



**NADİR TOPRAK ELEMENTİ İÇERMEYEN YÜKSEK
ENTROPİLİ ALAŞIMIN MANYETİK VE
MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Kağan ŞARLAR



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NADİR TOPRAK ELEMENTİ İÇERMEYEN YÜKSEK ENTROPİLİ
ALAŞIMIN MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Kağan ŞARLAR
0000-0002-8871-2357

Prof. Dr. İlker KÜÇÜK
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2019
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Kağan ŞARLAR tarafından hazırlanan “NADİR TOPRAK ELEMENTİ İÇERMEYEN YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMIN MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. İlker KÜÇÜK

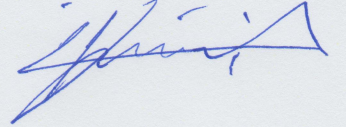
Başkan : Prof. Dr. Hafız ALİSOY
0000-0002-9695-5594
Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu
Mühendislik Fakültesi,
Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği Anabilim
Dalı

İmza



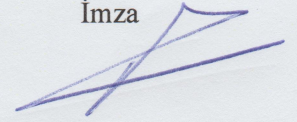
Üye : Prof. Dr. İlker KÜÇÜK
0000-0002-5751-7057
Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza



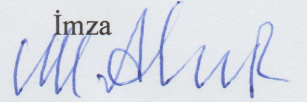
Üye : Prof. Dr. İsmail Naci CANGÜL
0000-0002-0700-5774
Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Matematik Anabilim Dalı

İmza



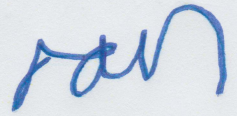
Üye : Prof. Dr. Mürsel ALPER
0000-0001-8220-6851
Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza



Üye : Doç. Dr. Kadir ERTÜRK
0000-0002-3827-3501
Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Enstitü Müdürü

.../.../...

B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

23/12/2019

Kağan ŞARLAR

ÖZET

Doktora Tezi

NADİR TOPRAK ELEMENTİ İÇERMİYEN YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMIN
MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kağan ŞARLAR

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İlker KÜÇÜK

Bu çalışmada nadir toprak elementi içermeyen yeni $\text{Fe}_{26.7}\text{Ni}_{26.7}\text{Ga}_{15.6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ yüksek entropi alaşımı araştırılmıştır. Üretilen alaşımların yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri değişen tavlama sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir. Yüksek entropili alaşım arka eritme ve vakumla döküm yöntemiyle üretilmiştir. X-ışını kırınımı verilerinden alaşımın kristal yapıları karakterize edilmiştir. Yüksek entropili alaşımın kristal yapısı cisim merkezli kübik yapı (BCC) ve C15 (Cu_2Mg tipi) Laves fazı olarak tespit edilmiştir. Cisim merkezli kübik yapının ve Laves fazının oluşması gözlemlenen manyetik özelliklerle ilişkili olduğu görülmüştür. Tavlama sıcaklığı nedeniyle C15 Laves fazının alaşım içindeki miktarı belirli bir sıcaklıkta minimuma düşmüştür. BCC yapısının alaşım içindeki yoğunluğu da tavlama sıcaklığıyla değişmiştir ve böylece temel yapı (BCC) korunurken ağır örgü bozulmasının etkilendiği yani her bir atom yerini korurken diğer atomlarla olan mesafesinin değiştiği görülmüştür. Gerçekleştirilen yapısal analizle örneklerin hücre hacimleri, örgü sabitleri ve faz kesirleri hesaplanmıştır. Yapılan bu hesaplamalar hücre hacimleri, örgü sabitleri ve faz kesirlerinin değiştiğini göstermiştir. Bu değişimlerin manyetik ve manyetokalorik özelliklerle olan ilişkisi ortaya konulmuştur ve manyetik özelliklerde meydana gelen belirgin farklılıkların üretilen yüksek entropili alaşımın ağır örgü bozulması ile ilişkili olduğu görülmüştür. Manyetik ölçümlerde ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş 300-400 K aralığında elde edilmiştir. Vakumla döküm yöntemi ile üretilen $\text{Fe}_{26.7}\text{Ni}_{26.7}\text{Ga}_{15.6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ yüksek entropili alaşımı, tavlama işleminden sonra 0-2 T manyetik alan değişimi altında $1,589 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ maksimum manyetik entropi değişimi ve $75,68 \text{ Jkg}^{-1}$ soğutma kapasitesi değerleriyle en iyi manyetokalorik özellikleri göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Manyetokalorik etki (MKE), Manyetik Malzemeler, Yumuşak manyetik özellikler, Yüksek Entropili Alaşım (YEA).

2019, ix + 83 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF MAGNETIC AND MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF REAR EARTH FREE HIGH-ENTROPY ALLOY

Kağan ŞARLAR

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. İlker KÜÇÜK

We investigated a new $\text{Fe}_{26.7}\text{Ni}_{26.7}\text{Ga}_{15.6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ high entropy alloy without the rare earth element. The structural, magnetic and magnetocaloric properties of the resulting materials studied due to the varying annealing temperature. The HEAs were successfully produced by the arc melting with suction casting method. The crystal structures characterised through multiphase Rietveld refinement of X-ray diffraction data. The crystal structure of the HEAs was found to be the body centred cubic, and the Laves phase was determined to be the C15 (Cu_2Mg) type structure. Formation of BCC structure and Laves phase was found to be related to the observed magnetic properties. Due to the annealing temperature, the amount of C15 Laves phase in the alloy decreased to a minimum at a certain temperature. The density of the BCC structure in the alloy also varied with the annealing temperature, and it was found that heavy lattice distortion was affected while maintaining the base structure (BCC) while maintaining the position of each atom, it has been observed that the distances to other atoms change. Cell volumes, lattice constants and phase fractions of the samples were calculated by structural analysis. These calculations showed that cell volumes, lattice constants and phase fractions changed. The relationship between these changes and magnetic and magnetocaloric properties has been demonstrated and significant differences in magnetic properties have been found to be related to heavy lattice distortion of the produced high entropy alloy. In the magnetic measurements, the ferromagnetic to paramagnetic transition obtained in the range of 300-400 K. With the employed suction casting method; the $\text{Fe}_{26.7}\text{Ni}_{26.7}\text{Ga}_{15.6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ HEA shows the best magnetocaloric properties such as $1.589 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ maximum magnetic entropy change (0-2 T) and 75.68 Jkg^{-1} refrigeration capacity after the annealing process.

Key words: High Entropy Alloys (HEAs), Magnetocaloric effect (MCE), Magnetic Materials, Soft magnetic properties,

2019, ix + 83 pages.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince değerli yorum ve önemli katkıları ile desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam, Sayın Prof. Dr. İlker KÜÇÜK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında destek ve yardımlarından dolayı çalışma arkadaşım Atakan TEKGÜL'e, bugüne kadar aldığım eğitim süresince karşılaştığım zorluklarda her zaman yanımda olan sevgili anneme, babama ve aileme, çalışmalarım süresince bana destek olan ve sabırla katlanan, destekleyen, güvenen cesaretlendiren sevgili eşim Canan ŞARLAR'a ve moralimi her zaman üst seviyede tutan oğlum Ozan ŞARLAR'a çok teşekkür ederim.

Kağan ŞARLAR

.../.../.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Yüksek Entropili Alaşım Sistemlerinin Doğuşu	5
2.2. Yüksek Entropili Alaşımların Tanımı	7
2.3. Yüksek Entropili Alaşımlar İçin Dört Temel Etki	10
2.3.1. Yüksek entropi etkisi.....	11
2.3.2. Ağır örgü bozulması.....	14
2.3.3. Yavaş difüzyon etkisi	15
2.3.4. Kokteyl etkisi	16
2.4. Katı Çözelti ve Metalik Camların Termodinamik Parametrelerin Kullanılarak Tahmini	17
2.5. Birbirine Yakın Molar Oranlara Sahip YEA’larda Katı Çözelti Formu	19
2.6. Laves Fazı	20
2.7. Manyetokalorik Etkinin Termodinamiği.....	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1. Üretilecek Yüksek Entropili Alaşımın Seçimi	34
3.2. Üretim Yöntemi	35
3.2.1 Arkla eritme ve vakumla döküm yöntemi ile hızlı katılaştırma.....	35
3.3. Ölçüm Sistemleri.....	37
3.3.1. X-ışını kırınımı (XRD).....	37
3.3.2. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	38
3.3.3. Titreşen örnek manyetometresi (VSM).....	42
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	46
4.1. Malzemenin Üretim Aşaması.....	46
4.2. Yapısal Analiz.....	46
4.2.1. XRD analizi.....	46
4.2.2. SEM analizi.....	49
4.2.3. Termodinamik ve yapısal parametreler kullanılarak faz tahmini	51
4.3. Manyetik ve Manyetokalorik Özelliklerin Analizi	53
5. SONUÇLAR	68
KAYNAKLAR	70
EKLER	77
EK1 Öz artık gerilme ve yüksek entropili alaşımların faz kararlılığı için geometrik bir model	78
ÖZGEÇMİŞ	79

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
X_A	A elementinin kompozisyon içindeki yüzdesi
$\Delta H_{AB}^{\text{kar}}$	A ve B atomları arasındaki karışımın entalpisi
ΔT_{ad}	Adyabatik sıcaklık değişimi
C	Alaşımın bileşen sayısı
$\Delta \chi_{\text{Allen}}$	Allen elektronegatifliği
δ	Atomik büyüklük farkı
$S_{\text{çek}}$	Atom çekirdeğinin entropisi
S_{man}	Atomik manyetik momentlerin entropisi
r_i	Atom yarıçapı
X_B	B elementinin kompozisyon içindeki yüzdesi
$S_{\text{iç}}^{\text{bd}}$	Birinci derece faz geçişi bölgesindeki entropi
k	Boltzmann sabiti
θ	Bragg açısı
T_C	Curie sıcaklığı
S	Entropi
$S_{\text{dış}}^{\text{bd}}(T, B)$	Entropinin manyetik indüksiyon alanı ve sıcaklığın sürekli fonksiyonu olduğu birinci derece faz geçişi bölgesinin dışındaki entropi
T_m	Erime sıcaklığı
B_C	Faz geçişinin yer aldığı kritik manyetik indüksiyonu
G_F	Ferromanyetik durumun Gibbs serbest enerjisi
U_m^F	Ferromanyetik fazın enerjisi
S_F	Ferromanyetik fazda entropi
M_F	Ferromanyetik fazda mıknatıslanma
R	Gaz sabiti
ΔG_{kar}	Gibbs karışımın serbest enerjisi
c_i	i'inci atomun alaşım içindeki yüzdesi
χ_i^{Allen}	i'inci elementin Allen elektronegatifliği
Ω_{ij}	i'inci ve j'inci elementler arasında normal eriyik-etkileşim parametresi
S_{el}	İletkenlik elektronlarının entropisi
ΔS_{izo}	İzotermal entropi değişimi
ΔH_{kar}	Karışım entalpisi
ΔS_{kar}	Karışım entropisi
$\Delta H_{(ij)}^{\text{kar}}$	Katı halde bir eş atomlu i-j alaşımının molü başına karışım entalpisi
2θ	Kırınım açısı
$\Delta S_{\text{kar maks}}$	Maksimum karışım entropisi

Simgeler	Açıklama
δT_{FWHM}	Maksimumun yarısına gelen sıcaklık farkı
Φ	Manyetik akı
B	Manyetik indüksiyon
δB	Manyetik indüksiyondaki artış
U_m	Manyetik etkileşme enerjisi
S_M	Manyetik entropi
ΔS_M	Manyetik entropi değişimi
w	Mevcut enerjinin sistemin parçacıkları arasında paylaşıldığı yada karıştırıldığı yolların sayısı
M	Mıknatıslanma
X_i	Mol kesri
χ_a	Ortalama Allen elektronegatifliği
\bar{r}	Ortalama atom yarıçapı
$S_{\text{örg}}$	Örgü entropisi
W_m	Paramanyetik durumdan ferromanyetik duruma geçiren manyetik alan değişimleri altında yapılan iş
G_P	Paramanyetik durumun Gibbs serbest enerjisi
U_m^P	Paramanyetik fazın enerjisi
S_P	Paramanyetik fazda entropi
M_P	Paramanyetik fazda mıknatıslanma
P	Sabit basınç
$C_B(T, B)$	Sabit manyetik indüksiyon değerinde ısı kapasitesi
F	Serbestlik derecesi
T	Sıcaklık
δT	Sıcaklıktaki artış
X_k	Sistemdeki metalik olmayan element k 'nın mol oranı
S_{top}	Toplam entropi
ΔS_{σ}	Uyumsuzluk entropisi
λ	X-ışını dalga boyu

Kısaltmalar	Açıklama
BCC	Cisim Merkezli Kübik Yapı
DR	Dentrit Bölge
BSE	Geri Saçılan Elektron
BMG	Hacimli Metalik Cam
HCFC	Hidrokloroflorokarbon
SE	İkincil Elektronlar
ID	İnterdentrit Bölge
CFC	Kloroflorokarbon
MS	Manyetik Soğutma
MKE	Manyetokalorik Etki
ÖPE	Örgü Potansiyel Enerjisi
RC	Soğutma Kapasitesi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
VSM	Titreşen Örnek Manyetometresi
VEK	Valans Elektron Konsantrasyonu
XRD	X-Işını Kırınımı
YEA	Yüksek Entropili Alaşım
FCC	Yüzey Merkezli Kübik Yapı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. a) Karıştırılmadan önce eşit molar oranlı beş element b) karıştırıldıktan sonra elde edilen katı çözelti (atomların çaplarının aynı olduğu kabul edilmiştir).	9
Şekil 2.2. Beş farklı elemente sahip YEA’da meydana gelen ağır örgü bozulması ve bir elementli BCC örgü yapısının şematik gösterimi	14
Şekil 2.3. İzotermal entropi ve adyabatik sıcaklık değişim süreçlerinin şematik gösterimi	23
Şekil 3.1. Saf alaşım elementlerinin yerleştirildiği bakır tabla ve ark eritme cihazı.	35
Şekil 3.2. Vakumla Döküm Sistemi	36
Şekil 3.3. X-Işını kırınımının şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.4. X-Işını kırınımı	38
Şekil 3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Şematik Gösterimi.....	40
Şekil 3.6. Geri Saçılan Elektronlar, İkincil Elektronlar ve X-Işınlarının oluşum bölgeleri	41
Şekil. 3.7. Ferromanyetik malzemenin histeresis eğrisi.....	43
Şekil 3.8. İlk Mıknatıslanma Eğrisinin Şematik Gösterimi	44
Şekil 3.8. Titreşen Örnek Manyetometresi (VSM)	45
Şekil 4.1. Üretilen YEA’ların XRD kırınım desenleri.....	48
Şekil 4.2. $Fe_{26,7}Ni_{26,7}Ga_{15,6}Mn_{20}Si_{11}$ YEA’ın SEM görüntüleri (a) tavlammamış (b) 600 K, (c) 700 K, (d) 800 K ve (e) 900 K.....	50
Şekil 4.3. Isıl işlem görmemiş ve farklı sıcaklıklarda tavlammamış $Fe_{26,7}Ni_{26,7}Ga_{15,6}Mn_{20}Si_{11}$ YEA’ın histeresis eğrileri.....	54
Şekil 4.4. 0,01 T manyetik alan altında tavlammamış ve tavlammamış $Fe_{26,7}Ni_{26,7}Ga_{15,6}Mn_{20}Si_{11}$ YEA’ın sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri	54
Şekil 4.5. $Fe_{26,7}Ni_{26,7}Ga_{15,6}Mn_{20}Si_{11}$ YEA için izotermal mıknatıslanma eğrileri (a) tavlammamış (b) 600 K, (c) 700 K, (d) 800 K ve (e) 900 K	55-57
Şekil 4.6. $Fe_{26,7}Ni_{26,7}Ga_{15,6}Mn_{20}Si_{11}$ YEA için manyetik entropi değişiminin sıcaklıkla değişimi (a) tavlammamış (b) 600 K, (c) 700 K, (d) 800 K ve (e) 900 K.....	58-60
Şekil 4.7. $Fe_{26,7}Ni_{26,7}Ga_{15,6}Mn_{20}Si_{11}$ YEA için ZFC-FC eğrileri (a) tavlammamış (b) 600 K, (c) 700 K, (d) 800 K ve (e) 900 K.....	63-65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Karışım entropisinin eşit molar oranlı alaşımlarda gaz sabiti cinsinden değeri	9
Çizelge 2.2. ΔH_{kar} , ΔS_{kar} , ΔG_{kar} değerlerinin n elementli YEA'ların faz durumlarına göre karşılaştırılması.	12
Çizelge 4.1. Kristallografik veriler ve yapısal detaylar için bazı parametreler.....	49
Çizelge 4.2. $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA'ların yumuşak manyetik özellikleri ve Curie sıcaklıkları	53
Çizelge 4.3. Üretilen YEA'ların 0,5-2 T aralığında uygulanan manyetik alana karşılık $(-\Delta S_M)_{\text{maks}}$ değerleri	61
Çizelge 4.4. Daha önce üretilen YEA'larla $(-\Delta S_M)_{\text{maks}}$ ve T_C değerlerinin karşılaştırılması	67

1. GİRİŞ

Antik çağlardan beri insanlık toplumun gelişmesi için yeni malzemeler keşfetmiş ve geliştirmiştir. Son yıllarda ise bu malzemeler gelişen teknolojinin ihtiyaçlarını karşılayamamaktadır. Bu yüzden yeni nesil malzemelerin geliştirilmesi endüstriyel ve teknolojik uygulamalar için büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca günümüzde, yalnızca teknolojik ihtiyaçları karşılayan yeni nesil malzeme geliştirilmesi ile ilgilenilmemektedir. Çünkü dünya nüfusunun hızlı artışı ile çevreye verilen zararlar düşünüldüğünde geliştirilen bu malzemelerin çevre dostu da olması beklenmektedir.

Enerji verimliliği ve sürdürülebilirlik dünya çapında çoğu araştırma grupları için önemli miktarda fonların ayrıldığı öncelikli araştırma alanlarıdır. Konutlarda ve ticari işletmelerde enerjinin farklı son kullanımları arasında olan soğutma ve iklimlendirme, ülkeden ülkeye değişen iklimlerden dolayı farklı yüzdelerde enerji kullanımında pay sahibi olsalar bile önemli harcama kalemleri arasında yer almaktadır. Son verilere göre Amerika birleşik devletlerinde konutların % 87'sinin klimalar ile donatıldığı ve bunun yıllık 186 milyar kWh elektrik enerjisine karşılık geldiği tahmin edilmektedir (Anonim 2016a). Günümüzde yaşam tarzı yiyecekleri soğutma, yaşam ve çalışma ortamlarının sıcaklığını kontrol etme kabiliyetine dayanmaktadır. Gelişmekte olan ülkeler soğutma alışkanlıklarında gelişmiş ülkelere benzer eğilimleri benimserse, klima taleplerinde artış % 50'yi bulabilir (Sivak 2013). Avrupa Birliği ülkelerinde ise binalarda ve sanayide ısıtma ve soğutma, enerji tüketiminin yarısını oluşturmaktadır ve Avrupa Birliği iklim ve enerji hedeflerine ulaşmak için, ısıtma ve soğutma sektörünün enerji tüketimini azaltmayı ve bununla birlikte fosil yakıt kullanımını düşürmeyi istemektedir (Anonim 2016b). Ayrıca geleneksel soğutma tekniklerinde kullanılan ve ozon tabakasının incelmesine neden olan temel bileşikler kloroflorokarbon (CFC) ve hidrokloroflorokarbon (HCFC) çevreye önemli zararlar vermektedir. Bununla birlikte gaz sıkıştırımlı soğutma tekniklerinin ileriki dönemlerde önemli bir gelişme göstermesi beklenmemektedir. Gaz sıkıştırımlı soğutma sistemlerinin hem enerji kullanımında önemli yer tutması hem de çevreye verdiği zararlar düşünüldüğünde alternatif soğutma tekniklerinin kullanılması ve geliştirilmesi ihtiyaç haline gelmiştir. Manyetokalorik etkiye (MKE) dayanan manyetik

soğutma (MS), sıcaklık ve iklim kontrolü ile enerji verimliliğini artırmak için bu anlamda önemli bir alternatif soğutma teknolojisi olabilir.

MKE ilk defa Alman fizikçi Warburg (1881) tarafından keşfedilmiştir. MKE manyetik alan altında malzemenin manyetik momentlerinin yönelimine bağlı olarak manyetik entropi değişiminden kaynaklanan ısı olarak bilinmektedir. Burada manyetik entropi değişimi manyetik malzemelerde özellikle manyetik ve yapısal faz geçişlerinde büyük bir değişim göstermektedir ve bundan dolayı günümüzde yapılan çalışmalarda yüksek manyetik entropi değişimi gösteren malzemeler araştırılmaktadır. En yüksek manyetik entropi değerlerinin tek bir katı çözelti formunda elde edilebileceği gösterilmiştir (Otto ve ark. 2013). Hume-Rothery kuralına göre, bir element bazı temel koşullar altında metal içinde çözülerek katı bir çözelti oluşturur. Bu şartlar atomik boyut faktörü, kristal yapı ve elektronegatifliktir. Bunun için elementlerin atom yarıçapları arasındaki farkın %15'in altında olması, kristal yapılarının ve elektronegatifliklerinin benzer olması gerekir. Manyetik alan değişimi kullanılarak yapılan soğutma işlemi birbirlerinden bağımsız olarak Debye (1926) ve Giauque (1927) tarafından adyabatik mıknatıslanmanın (M) giderilmesi adı verilen bir süreçle gerçekleştirilmiştir. Bu işlem, deneysel olarak Fizik tarihinde ilk defa 0,25 K gibi düşük sıcaklıklara inilerek Giauque ve MacDougall (1933) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu kullanım alanı 1949 yılında Giauque'a kimya alanında Nobel ödülü kazandırmıştır.

MS günümüzün önemli araştırma konularından biridir. Uzun yıllar laboratuvarlarda çok düşük sıcaklıklara ulaşmak için kullanılmıştır. Oda sıcaklığında adyabatik olarak mıknatıslandıklarında sıcaklıklarında dikkate değer bir değişiklik gösteren manyetik malzemelerin keşfi son yirmi yılda MKE'deki araştırma sayısında önemli bir artışa neden olmuştur (Pecharsky ve Gschneidner 1997). Aynı zamanda bu malzemeler oda sıcaklığına yakın çalışma sıcaklıklarında manyetik soğutuculu buzdolapları tasarlama olasılığı sağladığından manyetik soğutma motorlu buzdolabı prototiplerinin geliştirilmesinde gözle görülür bir artış olmuştur (Yu ve ark. 2010). MS'ya olan bu bilimsel ve teknolojik ilgi geleneksel soğutma cihazlarına göre enerji kullanımının daha verimli olması ve ozon tabakasını inceltme veya sera etkisi ile ilgili gazların kullanılmasını gerektirmeyen çevre dostu olmasından kaynaklanmaktadır. Oda

sıcaklığındaki MS, Brown'ın (1976) araştırma laboratuvarındaki sınırlı cihazlarla ilk başarılı manyetik buzdolabı prototipini tasarlayıp çalıştırmasıyla başlamıştır. Brown'ın geliştirdiği sistemde, sıvı helyum ile soğutulmuş 7 T'lık manyetik alan üreten süper iletken bir mıknatıs vardı ve prototip bir ısı kaynağı ve ısı emici arasında 273 K-320 K sıcaklık aralığında çalışıyordu. Bu ilk prototipten yıllar sonra Haier, Astronautics ve BASF firmaları tarafından ortaklaşa geliştirilen manyetik soğutma prensibine dayanan bir şarap soğutucusunun 2015 yılında Las Vegas Tüketici Elektronik Fuarında tanıtılmasıyla durum MS lehine değişmeye başlamıştır (Anonim 2015)

MKE farklı teknolojik uygulamalarda da ısıtma veya soğutma işlemi olarak kullanılabilir. Örneğin MKE bazı kanser türlerinin fiziksel tedavisi için uygulanabilir (Tishin 2008). Böyle bir uygulama kanserli hücreler tarafından emilen biyo uyumlu manyetik nano parçacıkların varlığına dayanır. Manyetik alan değişimi yoluyla ısıtılan veya soğutulan bu manyetik nano parçacıkların kanserli hücreleri sağlıklı hücrelere zarar vermeden öldürebileceği düşünülmektedir. MKE'nin bu uygulamasının insanlarda kullanılabilmesi için disiplinler arası çalışmalar gerekmektedir.

İlk yüksek entropili alaşımların (YEA) 2004 yılında sentezlenmesinden bu yana (B. Cantor ve ark. 2004, J. W. Yeh ve ark. 2004), bu alaşımların yüksek mukavemet (Jo ve ark. 2017, Raabe ve ark. 2015), iyi aşınma direnci (Chuang ve ark. 2011), yüksek korozyon direnci (Tang ve ark. 2014), yumuşak manyetik özellikler (Wei ve ark. 2017) ve termal kararlılık (Otto ve ark. 2016) gibi mükemmel özellikleri ile benzersiz yapıları araştırmacıların dikkatini daha fazla çekmeye başlamıştır. YEA'lar eşit veya birbirine yakın molar oranlarda veya % 5 ila % 35 arasında konsantrasyonlarda en az beş veya daha fazla element içeren yeni sınıf bir malzeme olarak tanımlanır ve bu malzemeler çok elementten oluşmasına rağmen karmaşık olmayan yüzey merkezli kübik yapı (FCC), cisim merkezli kübik (BCC) veya amorf gibi basit yapılar oluşturma eğilimindedirler (Ding ve ark. 2017, Jinshan Li ve ark. 2016, Vaidya ve ark. 2015, Vida ve ark. 2016, Q. Zhang ve ark. 2017). YEA'lar kokteyl etkisinin sağladığı geniş kompozisyon olanakları nedeniyle, ortaya çıkarılmamış özelliklere sahiptir (J. W. Yeh ve ark. 2004). YEA'lar üzerine yapılan çalışmalarda araştırmacılar manyetik özelliklerden çok yapı ve mekanik özelliklere odaklanmışlardır. YEA'ların manyetik özellikleri üzerine önemli çalışmalar

literatürde yer almaya başlamıştır. (Y. Li ve ark. 2016, Q. Zhang ve ark. 2017). Ancak şu ana kadar YEA'ların manyetokalorik özellikleri hakkında az sayıda çalışma vardır. Bunlardan çok azı nadir toprak elementleri içermeyen kompozisyonlardır (Kurniawan ve ark. 2016, Perrin ve ark. 2017) ve gözlemlenen manyetik entropi değişimleri $0,8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'nin altında kalmıştır. Nadir toprak elementleri ile yapılan araştırmalarda, yüksek manyetik entropi değişimi elde edilmesine rağmen alaşımlar oda sıcaklığının çok altındaki sıcaklıklarda iyi sonuçlar vermiştir (Li ve ark. 2018, Sheng ve ark. 2018, Wu ve ark. 2016). Nadir toprak elementlerinin az bulunması, yüksek maliyeti ve çabuk aşınması nedeniyle manyetokalorik malzemelerde ticari kullanım açısından dezavantajlıdır (Buschow ve ark. 2002).

Bu tez çalışmasında literatürde bulunmayan Curie sıcaklığı oda sıcaklığına yakın nadir toprak elementi içermeyen ve literatürdeki diğer nadir toprak elementi içermeyen yüksek entropili alaşımlardan daha iyi manyetokalorik özelliklere sahip yeni bir FeNiGaMnSi YEA üretilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yüksek Entropili Alaşım Sistemlerinin Doğuşu

Alaşım sistemleri genellikle sistemdeki bileşenlerin Latince sayısından sonra sınıflandırılır ve adlandırılır. Birden ona kadar bileşene sahip alaşımlar tekli, ikili, üçlü gibi isimlendirilirler. Ticari olarak çok az sayıda iki bileşene sahip alaşım vardır. Daha çok ticari kullanımdaki çoğu alaşım aslında çok bileşenli alaşımlardır. Bu çok bileşenli alaşımların yapısı bir ana elemente dayanmaktadır ve Fe-, Al-, Cu-, Ni- ve Ti-bazlı alaşımlar gibi ana elementlerin adını almıştır.

Cantor (2007), alaşımın C kadar bileşene sahip olduğunu düşünerek bu bileşenlerde % X kadar değişiklik olduğunda elde edilecek alaşım sayısını;

$$N = (100 / X)^{C-1} \quad (2.1)$$

şeklinde hesaplanacağını göstermiştir. Alaşım oluşturmak için birbirleriyle birleştirmek üzere periyodik tablodaki 60 farklı elementi (çok radyoaktif, toksik, nadir ve kullanımı zor olanlar hariç) dikkate alırsak ve eğer her alaşım kompozisyonu % 0,1 oranında birbirinden farklılık gösterirse muhtemel alaşımların toplamı yaklaşık 10^{177} olarak hesaplanır. Element sayısını 40'a düşürsek ve her bir alaşımın kompozisyon değişimini % 1 ile sınırlasak bile oluşturulacak muhtemel alaşımların toplam sayısı 10^{78} olmaktadır. Galakside 10^{66} atom olduğunu düşünürsek bu astronomik bir rakamdır (Cantor 2007).

Çözünen ve çözen bileşenler arasındaki karşılıklı çözünürlük ikili alaşımlarda Hume-Rotery kurallarıyla kristal yapı, atomik yapı farkı, valans ve elektronegatiflik kavramlarıyla değerlendirilir. Tüm bu faktörler farklı elementler arasındaki etkileşimleri değiştirir ve karışımın entalpisini ya negatif (intermetalik bileşiklerin oluşumuna yol açan çekici etkileşim) ya pozitif (kümelenmeye ve ayrılmaya yol açan itici etkileşim) ya da sıfıra yakın hale getirir (düzensiz katı çözeltilerin oluşumu). Karışımın entalpsi ve karışımın entropisi arasındaki rekabet iki bileşen arasındaki çözünürlüğü etkiler. Çözünürlük sınırlandırıldığında, her bir bileşene dayanan son katı çözelti faz

diyagramlarından elde edilebilir. Katı çözeltiler tüm kompozisyonlarda oluştuğunda bu sistemlere izomorf sistemler denir. Ancak ikili alaşım sistemindeki sürekli katı çözeltiler yaygın değildir çünkü oluşum koşullarının yerine getirilmesi çok zordur. Mevcut ikili alaşım faz diyagramları izomorf ikili ve üçlü sistemler için sırasıyla sadece 153 ve 248 tanedir (Massalski 1990).

İkili, üçlü ve dördü alaşım sistemlerinde son çözeltiler iyi bilinmesine rağmen daha yüksek bileşenli alaşım sistemlerinin faz diyagramlarının nasıl olacağı merak konusudur. Geleneksel alaşım yollarından ayrılarak birbirlerinden bağımsız olarak Cantor ve Yeh çok elementli ve alaşım içindeki element yüzdeleri eşit veya birbirine yakın olan yeni bir alaşım sistemi fikrini dile getirdiler (Cantor ve ark. 2004, Yeh ve ark. 2004). Yeh bu alaşım sistemi yüksek entropili alaşım olarak tanımlamış (Yeh ve ark. 2004) ve bu tanımlamayı yaparken ikili alaşımın karışım entropisinin hesaplanmasını kullanmıştır.

Beş ila yirmi element içeren eşit molar oranlara sahip farklı alaşımın temel fazlarını ve mikro yapılarını incelemek için Cantor (2002) ikili alaşım sistemlerinde eşit molar oranlar için ikinci bir strateji geliştirmiştir. Bu araştırmayı metalik camların oluşumu için uygun elementleri belirlemek amacı ile gerçekleştirilmiştir. Örnek olarak $Zr_{50}Cu_{50}$ alaşım sistemini inceleyen Cantor çalışmasında Zr elementini % 75 oranında Ti, Hf ve Nb elementleriyle atomik molar oranları eşit olacak şekilde değiştirmiştir. Aynı şekilde Cu elementi için de Ag ve Ni elementlerini eşit molar oranlarda değiştirmiş ve $(Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Nb_{0,25})_{50}(Cu_{0,33}Ag_{0,33}Ni_{0,33})_{50}$ sözde ikili (pseudobinary) sistemini elde etmiştir. Bu alaşım yedi bileşene sahip olmasına rağmen hala ikili bir sistem olarak ele alınabilir. Cantor ve araştırma ekibi bu tür bir dizi sözde ikili alaşımında iyi camlaşma yeteneği olduğunu göstermişlerdir.

Gibbs enerjisi fazların denge durumlarını tanımlamak için kullanılan yararlı bir büyüklüktür. Sabit basınç ve sıcaklık altında Gibbs enerjisi minimum olur. Minimum enerji durumunu sadece sistemin özelliklerini göz önünde bulundurarak oluşturması çevrenin etkisinin hesaba katılmaması faz sayısı hesabında oldukça kullanışlıdır. Gibbs faz kuralı, sabit basınç altında P kadar faz arasında dengeyi koruyan C kadar bileşen içeren sistemin serbestlik derecesi F'yi;

$$P + F = C + 1 \quad (2.2)$$

formülü ile verir. Gibbs faz kuralı böylece denge altındaki C bileşenli sistemde mümkün olan maksimum faz sayısını verir. Faz kuralı katı sistemlerin dengede C + 1'den fazla faz sayısına sahip olamayacağını belirtir. Böylece ikili, üçlü dördü ve beşli sistemler 3, 4, 5 ve 6'dan fazla faza sahip olamazlar. Serbestlik derecesinin sıfır olduğu özel durum gözlenen sistemdeki maksimum faz sayısını bulma koşuludur. Ancak sistemin daha az sayıda faza sahip olamayacağı anlamına gelmez. Örneğin, beşli katı bir sistem farklı elementlerle ve farklı sıcaklıklarda denge durumunda 1 ila 6 arasında herhangi bir sayıda faza sahip olabilir. YEA'da gözlenen faz sayısı ise faz kuralı gereğince elde edilen sayıdan belirgin bir şekilde azdır. Bu alaşımlardaki büyük karışım entropisinin katı çözeltiler (düzensiz veya kısmen düzenli) oluşturmak için karşılıklı çözünürlüğü arttırdığını ve böylece çok sayıda fazın oluşumunu kısıtladığı düşünülmektedir (Wang 2014). Ayrıca YEA'ların çok elementli alaşımlar olması nedeniyle, atomların difüzyonunun düşük olması beklenir ve bu nedenle bu alaşımlarda birkaç fazın oluşumu kinetik olarak kısıtlanır. Bundan dolayı yüksek entropili alaşımlarda daha az sayıda fazın gözlemlenmesi, yalnızca bu alaşımların sahip olduğu yüksek karışım entropisi nedeniyle değil aynı zamanda bu çok elementli alaşımlardaki düşük difüzyon nedeniyledir. Bu özellik mikro yapıların ve pratik uygulamalar için malzemenin özelliklerinin kontrolü için çok faydalıdır.

2.2. Yüksek Entropili Alaşımların Tanımı

Bir YEA beş veya daha fazla sayıda eşit molar veya birbirine yakın molar oranlarda elementler içerir (Yeh ve ark. 2004). YEA'ların arkasındaki temel ilke katı çözeltiler fazlarının sahip olduğu belirgin yüksek karışım entropisi nedeniyle özellikle yüksek sıcaklıklarda intermetalik bileşiklere kıyasla kararlılıklarını arttırmalarıdır. Yüksek sıcaklıklardaki bu kararlılık YEA'ların kolayca sentezlenmesini ve üretilmesini sağlar. Genel anlamda, YEA'lar tercihen her biri % 5 ila % 35 arasında bir atomik yüzdeye sahip olan en az beş ana element içeren alaşımlar olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca ana element olmayan fakat katkılama etkisi incelenmek istenen elementlerin atomik yüzdesinin de % 5'ten az olması gerektiği vurgulanmaktadır (Yeh ve ark. 2004). Bu kadar çok elementli

alaşımlara neden “yüksek entropili alaşım” dendiğini şu şekilde açıklanır: İstatistiksel termodinamikten Boltzmann denklemi bir sistemin karışım entropisini hesaplamak için kullanılabilir (Gaskell 2003, Swalin 1973);

$$\Delta S_{\text{kar}} = k \ln w \quad (2.3)$$

burada k Boltzmann sabiti, w mevcut enerjinin sistemin parçacıkları arasında paylaşıldığı yada karıştırıldığı yolların sayısıdır. Böylece n elementli, X_i mol kesirli katı çözeltinin oluşması için mol başına karışım entropisi;

$$\Delta S_{\text{kar}} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (2.4)$$

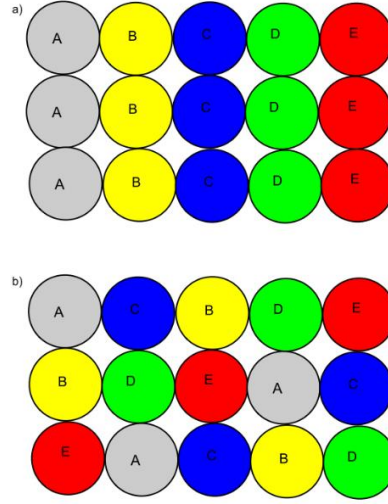
formülü ile hesaplanır. Sıvı halde ya da düzenli katı çözelti durumunda olan eşit molar yüzdeli alaşımlar düşünüldüğünde mol başına karışım entropisi aşağıdaki gibi hesaplanır (Yeh 2006, Yeh ve ark. 2004);

$$\Delta S_{\text{kar}} = -k \ln w = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) \quad (2.5a)$$

$$\Delta S_{\text{kar}} = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (2.5b)$$

burada R gaz sabitidir ve değeri $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ’dür. Şekil 2.1’de beş element içeren eşit molar oranlı alaşım örneklendirilmiştir ve Denklem 2.5b’den karışım entropisi hesaplandığında $R \ln 5 = 1,61R$ olarak bulunur. Birbirine yakın molar oranlı beş element içeren yüksek entropili alaşımlarda bu değer daha düşük bulunur. Örnek olarak $\text{Al}_{33,3}\text{Co}_{22,2}\text{Cr}_{11,1}\text{Fe}_{22,2}\text{Ni}_{11,1}$ alaşımı için Denklem 2.4 kullanıldığında değer $1,52R$ olduğu görülür. AlCoCrFeNi alaşımı eşit molar oranlı olarak hesaplansaydı bu değer $1,61R$ olmalıydı. Toplam entropinin; karışım, titreşimsel, manyetik dipol ve elektronik gibi dört katkısı olmasına rağmen karışım entropisi diğer üç katkının üzerinde baskındır

(Fultz 2010, Swalin 1973). Çizelge 2.1 eşit molar oranlı alaşımların karışım entropilerini gaz sabiti R cinsinden artan element sayısı ile ilişkisini gösterir.



Şekil 2.1. a) Karıştırılmadan önce eşit molar oranlı beş element b) karıştırıldıktan sonra elde edilen katı çözeltili (atomların çaplarının aynı olduğu kabul edilmiştir).

Çizelge 2.1. Karışım entropisinin eşit molar oranlı alaşımlarda gaz sabiti cinsinden değeri

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ΔS_{kar}	0	0,69	1,1	1,39	1,61	1,79	1,95	2,08	2,2	2,3	2,4	2,49	2,57
		R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R

Entropi, element sayısı arttıkça artar. Çizelge 2.1'den anlaşılacağı gibi üçlü alaşımların karışım entropisi 1 R'den biraz fazladır. Beşli alaşımda karışım entropisi 1R değerinden % 61 oranında daha fazladır. Bu nedenle, karışımın 1,5R değerini (yukarıda belirtilen diğer üç karışım entropisinin katkısı dahil olmasa bile) yüksek sıcaklıklarda güçlü bağlanma enerjileri olan atom çiftlerinin güçlü sıralanmasına karşı yeterli büyüklükte olduğunu düşünülebilir. ΔS_{kar} 'ın 1,5R değeri yüksek ve orta entropili alaşımlar için sınır değer olarak kabul edilir. Buna ek olarak 1R değeri de orta ve düşük entropili alaşımlar için sınır değerdir. Çünkü 1R değerinden küçük değerler bağlanma enerjileri ile rekabet edecek kadar güçlü değildir (Yeh 2013).

Yukarıda belirtilen hesaplara dayanarak yüksek entropili alaşımların tanımı geniş anlamda bir dereceye kadar karışım entropisi hesaplamaları ile açıklanabilir. Karışım entropisi hesabından anlaşılacağı gibi alaşım içerisinde % 5 değerine sahip olan elementin

karışım entropisine katkısı $0,05R \ln 0,05 = 0,15R$ değerine yani gerekli olan sınır değeri $1,5R$ 'nin % 10'una denk gelmektedir. Alaşım içindeki değeri % 5'ten büyük ve eşit olan elementler temel ya da ana element olarak kabul edilir. Alaşım içindeki molar değeri % 4, % 3, % 2, ve %1 olan elementlerin karışım entropisine katkısı sırasıyla $0,129R$, $0,105R$, $0,078R$ ve $0,046R$ 'dir ve % 5'ten küçük olan bu elementler ikincil elementler olarak adlandırılır (Yeh 2013). Bu durum sonucu şu soru açığa çıkar: temel element sayısının üst limiti nedir? On üç tane temel elementten fazla element içeren yüksek entropili alaşımlarda her bir element eklenmesinin karışım entropisine katkısı $0,07R$ kadardır ve bu katkı görece küçüktür. Böylece temel element sayısı beş ile on üç arasında olmalıdır (Yeh 2013, Yeh ve ark. 2004). Bunun anlamı daha fazla element eklenmesi yüksek entropi etkisine belirgin bir katkı sağlamayacaktır ve element sayısının artması alaşımın karmaşıklığını arttırıp özelliklerini etkileyebilecektir. Yine de net bir kompozisyon tanımlamak kolay değildir.

2.3. Yüksek Entropili Alaşımlar İçin Dört Temel Etki

YEA'ların özelliklerine ve mikro yapılarına birçok faktör etki eder. Bunların arasında dört tanesi fiziksel özelliklere katkı açısından temel etki olarak kabul edilmiştir (Yeh 2013). YEA'ların beş ve daha fazla eşit ya da birbirine yakın molar oranlarda element içermesi, geleneksel alaşımların ise bir veya iki ana elemente sahip olması bu iki alaşım grubu üzerinde farklı etkilerin rol oynadığını gösterir. YEA'lar için dört temel etki: 1) yüksek entropi etkisi, 2) ağır örgü bozulması, 3) yavaş difüzyon etkisi ve 4) kokteyl etkisidir (Yeh 2006, Yeh 2013). Yüksek entropi etkisi termodinamik açıdan karmaşık faz oluşumunu engeller. Yavaş difüzyon etkisi kinetik faz dönüşümünü yavaşlatır. Ağır örgü bozulması yapısal özellikleri belirli ölçüde değiştirebilir. Kokteyl etkisi de alaşımdaki element çeşitliliğini sağladığından alaşım tasarlamakta çok önemli bir esneklik ve çeşitlilik sağlamaktadır.

2.3.1. Yüksek entropi etkisi

Yüksek entropi etkisi en önemli etkidir, çünkü katı çözeltilerin oluşumunu artırabilir ve mikro yapıyı beklenenden daha basit hale getirir. Fiziksel metalürji kavramlarına dayanarak, bu alaşımların elementleri arasında birçok farklı etkileşime girmeleri ve böylece birçok farklı ikili, üçlü, dörtlü bileşikler ve / veya ayrılmış fazlar oluşturması beklenir. Böylece, bu tür alaşımlar sadece analiz edilmesi zor değil aynı zamanda doğası gereği kırılğan olan karmaşık bir yapıya sahip olacaktır. Bu beklenti aslında yüksek karışım entropisinin etkisini de ihmal etmektedir. Karışım entalpisi ΔH_{kar} olmak üzere aşağıdaki formül ile hesaplanır (Takeuchi ve Inoue 2006, 2010);

$$\Delta H_{\text{kar}} = 4 \sum_{i=1, j \neq 1}^n \Delta H_{\langle ij \rangle}^{\text{kar}} X_i X_j + \sum_k \Delta H_k^{\text{dön}} X_k \quad (2.6)$$

burada X_k , sistemdeki metalik olmayan element k 'nın mol oranı ve $\Delta H_{\langle ij \rangle}^{\text{kar}}$, katı halde bir eş atomlu i - j alaşımının molü başına karışım entalpidir. Karışımın Gibbs serbest enerjisi ΔG_{kar} olmak üzere;

$$\Delta G_{\text{kar}} = \Delta H_{\text{kar}} - T \Delta S_{\text{kar}} \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilir. Alaşımın yüksek sayıda element içermesi karışımın Gibbs serbest enerjisini düşürür. Özellikle yüksek sıcaklıklarda ΔS_{kar} değerinin büyümesine katkıda bulunur.

Bir alaşımın katı hali içinde, çok sayıda olası durum olmasına rağmen termodinamiğin ikinci yasasına göre denge durumu karışımın en düşük serbest enerjisine sahiptir. Birbirlerine rakip üç temel durum vardır bunlar, temel fazlar, intermetalik bileşikler ve katı çözeltilerdir (Yeh 2013). Temel faz bir metal elemente dayanan son katı çözeltilerdir. İntermetalik bileşik, belirli süper örgütlere sahip olan stokiyometrik bir bileşiktir. Örnek olarak NiAl'un B2 yapısı ve Ni₃Ti'un DO₂₄ yapısı verilebilir. Katı çözeltiler, yapıdaki tüm elementlerin tamamen karışması veya önemli ölçüde karışması ile

BCC, FCC ve HCP (sıkı paketlenmiş altıgen) yapılara sahip olan fazdır. İntermetalik bileşiklere dayanan intermetalik fazlar veya ara fazlarda katı çözeltiler olarak kabul edilir ancak bunlar kısmen düzenli katı çözeltilerdir (Cullity ve Stock 2014, Reed-Hill ve ark. 2008).

Katı çözeltiler fazlarının oluşumunu artıran ve intermetalik bileşiklerin oluşumunu engelleyen yüksek entropi etkisini ortaya çıkarmak için birbirleri ile daha güçlü bağlanmış olan n elementten oluşan bir YEA düşünüldüğünde ve gerilim enerjisinin karışım entalpisine katkısı (atomik boyut farkından dolayı) basitlik açısından ihmal edilirse, çeşitli durumlar için karışımın serbest enerjileri Çizelge 2.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. ΔH_{kar} , ΔS_{kar} , ΔG_{kar} değerlerinin n elementli YEA'ların faz durumlarına göre karşılaştırılması.

Karşılaştırılmalı Durumlar	Temel Fazlar	Bileşik Fazlar	Orta Fazlar	Katı Çözeltiler
ΔH_{kar}	~ 0	Büyük negatif değer	Daha az büyük negatif değer	Orta negatif değer
ΔS_{kar}	~ 0	~ 0	Orta değer	$\Delta S_{kar} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i$
ΔG_{kar}	~ 0	Büyük negatif değer	Daha büyük negatif değer	Daha büyük negatif değer

Temel fazlar küçük negatif ΔH_{kar} ve ΔS_{kar} 'e sahiptir çünkü bu fazlar bir ana elemente dayanır. Bileşik fazlar büyük negatif ΔH_{kar} 'e sahiptir ancak düzenli yapıların küçük karışım entropisine sahip olmasından dolayı küçük ΔS_{kar} 'a sahiptir. Fakat yapısında çok element içeren rastgele katı çözeltiler (A ve B atomlarının örgü üzerinde dağılımının bilinmediği katı çözeltiler) fazları orta ΔH_{kar} ve büyük ΔS_{kar} değerine sahiptir. Katı çözeltiler fazlarında farklı atom çiftleri oranı olduğu için orta negatif değerde ΔH_{kar} vardır. Örnek olarak, bir mol atom N_0 olmak üzere NiAl intermetalik alaşımda tüm atomların bağ oluşturduğu durumda $\frac{1}{2} \times 8 \times N_0$ Ni-Al kadar bağa sahip iken rastgele katı çözeltilerin aslında $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times 8 \times N_0$ Ni-Al bağı vardır.

Bunun anlamı rastgele durumda düzenli durumun yarısı kadar ΔH_{kar} değeri vardır. Karışım entalpisinin tüm farklı atom çiftleri için aynı olduğunu varsayarsak, beşli rastgele durumlar için ΔH_{kar} değeri düzenli durumların 4/5'i kadar olur. Benzer şekilde yedili eşit molar oranlı alaşımlar için bu değer 6/7 olur. Bu nedenle daha fazla element içeren rastgele katı çözeltiler tamamı ile düzenli katı çözeltilerin sahip olduğu ΔH_{kar} değerine yakın karışım entalpsi değerlerine sahip olurlar. Karışımın entropisinin yüksek olmasının yardımıyla karışımın serbest enerjisi düşer ve böylece ısı kararlılıkta rastgele katı çözeltiler düzenli katı çözeltilere göre daha uygun yapılardır.

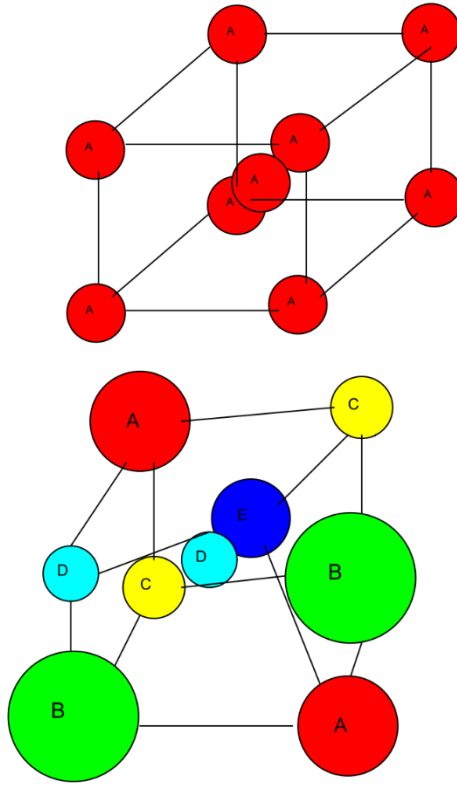
Diğer elementlerle pozitif karışım entalpisine sahip olan yani diğer elementlerle güçlü itme kuvveti olan element içeren YEA'larda bu elementin, diğer elementlerle az çözünürlüğü olan temel bir faz oluşturmak üzere ayrılması beklenir. Ayrışma fazında karışımın entropi etkisi ile küçük pozitif karışım entalpisine sahip olan elementlerden daha yüksek oranda ayrışma fazının içinde olacaktır. Böylece bu faz ana elementli konsantre bir katı çözeltili haline gelir.

Genel olarak atom çiftleri arasındaki karışım entalpisinde daha az fark varsa denge durumunda basit katı çözeltili fazı baskın olur. Örnek olarak HfNbTaTiZr alaşımında karışım entalpsi farkları her bir atom çifti için çok azdır ve böylece BCC basit yapısı oluşur (de Boer 1988). Eğer atom çiftleri arasında çok büyük karışım entalpsi farkı varsa iki fazdan daha yüksek sayıda faz oluşturabilir. Alüminyum elementi Nikel, Kobalt, Demir ve Krom atomları ile güçlü bağları olmasına karşın Bakır atomları Demir, Krom ve Kobalt atomları ile güçlü itme kuvvetine sahiptir (de Boer 1988). Sonuç olarak AlFeCoCrCuNi alaşımı FCC ve BCC yapılara aynı anda sahip olur.

YEA'ların elementleri arasındaki atomik boyut farkı da düzensiz katı çözeltili fazlarının kararlılığını etkiler. Bunun sebebi, atomik boyut farkının büyük olması örgü yapısını ağır bir şekilde bozmaktadır. Böylece gerilme enerjisinin karışım entalpisine katkıda bulunmasını sağlar ve bu durum da karışımın serbest enerjisini etkiler. Büyük atomik boyut farkları tercih edilerek çeşitli yapılar elde edilir.

2.3.2. Ağır örgü bozulması

YEA’larda alaşımı oluşturan her bir atom çok sayıda farklı atom türleri ile çevrelenmiştir. Atomların boyutları farklı olduğundan örgü gerilme ve gerginliği farklı olacaktır. X ışını kırınımı ile ortalama bir örgü yapısı belirlenebilir. Atomların boyutlarının farklı olmasının yanında sahip oldukları farklı bağlanma enerjileri ve bu atomların farklı kristal yapıları daha yüksek ağır örgü bozulmalarına sebep olur. Bu örgü bozulmasının sebepleri olarak simetrik olmayan komşu atomların, yani bir atomun etrafındaki simetrik olmayan bağlanmaların ve elektronik yapının ve bu tür asimetrinin bölgeden bölgeye değişiminin göz önünde bulundurulması gerekmektedir (Chang ve ark. 2012, Yeh ve ark. 2007). Bu nedenle çoğu örgü bölgesi ve genel örgü bozulması komşuları ile aynı tür atomlara sahip olan geleneksel alaşımlardakinden daha şiddetlidir. Şekil 2.2’de beş elementten oluşan ağır örgü bozulmasına sahip BCC yapı gösterilmiştir. Üç boyutlu birim hücre oldukça bozulmuştur.



Şekil 2.2. Beş farklı elemente sahip YEA’da meydana gelen ağır örgü bozulması ve bir elementli BCC örgü yapısının şematik gösterimi

Örgü bozulması sadece farklı fiziksel özellikleri etkilemez aynı zamanda ısı işleminin bu özellikler üzerindeki etkisini de azaltır. Güçlü örgü bozulmasındaki büyük çökelme sertleşmesinden dolayı alaşımın sertlik ve gerilme gibi mekanik özellikleri etkili bir şekilde artar. Örnek olarak FCC kristal yapısındaki eşit molar oranlı CoCrFeMnNi alaşımında Vickers testi sonucu elde edilen sertlik değeri 1192 MPa'dır. Bu, karışım kuralına göre hesaplanan 846 MPa'dan daha fazladır. BCC yapıdaki MoNbTaVW alaşımında ise bu değer 5250 MPa'dır ve hesaplanan değerden üç kat daha büyüktür (O. N. Senkov ve ark. 2010). FCC yapı BCC yapıya göre daha düşük değerlerde çökelme sertleşmesine sahiptir. Bunun sebebi FCC yapının 12 tane en yakın komşu sayısı varken BCC yapıda bu rakam ise 8'dir. Aynı elementler için FCC örgüsü ilk en yakın komşu sayısında daha düşük bir çiftlenmemiş atom sayısına sahiptir ve böylece BCC yapıdan daha küçük bozulma sertliği ve çökelme sertleşmesi olur.

Ağır örgü bozulması olan YEA'ların X-ışını kırınımı ölçümlerinde, bozuk atomik düzlemler arasında X-ışınının yaygın dağılımı artar ve bu nedenle tepe piklerinin yoğunluğu azalır (Yeh ve ark. 2007). Örgü bozulması aynı zamanda elektron saçılmasına neden olur ve elektriksel iletkenlikte önemli bir azalmaya sebep olur. Buda elektron iletimi ile ısı iletkenliğe elektron katkısını azaltır. Fonon saçılması da bozuk örgülerde artar ve termal iletkenliği azaltır (Kao ve ark. 2010). YEA'daki tüm bu özelliklerin sıcaklığa oldukça duyarsız olduğu bulunmuştur. Örneğin, YEA'da öz direncin sıcaklık katsayıları oldukça küçüktür. Bunun nedeni atomların termal titreşimlerinin sebep olduğu örgü bozulmasının ağır örgü bozulmasına kıyasla küçük olmasıdır (Yeh ve ark. 2007).

2.3.3. Yavaş difüzyon etkisi

Difüzyon kontrol edilerek gerçekleştirilen faz dönüşümlerinde yeni fazların oluşması için çeşitli atomların birlikte difüzyonunu gerekmektedir. YEA'lar genellikle rastgele veya düzenli (örgü üzerindeki A ve B atomlarının dağılımının kısmen veya tamamen bilindiği katı çözelti) katı çözeltilerdir. Bu katı çözeltiler bütünüyle çözülmüş olarak kabul edilir. Sonuç olarak, YEA'da bulunan bir atomun bu katı çözeltideki difüzyonu diğer alaşım türlerindeki atomların bulunduğu katı çözeltilerdeki difüzyondan daha farklı olacaktır. YEA'ın oluşturduğu katı çözeltideki bir boşluk göz önüne alındığında, bu boşluk aslında

difüzyon sırasında farklı element atomları tarafından çevrelenir ve bu durumda boşluğu çevreleyen atomlar bu bölgeye yerleşmek için birbirleri ile rekabet ederler. Bir atom bulunduğu bölgeden boşluğun bulunduğu bölgeye doğru harekete geçtiğinde önce sahip olduğu bağları yıkıp boşluğu çevreleyen atomlarla yeni bağlar oluşturmalıdır. Tsai tarafından YEA'da örgü bölgeleri arasında örgü potansiyel enerjisinin (ÖPE) büyük dalgalanmasından dolayı daha yavaş yayılma ve daha yüksek aktivasyon enerjisi gerektiği önerilmiştir (Tsai ve ark. 2013b). Ağır örgü bozulmasından da kaynaklı olarak düzgün bir örgüdeki ÖPE ağır örgü bozulmasındaki ÖPE'den farklıdır. Bol miktarda düşük ÖPE bölgeleri tuzaklar olarak işlev görür ve atomların difüzyonunu engelleyebilir ve böylece yavaş difüzyon etkisine yol açar. Bu durum bir arabanın engebeli bir yol boyunca hareket ettirilmesine benzetilebilir. Engebe ne kadar yüksek ise arabanın hızı düz yol boyunca sahip olacağı hızdan daha düşük olacaktır. Ayrıca, elementlerin sayısı arttıkça difüzyon hızının daha yavaş olduğu bilinmektedir (Tsai ve ark. 2013b).

Yavaş difüzyonun, faz oluşumu, büyümesi, dağılımı ve kontrollü difüzyon ile gerçekleştirilen faz dönüşümü sayesinde yeni fazların YEA'ların yapısına etki etmesi beklenmektedir. Aynı zamanda, aşırı doygun haldeyken ve ince çökelti elde etmek için daha yavaş tane büyümesi, artan kristalleşme sıcaklığı, düşük parçacık irileşme oranı, artan büzülme direnci gibi mikro yapı ve özelliklerin kontrolünde çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Sonuç olarak, yavaş difüzyon genel olarak YEA'nın özelliklerini geliştirir. Örnek olarak büzülme direncinin geliştirilmesi yüksek sıcaklıklarda kullanılan parçaların ömrünü uzatır.

2.3.4. Kokteyl etkisi

YEA'ların kokteyl etkisi en az beş temel elemente sahip olmasından dolayı alaşımın özelliklerini arttırdığını önemle vurgulamak gerekir. YEA'lar tek faza, iki faza, üç faza ve üretim yöntemine bağlı olarak daha fazlasına sahip olabileceğinden, tüm fiziksel özellikler temel fazların toplam katkısından kaynaklanır. Bu katkılar faz büyüklüğü, şekli, dağılımı, faz sınırları ve her fazın özellikleri ile ilgilidir. Ayrıca her faz çok bileşenli bir katı çözeltilidir ve atom ölçeğinde bir bileşik olarak kabul edilebilir. Alaşımın özellikleri, karışım kuralından kaynaklanan sadece elementlerin temel özelliklerinden değil aynı

zamanda tüm elementler arasındaki karşılıklı etkileşimlerden ve ağır örgü bozulmasından gelir. Karşılıklı etkileşim ve örgü bozulması, karışım kuralı tarafından öngörülenlere ek olarak fazla miktarda gelişmiş özellikleri de beraberinde getirmektedir. Genel olarak, “kokteyl etkisi” atom ölçeğindeki çok bileşenli bileşik etkiden mikro ölçekteki bileşik etkiye kadar geniş bir alanı kapsamaktadır. Alaşımda bulunan bir elementin sadece miktarının değiştirilmesi ya da elementin başka bir elementle yer değiştirmesi alaşımın sahip olacağı faz yapısını ve özellikleri çok fazla etkileyecek ve değiştirecektir. Bu nedenle bir alaşım tasarlanırken uygun kompozisyon ve elde edilmek istenen özellikler ile ilgili faktörlerin anlaşılması önemlidir.

2.4. Katı Çözelti ve Metalik Camların Termodinamik Parametrelerin Kullanılarak Tahmini

Çok elementli alaşımlarda, alaşımın Hacimli Metalik Cam (BMG) yada katı çözelti formlarının oluşum koşullarını birbirlerinden ayırmak için karışım entalpisi ΔH_{kar} , karışım entropisi ΔS_{kar} , atomik büyüklük farkı δ (Zhang ve ark. 2008) ve uyumsuzluk entropisi ΔS_{σ} (Makino ve ark. 2013) hesaplanarak sınır değerler ve aralıklar hesaplanmıştır. Zhang (2008) katı çözeltinin oluşması için $-20 \leq \Delta H_{kar} \leq 5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-12 \leq \Delta S_{kar} \leq 17,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}$, ve $\delta \leq \%6,4$ değerlerinin sağlanması gerektiğini belirtmiştir. Sadece düzensiz fazlara izin verildiğinde bu koşullar daha kısıtlayıcıdır daha küçük bir negatif ΔH_{kar} ($\geq -15 \text{ kJ mol}^{-1}$) ve daha küçük bir δ ($\leq \% 4,6$) gerektirir. Burada ΔH_{kar} , ΔS_{kar} ve δ sırasıyla şu şekilde ifade edilir.

$$\Delta H_{kar} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad (2.8)$$

$$\Delta S_{kar} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (2.9)$$

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / \bar{r})^2} \quad (2.10)$$

burada n alaşımı oluşturan element sayısı, c_i i'inci atomun alaşım i'indeki yuzdesini gostermektedir. $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$ ortalama atom yarı çapının hesabını gostermektedir. r_i burada atomik yarıçaptır. $\Omega_{ij} = \Delta H_{AB}^{kar}$ i'inci ve j'inci elementler arasında normal eriyik-etkileşim parametresidir ve ΔH_{AB}^{kar} A ve B atomları arasındaki karışımın entalpi değeridir. Katı ozelti oluşumu tahmini başka bir termodinamik parametre kullanarak bulunabilir (Yang ve Zhang 2012, Zhang ve ark. 2012).

$$\Omega = |T_m \Delta S_{kar} / \Delta H_{kar}| \quad (2.11)$$

burada $T_m = \sum_{i=1}^n X_i (T_m)_i$ formülü ile karışım kuralına gore kuramsal erime sıcaklığı hesaplanabilir. X_i i'inci elementin alaşım i'indeki yuzdesidir. Boylece δ ile birlikte değerlendirildiğinde bu kurala gore basit katı ozelti $\Omega \geq 1,1$ ve $\delta \leq \% 6,6$ şartlarını sağladığıında oluşacaktır.(Zhang ve ark. 2012).

Guo ve Liu (2011) faz dengesinin tahmini için YEA'larda katı ozelti formunda ΔH_{kar} , ΔS_{kar} ve δ değerlerinin beraber kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu aralıklar $-22 \leq \Delta H_{kar} \leq 7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $11 \leq \Delta S_{kar} \leq 19,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve $0 \leq \delta \leq 8,5$ olmalıdır. Aynı zamanda atomik boyut farkı katı ozelti ve hacimli metal cam formunun oluşumunun tanımlanmasında kritik bir parametredir. Hacimli metal camların oluşması için bu aralıklar $\delta \geq 9$, $-49 \leq \Delta H_{kar} \leq -5,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $7 \leq \Delta S_{kar} \leq 16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ olmalıdır.

YEA'larda BCC ve FCC fazlarının belirlenmesi için valans elektron konsantrasyonu (VEK) nemli bir parametredir (Sheng Guo ve ark. 2011). FCC fazı $VEK \geq 8$, BCC fazı ise $VEK < 6,7$ olduğunda oluşur. Bu değerlerin arasında FCC ve BCC fazları bir arada bulunurlar. FCC fazı oluşturan Ni ve Co elementleri için VEK değerleri sırasıyla 9 ve 10, BCC fazı oluşturan Al ve Ti için ise bu değerler sırasıyla 3 ve 4'tur. Bunun anlamı FCC yapısına sahip ne kadar fazla element varsa alaşımın yapısı da bu FCC faz yapısını oluşturma eğilimindedir.

2.5. Birbirine Yakın Molar Oranlara Sahip YEA'larda Katı Çözelti Formu

YEA'ların tasarımlarının temel konsepti mol başına karışım entropisinin hesaplandığı $\Delta S_{kar} = -R \sum X_i \ln X_i$ formülüne dayanır. Birbirine yakın molar orana sahip alaşımlar eşit molar yüzdeli alaşımlara göre daha düşük karışım entropisi değerine sahiptir. Bunun anlamı katı çözelti oluşumunun en iyi eşit molar yüzdeli YEA'larda meydana geleceğidir. Yine de çok sayıda araştırmacı birbirine yakın molar oranlı YEA'lar üzerinde çalışmaktadır.

Bunun üç nedeni vardır. İlk olarak, eşit molar yüzdeli ve birbirine yakın molar yüzdeli YEA'ların karışım entropisi arasındaki fark çok büyük değildir. Örnek olarak altı elemente sahip eşit molar yüzdeli AlCoCrCuFeNi alaşımında karışımın entropi değeri 1,93R iken birbirine yakın molar yüzdeli Al_{0,2}CoCrCuFeNi alaşımında bu değer 1,78R'dir. İkinci olarak, çoğu birbirine yakın molar yüzdeli YEA'lar eşit molar yüzdeli YEA'lara göre daha iyi mekanik özellik gösterirler (Jo ve ark. 2017, Raabe ve ark. 2015). Üçüncüsü, çeşitli elementlerin YEA'ların yapısal gelişim ve özellikleri üzerindeki etkilerini belirlemek ve alaşımın özelliklerini geliştirmek birbirine yakın molar yüzdeli YEA'ların çalışılmasında etkili olmuştur. Yeh ve ark.(2004) Al_xCoCrCuFeNi alaşımında Al etkisini araştırdılar ve Al'un küçük miktarlarda (<0,5) eklenmesi ile alaşımın FCC yapıda olduğunu ancak daha yüksek miktarlarda Al ilavesinin kristal yapıyı BCC'ye dönüştüğünü göstermişlerdir. Bu çalışma, istenen mikro yapı ve özelliklere sahip YEA'ların tasarımında alaşımdaki element yüzdesinin değiştirilmesinin yardımcı olduğunu göstermiştir.

Birbirine yakın molar yüzdeli YEA'larda ana fazlar eşit molar yüzdeli olan YEA'lara göre çok farklı değildir. Aynı zamanda tek fazlı birbirine yakın molar yüzdeli YEA bulma olasılığı da çok muhtemeldir. Örnek olarak AlCoCrCuFeNi YEA alaşımı FCC ve BCC fazlarının karışımlarını bulundurmasının yanında aynı zamanda bakır zengini interdentrit (ID) fazlara da sahiptir. Fakat Al_{0,3}CoCrCu_{0,4}FeNi birbirine yakın molar yüzdeli alaşımda ise sadece FCC yapısı görülmektedir. Benzer şekilde, CoCrCu_{0,4}FeNi tek FCC fazı oluşturur (Lin ve ark. 2010). Ancak Al_xCoCrCuFeNi alaşımı x'in 1'den büyük değerlerinde BCC yapıya sahip olur (Li ve ark. 2009). Gibbs faz kuralına göre altılı bir alaşımda, tek fazın oluşması için gerekli altı serbestlik derecesi vardır. Sonuç olarak, çok

sayıda birbirine yakın molar yüzdeli kompozisyon tek bir faza dönüşebilir. Bununla birlikte, bazı durumlarda bu alaşımlar dentrit'e (DR) kıyasla farklı bileşime sahip interdendrit (ID) bölgeleri ile tipik DR mikro-yapısını gösterebilir. Bu DR yapısı geleneksel döküm alaşımlarında görüldüğü gibi hızlı soğutma aralığı ile ilişkilidir.

Birbirine yakın molar yüzdeli YEA'da iki veya daha fazla faz olabilir. $AlCoCu_xNiZnTi$ alaşımı farklı bakır oranları için basit katı çözelti yapısına sahiptir (FCC+BCC) (Varalakshmi ve ark. 2010). Tüm bu durumlarda birbirine yakın molar yüzdeli YEA'ların gözlemlenen faz durumları ile eşit molar yüzdeli olan YEA'ların durumları benzerdir. Ren ve ark. (2012) birbirine yakın molar yüzdeli YEA serisini incelediler ve bu alaşımlarda Cr, Cu, Fe, Mn ve Ni elementlerinden iki tanesinin aynı anda değiştirildiğinde alaşımlarda FCC ya da FCC+BCC yapıların oluştuğunu daha karmaşık yapı ve fazların oluşmadığını göstermişlerdir.

Eşit molar yüzdeli olan ve birbirine yakın molar yüzdeli olan YEA'ların üretim yöntemleri birbirlerine benzerdir. Mekanik alaşımlama ve hızlı soğutma gibi denge durumunda olmayan üretim yöntemleri tek faz yapısının oluşmasına yardımcı olur. Döküm gibi denge durumu üretim yöntemleri ise intermetalik formun oluşmasına neden olur. $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ alaşımı magnetron sputter yöntemi ile üretildiğinde tek bir FCC fazı ortaya çıkarken (Chen ve ark. 2005), aynı alaşım ark ile eritme yöntemi ile üretildiğinde L_{12} fazı oluşmaktadır (Hemphill ve ark. 2012). Huang ve ark. (2004) $AlCrFeMo_{0,5}NiSiTi$ alaşımının ark ile eritme ve döküm yöntemi ile üretildiğinde B2 ve iki tane FCC fazı olmak üzere karışık faza sahip olduğunu ancak aynı alaşım plazma püskürtme yöntemi ile üretildiğinde neredeyse tamamen tek BCC faz yapısına sahip olduğunu göstermiştir.

2.6. Laves Fazı

Laves fazları, atomik boyut oranları 1,05 ve 1,67 arasında olan AB_2 stokiyometriye sahip intermetalik alaşımlardır. Üç sınıf laves fazı vardır. Bunlar sırasıyla, kübik $MgCu_2$ (C15), hekzagonal $MgZn_2$ (C14) ve hekzagonal $MgNi_2$ (C36) fazlarıdır. Bu bileşiklerde A atomları elmas, altıgen elmas veya ilgili yapıdaki gibi sıralı pozisyonları alırken, B

atomları A atomlarının etrafındaki tetrahedral pozisyonları alır. A ve B atomlarının atom büyüklüğü oranının 1,225 civarında olması durumunda toplam 0,71 paketleme yoğunluğu ile topolojik olarak tetrahedral sıkı paketli yapılar oluşturmaktadırlar.

Birçok YEA'da ana faz olarak ya da alaşımda daha küçük fazlar olarak Laves faz formasyonu oluşmuştur. Shun ve ark. (2012) ark eritme ile hazırlanan CoCrFeNiTi_{0.5} alaşımında (Ti, Co) -zengini Laves fazını elde etmişlerdir. Mishra ve ark. (2012) Ti/Cu oranı 9/11'den büyük olduğunda CoCuFeNiTi alaşımlarında Ti₂Co tipi Laves fazının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Senkov ve ark. (2013) ark eritme ile CrMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr alaşımında iki BCC fazı ile birlikte Cr-zengini Laves fazını elde etmişlerdir. Yukarıdaki bahsedilen tüm alaşımlarda, Laves fazının oluşumu diğer geçiş elementleri ile birlikte Ti'nin varlığına bağlanabilir. Laves fazlarının YEA'larda oluşumu için Yurchenko ve ark. (2017) tarafından bir kriter öne sürülmüştür. Yurchenko ve ark. (2017) Allen elektronegatifliğini ve δ değeri hesaplayarak bir aralık belirlemişlerdir. Burada Allen elektronegatifliği,

$$\Delta\chi_{\text{Allen}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \chi_i^{\text{Allen}} / \chi_a\right)^2} \quad (2.12)$$

formülü ile hesaplanır. χ_i^{Allen} , $\chi_a = \sum c_i \chi_i^{\text{Allen}}$ ifadeleri sırasıyla i'inci elementin Allen elektronegatifliği ve ortalama Allen elektronegatifliğidir. Bu yaklaşıma göre Laves fazının oluşumunun YEA'larda gerçekleşebilmesi için $\delta > \% 5$ ve $\Delta\chi_{\text{Allen}} > \% 7$ olmalıdır. Ancak bu çalışmada daha çok 4-6 grup elementleri ile Al tabanlı kompozisyonlar incelenmiştir. Diğer grup elementleri ile ilgili olarak henüz yeterli çalışma olmadığı için bu aralık değerlerinin diğer alaşım grupları için geçerli olup olmadığını bilmediğini belirtilmiştir.

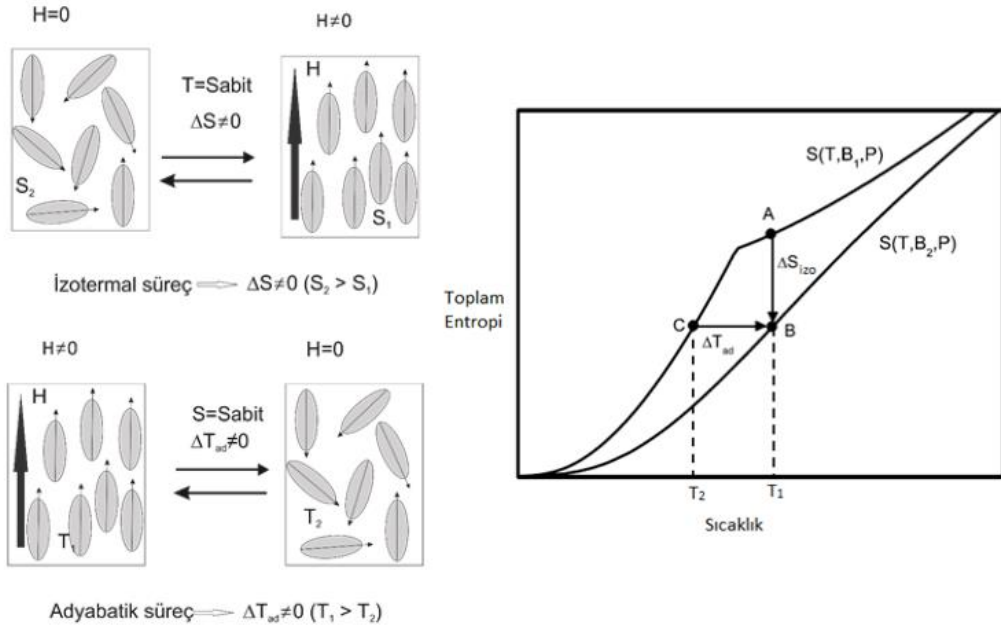
2.7. Manyetokalorik Etkinin Termodinamiği

Manyetokalorik etki manyetik indüksiyon alanının uygulanması ya da uygulanan manyetik indüksiyon alanının kaldırılması sonucu manyetik malzemede tersinebilir sıcaklık

değişimidir. Manyetik malzemenin toplam entropisi dört bileşenden oluşmaktadır. Bunlar örgü entropisi ($S_{\text{örg}}$), iletkenlik elektronlarının entropisi (S_{el}), atomik manyetik momentlerin entropisi (S_{man}) ve atom çekirdeğinin entropisidir ($S_{\text{çek}}$). Çok düşük sıcaklıklarda $S_{\text{çek}}$ önemli olduğundan diğer sıcaklık aralıklarında toplam entropiye katkısı göz ardı edilebilir. Toplam entropi bu durumda,

$$S_{\text{top}} = S_{\text{örg}}(T, B, P) + S_{\text{man}}(T, B, P) + S_{\text{el}}(T, B, P) \quad (2.13)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Bu durum entropi kavramı kullanılarak şu şekilde açıklanabilir; manyetik indüksiyon alanı malzemenin çevresi ile ısı değişiminin olmadığı adyabatik şartların sağlandığı ferromanyetik bir malzemeye uygulandığında, ferromanyetik malzemenin manyetik momentleri düzenli hale yani uygulanan manyetik indüksiyon alanla aynı yöne gelir ve böylece entropinin manyetik bileşeninin değeri azalır. Adyabatik süreçte toplam entropinin sabit kalması için kristal örgü entropisinin artması gerekmektedir. Bunun sonucu olarak malzeme ısınmaktadır. Uygulanan manyetik indüksiyon alan kaldırıldığında ise toplam entropinin sabit kalması için örgü entropisi azalır manyetik entropi artacak ve böylece ferromanyetik malzemenin sıcaklığı düşecektir. Manyetik indüksiyon alan sıcaklığın sabit kaldığı izotermal süreçte uygulandığında toplam entropinin manyetik bileşeni azalacaktır. Manyetokalorik etki için hem adyabatik sıcaklık değişimi hem de izotermal entropi değişimi karakteristik özelliklerdir. Şekil 2.3’de bu süreçlerin şematik anlatımı gösterilmiştir.



Şekil 2.3. İzotermal entropi ve adyabatik sıcaklık değişim süreçlerinin şematik gösterimi

Şekil 2.3'deki A-B ve C-B yollarını izleyen süreçleri göz önüne alırsak,

$$\Delta S_{izo}(T, B_2 - B_1, P) = S(T, B_2, P) - S(T, B_1, P) \quad (2.14)$$

$$\Delta T_{ad}(T, B_2 - B_1, P) = T_2(B_2) - T_1(B_1) \quad (2.15)$$

elde edilir. Adyabatik süreçte manyetik indüksiyon değeri B_1 'den B_2 'ye değişmektedir ve süreç boyunca $S(T_2, B_2, P) = S(T_1, B_1, P)$ dir.

Malzemenin manyetokalorik potansiyeli toplam entropi ve ısı kapasitesinin analitik olarak ifade edilmesi ile elde edilir. ΔS_{izo} ve ΔT_{ad} dolaylı yoldan mıknatıslanma değerleri ölçülerek hesaplanabilir. İşlem basitliğini sağlamak için entropinin yalnızca sıcaklık ve manyetik indüksiyona bağlı olduğunu düşünelim. Sıcaklıktaki artış δT ve manyetik indüksiyon değerindeki artışın δB kadar olduğunu varsayalım bu durumda entropideki değişim,

$$\delta S(T, B) = S(T + \delta T, B + \delta B) - S(T, B) \quad (2.16)$$

olur. 2.15 ifadesini matematiksel olarak,

$$\delta S(T, B) = \left[\frac{\partial S(T_C, B)}{\partial T} \right]_B \delta T + \left[\frac{\partial S(T, B_C)}{\partial B} \right]_T \delta B \quad (2.17)$$

şeklinde yazabiliriz. $\frac{\partial S(T_C, B)}{\partial T}$ kısmi türevini,

$$\left[\frac{\partial S(T_C, B)}{\partial T} \right]_B = \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right]_B + \left[\frac{\delta S(T_C, B)}{\delta T} \right]_B \quad (2.18)$$

ifade ederiz. Burada aynı şekilde $\left[\frac{\delta S(T_C, B)}{\delta T} \right]_B$ kısmi türevi de yazılmalıdır. Burada B_C ve T_C birinci derece (termodinamik potansiyelin birinci dereceden türevi geçişin olduğu noktada süreksizlik sergiliyorsa birinci dereceden faz geçişi meydana gelir) faz geçişine sahip alaşımlarda entropinin süreksiz olduğu manyetik indüksiyon ve sıcaklık noktalarıdır. Sonsuz küçük limitte denklem 2.16'yı şu şekilde yazabiliriz.

$$dS(T, B) = \left\{ \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right]_B + \left[\frac{\delta S(T_C, B)}{\delta T} \right]_B \right\} dT + \left\{ \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T + \left[\frac{\delta S(T, B_C)}{\delta B} \right]_T \right\} dB \quad (2.19)$$

İkinci dereceden faz geçişine sahip alaşımlarda entropi manyetik indüksiyon ve sıcaklığın sürekli fonksiyonudur. Bu durumda $\left[\frac{\delta S(T_C, B)}{\delta T} \right]_B$ ve $\left[\frac{\delta S(T, B_C)}{\delta B} \right]_T$ ifadeleri sıfıra yaklaşır. Böylece entropinin toplam diferansiyel ifadesi;

$$dS(T, B) = \left\{ \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right]_B \right\} dT + \left\{ \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T \right\} dB \quad (2.20)$$

halini alır. İzotermal süreçte, B_1 'den B_2 'ye manyetik indüksiyon değişimi ile meydana gelen entropi değişimi ikinci (termodinamik potansiyelin birinci dereceden türevi geçişin

olduğu noktada süreklilik gösteriyorsa ikinci dereceden faz geçişidir.) dereceden faz geçişlerinde denklem 2.20'nin integrali alınarak hesaplanabilir.

$$\Delta S_{\text{izo}}(T, \Delta B) = \int_{B_1}^{B_2} \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB \quad (2.21)$$

Burada $\Delta S_{\text{izo}} = S(T, B_2) - S(T, B_1)$ 'dir. Adyabatik süreç için ise Denklem 2.20

$$\left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right]_B dT + \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB = 0 \quad (2.22)$$

olur. Bu eşitlikten,

$$\left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right]_B dT = - \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB$$

$$dT = \frac{1}{\left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right]_B} - \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB$$

eşitlik T ile çarpılıp T 'ye bölünüp B_1 'den B_2 'ye manyetik indüksiyon alan değişimi için integral alınırsa,

$$dT = \frac{T}{\left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right]_B} - \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB$$

$$\Delta T_{\text{ad}} = - \int_{B_1}^{B_2} \frac{T}{C_B(T, B)} \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB \quad (2.23)$$

elde edilir. Burada $C_B(T, B) = T \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right]_B$ sabit manyetik indüksiyonda ısı kapasitesi ve $\Delta T_{ad}(T, \Delta B) = [T(B_2) - T(B_1)]$ 'dir.

Birinci derece faz geçişi olan alaşımlar için $\left[\frac{\delta S(T_C, B)}{\delta T} \right]_B$ ve $\left[\frac{\delta S(T, B_C)}{\delta B} \right]_T$ ifadeleri 2.19 denkleminde korunmalıdır. Böylece toplam diferansiyel entropi, sıcaklığın ve manyetik indüksiyonun faz geçiş bölgesinin içinde ya da dışında olduğu göz önünde bulundurularak yeniden yazılmalıdır. Birinci derece faz geçişinden uzaktaki sıcaklıklar ve manyetik indüksiyon değişim aralığı için $\left[\frac{\delta S(T_C, B)}{\delta T} \right]_B$ ve $\left[\frac{\delta S(T, B_C)}{\delta B} \right]_T$ terimleri sıfıra gider. Böylece toplam diferansiyel entropi Denklem 2.20'ye benzer şekilde verilebilir.

$$dS_{dış}^{bd}(T, B) = \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right]_B dT + \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB \quad (2.24)$$

Entropinin manyetik indüksiyonu ve sıcaklığın sürekli fonksiyonu olduğu birinci derece faz geçişi bölgesinin dışındaki entropiyi karakterize etmek için $S_{dış}^{bd}(T, B)$ notasyonunu kullandık. Birinci derece faz geçiş bölgesinden uzak sıcaklık bölgelerinde izotermal entropi değişimi Denklem 2.24'ün integrali alınarak hesaplanır.

$$\left\{ \Delta S_{izo}^{bd}(T, \Delta B) \right\}_{dış} = \left\{ \int_{B_1}^{B_2} \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB \right\}_{dış} \quad (2.25)$$

Diğer yandan birinci derece faz geçişi sıcaklık bölgesinde izotermal entropi hesabı için,

$$\int_{B_1}^{B_2} dS_{iç}^{bd}(T, B) = \int_{B_1}^{B_2} \left\{ \left[\frac{\partial S(T, B_C)}{\partial B} \right]_T + \left[\frac{\delta S(T, B_C)}{\delta B} \right]_T \right\} dB \quad (2.26)$$

formülü kullanılır. Burada $S_{iç}^{bd}$ notasyonu birinci derece faz geçişi bölgesindeki entropiyi tanımlamak için kullandık. İlk terimdeki parçalı diferansiyel $\left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T$; yalnızca manyetik indüksiyonun $[B_1, B_C]$ ve $[B_C + \delta B, B_2]$ aralıklarını tanımlar. Burada B_C birinci derece faz geçişinin yer aldığı kritik manyetik indüksiyondur. Diğer yandan ikinci terim yalnızca $[B_C, B_C + \delta B]$ 'yi $\delta B \rightarrow 0$ 'a giderken tanımlar. Böylece 2.26 ifadesi açıkça,

$$\left[\Delta S_{izo}^{bd} \right]_{iç} (T, \Delta B) = \int_{B_1}^{B_C} \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB + \int_{B_C + \delta B}^{B_2} \left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T dB + [\delta S(T, B_C)]_T \quad (2.27)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer birinci derece faz geçişi yoksa son terim kaybolur ve böylece izotermal entropi değişimi Denklem 2.21'e indirgenir. Yalnız şuna dikkat edilmelidir birinci derece faz geçişinin olduğu bölgede ΔS_{izo} 'yu hesaplamak için yukarıdaki ifade uygun değildir. Birinci derece faz geçişi civarında mıknatıslanma verilerini kullanılarak ΔS_{izo} 'yu hesaplamaya çalışalım. Bunun için hesabı basitleştirmek için Gibbs serbest enerjisinin sıcaklığın ve manyetik indüksiyonun fonksiyonu $G(T, B)$ olarak düşünelim. Sıcaklığın T 'den $T + \delta T$ 'ye ve manyetik indüksiyonun B 'den $B + \delta B$ 'ye değiştiği serbest enerji $\delta G(T, B) = G(T + \delta T, B + \delta B) - G(T, B)$ olarak verilir. Sonsuz küçük limitte Gibbs serbest enerjisini şu şekilde ifade edebiliriz.

$$dG(T, B) = \left\{ \left[\frac{\partial G(T, B)}{\partial T} \right]_B + \left[\frac{\delta G(T_C, B)}{\delta T} \right]_B \right\} dT + \left\{ \left[\frac{\partial G(T, B)}{\partial B} \right]_T + \left[\frac{\delta G(T, B_C)}{\delta B} \right]_T \right\} dB \quad (2.28)$$

İkinci derece faz geçişine sahip olan alaşımlarda $\left[\frac{\delta G(T_C, B)}{\delta T} \right]_B$ ve $\left[\frac{\delta G(T, B_C)}{\delta B} \right]_T$ ifadeleri sıfıra yaklaşır böylece diferansiyel dG ifadesi şu hale gelir.

$$dG(T, B) = \left[\frac{\partial G(T, B)}{\partial T} \right]_B dT + \left[\frac{\partial G(T, B)}{\partial B} \right]_T dB \quad (2.29)$$

Entropi ve mıknatıslanmanın (M) termodinamik ilişkileri,

$$S = - \left[\frac{\partial G(T, B)}{\partial T} \right]_B \quad (2.30a)$$

$$M = - \left[\frac{\partial G(T, B)}{\partial B} \right]_T \quad (2.30b)$$

kullanılarak 2.29 ifadesinde yerine yazarsak,

$$dG(T, B) = -S(T, B)dT - M(T, B)dB \quad (2.31)$$

elde ederiz. Gibbs serbest enerjisi tam bir diferansiyel olduğu için $\left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T = \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B$ Maxwell denklemi yazılabilir. Böylece bu değişim

Denklem 2.21'de yerine yazılırsa,

$$\Delta S_{izo}(T, \Delta B) = \int_{B_1}^{B_2} \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B dB \quad (2.32)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade mıknatıslanmanın sıcaklıkla olan değişim eğrileri ($M-T$) kullanılarak ΔS_{izo} değeri belirlenir. Buna ek olarak; bu denklem $\frac{\partial M}{\partial T}$ 'nin manyetik düzenin gerçekleştiği sıcaklıkta maksimum olmasından dolayı izotermal enerji değişiminin de maksimum olması beklenir. Pratik hesaplamalar için bu denklem,

$$\Delta S_{izo}(T, \Delta B) = \frac{1}{\delta T} \int_{B_1}^{B_2} [M(T + \delta T, B) - M(T, B)] dB \quad (2.33)$$

formunda yazılabilir. Bu denklem bize ΔS_{izo} değerinin mıknatıslanmanın uygulanan manyetik indüksiyon ile olan değişim eğrilerinden de $(M-B)$ hesaplanabileceğini göstermektedir. Çoğu araştırmacı ΔS_{izo} hesabında denklem 2.32'yi birinci derece faz geçişi içinde uygulamaktadır. Ancak bu denklem birinci derece faz geçişi hesabında kullanılması çok uygun değildir. Çünkü birinci derece faz geçişi bölgesinde düzen parametresi olan mıknatıslanma kesikli duruma gelmektedir. Bu durum literatürde tartışmalı bir konudur (Oliveira ve Von Ranke 2008, Giguère ve ark. 1999, Gschneidner ve ark. 2000, Sun, Hu 2000, Shen ve ark. 2007).

$$\left[\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right]_T = \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B \text{ Maxwell eşitliğini Denklem 2.23'te yerine yazarsak,}$$

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta B) = - \int_{B_1}^{B_2} \frac{T}{C_B(T, B)} \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B dB \quad (2.34)$$

denklemini elde ederiz. Bu denklem bize manyetik malzemenin sıcaklık değişimini adyabatik süreçte analiz etmemize olanak sağlar.

Birinci derece faz geçişine sahip alaşımlarda, manyetik indüksiyonu ve sıcaklık aralığını birinci derece faz geçişi bölgesinin içinde ve dışında olmak üzere iki bölgeye ayırarak Denklem 2.28'i dikkatlice ele almak gerekir. Birinci derece faz geçişi bölgesinin dışında manyetik indüksiyon ve sıcaklık $\left[\frac{\delta G(T_C, B)}{\delta T} \right]_B = \left[\frac{\delta G(T, B_C)}{\delta B} \right]_T = 0$ olacağından ikinci dereceden faz geçişlerinde kullanılan 2.29 denklemine benzer bir denklem elde ederiz.

$$dG_{diş}^{bd}(T, B) = \left\{ \left[\frac{\partial G(T, B)}{\partial T} \right]_B dT + \left[\frac{\partial G(T, B)}{\partial B} \right]_T dB \right\}_{diş} \quad (2.35)$$

Serbest enerji $G_{diş}^{bd}$ tam bir diferansiyel ifade olduğundan, yukarıda belirttiğimiz Maxwell eşitlikleri mıknatıslanmanın sıcaklık ve manyetik indüksiyonun sürekli fonksiyonu

olduğu faz geçişinden uzak sıcaklık aralığındaki alaşımlar içinde yazılabilir. Denklem 2.25'i düzenlersek,

$$\left\{ \Delta S_{\text{izo}}^{\text{bd}}(T, \Delta B) \right\}_{\text{dış}} = \left\{ \int_{B_1}^{B_2} \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B dB \right\}_{\text{dış}} \quad (2.36)$$

elde ederiz.

Birinci derece faz geçişi bölgesindeki sıcaklık ve manyetik indüksiyonları aralığında denklem 2.28 yeniden,

$$dG_{\text{iç}}^{\text{bd}}(T, B) = \left\{ \left[\frac{\delta G(T_C, B)}{\delta T} \right]_B \right\}_{\text{iç}} dT + \left\{ \left[\frac{\delta G(T, B_C)}{\delta B} \right]_T \right\}_{\text{iç}} dB \quad (2.37)$$

şeklinde ifade edilir. Termodinamiğe göre, birinci dereceden faz geçişinde Gibbs serbest enerjisi $G_P - G_F = W_m$ şartını yerine getirmelidir. Burada G_P paramanyetik durumun Gibbs serbest enerjisi, G_F ferromanyetik durumun Gibbs serbest enerjisi ve W_m ise paramanyetik durumdan ferromanyetik duruma geçiren manyetik indüksiyon alan değişimleri altında yapılan iştir (Reif 1965). Denklem 2.37'den serbest enerjinin paramanyetik ve ferromanyetik fazındaki diferansiyeli birinci derece faz geçişi civarında

$$dG_P(T, B) = \frac{\delta G_P(T_C, B)}{\delta T} dT_C + \frac{\delta G_P(T, B_C)}{\delta B} dB_C \quad (2.38a)$$

$$dG_F(T, B) = \frac{\delta G_F(T_C, B)}{\delta T} dT_C + \frac{\delta G_F(T, B_C)}{\delta B} dB_C \quad (2.38b)$$

olmalıdır. Denklem 2.38a ve 2.38b'yi kullanarak $dG_P = dG_F + dW_m$ şartını şu şekilde ifade edebiliriz.

$$(S_F - S_P)dT_C = -(M_F - M_P)dB_C + dW_m \quad (2.39)$$

Burada $S_F = -\frac{\delta G_F(T_C, B)}{\delta T}$ ve $S_P = -\frac{\delta G_P(T_C, B)}{\delta T}$ sırasıyla ferromanyetik ve paramanyetik fazlarda entropiyi temsil eder. $M_F = -\frac{\delta G_F(T_C, B)}{\delta B}$ ve $M_P = -\frac{\delta G_P(T_C, B)}{\delta B}$ sırasıyla ferromanyetik ve paramanyetik fazlardaki mıknatıslanmayı temsil eder. Denklem 2.39'dan

$$\delta S(T, B) = -\delta M(T, B) \left(\frac{dB_C}{dT_C} \right) + \frac{dW_m}{dT_C} \quad (2.40)$$

elde ederiz. Burada $\delta S = (S_F - S_P)$ ve $\delta M = (M_F - M_P)$ olarak alınır. Son terim malzemeyi mıknatıslamak için gereken iş ile ilişkili bir terimdir. Şu ana kadar manyetik malzemeyi çok sayıda ve belirli bir manyetik momenti olan küçük parçalardan meydana geldiğini kabul ettik. Önce sonsuzdan ilk küçük manyetik parçayı getirelim. Bu parçayı getirmek için herhangi bir iş yapmamız gerekmez. Ancak ikinci küçük manyetik parçayı manyetik malzemeyi oluşturmak için sonsuzdan getirirsek ilk küçük manyetik parça daha önce burada olduğu için bir iş yapmamız gerekecektir. Bu iş bu iki manyetik parça arasındaki manyetik enerji etkileşimine eşittir. Bu da,

$$U_m = -m_1 B_2 \quad (2.41)$$

formülü ile verilir. Burada m_1 ilk manyetik parçanın manyetik momenti ve B_2 ise ikinci parçanın manyetik indüksiyonudur. Bu süreci manyetik malzeme oluşturacak kadar gerekli küçük parça sayısına kadar devam ettirirsek o zaman manyetik enerji,

$$U_m = -(m_1 B_2 + m_1 B_3 + m_1 B_4 + \dots + m_1 B_j + m_2 B_3 + m_2 B_4 + \dots + m_i B_j) \quad (2.42)$$

olarak ifade edilir. Denklem 2.41'i daha sade ifade edersek,

$$U_m = -\sum_{i,j>i} m_i \cdot B_j = -\frac{1}{2} \sum_{ij} m_i \cdot B_j \quad (2.43)$$

olur. Burada $1/2$ çarpanı özetle çift saymayı önlemek için eklenmiştir. Denklem 2.41'ün fiziksel anlamı manyetik malzeme içindeki manyetik etkileşimlerle ilgilidir. Mıknatıslanmanın $M = (1/V) \sum_i m_i$ tanımını kullanarak ve manyetik malzeme içindeki manyetik alanı $H = \sum_j H_j$ olarak alırsak hacim başına manyetik enerji $U_m = -(1/2)MH$ olarak yazılır. Sistemi paramanyetik fazdan ferromanyetik faza getirmek için gerekli manyetik iş bu iki durumun manyetik enerjileri arasındaki farka eşittir.

$$W_m = -(U_m^F - U_m^P) = \frac{1}{2} (M_F B_F - M_P B_C) \quad (2.44)$$

Burada $U_m^F = -M_F B_F/2$ olup ferromanyetik fazın enerjisi, ve $U_m^P = -M_P B_C/2$ ise paramanyetik fazın enerjisidir. Burada $B_F = B_C + \delta B$ olduğunu kabul edersek, ve denklem 2.43'de yerine yazarsak iş ifadesini,

$$\begin{aligned} W_m &= \frac{1}{2} ((M_F (B_C + \delta B)) - M_P B_P) \\ W_m &= \frac{1}{2} M_F B_C + \frac{1}{2} M_F \delta B - \frac{1}{2} M_P B_C \\ W_m &= \frac{1}{2} B_C (M_F - M_P) + \frac{1}{2} M_F \delta B \end{aligned} \quad (2.45)$$

şeklinde elde ederiz. $\delta M = M_F - M_P$ mıknatıslanmadaki artış olarak alınırsa,

$$W_m = \frac{1}{2} B_C \delta M + \frac{1}{2} M_F \delta B \quad (2.46)$$

elde edilir. Burada $\delta B \rightarrow 0$ limitinde dW_m/dT_C türevini yaklaşık olarak şu şekilde yazabiliriz.

$$\frac{dW_m}{dT_C} \cong \frac{1}{2} \delta M(T, B_C) \frac{dB_C}{dT_C} \quad (2.47)$$

2.49 denklemini denklem 2.42'de yerine yazarsak,

$$\delta S(T, B_C) = -\frac{1}{2} \delta M(T, B_C) \left(\frac{dB_C}{dT_C} \right) \quad (2.48)$$

elde edilir. $\delta S(T, B_C)$ yerine $[\partial S(T, B)/\partial B]_T = [\partial M(T, B)/\partial T]_B$ Maxwell eşitliğini yazarsak birinci derece faz geçişi bölgesinde izotermal entropi değişimi mıknatıslanma dataları kullanarak,

$$[\Delta S_{izo}^{bd}](T, \Delta B) \cong \int_{B_1}^{B_C} \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B dB + \int_{B_C + \delta B}^{B_2} \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B dB - \frac{1}{2} \left(\frac{dB_C}{dT_C} \right) \delta M(T, B_C) \quad (2.49)$$

ifadesi ile hesaplanır. Bu eşitlik bize birinci derece faz geçişi bölgesinde içindeki sıcaklık aralığında mıknatıslanma verileri kullanarak ΔS_{izo}^{bd} 'nin belirlenebileceğini gösterir. Denklem üç terim içermektedir. Birinci ve ikinci terimlerin mıknatıslanmanın türevlerinin integrali ancak $[B_1, B_C]$ ve $[B_C + \delta B, B_2]$ aralıklarında geçerlidir. Curie sıcaklığı civarında mıknatıslanmanın değişimini içeren üçüncü terim, manyetik indüksiyon aralığının B_C 'den $B_C + \delta B$ olduğu katkının hesabında kullanılmalıdır. Şu ana kadar yaptığımız tüm bu tartışmalar birinci derece faz geçişinin tek belirtisi olan süreksizlik kabul edilmiştir. Histeresis etkisi göz ardı edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Üretilen Yüksek Entropili Alaşımın Seçimi

Literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunması ve YEA'ların ortaya çıkışının yeni olması nedeniyle bu konu hakkında çalışma fikri ortaya çıkmıştır.

YEA'larda en az beş element kullanılması alaşım çeşitliliğini arttırdığı için üretim aşamasında birçok seçenek ortaya koymaktadır. Ayrıca bu kadar fazla element içermesine rağmen alaşımında oluşan kristal yapının daha basit fazlardan oluşması ve alaşım kompozisyonuna elementler eklenerek, çıkarılarak ya da elementlerin yüzdeleri değiştirilerek manyetik ve manyetokalorik özelliklerin kontrol edilebilmesine olanak sağlamaktadır. Literatürde manyetokalorik özellikleri araştırılmış YEA'lar (Jun Li ve ark. 2018, Perrin ve ark. 2017, Sheng ve ark. 2018, Yuan ve ark. 2017) incelendiğinde üretilen alaşımların bazı problemleri olduğu görülmüştür. Bunlar verimli çalışma aralığı, Curie sıcaklığı ve maliyet problemleridir. Nadir toprak elementi kullanılmamış YEA'larda Curie sıcaklığı oda sıcaklığına yaklaşırken ΔS_m çok düşük değerlerde kalmaktadır (Perrin ve ark. 2017). Ancak nadir toprak elementi kullanılan YEA'lar ise çok daha iyi manyetokalorik özellikler göstermesine rağmen Curie sıcaklığı oldukça düşüktür. (Jun Li ve ark. 2018, Sheng ve ark. 2018, Yuan ve ark. 2017). Bu doktora tezinde bu iki durum yani alaşımı oluşturan elementlerin maliyeti çok yüksek olan nadir toprak elementi içermemesi ve en büyük manyetokalorik özelliklerin ortaya çıktığı manyetik faz geçiş sıcaklığının oda sıcaklığına yakın olması özellikle göz önünde bulundurulmuştur. Manyetokalorik özelliği arttırmak ve Curie sıcaklığını oda sıcaklığına yakın sıcaklıklara çekebilmek için oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda iyi düzeyde manyetokalorik özelliklere sahip intermetalik Heusler tipi alaşımlarda kullanılan Ni-Mn-Ga elementlerinin hazırlanacak yüksek entropili alaşımında yer alması gerektiği düşünülmüştür (Tekgül ve ark. 2019). Üretilen kompozisyonun manyetik özelliklerinin artırılabilmesi için Fe elementi alaşıma eklenmiştir. Silisyum elementinin çapı alaşımında bulunan diğer elementlere göre çok küçük olması ve bununla ağır örgü bozulmasına neden olabileceği düşünülerek silisyumun da alaşımında yer almasına karar verilmiştir. Böylece Heusler tipi Ni-Mn-Ga alaşımına Fe, Si elementleri ekleyerek ve yüksek entropili alaşım oluşturma koşullarına uygun şekilde tüm bu elementlerin molar oranları

belirlenerek bir nevi Heuslar tipi alaşımın yüksek entropili FeNiMnGaSi alaşımına evrilmesi dđnüşümü sağlanmıştır.

3.2. Üretim Yöntemi

3.2.1. Arkla eritme ve vakumla döküm yöntemi ile hızlı katılaştırma

Hassas terazi yardımıyla kompozisyondaki yüzde oranlarına göre YEA iki gram olacak şekilde hazırlanmış ve tartılan yüksek saflıktaki (>%99) alaşım elementler Şekil 3.1’de gösterilen bakır pota üzerindeki çubuk şeklindeki hazne içersine düzgün bir şekilde yerleştirilerek arkla eritme işlemeine hazır hale getirilmiştir.



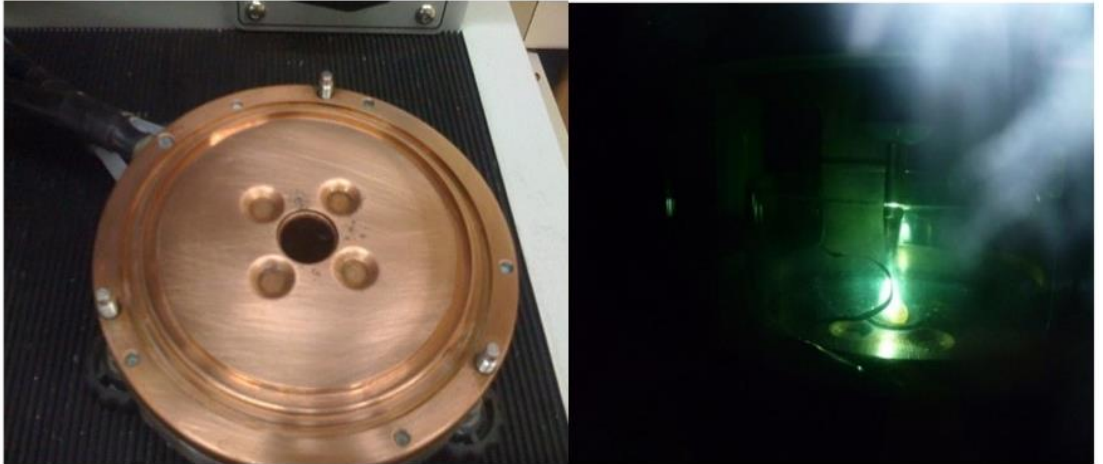
Şekil 3.1. Saf alaşım elementlerinin yerleştirildiği bakır tabla ve ark eritme cihazı.

Eritme işlemeine başlamadan önce elementlerin eritileceği vakum odası en az 5 kez vakumlanarak içersideki oksitlenmeye neden olabilecek gazların en aza düşürülmesi amacıyla vakumlama esnasında oda içersisine yüksek saflıkta argon gazı verilmiştir. Alaşımı oluşturacak elementlerin birbirleriyle tam olarak karışabilmelerinin sağlanması amacıyla elementler düzgün ve dengeli olarak yerleştirilerek cihazda tüm elementlerin eriyebileceği bir sıcaklığa (yaklaşık 2100 °C) çıkılıp eritmeleri sağlanmıştır.

Bu tez çalışmasında Edmund Bühler MAM-1 arkla eritme sistemi kullanılmıştır. Ark eritme cihazının dıştan görünümü Şekil 3.1’de verilmiştir. Bu cihaz saf alaşım elementlerinin eritildiği bakır tabla, eritmeyi sağlamak amacıyla kullanılan iyon

ateşleyici, gerçekleştirilen işlemi işlem esnasında gözleyebilme olanağı da sağlayan bir vakum odası ve vakum sisteminden oluşmaktadır. Vakum odası iki pencerelidir ve bakır tabla alttan sürekli su ile soğutulmaktadır. Temas gerektirmeyen yüksek voltaja sahip ark ateşleyici bir motor yardımı ile kontrol edilmektedir.

Sistemin içinde bulunan elektrotlara akım verilerek pota ile elektrot uç arasında bir ark oluşması sağlanır. Pota ile uç arasında oluşan ark, elektrotun hareket ettirilmesiyle karışımı oluşturan saf alaşım elementlerin üzerinde gezdirilerek elementlerin tamamen erimesi sağlanır. Bu işlem, homojenliğin sağlanabilmesi amacıyla 4-5 kez tekrar edilip arada ters çevirmek suretiyle istenen alaşım elde edilmiş olur. Bu yöntem sonucunda oluşan alaşıma genelde “hacimsel örnek veya ingot” adı verilir. Daha sonra elde edilen bu hacimsel örnekler bakır kalıba vakumlama ile döküm yöntemi yardımıyla alaşımların elde edilmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla elde edilen hacimsel örnekler, erimiş durumdaki alaşımın vakumlanarak dökümü için Şekil 3.2’de gösterilen ortadaki pota üzerine yerleştirilmiştir. Homojenizasyon sırasında yapılan işlemler vakumla dökümde kullanılan Şekil 3.2’deki bakır tabla için de tekrarlanmış ve eriyik haldeki alaşımın hızlıca bakır kalıba çekilmesi ile sistem kapatılmıştır. Yaklaşık 10^5 K/s gibi hızlı bir soğuma oranı ile katılaştıran örnek silindirik ya da konik şekilli geometriye sahip olacak şekilde üretilmiştir.

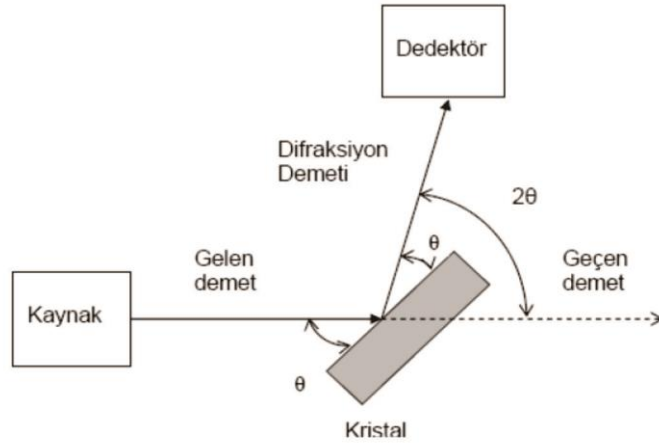


Şekil 3.2. Vakumla Döküm Sistemi

3.3. Ölçüm Sistemleri

3.3.1. X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi, tahribatsız analiz yöntemi olarak her türlü sıvıyı, tozu, kristali analiz etmek için kullanılan en önemli araçlardan biridir. X-ışını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Çalışmanın bu aşamasında üretilen YEA hangi kristal yapıya veya yapıya sahip olduğunu öğrenmek için XRD sonuçları incelenmiştir. XRD üretilen malzemenin sahip olduğu yapı ile ilgili bilgiyi malzemeye gönderilen ışının dalga boyuna bağlı olarak sahip olduğu yapıya göre farklı açılarda ve şiddette kırar. Böylece bu yöntemle çok hassas biçimde malzeme yapısı analiz edilebilmektedir. X-ışını kırınımının şematik gösterimi Şekil 3.3'teki gibidir (Kittel 2005).



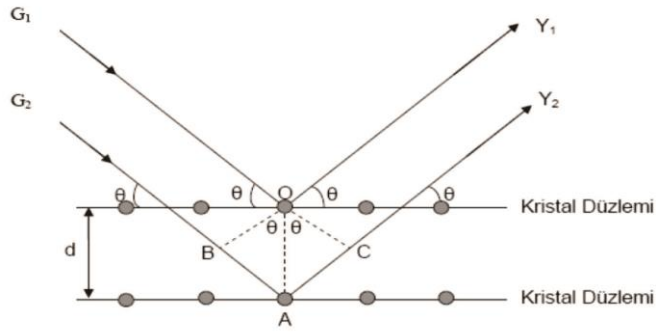
Şekil 3.3. X-ışını kırınımının şematik gösterimi

Gönderilen X-ışını tüm yönlerde maddenin atomları tarafından saçılacaktır. Bu saçılmalardan bazıları yıkıcı girişim oluşturarak birbirlerini yok ederken, bazıları da yapıcı girişimde bulunarak birbirlerini kuvvetlendireceklerdir. Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında kırınım meydana geleceği için Bragg yasası bilinen dalga boyuna sahip ışın göndererek θ açısının ölçülmesine imkân tanır. Bragg yasasına göre

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

dır. Burada d düzlemler arası mesafe, θ düzleme gelen ve düzlemden yansıyan ışınlarla düzlem arasındaki açı, λ gelen X-ışınının dalgaboyu ve n yansıma mertebesidir. $n=1,2,3,\dots$ gibi tam sayı değerleri alır. n 'nin en küçük değeri 1 olmalıdır. Çünkü n 'nin 0 olması durumunda herhangi bir yansıma olmaz.

Şekil 3.4'de görüldüğü gibi kristal yapı üzerine G_1 ve G_2 ışınları düzlemlerle θ açısı yapacak şekilde gelmiştir. Bu ışınlar kristal yapıdaki atomlarda kırınıma uğrayarak Y_1 ve Y_2 ışınları gibi saçılırlar. Burada geçen ve yansıyan ışınlar arasındaki açı 2θ 'dir. Bu değere kırınım açısı denir ve deneylerde θ yerine 2θ ölçülür. Farklı θ açılarında bu ölçümler yapılarak örnek için X-ışını kırınım deseni elde edilir (Cullity ve Stock 2014).



Şekil 3.4 X-ışını kırınımı

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

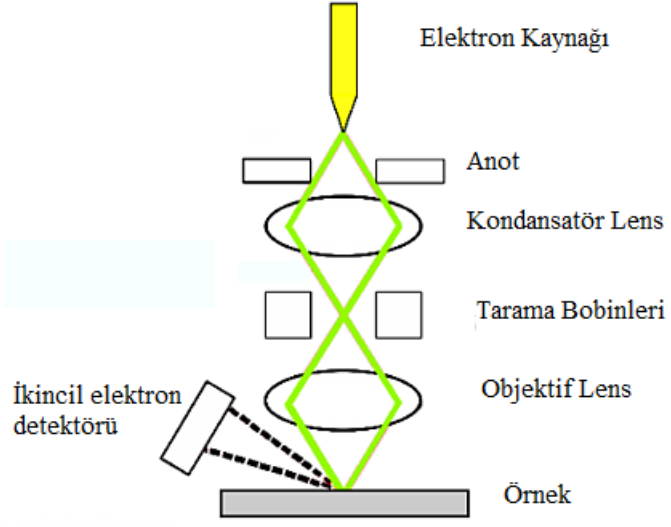
SEM, taramalı elektron mikroskobunun kısaltmasıdır. Elektron mikroskopları görüntüleme için elektronları kullanır, benzer şekilde ışık mikroskopları görünür ışık kullanır. SEM'ler, ışını raster (Bilgisayar grafiklerinde bir şeklin ekranda gösterilmesi sırasında kullanılan yöntem) benzeri bir düzende taramak için belirli bir bobin seti kullanır ve bir görüntü oluşturmak için bir örneğin yüzeye yakın bölgesini yansıtan veya çarpan elektronları kullanır. Elektronların dalga boyu ışığın dalga boyundan çok daha küçük olduğundan, SEM'lerin çözünürlüğü ışık mikroskobununkinden daha üstündür. Bir SEM teknolojisinin şematik gösterimi aşağıda Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Bu tip elektron mikroskobunda elektron ışını demeti örneği tarar. Fakat önce elektronlar

elektron kaynağı tarafından kolonun tepesinde üretilir. Bunlar, termal enerjileri kaynak malzemenin iş fonksiyonunu aştığında yayılır. Daha sonra pozitif yüklü anot tarafından hızlandırılır. Elektron demetinin kolonunun tamamı vakum altında olmalıdır. Bir elektron mikroskobunun tüm bileşenleri elektron kaynağı gibi, vakumu korumak ve kirlenmeye, titreşime veya gürültüye karşı korumak için özel bir bölmede bulunur. Vakum, elektron kaynağını kirlenmeye karşı koruyarak yüksek çözünürlüklü bir görüntü elde etmesini sağlar. Vakumun yokluğunda, kolonda başka atomlar ve moleküller bulunabilir. Elektronlarla etkileşimleri elektron ışınının sapmasını ve görüntü kalitesini düşürmesine neden olur. Ayrıca, yüksek vakum elektronların kolondaki dedektörler tarafından toplama verimliliğini artırır.

Optik mikroskoplara benzer şekilde, elektronların yolunu kontrol etmek için lensler kullanılır. Elektronlar camdan geçemezler burada kullanılan lensler elektromanyetiktir. Bunlar sadece metal direk parçalarının içindeki tel bobinlerinden oluşur. Akım bobinlerden geçtiğinde manyetik alan üretilir. Elektronlar manyetik alanlara karşı çok hassas olduklarından, mikroskop kolonu içindeki yolları bu elektromanyetik lensler tarafından sadece kendilerine uygulanan akımı ayarlayarak kontrol edilebilir. Genellikle iki tip elektromanyetik lens kullanılır.

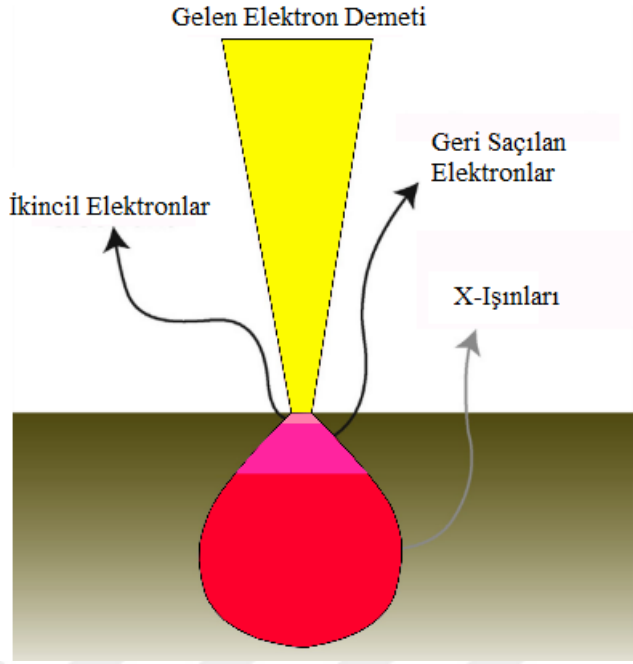
Kondansatör mercekle elektronların örneğe doğru giderken karşılaştıkları ilk mercektir. Bu mercekle, elektron ışını konisi tekrar açılmadan önce ışını birleştirir ve örneğe çarpmadan önce objektif mercekle tarafından bir kez daha yakınlaştırılır. Kondansatör merceği, elektron ışınının boyutunu (çözünürlüğü tanımlar) tanımlarken objektif merceğin asıl rolü ışını örneğe odaklamaktır. Taramalı elektron mikroskobu lens sistemi ayrıca, ışının örneğe rasterleştirilmesi için kullanılan tarama bobinlerini de içerir. Çoğu durumda açıklığın objektiflerle birleştirilmesi ışının boyutunu kontrol etmek için kullanılır. Tipik bir SEM cihazının bu ana bileşenleri, Şekil 3.5'de gösterilmiştir.

TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU



Şekil 3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu Şematik Gösterimi

Elektronların bir örnek ile etkileşimi birçok farklı türde elektron, foton veya ışınlamanın oluşmasına neden olabilir. SEM durumunda, görüntüleme için kullanılan iki tip elektron geriye saçılmış (BSE) ve ikincil elektronlardır (SE). Geri saçılmış elektronlar birincil elektron ışınına aittir ve ışın ile örnek arasındaki elastik etkileşimlerden sonra geriye yansır. Öte yandan, ikincil elektronlar örneğin atomlarından kaynaklanır, bunlar elektron ışını ve örnek arasındaki elastik olmayan etkileşimlerin bir sonucudur. BSE, örneğin daha derin bölgelerinden gelir (Şekil 3.6), SE, yüzey bölgelerinden kaynaklanır.



Şekil 3.6 Geri Saçılan Elektronlar, İkincil Elektronlar ve X-Işınlarnın oluşum bölgeleri

Bu nedenle BSE ve SE farklı bilgi türleri taşırlar. BSE görüntüleri, atom sayısındaki farklılıklara karşı yüksek hassasiyet gösterir ve atom sayısı arttıkça, malzeme görüntüde daha parlak görünür. SE görüntüleme daha detaylı yüzey bilgisi sağlayabilir. Birçok mikroskopta, elektron-madde etkileşmesinden üretilen X ışınlarının tespiti ayrıca örneğin element analizini yapmak için kullanılır. Her malzeme belirli bir enerjiye sahip X ışınları üretir; X ışınları, malzemenin parmak izidir. Bu nedenle, bilinmeyen bir bileşime sahip bir örnekten çıkan X ışınlarının enerjilerini tespit ederek, içerdiği tüm farklı elementleri tanımlamak mümkündür.

Yukarıda belirtilen elektron tipleri, farklı detektörler tarafından tespit edilir. BSE'nin tespiti için, BSE toplanmasını en üst düzeye çıkarmak amacıyla örneğin üstüne, elektron ışınına eş merkezli olarak katı hal detektörleri yerleştirilir. Öte yandan, SE'nin tespiti için Everhart-Thornley detektörü esas olarak kullanılır. Pozitif olarak yüklenen ve SE'yi çeken Faraday kafesi içindeki bir sintilatörden oluşur. Sintilatör daha sonra elektronları hızlandırmak ve amplifikasyon için bir foto-çoğaltıcıya ulaşmadan önce bunları ışığa dönüştürmek için kullanılır. SE detektörü, ikincil elektronları tespit etmenin etkinliğini arttırmak için elektron odasının yanına, bir açıyla yerleştirilir. Bu ikincil elektronlar, bir

bilgisayar monitöründe gösterilen örneğin üç boyutlu görüntüsünü oluşturmak için kullanılır.

3.3.3. Titreşen örnek manyetometresi (VSM)

Bir bobin tarafından çevrelenen manyetik alan veya manyetik akı değişirse, bobinlerin uçları boyunca bir gerilim ortaya çıkar. Bir mıknatısın bir bobinin içinde veya yakınında (veya bir bobinin bir mıknatısın etrafında döndüğü) döndüğü çoğu elektrik jeneratöründe çok sık kullanılan bir ilkedir. VSM'in çalışma prensibi ise titreşen örnek manyetik akı değişimi oluşturulmasına ve bu manyetik akı değişimi sonucu oluşan indüksiyon emk'sının ölçülmesine dayanır.

Örnek düzgün bir manyetik alan içerisinde titreşim hareketi gerçekleştirdiğinde VSM'in algılayıcı bobininde değişken bir gerilim indüklenir. Faraday indüksiyon yasasına göre emk'nın büyüklüğü bobin içerisindeki manyetik akının zamanla değişimi ile orantılıdır.

$$\varepsilon = -N \frac{d\Phi}{dt} \quad (3.2)$$

Burada ε indüklenen emk, N manyetik akının geçtiği bobinin sarım sayısı ve Φ manyetik akıdır. Manyetik akı yoğunluğu veya manyetik indüksiyonun düzgün bir geometri için

$$B = \Phi/A \quad (3.3)$$

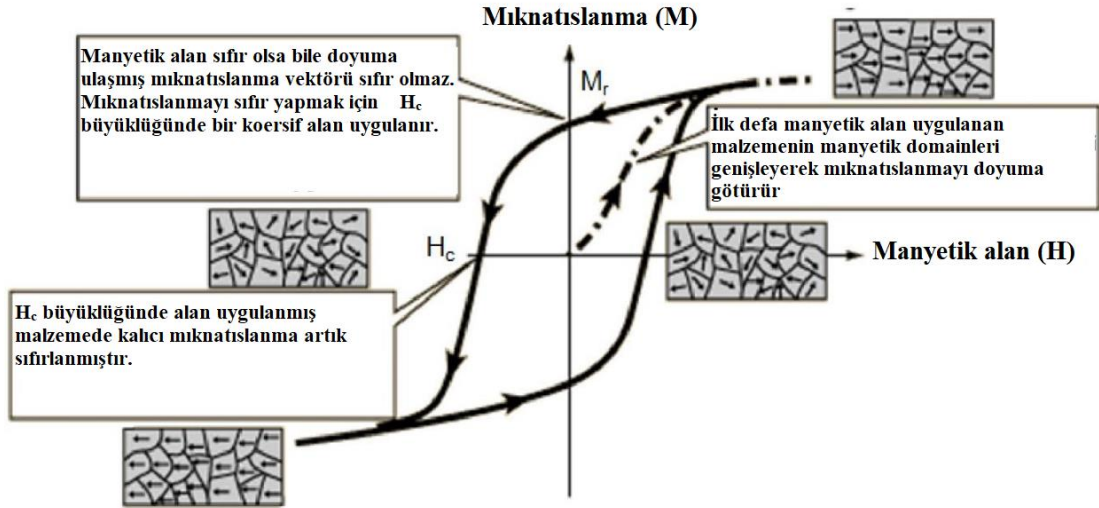
olduğu göz önüne alınırsa o zaman ε aşağıdaki formül ile ifade edilebilir.

$$\varepsilon = -NA \frac{dB}{dt} \quad (3.4)$$

Burada A alandır ve alanın manyetik indüksiyon ile orantılı olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla ile belirli bir değerdeki ε değerini üretebilmek için ya alan değişecek ya da manyetik alan değeri zamanla değişecektir. Manyetik alanda titreşen örnekte manyetik akı değişimi oluşturulur ve bu manyetik akı değişimi sonucu oluşan indüksiyon emk'sı

ölçülür. İndüklenen emk titreşen örneğin mıknatıslanması ile orantılı olduğundan bu yöntemle örneğin mıknatıslanması ölçülebilir.

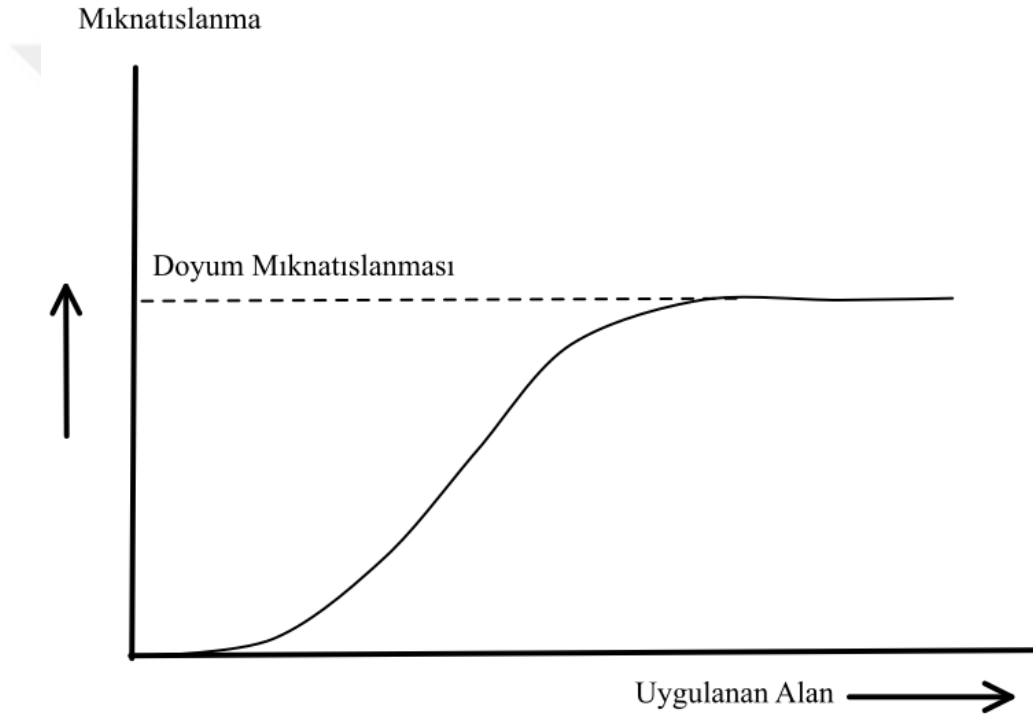
VSM ile örneğin olduğu veya olmadığı bölgeler arasındaki manyetik indüksiyon alan farkı belirlenerek doğrudan mıknatıslanmanın değeri hesaplanabilir. Örneğin çok küçük bir parçası tutucu yardımı ile bobinlerin arasına yerleştirilir. Örnek tutucu VSM için en uygun titreşim frekansında (75 Hz) hareket ettirilerek farklı yönlerde ve değerlerde uygulanan manyetik alan altında ölçümler yapılabilir ve bu sayede istenen değer aralıklarında uygulanan manyetik alana karşı ölçülen mıknatıslanma değerleriyle örneğin histeresis eğrisi elde edilir. Malzemelerin doyum mıknatıslanması (M_s) ve sıfırlayıcı alan (koersivite) (H_c) değerlerinin belirlenebilmesi için oda sıcaklığında 2 T manyetik alanda histeresis eğrileri ölçülerek malzemelerin manyetik özellikleri belirlenmiştir. Tipik bir ferromanyetik malzemenin histeresis eğrisi Şekil 3 7’de gösterilmektedir. Ferromanyetik malzemelerin bu histeresis oluşturan davranışı domain denilen aynı yöne dönmüş manyetik momentlerin hareketleri ile açıklanabilir.



Şekil. 3.7 Ferromanyetik malzemenin histeresis eğrisi

İlk mıknatıslanma eğrisi manyetik alana maruz kalmamış bir örneğin, manyetik momentlerini yavaşça sıfırdan belirli bir maksimum alana yükselen bir manyetik alanın

fonksiyonu şeklinde ölçerek gerçekleştirilir. Ölçüm başlangıçta hiç mıknatıslanmamış veya mıknatıslanması sıfırlanmış durumda olan bir örnek üzerinde yapılır. Ayrıca VSM’de bulunan fırın yardımı ile farklı sıcaklıklarda ilk mıknatıslanma eğrisi ölçülerek manyetik entropi değişimi hesabı için gerekli veriler elde edilir. Şekil 3.8’de ilk mıknatıslanma eğrisinin şematik gösterimi yapılmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak düşük alanda ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sıcaklığı olan Curie sıcaklığı Şekil 3.9’da gösterilen VSM yardımıyla sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrilerinden bulunur.



Şekil 3.8 İlk Mıknatıslanma Eğrisinin Şematik Gösterimi



Şekil 3.8 Titreşen Örnek Manyetometresi (VSM)

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Malzemenin Üretim Aşaması

$Fe_{26,7}Ni_{26,7}Ga_{15,6}Mn_{20}Si_{11}$ yüksek entropili alaşımı EdmundBuhler MAM-1 vakumla döküm cihazı ile 2 mm çapında ve 37 mm uzunluğunda silindirik çubuklar şeklinde hacimli olarak üretilmiştir. Üretim esnasında alaşımdan oksijeni uzaklaştırmak için en az beş kez vakum pompası çalıştırılarak erime işleminin gerçekleşeceği odadan oksijen çıkarılmış ve bu esnada oksijenin tümüyle ortamı terk ettiğinden emin olmak için vakum odasına yüksek saflıkta argon gazı gönderilmiştir. Bu sayede üretilecek YEA'nın oksitlenmesinin önüne geçilmeye çalışılmıştır. Ayrıca üretilen YEA'da elementlerin homojen bir şekilde alaşım içinde dağılımını sağlamak için üretilen ingot şeklindeki YEA en az dört kez yüksek sıcaklıkta eritilip tekrar soğutulmuştur. Daha sonra üretilen bu örnek eşit parçalara bölünerek 600 K, 700 K, 800 K ve 900 K sıcaklık değerlerinde argon atmosfer altında bir saat boyunca Protherm PTF 16/38/250 yüksek sıcaklık (maksimum 1600°) tüp fırın'da tavlanmıştır.

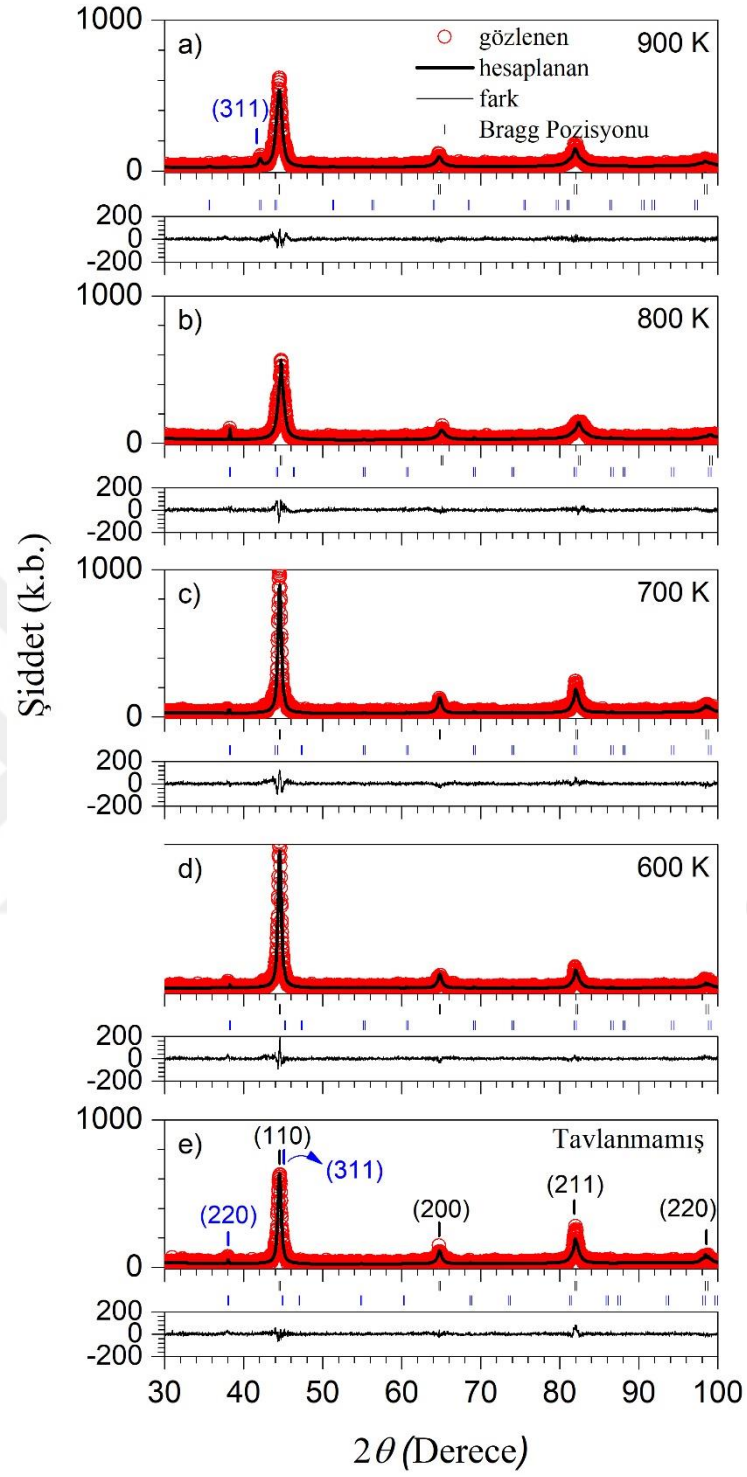
4.2. Yapısal Analiz

Üretilen YEA'nın hangi faz veya faz gruplarına sahip olduğunu belirlemek için XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. XRD analizi

Şekil 4.1'de üretilen $Fe_{26,7}Ni_{26,7}Ga_{15,6}Mn_{20}Si_{11}$ YEA'nın ve daha sonra 600 K, 700 K, 800 K ve 900 K sıcaklıklarda bir saat süreyle tavlanan YEA'ların XRD desenleri görülmektedir. Şekildeki siyah kalın çizgi FullProf (Rodríguez-Carvajal 1993) programı ile ham XRD verilerinden hesaplanan desenini, kırmızı yuvarlak sembol ile gösterilen ölçülen XRD-desenini, siyah ince çizgi ölçülen ve hesaplanan XRD desenleri arasındaki farkı ve dik çizgiler ilgili kristallerin önceden gözlemlenmiş Bragg pozisyonlarını göstermektedir. Fullprof programının çalışma prensibi Hugo Reitveld (1969) tarafından ortaya konan kristal malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan Rietveld yöntemine dayanmaktadır. Rietveld yöntemi, ölçülen kırınım deseni ile (nötron ya da XRD) eşleşene kadar teorik bir çizgi deseni geliştirir ve bu desenlerin üst üste

getirilmesi temeline dayanır. Bu tekniğin ortaya çıkması, toz örneklerin kırınım analizinde önemli bir adımdır, çünkü o sırada diğer tekniklerden farklı olarak, üst üste binen desenleri daha güvenilir bir şekilde açıklayabilmiştir. Fullprof programı içerisinde yapısal analiz, profil eşleştirme, manyetik faz gibi belli matematiksel modellere dayanan analiz bölümleri bulunmaktadır. Bu çalışmada üretilen YEA'larda profil eşleştirme metodu kullanılmıştır. Bu metot kırınım desenini belli bir matematiksel modele oturturken aynı zamanda hücre hacmi içinde yaklaşık bir hesap verir. Ancak atomların örgü yapısında hangi bölgelerde olduğuna dair bir fikir vermemektedir. Bunun için yapısal analiz gerekmektedir. YEA'ların çok element içermesinden dolayı atomların bulunduğu konumları tespit etmek zordur. Profil eşleştirme metodunda pik şekli eşleştirmesinde Pseudo-Voigt yöntemi kullanılmıştır. Gözlenen ve hesaplanan modeller arasında iyi bir uyum vardır. Bu uyuma dayanarak, yapısal analiz sonucu, tavllanmış ve tavlansız $Fe_{26,7}Ni_{26,7}Ga_{15,6}Mn_{20}Si_{11}$ YEA'nın cisim merkezli kübik yapı (BCC) ve $Im-3m$ uzay grubunda olduğu görülmektedir. Ayrıca BCC kristal yapısının dışında $2\theta=37,93^\circ$ ve $42,16^\circ$ 'de Laves fazı olarak isimlendirilen farklı yoğunluklarda pikler bulunmuştur. Üretilen $Fe_{26,7}Ni_{26,7}Ga_{15,6}Mn_{20}Si_{11}$ YEA tek bir faz grubuna sahip değildir. BCC ve Laves fazlarının karışımından oluşmaktadır. Yapılan hesaplamalarda Laves fazının kristal yapısı yüzey merkezli kübik yapıdır (FCC) ve uzay grubu $Fd-3m:2$ olarak bulunmuştur ve bu faz Cu_2Mg tipi yapıdadır (C15). Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, C15 Laves fazının yaklaşık 37° 'deki karakteristik piki tavlama sıcaklığından dolayı daha düşük 2θ değerlerine kayar. C15 Laves fazının diğer piki 900 K'de tavlansız olan YEA için $42,16^\circ$ 'de ortaya çıkar ve BCC'nin ana pikini böler. Laves fazının artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak XRD desenine göre yapılan hesaplamalarda alaşım içindeki miktarı (faz kesri) %27,28, %7,79, %9,70, %11,90 ve %26,71'dir. Laves fazının alaşım içindeki çözünürlüğü 700 K tavlama sıcaklığında maksimumdur ve 900 K'de tekrar ortaya çıkan faz ayrımı XRD deseninde tekrar görünür hale gelmiştir. Elde edilen örgü parametreleri ve uyumluluk (χ^2) değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. C15 Laves fazının örgü parametreleri tavlama sıcaklığının artmasıyla artmaktadır.



Şekil 4.1. Üretilen YEA'ların XRD kırınım desenleri.

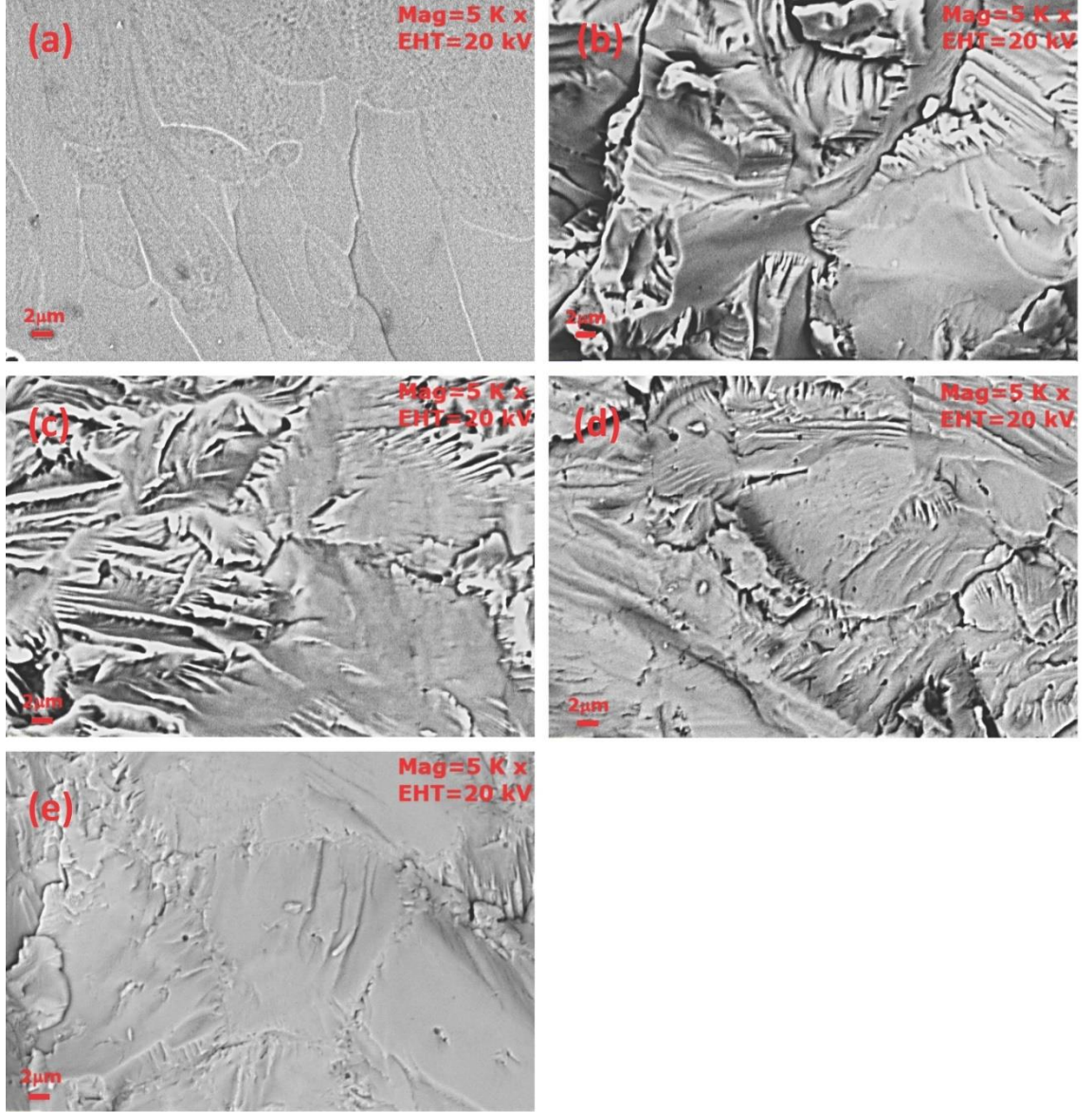
Çizelge 4.1. Kristallografik veriler ve yapısal detaylar için bazı parametreler.

Örnek	Faz İçeriği	BCC yapı ($Im-3m$)	C15 Laves Fazı ($Fd-3m:2$)
Tavlanmamış	Faz kesri	72,72	27,28
	a (Å)	2,877	6,690
	Hücre hacmi	23,823	299,418
	S(χ^2)	2,41	
600 K	Faz kesri	92,21	7,79
	a (Å)	2,876	6,652
	Hücre hacmi	23,796	294,345
	S(χ^2)	2,15	
700 K	Faz kesri	90,30	9,70
	a (Å)	2,8762	6,652
	Hücre hacmi	23,788	294,345
	S(χ^2)	2,81	
800 K	Faz kesri	88,10	11,90
	a (Å)	2,866	6,652
	Hücre hacmi	23,541	294,345
	S(χ^2)	2,56	
900 K	Faz kesri	73,29	26,71
	a (Å)	2,879	7,0121
	Hücre hacmi	23,863	344,782
	S(χ^2)	2,15	

4.2.2. SEM analizi

Şekil 4.2’de gösterilen SEM görüntüleri oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Şekil 4.2.a’da tavlanmamış örnek düz bir yüzeye sahiptir ve görüntünün bir bölümünde siyah noktalar gözlenmiştir. XRD sonuçlarında, tavlanmamış örneğin yapısında yüksek miktarda Laves fazı mevcuttur ve bu sonuç XRD kırınım deseni ile uyumludur. 600 K’de tavlanmış örneğin SEM görüntüsü, tavlanmamış örnekten daha parlaktır. Laves fazı kesri 600 K’de tavlanmış YEA’da %7,79’dur ve bu sonuç göstermektedir ki Laves fazı düşmeye başladığında parlak yüzey oluşmaktadır. Benzer yüzey 700 K’de tavlanmış örnekte de elde edilmiştir. Bu örneklerde (600 ve 700 K’de tavlanmış) Laves faz kesri YEA’ın yapısında %10’dan daha düşük değere sahiptir. Şekil 4.2.d’de 800 K’de tavlanmış örnekte, Laves fazı %11,90’a yükselir ve yüzey görüntüsü tavlanmamış örneğe benzemeye başlar. Tavlanma sıcaklığı 900 K’e arttığında, örneğin yüzeyi tavlanmamış

YEA'nın yüzeyine benzemeye başlar. 900 K'de tavlanan YEA'nın sahip olduğu Laves faz kesri %26,71'dir.



Şekil 4.2. $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA'nın SEM görüntüleri (a) tavlınmamış (b) 600 K, (c) 700 K, (d) 800 K ve (e) 900 K

4.2.3 Termodinamik ve Yapısal Parametreler Kullanılarak Faz Tahmini

Denge durumunda, YEA'ların olası faz kararlılığı yapısal uygulamalardan önce tahmin edilebilir. YEA'ların katı çözeltili, intermetallik alaşım, amorf alaşımlar veya bu fazların bir karışımı olarak bulunabileceği çok iyi bilinmektedir (Wang ve ark. 2014). Bu fazların oluşumun öngörülmesi için YEA'larda faz seçimi birkaç basit kriterle tahmin edilebilir. YEA deneylerinin çoğu, YEA'nın sahip olduğu fazların bulunması için kullanılan bazı kriterlere yardımcı olmuştur. Yeni üretilecek YEA için, faz seçimi bu kriterlere göre ayarlanabilir. Ancak, literatürde YEA'lar hakkındaki bilgi eksikliği bu kriterlerin kullanılmasını sınırlamaktadır. Bu nedenle, bu tezde araştırılan yeni YEA'da bu kriterler ile test edilmiştir.

Bölüm 2.4'te anlatılan Zhang ve ark. (2008), S. Guo (2015), Guo ve Liu (2011) tarafından ortaya konan faz oluşum tahmini parametreleri kullanılmıştır. Bu parametreler katı çözeltili oluşumu için ΔH_{kar} , ΔS_{kar} ve δ değerlerinin beraber kullanılmasını gerektirir. Bu aralıklar katı çözeltili için $-22 \leq \Delta H_{kar} \leq 7$ kJmol⁻¹, $11 \leq \Delta S_{kar} \leq 19,5$ JK⁻¹ mol⁻¹ ve $0 \leq \delta \leq 8,5$, amorf fazın oluşumu için ise bu aralıklar $\delta \geq 9$, $-49 \leq \Delta H_{kar} \leq -5,5$ kJmol⁻¹ ve $7 \leq \Delta S_{kar} \leq 16$ JK⁻¹ mol⁻¹ olmalıdır. Ürettiğimiz Fe_{26,7}Ni_{26,7}Ga_{15,6}Mn₂₀Si₁₁ YEA için ΔH_{kar} , ΔS_{kar} ve δ parametreleri sırasıyla -21 kJmol⁻¹, 8,3 ve 13 JK⁻¹ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ürettiğimiz YEA'nın katı çözeltili aralığında kaldığını göstermektedir.

Ek-1'de verilen Ye ve ark. (2015) tarafından ortaya konan öz artık gerilimin geometrik bir modelle anlatıldığı YEA'lar için faz kararlılığı aralığı incelendiğinde, üretilen alaşımın katı çözeltili fazının denge durumunu sağlayabilmesi için $\sqrt{\langle \varepsilon \rangle^2}$ değerinin % 5'den küçük olması gerekir. Burada üretilen YEA, Ye ve ark. (2015) tarafından ortaya konan model ile incelendiğinde $\sqrt{\langle \varepsilon \rangle^2}$ değeri % 0,066 olarak bulunmuştur. Yine bu teori göz önüne alındığında alaşım katı çözeltili aralığında kalmaktadır.

Yukarıda anlatılan faz tahmini teorisi parametreleri üretilen alaşım içindeki Laves fazlarının tahminini gerçekleştirememiştir. $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA tek bir faz değil iki fazın karışımı şeklinde (BCC+Laves) oluşmuştur.

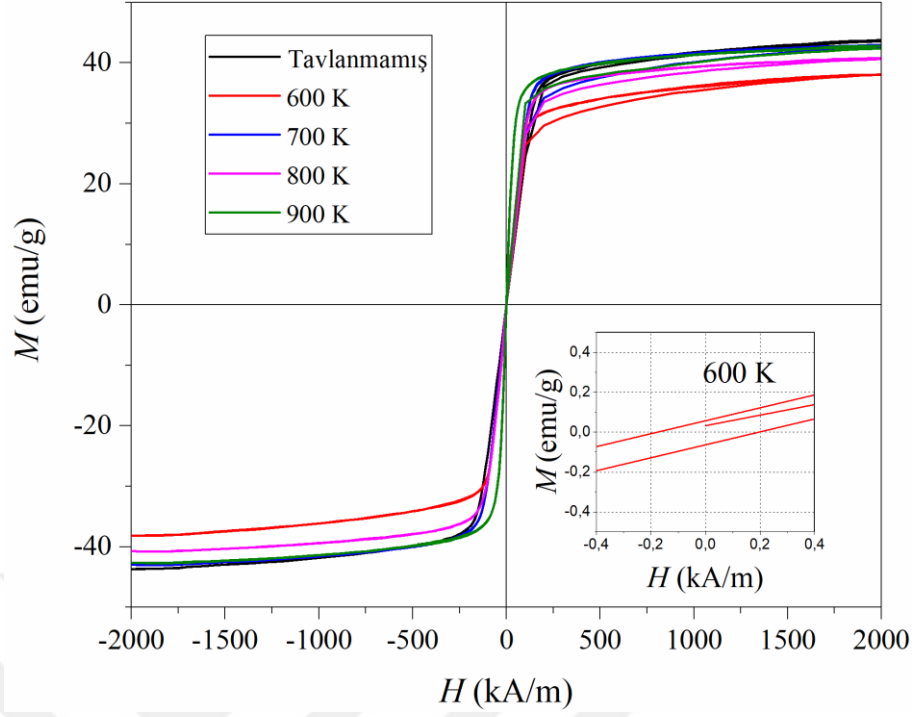
YEA'lar ile ilgili teorik bilgi konunun yeniliğinden dolayı sınırlıdır. Laves fazlarının YEA'lar da oluşum mekanizması ile ilgili tek makale Yurchenko ve ark. (2017)'na aittir. Bölüm 2.6'da anlatılan bu teori Allen elektronegatifliği ve δ değerlerini kullanır. Üretilen alaşımın tamamının veya bir kısmının Laves fazı içerebilmesi için $\delta > 5$ ve $\Delta\chi_{\text{Allen}} > \%7$ olmalıdır. Bu araştırmada üretilen FeNiMnGaSi yüksek entropili alaşımı için δ değeri %8,3 iken $\Delta\chi_{\text{Allen}}$ değeri %3,3'tür. δ değeri teorinin istediği aralığı sağlarken $\Delta\chi_{\text{Allen}}$ değerini sağlamamaktadır. Ancak bu çalışmada daha çok 4-6 grubu elementleri ile Al tabanlı YEA'lar incelemiştir. Yurchenko ve ark. (2017)'nin belirttiği gibi FeNiMnGaSi alaşımının büyük kısmını oluşturan 7-11 grubu elementleri için yeterli deneysel veri bulunmadığından dolayı incelenemediğini belirtmiştir. Stein ve ark. (2004) Laves fazının üretilen alaşım içinde ortaya çıkabilmesi için atomik boyut oranının 1,05-1,70 aralığında olması gerektiğini belirtmiştir. Üretilen YEA'da Si ve Ga atomlarının çapları sırasıyla 1.153 Å ve 1,392 Å'dur. Bu değerlerin oranı 1,207 olarak bulunur ve bu da Stein ve ark. (2004)'nın belirttiği aralığa düşmektedir.

4.3. Manyetik ve Manyetokalorik Özelliklerin Analizi

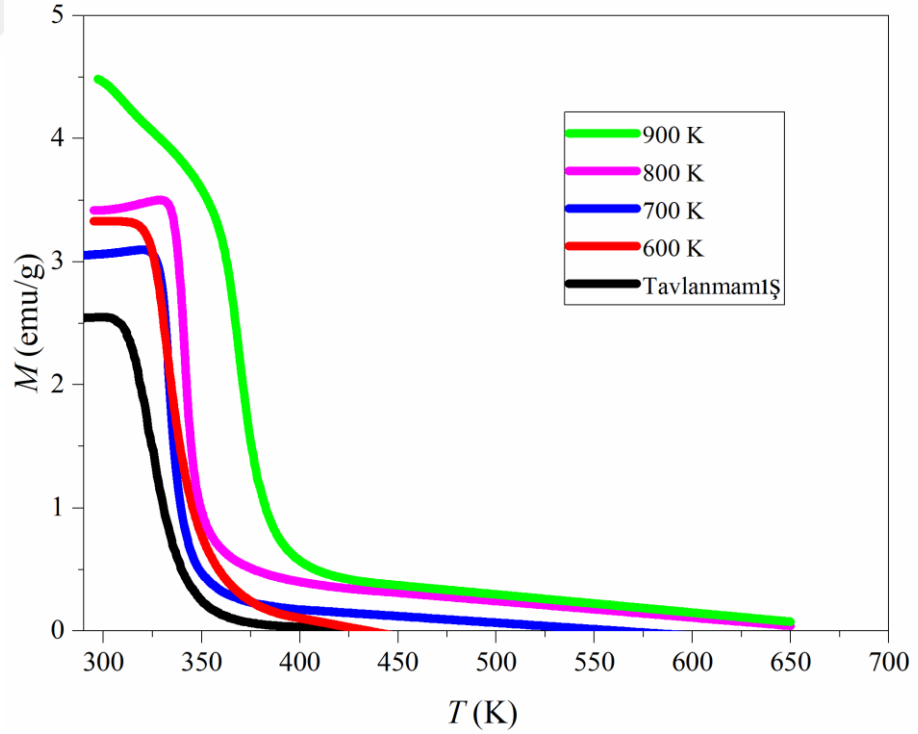
Üretilen alaşımların doyum mıknatıslanması (M_s) ve sıfırlayıcı alan (koersivite) (H_c) değerleri Şekil 4.3’de gösterilen histeresis eğrilerinden belirlenerek Çizelge 4.2’de verilmiştir. Sonuçlar tüm örneklerin yumuşak manyetik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Alaşımların M_s değerleri 38,8 ila 43,8 emu/g, H_c değerleri ise 0,185 ile 0,953 kA/m değerleri arasında değişirken, en düşük M_s ve H_c değerleri 600 K’de tavllanmış örnekte bulunmuştur. Şekil 4.4, 0,01 T manyetik alan altında mıknatıslanmanın sıcaklığa olan bağlılığını göstermektedir. Curie sıcaklığı (T_C), dM/dT ’nin sıcaklığa karşı çizilen grafiklerinden minimumuna karşılık gelen sıcaklık olarak tanımlanır. Tüm alaşımlarda, ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş belli bir sıcaklıkta yani T_C sıcaklığında gerçekleşmektedir. Tavlama sıcaklığı arttıkça T_C sıcaklığı daha yüksek sıcaklık değerlerine doğru kaymıştır. Fazlar arasındaki keskin geçişler, Laves fazının çözünürlüğünün artması ve BCC ile FCC yapılarının Bragg konumlarının, XRD sonuçlarında görüldüğü gibi tavlınmamış, 600 ve 700 K’de tavlınmış YEA’larda çakışması nedeniyle meydana gelir. Bununla birlikte, Laves fazı 800 ve 900 K’de tavlınmış YEA’ dan daha düşük 2θ değerlerine kayar ve bu nedenle fazlar ayrılır böylece keskin geçiş bozulmaya başlar. Tavlınmış YEA’ların T_C değerleri, tavlama sıcaklığı arttıkça artar. Bu durum tavlama sırasında C15 Laves fazı ve BCC fazı arasındaki rekabete dayandırılabilir. Üretilen YEA’ların T_C değerleri de Çizelge 4.2’de manyetik özelliklerle birlikte verilmiştir.

Çizelge 4.2. Fe_{26,7}Ni_{26,7}Ga_{15,6}Mn₂₀Si₁₁ YEA’ların yumuşak manyetik özellikleri ve Curie sıcaklıkları

Kompozisyon	Tavlama sıcaklığı	M_s (emu/g)	H_c (kA/m)	T_C (K)
Fe _{26,7} Ni _{26,7} Ga _{15,6} Mn ₂₀ Si ₁₁	Tavlınmamış	43,8	0,292	329
	600 K	38,8	0,185	336
	700 K	43,0	0,213	339
	800 K	40,8	0,953	340
	900 K	42,8	0,502	367

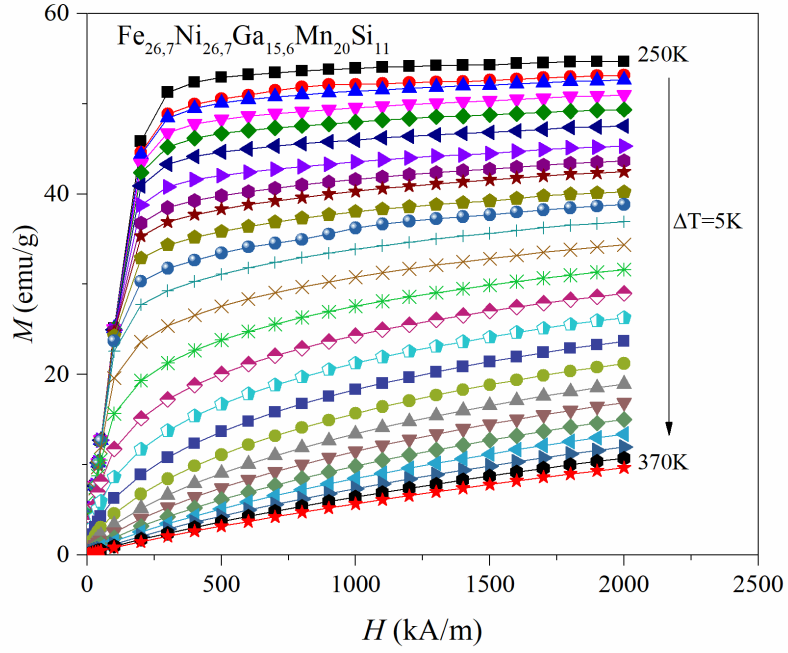


Şekil 4.3. Isıl işlem görmemiş ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA'nın histeresis eğrileri

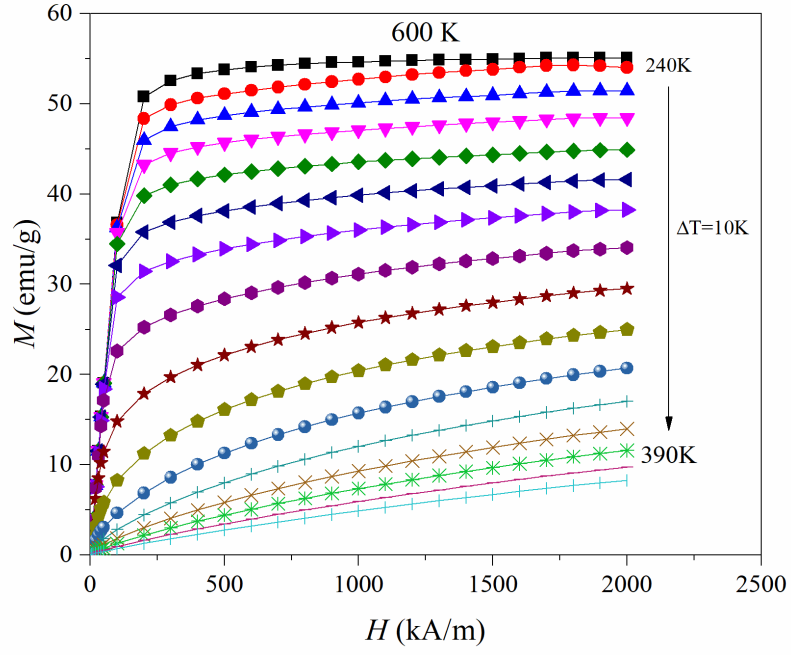


Şekil 4.4. 0,01 T manyetik alan altında tavlannmamış ve tavlannmış $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA'nın sıcaklığa bağılı mıknatıslanma ölçümleri

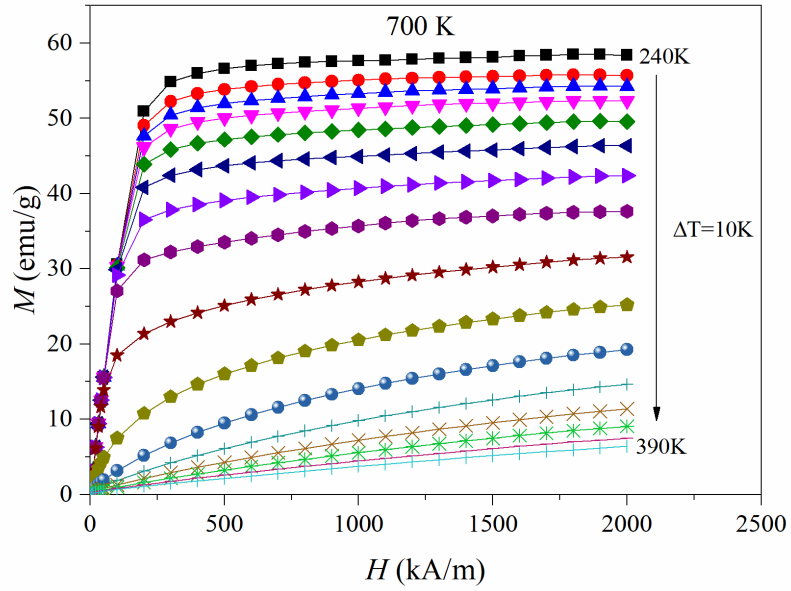
Alaşımların manyetik entropi değişimini belirlemek için, izotermal mıknatıslanma eğrileri manyetik faz geçiş sıcaklığının (T_C) başlangıcından bitimine kadar ölçülmüştür. 240-390 K aralığında ölçülen tavlannmamış ve tavlannmış YEA'lar için izotermal mıknatıslanma eğrileri Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



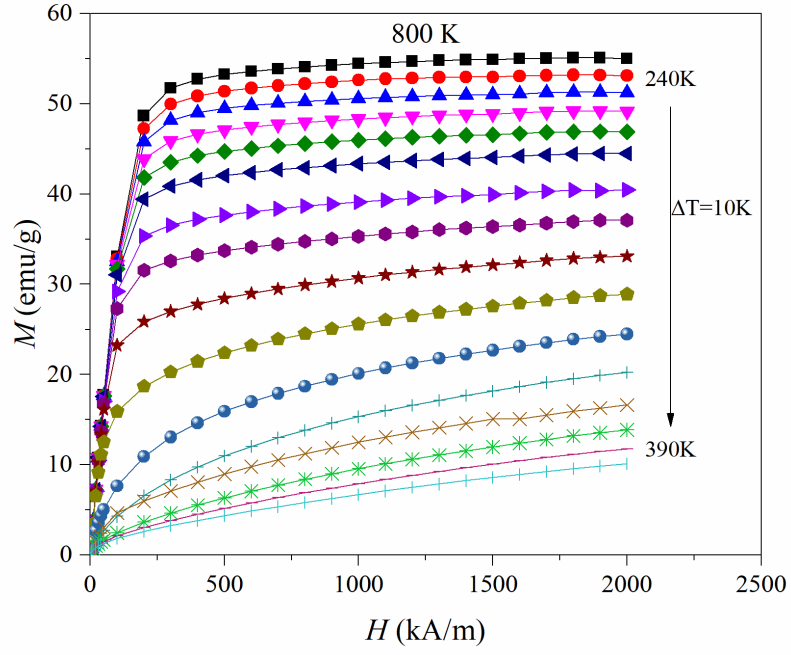
Şekil 4.5a. Tavlannmamış YEA için izotermal mıknatıslanma eğrileri



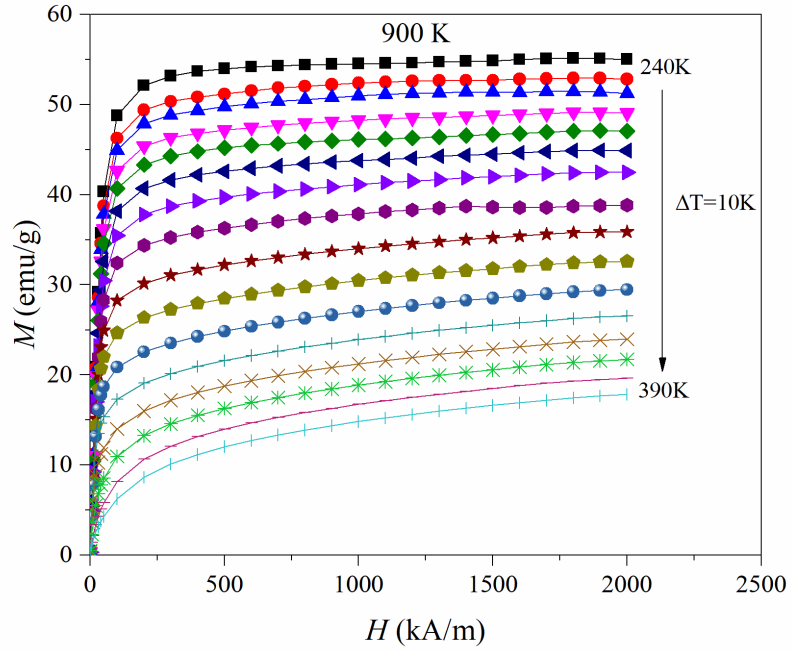
Şekil 4.5b. 600 K’de tavllanmış YEA için izotermal mıknatıslanma eğrileri



Şekil 4.5c. 700 K’de tavllanmış YEA için izotermal mıknatıslanma eğrileri

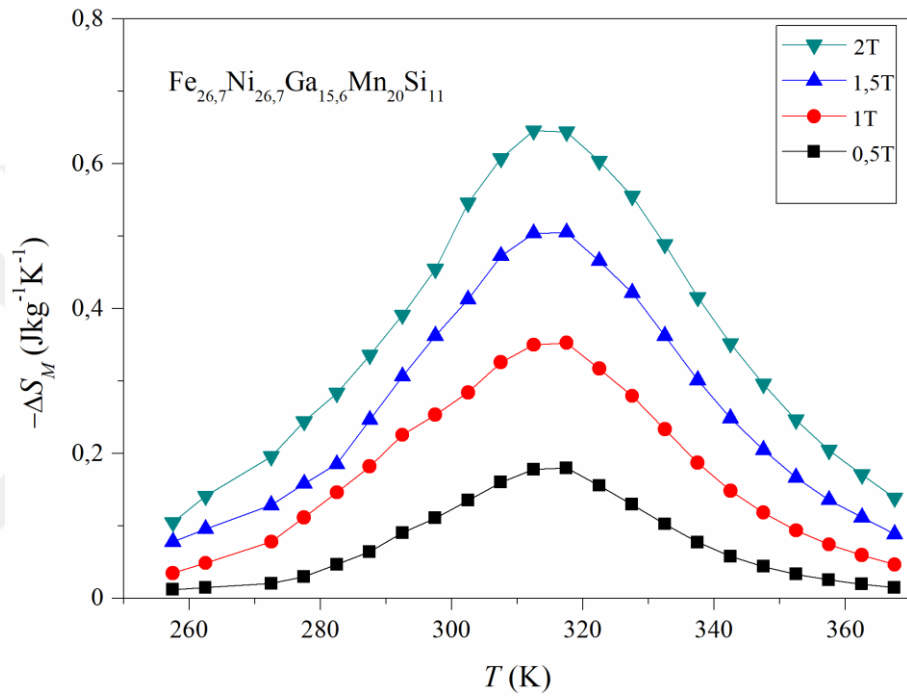


Şekil 4.5d. 800 K’de tavllanmış YEA için izotermal mıknatıslanma eğrileri

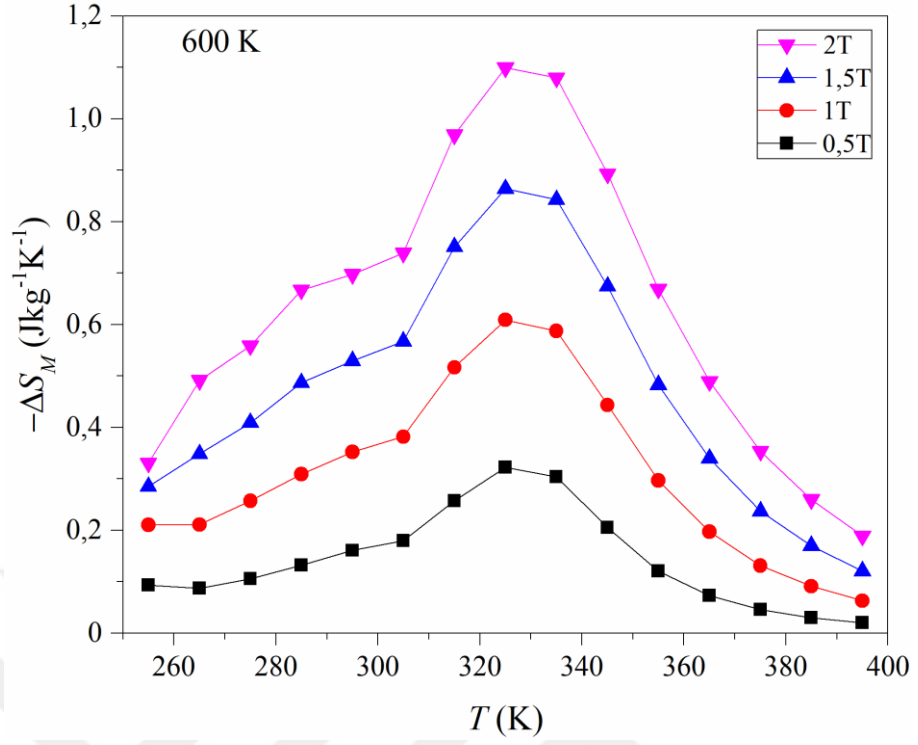


Şekil 4.5e. 900 K’de tavllanmış YEA için izotermal mıknatıslanma eğrileri

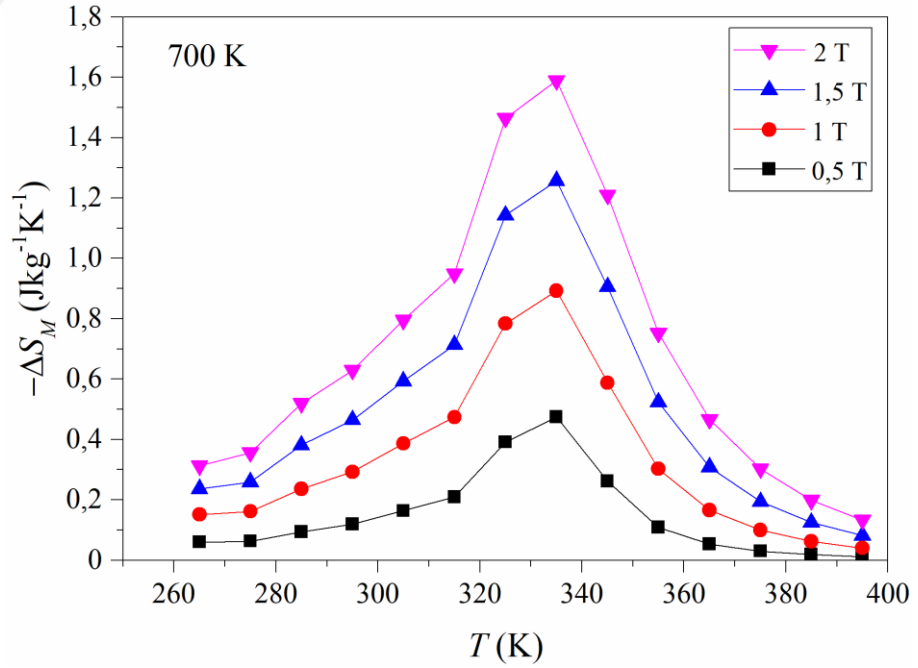
M - H eğrileri T_C sıcaklığı yakınında ve üstündeki sıcaklık değerlerinde doğrusal hale gelir. Bu durum ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçişin bir göstergesidir. M - H eğrilerinden yola çıkarak Denklem 2.32'nin yardımı ile Manyetik entropi değişimi ($-\Delta S_M$) her bir YEA için 0,5, 1, 1,5 ve 2 T manyetik indüksiyon alanı değerlerinde hesaplanmıştır. 4.6'da sırasıyla tavlınmamış ve tavlınmış YEA'lar için $-\Delta S_M$ 'nin sıcaklıkla olan değişim grafiklerini göstermektedir.



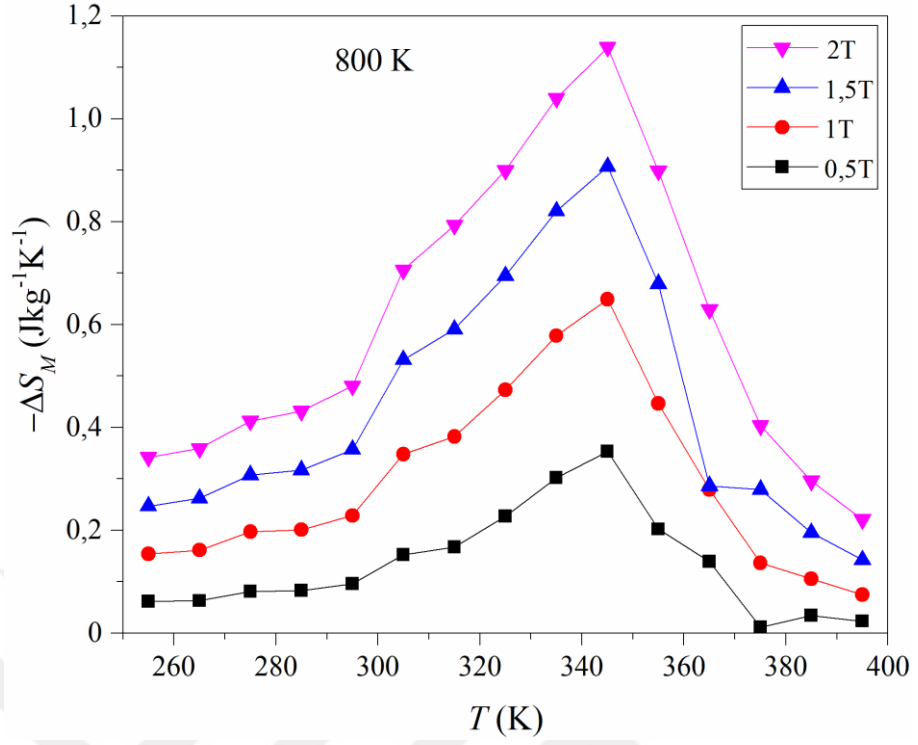
Şekil 4.6a. Tavlınmamış $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA ait manyetik entropi değişiminin sıcaklıkla değişimi



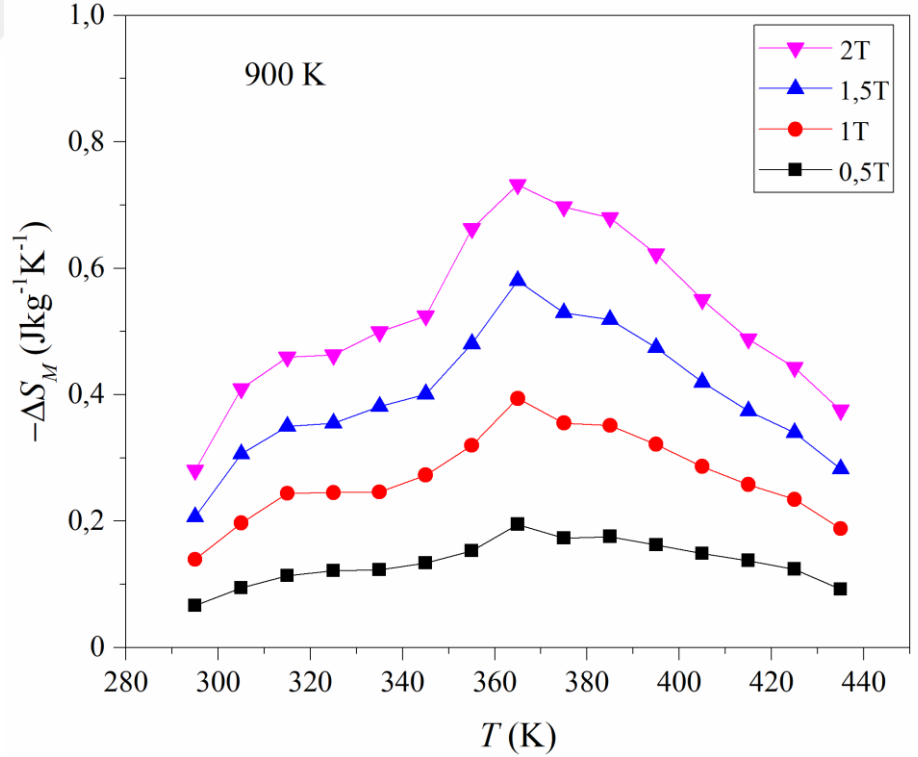
Şekil 4.6b. 600 K’de tavllanmış $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA ait manyetik entropi değişiminin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.6c. 700 K’de tavllanmış $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA ait manyetik entropi değişiminin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.6d. 800 K’de tavllanmış $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA ait manyetik entropi değişiminin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.6e. 900 K’de tavllanmış $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA ait manyetik entropi değişiminin sıcaklıkla değişimi

Tavlanmış ve tavlanmamış $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA'nın $(-\Delta S_M)_{\text{maks}}$ (manyetik entropi değişiminin maksimum değerini göstermek üzere) değerleri Çizelge 4.3'de 0,5, 1, 1,5 ve 2 T değerleri için verilmiştir.

Çizelge 4.3. Üretilen YEA'ların 0,5-2 T aralığında uygulanan manyetik alana karşılık $(-\Delta S_M)_{\text{maks}}$ değerleri

	$(-\Delta S_M)_{\text{maks}}$ ($\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$)			
	$\mu_0 H=0,5$ T	$\mu_0 H=1$ T	$\mu_0 H=1,5$ T	$\mu_0 H=2$ T
Tavlanmamış	0,179	0,353	0,510	0,646
600 K	0,322	0,610	0,864	1,099
700 K	0,475	0,893	1,257	1,589
800 K	0,302	0,578	0,820	1,039
900 K	0,195	0,394	0,580	0,732

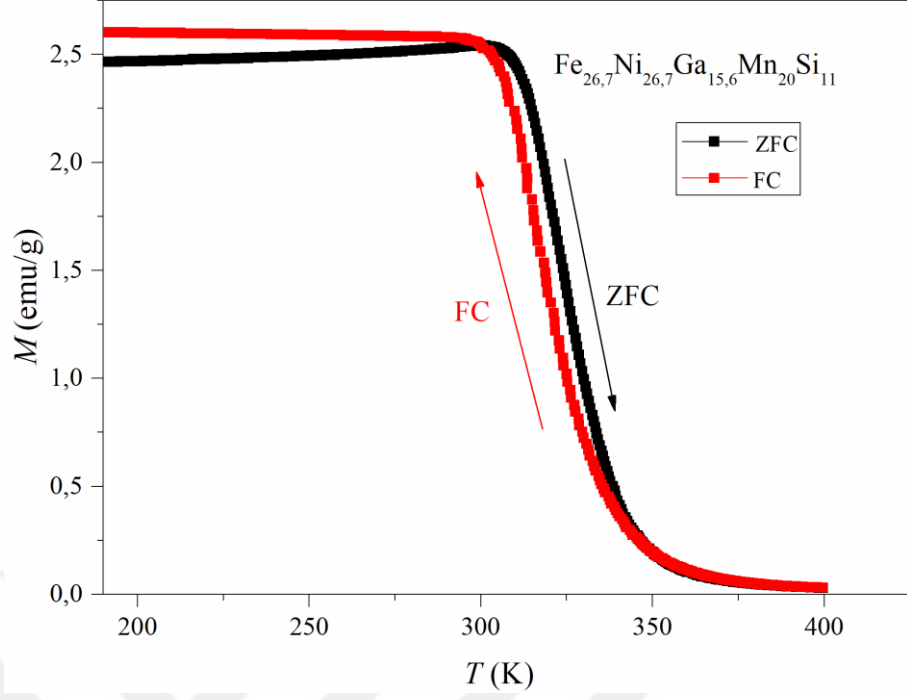
Bu çizelgeden de anlaşılacağı gibi tavlama sıcaklığı 600 K ve 700 K'e arttıkça $-\Delta S_M$ 'nin en büyük değerleri artmaktadır. Çizelge 4.1'de belirtildiği gibi 600 K ve 700 K tavlama sıcaklıklarında alaşım içindeki C15 Laves fazı kesri en düşük değerlere sahiptir. Tavlama sıcaklığının 800 K ve 900 K olduğu değerlerde ise $-\Delta S_M$ değeri azalmıştır ve bununla beraber C15 Laves fazı kesri ise tekrar artmaya başlamıştır. C15 Laves fazının varlığı manyetokalorik özellikleri olumsuz yönde etkilemiştir.

Yeh ve ark. (2007) çalışmasına göre ağır örgü bozulması XRD piklerinin yoğunluğunu etkilemektedir. Bozulan atomik düzlemler, X-ışını saçılmasını artırır ve daha düşük pik yoğunluğuna neden olur. Bu ağır örgü bozulması ayrıca elektron saçılmasına ve elektron iletkenliğinde azalmaya neden olur. Ayrıca Denklem 2.15'ten bilindiği gibi toplam entropi, örgü entropisi ($S_{\text{örg}}$), iletkenlik elektronlarının entropisi (S_{el}), atomik manyetik momentlerin entropisi (S_{man}) toplamları şeklinde ifade edilir. Örnekleri tavladığımızda, XRD piklerinin yoğunluğu her bir örnek için değişmiştir ve böylece kristal yapı tipini değiştirmeden atomik düzlemleri etkileyerek ağır örgü bozulmasının şeklini de etkileriz ve bu yeni durumdaki ağır örgü bozulmasının şeklinde, her bir atomun birbirleri

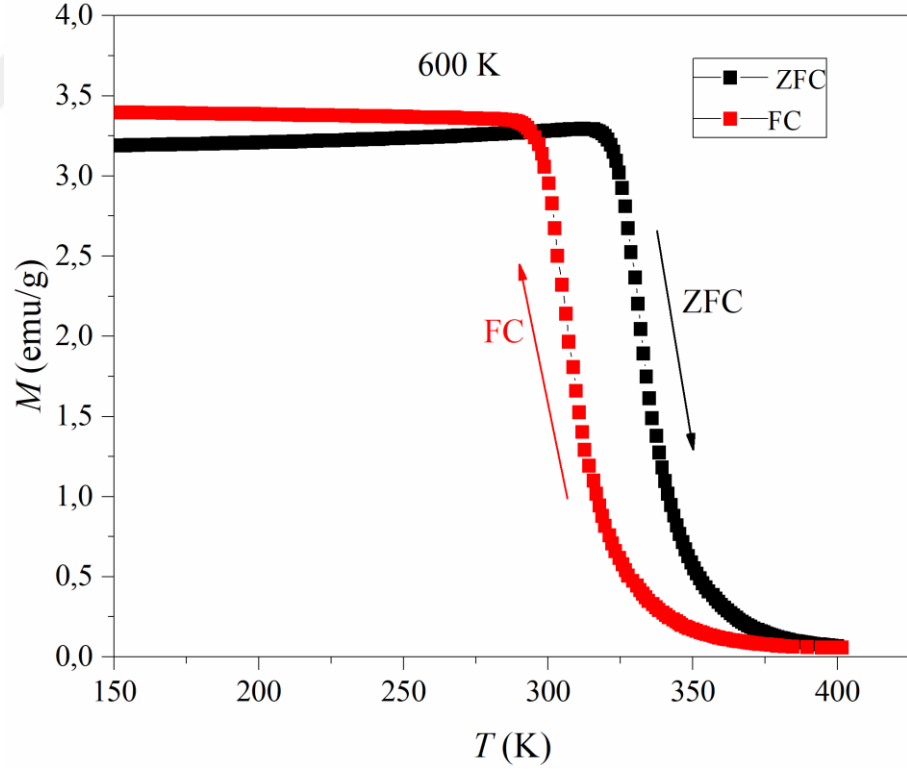
arasındaki atomik mesafesi başlangıç durumundan farklı olacağı için örgü entropisi ve iletkenlik elektronlarının entropisini etkileyecektir. Böylece atomik manyetik momentlerin entropisini de etkileyecek ve bunun sonucunda toplam entropi değişecektir. Ayrıca, $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA'nın BCC kafesindeki beş elementin rastgele kimyasal dağılımları, karmaşık manyetik yapı ve $-\Delta S_M$ değeri üzerinde etkilidir.

MKE için kullanılan bir diğer önemli kriter soğutma kapasitesidir (RC_{FWHM}). Soğutma kapasitesi $-\Delta S_M - T$ grafiklerinin yardımı ile grafikteki maksimum manyetik entropi değişiminin yarısına karşılık gelen sıcaklık farkının ($T_{sıcak} - T_{soğuk}$) maksimum entropi değişimi ile çarpımının sonucu elde edilir ($RC_{FWHM} = (-\Delta S_M)_{\text{maks}} \times \delta T_{FWHM}$). Tavlanmamış ve 600, 700, 800, 900 K sıcaklık değerlerinde tavlanmış olan $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA için hesaplanan RC_{FWHM} değerleri sırasıyla 0-2 T'lık bir manyetik alan değişimi için 153, 374, 344, 352 ve 272 Jkg^{-1} olarak bulunmuştur. Hesaplanan bu değerler manyetik entropi değişimi değerleri de göz önünde bulundurularak üretilen YEA'nın manyetik soğutma amaçlı kullanılabilmesi ile ilgili önemli bir sonuçtur.

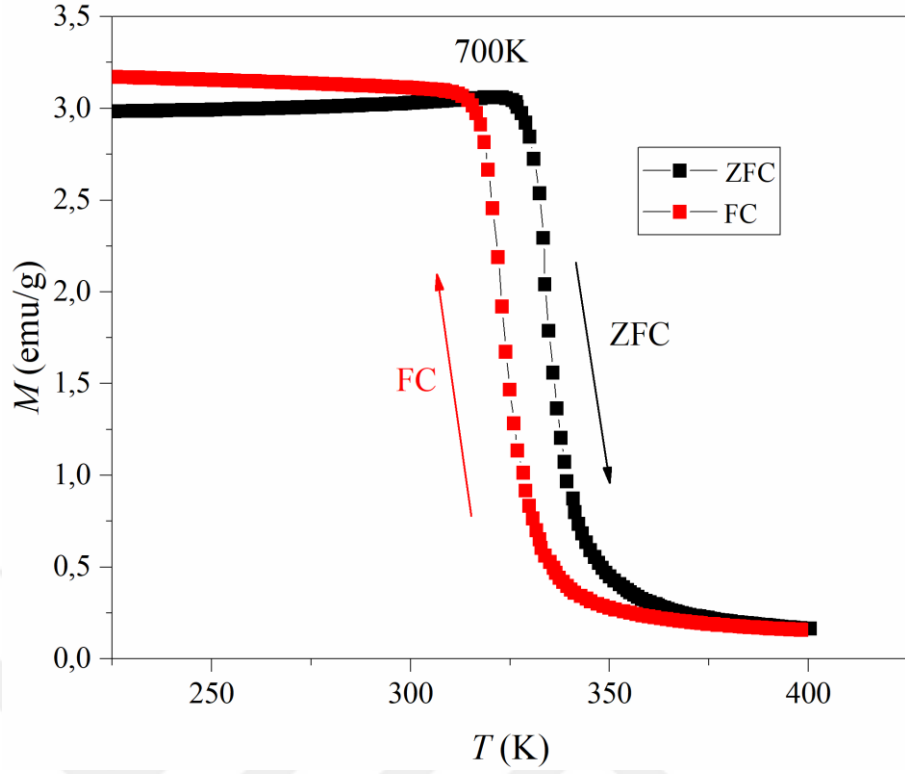
Tavlanmamış ve 600 K, 700 K, 800 K ve 900 K'de tavlanmış $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA alaşımlara ait ZFC-FC eğrileri 0,005 T manyetik alan altında sırasıyla Şekil 4.7'de sırasıyla tavlanmamış ve tavlanmış örneklerin ZFC-FC eğrileri verilmiştir. Üretilen YEA'ların ZFC-FC eğrilerinin alınmasındaki temel amaç alaşımların anizotropileri hakkında fikir sahibi olmaktır. Bu işlem gerçekleştirilirken şu adımlar izlenmiştir. Alaşımın sıcaklığı, önce manyetik alan uygulanmadan istenilen sıcaklığa kadar düşürülmüştür. Daha sonra bu sıcaklık değerinden itibaren 0,005 T manyetik alan altında ısıtılmaya başlanmıştır ve bu duruma karşılık elde edilen mıknatıslanma değerleri alansız soğutma (ZFC) olarak kaydedilmiştir. İstenilen sıcaklık derecesine çıkıldıktan sonra ise uygulanan alan değeri sıfırlanmadan YEA soğutulmaya başlanmıştır (FC) ve bu süreçte elde edilen mıknatıslanma değerleri de kaydedilmiştir.



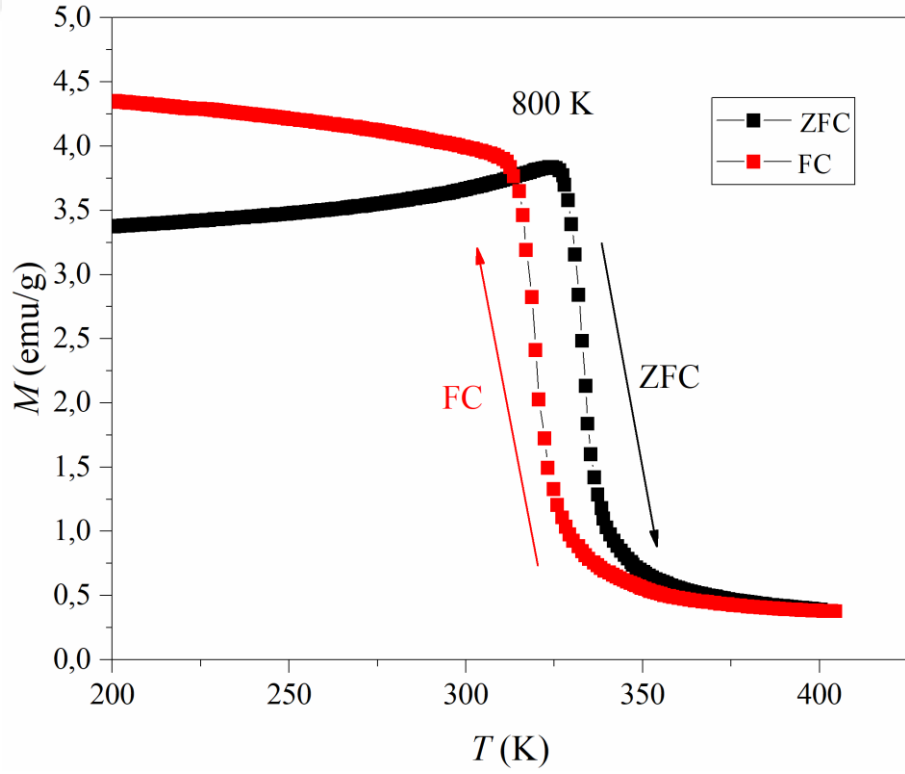
Şekil 4.7a. Tavlanmamış YEA'nın ZFC-FC eğrileri



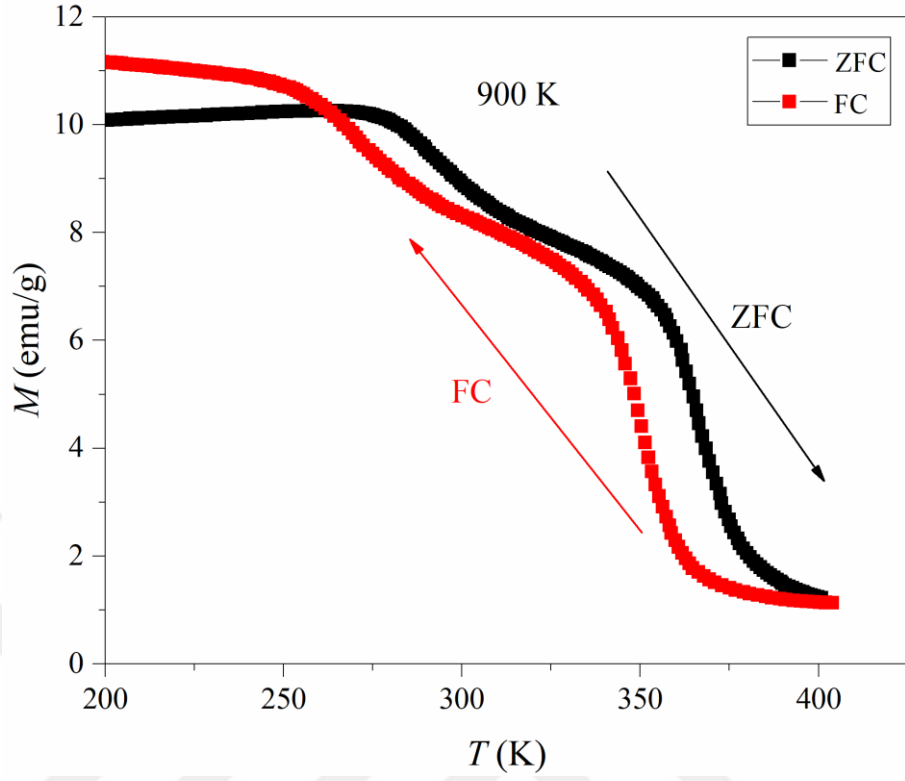
Şekil 4.7b. 600 K'de tavlanmış YEA'nın ZFC-FC eğrileri



Şekil 4.7c. 700 K 'de tavllanmış YEA'nın ZFC-FC eğrileri



Şekil 4.7d 800 K 'de tavllanmış YEA'nın ZFC-FC eğrileri



Şekil 4.7e 900 K’de tavllanmış YEA’ın ZFC-FC eğrileri

Uygulanan manyetik alan alışımda bulunan elementlerin spinlerini tercih edilen yönde hizalar. YEA sıfır alanlı soğutma işlemi sırasında (ZFC) istenilen sıcaklığa soğutulurken manyetik alan uygulanmadığından, spinler rastgele yönlerde kilitlenir. Küçük bir manyetik alan Curie sıcaklığının çok altında, en düşük sıcaklıkta uygulandığında, ortaya çıkan mıknatıslanmanın büyüklüğü sistemin anizotropisine bağlı olacaktır. Eğer sistem yüksek oranda anizotropik ise, dışarıdan küçük manyetik alan uygulandığında, spinleri uygulanan alanın yönünde döndürmek için yeterli olmayacaktır ve bu nedenle mıknatıslanma çok küçük olacaktır. Sistem daha az anizotropik ise bunun tersi geçerlidir (Joy ve ark 1998). Alanlı soğutma (FC) işlemi sırasında, örnek Curie sıcaklığının altındaki bir sıcaklık değerine, manyetik alanın varlığında soğutulur. Bu nedenle sistem istenilen sıcaklığının altında soğutulur soğutmaz spinler uygulanan manyetik alanın gücüne bağlı olarak belirli bir yönde kilitlenir. FC mıknatıslanması, eğer örneğin anizotropisi çok düşük ise neredeyse sabittir veya yüksek oranda anizotropik malzemeler için düşük sıcaklıkla artar. Bu nedenle hem FC hem de ZFC işlemleri sırasında,

anizotropi, belirli bir manyetik alan değerinde mıknatıslanmanın belirlenmesinde çok önemli bir rol oynar (Joy ve ark 1998). Tavlanmamış, 600 K ve 700 K’de tavlanmış YEA’ın ZFC ve FC eğrilerini incelediğinde bu değerlerin sabit kalması çok düşük bir anizotropiye sahip olduklarını göstermektedir. Bu esnada tavlama sıcaklıklarında 600 K ve 700 K Laves fazlarının faz kesirleri en düşük iki değere sahiptir. 800 K ve 900 K değerlerinde tavlanmış olan YEA için ise Laves faz kesri artmaya başlamıştır, böylece ZFC ile FC eğrileri doğrusal bir değer halinde ilerlememektedir. Özellikle 900 K’de tavlanmış örnekten XRD analizi incelendiğinde artık Laves fazlarının oluşunun yanında BCC fazlarının da yarılmaya başladığı gözlenmektedir. Bu yarılmalarının etkisi ZFC-FC eğrilerindeki dalgalanmanın nedeni olarak görülebilir. Ağır rg bozulmasının yanında ana BCC pikindeki bu yarılmalar atomların konumlarındaki manyetik momentlerin yönelimlerini etkilemiş olabilir. FC- eğrileri yaklaşık 340-380 K aralığında ZFC’den ayrılır ve bu ayrılma, termal histeresise neden olur. Ayrılma alaşımının artık gerilimi ile ilgilidir. Bu durum alaşımın üretimi esnasındaki gerilme/gerginlik durumlarından kaynaklanır. Bu nedenle, FC eğrileri ZFC eğrilerine göre daha düşük sıcaklığa doğru kayar.

Literatürde daha önce üretilmiş ve manyetokalorik özellikleri incelenmiş olan YEA ile bu araştırmada elde edilen sonuçlar izelge 4.4’de karşılaştırılmıştır. Bu kıyaslamalar incelediğinde özellikle tavlanmış ve tavlanmamış $Fe_{26,7}Ni_{26,7}Ga_{15,6}Mn_{20}Si_{11}$ YEA’ın nadir toprak elementi içermeyen YEA alaşımlardan daha düşük $(-\Delta S_M)_{maks}$ değerlerine sahip olmasına rağmen Curie sıcaklığı oda sıcaklığına yakındır. Nadir toprak elementi içermeyen YEA’lar göz önüne alındığında ise belirgin bir şekilde daha yüksek $(-\Delta S_M)_{maks}$ değerlerine sahiptirler.

Çizelge 4.4 Daha önce üretilen YEA'larla $(-\Delta S_M)_{\text{maks}}$ ve T_C değerlerinin karşılaştırılması * ile gösterilen sıcaklıklar Neel sıcaklıklarıdır

Kompozisyon	T_C (K)	Uygulanan Alan (T)	$(-\Delta S_M)_{\text{maks}}$ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	Kaynak
Fe _{26,7} Ni _{26,7} Ga _{15,6} Mn ₂₀ Si ₁₁ (Tavlanmamış)	329	2	0,646	Bu çalışma
Fe _{26,7} Ni _{26,7} Ga _{15,6} Mn ₂₀ Si ₁₁ (600 K'de Tavlanmış)	336	2	1,099	Bu çalışma
Fe _{26,7} Ni _{26,7} Ga _{15,6} Mn ₂₀ Si ₁₁ (700 K'de Tavlanmış)	339	2	1,589	Bu çalışma
Fe _{26,7} Ni _{26,7} Ga _{15,6} Mn ₂₀ Si ₁₁ (800 K'de Tavlanmış)	340	2	1,039	Bu çalışma
Fe _{26,7} Ni _{26,7} Ga _{15,6} Mn ₂₀ Si ₁₁ (900 K'de Tavlanmış)	367	2	0,732	Bu çalışma
FeCoNiCuMn	395	0,55	0,115	(Perrin ve ark. 2017)
FeCoNiCu _{0,95} Mn _{1,05}	297	0,55	0,10	(Perrin ve ark. 2017)
FeCoNiCu _{0,975} Mn _{1,205}	321	0,55	0,094	(Perrin ve ark. 2017)
FeCoNiCu _{0,925} Mn _{1,075}	279	0,55	0,084	(Perrin ve ark. 2017)
FeCoNiCu _{0,9} Mn _{1,1}	264	0,55	0,081	(Perrin ve ark. 2017)
Gd ₂₀ Dy ₂₀ Er ₂₀ Ho ₂₀ Tb ₂₀	186*	5	8,6	(Yuan ve ark. 2017)
Gd ₂₅ Er ₂₅ Ho ₂₅ Tb ₂₅	139*	3	4,8	(Yuan ve ark. 2017)
Dy ₂₅ Er ₂₅ Ho ₂₅ Tb ₂₅	52*	3	0,65	(Yuan ve ark. 2017)
Er _{33,33} Ho _{33,33} Tb _{33,34}	88*	3	3	(Yuan ve ark. 2017)
Er ₂₀ Dy ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₀ Gd ₂₀	43	5	9,1	(Jun Li ve ark. 2018)
Er ₂₀ Dy ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₀ Tb ₂₀	29	5	8,6	(Jun Li ve ark. 2018)
Er ₂₀ Dy ₂₀ Co ₂₀ Al ₂₀ Tm ₂₀	13	5	11,9	(Jun Li ve ark. 2018)
Gd ₂₀ Ho ₂₀ Er ₂₀ Al ₂₀ Fe ₂₀	55	5	5,1	(Sheng ve ark. 2018)
Gd ₂₀ Ho ₂₀ Er ₂₀ Al ₂₀ Co ₂₀	39	5	10,2	(Sheng ve ark. 2018)
Gd ₂₀ Ho ₂₀ Er ₂₀ Al ₂₀ Ni ₂₀	25	5	9,5	(Sheng ve ark. 2018)
FeCoNiCrAl	290	7	0,277	(Na ve ark. 2019)

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada nadir toprak elementi içermeyen $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ yüksek entropili alaşım vakumla döküm yöntemi ile başarıyla üretilmiştir. Üretilen bu yüksek entropili alaşım daha sonra argon atmosfer altında 600 K, 700 K, 800 K ve 900 K sıcaklık aralıklarında tavlansak yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. Yapısal özellikler XRD ve SEM ölçümleri ile incelenmiştir. Ayrıca literatürde bulunan faz yapısı tahmini için kullanılan teorik çalışmalarla da üretilen yüksek entropili alaşımın faz yapısı kıyaslanmıştır. Manyetik özellikler VSM cihazı ile manyetokalorik özellikler ise VSM cihazında elde edilen $M-H$ grafiklerinin analizi ile gerçekleştirilmiştir.

XRD analizinden YEA'nın kristal yapısının BCC olduğu ve Laves fazının Cu_2Mg tipi bir yapıya sahip C15 Laves fazı olduğu tespit edilmiştir. $\text{Fe}_{26,7}\text{Ni}_{26,7}\text{Ga}_{15,6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ YEA'da BCC ve Laves fazlarının oluşum mekanizmalarını açıklamak için, literatürde kullanılan parametreler ve modellerden hesaplanan kriterlerin deney sonuçlarıyla tamamen uyumlu olmadığı ve bir YEA'nın doğru faz seçimini tahmin etmek için daha fazla yeni bilgiye ihtiyaç duyulduğu görülmüştür. Sonuç olarak, bu parametreler tek başlarına BCC ve Laves fazlarının oluşum mekanizmasını açıklayamamaktadır. Örneklerin manyetik özellikleri, ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sıcaklık aralığının 300-400 K olduğunu göstermektedir. 0-2 T manyetik alan değişimi altında en iyi manyetokalorik özellikler 700 K'de tavlansak örnekte maksimum manyetik entropi değişimi $1,589 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve soğutma kapasitesi 75.68 Jkg^{-1} olarak bulunmuştur. Sahip olduğu bu üstün özellikler sayesinde üretilen örnekler MKE uygulamaları için umut vaat etmektedir. Analizler sonucunda, tavlama sıcaklığının ağır örgü bozulmasının şeklini değiştirdiğini ve MKE'yi arttırdığını göstermiştir. YEA'nın manyetokalorik özelliklerinin teorik yönleri zorlu bir problem olmaya devam etmektedir. Bununla birlikte, YEA'ların benzersiz özellikleri bu çalışmada üretilen örnekleri manyetokalorik materyaller için umut verici bir aday yapmaktadır.

Bu tez çalışmasında üretilen YEA'ların genel değerlendirmesi yapıldığında:

- 1) Literatürde daha önce üretilmiş olan ve manyetokalorik özellikleri incelenmiş YEA'larla karşılaştırıldığında şu ana kadar üretilen nadir toprak elementi içermeyen alaşımlardan daha iyi manyetokalorik özelliklere sahiptir.
- 2) Nadir toprak elementi içeren YEA'lar göz önüne alındığında ise manyetik entropi değişimi daha düşük değere sahip olmasına rağmen bu YEA'lara göre avantajı ise Curie sıcaklığının oda sıcaklığına yakın olmasıdır.
- 3) Maliyet açısından nadir toprak elementi içeren YEA ile kıyaslandığında daha ucuz üretim maliyetine sahiptir.



KAYNAKLAR

Anonim, 2015. Premiere of cutting-edge cooling appliance at CES 2015. <https://www.basf.com/global/en/media/news-releases/2015/01/p-15-100.html> (Erişim tarihi:06.02.2015).

Anonim, 2016a International Energy Outlook. U.S. Energy Information Administration. <http://www.eia.gov/outlooks/ieo> (Erişim tarihi: 2016).

Anonim, 2016b An EU Strategy on Heating and Cooling. European Commission. https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/1_EN_ACT_part1_v14.%0A.pdf (Erişim tarihi: 16.02.2016).

de Boer, F. R. 1988. Cohesion in metals : transition metal alloys, North-Holland, USA, 758 pp.

Brown, G. V. 1976. Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*, 47(8): 3673–3680.

Buschow, K. H. J., de Boer, F.R., Tegus, O., Brück, E., 2002. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, 415(January): 150–152.

Cantor, B., Chang, I.T.H., Knight, P., Vincent, A.J.B., 2004. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering A*, 375–377(1-2 SPEC. ISS.): 213–218.

Cantor, B. 2007. Stable and metastable multicomponent alloys. *Annales de chimie Science des Matériaux*, 32(3): 245–256.

Cantor, B., Kim, K.B., Warren, P.J., 2002. Novel Multicomponent Amorphous Alloys. *Materials Science Forum*, 386–388: 27–32.

Chang, Z.C., Kuo, L.Y., Lin, T.J., Lin, T.N., Shieu, F.S., Tsai, D.C., 2012. Solid solution coating of (TiVCrZrHf)N with unusual structural evolution. *Surface and Coatings Technology*, 217: 84–87.

Chen, T.J., Chu, P.C., Kao, Y.F., Yeh, J.W., Lin, S.J., Chen, S.K., 2010. Electrical, magnetic, and Hall properties of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5): 1607–1614.

Chen, T. K. Wong, M.S., Shun, T.T., Yeh, J.W., 2005. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 200(5–6): 1361–1365.

Chuang, M.H., Tsai, M.H., Wang, W.R., Lin, S.J., Yeh, J.W., 2011. Microstructure and wear behavior of $Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y$ high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 59(16): 6308–6317.

- Cullity, B. D., Stock, S. R. 2014.** Elements of X-Ray Diffraction Pearson, USA, 654 pp.
- De Oliveira, N. A., Von Ranke, P. J. 2008.** Magnetocaloric effect around a magnetic phase transition. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(21): 1–8.
- Debye, P. 1926.** Xur Tdefer. *Annalen Der Physik*, 386(25):, 1154–1160.
- Ding, J. Inoue, A., Han, Y., Kong, F. L., Zhu, S. L., Wang, Z., Shalaan, E., Al-Marzouki, F., 2017.** High entropy effect on structure and properties of (Fe,Co,Ni,Cr)-B amorphous alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 696: 345–352.
- Fultz, B. 2010.** Vibrational thermodynamics of materials. *Progress in Materials Science*, 55(4): 247–352.
- Gaskell, D. 2009.** Introduction to the thermodynamics of materials Taylor and Francis New York, USA, 740 pp.
- Giauque, W. F., MacDougall, D. P. 1933.** Attainment of Temperatures Below 1 K by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. *Physical Review*, (43): 768.
- Giguère, A., Foldeaki, M., Ravi Gopal, B., Chahine, R., Bose, T. K., Frydman, A., Barclay, J. A., 1999.** Direct Measurement of the “Giant” Adiabatic Temperature Change in $Gd_5Si_2Ge_2$. *Physical Review Letters*, 83(11): 2262–2265.
- Gschneidner, K.A., Pecharsky, V.K., Brück, E., Duijn, H.G. M., Levin, E.M., 2000.** Comment on “Direct Measurement of the ‘Giant’ Adiabatic Temperature Change in $Gd_5Si_2Ge_2$ ”. *Physical Review Letters*, 85(19): 4190.
- Guo, S. 2015.** Phase selection rules for cast high entropy alloys: an overview. *Materials Science and Technology*, 31(10): 1223–1230.
- Guo, S., Liu, C. T. 2011.** Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Natural Science:Materials International*, 21(6): 433–446.
- Guo, S., Ng, C., Lu, J., Liu, C. T., 2011.** Effect of valence electron concentration on stability of FCC or BCC phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*, 109(10):103505
- Hemphill, M. A. Yuan, T., Wang, G. Y., Yeh, J. W., Tsai, C. W., Chuang, A., Liaw, P. K., 2012.** Fatigue behavior of $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ high entropy alloys. *Acta Materialia*, 60(16):, 5723–5734.
- Huang, P.K., Yeh, J.W., Shun, T.T., Chen, S.K., 2004.** Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating. *Advanced Engineering Materials*, 6(12): 74–78.

Jo, Y.H., Jung, S., Choi, W.M., Sohn, S.S., Kim, H.S., Lee, B.J., Kim, N.J., Lee, S., 2017. Cryogenic strength improvement by utilizing room-temperature deformation twinning in a partially recrystallized VCrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Nature Communications*, 8:15719

Joy, P.A., Kumar, P.S.A., Date, S.K., 1998. The relationship between field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities of some ordered magnetic systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10:, 11049–11054.

Kittel, C. Introduction to Solid State Physics John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 681pp.

Kurniawan, M., Perrin, A., Xu, P., Keylin, V., McHenry, M., 2016. Curie Temperature Engineering in High Entropy Alloys for Magnetocaloric Applications. *IEEE Magnetics Letters*, 7: 1–5.

Li, C., Li, J.C., Zhao, M., Jiang, Q., 2009. Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1–2): 752–757.

Li, J., Jia, W., Wang, J., Kou, H., Zhang, D., Beaunon, E., 2016. Enhanced mechanical properties of a CoCrFeNi high entropy alloy by supercooling method. *Materials and Design*, 95: 183–187.

Li, J., Xue, L., Yang, W., Yuan, C., Huo, J., Shen, B., 2018. Distinct spin glass behavior and excellent magnetocaloric effect in $\text{Er}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}\text{RE}_{20}$ (RE = Gd, Tb and Tm) high-entropy bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 96: 90–93.

Li, Y., Zhang, W., Qi, T., 2016. New soft magnetic $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{P}, \text{C}, \text{B})_{25}$ high entropy bulk metallic glasses with large supercooled liquid region. *Journal of Alloys and Compounds*, 693: 25–31.

Lin, C.M., Tsai, H.L., Bor, H.Y., 2010. Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy $\text{Cu}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ alloy. *Intermetallics*, 18(6): 1244–1250.

Makino, A., Zhang, W., Takeuchi, A., Amiya, K., Yubuta, K., Wada, T., 2013. Entropies in Alloy Design for High-Entropy and Bulk Glassy Alloys. *Entropy*, 15(12): 3810–3821.

Massalski, B. T. 1990. Binary Alloy Phase Diagrams: Volume 3, Hf-Re to Zn-Zr. ASM International, USA, 1129pp.

Mishra, A.K., Samal, S., Biswas, K., 2012. Solidification behaviour of Ti-Cu-Fe-Co-Ni high entropy alloys. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 65(6):, 725–730.

Na, S.M., Lambert, P.K., Kim, H., Paglione, J., Jones, N.J., 2019. Thermomagnetic properties and magnetocaloric effect of FeCoNiCrAl-type high-entropy alloys. *AIP*

Advances, 9(3):035010.

Otto, F., Dlouhý, A., Pradeep, K.G., Kuběnová, M., Raabe, D., Eggeler, G., George, E.P., 2016. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures. *Acta Materialia*, 112:, 40–52.

Otto, F., Yang, Y., Bei, H., George, E.P., 2013. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(7):, 2628–2638.

Pecharsky, V.K., Gschneidner, K.A., 1997. Giant Magnetic Effect in Gd₅(Si₂Ge₂). *Physical Review Letters*, 78(23):, 4494–4497.

Perrin, A. Sorescu, M., Burton, M.T., Laughlin, D.E., McHenry, M., 2017. The Role of Compositional Tuning of the Distributed Exchange on Magnetocaloric Properties of High-Entropy Alloys. *Jom*, 69(11):, 2125–2129.

Raabe, D. Tasan, C.C., Springer, H., Bausch, M., 2015. From high-entropy alloys to high-entropy steels. *Steel Research International*, 86(10):, 1127–1138.

Reed-Hill, R. Abbaschian, R., Abbaschian, L., 2008. Physical Metallurgy Principles. Cengage Learning, USA, 769pp.

Reif, F. 1965. Fundamentals of and statistical thermal physics, Mc Graw-Hill, USA, 666pp.

Reitveld, H.M., 1969. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2 :65-71

Ren, B., Liu, Z.X., Cai, B., Wang, M.X., Shi, L., 2012. Aging behavior of a CuCr₂Fe₂NiMn high-entropy alloy. *Materials and Design*, 33(1): 121–126.

Rodríguez-Carvajal, J. 1993. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 192(1–2): 55–69.

Senkov, O.N., Wilks, G.B., Miracle, D.B., Chuang, C.P., Liaw, P.K., 2010. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*, 18(9): 1758–1765.

Senkov, O.N., Zhang, F., Miller, J.D., 2013. Phase composition of a CrMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr high entropy alloy: Comparison of experimental and simulated data. *Entropy*, 15(9): 3796–3809.

Shen, J., Hu, F.X., Zhang, H.W., Shen, B.G., Liu, G.J., Gao, B., Sun, J.R., 2007. Determination of the entropy changes in the compounds with a first-order magnetic transition. *Applied Physics Letters*, 90(3): 032507.

Sheng, W., Wang, J.Q., Wang, G., Huo, J., Wang, X., Li, R.W., 2018. Amorphous microwires of high entropy alloys with large magnetocaloric effect. *Intermetallics*, 96(2): 79–83.

Shun, T.T., Chang, L.Y., Shiu, M.H., 2012. Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTi_x alloys. *Materials Science and Engineering A*, 556: 170–174.

Sivak, M. Will AC Put a Chill on the Global Energy Supply?. *American Scientist*, 101(5):330

Sun, J. R., Hu, F. X., Shen, B. G., 2000. Comment on “Direct Measurement of the ‘Giant’ Adiabatic Temperature Change in Gd₅Si₂Ge₂. *Physical Review Letters*, 85(19): 4191.

Stein, F., Palm, M., Sauthoff, G., 2004. Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. *Intermetallics*, 12(9): 713–720.

Swalin, A. R., 1973. Thermodynamics of Solids. John Wiley & Sons, Minnesota, USA, 385 pp.

Takeuchi, A., Inoue, A., 2010. Mixing enthalpy of liquid phase calculated by miedema’s scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys. *Intermetallics*, 18(9):, 1779–1789.

Takeuchi, A., Inoue, A., 2006. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Materials Transactions*, 46(12):, 2817–2829.

Tang, Z., Huang, L., He, W., Liaw, P.K., 2014. Alloying and processing effects on the aqueous corrosion behavior of high-entropy alloys. *Entropy*, 16(2): 895–911.

Tekgöl, A., Şarlar, K., Küçük, İ., 2019. Changes in structural, magnetic and magnetocaloric properties due to homogenization annealing in Ni₅₄Mn₁₉Ga₂₇. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 469(January 2019): 183–188.

Tishin, A. M., 2008. Method for carrying out a magnetic therapy of malignant neoplasms, *European Patent Application*, 1(19): 1–19.

Tsai, K.Y, Tsai, M.H., Yeh, J.W., 2013. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(13): 4887–4897.

Vaidya, M., Armugam, S., Kashyap, S., Murty, B. S., 2015. Amorphization in equiatomic high entropy alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 413: 8–14.

- Varalakshmi, S., Kamaraj, M., Murty, B. S., 2010.** Formation and stability of equiatomic and nonequiatomic nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high-entropy alloys by mechanical alloying. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 41(10): 2703–2709.
- Vida, A., Varga, L.K., Chinh, N.Q., Molnar, D., Huang, S., Vitos, L., 2016.** Effects of the sp element additions on the microstructure and mechanical properties of NiCoFeCr based high entropy alloys. *Materials Science and Engineering A*, 669: 14-19.
- Giauque W., 1927.** A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. a proposed method of producing temperatures considerably below 1^0 absolute. *Journal of American Chemical Society*, 49(8): 1864–1870.
- Wang, Z., Guo, S., Liu, C.T., 2014.** Phase Selection in High-Entropy Alloys: From Nonequilibrium to Equilibrium. *The Journal of the Minerals*, 66(10): 1966–1972.
- Warburg, E. 1881.** Magnetische Untersuchungen. *Annalen der Physik*, 249(5): 141–164.
- Wei, R., Sun, H., Chen, C., Han, Z., Li, F., 2017.** Effect of cooling rate on the phase structure and magnetic properties of $\text{Fe}_{26.7}\text{Co}_{28.5}\text{Ni}_{28.5}\text{Si}_{4.6}\text{B}_{8.7}\text{P}_3$ high entropy alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 435: 184–186.
- Wu, Y., Yuan, Y., Zhang, H., Lu, Z.P., Tong, X., Wang, H., Suo, H.L., Liu, X.J., 2016.** Rare-earth high-entropy alloys with giant magnetocaloric effect. *Acta Materialia*, 125: 481–489.
- Yang, X., Zhang, Y., 2012.** Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2–3): 233–238.
- Ye, Y.F., Liu, C.T., Yang, Y., 2015.** A geometric model for intrinsic residual strain and phase stability in high entropy alloys. *Acta Materialia*, 94: 152–161.
- Yeh, J.W., 2006.** Recent Progress in High Entropy Alloy Research. *Annales De Chimie Science des Materiaux*, 31: 633–648.
- Yeh, J. W., Chen, S.K., Lin, S.J., Gan, J.Y., Chin, T.S., Shun, T.T., Tsau, C.H., Chang, S.Y., 2004.** Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5): 299-303.
- Yeh, J.W., 2013.** Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. *The Journal of the Minerals*, 65(12): 1759–1771.
- Yeh, J. W., Chang, S.Y., Hong, Y.D., Chen, S.K., Lin, S.J., 2007.** Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements. *Materials Chemistry and Physics*, 103(1): 41–46.

Yu, B., Liu, M., Egolf, P.W., Kitanovski, A., 2010. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010. *International Journal of Refrigeration*, 33(6): 1029–1060.

Yuan, Y., Wu, Y., Tong, X., Zhang, H., Wang, H., Liu, X.J., Ma, L., Suo, H.L., 2017. Rare-earth high-entropy alloys with giant magnetocaloric effect. *Acta Materialia*, 125: 481–489.

Yurchenko, N., Stepanov, N., Salishchev, G., 2017. Laves-phase formation criterion for high-entropy alloys. *Materials Science and Technology*, 33(1):, 17–22.

Zhang, Q., Xu, H., Tan, X.H., Hou, X.L., Wu, S.W., Tan, G.S., Yu, L.Y., 2017. The effects of phase constitution on magnetic and mechanical properties of FeCoNi(CuAl)_x($x=0-1.2$) high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 693: 1061–1067.

Zhang, Y., Yang, X., Liaw, P.K., 2012. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys. *The Journal of The Minerals*, 64(7): 830–838.

Zhang, Y., Zhou, Y.J., Lin, J.P., Chen, G.L., Liaw, P.K., 2008. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced Engineering Materials*, 10(6):, 534–538.

EKLER

EK 1	Öz artık gerilme ve yüksek entropili alaşımların faz kararlılığı için geometrik bir model.....78
-------------	--



EK1 Öz artık gerilme ve yüksek entropili alaşımların faz kararlılığı için geometrik bir model

Öz artık gerilme atomların büyüklüğü ile değerlendirilebilir. Böylece paketlenme verimliliği

$$\varepsilon_i = \frac{\sum_{j=1}^n \omega_{ij} c_j}{\sum_{k=1}^n A_{ik} c_k} - \frac{4\pi\eta}{N_i \sum_{k=1}^n A_{ik} c_k}$$

ifadesi ile verilir. Burada ω_{ij} yerel atomik paketleme verimliliğidir ve şu şekilde ifade edilir.

$$\omega_{ij} = 2\pi \left[1 - \frac{\sqrt{r_i(r_i + 2r_j)}}{r_i + r_j} \right]$$

A_{ik} şu şekilde ifade edilir

$$A_{ik} = \frac{2\pi\chi_{ik}}{(\chi_{ik} + 1)^2 \sqrt{\chi_{ik}(\chi_{ik} + 2)}}$$

Burada χ_{ik} atomik boyut oranı, c_j j'inci atomun merkezi atomun en yakın komşusu olma olasılığı, N_i merkezi atom i'nin koordinat numarasıdır. Öz artık gerilmenin ortalama karekök değeri % 5'den küçük olduğunda katı çözeltili formasyonu karalı bir hal alır. Ortalama karekök değeri şu şekilde hesaplanır.

$$\sqrt{\langle \varepsilon \rangle^2} = \sqrt{\sum_{j=1}^n c_j \varepsilon_j^2}$$

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kağan ŞARLAR
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa 22/02/1983
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : 19 Mayıs Anadolu Lisesi
Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği

Çalıştığı Kurum/Kurumlar :1.Sınav Eğitim Kurumları/BURSA

Fizik öğretmeni 2005-2008

2. Birey Eğitim Kurumları/BURSA

Fizik öğretmeni 2008-2011

3. Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi/KARAMAN

Araştırma Görevlisi (ÖYP) 2011

4. Uludağ Üniversitesi/BURSA

Araştırma Görevlisi (35. Madde) 2011-2018

5. Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi/KARAMAN

Araştırma Görevlisi (ÖYP) 2018-Halen

İletişim (e-posta) : kagansarlar@kmu.edu.tr
ksarlar@uludag.edu.tr

Yayımları :

1. Civan, E. Sarlar, K., Kucuk, I., 2017. Improving magnetocaloric properties of $Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ and 8) metallic glasses having high glass-forming ability with tunable Curie temperature. *Philosophical Magazine*, 97(18): 1464–1478.
2. Civan, E. Sarlar, K., Kucuk, I., 2019. Effect of Gd Substitution on the Structural, Magnetic, and Magnetocaloric Properties of $Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$ Metallic Glass. *Journal of Magnetism*, 24(1): 43–48.
3. Civan, E., Şarlar, K., Küçük, İ., 2019 Fe-Tabanlı $FeCoNiBSiNb$ ile Co-Tabanlı $CoFeNiBSiNb$ Camsı şeritlerde Cu ilavesinin Manyetokalorik ölçümlere ve manyetik dirence etkileri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 24 (2): 429-444
4. Kırımlı, H.E., Sarlar, K., Konuk, A.O., Duman, N., Akdeniz, M.V., Kucuk, I., 2013. Glass forming ability and magnetic properties of $Fe_{36}Ni_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_{4-x}M_x$ ($M = Cu, Zr, Ti, Y, Pt$) bulk glassy alloys fabricated by suction casting. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26(5): 1683–1685.

5. **Kucuk, I., Sarlar, K., Adam, A., Civan, E., 2016.** Magnetocaloric and magnetoresistance properties in Co-based $(\text{Co}_{0.402}\text{Fe}_{0.201}\text{Ni}_{0.067}\text{B}_{0.227}\text{Si}_{0.053}\text{Nb}_{0.05})_{100-x}\text{Cu}_x$ ($x=0-1$) glassy alloys. *Philosophical Magazine*, 96(30): 3120–3130.
6. **Küçük, İ., Tekgül, A., Sarlar, K., Civan, E., Küçük, N., Macan, B., 2019.** Synthesis and characterization of graphene nanoplatelet- $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ composites. *Philosophical Magazine* 99 (21): 2736-2750
7. **Perincek, F., Hacıismailoglu, M., Sarlar, K., Hacıismailoglu, M.C., Alper, M., Kucuk, I., 2014.** Coating effect on magnetic properties of $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Mo}_3\text{W}_1$ amorphous ribbons. *Acta Physica Polonica A*, 125(2): 408–410.
8. **Sarlar, K., Civan, E., Kucuk, I., 2017.** Magnetocaloric effect and temperature-dependent magnetoresistance in Cu-doped FeCoNiBSiNb amorphous alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471(March): 169–174.
9. **Sarlar, K., Kucuk, I. 2015.** Glass forming ability and magnetic properties of $\text{Co}_{(40.2-x)}\text{Fe}_{(20.1+x)}\text{Ni}_{6.7}\text{B}_{22.7}\text{Si}_{5.3}\text{Nb}_5$ ($x=0-10$) bulk metallic glasses produced by suction casting. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374: 607–610.
10. **Sarlar, K., Kucuk, I. 2016.** Phase separation and glass forming ability of $(\text{Fe}_{0.72}\text{Mo}_{0.04}\text{B}_{0.24})_{100-x}\text{Gd}_x$ ($x =4, 8$) bulk metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 447: 198–201.
11. **Sarlar, K., Kucuk, I. 2017.** Thermal and magnetic characterisation of $(\text{Co}_{0.402}\text{Fe}_{0.201}\text{Ni}_{0.067}\text{B}_{0.227}\text{Si}_{0.053}\text{Nb}_{0.05})_{100-x}\text{Cu}_x$ bulk metallic glasses. *Philosophical Magazine*, 97 (7): 489-496.
12. **Sarlar, K., Tekgül, A., Küçük, İ., 2020.** Magnetocaloric properties in a FeNiGaMnSi High entropy alloys. *Current Applied Physics*, 20 (2020): 18-22
13. **Sarlar, K., Tekgül, A., Küçük, İ., 2019** Magnetocaloric properties of rare earth free $\text{Mn}_{27}\text{Cr}_7\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{25}\text{Si}_8$ High Entropy Alloy *IEEE Magnetic Letters* **10 (1)** 10.1109/LMAG.2019.2955667
14. **Tekgül, A., Şarlar, K., Küçük, İ., 2019.** Changes in structural, magnetic and magnetocaloric properties due to homogenization annealing in $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{19}\text{Ga}_{27}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 469(August 2018):, 183–188.

Projeler

- 1. Cangül İ.N., Küçük İ., Şarlar K., 14/07/2014 - 13/07/2016.** Temel bilimler araştırma ve geliştirme laboratuvarının kurulması, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, (ULUSAL) AYP(F)-2014/6.
- 2. Küçük İ., Küçük N., Şarlar K., 11/02/2016 - 11/02/2017.** Manyetik özellik gösteren borlu bileşik üretimi ve karakterizasyonu, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, (ULUSAL) HDP(F)-2016/9.
- 3. Küçük İ., Şarlar K., Tekgül A., Ünlü G., 2018.** Çeşitli Nadir Toprak Elementi Katkılı Tabakalı Perovskit Manganit Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Manyeteokalik Özelliklerinin İncelenmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, (ULUSAL) OUAP(F)- 2018/4.
- 4. Küçük İ., Şarlar K. 12/08/2015 - 12/08/2016.** Mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen kompozit malzemelerin nano kristalizasyonu, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, (ULUSAL) AYP(F)-2015/7.
- 5. Küçük İ., Şarlar K., 09/09/2015 - 09/09/2017.** Gaz sıkıştırılmalı soğutuculardan oldukça yüksek verime sahip çevre dostu manyetik soğutma malzemelerinin geliştirilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, (ULUSAL) KUAP(F)-2015/50.
- 6. Küçük İ., Karamangil İ., Şarlar K., 13/02/2013 - 16/02/2015.** Otomotiv elektroniği uygulamaları için hacimli metal camların geliştirilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, (ULUSAL) OUAP(F) - 2012/27.

Ödüller

Uludağın Zirvesindekiler Öğrenci Ödülleri, ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ, 2013

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler

- 1. Civan E., Şarlar K., Küçük İ., (2017).** Comparison of $Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2, 4$ and 6) and $Fe_{68-x}Gd_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2$ and 6) metallic glasses having high glass forming ability with tunable Curie temperature regarding their magnetocaloric properties. 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (Özet Bildiri/Sözlü Sunum) Saintsebastian/İspanya

2. **Hacıismailoğlu M. C., Şarlar K., Küçük İ., (2017).** Structural and magnetic properties of thermal evaporated $\text{Co}_{37.2}\text{Fe}_{23.1}\text{B}_{22.7}\text{Si}_{5.3}\text{Nb}_{5}\text{Ni}_{6.7}$ thin films. International Conference on Strongly Correlated Electron Systems Prag/Çekya
3. **Kirimli, H.E., Sarlar, K., Kucuk, N., Konuk, A.O., Duman, N., Akdeniz., M. V., Kucuk, I., (2012).** Glass Forming Ability and Magnetic Properties of $\text{Fe}_{36}\text{Ni}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_{4-x}\text{M}_x$ (M=Cu, Zr, Ti, Y, Pt) Bulk Glassy Alloys Fabricated by Suction Casting 3rd International Conference on Superconductivity and Magnetism – ICSM2012 29 April – 4 May 2012, İstanbul-TURKEY
4. **Konuk, A.O., Şarlar K., Kirimli, H.E., Küçük, N., Küçük, İ., (2011).** Effect of ti substitution for nb on glass formlmg ability, magnetic properties and thermal characteristics of fe- ni-based bulk metallic glasses produced by suction casting 28th International Physics Congress Bodrum/TURKEY
5. **Konuk, A.O., Şarlar K., Kirimli, H.E., Küçük, N., Küçük, İ., (2011).** Role of Cu in glass formation of fe-ni based bulk metallic glasses 28th International Physics Congress Bodrum/TURKEY
6. **Konuk, A.O., Şarlar K., Kirimli, H.E., Küçük, N., Küçük, İ., (2011).** Structure, thermal stability and magnetic properties of Pt-doped $\text{Fe}_{36}\text{Ni}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_{4-x}\text{Pt}_x$, (x=0, 1, 2, 3, 4) bulk metallic glasses 28th International Physics Congress Bodrum/TURKEY
7. **Maçan B., Şarlar K., Civan E., Küçük İ., (2018).** Effects of rapid solidification and annealing on magnetic properties of $\text{LaFe}_{11.38}\text{Mn}_{0.32}\text{Si}_{1.3}$ compound. 21st International Conference on Magnetism (ICM 2018), 814 (Özet Bildiri/Poster)
8. **Sarlar, K., Kucuk, N., Konuk, A.O., Duman, N., Akdeniz., M. V., Kucuk, I., (2012).** Maximum Fe Concentration in $\text{Co}_{(40.2-x)}\text{Fe}_{(20.1+x)}\text{Ni}_{6.7}\text{B}_{22.7}\text{Si}_{5.3}\text{Nb}_5$ (x=0-10) Bulk Metallic Glasses Produced by Suction Casting 3rd International Conference on Superconductivity and Magnetism – ICSM2012 29 April – 4 May 2012, İstanbul-TURKEY
9. **Sarlar, K., Kucuk, N., Konuk, A.O., Duman, N., Akdeniz., M. V., Kucuk, I., (2012).** Role of Cu in Glass Forming Ability and Soft Magnetic Properties of $(\text{Co}_{0.402}\text{Fe}_{0.201}\text{Ni}_{0.067}\text{B}_{0.227}\text{Si}_{0.053}\text{Nb}_{0.005})_{100-x}\text{Cu}_x$ Bulk Glassy Alloys 3rd International Conference on Superconductivity and Magnetism – ICSM2012 29 April – 4 May 2012, İstanbul-TURKEY
10. **Şarlar K., Civan E., Küçük N., Küçük İ. (2018).** Effect of Graphene on Magnetocaloric Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Perovskite Manganese Oxide. 21st International Conference on Magnetism (ICM 2018), 373 (Özet Bildiri/Poster)
11. **Şarlar K., Küçük I., (2017).** Magnetocaloric properties in $(\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Gd}_{0.33})_{50}(\text{M}_{0.33}\text{Si}_{0.33}\text{Cr}_{0.33})_{50}$ M= (La, Tb) high entropy alloys. International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, SCES 2017 (Özet Bildiri/Poster) Prag/Çekya

12. **Şarlar K., Küçük İ., (2017).** Effect of milling time on microstructure magnetic properties and magnetocaloric effect of FeCoNiLaSi high entropy alloys produced by mechanical alloying. 24TH International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (Özet Bildiri/Poster) Saintsebastian/İspanya

13. **Şarlar K., Kirişli, H.E., Küçük, İ., (2012).** Effect of MC-800 Liquid Asphalt on the Mechanical and and Magnetic Properties of Fe₃₆Ni₃₆B_{19.2}Si_{4.8}Nb_{4-x}M_x (M=Cu, Zr, Ti, Y, Pt) Bulk Glassy Alloys Fabricated by Suction Casting 29th International Physical Congress Bodrum TÜRKİYE

14. **Şarlar, K., Küçük, İ., (2013).** Magnetic properties and glass forming ability of (Fe₇₂Mo₄B₂₄)_{100-x}Gd_x (x=4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) 20th International Symposium on Metastable Amorphous and Nanostructured Torino/İtalya

15. **Şarlar, K., Küçük, İ., (2013).** Effect of Fe concentration ratio in Co_(40.2-x)Fe_(20.1+x)Ni_{6.7}B_{22.7}Si_{5.3}Nb₅ (x=0-10) bulk metallic glasses produced by suction casting 20th International Symposium on Metastable Amorphous and Nanostructured Torino/İtalya

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

Civan, E., SARLAR, K., Küçük, İ., (2017). FeCoNiBSiNbCu camsi seritlerde manyetokalorik etki, manyetik direnç ve uygulamaları. UHAT-2017 / IV. Ulusal Havacılık Teknolojisi ve Uygulamaları Kongresi (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)

Hakemlikler

Journal of Non-Crystalline Solids, Journal of Applied Physics.