T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞEKİL HATIRLAMALI Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe, Co ve Cu) ŞERİTLERDE MANYETİK ALAN KAYNAKLI MARTENSİT FAZ DÖNÜŞÜMÜNÜN İNCELENMESİ

GÖKHAN KIRAT

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

OCAK 2019

Tezin Başlığı : **Şekil Hatırlamalı Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe, Co ve Cu) Şeritlerde Manyetik Alan Kaynaklı Martensit Faz Dönüşümünün İncelenmesi**

Tezi Hazırlayan : **Gökhan KIRAT**

Sınav Tarihi : **25/01/2019**

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Fizik Ana Bilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı:	**Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN** İnönü Üniversitesi	**…….**
	Prof. Dr. Yakup BALCI İnönü Üniversitesi	**…….**
	Prof. Dr. Tekin İZGİ İnönü Üniversitesi	**…….**
	Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU Gazi Üniversitesi	**…….**
	Doç. Dr. Mediha KÖK Fırat Üniversitesi	**…….**

Prof. Dr. H. İbrahim ADIGÜZEL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum "Şekil Hatırlamalı Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe, Co ve Cu) Şeritlerde Manyetik Alan Kaynaklı Martensit Faz Dönüşümünün İncelenmesi" başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Gökhan KIRAT

ÖZET

Doktora Tezi

ŞEKİL HATIRLAMALI Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe, Co ve Cu) ŞERİTLERDE MANYETİK ALAN KAYNAKLI MARTENSİT FAZ DÖNÜŞÜMÜNÜN İNCELENMESİ

Gökhan KIRAT

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

xiv + 132 sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN

Bu tezde, başlangıç kompozisyonları Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe, Co, Cu) olan alaşımların manyetik alan kaynaklı şekil hatırlama özellikleri incelendi. Materyallerin üretimi sırasında oluşan Mn buharlaşmasını engellemek için ana kompozisyona kırılmalara neden olmayacak miktarda bor katkılandı. Tez kapsamında ilk olarak molar formülleri $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}+B_x$, $Ni_{50-y}Fe_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 ve 5), $Ni_{50-y}Co_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 ve 5) ve $Ni_{50-y}Cu_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 ve 5) olan Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe, Co, Cu) beşli alaşımları ark-eritme yöntemi ile külçe formda üretildi. Daha sonra, elde edilen külçe numuneler eriyik-eğirme yöntemiyle şerit formuna getirildi. Üretilen külçe ve şerit numuneler uygun ısıl işleme tabi tutuldu. Gerek külçe gerekse şerit numunelerin yapısal/mikroyapısal, elektriksel ve manyetik özellikleri XRD, SEM-EDX, R-T, R-H, M-T ve M-H yöntemleri ile incelendi.

Yapısal/mikroyapısal analizler, bütün numunelerin gerekli kristal forma dönüştüğünü göstermiştir. R-T ve M-T ölçümlerinden numunelerin martensitik dönüşüm sergilediği belirlendi. Katkısız numunenin östenit fazdan martensit faza dönüşüm sıcaklığı oda sıcaklığına oldukça yakınken, Fe, Co ve Cu katkılamaları ile faz geçiş sıcaklıklarının düştüğü tespit edilmiştir. Katkılamalar manyetizasyonun büyüklüğünün önemli ölçüde artmasına yol açmıştır. Yüksek manyetik alanda şerit

numuneler ferromanyetik davranış sergilemesine rağmen yüksek Mn konsantrasyonundan dolayı düşük alanlarda antiferromanyetik davranış gözlenmiştir.

Termal histeresiz bölgesinin içerisinde ve dışarısındaki sıcaklıklarda yapılan manyetotransport ölçümlerine göre hem külçe hem de şerit numunelerin direnci Hall etkisi, anormal Hall etkisi (AHE) ve manyetodirence bağlı olarak değişmiştir.

A_s ve A_f arasında olan martensitik – östenit geçiş bölgesinde numunelerin direnç eğrileri ~90 kOe' de üst üste binmiştir. Bu durum manyetik alan kaynaklı tek yönlü martensitik dönüşüme kanıt olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, eriyik-eğirme yöntemiyle üretilen ferromanyetik şekil hatırlamalı şeritlerin manyetik sensör uygulamaları için oldukça elverişli olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlar ve şeritler, Manyetik alan kaynaklı martensitik dönüşüm

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION OF MAGNETIC FIELD INDUCED MARTENSITIC PHASE TRANSFORMATION IN SHAPE MEMORY Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe, Co ve Cu) RIBBONS

Gökhan KIRAT

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

xiv + 132 pages

2019

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN

In this thesis, magnetic field-induced-shape memory properties of the alloys with nominal composition of Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe, Co, Cu) was investigated. In order to prevent the evaporation of the materials during the production process, an amount of boron, which will not cause breaking of the materials, was added to the main system. In the study, firstly the Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe, Co, Cu) alloys with the molar formula of $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}+B_x$, $Ni_{50-y}Fe_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 and 5), $Ni_{50-y}Co_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 and 5) and $Ni_{50-y}Cu_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 and 5) were fabricated in bulk form by using arc-melting technique. Then, the bulk samples were converted ribbon forms by using melt-spinning technique. Both bulk and ribbons samples were heat treated. Structural/microstructural, electrical and magnetic properties of the bulk and ribbons were analyzed by XRD, SEM-EDX, R-T, R-H, M-T and M-H.

Structural/microstructural analysis showed that all the samples were converted required crystalline form. From R-T and M-T measurements, it was determined that the samples exhibited martensitic transformation. While phase transition temperatures from austenite phase to martensite phase in undoped ribbon were very close to room temperature, it was found that the phase transition temperatures decreased by doping of Fe, Co and Cu. Dopings caused a significant increase in the magnitude of magnetization. Although the ribbons exhibited a ferromagnetic behaviour at high magnetic fields, an antiferromagnetic behaviour was seen at low magnetic field due to high Mn concentration.

From magnetotransport measurements carried out at temperatures inside and outside the thermal hysteresis region, resistivity of both bulk and ribbon samples varied depending on Hall Effect, Anomaly Hall Effect (AHE) and Magnetoresistivity.

At martensite – austenite transition region between A_s and A_f, the resistance curves of the samples overlapped at ~90 kOe, which is given as an evidence for one-way martensitic transition. The results showed that ferromagnetic shape memory ribbons fabricated by melt-spinning technique are very promising for magnetic sensor applications.

Keywords: Ferromagnetic shape memory alloys and ribbons, Magnetic field induced martensitic transformation

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeden beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN' a

Deneysel çalışmalarım sırasında ihtiyacım olan burs ve kimyasal malzemelerin teminini sağlayan Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU' ya

Birçok konuda bilgi alışverişinde bulunduğum Dr. Öğr. Üyesi Olcay KIZILASLAN' a, SEM-EDX analizlerimi gerçekleştiren Öğr. Grv. Dr. Murat ÖZABACI' ya ve XRD analizlerindeki yardımlarından dolayı Ayşegül YÜCEL' e

Ayrıca her konuda olduğu gibi doktora çalışmalarım boyunca desteklerini yanımda hissettiğim babam Osman KIRAT' a, annem Azize KIRAT' a, eşim Sevda KIRAT' a ve canım kızım Ahsen Nur' a

Bu tez Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TUBİTAK) tarafından **TUBİTAK 113F234** nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TUBİTAK'a

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	ÖZET ……..	i
	ABSTRACT……..	iii
	TEŞEKKÜR……..	v
	İÇİNDEKİLER…….	vi
	ŞEKİLLER LİSTESİ……	viii
	TABLOLAR LİSTESİ……..	xii
	SİMGELER VE KISALTMALAR……...	xiv
1.	**GİRİŞ**……..……	1
2.	**KURAMSAL TEMELLER**……..	3
2.1	Şekil Hatırlamalı Alaşımlar …….	3
2.1.1.	Şekil Hatırlama Etkisi ve Süperelastiklik…….	3
2.1.2.	SMA' ın Gelişim Tarihi……	5
2.1.3.	Martensitik Dönüşüm ve İkizlenme……..	6
2.1.4.	SMA' da Martensitik Dönüşümün Termodinamiği …….	9
2.1.5.	Martensitik Dönüşümün Sıcaklığını Etkileyen Faktörler…….	11
2.2.	Manyetik Şekil Hatırlama Olayı……...	11
2.2.1.	Temel Manyetik Kavramlar……..	12
2.2.2.	Manyetokristal Anizotropi Enerjisi……..	15
2.2.3.	Manyetik Şekil Hatırlamalı Alaşımlar……..	16
2.2.3.1.	Manyetik Alan Kaynaklı Varyant Yeniden Yönlenmesi (MIR)….	16
2.2.3.1.1.	MIR İçin Enerji Modeli……..	18
2.2.3.1.2.	Açısal Bağımlılık……	21
2.2.3.2.	Manyetik Alan Kaynaklı Martensitik Faz Dönüşümü……	21
2.2.3.2.1.	Manyetik Alan Kaynaklı Tersinir ve Tek Yönlü Faz Dönüşümü İçin Mekanik Koşullar ……..…..	23
2.2.3.2.2.	Manyetik Alan Kaynaklı Faz Dönüşümünün Termodinamiği……	24
2.3.	Manyetodirenç…….…….	26
2.3.1.	Normal Metallerde Manyetodirenç…….……	27
2.3.2.	Ferromanyetik Metallerde Manyetodirenç……..….	27
2.3.2.1.	Anizotropik Manyetodirenç…….……	27
2.3.2.2.	İç Manyetizasyondan Kaynaklanan Manyetodirenç……..…..	28
2.3.2.3.	Dev (Giant) Manyetodirenç……..…	29
2.4.	Hall Etkisi…….….	31
2.4.1.	Normal (Ordinary) Hall Etkisi……..	31
2.4.2.	Anormal (Anomalous) Hall Etkisi …….…….	32
2.5.	Heusler Alaşımları……..…..	33
2.5.1.	Ni-Mn Bazlı Heusler Alaşımlarının Yapısal Özellikleri…….…..…	34
2.6.	Manyetik Alan Sensörleri……	35
3.	**MATERYAL VE YÖNTEM** …….	37
3.1.	Örneklerin Hazırlanması……..	37
3.2.	X Işını Kırınımı Analizleri (XRD)……...……	39
3.3.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDX) ve Elementel Haritalama (Mapping) Analizleri……	40
3.4.	Elektriksel (AC Transport) Ölçümler (R-T ve R-H)…….	40
3.5.	Manyetizasyon Ölçümleri (M-T ve M-H)….....	41
4.	**DENEYSEL SONUÇLAR**……...……..……	43
4.1.	X-Işını Analizleri……..	43
4.1.1.	$Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}+B_x$ Alaşımlarının X-Işını Analizleri ……...	43
4.1.2.	$Ni_{50-y}Fe_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının X-Işını Analizleri …….....	44

4.1.3.	$Ni_{50-y}Co_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının X-Işını Analizleri…..…..	46
4.1.4	$Ni_{50-y}Cu_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının X-Işını Analizleri…….....	48
4.2.	SEM-EDX Analizleri……	51
4.2.1.	$Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}+B_x$ Alaşımlarının SEM-EDX Analizleri……..……	51
4.2.2.	$Ni_{50-y}Fe_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının SEM-EDX Analizleri…...	54
4.2.3.	$Ni_{50-y}Co_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının SEM-EDX Analizleri…..	61
4.2.4	$Ni_{50-y}Cu_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının SEM-EDX Analizleri…..	68
4.3.	Elektriksel Özellikler...…….	76
4.3.1.	$Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}+B_x$ Alaşımlarının Elektriksel Özellikleri...…….……	76
4.3.2.	$Ni_{50-y}Fe_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının Elektriksel Özellikleri.....	83
4.3.3.	$Ni_{50-y}Co_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının Elektriksel Özellikleri …	87
4.3.4	$Ni_{50-y}Cu_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının Elektriksel Özellikleri …	90
4.4.	Manyetizasyon Sonuçları …….	93
4.4.1.	$Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}+B_x$ Alaşımlarının Manyetik Özellikleri…….……..	93
4.4.2.	$Ni_{50-y}Fe_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının Manyetik Özellikleri …..	99
4.4.3.	$Ni_{50-y}Co_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının Manyetik Özellikleri…...	105
4.4.4.	$Ni_{50-y}Cu_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının Manyetik Özellikleri…...	112
5.	**SONUÇ VE YORUM**…….…….....	119
6.	**KAYNAKLAR**…….……..….	122
	ÖZGEÇMİŞ…….	131

.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. SMA fazları ve kristal yapıları……. 4
Şekil 2.2. İki boyutta kübik östenit yapıdan tetragonal martensit yapıya dönüşümün şematik gösterimi (a) Kübik östenitten (A) kaynaklanan tetragonal ikiz varyantlar (M) (b) İkiz sınırla bağlı iki ikiz varyanttan oluşan mikro yapı (c) iki tane ikiz varyant içeren numunenin üç boyutlu görünümü…….. 7
Şekil 2.3. İki boyutta ikizlenmenin atomik seviyedeki görünümü (a) ikiz varyantlar arasındaki makaslanmanın büyüklüğü s ile gösterilmiştir ve makaslanmanın yönü ikiz düzlemine paraleldir. (b) Bitişik ikiz varyantlardaki manyetik momentin yönü verilmiştir. Manyetizasyonun kolay ekseni kısa kristalografik eksene karşılık gelecek şekilde gösterilmiştir. Gerçekte manyetik momentlerin dönüşü ikiz sınırlarında kademeli olarak 90^o'lik manyetik domain duvarı oluşturur …….. 8
Şekil 2.4. Ni-Mn-Ga bileşiklerine ait (a) single kristal numunelere ait manyetik alınganlık ve DSC ölçümleri (b) polikristal malzemelere ait manyetik alınganlık (kesikli çizgi) ve elektriksel direnç ölçümleri……..…….. 8
Şekil 2.5. Martensit ve östenitin serbest enerji eğrilerinin şeması…… 10
Şekil 2.6. Elektonun (a) yörüngese hareketinden (b) kendi ekseni etrafındaki dönme hareketinden kaynaklanan manyetik momenti…… 12
Şekil 2.7. Demir (bcc) ve nikel [100], [110] ve [111] yönelimleri boyunca uygulanan manyetik alana karşı manyetizasyon değeri……... 15
Şekil 2.8. Manyetokristal anizotropi enerjisi (K_{ui})……... 17
Şekil 2.9. MIR mekanizması……. 18
Şekil 2.10. İki varyant ve bir ikiz sınırından oluşan numunenin şematik görünümü……... 18
Şekil 2.11. Harici alanın fonksiyonu olarak kolay ve zor eksenden ölçülen demanyetizasyon eğrileri …….. 20
Şekil 2.12. Manyetik alan ve kolay eksen arasındaki açıların 30^o ve 60^o olduğu durumlar için şematik manyetizasyon eğrileri…….. 21
Şekil 2.13. Zeeman Enerjisi……. 22
Şekil 2.14. Manyetik alan kaynaklı faz dönüşüm mekanizması…….. 23
Şekil 2.15. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak manyetik alan kaynaklı I-fazından X-fazına (first stage transformation) tersinir ve tek yönlü faz dönüşümlerini başlatabilmek için gerekli stres aralıkları……. 23
Şekil 2.16. Manyetik enerji katkılarının dahil edilmesiyle, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ana faz ve martensit fazının Gibbs serbest enerji eğrileri …….……... 26
Şekil 2.17. Elektonların saçılma noktaları arasındaki (a) harici manyetik alanın olmadığı durumda, (b) alan altında hareketleri…….. 27
Şekil 2.18. (a)Ferromanyetik metallerde AMR (b) AMR' nin kaynağı…… 28
Şekil 2.19. Manyetik olmayan Pd ve manyetik Ni için sıcaklık-direnç eğrisi 29
Şekil 2.20. GMR' nin Fe/Cr süperörgüsü ile ilk defa gösterildiği sonuçlar (a) 3 katman Fe ile aralarında ki 2 katman Cr' dan oluşan toplamda 5 katmanlı yapı için oda sıcaklığında alınan 29

	manyetodirenç sonuçları (b) 3 farklı sürer ördü için 4.2 K' de alınan manyetodirenç sonuçları…….	
Şekil 2.21.	Çok katmanlı sistemlerin (a) yüksek ve (b) düşük dirençli durumlarının şematik gösterimi…….	30
Şekil 2.22.	Normal metal (solda) ve ferromanyetik metal (sağda) için fermi enerji seviyesindeki durum yoğunluğu……..	31
Şekil 2.23.	Standart Hall geometrisi……	31
Şekil 2.24.	AHE' ne neden olabilecek üç ana mekanizmanın gösterimi ….....	33
Şekil 2.25.	Heusler alaşımlarının östenit ve martensit yapıları (a) ve (b) $L2_1$ kübik yapı ile tetragonal birim hücreler arasındaki ilişki (c) tetragonal hücrenin üstten görünümü (d) 5M (veya 10M) (e) 7M (veya 14M) modülasyonlu yapıların üstten görünümü…….	34
Şekil 2.26.	Manyetik sensör grupları……...	36
Şekil 3.1.	(a) Ark eriticinin (arc-melter) çalışmasının şematik gösterimi (b) Akkor olana kadar eritilen numunenin fotoğrafı ….……..	37
Şekil 3.2.	Melt Spinning süreci…….	38
Şekil 3.3.	(a) AC iletim (transport) diski (puck) üzerinde 4 kontak ve 5 kontak yöntemlerinin gösterimi. (b) 5 kontak yönteminin numune üzerinde sembolik olarak gösterimi……	41
Şekil 3.4.	Quantum design PPMS cihazının VSM ekipmanı…..……	42
Şekil 4.1.	BS ve RS alaşımlarına ait XRD sonuçları ……	44
Şekil 4.2.	(a)BS (b)BD1 (c)BD3 (d)BD5 alaşımlarına ait XRD sonuçları…	45
Şekil 4.3.	(a)RS (b)RD1 (c)RD3 (d)RD5 alaşımlarına ait XRD sonuçları ...	46
Şekil 4.4.	(a)BS (b)BK1 (c)BK3 (d)BK5 alaşımlarına ait XRD sonuçları	47
Şekil 4.5.	(a)RS (b)RK1 (c)RK3 (d)RK5 alaşımlarına ait XRD sonuçlar….	48
Şekil 4.6.	(a)BS (b)BB1 (c)BB3 (d)BB5 alaşımlarına ait XRD sonuçları....	49
Şekil 4.7.	(a)RS (b)RB1 (c)RB3 (d)RB5 alaşımlarına ait XRD sonuçları....	50
Şekil 4.8.	RS numunesine ait enine kesit (cross section) görüntüsü…….	51
Şekil 4.9.	BS numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri……	52
Şekil 4.10.	BS numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri	52
Şekil 4.11.	RS numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri……	53
Şekil 4.12.	RS numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri	53
Şekil 4.13.	BD1 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri…….……..	55
Şekil 4.14.	BD1 numunesine ait Elementel haritalama (mapping) görüntüleri…..	55
Şekil 4.15.	BD3 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri……	55
Şekil 4.16.	BD3 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…..	56
Şekil 4.17.	BD5 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri……	56
Şekil 4.18.	BD5 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…..	57
Şekil 4.19.	RD1 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri…….……..	58
Şekil 4.20.	RD1 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…..	58
Şekil 4.21.	RD3 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri……	59
Şekil 4.22.	RD3 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…..	59
Şekil 4.23.	RD5 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM	60

resimleri……
Şekil 4.24. RD5 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…... 60
Şekil 4.25. BK1 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri…….…….. 62
Şekil 4.26. BK1 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…... 62
Şekil 4.27. BK3 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri…… 63
Şekil 4.28. BK3 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…... 63
Şekil 4.29. BK5 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri…… 63
Şekil 4.30. BK5 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…... 64
Şekil 4.31. RK1 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri…….…….. 65
Şekil 4.32. RK1 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…... 65
Şekil 4.33. RK3 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri…… 66
Şekil 4.34. RK3 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…... 66
Şekil 4.35. RK5 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri…… 67
Şekil 4.36. RK5 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…... 67
Şekil 4.37. BB1 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri…….…….. 69
Şekil 4.38. BB1 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…... 69
Şekil 4.39. BB3 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri…… 70
Şekil 4.40. BB3 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…... 70
Şekil 4.41. BB5 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri…… 70
Şekil 4.42. BB5 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…... 71
Şekil 4.43. RB1 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri…….…….. 72
Şekil 4.44. RB1 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…... 72
Şekil 4.45. RB3 numunesine ait (a) 5 k× ve (b) 20 k× büyütmede SEM resimleri…… 73
Şekil 4.46. RB3 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri…... 73
Şekil 4.47. RB5 numunesine ait (a) 2.5 k× ve (b) 10 k× büyütmede SEM resimleri…… 73
Şekil 4.48. RB5 numunesine ait Mapping görüntüleri…… 74
Şekil 4.49. BS numunesinin 0 T, 1 T ve 5 T' da alınan ρ-T grafikleri …….. 77
Şekil 4.50. RS numunesinin 0 T, 1 T ve 5 T' da alınan ρ-T grafikleri …….. 78
Şekil 4.51. RS numunesinin farklı sıcaklılardaki ρ-H grafikleri…….…….. 79
Şekil 4.52. RS numunesinin A_s ve A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklarda ρ-H grafikleri …….…… 80
Şekil 4.53. RS numunesinin akıma bağlı olarak voltaj değişimi …… 82
Şekil 4.54. (a) BS (b) BD1 (c) BD3 ve (d) BD5 numunelerinin 0 T, 1 T ve 5 T' da alınan R-T grafikleri ……... 84
Şekil 4.55. (a) RS (b) RD1 (c) RD3 ve (d) RD5 numunelerinin 0 T, 1 T ve 5 T' da alınan R-T grafikleri …….……... 84
Şekil 4.56. a) RS, (b) RD1, (c) RD3 ve (d) RD5 numunelerinin farklı 85

sıcaklılardaki R-H grafikleri …….……
Şekil 4.57. (a) RS, (b) RD1, (c) RD3 ve (d) RD5 şeritlerinin A_s ve A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklardaki R-H grafikleri……. 86
Şekil 4.58. (a) BS, (b) BK1, (c) BK3 ve (d) BK5 numunelerinin 0 T, 1 T ve 5 T' daki R-T grafikleri……. 87
Şekil 4.59. (a) RS, (b) RK1, (c) RK3 ve (d) RK5 numunelerinin 0 T, 1 T ve 5 T' daki R-T grafikleri……. 88
Şekil 4.60. (a) RS, (b) RK1, (c) RK3 ve (d) RK5 numunelerinin farklı sıcaklılardaki R-H grafikleri…….. 89
Şekil 4.61. (a) RS, (b) RK1, (c) RK3 ve (d) RK5 şeritlerinin A_s ve A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklardaki R-H grafikleri……. 89
Şekil 4.62. (a) BS, (b) BB1, (c) BB3 ve (d) BB5 numunelerinin 0 T, 1 T ve 5 T' daki R-T grafikleri……. 90
Şekil 4.63. (a) RS, (b) RB1, (c) RB3 ve (d) RB5 numunelerinin 0 T, 1 T ve 5 T' daki R-T grafikleri……. 91
Şekil 4.64. (a) RS, (b) RB1, (c) RB3 ve (d) RB5 numunelerinin farklı sıcaklılardaki R-H grafikleri……. 92
Şekil 4.65. (a) RS, (b) RB1, (c) RB3 ve (d) RB5 şeritlerinin A_s ve A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklardaki R-H grafikleri……. 93
Şekil 4.66. (a) Östenit fazın, (b) martensit fazın temsili spin yönelimleri….. 94
Şekil 4.67. Katkısız BS numunesinin M-T eğrileri……. 95
Şekil 4.68. BS numunesinin 100 Oe' deki M-T eğrisi…… 95
Şekil 4.69. BS numunesinin farkı sıcaklıklardaki M-H eğrileri……. 96
Şekil 4.70. Şerit (ribbon) formundaki RS numunesinin M-T eğrileri……. 96
Şekil 4.71. RS numunesinin 100 Oe' deki M-T eğrisi…… 97
Şekil 4.72. RS numunesinin farkı sıcaklıklardaki M-H eğrileri ……. 97
Şekil 4.73. RS numunesinin A_s-A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklarda M-H eğrileri……. 98
Şekil 4.74. (a) BS, (b) BD1, (c) BD3 ve (d) BD5 numunelerinin 1 T ve 5 T' daki M-T eğrileri…….. 100
Şekil 4.75. BS, BD1, BD3 ve BD5 numunelerinin (a) 1 T' da ve (b) 5 T' da M-T eğrileri……... 101
Şekil 4.76. (a) BS, (b) BD,1 (c) BD3 ve (d) BD5 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri…….. 101
Şekil 4.77. (a) RS, (b) RD1, (c) RD3 ve (d) RD5 numunelerinin 1 T ve 5 T' daki M-T eğrileri…….. 102
Şekil 4.78. RS, RD1, RD3 ve RD5 numunelerinin (a) 1 T' da (b) 5' T' da M-T eğrileri……... 103
Şekil 4.79. (a) RS, (b) RD1, (c) RD3 ve (d) RD5 numunelerinin 100 Oe' de M-T eğrileri……... 103
Şekil 4.80. (a) RS, (b) RD1, (c) RD3 ve (d) RD5 numunelerinin farklı sıcaklıklarda M-H eğrileri……. 104
Şekil 4.81. (a) RS, (b) RD1, (c) RD3 ve (d) RD5 numunelerinin A_s-A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklardaki M-H eğrileri……... 105
Şekil 4.82. (a) BS, (b) BK1, (c) BK3 ve (d) BK5 numunelerinin 1 T ve 5 T' da M-T eğrileri…….. 106
Şekil 4.83. BS, BK1, BK3 ve BK5 numunelerinin (a) 1 T' da (b) 5' T' da M-T eğrileri……... 107
Şekil 4.84. (a) BS, (b) BK1, (c) BK3 ve (d) BK5 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri…….. 108

Şekil 4.85. (a) RS (b) RK1 (c) RK3 (d) RK5 numunelerinin 1 ve 5 T' da M-T eğrileri……... 109
Şekil 4.86. RS, RK1, RK3 ve RK5 numunelerinin (a) 1 T' da (b) 5' T' da M-T eğrileri……... 110
Şekil 4.87. (a) RS, (b) RK1, (c) RK3 ve (d) RK5 numunelerinin 100 Oe' deki M-T eğrileri……... 110
Şekil 4.88. (a) RS, (b) RK1, (c) RK3 ve (d) RK5 numunelerinin farklı sıcaklıklarda M-H eğrileri……. 111
Şekil 4.89. (a) RS, (b) RK1, (c) RK3 ve (d) RK5 numunelerinin A_s-A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklardaki M-H eğrileri……... 112
Şekil 4.90. (a) BS, (b) BB1, (c) BB3 ve (d) BB5 numunelerinin 1 ve 5 T' da M-T eğrileri……..… 113
Şekil 4.91. BS, BB1, BB3 ve BB5 numunelerinin (a) 1 T' da ve (b) 5 T' da M-T eğrileri……... 114
Şekil 4.92. (a) BS, (b) BB1, (c) BB3 ve (d) BB5 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri…….. 114
Şekil 4.93. (a) RS, (b) RB1, (c) RB3 ve (d) RB5 numunelerinin 1 ve 5 T' da M-T eğrileri…….. 115
Şekil 4.94. RS, RK1, RK3 ve RK5 numunelerinin (a) 1 T' da ve (b) 5' T' da M-T eğrileri…….. 116
Şekil 4.95. (a) RS, (b) RB1, (c) RB3 ve (d) RB5 numunelerinin 100 Oe' de M-T eğrileri……... 116
Şekil 4.96. (a) RS, (b) RB1, (c) RB3 ve (d) RB5 numunelerinin farklı sıcaklıklarda M-H eğrileri……. 117
Şekil 4.97. (a) RS, (b) RB1, (c) RB3 ve (d) RB5 numunelerinin A_s-A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklardaki M-H eğrileri……... 118

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Tez kapsamında Üretilen numunelerin başlangıç kompozisyonları ve kodları	39
Tablo 4.1.	BS ve RS numunelerine ait EDX sonuçları ve e/a değerleri……	54
Tablo 4.2.	BD1, BD3 ve BD5 numunelerine ait EDX sonuçları ve e/a değerleri…….	57
Tablo 4.3.	RD1, RD3 ve RD5 numunelerine ait EDX sonuçları ve e/a değerleri……..	61
Tablo 4.4.	BK1, BK3 ve BK5 numunelerine ait EDX sonuçları ve e/a değerleri ……..	64
Tablo 4.5.	RK1, RK3 ve RK5 numunelerine ait EDX sonuçları ve e/a değerleri ……..	68
Tablo 4.6.	BB1, BB3 ve BB5 numunelerine ait EDX sonuçları ve e/a değerleri ……..	71
Tablo 4.7.	RB1, RB3 ve RB5 numunelerine ait EDX sonuçları ve e/a değerleri ……	75
Tablo 4.8.	BS, BD1, BD3 ve BD5 numunelerinin 1 T alanda faz geçiş sıcaklıkları……	100
Tablo 4.9.	RS, RD1, RD3 ve RD5 numunelerinin 1 T alanda faz geçiş sıcaklıkları…….	102
Tablo 4.10.	BS, BK1, BK3 ve BK5 numunelerinin 1 T alanda faz geçiş sıcaklıkları…….	107
Tablo 4.11.	RS, RK1, RK3 ve RK5 numunelerinin 1 T alanda faz geçiş sıcaklıkları…….....	109
Tablo 4.12.	BS, BB1, BB3 ve BB5 numunelerinin 1 T alanda faz geçiş sıcaklıkları……	113
Tablo 4.13.	RS, RB1, RB3 ve RB5 numunelerinin 1 T alanda faz geçiş sıcaklıkları……	115

SİMGELER VE KISALTMALAR

SMA	Şekil hatırlamalı alaşımlar
FSMA	Ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlar
SME	Şekil Hatırlama etkisi
FSME	Ferromanyetik şekil hatırlama etkisi
M_s	Martensit başlangıç (martensite start) sıcaklığı
M_f	Martensit bitiş (martensite finish) sıcaklığı
A_s	Östenit başlangıç (Austenite start) sıcaklığı
A_f	Östenit bitiş (Austenite finish) sıcaklığı
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetresi
T_M	Östenitten martensite geçiş sıcaklık aralığı
T_A	Martensitten östenite geçiş sıcaklık aralığı
T_0	Martensit ve östenit fazların dengede bulunduğu sıcaklık
T_C	Curie sıcaklığı
T_N	Neel sıcaklığı
B	Manyetik indüksüyon
H	Harici manyetik alan
M	Manyetik moment
T	Sıcaklık
R	Elektriksel direnç
ρ	Özdirenç
χ	Manyetik duyarlılık
MAE	Magnetokristal anizotropi enerjisi
K_{ui}	Anizotropi sabiti
MIR	Manyetik Alan Kaynaklı Varyant Yeniden Yönlenmesi
MFIS	Manyetik alan kaynaklı gerilme
M_s	Doyum manyetizasyonu
MR	Manyetodirenç
AMR	Anizotropik manyetodirenç
GMR	Giant manyetodirenç
OHE	Ordinary Hall etkisi
AHE	Anormal Hall etkisi
$N(E_F)$	Fermi enerji seviyesindeki durum yoğunluğu
ΔM	Martensitik dönüşüm boyunca östenit faz ile martensit faz arasındaki manyetizasyon farkı

1.GİRİŞ

Şekil hatırlamalı alaşımlar (SMA) kullanışlı mekanik özelliklerinden dolayı bilim insanları ve endüstriyel kuruluşlar tarafından yoğun bir şekilde çalışılmaktadırlar. Bu çalışmaların sonucunda SMA' lar günümüzde hassas termal sensörler, medikal cihazlar, elektronik aygıtlar, uzay araçları, süper-elastik gözlük çerçeveleri, yapı malzemeleri gibi endüstriyel uygulamalarının yanı sıra ortodontik diş telleri, ortopedi de kırılan kemikleri düzeltmek için kullanılan plaklar ve tıkanan veya daralan damarları açmak için kullanılan kalp-damar stentleri gibi birçok teknolojik uygulamada etkin bir biçimde kullanılmaktadırlar.

Klasik şekil hatırlamalı alaşımlarda şekil hatırlama etkisi dışarıdan uygulanan sıcaklık ve stres ile aktive edilebilirken ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlarda (FSMA) ise harici manyetik alanla da materyal aktive edilebilmektedir. FSMA' larda şekil hatırlama mekanizmasının klasik SMA' lara göre daha hızlı olması ilgiyi artırmaktadır. Manyetik alanla hassas bir şekilde aktive edilebilen FSMA' lar sensör, manyetik soğutucular ve aktüatörler gibi çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler.

Ferromanyetik Ni-Mn-X (X= In, Sn, Sb) Heusler alaşımları, çok fonksiyonlu fiziksel özellikleri ve martensitik dönüşümdeki manyetik özelliklerinden dolayı son yıllarda yoğun olarak çalışılmaktadır. Ni-Mn bazlı Heusler alaşımları manyetik şekil hatırlama etkisi, manyetokalorik etki, manyeto-direnç, elasta-kalorik etki gibi fiziksel özellikler sergilediklerinden dolayı şekil hatırlamalı alaşımlar ailesi içerisinde önemli ölçüde ilgi çekmektedirler. Ni-Mn-Sn alaşımları ise maliyet-performans ilişkisi göz önüne alındığında pratik uygulamalar için bir adım daha öne çıkmaktadırlar.

Ancak, teknolojik uygulamalar için gerekli birçok olumlu özelliğe sahip olan Ni-Mn-Sn alaşımlarının üretimi sırasında Mn atomlarının buharlaşması şekil hatırlama mekanizmasını olumsuz yönde etkilemektedir. Yaptığımız çalışmalar sonucunda bor (B) katkılı Ni-Mn alaşımlarında katkılanan borun sistemdeki diğer atomlara göre çok daha küçük yarıçapa sahip olmasından dolayı atomlar arası (interatomic) yerlere girip numunedeki buharlaşmayı çok ciddi bir şekilde düşürdüğü belirlenmiştir. Bu nedenle, tez kapsamında yapılan çalışmalarda ülkemiz için stratejik bir öneme sahip olan borun Ni-Mn-Sn sistemine katkılanması ve böylece Mn atomlarının buharlaşmasının engellenmesi amaçlanmaktadır.

Sensörler, aktüatörler ve biyo-materyaller (stentler vb) gibi özel teknolojik uygulamalar için üretilen şekil hatırlamalı alaşımlarda östenit-martensit geçiş

sıcaklıklarının (M_s, M_f, A_s, A_f) özel çalışma aralığında olması gerekmektedir. Şekil hatırlamalı alaşımların faz geçiş sıcaklıkları *e*/*a* (birim atom başına düşen valans elektronu sayısı) kuralına ve tanecik boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Ni-Mn-Sn alaşımlarının ferromanyetik özellikleri ise değiş-tokuş (exchange) etkileşimi ve Mn-Mn arasındaki mesafe ile ilgilidir. Bu nedenle, şekil hatırlamalı alaşımların geçiş mekanizmasını ayarlamak ve faz geçiş sıcaklıklarını (M_s, M_f, A_s, A_f) istenilen özel aralıkta olmasını sağlayabilmek için şekil hatırlamalı alaşımlar üretilirken ana sisteme uygun miktarlarda geçiş metalleri katılmaktadır.

Tez kapsamında bor katılarak üretilecek olan Ni-Mn-Sn-B şekil hatırlamalı alaşımlara nikel (Ni) yerine atomik yarıçapları nikele yakın olan demir (Fe), kobalt (Co) ve bakır (Cu) katılarak, numunelerin *e*/*a* oranı ve Mn-Mn atomları arasındaki mesafe değiştirilerek iki önemli sonuca ulaşılması hedeflenmektedir: İlk olarak östenit-martensit geçiş sıcaklığının oda sıcaklığı bölgesine getirilmesi, dolayısıyla üretilecek malzemelerin pratik uygulamalar için kullanılabilir hale gelmesini sağlamak, ikincisi ise numunelerin manyetik duyarlılıklarının artırılması hedeflenmektedir.

Şekil hatırlamalı alaşımlarda sistemin şekil hatırlama mekanizması, alaşımın türüne (kimyasal kompozisyonuna) bağlı olduğu gibi alaşımın üretim yöntemine ve şartlarına da bağlı olarak değişebilmektedir. Özellikle sensörler ve micro-actuatör gibi hassas uygulamalar için üretilecek olan numunelerin ince şeritler (ribbon) şeklinde olması aygıtların hassasiyetini artıracaktır. Son yıllarda ferromanyetik şeritlerin üretimi için yaygın olarak melt-spinning yöntemi kullanılmaktadır. Melt-spinning yöntemiyle tek fazlı (single-phase) ve yönelimli mikroyapılar üretilebilmektedir. Tez kapsamında ark-eritme (arc-melting) yöntemiyle üretilecek Ni-X-Mn-Sn-B (X= Fe, Co, Cu) numuneleri daha sonra melt-spinning yöntemiyle şerit forma dönüştürülecektir.

Ayrıca tez kapsamında literatürde ilk defa östenit başlangıç (A_s) ve östenit bitiş (A_f) sıcaklıkları arasında belirlenen sıcaklık değerlerinde adım adım (step by step) R-H ölçümleri yapılarak manyetik alan kaynaklı martensitik faz dönüşümü boyunca direnç değişimi açık bir şekilde ortaya konulmuştur. Bu şekilde manyetik alan kaynaklı faz dönüşümü sırasında meydana gelen dikkate değer direnç değişiminin, Ni-Mn-Sn şeritlerinin manyetik alan sensörleri olarak kullanılabilmesine olanak sağlayacağı gösterilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Şekil Hatırlamalı Alaşımlar

Şekil hatırlamalı alaşımlar (SMA), sıcaklık veya manyetik alana bağlı olarak iki dönüşüm fazı arasında ezberleme sürecine tabi tutulduğunda orijinal formlarına (şekil veya büyüklük) geri dönebilen metalik alaşımlardır. Bu dönüşüm süreci şekil hatırlama etkisi (SME) olarak bilinmektedir [1].

Bu malzemelerin temel uygulamaları oldukça kullanışlıdır. Harici bir kuvvet uygulanarak kolaylıkla deforme edilebilen materyal dış veya iç ısıtma (Joule heating) ile belli bir sıcaklık değerinin üstüne ısıtıldığında orijinal şekillerini geri kazanır. FSMA' da ise şekil geri kazanımı uygulanan harici manyetik alanla sağlanır [1].

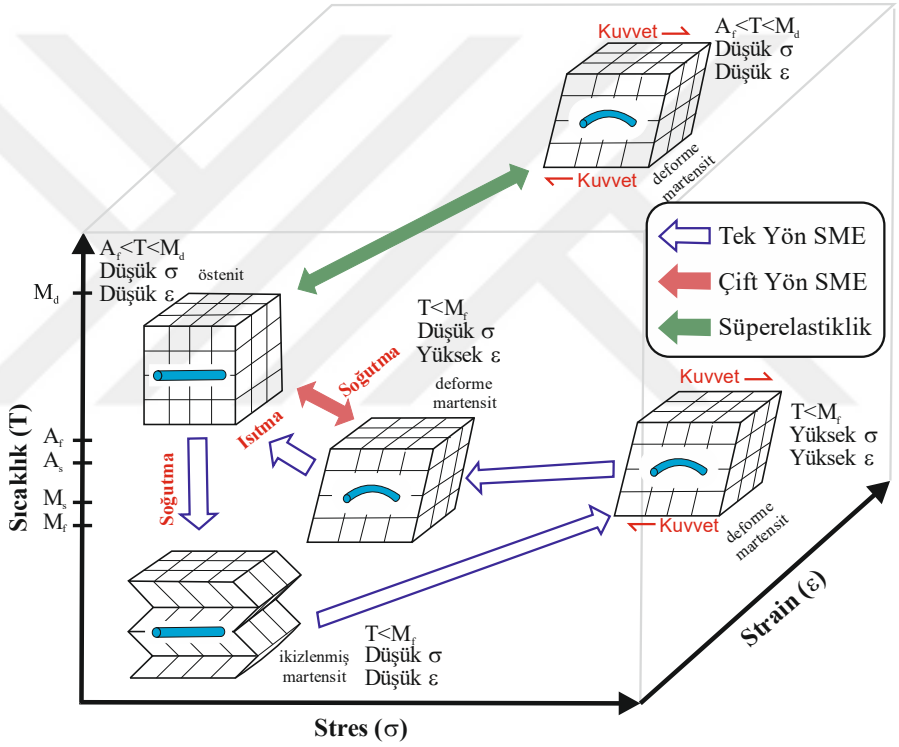
2.1.1. Şekil Hatırlama Etkisi ve Süperelastiklik

Pratikte, SMA üç farklı kristal yapı (ikizlenmiş (detwinned) martensit, martensit ve östenit) ve şekil 2.1' de gösterilen altı farklı olası dönüşümden oluşabilir. Östenit faz yüksek sıcaklıklarda kararlı iken martensit faz düşük sıcaklıklarda kararlıdır. SMA ısıtıldığında martensit faz östenit faza dönüşmeye başlar. Martensit fazdan östenit faza dönüşüm A_s (austenite start) sıcaklığında başlarken, A_f (austenite finish) sıcaklığında ise dönüşüm tamamlanır. SMA' lar ısıtılırken A_s sıcaklığının üstüne çıkılmasıyla beraber östenit yapıya dönüşüm başlar yani materyal orijinal şeklini geri kazanır. Soğutma işlemi sırasında M_s (martensit start) sıcaklığında martensit faza yeniden dönüşüm başlar ve M_f (martensit finish) sıcaklığına ulaşıldığında ise dönüşüm tamamlanır [1,2]. Martensitin daha fazla stres indükleyemeyeceği en yüksek sıcaklık ise M_d olarak isimlendirilir ve bu sıcaklığın üzerinde SMA' lar herhangi bir sıradan metalik malzeme gibi kalıcı olarak deforme olurlar [3]. SME ve süperelastiklik olarak bilinen şekil değiştirme etkileri aşağıda verildiği gibi üç farklı şekilde sınıflandırılabilir:

(i) Tek yönlü (one way) şekil hatırlama etkisi: Tek yönlü SMA' lar uygulanan harici kuvvetin kaldırılmasından sonra deforme olmuş şekillerini korurlar ve daha sonra ısıtılarak orijinal şekillerini tekrar kazanırlar [1].

(ii) İki yönlü (two way) şekil hatırlama etkisi veya tersinir SME: Tek yönlü SME' ne ek olarak iki yönlü SMA' lar hem yüksek hem de düşük sıcaklıklarda orijinal şekillerini hatırlayabilirler. Gerilme (strain) oluşumda tek yönlü SMA' lara göre daha başarısız olduklarından [4,5] ve özellikle yüksek sıcaklıklarda çabuk bozulma eğilimi gösterdiklerinden dolayı iki yönlü SMA' lar ticari olarak daha az tercih edilmektedirler [1].

(iii) Süperelastiklik (veya pseudoelasticity): SMA' lar mekanik yükleme uygulanıp ortadan kaldırıldıktan sonra A_f ve M_d sıcaklıkları arasında herhangi bir termal aktivasyona ihtiyaç duyulmadan orijinal şekillerine geri dönerler [1].



Şekil 2.1. SMA fazları ve kristal yapıları [1]

SME, martensit ve östenit kristal yapıları arasında difüzyonsuz bir katı faz geçişidir [6]. Ayrıca şekil hatırlama ile ilgili olarak martensit durumunda, rhombohedral (R-phase), bainite [7] ve lastik benzeri davranış (rubberlike behaviour) [8] dönüşümleri bulunmaktadır.

Martensitik dönüşüm sırasında ortaya çıkan histeresiz ($\Delta T = A_f - M_s$), ısıtma ve soğutma arasındaki geçiş sıcaklıklarındaki farkın bir ölçüsüdür ve genellikle materyal ısıtıldığı zaman %50 östenite dönüştüğü sıcaklık ile soğutulduğunda %50

martensite dönüştüğü sıcaklıklar arasındaki fark olarak tanımlanır [9]. Histeresizin genişliği SMA' ın teknik uygulamalarda uygun materyal seçimi için büyük önem arz etmektedir. Örneğin hızlı çalıştırma uygulamaları (mikroelektromekanik sistemler ve robotik gibi) için daha küçük bir histeresiz tercih edilirken geniş bir sıcaklık aralığında önceden tanımlanmış şekli korumak için (konuşlandırılabilir yapılar (deployable structures) ve boru birleştirme (pipe joining)) daha büyük histeresiz gereklidir. Ayrıca geçiş sıcaklıkları, bir uygulamanın çalışma aralığını tanımlamak için gerekmektedir. Faz geçiş sıcaklıkları ve histeresiz döngüsü SMA kompozisyonuna bağlı olarak değişmektedir [1]. Faz geçiş sıcaklıkları, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), dilatometre (dilatometry), sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülen elektriksel ve manyetik ölçümlerle doğrudan belirlenebilirken faz geçiş sıcaklıkları sabit bir gerilme (stres) uygulanarak bir dizi termal döngü deneyi ile dolaylı olarak belirlenebilmektedirler [10].

2.1.2. SMA' ın Gelişim Tarihi

SMA' da katı faz dönüşümü ilk olarak 1932' de İsviçreli fizikçi Ölander tarafından Altın-Kadmiyum (Au-Cd) alaşımının, soğuk halde iken plastik deformasyona uğratılmasının ardından, ısıtıldığında orijinal durumuna geri dönmesi sonucu keşfedildi [11]. Daha sonra 1938 yılında, Greninger ve Mooradian, bakır-çinko (Cu-Zn) alaşımları ve bakır-kalay (Cu-Sn) alaşımlarında SME olayını gözlemlediler. Martensit fazının termoelastik karakterinden dolayı ortaya çıkan hafıza etkisinin altında yatan bilimsel dayanaklar, 1949' da Kurdumov ve Khandros ve 1951' de Chang ve Read tarafından geniş bir şekilde ortaya konuldu. 1950' li yıllarda ise In–Tl ve Cu–Al–Ni gibi bazı alaşımların da SME sergiledikleri görüldü. Yapılan bu keşifler birçok araştırmacının ilgisini çekmesine rağmen yüksek maliyetler, üretim yöntemlerinin karmaşıklığı ve cazip olmayan mekanik özellikleri nedeniyle materyallerin pratik ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmaları mümkün olmamıştır [1].

NiTi (Nitinol) alaşımı ilk olarak 1959' da W. Buehler tarafından keşfedilmiş olmasına rağmen, 1962' de W. Buehler ve F. Wang tarafından NiTi alaşımlarının SME sergilediklerinin ortaya çıkarılmasıyla teknolojik uygulanmasına başlanabildi [12,13]. Nitinol alaşımları o yıllarda üretilen diğer SMA' lara kıyasla çok daha iyi mekanik özelliklere sahipti. Bunun yanı sıra üretimleri daha kolay, güvenli ve

ucuzdu [12]. SMA uygulamasının ilk ticari başarısı, Grumman Aerospace tarafından üretilen F-14 jet savaş uçağı için Raychem Corporation'ın CryoFit ™ "shrink-to-fit" boru birleştiricisi oldu. Daha sonra 1971 yılında G.B. Andreasen tarafından ortodontik köprü tellerinin üretmesiyle ticari uygulamalar artmaya başladı [13].

FSMA, ilk olarak 1996' da MIT' de çalışan Dr. K. Ullakko ve arkadaşları tarafından % 0.2' lik bir manyetik alan kaynaklı deformasyonun (strain) tespit edilmesi sonucu keşfedildi [14]. Daha sonra üretim yöntemlerindeki gelişmeler ile ticari olarak kullanılabilir olan tek kristal (single-crystal) Ni-Mn-Ga FSMA alaşımlarında manyetik alan kaynaklı deformasyon %6' ya ulaştı [15]. Günümüzde AR-GE aşamasındaki yeni alaşımlarda deformasyon değeri %10-12 ve %20' ye kadar çıkmaktadır [16,17].

2.1.3. Martensitik Dönüşüm ve İkizlenme

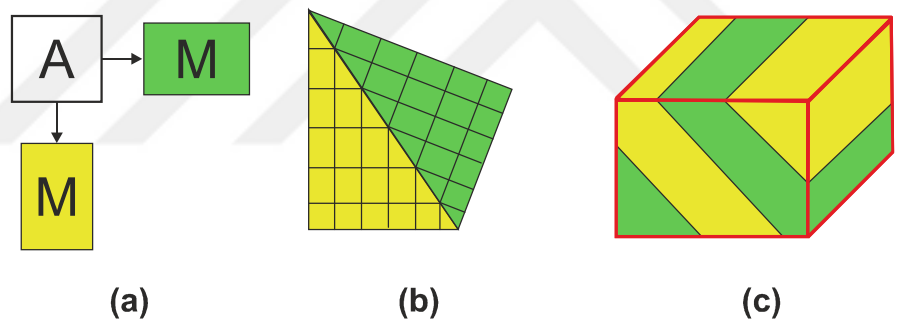
Şekil hatırlama etkisi (SME) ve ferromanyetik şekil hatırlama etkisi (FSME) olaylarının temelinde termoelastik martensitik dönüşüm vardır [18]. Martensitik dönüşüm difüzyonsuz bir yapısal faz dönüşümüdür. Atomların en yakın komşuluklarını değiştirmeden toplu olarak hareket etmeleri sonucu oluşur [19]. Dönüşüm sürecinde atomlar, atomlar arasındaki mesafeye kıyasla daha kısa mesafede hareket ederek yeniden düzenlenirler. Başlangıç (östenit) ve final (martensit) kristal örgüleri arasında oldukça hassas bir kristallografik bağlantı vardır. Martensitik dönüşüm termal olarak tersinir olduğunda *ise termoelastik martensitik dönüşüm* olarak isimlendirilir [18].

Martensitik dönüşüm boyunca östenit (yüksek simetrili, genellikle kübik) olarak isimlendirilen yüksek sıcaklık fazı, düşük sıcaklık fazı olan martensite (düşük simetrili, genellikle tetragonal veya monoklinik) dönüşür. Martensitik dönüşüm birinci dereceden (first-order) yapısal faz dönüşümüdür. Faz geçiş sıcaklığı civarındaki özel bir sıcaklık aralığında yüksek sıcaklık fazı östenit ile düşük sıcaklık fazı olan martensit fazları bir arada bulunur. Bu durum martensitik veya östenit fazların çekirdeklenmesi ve büyümesi sürecine elastik gerilmenin (strain) eşlik etmesinden kaynaklanır. Östenit-martensit faz sınırları kısmen veya tamamen uyum içerisindedirler. Martensitik dönüşümden kaynaklanan elastik gerilme martensitik fazın oranının artmasıyla artar [18]. Dönüşüm sürecinde oluşan gerilmeleri telafi edebilmek için martensit fazda farklı kristallografik domainler (ikiz varyantlar)

oluşur [20-23]. Bu varyantlar makroskobik boyutta malzemenin yüzeyinde paralel bantlar şeklinde görülebilirler [18].

En basit martensit dönüşüm, kübik östenitten tetragonal martensit faza dönüşümdür. Bu dönüşümün sonucu olarak farklı *c*-ekseni yönelimlerine sahip ikiz martensitik varyantlar oluşur. Dönüşüm sonrasında Bravais hücresinin hacmi neredeyse korunur. Dönüşümde oluşan gerilmeler örgü sabitine bağlı olan dönüşüm matrisleri ile tanımlanır [22]. Matrisin sadece a/a_0 ve c/a_0 orantılı köşegen bileşenleri vardır. Burada a ve c tetragonal martensit fazına ait örgü sabitleri iken a_0 ise kübik östenit fazına ait örgü sabitidir [18].

Şekil 2.2' de iki boyutta martensitik dönüşüm şematik olarak gösterilmiştir. Eğer başka bir yönde yönelimi destekleyen ek kısıtlamalar yok ise kübik örgünün tetragonal bozuklukları (distortions), [100] eşdeğer kristalografik eksenlerinin her birinde aynı olasılıkla meydana gelir. Numune üzerinde eşit miktarda görülen bu ikiz varyantlar ikiz sınırları ile birbirine bağlıdır [18].

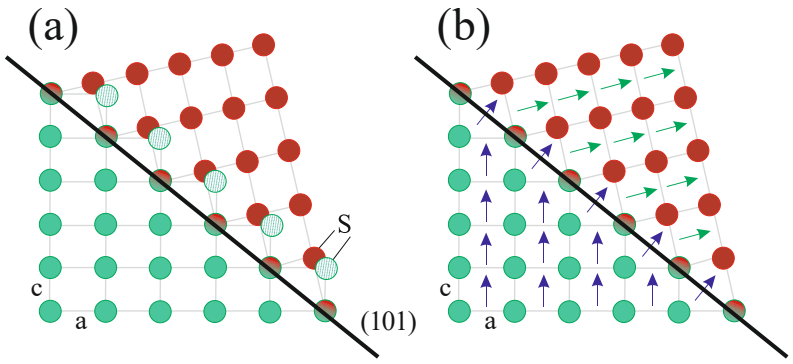


Şekil 2.2. İki boyutta kübik östenit yapıdan tetragonal martensit yapıya dönüşümün şematik gösterimi **(a)** Kübik östenitten (A) kaynaklanan tetragonal ikiz varyantlar (M). **(b)** İkiz sınırla bağlı iki ikiz varyanttan oluşan mikro yapı. **(c)** İki tane ikiz varyant içeren numunenin üç boyutlu görünümü [18]

BaTiO3, Fe–Ni–C, Fe–Pd, In–Tl, Ni–Al, Ni–Mn, ve Ni–Mn–Ga gibi farklı alaşım sistemleri de martensitik dönüşüm sergilerler. Çelikte (Fe-C) kübik kristal örgüden tetragonal örgüye martensitik dönüşüm meydana gelir ve östenit ve martensit kavramları buradan kaynaklanmaktadır. Ancak, çelikteki martensitik dönüşüm termoelastik olmadığından dolayı çelik şekil hatırlama etkisi göstermez [24].

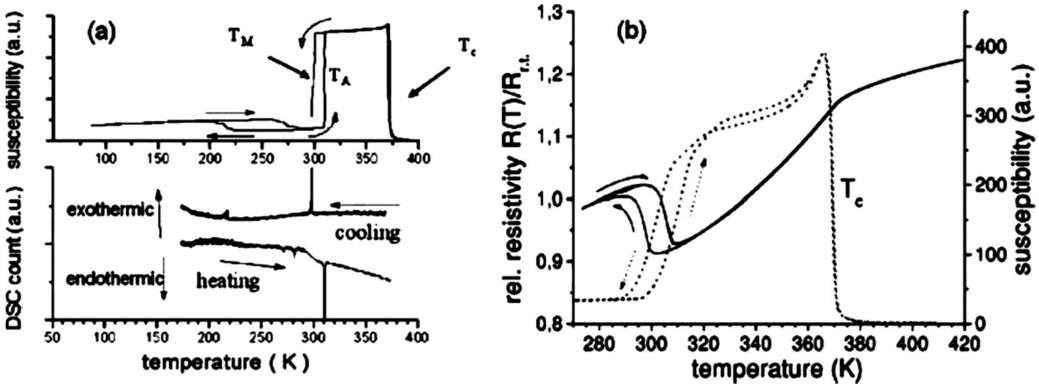
Atomik seviyede birbirleriyle ikiz sınırları ile birleşmiş iki tane ikiz varyant şekil 2.3' de gösterilmiştir. Kesme düzlemi boyunca kristalin bir bölümünün basit bir

şekilde kesilmesi sonucu ikiz yapı oluşur. İkiz sınırlarının uyum içerisinde olması için bitişik varyantlar arasında ikiz sınır düzleminin ayna düzlemi gibi olması gerekmektedir [18].



Şekil 2.3. İki boyutta ikizlenmenin atomik seviyedeki görünümü. **(a)** İkiz varyantlar arasındaki makaslanmanın büyüklüğü S ile gösterilmiştir. Makaslanmanın yönü ikiz düzlemine paraleldir. **(b)** Bitişik ikiz varyantlardaki manyetik momentin yönü oklarla gösterilmektedir. Manyetizasyonun kolay ekseni kısa kristalografik eksene karşılık gelecek şekilde gösterilmiştir. Gerçekte manyetik momentlerin dönüşü ikiz sınırlarında kademeli olarak 90^{o}'' lik manyetik domain duvarı oluşturur [18].

Martensitik dönüşüm, kalorimetri (DSC), direncin veya manyetik malzemelerde manyetik özelliklerin sıcaklığa bağlı değişimi yardımıyla tespit edilebilir (şekil 2.4). Östenit fazdan martensit faza dönüşüm sırasında meydana gelen elektriksel dirençteki artma, martensit fazdaki ikiz sınırların varlığından ve/veya Jahn-Teller etkisinden kaynaklanmaktadır [25]. Östenit ve martensit fazların farklı manyetokristal anizotropilerine sahip olmalarından dolayı manyetik alınganlığın sıcaklığa bağlılığından martensitik dönüşüm sıcaklığı belirlenebilir [20].



Şekil 2.4. Ni-Mn-Ga bileşiklerine ait **(a)** Tek kristal (single-crystal) numunelerine ait manyetik alınganlık ve DSC sonuçları. **(b)** Polikristal malzemelere ait manyetik alınganlık (kesikli çizgi) ve elektriksel direncin sıcaklığa bağlılığı [18].

Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) faz dönüşümlerini belirlemek için oldukça elverişli bir yöntemdir. DSC analizinde ısıtma ve soğutma işlemleri sırasında elde edilen pikler yapıda birinci dereceden (first-order) faz geçişi olduğunu göstermektedir. Şekil 2.4' de görüldüğü gibi östenit fazdan martensit fazına geçişte manyetik alınganlık değeri düşerken, elektriksel direnç değeri artmaktadır. Ayrıca, T_M ve T_A sıcaklık değerlerinin birbirlerinden farklı oldukları görülmektedir. Bu durum martensit fazdan östenit faza dönüşüm meydana gelirken ikiz sınırların oluşmasından kaynaklanmaktadır [18].

2.1.4. SMA' larda Martensitik Dönüşümün Termodinamiği

SMA' ların olağandışı davranışları, martensitik faz dönüşümleri sonucunda tersinir şekil değiştirebilme yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Martensitik dönüşüm, her biri çok küçük bir mesafede yer değiştiren ve komşuları ile birlikte organize bir şekilde hareket eden nispeten çok sayıda atomun toplu hareket ettiği difüzyonsuz bir faz dönüşümüdür. Bu kısımda faz dönüşümlerinin temel termodinamik analizi verilmiştir [26].

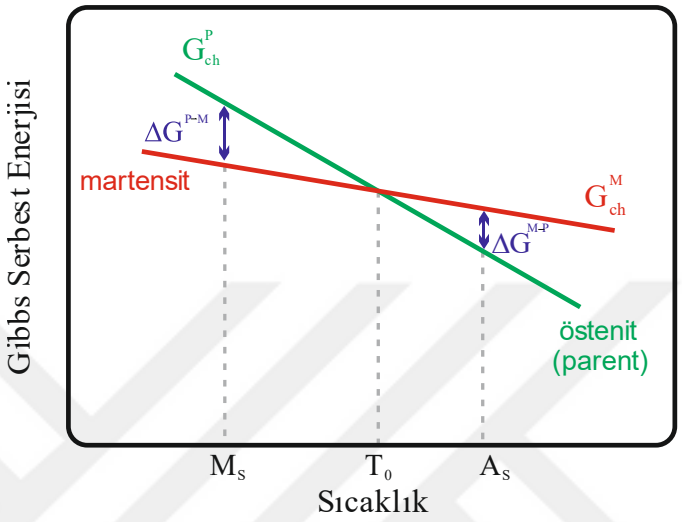
Gibbs serbest enerjisi

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.1}$$

ile verilmektedir. Burada ΔH entalpi değişimini, ΔS entropi değişimini ve T ise sıcaklığı temsil etmektedir. İşlemleri basitleştirebilmek için martensit ve östenit fazların Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla lineer olarak azaldığı varsayımı yapılmıştır. Şekil 2.5' de gösterildiği gibi Gibbs serbest enerji eğrilerinin kesiştiği noktada dönüşüm fazları aynı serbest enerji değerine sahiptirler ve T_0 sıcaklığında denge halindedirler. T_0 sıcaklığının altındaki sıcaklık bölgesinde martensit faz daha düşük serbest enerjiye sahip olduğu için termodinamik olarak tercih edilir. T_0 sıcaklığının üstünde ise östenit fazı daha kararlıdır. Şekil 2.5' de östenit ve martensit (ileri) faz dönüşümü için enerji eğrileri gösterilmektedir. G_{ch}^{A} ve G_{ch}^{M} terimleri sırasıyla östenit ve martensit fazların kimyasal enerjilerini temsil etmektedir [26].

Ana fazdan (parent phase) martensit faza dönüşümü sağlayan kimyasal itici güç (driving force) $\Delta G_{ch}^{P\rightarrow M}$ ile gösterilirken $\Delta G_{ch}^{M\rightarrow P}$ ise tersi (martensitten östenite) süreç için kimyasal itici gücü temsil etmektedir. M_s sıcaklığında ana faz martensit

fazına dönüşmeye başlar ve eğer sistemde yeterli bir itici güç oluşursa A_s sıcaklığında martensit faz ana faza dönüşmeye başlar. G_{ch}^{A} ve G_{ch}^{M} birbirlerine eşit olduklarında ise kimyasal enerjiler arasında fark bulunmadığı için itici güç oluşmaz ve sonuç olarak faz dönüşümü meydana gelmez [26]. İleri dönüşüm için geçerli genel termodinamik denge denklemleri aşağıdaki şekilde yazılabilir [27]:



Şekil 2.5. Martensit ve östenitin serbest enerji eğrileri [26].

$$\Delta G_{total}^{P\to M} = \Delta G_{ch}^{P\to M} - \Delta G_{mech}^{P\to M} + \Delta G_{nc}^{P\to M} \tag{2.2}$$

$$\Delta G_{nc}^{P\to M} = \Delta G_{el}^{P\to M} + \Delta G_{irr}^{P\to M} \tag{2.3}$$

$$\Delta G_{total}^{P\to M} = \Delta G_{ch}^{P\to M} - \Delta G_{mech}^{P\to M} + \Delta G_{el}^{P\to M} + \Delta G_{irr}^{P\to M} \tag{2.4}$$

burada $\Delta G_{total}^{P\to M}$ martensitik dönüşümü başlatabilmek için gerekli toplam Gibbs serbest enerji farkını, $\Delta G_{ch}^{P\to M}$ kimyasal enerjideki değişimi, $\Delta G_{mech}^{P\to M}$ martensitik dönüşüm üzerine dışarıdan uygulanan yük tarafından sağlanan mekanik enerjiyi ve $\Delta G_{nc}^{P\to M}$ ise kimyasal olmayan (non-chemical) enerjiyi tanımlamaktadır. $\Delta G_{nc}^{P\to M}$ enerjisi, elastik enerjideki değişim ($\Delta G_{el}^{P\to M}$) ve östenit fazdan martensit faza dönüşüm sırasında oluşan geri dönüşümsüz (irreversible) enerji ($\Delta G_{irr}^{P\to M}$) terimlerinin kombinasyonu olarak açıklanabilir [28]. Martensitik dönüşümün başlayabilmesi için $\Delta G_{total}^{P\to M}$ sıfırdan daha küçük olmalıdır. T_0' da martensitik dönüşümü tetikleyecek bir itici güç olmadığından dolayı dönüşümü başlatmak için ek bir enerji (soğutma veya ısıtma ile) uygulanmalıdır [26].

SME ve süperelastiklik (pseudoelasticity), termoelastik martensitik dönüşümden kaynaklanır [29]. $\Delta G_{el}^{P\rightarrow M}$ ileri dönüşüm sırasında depolanan elastik enerjiyi ifade eder ve martensit fazdan östenit faza geri dönüşüm sonrasında tamamen serbest bırakılır (salınır). Bu nedenle, elastik enerji depolama tersinir bir süreçtir [27]. Tam bir faz dönüşümü döngüsünden sonra dislokasyon üretimi ve/veya plastik deformasyon nedeniyle plastik gevşeme oluşmamış ise depolanan elastik enerjinin miktarı, geri dönüşümün ardından salınan enerjiye eşit olmalıdır [30,31].

Geri dönüşümsüz enerji ($\Delta G_{irr}^{P\rightarrow M}$) faz sınırlarını hareket ettirebilmek için gerekli sürtünme enerjisi ve dislokasyon oluşumu nedeniyle plastik gevşeme enerjisine ek olarak oluşan martensit varyantları ve varyantlardaki iç ikizler arasındaki sürtünme enerjilerinin toplamıdır. Yukarıda bahsedilen her iki mekanizma da enerji yayılımına neden olduğundan dolayı SMA' da histerez meydana gelir [32].

2.1.5. Martensitik Dönüşümün Sıcaklığını Etkileyen Faktörler

Martensitik dönüşüm sıcaklığını etkileyen iki önemli faktör bu kısımda ele alınacaktır: Birincisi valans elektronu konsantrasyonudur (*e*/*a*). Yapılan birçok deneysel araştırmalar sonucunda *e*/*a* oranı ile faz geçiş sıcaklığı arasında lineer bir ilişki olduğu sonucuna varılmıştır [24-26]. Bant modeli açısından, *e*/*a*' nın etkisi aşağıdaki şekilde açıklanabilir: Fermi yüzeyi (110) Brillouin bölgesine sadece dokunduğundan dolayı $L2_1$ kristal yapıdaki östenit kararlıdır. *e*/*a*' nın artırılmasıyla Fermi yüzeyi ile (110) Brillouin bölgesi örtüşecektir. Bu durumda Fermi seviyesinin üstündeki elektronlar Brillouin bölgesinin köşelerine doğru hareket ederler. Sistemin enerjisindeki aşırı artış sonucunda oluşan serbest enerjiyi minimuma düşürebilmek için örgü yapısında bozulma (distortion) oluşur (martensit oluşumu) [36,37].

Geçiş sıcaklığını etkileyen ikinci önemli parametre ise atom boyutudur. Yüksek sıcaklık fazı östenitin birim hücresinde oluşacak daralmanın sonucunda Fermi yüzeyi ile Brillouin bölgesi arasındaki göreceli konum değişikliklerine bağlı olarak martensitik dönüşümü destekleyeceği yaygın olarak kabul edilmektedir [36].

2.2. Manyetik Şekil Hatırlama Olayı

Ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlar (FSMA), termal şekil hatırlama olayının haricinde dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı da deformasyon üreten

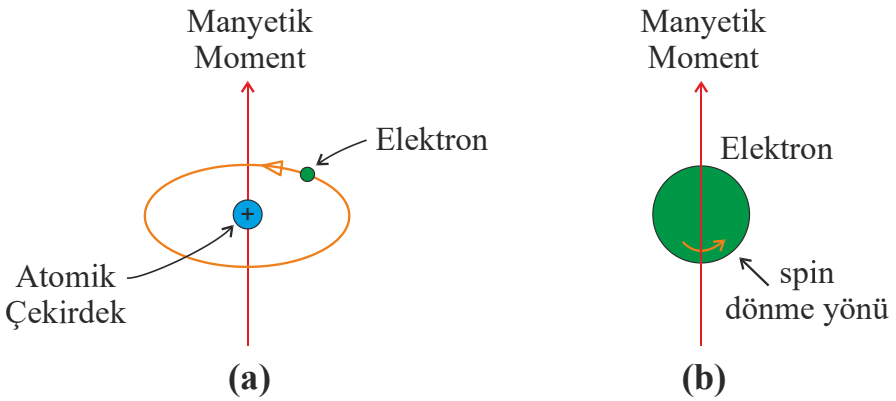
materyallerdir. Bu kısımda ferromanyetik şekil hatırlama etkisi (FSME) hakkında temel bilgiler verilecektir.

2.2.1. Temel Manyetik Kavramlar

Materyallerin makroskobik boyutta oluşan manyetik özellikleri, elektronların bireysel manyetik momentlerinin sonucu şekillenmektedir. Toplam manyetik momentin iki kaynağı vardır [38]:

(1) Elektronun çekirdeğin etrafındaki yörünge (orbital) hareketi: Hareket eden bir yük olan elektron, dönme ekseni boyunca manyetik momente sahip olan ve oldukça küçük manyetik alan üreten bir akım ilmeği olarak düşünülebilir (şekil 2.6.a) [38,39].

(2) Elektronun kendi ekseni etrafındaki dönme hareketi: Diğer bir manyetik moment kaynağı ise spin ekseni boyunca yönlenmiş olan elektronik spinlerdir (şekil 2.6.b). Spin manyetik momentleri sadece "yukarı (up)" veya "aşağı (down)" yönde olabilir. Diğer bir ifadeyle bir atomdaki her elektron, kalıcı yörünge (orbital) ve spin manyetik momentleri olan küçük bir mıknatıs (magnet) olarak düşünülebilir [38,39].



Şekil 2.6. Elektonun **(a)** yörünge hareketinden, **(b)** kendi ekseni etrafındaki dönme hareketinden kaynaklanan manyetik momenti [38].

Bir elektronun yörünge (orbital) veya spin açısal momentumundan kaynaklanan manyetik momentini ifade etmek için Bohr magnetonu (μ_B = 9.27x10^{-24} A.m^2) sabiti kullanılır [40,41]. Bir atomdaki her elektron için spin manyetik momenti $\mp \mu_B$' dir (yukarı doğru spin (spin up) için artı ve aşağı doğru spin (spin

down) için eksi). Ayrıca, yörünge (orbital) manyetik momentinin katkısı ise $m_\ell.\mu_B$' ye eşittir, burada m_ℓ elektronun manyetik kuantum sayısını göstermektedir [38].

Harici olarak dışarıdan uygulanan manyetik alan $\boldsymbol{H}$ sembolü ile gösterilir. $\boldsymbol{B}$ ile gösterilen manyetik indüksiyon veya manyetik akı yoğunluğu, bir $\boldsymbol{H}$ alanına tabi tutulan madde içindeki iç alan kuvvetinin büyüklüğünü temsil eder. Diğer bir alan niceliği ise $\boldsymbol{M}$ olarak ifade edilen katının manyetizasyonunu göstermektedir [42]:

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H} + \mu_0 \boldsymbol{M} \tag{2.5}$$

Burada μ_0 boşluğun geçirgenliğini gösteren sabittir [38].

Materyalin dış manyetik alana tepkisine bağlı olarak beş ana manyetizma türü bulunmaktadır. Geleneksel olarak materyalin manyetik duyarlılığına (χ) göre diamanyetizma, paramanyetizma, ferromanyetizma, ferrimanyetizma ve antiferromanyetizma olarak sınıflandırılırlar [43].

Diamanyetizma: Oldukça genel görülen manyetizma türüdür. Neredeyse bütün doğal materyallerde görülür ve ancak harici bir manyetik alanın uygulanmasıyla elde edilebilir. Diamanyetik materyallerin bütün elektronları çiftlenmiş şekilde bulunurlar. Basitleştirilmiş bir anlatımla ifade etmek gerekirse, harici manyetik alanın uygulanması çekirdeğin etrafındaki elektronların yörüngesini değiştirir. Bu da manyetik dipol momentinin değişmesine yol açar. Uygulanan alanın artırılmasıyla alan ile aynı yöne dönen elektronun merkezcil hareketi artarken, zıt yönde dönen elektronun hareketi ise azaltılır ve böylece küçük bir indüklenmiş manyetik moment oluşumu sağlanır. Manyetik malzemelerde çiftlenmiş elektronlardan kaynaklı olarak diamanyetizma da bulunmasına rağmen, çiftlenmemiş elektronlardan kaynaklanan ferromanyetizma veya paramanyetizma yüksek manyetik alınganlıklarından dolayı daha baskındır. Diamanyetik materyallerin manyetik alınganlığı oldukça küçük ve negatiftir ($\chi \approx -10^{-5}$). Diğer bir ifadeyle manyetik alınganlık uygulanan manyetik alana zıt yönlüdür. Bakır, gümüş, altın, bizmut ve berilyum diamanyetik materyallere örnek olarak verilebilir [43].

Paramanyetizma: Genellikle atomik/moleküler elektron yörüngelerindeki eşlenmemiş elektronların spinlerine bağlı olarak ortaya çıkar. Bununla birlikte, harici manyetik alan uygulandığında, elektronun dipol momentleri birbirine göre hizalanmaya başlar. Bu durum alan uygulanırken ve uygulanan alan kaldırıldıktan

sonra bir süre boyunca malzemenin bir mıknatıs gibi davranmasına neden olur. Termal osilasyonlar sonucunda manyetik momentlerin bu düzenli dizilimi bozulur ve oluşan mıknatıslık ortadan kaybolur. Sonuçta manyetik momentler tekrar rastgele yönelirler. Ayrıca, manyetik bağıl geçirgenlikleri (μ_r) yaklaşık olarak bire eşittir. Manyetik alınganlık (χ) ise paramanyetik materyallerde küçük ve pozitiftir. Aluminyum ve platin ise paramanyetik materyallere örnek olarak verilebilir [43].

Ferromanyetizma: Bu terim herhangi bir harici manyetik alanın bulunmadığı durumda bile kendiliğinden mıknatıslanma gösterebilecek materyaller için kullanılır. Nikel, demir, kobalt ve alaşımları ferromanyetik özelliklere sahiptirler. Ferromanyetik materyallerde yukarı doğru (spin-up) ve aşağı doğru (spin down) durum yoğunluklarının birbirlerine göre kaymasından dolayı Fermi enerji seviyesi yakınlarında düzensiz spinlere sahiptirler ve bu kayma net manyetik moment oluşumuna yol açar. Bu momentler, manyetik domainler olarak bilinen bölgelerde kendiliğinden birbirlerine paralel olarak hizalanırlar. Bağıl geçirgenlikleri oldukça yüksektir ($\mu > 100$ olabilir). Curie sıcaklığının üstünde (T_C), ferromanyetik materyaller paramanyetik özellik sergilerler. Alınganlıkları pozitif ve $\gg 1$' dir. Ferromanyetik materyaller, atomik manyetik momentler birbirleriyle aynı yönde hizalanma eğilimi gösterdiğinde sıfır manyetik alanda dahi kendiliğinden mıknatıslanma etkisi ortaya koyarlar [43].

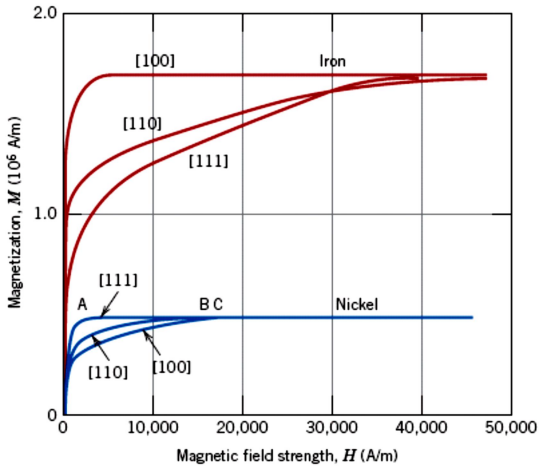
Ferrimanyetizma: Ferromanyetizmaya oldukça benzer özellikler sergiler. İkisi arasındaki temel fark ferrimanyetizmanın çift örgü etkileşiminden kaynaklanıyor olmasıdır. Ferromanyetik materyaller sadece alaşımlardan oluşurken ferrimanyetik materyaller oksitli bileşiklerden oluşurlar. Ferrimanyetik materyaller T_C sıcaklığının altında kendiliğinden mıknatıslanabildikleri için ferromanyetik materyallere benzerler ve bu sıcaklığın üstünde manyetik düzenlenim göstermezler. Ferrit mıknatıslar düşük maliyetlerinden dolayı "buzdolabı mıknatısları" gibi birçok endüstriyel uygulamalar için ilgi kaynağı olmayı başarmışlardır [43].

Antiferromanyetizma: Antiferromanyetizmada bir atomun manyetik momenti komşu atomların manyetik momentleri ile zıt yönelimde düzenli bir dizilime sahiptir. Manyetik momentlerin vektörel toplamı sıfır olacağından net manyetizasyon yoktur. Bu davranış ancak Néel sıcaklığı (T_N) olarak adlandırılan sıcaklığın altındaki aralıkta meydana gelir. Néel sıcaklığının üstünde ise materyal paramanyetik davranış

sergiler. Antiferromanyetik materyaller genel olarak iyonik bileşiklerdir (oksitler, sülfürler, klorürler) [43].

2.2.2. Manyetokristal Anizotropi Enerjisi

Domainlerdeki manyetizasyon vektörü kolay eksen olarak isimlendirilen belirli bir kristal yönü boyunca dizilme eğilimi gösterirler. Manyetizasyonu, kolay eksenden uygulanan manyetik alan doğrultusu boyunca döndürmek için gerekli olan iş, magnetokristal anizotropi enerjisi (MAE) olarak adlandırılır [44]. Materyalin farklı yönlerde farklı manyetik özellikler göstermesi spin ile örgü arasındaki spin-yörünge (orbit) çiftlenmesinden (coupling) kaynaklanmaktadır [45]. Şekil 2.7, demir ve nikelde kristal yönelimine bağlı olarak manyetik alana karşılık manyetizasyonun grafiğini göstermektedir [39]. Başlangıçta manyetik moment sıfır iken uygulanan manyetik alan eğer kolay eksen yönünde olursa (demir için [100] nikel için [111]) materyal oldukça düşük alanda doyuma ulaşırken başka doğrultularda uygulanan manyetik alanlarda ise doyuma ulaşması ancak daha yüksek alan değerinde mümkün olur.



Şekil 2.7. Demir (bcc) ve nikelde [100], [110] ve [111] doğrultuları boyunca uygulanan manyetik alana karşı manyetizasyon eğrileri [39].

Şekil 2.7' de materyallerde meydana gelen manyetizasyonun kristallografik doğrultulara ve uygulanan alanın büyüklüğüne bağlı olduğu açıkça görülmektedir. MAE en büyük değerine zor eksen (hard axes) olarak adlandırılan eksende ulaşır; Şekil 2.7' de demir ve nikelin zor eksenleri sırasıyla [111] ve [100] iken kolay

eksenler ise sırasıyla [100] ve [111] doğrultularıdır. Geriye kalan herhangi bir yöndeki manyetizasyon tepkisi ise bu iki durum arasında bir değer alır. K_u ile gösterilen maksimum MAE, kolay ve sert eksenlerin M-H eğrileri arasında kalan alan yardımıyla hesaplanarak belirlenebilir [38].

Tek eksenli bir kristal için manyetik anizotropi enerjisi [42]

$$E_{anis} = K_{u0} + K_{u1}\sin^2\theta + K_{u2}\sin^4\theta \tag{2.6}$$

dir, burada θ kristal ekseni ile manyetizazyon vektörü arasındaki açıyı, K_{ui} anizotropi sabitini simgelemektedir. Kübik malzemeler için anizotropi enerjisi ifadesi şu şekilde yazılabilir [38,42]:

$$E_{anis} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) \tag{2.7}$$

burada α_i kübik eksenler boyunca manyetizasyonun doğrultu kosinüslerini (direction cosines) ve K_i ise anizotropi sabitini göstermektedir. Materyalin manyetik özelliklerini karakterize etmek için K_1 ve K_2 kullanılabilir. Örneğin demirin kolay ekseni ([100]) için K_1 pozitif iken nikelin kolay ekseni ([111]) için ise negatiftir. Denklem 2.8 ve 2.9' da sırasıyla tetragonal ve ortorombik kristal yapıları için MAE denklemleri ifade edilmektedir (θ ve φ polar koordinatları göstermektedir) [38,46,47].

$$E_{anis} = K_{u1}\sin^2\theta + K_{u2}\sin^4\theta + K_{u2}\sin^4\theta\cos^4 4\varphi \tag{2.8}$$

$$E_{anis} = K_1\alpha_1^2 + K_2\alpha_2^2 + K_3\alpha_3^2 + K_4(\alpha_1^2\alpha_2^2) + K_5\alpha_2^4 \tag{2.9}$$

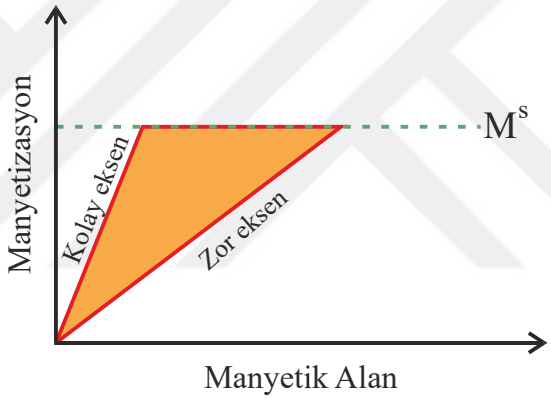
Eğer MAE yeterince büyükse, manyetizasyon vektörlerinin uygulanan harici alan ile aynı yöne yönelmesi, birim hücrelerin fiziksel yönlenmesini değiştirebilir ve bu durum malzemede gerilme oluşturabilir. Bu olay FSMA' da gerilme (dolayısıyla şekil değişimi) oluşumu için birinci derece önem arz etmektedir [45].

2.2.3. Manyetik Şekil Hatırlamalı Alaşımlar

2.2.3.1. Manyetik Alan Kaynaklı Varyant Yeniden Yönlenmesi (MIR)

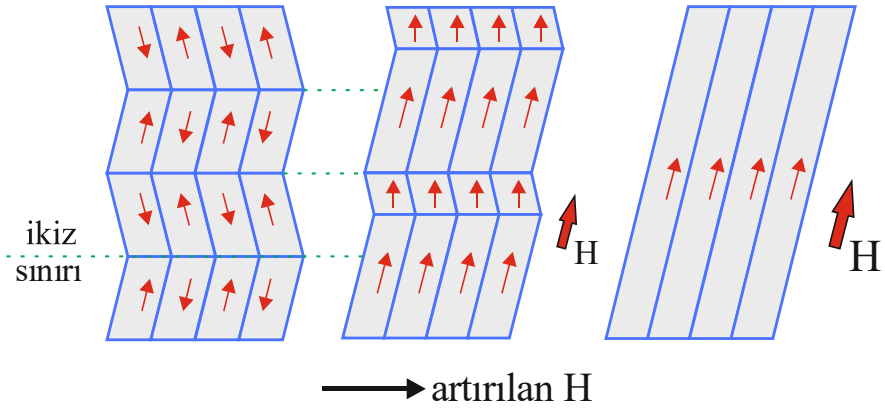
En sık gözlenen manyetik alan kaynaklı şekil değişimi, martensit varyantlarının ikizleme ile yeniden düzenlenmesi (variant reorientation) sonucu

meydana gelmektedir [48 51]. Litaratürde FePt [52], FePd [49], CoNiAl [53-55], CoNiGa [56], CoNi [57], NiFeGa [58,59] NiFeGaCo [60] ve NiMnGa [49,50,61] alaşımları için yapılmış bazı çalışmalar bulunmaktadır. Deneysel çalışmalar sonucunda, daha başarılı manyetik alan kaynaklı varyant yeniden yönlenmesi için gereken şartlar; ikizlenme olayı için gereken stresin daha düşük olması ve materyalin daha yüksek MAE' ye sahip olması olarak belirlenmiştir [26]. Varyant yeniden yöneliminin ana kaynağı MAE' dir. Yani manyetizasyon vektörü tercihli bir kristalografik doğrultu veya düzleme kuvvetle bağlı olmalıdır. MAE, ferromanyetik tek (single) martensit varyantlarının kolay ve zor eksenleri boyunca manyetizasyonlar arasındaki farktan belirlenir (şekil 2.8). MAE yönelime (oryantasyona) bağlıdır ve uygulanan alanın belirli bir sınır değerinden sonra alan artırılsa dahi artmaz [26,61-65].



Şekil 2.8. Manyetokristal anizotropi enerjisi (K_{ui}) [66].

Dış manyetik alan olmadığında, manyetik bölgeler (domains) manyetizasyonun kolay ekseni boyunca yönelme eğilimdedir. Eğer harici bir manyetik alan kolay eksenden başka bir yönde uygulanırsa, domainlerin mıknatıslanma yönü, kolay eksenden uygulanan alan doğrultusuna doğru dönecektir (şekil 2.9). Manyetizasyon vektörünün kolay eksenden uygulanan alan doğrultusuna doğru dönebilmesi için gerekli olan enerji, manyetokristal anizotropi enerjisi ile verilir. Varyant yeniden yönlenmesinin oluşabilmesi için MAE' nin ikizleme için gereken enerjiden daha fazla olması gerekmektedir [26]. Ayrıca ikiz sınırlarının hareketli olması varyant yeniden yönlenmesi olayının oluşumunu desteklemektedir [18].

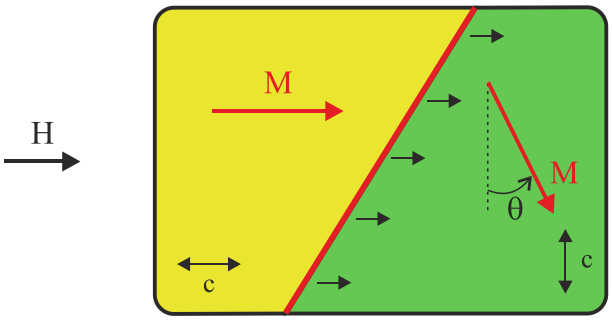


Şekil 2.9. MIR mekanizması [26,64].

Manyetik alan kaynaklı gerilmenin (MFIS) dışında FSMA' ın performansını ölçebilmek için kullanılan iki ana parametre daha bulunmaktadır. Bunlardan birincisi engelleme stresi veya maksimum harekete geçirme stresidir. İkinci terim olan manyetostres ise sabit bir manyetik alan altında ikizleme için gerekli olan stres artışı olarak tanımlanmaktadır [26].

2.2.3.1.1. MIR İçin Enerji Modeli

Litaratürde termodinamik terimleri kullanılarak ikiz sınırlarının manyetik alan kaynaklı hareketi için çeşitli modellemeler yapılmıştır [67-70]. Bu modeller genellikle Zeeman enerjisi, manyetokristal anizotropi enerjisi ve her bir varyant için harici uygulanan stres terimlerini içermektedir. Ayrıca bazı modellemeler ek olarak manyetostatik, ikiz oluşumunun manyetoelastik etkisi ve ikiz sınırlarının çivileme (pinning) etkisini içeren parametreleri de kullanmaktadır. Bu kısımda ele alınacak model ise O'Handley tarafından geliştirilmiştir. [18,70]



Şekil 2.10. İki varyant ve bir ikiz sınırından oluşan materyalin şematik görünümü (H manyetik alanı, c kolay manyetizasyon eksenini, $\vec{M}$ manyetik moment vektörünü ve θ ise H' dan dolayı c ile $\vec{M}$ arasında oluşan açıyı temsil etmektedir) [18].

Bu modelde sadece iki varyant ve bir sınır hareketi olan durumdan yola çıkarak MIR için gerekli olan enerji modeli incelenmiştir. Şekil 2.10' dan görüldüğü gibi varyantların kolay eksenlerinden (c-ekseni) biri alana paralel iken diğeri dik konumdadır. Sıfır manyetik alanda her iki varyant da aynı enerjiye sahip olduğundan dolayı ikiz sınırlarında herhangi bir hareket olmaz. Eğer dışarıdan bir harici manyetik alan uygulanırsa (H) her iki varyantın manyetik enerjileri arasında bir fark oluşur. Kolay ekseni alan ile paralel olan varyanttaki manyetik enerji Zeeman enerjisi olarak denklem 2.10' da gösterilmektedir. Manyetik alanla kolay ekseni dik olan varyantta oluşan manyetik enerji ise denklem 2.11' de verilmiştir [18]:

$$E_{Zeeman} = -M_{sat}H \tag{2.10}$$

$$E_{man} = -MH + K_u \sin^2\theta \tag{2.11}$$

Sonuç olarak iki varyantta manyetik alan kaynaklı bir enerji farkı ($\Delta E_{man}(H)$) oluşur. Elde edilen bu enerji farkı kolay ekseni alan ile paralel doğrulta olan hacim (şekil 2.10' da sarı ile gösterilen bölge) oranını artırmak için ikiz sınırları üzerinde bir itici kuvvet oluşturur. Varyantlar arasındaki enerji farkı ikiz sınırı için gerekli olan enerjiyi aştığı zaman (denklem 2.12) MIR olayı meydana gelir [18].

$$\Delta E_{man} > \sigma_{tw}\varepsilon_0 \tag{2.12}$$

burada σ_{tw} ikizlenme stresini ve ε_0 ise tetragonal distorsiyonu ($\varepsilon_0 = (1 - c/a)$) sembolize ekmektedir. Bu stres kaynaklı ikiz sınır hareketine eşdeğerdir ve denklem 2.12, manyetik stres (σ_{man}) cinsinden tekrar yazılırsa [18];

$$\sigma_{man} = \frac{\Delta E_{man}}{\varepsilon_0} > \sigma_{tw} + \sigma_{ext} \tag{2.13}$$

olur, burada σ_{ext} manyetik alana dik (olan) harici basınçlı stresi ifade etmektedir. Bu denklem bir aktüatörün fiziksel yapısını tanımlamaktadır. Doyum durumunda varyantların manyetik enerji farkları manyetik anizotropi sabitine eşit olur [18];

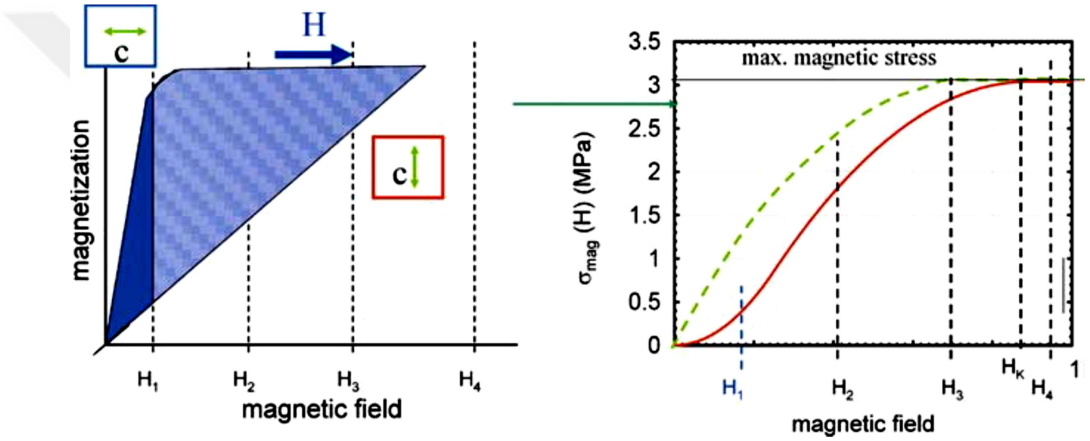
$$\Delta E_{mag}^{max} = K_u \quad \text{ve} \quad \sigma_{mag}^{max} = \frac{K_u}{\varepsilon_0} \tag{2.14}$$

H alanı altında farklı yönelimdeki variantlar arasındaki manyetik enerji farkı;

$$\Delta E_{man}(H) = \int_0^H M_{001}(H')\,dH' - \int_0^H M_{100}(H')\,dH' \qquad (2.15)$$

ile verilir. $\Delta E_{man}(H)$ ve dolayısıyla σ_{man} doğrudan varyantların manyetizasyon eğrilerinin kolay ve zor eksenlerinden hesaplanabilir (şekil 2.11) [18].

σ_{man} hesaplanırken her iki varyantında eşit demanyetizasyon faktörüne sahip oldukları kabul edilir. Basit tek eksenli materyal (tetragonal 5 M martensite gibi) için ΔE_{man} , kolay ekseninin H' a dik ve paralel olduğu durumları beraber ele alarak hesaplanabilir [71]. H_A anizotropi alanını, H_D demanyetizasyon alanını ve M_S doyum manyetizasyonunu göstermek üzere enerji farkı [18]



Şekil 2.11. Harici alanın fonksiyonu olarak kolay ve zor eksenden ölçülen demanyetizasyon eğrileri (kesikli çizgi demanyetizasyonun olmadığı durum için manyetik stresi göstermektedir) [18].

$$\Delta E_{man} = \frac{1}{2} M_S H^2 \left(\frac{1}{H_D} - \frac{1}{H_A}\right) \qquad 0 < H < H_D$$

$$\Delta E_{man} = -\frac{1}{2} M_S H_D + M_S H - \frac{M_S H^2}{2H_A} \qquad H_D < H < H_A \qquad (2.16)$$

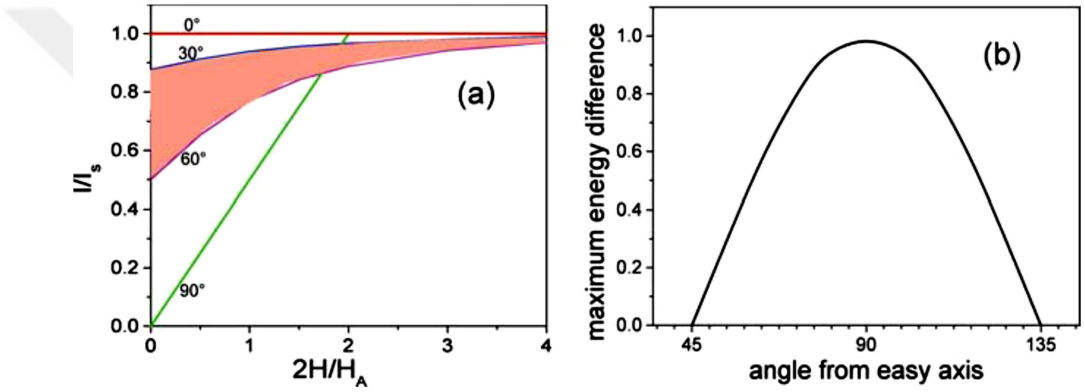
$$\Delta E_{man} = \frac{1}{2} M_S (H_A - H_D) \qquad H > H_A$$

dir. Bu hesaplamalarda kolay ve zor eksenlerden ölçülen manyetizasyon eğrileri yaklaşık olarak lineerdir. Ayrıca, varyantlar arasında manyetik etkileşimin olmadığı varsayılmıştır [18].

2.2.3.1.2. Açısal Bağımlılık

Polikristal külçe (bulk) ve kompozitler göz önüne alındığında MIR' ın açısal bağımlılığının pratik uygulamalar için önemli olduğu sonucuna ulaşılır.

Şekil 2.10' da materyale uygulanan harici manyetik alanın 45^{o} lik bir açıyla uygulandığı varsayılırsa, her iki varyantın eşit manyetik enerjiye sahip olduğu sonucuna ulaşılır. Enerjiler eşit olduğu için ikiz sınır hareketini tetikleyecek bir itici güç meydana gelmez. Bu bakış açısıyla maksimum itici gücün, manyetik alanın varyantlardan birinin kolay eksenine paralel olduğunda ortaya çıkacağı açıkça görülmektedir [18].



Şekil 2.12. Manyetik alan ve kolay eksen arasındaki açının 30^{o} ve 60^{o} olduğu durumlar için manyetizasyon eğrileri. Taralı alan MIR için manyetik itici gücü verir [18].

Herhangi bir manyetik alanın uygulama açısı değerinde varyantların manyetizasyon eğrileri Stoner-Wohlfarth modeliyle hesaplanır. Bu modelde tek eksenli bir anizotropi olduğu kabul edilmektedir [72]. Manyetik alanın kolay eksene 30^{o} ve 60^{o}' lik açılarla uygulandığı durumlar için hesaplanan manyetizasyon eğrileri şekil 2.12.a' da verilmiştir. İki varyant arasındaki manyetik enerji farkı manyetizasyon eğrileri arasında kalan alana eşittir. Hesaplamalarda bir varyantın kolay eksenin diğer varyantın kolay eksenine dik olduğu kabul edilmiştir [18].

2.2.3.2. Manyetik Alan Kaynaklı Martensitik Faz Dönüşümü

Manyetik alan kaynaklı gerilmenin (strain) ortaya çıkaracağı bir diğer önemli olay ise yapısal faz dönüşümüdür. Her iki fazın manyetik enerjileri arasındaki fark,

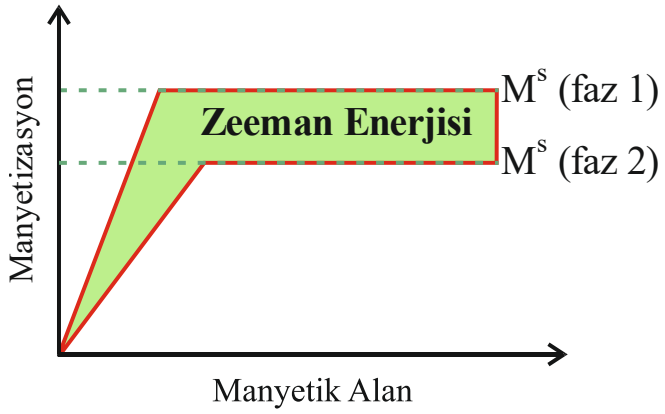
faz dönüşümü için gerekli olan itici kuvvet görevini görür [20,21]. Daha yüksek doyum manyetizasyonuna sahip faz, H manyetik alanında kararlı hale geçer. Bu da faz dönüşüm sıcaklığında (T_M) bir miktar kaymaya yol açar. Dönüşüm sıcaklığındaki kayma Clausius – Clapeyron denklemi ile açıklanır [18]:

$$\frac{dH}{dT} = -\frac{Q}{T_M \Delta M} \tag{2.17}$$

burada Q dönüşümün entalpisinin gizli ısısını ve ΔM ise dönüşüm sırasında doyum manyetizasyonundaki değişimi ifade eder. Gizli ısı (Q) ΔM' den küçük ise, faz dönüşüm sıcaklığındaki kayma oldukça belirgin bir hale gelir [20,21,73].

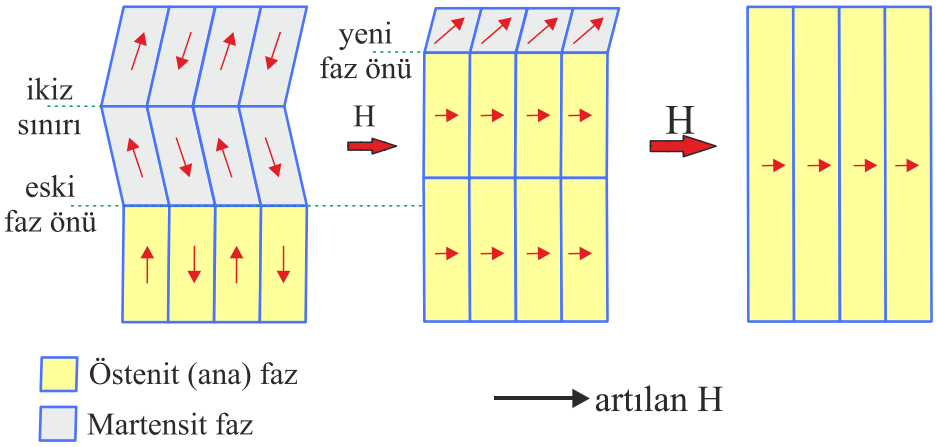
FSMA' da, ferromanyetik östenit fazından antiferro/ferromanyetik martensit fazına dönüşümde veya ters yöndeki dönüşüm sırasında manyetizasyonda büyük bir değişim ortaya çıkabilir. Farklı manyetik fazlara sahip olan bu alaşımlar, ***metamanyetik şekil hatırlamalı alaşımlar*** olarak isimlendirilirler. Manyetik alan kaynaklı faz dönüşümünün ana nedeni, mevcut fazların (martensit ve östenit) Zeeman enerjileri arasındaki farktır (şekil 2.13). μ_0 manyetik sabiti, ΔM dönüşüm fazları arasındaki manyetizasyon farkını ve H uygulanan manyetik alanı göstermek üzere Zeeman enerji farkı denklem 2.18' de verildiği gibidir [26]:

$$E_{Zeeman} = \mu_0 \times \Delta \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{H} \tag{2.18}$$



Şekil 2.13. Zeeman enerjisi [66].

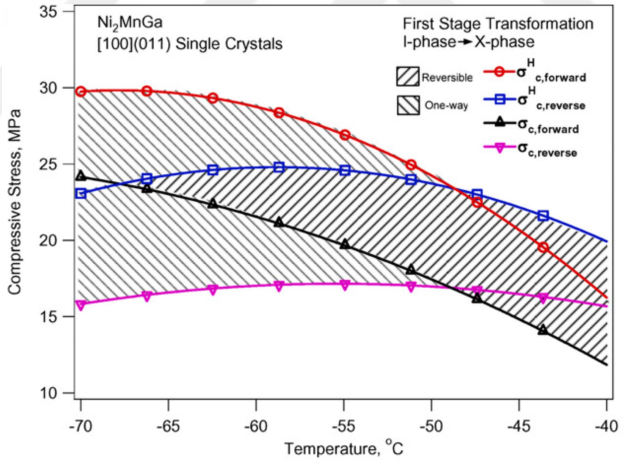
Manyetik alan kaynaklı faz dönüşümünün oluşabilmesi için alanın uygulandığı sabit sıcaklıkta materyalde her iki fazın birlikte bulunması ve Zeeman enerji farkının (manyetik itici güç) faz sınırlarını hareket ettirmek için gereken enerjiden daha büyük olması gerekmektedir (şekil 2.14) [26].



Şekil 2.14. Manyetik alan kaynaklı faz dönüşüm mekanizması [26].

2.2.3.2.1. Manyetik Alan Kaynaklı Tersinir ve Tek Yönlü Faz Dönüşümü İçin Mekanik Koşullar

Şekil 2.15, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak manyetik alana bağımlı ve alandan bağımsız birinci dereceden faz dönüşümü (first-order phase transformation) için gerekli olan kritik stres seviyelerini göstermektedir.



Şekil 2.15. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak manyetik alan kaynaklı I-fazından X-fazına tersinir ve tek yönlü faz dönüşümlerini (first order transformation) başlatabilmek için gerekli stres aralıkları [74].

$\sigma_{c,forward}$ manyetik alanın uygulanmadığı durum için ileri yöndeki dönüşümü başlatmak için gerekli kritik stres seviyesini, $\sigma_{c,forward}^{H}$ manyetik alanın uygulandığı durum için ileri yöndeki dönüşümü başlatmak için gerekli kritik seviyesini, $\sigma_{c,reverse}$ manyetik alanın uygulanmadığı durum için ters yöndeki dönüşümü başlatmak için gerekli kritik stres seviyesini, $\sigma_{c,reverse}^{H}$ ise manyetik

alanın uygulandığı durum için ters yöndeki dönüşümü başlatmak için gerekli kritik seviyesini göstermek üzere [74],

Manyetik alan kaynaklı tek yönlü (one-way) faz dönüşümü için,

$$\sigma_{c,forward}^{H} - \sigma_{c,forward} \neq 0 \quad \text{ve/veya} \quad \sigma_{c,reverse}^{H} - \sigma_{c,reverse} \neq 0 \qquad (2.19)$$

Manyetik alan kaynaklı tersinir (reversible) faz dönüşümü için,

$$\sigma_{c,reverse}^{H} - \sigma_{c,forward} > 0 \qquad \text{veya} \quad \sigma_{c,reverse} - \sigma_{c,forward}^{H} > 0 \qquad (2.20)$$

şartlarının sağlanması gerekmektedir. Bu denklemler, uygulanan alan dönüşüm için gerekli kritik gerilmeleri değiştirdiği durumda geçerlidir. Eğer uygulanan harici manyetik alan faz dönüşümü için gerekli kritik stres seviyesini azaltırsa uygun gerilme ortamında östenit-martensit faz dönüşümü meydana gelir. Diğer yandan eğer uygulanan alan kritik stres seviyesini artırırsa, martensit fazdan ana faza dönüşüm olur. Ancak, alan kaynaklı olarak martensit fazdan ana faza dönüşüm için genellikle ek bir stres kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntem literatürde stres yardımlı manyetik alan kaynaklı faz dönüşümü (stress-assisted magnetic-field-induced phase transformation) olarak isimlendirilmektedir [74].

2.2.3.2.2. Manyetik Alan Kaynaklı Faz Dönüşümünün Termodinamiği

Bu kısımda MFIS oluşumu için gerekli manyetik enerji katkıları tartışılarak manyetik alan kaynaklı faz dönüşümü termodinamik açıdan incelenecektir. Termoelastik martensitik dönüşüm boyunca ana faz ile ürün fazları arasındaki Gibbs serbest enerjisi farkı [74,75]

$$\Delta G_{total}^{P\rightarrow M}(T,\sigma) = \Delta G_{ch}^{P\rightarrow M} - \Delta G_{mec}^{P\rightarrow M} + \Delta G_{el}^{P\rightarrow M} + \Delta G_{irr}^{P\rightarrow M} \qquad (2.21)$$

olarak verilir. Burada $\Delta G_{total}^{P\rightarrow M}(T,\sigma)$, toplam Gibbs enerji farkını verir ve dönüşümün tetiklenebilmesi için sıfırdan küçük olması gerekmektedir. $\Delta G_{ch}^{P\rightarrow M}$ martensit faz ile ana faz arasındaki kimyasal serbest enerji farkını, $\Delta G_{mech}^{P\rightarrow M}$ faz dönüşümü sırasında uygulanan harici yükten kaynaklanan mekanik enerjiyi, $\Delta G_{el}^{P\rightarrow M}$ depolanan elastik enerjiyi ve $\Delta G_{irr}^{P\rightarrow M}$ ise faz sınırlarının örgü kusurları ve dislakosyanlara sürtünmesinden kaynaklanan dağılım enerjisini ifade eder. $P \rightarrow M$ faz dönüşümünün yönünün ana (parent) fazdan martensit faza olduğunu göstermektedir. Ayrıca,

$\Delta G_{el}^{P\to M}$ ve $\Delta G_{irr}^{P\to M}$ kimyasal olmayan enerji terimleri olarak ifade edilebilir. Kimyasal serbest enerji farkı [74]

$$\Delta G_{ch}^{P\to M}(T) = \Delta H^{entalpy} - T.\Delta S = G_{ch}^{M} - G_{ch}^{P} \tag{2.22}$$

dir. Burada $\Delta H^{entalpy}$ ve ΔS sırasıyla entalpi ve entropideki değişimi göstermektedir. G_{ch}^{M} ve G_{ch}^{P} ise sırasıyla martensit ve ana fazın kimyasal serbest enerjilerini simgelemektedir [74]. Manyetik alanın varlığında ise denklem 2.21 aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenebilir [74]:

$$\Delta G_{total}^{P\to M}(T,H) = \Delta G_{ch}^{P\to M} - \Delta G_{mec}^{P\to M} + \Delta G_{el}^{P\to M} + \Delta G_{irr}^{P\to M} - \Delta G_{mag}^{P\to M} + \Delta G_{MAE}^{P\to M} \tag{2.23}$$

Burada $\Delta G_{mag}^{P\to M}$ martensit faz ile ana faz arasındaki doyum manyetizasyonlarının farkından kaynaklanan manyetik itici gücü göstermektedir (Zeeman enerji farkı) [76]. Dönüşen fazlar arasındaki kimyasal enerji farkının üstesinden gelmek için uygulanan harici mekanik enerjiye benzer olarak Zeeman enerjisi ek bir enerji farkı sağladığı için denklem 2.23' deki $\Delta G_{mag}^{P\to M}$ negatif işarete sahiptir. H harici uygulanan manyetik alanı ve M^{s} ise doyum manyetizasyonunu göstermek üzere [74]

$$\Delta G_{mag}^{P\to M} = H \times M_{martensite}^{s} - H \times M_{parent}^{s} \tag{2.24}$$

dir. Denklem 2.23' de bulunan $\Delta G_{MAE}^{P\to M}$ terimi, ana faz ile martensit faz arasındaki manyetokristal anizotropi enerji farkını temsil etmektedir. $\Delta G_{el}^{P\to M}$ terimi ile benzer olarak toplam serbest enerjiye ek bir enerji depolama katkısı sağladığından dolayı $\Delta G_{MAE}^{P\to M}$ denklem 2.23' de pozitif işaretli olarak verilmiştir. K_u manyetokristal anizotropi enerjisini (MAE) ve θ manyetizasyonun kolay ekseni ile uygulanan manyetik alan arasındaki açıyı temsil etmek üzere $\Delta G_{MAE}^{P\to M}$ aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [74]:

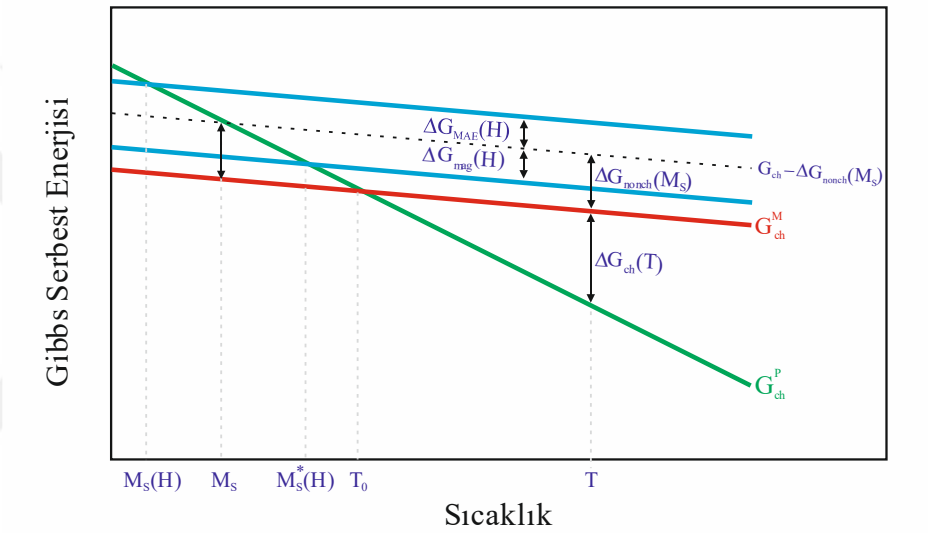
$$\Delta G_{MAE}^{P\to M} = (K_u\, sin\theta)_{martensite} - (K_u\, sin\theta)_{partent} \tag{2.25}$$

Kompozisyon değişikliği, sıcaklıkla kontrol edilebilen fazların doyum manyetizasyonu ve MAE farklarına bağlı olarak bu iki manyetik enerji ($\Delta G_{mag}^{P\to M}$ ve $\Delta G_{MAE}^{P\to M}$) birbirlerini engelleyebilir veya tersi şekilde birbirlerine yardımcı olabilirler. Ayrıca, martensit faz ile ana fazın kristal örgüleri arasındaki uyum $\Delta G_{MAE}^{P\to M}$' nin büyüklüğünü önemli ölçüde etkilemektedir.

(i) $-\Delta G_{mag}^{P\rightarrow M} + \Delta G_{MAE}^{P\rightarrow M}$ toplamı pozitif ise; ana faz manyetik alan altında daha kararlıdır. Diğer bir ifadeyle manyetik alan, martensit fazdan ana faza dönüşümü tetiklemek için kullanılabilir.

(ii) $-\Delta G_{mag}^{P\rightarrow M} + \Delta G_{MAE}^{P\rightarrow M}$ toplamı negatif ise; manyetik alanın uygulanmasıyla ana fazdan martensit fazına bir dönüşümü başlatılabilir.

Manyetik enerjilerin ($-\Delta G_{mag}^{P\rightarrow M}$ ve $\Delta G_{MAE}^{P\rightarrow M}$) katkıları göz önüne alındığında ana faz ile martensit fazın Gibbs serbest enerjilerinde meydana gelen değişimler, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şekil 2.16' da verilmiştir [74].



Şekil 2.16. Manyetik enerji katkılarının dahil edilmesiyle, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ana faz ve martensit fazının Gibbs serbest enerji eğrileri [74].

2.3. Manyetodirenç

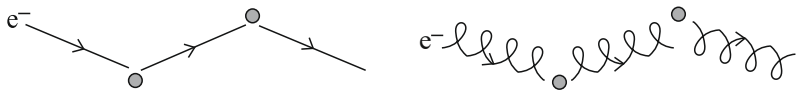
Manyetodirenç (MR), manyetik alan uygulandığı durumda elektriksel dirençte oluşan değişimi ifade eder. R_0 manyetik alan uygulanmayan durumdaki elektriksel direnci ve R_H alan altındaki direnci göstermek üzere MR [77];

$$MR_{ratio} = \frac{R_H - R_0}{R_0} = \frac{\Delta R}{R} \tag{2.26}$$

olarak verilir. Bir materyale uygulanan manyetik alanın artmasıyla direnç artıyorsa materyal pozitif manyetodirence, alanla beraber direnç azalıyorsa negatif manyetodirence sahiptir [77].

2.3.1. Normal Metallerde Manyetodirenç

Harici bir alan uygulanmadığı durumda elektronlar şekil 2.17.a' da gösterildiği gibi saçılma noktaları arasında bir düz çizgi boyunca hareket ederler. Bu durum serbest elektron gazı için harici alan uygulandığında dahi geçerlidir [77].



(a) **(b)**

Şekil 2.17. Elektonların saçılma noktaları arasındaki **(a)** harici manyetik alanın olmadığı durumda, **(b)** alan altında hareketleri [77].

Uygulanan harici manyetik alanda elektronlar üzerine Lorentz kuvveti etki eder. Lorentz kuvvetinden dolayı elektronlar yollarından saparlar. Kısa bir süre içinde yollarından sapan elektronların oluşturduğu elektrik alan Lorentz kuvvetini dengeler ve artık elektronlar harici alanın olmadığı durumda olduğu gibi sapma noktaları arasında düz bir çizgi boyuna hareket ederler. Hall olayı olarak bilinen bu etki sonraki kısımda ayrıca tartışılacaktır [77].

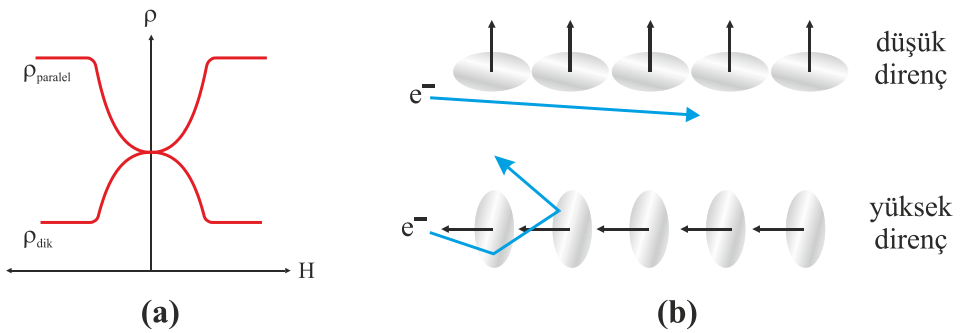
Ancak "gerçek" metallerde iletim elektronlarının ortalama hızları birbirlerinden farklıdır ve enine Hall elektrik alanı manyetik alanla dengelenmesine rağmen bireysel elektronlar şekil 2.12.b' de verildiği gibi saçılma noktaları arasında kavisli (spiral şeklinde) bir yol izlerler. Lorentz kuvveti elektron yörüngelerinin kıvrılmasına neden olur ve bu nedenle elektronlar daha fazla yol alıp daha fazla saçılırlar. Sonuç olarak ise manyetik alanın uygulanmasıyla direnç değeri artar. Diğer bir ifadeyle normal metallerde MR pozitiftir.

2.3.2. Ferromanyetik Metallerde Manyetodirenç

2.3.2.1. Anizotropik Manyetodirenç

Ferromanyetik metallerde normal metallere kıyasla daha büyük manyetodirenç (yaklaşık %2) elde edilebilmektedir. Eğer dışardan uygulanan manyetik alanla materyalde akmakta olan akımın dik ya da paralel olmasıyla direnç değeri değişiyorsa (açıya bağımlılık varsa) bu olay anizotropik manyetodirenç (AMR) olarak isimlendirilir. Direncin manyetik alanın farklı doğrultularında farklı

değerler alması olayı ilk olarak 1850' lerde W. Thomson (Lord Kelvin olarak ta bilinir) öne sürülmüştür ve MR terimi kullanılmıştır [77,78].



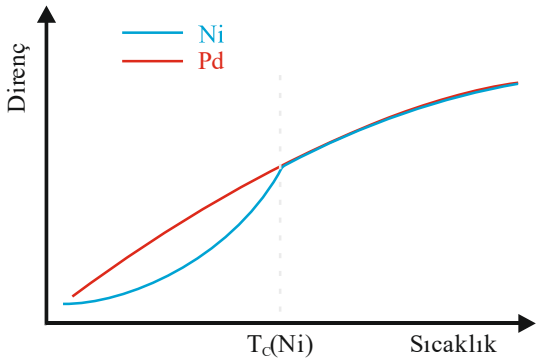
Şekil 2.18. (a) Ferromanyetik metallerde AMR, **(b)** AMR' nin kaynağı [77].

Şekil 2.18.a' da görüldüğü gibi manyetik alan ile akım paralel olduğunda elektriksel direnç ($\rho_{paralel}$) artarken alan ile akım dik olduğunda ise direnç (ρ_{dik}) azalır. Kritik bir alan değerinde ise direnç doyuma gider ve artık alan artırılsa bile direnç sabit kalır. AMR sergileyen materyaller 1990' lı yıllarda kayıt başlıklarının okuma elemanı olarak kullanılmaya başlamışlardır [77].

AMR 1960' larda Kondo tarafından açıklandığı gibi spin-yörünge (orbit) etkileşmesinden kaynaklanmaktadır [79]. İletimden sorumlu olan s-elektronları, 3d-elektronlarının açısal momentumundan saçılırlar. Manyetik alanın uygulanmasıyla manyetik moment vektörleri alana doğru döndüğünde ise 3d-elektron bulutu deforme olur ve elektronların saçılma miktarı değişir. Şekil 2.18.b' de görüldüğü gibi manyetizasyon doğrultusu akıma dik olduğunda saçılma kesiti (croos-section) alansız duruma göre azalırken paralel olduğunda ise artmaktadır [77].

2.3.2.2. İç Manyetizasyondan Kaynaklanan Manyetodirenç

Manyetik olmayan metallerde sıcaklığın düşürülmesiyle direnç düzgün bir şekilde azalır. Bu durum, kristaldeki atomların düzenli bir örgüye sahip olmasından kaynaklı olarak termal titreşimlerin azalması ile elektronların daha az saçılması sonucunda oluşmaktadır. Ferromanyetik metallerde ise Curie sıcaklığının altında dirençte ilave bir azalma oluşur. Dirençte oluşan bu ilave azalma manyetik momentlerin aynı yönde yönlenmesi sonucunda iletim elektronlarının daha az saçılmasından kaynaklanmaktadır [80]. Şekil 2.19' da manyetik olmayan Pd ve manyetik Ni için sıcaklık-direnç eğrisi verilmiştir [77].

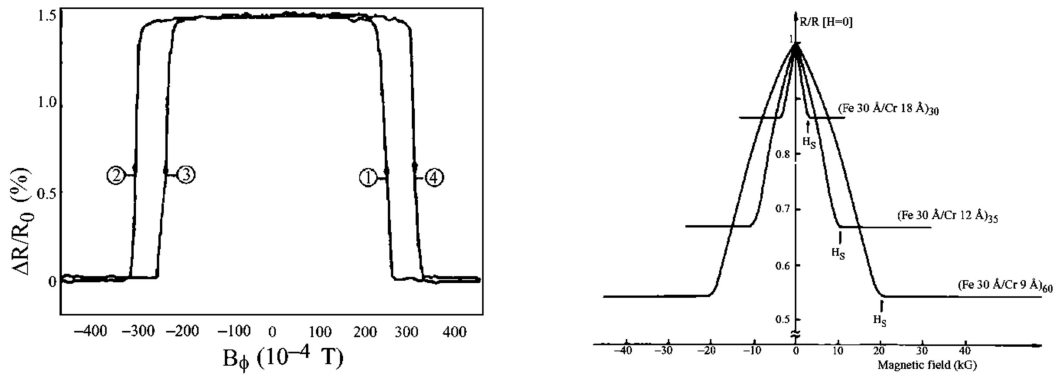


Şekil 2.19. Manyetik olmayan Pd ve manyetik Ni için sıcaklık-direnç eğrisi (direnç değerleri normalize edilmiştir) [77].

2.3.2.3. Dev (Giant) Manyetodirenç

Manyetik alan, özel olarak tasarlanmış manyetik olmayan veya antiferromanyetik metallerle ayrılan ince çok katmanlı metallerin direncinde önemli değişiklikler meydana getirebilir. Bu olay, hem ortaya çıkardığı fiziksel olaylar açısından hem de teknolojik uygulamalar (örneğin hard disklerin okuma başlıklarında kullanılmaktadır) açısından büyük bir öneme sahip olduğundan ***Dev (Giant) manyetodirenç (GMR)*** olarak adlandırılmaktadır. A. Fert ve P. Grünberg, GMR' yi keşfetmelerinden dolayı 2007 yılında Nobel ödülünü almaya hak kazanmışlardır. GMR etkisi ilk olarak 1980' lerin sonlarında Fe/Cr çok katmanlı metallerde elde edilmiştir (şekil 2.20) [81,82].

GMR' yi anlayabilmek için iki farklı fiziksel kavram bulunmaktadır: Katmanlar arası değiş-tokuş çiftlenmesi (interlayer exchange coupling) ve spine bağlı iletim (spin-dependent transport) [77].

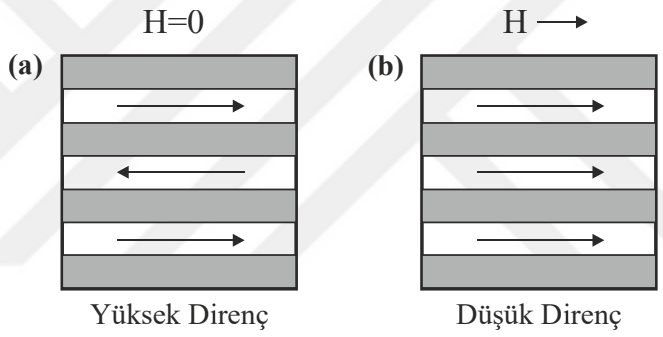


(a) **(b)**

Şekil 2.20. İlk defa Fe/Cr süper örgüsünde elde edilen GMR sonuçları. **(a)** 5 katmanlı Fe/Cr yapısı (3 katman Fe ile arada 2 katman Cr) için oda sıcaklığındaki manyetodirenç sonuçları **(b)** 3 farklı süper örgü için 4.2 K' deki manyetodirenç

sonuçları (Her iki durumda akım ve uygulanan alan tabakaların düzlemindedir.) [77].

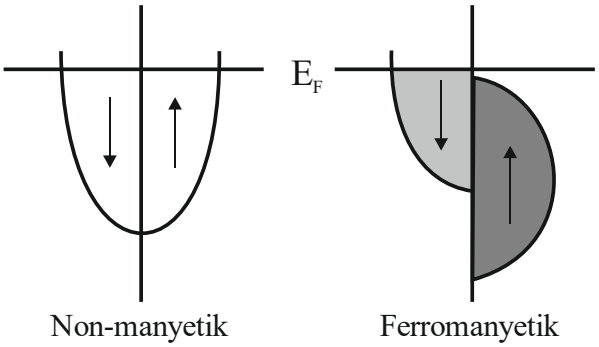
(i) Katmanlar arası değiş-tokuş çiftlenmesi: Manyetik olmayan metaller ile ince tabakalara ayrılmış manyetik tabakalı yapılarda GMR etkisi meydana gelir. Manyetik olmayan tabakaların kalınlığına bağlı olarak manyetik katmanlar birbirleriyle ferromanyetik veya antiferromanyetik olarak çiftlenme oluştururlar. Eğer manyetik katmanlar arasındaki mesafe (veya manyetik olmayan katmanların kalınlığı) küçük ise katmanlar ferromanyetik olarak bir çiftlenme oluştururlar. Manyetik katmanlar arasındaki mesafe büyük ise katmanlar antiferromanyetik düzenlenimi tercih ederler ve ardından ferromanyetik düzenlenime geçiş olur. Manyetik katmanlar arasındaki mesafe arttıkça, aralarındaki manyetik etkileşim de azalır. Böylece, katmanların ferromanyetik ve antiferromanyetik düzenlemeleri arasındaki enerji farkı daha küçük olur [77].



Şekil 2.21. Çok katmanlı sistemlerin **(a)** yüksek ve **(b)** düşük dirençli durumlarının şematik gösterimi [77]. Şekilde beyaz renkli kısımlar ferromanyetik tabakaları, gri renkli kısımlar ise manyetik olmayan tabakaları göstermektedir.

GMR etkisi, sıfır manyetik alanda komşu manyetik katmanlar antiferromanyetik düzenlenimde olduğunda meydana gelir (şekil 2.21.a). Alan uygulandığında ise manyetik katmanların manyetik moment vektörü alan ile aynı yönde yönelirler (şekil 2.21.b) [77].

(ii) Spine bağlı iletim: Manyetik alanın uygulanmasıyla dirençte meydana gelen değişim, manyetik katmanların manyetik momentlerinin antiparalel veya paralel olmaları durumundaki direnç farkından kaynaklanmaktadır. Yukarı spinli (spin-up) elektronlar aşağı sipinli (spin-down) elektron bölgesinde daha şiddetli saçıldığından antiparalel yönelimde daha yüksek direnç oluşur. Ayrıca, manyetik katmanlar ferromanyetik olarak düzenlendiğinde spinleri uyumlu iletim elektronları, heteroyapı içerisinden geçerken daha az saçılırlar ve sonuç olarak materyalin direnci düşer [77].



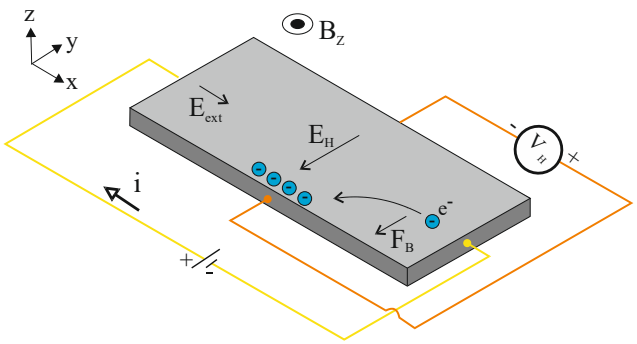
Şekil 2.22. Normal metal (solda) ve ferromanyetik metal (sağda) için Fermi enerji seviyesindeki durum yoğunluğu [77].

Antiferromanyetik ve manyetik düzenlenimler arasındaki saçılma farkı bant yapısı göz önüne alınarak daha iyi anlaşılabilir [83]. Şekil 2.22' de görüldüğü gibi normal metallerde Fermi seviyesinde yukarı spinli (spin-up) elektronlar ile aşağı spinli (spin-down) elektronlar eşit miktarda bulunurlar. Bu nedenle, yukarı spinli elektronlar ile aşağı spinli elektronlar eşit olasılıkla hareket ederler. Ferromanyetik metalde ise Fermi seviyesinde yukarı spinli veya aşağı spinli elektronlardan birisi daha fazla sayıda bulunur (şekil 2.22.b' de yukarı spin daha fazla). Fermi seviyesinde aynı spin yönelimine sahip elektronlar daha az saçılırken ters yönde olanlar daha fazla saçılırlar [77]. Bu da direnç büyüklüğünde farklılığa neden olur.

2.4. Hall Etkisi

2.4.1. Normal (Ordinary) Hall Etkisi

Normal Hall etkisi (ordinary Hall Efect) 1879 yılında E. Hall tarafından keşfedilmiştir [84]. Hem metallerde hem de yarıiletkenlerde meydana gelen normal Hall etkisi (OHE); elektrik akımı taşıyan bir materyalde akıma dik olarak uygulanan manyetik alan ile enine bir elektrik alanının oluşması olarak tanımlanmaktadır [43].



Şekil 2.23. Standart Hall geometrisi [85].

Yük taşıyıcılarının hareket doğrultularına dik olarak uygulanan manyetik alandan dolayı yük taşıyıcıları Lorenzt kuvvetinin etkisi altında kalırlar [43]:

$$\boldsymbol{F} = q(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \mathbf{B}) \tag{2.27}$$

Lorentz kuvvetinin etkisiyle başlangıçta *y*-yönünde bir akım oluşur ve materyalin kenarlarında bir yük birikmesi oluşur. Kenarlarda yeterli miktarda yük biriktiğinde, yük birikiminden kaynaklanan elektriksel kuvvet ($q\boldsymbol{E}_y$) ile manyetik kuvvet ($\boldsymbol{F}_B$) tamamen dengelendiğinde *y*-yönünde artık bir akım akmaz. Kenarlarda biriken yüklerden kaynaklanan bu elektrik alan Hall alanı ($\boldsymbol{E}_H$) olarak isimlendirilir ve Hall voltajı (V_H) cinsinden ölçülebilir. Hall alanı ile elektriksel kuvvet arasındaki ilişki [86];

$$q\boldsymbol{E}_H = -\boldsymbol{F}_B \tag{2.28}$$

şeklinde yazılabilir. n yük taşıyıcılarının yoğunluğunu göstermek üzere, akım yoğunluğu $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{v} \cdot qn$ şeklinde verilir. Bu ifade denklem 2.27' de yazılırsa;

$$\boldsymbol{F}_B = q(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}) = \frac{1}{n}(\boldsymbol{J} \times \boldsymbol{B}) \tag{2.29}$$

olur. Denklem 2.28 ile denklem 2.29 birlikte ele alındığında;

$$\boldsymbol{E}_H = -\frac{1}{nq}(\boldsymbol{J} \times \boldsymbol{B}) = -R_0(\boldsymbol{J} \times \boldsymbol{B}) \tag{2.30}$$

elde edilir. Burada R_0 normal Hall katsayısı olarak isimlendirilir. Hall katsayısının işareti materyaldeki yük taşıyıcılarının türünün belirlenmesinde kullanılır: Pozitif ise boşluk (hole), negatif ise elektrondur [43].

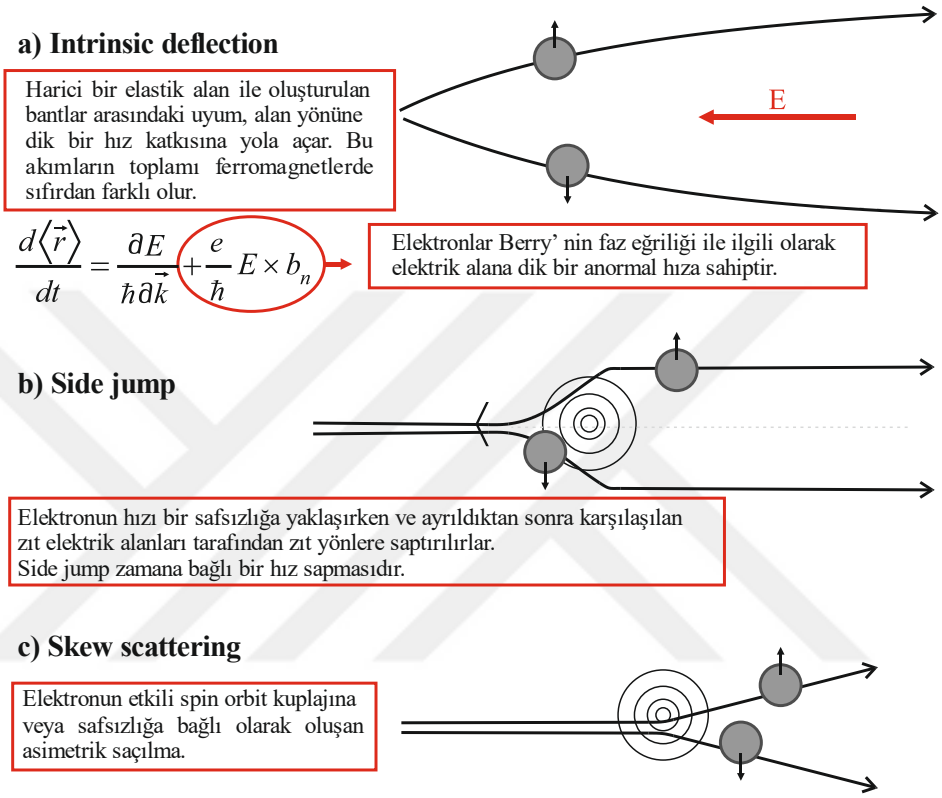
2.4.2. Anormal (Anomalous) Hall Etkisi

Ferromanyetik materyallerde (ve manyetik alan altında bulunan paramanyetik materyallerde) Hall direnci, doğrudan materyalin manyetizasyonuna bağlı olan anormal (anomalous) Hall Etkisi (AHE) olarak isimlendirilen ek bir terim içerir. Anormal Hall katsayısı genellikle normal Hall katsayısından daha büyüktür. Örneğin Curie sıcaklığına (T_c) yakın sıcaklarda nikelin anormal Hall katsayısı normal Hall katsayısından yaklaşık 100 kat daha büyükken çok düşük sıcaklıklarda her iki katsayı

değeri birbirlerine oldukça yakın değer alırlar [87]. OHE ve AHE' den kaynaklanan toplam direnç aşağıdaki şekilde yazılabilir [86]:

$$\rho_{xy} = \rho_{OHE} + \rho_{AHE} = R_0 B_Z + R_S 4\pi M_Z \tag{2.31}$$

burada R_S anormal Hall katsayısını göstermektedir.



Şekil 2.24. AHE' ne neden olabilecek üç ana mekanizma. Gerçek bir materyalde bu mekanizmaların tümü elektron hareketini etkilemektir [88].

Şekil 2.24' de gösterilen üç ayrı mekanizma da (intrinsic deflection, side jump ve skew scattering) AHE' ye katkıda bulunmaktadır. Bu mekanizmalardan birisi materyalin mükemmel kristal yapısından kaynaklı olduğu için içşel (intrinsic), diğer ikisi ise kristal yapıdaki kusurlara bağlı olduğu için dışsal (extrinsic) olarak sınıflandırılırlar [86].

2.5. Heusler Alaşımları

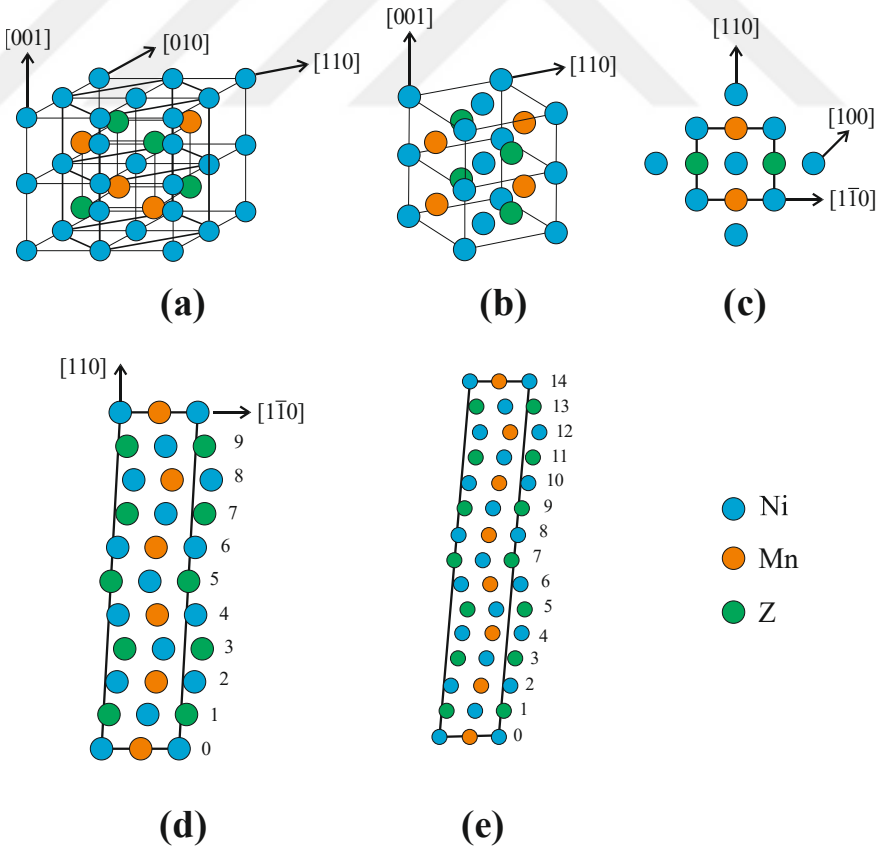
Heusler alaşımları içerisinde manyetik olmayan bileşenler içermesine rağmen ferromanyetik davranış sergileyen bir grup metal bazlı alaşımlardır. 1903 yılında F. Heusler tarafından keşfedilen Cu-bazlı Heusler alaşımları (Cu_2MnSn), Ni bazlı

olanlar ile kıyaslandığında daha yüksek doyum manyetizasyonuna sahiptir. X_2YZ (full Heusler) ve XYZ (half Heusler) olmak üzere iki tip Heusler alaşımları bulunmaktadır. Burada X ve Y geçiş metallerinden, Z ise periyodik tablodaki p bloğundaki elementlerden birisi olabilir [89,90].

Tez kapsamında araştırılan Ni-Mn bazlı Heusler alaşımları şekil hatırlama etkisi [91-93], manyetokalorik etki [94-96], manyetodirenç [97-98], manyetotermal iletkenlik [99] ve elastrakalorik etki [100] özelliklerinden dolayı yaygın bir şekilde incelenmektedir [101].

2.5.1. Ni-Mn Bazlı Heusler Alaşımlarının Yapısal Özellikleri

Heusler alaşımları östenit fazda iç içe geçmiş 4 fcc alt örgüden oluşan $L2_1$ (uzay grubu Fm3m) kristal yapısındadır (şekil 2.25.a). Sitokiyometrik kompozisyonlar için Mn ve Z atomları sırasıyla 4a ve 4b pozisyonlarını işgal ederken Ni atomları 8c pozisyonlarını işgal etmektedir [102].



Şekil 2.25. Heusler alaşımlarının östenit ve martensit yapıları. **(a)** ve **(b)** $L2_1$ kübik yapı ile tetragonal birim hücreler arasındaki ilişki, **(c)** tetragonal hücrenin üstten görünümü, **(d)** 5M **(e)** 7M modülasyonlu yapıların üstten görünümü [94]

Sıcaklığın düşürülmesiyle Heusler alaşımları martensitik dönüşüme uğrarlar ve dolayısıyla yeni (farklı) bir kristal yapıya sahip yeni bir faz oluşur. Ni–Mn–Z Heusler alaşımları (Z= Ga, Al, In, Sn, Sb) düşük Z konsantrasyonunda $L1_0$ tetragonal yapıya dönüşür [102].

$L2_1$ ile tetragonal yapı arasındaki ilişki şekil 2.25.a' da verilmiştir ve ayrıca tetragonal yapı şekil 2.25.b' de gösterilmiştir. Yüksek Z konsantrasyonu içeren alaşımlarda ise martensit fazda modülasyonlu kristal yapılar elde edilir. Bunlar içerisinde 5M ve 7M modülasyonlu yapılar oldukça yaygındır. Şekil 2.25.b' de gösterilen tetragonal yapının üst düzlemi şekil 2.25.c' de gösterilmiştir. Bu perspektiften bakıldığında 5M ve 7M yapılarının kristal yapıları sırasıyla şekil 2.25.c ve şekil 2.25.d' de görülmektedir. "M" modülasyon sonucu oluşan bozulma ile ilgili monoklinikliği sembolize eder. Ayrıca, 5M ve 7M yapıları zaman zaman 10M ve 14M olarak da gösterilmektedir [94,103].

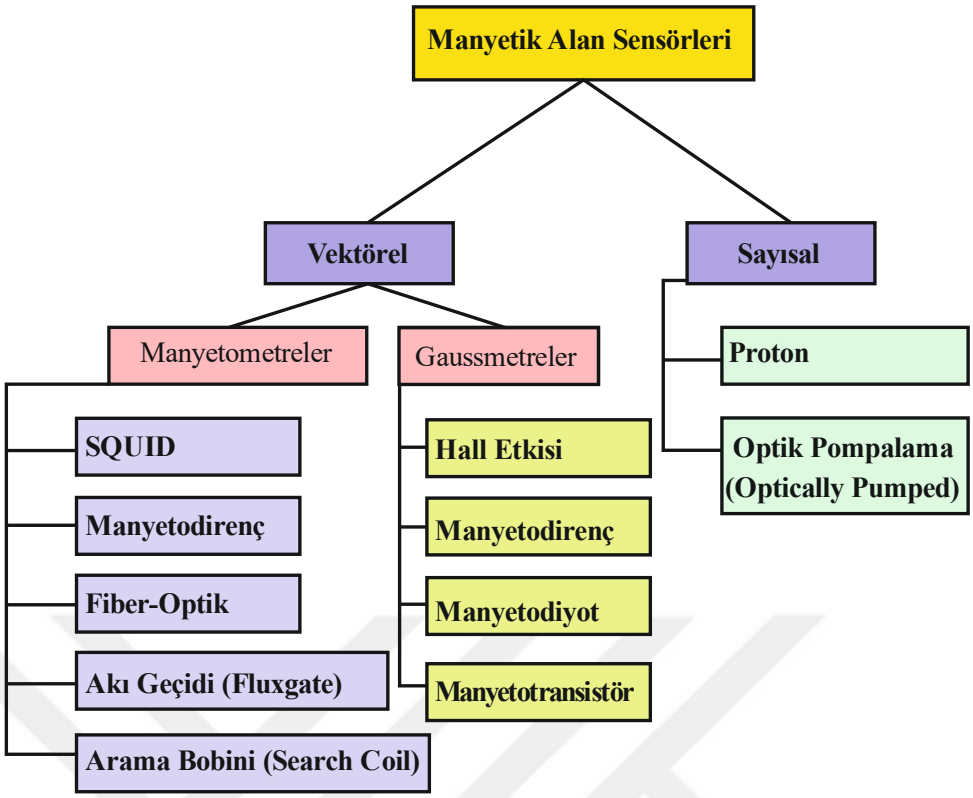
2.6. Manyetik Alan Sensörleri

Manyetik sensörler bir ortamda bulunan manyetik alanı ölçmek için kullanılırlar. Manyetik alanın frekansı ve büyüklüğü oldukça geniş bir aralıkta değer alabileceğinden dolayı farklı ihtiyaçlar için kullanılan farklı manyetik sensörler bulunmaktadır. Manyetik sensörler iki ana gruba ayrılırlar: Bir gruptaki sensörler sadece alanın büyüklüğünü ölçerken, diğer gruptaki sensörler aynı zamanda vektörel olarakda ölçüm yapabilmektedir (şekil 2.26) [104]. Bu sensör gruplarının içerisinde yaygın olarak kullanılan sensörlerin kısaca çalışma prensipleri aşağıda verilmiştir.

Manyetodirenç sensörleri: Uygulanan manyetik alan sonucunda materyalde oluşan elektriksel direnç değişiminin ölçülmesi prensibi ile çalışmaktadır.

Hall Etkisi sensörleri: Bir manyetik alanda depolanan enerjiyi, manyetik alana dik olarak akım taşıyan iletkenin iki kenarı arasında bir voltaj oluşturarak bir elektrik sinyaline dönüştürür. Bu şekilde manyetik alanın büyüklüğü tayin edilir.

SQUID sensörleri: Düşük manyetik alanlara çok duyarlıdır ve femtoTesla aralığına kadar hassas alanları ölçebilir. Özellikle medikal, nörobilimsel uygulamalarda kullanılırlar ve çok geniş bir manyetik alan yelpazesine sahiptirler. SQUID, süper iletken kuantum girişim cihazlarını temsil eder [105].

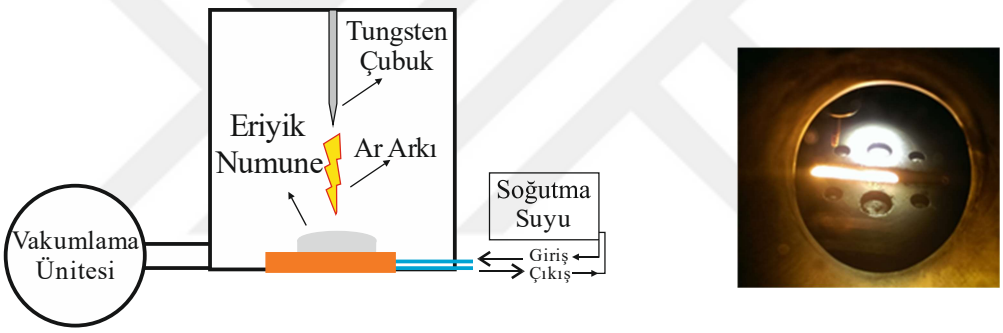


Şekil 2.26. Manyetik sensör grupları [104].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Örneklerin Hazırlanması

Tez kapsamında Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe,Co,Cu) ferromanyetik şekil hatırlamalı şeritlerin (ribbons) üretimi için gerekli numuneler öncelikle ark-eritme yöntemiyle külçe (ingot) şeklinde üretilmiştir. Bunun için "Edmund Buehler" marka standart ark-eriticisi (arc-melter) kullanılmıştır. Tez kapsamında Ni, Mn, Sn, B, Fe, Co ve Cu atomları tablo 3.1' de detaylıca verilen sitokiyometrilerde hazırlanarak homojen olana kadar karıştırıldı. Karışım ark eritme fırınının vakum sistemine zarar vermemesi ve ark uygulandığı anda saçılmaya uğramaması için 5 tonluk basınç altında preslendi. Saf metalik tozların tartma, karıştırma ve presleme işlemi esnasında oksitlenmelerini engellemek için tüm bu işlemler "glove box" içerisinde yapıldı.

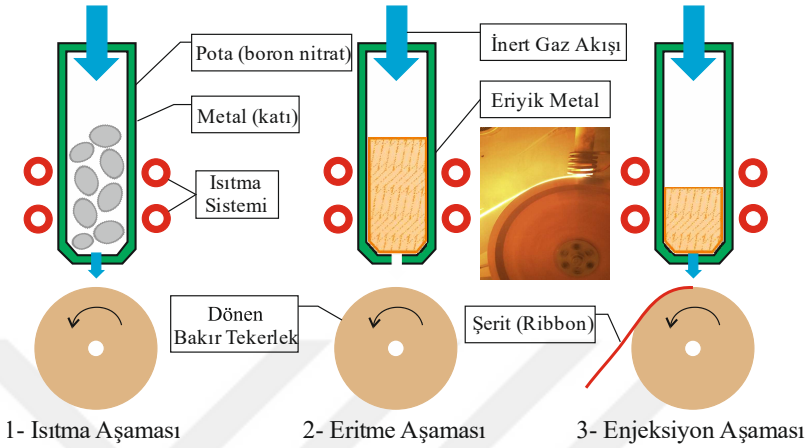


(a) **(b)**

Şekil 3.1. (a) Ark eriticinin (arc-melter) çalışmasının şematik gösterimi. **(b)** Akkor olana kadar eritilen numunenin fotoğrafı.

Eritme için hazır olan numuneler ark eritme fırınının su soğutmalı bakır potasına (Şekil 3.1.a) yerleştirildikten sonra odacık (chamber) 10^{-6} mbar seviyesine kadar vakuma alındı. Oksijenin sistemden tamamen uzaklaşması için vakum ünitesi birkaç kez yüksek saflıkta argon gazı ile temizlenerek (purge) tekrar vakuma alındı. Sistemin eritme için hazır hale gelmesiyle plazma oluşturabilmek için odacık 700 mbar seviyesine kadar yüksek saflıkta Argon gazı ile doldurulduu. Uygun ortam hazırlandıktan sonra argon gazı iyonize edilerek plazma oluşumu sağlandı ve güç kaynağından uygulanan akım bu plazmayla numune üzerinden geçirilerek akkor (şekil 3.1.b) olana kadar numune eritildi. Eritme işlemi için ~100 – 150 A' lik bir akımın yeterli olduğu belirlendi. Homojen eritme olmasını sağlamak için eritme

işlemi, numune çevrilerek birkaç kez tekrarlandı. Külçe numunelerin şeritlerle kıyaslanabilmesi için bütün numunelerden ikişer adet üretildi. Daha sonra bu numunelerden bir tanesi doğrudan ısıl işleme tabi tutulurken diğeri melt-spiner cihazında şerit haline getirildi.



Şekil 3.2. Melt-spinning süreci [106].

Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe,Co,Cu) alaşımlarını şerit olarak üretmek için bulunan "Edmund Buehler" marka melt-spiner cihazı kullanıldı. Ark eritme yöntemiyle külçe halinde üretilen numuneler boron nitrat pota içerisine konularak melt-spiner cihazının indüksiyon bobininin içerisine gelecek şekilde yerleştirildi. Eritme işleminde numunelerin oksitlenmemesi için odacık 10^{-6} mbar seviyesine kadar vakuma alındı. Yapılan denemeler sonucunda başarılı şerit üretimi için gerekli parametreler; tekerleğin dönme frekansı 25 Hz (teker çapı 0.25 m), pota ile tekerlek arasındaki mesafe 0.7 mm ve döküm için gereken odacık ile basınç odacıkları arasındaki basınç farkı 200 mbar olarak belirlendi. İndüksiyon bobini içerisinde eriyik hale getirilen numuneler hızla dönen tekerleğin üzerine dökülerek şerit üretimi sağlandı (şekil 3.2).

Östenit $L2_1$ kübik yapının oluşturulabilmesi için bütün numunelere ısıl işlem uygulandı. Isıl işlem sıcaklığı 900 ^{o}C olarak belirlendi [107,108]. Isıl işlem süresince numunelerin oksitlenmesini engellemek için numuneler kuartz tüpün içerisine yerleştirildi ve tüp vakuma alınarak tüpün uçları kapatıldı. Kuartz tüp içerisinde külçe numuneler 24 saat ve şerit numuneler 2 saat süreyle 900 ^{o}C' de ısıl işleme tabi tutuldu.

Tez kapsamında üretilen numunelerde Mn buharlaşmasını engelleyebilmek için numunelerin hepsine 3 mol bor (B) atomu katkılanmıştır. Başlangıç (nominal) kompozisyonları ile EDX sonuçlarının kıyaslanabilmesi için, kimyasal kompozisyonlar hem molar hemde atomik olarak tablo 3.1' de verilmiştir. Ayrıca teorik ve deneysel olarak hesaplanan e/a değerlerini birbirleriyle ve literatürle kıyaslayabilmek için, deneysel e/a hesaplamaları yapılırken B' un bütün numunelerde 3 mol olduğu kabullenimi yapılmıştır.

Tablo 3.1. Tez kapsamında üretilen numunelerin başlangıç kompozisyonları ve kodları.

Külçe (Bulk) Numunelerin Kodları	Şerit (Ribbon) Numunelerin Kodları	Başlangıç (nominal) Komp.	Atomik Yüzde Cinsinden Başlangıç Komp.
BS	RS	$Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}+B_x$	$Ni_{48.54}Mn_{36.89}Sn_{11.65}B_{2.91}$
BD1	RD1	$Ni_{49}Fe_1Mn_{38}Sn_{12}+B_x$	$Ni_{47.57}Fe_{0.97}Mn_{36.89}Sn_{11.65}B_{2.91}$
BD3	RD3	$Ni_{47}Fe_3Mn_{38}Sn_{12}+B_x$	$Ni_{45.63}Fe_{2.91}Mn_{36.89}Sn_{11.65}B_{2.91}$
BD5	RD5	$Ni_{45}Fe_5Mn_{38}Sn_{12}+B_x$	$Ni_{43.68}Fe_{4.85}Mn_{36.89}Sn_{11.65}B_{2.91}$
BK1	RK1	$Ni_{49}Co_1Mn_{38}Sn_{12}+B_x$	$Ni_{47.57}Co_{0.97}Mn_{36.89}Sn_{11.65}B_{2.91}$
BK3	RK3	$Ni_{47}Co_3Mn_{38}Sn_{12}+B_x$	$Ni_{45.63}Co_{2.91}Mn_{36.89}Sn_{11.65}B_{2.91}$
BK5	RK5	$Ni_{45}Co_5Mn_{38}Sn_{12}+B_x$	$Ni_{43.68}Co_{4.85}Mn_{36.89}Sn_{11.65}B_{2.91}$
BB1	RB1	$Ni_{49}Cu_1Mn_{38}Sn_{12}+B_x$	$Ni_{47.57}Cu_{0.97}Mn_{36.89}Sn_{11.65}B_{2.91}$
BB3	RB3	$Ni_{47}Cu_3Mn_{38}Sn_{12}+B_x$	$Ni_{45.63}Cu_{2.91}Mn_{36.89}Sn_{11.65}B_{2.91}$
BB5	RB5	$Ni_{45}Cu_5Mn_{38}Sn_{12}+B_x$	$Ni_{43.68}Cu_{4.85}Mn_{36.89}Sn_{11.65}B_{2.91}$

3.2. X Işını Kırınımı Analizleri (XRD)

Üretilen malzemelerin kristal yapıları XRD analizleri ile belirlenmiştir. XRD analizinin temeli Bragg yansıması prensibine dayanmaktadır. Kaynaktan gönderilen X-ışını materyalin üzerinden difraksiyona (kırınıma) uğratılır ve dedektör yardımıyla algılanan bu ışınlar bilgisayar programına aktarılır ve analiz edilir. Tez kapsamında yapılan X-ışını analizleri, Cu K_α (λ=1.54 Å) radyasyonu kullanılarak "Rigaku Miniflex 600" bilgisayar kontrollü x-ışını difraktometresi ile gerçekleştirildi. Bütün ölçümler 2θ=30-80^o aralığında 3^o/dk sabit hızda alındı. Literatürdeki sonuçlardan yararlanılarak faz analizi yapıldı ve üretilen numunelerin kristal yapıları tayin edildi.

3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDX) ve Elementel Haritalama (Mapping) Analizleri

Üretilen materyallerin (külçe ve şerit) tanecik boyutunu ve temas yüzeylerinin belirlenmesini de içine alan mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirildi. Taneciklerin yapısı Fe, Co ve Cu içeriklerine bağlı olarak incelendi. SEM görüntüleri numunenin melt-spinning sürecinde tekerleğe temas etmeyen serbest yüzeyinden (free surface) alındı.

EDX analizleri ile üretim ve ısıl işlem sürecinden sonra numunelerde bulunan elementlerin atomik yüzdeleri belirlenerek başlangıç kompozisyonları ile kıyaslandı. Yapılan bu analizler sonucunda, deneysel olarak *e*/*a* oranın hesaplandı. Elementel haritalama (element mapping) yapılarak yapıdaki elementlerin dağılımları tespit edildi. EDX analizinin B miktarını doğru ayırt edemediğinden dolayı EDX sonuçlarında B miktarı "x" ile gösterilmiştir.

SEM, EDX ve elementel haritalama analizleri "Leo Evo-40xVP" elektron mikroskobu kullanılarak yapıldı. EDX analizleri için 125 eV hassasiyete sahip Bruker dedektör ve sinyal işleme ünitesi kullanıldı.

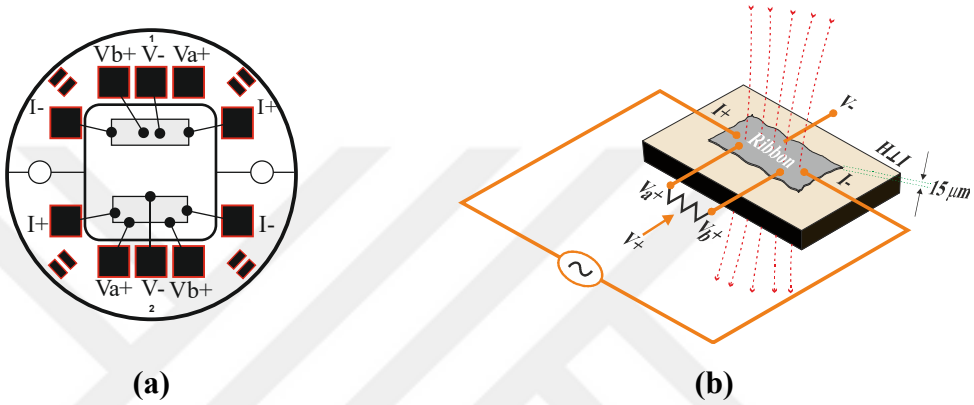
3.4. Elektriksel (AC Transport) Ölçümler (R-T ve R-H)

Numunelerin elektriksel özellikleri sıcaklığın ve manyetik alanın fonksiyonu olarak dirençlerinin ölçülmesi ile belirlenir. Aynı zamanda direnç sonuçlarından martensitik faz geçişi olup olmadığı da tespit edilebilir. Tez kapsamında üretilen numunelerin dirençleri "Quantum Design-9T PPMS" sisteminin "AC Transport" ekipmanı ile sıcaklığa ve manyetik alana bağlı olarak ölçüldü.

Sıcaklığa bağlı olarak yapılan direnç ölçümleri (R-T) numuneler hem ısıtılırken hem de soğutulurken gerçekleştirildi. Bu şekilde martensitik faz geçişinden dolayı oluşan histeresiz bölgesi belirlendi. Elde edilen histeresizden M_s, M_f, A_s ve A_f sıcaklıkları tespit edildi. Aynı ölçümler 1ve 5 T manyetik alanları altında da tekrarlanarak manyetik alanın faz geçiş sıcaklığına etkisi incelendi. Bu tez kapsamındaki direnç sonuçları normalize edildi.

Daha sonra manyetik alanın direnç değerleri üzerindeki etkisini görebilmek için histeresiz bölgesinin içerisinde, altında ve üstündeki farklı sıcaklık değerlerinde R-H ölçümleri yapıldı. Manyetik alanın uygulanmasıyla meydana gelen Hall etkisine

bağlı olarak oluşan Hall direncinin toplam dirence etkisini belirlemek için tüm numunelerde standart olarak uygulanan 4 kontak yöntemine ek olarak 5 kontak (şekil 3.3) yöntemiyle de elektriksel ölçümler tekrarlandı. Sonuç olarak, Hall direncinin 10 nΩ civarında ve dolayısıyla ihmal edilebilir boyutta olduğu belirlendi. RS numunesinin R-H ölçümleri hem pozitif manyetik alanda hem de negatif manyetik alanda yapıldı. Negatif ve pozitif alanlarda elde edilen sonuçların neredeyse simetrik olmasından dolayı diğer numunelerde ölçümler sadece pozitif alanlar için yapıldı.



Şekil 3.3. (a) AC iletim (transport) diski (puck) üzerinde 4 kontak ve 5 kontak yöntemlerinin gösterimi. **(b)** 5 kontak yönteminin numune üzerinde sembolik olarak gösterimi.

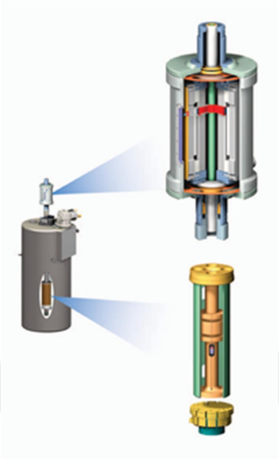
Manyetik alan kaynaklı faz dönüşümünü belirleyebilmek için A_s ve A_f sıcaklıkları arasındaki belirlenen sabit sıcaklık değerlerinde R-H ölçümleri yapılarak alan kaynaklı martensitik dönüşümün oluştuğu belirlendi.

3.5. Manyetizasyon Ölçümleri (M-T ve M-H)

Üretilen numunelerin manyetizasyon ölçümleri "Quantum Design-9T PPMS" sisteminin "VSM" aparatı ile gerçekleştirildi (şekil 3.4). İlk olarak M-T ölçümleri 1 ve 5 T alan altında numuneler hem ısıtılırken hem de soğutulurken alınarak dönüşüm sırasında oluşan histeresiz bölgesi belirlendi. Bu şekilde M_s, M_f, A_s ve A_f sıcaklıkları tespit edildi. Daha sonra M-T ölçümlerinden belirlenen kritik sıcaklıklarda -9T ile +9T aralığında değişen manyetik alan altında M-H ölçümleri yapılarak numunelerin doyum manyetizasyonu değerleri belirlendi.

Yüksek Mn konstastrasyonu içeren Heusler alaşımlarında Mn-Mn arasındaki mesafe kısalır ve bu nedenle Mn atomları antiferromanyetik olarak düzenlenir.

Ancak, yüksek manyetik alan bütün spin manyetik momentleri alan yönüne doğru dönmeye zorlayacağından dolayı 1 ve 5 T alan altında alınan M-T ölçümlerinde materyallerin ferromanyetik düzenlenimde olduğu belirlendi. Bu nedenle M-T ölçümleri düşük alan (100 Oe) altında tekrarlanarak bütün numunelerin düşük sıcaklıklarda antiferromanyetik düzenlenimde oldukları tespit edildi.



Şekil 3.4. Quantum design PPMS cihazının VSM ekipmanı [109].

Manyetik alan kaynaklı martensitik dönüşümünü belirleyebilmek için A_s ve A_f sıcaklıkları arasındaki belirlenen sabit sıcaklık değerlerinde R-H ölçümleri yapılarak alan kaynaklı martensitik dönüşümün oluştuğu belirlenmişti. Aynı sıcaklıklarda 0 T ile +9 T arasında M-H ölçümleri yapılarak manyetik alan kaynaklı martensitik dönüşümün oluştuğu teyit edildi.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. X-Işını Analizleri

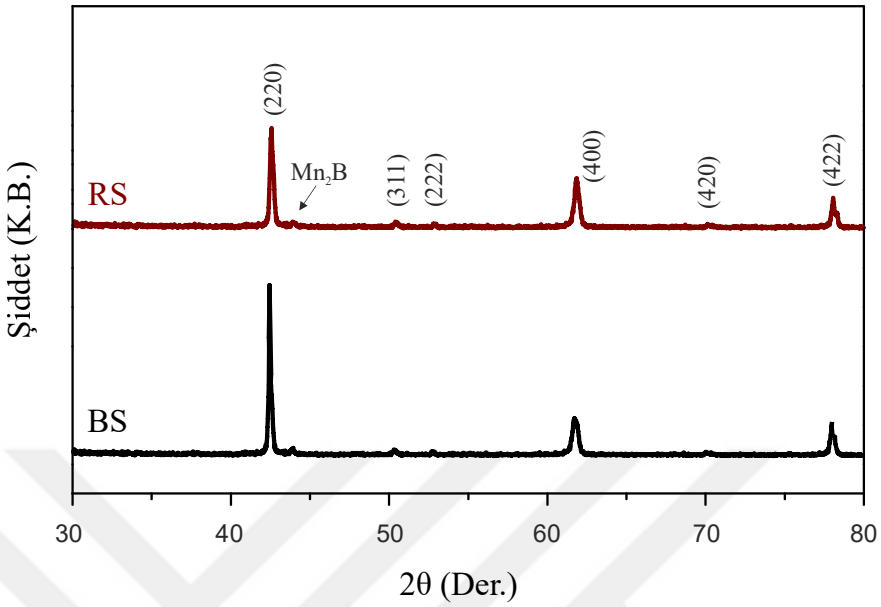
4.1.1. $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}+B_x$ Alaşımlarının X-Işını Analizleri

Ni-Mn-Sn kimyasal kompozisyondaki çok küçük bir değişim bile alaşımın özelliklerinin önemli ölçüde değişmesine yol açabilir. En önemli değişimlerden bir tanesi; $L2_1$ yapıda Mn atomlarının yeniden dağılmasıyla atomik düzen parametrenin artmasıdır. Buna bağlı olarak Mn-Mn çiftlenme (coupling) kuvveti artırılabilir [110,111]. Ni-Mn-Sn alaşımlarında yüksek sıcaklıktaki eriğinin katılaşmasıyla göreceli olarak daha düşük düzen parametresine sahip kübik B2 fazından daha uzun menzilde düzen parametresine sahip $L2_1$ fazına geçiş olur [112,113]. $L2_1$ yapısında Mn ve Sn atomları sırasıyla kendileri ile ilgili konumları işgal ederken B2 yapısında eşit olarak dağılmış durumdadırlar. B2 fazından $L2_1$ fazına geçiş sıcaklığı kimyasal kompozisyona göre değişiklik göstermekle beraber yaklaşık olarak 900-920 ^oC civarındadır. İki yapı arasındaki düzen geçişi ise oldukça küçük bir zaman aralığında gerçekleşmektedir. (0.5 s' nin altında) [114].

Melt spinner' da üretilen şeritler (ribbonlar), hızla dönen tekerleğin üzerine ani dökülmesinden kaynaklı yüksek soğuma hızına ve dolayısıyla da ($>10^5$ K/s) düşük düzen parametresine sahiptirler. Bu nedenle üretilen numunelerin daha yüksek düzen parametresine sahip kristal yapıya dönüşebilmesi için tavlama (annealing) yapılması gerekmektedir [115].

Yukarıdaki tartışmalara dayanarak atomik düzen parametresinin, materyalin faz geçiş sıcaklığını, manyetokalorik özelliklerini ve manyetik düzenlenimini etkilediği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle üretilen bütün numuneler hassas ve aynı üretim süreci ve ısıl işlem prosedürüne tabi tutulmuşlardır. Ancak, Ni-Mn-Sn alaşımlarında Mn ve Sn' nin buharlaşmasından dolayı üretilen numunelerin kimyasal kompozisyonları başlangıçta teorik olarak hesaplanan değerle ciddi farklılıklar göstermektedir. Hesaplanan teorik kompozisyonlarla elde edilen deneysel sonuçlardaki gelişigüzel farklılıklardan dolayı Ni-Mn-Sn alaşımlarında sistematik kristal yapı çalışmaları yapmak oldukça zordur. Buharlaşma probleminin çözülmesi için tez kapsamında üretilen numunelerde B katkılaması yapılmıştır. B katkılaması ile buharlaşma problemi önemli ölçüde azaltılarak minimum düzeye indirilmiştir (sonraki bölümde SEM-EDX sonuçları kısmında ayrıca tartışılacaktır). Bu şekilde

numunelerin fiziksel özellikleri incelenirken buharlaşmanın kimyasal kompozisyonda oluşturacağı negatif etkiler ortadan kaldırılmıştır.



Şekil 4.1. BS ve RS alaşımlarına ait XRD sonuçları.

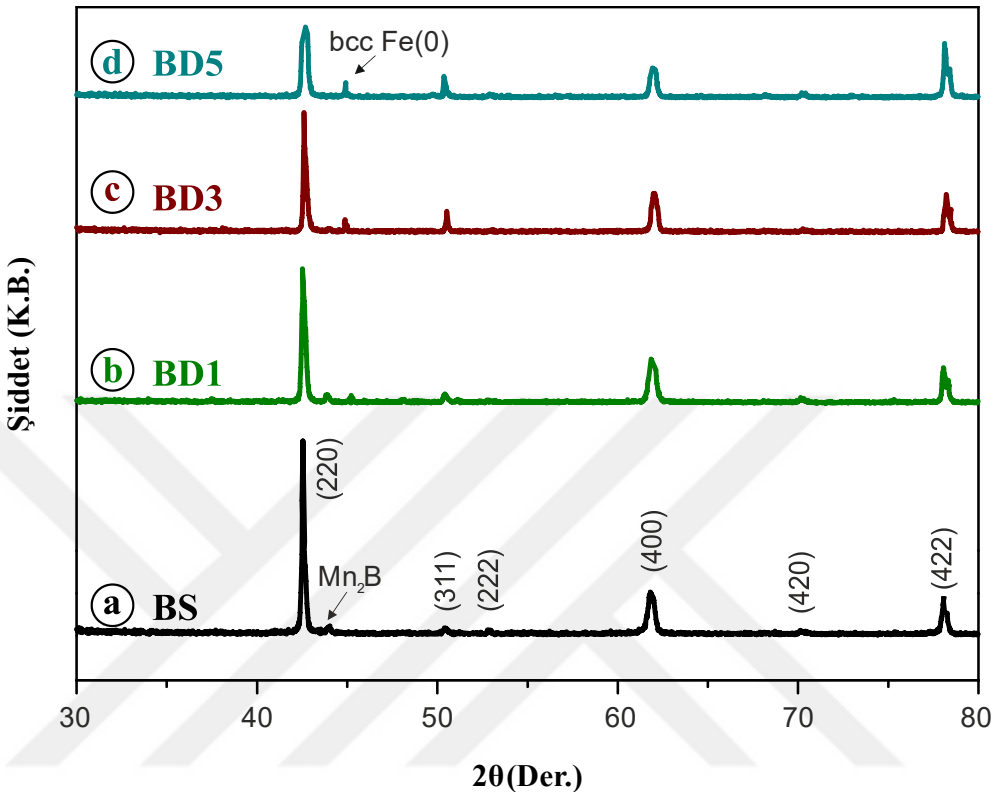
$Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}+B_x$ alaşımının külçe (bulk) ve şerit (ribbon) formlarına (sırasıyla BS ve RS ile kodlanmışlardır) ait $30^o \leq 2\theta \leq 80^o$ aralığındaki X-Işını ölçüm sonuçları şekil 4.1' de verilmiştir. Sonuçlar litaratürdeki çalışmalarla [116-118] karşılaştırılarak elde edilen piklerin faz analizleri yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı oda sıcaklığında her iki numune de neredeyse tek fazlı kübik bcc $L2_1$ (space group no. 225: Fm-3m [118]) kristal yapısındaki östenit fazda bulunmaktadır. Numunlerde B katkılamasına bağlı olarak küçük bir Mn_2B safsızlık fazı oluşmuştur. Bu sonuç katkılanan B' un oldukça az bir kısmının $L2_1$ kristal yapısına girmeyerek Mn ile birleşip küçük bir safsızlık fazı oluşturduğunu göstermektedir.

Külçe (BS) ve şerit (RS) numuneler kıyaslandığında kristal yapıda büyük bir farklılık görülmemektedir. Sadece (220) piki külçe numunede daha şiddetlidir.

4.1.2. $Ni_{50-y}Fe_yMn_{38}\ Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının X-Işını Analizleri

Demir (Fe) katkılanmış külçe (BD1, BD3 ve BD5) numunelerine ait XRD analiz sonuçları şekil 4.2' de verilmiştir. Ayrıca katkılama sonucu kristal yapıda oluşan değişimi daha iyi analiz edebilmek için saf numuneye (BS) ait XRD sonucu şekil 4.2.a' da verilmiştir. Yapılan sistematik Fe katkılaması sonucunda numunelerin

kübik bcc $L2_1$ kristal yapısına sahip oldukları belirlenmiştir. Bu sonuç numunelerin oda sıcaklığında östenit fazda olduğunu göstermektedir. Özellikle BD5 numunesinde daha belirgin olarak görülen safsızlık pikinin bcc Fe' e ait olduğu belirlenmiştir.

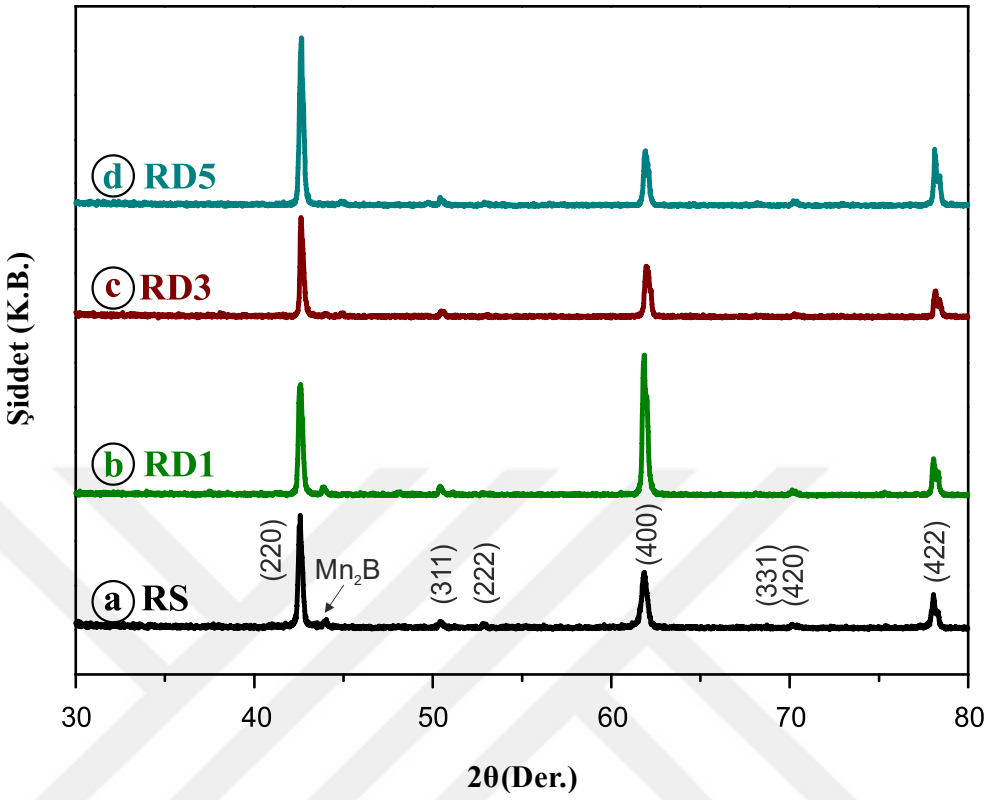


Şekil 4.2. (**a)** BS, (**b)** BD1, (**c)** BD3 ve (**d)** BD5 alaşımlarına ait XRD sonuçları.

Fe katkılama miktarının artmasıyla saf numunede görülen Mn_2B safsızlık fazının azalmakta, hatta BD5 numunesinde tamamen ortadan kaybolmakta olduğu tespit edilmiştir. Saf numunedeki en şiddetli pik olan (220) pikinin şiddeti Fe miktarının artırılmasıyla azalmaktadır. Bunun dışında (311) pikinin katkılama miktarı ile beraber arttığı tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak Fe katkılamasının artırılmasıyla kristalin (311) yönünde büyümeye başladığı söylenebilir. Ayrıca, (422) pikinin özellikle BD5 numunesinde artış gösterdiği tespit edilmiştir. Son olarak ise Fe miktarının artırılmasıyla yaklaşık olarak $2\theta=44^{o}$' de $L2_1$ yapısına ait olmayan bir safsızlık pikinin oluştuğu belirlenmiştir.

Saf şerit (RS) numunesi ve Fe katkılanmış şerit (RD1, RD3 ve RD5) numunelerine ait XRD analiz sonuçları şekil 4.3' de verilmiştir. Numunelerdeki Fe miktarının artırılması sonucunda ana kristal yapının değişmediği ve numunelerin kübik bcc $L2_1$ kristal yapısında oldukları tespit edilmiştir. Elde edilen XRD sonuçları

RD1, RD3 ve RD5 numunelerinin oda sıcaklığında östenit fazda olduğunu açık bir şekilde göstermektedir.



Şekil 4.3. (**a**) RS, (**b**) RD1, (**c**) RD3 ve (**d**) RD5 alaşımlarına ait XRD sonuçları.

Şekil 4.2 ve şekil 4.3' den Fe katkılanmış şerit numunelerde külçe numunelerin aksine katkılama miktarının artmasıyla $L2_1$ yapısının karakteristik piki olan (220) pikinin arttığı belirlenmiştir. Bu nedenle şerit numunelerin (220) yönünde büyüdükleri sonucuna varılabilir. Şekil 4.3' de elde edilen önemli sonuçlardan bir diğeri ise Mn_2B safsızlık fazının Fe miktarının artırılmasıyla külçe numunelerde olduğu gibi ortadan kaybolmasıdır

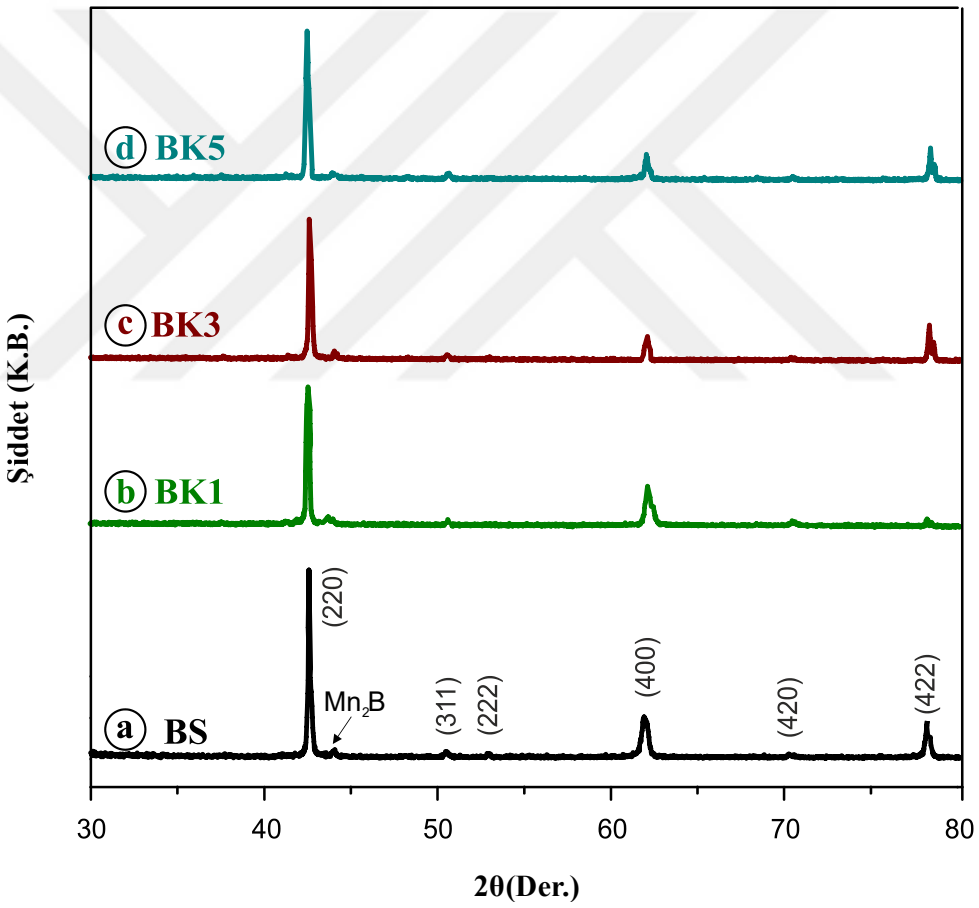
Sonuç olarak Fe katkılaması ile pik şiddetlerinde oluşan değişikliklere rağmen demir katkılı bütün numunelerin oda sıcaklığında östenit fazda ve $L2_1$ kristal yapısında oldukları belirlenmiştir.

4.1.3. $Ni_{50-y}Co_yMn_{38}\ Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının X-Işını Analizleri

Kobalt (Co) katkılanmış külçe (BK1, BK3 ve BK5) numunelere ait XRD analiz sonuçları şekil 4.4' de verilmiştir. Co katkılaması yapılan bütün numunelerin, saf

numunede olduğu gibi kübik bcc $L2_1$ kristal yapısına sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu nedenle Co katkılı numunelerin de oda sıcaklığında Fe katkılı numunelerde olduğu gibi östenit fazda olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Co katkılamasının kristal yapıda köklü bir değişikliğe sebep olmağı elde edilen XRD sonuçlarından (şekil 4.4) anlaşılmaktadır. (220) piki Co katkılamasıyla bir miktar azalmıştır ancak Co miktarının artırılmasından etkilenmediği görülmüştür. Ayrıca, (400) pikinin katkılama oranının artmasıyla bir miktar azaldığı belirlenmiştir. (422) piki BK1 numunesinde azalmasına karşın BK3 ve BK5 numunelerinde tekrar artış göstermiştir. Ayrıca, Fe katılı numunelerin aksine yapıda Co konsantrasyonunun artırılmasıyla Mn_2B fazına ait pikin, şiddetinin azalmaktadır.



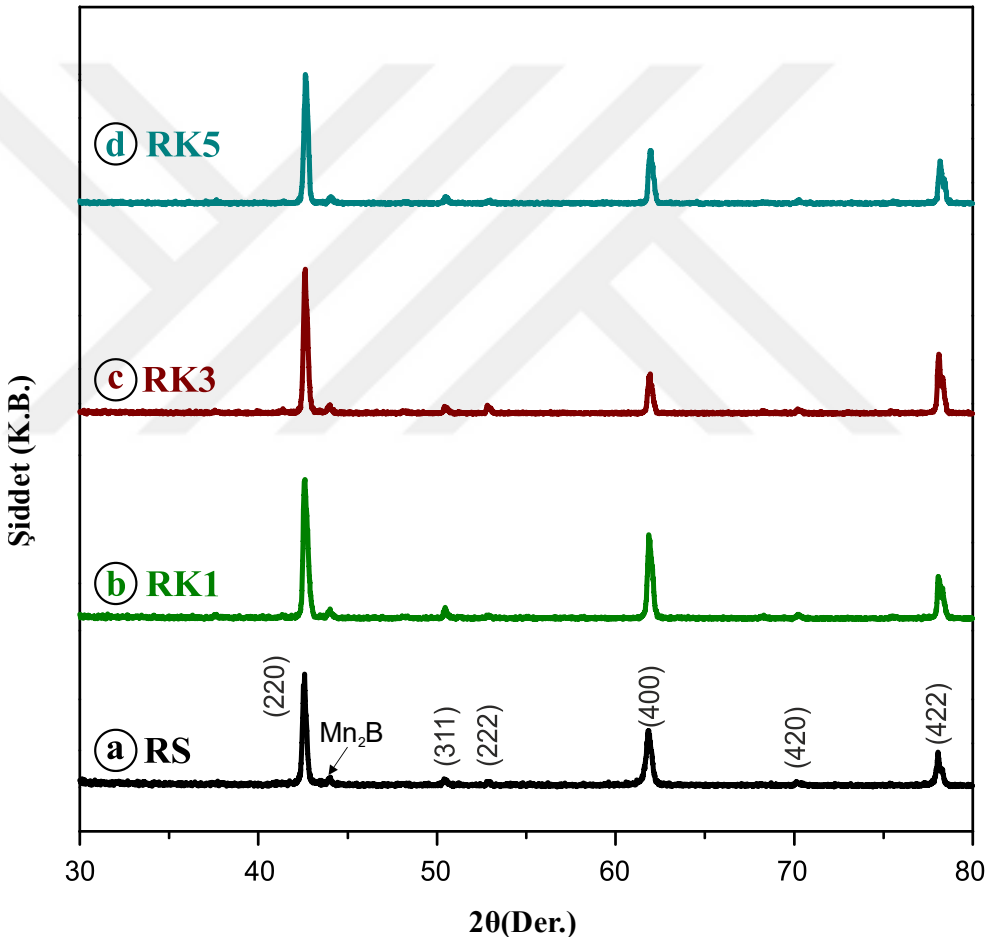
Şekil 4.4. (**a)** BS, (**b)** BK1, (**c)** BK3 ve (**d)**BK5 alaşımlarına ait XRD sonuçları.

Saf şerit **(**RS) numunesi ve Co katkılanmış şerit (RK1,RK3 ve RK5) numunelerine ait XRD analiz sonuçları şekil 4.5' de verilmiştir. Numunelerde Co içeriğinin artırılması sonucunda ana kristal yapının büyük ölçüde korunduğu ve numunelerin kübik bcc $L2_1$ kristal yapısında oldukları tespit edilmiştir. Buradan

RK1, RK3 ve RK5 numunelerinin diğer bütün numunelerde olduğu gibi oda sıcaklığında östenit fazda olduğu sonucu çıkmaktadır.

Co katkılı şerit numunelere (RK1, RK3 ve RK5) ait pik şiddetlerinin saf şerit numuneninkilere (RS) kıyasla neredeyse değişmediği görülmüştür. Ancak, Mn_2B safsızlık fazı, katkılama miktarının artmasıyla azalmaktadır. Buna ek olarak (220) pikinin Co katkılamasıyla bir miktar artmaktadır.

Co katkılı külçe numunelerle şerit numunelerin birbirlerine oldukça yakın kristal yapılara sahip olduğu belirlenmiştir. Bu iki gruptaki bütün numunelerin de oda sıcaklığında $L2_1$ kristal yapısında ve östenit fazda oluğu sonucuna ulaşılmıştır.

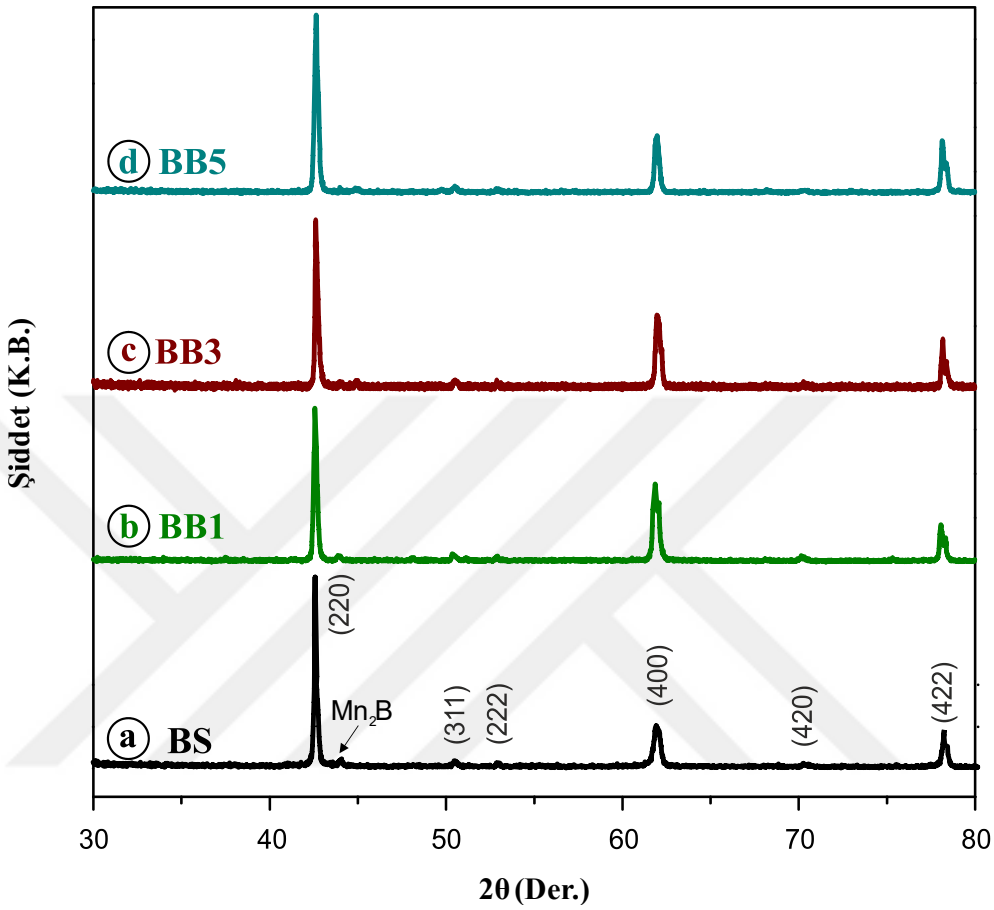


Şekil 4.5. (**a**) RS, (**b**) RK1, (**c**) RK3 ve (**d**) RK5 alaşımlarına ait XRD sonuçları.

4.1.4. $Ni_{50-y}Cu_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının X-Işını Analizleri

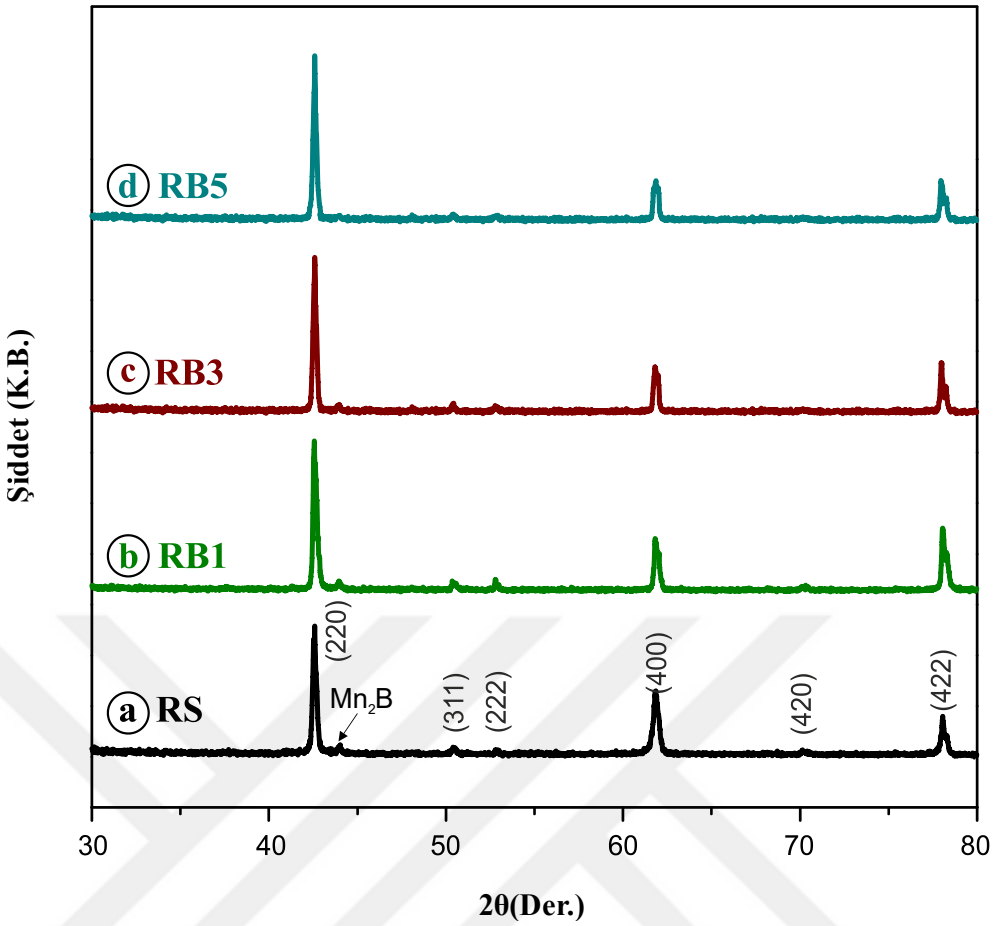
Bakır (Cu) katkılanmış külçe (BB1, BB3 ve BB5) numunelerine ait XRD analiz sonuçları şekil 4.6' da verilmiştir. Cu katkılaması yapılan bütün numunelerin, saf

numunede olduğu gibi kübik bcc $L2_1$ kristal yapısına sahip oldukları belirlenmiştir. Bu da Cu katkılı numunelerin de oda sıcaklığında beklendiği üzere östenit fazda olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.6. (**a**) BS, (**b**) BB1, (**c**) BB3 ve (**d**) BB5 alaşımlarına ait XRD sonuçları.

BB1, BB3 ve BB5 numunelerinin XRD analiz sonuçları yapılan Cu katkılaması sonucunda kristal yapıda büyük bir değişimin olmadığı açık bir şekilde görülmektedir. Özellikle (220) pikinin şiddetinin Cu miktarının artırılmasıyla neredeyse değişmediği belirlenmiştir. Mn_2B safsızlık fazının BB5 numunesinde tamamen yok olduğu dolayısıyla B' un kristal yapıya tamamen girdiği sonucuna varılmıştır. (400) pikinin Cu katkılı numunelerde bir miktar arttığı tespit edilmiştir. Bunun dışındaki pik şiddetlerinin neredeyse değişmediği bulunmuştur. Ayrıca, Fe katkılı külçe numunelerde oluşan ~44° deki safsızlık fazına (bknz. şekil 4.2.c ve şekil 4.2.d) benzer safsızlıklara Cu katkılı külçe numunelerde (BB1, BB3 ve BB5) rastlanmamıştır.



Şekil 4.7. (**a**) RS, (**b**) RB1, (**c**) RB3 ve (**d**) RB5 alaşımlarına ait XRD sonuçları.

Saf şerit (RS) numunesi ve Cu katkılanmış şerit (RB1, RB3 ve RB5) numunelerine ait XRD analiz sonuçları şekil 4.7' de verilmiştir. Numunelerdeki Cu oranının artırılması sonucunda ana kristal yapıda önemli bir değişimin oluşmadığı ve numunelerin kübik bcc $L2_1$ kristal yapısında oldukları belirlenmiştir. Bu nedenle RB1, RB3 ve RB5 numunelerinin oda sıcaklığında östenit fazda olduğu sonucuna varılabilir.

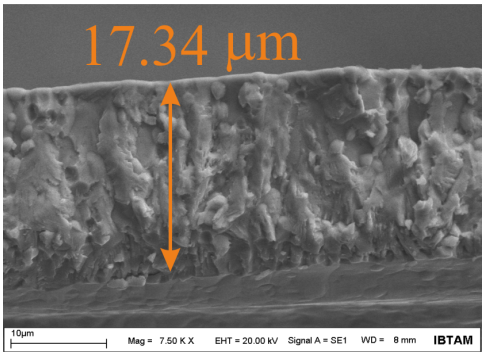
Cu katkılı külçe numunelerle şerit numunelerin benzer kristallografik özellikler sergilemişlerdir. Cu katkılı şerit numunelerde külçe numunelerde (BB1,BB3 ve BB5) olduğu gibi yapıdaki Cu içeriğine bağlı olarak pik şiddetlerindeki değişimin küçük olduğu belirlenmiştir. Her iki serideki numunelerin de oda sıcaklığında $L2_1$ kristal yapısında ve östenit fazda olduğu bulunmuştur. Cu miktarının artırılmasıyla Mn_2B safsızlık pikinin kaybolduğu ve buna karşın herhangi yeni bir safsızlık fazının ise oluşmadığı da tespit edilmiştir.

4.2. SEM-EDX Analizleri

4.2.1. $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}+B_x$ Alaşımlarının SEM-EDX Analizleri

Yapılan XRD analizlerinde bütün numuneler oda sıcaklığında kübik $L2_1$ kristal yapıda ve östenit fazda olduklarından oda sıcaklığında yapılan SEM analizlerinde numunelerde şekil hatırlamalı martensit fazda görülen varyant yapıların gözlenmesi beklenmemektedir. Bu nedenle, özellikle külçe numunelerin çoğunda yüzeyin tanecikli (grain) yapıda olmadığı görülmüştür. Mikron mertebesinde kalınlığa sahip olan şeritlerde ise yüzeyin tanecikli yapıda olduğu ve taneciklerin büyüklüklerinin katkılama miktarına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca, şeritlerin SEM görüntüleri melt-spinning aşamasında tekerleğe temas etmeyen serbest yüzeylerden (free surface) alınmıştır.

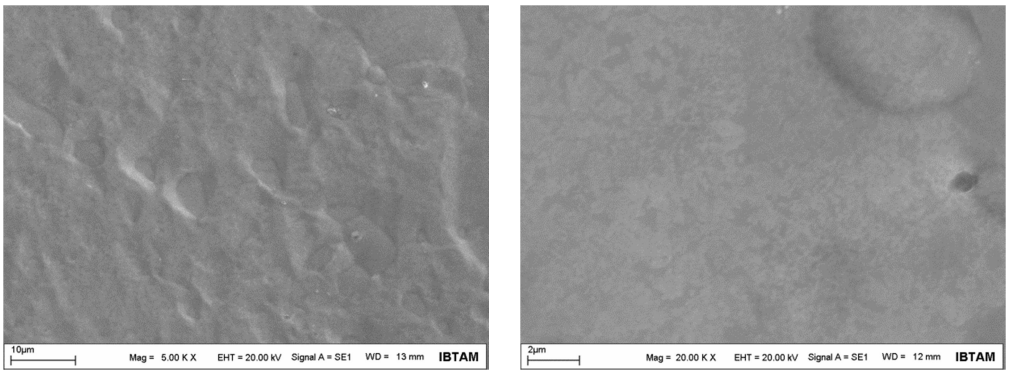
Melt spininng yöntemiyle üretilen şeritlerin enine kesitleri (cross-section) incelendiğinde şeridin yüzeyine dik yönelimli sütun şeklinde mikroyapıların oluştuğu görülmektedir. Bu küçük eş-eksenli tanecikler melt-spinner cihazının tekerliğinin numuneye değdiği ince üst tabakasından kristalleşmeye başlarlar ve bu kristaller şeridin yüzeyine dik ve şeridin kalınlığı boyunca büyürler [119,120]. Hızlı katılaşma sırasında meydana gelen ısı kaybının, kristal fazın yönelimli büyümesine neden olduğu düşünülmektedir [120]. Ayrıca, şeritler kırılgan bir yapıya sahiptirler ve söz konusu yönde yarılma daha kolay bir şekilde gerçekleşmektedir [119]. Şekil 4.8' de RS numunesine ait enine kesit (cross-section) görüntüsü verilmiştir. Üretilen şeritlerin kalınlığının 17 µm civarında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.8. RS numunesine ait enine kesit (cross-section) görüntüsü.

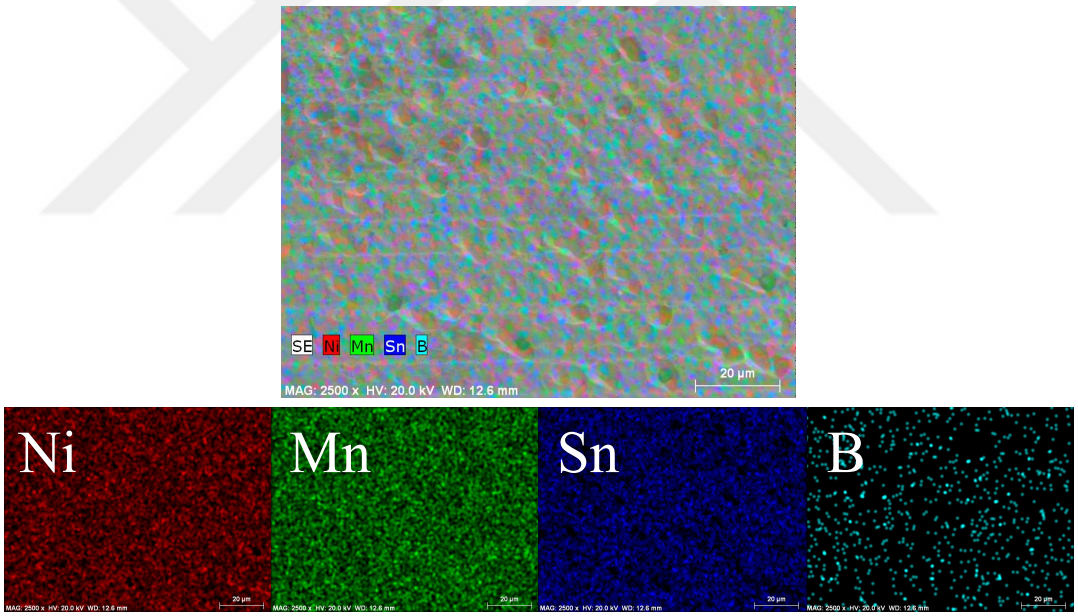
BS numunesine ait 5 k× ve 20 k× büyütmeli SEM resimleri ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri sırasıyla şekil 4.9.a-b ve şekil 4.10' da verilmiştir.

BS numunesinin yüzeyinin tanecikli yapıda olmadığı belirlenmiştir. Elementel haritalama (mapping) görüntüleri ise numunede element dağılımının oldukça homojen olduğunu ortaya koymaktadır.



(a) **(b)**

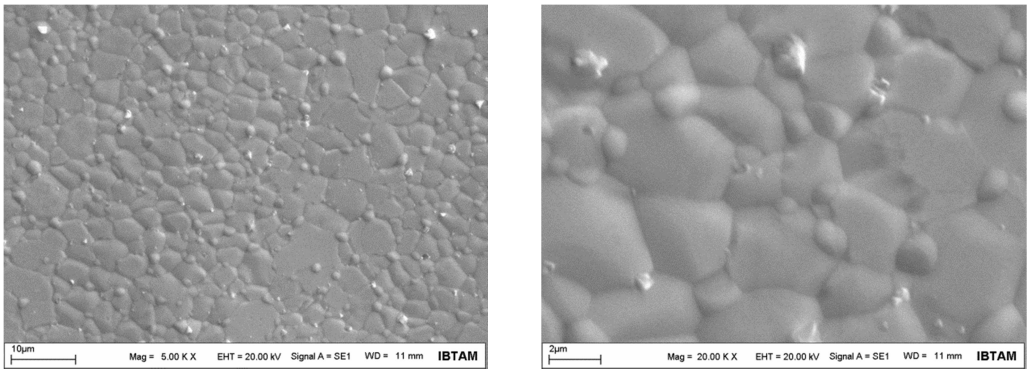
Şekil 4.9. BS numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.



Şekil 4.10. BS numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.

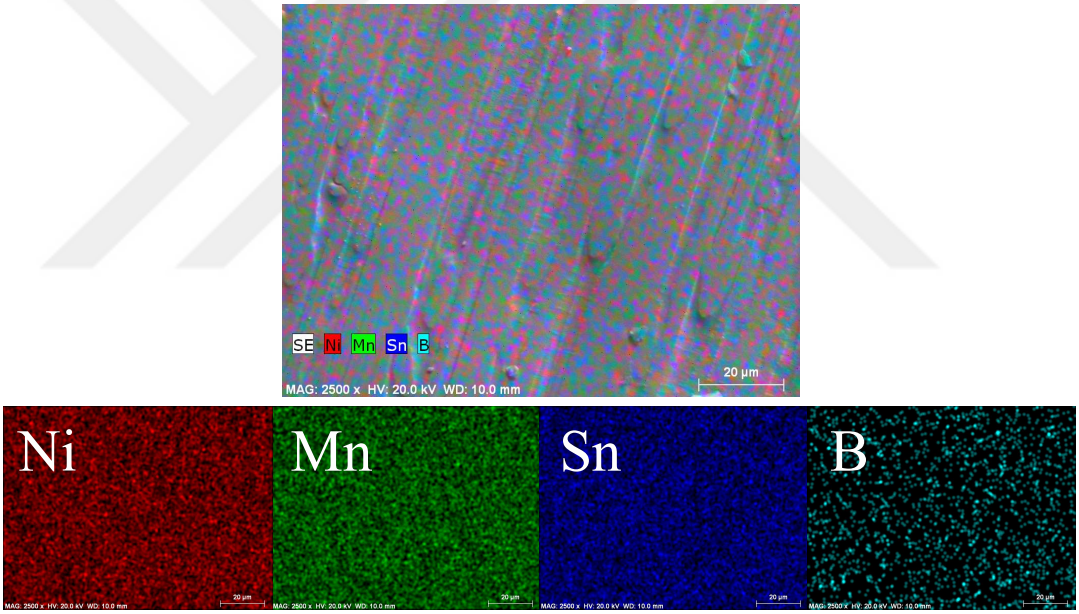
RS numunesine ait SEM resimleri ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri sırasıyla şekil 4.11.a-b ve şekil 4.12' de verilmiştir. BS numunesinin aksine şerit formda üretilen RS numunesinin yüzeyinin tanecikli yapıda olduğu bulunmuştur. Genel olarak tanecik büyüklüğünün 3-4 µm civarında olduğu belirlenmiştir. Buna karşılık büyük taneciklerin aralarında ≈ 0.5 µm büyüklüğünde daha küçük tanecikler bulunmaktadır. Farklı büyüklükte taneciklerin olmasına

rağmen haritalama (mapping) görüntüleri numunedeki elementel dağılımın homojen olduğunu göstermektedir, şekil 4.12.



(a) **(b)**

Şekil 4.11. RS numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.



Şekil 4.12. RS numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.

Tablo 4.1' de BS ve RS numunelerinin EDX sonuçları ve hem teorik hem de deneysel olarak hesaplanmış birim atom başına düşen valans elektronu sayıları (*e*/*a*) verilmiştir. Elde edilen EDX sonuçları B katkılamasının beklendiği üzere, litaratürde yapılan çalışmalarda ortaya çıkan Mn buharlaşmasını [121,122] önemli ölçüde engellediği görülmüştür. Sistemde bulunan diğer atomlara kıyasla oldukça küçük atomik yarıçapa sahip olan B' un ara yerlere girerek buharlaşmayı ciddi bir oranda engellediğini düşünmekteyiz. EDX analizlerine B dahil edilemediği için, analiz

sonuçlarında B dışında kalan elementlerin toplamları 100' e eşittir. Tablo 3.1' de gösterilen molar formüller bu durum göz önüne alınarak verilmiştir. Deneysel e/a hesaplamalarında B miktarının 3 mol olduğu kabullenimi yapılmıştır.

Tablo 4.1. BS ve RS numunelerine ait EDX sonuçları ve *e*/*a* değerleri.

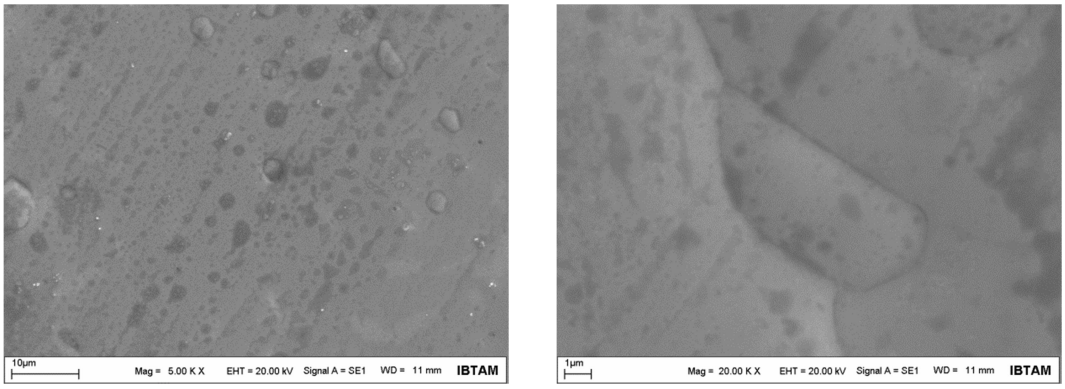
Numune Kodu	Ni	Mn	Sn	B	Teorik *e*/*a*	Deneysel *e*/*a*
BS	49.05	38.64	12.31	-	7.99	7.95
RS	49.14	37.78	13.08	-	7.99	7.93

4.2.2. $Ni_{50-y}Fe_yMn_{38}\ Sn_{12}+B_x$ (y=1, 3, 5) Alaşımlarının SEM-EDX Analizleri

Şekil 4.13 ve şekil 4.14' de sırasıyla BD1 numunesine ait 5 k× ve 20 k× büyütmede alınmış SEM resimleri ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri gösterilmektedir. BD1 numunesinde numunenin yüzeyinin tanecikli bir yapıda olmadığı görülmektedir (şekil 4.13). Ancak, yüzeyde bazı küçük tanecikler bulunmaktadır. Elementel haritalama (mapping) görüntüleri bu taneciklerin demir bakımından zengin olduğunu göstermektedir. Şekil 4.14' de küçük beyaz halkalarla işaretlenen bu bölgelerde Sn' nin bulunmadığı tespit edilmiştir. Geriye kalan elementlerin ise yapıda nerdeyse homojen olarak dağıldığı görülmüştür.

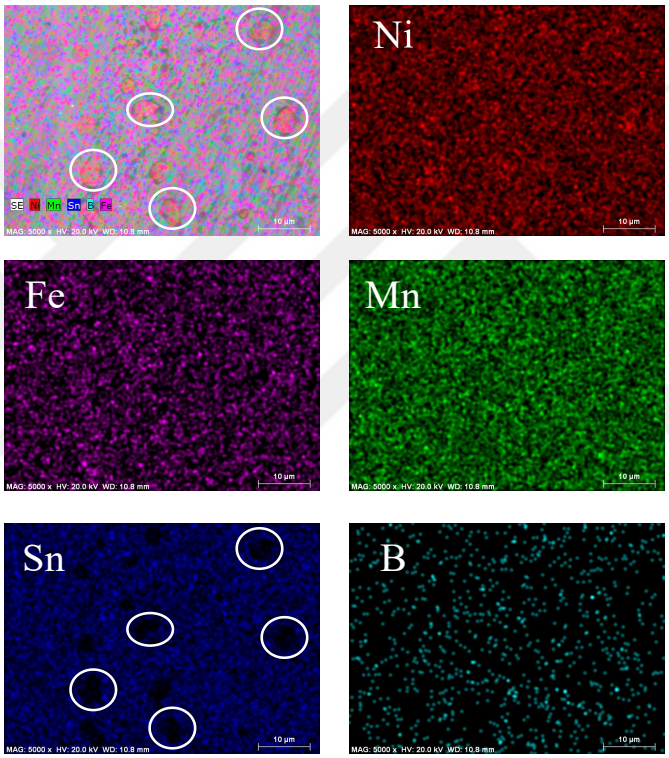
BD3 numunesinin SEM ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri sırasıyla şekil 4.15 ve şekil 4.16' da verilmiştir. BD1 numunesinin aksine BD3 numunesinde tanecikli bir yapı oluşmuştur (şekil 4.15). Tanecikler ortalama 15 μm büyüklüğündedir. Elementel haritalama (mapping) görüntülerinde (şekil 4.16) ise Sn ve Fe atomlarının kısmen homojen olmadığı görülmektedir. Özellikle küçük beyaz halkalarla işaretlenen kısımlar Fe bakımından zengin bölgelerdir. Bunun yanı sıra bazı bölgelerde Sn atomlarının bulunmadığı belirlenmiştir.

BD5 numunesinin SEM ve elementel haritalama (mapping) sonuçları sırasıyla şekil 4.17 ve şekil 4.18' de sunulmuştur. Yüzeyde belirgin olarak ana faza ait olmayan tanecikler bulunmaktadır (şekil 4.17). Yapılan elementel haritalama (mapping) analizleri bu taneciklerin Fe bakımından oldukça zengin olduğunu ortaya koymaktadır. Aynı zamanda bu bölgelerde Ni ve Sn elementleri bulunmadığı belirlenmiştir. Buradan, Fe atomlarının bir kısmının kristal yapıya girmeyerek numunenin yüzeyinde toplandığı sonucuna ulaşılabilir.

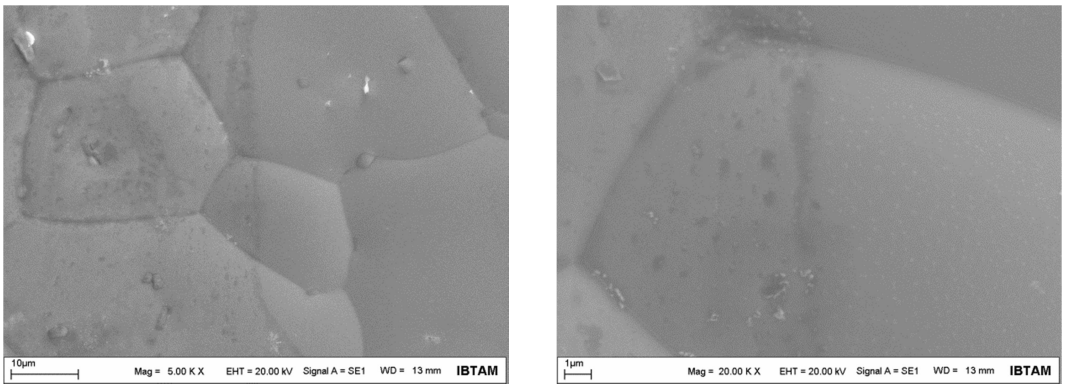


(a) **(b)**

Şekil 4.13. BD1 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.

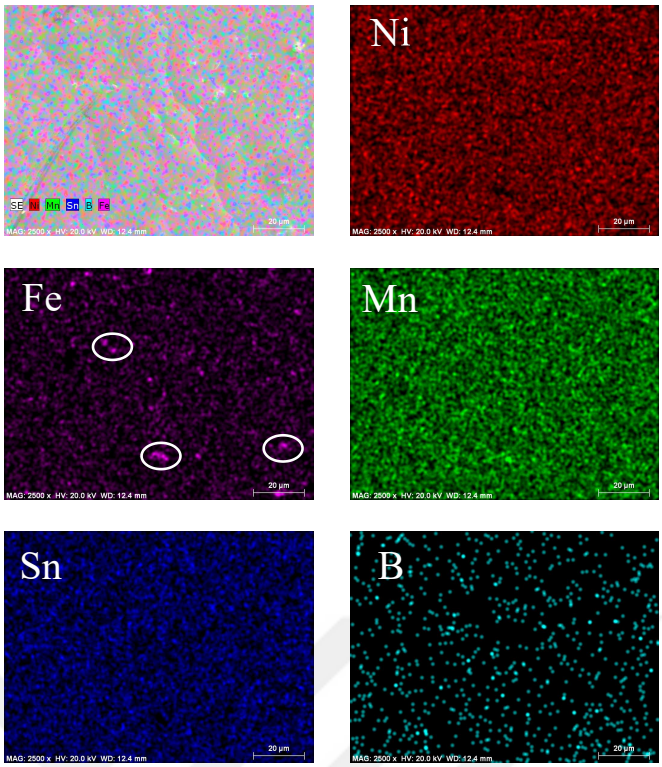


Şekil 4.14. BD1 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri

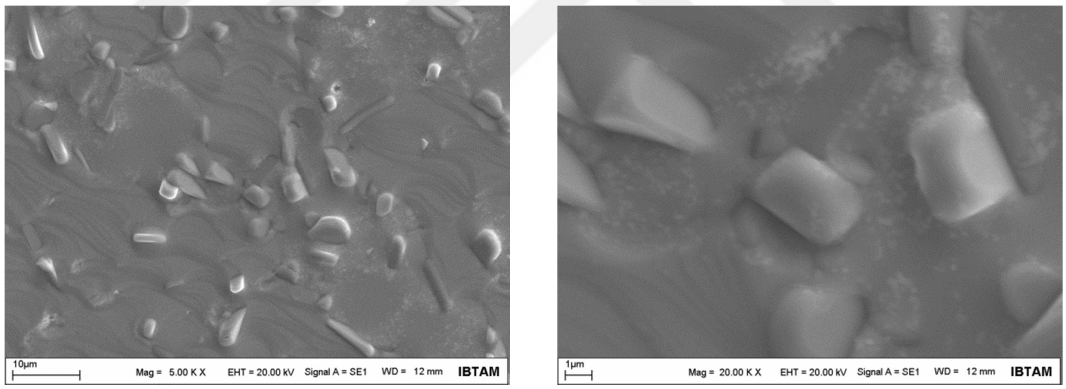


(a) **(b)**

Şekil 4.15. BD3 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.

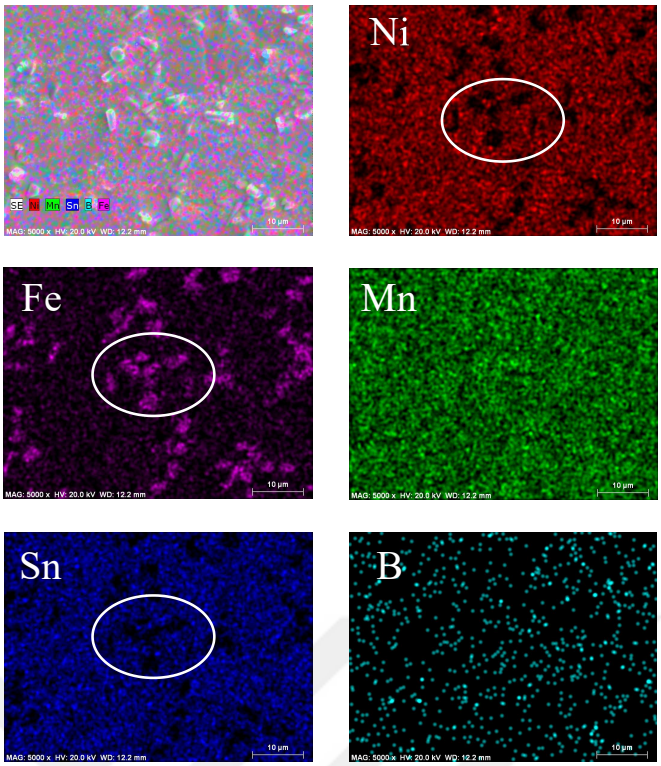


Şekil 4.16. BD3 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.



(a) **(b)**

Şekil 4.17. BD5 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.



Şekil 4.18. BD5 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.

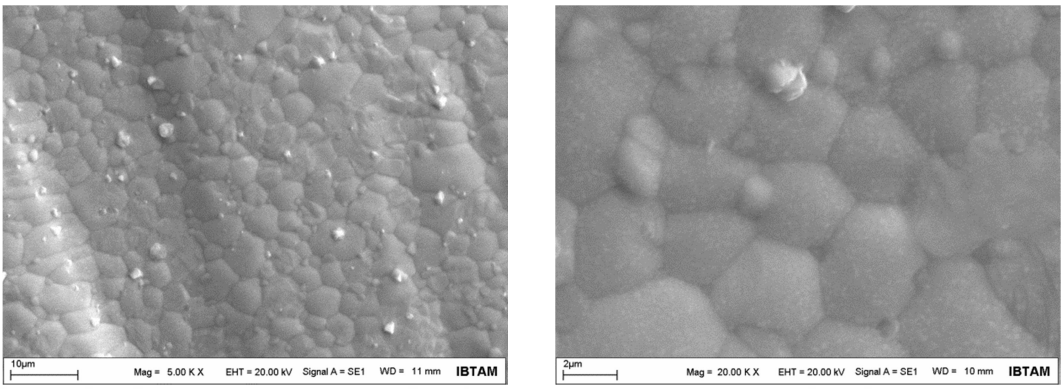
Tablo 4.2. BD1, BD3 ve BD5 numunelerine ait EDX sonuçları ve *e*/*a* değerleri.

Numune Kodu	Ni	Fe	Mn	Sn	B	*e*/*a* (T.)	*e*/*a* (D.)
BD1	47.03	2.39	37.73	12.84	-	7.97	7.90
BD3	44.93	5.20	37.43	12.44	-	7.93	7.88
BD5	43,72	7,42	35,93	12,93	-	7,89	7,85

Tablo 4.2' de BD1, BD3 ve BD5 numunelerine ait EDX sonuçları ve hem teorik hem de deneysel olarak hesaplanmış *e*/*a* oranları verilmiştir. Burada ilginç olan durum; SEM ve elementel haritalama (mapping) görüntüleriyle uyumlu olarak tüm numunelerin yüzeyinde Fe konsantrasyonunun başlangıç kompozisyonundaki değerlerinden fazla olmasıdır. Fe konsantrasyonunun artmasıyla hem teorik hem de deneysel *e*/*a* değerinin azaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle martensit faz geçiş sıcaklığının düşmesi beklenmektedir.

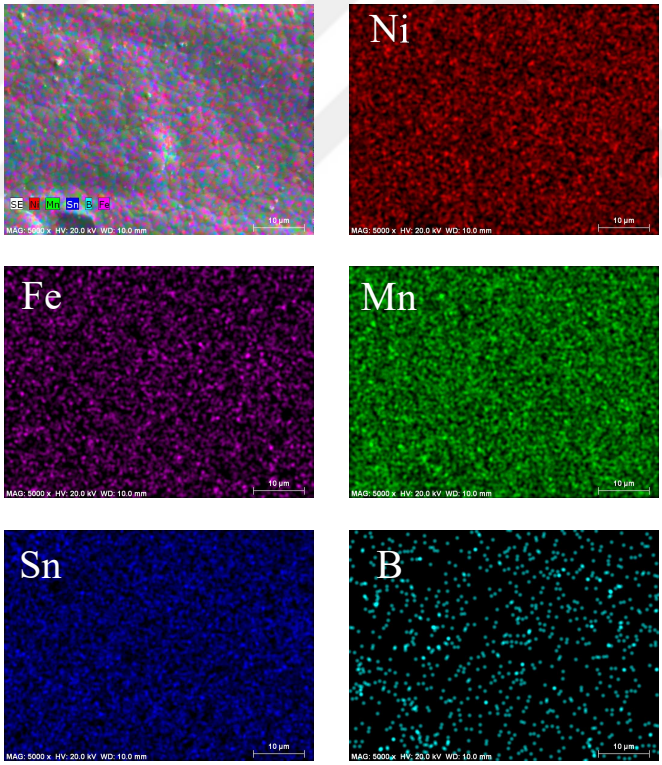
Şekil 4.19 ve şekil 4.20' de şerit (ribbon) formunda üretilen RD1 numunesine ait sırasıyla SEM ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri verilmiştir. Külçe numunelere kıyasla RD1 numunesinin oldukça belirgin bir şekilde tanecikli yapıda

olduğu görülmüştür (şekil 4.19). Taneciklerin büyüklükleri ortalama 3 µm civarındadır. Elementel haritalama (mapping) görüntüleri numunenin elementel olarak homojen bir yüzey yapısına sahip olduğunu ortaya koymaktadır (şekil 4.20).



(a) **(b)**

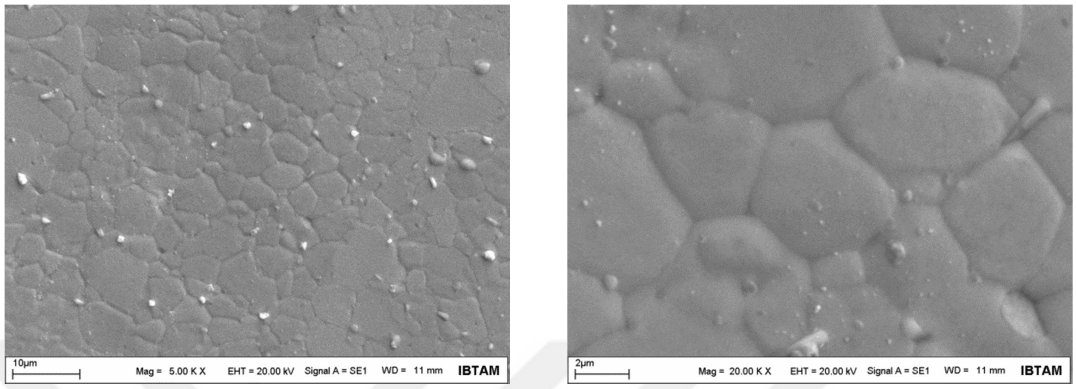
Şekil 4.19. RD1 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.



Şekil 4.20. RD1 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.

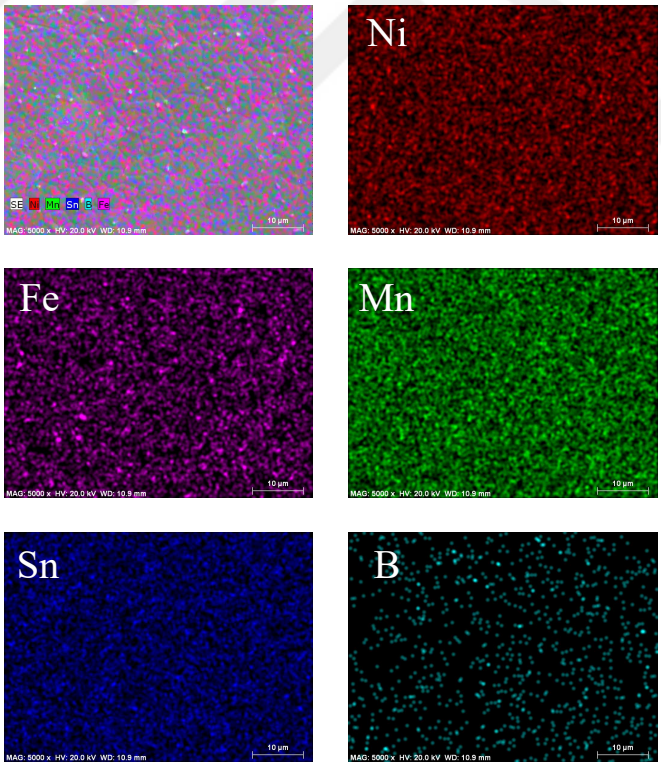
RD3 numunesinin SEM ve elementel haritalama (mapping) sonuçları sırasıyla şekil 4.21 ve şekil 4.22' de gösterilmiştir. RD3 şeridinin (ribbon) yüzeyi tanecikli yapıdan oluşmakta ve tanecik büyüklüğü ortalama 5 µm civarındadır (şekil

4.21). Fe oranının artmasıyla tane büyüklüğü artmıştır. Ayrıca Fe oranın artmasıyla külçe numunelerde olduğu gibi yüzeyde bazı bölgelerde Fe bakımından zengin bölgeler bulunmaktadır (şekil 4.22). Yine aynı bölgelerde Ni ve Sn konsantrasyonunun düşük olduğu saptanmıştır.



(a) **(b)**

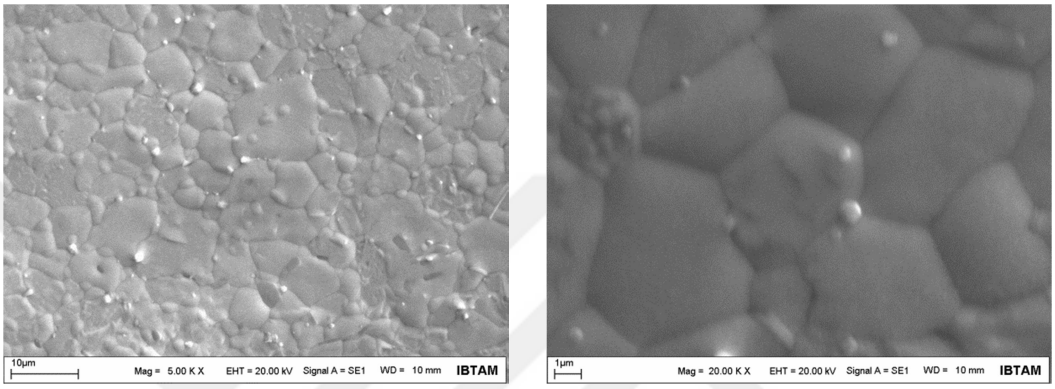
Şekil 4.21. RD3 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.



Şekil 4.22. RD3 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.

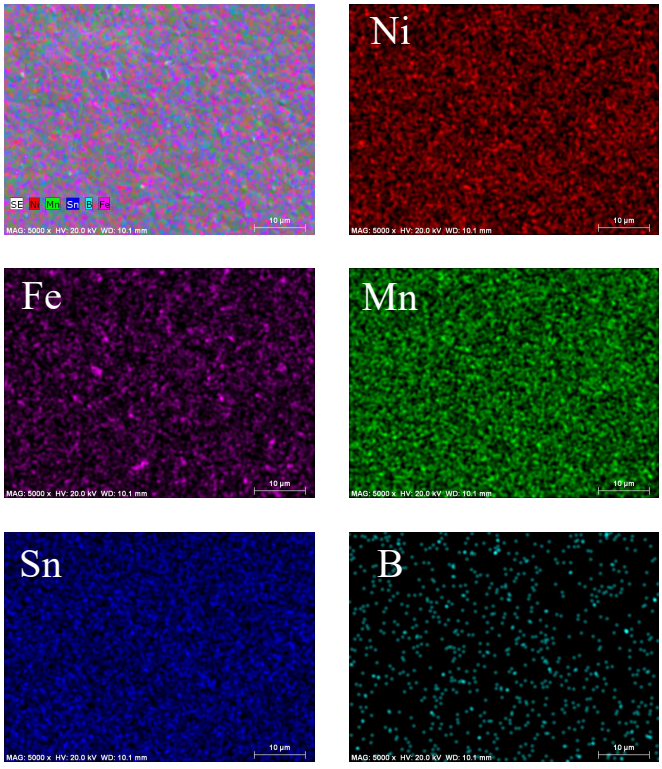
RD5 numunesinin SEM ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri sırasıyla şekil 4.23 ve şekil 4.24' de gösterilmektedir. Şekil 4.23' den görüldüğü gibi RD5

şeridi (ribbon) tanecikli yüzey yapısından oluşmaktadır. Tanecik büyüklükleri ortalama 5 µm civarındadır ki bu değer RD3 numunesinde elde edilen tanecik büyüklüğüne oldukça yakındır. Elementel haritalama (mapping) görüntüleri yüzeydeki bazı küçük taneciklerin Fe bakımından oldukça zengin olduğunu göstermektedir, şekil 4.24. Aynı bölgelerde BD5 külçe numunesinde olduğu gibi Ni ve Sn elementlerinin bulunmadığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan sisteme katkılanan Fe içeriğinin bir kısmının numunenin yüzeyinde toplandığı söylenilebilir.



(a) **(b)**

Şekil 4.23. RD5 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.



Şekil 4.24. RD5 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.

Tablo 4.3' de RD1, RD3 ve RD5 numunelerinin EDX sonuçları ve hem teorik hem de deneysel olarak hesaplanmış *e*/*a* oranları verilmiştir. Elde edilen EDX sonuçlarından Fe konsantrasyonunun başlangıç değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun Fe' nin bir kısmının numunenin yüzeyinde toplanmasından kaynaklandığına inanmaktayız. Ayrıca hem teorik hem de deneysel *e*/*a* değerlerinin sistemli bir şekilde azalması martensit dönüşüm sıcaklığının Ni yerine Fe katkılama oranına bağlı olarak azalacağı sonucuna ulaşmamızı sağlar.

Tablo 4.3. RD1, RD3 ve RD5 numunelerine ait EDX sonuçları ve e/a değerleri

Numune Kodu	Ni	Fe	Mn	Sn	B	*e*/*a* (T.)	*e*/*a* (D.)
RD1	47.28	2.93	36.63	13.16	-	7.97	7.90
RD3	43.17	4.82	38.43	13.59	-	7.93	7.79
RD5	41.03	7.29	38.02	13.65	-	7.89	7.75

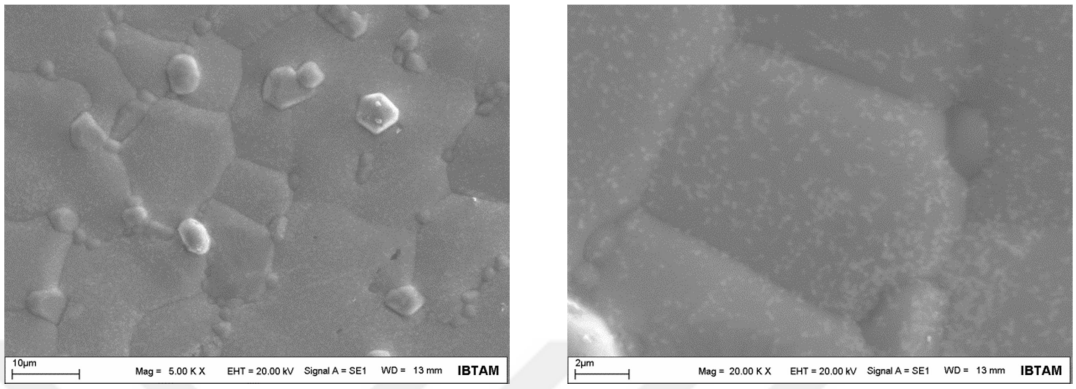
4.2.3. $Ni_{50-y}Co_yMn_{38}\ Sn_{12}+B_x$ (y=1, 3, 5) Alaşımlarının SEM-EDX Analizleri

Şekil 4.25 ve şekil 4.26' da BK1 numunesine ait SEM ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri gösterilmektedir. Önceki bölümlerde verilen külçe numunelerin aksine Co katkılanmış BK1 numunesi tanecikli yapıdan oluşmaktadır, şekil 4.25. Numunenin yüzeyinde farklı büyüklüklerde taneciklerin olduğu görülmüştür. Elementel haritalama (mapping) sonuçları yüzeyde oluşan küçük taneciklerde Co konsantrasyonun diğer bölgelere kıyasla daha fazla olduğunu ortaya koymaktadır, şekil 4.26. Ayrıca, Sn yoğunluğunun bazı bölgeler için farklı olduğu görülmektedir.

Şekil 4.27 ve şekil 4.28' de BK3 numunesinin SEM ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri verilmiştir. BK1 numunesinde olduğu gibi bu numunede de yüzey tanecikli yapıdan oluşmuştur, şekil 4.27. Elementel haritalama (mapping) sonucundan elde edilen sonuçlar, yüzeydeki küçük taneciklerin Co bakımından diğer bölgelere göre bir miktar daha zengin olduğunu ortaya koymaktadır. Buradan Co' ın çok az da olsa bir kısmının $L2_1$ yapısına girmediğini sonucuna ulaşmaktayız.

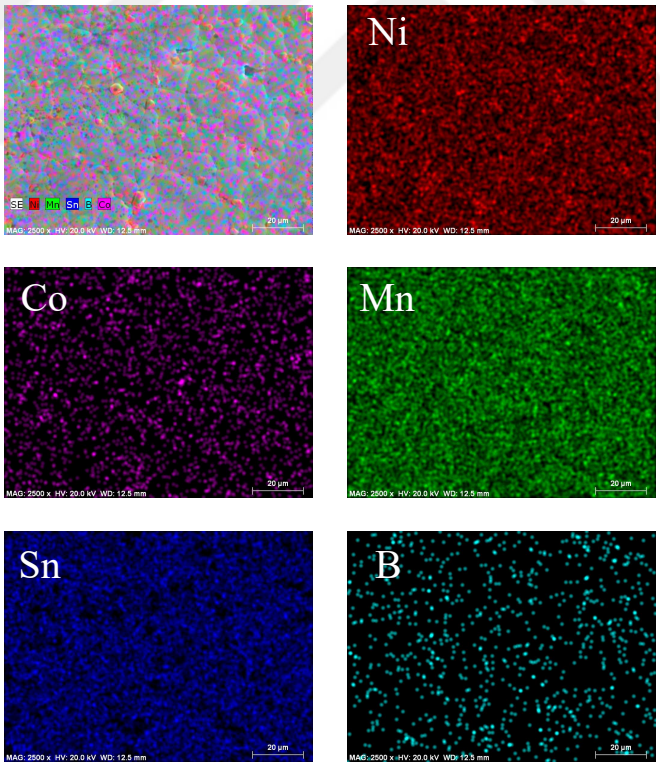
BK5 numunesinin SEM görüntüleri incelendiğinde (şekil 4.29) yüzeyin BK1 ve BK3 numunelerinin aksine tanecikli bir yapıya sahip olmadığı görülmektedir. Ancak, BK1 ve BK3 numunelerinin yüzeyinde bulunan Co bakımından daha zengin

tanecikler BK5 numunesinde de bulunmaktadır (Şekil 4.30). Katklılanan Co' ın oranına bağlı olarak Co' ın bir kısmının yüzeyde biriktiği söylenebilir. Bununla birlikte, Fe katkılanmış külçe numunelerle (BD1, BD3 ve BD5) kıyaslandığında yüzeydeki bu safsızlıkların daha düşük miktarda olduğu görülmektedir.

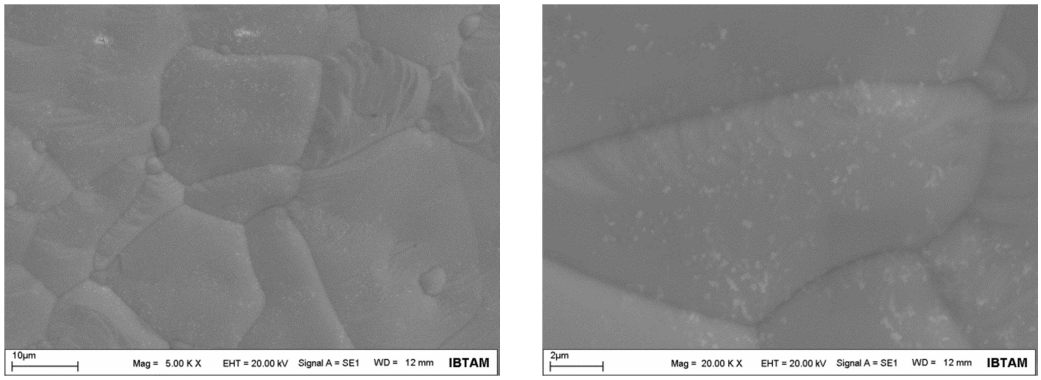


(a) **(b)**

Şekil 4.25. BK1 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.

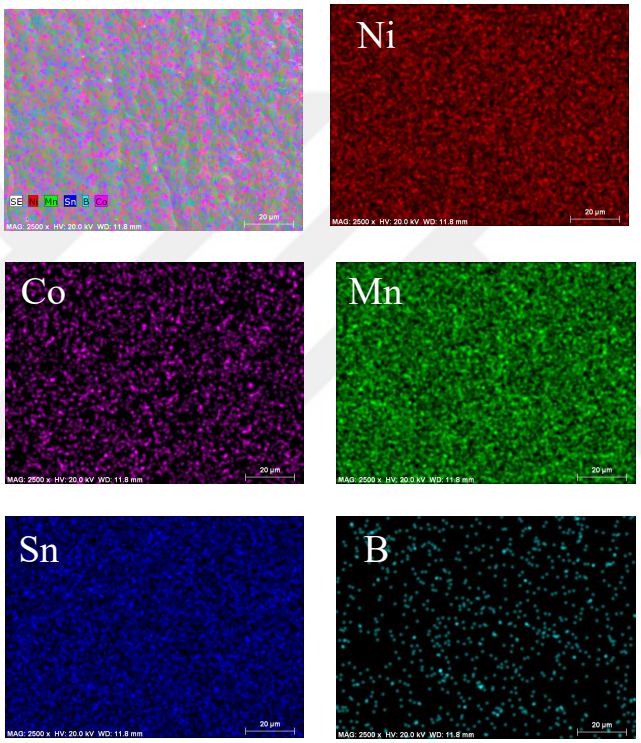


Şekil 4.26. BK1 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.

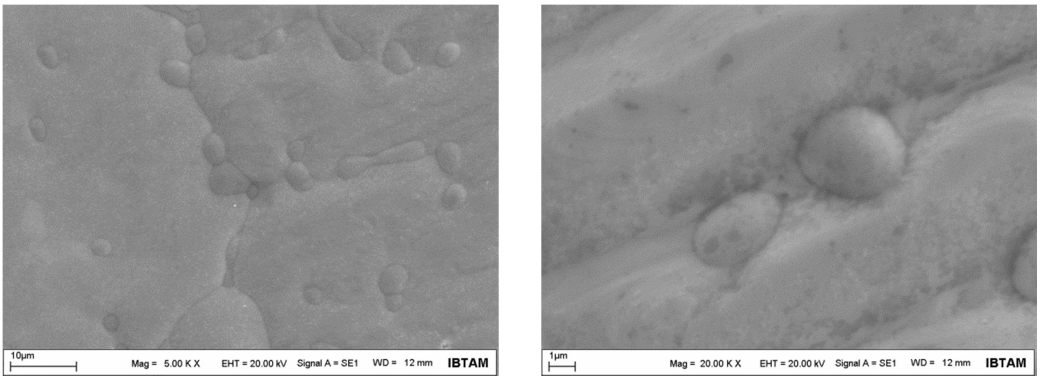


(a) **(b)**

Şekil 4.27. BK3 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.

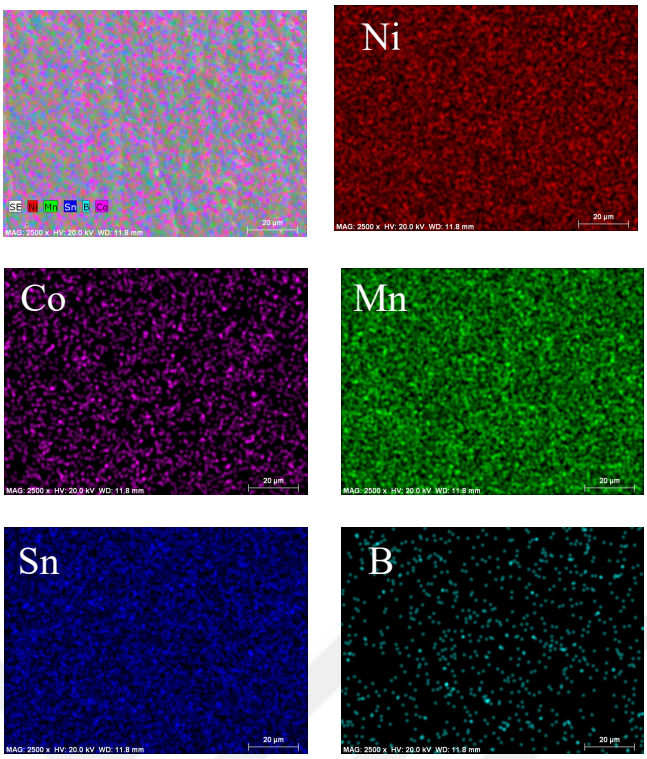


Şekil 4.28. BK3 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.



(a) **(b)**

Şekil 4.29. BK5 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.



Şekil 4.30. BK5 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.

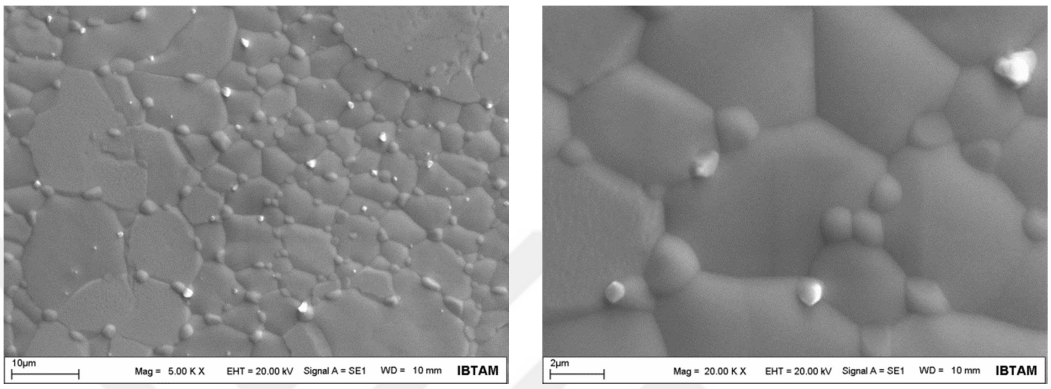
Tablo 4.4' de BK1, BK3 ve BK5 numunelerinin EDX sonuçları ve hem teorik hem de deneysel olarak hesaplanmış *e*/*a* oranları verilmiştir. Bu serideki numunelerde Ni ve yerine katkılanan Co atomlarının oranlarının teorik değerlere oldukça yakın oldukları görülmektedir. Deneysel elde edilen Sn oranının başlangıç kompozisyonundaki Sn oranından bir miktar fazla olması deneysel *e*/*a* değerinin de teorik *e*/*a* değerinden daha düşük olmasına yol açmıştır. Buna rağmen Co miktarının artmasıyla *e*/*a* oranı sistemli bir şekilde azalmıştır bu da martensit faz geçiş sıcaklığının Co miktarının artmasıyla azaldığını göstermektedir.

Tablo 4.4. BK1, BK3 ve BK5 numunelerine ait EDX sonuçları ve *e*/*a* değerleri.

Numune Kodu	Ni	Co	Mn	Sn	B	*e*/*a* (T.)	*e*/*a* (D.)
BK1	49.25	1.14	35.83	13.77	-	7.98	7.93
BK3	47.36	3.04	36.07	13.53	-	7.96	7.92
BK5	45.13	5.21	36.44	13.22	-	7.94	7.91

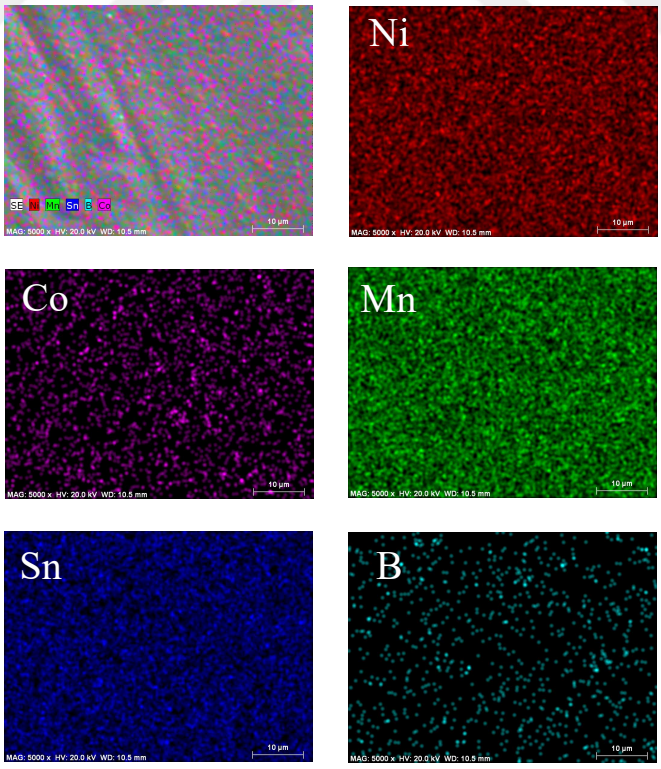
Şerit formunda hazırlanmış Co katkılı RK1 numunesi diğer şerit numunelerde olduğu gibi tanecikli yüzey yapısına sahiptir (şekil 4.31). Tanecik büyüklüğünün 5-6

µm arasında olduğu saptanmıştır. Yine Co katkılanmış külçe numunelerde (BK1, BK3 ve BK5) olduğu gibi yüzeyde küçük tanecikler bulunmaktadır. Elementel haritalama (mapping) (şekil 4.32) sonuçlarından Co bakımından zengin oldukları belirlenen bu tanecikler, ana yapıya ait olan büyük taneciklerin tane sınırlarında konumlanmışlardır. Diğer numunelerde olduğu gibi küçük taneciklerin daha az Sn içerdikleri belirlenmiştir.



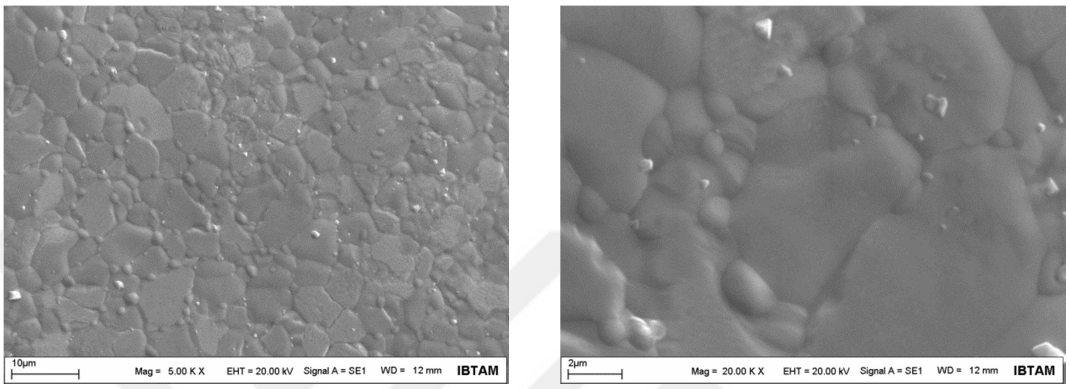
(a) **(b)**

Şekil 4.31. RK1 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.



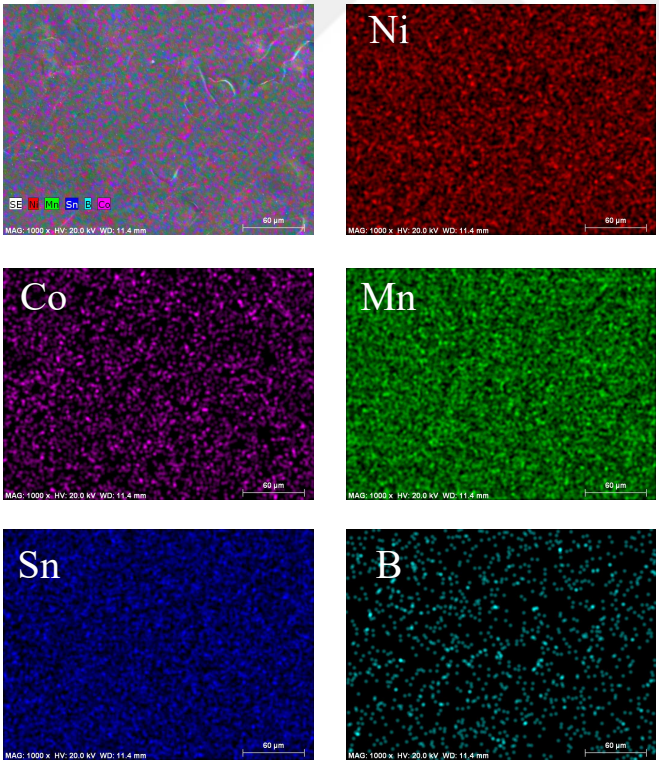
Şekil 4.32. RK1 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.

Şekil 4.33 ve şekil 4.34' de RK3 numunesinin sırasıyla SEM ve elementel haritalama (mapping) sonuçları verilmiştir. RK1 numunesinde olduğu gibi RK3 numunesinde de 5-6 µm civarındaki tanecikler oluşmuştur (şekil 4.33). Tane sınırlarında Co bakımından daha zengin olan küçük tanecikler bulunmaktadır. Elementel haritalama sonuçları Co miktarının artırılmasının bu taneciklerde bulunan Co miktarının da artmasına neden olduğunu ortaya koymaktadır (şekil 4.34).



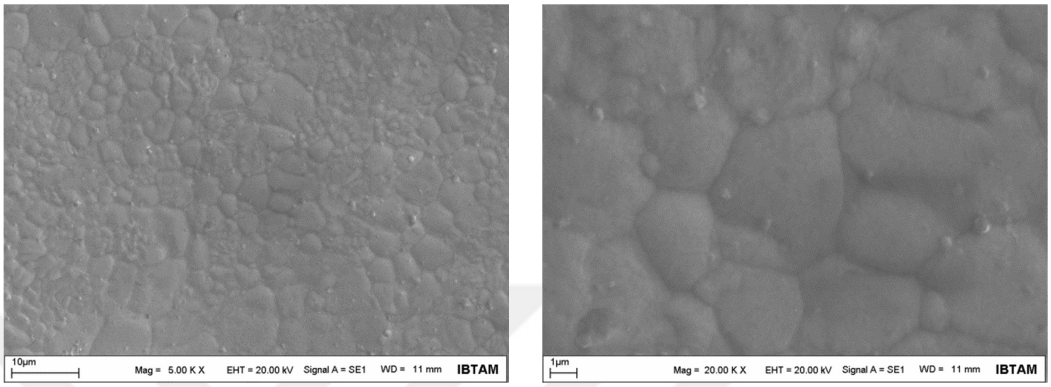
(a) **(b)**

Şekil 4.33. RK3 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.



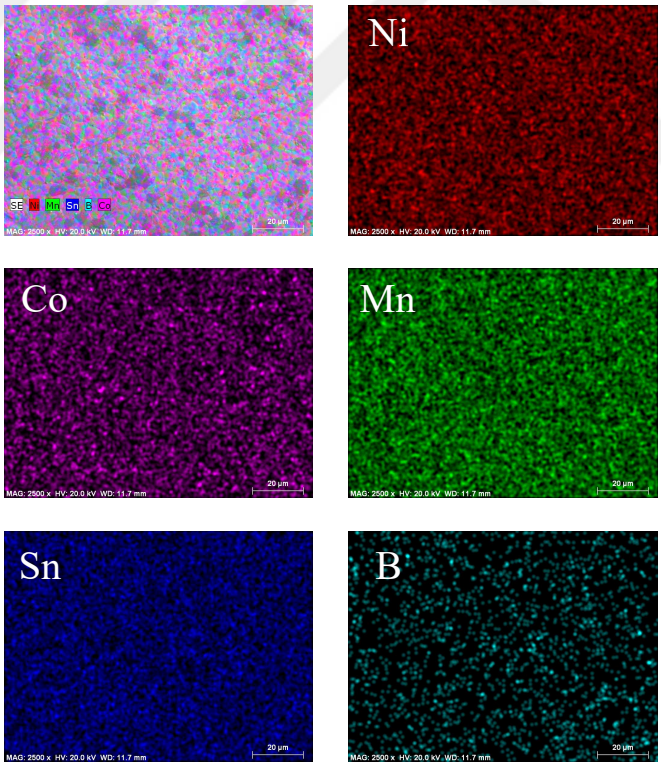
Şekil 4.34. RK3 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.

RK5 numunesinde yüzeydeki tanecikler RK1 ve RK3 numunelerine kıyasla daha küçüktürler (şekil 4.35). Buna karşılık tane sınırlarında bulunan Co bakımından daha zengin olan küçük taneciklerin sayısında belirgin bir azalma söz konusudur. Buna bağlı olarak elementel haritalama (mapping) sonuçları yüzeydeki element dağılımının daha homojen olduğunu göstermektedir (şekil 4.36).



(a) **(b)**

Şekil 4.35. RK5 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.



Şekil 4.36. RK5 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.

Tablo 4.5' de RK1, RK3 ve RK5 numunelerinin EDX sonuçları ve hem teorik hem de deneysel olarak hesaplanmış *e*/*a* oranları sunulmaktadır. Tablo' dan da

görüleceği üzere Ni ve yerine katkılanan Co miktarlarının teorik değerlere oldukça yakındır. Deney sonuçlarından elde edilen Sn miktarının başlangıç kompozisyonundaki Sn miktarından bir miktar fazla olması nedeniyle deneysel sonuçlara göre hesaplanan *e*/*a* değerinin teorik değerlerden daha küçük olmasında yol açmıştır. Ancak, hem teorik hem de deneysel *e*/*a* değerleri Co miktarının artmasıyla azalmıştır. Ayrıca Mn oranının teorik değerlere oldukça yakın olması B katkılamasının Ni-Mn-Sn alaşımlarının kronik problemi olan Mn buharlaşmasını ciddi oranda engellediğini açıkça göstermektedir.

Tablo 4.5. RK1, RK3 ve RK5 numunelerine ait EDX sonuçları ve *e*/*a* değerleri.

Numune Kodu	Ni	Co	Mn	Sn	B	*e*/*a* (T.)	*e*/*a* (D.)
RK1	47.78	1.44	37.69	13.09	-	7.98	7.92
RK3	46.35	3.21	37.13	13.30	-	7.96	7.90
RK5	45.04	4.69	36.88	13.39	-	7.94	7.89

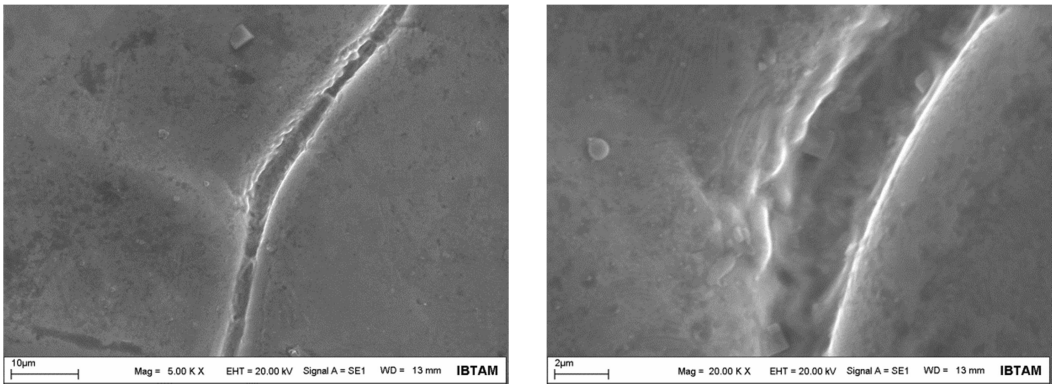
4.2.4. $Ni_{50-y}Cu_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Alaşımlarının SEM-EDX Analizleri

Şekil 4.37 ve şekil 4.38' de BB1 numunesine ait SEM ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri verilmiştir. Özellikle Cu katkılı külçe numunelerin yüzeylerinde çatlakların oluştuğu görülmüştür. BB1 numunesinde bu çatlakların kenarlarından tanecikler oluşmaya başlamıştır (şekil 4.37). Fakat bu tanecikler çok küçük boyuttadır ve sadece çatlakların kenarları ile sınırlı bir bölgededirler. Elementel haritalama (mapping) görüntülerinde yüzeyde şekil 4.38' de beyaz daire içine alınmış homojen olmayan bölgeler tespit edilmiştir (şekil 4.38). Bu bölgede Sn konsatrasyonunun diğer bölgelere göre oldukça az olduğu tespit edilmiştir.

BB3 numunesinin SEM sonuçlarından (şekil 4.39) çatlakların kenarında bulunan taneciklerin Cu miktarının artmasıyla arttığını göstermiştir. Elementel haritalama (mapping) fotoğraflarında ise çatlak bölgeleri açıkça görülmektedir (şekil 4.40). Diğer bölgelerde ise homojen bir dağılım söz konusudur.

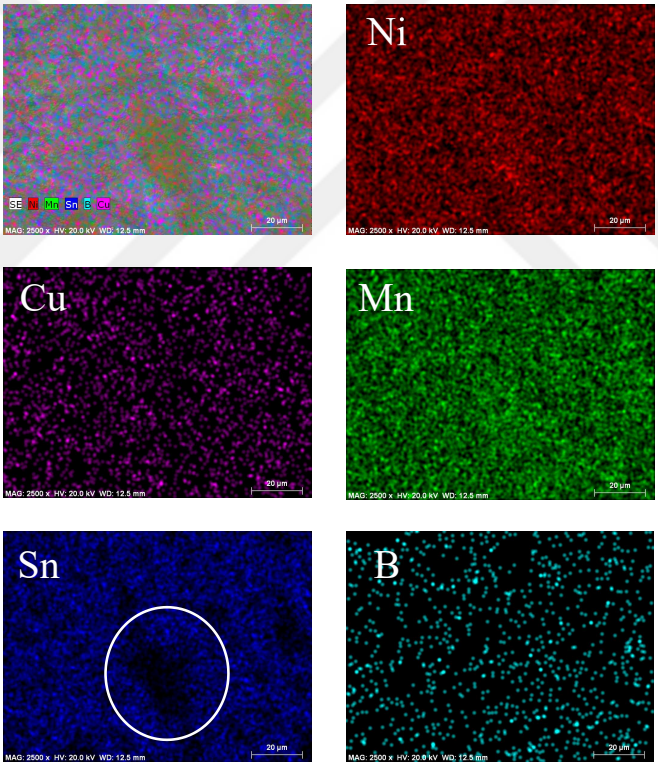
BB5 numunesi morfolojik olarak BB3 numunesi ile oldukça benzer özellikler sergilemektedir (şekil 4.41). Cu oranın artmasıyla çatlakların kenarlarında oluşan tanecikler bir miktar daha büyümüş ve daha fazla bölgeye yayılmıştır. Çatlak

bölgelerde sayım alınmadığından dolayı bu bölgeler elementel haritalama (mapping) görüntülerinde boşluk şeklinde ortaya çıkmaktadır (şekil 4.42).

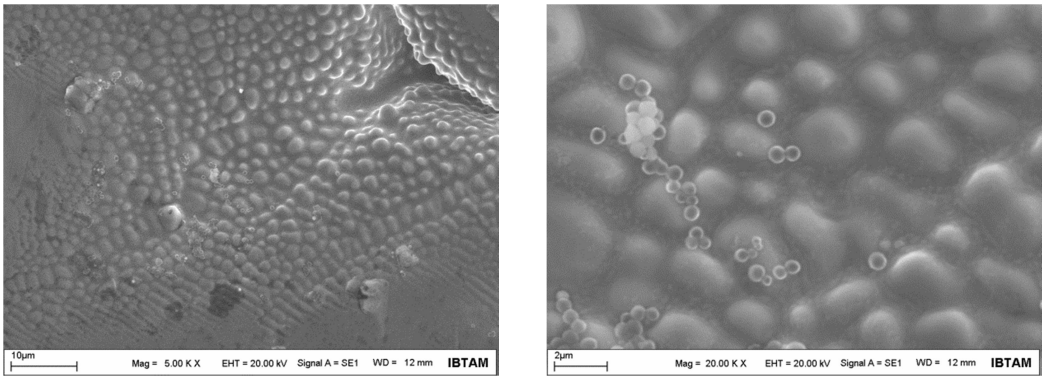


(a) **(b)**

Şekil 4.37. BB1 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.

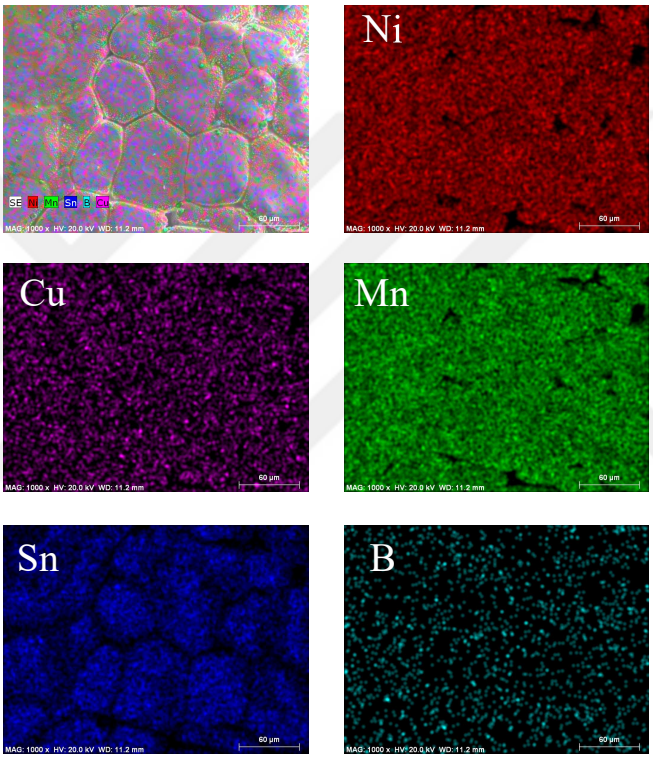


Şekil 4.38. BB1 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.

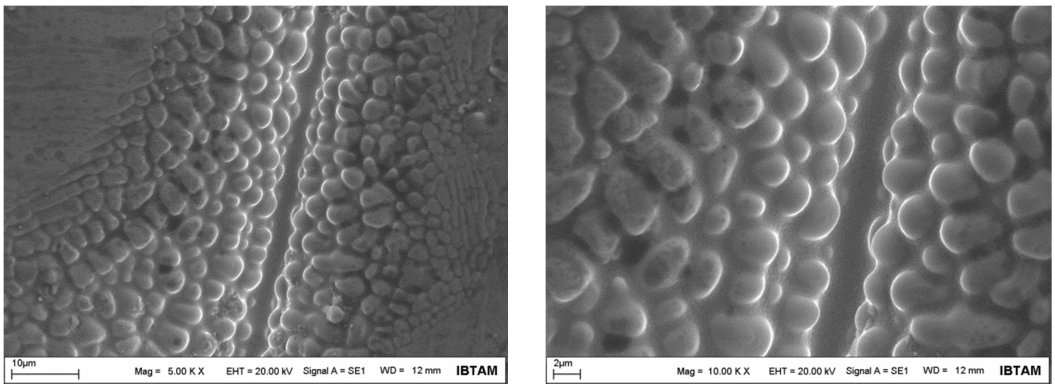


(a) **(b)**

Şekil 4.39. BB3 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.

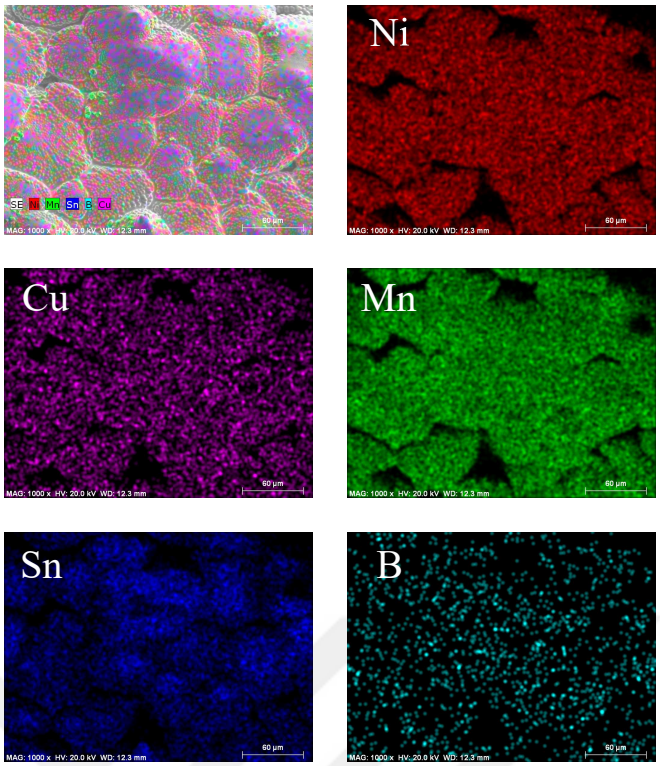


Şekil 4.40. BB3 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.



(a) **(b)**

Şekil 4.41. BB5 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 10 k× büyütmede SEM resimleri.



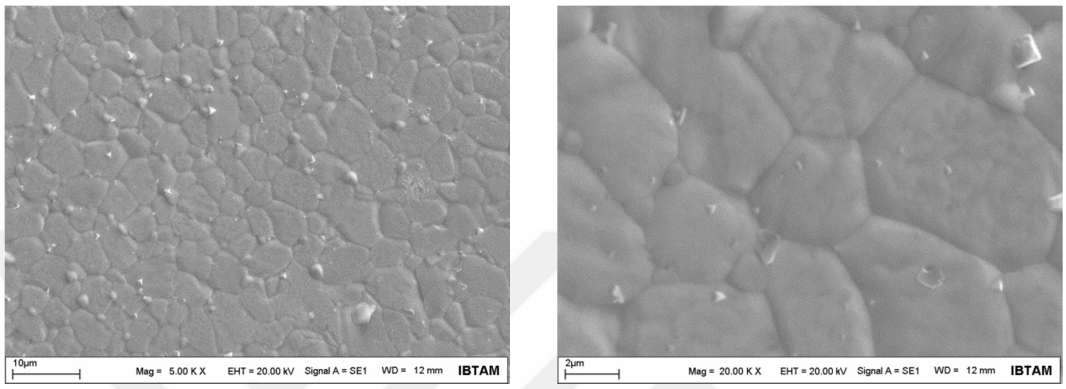
Şekil 4.42. BB5 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.

Tablo 4.6. BB1, BB3 ve BB5 numunelerine ait EDX sonuçları ve *e*/*a* değerleri.

Numune Kodu	Ni	Cu	Mn	Sn	B	*e*/*a* (T.)	*e*/*a* (D.)
BB1	47.21	1.21	37.89	13.09	-	8.00	7.94
BB3	45.74	3.34	36.98	13.94	-	8.01	7.93
BB5	42.64	4.95	37.32	15.09	-	8.03	7.87

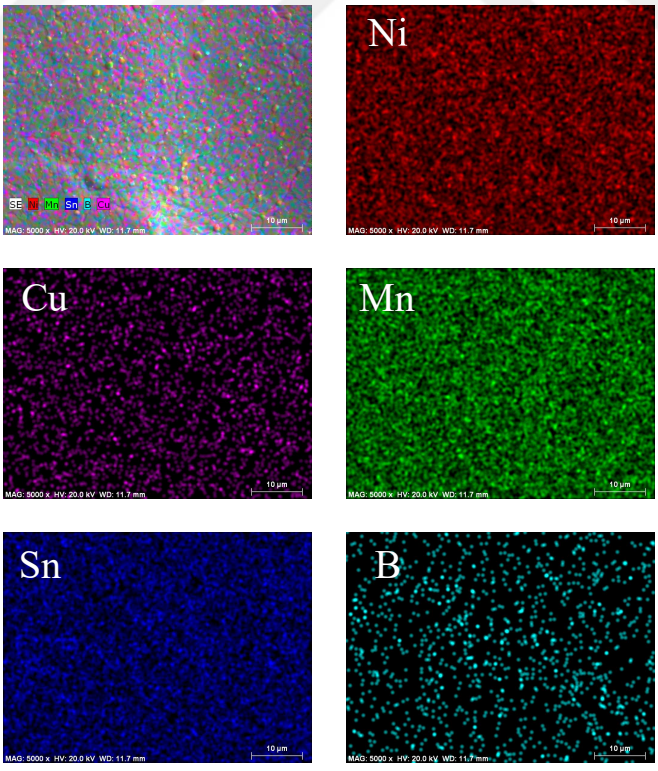
BB1, BB3 ve BB5 numunelerinin EDX sonuçları ve *e*/*a* oranları tablo 4.6' da verilmiştir. Cu oranı bütün numunelerde teorik değerlere oldukça yakındır. Ancak, özellikle BB5 numunesinde Ni miktarı olması gereken değerden azdır. Aynı zamanda deneysel olarak elde edilen sonuçlarda Sn oranının ise yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum *e*/*a* oranın teorik olarak artmasına rağmen deneysel verilerden hesaplandığında azalmasına neden olmaktadır. Cu' un valans elektron sayısı Ni' in valans elektron sayısından yüksek olduğundan Ni yerine Cu katkılaması ile martensit faz geçiş sıcaklığının artması beklenmektedir. Ancak deneysel olarak elde edilen *e*/*a* oranının azalması martensitik faz geçiş sıcaklığının azalması anlamına gelmektedir.

Şekil 4.43 ve şekil 4.44' de şerit (ribbon) formunda hazırlanmış RB1 numunesine ait SEM ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri gösterilmiştir. Diğer şerit numunelerde olduğu gibi RB1' de tanecikli yapıdadır (şekil 4.43). Taneciklerin büyüklükleri ~4-5 µm civarındadır. Elementel haritalama (mapping) görüntüleri yüzeydeki atomik dağılımın homojen olduğunu göstermektedir (şekil 4.44).

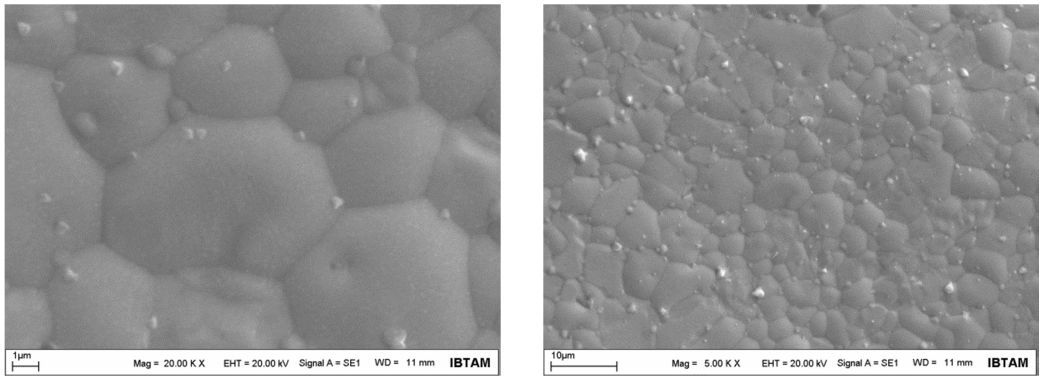


(a) **(b)**

Şekil 4.43. RB1 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.

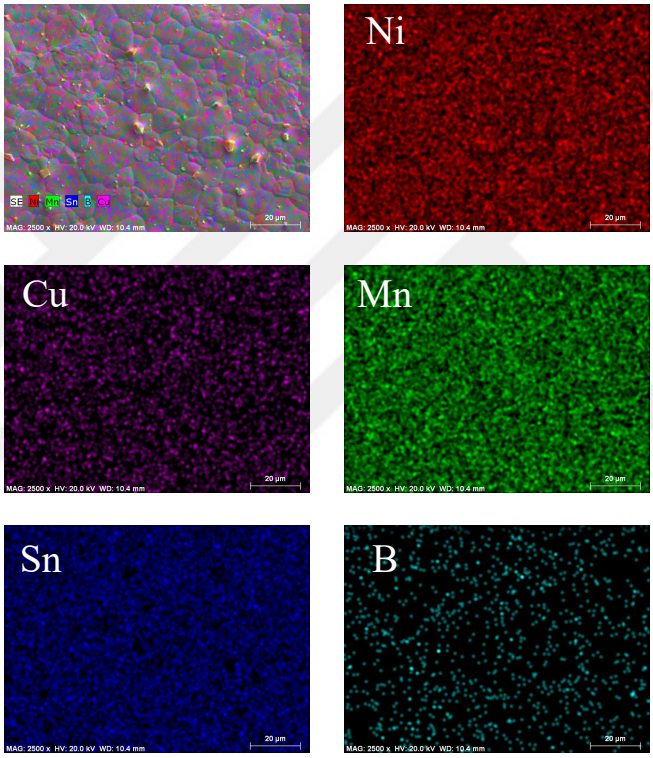


Şekil 4.44. RB1 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri

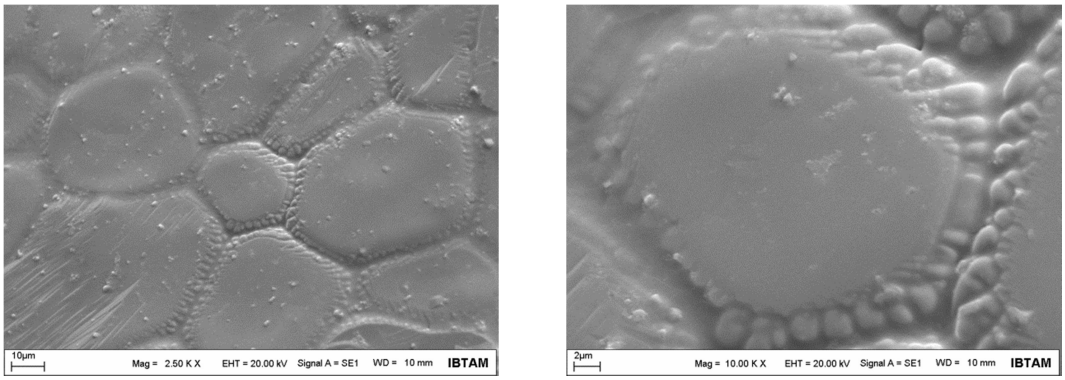


(a) **(b)**

Şekil 4.45. RB3 numunesine ait **(a)** 5 k× ve **(b)** 20 k× büyütmede SEM resimleri.

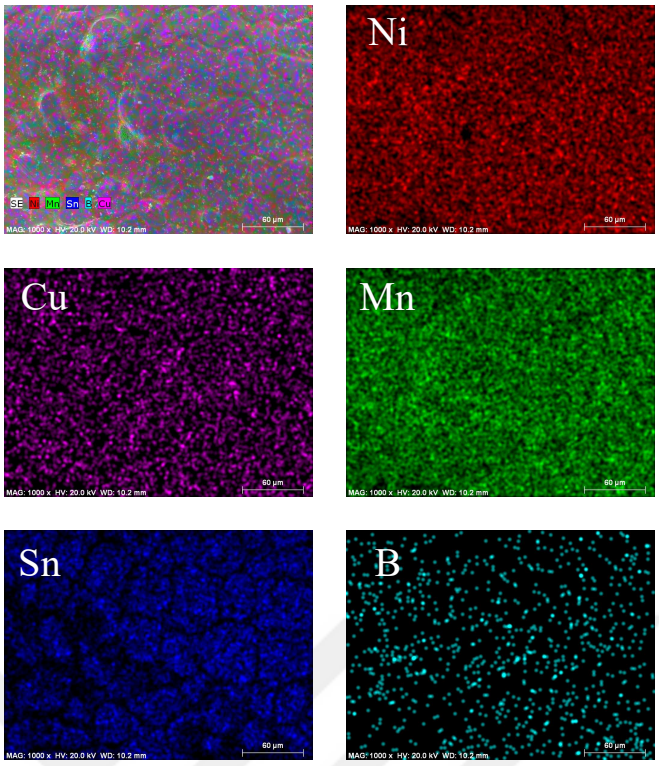


Şekil 4.46. RB3 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.



(a) **(b)**

Şekil 4.47. RB5 numunesine ait **(a)** 2.5 k× ve **(b)** 10 k× büyütmede SEM resimleri.



Şekil 4.48. RB5 numunesine ait elementel haritalama (mapping) görüntüleri.

RB3 numunesi RB1 numunesiyle oldukça benzer morfolojik özellik sergilemiştir (şekil 4.45). İki numune arasında belirgin bir fark bulunmamaktadır. Tanecik boyutlarının ~4-5 µm civarında bulunduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra elementel haritalama (mapping) görüntüleri yüzeyin homojen bir dağılıma sahip olduğunu ortaya koymaktadır (şekil 4.46).

RB5 numunesi diğer numunelere kıyasla çok daha büyük taneciklere sahip olduğundan dolayı tanecik sınırlarını daha iyi inceleyebilmek için daha küçük büyütmelerdeki (2500 ve 10000) SEM resimleri kullanılmıştır (Şekil 4.47). Yaklaşık 40—50 µm arasındaki büyük taneciklerin tane sınırlarında küçük taneciklerin olduğu tespit edilmiştir. Küçük taneciklerin olduğu bu kısımlarda elementel haritalama (mapping) görüntülerine göre Sn konsantrasyonun az olduğu belirlenmiştir (şekil 4.48).

Tablo 4.7' de RB1, RB3 ve RB5 numunelerine ait EDX sonuçları ile *e*/*a* değerleri listelenmiştir. Elde edilen veriler Cu oranın başlangıç kompozisyondaki değerine yakın olduğunu göstermektedir. Buna karşılık Ni oranı başlangıç kompozisyondaki değerinden olması gerekenden az iken Sn oranı ise daha fazladır. Teorik hesaplamalarda Ni yerine yapılan Cu katkılaması ile *e*/*a* oranının artar. Yukarıda değinildiği gibi *e*/*a* oranının artması ile martensit faz geçiş sıcaklığının

artması beklenmektedir. Ancak, Cu katkılı külçe numunelerinde (BB1, BB3 ve BB5) olduğu gibi elde edilen deneysel *e*/*a* değerlerinin azalmasından dolayı elde edilen deneysel olarak martensit faz geçiş sıcaklığının azalması beklenmektedir.

Tablo 4.7. RB1, RB3 ve RB5 numunelerine ait EDX sonuçları ve *e*/*a* değerleri.

Numune Kodu	Ni	Cu	Mn	Sn	B	*e*/*a* (T.)	*e*/*a* (D.)
RB1	47.51	1.26	37.76	13.47	-	8.00	7.92
RB3	45.20	3.14	37.78	13.88	-	8.01	7.91
RB5	42.04	5.50	37.87	14.68	-	8.03	7.89

4.3. Elektriksel Özellikler

4.3.1. $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}+B_x$ Alaşımlarının Elektriksel Özellikleri

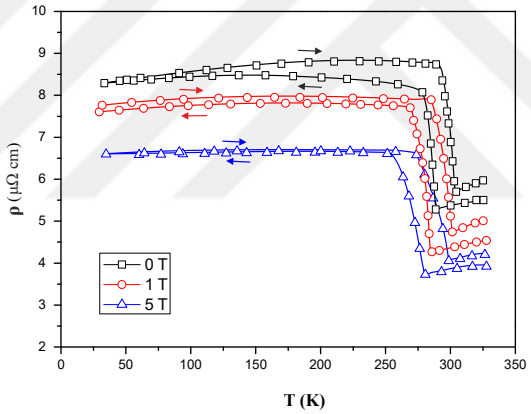
Martensit faz dönüşümünü belirlemek için etkin olarak kullanılan yöntemlerden birisi de özdirenç-sıcaklık (ρ-T) ölçümüdür. Östenit fazdaki şekil hatırlamalı alaşım soğutularak martensit faza geçirildiğinde klasik metalik davranışın aksine elektriksel direncinde sıçrama (jump like) şeklinde keskin bir artış gözlenir. Östenit fazdan martensit faza geçerken elektriksel dirençte gözlenen bu keskin artış temelde iki sebepten kaynaklanır: Birincisi martensit fazın östenit faza göre daha düzensiz kristal simetrisine sahip olmasıdır. İkincisi ise matensit faza geçerken oluşan ikiz varyantların arasında ortaya çıkan sınırlardan iletim elektronların saçılmasıdır. Bu iki faktör elektriksel iletimin önünde engel oluştururlar ve bu nedenle östenit fazdan martensit faza geçişte direnç değerinde keskin bir artış meydana gelir.

Martensitik dönüşümün en dikkat çekici özelliklerinden birisi de hem ısıtılarak hem de soğutularak alınan ölçümlerde bir termal histeresizin oluşmasıdır. Faz dönüşümü bölgesinde oluşan termal histeresiz faz sınırlarının hareketi (phase boundary motion) sırasında yaptıkları sürtünmeden kaynaklanmaktadır [123].

Şekil 4.48' de katkısız, külçe (bulk) formunda üretilen BS numunesinin 0, 1 ve 5 T altındaki ρ-T ölçüm sonuçları verilmiştir. Elde edilen eğriler numunenin martensit faz dönüşümüne uğradığını göstermektedir. Ayrıca, manyetik alanın artırılmasıyla hem faz geçiş sıcaklığında hem de direnç değerinde azalma olmuştur. Sıcaklığın dışında manyetik alan da numuneye ekstra bir enerji kazandırdığından dolayı faz geçiş sıcaklığını düşürmesi beklenmektedir. Ferromanyetik materyallerde manyetik alanın uygulamasıyla oluşan direnç değerindeki azalma Kataoka tarafından *s-d* modeli ile hesaplanmıştır. Bu model *s*-iletim elektronlarının lokalize olmuş *d* spinleri tarafından saçılması prensibine dayanmaktadır [124-126].

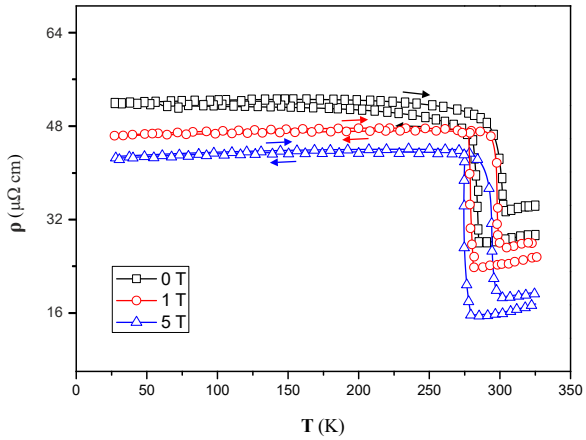
Martensit fazdaki numunelerin ρ-T ölçümündeki dikkate değer bir diğer önemli nokta ise martensit fazda elektriksel direncin neredeyse sıcaklıktan bağımsız olmasıdır. Bu durumu açıklayabilmek için üst kısımda tartışılan martensit dönüşümdeki ani direnç artışına farklı bir bakış açısı ile tekrar yaklaşacak olursak, bu tarz bir ani artışın iki sebebi olabilir. Bunlardan birincisi Fermi seviyesindeki durum yoğunluğunda $(N(E_F))$ oluşabilecek ani bir değişimdir. Literatür çalışmalarında yapılan hesaplamalar $N(E_F)$' in martensit dönüşüm boyunca keskin bir değişime

uğramadığını göstermektedir [127]. Bu nedenle, direnç artışının sebebi olarak ikinci ihtimal faz geçişi esnasında meydana gelen düzensizlik seviyesinin artmasıdır. Östenit faz kübik simetriye sahip olduğu için daha düşük düzensizlik derecesine sahiptir. Üstelik martensit fazda oluşan ikiz sınırları ek bir saçılmaya neden olur. Martensit fazdaki bu saçılmalar o kadar baskındır ki direncin sıcaklığa bağımlılığının zayıf olmasına yol açar. Çünkü fononlar tarafından saçılan elektronların ortalama serbest yolları atomlar arasındaki mesafeye kıyasla önemsizdir [127]. Ayrıca, özellikle BS numunesinin 0 T' da soğutulurken alınan ρ-T ölçümünde ~290 K ile 140 K arasındaki bölgeye odaklanıldığında direncin önce arttığı daha sonra ise yavaşça azaldığı görülmektedir. Bu durum metalik malzemelerin klasik direnç davranışına aykırıdır. Yukarıda bahsedilen bölgede direncin artıyor (290-140 K) arasında olması manyetik homojensizliklerinden (inhomogeneities) saçılmalardan kaynaklandığı litaratürde yer almaktadır [128].



Şekil 4.49. BS numunesinin 0 T, 1 T ve 5 T' da ρ-T grafikleri.

Katkısız, şerit (ribbon) formunda üretilen RS numunesinin ρ-T analiz sonuçları şekil 4.50' de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar şerit (ribbon) formunda hazırlanan numunenin başarılı bir şekilde şekil hatırlama özelliği sergilediğini ortaya koymaktadır. Sonuçlar külçe numune (BS) ile kıyaslandığında oldukça benzerdir. Ancak, elektriksel direncin büyüklüğü göz önüne alındığında şerit numunenin özdirencinin (≈52 μΩ) külçe numunenin (≈ 9μΩ) özdirencinden daha büyük olduğu görülmüştür. Faz geçiş sıcaklığı ve elektriksel direnç değerinin büyüklüğü yukarıda anlatılan teorilerle uyumlu olarak manyetik alan değerinin artırılmasıyla azalmaktadır.



Şekil 4.50. RS numunesinin 0 T, 1 T ve 5 T' da ρ-T grafikleri.

Tez kapsamında yapılan çalışmaların temel amacı; şerit formda üretilen numunelerde manyetik alan kaynaklı martensit faz dönüşümü meydana getirerek, sabit sıcaklıkta sadece manyetik alanın değiştirilmesiyle dikkate değer bir elektriksel direnç farkı elde etmektir. Bu şekilde, manyetik alan sensörleri için uygun şeritler üretilmesi hedeflenmektedir. Bu amaçla direnç değerlerinin keskin bir şekilde değiştiği termal histeresiz bölgesinin içerisinde kalan sıcaklık değerlerinde sıcaklık sabit tutularak manyetik alanın bir fonksiyonu olarak elektriksel direnç ölçümleri (ρ-H) yapılmıştır.

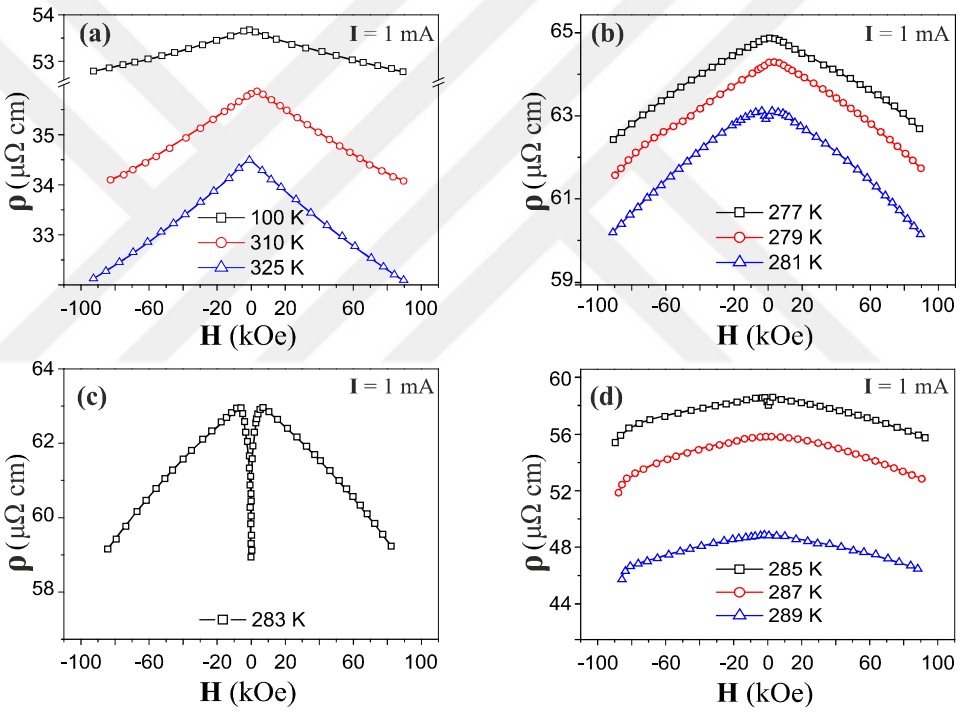
Şerit formundaki RS numunesinin farklı sıcaklıklardaki ρ-H ölçümleri şekil 4.51' de sunulmaktadır. Manyetik alanla direnç değişiminin hangi bölgede daha etkin olduğunu anlayabilmek için RS numunesinde histeresiz bölgesinin üstündeki, altındaki ve içindeki sıcaklıklarda ρ-H ölçümleri yapılarak bütün numuneler için yol haritası belirlenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda alınan ρ-H ölçümleri manyetik alanın fonksiyonu olarak farklı karakterlerde davranış sergilemişlerdir. Martensit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları (M_s ve M_f) arasında kalan 281 K, 283 K ve 285 K' de RS numunesi ferrromanyetik materyallerde yaygın olarak görülen Anormal Hall Etkisi (Anomalous Hall effect) sergilemiştir [129]. Manyetik alanın artırılmasıyla Hall Etkisinden dolayı direnç değerinde azalma olmuştur. Hall direnci;

$$\rho_{xy} = \rho_0 + \rho_H = R_0 B_Z + R_S 4\pi M_Z \qquad (4.1)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki ilk terim Lorentz kuvvetinden kaynaklanan (normal) Hall etkisi, ikinci terim ise anormal Hall etkisini göstermektedir. Anormal Hall

etkisinin özgün sapma (intrinsic deflection), side jump ve Skew saçılması (scattering)' dan kaynaklandığı düşünülmesine rağmen halen tartışmalar sürmektedir [130-133]. Denklem 4.1' de R_0 ve R_S ise sırasıyla Hall Etkisi katsayısı ve Anormal Hall Etkisi katsayılarını temsil etmektedir. Ayrıca, B_Z manyetik alanı ve M_Z ise uygulanan manyetik alana bağlı olarak manyetizasyonu göstermektedir. Standart Metot' u kullanarak faz geçişinin altındaki ve üstündeki bölgelerde her iki terimin katkılarını ayırabilmek mümkündür [134]. Ancak, bu tez kapsamında yapılan çalışmada termal histeresiz bölgesinde hem martensit faz hem de östenit fazın olmasından dolayı hangi terimin ne kadar katkı yaptığını Standart Metot' u kullanarak belirlemek karmaşık bir hal almaktadır.

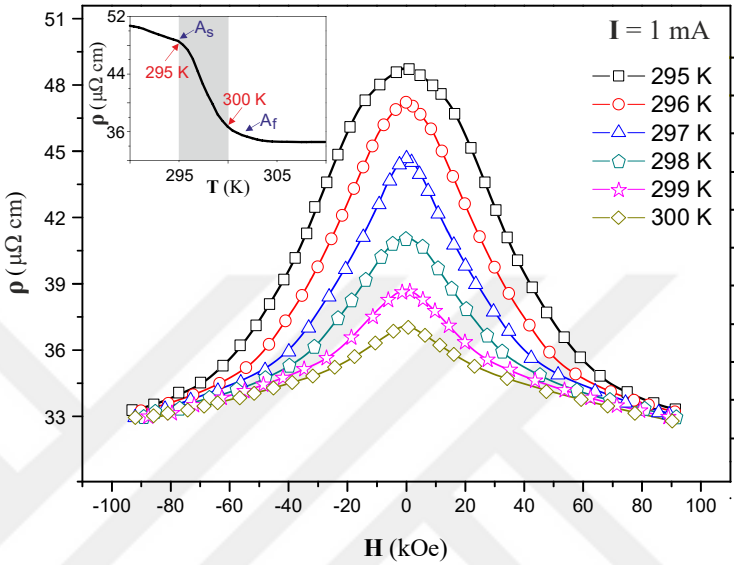


Şekil 4.51. RS numunesinin farklı sıcaklılardaki ρ-H grafikleri.

283 K' de, 1 mA' lik sabit akımda akım altında ve 0-10 kOe manyetik aralığında elde edilen 5 μV' lık voltaj değişimi Heusler Alaşımları için elde edilen en iyi sonuçlardan birisidir [125,135-138]. 100, 277, 279, 287, 289, 310 ve 325 K sıcaklıklarında ise dirençte herhangi bir anormal davranış olmamakla beraber manyetik alanla direnç parabolik olarak azalmıştır. Bu tip bir davranışta baskın mekanizmanın manyetodirenç (magnetoresistance) olduğu düşünülmektedir [81]. 0-

90 kOe aralığında ve 1 mA' lik sabit akımda voltaj değişimi 3 μV olarak kaydedilmiştir.

Şekil 4.51' de ölçüm yapılan sıcaklıklarda Heusler alaşımları için manyetik alanla direnç değişiminde başarılı sonuçlar elde edilmesine rağmen manyetik alan kaynaklı faz dönüşümüne kanıt olabilecek bir veriye ulaşılamamıştır.



Şekil 4.52. RS numunesinin A_s ve A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklarda ρ-H grafikleri.

Şekil 4.52' de östenit başlangıç ve bitiş sıcaklıkları (A_s ve A_f) arasında bulunan sıcaklıklarda ρ-H eğrileri gösterilmektedir (her bir ölçümden önce numune faz geçiş sıcaklığının altına soğutulmuştur). İç şekilde ise ısıtılırken ölçülen ρ-T grafiği verilmiştir. İç şekilde görüldüğü üzere normal durum direnci (>295 K aralığında) sıcaklığın artırılmasıyla manyetik inhomojenlikten dolayı önce azalmaktadır. 295 K ile 300 K arasında özdirençte meydana gelen keskin düşüş yapısal faz dönüşümü oluştuğunu göstermektedir (martensit fazdan östenit faza). Yapısal dönüşümün meydana geldiği 295 K ile 300 K aralığında 1 K' lik aralıklarla alınan ρ-H ölçümleri (şekil 4.52) sıfır manyetik alanda özdirencin sıcaklıkla azaldığını göstermiştir. Özdirenç, manyetik alanın artması ile bütün sıcaklıklarda eksponansiyel olarak azalmıştır. 90 kOe civarındaki manyetik alanda ise sıcaklık artırılsa bile özdirençte daha fazla azalma olmayıp, eğriler üst üste binmiştir (overlapped). Ölçümlerin yapıldığı aralıkta oluşan bu üst üste binmenin üç farklı nedenden kaynaklanabileceğine inanılmaktadır: Manyetodirenç, Hall direnci ve manyetik alan kaynaklı faz dönüşümü. Yapılan 4-nokta ve 5-nokta direnç ölçümleri

Hall direncinin ihmal edilebilir büyüklükte olduğunu göstermiştir (10 nΩ' dan daha küçük). Manyetodirenç olayı ise manyetik alanın artırılmasıyla direncin azalmasını açıklarken eğrilerin üst üste binmesini açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Eğer şekil 4.52' de elde edilen sonuçlar sadece manyetodirençten kaynaklanıyor olsaydı şekil 4.51.a-c' de olduğu gibi eğriler arasındaki açıklık mesafesinin sabit kalması gerekirdi. Bu nedenle, eğrilerinin üst üste binmesindeki baskın mekanizmanın diğer bir ihtimal olan manyetik alan kaynaklı tek yönlü martensitik dönüşüm olduğu düşünülmektedir. Sonuçlar manyetik alanın martensitik fazdan östenit faza bir sürücü kuvvet (driving force) oluşturacağını göstermektedir. Direnç eğrilerinin üst üste bindiği alan değerinde ise martensit-östenit faz geçişi tamamlanmaktadır. Bu sonuç manyetik alan kaynaklı tek yönlü şekil hatırlama etkisinin oluştuğuna açık bir kanıt olarak gösterilebilir.

Manyetik alan kaynaklı faz dönüşümünü daha net anlayabilmek için martensit-östenit faz geçişi boyunca seçilen herhangi bir "*x*" noktasının toplam elektriksel direnci, manyetik alanın fonksiyonu olarak

$$R_X(H) = R_X + R_{mag} + R_{Hall} \tag{4.2}$$

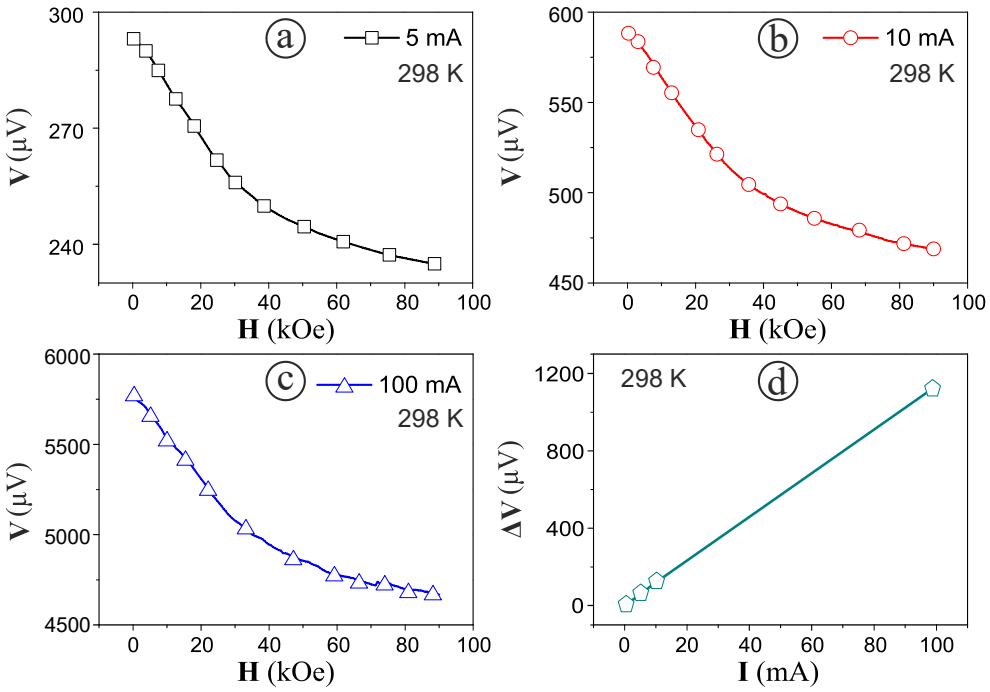
şeklinde yazılabilir. Burada R_X sıfır manyetik alanda normal durum direncini, R_{mag} martensitik ve östenit fazların manyetodirençlerini (seçilen sıcaklık bölgesinde her iki faz birlikte bulunmaktadır) göstermektedir. İlk iki terim, östenit ve martensit fazların oranlarına bağlı olarak değişir ancak şimdiye kadar manyetik alana bağlı olarak henüz literatürde açıkça sunulmamıştır. Denklem 4.2' deki R_{Hall} ise Hall direncini simgelemektedir. Materyal ve Yöntem kısmında da belirtildiği gibi 5-nokta kontak ölçümlerinden Hall direncinin ihmal edilebilir değerde olduğu göz önüne alınarak, Denklem 4.2' de verilen ilk iki terim açık bir şekilde yazılacak olursa

$$R_X = (1-\alpha)R_X(martensit) + \alpha R_X(austenit) \tag{4.3}$$

$$R_{mag} = (1-\alpha)R_{mag}(martensit) + \alpha R_{mag}(austenit) \tag{4.4}$$

dir. Burada α katsayısı östenit faz oranını gösterirken, $(1-\alpha)$ martensit faz oranını göstermektedir. Clausius–Clapeyron denklemi ($dH/dT = -Q/(T_M\Delta M)$), manyetik alanla yapısal bir faz dönüşümünün ancak belirli bir sıcaklık aralığında mümkün olduğunu ve manyetik alandan dolayı faz geçiş sıcaklıklarının kayacağını ifade etmektedir [18]. A_s ile A_f arasındaki sıcaklık aralığının manyetik alana bağlı olarak

faz dönüşümü için uygun bir bölge olduğuna inanmaktayız. A_s sıcaklığında numune tamamen martensit fazdadır ve dolayısıyla $\alpha = 0$ dır. A_f sıcaklığında ise numune tamamen östenit faza geçer ve $\alpha = 1$ olur. A_s ile A_f arasındaki bölgede östenit faz oranını temsil eden α ve martensit faz oranını temsil eden $(1 - \alpha)$, 0 ile 1 arasında bir değer alır ve toplamları daima 1 değerini verir. Bu aralıkta seçilen bir T_x sıcaklığında uygulanan harici manyetik alanın artırılmasıyla numunede yapısal faz dönüşümü başlar ve α artar. Bu şekilde manyetodirence östenit fazdan gelen katkı artarken martensit fazdan gelen katkı azalır. Yüksek manyetik alan değerlerine çıkıldığında ise bütün sıcaklık değerlerindeki direnç değerleri birbirlerine oldukça yaklaşır. Her 1 K' lik artış için direnç değerleri arasındaki fark sıradan bir ferromanyetik metal için öngörülebilir bir değere ulaşır (dirençler üst üste gelir). Bu da uygulanan harici manyetik alan kaynaklı martensit-östenit faz geçişinin oluştuğunun net bir göstergesidir. Eğer faz dönüşümü oluşmasaydı, sıcaklık değerleri arasındaki direnç farkı (Şekil 4.51.a-c' deki gibi) 0 ve 9 T arasında sabit kalmalıydı. Bu tez kapsamında A_s ve A_f sıcaklıkları arasında kalan bölgede 1 K ile alınan ρ-H ölçümleri ile manyetik alan kaynaklı faz dönüşümü litaratürde ilk defa açıklanmış ve manyetik alan ile oldukça ciddi bir direnç değişimi elde edilmiştir.



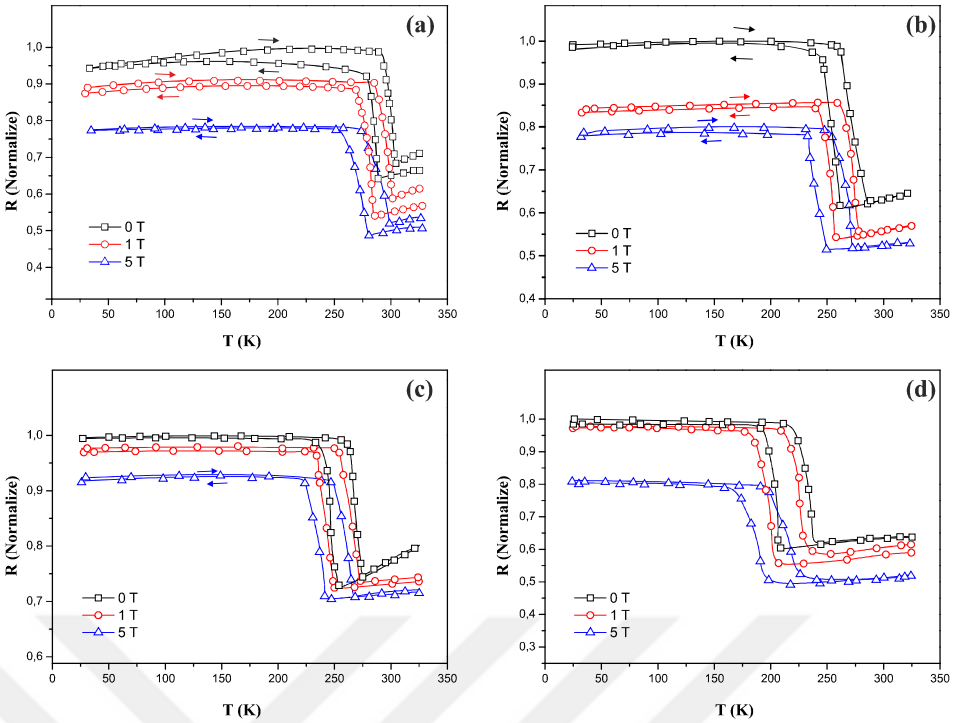
Şekil 4.53. RS numunesinin akıma bağlı olarak voltaj değişimi.

Faz geçiş aralığının ortasındaki sıcaklık değerinde (298 K) ve farklı sabit akım değerlerinde V-H ölçümleri yapılmış elde edilen sonuçlar şekil 4.53' de gösterilmiştir. Bu ölçümler ile manyetik alan sensörleri için üretilen şerit (RS) numunesinde manyetik alan altında potansiyel farkın artırılması hedeflenmiştir. Şekil 4.52' de 1 mA' lik akım altında manyetik alanın 0' dan 90 kOe' e çıkarılmasıyla elde edilen potansiyel farkı (ΔV) 8 μV iken, uygulanan akımın artırılmasıyla (5 mA, 10 mA, 100 mA,) bu değer Ohm yasasıyla uyumlu bir şekilde 1.2 mV' a ulaşmıştır (şekil 4.53.a-c). Oda sıcaklığında (298 K) sabit 100 mA akım altında elde edilen 1.2 mV değeri mevcut manyetik alan sensörleri ile kıyaslandığında oldukça iyi bir değerdir [139]. Elde edilen bu sonuçlar manyetik alan kaynaklı martensit faz geçişinin gerçekleşmesi ile yüksek bir potansiyel fark (ΔV) değerine sahip olan RS numunesinin oda sıcaklığında manyetik alan sensörü için kullanılmaya oldukça elverişli olduğunu ortaya koymaktadır.

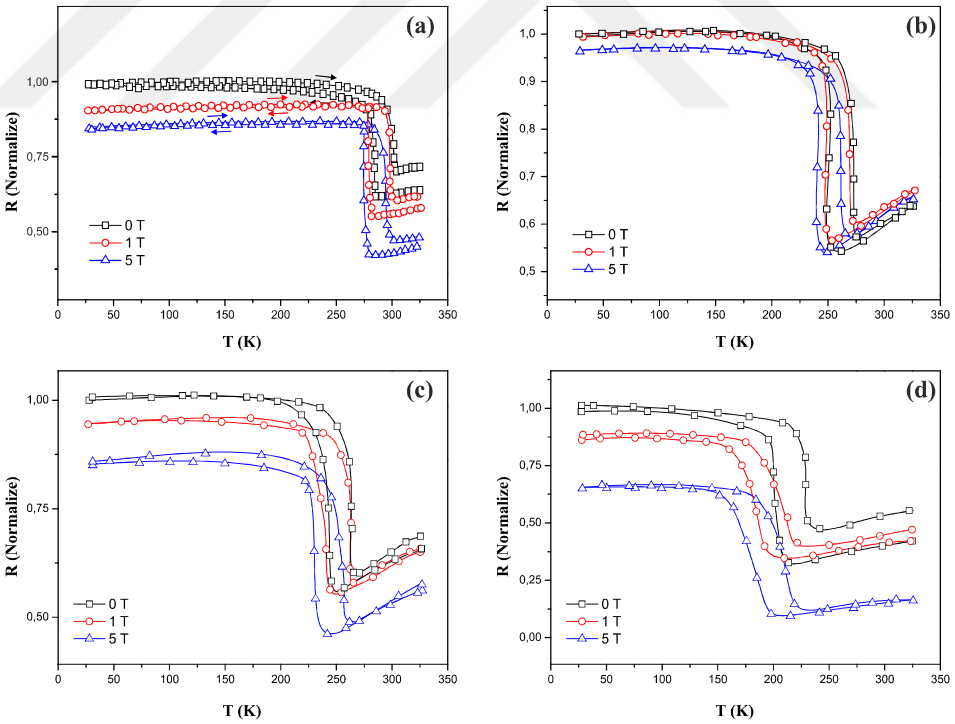
4.3.2. $Ni_{50-y}Fe_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 ve 5) Alaşımlarının Elektriksel Özellikleri

Külçe (bulk) formunda üretilmiş BD1, BD3 ve BD5 numunesinin 0, 1 ve 5 T sabit manyetik alan altında ölçülen R-T sonuçları şekil 4.54' de verilmiştir. Sıcaklığın azalması ve artması ile ortaya çıkan keskin direnç değişimi ve termal histeresiz numunelerin martensitik dönüşüme uğradığını ortaya koymaktadır. Ni yerine Fe katkılama işleminin *e*/*a* oranını azaltmasından dolayı martensitik faz geçiş sıcaklıkları da azalmıştır. Manyetik alanın artmasıyla önceki kısımda tartışılan teorik bilgilerle uyumlu olarak elektriksel direnç değeri ve faz dönüşüm sıcaklıkları da azalmıştır. 0 ile 5 T' da ki direnç farkı (manyetodirenç) BD1 için ~ %21 iken BD3 için ~ %8' e düşmüştür.

Şekil 4.55' de gösterildiği gibi RD1, RD3 ve RD5 şerit (ribbon) numunelerinin farklı manyetik alanlardaki sıcaklığa bağlı elektriksel direnç ölçüm sonuçları, numunelerin martensitik dönüşüme uğradığını göstermektedir. Şerit (ribbon) numunelerin manyetodirenç değerleri külçe numunelere kıyasla daha düşüktür. RD1, RD3 ve RD5 numunelerinde sıcaklık düşerken martensit faza geçtikten sonra manyetik homojensizlikler üzerinde meydana gelen saçılmalardan kaynaklı olarak, direnç bir miktar artmış ve daha sonra klasik metallerde olduğu gibi tekrar azalmaya başlamıştır.

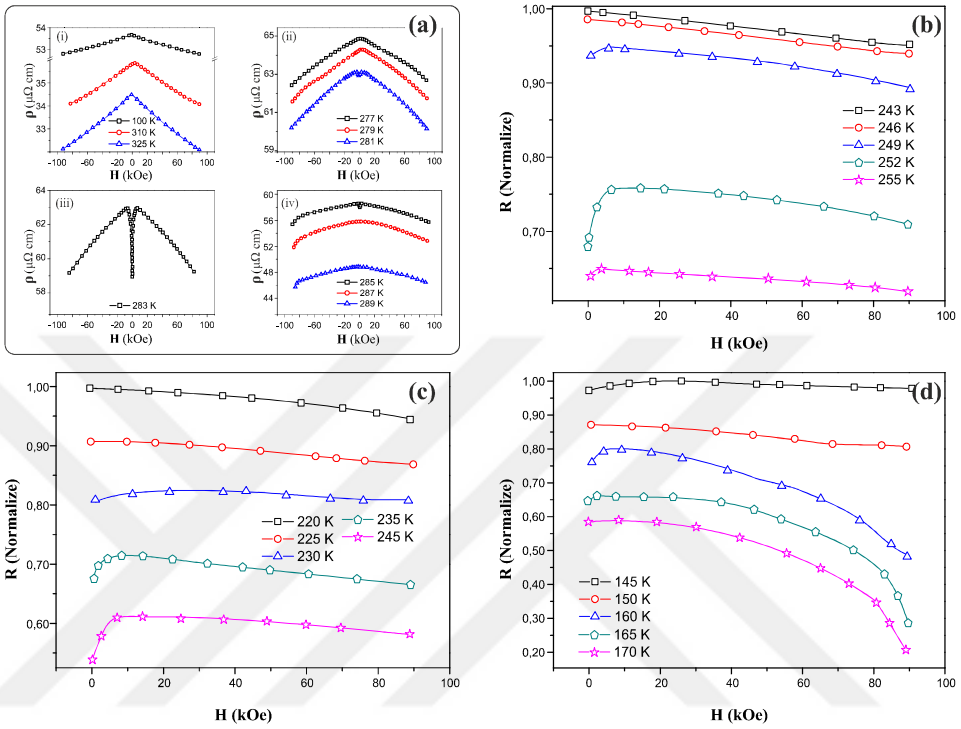


Şekil 4.54. (a) BS, **(b)** BD1, **(c)** BD3 ve **(d)** BD5 numunelerinin 0 T, 1 T ve 5 T' daki R-T grafikleri.



Şekil 4.55. (a) RS, **(b)** RD1, **(c)** RD3 ve **(d)** RD5 numunelerinin 0 T, 1 T ve 5 T' daki R-T grafikleri.

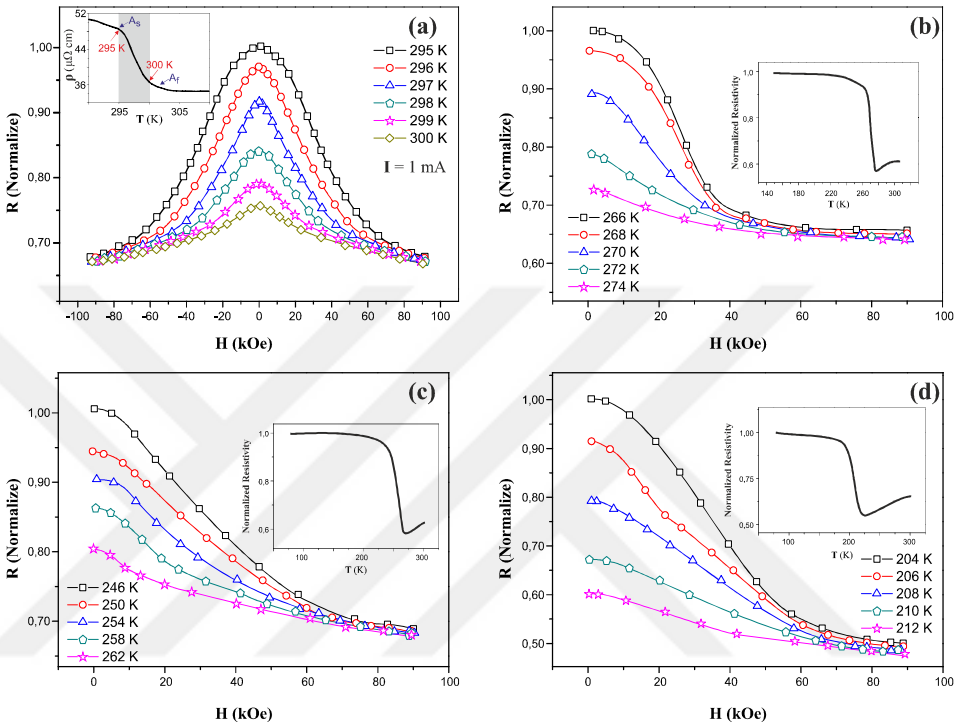
RS numunesinin manyetik alana bağlı özdirenç (ρ-H) ölçümleri hem pozitif manyetik alanda hem de negatif alanda yapılmıştı (şekil 4.52). Negatif ve pozitif alanlarda elde edilen sonuçların neredeyse simetrik olmasından dolayı diğer numunelerde ölçümler sadece pozitif alan için yapılmıştır.



Şekil 4.56. (a) RS, **(b)** RD1, **(c)** RD3 ve **(d)** RD5 numunelerinin farklı sıcaklılardaki R-H grafikleri.

RD1 numunesinin termal histeresiz bölgesinde faklı sıcaklıklardaki R-H ölçümlerinde sıcaklığa bağlı olarak farklı davranışlar ortaya çıkmıştır (şekil 4.56.b). 243 ve 246 K' de manyetik alanın artırılmasıyla manyetodirenç ve Hall etkisinden dolayı direnç düzenli olarak azalmıştır. 249, 252 ve 255 K' de gözlenen direncin önce artıp daha sonra azalması örnekte anormal Hall etkisinin (AHE) baskın hale gelmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.55.c' deki R-T eğrilerinden belirlenen RD3 numunesine ait termal histeresiz bölgesinde farklı sıcaklıklarda ve manyetik alanın bir fonksiyonu olarak alınan direnç ölçümlerinde elde edilen sonuçlar şekil 4.56.c' de verilmiştir. 220 ve 225 K' de manyetodirenç ve Hall etkisinden dolayı manyetik alanın artırılmasıyla direnç azalmaktadır. AHE' in baskın olduğu 230, 235 ve 245 K' de ise manyetik alan artarken direnç önce artıp daha sonra ise azalmaktadır. RD5 numunesinin R-T eğrilerinden (şekil 4.55.d) belirlenen termal histeresiz bölgesinde farklı sıcaklıklarda yapılan R-H ölçüm sonuçları şekil 4.56.d' de verilmiştir. 160 K

ve 165 K' de manyetik alanın artırılmasıyla AHE' den dolayı direnç önce artarken sonra azalmaktadır. 145, 150, ve 170 K' de elde edilen sonuçlarda ise manyetik alanın artırılmasıyla direnç sürekli olarak azalmıştır. Özellikle 165 ve 170 K' de ortaya çıkan manyetodirenç RD1 ve RD3 numunelerinde elde edilen değerlerden daha büyüktür.

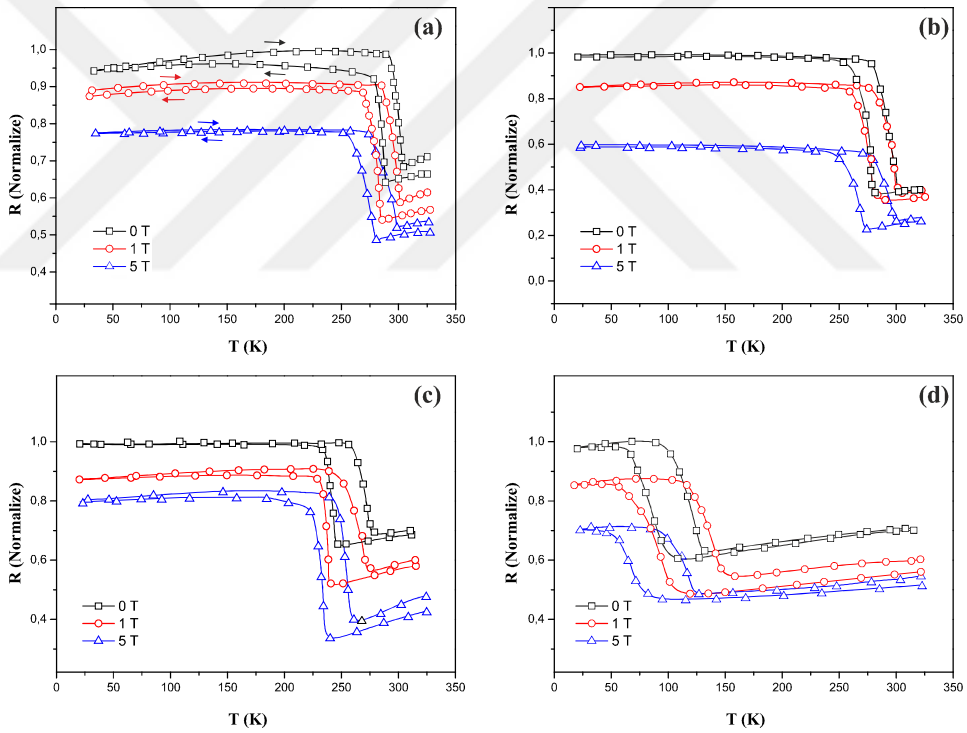


Şekil 4.57. (a) RS, **(b)** RD1, **(c)** RD3 ve **(d)** RD5 şeritlerinin A_s ve A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklardaki R-H grafikleri.

RD1 numunesin için martensit fazdan östenit faza geçiş bölgesi (A_s-A_f) ısıtılırken alınan R-T ölçümü ile belirlenmiştir (şekil 4.57.b iç resim). Bu aralıkta farklı sıcaklıklarda (266, 268, 270, 272 ve 274 K) alınan R-H ölçümlerinde yüksek manyetik alan değerlerinde direnç eğrilerinin üst üste bindiği görülmektedir. Sıfır manyetik alanda özdirenç değeri sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Manyetik alanın artırılmasıyla 90 kOe civarında eğrilerin üst üste binmesi manyetik alan kaynaklı martensitik faz geçişinden kaynaklanmaktadır. Sistemde Fe konsantrasyonunun artırılmasıyla faz geçiş sıcaklıkları azaldığından RD3 ve RD5 numunelerinde A_s ve A_f sıcaklıkları düşmektir. RD1, RD3 ve RD3 numunelerinde de manyetik alanın artırılmasıyla 90 kOe civarında eğrilerin üst üste bindiği tespit edilmiştir. Bu durum yukarıda değinildiği gibi manyetik alan kaynaklı faz dönüşümünden kaynaklanmaktadır.

4.3.3. $Ni_{50-y}Co_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 ve 5) Alaşımlarının Elektriksel Özellikleri

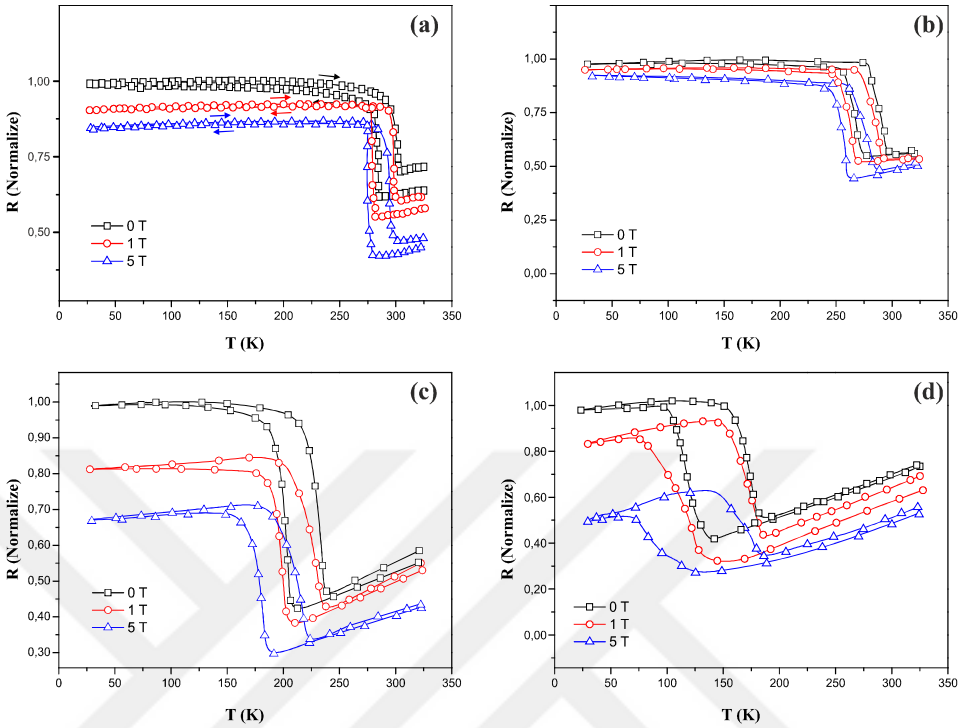
Ni-Mn-Sn-B sisteminde Ni' in yerine yapılan Co katkılamasıyla külçe (bulk) formunda üretilen BK1, BK3 ve BK5 numunelerinin farklı manyetik alan değerleri altında (0, 1 ve 5 T) sıcaklığın fonksiyonu olarak direnç (R-T) eğrileri sırasıyla şekil 4.58.b-d' de verilmiştir. Katkısız BS numunesi ile kıyaslandığında (şekil 4.58.a) Co konsantrasyonunun artırılmasıyla *e/a* oranı düşmektedir. Bu nedenle, Co konsantrasyonu ile martensitik faz dönüşüm sıcaklıkları azalmaktadır. Manyetik alanın artırılması sıcaklığa ek olarak fazladan enerji (yukarıda anlatıldığı gibi sürücü kuvvet şeklinde) sağladığı için faz geçiş sıcaklıklarını azaltmaktadır. Ayrıca oluşan manyetodirençten dolayı elektriksel direncin değeri de manyetik alanın artırılmasıyla azalmaktadır.



Şekil 4.58. (a) BS, **(b)** BK1, **(c)** BK3 ve **(d)** BK5 numunelerinin 0 T, 1 T ve 5 T' daki R-T grafikleri.

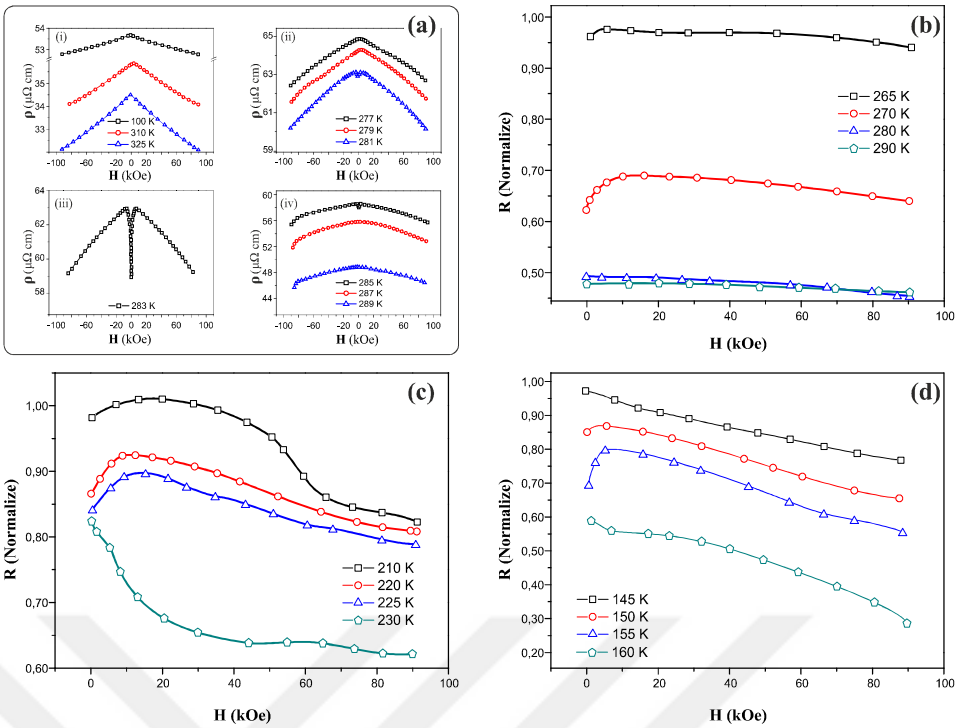
Şekil 4.59' da RK1, RK3 ve RK5 numunelerinin 0, 1 ve 5 T alan altında elde edilen R-T grafikleri verilmiştir. Soğutulurken ve ısıtılırken alınan ölçümlerde dirençte meydana gelen keskin değişim ve histeresizden dolayı numunenin martensitik dönüşüm sergilediği görülmüştür. Co konsantrasyonunun artmasıyla *e/a* oranı ve dolayısıyla faz geçiş sıcaklıkları sistematik bir şekilde azalmaktadır. Ayrıca,

manyetik alanın artırılması da faz geçiş sıcaklığının ve direnç değerinin azalmasına neden olmaktadır.

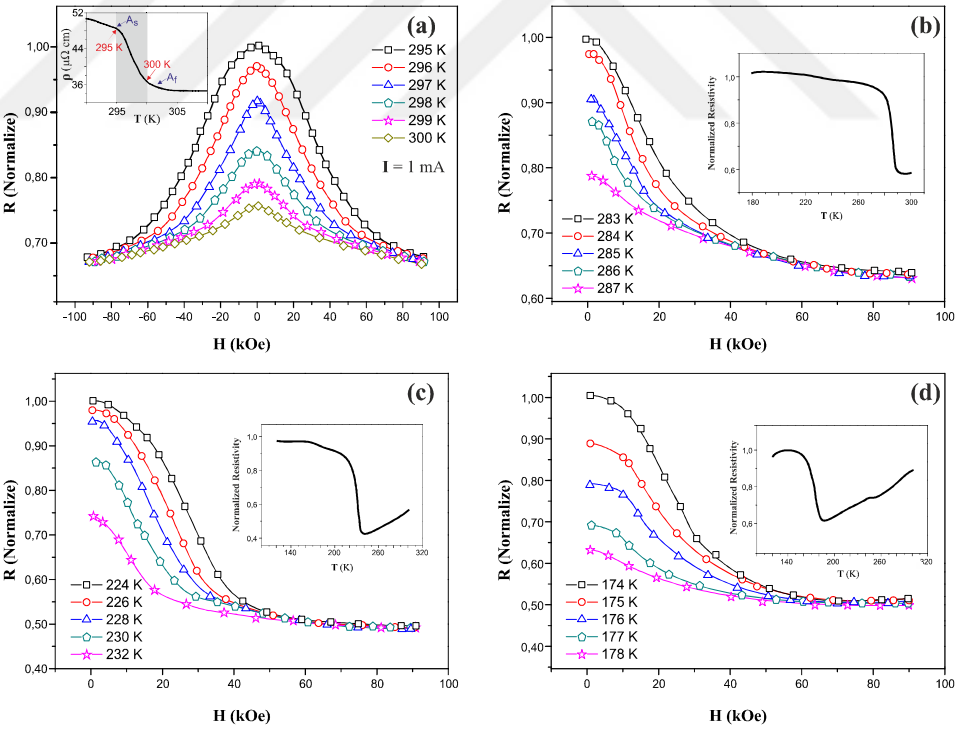


Şekil 4.59. (a) RS, **(b)** RK1, **(c)** RK3 ve **(d)** RK5 numunelerinin 0 T, 1 T ve 5 T' daki R-T grafikleri.

RK1 numunesinin termal histeresiz bölgesi içerisinde seçilen 265, 270, 280 ve 290 K' de yapılan R-H ölçümleri şekil 4.60.b' de sunulmuştur. 265 ve 270 K' de AHE' nin daha baskın olmasından dolayı manyetik alanın artırılmasıyla elektriksel direnç değeri önce artmış daha sonra azalmıştır. 280 ve 290 K' de ise manyetodirencin etkisiyle direnç sürekli olarak azalmaktadır. RK3 numunesinde termal histeresiz bölgesindeki farklı sıcaklıklardaki (210, 220, 225 ve 230 K) R-H ölçümleri şekil 4.60.c' de verilmiştir. 210, 220 ve 225 K' de AHE' nin daha baskın olmasından kaynaklı olarak manyetik alanın artırılmasıyla direnç değeri önce artarken daha sonra azalmıştır. Manyetodirencin daha baskın olduğu 230 K' de alanın artırılmasıyla direnç hemen hemen üstel olarak azalmıştır. RK5 numunesinde ise AHE' nin baskın olduğu durum 150 ve 155 K' de elde edilmiştir (şekil 4.60.d). Buna karşın, manyetodirencin baskın olduğu diğer sıcaklıklarda ise (145 ve 160 K) manyetik alanın artırılmasıyla direnç azalmıştır (şekil 4.60.d).



Şekil 4.60. (a) RS, **(b)** RK1, **(c)** RK3 ve **(d)** RK5 numunelerinin farklı sıcaklılardaki R-H grafikleri.



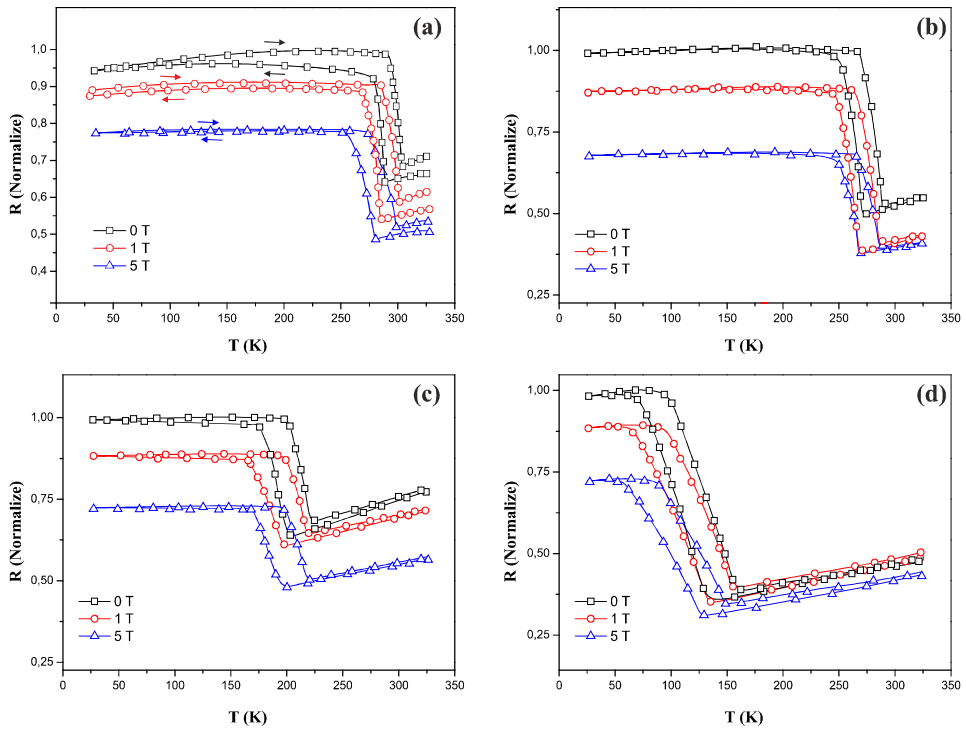
Şekil 4.61. (a) RS, **(b)** RK1, **(c)** RK3 ve **(d)** RK5 şeritlerinin A_s ve A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklardaki R-H grafikleri.

Şerit (ribbon) formunda üretilen numunelerde sıcaklığın artırılmasıyla alınan R-T ölçümleri (şekil 4.61-iç resimler) kullanılarak belirlenen A_s-A_f aralığı

içerisindeki sıcaklıklarda manyetik alanın fonksiyonu olarak ölçülen direnç (R-H) eğrileri şekil 4.61' de verilmiştir. Bütün numunelerde sıfır manyetik alanda sıcaklığın artırılması ile direnç azalmıştır. Bununla birlikte, manyetik alanın artırılmasıyla numunedeki östenit oranının artmasına bağlı olarak faz dönüşümünün tamamlandığı kritik alan değerinin üstünde eğriler üst üste binmektedir. Elde edilen sonuçlar bu serideki bütün numunelerin sabit sıcaklıkta manyetik alan kaynaklı tek yönlü şekil hatırlama etkisi gösterdiğini ortaya koymaktadır.

4.3.4. $Ni_{50-y}Cu_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 ve 5) Alaşımlarının Elektriksel Özellikleri

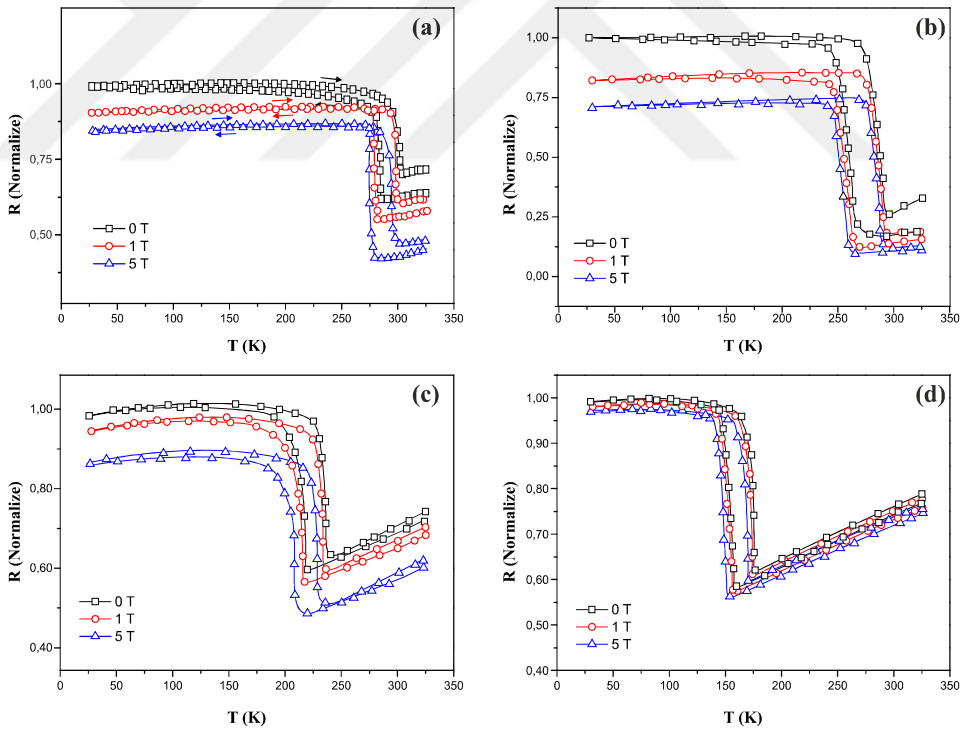
Ni yerine Fe ve Co katkılamalarının aksine Cu katkılamasında teorik olarak hesaplanan *e/a* değeri sistemde Cu miktarının artırılmasıyla artmaktadır. Bu nedenle martensitik faz dönüşüm sıcaklıklarının artması beklenmektedir. Ancak, EDX Analiz sonuçlarında açıklandığı gibi (deneysel) *e/a* oranı sistemde Cu' ın artırılmasıyla azalmaktadır. Bu nedenle tez kapsamında incelenen diğer numunelerde olduğu gibi sistemde Cu katkı miktarının artırılmasıyla faz dönüşüm sıcaklığının azalması beklenmektedir.



Şekil 4.62. (a) BS, **(b)** BB1, **(c)** BB3 ve **(d)** BB5 numunelerinin 0 T, 1 T ve 5 T' daki R-T grafikleri.

Külçe (bulk) formunda üretilen BB1, BB3 ve BB5 numunelerinin R-T eğrileri sırasıyla Şekil 4.62.b-d' de sunulmuştur. Sistemde Cu miktarının artırılmasıyla martensitik faz geçiş sıcaklıkları azalmaktadır. Ayrıca, manyetik alanın artırılması sonucunda teorik modeller ile uyumlu olarak direnç değeri ve faz geçiş sıcaklıları azalmıştır.

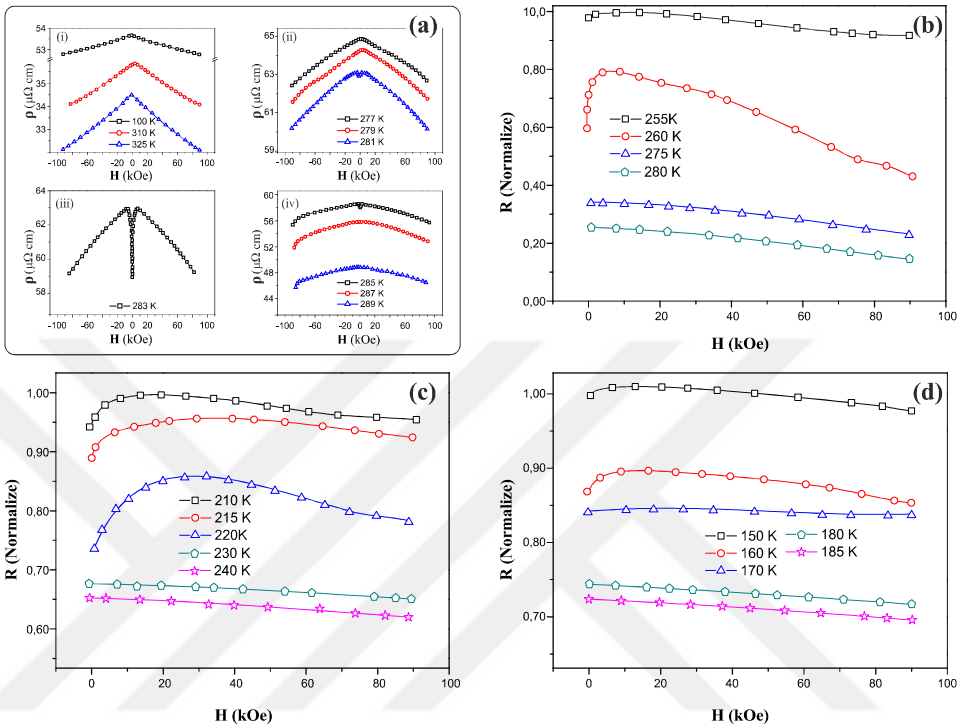
Şerit (ribbon) formunda hazırlanan numunelerin 0, 1 ve 5 T' da gerçekleştirilen R-T ölçümlerinde elde edilen sonuçlar Cu katkılamalı şeritlerin şekil hatırlama etkisi gösterdiğini ortaya koymaktadır (şekil 4.63). Bütün numunelerde elektriksel dirençteki keskin değişimler ve oluşan termal histeresiz, şeritlerde martensitik dönüşüm meydana geldiğini göstermektedir. Manyetik alanın artırılması teorik bilgilerle uyumlu olarak direnç değerinin ve faz geçiş sıcaklılarının azalmasına neden olmaktadır. Sistemde Cu miktarının artırılması teorik *e*/*a* değerinin artmasına neden olmasına rağmen EDX sonuçları kullanılarak deneysel olarak hesaplanan *e*/*a* değerinde azalma olduğu bulunmuş dolayısı ile faz geçiş sıcaklıkları da azalmıştır.



Şekil 4.63. (a) RS, **(b)** RB1, **(c)** RB3 ve **(d)** RB5 numunelerinin 0 T, 1 T ve 5 T' daki R-T grafikleri.

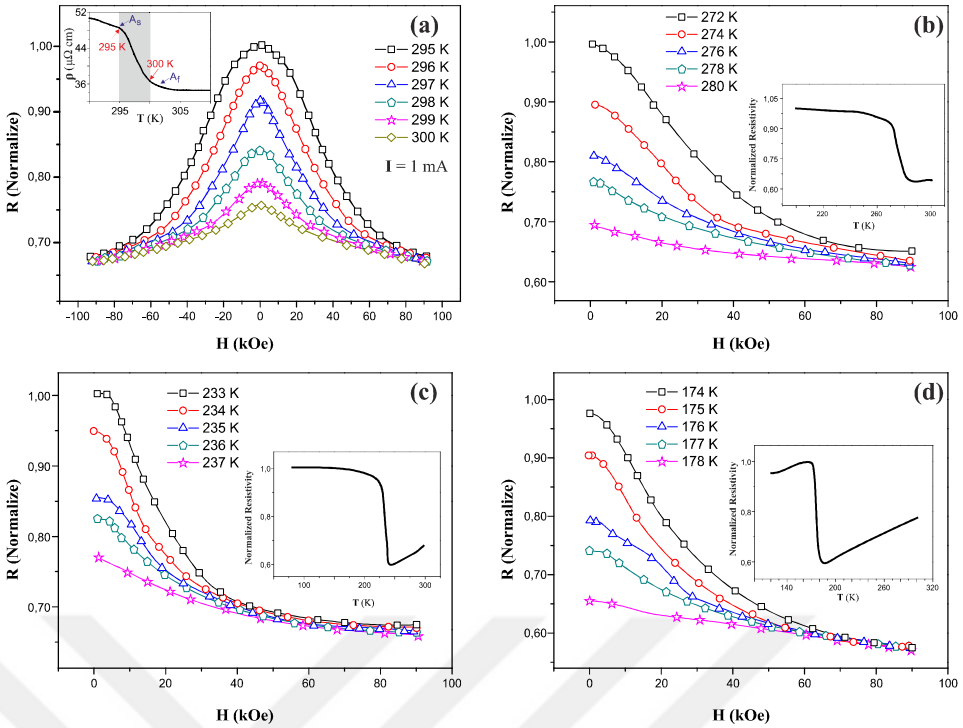
Şerit (ribbon) numunelerinin R-H eğrilerinde termal histerisiz bölgesinin içerisinde bulunan sıcaklıklarda (her bir numuneye ait düşük sıcaklık ölçümlerinde)

manyetik alanın artırılmasıyla AHE' nin baskın olmasından dolayı elektriksel direnç önce artmış daha sonra azalmıştır, (şekil 4.64). Her bir numuneye ait yüksek sıcaklık ölçümlerinde manyetik alanın artırılması sonucu manyetodirencin baskın hale geçmesiyle direnç değeri düzgün şekilde azalmıştır.



Şekil 4.64. (a) RS, **(b)** RB1, **(c)** RB3 ve **(d)** RB5 numunelerinin farklı sıcaklılardaki R-H grafikleri.

RB1, RB3 ve RB5 numunelerin A_s ve A_f sıcaklıkları arasında belirlenen sabit sıcaklıklardaki R-H ölçüm sonuçları şekil 4.65' de verilmiştir. Bütün şeritlerde sıfır manyetik alanda sıcaklığın artırılması ile direncin azaldığı belirlenmiştir. Manyetik alanın artırılmasıyla östenit oranının artmasına bağlı olarak faz dönüşümünün tamamlandığı kritik alan değerinin üstünde eğriler üst üste binmektedir. Elde edilen sonuçlar bu serideki bütün numunelerin sabit sıcaklıkta manyetik alan kaynaklı tek yönlü şekil hatırlama etkisi gösterdiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.65. (a) RS, **(b)** RB1, **(c)** RB3 ve **(d)** RB5 şeritlerinin A_s ve A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklardaki R-H grafikleri.

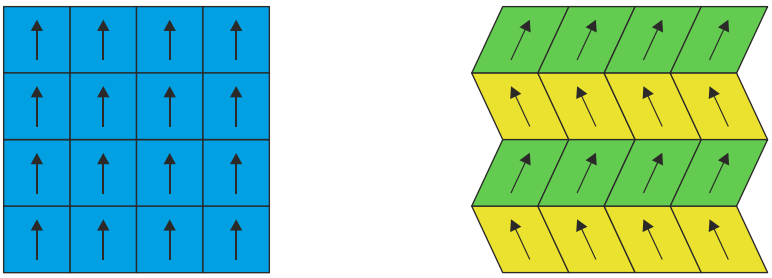
4.4. Manyetizasyon Sonuçları

4.4.1. $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}+B_x$ Alaşımlarının Manyetik Özellkleri

Ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlarda (FSMA) martensitik dönüşümü belirlemenin diğer bir yöntemi ise manyetizasyon ölçümleridir. Östenit fazdaki FSMA' da martensit faz dönüşümü meydana geldiğinde yapısal faz dönüşümünden dolayı manyetik moment değerinde bir azalma olur. Bu süreç tersine işletildiğinde yani martensit fazdan östenit faza dönüşüm olduğunda ise manyetik moment değeri artar. Bu şekilde martensitik dönüşüm sıcaklıkları tespit edilebilir.

Şekil 4.66, martensitik dönüşüm sırasında meydana gelen keskin manyetik moment değişimini anlayabilmek için çizilen her iki faza ait temsili spin yönelimlerinin şematik diyagramlarını göstermektedir. Östenit faz genellikle kübik kristal yapıya ve dolayısıyla da yüksek düzen parametresine sahiptir. Martensit fazda ise kristal yapı genellikle ortorombik kristal yapıya dönüşür. Martensitik dönüşümde ortaya çıkan ikiz varyantlardan dolayı (şekil 4.66.b) düzen parametresi azalır. Düzen parametresindeki azalmadan dolayı manyetik spinler başlangıç konumundan saparlar. Sonuç olarak martensitik dönüşümde toplam manyetik moment değeri azalır (denklem 4.5).

$$\overrightarrow{\Sigma M_{östenit}} > \overrightarrow{\Sigma M_{martensit}} \quad (4.5)$$

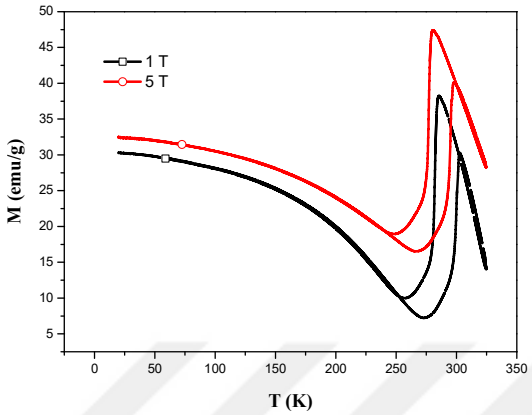


Şekil 4.66. (a) Östenit fazın, **(b)** martensit fazın temsili spin yönelimleri.

Ni-Mn-X (X=Sn, Sb, In) alaşımlarında Ni atomları antiparalel spin düzenlenimine sahip olduklarından dolayı, Ni' in toplam manyetizasyona katkısı oldukça düşüktür. Bu nedenle toplam manyetik moment çoğunlukla Mn atomlarının spin momentlerinden hesaplanır [140,141]. Heusler alaşımlarında değiş-tokuş etkileşimleri (exchange interactions) Mn-Mn arasındaki mesafeye bağlı olduğundan dolayı manyetizasyon ve Curie sıcaklığı kimyasal kompozisyona son derece bağlıdır [116]. Mn atomları arasındaki mesafe değiştirilerek Heusler alaşımlarının manyetik özellikleri modifiye edilebilir. Mn bakımından zengin olan Heusler alaşımlarında fazladan bulunan Mn atomları, X (Sn) atomunun konumlarını işgal ederler [116,142,143]. Mn atomları arasındaki mesafeye bağlı olarak alaşımın manyetik özellikleri değiştirilebilir. $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ [117] numunesinde Mn-Mn arasındaki mesafe 0.3004 nm olarak belirlenmiş ve bunun sonucunda numunenin ferromanyetik düzenlenimde olduğu görülmüştür. $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ ve $Ni_{50}Mn_{37}Sb_{13}$ [96,144] alaşımlarında ise Mn atomları arasındaki mesafe sırasıyla 0.2998 ve 0.2989 nm olarak ölçülmüş ve buna bağlı olarak da her iki örnekte de antiferromanyetik bir manyetik düzenlenim olduğu belirlenmiştir. Dolayısı ile Ni-Mn-X (X=Sn, Sb, In) alaşımlarında Mn miktarının artırılmasıyla Mn-Mn arasındaki mesafe kısalır ve bu küçük mesafelerde Mn atomları antiferromanyetik olarak düzenlenmeyi tercih ederler. Manyetizasyondaki bu değişim Mn' ın *d*-durumundaki hibritleşmesine atfedilmiştir [140].

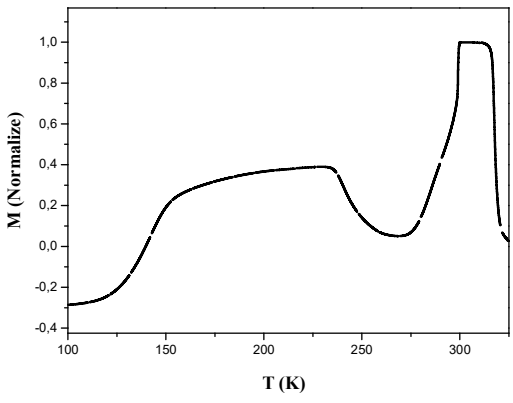
BS numunesinin sıcaklığın fonksiyonu olarak farklı manyetik alan değerlerindeki (1 T ve 5 T) manyetizasyon eğrileri şekil 4.67' de verilmiştir. Elde

edilen sonuçlar numunenin martensitik dönüşüm sergilediğini ortaya koymaktadır. Manyetik alan değerinin artırılmasıyla faz geçiş sıcaklıklarında bir azalma olurken manyetik moment değeri ise artmıştır. 1 T alandaki faz geçiş sıcaklıkları A_s= 273.0 K, A_f=303.1 K, M_s=285.8 K ve M_f=256.0 K olarak belirlenmiştir.



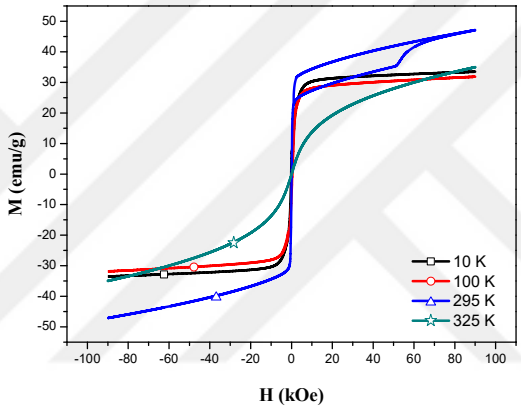
Şekil 4.67. Katkısız BS numunesinin M-T eğrileri.

Şekil 4.68' de ise BS numunesinin 100 Oe alandaki M-T ölçümü verilmiştir. Buradan yüksek alan altında alınan ölçümlerde (şekil 4.67) ferromanyetik bir düzenlenim olduğu, düşük alan altında yapılan ölçümde ise (şekil 4.68) antiferromanyetik bir düzenlim olduğu görülmektedir. BS numunesinde Mn' ın başlangıç stokiyometrisindeki miktarı atomik %38 olduğu için Mn-Mn arasındaki mesafenin kısa olması ve bu nedenle antiferromanyetik bir etkileşimin ortaya çıkması beklenmektedir. Ancak, BS numunesine uygulanan yüksek manyetik alan (> 1 T) bütün manyetik moment vektörlerini alan yönüne dönmeye zorlayacağından numune ferromanyetik düzenlenime sahip olur. Bu nedenle farklı alanlarda yapılan M-T ölçümlerinde aynı numune farklı manyetik karakteristlikler ortaya koymaktadır.

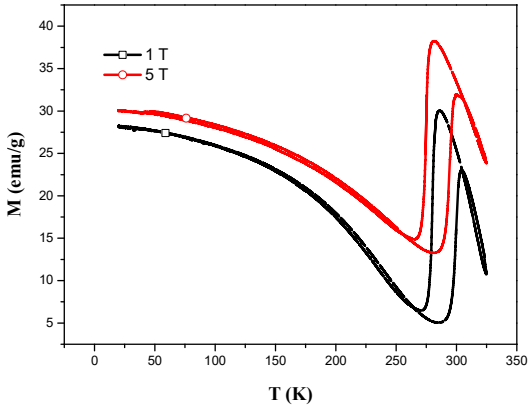


Şekil 4.68. BS numunesinin 100 Oe' deki M-T eğrisi.

Şekil 4.69' de BS numunesinin farklı sıcaklıklardaki M-H eğirleri gösterilmektedir. Numune, düşük sıcaklıklarda manyetik alan ile çok hızlı bir şekilde manyetik doyuma (magnetic saturation) ulaşırken 325 K' de yüksek alanda dahi doyuma ulaşılamamıştır. Ayrıca sıcaklığın artırılmasıyla ferromanyetik materyallerin genelinde olduğu gibi manyetik moment azalmıştır. A_s-A_f sıcaklık aralığına denk gelen 295 K sıcaklığında manyetik moment değeri yapısal dönüşümden dolayı düşük sıcaklıklardaki değerinden daha büyüktür. Bu durum yukarıda tartışıldığı gibi numunenin kristal yapısının düzen parametresi ile alakalıdır. Ayrıca, 295 K' de 0 ile 90 kOe arasındaki bölgede (first quadrant) manyetik moment manyetik alan kaynaklı faz dönüşümünden dolayı kademeli olarak artmaktadır.



Şekil 4.69. BS numunesinin farkı sıcaklıklardaki M-H eğrileri.

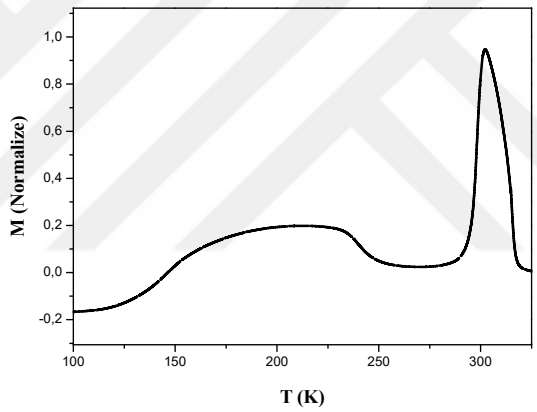


Şekil 4.70. Şerit (ribbon) formundaki RS numunesinin M-T eğrileri.

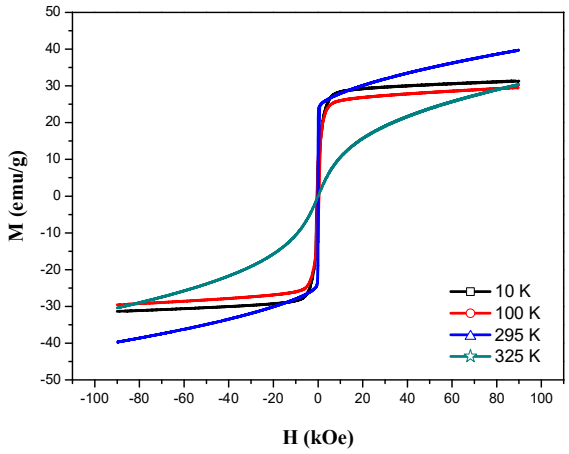
Şerit (ribbon) formundaki RS numunesinin farklı manyetik alan değerlerindeki M-T eğrileri şekil 4.70' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar BS numunesi için elde edilen eğrilere oldukça benzerdir. Burada faz geçiş aralığının

(termal histeresiz bölgesi) oda sıcaklığını da kapsadığı tespit edilmiştir öyle ki 1 T' da faz geçiş sıcaklıkları A_s= 289.7 K, A_f=304.0 K, M_s=285.8 K ve M_f=272.4 K olarak tespit edilmiştir. Oda sıcaklığının faz dönüşüm sıcaklıkları arasında kalması şerit (ribbon) uygulamalarının günlük hayatta kullanılmasına olanak sağlayacaktır. BS ile kıyaslandığında şerit numunenin manyetik moment değerinin daha küçük olduğunu belirtmekte fayda vardır. Şerit numune oldukça ince olduğu (~17 μm) için oluşacak anizotropi, manyetik moment değerinin azalmasına neden olabilir.

RS şerit numunesinin 100 Oe' deki M-T eğrisi şekil 4.71' de gösterilmektedir. Sonuçlar, düşük alanda şerit numunenin de antiferromanyetik düzenlenime sahip olduğunu ortaya koymuştur. Heusler alaşımlarında Mn miktarının fazla olmasının Mn-Mn arasındaki mesafeyi kısalttığı ve bu nedenle alaşımların antiferromanyetik düzenlenim gösterdiği yukarıda açıklanmıştı.



Şekil 4.71. RS numunesinin 100 Oe' deki M-T eğrisi.

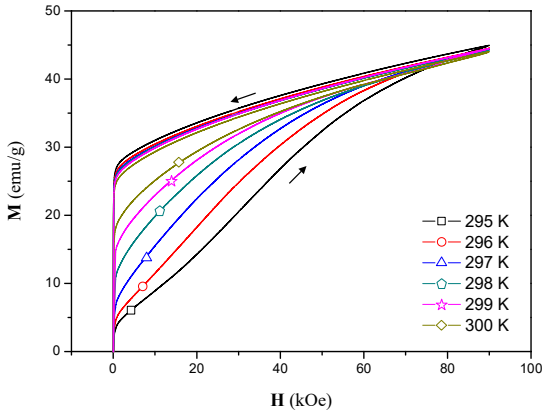


Şekil 4.72. RS numunesinin farkı sıcaklıklardaki M-H eğrileri.

Şekil 4.72' de RS numunesinin farklı sıcaklıklarda M-H eğrileri gösterilmiştir. Sonuçlar BS numunesiyle benzer özellikler sergilemektedir. Martensit fazda yapılan ölçümlerde (10 K ve 100 K) numune oldukça düşük alanda doyuma ulaşmaktadır. Östenit fazda (325 K) ise numunenin doyuma ulaşması için daha yüksek bir alana ihtiyaç duyulmaktadır. Yine M-T sonuçları (şekil 4.70) ile uyumlu olarak en yüksek moment değeri faz geçiş bölgesinde (295 K) elde edilmiştir.

Daha önceki kısımda manyetik alan kaynaklı tek yönlü şekil hatırlama olayının A_s-A_f sıcaklıkları arasında mümkün olduğu ve bu aralıkta faz dönüşümü boyunca elektriksel dirençte keskin değişim meydana geldiği detaylıca tartışılmıştı. Litaratürde ilk defa elde edilen bu sonuçları teyit edebilmek için ρ-H ölçümü yapılan sıcaklıklarda M-H ölçümleri de yapılarak faz dönüşümü boyunca manyetik özellikler adım adım incelenmiştir.

Martensit fazdaki numuneye manyetik alan uygulandığında ortaya çıkacak yapısal değişikliklerden bir tanesi manyetik alan kaynaklı ikiz yeniden düzenlenimidir. (magnetic field induced martensite twin reorientation, MFIR). Bu tip düzenlenim, ikiz varyantların manyetokristalin anizotropik enerji (K_u) farkından kaynaklanır. MFIR olabilmesi için K_u' nun yüksek olması ve ikiz sınır hareketlerinin düşük olması gerekmektedir. Manyetik alana bağlı olarak oluşabilecek ikinci mekanizma ise manyetik alan kaynaklı yapısal faz dönüşümüdür (MFIPT). MFIPT, östenit ve martensit fazların doyum manyetizasyonları arasındaki farktan, dolayısı ile Zeeman enerjileri arasındaki farktan kaynaklanır. MFIPT oluşabilmesi için her iki fazın birlikte bulunması ve Zeeman enerjisinin faz dönüşümümü başlatabilmek için gerekli olan sürücü kuvvetten daha büyük olması gerekmektedir [64,145].



Şekil 4.73. RS numunesinin A_s-A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklarda M-H eğrileri.

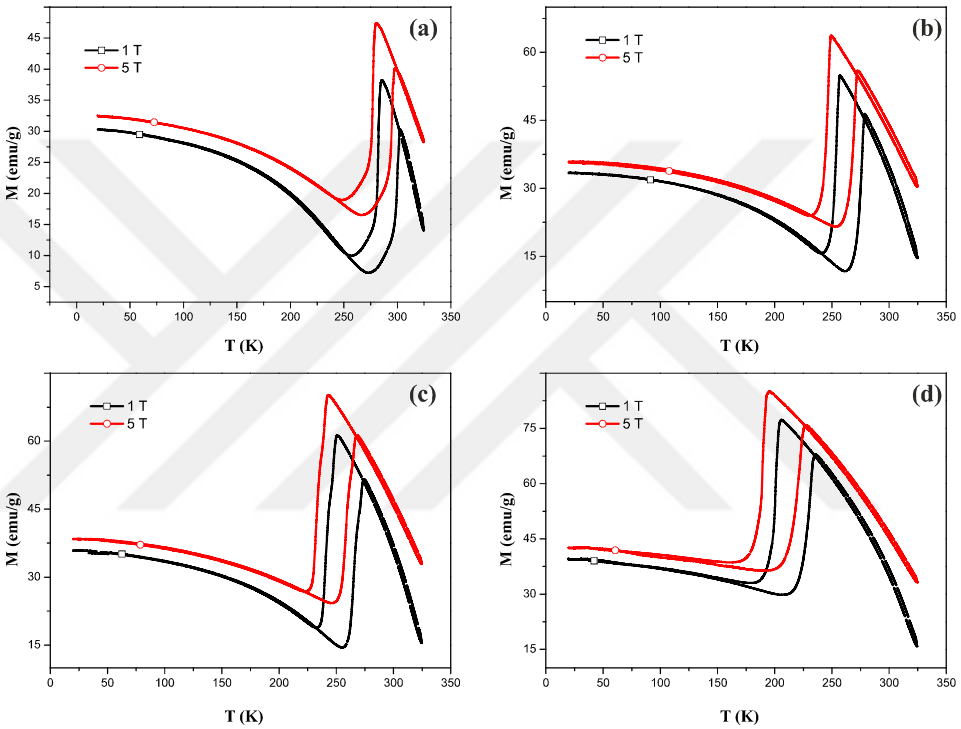
Ferromanyetik materyaller normalde düşük sıcaklıklarda daha yüksek manyetik momente sahip olmasına rağmen martensit fazdan östenit faza dönüşüm boyunca A_s den A_f' ye giderken manyetik moment değeri keskin bir şekilde artar. Bu nedenle, 0-90 kOe arasında 295 K' de manyetik moment değeri en düşük iken sıcaklığın artırılmasıyla manyetik moment artmaktadır (şekil 4.73). 295-300 K aralığında her iki faz birlikte bulunmaktadır. Manyetik alanın artırılmasıyla martensit faz östenit faza dönüşmeye başlar ve manyetik moment artmaya başlar. Dönüşümün tamamlanacağı bir kritik manyetik alan değerine (~ 90 kOe) kadar bu şekilde devam eder. Bu kritik alan üzerindeki değerlerde ise numune tamamen östenit faza döner ve artık manyetik alan azaltılsa bile materyal östenit fazda kalır. Bu şekilde alan artırılırken ve sonrasında azaltılırken alınan ölçümler arasında bir açıklık oluşur. Bu açıklık litaratürden de teyit edildiği üzere martensitik faz dönüşümüne kanıt olarak gösterilebilir [73,91,144]. Şekil 4.73' de RS numunesinin 295 K' de alınan M-H ölçümünde bir histeresiz olmasına rağmen şekil 4.72'de 295 K'de alınan ölçümde aynı açıklığın bulunmaması ölçümden önce numunenin martensit faza tekrar soğutulmamasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.73' deki her ölçümden önce sıcaklık düşürülerek malzeme tekrar ısıtılmıştır.

4.4.2. $Ni_{50-y}Fe_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 ve 5) Alaşımlarının Manyetik Özellikleri

BD1, BD3 ve BD5 numunelerinin M-T sonuçları şekil 4.74' de verilmiştir. Direnç ölçümlerinde elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak martensitik dönüşümden dolayı manyetik moment değerinde keskin değişiklikler oluşmuştur. Sistemde Fe miktarının artmasıyla faz geçiş sıcaklıkları azalmaktadır. Ayrıca, manyetik alanın artırılması manyetik moment değerini artırırken faz geçiş sıcaklıklarının azalmasına yol açmıştır. 1 T alan altındaki M-T eğrisinde belirlenen faz geçiş sıcaklıkları ise tablo 4.8' de verilmiştir.

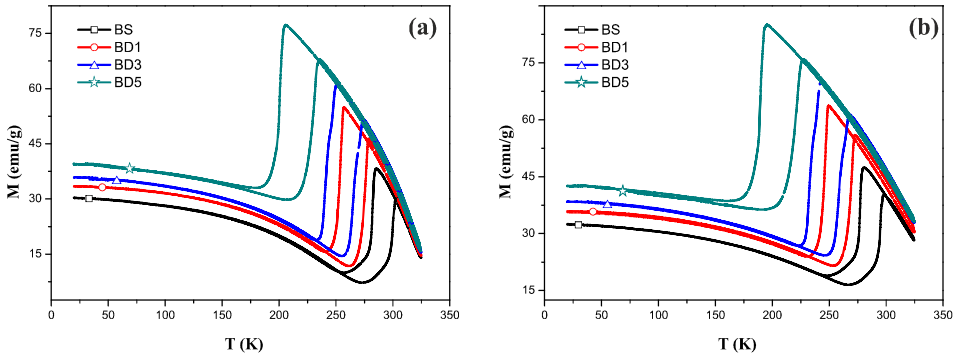
Tablo 4.8. BS, BD1, BD3 ve BD5 numunelerinin 1 T alandaki faz geçiş sıcaklıkları.

Numune Kodu	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)
BS	273.0	303.1	285.8	256.0
BD1	263.5	278.8	257.8	241.3
BD3	255.4	274.2	251.2	235.1
BD5	210.5	236.2	205.2	180.5



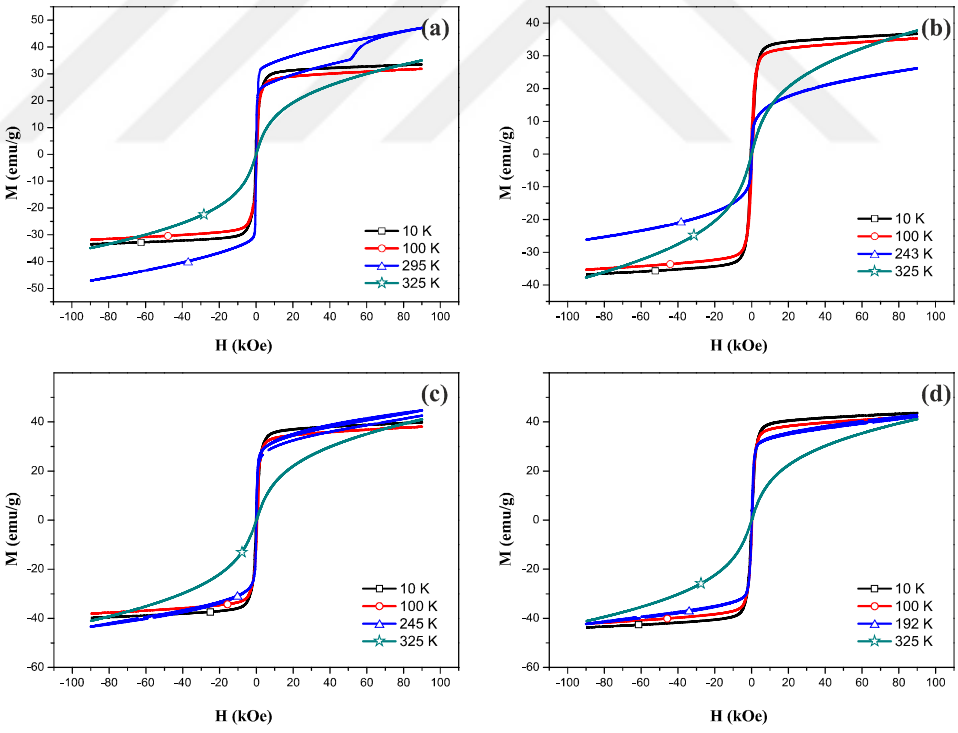
Şekil 4.74. (a) BS, **(b)** BD1, **(c)** BD3 ve **(d)** BD5 numunelerinin 1 T ve 5 T' daki M-T eğrileri.

Ni yerine yapılan Fe katkılamasının manyetizasyon üzerine etkilerini incelemek için katkısız BS, ve Fe katkılı BD1, BD3 ve BD5 numunelerinin M-T eğrileri şekil 4.75' de bir arada verilmiştir. Fe miktarı artırıldıkça manyetik moment değerinin arttığı görülmüştür. Bu, Fe katkılaması ile Mn atomları arasındaki mesafenin azalması ile değiş tokuş etkileşiminden (exchange interactions) gelen katkının artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, manyetik alanın 5 T' ya çıkarılmasıyla manyetik moment değerinin arttığı bulunmuştur.



Şekil 4.75. BS, BD1, BD3 ve BD5 numunelerinin **(a)** 1 T' da ve **(b)** 5 T' da M-T eğrileri.

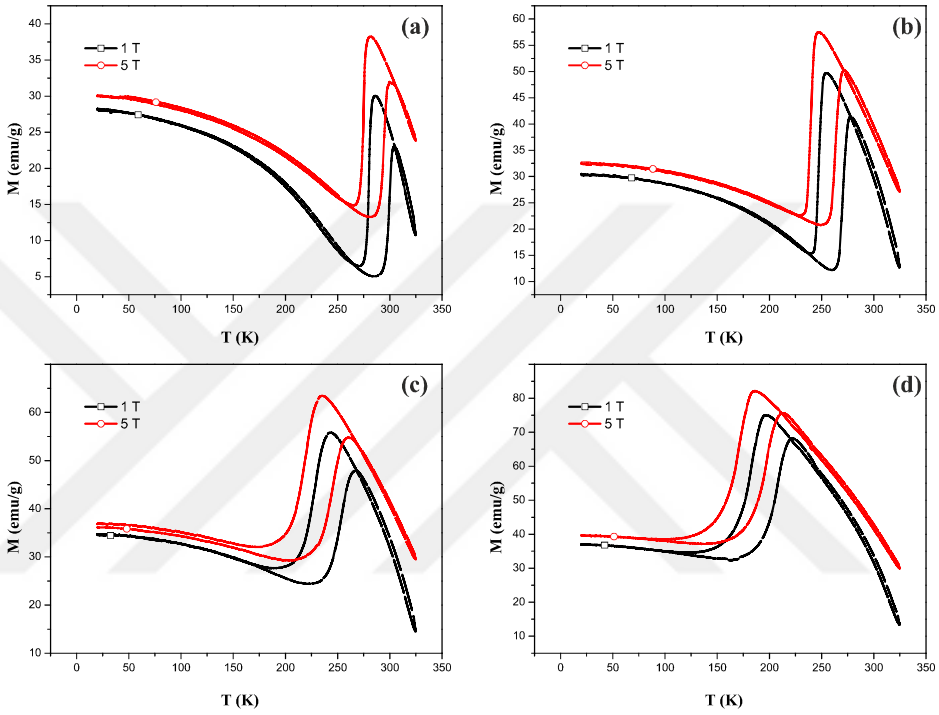
BD1, BD3 ve BD5 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri şekil 4.76' da sunulmuştur. M-H eğrilerinde bütün numuneler düşük sıcaklıklarda düşük alanda doyuma ulaşırken 325 K' de 9 T' lık alan dahi doyuma ulaşmak için yeterli olmamıştır. Fe miktarının artmasıyla manyetik moment değerlerinin arttığı bulunmuştur.



Şekil 4.76. (a) BS, **(b)** BD1, **(c)** BD3 ve **(d)** BD5 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri.

RS, RD1, RD3 ve RD5 kodlu şerit numunelerinin M-T ölçüm sonuçları şekil 4.77' de gösterilmektedir. Yüksek alanda yapılan M-T ölçümleri numunelerin şekil

hatırlama etkisi gösterdiğini ortaya koymuştur. Fe miktarının artırılmasıyla *e*/*a* kuralı ile uyumlu olarak faz dönüşüm sıcaklıkları düzenli biçimde azalmaktadır. Manyetik alan değeri 1 T' dan 5 T' ya çıkarıldığında ise faz geçiş sıcaklıklarının düştüğü açıkça görülmektedir. 1 T' da alınan M-T ölçümleri sonucunda elde edilen faz geçiş sıcaklıkları tablo 4.9' da verilmiştir Ayrıca östesit martensit faz dönüşümü boyunca oluşan manyetizasyon değişimi (ΔM) değişimi RD1 numunesinde artarken, RD3 ve RD5 numunelerinde ise tekrar azalmaktadır.



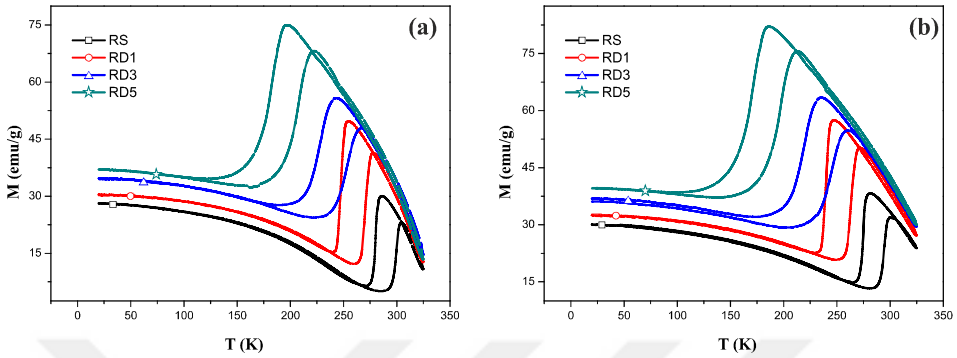
Şekil 4.77. (a) RS, **(b)** RD1, **(c)** RD3 ve **(d)** RD5 numunelerinin 1 T ve 5 T' daki M-T eğrileri.

Tablo 4.9. RS, RD1, RD3 ve RD5 numunelerinin 1 T alandaki faz geçiş sıcaklıkları.

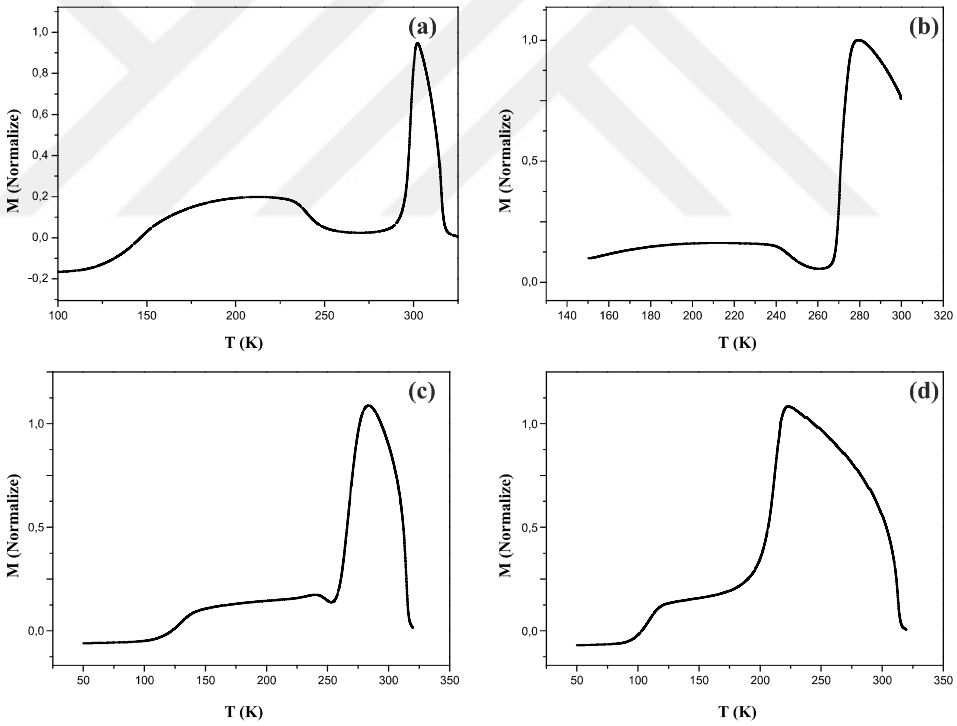
Numune Kodu	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)
RS	289.7	304.0	285.8	272.4
RD1	261.4	277.6	253.5	241.9
RD3	230.3	267.3	241.7	205.1
RD5	175.2	222.6	197.3	156.7

RS, RD1, RD3 ve RD5 şerit (ribbon) numunelerinin M-T eğrileri şekil 4.78' de bir arada gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlar Ni yerine yapılan Fe

katkılamasıyla manyetik moment değerinin artış gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bunun yanı sıra Fe' in Ni' den daha az valans elektronuna sahip olmasından dolayı sistemde Fe miktarının artırılmasıyla *e*/*a* oranı düşmekte ve bu nedenle martensitik faz geçiş sıcaklığı ise azalmaktadır.



Şekil 4.78. RS, RD1, RD3 ve RD5 numunelerinin **(a)** 1 T' da **(b)** 5' T' da M-T eğrileri.

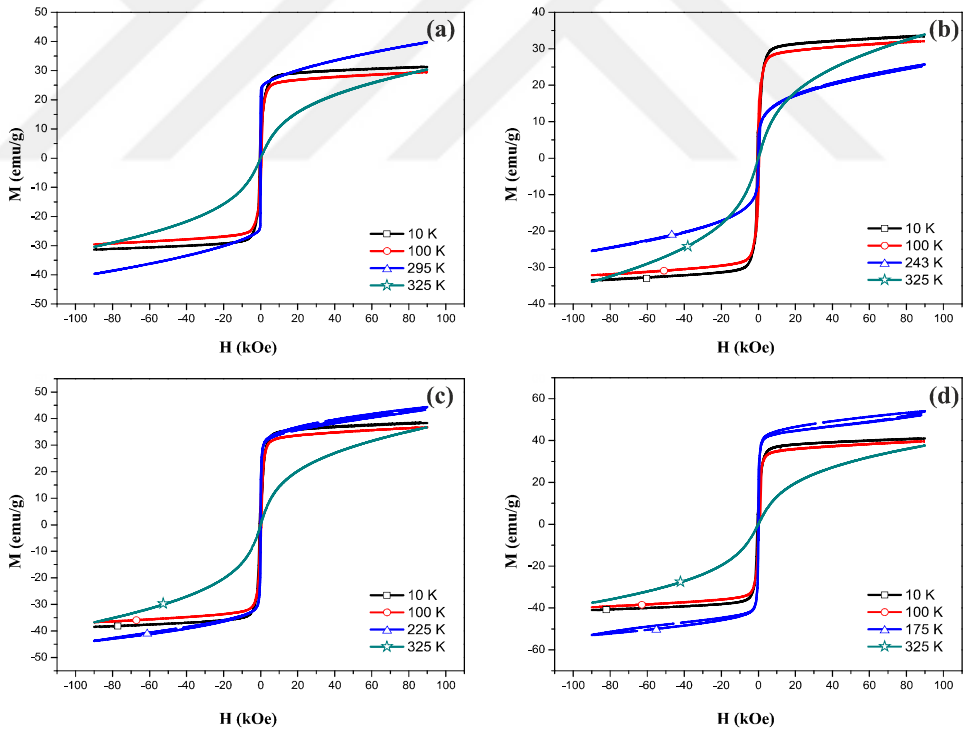


Şekil 4.79. (a) RS, **(b)** RD1, **(c)** RD3 ve **(d)** RD5 numunelerinin 100 Oe' de M-T eğrileri.

Numunelerdeki yüksek Mn oranı dolayısı ile Mn atomlarının arasındaki mesafenin kısa olması, kısa mesafede anti paralel düzenlenime yol açmaktadır. Bu nedenle, düşük alanda (100 Oe) yapılan M-T analizleri ile (şekil 4.79) RD1, RD3 ve

RD5 numunelerinin düşük sıcaklıklarda antiferromanyetik düzenlenimde olduğu belirlenmiştir.

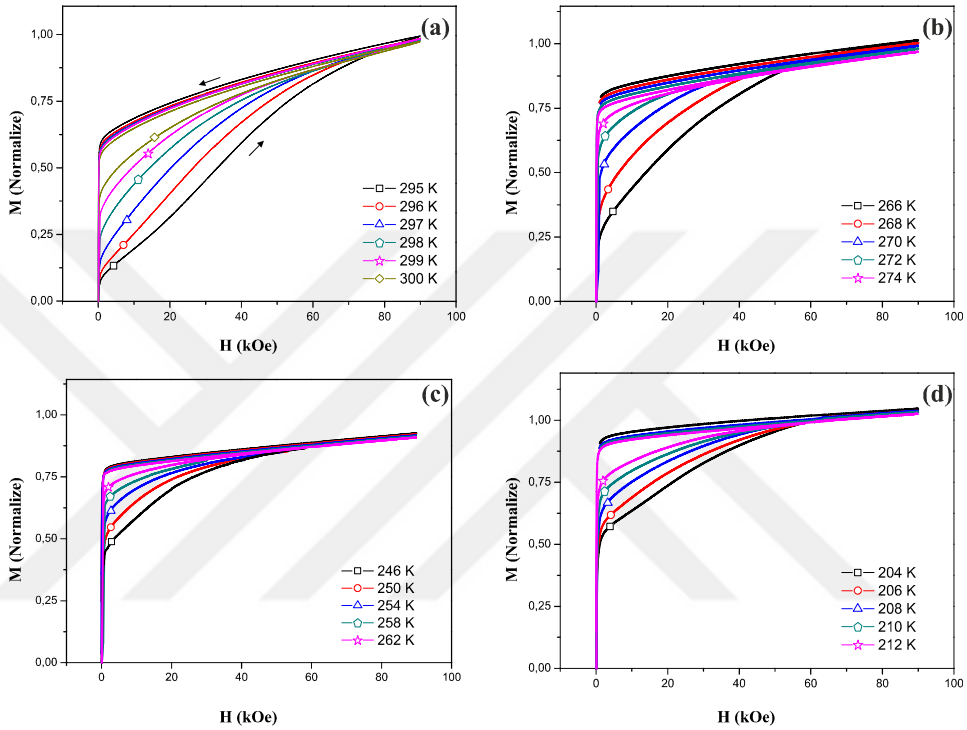
RD1, RD3 ve RD5 numunelerinin farklı sıcaklıklarda M-H sonuçları sırasıyla şekil 4.80.b-d' de gösterilmektedir. Sistemde Fe miktarının artırılmasıyla manyetik moment değerinin arttığı bulunmuştur. 10 K ve 100 K' de yapılan ölçümlerde bütün numuneler düşük manyetik alan değerlerinde doyuma ulaşmaktadır. Ayrıca her numune için M-T ölçümlerinden belirlenen histeresiz bölgesinin içerisindeki sıcaklıklarda (RS için 295 K, RD1 için 243 K, RD3 için 225 K ve RD5 için 175 K) M-H ölçümleri yapılmıştır. Söz konusu sıcaklıklarda martensit faz ve östenit fazların birlikte bulunmasından dolayı kademeli bir manyetizasyon artışı oluşmaktadır. Östenit fazın düzenli kristal yapıda olmasından dolayı doyuma ulaşması için düşük manyetik alan, martensit fazın manyetik doyuma ulaşması için ise daha yüksek manyetik alan gerekmektedir. Son olarak 325 K' de ise manyetik alanın artırılmasıyla 9 T değerinde dahi numuneler manyetik doyuma ulaşmamıştır.



Şekil 4.80. (a) RS, **(b)** RD1, **(c)** RD3 ve **(d)** RD5 numunelerinin farklı sıcaklıklarda M-H eğrileri.

Ayrıca tez kapsamında A_s ve A_f arasında belirlenen sabit sıcaklıklarda yapılan R-H ölçümlerinde, başlangıçta (0 T) direnç eğrileri arasında belirgin bir fark bulunurken yüksek alan değerlerinde eğrilerin üst üste binmesinin manyetik alan

kaynaklı martensitik dönüşümden kaynaklandığı düşüncesi önceki bölümde tartışılmıştı. RD1, RD3 ve RD5 numunelerinde R-H ölçümlerinin yapıldığı sıcaklıklarda M-H ölçümleri de yapılarak ortaya atılan bu düşüncenin doğruluğu araştırıldı (şekil 4.81). Elde edilen sonuçlar litaratürden de teyit edildiği üzere numunenin manyetik alan kaynaklı şekil hatırlama etkisi gösterdiğini doğrulamaktadır.



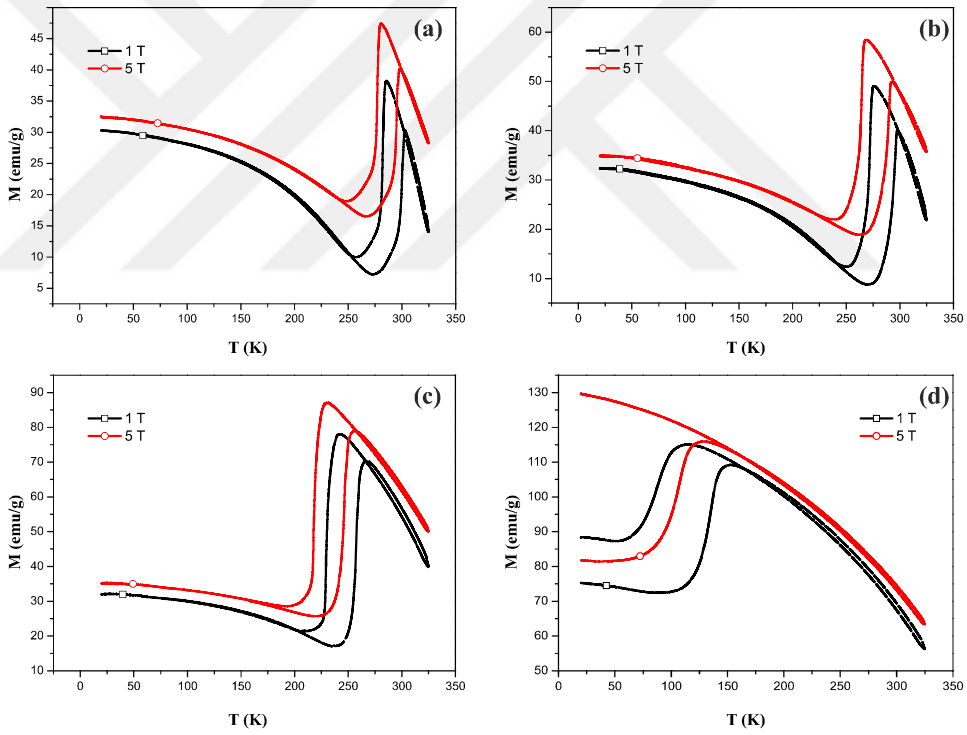
Şekil 4.81. (a) RS, **(b)** RD1, **(c)** RD3 ve **(d)** RD5 numunelerinin A_s-A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklardaki M-H eğrileri.

4.4.3. $Ni_{50-y}Co_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 ve 5) Alaşımlarının Manyetik Özellikleri

Ni-Mn-Sn sitemine Co katkılanması durumunda Co atomları Ni atomlarının bulundukları yeri işgal ederler ve işgal edilen yerlerde bulunan Ni atomları ise Mn atomlarının yerlerine geçerler [146]. Bu nedenle tez kapsamında Co katkılaması ile elde edile numunelerin, diğer numunelere kıyasla daha büyük bir manyetik moment değerine sahip olmasını beklenmektedir.

Şekil 4.82' de külçe (bulk) formunda üretilmiş BS, BK1, BK3 ve BK5 numunelerinin farklı manyetik alan (1 T ve 5 T) altındaki M-T eğrileri verilmiştir. BK1 ve BK3 numunelerinin M-T sonuçlarında elde edilen keskin manyetizasyon değişimi (soğutulurken keskin azalma ve ısıtılırken keskin artış) ve termal histeresiz

bölgelerinin oluşması numunenin martensitik faz dönüşümüne uğradığını göstermektedir. Yapıdaki Co miktarının at. %5' e çıkarılmasıyla elde edilen BK5 numunesinde 1 T altında yapılan M-T ölçümünde martensitik dönüşüm net bir şekilde görülmektedir. Fakat 5 T' da M_s sıcaklığında martensitik dönüşümün başlamasından dolayı manyetizasyonun keskin bir şekilde azalması beklenirken manyetizasyon artmaya devam etmektedir (şekil 4.82.d). Bununla birlikte, sıcaklığa bağlı elektriksel direnç ölçümlerinde her iki manyetik alan değerinde de numunenin martensitik dönüşüme uğradığı tespit edilmiş idi (Şekil 4.58.d). Bu nedenle 5 T alan altında yapılan ölçümde martensitik dönüşüm oluşmasına rağmen, Co miktarının artırılmasıyla ortaya çıkan güçlü manyetik etkileşimlerin dolayı manyetizasyon değeri artmaktadır. BS, BK1, BK3 ve BK5 numunelerinin 1 T alanda faz geçiş sıcaklıkları tablo 4.10' da verilmiştir.

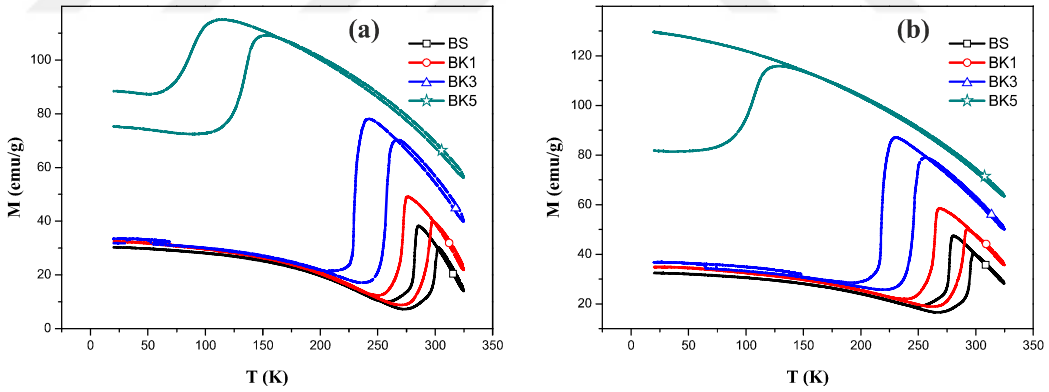


Şekil 4.82. (a) BS, **(b)** BK1, **(c)** BK3 ve **(d)** BK5 numunelerinin 1 T ve 5 T' da M-T eğrileri.

Tablo 4.10. BS, BK1, BK3 ve BK5 numunelerinin 1 T alanda faz geçiş sıcaklıkları.

Numune Kodu	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)
BS	273.0	303.1	285.8	256.0
BK1	273.1	298.4	277.0	253.1
BK3	240.7	267.1	230.9	220.7
BK5	114.1	148.0	104.9	55.1

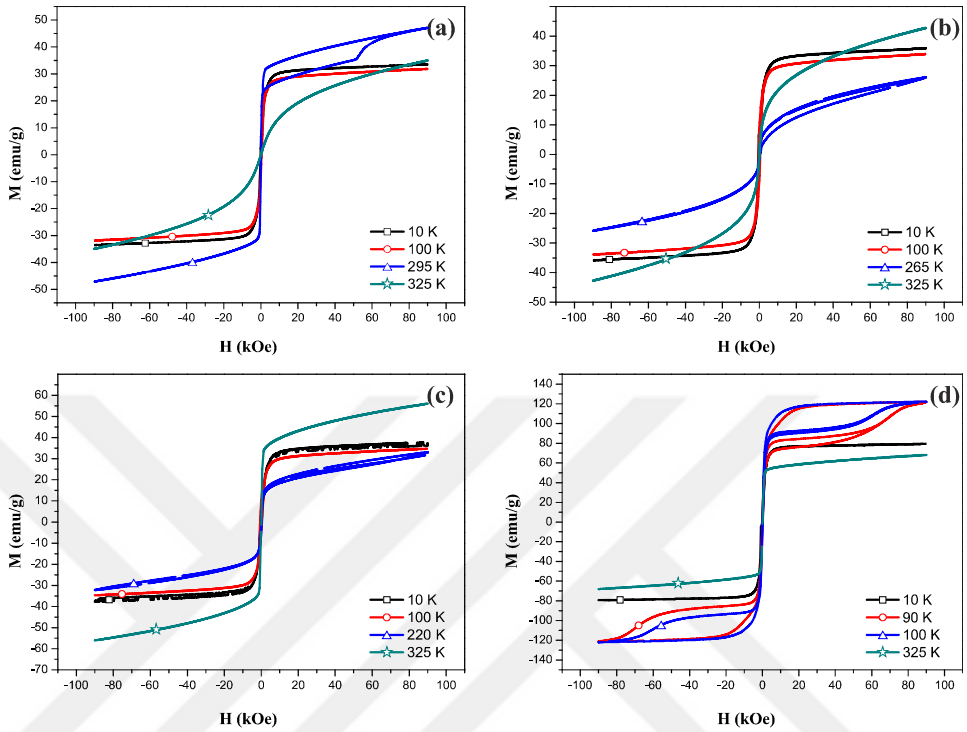
Şekil 4.83' de Co-katkılı Ni-Mn-Sn-B külçe numunelerin 1 T ve 5 T' daki M-T grafiklerini göstermektedir. Sisteme yapılan Co katkılamasıyla manyetizasyon değeri önemli miktarda artmıştır. Aynı zamanda faz geçiş sıcaklıkları da Co miktarının artırılmasıyla düzenli olarak artmıştır. R-T ölçümlerinden BK5 numunesinin 5 T alanda matensitik dönüşüme uğradığı tespit edilmişti. Ancak, bu numunede M_s sıcaklığında manyetizasyonun azalması gerekirken güçlü manyetik etkileşmelerden dolayı artmaya devam etmektedir. Bunlara ek olarak Co miktarının artırılmasıyla ΔM önce artarken BK5 numunesinde tekrar azalmaktadır.



Şekil 4.83. BS, BK1, BK3 ve BK5 numunelerinin **(a)** 1 T' da **(b)** 5' T' da M-T eğrileri.

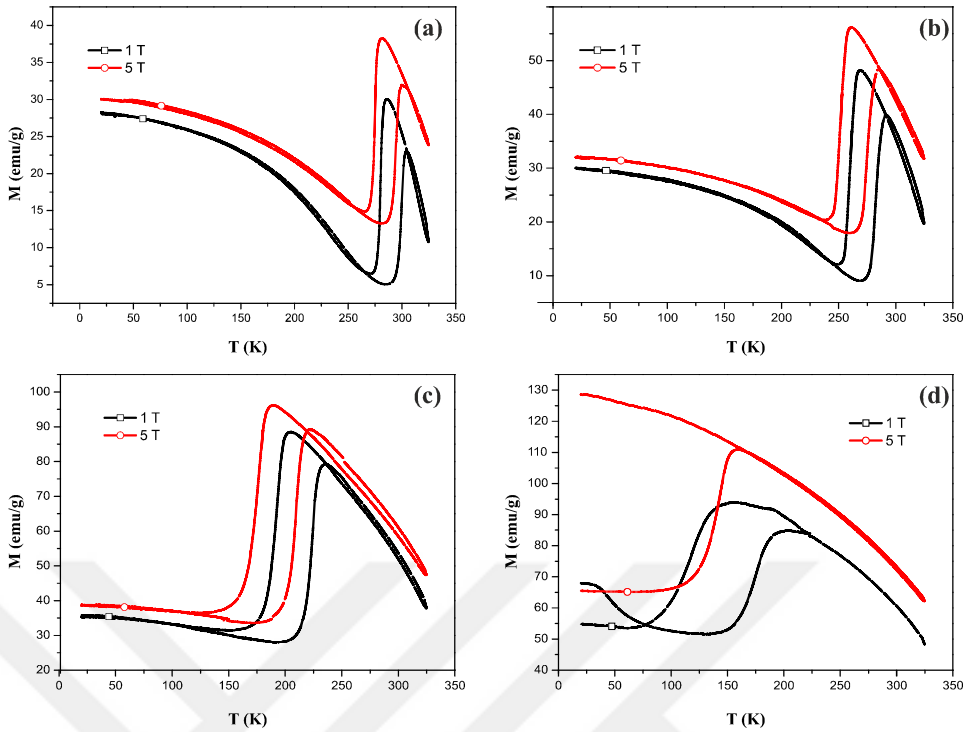
Co-katkılı numunelerinin farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri şekil 4.84' de görülmektedir. Ni yerine yapılan Co katkılaması numunelerin manyetizasyonlarında artmaya yol açmıştır. BK1 numunesi, 10 ve 100 K' de düşük alanda manyetik doyuma ulaşmaktadır. Histeresiz bölgesinin içerisine denk gelen 265 K' de ve 325 K' de ise alanın artırılmasıyla manyetizasyon artmasına rağmen doyuma ulaşılamamıştır (şekil 4.84.b). BK3 numunesi de BK1 ile oldukça benzer bir

manyetik karaktere sahiptir (şekil 4.84.c). BK5 numunesinde ise 90 ve 100 K' de manyetik alanın artırılması ile elde edilen histeresize benzer açıklığın manyetik faz geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.84. (a) BS, **(b)** BK1, **(c)** BK3 ve **(d)** BK5 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri.

Co-katkılı Ni-Mn-Sn şerit (ribbons) numunelerinin (RS, RK1, RK3 ve RK5) 1 T ve 5 T' daki M-T grafikleri şekil 4.85' de verilmiştir. Co miktarının artırılmasıyla faz geçiş sıcaklıklarının azaldığı bulunmuştur. Manyetik alanın 5 T' ya çıkarılmasıyla da faz geçiş sıcaklıklarında azalma meydana gelmiştir. Ancak, RK5 numunesinde 1 T manyetik alanda alınan M-T ölçümünde martensitik dönüşümün çift yönlü olarak gerçekleştiği görülürken, 5 T alan altında M_s sıcaklığında martensitik dönüşümün başlamasından dolayı manyetizasyonun keskin bir şekilde azalması beklenirken manyetik moment değeri artmaya devam etmiştir (şekil 4.85.d). Aynı alan değerinde yapılan R-T ölçümünde numunenin martensitik dönüşüme uğradığı belirlenmişti (şekil 4.59.d). Co miktarının artırılmasıyla sistemde meydana gelen güçlü manyetik etkileşimlerden dolayı uygulanan harici yüksek manyetik alanda spinler alan yönünde kalmaya zorlandıklarından manyetizasyon M_s sıcaklığında azalmak yerine artmaya devam etmektedir. RS, RK1, RK3 ve RK5 numunelerinin 1 T alanda faz geçiş sıcaklıkları tablo 4.11' de verilmiştir.

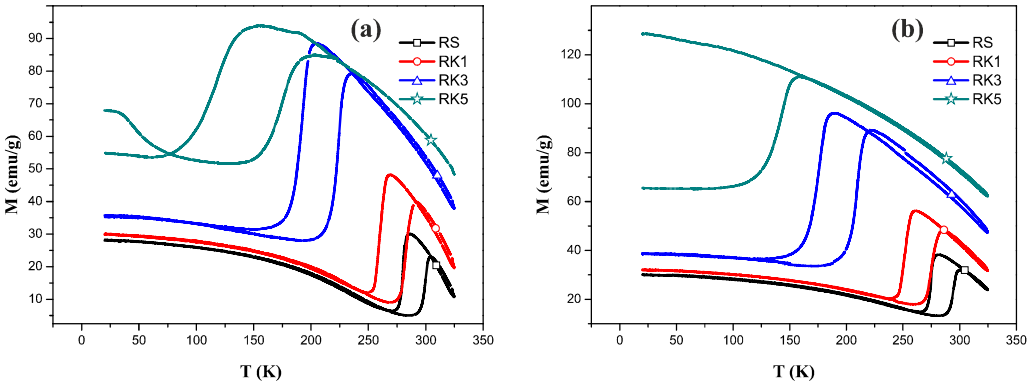


Şekil 4.85. (a) RS **(b)** RK1 **(c)** RK3 **(d)** RK5 numunelerinin 1 ve 5 T' da M-T eğrileri

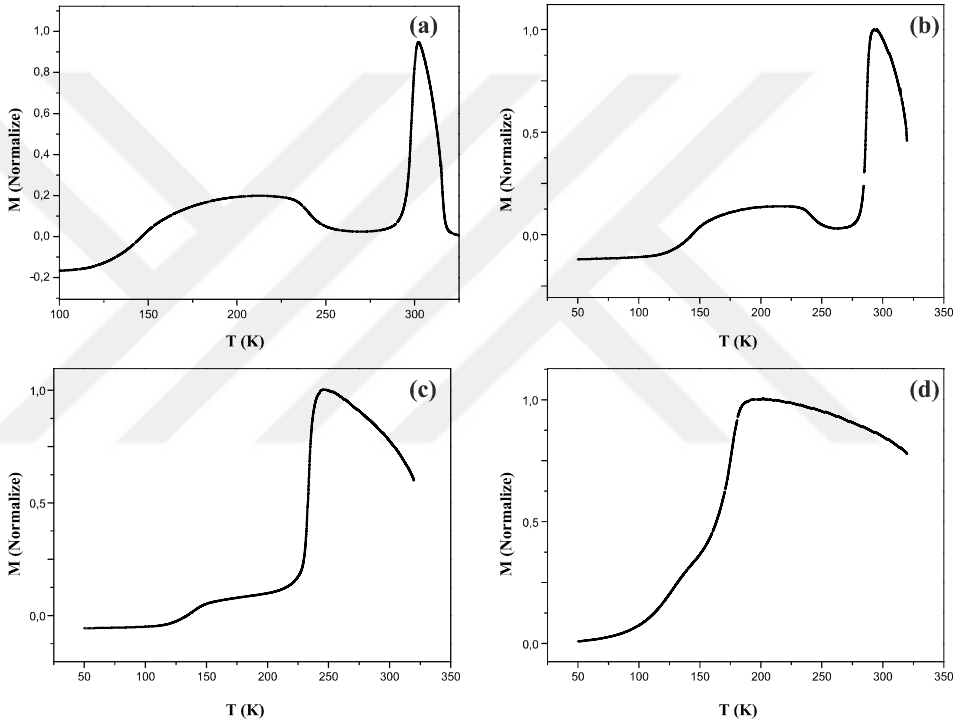
Tablo 4.11. RS, RK1, RK3 ve RK5 numunelerinin 1 T alanda faz geçiş sıcaklıkları.

Numune Kodu	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)
RS	289.7	304.0	285.8	272.4
RK1	270.6	391.6	268.0	251.7
RK3	205.0	233.2	201.3	169.3
RK5	152.4	203.4	142.6	83.7

Co katkılı şerit numunelerde Co miktarının artırılmasıyla faz geçiş sıcaklıkları azalmaktadır (şekil 4.86). RK5 numunesinde ise 5 T alanda martensitik dönüşümün oluştuğu tespit edilmesine rağmen güçlü manyetik etkileşimlerden dolayı spinler alan yönünde kalmaya zorlanır ve bu nedenle M_s sıcaklığında manyetizasyonda martensit fazın düşük düzen parametresinden kaynaklanan keskin azalma gözlenememiştir. RK1 ve RK3 numunelerinin artırılmasıyla ΔM artarken RK5 numunesinde tekrar azalmaktadır.

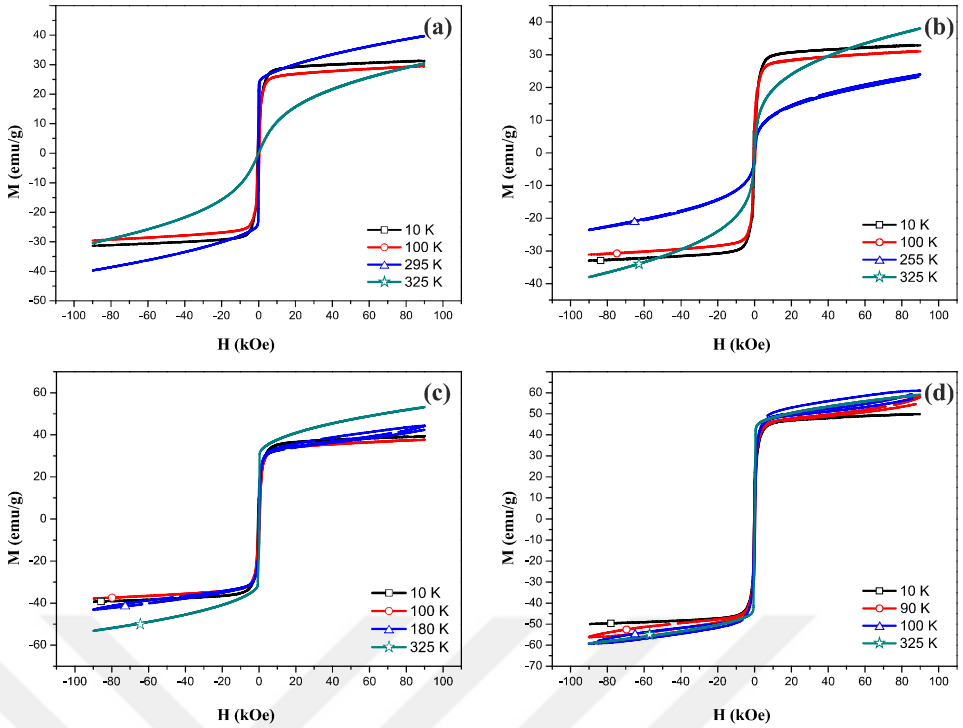


Şekil 4.86. RS, RK1, RK3 ve RK5 numunelerinin **(a)** 1 T' da **(b)** 5' T' da M-T eğrileri.



Şekil 4.87. (a) RS, **(b)** RK1, **(c)** RK3 ve **(d)** RK5 numunelerinin 100 Oe' deki M-T eğrileri.

Numunelerde bulunan yüksek Mn oranından dolayı Mn atomlarının arasındaki mesafenin kısa olması ve bunun sonucunda Mn atomlarının antiferromanyetik konfigürasyonda düzenlenmeleri beklenmektedir. Yüksek alanda yapılan M-T ölçümlerinde numunelerin ferromanyetik durumda oldukları belirlenmiştir. Bu nedenle, düşük alanda (100 Oe) M-T ölçümleri yapılarak numunelerin hepsinin düşük sıcaklıklarda antiferromanyetik konfigürasyonda düzenlendikleri sonucuna ulaşılmıştır (şekil 4.87).

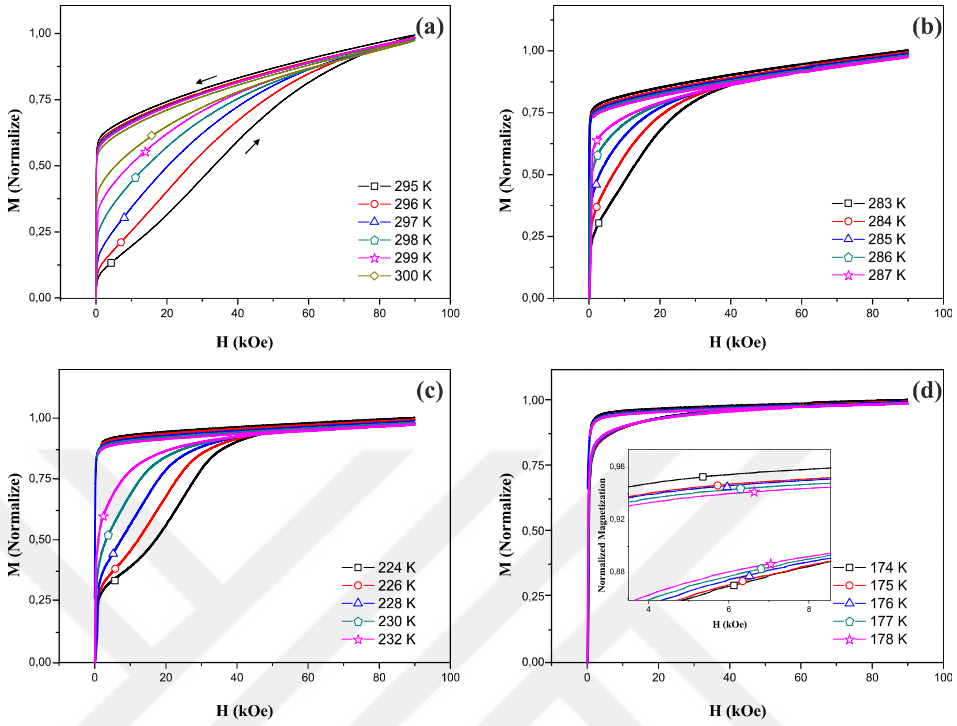


Şekil 4.88. (a) RS, **(b)** RK1, **(c)** RK3 ve **(d)** RK5 numunelerinin farklı sıcaklıklarda M-H eğrileri.

Co-katkılı Ni-Mn-Sn şeritlerin (ribbons) (RS, RK1, RK3 ve RK5) M-H sonuçları şekil 4.88' de verilmiştir. Ni yerine yapılan Co katkılaması miktarının artırılmasıyla maksimum manyetizasyon değerinde artma olmuştur. 10 K ve 100 K' de alınan ölçümlerde bütün numuneler küçük manyetik alan değerlerinde manyetik doyuma ulaşmıştır. Ayrıca, her numune için M-T ölçümlerinden belirlenen histeresiz bölgesinin içerisindeki sıcaklıklarda da (RS için 295 K, RK1 için 255 K, RK3 için 180 K ve RK5 için 100 K) M-H ölçümleri yapılmıştır. Söz konusu sıcaklıklarda martensit faz ve östenit fazların birlikte bulunmasından dolayı kademeli bir manyetizasyon artışı oluşmaktadır. Östenit faz daha düzenli kristal yapısından dolayı düşük alanda doyuma ulaşırken martensit fazın manyetik doyuma ulaşması için daha yüksek alan gerekmektedir. Son olarak 325 K' de manyetik alanın artırılmasıyla manyetizasyon artmasına rağmen ölçümün yapıldığı 9 T değerinde dahi numuneler doyuma ulaşmamıştır.

A_s ve A_f arasında belirlenen sıcaklıklarda yapılan R-H ölçümlerinde eğrilerin yüksek manyetik alanda üst üste bindiği görülmüştü. Bu durumun manyetik alan kaynaklı martensitik dönüşümden dolayı olduğu düşüncesini teyit edebilmek için aynı sıcaklıklarda Co-katkılı şeritlerin M-H ölçümleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar numunelerin manyetik alan kaynaklı şekil hatırlama etkisi gösterdiğini

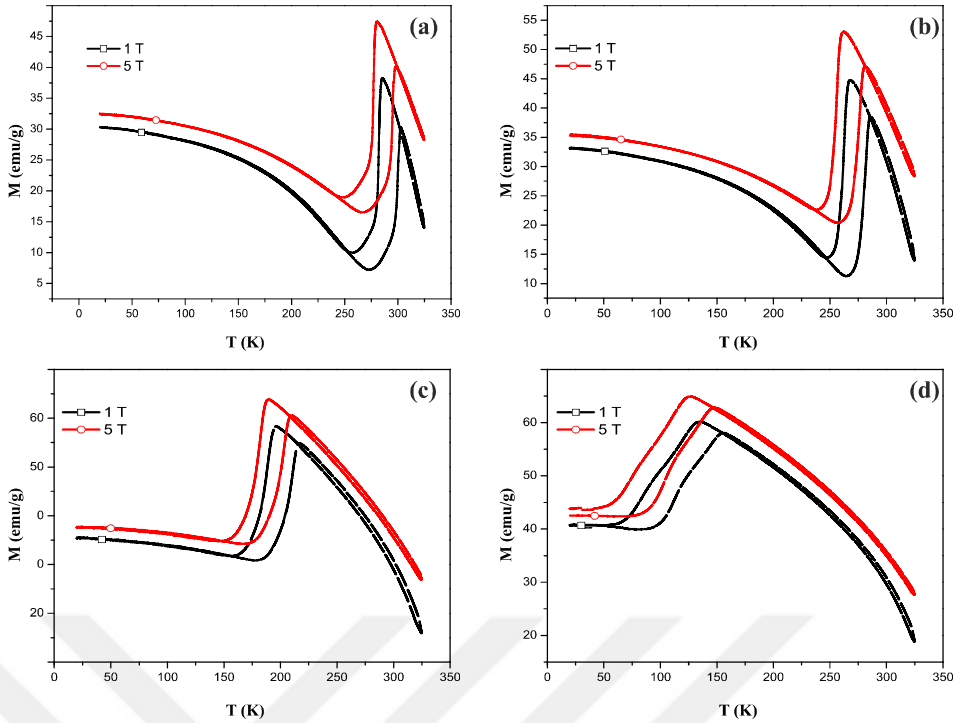
doğrulamaktadır. Bunun yanı sıra, RK5 numunesinde faz dönüşümü diğer numunelere göre daha küçük bir alanda meydana gelmiştir (şekil 4.89).



Şekil 4.89. (a) RS, **(b)** RK1, **(c)** RK3 ve **(d)** RK5 numunelerinin A_s-A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklardaki M-H eğrileri.

4.4.4. $Ni_{50-y}Cu_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 ve 5) Alaşımlarının Manyetik Özellikleri

Ni-Mn-Sn sistemine katkılanan Cu miktarının artırılmasıyla teorik olarak martensit faz geçiş sıcaklığının artması beklenmesine rağmen faz geçiş sıcaklıkları deneysel olarak azalmaktadır. BS, BB1, BB3 ve BB5 numunelerinin 1 T ve 5 T' da M-T eğrileri şekil 4.90' da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar sistemde Cu konsantrasyonunun artmasıyla faz geçiş sıcaklıklarının azaldığını göstermiştir. Ayrıca, manyetik alanın 5 T' ya çıkarılmasıyla faz geçiş sıcaklıklarında azalma meydana gelmiştir. 1 T alanda elde edilen martensitik geçiş sıcaklıkları tablo 4.12' de verilmiştir.

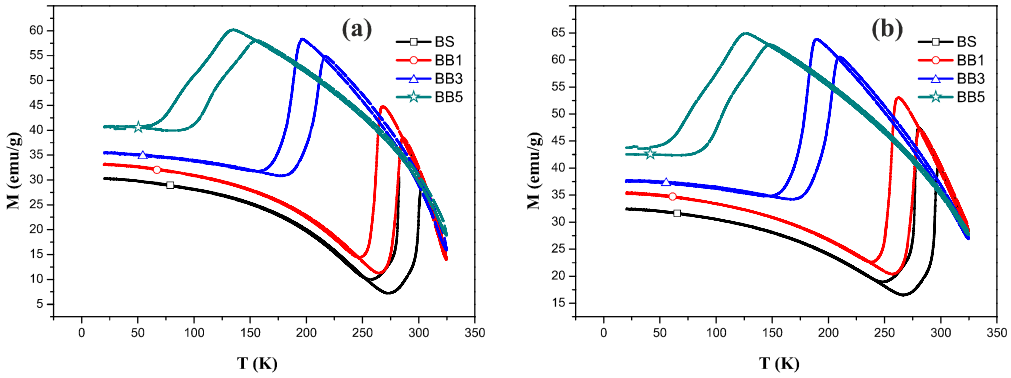


Şekil 4.90. (a) BS, **(b)** BB1, **(c)** BB3 ve **(d)** BB5 numunelerinin 1 ve 5 T' da M-T eğrileri.

Tablo 4.12. BS, BB1, BB3 ve BB5 numunelerinin 1 T alanda faz geçiş sıcaklıkları.

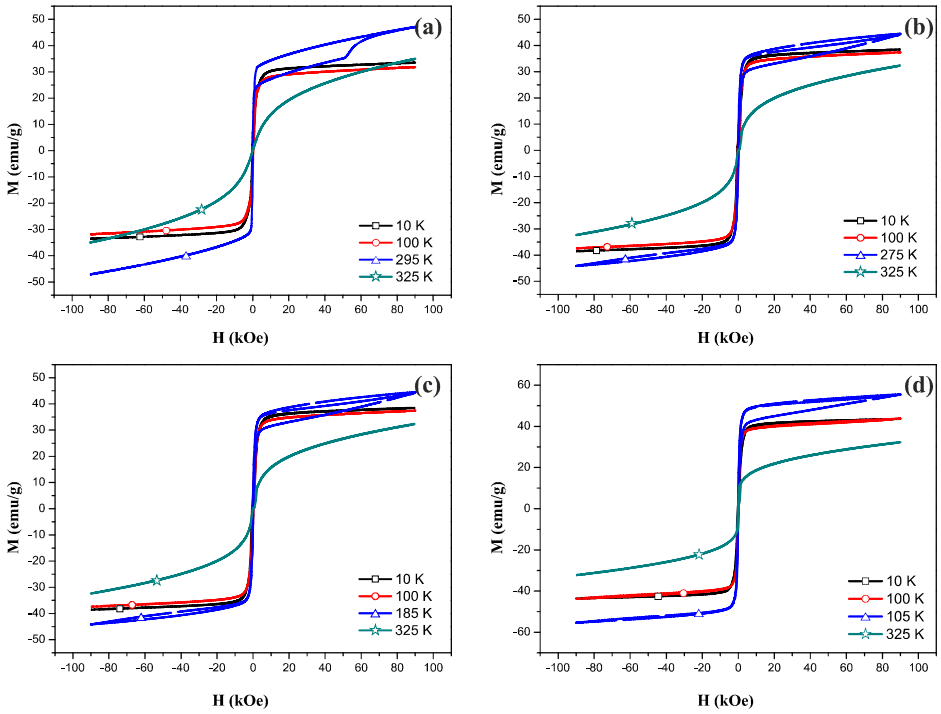
Numune Kodu	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)
BS	273.0	303.1	285.8	256.0
BB1	263.0	286.0	267.7	247.4
BB3	182.5	215.9	195.8	162.8
BB5	92.9	153.8	132.4	62.9

Teorik olarak hesaplanan *e*/*a* değeri Ni yerine yapılan Cu katkılamasıyla artmıştır. Buna bağlı olarak martensitik geçiş sıcaklığının artması beklenmektedir. Ancak, EDX analizleri kullanılarak deneysel olarak hesaplanan *e*/*a* değerinin azaldığı belirlenmişti. R-T analizlerinde *e*/*a* da elde edilen sonuçla uyumlu olarak martensitik geçiş sıcaklığının Cu katkılamasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Sıcaklığa bağlı manyetizasyon (M-T) analizleri de önceki deneysel veriler ile uyumlu sonuçlar ortaya koymaktadır (şekil 4.91). Ayrıca, BB1 numunesinde ΔM artarken Cu miktarının daha fazla artırılmasıyla tekrar azalmaktadır.



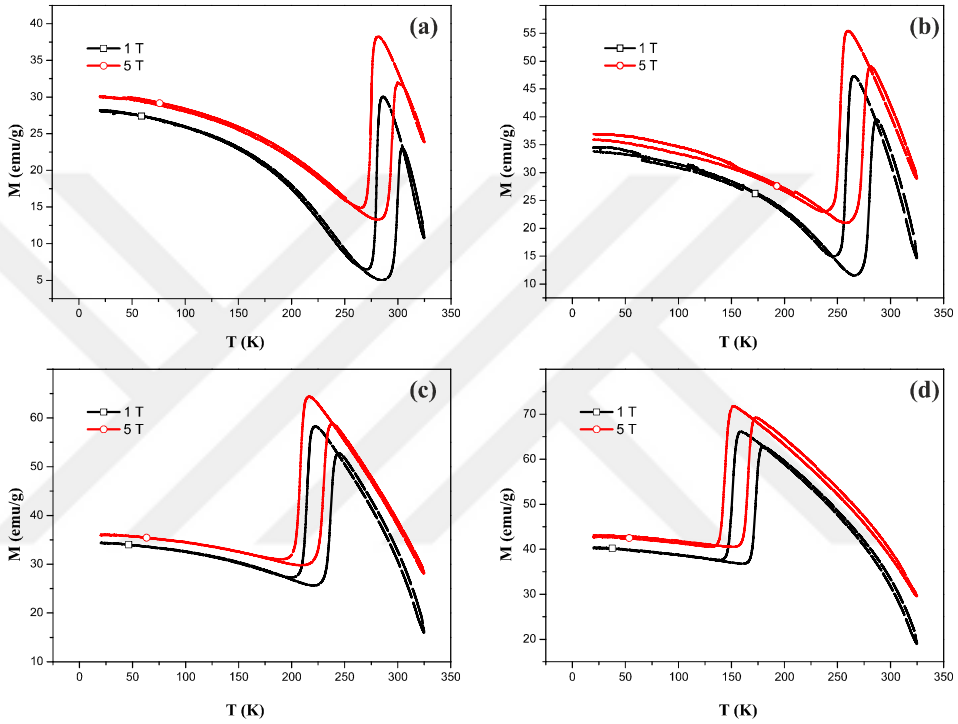
Şekil 4.91. BS, BB1, BB3 ve BB5 numunelerinin **(a)** 1 T' da ve **(b)** 5 T' da M-T eğrileri.

Şekil 4.92' de BS, BB1, BB3 ve BB5 numunelerinin farklı sıcaklıklarda M-H eğrileri verilmiştir. Cu miktarının artırılması diğer katkılamalarda olduğu Mn-Mn arasındaki mesafenin azalmasına yol açar ve buna bağlı olarak manyetizasyon artmaktadır. Düşük sıcaklıklarda alınan M-H ölçümlerinde (10 ve 100 K) bütün numuneler düşük alanda doyuma ulaşırken 325 K' de alanın artmasıyla manyetizasyon artmasına rağmen doyuma ulaşılamamıştır. Her numunede histeresiz bölgesinin içerisinde belirlenen sıcaklıklarda yapılan M-H ölçümlerde ise kademeli bir artış meydana gelmektedir. Bu durum histeresiz bölgesi içerisinde her iki fazın birlikte bulunmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.92. (a) BS, **(b)** BB1, **(c)** BB3 ve **(d)** BB5 numunelerinin farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri.

Şerit (ribbon) formunda üretilen Cu-katkılı RS, RB1, RB3 ve RB5 numunelerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak manyetizasyon grafikleri (M-T) şekil 4.93' de gösterilmektedir. Katkısız RS numunesine kıyasla Cu miktarının artırılmasıyla martensitik dönüşüm sıcaklıkları düzenli olarak azalmıştır. Ayrıca, manyetik alanın artırılması faz geçiş sıcaklığının azalmasına yol açmıştır. 1 T alan altında alınan M-T ölçümlerinden belirlenen faz geçiş sıcaklıkları tablo 4.13' de sunulmaktadır.

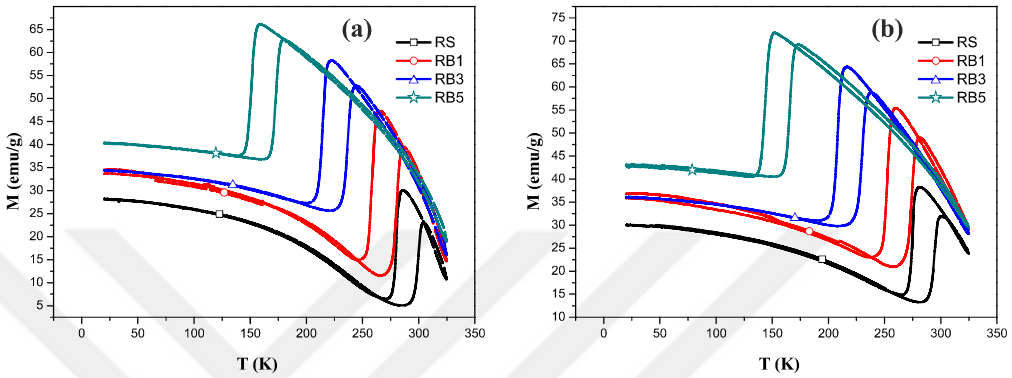


Şekil 4.93. (a) RS, **(b)** RB1, **(c)** RB3 ve **(d)** RB5 numunelerinin 1 ve 5 T' da M-T eğrileri.

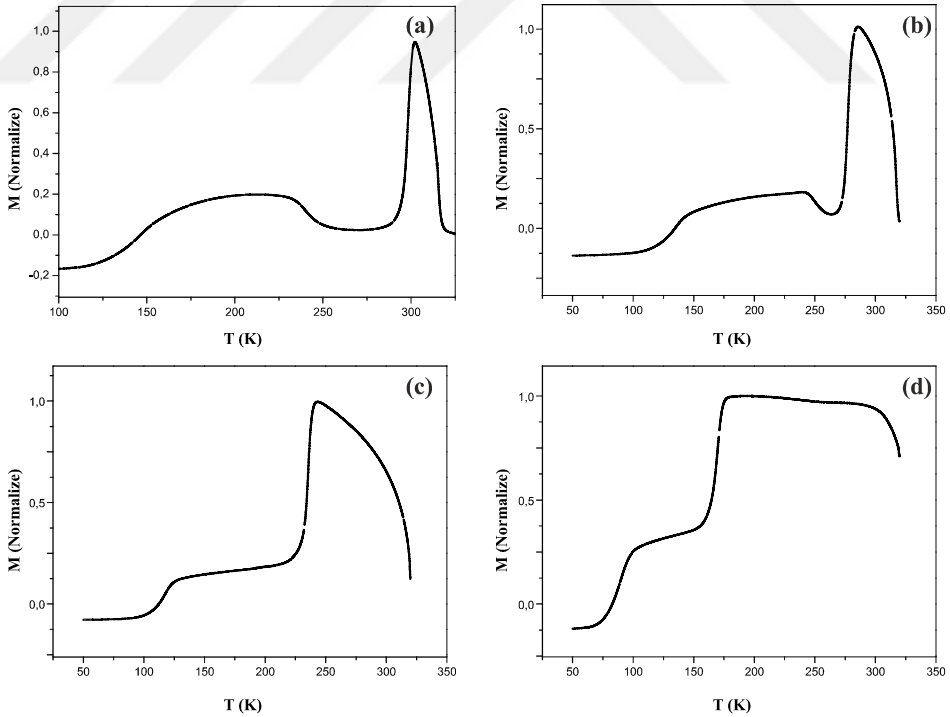
Tablo 4.13. RS, RB1, RB3 ve RB5 numunelerinin 1 T alanda faz geçiş sıcaklıkları.

Numune Kodu	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)
RS	289.7	304.0	285.8	272.4
RB1	267.1	286.3	265.0	245.9
RB3	226.6	243.8	222.4	206.5
RB5	165.3	173.3	158.1	142.8

RS, RB1, RB3 ve RB5 numunelerinin M-T eğrileri şekil 4.94' de bir arada verilmiştir. Ni yerine yapılan Cu katkılamasıyla manyetizasyon artmaktadır. Ayrıca, *e*/*a* oranı teorik olarak Cu katkılamasıyla artmasına rağmen deneysel olarak hesaplanan *e*/*a* oranın azalmasının sonucu martensitik faz geçiş sıcaklığı azalmaktadır. RB1 numunesinde ΔM artarken RB3 ve RB5 numunelerinde tekrar azalmaktadır.



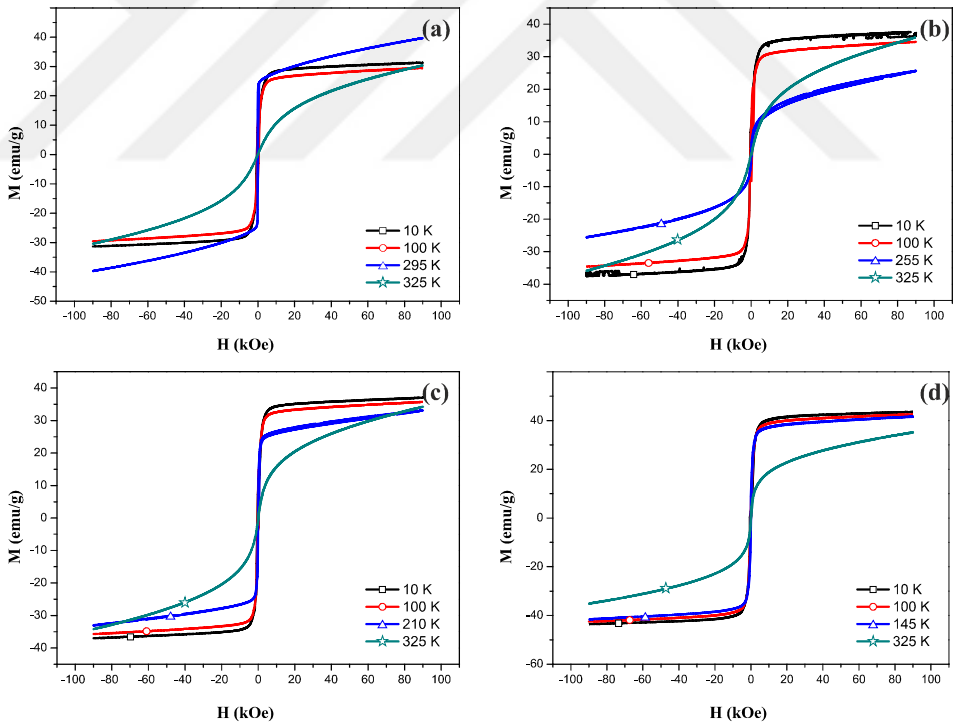
Şekil 4.94. RS, RK1, RK3 ve RK5 numunelerinin **(a)** 1 T' da ve **(b)** 5' T' da M-T eğrileri.



Şekil 4.95. (a) RS, **(b)** RB1, **(c)** RB3 ve **(d)** RB5 numunelerinin 100 Oe' de M-T eğrileri.

Yüksek manyetik alanda yapılan M-T ölçümlerinde numunelerin ferromanyetik durumda oldukları belirlenmiştir. Düşük alanda yapılan (100 Oe) M-T ölçümleri numunelerin hepsinin düşük sıcaklıklarda antiferromanyetik konfigurasyonda olduğunu ortaya koymaktadır (şekil 4.95).

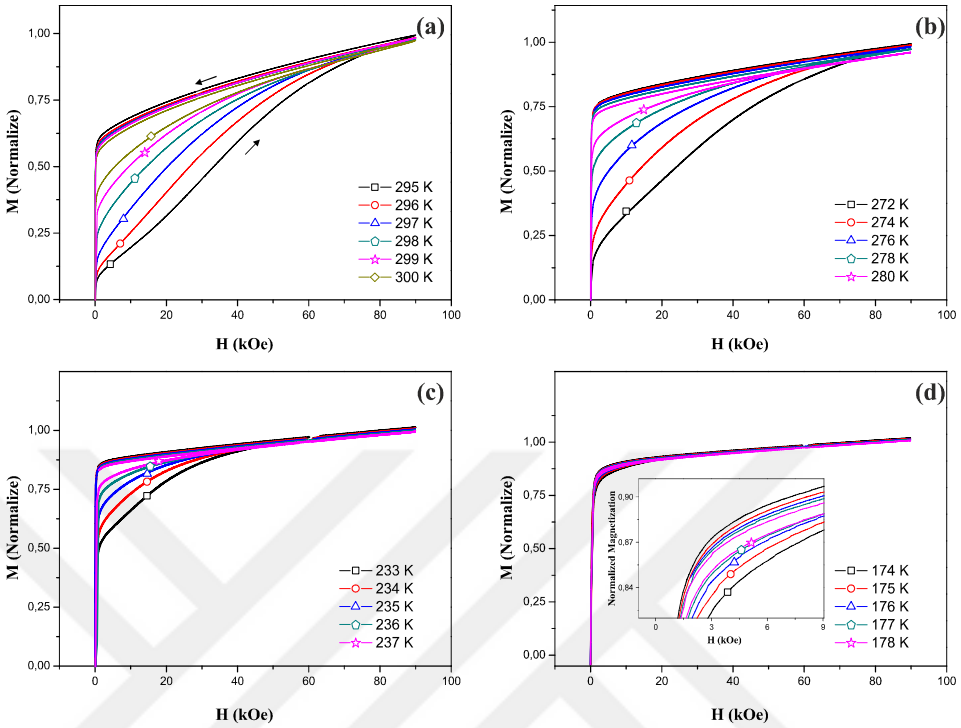
Şekil 4.96' da RS, RB1, RB3 ve RB5 şerit (ribbon) numunelerin farklı sıcaklıklarda M-H sonuçları verilmiştir. Ni yerine yapılan Cu katkılama seviyesinin artırılmasıyla manyetizasyonun arttığı görülmüştür. 10 ve 100 K' de yapılan ölçümlerde düşük alanda numuneler manyetik doyuma hızlı bir şekilde ulaşmaktadır. 325 K' de ise alanın artırılmasıyla manyetizasyon artmasına rağmen doyuma ulaşılmamıştır. RB1 ve RB3 numunelerinde histeresiz bölgesinde alınan M-H ölçümlerinde (sırasıyla 255 ve 210 K) her iki fazın birlikte bulunmasından dolayı manyetik moment değerinde kademeli bir artış meydana gelmiştir. RB5 numunesinde ise 145 K' de (10 ve 100 K' de olduğu gibi) düşük alanda doyuma ulaşılmıştır.



Şekil 4.96. (a) RS, **(b)** RB1, **(c)** RB3 ve **(d)** RB5 numunelerinin farklı sıcaklıklarda M-H eğrileri.

A_s ve A_f arasında belirlenen sıcaklıklarda yapılan R-H ölçümlerinde eğrilerin yüksek manyetik alanda (90 kOe' de) manyetik alan kaynaklı martensitik dönüşümden dolayı üst üste bindiği görülmüştü. Şekil 4.97' de görüldüğü gibi

sisteme katkılanan Cu seviyesinin artırılmasıyla faz dönüşümünün meydana gelmesi için gereken manyetik alan değerinde oldukça büyük bir düşme meydana gelmiştir.



Şekil 4.97. (a) RS, **(b)** RB1, **(c)** RB3 ve **(d)** RB5 numunelerinin A_s-A_f sıcaklıkları arasında bulunan sıcaklıklardaki M-H eğrileri.

5. SONUÇ VE YORUM

Bu tezde başlangıç kompozisyonları Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe, Co, Cu) olan alaşımların manyetik alan kaynaklı şekil hatırlama özellikleri incelendi. Üretim sırasında oluşacak Mn buharlaşmasını engellemek için ana sisteme (Ni-Mn-Sn) kırılmalara neden olmayacak miktarda bor katkılandı. $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}+B_x$, $Ni_{50-y}Fe_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 ve 5), $Ni_{50-y}Co_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 ve 5) ve $Ni_{50-y}Cu_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3 ve 5) sitokiyometrilerine sahip Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe, Co, Cu) beşli alaşımları ark-eritme (arc-melting) yöntemi ile külçe (bulk) formda üretildi. Daha sonra, elde edilen külçe numuneler eriyik-eğirme (melt-spinning) yöntemiyle şerit formuna getirildi. Uygun ısıl işlemler ile numunelerin gerekli kristal formuna dönüşmesi sağlandı. Gerek külçe gerekse şerit numunelerin yapısal/mikroyapısal, elektriksel ve manyetik özellikleri XRD, SEM-EDX, R-T, R-H, M-T ve M-H yöntemleri ile incelendi.

XRD analizleri sonucunda bütün numunelerin kübik bcc $L2_1$ kristal yapısına (space group no. 225: Fm-3m) sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu da bütün numunelerin oda sıcaklığında östenit fazda olduğunu göstermektedir. Tez kapsamında üretilen ana malzemeler olan BS ve RS numunelerinde yapıya bor eklenmesinden kaynaklı bir Mn_2B safsızlığı dışında herhangi bir safsızlık fazının olmadığı belirlenmiştir. Bu safsızlık fazı sistemde Fe ve Cu oranının artırılmasıyla ortadan kaybolmuştur. Ancak, Co katkılı numunelerde Co miktarının artmasıyla Mn_2B safsızlık fazında herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

Külçe (bulk) numunelerin bir kısmında tanecikli yüzey yapılanması meydana gelmiş iken bütün şerit (ribbon) numuneler tanecikli yüzey yapılanması göstermiştir. Fe katkılanmış külçe numunelerde Fe katkılama seviyesinin artmasıyla yüzeyin bazı kısımlarında Fe' ce zengin kümeleşmelerin olduğu belirlenmiştir. Fe katkılanmış şerit numunelerde ise yüzeyde Fe' ce zengin kümeler meydana gelmiştir. Bu nedenle, Fe' in bir kısmının ana kristal yapıya girmediği düşünülmektedir. Co katkılı külçe numunelerde tanecikli yüzey yapılanması olmuştur. Yüzeyin bazı bölgelerinde Co' ca zengin küçük tanecikler gözlenmiştir. Co katkılı şerit numunelerde yine tanecikli yapı oluşmuş ancak taneciklerin boyutlarının katkılama seviyesine bağlı olmadığı belirlenmiştir. Cu katkılı külçe numunelerde yüzeyde çatlakların oluştuğu ve çatlak sınırlarında Cu seviyesine bağlı olarak tanecikler oluşmaya başladığı görülmüştür.

EDX sonuçlarına göre Ni-Mn-Sn numunelerinin üretim sürecindeki en büyük problemi olan Mn buharlaşmasının büyük ölçüde azaltıldığı belirlenmiştir. Ni yerine Fe ve Co katkılandığı durumda teorik *e*/*a* değeri azalmıştır. Deneysel olarak elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan *e*/*a* değerleri de teorik değerlerle uyum içerisinde azalmaktadır. Ancak, Cu' ın Ni' den daha fazla valans elektronuna sahip olmasından dolayı Cu katkılanmış numunelerde teorik *e*/*a* değeri katkılama miktarıyla artmaktadır. Başlangıç kompozisyonuna göre deneysel sonuçlarda Sn miktarının artması ve Ni miktarının azalmasından dolayı deneysel *e*/*a* değerinin azaldığı bulunmuştur.

Östenit fazdan martensit faza dönüşüm sırasında kristal yapıdaki düzensizliğin artmasından ve oluşan ikiz sınırlarındaki ek saçılmalardan dolayı elektriksel dirençte keskin bir artış olur. Bu şekilde martensitik dönüşüm karakterize edilir. Elde edilen sonuçlar tez kapsamında üretilen bütün numunelerin martensitik dönüşüme uğradığını göstermektedir. Ni yerine yapılan Fe, Co ve Cu katkılamaları ile faz geçiş sıcaklıkları sistematik olarak azalmıştır. Termal histeresiz bölgesinin içerisinde, altında ve üstünde yapılan R-H analizlerinde ölçümün yapıldığı sıcaklığa bağlı olarak direncin değiştiği görülmüştür. Manyetik alana bağlı direnç değişimi Hall etkisi, anormal Hall Etkisi ve manyetodirenç etkisinin en az birisine atfedilmiştir.

Manyetik alan kaynaklı martensitik dönüşüm A_s ve A_f sıcaklıkları meydana gelmektedir. Bu nedenle öncelikle numuneler sıfır alan altında ısıtılırken R-T ölçümleri yapılarak A_s ve A_f sıcaklıkları belirlendi. A_s ve A_f arasında bulunan sıcaklıklarda yapılan R-H ölçümlerinde eğrilerin 90 kOe civarında üst üste bindiği gözlendi. Bu durum numunelerde manyetik alan kaynaklı martensitik dönüşümün oluştuğunu göstermektedir. Numuneler manyetik alan kaynaklı olarak martensit fazdan östenite geçerken dirençlerinde büyük bir değişim meydana gelmektedir. Elde edilen direnç değişimi, Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe, Co ve Cu) ferromanyetik şekil hatırlamalı şeritlerin manyetik alan sensörü olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

Ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlarda (FSMA) östenit fazdan martensit faza geçerken kristal örgünün düzen parametresi düştüğünden dolayı manyetizasyonda bir azalma olur. Buna karşın tersi süreçte ise manyetizasyon artar. Bu nedenle sıcaklığa bağlı olarak yapılan manyetizasyon ölçümü FSMA' lar için martensitik dönüşümü belirlemenin yöntemlerinden bir diğeridir. Yapılan ölçümlerle

tez kapsamında üretilen bütün numunelerin şekil hatırlama etkisi gösterdiği bulunmuştur. Ni-Mn-Sn sisteminin toplam manyetik momentine Ni' in katkısı oldukça küçüktür ve toplam manyetik moment genelde Mn atomları arasında etkileşimlerden kaynaklı olarak hesaplanmaktadır. Mn atomları arasındaki mesafe değiştirilerek materyalin manyetik konfigurasyonu ve manyetik moment değeri modifiye edilebilir. Yapılan katkılamalar sonucu Mn atomları arasındaki mesafeye bağlı olarak manyetizasyonda artış olmuştur. En yüksek manyetizasyon Co katkılı numunelerde elde edilmiştir. Ayrıca teknolojik uygulamalar açısından önemli olan ΔM (martensitik dönüşüm boyunca oluşan manyetizasyon farkı) genel olarak düşük miktarda yapılan Fe, Co ve Cu katkılamalarıyla artarken, katkılama miktarının artırılmasıyla tekrar azalmıştır.

Sistemde Mn içeriği fazla ise, ekstra Mn atomları Sn konumlarını işgal ederler ve kendi konumlarında bulunan Mn atomları ile antiparalel spin yönelimini göstermeyi tercih ederler. Tez kapsamında üretilen numunelerde Mn oranın yüksek (at. %38) olmasından dolayı düşük sıcaklıklarda antiferromanyetik konfigürasyon olduğu belirlenmiştir. Ancak, yüksek alanlarda yapılan M-T ölçümlerinde bütün spinler alan yönüne dönmeye zorlandığından ferromanyetik konfigurasyon elde edilmiştir. A_s-A_f arasında belirlenen sıcaklıklarda yapılan M-H ölçümleri numunelerde manyetik alan kaynaklı martensitik dönüşümün olduğunu kanıtlamaktadır.

Sonuç olarak $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}+B_x$, $Ni_{50-y}Fe_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5), $Ni_{50-y}Co_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) ve $Ni_{50-y}Cu_yMn_{38}Sn_{12}+B_x$ (y=1,3,5) Heusler alaşımları şerit formunda başarılı bir şekilde üretilerek litaratürde ilk defa manyetik alan kaynaklı faz geçişi sırasında oluşan direnç değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar tez kapsamında üretilen şeritlerin manyetik alan sensörleri olarak kullanılabileceğini açıkça ortaya koymuştur.

6. KAYNAKLAR

[1] J.M. Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, *A review of shape memory alloy research, applications and opportunities*, **Mater. Des.,** 56 (2014) 1078–1113

[2] W.J. Buehler, J.V. Gilfrich, *and* R.C. Wiley, *Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi*, **J. Appl. Phys.,** 34, (1963) 1475

[3] T.W. Duerig, A.R. Pelton, *Ti–Ni shape memory alloys*, Materials Properties Handbook, Titanium Alloys, Materials Park, OH: American Society for Metals, 1994, 1035–48.

[4] W. Huang, W. Toh, *Training two-way shape memory alloy by reheat treatment*, **J. Mater. Sci. Lett.,** 19 (2000) 1549–50

[5] J. Perkins, D. Hodgson, *The two-way shape memory effect*, Butterworth-Heinemann, Engineering Aspects of Shape, Memory Alloys (UK), 1990, 195–206

[6] L. Delaey, *Diffusionless transformations*, Materials Science and Technology: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, 587–654.

[7] T. Tadaki, K. Otsuka, K. Shimizu, *Shape memory alloys*, **Annu. Rev. Mater. Sci.,** 18 (1988) 25–45

[8] K. Otsuka, X. Ren, *Mechanism of martensite aging effects and new aspects*, **Mater. Sci. Eng. A,** 312 (2001) 207 – 218

[9] W.J. Buehler, F.E. Wang, *A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering*, **Ocean Eng.**, 1-1, (1968) 105-108

[10] J. Ma, I. Karaman, R.D. Noebe, *High temperature shape memory alloys*, **Int. Mater. Rev.,** 55 (2010) 257–315

[11] A. Ölander, *An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys*, **J. Am. Chem. Soc.**, 54 (1932) 3819–33.

[12] D.E. Laughlin, K. Hono, *Physical metallurgy*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2014

[13] G. Kauffman, I. Mayo, *The story of Nitinol: the serendipitous discovery of thememory metal and its applications*, **Chem. Educ.**, 2 (1997) 1–21

[14] K. Ullakko, *Magnetically controlled shape memory alloys: A new class of actuator materials,* **J. Mater. Eng. Perform.**, 5-3 (1996) 405–409

[15] S.A. Wilson, R.P.J. Jourdain, Q. Zhang, R.A. Dorey, C.R. Bowen, M. Willander, Q.U. Wahab, M. Willander, S.M. Al-hilli, O. Nur, E. Quandt, C. Johansson, E. Pagounis, M. Kohl, J. Matovic, B. Samel, W. van der Wijngaart, E.W.H. Jager, D. Carlsson, Z. Djinovic, M. Wegener, C. Moldovan, R. Iosub, E. Abad, M. Wendlandt, C. Rusu, K. Persson, *New materials for micro-scale sensors and actuators an engineering review*, **Mater. Sci. Eng. R,** 56 (2007) 1–129

[16] A. Sozinov, N. Lanska, A. Soroka, W. Zou, *12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite*, **Appl. Phys. Lett.**, 102-2 (2013) 021902

[17] E. Pagounis, M.J. Szczerba, R. Chulist, M. Laufenberg, *Large magnetic field-induced work output in a NiMnGa seven - layered modulated martensite*, **Appl. Phys. Lett.**, 107-15 (2015) 152407

[18] J.P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, D.J. Sellmyer, *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, Springer Science+Business Media, LLC, 2009

[19] C.N.R. Rao and K.J. Rao, *Phase Transitions in Solids*, McGraw Hill Book

Company, 1978
[20] A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi and J. Tani, *Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$*, **Phys. Rev. B**, 59 (1999) 1113
[21] A. N. Vasilev, V. D. Buchel'nikov, T. Takagi, V. V. Khovailo, E. I. Estrin, *Reviews of topical problems: Shape memory ferromagnets*, **Phys. Usp.** 46-6 (2003) 559–588
[22] K.F. Hane and T.W. Shield, *Symmetry and microstructure in martensites*, **Philos. Mag.,** 78-6 (1998) 1215–1252
[23] L. Manosa and A. Planes, *Structural and magnetic phase transitions in Ni–Mn–Ga shapememory Alloys*, **Adv. Solid State Phys.,** 40 (2000) 361–374
[24] M.S. Wechsler, D.S. Lieberman and T.A. Read, *On the Theory of the formation of martensite*, **J. Phys. Condens. Matter.**, 197 (1953) 1503–1515
[25] P.J. Brown, A.Y. Bargawi, J. Crangle, K.U. Neumann and K.R.A. Ziebeck, *Direct observation of a band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of Ni2MnGa*, **J. Phys. Condens. Matter.**, 11 (1999) 4715–4722
[26] A.S. Turabi, Effects of magnetic field on the shape memory behavior of single and polycrystalline magnetic shape memory alloys, PhD Thesis, University of Kentucky, USA, 2015
[27] P. Wollants, J. Roos, L. Delaey, *Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics,* **Prog. Mater Sci.,** 37 (1993) 227-288
[28] E.Y. Panchenko, Y.I. Chumlyakov, I. Kireeva, A. Ovsyannikov, H. Sehitoglu, I. Karaman, Y. Maier, *Effect of Disperse Ti_3N_4 Particles on the Martensitic Transformations in Titanium Nickelide Single Crystals,* **Phys. Met. Metallogr.**, 106 (2008) 577-589
[29] K. Otsuka, X. Ren, *Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys*, **Prog. Mater Sci.,** 50 (2005) 511-678
[30] H. Sehitoglu, C. Efstathiou, H.J. Maier, Y. Chumlyakov, *Hysteresis and deformation mechanisms of transforming FeNiCoTi*, **Mech. Mater.**, 38 (2006) 538-550
[31] H. Sehitoglu, I. Karaman, X.Y. Zhang, Y. Chumlyakov, H.J. Maier, *Deformation of FeNiCoTi shape memory single crystals*, **Scripta Mater.**, 44 (2001) 779-784
[32] R.F. Hamilton, H. Sehitoglu, Y. Chumlyakov, H.J. Maier, *Stress Dependence of the Hysteresis in Single Crystal Ni-Ti Alloys,* **Acta Mater.**, 52 (2004) 3383-3402
[33] X. Moya, Ll. Manosa, A. Planes,T. Krenke, M. Acet , E.F. Wassermann, *Martensitic transition and magnetic properties in Ni–Mn–X alloys*, **Mater. Sci. Eng. A,** 911-5 (2006) 438–440
[34] T. Krenke, X. Moya, S. Aksoy, M. Acet, P. Entel, Ll. Manosa, A. Planes, Y. Elerman, A.Yucel, E.F. Wassermann, *Electronic aspects of the martensitic transition in Ni–Mn based Heusler alloys*, **J. Magn. Magn. Mater.,** 310 (2007) 2788–2789
[35] A.T. Zayak, W.A. Adeagbo, P. Entel, K.M. Rabe, *e/a dependence of the lattice instability of cubic Heusler alloys from first principles,* **Appl. Phys. Lett.,** 88 (2006) 111903
[36] H. Zeng, W, Wang, S. Xue, Q. Zhai, J. Frenzel, Z. Luo, *Composition-dependent crystal structure and martensitic transformation in Heusler Ni–*

Mn–Sn alloys, **Acta Mater.,** 61 (2013) 4648–4656
[37] J. Smit, *Magnetism in Hume-Rothery alloys*, J. Phys. F., 8 (1978) 2139
[38] H.E. Karaca, *Magnetic Field-Induced Phase Transformation and Variant Reorientation in Ni_2MnGa and NiMnCoIn Magnetic Shape Memory Alloys*, PhD Thesis, Texas A&M University, USA, 2007
[39] W.D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. New York, NY: John Wiley & Sons, 2006
[40] L.I. Schiff, *Quantum Mechanics* (3rd ed.), McGraw-Hill, 440, 1968
[41] R. Shankar, *Principles of Quantum Mechanics,* Plenum Press, 1980, 398–400
[42] R.C. O'handley, Modern Magnetic Materials: Principles and Applications, New York, NY: John Wiley & Sons, 2000
[43] M. Z. Obaida, *Magnetoresistance and Anomalous Hall Effect of Cu_2MnAl, Co_2MnSi and Co_2MnGe Heusler alloy thin films,* PhD Thesis, Ruhr-University Bochum Egypt, 2011
[44] R.J. Tickle, *Solid Mechanics*, PhD Thesis, University of Minnesota, USA, 2000
[45] N. N. Sarawate, *Characterization and modeling of the ferromagnetic shape memory alloy Ni-Mn-Ga for sensing and actuation*, PhD Thesis, The Ohio State University, USA, 2008
[46] H.B. Callen, E. Callen, *The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the l(l+1)2 power law*, **J. Phys. Chem. Solids**, 27-8 (1966) 1271-1285
[47] L. Straka, O. Heczko, and K. Ullakko, *Investigation of Magnetic Anisotropy of Ni–Mn–Ga Seven-Layered Orthorhombic Martensite*, **J. Magn. Magn. Mater.,** 272-276 (2004) 2049-2050
[48] R.C. O'Handley, *Model for strain and magnetization in magnetic shape-memory alloys,* **J. Appl. Phys.**, 83 (1998) 3263-3270
[49] R.D. James, M. Wuttig, *Magnetostriction of martensite*, **Philos. Mag. A**, 77 (1998) 1273-1299
[50] K. Ullakko, J. Huang, C. Kantner, R.C. O'handley, V. Kokorin, *Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals*, **Appl. Phys. Lett.**, 69 (1996) 1966
[51] P. Müllner, V. Chernenko, G. Kostorz, *A microscopic approach to the magnetic-field-induced deformation of martensite (magnetoplasticity),* **J. Magn. Magn. Mater.,** 267 (2003) 325-334
[52] T. Kakeshita, T. Takeuchi, T. Fukuda, M. Tsujiguchi, T. Saburi, R. Oshima, S. Muto, *Giant magnetoresistance in an ordered Fe_3Pt single crystal exhibiting a martensitic transformation*, **Appl. Phys. Lett.**, 77 (2000) 1502
[53] H.E. Karaca, I. Karaman, Y.I. Chumlyakov, D.C. Lagoudas, X. Zhang, *Compressive response of a single crystalline CoNiAl shape memory alloy*, **Scripta Mater.,** 51-3 (2004) 261-266
[54] K. Oikawa, L. Wulff, T. Iijima, F. Gejima, T. Ohmori, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, and K. Ishida*, Promising ferromagnetic Ni–Co–Al shape memory alloy system*, **Appl. Phys. Lett.,** 79 (2001) 3290
[55] H.E. Karaca, I. Karaman, D.C. Lagoudas, H.J. Maier and Y.I. Chumlyakov, *Recoverable stress-induced martensitic transformation in a ferromagnetic CoNiAl alloy,* **Scripta Mater.,** 49-9 (2003) 831-836
[56] K. Oikawa, T. Ota, Y. Imano, T. Omori, R. Kainuma, K.Ishida, *Phase equilibria and phase transformation of Co−Ni−Ga ferromagnetic shape memory alloy system*, **J. Phase. Equilib. Diff.**, 27-1 (2006) 75–82

[57] Y. Liu, W.M. Zhou, X. Qi, B.H. Jiang, W.H. Wang, J.L. Chen, G.H. Wu, J.C. Wang, C.D. Feng, H.Q. Xie, *Magneto-shape-memory effect in Co-Ni single crystal*, **Appl. Phys. Lett.**, 78 (2001) 3660-3662

[58] K. Oikawa, T. Ota, T. Ohmori, Y. Tanaka, H. Morito, A. Fujita, R. Kainuma, K. Fukamichi, and K. Ishida, *Magnetic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni–Ga–Fe shape memory alloys*, **Appl. Phys. Lett.,** 81 (2002) 5201

[59] K. Oikawa, T. Ota, Y. Sutou, T. Ohmori, R. Kainuma, K. Ishida, *Magnetic and Martensitic Phase Transformations in a $Ni_{54}Ga_{27}Fe_{19}$ Alloy,* **Mater. Trans.**, 43 (2002) 2360-2362

[60] Y. Imano, T. Omori, K. Oikawa, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, *Martensitic and magnetic transformations of Ni–Ga–Fe–Co ferromagnetic shape memory alloys,* **Mater. Sci. Eng. A**, 438 (2006) 970-973

[61] A. Sozinov*,* A.A. Likhachev*,* N. Lanska*, and* K. Ullakko, *Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase,* **Appl. Phys. Lett.,** 80 (2002) 1746

[62] H.E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, Y.I. Chumlyakov, H.J. Maier, *Magnetic field and stress induced martensite reorientation in NiMnGa ferromagnetic shape memory alloy single crystals,* **Acta Mater.**, 54-1 (2006) 233-245

[63] H.E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, D.C. Lagoudas, Y.I. Chumlyakov, H.J. Maier, *One-way shape memory effect due to stress-assisted magnetic field-induced phase transformation in Ni_2MnGa magnetic shape memory alloys,* **Scripta Mater.,** 55-9 (2006) 803-806

[64] H.E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, Y. Ren, Y.I. Chumlyakov and H.J. Maier, *Magnetic Field-Induced Phase Transformation in NiMnCoIn Magnetic Shape-Memory Alloys—A New Actuation Mechanism with Large Work Output*, **Adv. Funct. Mater.**, 19 (2009) 983–998

[65] H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, T. Ota, R. Kainuma, K.Ishida and K. Oikawa, *Magnetocrystalline Anisotropy in a Single Crystal Fe–Ni–Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy,* **Mater. Trans.,** 44-4 (2003) 661-664

[66] J. Liu, S. Aksoy, N. Scheerbaum, M. Acet, O. Gutfleisch, *Large magnetostrain in polycrystalline Ni–Mn–In–Co,* **Appl. Phys. Lett.,** 95 (2009) 232515

[67] R.C. O'Handley, D.I. Paul, M. Marioni, C.P. Henry, M. Richard, P.G. Tello and S.M. Allen, *Micromagnetic and micromechanics of Ni–Mn–Ga actuation*, **J. Phys. IV**, 112 (2003) 973

[68] E.V. Gomonaj and V.A. Lvo, *Martensitic phase transition with two-component order parameter in a stressed cubic crystal*, **Phase Transitions**, 41 (1994) 9

[69] A.A. Likhachev and K. Ullakko, *Magnetic-field-controlled twin boundaries motion and giant magneto-mechanical effects in Ni–Mn–Ga shape memory alloy*, **Phys. Lett. A**, 275 (2000) 142

[70] R.C. O'Handley and S.M. Allen, Ferromagnetic shape memory materials, Encyclopedia of Smart Materials, John Wiley and Sons, New York, 2001, 936–951

[71] L. Straka and O. Heczko, *Superelastic response of Ni–Mn–Ga martensite in magnetic fields and a simple model*, **IEEE T. Magn.**, 39 (2003) 3402

[72] S. Chikazumi. *Physics of Ferromagnetism*, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, 1997

[73] J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz and O. Gutfleisch, *Magnetostructural transformation in Ni–Mn–In–Co ribbons*, **Appl. Phys. Lett.,** 92 (2008) 162509

[74] H.E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, D.C. Lagoudas, Y.I. Chumlyakov, H.J. Maier, *On the stress-assisted magnetic-field-induced phase transformation in Ni_2MnGa ferromagnetic shape memory alloys*, **Acta Mater.**, 55-13 (2007) 4253-4269

[75] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape memory materials*, Cambridge University Press, New York, 1998

[76] T. Sakon, Y. Adachi and T. Kanomata, *Magneto-Structural Properties of Ni2MnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloy in Magnetic Fields*, **Metals**, 3 (2013) 202-224

[77] N.A. Spaldin, *Magnetic Materials Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, New York, 2003

[78] W. Thomson, *On the electro-dynamic qualities of metals: Effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron*, *Proceedings of the Royal Society London*, 1856, 8:546,

[79] J. Kondo, *Anomalous Hall Effect and Magnetoresistance of Ferromagnetic Metals*, **Prog, Theor. Phys.***,* 27- 4 (1962) 772–792

[80] T. Kasuya, *Electrical Resistance of Ferromagnetic Metals,* **Prog. Theor. Phys.***,* 16-1 (1956) 58–63

[81] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen, V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*, **Phys. Rev. Lett.,** 61 (1988) 2472

[82] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*, **Phys. Rev. B**, 39 (1989) 4828(R)

[83] G.A. Prinz, *Magnetoelectronics*, Science, 1998, 282:1660

[84] E. Hall, *On a New Action of the Magnet on Electric Currents*, **Am. J. Math.**, 2-3 (1879) 287–92

[85] J. Curiale, M. Granada, H.E. Troiani, R.D. Sanchez, A.G. Leyva, P. Levy, and K. Samwer, *Magnetic dead layer in ferromagnetic manganite nanoparticles*, **Appl. Phys. Lett.**, 95-4 (2009) 043106

[86] R.A. Griffiths, *Anomalous Hall Effect Measurements of Bilayer Magnetic Structures*, PhD Thesis, University of Manchester, UK, 2016

[87] Robert Karplus and J. M. Luttinger*, Hall Effect in Ferromagnetics*, **PROLA**, 95 (1954) 1154

[88] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A.H. MacDonald, N.P. Ong, *Anomalous Hall effect*, **Rev. Mod. Phys.**, 82-2 (2010)

[89] D.P Rai, Sandeep, A. Shankar, A.P. Sakhya, T.P. Sinha, R. Khenata, M.P. Ghimire and R.K. Thapa, *Electronic and magnetic properties of X_2YZ and XYZ Heusler compounds: a comparative study of density functional theory with different exchange-correlation potentials,* **Mater. Res. Express**, 3-7, (2016)

[90] N. Jetta, *Synthesis And Characterization of NiMnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloy Thin Films,* MSc Thesis, Texas A&M University, USA, 2010

[91] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata and K. Ishida, *Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation*, **Nature**, 439 (2006) 957–960

[92] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, *and* K. Ishida, *Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X=In,Sn,Sb) ferromagnetic shape memory alloys,* **Appl. Phys. Lett.,** 85 (2004) 4358

[93] J. Pons, E. Cesari, C. Segui, F. Masdeu, R. Santamarta, *Ferromagnetic shape memory alloys: Alternatives to Ni–Mn–Ga*, **Mater. Sci. Eng. A,** 481–482 (2008) 57–65

[94] A. Planes, L. Manosa, M. Acet, *Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys*, **J. Phys.Condens. Matter.,** 21-23 (2009) 233201

[95] M. Pasquale, C. Sasso, L. Giudici, T. Lograsso, D. Schlagel, *Field driven structural phase transition and sign-switching magnetocaloric effect in Ni–Mn–Sn,* **Appl. Phys. Lett.,** 91-13 (2007) 131904

[96] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa & A. Planes, Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys, **Nat. Mater.**, 4 (2005) 450–454

[97] K. Koyama, H. Okada, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida, *Observation of large magnetoresistance of magnetic Heusler alloy $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ in high magnetic fields*, **Appl. Phys. Lett.**, 89, (2006) 182510

[98] A.K. Pathak, I. Dubenko, H.E. Karaca, S. Stadler, and N. Ali, *Large inverse magnetic entropy changes and magnetoresistance in the vicinity of a field-induced martensitic transformation in $Ni_{50-x}Co_xMn_{32-y}FeyGa_{18}$,* **Appl. Phys. Lett.**, 97 (2010) 062505

[99] B. Zhang, X.X. Zhang, S.Y. Yu, J.L. Chen, Z.X. Cao, and G.H. Wu, *Giant magnetothermal conductivity in the Ni–Mn–In ferromagnetic shape memory alloys*, **Appl. Phys. Lett.,** 91 (2007) 012510

[100] P.O. Castillo-Villa, L. Manosa, A. Planes, D.E. Soto-Parra, J.L. Sánchez-Llamazares, H. FloresZúniga, and C. Frontera, *Elastocaloric and magnetocaloric effects in Ni-Mn-Sn(Cu) shape-memory alloy,* **J. Appl. Phys.**, 113 (2013) 053506

[101] Y. Aydogdu, A.S. Turabi, A. Aydogdu, M. Kok, Z.D. Yakinci, H.E. Karaca, *The effects of boron addition on the magnetic and mechanical properties of NiMnSn shape memory alloys*, **J. Therm. Anal. Calorim.**, 126 (2016) 399–406

[102] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town & M.S. Peak, *Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa*, **Philos. Mag. B**, 49-3 (1984) 295–310

[103] Z. Li, Z. Li, B. Yang, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao and L. Zuo, *Crystallographic correlation between 5M and 7M martensite in an Ni–Mn–Ga alloy*, **J. Appl. Crystallogr.**, 49 (2016) 507-512

[104] U.C. Inan, *Design And Implementation of Magnetic Field Sensors For Biomedical Applications,* MSc Thesis, Middle East Technical University, Turkey, 2015

[105] Anonymous.(2018), (on-line access on 3 Nov. 2018) https://www.globalspec.com/learnmore/sensors_transducers_ detectors electrical_electromagnetic_sensing/magnetic_field_sensors

[106] A.A. Shirzadi, T. Kozieł, G. Cios, P. Bała, *Development of Auto Ejection Melt Spinning (AEMS) and its application in fabrication of cobalt-based ribbons*, **J. Mater Process Technol**., 264 (2019) 377–381

[107] N.V. Nong, L.T. Tai, N.T. Huy, Trung, N.T. C.R.H. Bahl, R. Venkatesh, F.W. Poulsen, N. Pryds, *Structural, magnetic and magnetocaloric properties*

of Heusler alloys $Ni_{50}Mn_{38}Sb_{12}$ with boron addition, **Mater. Sci. Eng. B,** 176 (2011) 1322– 1325

[108] P.J. Brown, A.P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, K.U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf and K.R.A. Ziebeck, *The magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound $Ni_2Mn_{1.44}Sn_{0.56}$*, **J. Phys. Condens. Matter.**, 18 (2006) 2249–2259

[109] Anonymous. (2018), (on-line access on 3 Nov. 2018) https://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/vsmappnote_5-09.pdf

[110] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, JI. Pérez-Landazábal, G.J. Cuello, *Correlation between atomic order and the characteristics of the structural and magnetic transformations in Ni–Mn–Ga shape memory alloys*, **Acta Mater**., 55-11 (2007) 3883-3889

[111] J. Enkovaara, O. Heczko, A. Ayuela, and R. M. Nieminen, *Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni_2MnGa*, **Phys. Rev. B.**, 67 (2003) 212405

[112] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko and R. M. Nieminen, *Structural Properties of Magnetic Heusler Alloys*, **J. Phys. Condens. Matter.**, 11-8, (1999) 2017-2026

[113] E. Watchel, F. Henninger, B. Predel, *Constitution and magnetic properties of Ni-Mn-Sn alloys - solid and liquid state*, **J. Magn. Magn. Mater.**, 38-3 (1983) 305-315

[114] R.W. Overholser, M. Wuttig, D.A. Neumann, *Chemical ordering in NiMnGa Heusler alloys*, **Scripta Mater.**, 40 (1999) 1095 –1102

[115] D. Wu, S. Xue, J. Frenzel, G. Eggeler, Q. Zhai, H. Zheng, *Atomic ordering effect in $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ magnetocaloric ribbons,* **Mater. Sci. Eng. A**, 534 (2012) 568– 572

[116] B. Hernando, J.L.Sanchez Llamazares, J.D. Santos, M.L. Sanchez, Ll. Escoda, J.J. Sunol, R. Varga, C. Garcia, J. Gonzalez, *Grain oriented NiMnSn and NiMnIn Heusler alloys ribbons produced by melt spinning: Martensitic transformation and magnetic properties*, **J. Magn. Magn. Mater.**, 321 (2009) 763–768

[117] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, *Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni−Mn−In alloys*, **Phys. Rev. B**, 73 (2006) 174413

[118] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, I.K. Kamilov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, J. García, V.M. Prida, B. Hernando, *Magnetocaloric effect in ribbon samples of Heusler alloys Ni–Mn–M (M=In,Sn)*, **Appl. Phys. Lett.**, 97 (2010) 212505

[119] B. Hernando, J.L. Sanchez Llamazares, J.D. Santos, Ll. Escoda, J.J. Sunol, R. Varga, D. Baldomir, D. Serantes, *Thermal and magnetic field-induced martensite-austenite transition in $Ni_{50.3}Mn_{35.3}Sn_{14.4}$ ribbons*, **Appl. Phys. Lett.**, 92 (2008) 042504

[120] X.G. Zhao, M. Tong, C.W. Shih, B. Li, W.C. Chang, W. Liu, and Z.D. Zhang, *Microstructure, martensitic transitions, magnetocaloric, and exchange bias properties in Fe-doped Ni-Mn-Sn melt-spun ribbons,* **J. Appl. Phys.**, 113 (2013) 17A913,

[121] J.K. Yu, H.W. Li, Q.J. Zhai, J.X. Fu, Z.P. Luo, H.X. Zheng, *Crystal structure and formation mechanism of the secondary phase in Heusler Ni-Mn-Sn-Co materials*, **Int. J. Adv. Manuf. Technol.**, 2 (2014) 353–357

[122] W. Maziarz, P. Czaja, A. Wójcik, J. Dutkiewicz, J. Przewoźnik, E. Cesari,

Microstructure and martensitic transformation of $Ni_{50}Mn_{37.5}Sn_{12.5-x}Ge_x$ (X=0, 1, 2, 3) Heusler alloys produced by various Technologies, **Mater. Today Proc.**, 2-3 (2015) 523–528

[123] W.H. Wang, J.L. Chen, Z.H. Liu, G.H. Wu, and W.S. Zhan, *Thermal hysteresis and friction of phase boundary motion in ferromagnetic $Ni_{52}Mn_{23}Ga_{25}$ single crystals*, **Phys. Rev. B**, 65 (2001) 012416

[124] M. Kataoka, *Resistivity and magnetoresistance of ferromagnetic metals with localized spins,* **Phys. Rev. B**, 63 (2001) 134435

[125] C. Biswas, R. Rawat, and S.R. Barman, *Large negative magnetoresistance in a ferromagnetic shape memory alloy: $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$,* **Appl. Phys. Lett.**, 86, (2005) 202508

[126] S. Banik, R. Rawat, P.K. Mukhopadhyay, B.L. Ahuja, A. Chakrabarti, P.L. Paulose, S. Singh, A.K. Singh, D. Pandey, and S.R. Barman, *Magnetoresistance behavior of ferromagnetic shape memory alloy $Ni_{1.75}Mn_{1.25}Ga$*, **Phys. Rev. B**, 77 (2008) 224417

[127] A.B. Granovskii, V.N. Prudnikov, A.P. Kazakov, A.P. Zhukov, and I.S. Dubenko, *Determination of the Normal and Anomalous Hall Effect Coefficients in Ferromagnetic $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}Si_x$ Heusler Alloys at the Martensitic Transformation,* **JETP**, 115- 5 (2012) 805–814

[128] V.N. Prudnikov, A.P. Kazakov, I.S. Titov, N.S. Perov, A.B. Granovskii, I.S. Dubenko, A.K. Pathak, N. Ali, A. P. Zhukov, and J. Gonzalez, *Hall Effect in a Martensitic Transformation in Ni–Co–Mn–In Heusler Alloys*, **JETP Lett.**, , 92-10 (2010) 666–670

[129] E.M. Pugh and N. Rostokkr, *Hall effect in ferromagnetic materials*, **Rev. Mod. Phys.**, 25 (1953) 151-1

[130] A. P. Guimaraes, *Principles of Nanomagnetism*, Springer International Publishing, 2017

[131] J. Sinova, T. Jungwirth, and J. Cerne, *Magneto-Transport And Magneto-Optical Properties Of Ferromagnetic (Iii,Mn)V Semiconductors: A Review*, **Int. J. Mod. Phys. B**, 18 (2004)1083

[132] N.A. Sinitsyn, *Semiclassical theories of the anomalous Hall effect*, **J. Phys. Condens. Matter.,** 20-2 (2008) 023201

[133] M. Ye, A. Kimura, Y. Miura, M. Shirai, Y.T. Cui, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Ueda, K. Kobayashi, R. Kainuma, T. Shishido, K. Fukushima, and T. Kanomata, *Role of Electronic Structure in the Martensitic Phase Transition of $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ Studied by Hard-X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculation*, **Phys. Rev. Lett.**, 104 (2010) 176401

[134] S.V. Vonsovskii, *Magnetism*, J. Wiley, New York, 1971

[135] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, J. Chen, Z. Liu, G. Wu, X.X. Zhang, *Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co_2MnSi and NiMnSb*, **Phys. Rev. B**, 68 (2003) 104430

[136] D. Pal, A. Ghosh, K. Mandal, Large inverse magnetocaloric effect and magnetoresistance in nickel rich $Ni_{52}Mn_{34}Sn_{14}$ Heusler alloy, **J. Magn. Magn. Mater.,** 360 (2014) 183–187

[137] K. Koike, M. Ohtsuka, Y. Honda, H. Katsuyama, M. Matsumoto, K. Itagaki, Y. Adachi, H. Morita, *Magnetoresistance of Ni–Mn–Ga–Fe ferromagnetic shape memory films*, **J. Magn. Magn. Mater.,** 310 (2007) 996–998

[138] H.C. Xuan, Y.F. Wu, Y.K. Xu, T. Zhang, H. Li, P.D. Han, C.L. Zhang, D.H. Wang, Y.W. Du, *Magnetic properties and magnetoresistance effect in*

$Ni_{43.3}Mn_{31.5}Fe_{11.7}Al_{13.5}$ *ribbons*, **Appl. Phys. A**, (2017) 123:353

[139] E. Ramsden, *Hall-Effect Sensors Theory and Application*, Elsevier, Newnes, 2006

[140] H. Luo, F. Meng, Q. Jiang, H Liu, E. Liu, G. Wu and Y. Wang, *Effect of boron on the martensitic transformation and magnetic properties of* $Ni_{50}Mn_{36.5}Sb_{13.5-x}B_x$ *alloys*, **Scripta Mater.**, 63 (2010) 569–572

[141] J. Kübler, A. R. William, and C. B. Sommers, *Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys*, **Phys. Rev. B**, 28 (1983) 1745

[142] S. Y. Yu, Z. X. Cao, L. Ma, G. D. Liu, J.L. Chen, G. H. Wu, B. Zhang, and X. X. Zhang, *Realization of magnetic field-induced reversible martensitic transformation in NiCoMnGa alloys,* **Appl. Phys. Lett.,** 91, (2007) 102507

[143] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, *Magnetostructural phase transitions in* $Ni_{50}Mn_{25+X}Sb_{25-X}$ *Heusler alloys*, **J. Phys. Condens. Matter.,** 20-23 (2008)

[144] S.Y. Yu, L. Ma, G.D. Liu, Z.H. Liu, J.L. Chen, Z.X. Cao, G.H. Wu, B. Zhang and X. X. Zhang, *Magnetic field-induced martensitic transformation and large magnetoresistance in NiCoMnSb alloys*, **Appl. Phys. Lett.,** 90 (2007) 242501

[145] Q. Peng, J. Huang, M. Chen, *Effects of demagnetization on Magnetic-Field-Induced Strain and microstructural evolution in Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy by phase-field simulations,* **Mater. Des.** 107 (2016) 361–370

[146] X. Wang, J.X. Shang, F.H. Wang, C.B. Jiang and H.B. Xu, *Origin of unusual properties in the ferromagnetic Heusler alloy Ni–Mn–Sn: A first-principles investigation*, **Scripta Mater.,** 89 (2014) 33–36

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad:	Gökhan KIRAT
Doğum Yeri ve Tarihi:	Battalgazi/MALATYA 19/08/1988
Adres:	İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM), 44280, MALATYA
E-Posta:	gokhankirat@gmail.com, gokhan.kirat@inonu.edu.tr
Lisans:	İnönü Üniversitesi. Fen-Edebiyat Faültesi (2006-2011)
Yüksek Lisans	İnönü Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü (2011-2013)

YAYIN LİSTESİ (SCI Kapsamında):

1- G. Kirat, M.A. Aksan, "*Observation of magnetic behavior at low temperature in the $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ system",* Journal of Alloys and Compounds, 577 (2013) 556–559

2- G. Kirat, M.A. Aksan, "*Magnetic properties of the glass–ceramic $Mg_{2-x}M_xAl_4Si_5O_{18}$ (M=Ni and Fe) system",* Ceramics International, 40 (2014) 10551–10556

3- O. Kizilaslan, G. Kirat, M.A. Aksan, M.E. Yakinci, " *Magnetic relaxation properties in the $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Mo_xO_{10+\delta}$ system Fabricated by Glass Ceramic Technique* " Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 384 (2015) 186-191

4- G. Kirat, M.A. Aksan, "*Role of the Fe-substitutionin dielectric behavior of the glass–ceramic cordierite $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ system*" Physica B, 454 (2014) 131-134

5- G. Kirat, O. Kizilaslan, M.A. Aksan, M.E. Yakinci, "*Effect of Co addition on the critical current density of MgB_2 superconductor",* Physica B, 445 (2014) 24–27

6- G. Kirat, M.A. Aksan, Sh. Rasekh, M.A. Madre, J.C. Diez, A. Sotelo *"Decrease of $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ thermal conductivity by Yb-doping*" Ceramics International 41(2015)12529–12534

7- M. Ozabaci, M.A. Aksan, G. Kirat, O. Kizilaslan, M.E. Yakinci, *"Preparation and characterization of CaO-Al_2O_3-SiO_2 (CAS) glass-ceramics"*, Journal of Non-Crystalline Solids 454 (2016) 8–12

8- G. Kırat, O. Kızılaslan, M.A. Aksan, *"Effect of the Er-substitution on critical current density in glass-ceramic $Bi_2Sr_2Ca_2(Cu_{3-x}Er_x)O_{10+\delta}$ superconducting system"*, Ceramics International 42(2016) 15072–15076

9- M. Ozabaci, O. Kizilaslan, G. Kirat, M.A. Aksan, M.A. Madre, A. Sotelo, M.E.Yakinci, *"Enhancement of magnetic relaxation behavior by texturing in Bi-2212 superconducting rods"* Ceramics International 42 (2016) 8325–8330

10- Y. Aydogdu, A. S. Turabi, A. Aydogdu, E. D. Vance, M. Kok, G. Kirat, H. E. Karaca, *"The effects of substituting B for Cu on the magnetic and shape memory properties of CuAlMnB alloys"* Appl. Phys. A (2016) 122:687

11- O. Kizilaslan, G. Kirat, M.A. Aksan, *"Thermal and structural characterization of the $Bi_{2-x}Sm_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ glass-ceramic system"* Int. J. Appl. Glass. Sci., 2016; 1–8

12- O. Erdem, G. Kirat, , "Influence of Coronene Addition on Some Superconducting Properties of Bulk MgB_2" Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2018) 29:17222–17233

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR:

13- G. Kırat, O. Kızılaslan, M.A. Aksan, *"Ni-Mn-Sn-B Ribbons for Magnetic Field Sensor Operating at Room Temperature"* Journal of Magnetism and Magnetic Materials

14- G. Kırat, M.A. Aksan, Y. Aydogdu, *"Magnetic Field Induced Martensitic Transition in Fe Doped Ni-Mn-Sn-B Shape Memory Ribbons"*, Intermetallics,

15- G. Kırat, O. Kızılaslan, M.A. Aksan *"Magnetic Field Induced Shape Recovery and Magnetocaloric properties in Co added Ni-Mn-Sn-B Shape Memory Ribbons"*

16- G. Kırat, O. Kızılaslan, M.A. Aksan *"Effect of Cu Doping to Magnetic Field Induced Martensitic Transition in Ni-Mn-Sn-B Shape Memory Ribbons"*

TEZDEN ÜRETİLEN SUNUMLAR:

1- G. Kirat, M.A. Aksan, O. Kizilaslan "*Magnetic properties of Fe-doped Ni-Mn-Sn-B ferromagnetic shape memory ribbons",* ICCM-2017 **(Oral)**

2- G. Kirat, O. Kizilaslan, Y. Aydogdu, M.A. Aksan, "*Magnetic field induced shape recovery in Ni-Mn-Sn-B ribbons",* ICSM 2018 **(Oral)**

3- G. Kirat, O. Kizilaslan, M.A. Aksan "*Magnetoresistance behavior of the Fe-doped ferromagnetic shape memory (FSM) ribbons* " ICSM 2018 **(Poster)**