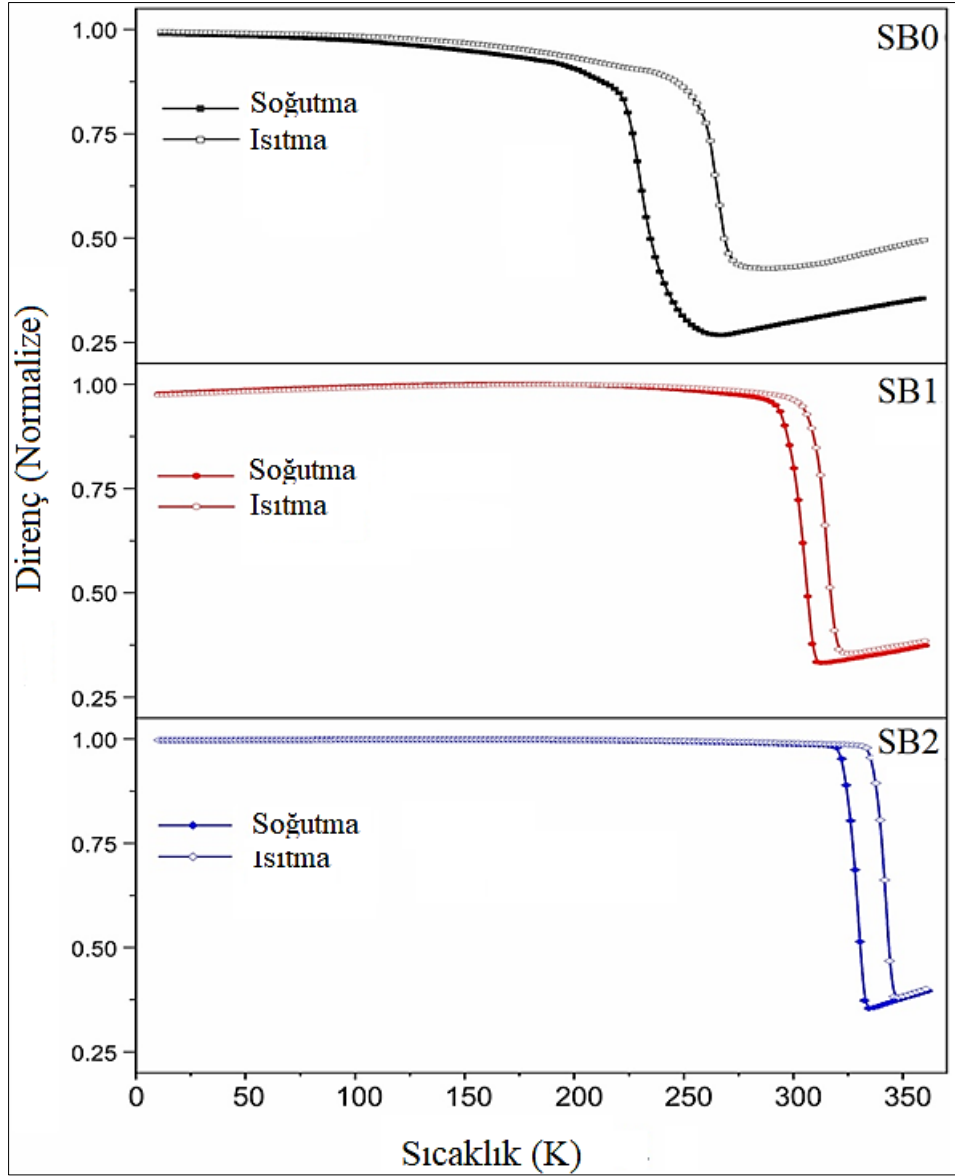
Elektriksel lm sonuçlarından elde edilen grafiklerde karılatırmaların daha rahat yapılabilmesi için ısıtma ve soğutma eğrileri aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Şekil

hafızalı alaşımların geçiş sıcaklıklarını belirlemek üzere elektriksel ölçüm yapıldığında austenit fazdan (yüksek sıcaklık), martensit faza (düşük sıcaklık) geçildiğinde elektriksel dirençte ani bir artış gözlemlenmiştir. Bu durumun en önemli sebebi martensit fazın düşük sıcaklık fazı olmasından kaynaklı daha düzensiz bir atomik dizilime sahip olmasıdır. Bu atomik yapıda ki düzensizlik elektronların ilerleyişi sırasında engel teşkil ettiğinden dirençte artışa sebep olmaktadır. Elektriksel direncin ani artışında ki diğer sebep, şekil hafızalı alaşımlar austenit fazdan martensit faza geçerken ikiz varyantlar meydana gelir. Oluşan bu ikiz varyantların sınır çizgilerinden saçılan elektronlar malzemenin direncini artırır.

Bu çalışmada sıcaklığa bağlı direnç ölçümleri (R-T) B0, B1 ve B2 alaşımları için yapılmıştır. B3 ve B4 alaşımları kullanılan ölçüm sisteminin tespit edeceği aralığın dışında, yüksek direnç gösterdikleri için ölçümleri yapılamamıştır. Direnç ölçüm sonuçlarına bakıldığında direncin austenit faz bölgesinde azalan sıcaklık ile azaldığı görülmüştür. Bu durum alaşımın austenit bölgesinde metalik özellik sergilediğini gösterir.

Ayrıca alaşımların martensit faz bölgesinde yarıiletken benzeri davranış gösterdikleri tespit edilmiştir. Martensit faz bölgesinde direnç zayıfta olsa sıcaklığa bağlıdır. Austenit faz bölgesindeki sıcaklık daha da azaltıldığında martensit faz geçişi sırasında direncin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi martensit fazdaki alaşımın atomik yapısındaki değişimdir. Alaşımın elektronik band yapısı ve Fermi yüzey etrafındaki durum yoğunluğu değiştiiği için elektrik direncinde keskin bir artışa sebep olmaktadır.

Elektriksel ölçüm sonuçlarında bor katkısının etkisine bakıldığında artan bor miktarı ile beraber martensitten austenite ve austenitten martensite geçiş sıcaklıklarının arttığı görülmüştür. Bu durum termal ölçümler ile birebir uyuşmaktadır. Elektriksel ölçümlerden elde edilen sonuçlar Şekil 5.41' de gösterilmiştir.



Şekil 5.41. B0, B1 ve B2 numunelerinin sıcaklığa karşı direnç (R-T) grafiği

5.8. Manyetik Ölçüm

5.8.1. M-H ölçüm sonuçları

Şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklıklarını belirlemenin bir diğer yöntemi manyetik ölçümler yapmaktır. Manyetik ölçümler sayesinde tıpkı termal ölçümlerde olduğu gibi şekil hafızalı alaşımın austenit fazından martensit fazına ve martensit fazından austenit fazına geçiş sıcaklıkları belirlenebilir.

Şekil hafızalı alaşımların kristalografik yapısına bakıldığında martensit fazının austenit fazına göre daha düzensiz olduğu görülür. Austenit fazından martensit fazına geçen alaşımda, martensit fazının kristal yapısından dolayı ikizlenmeler oluşur. İkizlenmeler şekil hafızalı alaşımlar için yapı kusurlarıdır. Bu yapı kusurlarından kaynaklı olarak, alaşımın manyetik özelliklerini belirleyen manyetik spinler başlangıç pozisyonlarından saparlar. Manyetik spinlerin başlangıç pozisyonlarından sapması, manyetik moment değerlerinin azalmasına sebep olur.

Şekil hafızalı alaşımlarda geçiş sıcaklıklarının manyetik ölçümler yardımı ile belirlenmesinde manyetik moment değerlerinde ki artış ve azalışlara bakılır. Austenit fazdan martensit faza geçişte ki manyetik momentin azalması ve martensit fazdan austenit faza geçişte manyetik momentin artmasından kaynaklı oluşan eğriler sayesinde dönüşüm sıcaklıkları tespit edilir.

Şekil hafızalı alaşımların dönüşüm sıcaklıklarını belirlemenin bir diğer yöntemi manyetik ölçümler yapmaktır. Manyetik ölçümler sayesinde tıpkı termal ölçümlerde olduğu gibi şekil hafızalı alaşımın austenit fazından martensit fazına ve martensit fazından austenit fazına geçiş sıcaklıkları belirlenebilir.

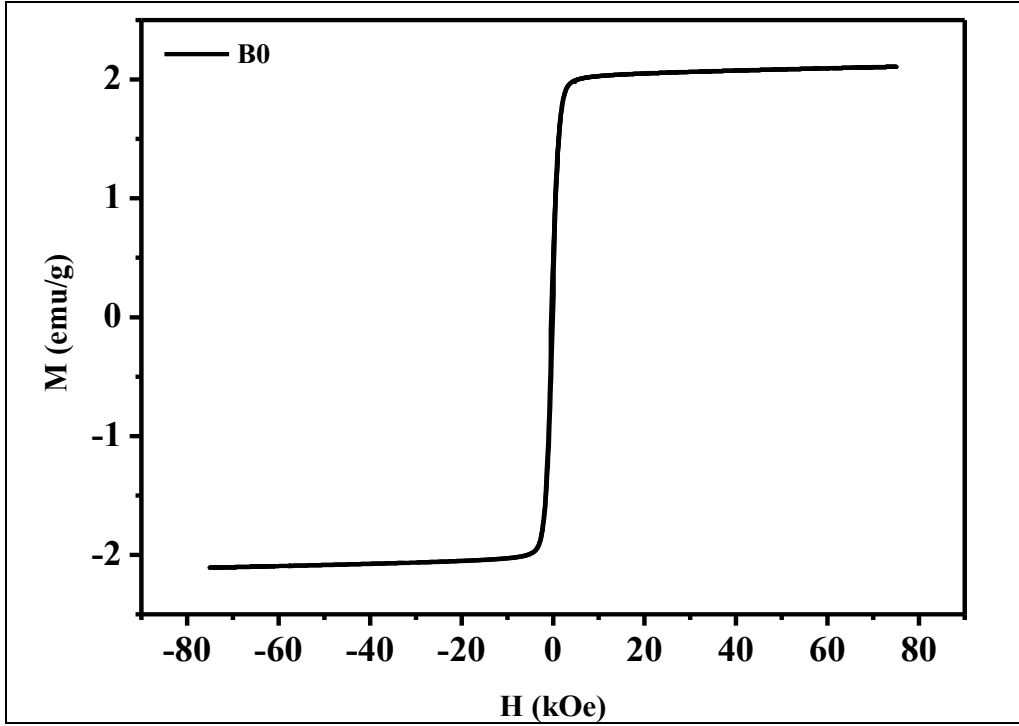
Şekil hafızalı alaşımların kristalografik yapısına bakıldığında martensit fazının austenit fazına göre daha düzensiz olduğu görülür. Austenit fazından martensit fazına geçen alaşımda, martensit fazının kristal yapısından dolayı ikizlenmeler oluşur. İkizlenmeler şekil hafızalı alaşımlar için yapı kusurlarıdır. Bu yapı kusurlarından kaynaklı olarak, alaşımın manyetik özelliklerini belirleyen manyetik spinler başlangıç pozisyonlarından saparlar. Manyetik spinlerin başlangıç pozisyonlarından sapması, manyetik moment değerlerinin azalmasına sebep olur.

Şekil hafızalı alaşımlarda geçiş sıcaklıklarının manyetik ölçümler yardımı ile belirlenmesinde manyetik moment değerlerinde ki artış ve azalışlara bakılır. Austenit fazdan martensit faza geçişte ki manyetik momentin azalması ve martensit fazdan austenit faza geçişte manyetik momentin artmasından kaynaklı oluşan eğriler sayesinde dönüşüm sıcaklıkları tespit edilir.

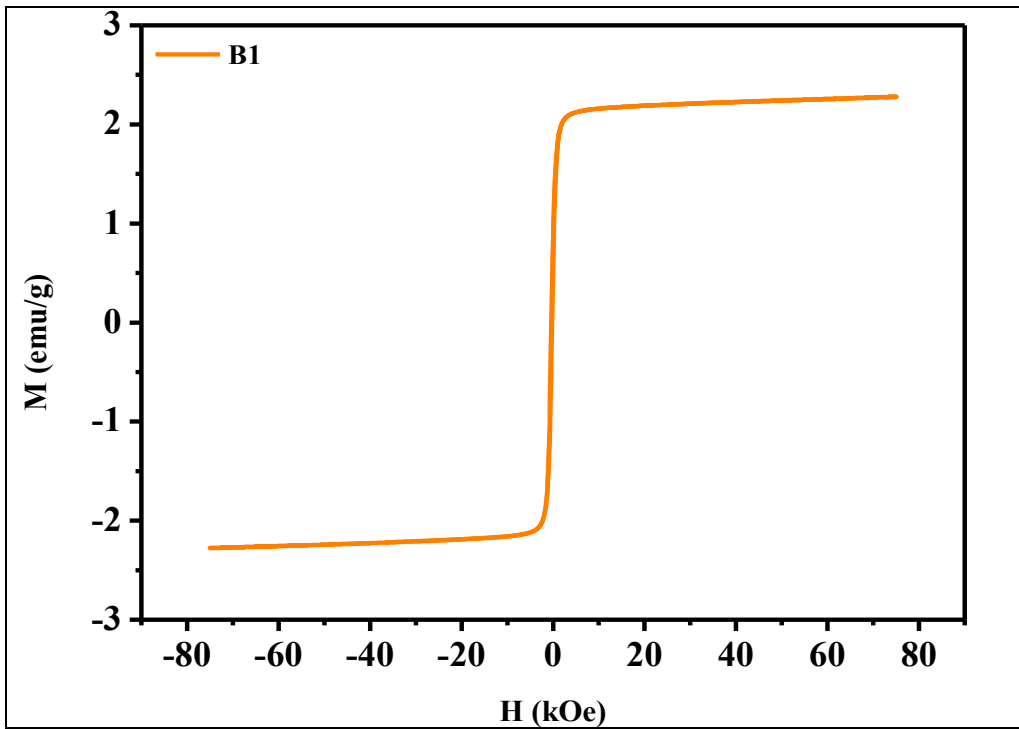
Bu tez çalışmasında $Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ alaşımlarının manyetik ölçümleri iki farklı şekilde yapılmıştır. İlk olarak 5 K ve 360 K sıcaklığında alaşımların manyetik alana karşı mıknatıslanma davranışları incelenmiştir. İkinci olarak 100 Oe ve 10 kOe sabit manyetik alanları altında alaşımların sıcaklığa karşı mıknatıslanma davranışlarına bakılmıştır.

Şekil 5.42-5.47 arasında $Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ alaşımlarının 5 K sıcaklıkta manyetik alana karşı mıknatıslanma eğrileri gösterilmektedir. 5 K sıcaklık altında alınan ölçümler incelendiğinde bütün alaşımların yaklaşık 10 kOe manyetik alanda mıknatıslanma gösterdikleri gözlenmiştir. Bu durum 5 K sıcaklıkta alaşımların ferromanyetik yapıda olduğunu gösterir. Bor katkısının mıknatıslanma üzerindeki etkisine bakıldığında, artan bor miktarı ile beraber NiMnSb alaşımının mıknatıslanmasının azaldığı görülmektedir. Bu durumun sebebi XRD sonuçlarında da gözlemlendiği üzere bor atomlarının NiMnSb alaşımı içerisinde ara yer atomu olarak davranmasıdır. NiMnSb alaşımlarında Sb bölgesindeki Mn atomlarının antiferromanyetik düzen oluşturduğu bilinmektedir. Bor atomlarının ara yer atom olarak davranmasından kaynaklı alaşım sisteminde meydana gelecek değişiklikler antiferromanyetik düzenlenmeyi artırmaktadır. Antiferromanyetik düzenlenmenin artışından kaynaklı artan bor miktarı ile beraber mıknatıslanma azalmaktadır.

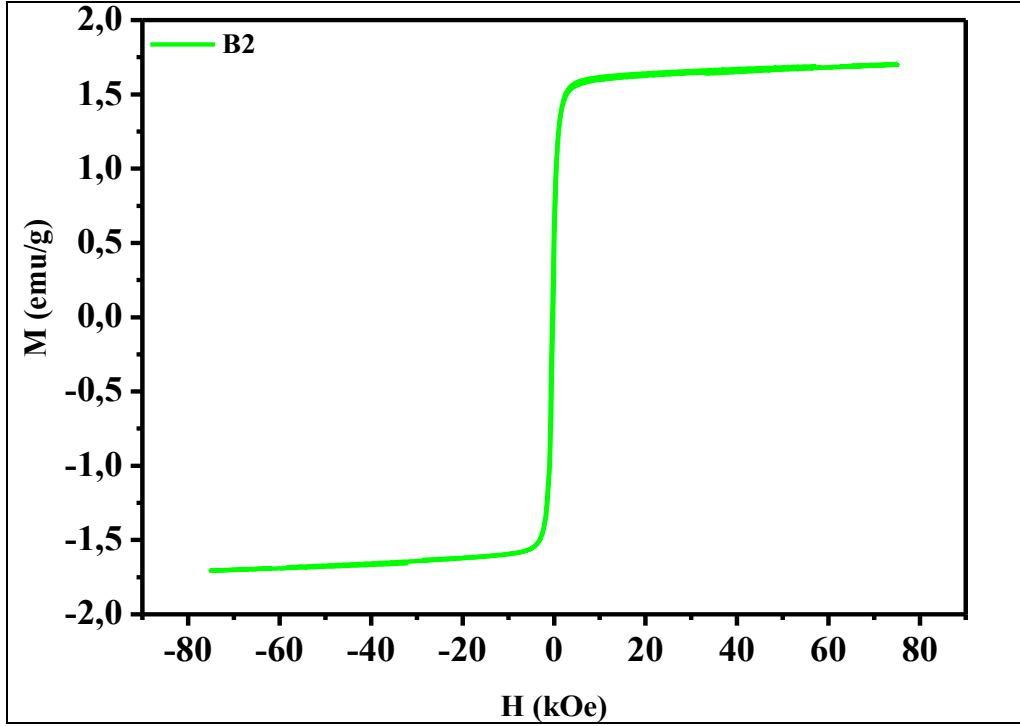
Şekil 5.48-5.53 arasında $Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ alaşımlarının 360 K sıcaklıkta manyetik alana karşı mıknatıslanma eğrileri gösterilmektedir. Ölçüm sonuçlarına bakıldığında 360 K sıcaklıkta austenite faz bölgesinde herhangi bir mıknatıslanmaya rastlanmamıştır. Bu sonuçlar 360 K sıcaklıkta numunelerin austenit fazda paramanyetik düzen yapısında olduklarını göstermektedir.



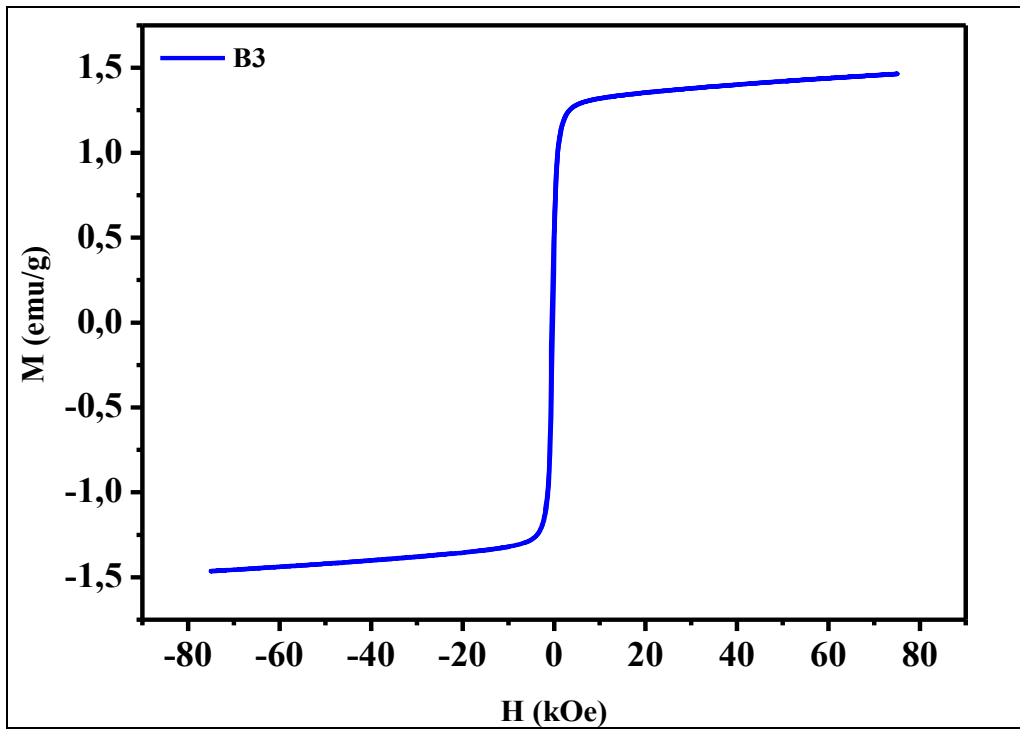
Şekil 5.42. B0 numunesine ait 5 K sıcaklıkta M-H grafiği



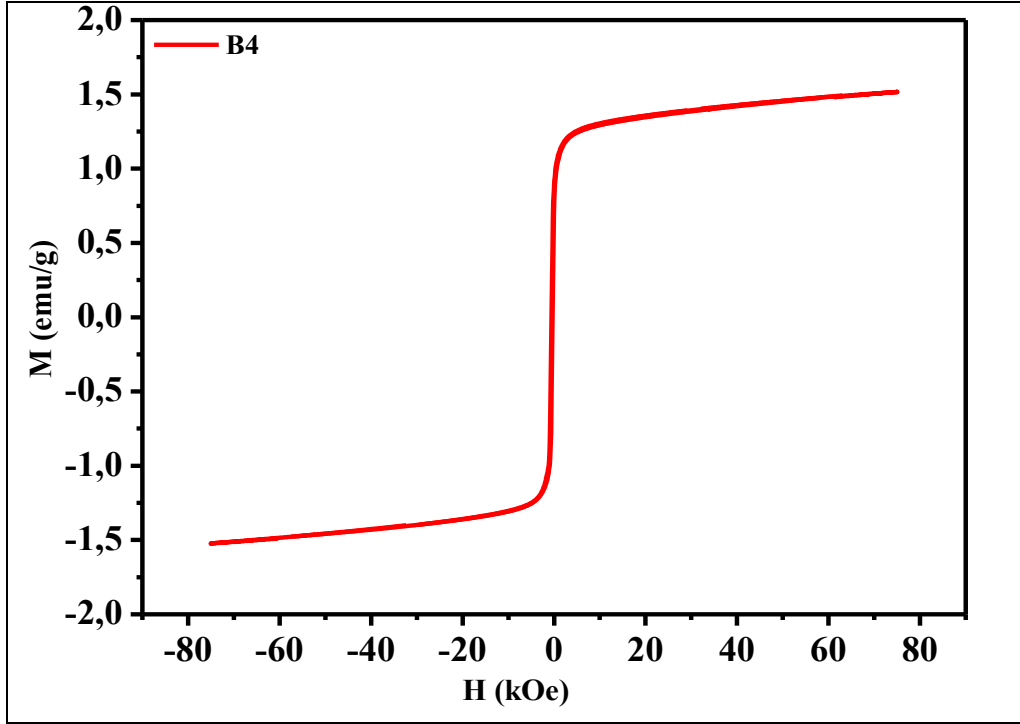
Şekil 5.43. B1 numunesine ait 5 K sıcaklıkta M-H grafiği



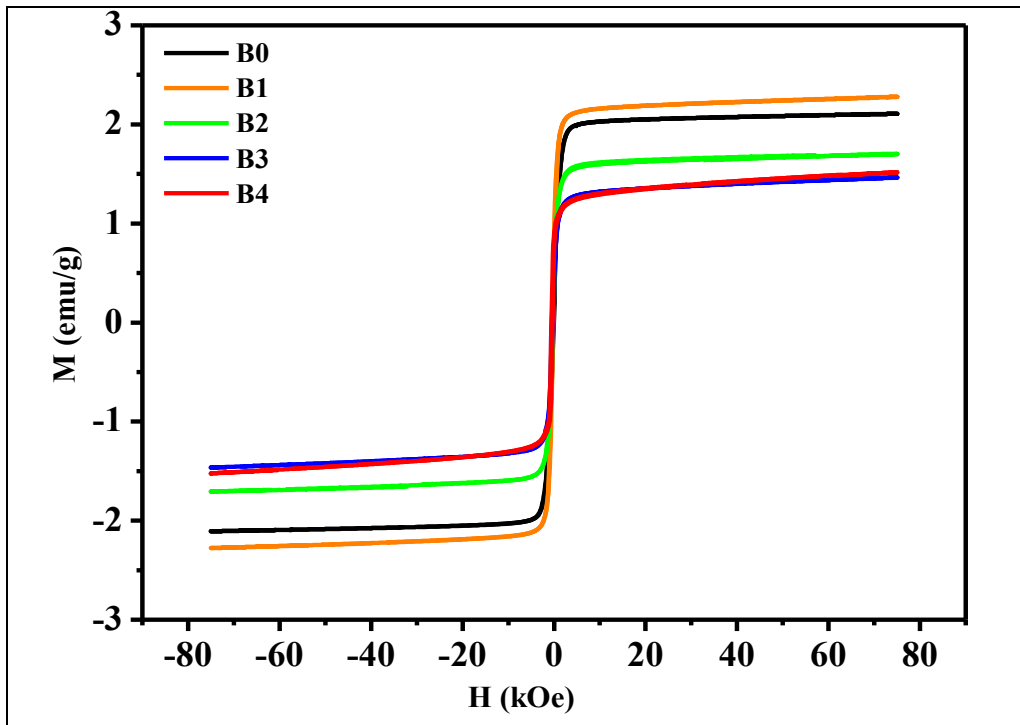
Şekil 5.44. B2 numunesine ait 5 K sıcaklıkta M-H grafiği



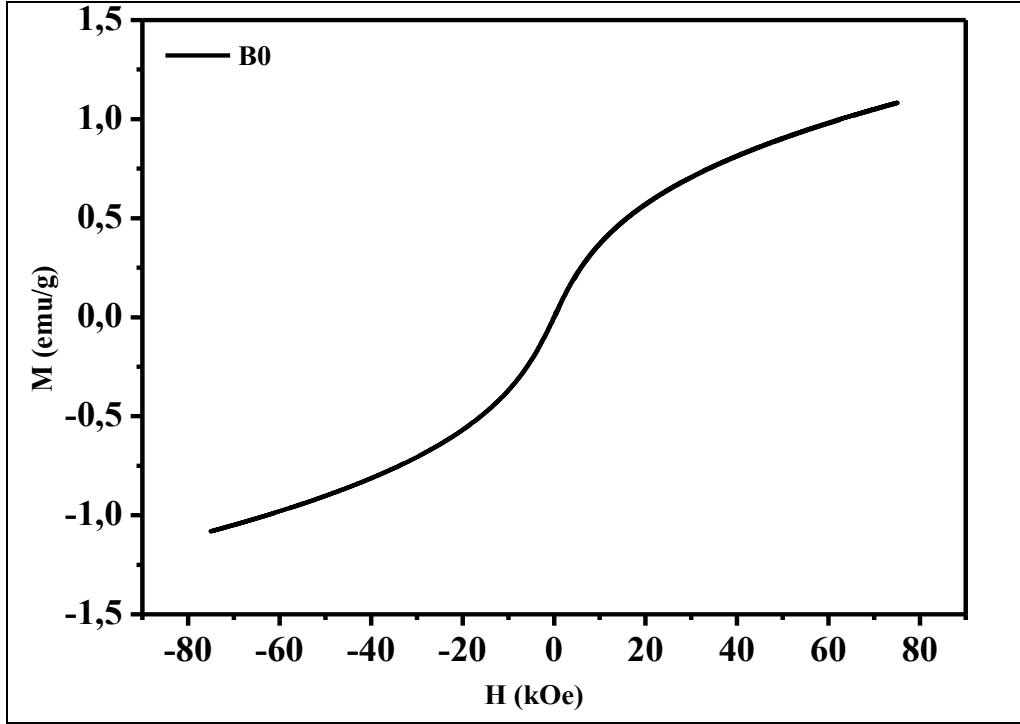
Şekil 5.45. B3 numunesine ait 5 K sıcaklıkta M-H grafiği



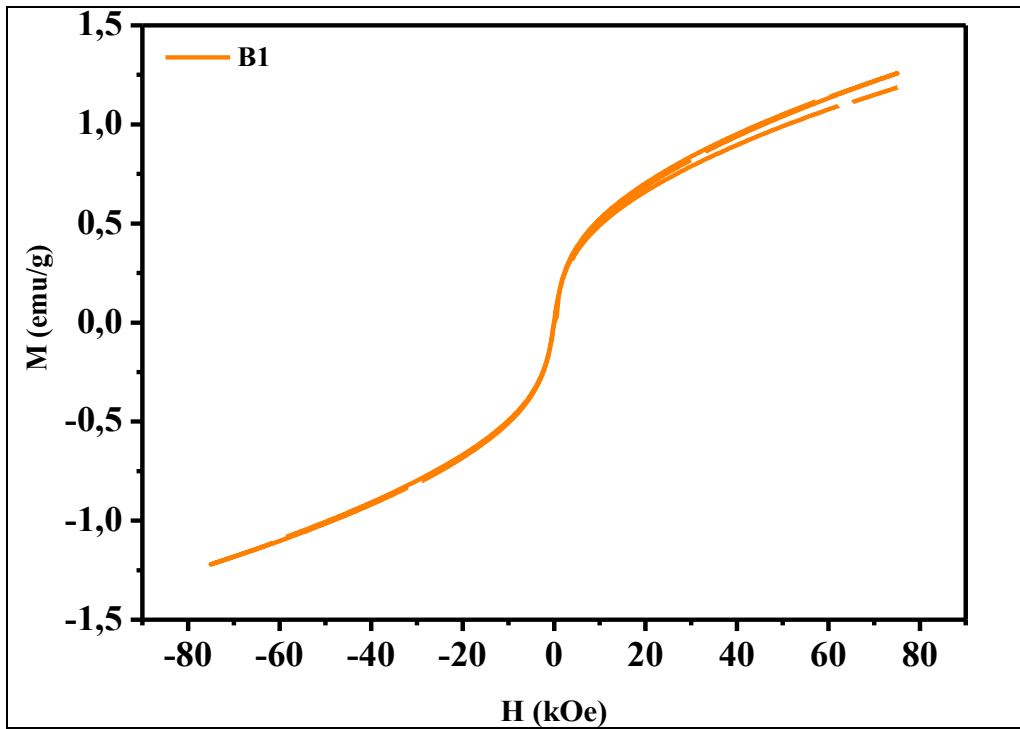
Şekil 5.46. B4 numunesine ait 5 K sıcaklıkta M-H grafiği



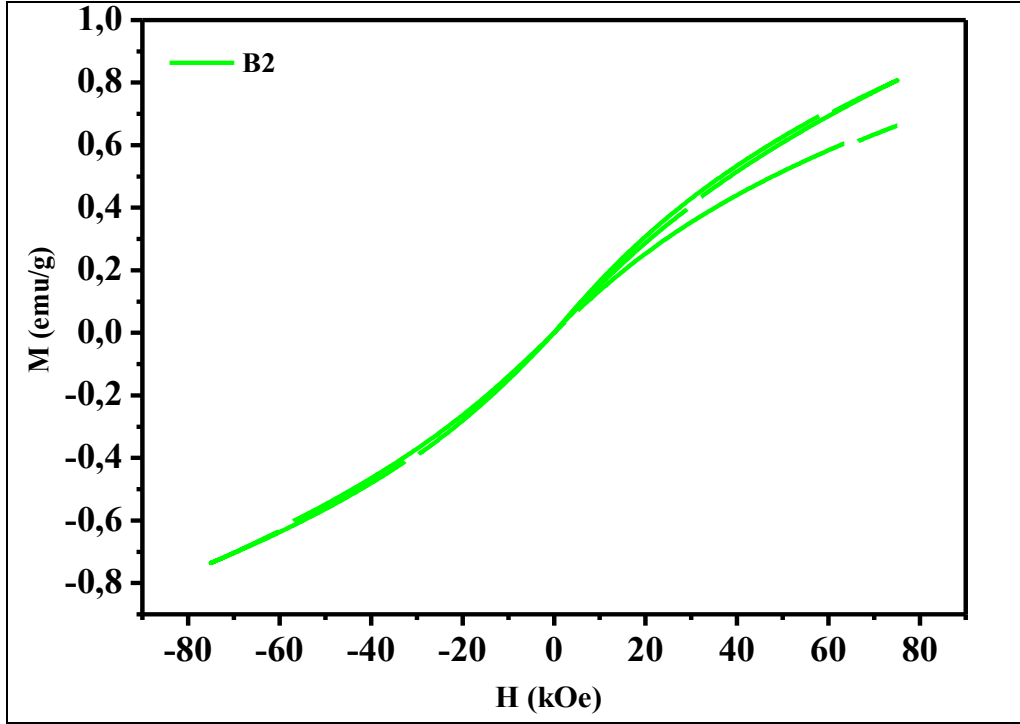
Şekil 5.47. B0, B1, B2, B3 ve B4 numunelerinin 5 K sıcaklıkta M-H grafikleri



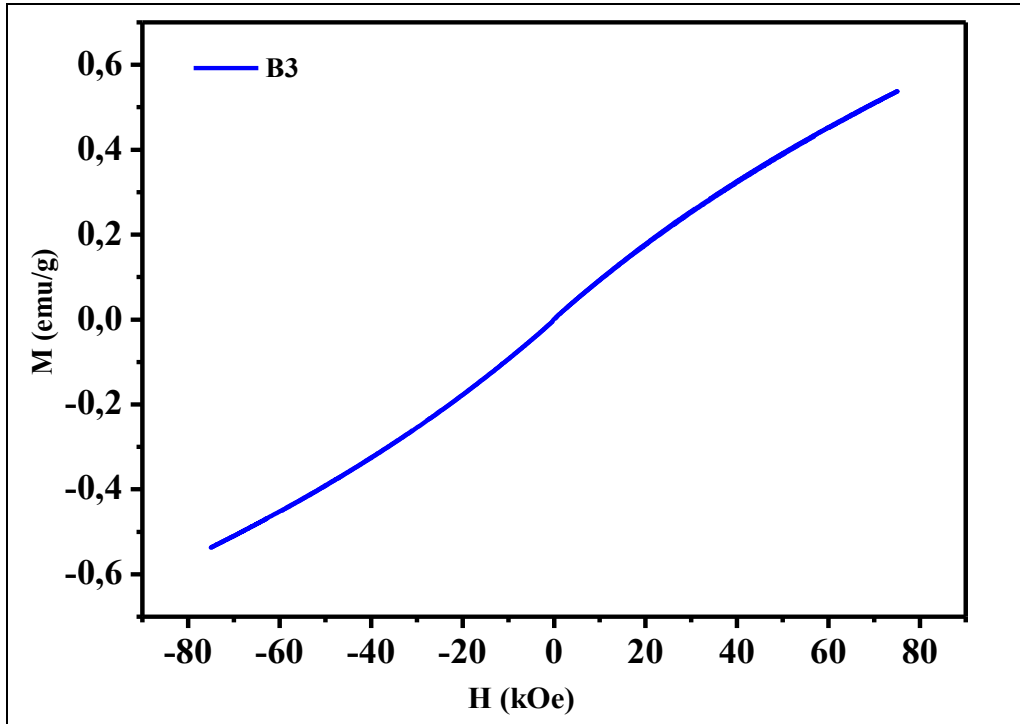
Şekil 5.48. B0 numunesine ait 360 K sıcaklıkta M-H grafiği



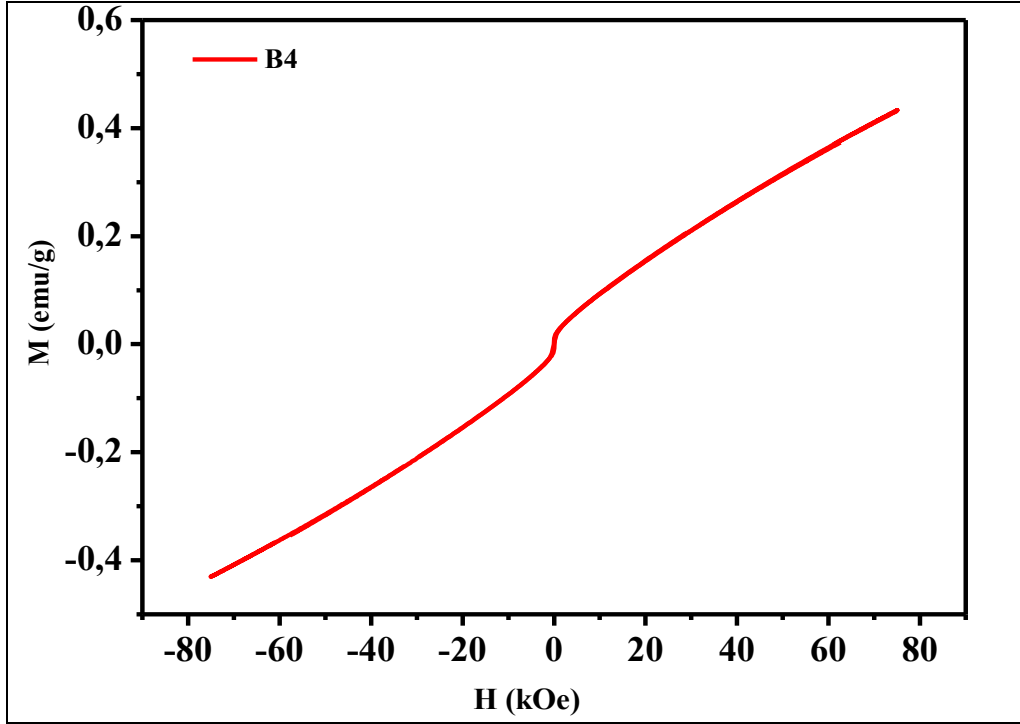
Şekil 5.49. B1 numunesine ait 360 K sıcaklıkta M-H grafiği



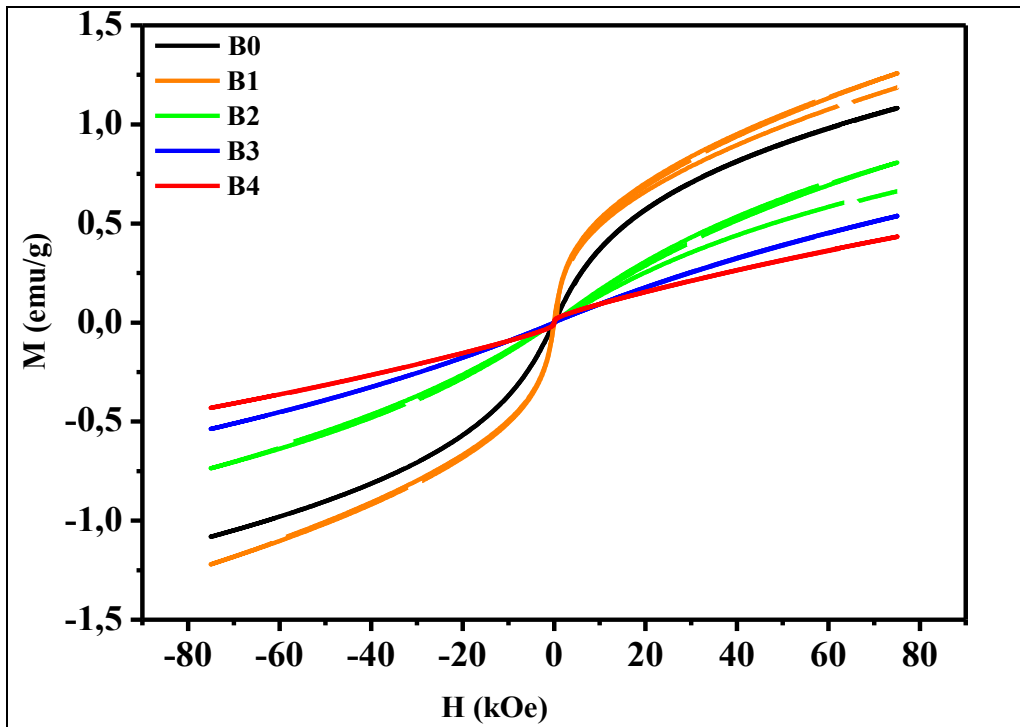
Şekil 5.50. B2 numunesine ait 360 K sıcaklıkta M-H grafiği



Şekil 5.51. B3 numunesine ait 360 K sıcaklıkta M-H grafiği



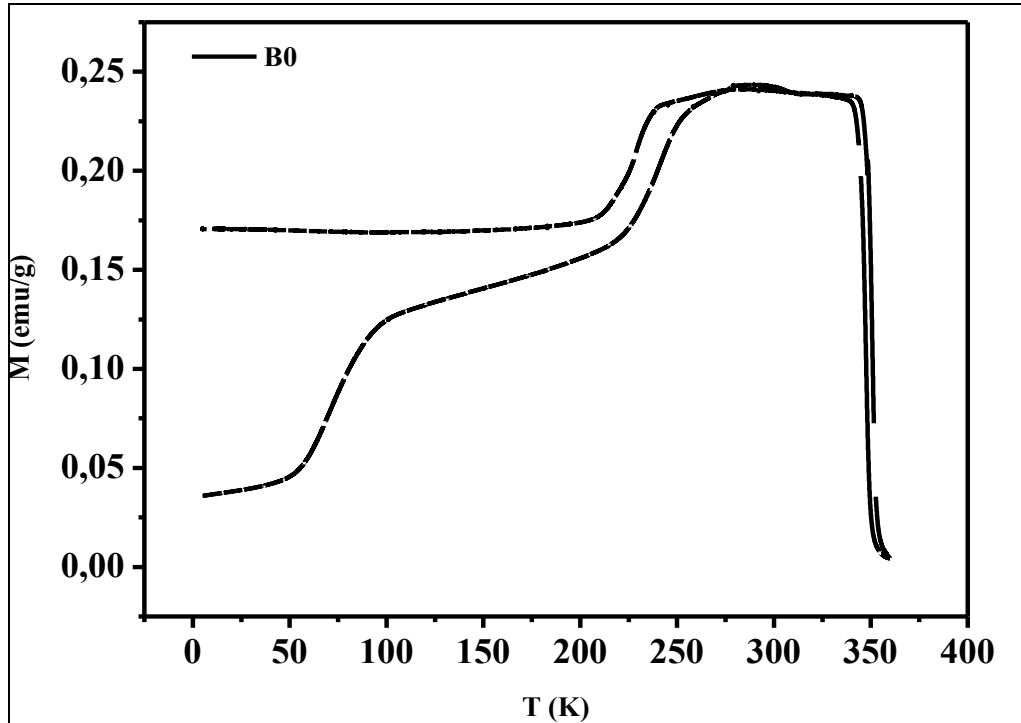
Şekil 5.52. B4 numunesine ait 360 K sıcaklıkta M-H grafiği



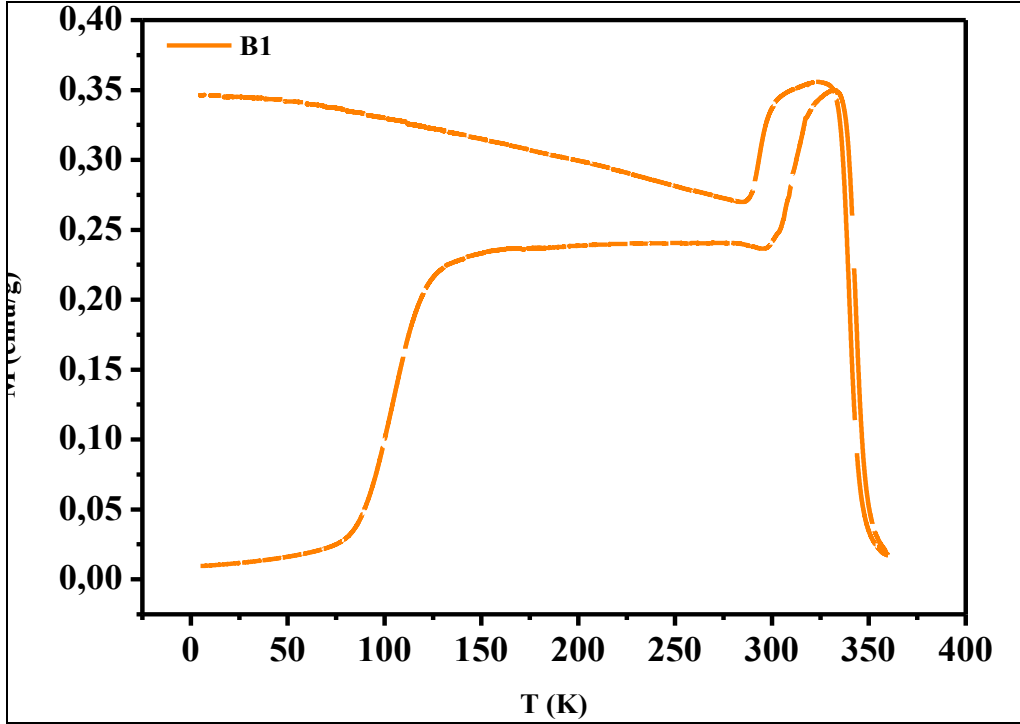
Şekil 5.53. B0, B1, B2, B3 ve B4 numunelerinin 360 K sıcaklıkta M-H grafikleri

5.8.2. M-T ölçüm sonuçları

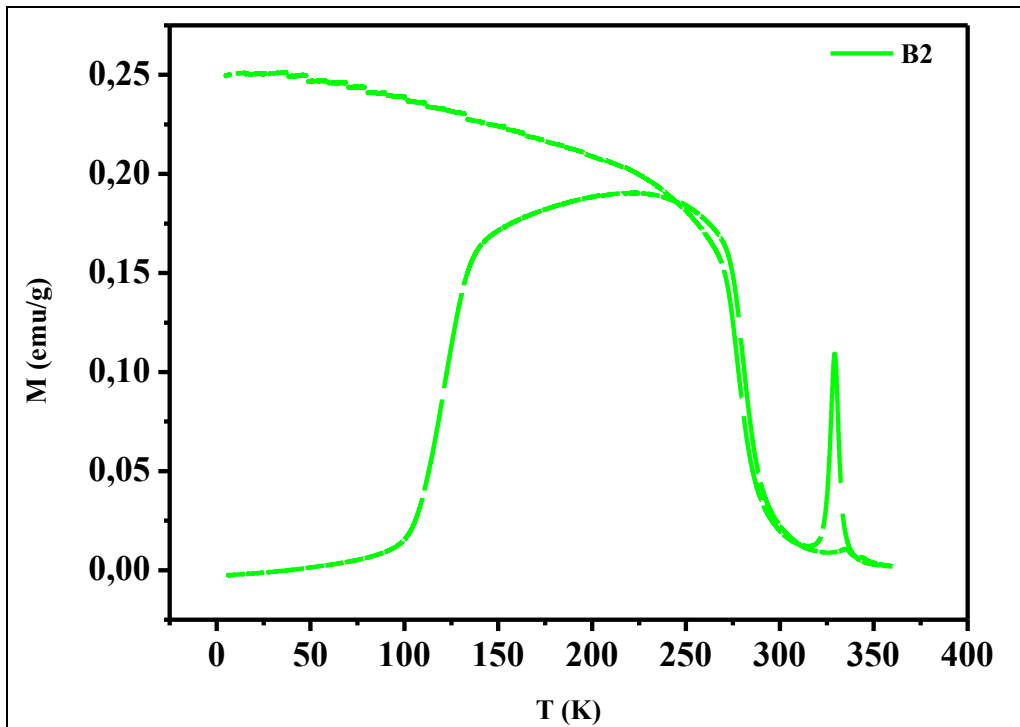
$\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{Sb}_{13-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ and 4) (at.%) alaşımlarının 100 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı mıknatıslanma eğrileri Şekil 5.54- Şekil 5.58 arasında gösterilmiştir. Alaşımlar için yapılan ölçüm sonuçları incelendiğinde $x=3$ ve $x=4$ katkılı alaşımlar için mıknatıslanma gözlemlenmemiştir. Sıcaklık 350 K altına düşmeye başladıkça magnetizasyonda artış olduğu görülmüştür. Manyetik moment değerleri karşılaştırıldığında B1 numunesinin ferromanyetik özellik gösterdiği sıcaklık değerlerinde, B0 ve B2 numunelerinde bu değer azaldığı görülmüştür. Ayrıca B0 ve B1 numunelerinde geçişler iki farklı sıcaklıkta olurken B2 numunesinde tek bir sıcaklıkta olmuştur. B0 ve B1 numunesinde ki bu iki sıcaklık değerinden ilki martensit dönüşüm öncesi geçiş, ikincisi martensit dönüşüm değeridir. Bor katkısının dönüşüm sıcaklıklarına etkisine bakıldığında, düzenli bir artış veya azalış gözlenmemiştir. Bu durum $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{Sb}_{13-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ and 4) (at.%) alaşımının düşük manyetik alan değerlerinde düzenli olmayan bir davranış sergilediğini gösterir.



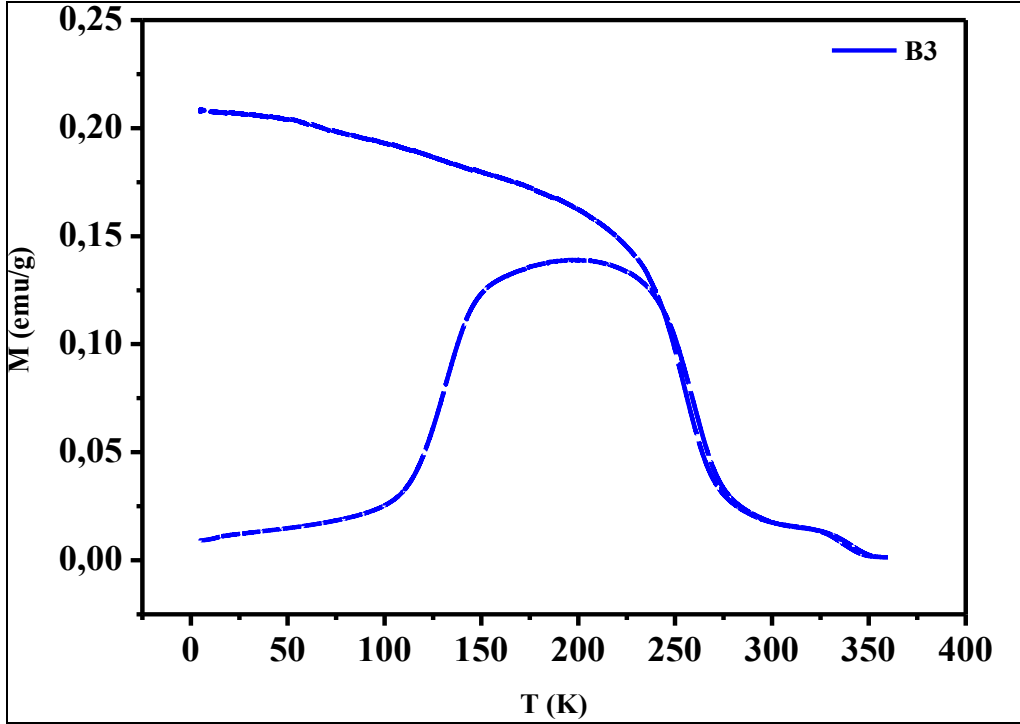
Şekil 5.54. B0 numunesinin 100 Oe manyetik alan altında M-T grafiği



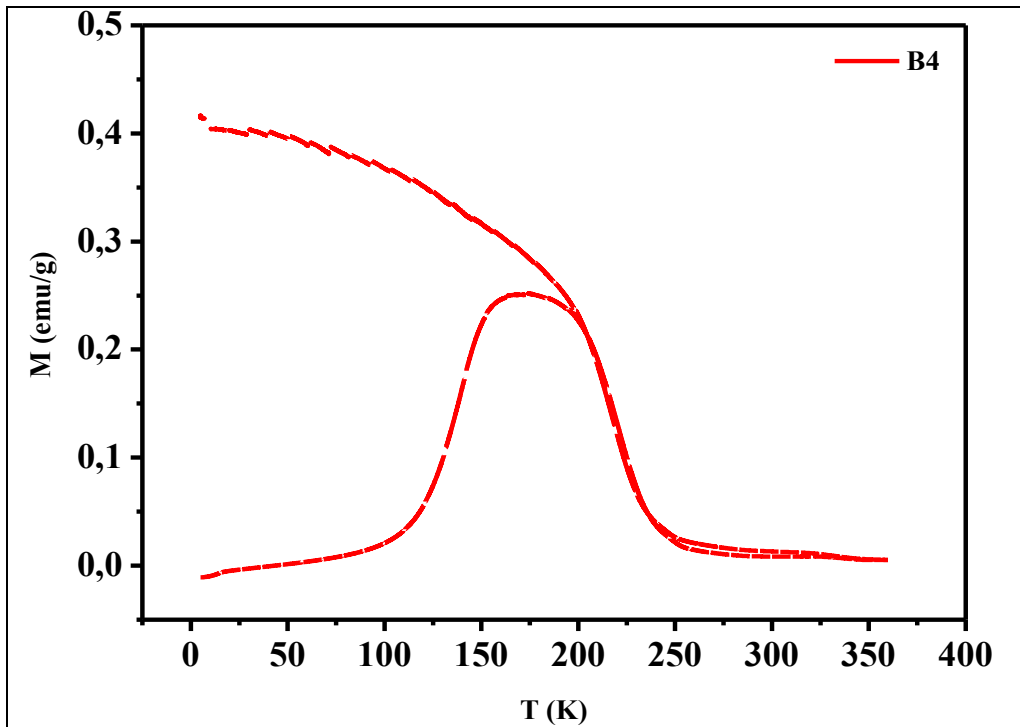
Şekil 5.55. B1 numunesinin 100 Oe manyetik alan altında M-T grafiği



Şekil 5.56. B2 numunesinin 100 Oe manyetik alan altında M-T grafiği



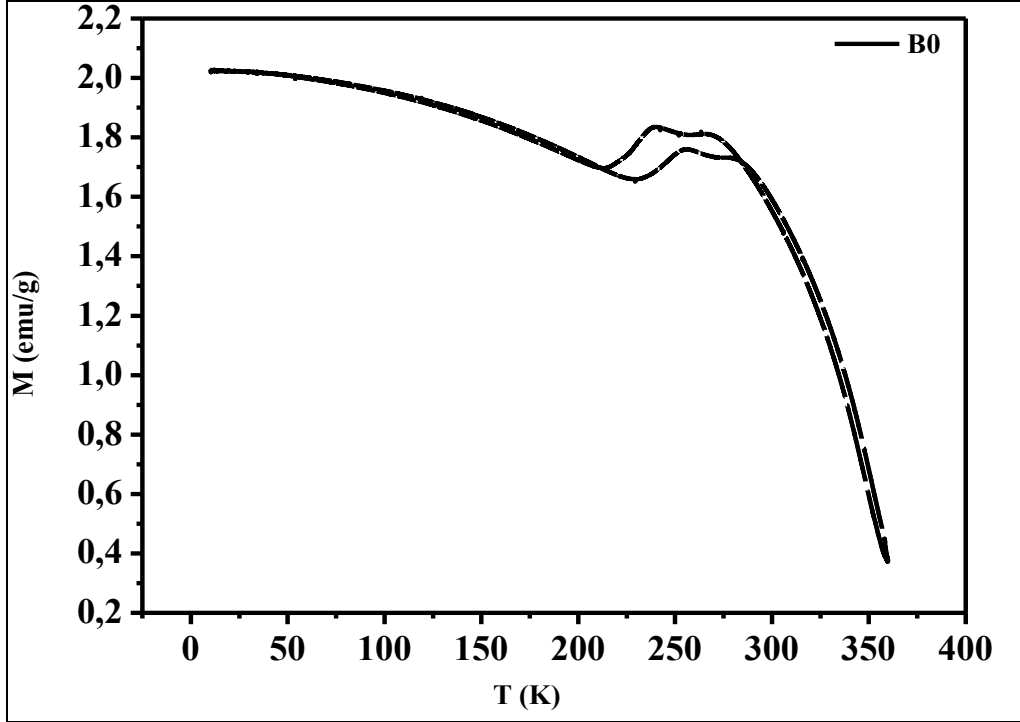
Şekil 5.57. B3 numunesinin 100 Oe manyetik alan altında M-T grafiği



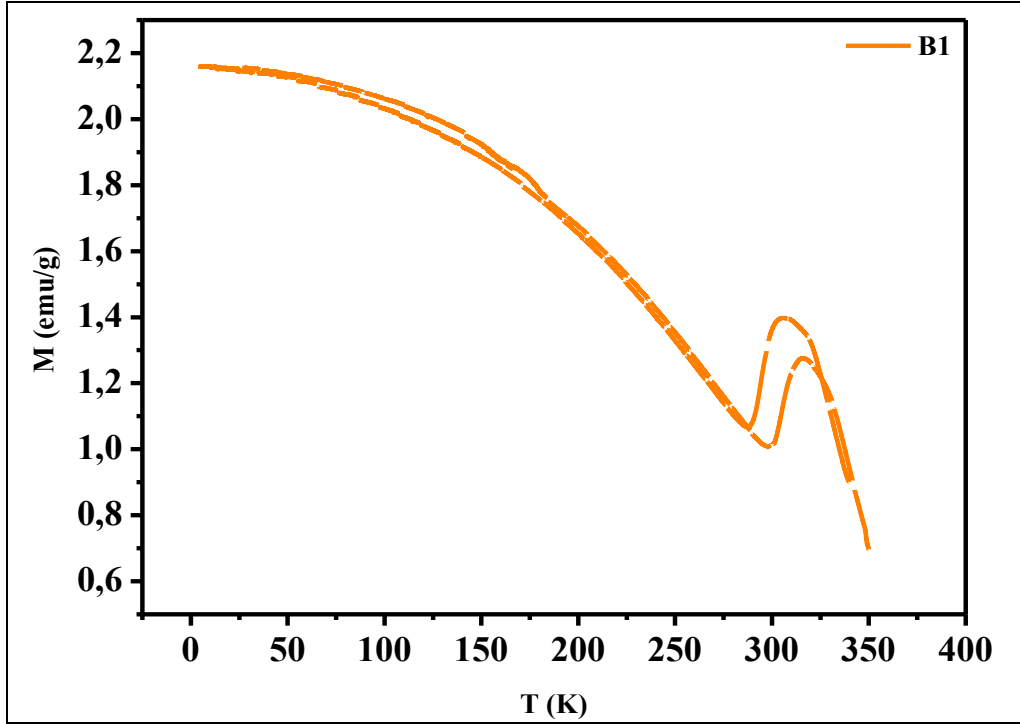
Şekil 5.58. B4 numunesinin 100 Oe manyetik alan altında M-T grafiği

Şekil 5.59-Şekil 5.64' te 10 kOe manyetik alan altında sıcaklığa karşı mıknatıslanma eğrileri gösterilmiştir. Şekil 5.64 incelendiğinde açıkça görülmektedir ki artan bor miktarı ile beraber

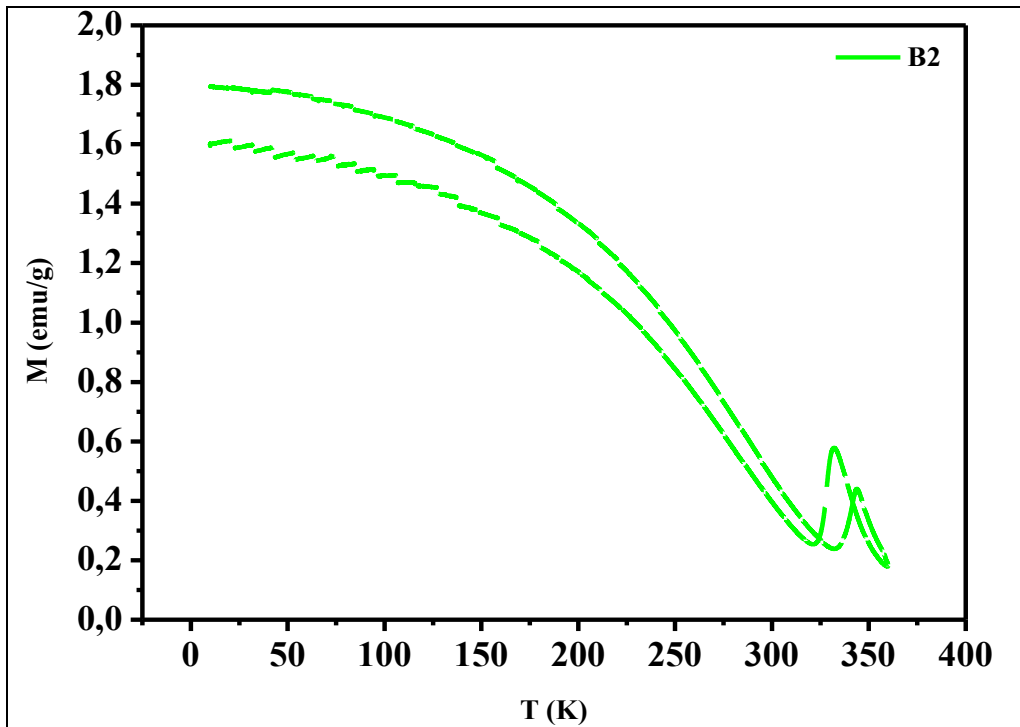
mıknatıslanma azalmaktadır. Ayrıca geçiş sıcaklıkları incelendiğinde artan bor miktarı ile beraber austenit fazdan martensit faza ve martensit fazdan austenit faza geçiş sıcaklıklarının arttığı görülmektedir. Bu durum DSC ile yapılan termal ölüm sonuçları ile birebir aynıdır.



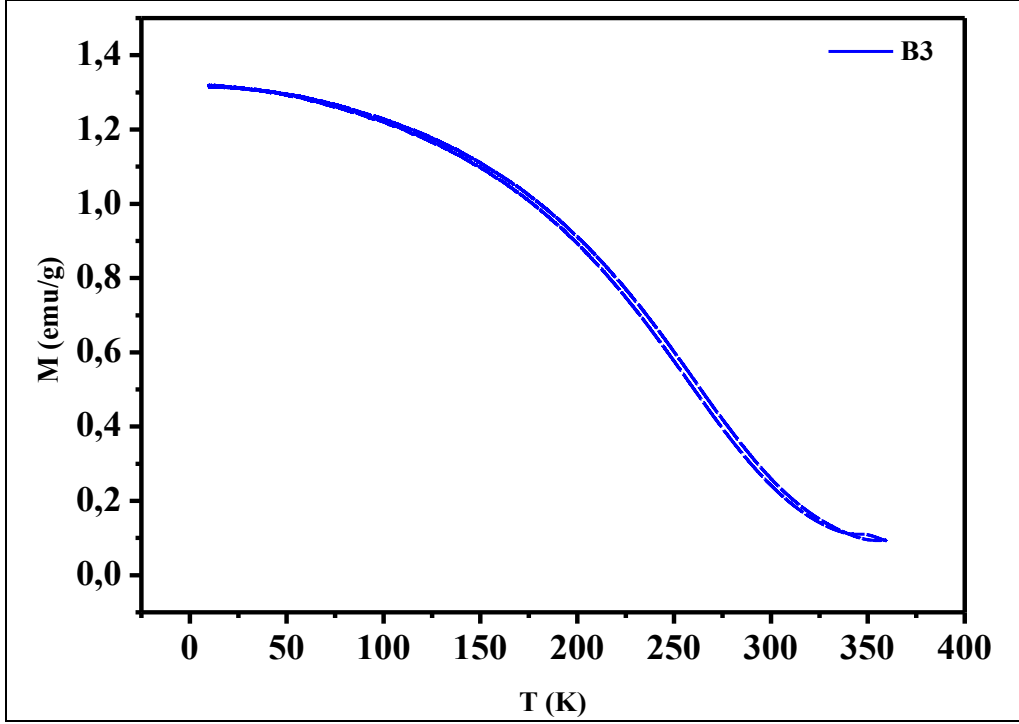
Şekil 5.59. B0 numunesinin 10 kOe manyetik alan altında M-T eğrisi



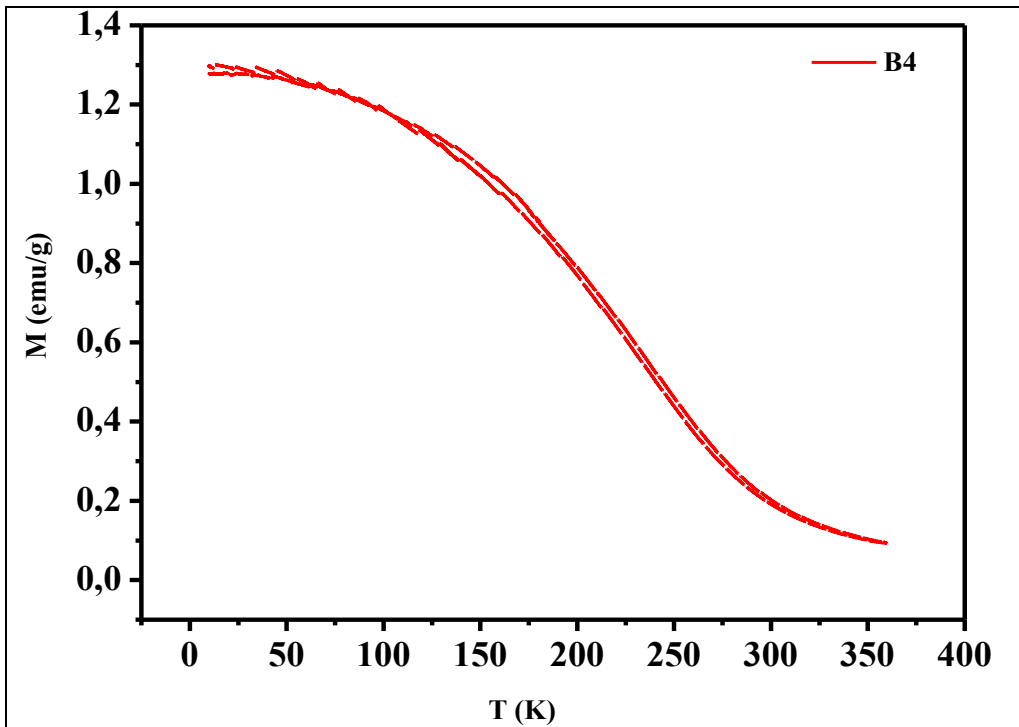
Şekil 5.60. B1 numunesinin 10 kOe manyetik alan altında M-T eğrisi



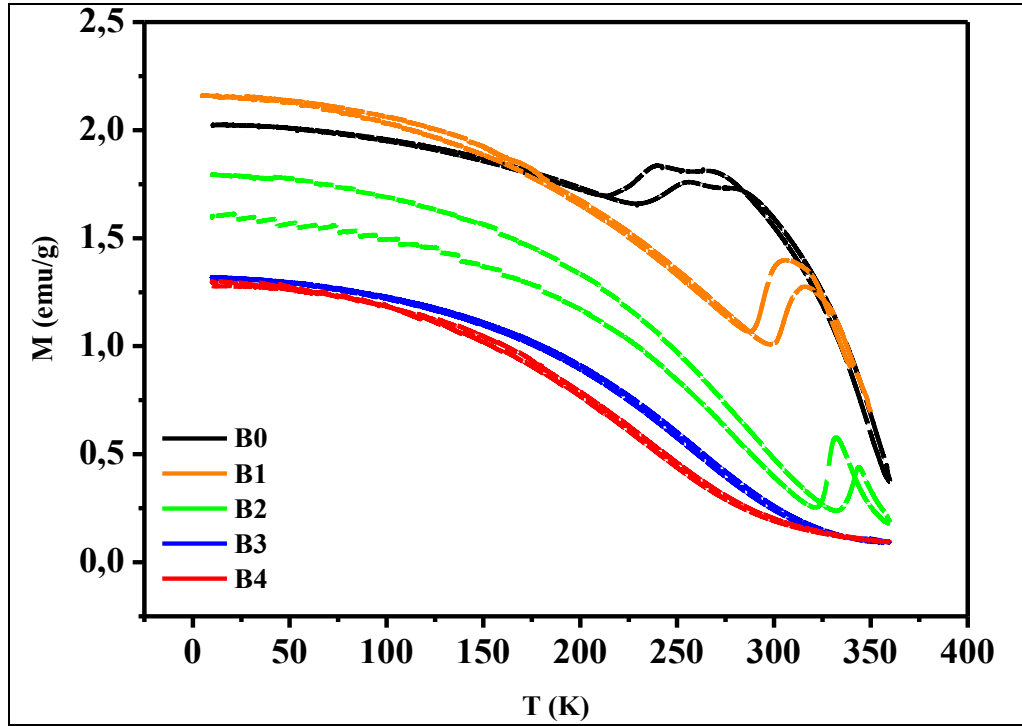
Şekil 5.61. B2 numunesinin 10 kOe manyetik alan altında M-T eğrisi



Şekil 5.62. B3 numunesinin 10 kOe manyetik alan altında M-T eğrisi



Şekil 5.63. B4 numunesinin 10 kOe manyetik alan altında M-T eğrisi



Şekil 5.64. B0, B1, B2, B3 ve B4 numunelerinin 10 kOe manyetik alan altında M-T grafikleri

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında $Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ ve 4) numuneleri ark ergitme fırınında, alaşımın içerisinde yer alan elementlerin eritilip ingot haline getirilmesi sonucu elde edilen alaşımların mikro yapı, termal, sertlik, elektrik ve manyetik ölçümlerinin yapılması sonucu elde edilen sonuçlar kullanılmıştır.

Tez çalışmasında kullanılacak şekil hafızalı alaşımların üretimi için kullanılacak elementler, üretimi yapılacak alaşım içerisinde bulunma yüzdelerine göre hazırlandı ve bir havan içerisinde homojen olarak karışmaları sağlandı. Alaşımların hazırlanmasında %99,9 (bazı toz metallerde bu oran %99,5-%99,9 olabilir) saflıkta elementler kullanıldı. Alaşımların istenilen oranlarda hazırlanabilmesi için, alaşımların üretiminde kullanılan elementler belirli bir süre karıştırıldı. Üretim öncesi yapılan teorik hesaplamalar doğrultusunda belirlenen oranlarda elementler ile her biri 25 gram olacak şekilde ingotların dökümü yapıldı.

Bu çalışma sırasında kullanılacak şekil hafızalı alaşımların üretiminde ark ergitme yönteminin kullanılmasına karar verildi. Ark ergitme fırınının çalışma prensibi gereği üretim esnasında vakum uygulanacağından homojen olarak karıştırılmış metal tozları, ergitme sırasında kayıp yaşanmaması için press (basınç) aleti kullanılarak yaklaşık 5-10 ton basınç altında tablet haline getirildi. Tablet haline getirilen metal tozları ark ergitme fırınında birkaç defa eritilerek homojenliği sağlandı.

İngotların eldesinden sonra ölçümlerin yapılabilmesi için laboratuvarımızda bulunan kesme cihazı ile ölçümlere uygun şekilde kesildi. Kesilen parçaların mekanik zor etkisinden kaynaklı kristal yapısında oluşabilecek bozulmaların düzeltilebilmesi için sinterleme işlemine tabi tutuldu.

Kesilip sinterlenen numunelerin mikro yapılarının incelenmesi için X-ışını kırınımı, EDX ve metal mikroskobu ölçümleri, termal özelliklerinin araştırılması maksadıyla DSC ölçümleri, sertliğinin araştırılması maksadıyla mikro sertlik ölçümleri, elektriksel özelliklerinin belirlenmesi maksadıyla R-T ölçümleri ve manyetik özelliklerinin belirlenmesi maksadıyla M-T ve M-H ölçümleri yapılmıştır.

Şekil hafızalı alaşımların mikro yapısal özelliklerinin incelenmesi için SEM analizleri ve alaşım içerisinde yer alan elementlerin oranlarının ergitme sonrası tespit edilebilmesi için EDX analizleri yapılmıştır. Alaşımların EDX spektrum ölçüm sonuçları ile dökümden önce belirlenen oranlar karşılaştırıldığında yüzde ağırlıkça ve yüzde atomikçe değerlerinin farklı çıktığı görülmektedir. Böyle bir farklılığın çıkmasının sebebi numunelerin elde edilmesi sırasında ortaya çıkan az miktarda da olsa oksitlenme ve ergitme sisteminden kaynaklı cüruf oluşumudur. Her ne kadar ergitme işlemi başlamadan önce, ergitme fırınının içerisi vakum ile oksijenden arındırılmış ve fırın ünitesinin içerisine spektroskopik argon gazı basılmış olsa da az miktarda oksitlenme ve cüruf oluşumu meydana gelmektedir. Bu durum ergitme öncesinde hesaplanan element oranları ile ergitme sonrası elde edilen ölçüm sonuçlarının aynı çıkmamasına neden olmuştur.

X ışını kırınım ölçümleri tüm alaşımlar için oda sıcaklığında yapılmıştır. Yapılan X ışını kırınımı ölçümlerine göre B0 ve B1 numunelerinin oda sıcaklığında austenite fazında, diğer numunelerin martensit fazında olduğu görülmüştür. B0 ve B1 numuneleri kübik $L2_1$ yapısında ve $Fm3m$ uzay grubundadır. Bor katkısı $Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ and 4) (at.%) alaşımı için $x=2$ ve üzerinde ($x=3$ ve $x=4$) olduğunda alaşımların kristal yapısının kübik fazdan ortorombik faza geçtiği gözlemlenmiştir. XRD grafikleri incelendiğinde B4 numunesinden elde edilen piklerin yoğunluklarının önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Bu durum B4 numunesinin çok fazlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Antimon ve borun atomik yarıçapları karşılaştırıldığında, antimonun yarıçapının bordan daha büyük olduğu görülür. Bu yüzden antimon ve bordan oluşan yapılarda bor miktarı arttıkça numunenin a parametresi de küçüğe artar. Antimon ve bordan oluşan alaşım sistemimiz incelendiğinde açıkça görülmektedir ki bor atomları antimon atomlarının yerini almak yerine ara yerleri işgal etmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda Ni-Mn-Sb-B alaşımlarının yüksek sıcaklık fazında kübik $L2_1$ yapısında ve uzay grubunun $Fm3m$ olduğu, düşük sıcaklık fazında ise ortorombik kristal yapısına ve $4O$ süper yapısına sahip olduğu belirtilmiştir. XRD ölçüm sonuçlarımız incelendiğinde daha önce yapılan çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Metal mikroskobu görüntüleri incelendiğinde bor katkısız B0 numunesinin 50x büyütme altındaki görüntüsünde martensit yapılar gözlemlenmeye başlamıştır. Martensit yapıların belirgin bir şekilde gözlemlendiği çekim B1 numunesinin 100x, 200x ve 500x büyütme altındaki çekimleridir. B1 numunesinin 500x büyütme altında alınan görüntüsü

incelendiğinde diğer bölgelere göre daha açık renkli olan kısımlar numunenin martensit yapılarıdır. Yine B2 numunesinin 500x büyütme altında alınan görüntüsünde de martensit yapılar açık bir şekilde görülmektedir. B3 ve B4 numuneleri incelendiğinde artan bor katkısı ile beraber martensit yapıların gözlemlenmesi zorlaşmaktadır.

Bor katkılı, antimon miktarının azaltılıp bor miktarının artırılmasıyla elde edilen B0, B1, B2, B3 ve B4 numunelerin termal ölçümleri DSC cihazı yardımıyla yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda bor katkısının artmasıyla beraber martensitten austenite ve austenitten martensite geçiş sıcaklıklarının arttığı gözlemlenmiştir. Numunelerin geçiş sıcaklıkları, ve e/a oranları Çizelge 5.7' de verilmiştir. Ayrıca farklı ısıtma hızlarında (5 °C / dk, 10 °C / dk, 15 °C / dk, 20 °C / dk ve 25 °C / dk) yapılan ölçümler sonucunda beklenildiği üzere artan ısıtma hızıyla beraber geçiş sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı DSC ölçümleri sonucu görülmüştür. Bu durumun sebebi numunenin geçiş sıcaklığı için ihtiyaç duyduğu enerjiyi, ısıtma hızı arttığında ihtiyaç duyduğu anda alamaması ve bu durumdan dolayı ortaya çıkan gecikmeyle beraber sıcaklık değerlerinin artmasıdır. B0 numunesi bor katkısının olmadığı durumdur ve B0 numunesinde geçiş sıcaklıkları açık bir şekilde gözlemlenememiştir. B0 numunesine bor katkısıyla beraber geçiş sıcaklıklarının belirgin bir şekilde gözlemlenmesi bor katkısı çok az miktarlarda (% 1-% 4) olsa bile şekil hafıza oluşumuna katkı sağladığı şeklinde yorumlanmıştır.

Alaşımın austenitten martensite ve martensitten austenite geçiş sıcaklıkları için gerekli aktivasyon enerjileri Kissenger metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Kissenger metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjilerine bakıldığında martensit fazdan austenit faza geçişte en büyük aktivasyon enerjisi B2 numunesi için bulunmuştur. Martensit fazdan austenit faza geçiş için gerekli aktivasyon enerjisi değerleri kendi içerisinde $E_{a(B2)} > E_{a(B3)} > E_{a(B4)} > E_{a(B1)}$ olacak şekilde sıralanmıştır. Austenit fazdan martensit faza geçiş için gerekli aktivasyon enerjileri hesaplandığında B2 numunesi en büyük değere, B4 numunesi en küçük değere sahip olduğu görüldü. Austenit fazdan martensit faza geçiş için gerekli aktivasyon enerjisi değerleri kendi içerisinde $E_{a(B2)} > E_{a(B3)} > E_{a(B1)} > E_{a(B4)}$ olacak şekilde sıralanmıştır. B0 numunesi için 25 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı dışında elde edilen DSC grafiklerinde geçiş sıcaklıkları diğer numunelerde olduğu kadar keskin gözlemlenemediği için aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanamamıştır.

$Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) alaşımlarının mekanik davranışını araştırmak amacıyla mikro sertlik ölçümleri yapılmıştır. Sertlik ölçümlerinde Vickers mikro sertlik ölçüm yöntemi kullanılmıştır. Ölçümler yapılırken her bir numune üzerinde 6 farklı noktaya 10 saniye boyunca kuvvet uygulanmış ve elde edilen sertlik sonuçları kaydedilmiştir. Kaydedilen sertlik sonuçlarının ortalaması alınmış ve numunelerin Vickers mikro sertlik değerleri belirlenmiştir. Değerler incelendiğinde bor oranının artıp antimon oranının azalmasıyla beraber sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Bor oranıyla beraber numunelerde gerçekleşen mikro sertlik değerlerinde ki artışın sebebi borun ara yer atomu olarak davranmasıdır. Alaşımı oluşturan elementler incelendiğinde atomik yarıçapı en küçük olan elementin bor olduğu görülür. Bor oranının artıp antimon oranının azalmasıyla bor elementi alaşımda ki ara yer boşluklarını doldurmaktadır. Bu durum alaşımda kristal yapı kusuruna sebep olur fakat alaşımda meydana gelen kusur, alaşımın sertliğinin artmasını sağlar. XRD ölçüm sonuçları borun alaşım içerisinde ki bu davranışını desteklemektedir.

$Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ and 4) (at.%) alaşımlarının geçiş sıcaklıklarını belirlemek üzere elektriksel ölçüm yapıldığında austenit fazdan (yüksek sıcaklık), martensit faza (düşük sıcaklık) geçildiğinde elektriksel dirençte ani bir artış gözlemlenmiştir. Bu durumun en önemli sebebi martensit fazın düşük sıcaklık fazı olmasından kaynaklı daha düzensiz bir atomik dizilime sahip olmasıdır. Bu atomik yapıda ki düzensizlik elektronların ilerleyişi sırasında engel teşkil ettiğinden dirençte artışa sebep olmaktadır. Elektriksel direncin ani artışında ki diğer sebep, şekil hafızalı alaşımlar austenit fazdan martensit faza geçerken ikiz varyantlar meydana gelir. Oluşan bu ikiz varyantların sınır çizgilerinden saçılan elektronlar malzemenin direncini artırır. Bu çalışmada sıcaklığa bağlı direnç ölçümleri (R-T) B0, B1 ve B2 alaşımları için yapılmıştır. B3 ve B4 alaşımları kullanılan ölçüm sisteminin tespit edeceği aralığın dışında, yüksek direnç gösterdikleri için ölçümleri yapılamamıştır. Direnç ölçüm sonuçlarına bakıldığında direncin austenit faz bölgesinde azalan sıcaklık ile azaldığı görülmüştür. Bu durum alaşımın austenit bölgesinde metalik özellik sergilediğini gösterir. Ayrıca alaşımların martensit faz bölgesinde yarıiletken benzeri davranış gösterdikleri tespit edilmiştir. Martensit faz bölgesinde direnç zayıfta olsa sıcaklığa bağlıdır. Austenit faz bölgesindeki sıcaklık daha da azaltıldığında martensit faz geçişi sırasında direncin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi martensit fazdaki alaşımın atomik yapısındaki değişimdir. Alaşımın elektronik band yapısı ve Fermi yüzey etrafındaki durum yoğunluğu değiştiği için elektrik direncinde keskin bir artışa sebep olmaktadır. Elektriksel ölçüm sonuçlarında bor katkısının etkisine bakıldığında artan bor miktarı ile beraber martensitten

austenite ve austenitten martensite geçiş sıcaklıklarının arttığı görülmüştür. Bu durum termal ölçümler ile birebir uyuşmaktadır.

$Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ and 4) (at.%) alaşımlarının manyetik ölçümleri sabit bir manyetik alan altında sıcaklığa karşı mıknatıslanma davranışları ve sabit sıcaklık altında manyetik alana karşı mıknatıslanma davranışları olmak üzere iki farklı ölçüm yapılarak incelenmiştir. İlk olarak 5 K ve 360 K sıcaklığında alaşımların manyetik alana karşı mıknatıslanma davranışları incelenmiştir. İkinci olarak 100 Oe ve 10 kOe sabit manyetik alanları altında alaşımların sıcaklığa karşı mıknatıslanma davranışlarına bakılmıştır.

5 K sıcaklık altında alınan ölçümler incelendiğinde bütün alaşımların yaklaşık 10 kOe manyetik alanda mıknatıslanma gösterdikleri gözlenmiştir. Bu durum 5 K sıcaklıkta alaşımların ferromanyetik yapıda olduğunu gösterir. Bor katkısının mıknatıslanma üzerindeki etkisine bakıldığında, artan bor miktarı ile beraber NiMnSb alaşımının mıknatıslanmasının azaldığı görülmektedir. Bu durumun sebebi XRD sonuçlarında da gözlemlendiği üzere bor atomlarının NiMnSb alaşımı içerisinde ara yer atomu olarak davranmasıdır. NiMnSb alaşımlarında Sb bölgesindeki Mn atomlarının antiferromanyetik düzen oluşturduğu bilinmektedir. Bor atomlarının ara yer atom olarak davranmasından kaynaklı alaşım sisteminde meydana gelecek değişiklikler antiferromanyetik düzenlenmeyi artırmaktadır. Antiferromanyetik düzenlenmenin artışından kaynaklı artan bor miktarı ile beraber mıknatıslanma azalmaktadır. Ölçüm sonuçlarına bakıldığında 360 K sıcaklıkta austenite faz bölgesinde herhangi bir mıknatıslanmaya rastlanmamıştır. Bu sonuçlar 360 K sıcaklıkta numunelerin austenit fazda paramanyetik düzen yapısında olduklarını göstermektedir.

$Ni_{46}Mn_{41}Sb_{13-x}B_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ and 4) (at.%) alaşımlarının sıcaklığa karşı mıknatıslanma eğrileri incelendiğinde $x=3$ ve $x=4$ katkılı alaşımlar için mıknatıslanma gözlemlenmemiştir. Sıcaklık 350 K altına düşmeye başladıkça magnezizasyonda artış olduğu görülmüştür. Manyetik moment değerleri karşılaştırıldığında B1 numunesinin ferromanyetik özellik gösterdiği sıcaklık değerlerinde, B0 ve B2 numunelerinde bu değer azaldığı görülmüştür. Ayrıca B0 ve B1 numunelerinde geçişler iki farklı sıcaklıkta olurken B2 numunesinde tek bir sıcaklıkta olmuştur. B0 ve B1 numunesinde ki bu iki sıcaklık değerinden ilki martensit dönüşüm öncesi geçiş, ikincisi martensit dönüşüm değeridir. Bor katkısının dönüşüm sıcaklıklarına etkisine bakıldığında, düzenli bir artış veya azalış gözlemlenmemiştir. Bu durum

$\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{Sb}_{13-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ and 4) (at.%) alaşımının düşük manyetik alan değerlerinde dzenli olmayan bir davranış sergilediğini gsterir.

KAYNAKLAR

1. Lagoudas, D. C. (Ed.). (2008). *Shape memory alloys: modeling and engineering applications*. Springer Science and Business Media.
2. Portella, P. D., and Helmerich, R. (2014). Adolf Martens and his contribution to materials engineering. *Engineering failure analysis*, 43, 2-10.
3. Ölander, A. (1932). The crystal structure of AuCd. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 83(1-6), 145-148.
4. Kurdjumov, G. V., and Khandros, L. G. (1949). First reports of the thermoelastic behaviour of the martensitic phase of Au-Cd alloys. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 66(1949), 211-213.
5. Aydoğdu, A. (1995). *Şekil Hatırlamalı Cu-Al-Ni Alaşımındaki Martensit Dönüşümler Üzerinde Termal Yaşlandırma Etkileri*, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 4.
6. Kök, M. (2011). *Ni-Mn-Ga ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımının fiziksel özellikleri üzerine alaşım oranı ve ısıl işlem etkisinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 20-21.
7. Buehler, W. J., Gilfrich, J. V., and Wiley, R. C. (1963). Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. *Journal of applied physics*, 34(5), 1475-1477.
8. Söylemez, B. (2009). *Design and analysis of a linear shape memory alloy actuator*, Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 28-29.
9. Xuan, H. C., Wang, D. H., Zhang, C. L., Han, Z. D., Gu, B. X., and Du, Y. W. (2008). Boron's effect on martensitic transformation and magnetocaloric effect in Ni₄₃Mn₄₆Sn₁₁B_x alloys. *Applied Physics Letters*, 92(10), 102503.
10. Ullakko, K., Huang, J. K., Kantner, C., O'handley, R. C., and Kokorin, V. V. (1996). Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals. *Applied Physics Letters*, 69(13), 1966-1968.
11. Namvari, M., Laitinen, V., Sozinov, A., Saren, A., and Ullakko, K. (2023). Effects of 1 at.% additions of Co, Fe, Cu, and Cr on the properties of Ni-Mn-Ga-based magnetic shape memory alloys. *Scripta Materialia*, 224, 115116.
12. Zhang, X., Li, Z., Yang, B., Yan, H., Zhang, Y., Esling, C., and Zuo, L. (2023). Reverse transformation crystallography of deformed martensite in Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Acta Materialia*, 243, 118507.
13. Mendonça, A. A., Ghivelder, L., Bernardo, P. L., Cohen, L. F., and Gomes, A. M. (2023). Low hysteretic magnetostructural transformation in Cr-doped Ni-Mn-Ga Heusler alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 938, 168444.

14. Sutou, Y., Imano, Y., Koeda, N., Omori, T., Kainuma, R., Ishida, K., and Oikawa, K. (2004). Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X= In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys. *Applied Physics Letters*, 85(19), 4358-4360.
15. Koyama, K., Igarashi, T., Okada, H., Watanabe, K., Kanomata, T., Kainuma, R., and Ishida, K. (2007). Magnetic and thermoelectric properties of Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ in high-magnetic fields. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2), e994-e995.
16. Krenke, T., Moya, X., Aksoy, S., Acet, M., Entel, P., Manosa, L., and Wassermann, E. F. (2007). Electronic aspects of the martensitic transition in Ni–Mn based Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2), 2788-2789.
17. Han, Z. D., Wang, D. H., Zhang, C. L., Xuan, H. C., Zhang, J. R., Gu, B. X., and Du, Y. W. (2008). The phase transitions, magnetocaloric effect, and magnetoresistance in Co doped Ni–Mn–Sb ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of Applied Physics*, 104(5), 053906.
18. Dubenko, I., Khan, M., Pathak, A. K., Gautam, B. R., Stadler, S., and Ali, N. (2009). Magnetocaloric effects in Ni–Mn–X based Heusler alloys with X= Ga, Sb, In. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(7), 754-757.
19. Luo, H., Meng, F., Jiang, Q., Liu, H., Liu, E., Wu, G., and Wang, Y. (2010). Effect of boron on the martensitic transformation and magnetic properties of Ni₅₀Mn₃₆. 5Sb₁₃. 5– xB_x alloys. *Scripta Materialia*, 63(6), 569-572.
20. Nong, N. V., Tai, L. T., Huy, N. T., Trung, N. T., Bahl, C. R. H., Venkatesh, R., and Pryds, N. (2011). Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Heusler alloys Ni₅₀Mn₃₈Sb₁₂ with boron addition. *Materials Science and Engineering: B*, 176(16), 1322-1325.
21. K k, M., and Aydoğdu, Y. (2013). Effect of composition on the thermal behavior of NiMnGa alloys. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 113, 859-863.
22. Aydogdu, Y., Turabi, A. S., Kok, M., Aydogdu, A., Tobe, H., and Karaca, H. E. (2014). Effects of the substitution of gallium with boron on the physical and mechanical properties of Ni–Mn–Ga shape memory alloys. *Applied Physics A*, 117, 2073-2078.
23. Prusik, K., Matyja, E., Zubko, M., and Kubisztal, M. (2016). Effect of the boron addition on the structure of the Ni-Mn-Co-In alloys. *Acta Physica Polonica A*, 130 (4), 1023-1025.
24. Turabi, A. S., Karaca, H. E., Tobe, H., Basaran, B., Aydogdu, Y., and Chumlyakov, Y. I. (2016). Shape memory effect and superelasticity of NiMnCoIn metamagnetic shape memory alloys under high magnetic field. *Scripta Materialia*, 111, 110-113.
25. Aydogdu, Y., Turabi, A. S., Kok, M., Aydogdu, A., Yakinci, Z. D., Aksan, M. A., and Karaca, H. E. (2016). The effect of Sn content on mechanical, magnetization and shape memory behavior in NiMnSn alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, 339-345.

26. Aydogdu, Y., Turabi, A. S., Aydogdu, A., Kok, M., Yakinci, Z. D., and Karaca, H. E. (2016). The effects of boron addition on the magnetic and mechanical properties of NiMnSn shape memory alloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126, 399-406.
27. Zhang, R., Zhang, X., Qian, M., Sun, J., and Geng, L. (2018). Effect of Si doping on microstructure and martensite transformation in Ni-Mn-Sb ferromagnetic shape memory alloys. *Intermetallics*, 97, 1-7.
28. Bunshah, R. F., and Mehl, R. F. (1953). Rate of propagation of martensite. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 197(9), 1251-1258.
29. Nishiyama, Z. (1978). *Martensitic transformation*, New York Academic Press, 232-233.
30. Meyers, M. A., Thadhani, N. N., and Chang, S. N. (1988). Martensitic transformation induced by tensile stress pulses. *Le Journal de Physique Colloques*, 49(C3), C3-355.
31. Schwabe, S., Lünser, K., Schmidt, D., Nielsch, K., Gaal, P., and Fähler, S. (2022). What is the speed limit of martensitic transformations?. *Science and technology of advanced materials*, 23(1), 633-641.
32. İnternet: Martensit dönüşümünün atom düzeyindeki işleyişi. URL: <https://muhendishane.org/kutuphane/malzeme-biliminin-fiziksel-temelleri/martensit-donusumunun-atom-duzeyindeki-isleyisi/>, Son erişim tarihi: 28.02.2023.
33. İnternet: Martensit dönüşümünün mikroskopik düzeyindeki işleyişi. <https://muhendishane.org/kutuphane/malzeme-biliminin-fiziksel-temelleri/martensit-donusumunun-mikroskopik-olcekteki-isleyisi/>, Son erişim tarihi: 28.02.2023.
34. Mihálcz, I. (2001). Fundamental characteristics and design method for nickel-titanium shape memory alloy. *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*, 45(1), 75-86.
35. Sun, L., and Huang, W. M. (2009). Nature of the multistage transformation in shape memory alloys upon heating. *Metal Science and Heat Treatment*, 51.
36. Ziolkowski, A. (2015). *Pseudoelasticity of shape memory alloys: theory and experimental studies*. Butterworth-Heinemann. USA: Elsevier, 3-4.
37. Callister, W. D., and Rethwisch, D. G. (2007). *Materials science and engineering: an introduction*. New York: John wiley and sons, 379.
38. Butera, F., Coda, A., Vergani, G., and SpA, S. G. (2007). Nanotec IT newsletter. *AIRI/nanotec*, 12-16.
39. Bil, C., Massey, K., and Abdullah, E. J. (2013). Wing morphing control with shape memory alloy actuators. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 24(7), 879-898.
40. Hartl, D. J., and Lagoudas, D. C. (2007). Aerospace applications of shape memory alloys. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, 221(4), 535-552.

41. Fujita, H., and Toshiyoshi, H. (1998). Micro actuators and their applications. *Microelectronics Journal*, 29(9), 637-640.
42. Sreekumar, M., Nagarajan, T., Singaperumal, M., Zoppi, M., and Molfino, R. (2007). Critical review of current trends in shape memory alloy actuators for intelligent robots. *Industrial Robot: An International Journal*.
43. Petrini, L., and Migliavacca, F. (2011). Biomedical applications of shape memory alloys. *Journal of Metallurgy*, 2011(1), 1-15.
44. Van Langenhove, L., and Hertleer, C. (2004). Smart clothing: a new life. *International journal of clothing science and technology*, 16(1/2), 63-72.
45. Weber, A. (2010). Smart materials have a bright future. *Advance Assembly Materials Trans Application*, 152, 69-74.
46. Bogue, R. (2009). Shape-memory materials: a review of technology and applications. *Assembly Automation*, 29(3), 214-219.
47. Karaca, H. E., Turabi, A. S., Basaran, B., Pathak, A. K., Dubenko, I., Ali, N., and Li, P. (2013). Compressive response of polycrystalline NiCoMnGa high-temperature meta-magnetic shape memory alloys. *Journal of materials engineering and performance*, 22, 3111-3114.
48. Kök, M., and Aydoğdu, Y. (2013). Effect of composition on the thermal behavior of NiMnGa alloys. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 113, 859-863.
49. Chen, F., Wang, H. B., Zheng, Y. F., Cai, W., and Zhao, L. C. (2005). Effect of Fe addition on transformation temperatures and hardness of NiMnGa magnetic shape memory alloys. *Journal of materials science*, 40(1), 219-221.
50. Kök, M., and Aydogdu, Y. (2012). Effect of heat treatment on the physical properties of Ni–Mn–Ga alloy. *Thermochimica acta*, 548, 51-55.
51. Aydogdu, Y., Turabi, A. S., Kok, M., Aydogdu, A., Tobe, H., and Karaca, H. E. (2014). Effects of the substitution of gallium with boron on the physical and mechanical properties of Ni–Mn–Ga shape memory alloys. *Applied Physics A*, 117, 2073-2078.
52. Pons, J., Cesari, E., Seguí, C., Masdeu, F., and Santamarta, R. (2008). Ferromagnetic shape memory alloys: alternatives to Ni–Mn–Ga. *Materials Science and Engineering: A*, 481, 57-65.
53. Huang, Y. J., Hu, Q. D., Liu, J., Zeng, L., Zhang, D. F., and Li, J. G. (2013). Banded-like morphology and martensitic transformation of dual-phase Ni–Mn–In magnetic shape memory alloy with enhanced ductility. *Acta materialia*, 61(15), 5702-5712.
54. Fukuda, T., Kakeshita, T., and Lee, Y. H. (2014). An interpretation of the kinetics of martensitic transformation in a Ni₄₅Co₅Mn_{36.5}In_{13.5} alloy. *Acta materialia*, 81, 121-127.

55. Pérez-Sierra, A. M., Bruno, N. M., Pons, J., Cesari, E., and Karaman, I. (2016). Atomic order and martensitic transformation entropy change in Ni–Co–Mn–In metamagnetic shape memory alloys. *Scripta Materialia*, 110, 61-64.
56. Prusik, K., Matyja, E., Zubko, M., and Kubisztal, M. (2016). Effect of the boron addition on the structure of the Ni-Mn-Co-In alloys. *Acta physica polonica a*, 130, 1023-1025.
57. Pandey, S., Quetz, A., Ibarra-Gaytan, P. J., Sanchez-Valdes, C. F., Aryal, A., Dubenko, I., and Ali, N. (2018). Effects of annealing on the magnetic properties and magnetocaloric effects of B doped Ni-Mn-In melt-spun ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 731, 678-684.
58. Lázpita, P., Sasmaz, M., Barandiarán, J. M., and Chernenko, V. A. (2018). Effect of Fe doping and magnetic field on martensitic transformation of Mn-Ni (Fe)-Sn metamagnetic shape memory alloys. *Acta Materialia*, 155, 95-103.
59. Tan, C. L., Feng, Z. C., Zhang, K., Wu, M. Y., Tian, X. H., and Guo, E. J. (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.
60. Tan, C. L., Feng, Z. C., Zhang, K., Wu, M. Y., Tian, X. H., and Guo, E. J. (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.
61. Zhang, H., Qian, M., Zhang, X., Wei, L., Cao, F., Xing, D., and Geng, L. (2016). Martensite transformation and magnetic properties of Fe-doped Ni-Mn-Sn alloys with dual phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 689, 481-488.
62. Ray, M. K., Bagani, K., Singh, R. K., Majumdar, B., and Banerjee, S. (2014). Effect of Al doping on structural and magnetic properties of Ni₅₀Mn₃₇Al_xSb_{13-x} alloy. *Physica B: Condensed Matter*, 448, 33-37.
63. Agarwal, S., and Mukhopadhyay, P. K. (2018). Compositional invariance of magnetocaloric effect near room temperature in Ni–Mn–Sb–Al systems. *Indian Journal of Physics*, 92, 177-182.
64. Zhang, R., Zhang, X., Qian, M., Sun, J., and Geng, L. (2018). Effect of Si doping on microstructure and martensite transformation in Ni-Mn-Sb ferromagnetic shape memory alloys. *Intermetallics*, 97, 1-7.
65. Huang, X. M., Zhao, Y., Yan, H. L., Jia, N., Tang, S., Bai, J., and Zuo, L. (2020). A multielement alloying strategy to improve elastocaloric and mechanical properties in Ni–Mn-based alloys via copper and boron. *Scripta Materialia*, 185, 94-99.
66. Nong, N. V., Tai, L. T., Huy, N. T., Trung, N. T., Bahl, C. R. H., Venkatesh, R., and Pryds, N. (2011). Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Heusler alloys Ni₅₀Mn₃₈Sb₁₂ with boron addition. *Materials Science and Engineering: B*, 176(16), 1322-1325.

67. Luo, H., Meng, F., Jiang, Q., Liu, H., Liu, E., Wu, G., and Wang, Y. (2010). Effect of boron on the martensitic transformation and magnetic properties of Ni₅₀Mn₃₆.₅Sb₁₃.₅-xBx alloys. *Scripta Materialia*, 63(6), 569-572.
68. Planes, A., Mañosa, L., and Acet, M. (2009). Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(23), 233201.
69. Stephan, J. M., Pagounis, E., Laufenberg, M., Paul, O., and Ruther, P. (2011). A novel concept for strain sensing based on the ferromagnetic shape memory alloy NiMnGa. *IEEE Sensors Journal*, 11(11), 2683-2689.
70. Ullakko, K. (1996). Magnetically controlled shape memory alloys: A new class of actuator materials. *Journal of materials Engineering and Performance*, 5, 405-409.
71. Karaca, H. E., Karaman, I., Basaran, B., Ren, Y., Chumlyakov, Y. I., and Maier, H. J. (2009). Magnetic Field-Induced Phase Transformation in NiMnCoIn Magnetic Shape-Memory Alloys. A New Actuation Mechanism with Large Work Output. *Advanced Functional Materials*, 19(7), 983-998.
72. Li, P., Karaca, H. E., and Chumlyakov, Y. I. (2017). Orientation dependent compression behavior of Co₃₅Ni₃₅Al₃₀ single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 718, 326-334.
73. Zhu, Y., Xuan, H., Su, J., Chen, F., Zhang, K., Han, P., and Qiao, J. (2022). Large elastocaloric effect in as-cast Ni-Mn-Sn-Fe ferromagnetic shape memory alloys. *Physics Letters A*, 451, 128374.
74. Huang, Y. J., Hu, Q. D., Bruno, N. M., Chen, J. H., Karaman, I., Ross Jr, J. H., and Li, J. G. (2015). Giant elastocaloric effect in directionally solidified Ni-Mn-In magnetic shape memory alloy. *Scripta Materialia*, 105, 42-45.
75. Lu, B., Xiao, F., Yan, A., and Liu, J. (2014). Elastocaloric effect in a textured polycrystalline Ni-Mn-In-Co metamagnetic shape memory alloy. *Applied Physics Letters*, 105(16), 161905.
76. Camarillo, J. P., Aguilar-Ortiz, C. O., Flores-Zúñiga, H., Ríos-Jara, D., Soto-Parra, D. E., Stern-Taulats, E., and Planes, A. (2017). Large and reversible elastocaloric effect near room temperature in a Ga-doped Ni-Mn-In metamagnetic shape-memory alloy. *Functional Materials Letters*, 10(01), 1740007.
77. Gottschall, T., Gracia-Condal, A., Fries, M., Taubel, A., Pfeuffer, L., Manosa, L., ... and Gutfleisch, O. (2018). A multicaloric cooling cycle that exploits thermal hysteresis. *Nature materials*, 17(10), 929-934.
78. Li, Z., Li, Z., Li, D., Yang, J., Yang, B., Hu, Y., and Zuo, L. (2020). Achieving a broad refrigeration temperature region through the combination of successive caloric effects in a multiferroic Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ alloy. *Acta Materialia*, 192, 52-59.
79. Gràcia-Condal, A., Gottschall, T., Pfeuffer, L., Gutfleisch, O., Planes, A., and Mañosa, L. (2020). Multicaloric effects in metamagnetic Heusler Ni-Mn-In under uniaxial stress and magnetic field. *Applied Physics Reviews*, 7(4), 041406.

80. Zhang, G., Li, D., Liu, C., Li, Z., Yang, B., Yan, H., and Zuo, L. (2021). Giant low-field actuated caloric effects in a textured Ni₄₃Mn₄₇Sn₁₀ alloy. *Scripta Materialia*, 201, 113947.
81. Huang, X. M., Wang, L. D., Liu, H. X., Yan, H. L., Jia, N., Yang, B., and Zuo, L. (2019). Correlation between microstructure and martensitic transformation, mechanical properties and elastocaloric effect in Ni–Mn-based alloys. *Intermetallics*, 113, 106579.
82. Huang, X. M., Zhao, Y., Yan, H. L., Jia, N., Yang, B., Li, Z., and Zuo, L. (2021). Giant magnetoresistance, magnetostrain and magnetocaloric effects in a Cu-doped <001>-textured Ni₄₅Co₅Mn₃₆In₁₃.₂Cu_{0.8} polycrystalline alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 889, 161652.
83. Pfeuffer, L., Lemke, J., Shayanfar, N., Riegg, S., Koch, D., Taubel, A., and Gutfleisch, O. (2021). Microstructure engineering of metamagnetic Ni-Mn-based Heusler compounds by Fe-doping: A roadmap towards excellent cyclic stability combined with large elastocaloric and magnetocaloric effects. *Acta Materialia*, 221, 117390.
84. Du, J., Zheng, Q., Ren, W. J., Feng, W. J., Liu, X. G., and Zhang, Z. D. (2007). Magnetocaloric effect and magnetic-field-induced shape recovery effect at room temperature in ferromagnetic Heusler alloy Ni–Mn–Sb. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(18), 5523.
85. Akkera, H. S., Choudhary, N., and Kaur, D. (2015). Martensitic phase transformations and magnetocaloric effect in Al co-sputtered Ni–Mn–Sb alloy thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 198, 113-119.
86. Yoshimine, Y., Mitsunaga, D., Orihashi, H., Shimada, D., Hiroi, M., Onodera, R., and Koyama, K. (2013). Magnetic and Electrical Properties of Mn(2-x)Ni(1+x)Sb. *IEEE transactions on magnetics*, 50(1), 1-4.
87. Zhang, C. (2017). *Crystallographic study on microstructure and martensitic transformation of NiMnSb meta-magnetic multi-functional alloys*, Université de Lorraine, Metz.
88. Sutou, Y., Imano, Y., Koeda, N., Omori, T., Kainuma, R., Ishida, K., and Oikawa, K. (2004). Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X= In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys. *Applied Physics Letters*, 85(19), 4358-4360.
89. Khan, M., Dubenko, I., Stadler, S., and Ali, N. (2008). Magnetostructural phase transitions in Ni₅₀Mn_{25+x}Sb_{25-x} Heusler alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(23), 235204.
90. Aksoy, S., Acet, M., Wassermann, E. F., Krenke, T., Moya, X., Manosa, L., and P. Deen, P. (2009). Structural properties and magnetic interactions in martensitic Ni-Mn-Sb alloys. *Philosophical Magazine*, 89(22-24), 2093-2109.
91. Dubenko, I., Khan, M., Pathak, A. K., Gautam, B. R., Stadler, S., and Ali, N. (2009). Magnetocaloric effects in Ni–Mn–X based Heusler alloys with X= Ga, Sb, In. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(7), 754-757.

92. Rao, N. R., Gopalan, R., Chandrasekaran, V., and Suresh, K. G. (2009). Phase coexistence, microstructure and magnetism in Ni–Mn–Sb alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(6), 065002.
93. Brown, P. J., Gandy, A. P., Ishida, K., Ito, W., Kainuma, R., Kanomata, T., and Ziebeck, K. R. A. (2010). Magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound Ni₂Mn_{1.48}Sb_{0.52}. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(9), 096002.
94. Luo, H., Meng, F., Jiang, Q., Liu, H., Liu, E., Wu, G., and Wang, Y. (2010). Effect of boron on the martensitic transformation and magnetic properties of Ni₅₀Mn_{36.5}Sb_{13.5}–xBx alloys. *Scripta Materialia*, 63(6), 569-572.
95. Nong, N. V., Tai, L. T., Huy, N. T., Trung, N. T., Bahl, C. R. H., Venkatesh, R., and Pryds, N. (2011). Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Heusler alloys Ni₅₀Mn₃₈Sb₁₂ with boron addition. *Materials Science and Engineering: B*, 176(16), 1322-1325.
96. Sahoo, R., Suresh, K. G., and Das, A. (2014). Structural and magnetic properties probed using neutron diffraction technique in Ni₅₀–xCo_xMn₃₈Sb₁₂ (x= 0 and 5) Heusler system. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 371, 94-99.
97. Nayak, A. K., Suresh, K. G., and Nigam, A. K. (2011). Correlation between reentrant spin glass behavior and the magnetic order–disorder transition of the martensite phase in Ni–Co–Mn–Sb Heusler alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(41), 416004.
98. Rama Rao, N. V., Chelvane, J. A., Chandrasekaran, V., Morozkin, A. V., Lamsal, J., Yelon, W. B., and Malik, S. K. (2011). Neutron diffraction studies on the Heusler alloy Ni₅₀Mn₃₇Sb₁₃. *Journal of Applied Physics*, 109(7), 07A907.
99. Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11), 1702-1706.
100. Ozawa, T. (1970). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of thermal analysis*, 2(3), 301-324.
101. Luo, H., Meng, F., Jiang, Q., Liu, H., Liu, E., Wu, G., and Wang, Y. (2010). Effect of boron on the martensitic transformation and magnetic properties of Ni₅₀Mn_{36.5}Sb_{13.5}–xBx alloys. *Scripta Materialia*, 63(6), 569-572.
102. Zhang, C., Yan, H., Zhang, Y., Esling, C., Zhao, X., and Zuo, L. (2016). Crystal structure and crystallographic characteristics of martensite in Ni₅₀Mn₃₈Sb₁₂ alloys. *Journal of Applied Crystallography*, 49(2), 513-519.
103. Zhang, C., Zhang, Y., Esling, C., Zhao, X., and Zuo, L. (2017). Crystallographic features of the martensitic transformation and their impact on variant organization in the intermetallic compound Ni₅₀Mn₃₈Sb₁₂ studied by SEM/EBSD. *IUCrJ*, 4(5), 700-709.
104. Kılıç, G., Abboosh, O., Kirat, G., Aksan, M. A., Aydoğdu, A., and Aydoğdu, Y. (2023). Investigation on the transport and magnetism properties of the boron-substituted NiMnSb. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 148, 8871-8878.



Gazili Olmak Ayrıcalıktır...