



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VAKUMLA DÖKÜM YÖNTEMİYLE ÜRETİLMİŞ $Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$ HACİMLİ
METALİK CAM ALAŞIMININ MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNE Cr, Gd
VE Cu ELEMENTLERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Ersin CİVAN

Prof. Dr. İlker KÜÇÜK
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2018

TEZ ONAYI

Ersin CİVAN tarafından hazırlanan “Vakumla Döküm Yöntemiyle Üretilmiş $Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$ Hacimli Metalik Cam Alaşımının Manyetokalorik Özelliklerine Cr, Gd ve Cu Elementlerinin Etkisinin İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. İlker KÜÇÜK

Başkan : Prof. Dr. İ. Naci CANGÜL
Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,
Matematik Anabilim Dalı

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

Üye : Prof. Dr. Vildan BİLGİN
Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Mürşide HACIİSMAİLOĞLU
Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Kadir ERTÜRK
Namık Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Prof. Dr. Ali BAYRAM
Enstitü Müdürü

4.../1.../2018

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 yararlanılması 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.

03.10.2018

E. Civan
Ersin CİVAN

ÖZET

Doktora Tezi

VAKUMLA DÖKÜM YÖNTEMİYLE ÜRETİLMİŞ $Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$ HACİMLİ METALİK CAM ALAŞIMININ MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNE Cr, Gd VE Cu ELEMENTLERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Ersin CİVAN

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İlker KÜÇÜK

Bu çalışmanın amacı vakumla döküm yöntemi ile hazırlanmış $Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$ hacimli metalik cam alaşımının termal, yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin incelenerek temel alaşıma Cr, Gd ve Cu eklenmesinin bu özelliklere olan etkisinin incelenmesi ve manyetik soğutma teknolojilerinde kullanılabilir bir malzeme üretilmesidir. Bu kapsamda yapısal değerlendirmeler X-Işını Kırınımı (XRD), termal özellikler Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ölçümleriyle, manyetik ve manyetokalorik özellikler ise Titreşken Örnek Manyetometresi (VSM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Cr ve Gd elementlerinin örneklerin Curie sıcaklığı (T_C) ve camlaşma yeteneği üzerine olan etkisi de araştırılmıştır. Vakumla döküm yöntemi ile $Fe_{68-x}M_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($M = Cr$ ve Gd ; $x = 0 - 8$) hacimli metalik camlar ~ 3 mm kritik çapa kadar üretilmiş ve en iyi camlaşma yeteneği $Fe_{62}Cr_6Tb_5B_{23}Nb_4$ hacimli metalik camı için bulunmuştur. Alaşıma Fe yerine kısmen Cr ve Gd ilave edilmesiyle T_C oldukça geniş sıcaklık aralığında etkin bir şekilde değiştirilebilmiştir. Ancak, manyetokalorik özelliklerin göstergesi olan maksimum manyetik entropi değişimi (ΔS_M)^{maks} ve soğutma kapasitesi (RC) değerleri temel alaşımda ($Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$) elde edilen değerlere göre neredeyse % 50 azalmıştır. Curie sıcaklığı oda sıcaklığına yakın elde edilen $Fe_{62}Cr_6Tb_5B_{23}Nb_4$ alaşımının azalan manyetokalorik özelliklerini geliştirmek için $Fe_{62}Cr_6Tb_5B_{23}Nb_4$ alaşımına az miktarda Cu eklenmesiyle elde edilen $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0,75$ ve 1) örneklerinin camlaşma yeteneği ve Curie sıcaklığı anlamlı bir şekilde değiştirilmeksizin manyetokalorik özellikler etkin bir şekilde geliştirilebilmiştir. Bu çalışmada alaşıma % 1 Cu eklenmesiyle $Fe_{62}Cr_6Tb_5B_{23}Nb_4$ metalik camı için soğutma kapasitesi ve maksimum manyetik entropi değişimi yaklaşık % 50 artırılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, başarılı bir şekilde üretilen Fe-tabanlı $Fe_{62}Cr_6Tb_5B_{23}Nb_4$ ve $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y=0,75$ ve 1) metalik camlarının oda sıcaklığı yakınlarında umut vaat eden manyetik soğutma malzemesi adayı olarak göz önüne alınabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Metalik camlar, manyetokalorik etki, manyetik entropi değişimi, camlaşma yeteneği, soğutma kapasitesi, Curie sıcaklığı

2018, xiv+127 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF EFFECT OF Cr, Gd AND Cu ELEMENTS ON MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF $\text{Fe}_{68}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ BULK METALLIC GLASS ALLOY FABRICATED BY SUCTION CASTING METHOD

Ersin CİVAN

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

Supervisor: Prof. Dr. İlker KÜÇÜK

The purpose of this research is to study thermal, structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Fe}_{68}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ bulk metallic glass (BMG) prepared by suction casting and to investigate the effect of Cr, Gd and Cu addition on these properties in order to produce refrigerant materials which can be used in refrigeration technologies. In this content, structural analysis was performed by X-Ray Diffraction (XRD), thermal analysis was performed by Differential Scanning Calorimetry (DSC), magnetic and magnetocaloric properties were examined by Vibrational Sample Magnetometer (VSM). In addition, the impacts of adding Cr and Gd on the Curie temperature (T_C) and glass-forming ability (GFA) of the samples were also studied. For $\text{Fe}_{68-x}\text{M}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}$ and Gd ; $x = 0 - 8$) BMGs, with critical diameters up to ~ 3 mm could be produced by suction casting and the best GFA was found for $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$. By exchanging Cr and Gd with Fe partially, T_C could effectively be adjusted in a quite broad temperature interval. However, maximum magnetic entropy change $(\Delta S_M)^{max}$ and refrigeration capacity (RC), which are indicator for magnetocaloric properties, decreased almost half of the values obtained for base alloy ($\text{Fe}_{68}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$). In order to enhance decreased magnetocaloric properties of $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ for which Curie temperature was observed near to the room temperature, $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0,75$ and 1) metallic glasses were prepared by small addition of Cu to $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ alloy by which magnetocaloric properties were effectively developed without changing T_C and GFA significantly. In this study by adding 1 % Cu to the total composition of $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ BMG, RC and $(\Delta S_M)^{max}$ values could be increased almost 50 % with respect to values obtained for $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ BMG, These findings show that the successful synthesis of the Fe-based $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ and $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0,75$ and 1) BMGs can be considered as promising candidates as magnetic refrigerant materials near to the room temperature.

Key Words: Metallic glasses, magnetocaloric effect, magnetic entropy change, glass-forming ability, refrigeration capacity, Curie temperature

2018, xiv+127 pages.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını gerçekleştirmemi sağlayan ve tez çalışmalarım sırasında gösterdiği büyük ilgi ve yardımlarından dolayı danışmanım Sayın Prof. Dr. İlker KÜÇÜK'e, tez çalışmalarım süresince her konuda yardımcı olan ve çalışmalarımın destek olan Sayın Araş. Gör. Kağan ŞARLAR'a, birlikte çalışırken vermiş olduğu destekten ve yardımlarından dolayı çalışma arkadaşım Abdulhamit ADAM'a, doktora çalışmasında beni her konuda destekleyen arkadaşım Sayın Dr.Hv.Öğ.Alb. Anıl Hüseyin ERGÖNÜL'e, çalışmalarım süresince bana destek olan ve katlanan dostlarıma, bana karşı göstermiş oldukları sabır, iyi niyet ve dostluktan dolayı, son olarak hayatımı daha da anlamlı kılan, beraberliğimiz boyunca beni her zaman destekleyen güvenen, eğitimime devam etmem için beni cesaretlendiren ve bugünkü bulunduğum noktaya gelmemi sağlayan sevgili eşim Sevda CİVAN'a ve canım kızım Semranur CİVAN'a

Çok teşekkür ederim...



Ersin CİVAN

03/01/2018

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE GENEL BİLGİLER.....	7
2.1. Metalik Cam Kavramı.....	7
2.2. Metalik Camların Özellikleri ve Gelişimi.....	7
2.3. Amorf Malzemelerin Yapısı.....	9
2.4. Metalik Cam Oluşumu.....	11
2.5. Camlaşma Yeteneği.....	13
2.6. Metalik Camların Manyetik Özellikleri.....	14
2.7. Manyetik Metal Camların Sınıflandırılması ve Uygulama Alanları.....	17
2.8. Manyetokalorik Etki ve Termodinamik ile İlişkisi.....	18
2.8.1. Genel termodinamik yaklaşım.....	18
2.8.2. İkinci derece manyetik faz geçişleri ve normal manyetokalorik etki.....	22
2.8.3. Manyetik malzemelerin istatistiksel ve ortalama alan modeli.....	24
2.8.4. Entropi, entropi değişimi ve manyetokalorik etki.....	29
2.8.5 Birinci derece faz geçişlerinde manyetokalorik etki.....	41
2.8.6 Güç kanunu.....	45
2.9. Manyetokalorik Malzemelerin Sınıflandırılması ve Değerlendirme Ölçütleri.....	47
2.10. Manyetokalorik Etkinin Ölçülmesi.....	51
2.10.1. Doğrudan ölçümler.....	51
2.10.2. Dolaylı ölçümler.....	52
2.10.3. Dinamik manyetokalorik etki.....	53
2.11. Manyetik Soğutma Teknolojilerindeki Gelişmeler.....	54

	Sayfa
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	67
3.1. Çalışılacak Örneğin ve Örnek Kompozisyonunun Belirlenmesi.....	67
3.2. Örnek Üretimi.....	69
3.3. Ölçüm Sistemleri.....	74
3.3.1. X-Işını kırınımı (XRD).....	74
3.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	77
3.3.2.1. DSC eğrisi.....	77
3.3.2.2. Hal geçişlerinin tespiti.....	77
3.3.2.3. DSC eğrisinin özellikleri.....	79
3.3.3. Titreşken örnek manyetometresi (VSM).....	80
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	83
5. SONUÇ.....	116
KAYNAKLAR.....	118
ÖZGEÇMİŞ.....	126

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
ΔT_{ad}	Adyabatik Sıcaklık Artışı
A	Alan
ΔH^{amor}	Amorf Fazların Oluşum Entalpisi
t_{maks}	Amorf Yapıda Üretilebilecek En Fazla Kalınlık
M_{sp}	Anlık Mıknatıslanma
B_r	Artık Manyetik Akı Yoğunluğu
M_r	Artık Mıknatıslanma
\hat{M}_j	Atom Manyetik Moment Operatörü
g_j	Atomun g -faktörü
M_j	Atomun Manyetik Momenti
N_A	Avogadro sayısı
p	Basınç
k_B	Boltzmann Sabiti
μ_0	Boşluğun Manyetik Geçirgenliği
$B_j(x)$	Brillion Fonksiyonu
T_g	Cam Geçiş Sıcaklığı
ΔT_x	Cam Geçiş Sıcaklığı İle Kristalleşme Sıcaklığı Arasındaki Sıcaklık Farkı
C_J	Curie Sabiti
T_C	Curie Sıcaklığı
λ	Dalga Boyu
T_D	Debye Sıcaklığı
I_{ex}	Değişim Integrali
w	Değişim İntegraline İlişkin Moleküler Alan Katsayısı
M_S	Doyum Mıknatıslanması
ε	Elektromotor Kuvveti
a_e	Elektronik Isı Sığası Katsayısı
Z	En Yakın Komşu Manyetik İyonların Sayısı
S	Entropi

Simgeler	Açıklama
S_e	Entropiye Elektronik Katkı
T_m	Erime Sıcaklığı
R	Gaz Sabiti
θ	Gelen ve Yansıyan Işığın Düzlemle Yaptığı Açık
G	Gibbs Serbest Enerjisi
V	Hacim
α_T	Hacimsel Isıl Genleşme Katsayısı
ΔH	Hal Değişimi Entalpisi
C_e	Isı Sığasına Elektronik Katkı
C_M	Isı Sığasına Manyetik Katkı
C_l	Isı Sığasına Örgü Katkısı
U	İç Enerji
T_{rg}	İndirgenmiş Cam Geçiş Sıcaklığı
p_e	İyon Başına Etkin Moment
J_i	İyonun Toplam Açısal Momentum Operatörü
\vec{n}	İyonun Toplam Manyetik Momentinin Oryantasyonunu Belirleyen Birim Vektör
K	Kalorimetrik Sabit
$\Delta H_{karışım}$	Karışım Entalpisi
T_x	Kristalleşme Sıcaklığı
R_c	Kritik Soğutma Hızı
n_a	Madde İçerisinde Molekül Başına Atom Sayısı
T_{maks}	Maksimum Manyetik Entropi Değişiminin Gerçekleştiği Sıcaklık
δT_{FWHM}	Maksimumun Yarısına Karşılık Gelen Sıcaklık Farkı
ϕ	Manyetik Akı
H	Manyetik Alan
\vec{H}	Manyetik Alan Vektörü
B	Manyetik Akı Yoğunluğu
S_M	Manyetik Entropi
ΔS_M	Manyetik Entropi Değişimi

Simgeler	Açıklama
C'_H	Manyetik Isı Kapasitesi
m	Manyetik Moment
γ	Manyetoesneklik Etkileşim
q	Mol Başına Manyetik İyon Sayısı
H_m	Moleküler Alan
T	Mutlak Sıcaklık
k	Orantı Katsayısı
μ	Ortamanın Manyetik Geçirgenliği
S_l	Örgü Entropisi
c_p	Özısı
d	Paralel Örgü Düzlemlerinin Arasındaki Uzaklık
$C_{H,p}$	Sabit Manyetik Alan ve Basınç Altında Isı Sığası
F	Serbest Enerji
H_c	Sıfırlayıcı Alan
T_l	Sıvılaşma Sıcaklığı
\hat{H}	Sistemin Hamiltonyanı
E_n	Sistemin Özdeğeri
δQ	Sistemin Sıcaklığını ΔT Kadar Değiştirmek İçin Gerekli Isı Miktarı
ΔT_x	Süpersoğutulmuş Sıvı Bölgesi
α ve β	Termodinamik Katsayılar
Φ	Termodinamik Potansiyel
J	Toplam Açısal Momentum Kuantum Sayısı
S	Toplam Entropi
C_H	Toplam Isı Sığası
n	Yansıma Mertebesi

Kısaltmalar

Kısaltmalar	Açıklama
FOPT	Birinci Dereceden Manyetik Faz Geçişi Yapan Malzemeler
GFA	Camlaşma Yeteneği

Kısaltmalar	Açıklama
HITPERM	Co-Fe-Nb-Si-B İçeren Metalik Camlar
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
FINEMET	Fe-Cu-Nb-Si-B İçeren Metalik Camlar
NANOPERM	Fe-Nb-Zr-B-Cu İçeren Metalik Camlar
BMG	Hacimli Metalik Cam
HCFC	Hidrokloroflorokarbon
SOPT	İkinci Dereceden Manyetik Faz Geçişi Yapan Malzemeler
CFC	Kloroflorokarbon
MS	Manyetik Soğutma
MKE	Manyetokalorik Etki
RC	Soğutma Kapasitesi
COP	Soğutma Performans Katsayısı
VSM	Titreşken Örnek Manyetometresi
XRD	X-Işını Kırınımı
TTT	Zaman-Sıcaklık-Geçiş

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Metalin camların (a) ve kristal malzemelerin (b) atom dizilimlerinin şematik gösterimi	10
Şekil 2.2.	Cam (a) ve kristal (b) yapıların atomik boyuttaki dizilimleri	10
Şekil 2.3.	Eriyik haldeki alaşımlar için TTT (Zaman-Sıcaklık-Geçiş) diyagramı	14
Şekil 2.4.	Histeresis eğrisi ve bazı manyetik özellikler	16
Şekil 2.5.	Ferromanyetik malzemelerde manyetik entropinin (S_M) H_1 ve H_2 gibi ($H_2 > H_1$) iki farklı manyetik alan için sıcaklığa bağlılığı	34
Şekil 2.6	ErAgGa alaşımının ısı sığasının sıcaklığa karşı değişimi grafiği	38
Şekil 2.7.	ErAgGa alaşımının manyetik entropi değişimi-sıcaklık grafiği	38
Şekil 2.8.	Manyetik alanın sıfır ve sıfırdan farklı olduğu durumlarda basit bir ferromagnet için toplam entropinin sıcaklığa bağlılığı	39
Şekil 2.9.	Birinci dereceden geçişin yakınlarında H_1 ve H_2 manyetik alanlarında bir manyetik malzemenin sıcaklığa bağlı entropi değişimi grafiği	42
Şekil 3.1.	Saf alaşım elementlerinin yerleştirildiği bakır pota	71
Şekil 3.2.	Saf elementlerin eriyik hale geldiği vakum odası	71
Şekil 3.3.	Arkla Eritme Cihazı	72
Şekil 3.4.	Hacimsel örnekler	73
Şekil 3.5.	Vakumla Döküm Sistemi	73
Şekil 3.6.	Konik şekilli kullanılan kalıp	74
Şekil 3.7.	Kristal yapılı bir örnekte X-Işını kırınımı	74
Şekil 3.8.	Amorf yapılı bir örnekte X-Işını kırınımı	75
Şekil 3.9.	X-Işını kırınımının şematik gösterimi	75
Şekil 3.10.	X-Işını kırınımı	76
Şekil 3.11.	Örnek DSC eğrisi	79
Şekil 3.12.	Titreşken Örnek Manyetometresi (VSM)	81
Şekil.3.13.	VSM Bobinleri	82
Şekil 4.1.	$Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) metalik camları için XRD desenleri	83
Şekil 4.2.	$Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) metalik camların DSC ısıtma eğrileri	84
Şekil 4.3.	$Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camların oda sıcaklığındaki iki yönlü $M-H$ ölçümleri	85

	Sayfa	
Şekil 4.4.	0,01 T manyetik alan altında $Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$ hacimli metalik camının sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri	86
Şekil 4.5.	$Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$ hacimli metalik camı için dM/dT - sıcaklık grafiği	86
Şekil 4.6.	290-700 K aralığında $Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$ hacimli metalik camı için elde edilen $M-H$ eğrileri	87
Şekil 4.7.	0-2 T manyetik alan değişimi altında $Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$ hacimli metalik camı için elde edilen sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimi ($-\Delta S_M$)	88
Şekil 4.8.	0,01 T manyetik alan altında $Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camının 100-700 K aralığında sıcaklık taraması ölçümleri	89
Şekil 4.9.	$Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camlarının dM/dT grafiklerine karşılık sıcaklık grafikleri	90
Şekil 4.10.	310-650 K aralığında $Fe_{66}Cr_2Tb_5B_{23}Nb_4$ için $M-H$ eğrileri	91
Şekil 4.11.	310-450 K aralığında $Fe_{64}Cr_4Tb_5B_{23}Nb_4$ için $M-H$ eğrileri	91
Şekil 4.12.	220-400 K aralığında $Fe_{62}Cr_6Tb_5B_{23}Nb_4$ için $M-H$ eğrileri	92
Şekil 4.13.	180-400 K aralığında $Fe_{60}Cr_8Tb_5B_{23}Nb_4$ için $M-H$ eğrileri	92
Şekil 4.14.	0-2 T manyetik alan altında $Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camlar için $M-H$ eğrileri kullanılarak elde edilen manyetik entropi değişiminin ($-\Delta S_M$) sıcaklığa bağlılığı	93
Şekil 4.15.	Fe yerine ikame edilen Cr miktarının Curie sıcaklığına etkisi	94
Şekil 4.16.	Fe yerine ikame edilen Cr miktarının maksimum manyetik entropi değişimine etkisi	95
Şekil 4.17.	Maksimum manyetik entropi değişimi ile doyma mıknatıslanması değerleri arasındaki ilişki	95
Şekil 4.18.	Hazırlanan $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0,75$ ve 1) serisi metalik camların XRD ölçümleri	97
Şekil 4.19.	Hazırlanan $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0,75$ ve 1) serisi metalik camların DSC ölçümleri	97
Şekil 4.20.	100-550 K aralığında $\mu_0H = 0,01$ T sabit manyetik alan altında $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0,75$ ve 1) serisi metalik camlara ait sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ($M-T$) eğrileri	98
Şekil 4.21	0,01 T sabit manyetik alan altında, 290-420 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri vasıtasıyla $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) serisi metalik camlar için hesaplanıp çizilen dM/dT değerlerine karşılık sıcaklık grafiği	99

	Sayfa	
Şekil 4.22.	Oda sıcaklığında $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) serisi metalik camlara ait manyetik histerisis eğrileri	100
Şekil 4.23.	$(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{99,25}\text{Cu}_{0,75}$ metalik camına ait 220-420 K aralığında 20 K aralıklar ile sıcaklık sabit tutularak elde edilen $M-H$ eğrileri	100
Şekil 4.24.	$(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{99}\text{Cu}_1$ metalik camına ait 240-440 K aralığında 20 K aralıklar ile sıcaklık sabit tutularak elde edilen $M-H$ eğrileri	101
Şekil 4.25.	$(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) serisi metalik camlara ait manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlı değişimi	101
Şekil 4.26.	$\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camları için deneysel ve fit edilmiş veriler kullanılarak elde edilen $(-\Delta S_M)$ değerlerine karşılık H^m grafiği	103
Şekil 4.27.	$(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) hacimli metalik camları için deneysel ve fit edilmiş veriler kullanılarak elde edilen $(-\Delta S_M)$ değerlerine karşılık H^m grafiği	104
Şekil 4.28a.	$\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x=2$ ve 6) metalik camları için elde edilen XRD ölçümleri	105
Şekil 4.28b.	$\text{Fe}_{53}\text{Gd}_{15}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ metalik camı için elde edilen XRD ölçümleri	106
Şekil 4.29.	$\text{Fe}_{66}\text{Gd}_2\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ metalik camı için elde edilen DSC ölçümleri	106
Şekil 4.30.	$\text{Fe}_{62}\text{Gd}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ metalik camı için elde edilen DSC ölçümleri	107
Şekil 4.31.	0,01 T manyetik alan altında $\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2$ ve 6) 300-650 K aralığında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlılığı	108
Şekil 4.32.	0,01 T sabit manyetik alan altında, 300-550 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri vasıtasıyla $\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x=2$ ve 6) için hesaplanıp çizilen dM/dT değerlerine karşılık sıcaklık grafiği	109
Şekil 4.33.	$\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2$ ve 6) metalik camları için oda sıcaklığındaki manyetik histerisis eğrileri	109
Şekil 4.34.	$\text{Fe}_{66}\text{Gd}_2\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ metalik camı için elde edilen $M-H$ eğrileri	110
Şekil 4.35.	$\text{Fe}_{62}\text{Gd}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ metalik camı için elde edilen $M-H$ eğrileri	110
Şekil 4.36.	$\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2$ ve 6) serisi numuneler için 0-2 T manyetik alan altında manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlı değişimi grafikleri	111

	Sayfa
Şekil 4.37. $Fe_{68-x}M_xTb_5B_{23}Nb_4$ (M=Cr ve Gd; x=0, 2, 4 ve 6) serisi metalik camlar ile ilgili 220-650 K aralığında 0-2 T manyetik alan altında manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlı değişimi	112
Şekil 4.38. Cr ve Gd ilavesinin Curie sıcaklığına (T_C) etkisi	112
Şekil 4.39. Cr ve Gd ilavesinin maksimum manyetik entropi değişimine (ΔS_M^{maks}) etkisi	113
Şekil 4.40. Maksimum manyetik entropi değişiminin ($-\Delta S_M^{maks}$) doyum mıknatıslanması (M_S) üzerine etkisi	113
Şekil 4.41. $Fe_{68-x}Gd_xTb_5B_{23}Nb_4$ (x=2 ve 6) serisi metalik camlar için deneysel ve fit edilmiş veriler kullanılarak elde edilen ($-\Delta S_M$) değerlerine karşılık H^n grafiği	114

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa	
Çizelge 2.1.	Soğutma teknolojilerindeki gelişmeler	56
Çizelge 3.1.	Çalışmada kullanılan elementlerin birbirleri ile karışım entalpileri ($\Delta H_{karışım}$ (kJ/mol))	69
Çizelge 4.1.	$Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x= 0, 2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camlar için maksimum manyetik entropi değişimi ve bunun gerçekleştiği sıcaklık ile RC değerleri	93
Çizelge 4.2.	$(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) hacimli metalik camları için curie sıcaklıkları, maksimum manyetik entropi değişimi ve bunun gerçekleştiği sıcaklık ile RC değerleri	102
Çizelge 4.3.	$Fe_{68-x}Gd_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2$ ve 6) numuneler için maksimum manyetik entropi değişimi, bunun gerçekleştiği sıcaklık ve RC değerleri	111
Çizelge 4.4.	Fe tabanlı literatürde tespit edilen çalışmalar ile çalışılan $Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$), $Fe_{68-x}Gd_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 2, 6$) ve $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0,75$ ve 1) metalik camlarının $0-1,5$ T ve $0-2$ T manyetik alan aralığında elde edilen T_C , $(-\Delta S_M)^{maks}$ ve RC sonuçları	115

1. GİRİŞ

Günümüz toplumlarının temel ihtiyaçlarından birisi olan soğutma teknolojisi, günümüzde gaz sıkıştırılmalı cihazlarla yapılmaktadır. Gaz sıkıştırılmalı teknolojilerde kullanılan temel bileşiklerden olan kloroflorokarbon (CFC) ve hidrokloroflorokarbon (HCFC) ozon tabakasının incelmesine neden olmakta ve dolayısıyla çevreye önemli zararlar vermektedir.

Dünyadaki tüm enerji kullanımının % 20'si soğutma ve iklimlendirme amacıyla kullanılmaktadır (Kitanovski ve ark. 2015). Enerji tüketim oranları ülkeden ülkeye değişmekle birlikte Amerika Birleşik Devletlerinde 2005 verilerine göre evlerde harcanan toplam enerjinin % 50'si sıcaklık kontrolüne (ısıtma, soğutma) harcanmaktadır. Ticari işletmelerde ise bu oran 2003 verilerine göre % 57'yi bulmaktadır (Franco ve ark. 2012). Bu çerçevede, çevreye zararlı gazların kullanılmasının neden olduğu küresel ısınmanın yol açtığı çevre felaketleri ve son yıllarda küresel enerji tüketiminin giderek artması nedeniyle enerjinin verimli kullanılması konusu bütün ülkelerin gündeminde olmuş, buna yönelik yasal düzenlemeler yapılmış ve araştırmalar teşvik edilmiştir. Manyetik soğutucu prototiplerinde ideal Carnott çevriminin verimi % 60 iken en iyi geleneksel buhar sıkıştırılmalı soğutucularda aynı verim ancak % 40 olarak elde edilmiştir (Franco ve ark. 2012). Dolayısıyla manyetik soğutucuların verimi gaz sıkıştırılmalı soğutuculara göre çok daha yüksektir. Manyetik soğutucularda ozon tabakasına zarar veren gazlar kullanılmaz, daha az hareketli parçalara sahiptir ve çalışma frekansları düşüktür. Bu sayede bakım masrafları daha azdır ve dolayısıyla daha uzun kullanım süresine sahiptir. Ayrıca, belirtilen bu özelliklerin yanı sıra kolay ısı değiş-tokuşuna sahip olması, küçük olması ve gürültüsüz çalışması gibi özelliklerinden dolayı, manyetik soğutma (MS) teknolojisi geleceğe yönelik umut vaat etmektedir. Bu durum manyetokalorik etkiye (MKE) olan ilgiyi artırmıştır.

Manyetokalorik etki, uygulanan manyetik alanın değişmesi ile bir miktarda adyabatik sıcaklık değişimi anlamına gelmektedir. Adyabatik koşullar altında, manyetik alan değişimi ile iç enerji değişimi gerçekleşir ve bu sonuç malzemede ısınma ya da soğumaya neden olur.

Manyetik soğutmanın gerçekleşebilmesi için, ferromanyetik ya da paramanyetik malzemenin manyetokalorik etki göstermesi ve bu etkinin ısı transfer akışkanı yardımıyla bulunduğu ortamdan ısı alışverişine olanak sağlaması gerekir. Manyetokalorik etki özelliği taşıyan bir malzeme, manyetik alan uygulandığında manyetik momentlerinin uygulanan manyetik alana yönelmesinden dolayı ısınma, manyetik alan kaldırıldığında ise manyetik momentlerinin diziliminin eski haline dönmesinden dolayı soğuma eğilimi gösterir. Manyetokalorik etkinin açıklanmasında entropi kavramı kullanılmaktadır. Spin sistemi göz önüne alındığında, malzemelerin manyetik düzen sıcaklığı yakınında paramanyetik ya da ferromanyetik olduğu görülür. Böylesi bir sistemin entropisi, manyetik düzen ile ilgili entropi ve sistemin sıcaklığıyla ilişkili entropinin toplamı olarak ele alınır. Dışarıdan manyetik alan uygulanması ile düzensiz durumdaki manyetik momentler manyetik alana paralel olacak şekilde dizilerek bir düzene girerler ve bunun sonucu olarak manyetik sisteme ilişkin manyetik entropi azalır. Eğer malzemenin etrafı ile ısı değişiminin olmadığı adyabatik koşullar sağlanırsa bir manyetik alan uygulandığında, sistemin toplam entropisinin sabit tutulabilmesi için manyetik entropideki azalma örgü entropisindeki artışla dengelenir. Bunun sonucunda manyetokalorik malzemenin sıcaklığı artar. Bu aşamada manyetokalorik malzemenin soğutulması maksadıyla bir ısı transfer sıvısı (oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda su kullanılabilir) kullanılarak malzeme tekrar başlangıç sıcaklığına getirilir. Sonrasında demanyetizasyon olarak da isimlendirilen ve bahsedilen sürecin tam tersi olan manyetik alanın uzaklaştırılmasının adyabatik olarak gerçekleşmesi ile malzemenin manyetik entropisi artar. Bunun sonucunda örgü entropisi azalır ve örgü entropisindeki azalma da sıcaklığın düşmesine neden olur. Her defasında ısı transfer sıvısının manyetik malzeme üzerinden geçirilmesiyle ısı ortamdan uzaklaştırılır ve bunun sonucunda manyetik sistemin soğuması sağlanmış olur. Dört adımda gerçekleşen bu sürecin uygulanması ile manyetik soğutucuların yapılabilmesi söz konusu olmuştur. Bu şekilde oluşan sıcaklık değişimleri manyetokalorik etkinin temelini oluşturur.

Manyetokalorik etki ilk olarak Alman fizikçi Warburg (1881) tarafından keşfedilmiştir. Warburg (1881), demiri manyetik alan içine koyduğunda mK mertebesinde ısındığını, manyetik alandan çıkarıldığında ise eski sıcaklığına tekrar soğuduğunu ortaya koymuştur. Langevin (1905) ilk olarak, paramanyetik mıknatıslanmadaki değişimin genel olarak tersinir sıcaklık değişimine neden olduğunu göstermiştir. Debye (1926) ve Giauque

(1927), adyabatik demagnetizasyon yardımıyla paramanyetik tuzu manyetik alan içerisinde kullanarak aşırı düşük sıcaklıklara ulaşabilen manyetokalorik etki çalışmaları yapmışlardır. Manyetik soğutma ile ilgili ilk deney ise Giaque ve Macdougall (1933) tarafından yapılmış, kullanılan teknoloji ile 1 K'nin altındaki sıcaklık değerlerine kadar soğutma elde edilmiştir. Manyetokalorik malzemelerin araştırılması, 1970'li yılların ortalarında önem kazanmış olup; Brown (1976) tarafından soğutucu olarak Gd ve ısı transfer sıvısı olarak alkol-su karışımı kullanılarak yapılan deneyler sonucu, ilk oda sıcaklığına yakın (Su soğutmalı 7 T'lık elektromıknatis kullanılarak 47 K değerinde maksimum adyabatik sıcaklık değişimi elde edilmiştir.) manyetik soğutma sistemi oluşturulmuştur. Barclay ve Steyert (1982), literatürde AMR olarak bilinen manyetik soğutucu sistemi geliştirmiş ve bu çalışma ile modern soğutma konusunda ilk kez patent almışlardır. 1990 yılında ABD Maryland eyaletinde bulunan ABD donanmasına ait David Taylor Araştırma Merkezinde, Gd-Tb karışımından oluşan tabakalı rejeneratör kullanılarak oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda manyetik soğutmaya yönelik bazı deneyler yapmışlar ve 0-7 T manyetik alan altında 50 K değerinde maksimum adyabatik sıcaklık değişimi elde etmişlerdir. 1998 yılında, Iowa'da bulunan Ames Laboratuvarı ve Havacılık-Uzay Kurumu tarafından ortak bir çalışmayla başka bir manyetik soğutma sistemi ile 5 T'lık manyetik alan sağlayabilen bir mıknatis kullanılarak, oda sıcaklığında maksimum adyabatik sıcaklık değişimi 12 K değerine, soğutma performans katsayısı (COP) 6.6 ve soğutma kapasitesi 550 W'a ulaşan sonuçlar elde edilmiştir (Zimm ve ark. 1998). Sonrasında, 2001 yılında 1,5 T'lık bir mıknatis kullanılarak 50 W'lık bir soğutma gücü ile 25 K değerinde maksimum adyabatik sıcaklık değişimi elde edilmiştir (Zimm ve ark. 2006). 2007 yılında ise dönen iki adet 1,5 T'lık mıknatisle 840 W değerinde bir soğutma gücü ile 19 K değerinde maksimum adyabatik sıcaklık değişimi elde edilmiştir (Russek ve ark. 2010). Yapılan bu çalışmalar, manyetik soğutmada kullanılan pahalı ve kontrolü zor elektromıknatis ve süperiletkenin kullanımının gerekli olmadığını kanıtlanmıştır. Bu durum, manyetik soğutmanın ev ve ticari uygulamalara olan uygunluğunu da ortaya koymaktadır (Tishin ve Spichkin 2003).

MKE'yi kullanılarak manyetik soğutucuların imal edilmesi mümkündür. Bu soğutma sistemlerinde gaz yerine manyetik malzemeler kullanılmasının yanında gazdaki sıkıştırma/genleştirme mantığı yerine manyetizasyon/demanyetizasyon uygulaması ile aynı sonuç elde edilir. Herhangi bir soğutma işleminin gerçekleştirilmesi için entropinin

sıcaklığa ve bazı dış parametrelere bağlı olduğu bir sistemin olması gerekmektedir. Gaz ile gerçekleştirilen soğutma sistemlerinde bu dış parametre basınç olurken manyetik malzemelerin kullanıldığı soğutma sistemlerinde bu dış parametre manyetik alan olmaktadır.

MKE özellik gösteren malzemelerin düşük basınçta çalışmalarından dolayı, MS teknolojisi gıda koruma (275 K), dondurulmuş gıda zinciri (250-265 K), ev ve araç iklimlendirmesi (285-325 K), gaz sıvılaştırma teknolojisi (20-300 K), zirai soğutma (290-320 K), endüstriyel soğutma (300-470 K), atık ayıklama işlemleri (70-370 K) ve savunma sanayii (250-350 K), vb. gibi birçok sivil ve askeri uygulama alanına sahiptir. Bundan dolayı, alternatif soğutma teknolojileri ve bu teknolojilerde kullanılacak ileri malzemelerin geliştirilmesi üzerine son yıllarda dünya çapında farklı araştırma grupları tarafından yoğun araştırmalar yapılmakta ve farklı özelliklerde manyetik soğutucular geliştirmeye çalışılmaktadır. Araştırmacılar çalışmalarında gerçek anlamda geleneksel soğutma sistemi yerine geçebilecek özelliklere sahip farklı manyetik soğutucular üretip bunları test ederek teknolojik olarak kullanılabilirliğini sağlama gayretindedirler.

MKE'nin manyetik soğutma amacıyla kullanımının dışında başka muhtemel uygulama alanlarında kullanımı da söz konusudur. Örneğin, termo manyetik faz geçişlerinden dolayı enerji hasadı (Ujihara ve ark. 2007) ile mikro akışkan pompaların (Love ve ark. 2004) ve diğer termomanyetik jeneratörlerin geliştirilmesi (Palmy 2006) sağlanmıştır. Ayrıca yakın zamanda, diyamanyetik malzemelerin değişen MKE'sinin yüksek hassasiyetli manyetik alan sensörü yapımında kullanılması (Reis 2011) ve tıpta kanserli hücrelerin değişken manyetik alan kullanılarak ısıtılması suretiyle tedavi edilmesi de teklif edilmiştir (Tishin 2006, Tishin ve ark. 2009).

Oda sıcaklığı yakınında ve üzerinde manyetokalorik etkiye ilişkin araştırmalar 1950'li yıllardan sonra gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Klement ve ark. (1960) tarafından, amorf $Au_{75}Si_{25}$ bileşiğinin 1960'larda ilk kez sentezlenmesinden beri, amorf alaşımların kristal benzerlerine kıyasla daha üstün özellikler göstermesi, ayrıca endüstriyel uygulamalardaki faydalarının ve eşsiz özelliklerinin bulunması nedeniyle manyetik soğutma konusundaki araştırmalarda amorf alaşımlara olan ilgi her geçen gün daha da artmıştır. Özellikle, oda sıcaklığına yakın veya oda sıcaklığının üzerinde manyetik soğutma için kullanılmaya

uygun malzemelerin (manyetokalorik etki gösteren malzemeler) araştırılması yakın zamanda daha çok ilgi duyulan alanlardandır (Gschneider ve ark. 2000). Manyetokalorik etkiye sahip ikili ve üçlü intermetalik bileşikler, gadolinyum-silikon-germanyum bileşikleri, manganitler, lanthanyum-demir tabanlı bileşikler, manganez-antimoni arsenit, demir-manganez-arsenik fosfatlar ve metalik cam malzemeler manyetik soğutma malzemesi olarak yoğun bir şekilde incelenmektedir (Mo ve ark. 2015, Selmi ve ark. 2015, Raju ve ark. 2015, Zaidi ve ark. 2015, Zhang ve ark. 2014). Bu çalışmalardan metalik camların yüksek manyetik soğutma performansı ile ön plana çıktığı görülmektedir (Ying ve ark. 2015).

Metalik camların arasında ise içsel yapısal bozukluk yüzünden, Fe-tabanlı amorf alaşımların mükemmel yumuşak manyetik özellikler (neredeyse sıfır manyetik histerisis), düşük maliyet, yüksek elektrik direnci, iyi korozyon direnci ve iyi mekanik özellikler (yüksek dayanıklılık ve yüksek elastiklik) göstermesi, ayrıca, ayarlanabilir Curie sıcaklığı (T_C) ve geniş sıcaklık aralığında gerçekleşen ΔS_M manyetik entropi değişimi özelliği sergilemelerinden dolayı daha ön plana çıkmaktadır. Bu alaşımların, orta seviyede ikinci dereceden manyetik geçiş özelliği ile sahip oldukları geniş manyetik entropi değişimi (ΔS_M) sayesinde büyük RC değerleri sergiledikleri görülmektedir. Bunlara rağmen oda sıcaklığında manyetik soğutma için Fe-tabanlı amorf alaşımların kullanılması hâlâ nispeten sahip oldukları küçük manyetokalorik etki ve yüksek faz geçiş sıcaklığı gibi özelliklere sahip olmaları ve camlaşma yeteneklerinin düşük olmalarından dolayı sınırlı kalmıştır. Bununla birlikte, oda sıcaklığı civarında yüksek manyetokalorik özelliğe sahip Fe- tabanlı hacimli metalik camlar üzerinde araştırmalar yapılmaya devam edilmektedir. 2004 yılından beri, manyetokalorik etki gösteren Fe- tabanlı çok sayıda metalik cam rapor edilmiştir (Wang ve ark. 2004, Annouar ve ark. 2005, Franco ve ark. 2006, Fang ve ark. 2009, Law ve ark. 2010, Caballero-Flores ve ark. 2010a, Caballero-Flores ve ark. 2010b, Law ve ark. 2011, Chrobak ve ark. 2011, Zhang ve ark. 2013, Li ve ark. 2014a, 2014b, 2014c, 2015a, 2015b), Lai ve ark. 2015, Tian ve ark. 2015, Zhang ve ark. 2015). Fakat bunların birçoğu camlaşmayı sağlayan elementlerin miktarlarının az olması ve/veya içeriğinde bakır elementi olması yüzünden düşük camlaşma yeteneği sergilemişlerdir. Fe-tabanlı metalik camlarda manyetik özelliği belirleyen alaşımdaki Fe yüzdesidir. Ancak, camsı yapının elde edilmesi için büyük katkı sağladığı tespit edilen Bor ve Silisyum gibi metaloit elementler, bir taraftan camsı yapı elde edilmesini kolaylaştırıp malzemenin ısı

kararlılığına katkı sağlarken, diğer taraftan da manyetik özellikleri azaltmaktadırlar. Örnek olarak, (Fe-Co)- tabanlı B ve Si içeren alaşıma az miktarda Nb ilavesinin camlaşma yeteneğini arttırdığı (Hirata ve ark. 2008, Dong ve ark. 2011), bununla birlikte manyetik özellikleri azalttığı gösterilmiştir. Diğer taraftan yakın zamanda yapılan çalışmalarda Fe-tabanlı metalik camlara az miktarda (yaklaşık % 1) Cu ilavesinin camlaşma yeteneğini çok fazla değiştirmeksizin manyetik özellikleri önemli oranda artırdığı tespit edilmiştir (Rahman ve ark. 2015, Dou ve ark. 2014, Küçük ve ark. 2016, Şarlar ve ark. 2017, Civan ve ark. 2017a,b). Bundan dolayı, manyetokalorik etki gösteren Fe-tabanlı metalik camların gelecekteki uygulamalara yönelik iyi adaylar olarak düşünülebileceği değerlendirilmektedir (Dong ve ark. 2011, Şarlar ve Küçük 2015, Civan ve ark. 2017a,b).

Ayrıca, aktif manyetik soğutma sisteminde, manyetik soğutucular ile ısı alışverişi yapılacağı ortam arasında ısı taşıma özelliğinin en iyi şekilde başarılması için ideal geometriye sahip küresel parçacıklar veya plakalara gereksinim duyulmaktadır. Bu nedenle, pratik uygulamalar için oda sıcaklığı civarında çalışan manyetokalorik hacimli metalik camların geliştirilmesi önemlidir.

Bu tez çalışmasının amacı, literatürden elde edilen bilgileri dikkate alınarak Fe- tabanlı, içeriğinde nadir toprak elementi olarak Tb elementinin kullanıldığı, camlaşma yeteneğini artırmak amacıyla Nb ve B elementinin kullanıldığı, oda sıcaklığında manyetik soğutmanın elde edilmesini sağlayan ve Curie sıcaklığının ayarlanabilmesine olanak tanıyan Cr ve Gd gibi elementlerin kullanıldığı hacimli metalik camlar üreterek, üretilen örneklerin yapısal, termal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerini araştırmak ve bu özellikleri geliştirmektir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE GENEL BİLGİLER

2.1. Metalik Cam Kavramı

Metalik cam oluşumunu anlayabilmek için öncelikle cam kavramının bilinmesi gerekir. Günümüzde cam genellikle eriyik halden cam geçişi denilen bir hal geçişi sonucu katı hale gelen malzemeler için kullanılan genel bir terimdir. Cam yapılar belirli bir cam geçiş sıcaklığına sahiptirler. Bu sıcaklıktan sonra malzeme camsı bir yapıya sahip olur. Ancak, sıcaklığın daha da artırılması durumunda malzeme kristal yapıya geçiş yapar. Bu sıcaklık kristalleşme sıcaklığı olarak isimlendirilir.

Metalik camlar çoğunlukla metal-metal, metal-metaloit ve camlaşmaya yardımcı bir ya da daha fazla elementin biraya gelmesiyle oluşur. Metalik camlar içerdiği elementlerden yüzde olarak en fazla yüzdeye sahip elementin adı ile anılırlar. Örneğin numunede demir oranı fazla ise Fe-tabanlı cam alaşım olarak isimlendirilirler.

Metalik cam alaşımları içerdikleri elementlere göre üstün manyetik veya mekanik özelliklere sahip olabilirler. Örneğin numuneye iyi manyetik özellikler kazandırmak isteniyorsa alaşımı oluşturan kimyasal kompozisyon yüksek miktarda Fe, Co veya Ni içermelidir. Ayrıca benzer şekilde Fe-Co, Fe-Ni veya Ni-Co ikilileri de tercih edilebilir. Fe, Co ve Ni geçiş elementleri olarak bilinirler ve manyetik özelliği en belirgin olan maddeler olup ferromanyetik özellik gösterirler. Zayıf bir manyetik alan içerisinde bulduklarında bile manyetik alan yönünde net bir mıknatıslanmaya sahip olurlar. Dolayısıyla metalik camların manyetik özellik kazanabilmesi için alaşımın en az yaklaşık % 70 oranında Fe, Co ve/veya Ni içermesi gereklidir. Alaşımlar bu oranın biraz altında manyetik özellikler kazanabilse de bu yeterli ve istenilen düzeyde olmamaktadır.

2.2. Metalik Camların Özellikleri ve Gelişimi

Bir metal eriyik halindeyken, kristalleşme olmaksızın hızlıca soğutulmuş katı hale geçmesi ile oluşan yapı cam veya amorf olarak adlandırılır. Camsı yapıyı meydana getiren alaşımdaki elementlerin çoğunun metal olmasından dolayı bu malzemelere metalik camlar da denir. Hızlı soğuma sonucu madde kristalleşemez ve camsı yapı oluşur. Kristalleşme olmaksızın gerçekleşen bu hızlı katılaştırma işlemi ve katı metalik

alaşımlardaki atomların düzensiz dağılımı ilk kez Au-Si içeren alaşımda keşfedilmiştir (Klement ve ark. 1960).

Metalik camlarda camsı faz, çekirdeklenme ve büyüme reaksiyonlarının hızlı katılaştırma yöntemleri ile bastırılması sonucu oluşturulmaktadır. Hızlı katılma, ya soğuma hızının, ya da kristal çekirdeklenmesinden hemen önce, erime sıcaklığı ile cam geçiş sıcaklığı arasında oluşturulan aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi miktarının veya her ikisinin birlikte artırılması ile mümkün olmaktadır. Şimdiye kadar olan uygulamalarda, her iki yöntemin özellikleri beraberce kullanılarak çeşitli üretim teknikleri geliştirilmiştir. Genel olarak bu yöntemlerde cam fazı oluşturacak hızlı katılma için soğuma hızının 10^4 - 10^6 K/s gibi çok yüksek değerlere ulaşması gerekmektedir (Kavesh 1978, Davies 1976, Boettinger ve Perepezko 1985, Inoue ve ark. 1988, Zhong ve ark. 2015).

Metalik cam üretiminde çok büyük soğuma oranlarına ihtiyaç duyulmasından dolayı başlangıçta çalışmalar kuramsal olarak başlamıştır. Amorf yapının oluşmasındaki bu hızlı katılaştırma, camsı yapı elde etmede kritik kalınlığı kısıtlayıcı bir etki yaratmıştır. Bundan dolayı, başlangıçta malzeme üretiminde yüksek soğutma hızına sahip sistemlerin olmaması sonucu zayıf camlaşma yeteneği söz konusuydu. Sadece kalınlığı 50 nm, çapı 120 nm olan küçük tel şeritler elde edilebiliyordu (Hagiwara ve ark. 1982). Oysa teknolojik uygulamalarda, yüksek camlaşma yeteneğine sahip, diğer bir deyişle daha kalın alaşımların üretilmesi gerekliydi. Çalışmalar düşük soğuma hızlarında metalik cam elde etmeye yoğunlaşınca, Inoue ve ark. (1988) nadir toprak elementleri ile alüminyum ve demir içeren metalleri incelemişlerdir. Bunun yanında, Ln-Al-Ni ve Ln-Al-Cu alaşımları eritilerek su soğutmalı bakır kalıplara dökülmek suretiyle yüksek camlaşma yeteneğine sahip (1-2 mm kalınlıkta) tamamen camsı çubuklar elde etmişlerdir. Ayrıca, Inoue ve ark. (1991), camsı Mg-Cu-Y ve Mg-Ni-Y alaşımlarını geliştirmişlerdir. Bunun yanında, Wang ve ark. (2004) tarafından yüksek camlaşma yeteneğine ve ısıl kararlılığa sahip Zr-tabanlı Zr-Al-Ni-Cu alaşımlar geliştirilmiştir.

1995 yılında, ilk ferromanyetik amorf alaşım olan Fe-(Ga-Al)-(P-C-B) elde edilmiştir. Sonrasında Inoue ve ark. (2008) tarafından birçok Fe-, Co- ve Ni- tabanlı hacimli metalik cam üretilmiştir.

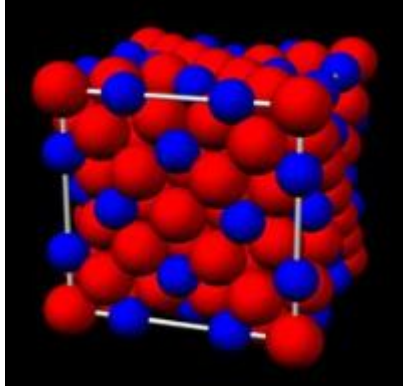
Daha sonraları, teknolojinin ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesiyle üstün manyetik ve mekanik özelliklere sahip hacimli metalik camların üretilmesine başlanmıştır. Son yıllarda metalik camların özellikleri üzerine yapılan araştırmalarda ivmelenen bir artış söz konusudur. İlgi o kadar artmıştır ki tamamen bu konu üzerine odaklanmış konferanslar, bilimsel toplantılar yapılmakta ve yayınlar çıkarılmaktadır.

Manyetik entropi değişiminin maksimum değerlerinin (ΔS_M^{maks}) ve RC değerlerinin daha büyük değerlere ulaştırılmasının yanında günlük hayattaki teknolojik uygulamalara yönelik olarak oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda manyetokalorik malzemelerin elde edilmesi ve amorf alaşımların camlaşma yeteneğinin (GFA) geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, camlaşma yeteneğinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar literatür taramasında göze çarpmaktadır. Örneğin, Ding ve ark. (2008) $Gd_{55}Ni_{25}Al_{20}$ hacimli metalik camının 80 K yakınında oldukça yüksek camlaşma yeteneği ve manyetokalorik etki sergilediğini göstermiştir. Wu ve ark. (2015) $Gd_{55}Al_{20}Ni_{25}$ hacimli metalik camında Al yerine az miktarda Zn ilavesi ile amorf fazların oluşum entalpisi (ΔH^{amor}) değerinde önemli ölçüde azalmanın meydana gelmesinden dolayı camlaşma yeteneğinin ve manyetokalorik etkinin daha da geliştirilmesini sağlamıştır. Ayrıca, $Gd_{55}Ni_{25}Al_{20}$ cam alaşımının doyum mıknatıslanması (M_S) ve Curie sıcaklığı (T_C) değerlerinin her ikisi de küçük Zn ilavesi ile geliştirilmiştir. Li ve ark. (2014a, 2014b, 2015a) $(Fe_{0,76-x}RE_xB_{0,24})_{96}Nb_4$ ve $(Fe_{0,76-x}Tm_xB_{0,24})_{96}Nb_4$ ile $(Fe_{0,71}RE_{0,05}B_{0,24})_{96}Nb_4$ (RE=Gd, Tb, Ho, Er ve Tm) metalik cam serisi üretmiş ve 3,5-6,5 mm aralığında camlaşma yeteneği oldukça yüksek kompozisyonlar elde edilmiştir. Bunu gerçekleştirirken Fe yerine ikame edilen nadir toprak elementleri ile Curie sıcaklığının ayarlanabilmesi mümkün olmuştur. Aynı şekilde Zhang ve ark. (2015), çalıştıkları $Fe_{68-x}Cr_xNb_4Y_6B_{22}$ (x=0-6) metalik cam serisinde 4-5 mm aralığında camlaşma yeteneği yüksek kompozisyonlar üretmişlerdir.

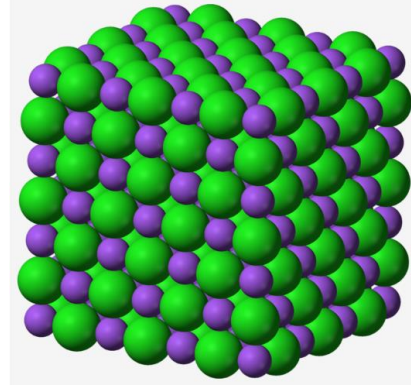
2.3. Amorf Malzemelerin Yapısı

“Cam” ve “Amorf Katı” genellikle aynı tür malzemeleri tarif etmek için kullanılır. Dolayısıyla metalik camların amorf yapıda olduğu söylenebilir. Şekil 2.1’de metalik camlar ve kristallerde olan atom dizilimleri gösterilmektedir. Kristal yapıdaki maddelerde atomlar düzgün, sıralı ve birbirlerini tekrar eden bir yapıya sahiptirler. Ancak, amorf yapılar için aynı şekilde bir düzenin beklenmesi mümkün değildir. Metalik camlar kristal

yapıya benzer şekilde düzgün ve sıralı bir yapıya sahip olmadıkları gibi atomların rastgele bir dağılımı da söz konusu değildir.



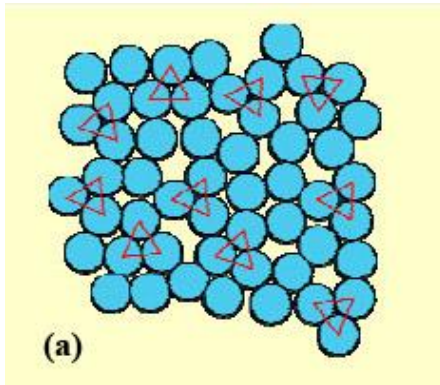
(a)



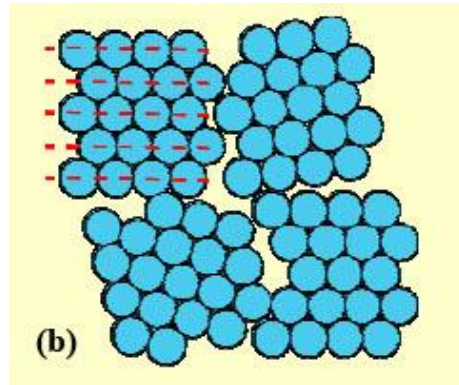
(b)

Şekil 2.1. Metalin camların (a) ve kristal malzemelerin (b) atom dizilimlerinin şematik gösterimi

İki atom birbirlerine bağ mesafesinden daha yakın olamayacağı gibi en yakın komşu atom mesafesinden uzak da olamaz (Miller ve Liaw 2008). Bununla birlikte camlar atomik boyutta bakıldığında kendi aralarında belirli bir düzene sahiptirler. Şekil 2.2’de cam alaşım ve kristal yapıları maddelerin atom dizilimleri gösterilmektedir. Kristal yapıda atomlar düzgün ve sıralı dizilmişlerdir. Bu düzen kristallerde geniş bir boyutta devam etmektedir. Diğer taraftan cam yapılarına bakıldığında atomlar ancak birkaç en yakın komşu atom mesafesinde kendini tekrar eden bir düzendedir.



(a)



(b)

Şekil 2.2. Cam (a) ve kristal (b) yapıların atomik boyuttaki dizilimleri

Üretilecek malzemenin camlaşma yeteneği atomik yapısına bağlıdır. Metalik camlar, bu atom dizilimleri sayesinde kristaller gibi düzenli bir yapıda olmamalarına rağmen izotropik katı özelliği gösterirler. Diğer bir deyişle, cam yapıya sahip malzemeler her yönden aynı özelliğe sahiptirler. Camların bu yapıları üstün mekanik ve manyetik özelliklere sahip olmasının temel nedenleri arasındadır (Miller ve Liaw 2008).

2.4. Metalik Cam Oluşumu

Metalik cam oluşumu eriyik haldeki alaşımın hızlı katılaştırılmasına dayanır. Ani katılaştırma işlemi sırasında sıcaklık öyle hızlı azaltılır ki, madde kristalleşmeden camsı bir durumda hapsolür. Cam oluşumu için yeterli şartların sağlandığı hızlı katılaştırma işlemi ile malzemenin kristal oluşturması engellenmiş olur ve malzemenin amorf bir yapıya sahip olması sağlanır.

Hacimli metalik cam oluşturmak üzere hazırlanan alaşımlar üretim işlemleri sonucunda cam oluşturamayabilir. Üretim yönteminin hacimli metalik cam oluşumu üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Alaşım bir üretim yönteminde cam oluşturamazken farklı bir üretim yöntemi kullanıldığı zaman başarılı sonuçlar elde edilebilir. Fakat bu etkenler camlaşma için yeterli değildir. Hacimli metalik cam oluşturmak için ne tür alaşımların olması gerektiği hususu incelemeye değer bir konudur.

Yapılan araştırmalar neticesinde, hacimli metalik cam oluşumu için gerekli olan şartlar hakkında kesin bir yargıya ulaşılamamıştır. Dolayısıyla bu konu üzerinde yapılan deneysel ve kuramsal çalışmalar halen devam etmektedir.

Şimdiye kadar hacimli metalik camların (BMG) oluşumu için deneysel tecrübelerle dayanan bazı sonuçlara ulaşılmıştır (Inoue 2000, Suryanarayana ve Inoue 2011). Bunlardan birincisi, hacimli metalik cam elde etmek için hazırlanacak alaşımda en az üç elementin olması sağlanmalıdır. Bu sayede, eriyik haldeki alaşım hızlı bir şekilde katılaştırırken camlaşır ve camlaşma esnasında elementler potansiyel enerjilerini artıracak şekilde bir araya gelirler. Kristal yapılar amorf yapılara göre daha kararlı olduklarından dolayı bu düzen elementlerin kristal oluşturma olasılığını azaltacaktır.

İkinci olarak alaşımı oluşturacak temel elementlerin atom çapları arasında en az % 12 fark olması ile malzeme daha yüksek paketleme oranına sahip olur. Diğer taraftan cam oluşumu sırasında elementler bir araya gelirken atomlar arasındaki boşluklar da azalır.

Camsı yapı oluşturmak için istenen kompozisyonda temel elementlerin bir araya getirilmesinin yanında temel elementlere göre daha küçük bir yüzdeye sahip camlaşma yeteneğini arttırabilen yardımcı bazı elementlerin temel atomların aralarına girmesiyle amorf yapının oluşumuna katkıda bulunulur. Dolayısıyla hacimli metalik camların elde edilmesinde öncelikle alaşım içerisinde doğru elementlerin bir araya getirilmesi ve uygun kimyasal kompozisyonun oluşturabilmesi önem arz etmektedir. O halde camsı bir yapı oluşturabilmek için bir araya gelen elementlerin birbirlerine uyumlu olması, birbirlerini tamamlaması gerekir. Ancak bu durumlarda hacimli metalik camların üretilmesi mümkün olacaktır.

Camsı bir yapı oluşturulmasında önemli kriterlerden birisi de birbiri ile karışan elementlerin birbirleri ile aralarında negatif karışım entalpisine sahip olmalarıdır. Yapılan çalışmalardan, negatif karışım entalpisi gösteren elementlerin cam oluşumunun termal açıdan etkilendiği bilinmektedir. Negatif karışım entalpisi ile kristal oluşumu engellenir ve eriyik haldeki maddenin aşırı soğutulmuş bölgede kalma süresi artar.

Cam oluşturan sistemlerin her zaman farklı sıvı hal kararlılıkları vardır. Bundan dolayı alaşımlar bu bölgede kristalleşmeye karşı farklı dirençler gösterirler. Alaşımın kristalleşmeye karşı gösterdiği bu direnç üretilen malzemenin camlaşma yeteneği olarak adlandırılır. Ayrıca aşırı soğutulmuş bölge ne kadar geniş ise metalik cam alaşımı da termal açıdan o kadar kararlıdır.

Inoue (2000) yaptığı çalışmada alaşımların yüksek cam oluşturma yeteneğine sahip olmalarının nedenlerini araştırmıştır. alışmasında çok bileşen içeren amorf alaşımları kullanmış ve elde edilen deneysel verilere dayanarak, amorf alaşımların yapılarında; yüksek derecede rastgele paketlenmiş atomik düzenin bulunduğu, ilgili kristalin fazlardan farklı olan yeni bölgesel atomik diziliminin olduğu ve uzun ölçekte bileşenlerinin homojen atomik dizilime sahip olduğunu açıklamıştır.

2.5. Camlaşma Yeteneği

Camlaşma yeteneği eriyik haldeki sıvı alaşımın belirli kristal fazları oluşturmadan amorf yapı oluşturmak üzere nasıl soğutulabileceği ile ilgilidir. Diğer taraftan camlaşma yeteneği kritik soğutma hızı (R_c) ve amorf yapıda üretilebilecek en fazla kalınlık (t_{max}) ile doğrudan belirlenebilir. R_c ne kadar küçük ve t_{max} ne kadar büyük olursa, alaşımın camlaşma yeteneği de o kadar yüksek olur. Fakat kritik soğutma hızının deneysel olarak ölçülmesi zordur ve üretilebilecek en fazla kalınlık da üretim yöntemine göre farklılık göstermektedir.

Alaşımların camlaşma yeteneğini belirlemek için cam geçiş sıcaklığı (T_g), kristalleşme sıcaklığı (T_x) ve erime sıcaklığı (T_m) kullanılarak çeşitli özellikler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bunlardan ikisi araştırmacılar tarafından yaygın olarak verilmektedir (Miller ve Liaw 2008). İlki indirgenmiş cam geçiş sıcaklığıdır ve

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_m} \quad (2.1)$$

formülü ile belirlenir. Bir alaşım için T_{rg} değerinin artması cam oluşumu için gerekli soğutma hızının düşmesi ve böylece daha düşük soğutma hızlarında, daha kalın camlar üretilebilmesi anlamına gelir. Diğer özellik ΔT_x , cam geçiş sıcaklığı ile kristalleşme sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkıdır.

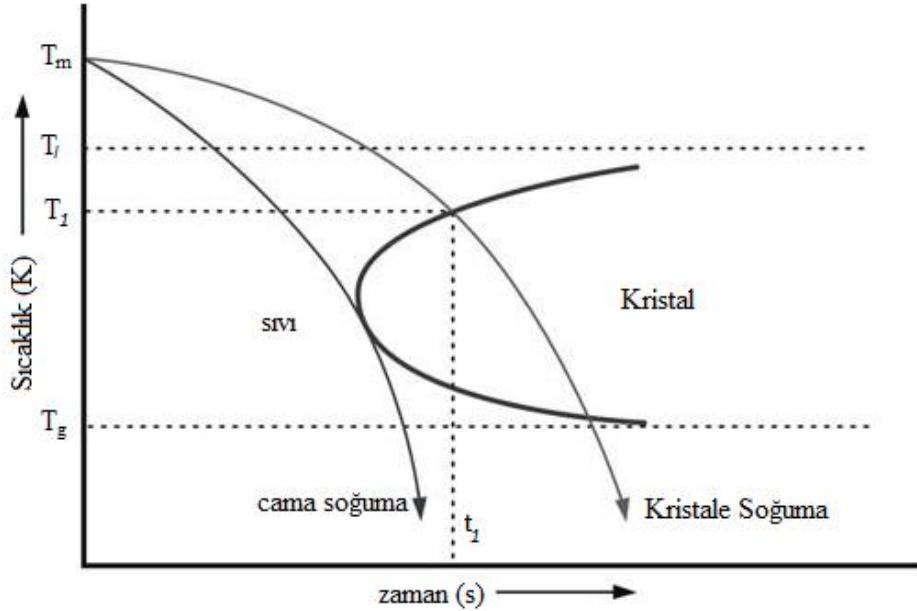
$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad (2.2)$$

Bu özellik aşırı soğutulmuş sıvı bölgesini gösterir ve ne kadar geniş olursa camlaşma yeteneği o kadar yüksek olur. Çünkü bu bölgenin genişliği alaşımın kristalleşmeye karşı gösterdiği dirençle doğru orantılıdır.

şekil 2.3 eriyik haldeki alaşımlar için TTT (Zaman-Sıcaklık-Geçiş) diyagramının gösterimidir. Eriyik haldeki bir alaşım erime noktasının altındaki sıcaklıklara soğutulursa, ya kristalleşme gerçekteşir ya da eriyik bir aşırı soğutulmuş sıvı halini alır. Soğuma sırasında eriyiğin takip ettiği yol soğuma oranına bağlı olarak değişir. Düşük bir soğuma oranı için atomlar kendilerini sıralayarak bir katı kristal oluşturmak için yeterli zamana

sahip olurlar. Dolayısıyla cam oluşumu için daha yüksek soğuma oranları gerekmektedir. R_c değerinden hızlı bir soğuma oranı için kristalleşme engellenir ve bir aşırı soğutulmuş sıvı elde edilir. Bu aşırı soğutulmuş sıvı, yüksek viskozite gösterir. Bu da aşırı soğutulmuş sıvının erime sıcaklığının üstündeki haline göre, akışa daha büyük direnç göstermesi anlamına gelir. Aşırı soğutulmuş sıvı daha da fazla soğutuldukça viskozitesi artar ve atomlar öylesine yavaş hareket ederler ki sonunda hareketsiz kalarak bir cam oluştururlar (Wadhwa 2007).

Kısaca, cam oluşumu hızlı katılaştırmaya dayanır ve eriyik haldeki alaşımın cam geçişi belirli bir soğutma oranının üzerindeki durumlar için gerçekleşir. Bu sınır, R_c ile belirlenir.



Şekil 2.3. Eriyik haldeki alaşımlar için TTT (Zaman-Sıcaklık-Geçiş) diyagramı

2.6. Metalik camların Manyetik Özellikleri

Manyetik alan (H), elektronların hareketi sonucu oluşmaktadır. Bir iletken üzerindeki elektrik akımı manyetik alan kaynağıdır. Ayrıca manyetik alan sabit bir mıknatısla da oluşturulabilir. Bu durumda elektrik akımı yoktur. Fakat sabit mıknatısın içindeki elektronların yörüngesel ve spin hareketleri vardır. Manyetik alan, hem akım taşıyan bir iletkende hem de sabit bir mıknatısta bir kuvvet oluşturmaktadır (Jiles 2016).

Akımla bir ortamda manyetik alan oluşturulduğu zaman ortamın tepkisi manyetik akı yoğunluğudur (B). Manyetik alan uzayda nerede varsa orada manyetik akı (ϕ) var demektir. 1 metrekarede 1 Weber'lik manyetik akının oluşturduğu manyetik akı yoğunluğu 1 Tesla'dır. Manyetik indüksiyon ile manyetik alan arasındaki ilişki, ortamın manyetik geçirgenliği (μ) olarak isimlendirilir. Birçok ortamda B , H 'nin doğrusal fonksiyonudur. Boşluk için manyetik alanla manyetik indüksiyon arasındaki bağıntı,

$$B = \mu_0 H \quad (2.3)$$

şeklindedir. Burada μ_0 boşluğun manyetik geçirgenliği olup değeri $4\pi 10^{-7}$ H/m'dir. Eğer B 'nin değeri bilinirse H 'nin değeri bu bağıntıdan hesaplanabilir. Fakat ferromanyetik maddelerde B , H 'nin doğrusal bir fonksiyonu değildir ve ortamın manyetik geçirgenliği manyetik indüksiyonla değişmektedir. Bu yüzden bir ferromanyetik maddenin B - H eğrisi o madde hakkında birçok bilgi vermektedir. Ferromanyetik maddelerde B ve H arasındaki bağıntı,

$$B = \mu H \quad (2.4)$$

ile verilir. Burada μ ortamın manyetik geçirgenliği olup, manyetik indüksiyona bağlı olarak doğrusal olmayan bir şekilde değişmektedir.

M mıknatıslanmayı göstermek üzere, B , H ve M arasındaki ilişki,

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.5)$$

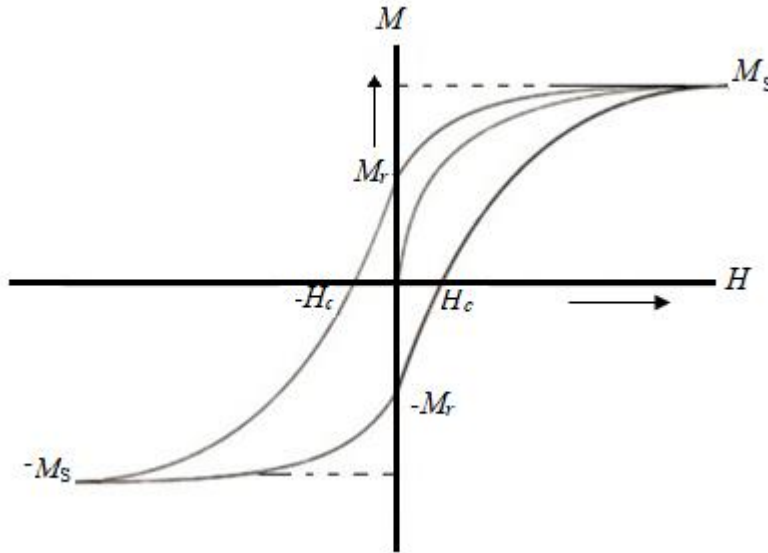
ile verilir. M mıknatıslanması sıfırlanmış veya hiç mıknatıslanmamış bir ferromanyetik madde için sıfırdır (Jiles 2016).

Şekil 2.4'te birçok manyetik özelliğin belirtildiği tipik bir histeresis eğrisi gösterilmiştir. Bu eğriye bakarak malzemelerin önemli manyetik özellikleri belirlenebilir. Histeresis eğrileri H 'nin B 'ye göre değişimi incelenerek elde edilir. Bununla birlikte B yerine M 'de kullanılmaktadır.

Başlangıçta malzemenin mıknatıslanmasının sıfır olduğunu düşünelim. Bir yönde manyetik alan uygulanmaya başladığında bu durum manyetik akı yoğunluğuna neden olur. Manyetik alan arttırılmaya devam edilirse bir noktadan sonra malzeme doyuma ulaşacaktır. Doyuma ulaşan maddenin sahip olduğu tüm manyetik momentler manyetik alanla aynı yönde yönelmiş olurlar. Manyetik doyum (M_s), manyetik momentlerin büyüklüğü ve sayısı ile doğru orantılıdır ve bu değere de doyum mıknatıslanması (M_s) adı verilir.

Malzeme mıknatıslanıp doyuma ulaştıktan sonra manyetik alan sıfıra götürülürse, malzeme üzerinde hala bir mıknatıslanma kalır. Bu durumda malzeme üzerindeki manyetik akı yoğunluğuna, artık manyetik akı yoğunluğu (M_r) ve mıknatıslanma değerine de artık mıknatıslanma (M_r) denir.

Eğer malzeme üzerindeki mıknatıslanma ya da manyetik akı yoğunluğu sıfırlanmak istenirse manyetik momentlerin yönelimlerini değiştirecek bir kuvvete ihtiyaç duyulur. Bunu sağlamak için ters yönde bir manyetik alan uygulanması gerekir. Böylelikle mıknatıslanmayı sıfır yapan manyetik alan şiddetine sıfırlayıcı alan (H_c) denir (Küçük 2003).



Şekil 2.4. Histeresis eğrisi ve bazı manyetik özellikler

2.7. Manyetik Metalik Camların Sınıflandırılması ve Uygulama Alanları

Metalik camlar sıfırlayıcı alanlara göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma:

- (a) Yumuşak manyetik metalik camlar
- (b) Sert manyetik metalik camlar

şeklindedir. Manyetik olarak yumuşak malzemelerin sıfırlayıcı alanları 1 kA/m değerinin altındadır. Yumuşak manyetik materyallerin uygulama alanları arasında manyetik sensör yapımı, transformatör çekirdekleri, yüksek frekans güç bobinleri sayılabilir. Bunun yanında yumuşak malzemelerin mıknatıslanmaları kolaydır.

Benzer şekilde sıfırlayıcı alanları 1 kA/m değerinin üzerindeki malzemeler sert manyetik yapıdadır denilebilir. Bu tür malzemelerin mıknatıslanmalarını sıfırlamak zordur. Dolayısıyla kalıcı mıknatıs olarak elektrik motorlarında, jeneratörlerde vb. yerlerde kullanılırlar. Ayrıca hard disk yazma kafaları gibi manyetik kayıt ortamlarında da kullanılırlar.

İdeal yumuşak malzeme düşük H_c , yüksek M_s ve yüksek μ değerine sahip olmalıdır. Ayrıca yumuşak malzeme düşük histeresis kayıplarına sahip olmalıdır. Manyetik uygulamalar için ideal özelliklere sahip metalik camları ön plana çıkaran bu özellikleri homojen yapılarından kaynaklanmaktadır.

Ayrıca metalik camlarda girdap akım kayıpları en az olacak şekildedir. Bunun nedeni metalik camların domain duvarları kristal yapıya sahip malzemelere göre daha kolay hareket ederler. Enerji kayıplarının oldukça az olması transformatör çekirdeklerinde metalik camların kullanımını önemli hale getirmektedir.

Diğer taraftan mekanik açıdan üstün özelliklere sahip metalik camlar da vardır ve uygulama alanları oldukça geniştir. Hacimli metalik camların fiziksel özelliklerinden biri olan parlak yapısı, hacimli metalik camları teknolojik ve elektronik uygulamalara elverişli kılar. Ezilmeye ve çizilmeye karşı direnç, sağlamlık ve hafiflik gibi özelliklerinden dolayı metalik camlar çoğunlukla elektronik cihazların kasalarında kullanılmaktadır.

Düşük yoğunluk, yüksek dayanıklılık özelliklerinin yanında düşük esneklik modülü, düşük titreşim gibi diğer özellikleri sayesinde spor malzemelerinin (özellikle golf sopaları ve tenis raketleri) yapımında tercih sebebi olmaktadır. Sporcu açısından bakıldığında topa vuruş sırasında malzeme tarafından daha az enerji soğrulur ve daha fazla enerji topa iletilir (Inoue ve ark. 2008).

Mekanik uygulamalara; cep telefonu, taşınabilir hard disk vb. elektronik cihazlar, spor malzemelerinin üretimi, motor dişlileri, elektronik devre elemanları, dayanıklılık ve güç gerektiren çeşitli günlük ev aletleri... vb. örnek olarak verilebilir (Telford 2004).

2.8. Manyetokalorik Etki ve Termodinamik ile İlişkisi

2.8.1. Genel termodinamik yaklaşım

Manyetik malzemelerde manyetotermal etkilerin tanımlanmasında kullanılan U iç enerjisi; S entropisi, V hacmi, H manyetik alanı ve m manyetik momentinin bir fonksiyonu olarak Denklem (2.6a) ve Denklem (2.6b) ile gösterildiği gibi ifade edilmektedir.

$$U = U(S, V, H) \quad (2.6a)$$

$$U = U(S, V, m) \quad (2.6b)$$

Denklem (2.6a) ve (2.6b)'nin toplam türevi;

$$dU = TdS - pdV - mdH \quad (2.7a)$$

$$dU = TdS - pdV - Hdm \quad (2.7b)$$

şeklinde yazılır. Burada p basınç ve T mutlak sıcaklıktır.

H manyetik alanı genellikle F serbest enerjisi ve G Gibbs serbest enerjisi ifadelerinde dış parametre olarak kullanılır.

T , V ve H 'nin fonksiyonu olan serbest enerji F , sabit hacimli sistemler için kullanılır ve Denklem (2.8)'deki gibi ifade edilir (Swalin 1962, Bazarov 1964, Vonsovskii 1974);

$$F = U - TS \quad (2.8)$$

Denklem (2.8)'in toplam türevi;

$$dF = -SdT - pdV - mdH \quad (2.9)$$

T , p ve H 'nin fonksiyonu olan Gibbs serbest enerjisi G , sabit basınçlı sistemler için kullanılır ve Denklem (2.10)'daki gibi ifade edilir (Swalin 1962, Bazarov 1964, Vonsovskii 1974);

$$G = U - TS + pV - mH \quad (2.10)$$

Denklem (2.10)'un toplam türevi;

$$dG = Vdp - SdT - mdH \quad (2.11)$$

F serbest enerjisi için iç parametreler olan S , p ve m (genelleştirilmiş termodinamik nicelikler) T , V ve H gibi dış parametrelerden türetilir ve durum denklemleri aşağıdaki gibi yazılabilir (Swalin 1962, Bazarov 1964, Vonsovskii 1974);

$$S(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H, V} \quad (2.12a)$$

$$M(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{V, T} \quad (2.12b)$$

$$p(T, V, H) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{H, T} \quad (2.12c)$$

Benzer şekilde, Gibbs serbest enerjisi için aşağıdaki denklemler yazılabilir;

$$S(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (2.13a)$$

$$M(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, p} \quad (2.13b)$$

$$V(T, H, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, H} \quad (2.13c)$$

Eğer G serbest Gibbs enerji denkleminde dış değişken olarak H manyetik alanı yerine m manyetik momenti seçilecek olursa;

$$H = \left(\frac{\partial G}{\partial m} \right)_{T,p} \quad (2.13d)$$

İfadesi elde edilir. Denklem (2.13a) ve Denklem (2.13b), Denklem (2.13a) ve Denklem (2.13c) ile Denklem (2.13a) ve Denklem (2.13d) denklemlerinden Maxwell denklemleri aşağıdaki gibi elde edilir (Kittel 1958, Swalin 1962, Bazarov 1964, Vonsovski 1974):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{H,p} \quad (2.14a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,p} \quad (2.14b)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{m,p} \quad (2.14c)$$

x sabit parametresi için C_x ısı sığası Swalin (1962) ve Bazarov (1964) tarafından;

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Burada δQ sistemin sıcaklığını dT kadar değiştirmek için gerekli ısı miktarıdır. Termodinamiğin ikinci kanunu kullanılarak (Swalin 1962 ve Bazarov 1964):

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.16)$$

yazılabilir ve ısı sığası Denklem (2.17) gibi ifade edilebilir.

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad (2.17)$$

Hacimsel ısı genleşme katsayısı $\alpha_T(T, H, p)$ Swalin (1962) ve Bazarov (1964) tarafından;

$$\alpha_T(T, H, p) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,p} \quad (2.18a)$$

olarak ifade edilir veya Denklem (2.14b) kullanılarak;

$$\alpha_T(T, H, p) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} \quad (2.18b)$$

yazılır. Manyetik sistemin toplam entropisinin toplam türevi, T , H ve p 'nin fonksiyonu olarak Denklem (2.19)'da gösterildiği gibi yazılabilir.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} dp \quad (2.19)$$

adyabatik işlem için ($dS = 0$) Denklem (2.14a), (2.17), (2.18b) ve (2.19) kullanılarak aşağıdaki denklem elde edilebilir:

$$\frac{C_{H,p}}{T} dT + \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{H,p} dH - \alpha_T V dp = 0 \quad (2.20)$$

Burada $C_{H,p}$ sabit manyetik alan ve basınç altındaki ısı sığasıdır.

Adyabatik-eşbasıncılı işlem altında ($dp = 0$, bu işlem genellikle manyetokalorik deneylerde gerçekleştirilir.) manyetik alan değişiminde kaynaklanan sıcaklık değişimi (manyetokalorik etki) Denklem (2.20) yardımıyla;

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad (2.21)$$

şeklinde elde edilir.

Manyetik malzemede, adyabatik mıknatıslanma ve eşbasıncı koşullarında dH kadar bir manyetik alan altında ortaya çıkan dT kadar bir manyetokalorik etki için genel ifade Denklem (2.19) kullanılarak aşağıdaki gibi elde edilebilir.

$$\frac{dT}{dH} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p}} \quad (2.22)$$

Toplam entropinin T , m ve p 'ye göre toplam türevi;

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{m,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_{T,p} dm + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} dp \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem (2.14c), (2.17) ve (2.23) kullanılarak, mıknatıslanmanın adyabatik-eşbasınç altındaki değişiminin neden olduğu manyetokalorik etki için aşağıdaki ifade elde edilir:

$$dT = -\frac{T}{C_{m,p}} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{m,p} dm \quad (2.24)$$

2.8.2. İkinci derece manyetik faz geçişleri ve normal manyetokalorik etki

Belov (1961), Landau ve Lifshitz'in (1969) ikinci dereceden faz geçişi teorisini, ikinci dereceden manyetik faz geçişlerine uyarlamıştır. Özellikle, ferromıknatıslarda Curie sıcaklığında (T_C) ikinci dereceden bir faz geçişi gözlemlenmektedir. Belov'un teorisine uygun olarak, T_C yakınlarında bir ferromıknatısın Φ potansiyeli, Curie sıcaklığında sıfır olacak şekilde düzen parametrelerinin seri açılımı şeklinde ifade edilir. Manyetik sistemlerde, düzen parametresi mıknatıslanmadır ve tek bir domain için izotropik ferromıknatıstır. Dış manyetik alanın yokluğunda denklem,

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} M^2 + \frac{\beta}{4} M^4 + \dots \quad (2.25)$$

şeklindedir. Burada Φ_0 mıknatıslanmadan bağımsız potansiyelin bir parçasıdır, M mıknatıslanma ($M = m/V$) ile α ve β da termodinamik katsayılarıdır. α 'nın sıfır olduğu Curie noktası yakınlarındaki yerlerde:

$$\alpha = \alpha_\theta (T - T_C) + \dots \quad (2.26)$$

şeklinde ifade edilir. Curie sıcaklığı üzerinde α katsayısı pozitif, Curie sıcaklığının altında ise negatif değerlere sahiptir.

β , Curie sıcaklığı yakınlarında T sıcaklığına bağlı değildir: $\beta = \beta(T_C)$. Φ potansiyelinin en küçük olduğu koşulda ($\partial\Phi/\partial M = 0$) kendiliğinden mıknatıslanmanın M_D denge durumu değeri;

$$M_D^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{\alpha_\theta(T - T_C)}{\beta} \quad (2.27)$$

şekilde yazılabilir. M_D Denklem (2.25)'te yerine konacak olursa; Φ termodinamik potansiyelinin denge durumundaki değeri elde edilmiş olur.

Manyeto-esnek etkileşmeler de hesaba katılacak olursa, H manyetik alanı içerisindeki ferromıknatıs için Φ potansiyeli;

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}M^2 + \frac{\beta}{4}M^4 + \frac{1}{2}\gamma M^2 p - HM \quad (2.28)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (2.28)'i M 'ye göre minimize edilmesiyle, Curie noktası yakınlarında mıknatıslanma ifadesi;

$$(\alpha + \gamma p)M + \beta M^3 = H \quad (2.29)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, γ katsayısı manyeto esneklik etkileşimi tanımlar ve basınç altında ve Curie sıcaklığındaki $(\alpha + \gamma p) = 0$ koşullarında Curie sıcaklığının değişimi

$$\frac{\Delta T_C}{\Delta p} = -\frac{\gamma}{\alpha_\theta} \quad (2.30)$$

ile ilişkilidir. Denklem (2.29) kullanılarak, $(\partial H/\partial T)$ türevi hesaplanabilir ve buradan Denklem (2.24)'da yerine konacak olursa Curie sıcaklığı yakınlarındaki manyetokalorik etkiyi veren ifade

$$dT = \frac{1}{2} \frac{\alpha_\theta T}{C_{m,p}} dM^2 \quad (2.31a)$$

şeklinde elde edilir. Bu denklem göz önüne alındığında, mıknatıslanmanın değişiminden kaynaklanan sıcaklık değişimi, mıknatıslanmanın karesi ile orantılıdır: $\Delta T = k\Delta M^2$.

Burada k orantı katsayısıdır. Bu sonuç ve Denklem (2.29) kullanılarak, Curie sıcaklığı yakınlığında bir ferromiknatis için manyetik alana bağlı manyetokalorik etkinin ifadesi

$$\frac{\alpha + \gamma p}{k^{1/2}} + \frac{\beta}{k^{3/2}} \Delta T = \frac{H}{\Delta T^{1/2}} \quad (2.31b)$$

şeklinde yazılabilir.

2.8.3. Manyetik malzemelerin istatistiksel ve ortalama alan modeli

Sistemin istatistiksel toplamı aşağıdaki gibi yazılabilir (Smart 1966, Kittel 1958, 1969);

$$Z = \sum_n \exp[-E_n/(k_B T)] = S_p(\exp[-\hat{H}/(k_B T)])$$

Burada \hat{H} sistemin Hamiltonyanı, E_n sistemin özdeğeri ve k_B Boltzmann sabitidir. Z bilindiğinde, sistemin içsel parametreleri ve Denklem (2.12a), (2.12b) ve (2.12c) kullanılarak sistemin serbest enerjisi hesaplanabilir (Smart 1966, Kittel 1958, 1969):

$$F = -k_B T \ln Z \quad (2.32)$$

Eğer manyetik sistem bir paramiknatis ise bir atom için Hamiltonyan aşağıdaki forma sahip olur;

$$\hat{H} = -\hat{M}_j \vec{H} \quad (2.33)$$

Burada \vec{H} manyetik alan vektörü, $\hat{M}_j = g_j \mu_B \hat{J}$ ise atom manyetik moment operatörüdür. Bu durumda bir atom için paylaşım fonksiyonu;

$$Z_j(x) = \sum_{m=-j}^j \exp\left[\frac{m'x}{j}\right] \quad (2.34a)$$

şeklini alır. Burada x değerini bulmak için;

$$x = \frac{M_j H}{k_B T} \quad (2.34b)$$

kullanılır. Burada g_j atomun g -faktörü, J toplam açısal momentum kuantum sayısı, $m=J, J-1, \dots, -J$ ve $M_j = g_j \mu_B J$ atomun manyetik momentidir. Denklem (2.34a) toplamı;

$$Z_j(x) = \sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) / \sinh\left(\frac{1}{2J}x\right) \quad (2.35)$$

verir. N manyetik atomlu sistemin manyetik serbest enerjisi (malzemenin manyetik alt sistemi ile ilgili serbest enerji kısmı);

$$F_M = -k_B T \ln(Z_j(x))^N \quad (2.36)$$

şeklindedir. Denklem (2.36) kullanılarak sistemin manyetik momentini;

$$m = N M_j B_j(x) \quad (2.37)$$

şeklinde yazılır. Burada $B_j(x)$ Denklem (2.38) ile belirtilen Brillouin fonksiyonudur.

$$B_j(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (2.38)$$

Yüksek sıcaklık bölgesi için karakteristik olan ve özellikle manyetik olarak düzenli durumdan paramanyetik duruma geçiş sıcaklığı yakınlarında genellikle gerçekleşen $x \ll 1$ için Brillouin fonksiyonu olan $B_j(x)$ ifadesi Denklem (2.39)'da gösterildiği gibi genişletilebilir.

$$B_j(x) = \frac{J+1}{3J}x - \frac{((J+1)^2 + J^2)(J+1)}{90J^2}x^3 + \dots \quad (2.39)$$

Paramagnetizminin bu açılımını Curie Kanununa yol açar:

$$m = \frac{C_j}{T} H \quad (2.40)$$

Burada $C_j = N \mu_B^2 g_j^2 J(J+1) / 3k_B$ Curie sabiti olarak isimlendirilir.

Denklem (2.21)'den paramagnetizmlerde manyetokalorik etki için;

$$dT = \frac{T}{2C_{H,p}C_J} \delta(M^2)_{T,p} \quad (2.41)$$

yazılabilir. Burada, $\delta(M^2)_{T,p} = (\partial M^2 / \partial H)_{T,p} dH$ mıknatıslanmanın karesinin eş sıcaklık ve basınç altında değişimidir.

İsotropik ferromıknatısın Hamiltonyanı;

$$\hat{H} = - \sum_{i>j} I_{ij} (\hat{J}_i \hat{J}_j) - \sum_i \hat{M}_{i,j} \vec{H} \quad (2.42)$$

şeklindedir. Burada I_{ij} i ve j iyonları arasında karşılıklı etkileşim için değişim integralidir ve J_i iyonun toplam açısal momentum operatörüdür. Ortalama Alan yaklaşımında Denklem (2.42);

$$\hat{H} = - \sum_{i>j} I_{exz} J (\hat{J}_j \vec{n}) - \sum_i \hat{M}_{i,j} \vec{H} \quad (2.43)$$

şeklinde yazılabilir. Burada z , en yakın komşu manyetik iyonların sayısı, J toplam açısal momentum kuantum sayısı, \vec{n} iyonun toplam manyetik momentinin oryantasyonunu belirleyen birim vektör ve I_{ex} değişim integralidir (Ortalama alan yaklaşımında, her bir en yakın komşu çifti için karşılıklı değişim etkileşiminin aynı I_{ex} değerine sahip olduğu varsayılır.). Ortalama Alan yaklaşımında, karşılıklı değişim, etkin değişim alanı olan H_m (moleküler alan) yerine konulur.

$$H_m = wM \quad (2.44)$$

Burada, w değişim integraline ilişkin moleküler alan katsayısıdır. Moleküler alan dış manyetik alana eklenir ve Denklem (2.34b);

$$x = \frac{M_J(H + wM)}{k_B T} \quad (2.45)$$

şeklini alır. Anlık mıknatıslanma M_{sp} 'in alan ve sıcaklığa bağlılığı Denklem (2.37) ve (2.45)'in eş zamanlı çözümleri ile elde edilebilir.

$T > T_C$ ve $H = 0$ için denklemler sadece bir kararlı çözüme sahiptir ($M_{sp} = 0$). T_C değerinden daha küçük sıcaklıklar için anlık mıknatıslanmaya karşılık gelen kararlı ve sıfır olmayan bir çözüm görülür.

$$M_{sp}^2 = M_{s0}^2 \frac{10(J+1)^2}{3((J+1)^2 + J^2)} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \quad (2.46)$$

Burada M_{s0} , $T = 0$ K'de anlık mıknatıslanma olup $M_{s0} = NM_J$ 'dir.

$x \ll 1$ olduğu paramanyetik bölgede Denklem (2.39)'daki sadece ilk terim dikkate alınabilir ve mıknatıslanma denklemi Curie-Weiss Kanununda olduğu gibi olur:

$$M = \frac{C_J H}{T - T_C} \quad (2.47)$$

Burada gösterilen T_C Curie sıcaklığı Denklem (2.48)'deki gibi ifade edilir.

$$T_C = \frac{NM_J^2 w}{3k_B} = \frac{2(J+1)}{3Jk_B} zI_{ex} \quad (2.48)$$

Burada $M_J = g_J(J(J+1))^{1/2} \mu_B$ atomun manyetik momentidir. Denklem (2.21) kullanılarak, paramanyetik bölgede ($T > T_C$) ferromıknatısın manyetokalorik etkisi için Denklem (2.41) gibi yapıya sahip bir denklem elde edilebilir.

$T < T_C$ durumunda ferromıknatıs için sıfırdan farklı bir manyetik alan altında, elde edilen Denklem (2.41)'den çok daha karmaşık bir ifade verir (Kuz'min ve Tishin 1992).

$$dT = \frac{T_C}{2C_{H,p} C_J} \delta(M^2)_{T,p} \quad (2.49)$$

Yukarıdaki denklemde manyetik sistemin kuantum mekaniksel olarak ele alınışı söz konusudur. Klasik bir durumda, manyetik bir malzeme, μ manyetik momentine sahip parçacıklardan oluşur ve bunların herbiri uzayda düzensiz yönelime sahiptir. Böylesi bir sistemin manyetik momentini Denklem (2.50)'de verilen ifade ile gösterilir (Smart (1966))

$$m = N\mu L(x) \quad (2.50)$$

Burada ;

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (2.51)$$

Langevin fonksiyonu olup paramıknatıslar için;

$$x = \frac{\mu H}{k_B T} \quad (2.52)$$

yazılır ve ferromıknatıslar için ise;

$$x = \frac{\mu(H + wm)}{k_B T} \quad (2.53)$$

yazılır.

$x \ll 1$ olduğu durum için $L(x)$ ifadesi;

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} - \dots \quad (2.54)$$

şeklinde açılabilir. Bu durumda, Denklem (2.40), (2.41), (2.47) ve (2.49) ifadeleri Curie sabiti ile birlikte geçerlidir. Curie sabiti;

$$C_J = \frac{N\mu^2}{3k_B} \quad (2.55)$$

ve Curie sıcaklığı;

$$T_C = \frac{N\mu^2 w}{3k_B} \quad (2.56)$$

olarak ifade edilir.

2.8.4. Entropi, entropi değişimi ve manyetokalorik etki

Manyetik malzemelerin önemli özelliklerinden birisi toplam entropi (S) ve diğeri de manyetik entropi (S_M) dir. Entropi, manyetik alanın, sıcaklığın ve diğer termodinamik parametrelerin değişiminden etkilenir. Manyetik entropi ve manyetik entropi değişimi, manyetokalorik etki değeri ve ısı sığasına manyetik katkı değeri ile yakından ilişkilidir. Aynı zamanda, manyetik entropi değişimi soğutma kapasitesi gibi manyetik soğutucuların karakteristiklerinin belirlenmesinde kullanılan bir niceliktir.

Genel olarak, sabit basınç altında manyetik malzemelerin toplam entropisi:

$$S(H, T) = S_M(H, T) + S_l(H, T) + S_e(H, T) \quad (2.57)$$

şeklinde tanımlanır.

Burada S_M manyetik entropiyi, S_l örgü entropisini ve S_e entropiye elektronik katkıyı göstermektedir. Bu ifade, nadir toprak elementi içeren manyetik malzemeler için doğrudur, fakat 3d elektronlarına sahip geçiş metalleri için, bu elektronların iletkenliğe olan katkısı p ve s- elektronlarının katkısı ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Böyle bir durumda, örgüden kaynaklanan entropinin ayrışması sadece elektron fonon etkileşmesinden gelen katkının yok sayılması ile mümkündür.

Genel olarak, entropiye gelen üç katkı da sıcaklık ve manyetik alana bağlıdır ve açık bir şekilde birbirlerinden ayırt edilemezler. Bu durum, özellikle düşük sıcaklık bölgesinde daha da zorlaşır. Düşük sıcaklık bölgesinde, elektronik ısı sığası katsayı değeri olan a_e , manyetik alanın etkisi altında veya eşzamanlı olarak manyetik, yapısal ve elektronik faz geçişi nedeni ile birkaç kez değişebilir. Örneğin, Sc (Ikeda ve ark. 1982), CeB₆ ve CeCu₂Si₂ (Grewe ve Steglich 1991) ile UBe₁₃ (Stewart 1984) gibi yüksek a_e elektronik ısı sığası katsayısı değerine sahip malzemelerde yaklaşık 10 K'in altında, elektronik entropi ve elektronik ısı sığası hem manyetik alana ve hem de sıcaklığa doğrusal olmayan güçlü özellikler sergilemektedir. Ancak, ilk yaklaşımda entropinin elektronik kısmının ve örgü katkılarının yalnızca sıcaklığa bağlı olduğu düşünülebilir ve manyetik alana bağlı manyetik alt sistemlerindeki herhangi bir değişiklikten kaynaklanan tüm katkılar

entropinin toplam değeri içerisinde Denklem (2.57)'de $S_M(H, T)$ ile gösterilir. Örgü entropisi, Debye yaklaşımından yola çıkılarak;

$$S_l = n_a R \left[-3 \ln \left(1 - e^{-\frac{T_D}{T}} \right) + 12 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad (2.58)$$

şeklinde yazılabilir. Burada R gaz sabiti, T_D Debye sıcaklığı ve n_a madde içerisinde molekül başına atom sayısıdır. Denklem (2.58)'den de anlaşılacağı üzere, T_D değeri arttıkça, örgü entropisi olan S_l değeri azalır. Entropiye elektronlardan gelen katkı;

$$S_e = a_e T \quad (2.59)$$

şeklinde yazılabilir. Burada a_e elektronik ısı sığası katsayısıdır. Bu durumda manyetik bir malzemenin toplam ısı kapasitesi:

$$C_H = C'_H + C_l + C_e \quad (2.60)$$

ile verilmektedir. Burada, C_M , C_l ve C_e , sırası ile ısı sığasına manyetik, örgü ve elektronik katkıları göstermektedir.

Sabit H manyetik alanı altında manyetik alt sistemin ısı sığasına (manyetik ısı sığası) katkısı Denklem (2.17) kullanılarak

$$C'_H(H, T) = T \left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (2.61)$$

şeklinde yazılabilir. Toplam ısı sığasına örgü ve iletkenlik elektronları alt sistemlerinden kaynaklanan katkıların ilave bir ısı yükü gibi davranmalarından dolayı manyetokalorik etki değerinin azalacağı görülebilir. (Bkz. Denklem (2.21))

Denklem (2.36) ve (2.12a) kullanılarak, toplam açısal momentum kuantum sayısı J olan, N adet manyetik atom içeren bir sistem için S_M manyetik entropi değeri;

$$S_M(T, H) = Nk_B \left[\ln \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2J}x\right)} - xB_J(x) \right] \quad (2.62)$$

şeklinde ifade edilebilir (Smart 1966). Yüksek sıcaklık ve zayıf manyetik alan yaklaşımında ($x \ll 1$) Denklem (2.36)'daki istatistiksel toplam x 'in güç serisinde açılabilir. Bu durumda, paramıknatıs için S_M manyetik entropi değeri;

$$S_M(T, H) = Nk_B \left[\ln(2J + 1) - \frac{1}{2} \frac{C_J H^2}{T^2} \right] \quad (2.63)$$

olarak gösterilir. Burada, C_J Curie sabiti olup ferromıknatıs için Curie sıcaklığının üzerinde S_M manyetik entropi değeri;

$$S_M(T, H) = Nk_B \left[\ln(2J + 1) - \frac{1}{2} \frac{C_J H^2}{(T - T_C)^2} \right] \quad (2.64)$$

şeklinde ifade edilir.

Tamamen düzensiz olan durumda, en yüksek manyetik entropi değeri elde edilir. Temel olarak bu durum özellikle $T \rightarrow \infty$ ve $H = 0$ durumunda gerçekleşir. Denklem (2.63) ve (2.64) kullanılarak atomun toplam açısal momentum kuantum sayısı J olan manyetik atomun mol başına en yüksek manyetik entropi değeri:

$$S_M = N_A k_B \ln(2J + 1) \equiv R \ln(2J + 1) \quad (2.65)$$

şeklinde dir. Burada N_A Avogadro sayısı, k_B Boltzman sabitidir. Eşbasınç koşulu altında, manyetik alanın ve sıcaklığın değişiminden kaynaklanan bir manyetik malzemenin $S(H, T)$ toplam entropi değişimi göz önüne alındığında, Denklem (2.57) ve Denklem (2.17)'ye ve örgü ile elektronik yapıdan kaynaklanan entropinin (S_l ve S_e) manyetik alandan bağımsız olduğu düşüncesine göre, toplam entropi ($S(H, T)$) değişimi şu şekilde yazılabilir.

$$dS(H, T) = \frac{C_l(T)}{T} dT + \frac{C_e(T)}{T} dT + \frac{C_H'(H, T)}{T} dT + \left(\frac{\partial S_M(H, T)}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.66)$$

Denklem (2.66)'daki son iki terim toplam manyetik entropi değişimini göstermektedir. Manyetik entropi değişimi,

$$dS_M(H, T) = \frac{C_H'(H, T)}{T} dT + \left(\frac{\partial S_M(H, T)}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.67)$$

ifadesi ile ya da Maxwell denklemini kullanılarak Denklem (2.14a)'dan,

$$dS_M(H, T) = \frac{C_H'(H, T)}{T} dT + \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.67a)$$

yazımından elde edilebilir. Denklem (2.67)'de görüldüğü gibi, manyetik entropi değişimi ifadesi iki terimden oluşmaktadır. Birisi sıcaklığın değişimi ile ilgili (manyetik alanın sabit olduğu terim) ve diğeri ise dış manyetik alan değişimi (sıcaklığın sabit tutulduğu terim) ile ilgilidir. Bunları birbirinden ayırt etmek için sabit alanlı terim için dS_{MH} ve sıcaklığın sabit tutulduğu ikinci terim için dS_{MT} kısaltmaları kullanılacaktır. H_1 başlangıç ve H_2 son dış manyetik alan olmak üzere H dış manyetik alanın $\Delta H = H_2 - H_1$ kadar değiştiği bir durumda T_1 başlangıç ve T_2 son sıcaklık olmak üzere sıcaklıktaki $\Delta T = T_2 - T_1$ kadar bir değişim ve bunun neticesinde gerçekleşen toplam manyetik entropi değişimi Denklem (2.68a)'da ve Denklem (2.68b)'de gösterildiği gibi hesaplanabilir;

$$\Delta S_{M \text{ toplam}}(H, T) = S_M(H + \Delta H, T + \Delta T) - S_M(H, T) \quad (2.68a)$$

$$\Delta S_{M \text{ toplam}}(H, T) = \int_0^{H+\Delta H} \left(\frac{\partial M(H, T + \Delta T)}{\partial T} \right)_H dH + \int_T^{T+\Delta T} \frac{C_H'(H, T)}{T} dT \quad (2.68b)$$

Burada $\Delta T = T_2 - T_1$ ($T_2 > T_1$) ve $\Delta H = H_2 - H_1$ ($H_2 > H_1$) olarak tanımlanmaktadır. Değişen manyetik alan altında, ($\Delta H = H_2 - H_1$) sonlu eşitsiz manyetik entropi değişimi değeri, mıknatıslanma verileri ve Maxwell ilişkileri kullanarak şu şekilde tanımlanır:

$$\Delta S_{MT}(H, T) = S_M(H_1, T) - S_M(H_2, T) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial S_M(H, T)}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.69a)$$

$$\Delta S_{MT}(H, T) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH = S(H_2, T) - S(H_1, T) \quad (2.69b)$$

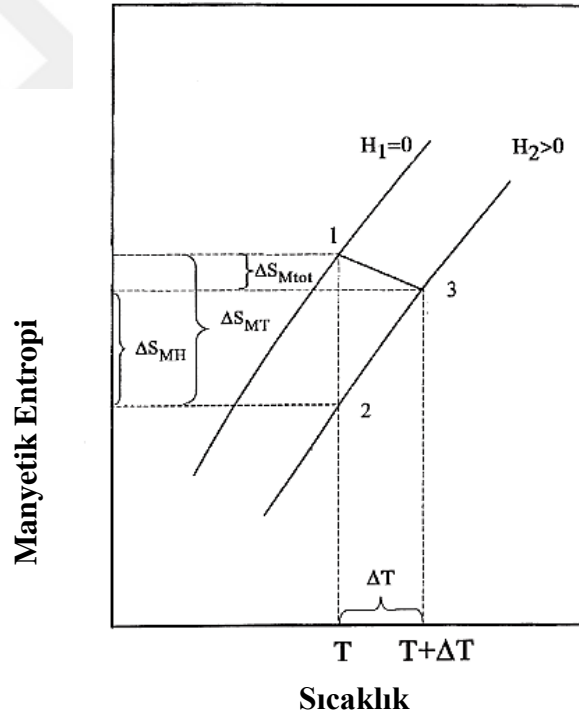
$$\Delta S_{MT}(H, T) = \Delta S(H, T) \quad (2.69c)$$

Denklem (2.69c) dikkate alındığında ΔS_{MT} değerinin toplam ΔS entropisinin sonlu eşısı değişimine eşit olduğu söylenebilir. Bu ifade sadece entropiye örgüden ve elektronik yapıdan gelen katkının alana bağlı olmaması durumunda doğrudur.

Denklem (2.68b)'deki ikinci integral, sonlu eş alan altındaki manyetik entropi değişimi (ΔS_{MH}) değerini verir. Şekil 2.5'te eşbasınç-adyabatik mıknatıslanma işlemi altında ferromanyetik bir malzeme için $H_1 = 0$ ve $H_2 > 0$ manyetik alanda, manyetik entropinin (S_M) karakteristik sıcaklığa bağlılığı gösterilmektedir. Manyetik entropiye ΔS_{MT} ve ΔS_{MH} katkıları ayrıca şekil üzerinde gösterilmektedir. Ferromıknatıslarda veya paramıknatıslarda manyetik entropi, manyetik alana bağlı olarak azalmaktadır. Bu nedenle, Şekil 2.5'te H_2 alanı ($H_2 > 0$) için çizdirilen eğri ferromıknatıslar veya paramıknatıslar için sıfır alan altındaki eğrinin altında kalacaktır. Bu işlemdeki toplam entropi değişimi sıfırdır ($S(T, H) = \text{sabit}$) ve malzemenin T başlangıç sıcaklığı manyetokalorik etki yüzünden ΔT kadar değişir.

Bu işlemin sonucu, birbirini izleyen iki entropi değişiminin toplamı olarak tanımlanabilir. Bunlardan birincisi, sıcaklığın sabit olduğu ve manyetik alanın değiştiği $H_1 \rightarrow H_1 + \Delta H = H_2$ işlemi (Eşısı entropi değişimine karşılık gelen ve Şekil 2.5'teki İşlem 1 \rightarrow 2 olarak gösterilen ΔS_{MT}). Diğeri ise, eşalan entropi değişimine karşılık gelen ve ΔS_{MH} ile gösterilen sabit dış manyetik alan ($H = \text{sabit}$) altında sıcaklığın değiştiği $T \rightarrow T + \Delta T$ işlemidir. Bu işlemde ΔT sonlu dış manyetik alan değişiminin ($\Delta H = H_2 - H_1$) neden olduğu sonlu manyetokalorik etki değeridir. Adyabatik mıknatıslanma işlemi (veya demıknatıslanma) altında hem eşısı hem de eşalan kısımları toplam manyetik entropi değişimi değerine katkıda bulunur. Eşalan katkısındaki $\Delta S_{MH}(T, H)$ artışı $\Delta S_{M \text{ toplam}}(T, H)$ değerinde azalmaya neden olur ve aynı zamanda bu etki

manyetokalorik etki değerinin artmasına neden olur. Bu etki şekilde 2 ve 3 noktaları arasındaki geniş mesafe ile gösterilmektedir. Bu durumda, manyetik entropideki toplam adyabatik değişim ($\Delta S_{M\text{toplama}}(T, H)$) değeri ve manyetik entropinin eşsıl değişim ($\Delta S_{MT}(T, H)$) değeri birbirinden anlamlı bir şekilde farklılık gösterebilir ve eşit olduğu kabul edilemez (Bkz. Şekil 2.5). ΔS_{MH} ve $\Delta S_{M\text{toplama}}$ değerleri sadece C'_H/T değerinin çok küçük olduğu değerler için (yani, toplam ısı sığası değerine ve/veya sıcaklık yükselmesinin manyetik katkı sağladığı küçük değerler (C'_H)) ve/veya ΔT 'nin küçük değerleri için (2 ve 3 noktaları birbirlerine çok yakın olduğu durumda (Bkz. Şekil 2.5)) birbirlerine yakın olabilirler. Manyetokalorik etki değeri (T ekseninde 2 ve 3 noktaları arasındaki uzaklık) ΔS_{MH} ve ΔS_{MT} tarafından belirlenir ve başlangıç entropi ($S_M(T)$) eğrisini ΔT kadar yerdeğiştirmesine neden olur.



Şekil 2.5. Ferromanyetik malzemelerde manyetik entropinin (S_M) H_1 ve H_2 gibi ($H_2 > H_1$) iki farklı manyetik alan için sıcaklığa bağlılığı

Burada, elektronik, örgü ve manyetik alt sistemlerde sıcaklığının eşzamanlı uygulanan manyetik alan altında değiştiği ve manyetik alt sistemin sıcaklığının kalıcı olarak örgü sıcaklığına eşit olduğu denge durumundaki adyabatik işlemlerin göz önüne alındığı bir durum için değerlendirmeler yapılmaktadır. Oda sıcaklığı yakınlarında spin-örgü yumuşaması zamanı, katılar için yaklaşık 10^{-12} saniye değerindedir (Kittel 1969) ve 10^{-4}

K'de bu değer yaklaşık 1 saniyedir. Bu durum Denklem (2.66) yardımıyla Denklem (2.70) ile açıklanmaktadır.

$$\frac{C_l(T)}{T} dT + \frac{C_e(T)}{T} dT = - \left[\left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H} \right)_T dH + \frac{C'_H(T, H)}{T} dT \right] \quad (2.70)$$

Genellikle örgünün gerçek sıcaklığı, manyetokalorik etki deneyleri ile ölçülür. Ancak denge durumunda olmayan bazı özel durumlarda (örneğin, manyetik, elektronik ve örgü alt yapıları arasında enerji değişiminin olmaması ihtimali yüzünden) elektronik ve örgü alt yapılarının sıcaklıkları farklılık gösterebilir, bu durumda manyetokalorik etki değerlerinde sıcaklığa ve dış manyetik alana bağlı histerisis etkisi ortaya çıkar.

Denklem (2.70)'den eşbasıncılı adyabatik bir işlemde manyetokalorik etkinin büyüklüğü Denklem (2.71a) ve (2.71b) ile elde edilebilir;

$$dT(T, H) = - \frac{T}{C_H(T, H)} \left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H} \right)_T dH = - \frac{T}{C_H(T, H)} dS_{MT}(T, H) \quad (2.71a)$$

$$dT(T, H) = - \frac{T}{C_H(T, H)} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial H} \right)_H dH \quad (2.71b)$$

Denklem (2.71a) ve (2.71b)'den dT değerinin eşsıl manyetik entropi değişimi (S_M) ile doğru orantılı olduğu sonucuna ulaşılabilir. Eşsıl manyetik entropi değişimi (S_M), Maxwell denklemleri (Denklem (2.14a)) yardımıyla hesaplanabilir ve sıcaklık değişiminden kaynaklanan manyetik entropi değişimi manyetokalorik etkiyi toplam ısı sığası ifadesinde ilave terim olan C'_H vasıtasıyla endirekt olarak etkiler. Ancak, eşbasıncılı adyabatik işlemde manyetokalorik etkinin (ΔT) sonlu değeri eşalan adyabatik değişim (ΔS_{MH}) aracılığı ile belirlenir (Bkz. Şekil 2.5). En yüksek manyetokalorik etki değerine ulaşabilmek için, ve $\Delta S_{M toplam}$ değerini sıfır yapan koşulların sağlanması gerekmektedir. Bu ise ancak $\Delta S_{MH} = \Delta S_{MT}$ koşulu ile sağlanmaktadır. Böyle bir “manyetik adyabatik” durumda manyetokalorik etki değeri Denklem (2.72)'de gösterildiği gibi hesaplanır.

$$dT(T, H) = - \frac{T}{C'_H(T, H)} \left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H} \right)_T dH = - \frac{T}{C'_H(T, H)} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial H} \right)_H dH \quad (2.72)$$

Denklem (2.72)'de, Denklem (2.71a) ve (2.71b)'deki örgü ve elektron katkılarını içeren toplam ısı kapasitesi (C_H) yerine, manyetik ısı kapasitesi (C'_H) kullanılmıştır. Benzer sonuçlar antiferromagnetiklerde gerçekleşen ve $H_2 > H_1$ olduğu durumlarda $S(H_2, T)$ 'nin $S(H_1, T)$ nin üzerinde olacağı durumlar için de kullanılabilir.

Manyetokalorik etki üzerine yapılan çalışmalarda eşsıl manyetik entropi değişimi değeri ΔS_{MT} tanımlanmakta ve birçok hesaplamada kullanılmaktadır. Bundan dolayı karışıklığı ortadan kaldırmak için manyetik entropi değişimi sembolündeki indis olan T kullanılmayacak ve bundan sonraki ifadelerde eşsıl manyetik entropi değişimi için ΔS_M veya dS_M ifadeleri kullanılacaktır.

Sonsuz küçük manyetik entropi değişimi değerleri Denklem (2.73)'te gösterildiği gibi yazılabilir.

$$dS_M = \frac{C_H}{T} dT \quad (2.73)$$

Denklem (2.73)'ün sıcaklığa göre integrali alınır ve $T = 0$ durumunda termodinamiğin üçüncü yasasına göre entropinin sıfır olduğu kabul edildiğinde sonlu entropi değişimi $\Delta S(T)$ hesaplanabilir ve sıcaklığa bağlı ısı sığası ($C_H(T)$) verilerine dayalı manyetik entropi değişimi ($\Delta S_M(T)$) Denklem (2.74)'da gösterildiği şekilde yazılır.

$$\Delta S_M(T) = \Delta S(T) = \int_0^T \frac{[C_H(H_2, T) - C_H(H_1, T)]}{T} dT \quad (2.74)$$

Denklem (2.74)'ten görüldüğü gibi düşük sıcaklık bölgesinde H_1 ve H_2 gibi iki farklı dış manyetik alan altında elde edilen ısı sığaları arasındaki büyük fark için büyük $\Delta S(T)$ ve $\Delta S_M(T)$ değerlerinin beklenmesi olağandır. Denklem (2.74)'e bir fonksiyonun en büyük veya en küçük değerleri ile uç koşullar uygulanarak $\Delta S_M(T)$ (veya $\Delta S(T)$) değerlerinin en büyük ve en küçük noktalarının yerlerinin belirlenebilmesi mümkündür. Pecharsky ve ark. (2001) tarafından yapılmış çalışmanın sonuçlarına göre $\Delta S_M(T)$ 'nin maksimum değeri,

$$C_H(H_1, T) = C_H(H_2, T) \quad \text{ve} \quad \frac{\partial C_H(H_2, T)}{\partial T} < \frac{\partial C_H(H_1, T)}{\partial T} \quad (2.75a)$$

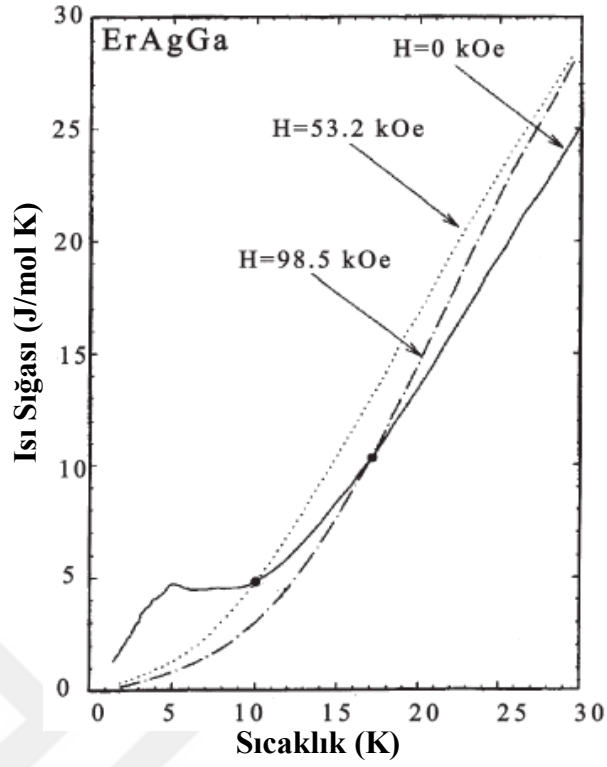
için elde edilir ve en küçük değeri ise,

$$C_H(H_1, T) = C_H(H_2, T) \quad \text{ve} \quad \frac{\partial C_H(H_2, T)}{\partial T} > \frac{\partial C_H(H_1, T)}{\partial T} \quad (2.75b)$$

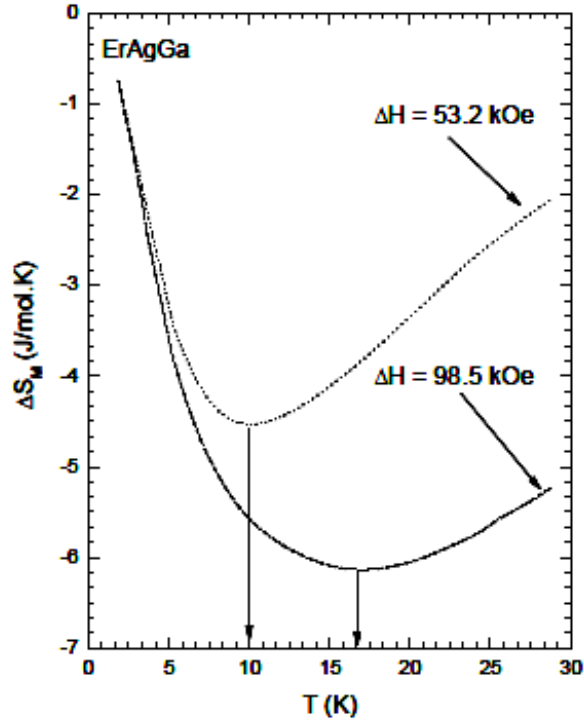
için elde edilir. Bu durum, ErAgGa'nın $H = 0$, $H = 53,2$ ve $H = 98,5$ kOe dış manyetik alan değerlerindeki ısı sığası deneysel verileri Denklem (2.74) ile sıcaklığa bağlı hesaplanan manyetik entropi değişimi ile birlikte Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'deki şekilde gösterilmektedir (Pecharsky ve ark. 2001). Şekil 2.6 ve 2.7'de ErAgGa alaşımında Denklem (2.75b) koşulu için $\Delta S_M(T)$ manyetik entropi değişiminde bir minimum görülmektedir. Sıcaklığın minimumuna karşılık gelen konumlar, $H = 0$ da $C(T)$ eğrisi ile buna karşılık gelen $H \neq 0$ daki $C(T)$ eğrisinin kesişimi kullanılarak belirlenir. Düşük sıcaklıklarda ısı sığalarının eşit oldukları sıcaklık noktalarında manyetik entropi değişimi değerlerinde doruklar gözlemlenmektedir (Kesişimler Şekil 2.6'da koyu noktalar ile belirtilmiştir.).

$\Delta S_M(T, H)$ manyetik entropi değişimindeki minimum ve maksimum genellikle manyetik faz geçişi dönüşümlerine yakın yerlerde gözlenir.

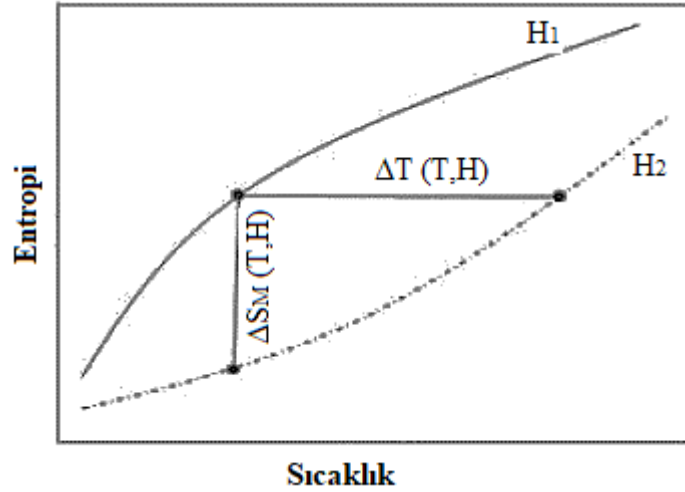
Dış manyetik alanın H_1 den H_2 ye adyabatik olarak değişmesi yalnızca manyetik entropinin sonlu değişiminin (ΔS_M) etkilememekle kalmaz, aynı zamanda numune sıcaklığının da T_1 değerinden T_2 değerine değiştirir (Manyetokalorik etki $\Delta T = T_2 - T_1$). $H = 0$ da ve $H \neq 0$ daki tipik ferromıknatis için toplam entropinin sıcaklığa bağlılığını gösteren işlem Şekil 2.8'de verilmektedir. Bu diyagrama göre, verilen T sıcaklığında ΔT kadar manyetokalorik etki $S(T, H_1) = S(T + \Delta T, H_2)$ adyabatik koşulları tarafından belirlenir.



Şekil 2.6. ErAgGa alaşımının ısı sığasının sıcaklığa karşı değişimi grafiği (Pecharsky ve ark. 2001)



Şekil 2.7. ErAgGa alaşımının manyetik entropi değişimi-sıcaklık grafiği (Pecharsky ve ark. 2001)



Şekil 2.8. Manyetik alanın sıfır ve sıfırdan farklı olduğu durumlarda basit bir ferromıknatis için toplam entropinin sıcaklığa bağlılığı

Denklem (2.71b)'nin integrali alındığında ΔT manyetokalorik etki için aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$\Delta T(T, \Delta H) = T \left\{ \exp \left[- \int_{H_1}^{H_2} \frac{dS_M}{C_H(T, H)} \right] - 1 \right\} \quad (2.76a)$$

$$\Delta T(T, \Delta H) = T \left\{ \exp \left[- \int_{H_1}^{H_2} \frac{\partial M(T, H) / \partial T}{C_H(T, H)} dH \right] - 1 \right\} \quad (2.76b)$$

Isı sığasının manyetik alana bağlı olmadığı kabul edildiğinde Denklem (2.76a) basit bir şekilde Denklem (2.77)'de gösterildiği gibi yazılabilir.

$$\Delta T(T, \Delta H) = T \left\{ \exp \left[- \frac{\Delta S_M(T, \Delta H)}{C_H(T)} \right] - 1 \right\} \quad (2.77)$$

Denklem (2.77)'den yola çıkarak manyetokalorik etki ($\Delta T(T, H)$) davranışı ve manyetik entropi değişimi (ΔS_M) arasındaki ilişki hakkında bazı sonuçlara ulaşmak mümkündür. Bunlardan ilki, negatif manyetik entropi değişimi (ΔS_M) değerleri için manyetokalorik etki (ΔT) pozitifdir ve manyetik entropi değişiminin sıfır olduğu durumda ($\Delta S_M = 0$), manyetokalorik etki işaret değiştirir. Manyetik entropi değişiminin sıfırdan küçük olduğu durumda ($\Delta S_M < 0$), ΔS_M mutlak değerinin artması ile $\left\{ \exp \left[- \frac{\Delta S_M(T, \Delta H)}{C_H(T)} \right] - 1 \right\}$ ifadesi

üstel olarak artacağı görülmektedir. Eğer $\Delta S_M(T)$ mutlak değeri maksimum olursa manyetokalorik etki de (ΔT) maksimum olur. Anti ferromiknatislerde gerçekleştiği gibi eğer manyetik entropi değişimi pozitif olursa ($\Delta S_M > 0$), küçük $\Delta S_M/C_H$ için $\left\{ \exp \left[-\frac{\Delta S_M(T, \Delta H)}{C_H(T)} \right] - 1 \right\}$ ifadesi küçük negatif değerlere sahip olur ve bu değer artmasıyla hızlıca azalarak $\Delta S_M/C_H$ değerinin büyük değerleri için -1 sonucuna ulaşılır. Bu nedenle, bu durumda $\Delta S_M/C_H$ değeri için $\Delta T \approx -T$ olur ve manyetik entropi değişimine (ΔS_M) bağlı değildir.

Denklem (2.76a) ve (2.76b)'nin $\Delta S_M/C_H$ değerinin küçük kabul edilmesi durumunda daha da sadeleştirilebilir. Tishin (1997) tarafından yapılan çalışmada bu durumun sadece faz geçiş noktasında uzak olduğu noktalarda ve/veya manyetik alanın göreceli olarak zayıf olduğu bir durumda söz konusu olduğu belirtilmiştir. O halde manyetokalorik etki (ΔT) için sonuç ifadesi;

$$\Delta T = -\frac{T \Delta S_M}{C_H} \quad (2.78)$$

olarak elde edilir.

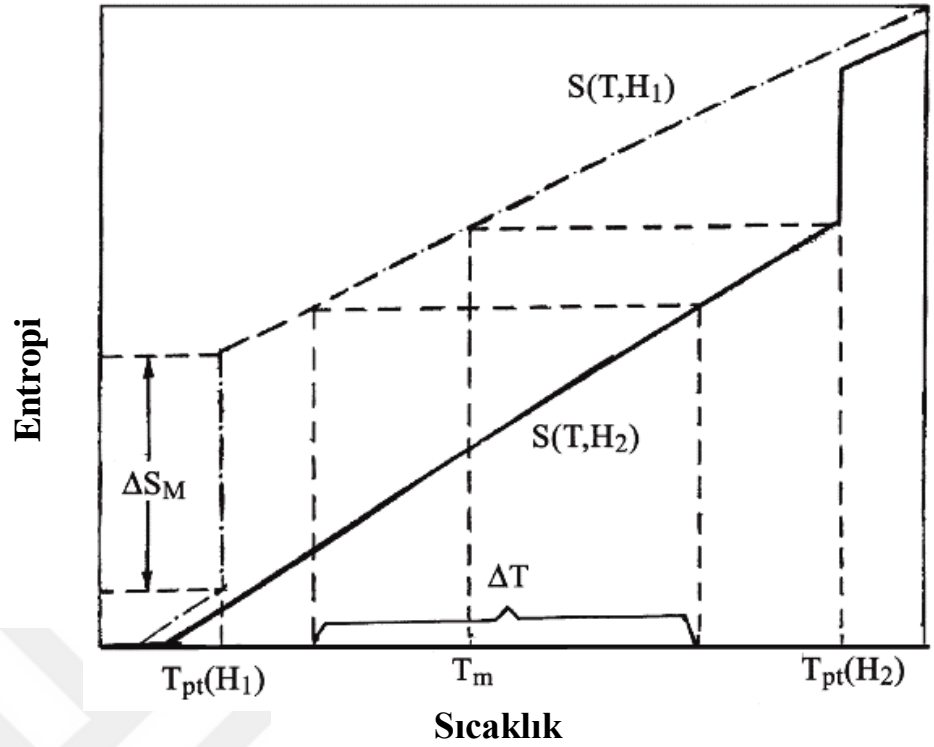
Denklem (2.76)'dan ΔT değerinin, aynı ΔS_M ve C_H değerleri için artan sıcaklık ile arttığı görülebildiği gibi aynı zamanda daha küçük toplam ısı sığasına sahip malzemeler için daha büyük ΔT değerleri de beklenebilir. Debye sıcaklığının (T_D) üzerinde katıların ısı sığasına örgü katkılarının 3R (DuLong-Petit sınırı) değerine yaklaştığı anlaşılmaktadır ve Debye sıcaklığının (T_D) üzerindeki yüksek sıcaklık bölgesinde ΔT 'nin artmasında rolünün olduğu söylenebilir. Debye sıcaklığı manyetokalorik etki üzerine önemli bir etkiye sahiptir.

Yukarıdan da anlaşılacağı üzere, negatif ΔS_M manyetik entropi değişiminin yüksek mutlak değerlerine sahip ferromiknatis ve paramiknatislerde yüksek manyetokalorik etki değerlerine ve düşük sıcaklık bölgesinde örgü ile iletkenlik elektronları alt sistemlerinden toplam ısı sığasına olan katkının düşük olduğu (C_l ve C_e değerleri sıfıra yaklaşır) sonucuna ulaşılabilir. Denklem (2.76)'dan da anlaşılacağı üzere manyetokalorik etki sıcaklık ile doğru orantılı olduğu anlaşılmaktadır.

2.8.5 Birinci derece faz geçişlerinde manyetokalorik etki

Bölüm 2.8.2’de, ikinci dereceden bir faz geçişinde bir dış manyetik alan nedeni ile ortaya çıkan manyetokalorik etki ve manyetik entropi değişimi incelenmiştir. Genelde manyetik geçişler ikinci dereceden geçişlerdir. İkinci derece geçişlerin gerçekleştiği noktalarda, termodinamik potansiyelin sıcaklığa göre veya basınç, manyetik alan gibi genelleştirilmiş kuvvetlere göre birinci dereceden türevi sürekli bir fonksiyondur ve ikinci türevlerinde süreksizlik görülür. Denklem (2.13)’ten de anlaşılacağı gibi entropi, hacim ve mıknatıslanma değerleri termodinamik potansiyelin birinci dereceden türevleridir. Bu nedenle entropide, ısıl genişlemede ve mıknatıslanma değerlerinde süreksizlikler gözlemlenmez. Birinci ve ikinci dereceden faz geçişlerinin her ikisi de faz geçişi noktasında aynı fiziksel karakteristikler gösterirler. Ancak, faz geçiş noktasından uzaklaştıkça farklılıklar ortaya çıkar. Fakat, termodinamik potansiyelin ikinci dereceden türevi ile belirlenen ısı sığası gibi parametreler ikinci dereceden faz geçişinin gerçekleştiği noktada sonlu süreksiz değişim sergileyecektir.

Eğer bir malzeme birinci dereceden manyetik faz geçişi sergiliyor ise, termodinamik potansiyelin birinci dereceden türevi geçişin olduğu noktada süreksizlik sergileyecektir. Örneğin, entropi, hacim, mıknatıslanma gibi değerler faz geçiş noktasında süreksizdir. Birinci derece geçişin olduğu noktada ısı sığası değeri sonsuz olmalıdır. Pecharsky ve ark. (2001) tarafından birinci derece faz geçişinin olduğu noktada manyetik entropi değişimi ve manyetokalorik etki çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.9’da birinci dereceden manyetik faz geçişinin gözlemlendiği bir sisteme ait sıcaklığa bağlı entropi değişimi gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Birinci dereceden geçişin yakınlarında H_1 ve H_2 manyetik alanlarında bir manyetik malzemenin sıcaklığa bağlı entropi değişimi grafiği

Şekil 2.9’da manyetik alan değerine bağlı olarak geçişin gerçekleştiği sıcaklık değerinin değiştiği $T_{pt}(H)$, birinci dereceden geçiş sergileyen bir sistemin sıcaklığa bağlı entropi grafiği gösterilmektedir. Birinci dereceden faz dönüşümünün entalpisi ($\Delta E(H)$), $\Delta E(H)/T_{pt}(H)$ toplam entropi değişimi değerinin süreksiz olmasına neden olur. $T_{pt}(H_1)$ sıcaklık değerinin altındaki ve $T_{pt}(H_2)$ değerinin üzerindeki sıcaklıklarda manyetik alan entropi değişimine çok az etkisi olduğu kabul edilir ve asıl değişiklik $T_{pt}(H_1)$ ve $T_{pt}(H_2)$ sıcaklık değerleri arasında gerçekleşir. Buradaki açıklamalar $H_2 > H_1$ olduğu durum için yapılmıştır. Fakat, $H_2 < H_1$ olduğu durum için, manyetik entropinin (ΔS_M) ve manyetokalorik etkinin (ΔT) işareti ters olacaktır. Sistemin toplam entropisi şu şekilde yazılabilmektedir;

$$S(T, H) = \int_0^{T_{pt}(H)} \frac{C_H^l(T, H)}{T} dT + \int_{T_{pt}(H)}^T \frac{C_H^h(T, H)}{T} dT + \frac{\Delta E(H)}{T_{pt}(H)} \quad (2.79)$$

Burada $C_H^l(T, H)$ ve $C_H^h(T, H)$ sırasıyla, $T_{pt}(H)$ sıcaklığının altındaki ve üzerindeki kararlı fazların ısı sığalarıdır. Bu fazların sabit manyetik alan sığasının yaklaşık olarak

aynı olduğu varsayıldığında $(C_H^l(T, H) \approx C_H^h(T, H) = C_H(T))$, $T < T_{pt}(H_1)$, $T_{pt}(H_1) < T < T_{pt}(H_2)$ ve $T > T_{pt}(H_2)$ sıcaklık aralıklarında manyetik alan değişiminin neden olduğu toplam ve manyetik entropi değişimi sırasıyla aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \Delta S(T, \Delta H) \cong \int_0^T \frac{(C_H(T, H_2) - (C_H(T, H_1)))}{T} dT \quad (2.80a)$$

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \Delta S(T, \Delta H) \cong \int_0^T \frac{(C_H(T, H_2) - (C_H(T, H_1)))}{T} dT - \frac{\Delta E(H_1)}{T_{pt}(H_1)} \quad (2.80b)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T, \Delta H) &= \Delta S(T, \Delta H) \\ &\cong \int_0^T \frac{(C_H(T, H_2) - (C_H(T, H_1)))}{T} dT - \left(\frac{\Delta E(H_1)}{T_{pt}(H_1)} - \frac{\Delta E(H_2)}{T_{pt}(H_2)} \right) \end{aligned} \quad (2.80c)$$

$\Delta E(H)/T_{pt}(H)$ sıcaklıktan bağımsız bir değer olduğundan, birinci dereceden faz geçişi olan durumlarda da maksimum ve minimum manyetik entropi değişimi koşulları yine geçerlidir. Çünkü, deneysel verilere göre (Pecharsky ve Gschneidner 1997b, Tishin ve ark. 1999a) birinci dereceden manyetik faz geçişi sergileyen malzemelerde $T_{pt}(H_1)$ sıcaklığının altında ve $T_{pt}(H_2)$ sıcaklığının üzerinde, manyetik alan malzemenin ısı sığasına çok az katkı sağlar. Bu sıcaklık aralığında yaklaşık olarak $C_H^l(T, H) \approx C_H^h(T, H) = C_H(T)$ olduğunu kabul etmek mümkündür. Bu basitleştirmeye dayalı olarak birinci dereceden faz geçişi sergileyen malzemelerin manyetik entropi değişimleri, $T_{pt}(H_1)$ ve $T_{pt}(H_2)$ sıcaklıkları arasında yaklaşık olarak sabit olup:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) \cong -\frac{\Delta E(H_1)}{T_{pt}(H_1)} \cong -\frac{\Delta E(H_2)}{T_{pt}(H_2)} \quad (2.81)$$

ifadesi elde edilir.

Manyetik entropi değişimi değeri $T_{pt}(H_1)$ sıcaklığının altındaki değerlerde ve $T_{pt}(H_2)$ sıcaklığının üzerindeki değerlerde çok küçüktür. Bu durumda birinci derece geçişlerde manyetik entropi değişimi temel olarak malzemenin faz geçiş entalpisinden dolayıdır.

$T_{pt}(H_1)$ ve $T_{pt}(H_2)$ sıcaklıkları arasında en yüksek manyetik entropi değişimi gözlemlendiği için, doğal olarak bu sıcaklık değerleri arasında en yüksek manyetokalorik etkinin gözlemlenmesi beklenir. Eğer başlangıç sıcaklık değeri şekilde gösterilen $T_{pt}(H_1)$ ve T_m sıcaklık aralığı içerisinde ise, malzeme manyetokalorik etkiden dolayı hiç bir zaman $T_{pt}(H_2)$ sıcaklığına ulaşamayacaktır. Başlangıç sıcaklığı $T_{pt}(H_2)$ ve T_m arasında ise, malzemenin sıcaklığı manyetokalorik etkiye bağlı olarak manyetik alan H_2 ye ulaşmadan $T_{pt}(H_2)$ sıcaklığına ulaşacaktır. Pecharsky ve ark. (2001) tarafından yapılmış olan çalışmadan yola çıkarak $T_{pt}(H_2)$ değerinin üzerinde sıcaklık artışı olması mümkün değildir yorumu yapılabilir. Çünkü birinci derece geçişin olduğu sıcaklık değerinde malzemenin sahip olduğu ısı sığası değeri sonsuzdur. T_m sıcaklığı $S(T_M, H_1) = S(T_{pt}, H_2)$ eşitliğinin sağlandığı sıcaklık olarak tanımlanır.

Pecharsky ve ark. (2001) en basit durum olan manyetik alanın temel olarak manyetik geçiş sıcaklığı olan T_{pt} sıcaklığını etkilediği fakat $T_{pt}(H_1)$ sıcaklığının altında ve $T_{pt}(H_2)$ sıcaklığının üzerinde ısı sığasını etkilemediği durumu ele almışlardır. Bu durumda manyetokalorik etki sadece $T_{pt}(H_1)$ ve $T_{pt}(H_2)$ sıcaklıkları arasında sıfırdan farklı bir değer sergilediği Denklem (2.78)'den ve Denklem (2.81)'dan belirlenir.

$$\Delta T(T, \Delta H) = -\frac{T}{C_H(H, T)} \Delta S_M(T, \Delta H) \cong \frac{T}{C_H(H, T)} \frac{\Delta E(H_1)}{T_{pt}(H_1)} \quad (2.82)$$

$\Delta E(H_1)/T_{pt}(H_1)$ değeri sabit olduğuna göre, manyetokalorik etkinin sıcaklık bağımlılığı $T/C_H(H, T)$ 'nin davranışına göre belirlenir. Deneysel verilere dayanarak Pecharsky ve ark. (2001), düşük sıcaklık bölgesinde, artan sıcaklık ile T/C_H değerinin azalabileceği ve sıcaklığın Debye sıcaklığının değerine bağlı olarak 20 – 100 K sıcaklık aralığını aşması ile artabileceği sonucuna varmışlardır. Bu nedenle manyetokalorik etkinin $T_{pt}(H_1)$ ile T_m sıcaklığı arasında orantılı olarak artması beklenmektedir. T_m den $T_{pt}(H_2)$ değerine kadar olan sıcaklık aralığında manyetokalorik etki $T_{pt}(H_2)$ sıcaklığı ile sınırlıdır ve değeri T başlangıç sıcaklığı ile $T_{pt}(H_2)$ arasındaki fark kadardır.

$$\Delta T(T, \Delta H) = T_{pt}(H_2) - T \quad (2.83)$$

Bu durumda, T_m değerinin üzerinde manyetokalorik etki sıcaklık ile hızlıca azalmaktadır. Eğer manyetik alan değişimi veya manyetik faz geçişine etkisi küçük ise, bu durumda $T_M = T_{pt}(H_1)$ varsayımı yapılabilir ve Denklem (2.83)

$$\Delta T(T, \Delta H) \cong T_{pt}(H_2) - T_{pt}(H_1) \quad (2.84)$$

şeklini alır. Bu durumda manyetokalorik etki, H_1 ve H_2 alan değerleri için birinci dereceden geçişin gerçekleştiği sıcaklık değerleri arasındaki fark olarak tanımlanabilmektedir. Birinci dereceden manyetik faz geçişleri için Clausius-Clapeyron eşitliği geçerlidir;

$$\frac{dH}{dT} = - \frac{\Delta S_M}{\Delta M} \quad (2.85)$$

Burada $\Delta S_M = S_{M(2)} - S_{M(1)}$ ve $\Delta M = M_2 - M_1$ değerleri, geçiş sıcaklığındaki 1 ve 2 ile tanımlanan iki farklı manyetik durumdaki manyetik entropi ile mıknatıslanmanın farklarıdır. Bu denklem ile birlikte mıknatıslanma verileri ve manyetik faz diyagramı (H - T verileri) kullanılarak manyetik entropi değişimi ve dolayısı ile manyetokalorik etki hesaplanabilir. Denklem (2.78) ve Denklem (2.85)'ten yola çıkarak birinci derece faz geçişleri için manyetokalorik etki şu şekilde yazılmaktadır:

$$\Delta T = \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) \Delta M \quad (2.86)$$

Birinci dereceden manyetik faz geçişlerinde mıknatıslanmanın değişimi kuramsal olarak zıplama şeklinde olsa da, bu etki gerçek malzemelerde çok hızlı bir değişim olarak görülmektedir. Bu hızlı değişime bağlı olarak manyetik entropi değişimi ve manyetokalorik etkide de benzer çok hızlı değişimler gözlenmektedir.

2.8.6 Güç kanunu

Partisyon fonksiyonu olan “z” Denklem (2.34a) ile gösterilmek üzere iyonların serbest enerjisi Denklem (2.32) ile gösterilmekte ve manyetik entropi ise Denklem (2.12a) ile ifade edildiği daha önce açıklanmıştı. Ayrıca, manyetik entropi değişimi olan ΔS_M Denklem (2.69b) ile ifade edilmişti. Ayrıca daha önce Denklem (2.47) ile yazılan Curie-Weiss Kanunu iyon başına etkin moment kullanılarak Denklem (2.87) ile yazılabilir:

$$M = \frac{p_e^2 \mu_B^2 H}{3k_B^2 (T - T_C)} \quad (2.87)$$

Ayrıca manyetik entropi değişimi olan ΔS_M Denklem (2.88) ile ifade edilir.

$$\Delta S_M = -\frac{qR}{6} \left(\frac{p_e \mu_B H}{k_B (T - T_C)} \right)^2 \quad (2.88)$$

Burada p_e iyon başına etkin moment, q mol başına manyetik iyon sayısıdır.

$$\sigma_M = \frac{M_S}{M_{S0}} = \frac{g(J+1)\mu_B H}{3k_B (T - T_C)} \quad (2.89)$$

olup $M_{S0} = gJk_B$ dir ve manyetik entropi değişimi;

$$\Delta S_M = -\frac{3}{2} qR \frac{J}{J+1} \sigma_M^2 \quad (2.90)$$

olarak yazılabilir. Denklem (2.46) yeniden düzenlenecek olursa;

$$\sigma_M^2 = \frac{M_S^2}{M_{S0}^2} = \frac{10}{3} \frac{(J+1)^2}{((J+1)^2 + J^2)} \left(1 - \frac{T}{T_C} \right) \quad (2.91)$$

ve manyetik entropi değişimi;

$$\Delta S_M = \frac{5qRJ(J+1)}{[J^2 + (J+1)^2]} \left(\frac{T}{T_C} - 1 \right) \quad (2.92)$$

şeklinde yazılır. İlave olarak T_C yakınlarında H manyetik alanının fonksiyonu analitik olarak Denklem (2.93) gibi seriye açılabilir.

$$H = (T - T_C) \frac{3k_B}{g(J+1)\mu_B} \sigma_M + \left(\frac{k_B T}{r\mu_B} \right) \sigma_M^3 + \dots \quad (2.93)$$

$T = T_C$ için Denklem (2.93) yardımıyla;

$$\sigma_M = \left(\frac{10}{9} \frac{g(J+1)^3 \mu_B H}{[(J+1)^2 + J^2] k_B T_C} \right)^{1/3} \quad (2.94)$$

ifadesi elde edilir ve $T = T_C$ için Denklem (2.90) ifadesi;

$$\Delta S_M = -\frac{3}{2} qR \frac{J(J+1)}{[J^2 + (J+1)^2]^{2/3}} \left(\frac{10}{9} \frac{g \mu_B H}{k_B T_C} \right)^{2/3} \quad (2.95)$$

Denklem (2.95) göz önüne alındığında, büyük H , büyük J ve düşük T_C için manyetik entropideki hata artar ve yaklaşık olarak σ_M^2 ile orantılıdır.

$$p(J) = \frac{J(J+1)}{[J^2 + (J+1)^2]^{2/3}} \quad (2.96)$$

ifadesi $p(J) = \left(\frac{2}{3}\right) J^{2/3}$ ile de ifade edilir. Böylece, Curie sıcaklığında manyetik entropi değişimi yaklaşık olarak;

$$\Delta S_M \approx -1.07 qR \left(\frac{g \mu_B J H}{k_B T_C} \right)^{2/3} \quad (2.97)$$

elde edilir. Bu ifade daha sade olarak; $\Delta S_M \propto H^{2/3}$ olarak ifade edilebilir. Bu ifadenin en geniş hali; $\Delta S_M \propto H^n$ olup Güç Kanunu olarak isimlendirilir.

Ferromıknatıslar için Curie sıcaklığının üzerinde $n = 2$, Curie sıcaklığı yakınlarında $n = 2/3$ ve Curie sıcaklığının altında yaklaşık olarak $n \sim 1$ olarak elde edilir. Manyetokalorik etkinin belirlenmesinde teknolojik olarak önemli olan Curie sıcaklığında J 'nin büyüklüğü çok önemli değildir (Oesterreicher ve Parker 1984).

2.9. Manyetokalorik Malzemelerin Sınıflandırılması ve Değerlendirme Ölçütleri

Manyetokalorik etki gösteren ferromanyetik malzemeler temelde sert ve yumuşak manyetik olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Yumuşak manyetik malzemeler, güç dönüştürücü (motorlar, jeneratörler, elektromıknatıslar) olarak kullanılabilirdiği gibi aynı zamanda güç ayarlanması, sinyal transferi (güç transformatörleri, taşıyıcı transformatörler) ve manyetik zırhlama amaçları için de kullanılabilir. Sert manyetik malzemeler ise kalıcı mıknatıs (hoparlör, dinamolar, motorlar, sensörler) ve

analog/dijital veri saklama (hard disk, video bandı, ses bandı) uygulamalarında kullanılmaktadır. Sert manyetik malzemelerden olan Nd-Fe-B bilinen en üstün manyetik özelliklere sahip malzemedir ve ticari olarak büyük bir pazara sahiptir. Yumuşak manyetik malzemelerde ise metalik camlar olarak bilinen amorf yapıdaki Fe-Cu-Nb-Si-B (FINEMET), Fe-Nb-Zr-B-Cu (NANOPERM), Co-Fe-Nb-Si-B (HITPERM) gibi malzemeler ticari olarak büyük miktarlarda üretilir ve kullanılırlar. Manyetik soğutma teknolojisinde ise sert ve yumuşak manyetik malzemelerin her ikisi de kullanılabilir. Bu yeni soğutma teknolojisi bu iki sınıf manyetik malzeme grubuna yeni bir kullanım alanı açmıştır.

Büyük manyetokalorik etki sergilemesi için, malzemenin büyük manyetik momente sahip olmasına ve çalışma sıcaklığına yakın sıcaklıklarda mıknatıslanmanın sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlı olmasına ihtiyaç vardır. Bu ikinci koşul manyetik faz geçişi ile ilgilidir.

Manyetokalorik malzemeler manyetik faz geçişlerine göre birinci dereceden manyetik faz geçişli malzemeler (FOPT) (Örnek: $Gd_5Si_2Ge_2$ bileşiği) ve ikinci dereceden manyetik faz geçişli malzemeler (SOPT) (Örnek: Gd metali) olmak üzere iki grupta ele alınır. FOPT özelliği gösteren malzemeler büyük MKE gösterirler (Pecharsky ve Gschneidner 1997a) ve büyük adyabatik sıcaklık değişimi (ΔT_{ad}) ile manyetik entropi değişimine (ΔS_M) sahiptirler. Bununla birlikte birinci dereceden manyetik faz geçişi yapan malzemeler genellikle sivri ve dar manyetik entropi değişimi (ΔS_M) tepesi gösterirler. Bu özellikleri FOPT malzemelerin soğutma amaçlı kullanımını kısıtlar. Soğutma amacıyla kullanılan bu tür malzemelerdeki bir diğer problem de enerjide önemli ölçüde kayba neden olan ısıl ve manyetik histerisise sahip olmalarıdır. O halde FOPT özelliği gösteren malzemelerde bu histerisis kayıplarının giderilmesi önem arz etmektedir. Amorf alaşımları ve az sayıda kristal alaşımı içeren ikinci dereceden manyetik faz geçişine sahip SOPT özelliği gösteren malzemelerde büyük tepelikler görülmemekle birlikte geniş manyetik entropi değişimi (ΔS_M) tepesi göstermeleri sayesinde yüksek soğutma kapasitesi (RC) değerleri elde edilebilir. Bunun yanı sıra ısıl ve manyetik histerisisin düşük olması veya uygun kompozisyonun seçilmesiyle histerisisin azaltılabilmesi sayesinde SOPT özelliği gösteren malzemeler manyetik soğutma prototiplerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmış olup bu malzemelerde manyetik entropi değişiminin maksimum değerlerinin

(ΔS_M^{maks}) daha büyük değerlere ulaştırılmasına yönelik çalışmaların yapılması her geçen gün hız kazanmaktadır.

Manyetokalorik malzemelerin karakterize edilmesinde bir kaç büyüklüğün ölçülmesine ve değerlendirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bunların içerisinde en çok kabul edilen adyabatik koşullarda manyetizasyon/demanyetizasyon sonucunda oluşan sıcaklık değişimini ifade eden ‘‘adyabatik sıcaklık değişimi’’ (ΔT_{ad})’dir. Ancak bunun yanında belirlenmesi kolay olduğundan manyetik entropi değişimi (ΔS_M) de manyetokalorik malzemenin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Malzemedeki sıcaklık değişimlerinin manyetik momentlerinin diziliminde meydana gelen değişimlerden kaynaklanmasından dolayı yüksek ΔS_M değerine sahip malzemelerin manyetik soğutucular için daha iyi birer aday olarak gösterilmesi beklenir. Bu iki büyüklük mıknatıslanmanın (M) sıcaklıkla değişimi ve öz ısının (c_p) sıcaklıkla değişimi ile Denklem (2.98) ve Denklem (2.99)’da gösterildiği gibi ilişkilidir.

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_0^{H_{maks}} \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.98)$$

ve

$$\Delta S_M = \mu_0 \int_0^{H_{maks}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.99)$$

Burada μ_0 boşluğun manyetik geçirgenliği ve H_{maks} uygulanan maksimum manyetik alandır. Genellikle c_p manyetik alandan bağımsız olarak ele alındığından Denklem (2.98) yaklaşık olarak Denklem (2.100)’de gösterildiği gibi ifade edilir;

$$\Delta T_{ad} \approx -\frac{T}{c_p} \Delta S_M \quad (2.100)$$

Manyetik faz geçiş mertebesi ne olursa olsun manyetik geçiş sıcaklığının uzağındaki sıcaklıklarda c_p üzerine H ’ın etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Bu durum Denklem (2.100)’ü uygulanabilir kılmaktadır. Bununla birlikte, manyetik geçiş sıcaklığından uzak sıcaklık bölgelerinde MKE düşük olduğundan buralardaki karakteristiklere çok fazla ilgi

gösterilmez. Manyetik geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda malzemenin davranışı manyetik faz geçiş derecesine bağlı olarak farklılık gösterir. İkinci Dereceden Manyetik Faz Geçişleri (SOPT) için c_p , uygulanan manyetik alanın etkisiyle, faz geçiş sıcaklığında süreksizlik gösterir (Pecharsky ve Gschneidner 1999). Birinci Dereceden Manyetik Faz Geçişleri (FOPT) için uygulanan manyetik alanın etkisiyle manyetik faz geçiş sıcaklığında c_p , DyCo₂'dekine benzer şekilde bir ayrışma sergilediği gibi (Pecharsky ve ark. 2009) LaFeSi, Mn(Fe,Co)As, MnCoGe veya GdSiGe örneklerinde olduğu gibi manyetik alanın uygulanmasıyla farklı sıcaklıklara doğru da kayabilir (Wang 2012). Bu nedenle, FOPT özelliğine sahip malzemeler için manyetik alanın c_p 'ye etkisi çok daha fazla olur. Bunun sonucu olarak, Denklem (2.100) daha çok SOPT malzemeler için uygunken FOPT özelliği gösteren malzemeler için uygun değildir.

Manyetokalorik malzemelerin performansının değerlendirilmesinde kullanılan diğer bir büyüklük de “Soğutma Kapasitesi (RC)” olarak isimlendirilir. Soğutma kapasitesi, soğuk ve sıcak hazne arasında transfer edilebilen ısı miktarını ifade etmekte olup matematiksel ifadesi Denklem (2.101)'de gösterildiği gibidir.

$$RC(H) = \int_{T_{soğuk}}^{T_{sıcak}} \Delta S_M(T, H) dT \quad (2.101)$$

Burada, $T_{sıcak}$ ve $T_{soğuk}$ ısı transferi gerçekleşen iki haznenin sıcaklığını ifade etmektedir. Genellikle, bu sıcaklıklar ΔS_M-T grafiğinde manyetik entropi değişiminin maksimumunun yarısına karşılık gelen iki sıcaklığı belirtir. Bu sıcaklıklardan düşük olanı $T_{soğuk}$ iken yüksek olan $T_{sıcak}$ olarak ele alınır. İntegral ifadesi RC için yaklaşık olarak çözümlendiğinde, manyetik entropi değişiminin maksimum değeri ile bu değer yarısına karşılık gelen sıcaklıklar farkının çarpımı olarak da düşünülebilir. Matematiksel olarak ifade etmek gerekirse;

$$RC = \Delta S_M^{tepe} \cdot \delta T_{FWHM} \quad (2.102)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, δT_{FWHM} maksimumun yarısına karşılık gelen sıcaklık farkı olarak ifade edilir. Farklı malzemelerin RC değerlerinin mukayese edilmesinden önce histerisis kayıpları gibi malzemenin ısınmasına neden olan enerji kayıplarından arındırılması gerekir (Provenzano ve ark. 2004).

Denklem (2.99)'a göre MKE'nin en büyük olduğu sıcaklıklar mıknatıslanmanın en hızlı değiştiği sıcaklıklarda gerçekleşir. Çok düşük sıcaklıklarda manyetik soğutma amacıyla 0 K'de manyetik alınganlıklarının ayrışmasından dolayı paramanyetik tuzlar tercih edilirken, oda sıcaklığında manyetik soğutmanın ve/veya sıcaklık kontrolünün sağlanabilmesi için manyetik faz geçişinin oda sıcaklığı yakınlarında gerçekleştiği malzemelerin kullanılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Manyetokalorik özellik gösteren malzemeler amorf ya da camsı alaşımlar (hacimli metalik camlar, ince şeritler, vb.) ve kristal yapıya sahip alaşımlar olmak üzere genel olarak iki ana başlık altında çalışılmaktadır. Amorf ya da camsı alaşımlar daha düşük maksimum manyetik entropi değişimi (ΔS_M) ve adyabatik sıcaklık değişimi (ΔT_{ad}) değerlerine sahip olmasına rağmen, büyük soğutma kapasitesi (RC) değerlerine sahiptirler. Büyük RC, yüksek ΔS_M^{maks} değeri ve büyük ΔT_{ad} değerleri manyetokalorik özellik gösteren malzemelerde olması gereken temel özelliklerdir. Bunların yanında, iyi mekanik özellikler, yüksek korozyon direnci, neredeyse sıfır histeresis ve büyük elektrik direnci ile mükemmel yumuşak manyetik özellikler bir manyetik soğutucu adayında olması gereken özelliklerdir.

2.10. Manyetokalorik Etkinin Ölçülmesi

2.10.1. Doğrudan ölçümler

Kavramsal olarak manyetokalorik malzemelerin karakterize edilmesi için en çok rastlanan işlem numunenin adyabatik olarak yalıtılarak numune üzerine sıcaklık sensörü konması ve uygulanan değişken manyetik alan sonucunda numune üzerinde gerçekleşen sıcaklık değişiminin kaydedilmesidir. Bu yolla, $\Delta T_{ad}(H)$ eğrileri malzemenin başlangıç sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kaydedilebilir. Bununla birlikte, sıcaklık farkını gösteren bir termoçift konfigürasyonu kullanılarak termoçiftin bir ucunun numuneye bağlanması diğer ucunun da belli sıcaklıktaki manyetik olmayan parçanın üzerine yerleştirilmesi suretiyle ölçümün yapılması daha yaygındır. Manyetik alanda ani değişimlerin olması durumunda gerçek dışı sonuçlardan kaçınmak için termoçift tellerde indüklenen parazit elektromotor kuvvetin dengelenmesi gerekir (Dankov ve ark. 1997). Bu teknik, numunenin bulunduğu platformun ısıl kütlelerinin numunenin kendisinin sahip olduğu ısıl kütlelerden daha büyük olduğu durumlar için uygundur. Aksi takdirde, amorf

şeritlerde olduğu gibi malzemenin gerçek tepkisini hesaplamak için tekrar kalibre edilmesi işlemlerine ihtiyaç duyulur (Law ve ark. 2011).

2.10.2. Dolaylı ölçümler

MKE'nin dolaylı yoldan ölçülmesi manyetometre ve kalorimetre gibi çok kolay ulaşılabilir deneysel cihazların kullanılmasından dolayı çok daha kolaydır. MKE'nin dolaylı olarak karakterize edilmesinde en çok kullanılanı sıcaklığa karşı manyetik alana bağlı mıknatıslanmanın ölçülerek Denklem (2.99)'un kullanılması ve bu şekilde manyetik entropi değişiminin hesaplanmasıdır. Manyetik entropi değişiminin hesaplanmasında Denklem (2.99) yerine;

$$\Delta S_M = \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (2.103)$$

yaklaşımı kullanılabilir. Burada M_i ve M_{i+1} sırasıyla uygulanan H_i manyetik alanında T_i ve T_{i+1} sıcaklıklarındaki mıknatıslanmanın deneysel sonuçlarını ifade etmektedir. Mıknatıslanma ölçümleri numunenin MKE'nin karakterize edilmesinde özellikle küçük kütleli numuneler için daha uygundur. Ayrıca, Basso ve ark. (2008) tarafından manyetik entropi değişiminin belirlenmesinde Peltier hücre kalorimetresi cihazı geliştirilmiştir.

MKE'nin dolaylı olarak ölçülmesinde kullanılan bir başka yaklaşım da manyetik alanın farklı değerleri için öz ısının sıcaklığa bağlı olarak ölçülmesidir. Entropinin Denklem (2.104)'te gösterilen tanımı göz önüne alınarak sıcaklığın fonksiyonu olarak entropinin eş alan eğrileri elde edilebilir.

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C_{p,H}}{T} dT \quad (2.104)$$

Manyetik entropi değişimi, iki eş alan eğrisi arasındaki eş ısı farkının kullanılmasıyla hesaplanabilir. Ayrıca, adyabatik sıcaklık değişimi de eş entropi farkı kullanılarak hesaplanabilir. Ancak, Denklem (2.104)'ün kullanımı için gerekli olan öz ısı verilerinin sıfır sıcaklığa ekstrapolasyonunda bazı sorunlarla karşılaşılabilir.

2.10.3. Dinamik manyetokalorik etki

Manyetik alan değişim hızının MKE'ye etkisi üzerine çok fazla çalışma olmamasına rağmen manyetokalorik etkinin bu tarafının da göz önünde bulundurulması önem arz etmektedir. Manyetik soğutucu cihazların periyodik bir şekilde devirli çalışmasından dolayı uygulanan çalışma frekansı arttıkça sistemden uzaklaştırılan ısı miktarı da artacaktır. Bu nedenle, belirli bir malzemenin (ister doğrudan isterse dolaylı ölçümler kullanılsın) yarı-statik karakterizasyonu, potansiyelinin tesis edilmesi için önemli olsa bile malzemenin dinamik tepkisi nihai uygulanabilirliğini etkileyebilir.

Yapılan teorik çalışmalara göre manyetik soğutucunun maksimum çalışma frekansı yaklaşık 200 Hz'dir (Kuz'min 2007). Bununla birlikte, mevcut prototipler saniyede bir kaç devir aralığında çalışmaktadır. Bu nedenle, malzemenin yarı-statik özellikleri temelinde, çalışma frekansındaki artışın, manyetik soğutma için umut verici olarak kabul edilen manyetik malzemelerin performansına olumsuz bir etkisinin olup olmayacağını belirlenmesi son derece önemlidir.

MKE'nin dolaylı yoldan ölçülmesi -manyetometreyle veya kalorimetrik yöntemlerle yapılmış olsun- esas olarak yarı statiktir. Küçük çalışma frekansları için (saniyede birkaç devir), manyetik alanı silindir içerisine hapsederken silindir dışındaki manyetik alanın sıfır olmasını sağlayan Halbach silindirleri kullanılarak, uygulanan manyetik alanın neden olduğu adyabatik sıcaklık değişiminin termoçiftler yardımıyla doğrudan ölçülmesine dayanan sistemler daha uygundur (Spichkin ve ark. 2009). Bununla birlikte, termoçiftlerin sahip oldukları reaksiyon süreleri, çalışma frekansında artışın olmasını engelleyen önemli bir husustur. Bu duruma bir alternatif çözüm olarak Levitin ve ark. (1997) tarafından önerilen yöntem esas alınarak Trung ve ark. (2010) tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntem, adyabatik sıcaklık değişiminin eş ısıll koşullarda ve adyabatik şartlar altında anlık verilen manyetik alan sonucu numune için elde edilen sıcaklığa bağlı mıknaatıslanma eğrilerinin mukayese edilerek elde edilmesi esasına dayanır. Bu yolla, 25 Hz'lik soğutucu frekansına eşdeğer manyetik alan değişim hızı başarılabilmıştır.

2.11. Manyetik Soğutma Teknolojilerindeki Gelişmeler

Umut vaat eden manyetik soğutucu malzemelerin tanımlanması ve belirlenmesi daha önce ifade edildiği gibi ΔS_M^{maks} , ΔT_{ad} ve RC değerlerinin karşılaştırılması ile sağlanabilmektedir. Ancak, soğutucu prototiplerinde kullanılacak manyetokalorik malzemelerin tanımlanmasında ve belirlenmesinde farklı değerlendirmeler de söz konusudur. Örneğin prototip üretiminde performans katsayısının rolünün hesaplanması, korozyon direnci, mekanik özellikler, Eddy akım kayıpları (bu sayede malzemenin elektrik direnci) gibi özelliklerin de incelenmesi ve uygun olması gerekmektedir. Manyetokalorik özellik gösteren alaşım özelliklerinin malzeme bilimciler veya fizikçiler tarafından incelenmesi ve değerlendirilmesi söz konusu iken manyetik soğutma amaçlı geliştirilecek prototiplerde kullanılacak manyetik soğutucu malzemelerde mühendislerin girdilerinin de dikkate alınması son derece önemlidir.




Soğutucu tasarımında ilave parametrelerin devreye girmesi ile soğutucunun performansının etkilenmesinin beklenmesinden dolayı malzemenin özellikleri ile manyetik soğutucunun performansı arasındaki ilişki her zaman beklendiği gibi olmayabilir. Örneğin, birkaç manyetik faz geçişinin kullanıldığı çok aşamalı manyetik soğutucular için farklı aşamalardaki çalışmalarda manyetik entropi değişimi eğrisinin maksimum değerine fazla odaklanılmaz. Ayrıca, bu durumlarda RC değeri aletin toplam soğutma gücünün belirlenmesinde uygun bir ölçüm olmayabilir. Ancak her şeye rağmen daha önce bahsedilen manyetik entropi değişiminin maksimum değeri, soğutma kapasitesi ve adyabatik sıcaklık değişimi, malzemenin değerlendirilmesinde önemli parametrelerdir. Bu değerler ne kadar yüksekse o malzemenin manyetik soğutucu amaçlı olarak iyi performans göstermesi ihtimali de o kadar yüksektir.

Manyetokalorik etkinin keşfedilmesine paralel olarak bilim adamları MKE'nin enerji dönüşümünde kullanılması fikrinden yola çıkarak teknolojik uygulamaya yönelik çalışmalar yapmışlardır. Oda sıcaklığındaki uygulamalar için detayları Giriş Bölümünde verilen bir çok araştırma ve geliştirmeler yapılmıştır. Pecharsky ve Gschneidner (1997a) tarafından keşfedilen devasa MKE'den sonra manyetokalorik enerji dönüşümünde önemli gelişmeler sağlanmış, patent sayılarında, konuya ilişkin makale sayılarında ve düzenlenen konferanslarda önemli artış görülmüş, hatta sadece manyetik soğutma ve teknolojileri üzerine organizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bunlardan birisi olan Oda



Sıcaklığında Manyetik Soğutma Kongreleri (THERMAG) 2005 yılında ilk defa İsviçre’de düzenlenmiş, sonrasında düzenli olarak iki yılda bir olacak şekilde farklı ülkelerde devam ettirilmiştir. THERMAG kongre serileri Uluslararası Soğutma Enstitüsünün (International Institute of Refrigeration (IIR)) şemsiyesi altında gerçekleştirilmektedir. MKE’nin ve uygulamalarına ilişkin tüm çalışmalar ve teorisi Tishin ve Spihkin (2003) tarafından kitap haline getirilmiştir. Ayrıca, Kitanovski ve ark. (2015) tarafından geçmişten günümüze kadar tüm dünyada yapılan yaklaşık 60 prototip manyetik soğutucu ve özellikleri derlenmiştir. Gösterilen prototipler arasındaki Fransız firması COOLTECH tarafından üretilen prototip 20 Haziran 2016 tarihinde ticari olarak pazara sunulmuştur. Bu prototiplerden bazıları ve özellikleri Çizelge 2.1’de verilmektedir.



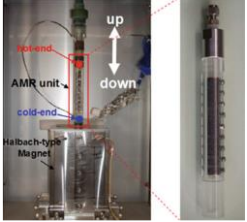
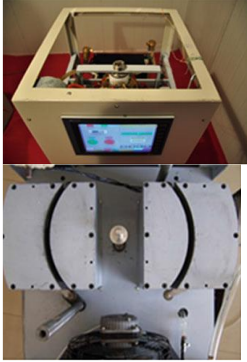
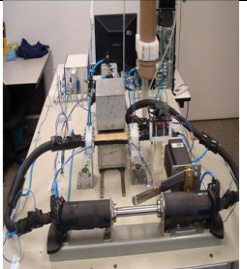
Çizelge 2.1. Soğutma teknolojilerindeki gelişmeler

Ülke	Üretim Yılı	Türü	Maks. Frekans (Hz)	Maks. Soğutma Gücü (W)	Maks. Ad. Sıcaklık Değişimi (K)	AMR Tipi	Kullanılan Manyetokalorik Malzeme	Mıknatıs Türü	Şekil
İspanya	1996	Dönel	< 1	-	5	Herhangi bir tür olabilir.	Gd	-(Nd-Fe-B) 0,3 ve 0,95 T	
A.B.D.	1997	Deplasmanlı	0,16	600 ($\Delta T=9K$)	23 K (100 W)	Yataklanmış	Gd küreler	Süperiletken, 5 T	
Kanada	2001	Deplasmanlı (Sıkıştırılmış gaz (He, N ₂ , CO ₂) 0-9 atm.)	1	40	85	Küreler, Plakalar, parçacıklı (1-3 tabakalı)	Gd, Gd _x Tb _{1-x} , Gd _x Er _{1-x} , Tb	Süperiletken, 0-5 T	


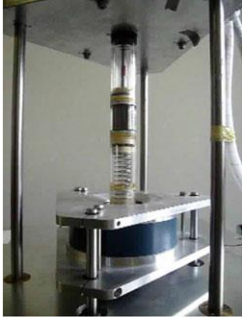
Çizelge 2.1. Soğutma teknolojilerindeki gelişmeler (devam)

Ülke	Üretim Yılı	Türü	Maks. Frekansı (Hz)	Maks. Soğutma Gücü (W)	Maks. Ad. Sıcaklık Değişimi (K)	AMR Tipi	Kullanılan Manyetokalorik Malzeme	Mıknatıs Türü	Şekil
Çin	2002	Dönel	0,2	-	6,2	Paralel plakalı	Gd plakalar	0,78 T	
Çin	2002-2004	Deplasmanlı	0,16	35	17,8	2x350 g Yataklanmış	Gd düzensiz parçacıklar, 0,5-1 mm	Deplasmanlı kalıcı mıknatıs (Nd-Fe-B) 1,5 T	
Çin	2005	Dönel	0,2	70	11,5	Yataklanmış	Gd Küreler	Kalıcı, 1,5 T	


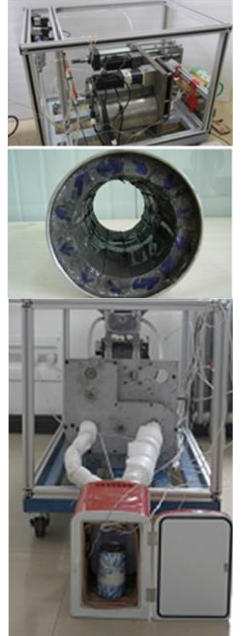
Çizelge 2.1. Soğutma teknolojilerindeki gelişmeler (devam)

Ülke	Üretim Yılı	Türü	Maks. Frekansı (Hz)	Maks. Soğutma Gücü (W)	Maks. Ad. Sıcaklık Değişimi (K)	AMR Tipi	Kullanılan Manyetokalorik Malzeme	Mıknatıs Türü	Şekil
Japonya	2006	Doğrusal	1	-	46	Küresel parçacıklı Yataklanmış	Gd, Gd alaşımları, La-Fe-Si tabanlı	Hallbach tipi kalıcı mıknatıs (Nd-Fe-B)	
Çin	2006-2010	Dönel	0,5	50	18	Yataklanmış	Gd Küreler	2 adet Nd-Fe-B 1.25 T	
Brezilya	2007	Deplasmanlı	0,14	3,9	4,45	Paralel Plakalar	Gd	Hallbach Düzenli-C şeklinde	


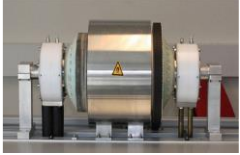

Çizelge 2.1. Soğutma teknolojilerindeki gelişmeler (devam)

Ülke	Üretim Yılı	Türü	Maks. Frekansı (Hz)	Maks. Soğutma Gücü (W)	Maks. Ad. Sıcaklık Değişimi (K)	AMR Tipi	Kullanılan Manyetokalorik Malzeme	Mıknatıs Türü	Şekil
Japonya	2007	Dönel	1	540	20	Yataklanmış	Gd ve Gd içeren alaşımlar	1,1 T	
Slovenya	2007	Dönel	4	-	-	Paralel plakalar	Gd	Nd-Fe-B 0.05-0,98 T	
Fransa	2008	Dönel	0,5	60	10	Paralel plakalar	Gd	Nd-Fe-B	
Fransa	2008	Doğrusal	-	-	10	Paralel Plakalar, toz, küre, kompozit, çoklu tabakalı vs.	Farklı kalınlıkta Gd plakalar, tek ya da dört katmanlı La-Fe-Co-Si, PrSrMnO ₃	Sm-Co Halbach Silindir 0,8 T	

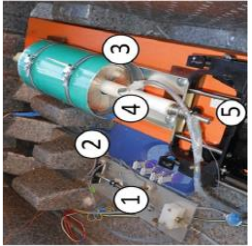
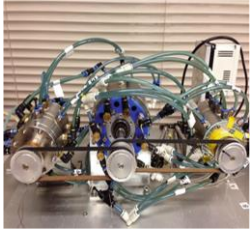

Çizelge 2.1. Soğutma teknolojilerindeki gelişmeler (devam)

Ülke	Üretim Yılı	Türü	Maks. Frekansı (Hz)	Maks. Soğutma Gücü (W)	Maks. Ad. Sıcaklık Değişimi (K)	AMR Tipi	Kullanılan Manyetokalorik Malzeme	Mıknatıs Türü	Şekil
Japonya	2009	Dönel	4,5	150	5,5	Yataklanmış	Gd ve Gd içeren alaşımlar	(Nd-Fe-B)	
Çin	2009-2012	Dönel	0,2	60	20	Yataklanmış	Gd, Gd-Tb Küreler	Dönen Kalıcı, Nd-Fe-B 1,4 T	



Çizelge 2.1. Soğutma teknolojilerindeki gelişmeler (devam)

Ülke	Üretim Yılı	Türü	Maks. Frekansı (Hz)	Maks. Soğutma Gücü (W)	Maks. Ad. Sıcaklık Değişimi (K)	AMR Tipi	Kullanılan Manyetokalorik Malzeme	Mıknatıs Türü	Şekil
İsviçre	2009 2011 2013	Deplasmanlı ve Dönel	0,5	70	30	Paralel plakalar	Gd, La-Fe-Co-Si ve diğerleri	Kalıcı mıknatıs	
Danimarka	2010	Dönel	10	1012	25,4	Yataklanmış	Gd (0,25-0,8 mm, 2800 g)	Modifiye edilmiş eşmerkezli çift Halbach Silindiri	
Danimarka	2010	Deplasmanlı	0,25	1,5	Gd ile 10,2 K $La_{0,67}Ca_{0,26}Sr_{0,07}Mn_{1,05}O_3$ ile 5,8 K	Yataklanmış, Paralel Plakalar	Gd, $La_{0,67}Ca_{0,26}Sr_{0,07}Mn_{1,05}O_3$ $La(Fe,Co,Si)_{13}$	Tekli Halbach Silindiri, LakeShore 7407 elektromıknatıs	


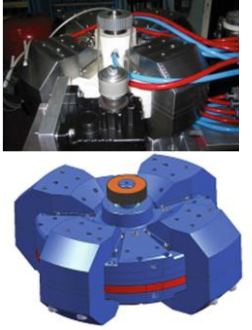
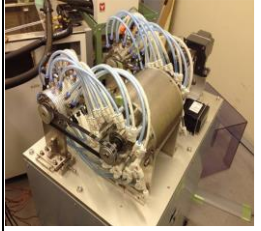
Çizelge 2.1. Soğutma teknolojilerindeki gelişmeler (devam)

Ülke	Üretim Yılı	Türü	Maks. Frekansı (Hz)	Maks. Soğutma Gücü (W)	Maks. Ad. Sıcaklık Değişimi (K)	AMR Tipi	Kullanılan Manyetokalorik Malzeme	Mıknatıs Türü	Şekil
Polonya	2010-2013	Doğrusal	1	-	6	Yataklanmış küreler, parçacıklar	Saf Gd	Kalıcı (Halbach Dizilimi)	
Japonya	2011	Dönel	1	10	5	Yataklanmış	Gd	0,6 T	
Fransa	2011	İki aşamalı Deplasmanlı	1.5	150	38	Paralel Plakalar	Gd ve Gd-Tb	Nd-Fe-B 1,27 T	



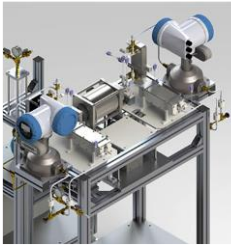
Çizelge 2.1. Soğutma teknolojilerindeki gelişmeler (devam)

Ülke	Üretim Yılı	Türü	Maks. Frekansı (Hz)	Maks. Soğutma Gücü (W)	Maks. Ad. Sıcaklık Değişimi (K)	AMR Tipi	Kullanılan Manyetokalorik Malzeme	Mıknatıs Türü	Şekil
Japonya	2011	Dönel	1,3	150	7,6	Yataklanmış	Gd, La-Fe-Co-Si	Halbach-dizimli Nd-Fe-B mıknatıs	
Slovenya	2011	Deplasmanlı	~ 0,9	Gd ile 7 W La-Fe-Co-Si ile 6,2	~ Gd ile 23,5 K La-Fe-Co-Si ile ~20 K	Paralel plakalar, Yataklanmış (küreler, parçacıklar, toz)	Gd, La-Fe-Co-Si	Deplasmanlı kalıcı mıknatıs (Nd-Fe-B) 1,15 T	
A.B.D.	2012	Deplasmanlı	4	100	50	Çok seviyeli yatak, farklı AMR yapıları	$\text{La}(\text{Fe}_{0,885}\text{Si}_{0,115})_{13}\text{H}_y$	İki çift Halbach Dizilimi	

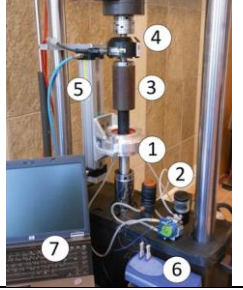

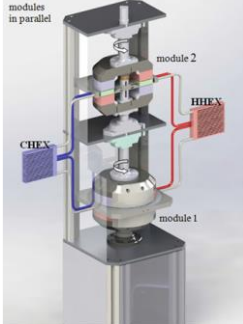
Çizelge 2.1. Soğutma teknolojilerindeki gelişmeler (devam)

Ülke	Üretim Yılı	Türü	Maks. Frekansı (Hz)	Maks. Soğutma Gücü (W)	Maks. Ad. Sıcaklık Değişimi (K)	AMR Tipi	Kullanılan Manyetokalorik Malzeme	Mıknatıs Türü	Şekil
Kanada	2012	Dönel	2	80	33	Küreler, plakalar, parçacıklı, mikro-kanal	Gd, Mn-Fe-As-P	Üçlü Halbach 0,1-1,45 T	
Slovenya	2012	Dönel	4	-	-	Paralel plakalar, Yataklanmış	Gd	Nd-Fe-B 0,8 T	
Japonya	2013	Dönel	3	200	13,8	Yataklanmış	Gd, Gd Alaşımı, 1,276 g	0,85 T	

Çizelge 2.1. Soğutma teknolojilerindeki gelişmeler (devam)

Ülke	Üretim Yılı	Türü	Maks. Frekansı (Hz)	Maks. Soğutma Gücü (W)	Maks. Ad. Sıcaklık Değişimi (K)	AMR Tipi	Kullanılan Manyetokalorik Malzeme	Mıknatıs Türü	Şekil
A.B.D.	2013	Dönel	4	3042	18	Yataklanmış	$\text{La}(\text{Fe}_{0.885}\text{Si}_{0.115})_{13}\text{Hy}$	Kalıcı 1,44 T	
Fransa	2013	Dönel, 2 aşamalı	4	120	42	Yataklanmış	Gd, Gd - Tb	Nd-Fe-B mıknatıs 0,98 T	
Brezilya	2013-2014	Dönel	2	-	-	Paralel Plakalar, Yataklanmış pin kullanılmış	Gd	Yuvalı Halbach Silindiri	

Çizelge 2.1. Soğutma teknolojilerindeki gelişmeler (devam)

Ülke	Üretim Yılı	Türü	Maks. Frekansı (Hz)	Maks. Soğutma Gücü (W)	Maks. Ad. Sıcaklık Değişimi (K)	AMR Tipi	Kullanılan Manyetokalorik Malzeme	Mıknatıs Türü	Şekil
Polonya	2013-2014	Doğrusal	1	-	-	Paralel borular, plakalar	Ni-Mn-X (X=In, Sn, Ga)	Kalıcı (Halbach Dizilimi)	
Fransa	2014	Dönel, 2 aşamalı	6	>300	38	Paralel plakalar	Gd ve Gd – Er / La-Fe-Si	Nd-Fe-B mıknatıs 1,17 T	
Almanya	2014	Dönel	4	100	6	Paralel plakalar	Gd (1 mm)	Nd-Fe-B, 415 kJ/m ³	

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışılacak Örneğin ve Örnek Kompozisyonunun Belirlenmesi

Bu araştırmada, manyetik histerisis değerinin neredeyse sıfır olmasından kaynaklanan mükemmel yumuşak manyetik özelliklere, düşük maliyete, yüksek elektrik ve iyi aşınma direncine, yüksek dayanıklılık ile yüksek esneklik gibi iyi mekanik özelliklere ve ayarlanabilir Curie sıcaklığına sahip olmaları ile geniş sıcaklık aralığında manyetik entropi değişimi özelliği sergilemelerinden dolayı Fe-tabanlı hacimli metalik cam üretilmesine ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesine karar verilmiştir. Fe-tabanlı amorf alaşımlarda Curie sıcaklığının nispeten yüksek sıcaklıklarda elde edildiği ve camlaşma yeteneklerinin geliştirilebildiği bilinmektedir (Li ve ark. 2014a, 2014b, 2014c, 2015a, 2015b)). Ayrıca, Fe-tabanlı metalik camlarda manyetik özelliği belirleyen alaşımdaki Fe yüzdesi olduğu ve yapılan literatür çalışmasında Fe miktarının yüksek camlaşma yeteneği sergileyebilmesi için en fazla % 70 oranında olması gerektiği bilinmektedir. Bu bilgiye ilave olarak, metalik camların manyetik özellik kazanabilmesi için alaşımın en az yaklaşık % 70 oranında Fe, Co ve/veya Ni içermesi gereklidir. Alaşımlar bu oranın biraz altında manyetik özellikler kazanabilse de bu yeterli ve istenilen düzeyde olmamaktadır. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, bu çalışmada temel alaşım için % 68 Fe kullanılması tercih edildi. Ayrıca, manyetokalorik özellikleri önemli ölçüde değiştirmeksizin camlaşma yeteneğinin artmasını sağlayacak makul oranlarda bir alaşım oluşturmak için geri kalan alaşım yüzdesini camsı yapının elde edilmesinde önemli katkı sergilediği tespit edilen B (% 20'ler civarında bir oranda kullanılmalı) ve Si gibi metaloit elementlerden oluşturulması gerekir. Bu çalışmada önceki çalışmalarla uyumlu olarak ve camlaşmayı kolaylaştırmak amacıyla % 23 oranında B kullanılmıştır. Ancak, bu elementler camsı yapının elde edilmesini kolaylaştırıp, ısıl kararlılığa katkı sağlarken alaşımın manyetik özelliklerini azaltmaktadırlar. Bunun yanında % 5 oranında nadir toprak elementi kullanılmasının camlaşma yeteneğini dolayısıyla kritik kalınlığı önemli ölçüde arttırdığı (5-6,5 mm gibi kritik kalınlığa ulaşılmıştır.) (Li ve ark. 2014a, 2014b, 2014c, 2015a, 2015b)) ve az miktarda Nb kullanımı ile camlaşma yeteneği ve ısıl kararlılığı yüksek, hacimli metalik camların üretildiği bilgisi elde edilmiştir (Li ve ark. 2014a, 2014b, 2014c, 2015a, 2015b, Küçük ve ark. 2016, Şarlar ve Küçük 2015, Dong ve ark. 2011, Hirata ve ark. 2008). Bu yüzden bu çalışmada % 5 oranında Tb ve % 4 oranında Nb elementlerine yer verilmiştir. Sonuç olarak camlaşma yeteneği yüksek ve

manyetik özellik göstermesi beklenen Fe-tabanlı dört bileşenli $Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$ kimyasal kompozisyonuna sahip örnek temel alaşım olarak tespit edilmiştir.

Li ve ark. tarafından yapılan çalışmalarda (2014a, 2014b, 2014c, 2015a, 2015b)) Fe tabanlı hacimli metalik cam örneklerde Curie sıcaklıkları 430-510 K aralığında ayarlanabildiği tespit edilmiştir. Ancak günlük uygulamalarda bu değerlerin oda sıcaklığına yakın elde edilmesi güncel uygulamalar açısından gereklidir. Bu amaçla Fe-tabanlı numunelerde Fe yerine Co değişiminin etkileri incelenmiştir. Fe yerine ikame edilen Co, Curie sıcaklığını arttırdığı (Fang ve ark. 2009, Caballero-Flores ve ark. 2010, Ipus ve ark. 2010), Franco ve ark. (2006a) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise Fe yerine Co ikame edilmesi ile Curie sıcaklığının oda sıcaklığına yakın sıcaklıklara doğru kayarken manyetik entropi değişiminin ve soğutma kapasitesinin de azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, Curie sıcaklığını düşük sıcaklığa kaydıracağı ve numunenin korozyon direncini arttırdığı bilinen Cr (Fang ve ark. 2009, Zhang ve ark. 2015) ile Mn (Fang ve ark. 2009) ve Ce (Tian ve ark. 2015) gibi elementlerin Fe ve/veya Co ile ikame edilmesi gerektiği yapılan literatür çalışmasında anlaşılmaktadır. Bunun yanında Fe yerine ikame edilen Gd elementinin T_C Curie sıcaklığını arttırdığı (Law ve ark. 2010) da yapılan literatür taramasında tespit edilmiştir. Bu kompozisyonlarda camlaşma yeteneğinde önemli bir değişimin olmayacağı beklenmiştir. Curie sıcaklığının ayarlanabilmesine olanak tanıyan elementlerden olan Mn üretim aşamasında meydana getirdiği zorluklar nedeniyle tercih edilmemiştir. Bundan dolayı Cr ve Gd elementleri gerek camlaşma yeteneğini önemli ölçüde değiştirmemesi, gerek ısıl kararlılığa ve korozyon direncine katkı sağlaması özelliklerinden dolayı tercih edilmiştir. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, $Fe_{68-x}M_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($M = Cr$ ve Gd ; $x = 0 - 8$) hacimli metalik cam üretimi ve karakterizasyonu vakumla döküm yöntemi kullanılarak farklı kompozisyonlarda elde edilmiştir. Diğer taraftan yakın zamanda yapılan çalışmalarda Fe- tabanlı metalik camlara az miktarda (yaklaşık % 1) Cu ilavesinin camlaşma yeteneğini çok fazla değiştirmeksizin manyetik özellikleri önemli oranda arttırdığı tespit edilmiştir (Rahman ve ark. 2015, Dou ve ark. 2014, Küçük ve ark. 2016, Civan ve ark. 2017a,b). Bu kapsamda, vakumla döküm ile elde edilen, $Fe_{68-x}M_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($M = Cr$ ve Gd ; $x = 0 - 8$) kalın kesitli hacimli metalik cam numunelerin yapısal, termal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiş, camlaşma yeteneğinin en yüksek olduğu $Fe_{62}Cr_6Tb_5B_{23}Nb_4$ kompozisyonuna az miktarda Cu ilavesi ile özellikleri geliştirilen $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0,75$ ve 1)

serisi hacimli metalik cam örneklerin manyetik soğutma uygulamalarında kullanılabilir manyetokalorik özelliklere sahip olup olmadığı araştırılmıştır. Bu sayede, camlaşma yeteneği ve oda sıcaklığı civarında manyetik soğutma kapasitesi artırılmış manyetokalorik etki gösteren kalın kesitli metalik camlar üretilmiştir.

Camlaşma yeteneklerinin tespitinde sıklıkla başvuru ve önemli kriterlerden birisi olan alaşımdaki elementlerin karışım entalpileridir. Elementlerin karışım entalpilerinin mümkün olduğunca negatif olması arzu edilmektedir. Bu çalışmada kullanılan elementlerin birbirleri ile karışım entalpileri Takeuchi ve Inoue (2005) tarafından yapılan çalışma kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan elementlerin birbirleri ile karışım entalpileri ($\Delta H_{karışım}$ (kJ/mol))

	Fe	Gd	Cr	Tb	Nb	B	Cu
Fe		-1	-1	-3	-16	-26	13
Gd	-1		11	0	30	-50	-22
Cr	-1	11		9	-7	-31	12
Tb	-3	0	9		28	-51	-23
Nb	-16	30	-7	28		-54	3
B	-26	-50	-31	-51	-54		0
Cu	13	-22	12	-23	3	0	

Burada Cu elementi camlaşma yeteneğini olumsuz etkilediği anlaşılmakla birlikte Fe-Fe etkileşmesini güçlendirici bir etkisinin olmasından dolayı, elde edilen Fe-tabanlı hacimli metalik camlara az miktarda katkılanması ile manyetokalorik özelliklerin önemli ölçüde geliştirildiği anlaşılmaktadır (Rahman ve ark. 2015, Dou ve ark. 2014, Küçük ve ark. 2016, Civan ve ark. 2017a,b).

3.2. Örnek Üretimi

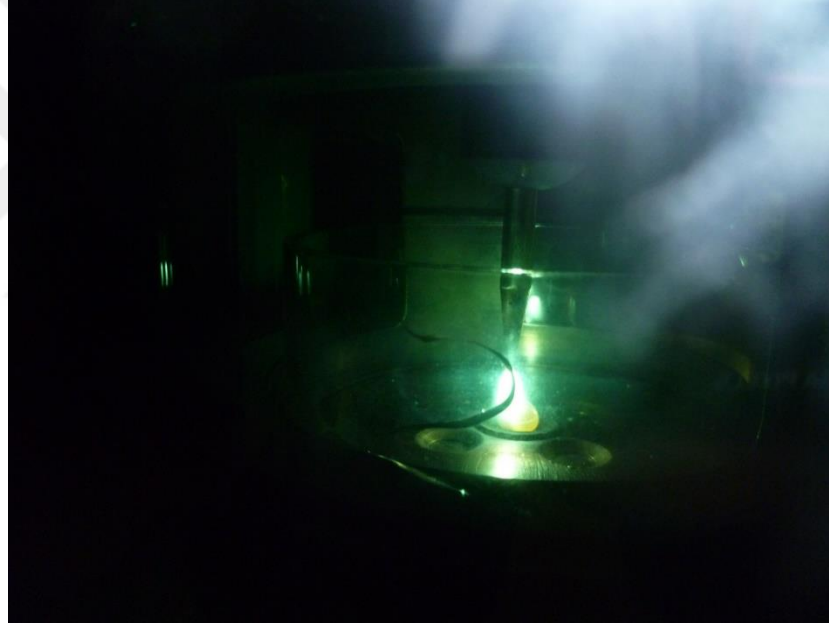
Belirlenen niteliklere sahip metalik camların manyetokalorik özelliklerinin araştırılabilmesi için ilk önce belirlenen kompozisyondaki numunelerin üretilmesi gereklidir. Birçok farklı yöntem bu işlem için kullanılmaktadır. Su ile Soğutma Yöntemi (Water-Quenching Method), Yüksek Basıncılı Döküm (High-Pressure Die Casting), Bakır

Kalıba Döküm (Copper Mold Casting), Kaba Döküm Yöntemi (Cap-Cast Technique), Vakumla Döküm Yöntemi (Suction-Casting Method) ve Sıkıştırılmayla Döküm Yöntemi (Squeeze-Casting Method) metalik cam elde edilmesinde kullanılan yöntemlerden bazılarıdır. Bu tez çalışmasında metalik cam alaşımların elde edilmesinde arkla eritme işlemiyle homojenize hale getirilen örnekler, vakumla döküm yöntemi kullanılarak hızlı katılaştırılmıştır. Çünkü bu yöntem, maliyeti oldukça düşük ve üretimi gayet kolay bir yöntemdir. Arkla eritme işleminde ilk önce, alaşım için belirlenen kompozisyonu oluşturan yüksek saflıktaki ($> \%99,9$) elementler hassas terazi yardımıyla kompozisyondaki yüzde oranlarına göre her bir örnek ikişer gram olacak şekilde hazırlanmış ve tartılan yüksek saflıktaki alaşım elementleri Şekil 3.1’de gösterilen bakır tabla üzerindeki çubuk şeklindeki hazne içerisine düzgün bir şekilde yerleştirilerek arkla eritme işlemine hazır hale getirilmiştir. Eritme işlemine başlamadan önce elementlerin eritileceği vakum odası (Şekil 3.2) en az 5 kez vakumlanarak içerideki oksitlenmeye neden olabilecek gazların en aza düşürülmesi maksadıyla vakumlama esnasında oda içerisine 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) çıkılmış ve eritmeleri sağlanmıştır. Ayrıca arkla eritme cihazına elementler yerleştirilirken özellikle yüksek sıcaklığa maruz kaldığında saçıldığı gözlenen bor gibi elementlerin en altta olmasına ve bor elementinden kütle kaybı yaşanmamasına dikkat edilmiştir.

Vakumlama ve argon gazına rağmen vakum odasının içinde kalabilecek az miktarda oksijenin yakalanması amacıyla oksitlenebilirliği yüksek olan az miktarda Zr elementi pota içerisindeki yuvarlak haznede eritilmiştir.



Şekil 3.1. Saf alaşım elementlerinin yerleştirildiği bakır pota



Şekil 3.2. Saf elementlerin eriyik hale geldiği vakum odası

Çalışmada Edmund Bühler MAM-1 arkla eritme sistemi kullanılmış olup kullanılan ark eritme cihazının dıştan görünümü Şekil 3.3'te 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 (Şekil 3.2'deki parlak yansıma) bir motor yardımı ile kontrol edilmektedir.

Arkla eritme yöntemi ile eritilen malzemeler plazma durumunda olduklarından alaşımın içerisine atmosferik gazlardan kaynaklı çeşitli safsızlıkların girmesi mümkündür. Bundan dolayı vakum odasında iyi bir vakumun elde edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada kullanılan arkla eritme sisteminde vakum 0-1,3 bar aralığında ayarlanmasına karşılık üretilen örnekler, yaklaşık olarak 0,5 bar vakum altında elde edilmiştir. Eritmenin gerçekleştirildiği ark eritme cihazı yaklaşık 4000 °C gibi çok yüksek sıcaklıklara çıkabilmektedir.



Şekil 3.3. Arkla Eritme Cihazı

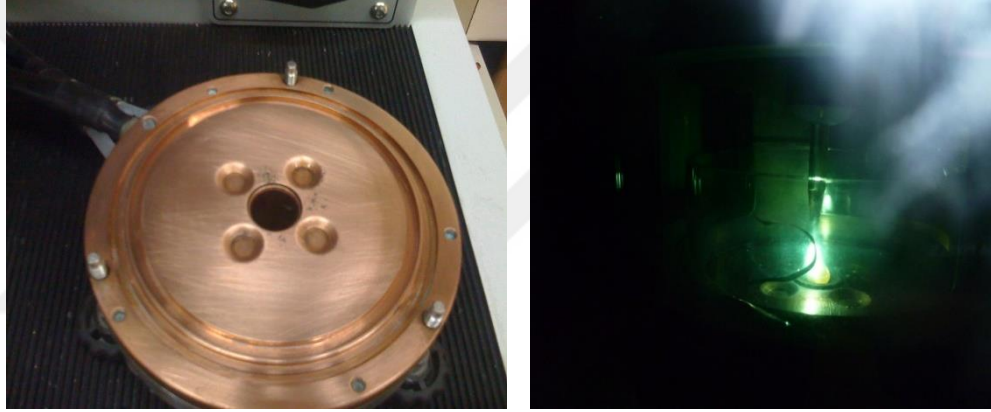
Sistemin içinde bulunan elektrotlara akım verilerek pota ile elektrot uç arasında bir ark oluşması sağlanır. Pota ile uç arasında oluşan ark, elektrodun hareket ettirilmesiyle karışımı oluşturan saf alaşım elementlerin üzerinde gezdirilerek elementlerin tamamen erimesi sağlanır. Bu işlem, homojenliğin 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.

Üretim işlemi her bir kompozisyon için aynı şekilde tekrarlanarak ölçümü yapılacak olan hacimsel örnekler üretilmiştir.



Şekil 3.4. Hacimsel örnekler

Daha sonra elde edilen bu hacimsel örnekler bakır kalıba vakumlama ile döküm yöntemi yardımıyla hacimli metalik camların elde edilmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla elde edilen hacimsel örnekler, erimiş durumdaki alaşımın vakumlanarak dökümü için Şekil 3.5'te gösterilen ortadaki pota üzerine yerleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Vakumla Döküm Sistemi

Homojenizasyon sırasında yapılan işlemler vakumla dökümde kullanılan Şekil 3.5'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 kristalleşmeden amorf hacimli metalik cam olarak elde edilmiştir. Elde edilen metalik camın maksimum kalınlığının görülebilmesi amacıyla örnekler konik şeklinde bakır kalıba dökülmüştür. Şekil 3.6'da gösterildiği gibi konik şeklindeki kalıbın kalınlığı alt tarafta 1 mm iken üstte 3 mm'dir. Sonrasında yapısal ve manyetik özellikler uluslararası standartlara uygun şekilde ölçüm yapabilen cihazlar kullanılarak elde edilmiştir.



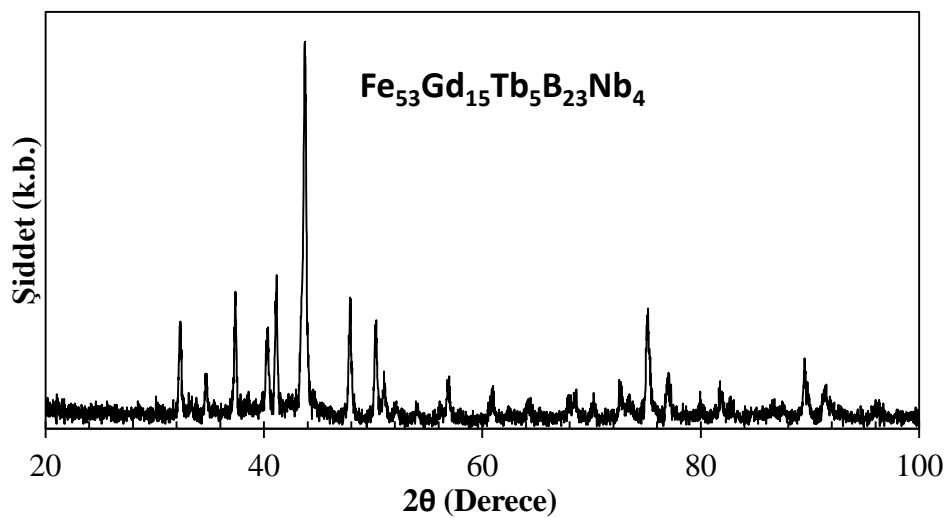
Şekil 3.6. Konik şekilli kullanılan kalıp

3.3. Ölçüm Sistemleri

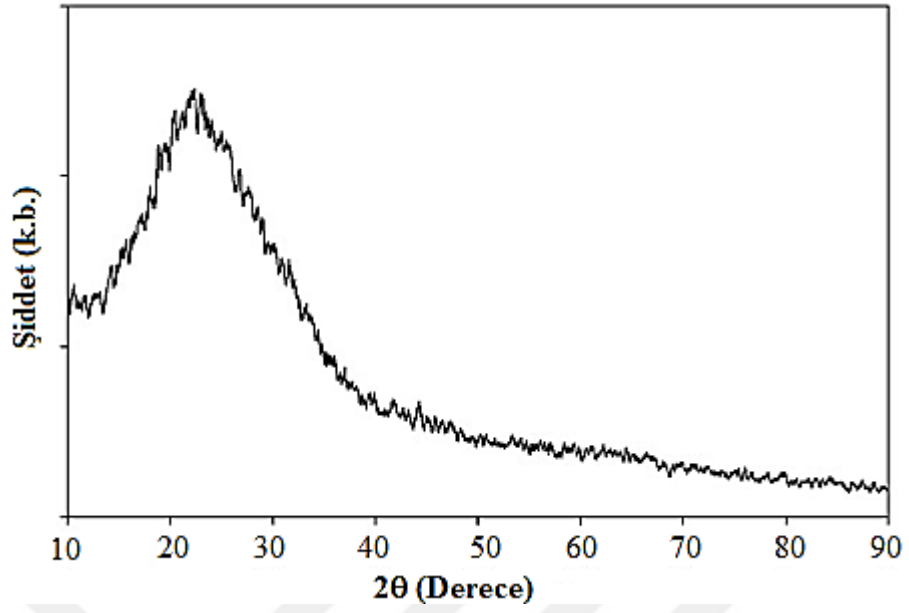
3.3.1. X-Işını kırınımı (XRD)

X-ışını Kırınımı, kristal yapıların analiz edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Alman fizikçi Von Laue tarafından yapılan deneylerde, X-ışınlarının üzerine gönderildiği bir kristal tarafından kırınımına uğradığı ortaya konulmuştur. Sonrasında, İngiliz fizikçi W. L. Bragg tarafından bu kristallerde gözlenen kırınım olayı açıklanmıştır.

XRD ölçümleri sayesinde elde edilen alaşımların amorf olup olmadığı, amorf ise amorf fazın derecesi, amorf değil ise kristal fazların varlığı tespit edilebilmektedir. XRD analizi ile elde edilen kırınım desenlerinde kristal yapılarda belirgin pikler görülürken (Şekil 3.7) amorf yapıya sahip alaşımlarda bunların yerine gözlenen tek geniş bir pik amorf fazın varlığını kanıtlar (Şekil 3.8).

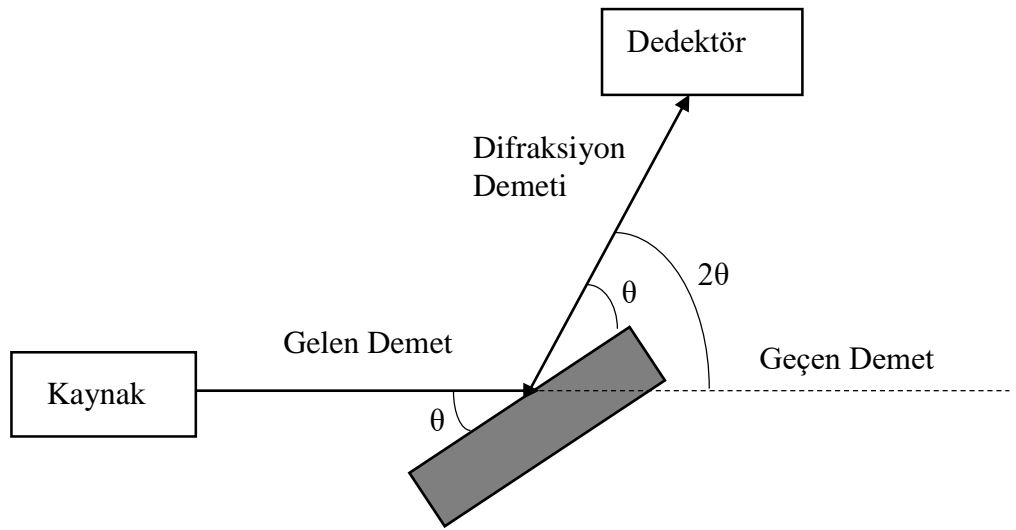


Şekil 3.7. Kristal yapılı bir örnekte X-Işını kırınımı



Şekil 3.8. Amorf yapılı bir örnekte X-Işını kırınımı

İncelenen örneğe gönderilen X-Işını dalga boyu, örneğin atomları arasındaki uzaklıkla aynı mertebede olduğunda, gönderilen X-Işını maddenin düzlemlerinde yer alan atomlar tarafından kırınıma uğrarlar. XRD ölçümleri, numuneye gönderilen X-Işınının kırılma ve dağılım verilerinin toplanıp değerlendirilmesi ile gerçekleştirilir. Kırınım desenlerinin şekli analizi yapılan örneğin yapısına ve örneğe gönderilen ışının dalga boyuna bağlıdır. Dolayısıyla, incelenen örneğin yapısına göre ışını farklı açı ve şiddetlerde kırınım numuneler, bu yöntem sayesinde çok hassas bir şekilde analiz edilebilmektedir. X-Işını kırınımının şematik gösterimi Şekil 3.9'daki gibidir.



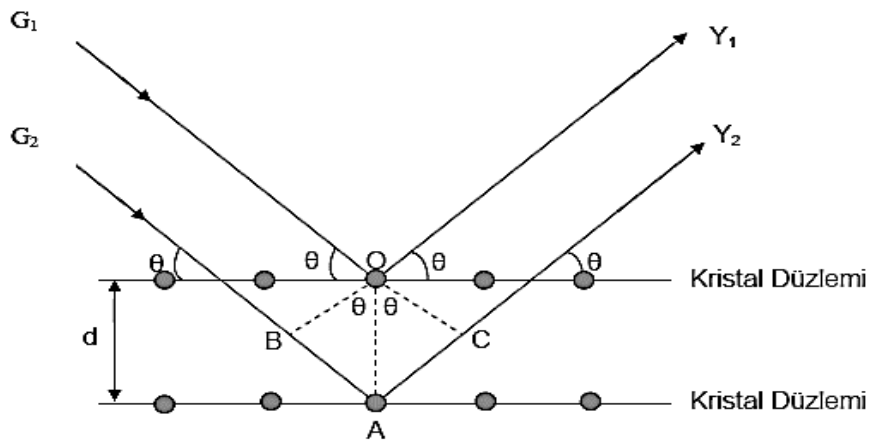
Şekil 3.9. X-Işını kırınımının şematik gösterimi

Bir maddeye gönderilen X-Işını demeti, madde içerisinde yer alan düzenli/düzensiz atomlar tarafından her yöne saçılır. Saçılmalar esnasında bazı X-Işınları birbirlerini kuvvetlendiren yapıcı girişim oluştururken bazıları da birbirlerinin etkilerini yok eden yıkıcı girişimleri oluştururlar. Kırınım yalnızca Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında meydana gelir. Buna göre, paralel örgü düzlemlerinin arasındaki uzaklık ' d ', gelen ve yansıyan ışının düzlemle yaptığı açı ' θ ' ise, komşu iki düzlemden saçılan ışınlar arasında yol farkı oluşur. Yapıcı bir girişimin olabilmesi için, bu ardışık iki düzlemden saçılan ışınların arasındaki yol farkının, dalga boyunun (λ) tam katı olması gerekmektedir. Buradan Bragg Yasası,

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

şeklinde yazılabilir. Burada, n yansıma mertebesidir. $n = 1, 2, 3, \dots$ gibi tam sayı değerleri alır. n 'nin en küçük değeri 1 olmalıdır. n 'nin 0 olması durumunda herhangi bir yansıma söz konusu değildir.

Şekil 3.10'da görüldüğü gibi kristal yapı üzerine G_1 ve G_2 ışınları düzlemle θ açısı yapacak şekilde geldiğinde, ışınlar kristal yapıdaki atomlarda kırınıma uğrayarak Y_1 ve Y_2 ışınları olarak saçılırlar. Burada gelen ışınların uzantısı ile yansıyan ışınlar arasındaki açı 2θ 'dir. Bu değere kırınım açısı denir. XRD ölçümlerinde θ yerine 2θ ölçülür. Farklı θ açılarında ölçümlerin gerçekleştirilmesiyle çalışılan örnek için X-Işını kırınım deseni elde edilir (Cullity 1978).



Şekil 3.10. X-Işını kırınımı

3.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC tekniği 1960 yılında E.S. Watson ve M.J. O'Neill tarafından geliştirilmiştir. DSC ısı analizlerde kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. Isıl analiz, incelenen örneğe ait herhangi bir fiziksel özelliğin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkime sonucu soğurulan ya da açığa çıkan ısıнын incelendiği yöntemleri içeren bir yöntemdir. DSC temel olarak analizi yapılan malzemenin referans alınan örneğe göre ısıtılırken, soğutulurken veya belirli bir sıcaklıkta tutulurken aldığı ya da verdiği enerji (ısı) miktarını ölçer. O halde, bu yöntemde, taranan sıcaklık aralığında ısı sığası iyi bir şekilde tanımlanmış bir referans malzemesinin kullanılmasına öncelikle ihtiyaç duyulmaktadır. Kullanılan numune ve referans malzemenin sıcaklığının artırılması için verilmesi gerekli olan ısı miktarı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans malzeme deney süresince aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılır.

DSC tekniği ekzotermik ya da endotermik ayrışma ile erime gibi hal değişimlerini irdeleyen temel uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu hal geçişleri enerji değişimi veya ısı sığası değişimlerini içerir ve DSC tekniği ile bunlar büyük bir hassasiyetle ölçülebilir.

3.3.2.1. DSC eğrisi

DSC eğrileri ısı akışının sıcaklığa veya zamana göre çizildiği şekillerdir. DSC eğrileri sayesinde birçok malzemenin; entalpisi, kristalleşme sıcaklığı, cam geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, termal kararlılık, saflık ve Curie sıcaklığı gibi özellikleri incelenebilmektedir. Oluşan reaksiyonlar sonucu elde edilen DSC eğrilerinde ısı akışının endotermik ya da ekzotermik olmasına göre grafikteki piklerin yönelimi farklılık gösterir. Numunelerdeki ekzotermik reaksiyonlar ölçüm cihazlarında kullanılan farklı teknolojilere bağlı olarak negatif veya pozitif tepe noktası olarak gösterilir.

3.3.2.2. Hal geçişlerinin tespiti

Numunenin hal değiştirmesi esnasında referans maddeyle aynı sıcaklıkta tutulabilmesi için numuneden daha az veya daha çok ısı akışı olması olayı bu yöntemde temel prensip olarak kullanılır. Isı akışı işlemin daha az ya da daha çok olması reaksiyonun endotermik veya ekzotermik olmasına göre değişir. Eğer katı haldeki bir numune eriyip sıvı hale geçiyorsa, referans ile aynı oranda sıcaklık artışına sahip olması için numuneden daha

fazla ısı akışı olmalıdır. Katı halden sıvı hale geçerken numune tarafından gerçekleştirilen ısı emilimi bunun esas sebebidir. Referans malzeme ile numune arasındaki ısı akış değişimi kontrol edilerek DSC yöntemi ile hal değişimi esnasında yayılan ya da emilen ısı miktarı ölçülebilir.

DSC eğrisi hal değişim entalpilerinin hesaplanması amacıyla kullanılabilir. Hal değişimi entalpisi Denklem (3.2) ile verilir:

$$\Delta H = KA \quad (3.2)$$

Burada K kalorimetrik sabit ve A eğrinin altında kalan alanı gösterir (Pungor 1995).

DSC eğrisindeki pikin altında kalan alan, tepkime sürecinde soğurulan ya da açığa çıkan ısı ve pik yükseklikleri tepkime hızı ile doğrudan orantılıdır. Tepkimenin endotermik olduğu durumda ΔH pozitiftir ve ısıtıcıya ısı eklenmesi gerekir. Bunun sonucunda pozitif bir sinyal elde edilir. Tepkimenin ekzotermik olduğu durumda ise ΔH negatiftir ve referans ısıtıcısına ısı eklendiğinde negatif bir sinyal elde edilir. Numunenin aldığı veya verdiği ısı miktarı piklerin altında kalan alan ile ilişkilidir. DSC entalpi değişiminin olduğu olayların yanı sıra, numune ile referans malzemenin ısı sığaları arasındaki farka karşı da oldukça duyarlıdır.

Isıl analizler, genel olarak sabit basınç altında gerçekleştirildiğinden, Gibbs-Helmholtz termodinamik eşitliği;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.3)$$

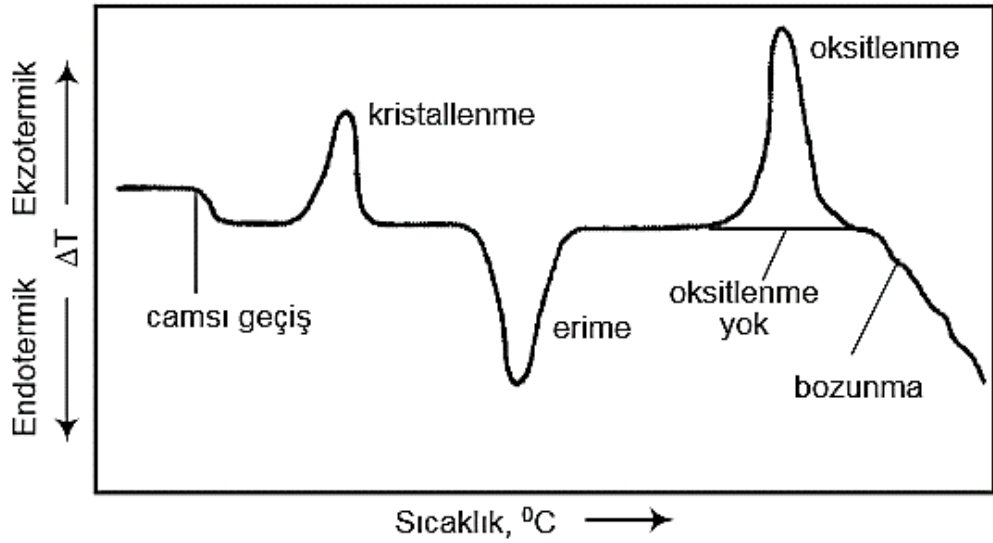
şeklinde ifade edilir. Burada G sistemin serbest enerjisi, ΔH sistemin hal değişim entalpisi, S sistemin entropisi ve T Kelvin cinsinden sıcaklığı göstermektedir. Gibbs-Helmholtz denkleminin sıcaklığa göre türevi alındığında;

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \quad (3.4)$$

ifadesi elde edilir. Tepkimenin olmadığı durumda sistemin serbest enerji değişimi pozitif ($\Delta G > 0$) iken tepkinin olacağı bir durumda ise serbest enerji değişimi negatiftir ($\Delta G < 0$). Denklem (3.4), tepkimenin olmadığı bir durumdan tepkimenin olacağı bir duruma nasıl aşılabileceğini gösterir. Sonuç pozitifse, sıcaklığın artmasından dolayı negatif olacaktır, eğer negatif ise, sıcaklığın azalması ile kendiliğinden olan tepkime elde edilmiş olacaktır. Tepkimenin başladığı andan itibaren, DSC yöntemi olayı izlemek için kullanılabilir (Wunderlich 1990).

3.3.2.3. DSC eğrisinin özellikleri

DSC eğrilerinin incelenmesi sonucunda numunede gerçekleşen kristalleşme, cam geçişi ve erime gibi olayların gözlemlenmesi mümkündür. DSC ölçümlerinde ölçümü yapılacak örnek uygun bir şekilde hazırlandıktan sonra sıcaklık belirli aralıklarla artırılır ve sıcaklığın ısı akışına karşı değişimi elde edilir.



Şekil 3.11. Örnek DSC eğrisi

Şekil 3.11’de camsı geçiş, kristallenme, erime, oksitlenme ve bozunma olayları ile ısı akışındaki değişimler gösterilmektedir. DSC ölçümleri sırasında sıcaklığın artırılması ile alışımlı belirli bir sıcaklığa gelindiğinde cam geçişi gerçekleşebilir. Cam geçişinin gerçekleştiği bu sıcaklığa cam geçiş sıcaklığı denir ve T_g ile gösterilir. Bu geçiş kaydedilen DSC eğrisinde hafif bir yükselti veya çukur olarak görünür. Bunun nedeni, numunenin ısı sığasında küçük bir değişimin olmasıdır. (Skoog ve ark. 1998)

Cam geçişi sırasında sıcaklık arttıkça malzemenin yoğunluğunda da tespit edilebilir bir değişimin gerçekleşmesi eğilimi vardır. Ancak, bu sıcaklıktan sonra malzemenin kristalleşmeye karşı bir direnç gösterdiği aşırı soğutulmuş bölgeye geçmesi söz konusudur ve bu bölgede malzemenin viskozitesinde de bir değişim gerçekleşir. Sıcaklık arttıkça amorf katının moleküllerini bir arada tutan yapışkansu yapısı zayıflar ve sonrasında bir noktada moleküller yeterli hareket özgürlüğüne sahip olabilirler. Bu durum sağlandıkında moleküller kendiliğinden bir kristal oluşturacak şekilde dizilirler (Dean 1995). Bu olayın gerçekleştiği sıcaklığa kristalleşme sıcaklığı denir ve T_x ile gösterilir. Amorf yapıdan kristal yapıya gerçekleşen bu geçiş ekzotermik bir işlemdir ve DSC eğrisinde bir pik'e neden olur. Amorf yapıdaki malzeme yüksek potansiyel enerjiye sahiptir ve malzeme kristal yapıya geçiş yaptıkı zaman daha kararlı bir yapıya sahip olur. Böylelikle sahip olduğu fazla potansiyel enerjiyi ısı enerjisi olarak dışarıya verir.

Sıcaklık arttırılmaya devam ettikçe malzeme erime sıcaklığına ulaşır. Bu sıcaklık T_m ile gösterilir. Erime işlemi endotermik bir olaydır ve işlem sırasında numune dışarıdan büyük miktarda ısı alır. Dolayısıyla bu olay DSC eğrisinde endotermik bir pik oluşmasına neden olur. Sıcaklığın daha da artmasıyla sıvılaşma gerçekleşir. Sıvılaşmanın gerçekleştiği bu sıcaklık T_l ile gösterilir. Çeşitli kimyasal sistemlerde hal diyagramları oluşturmak için kullanılan DSC ile geçiş sıcaklıkları ve entalpiler belirlenebilir. Bundan dolayı, çalışılan numunelerde DSC ölçümlerin elde edilmesi önem arz eder ve DSC ölçümlerini değerli kılar.

3.3.3. Titreşken rnek manyetometresi (VSM)

Titreşken rnek Manyetometresi (VSM) ile incelenen malzemenin manyetik özelliklerini ortaya koyan mıknatıslanma eğrisi elde edilir. Malzeme mıknatıslanmak üzere düzgün manyetik alan içerisine konur ve bu düzgün manyetik alan altında titreştirilir. şekil 3.12'de ölçümlerde kullanılan VSM sistemi görülmektedir.

VSM sistemi, güç kaynağı, kontrol panelleri gibi elektronik kısımlar ile örnek titreştirici, elektro mıknatıs gibi ölçüm kısımlarından ve elde edilecek verileri işleyecek bir bilgisayardan oluşur. VSM'in çalışma prensibi ise titreşen örneklerle manyetik akı değişimi oluşturulmasına ve bu manyetik akı değişimi sonucu oluşan indüksiyon elektromotor kuvvetinin ölçülmesi esasına dayanır.



Şekil 3.12. Titreşken Örnek Manyetometresi (VSM)

Faraday indüksiyon yasasına göre numune düzgün manyetik alan içerisinde titreşim yaptığında VSM'in algılayıcı bobininde değişken bir gerilim indüklenir. Faraday indüksiyon yasası emk'nın büyüklüğünün bobin içerisindeki manyetik akının zamanla değişimi ile orantılı olduğunu gösterir.

$$\varepsilon = -N \frac{d\Phi}{dt} \quad (3.5)$$

Burada ε indüklenen emk, N manyetik akının geçtiği bobinin sarım sayısı ve Φ manyetik akıdır. Manyetik akı yoğunluğu (manyetik indüksiyon, B) ise,

$$B = \frac{\Phi}{A} \quad (3.6)$$

olarak yazılır ve indüklenen emk ifadesi,

$$\varepsilon = -NA \frac{dB}{dt} \quad (3.7)$$

şeklinde ifade edilir. Burada A manyetik alana dik yüzey alandır. Manyetik indüksiyon manyetik alan ile doğru orantılıdır. Öyleyse belirli bir emk'nın indüklenmesi için manyetik akının zamanla değişmesi gerekmektedir. Bunu sağlamak için ya zamanla değişen manyetik alan uygulamalı ya da manyetik alana konan örneğin titreştirilmesi suretiyle ilgili A alanının değiştirilmesi gerekir. Bu sayede, manyetik alanda titreşen örnekte manyetik akı değişimi gerçekleşir ve bu manyetik akı değişimi sonucunda oluşan indüksiyon emk'sı ölçülür. İndüklenen emk titreşen örneğin mıknatıslanması ile orantılı olduğundan bu yöntemle örneğin mıknatıslanması ölçülebilir.

VSM ile mıknatıslanmanın doğrudan ölçümü yapılır. Algılayıcı bobinler arasındaki boşlukta örnek varken ve yokken ölçülen manyetik indüksiyon arasındaki fark hesaplanır (Jiles 2016). Şekil 3.13'te VSM bobinleri görülmektedir. Analizi yapılacak malzemeden küçük bir parça hazırlanarak VSM bobinleri arasına örnek tutucu yardımı ile yerleştirilir. Örnek tutucunun istenen açılarla döndürülmesiyle farklı yönlerde uygulanan manyetik alan altında ölçümlerin yapılması da mümkün olur. İstenen değer aralıklarında uygulanan manyetik alana karşı ölçülen manyetik moment değerleriyle örneğin histeresis eğrisi elde edilir.

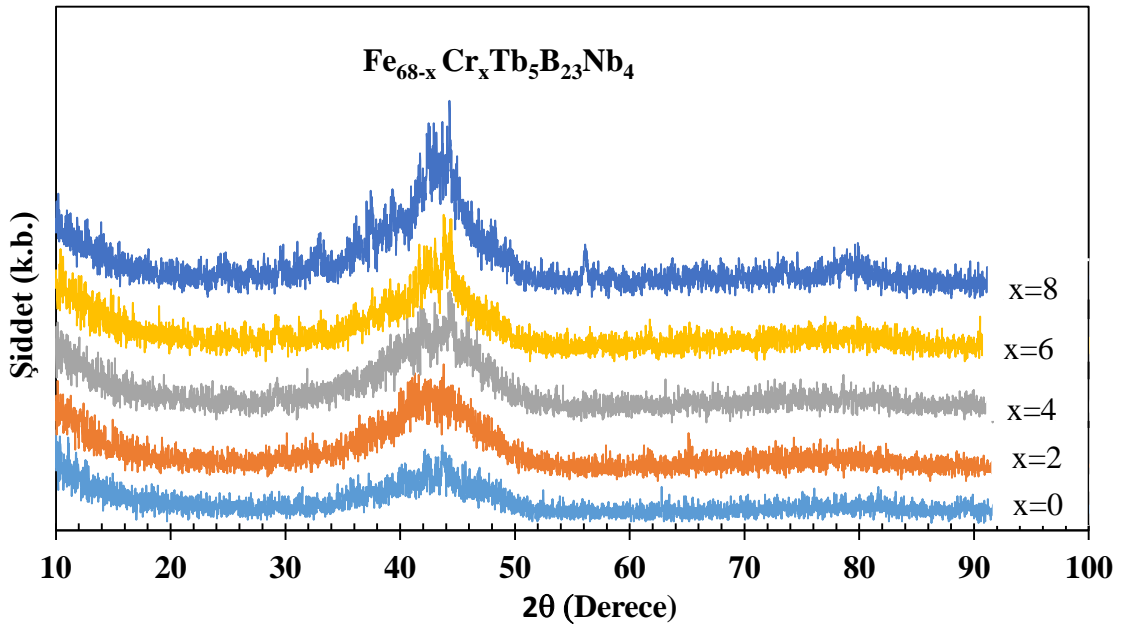


Şekil 3.13. VSM Bobinleri

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

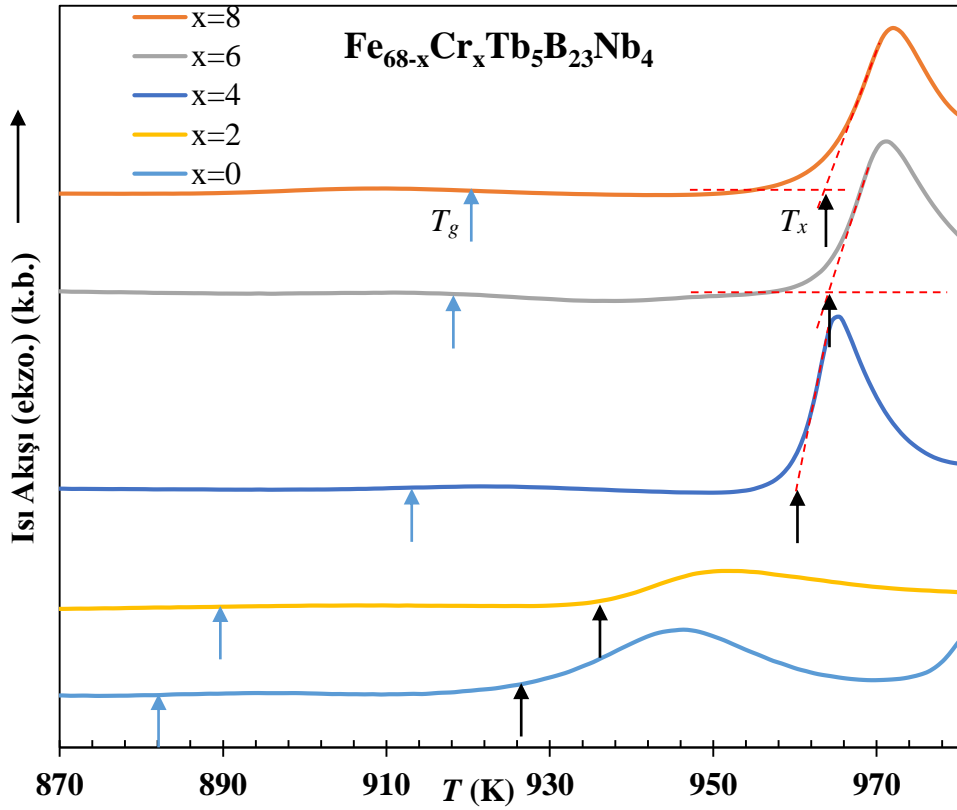
Temel alaşım olarak tespit edilen $\text{Fe}_{68}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ hacimli metalik camı Vakumla Bakır Kalıba Döküm yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Kullanılan bakır kalıp konik şekilli olup alt bölgede konik çap 1 mm iken üst bölgede konik çap 3 mm'dir. Bu sayede kritik kalınlık hakkında tek üretimle önemli bir bilgiye erişilmesi söz konusu olmuştur. Malzeme üretimi neticesinde ~3 mm kritik kalınlıkta hacimli metalik cam elde edilmiştir.

Üretilen $\text{Fe}_{68}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ hacimli metalik camın manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiş, sonrasında ise $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x=0, 2, 4, 6$ ve 8) serisi metalik camlar üretilmiştir. Yapılan değerlendirmeler ve ölçümlerden camlaşma yeteneğinin en yüksek olduğu alaşımın $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ olduğu görülmüştür. Elde edilen tüm numunelerin XRD ölçümleri $\text{CuK}\alpha$ ışınması yardımıyla gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Şekil 4.1'de verilmektedir. Şekil 4.1 incelendiğinde, tüm alaşımlar için 35° ile 50° arasında amorf yapının tipik geniş kırınım deseni elde edilmiştir. 45° yakınında gözlenen saçılmaların muhtemelen $\alpha\text{-Fe}$ 'nin nanokristalleşmesinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. XRD desenindeki gürültüden dolayı olması muhtemel çok az miktardaki kristal fazlar ayırt edilememiştir.



Şekil 4.1. $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) metalik camları için XRD desenleri

Yapısal özellikler belirlendikten sonra ısıl özelliklerinin belirlenmesi amacıyla DSC ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, süpersoğutulmuş sıvının katı cama dönüştüğü cam geçiş sıcaklığı (T_g), katı fazın başladığı ve katı sıvı karışımının bir arada olduğu kristalleşme sıcaklığı (T_x) DSC ölçümleriyle tespit edilmiştir. DSC ölçümleri NETZSCH STA 449F3 cihazı ile sürekli verilen yüksek saflıkta argon gazı kullanılarak 20 K/dak ısıtma hızında kütlesi 15–25 mg arasında değişen numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiş olup $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) serisi metalik camlar için elde edilen sonuçlar Şekil 4.2’de verilmektedir.



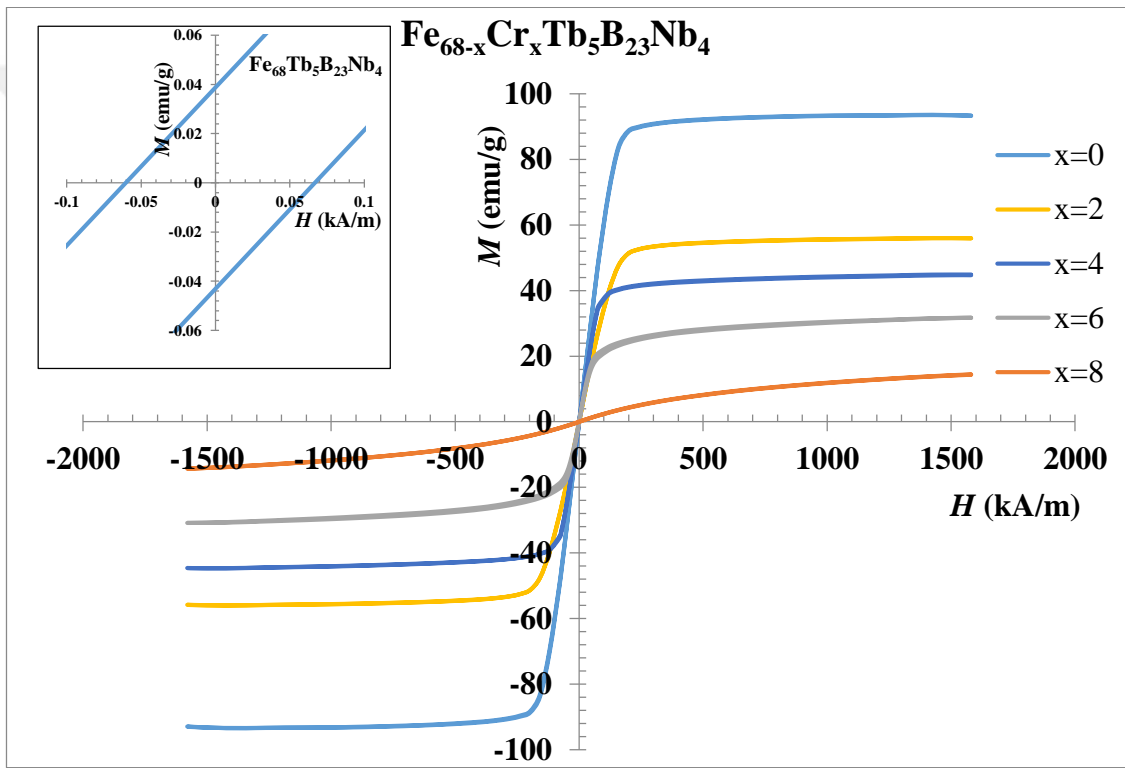
Şekil 4.2. $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) metalik camların DSC ısıtma eğrileri

Isıtma sürecinde tüm metalik camlar önce cam geçiş sıcaklığı (T_g), sonrasında ise kristalleşme sıcaklığına (T_x) gelirler. Bu iki sıcaklık farkı ise süpersoğutulmuş sıvı bölgesi ($\Delta T_x = T_x - T_g$) olarak ifade edilir.

$\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) metalik camlarında Cr miktarı $x=0$ 'dan $x=8$ 'e arttıkça, T_g sıcaklık değeri de 882 K'den 920 K'e artmakta ve T_x sıcaklık değeri de

926 K'den 964 K değerine çıkmaktadır. Süper soğutulmuş sıvı bölge olan sıcaklık aralığı; ΔT_x ise 44 ile 47 K arasında değişmektedir.

Üretilen $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) metalik cam serisinin yapısal ve ısıl özellikleri belirlendikten sonra manyetik özellikleri incelenmiştir. İlk olarak serinin tüm numuneleri için oda sıcaklığında histerisis eğrileri elde edilmiş olup sonuçlar Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Grafiğin içinde gösterilen küçük şekilden de anlaşılacağı üzere manyetik histerisis oldukça düşüktür. Diğer bir deyişle numuneler oda sıcaklığında oldukça iyi yumuşak manyetik malzeme özelliği göstermişlerdir.

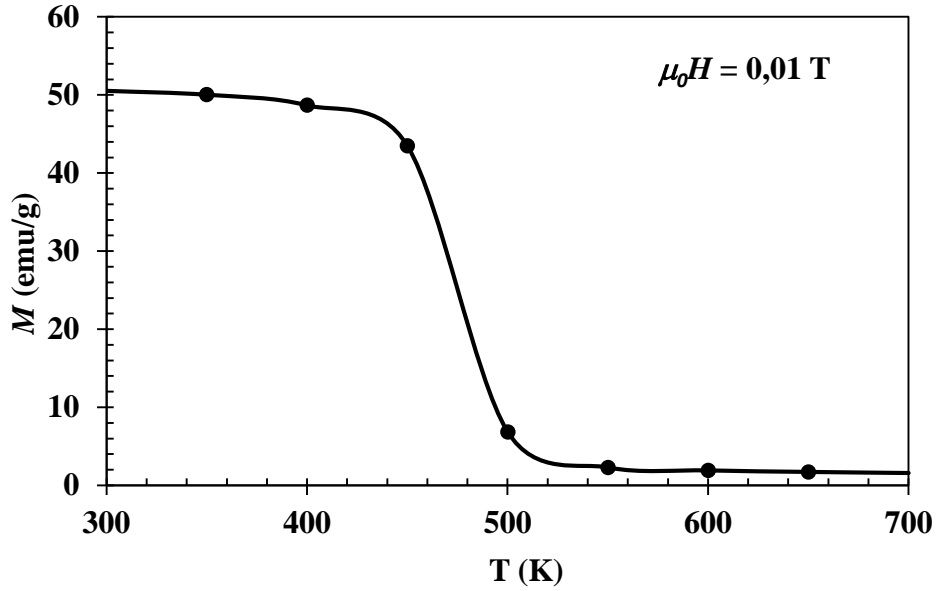


Şekil 4.3. $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camların oda sıcaklığındaki iki yönlü M - H ölçümleri

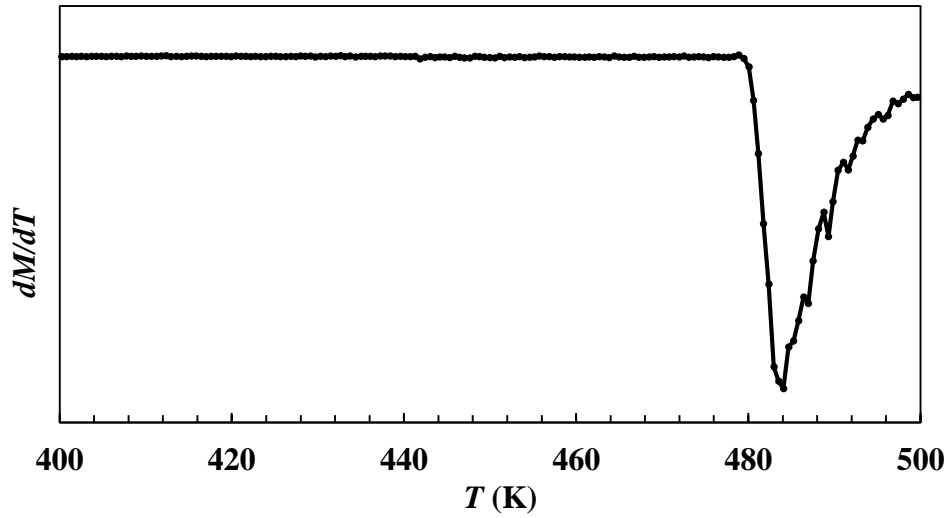
$\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) alaşım serisinde oda sıcaklığında tüm numunelerde sıfırlayıcı alan (koersivite) H_c değerleri sırasıyla; 80, 156, 175, 950 ve 5000 A/m olarak ölçülmüştür. Ayrıca oda sıcaklığındaki doyum mıknatıslanması değerleri (M_s) ise sırasıyla; 88, 56, 45, 32 ve 15 emu/g olarak ölçülmüştür.

Curie sıcaklığının tespit edilmesi için sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri 0,01 T sabit manyetik alan altında 300-700 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş olup

$\text{Fe}_{68}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ hacimli metalik camı için elde edilen ölçüm sonucu Şekil 4.4'de verilmiştir. Ayrıca M - T eğrisinin dönüm noktasını belirlemek için dM/dT grafiği de Şekil 4.5'deki gibi çizilmiş ve şekilden Curie sıcaklığı yaklaşık 487 K olarak tespit edilmiştir.



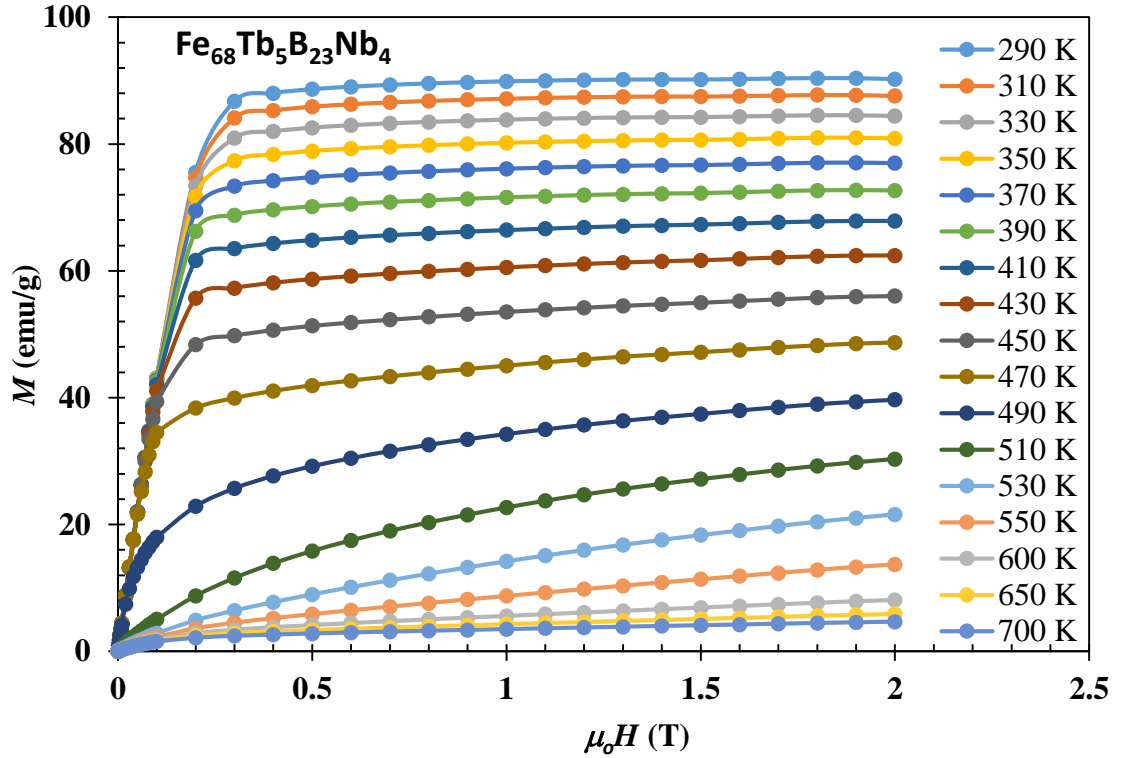
Şekil 4.4. 0,01 T manyetik alan altında $\text{Fe}_{68}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ hacimli metalik camının sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri



Şekil 4.5. $\text{Fe}_{68}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ hacimli metalik camı için dM/dT - sıcaklık grafiği

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen M - H ve M - T ölçümlerini takiben manyetik entropi değişimine dair verilerin elde edilmesi için farklı sıcaklıklarda M - H eğrilerine ihtiyaç duyulmuştur. Bu kapsamda başlangıçta $\text{Fe}_{68}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ baz metalik camından 0,0214

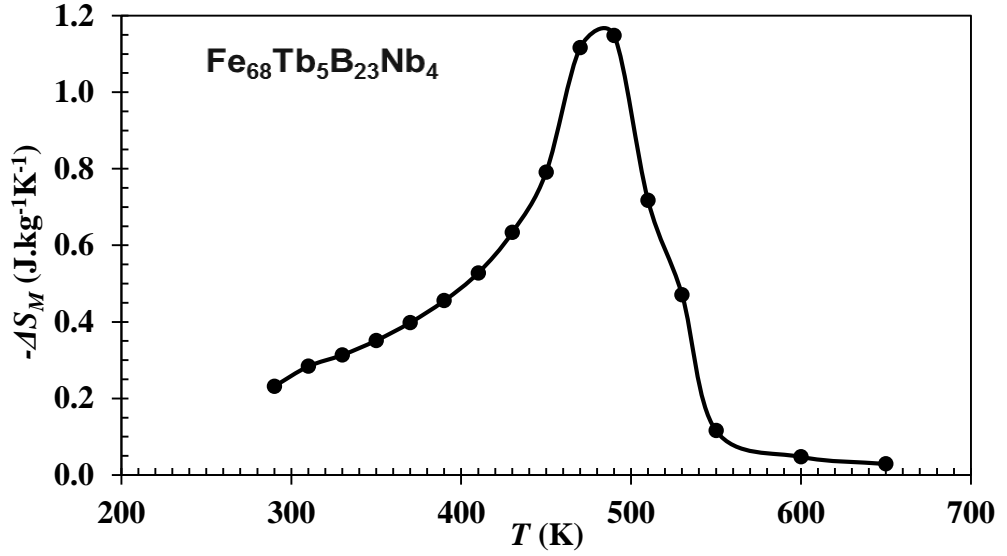
g'lık bir parça alınarak VSM'e yerleştirilmiş ve 290-550 K aralığında 20 K aralıklarla ve 600-700 K aralığında ise 50 K aralıklarla sıcaklık sabitlenerek her bir sıcaklık değerinde M - H değerleri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'daki gibidir.



Şekil 4.6. 290-700 K aralığında $\text{Fe}_{68}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ hacimli metalik camı için elde edilen M - H eğrileri

290-700 K aralığında elde edilen M - H eğrileri kullanılarak 0-2 T manyetik alan değişimi için manyetik entropi değerleri Denklem (2.99) ve Denklem (2.103) yaklaşımı kullanılarak hesaplanmış ve manyetik entropinin sıcaklığa bağlı değişimi grafiği çizilmiş ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekil 4.7'den anlaşılacağı üzere; $\text{Fe}_{68}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ hacimli metalik camı için maksimum manyetik entropi değişimi (ΔS_M^{maks}) 480 K sıcaklıkta 0-2 T manyetik alan altında $1,16 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak elde edilmiştir.

dM/dT eğrisi yardımıyla bulunan Curie sıcaklığı 487 K (Bkz. Şekil 4.5) iken maksimum manyetik entropi değişiminin görüldüğü sıcaklık 480 K (Bkz. Şekil 4.7) olarak bulunmuştur. Dikkat edileceği ve beklendiği üzere Curie sıcaklığı yakınlarında maksimum manyetik entropi değişiminin elde edildiği anlaşılmaktadır.



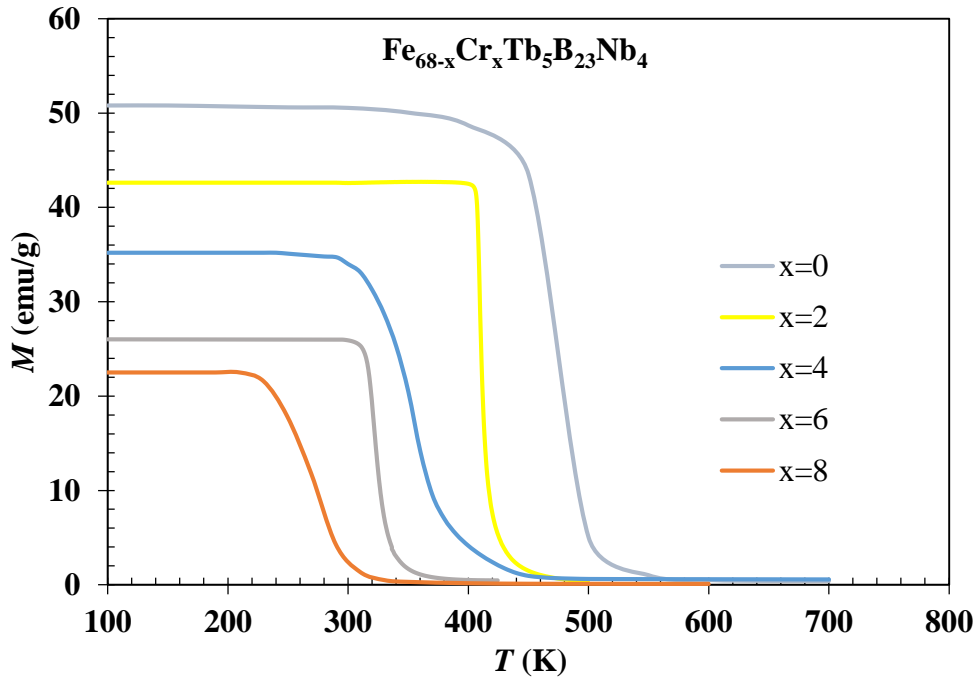
Şekil 4.7. 0-2 T manyetik alan değişimi altında $\text{Fe}_{68}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ hacimli metalik camı için elde edilen sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimi ($-\Delta S_M$)

Sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimi (ΔS_M) grafiği yardımıyla şekildeki maksimum manyetik entropi değişiminin yarısına karşılık gelen sıcaklıklar farkının ($T_{\text{sıcak}}-T_{\text{soğuk}}$) maksimum manyetik entropi değişimi ile çarpımı sonucu elde edilen soğutma kapasitesi (RC) ($\text{RC}_{\text{FWHM}} = (-\Delta S_M)_{\text{maks}} \times \Delta T_{\text{FWHM}}$) değeri 116 J/kg olarak bulunmuştur. Bu değer manyetik entropi değişimi değeri ile birlikte üretilen alaşımın manyetik soğutma amaçlı olarak kullanılabilirliği ile ilgili önemli bir parametredir.

Yapılan ilk değerlendirmeler neticesinde literatür ile uyumlu ve yüksek sıcaklıklarda manyetik soğutucu malzeme olarak kullanılacak hacimli metalik cam üretilmesine rağmen oda sıcaklığında soğutma amaçlı bir malzemenin üretilmesinin önem arz ettiği değerlendirilmiştir. Bu kapsamda yapılan araştırmada ferromanyetik özellik göstermeyen Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Ce, vb. gibi elementlerin Fe yerine ikame edilmesiyle Curie sıcaklığının ayarlanabildiği (Lin ve ark. 2007, Fang ve ark. 2009, Law ve ark. 2010, Yapp ve ark. 2000, Zhukova ve ark. 2006, Alvarez-Alonso ve ark. 2013, Tian ve ark. 2015, Civan ve ark. 2017a,b) ve daha düşük sıcaklıklara düşürülebildiği görülmüştür. Bu kapsamda, bir seri $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x= 2, 4, 6$ ve 8) metalik cam vakumlu döküm yöntemi ile üretilmeye çalışılmıştır. Maksimum kalınlıkta metalik cam $x = 6$ durumu için

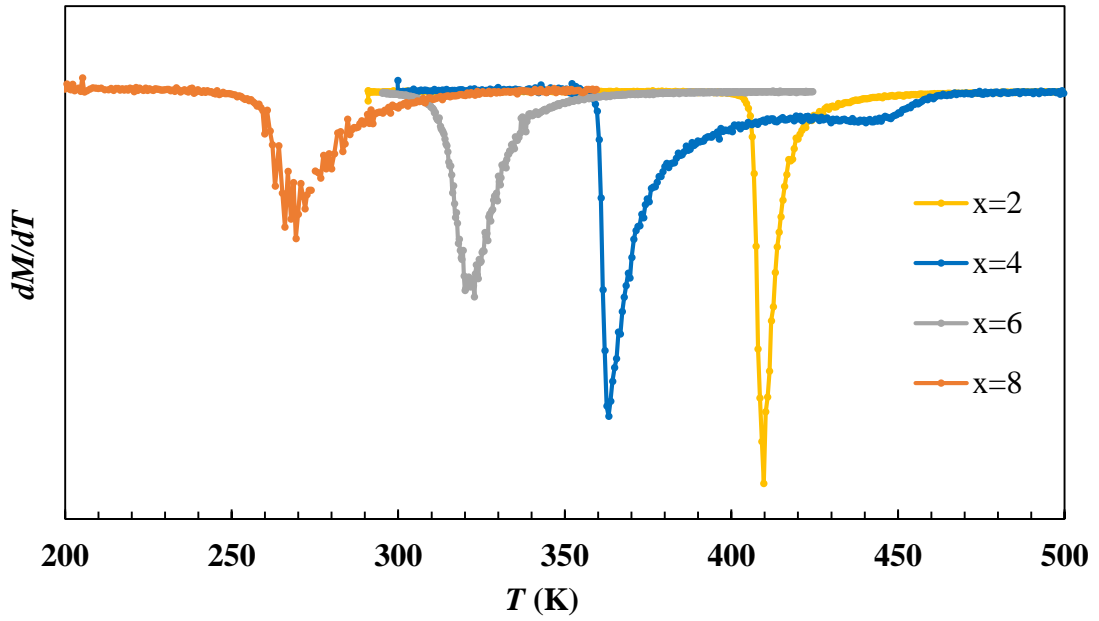
elde edilmiş olup diğer durumlarda camlaşma yeteneğinde önemli bir değişim görülmemiş veya az miktarda bir azalışın olduğu tespit edilmiştir.

Vakumlu döküm yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilen $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x=0, 2, 4, 6$ ve 8) metalik camların $100\text{-}700$ K sıcaklık aralığında $0,01$ T manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri (M - T eğrileri) toplu halde Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



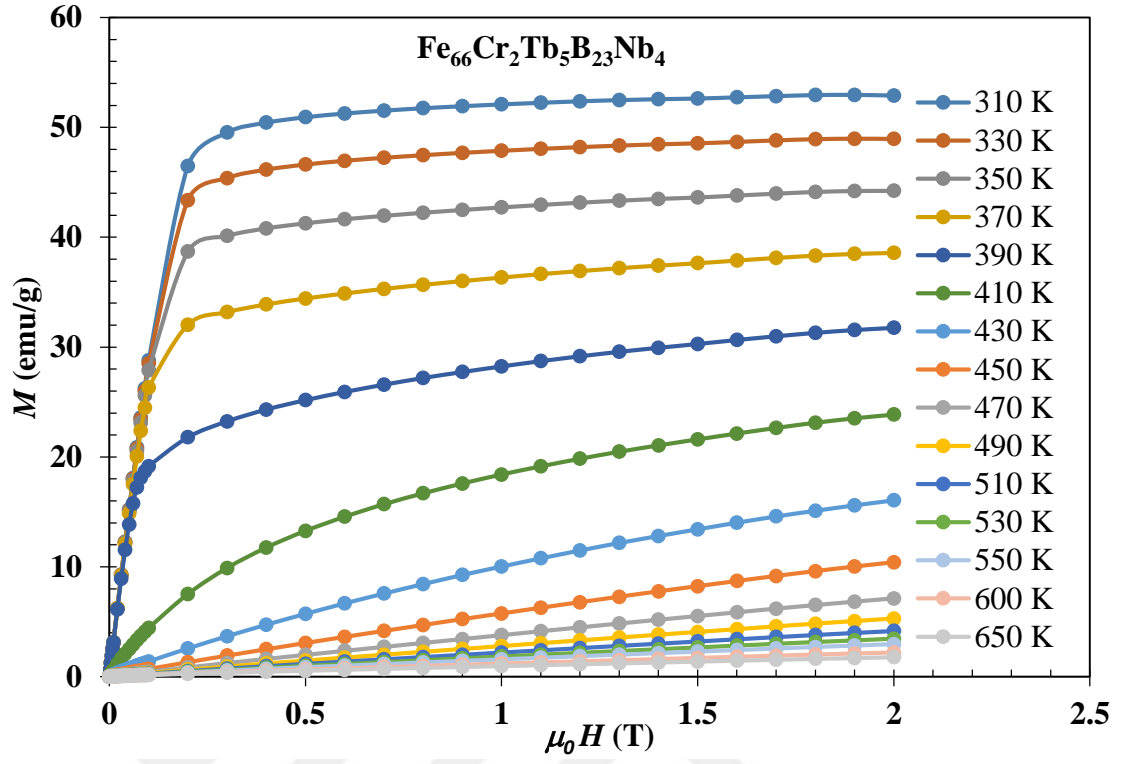
Şekil 4.8. $0,01$ T manyetik alan altında $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x=0, 2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camının $100\text{-}700$ K aralığında sıcaklık taraması ölçümleri

$\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x=2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camlarının M - T grafikleri yardımıyla dM/dT değerlerine karşılık sıcaklık değerleri kullanılarak çizilen grafikler (Bkz. Şekil 4.9) yardımıyla Curie Sıcaklıkları sırasıyla $410, 368, 320$ ve 267 K olarak elde edilmiştir. Görüldüğü üzere ve hedeflendiği gibi Fe yerine Cr ikame edilmesi Curie sıcaklığını oda sıcaklığına doğru kaydırmıştır.

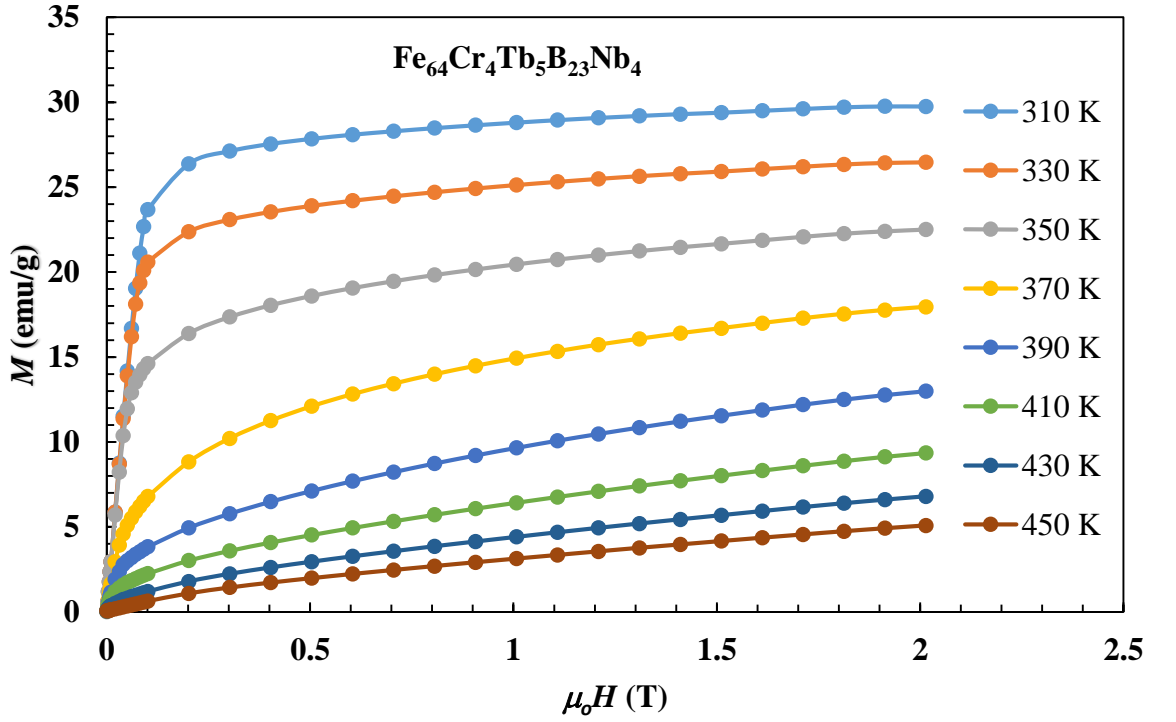


Şekil 4.9. $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x= 2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camlarının $dM-dT$ grafiklerine karşılık sıcaklık grafikleri

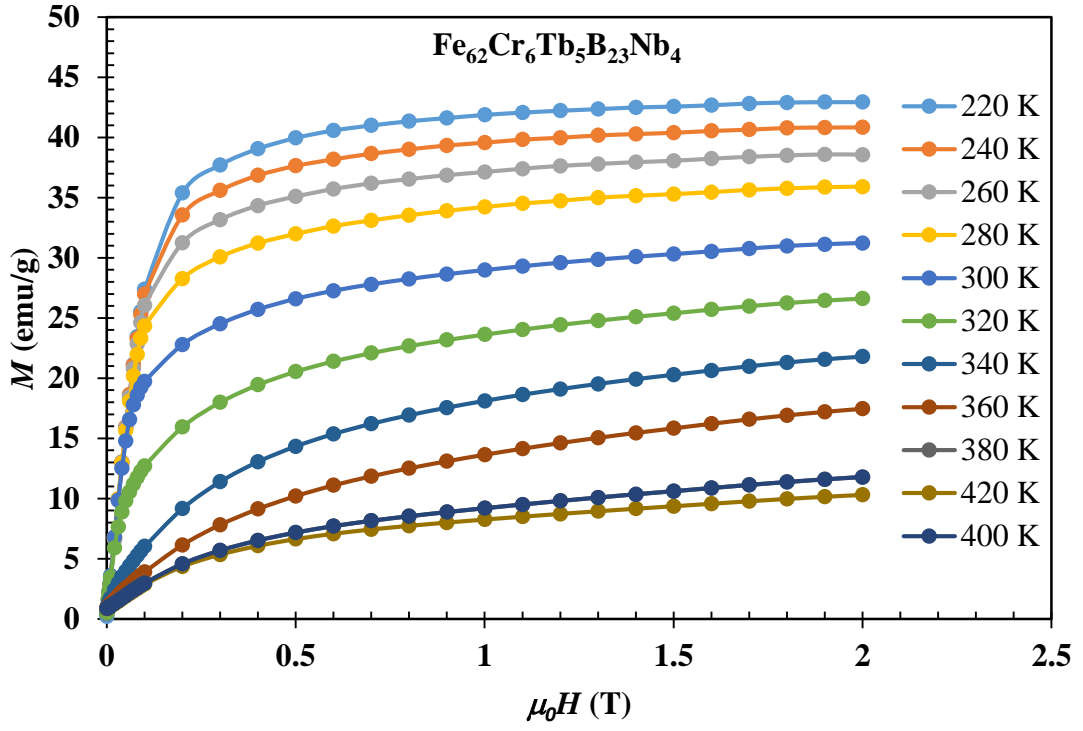
Bu ölçümler tamamlandıktan sonra $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_2\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için 310-550 K aralığında 20 K aralıklar ile ve 550-650 K aralığında ise 50 K aralıklarla sıcaklık sabit tutularak elde edilen $M-H$ eğrileri Şekil 4.10'da, $\text{Fe}_{64}\text{Cr}_4\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için 310-450 K aralığında 20 K aralıklar ile sıcaklık sabit tutularak elde edilen $M-H$ eğrileri Şekil 4.11'de, $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için 220-420 K aralığında 20 K aralıklar ile sıcaklık sabit tutularak elde edilen $M-H$ eğrileri Şekil 4.12'de ve $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için 180-400 K aralığına 20 K aralıklar ile sıcaklık sabit tutularak elde edilen $M-H$ eğrileri Şekil 4.13'te verilmektedir.



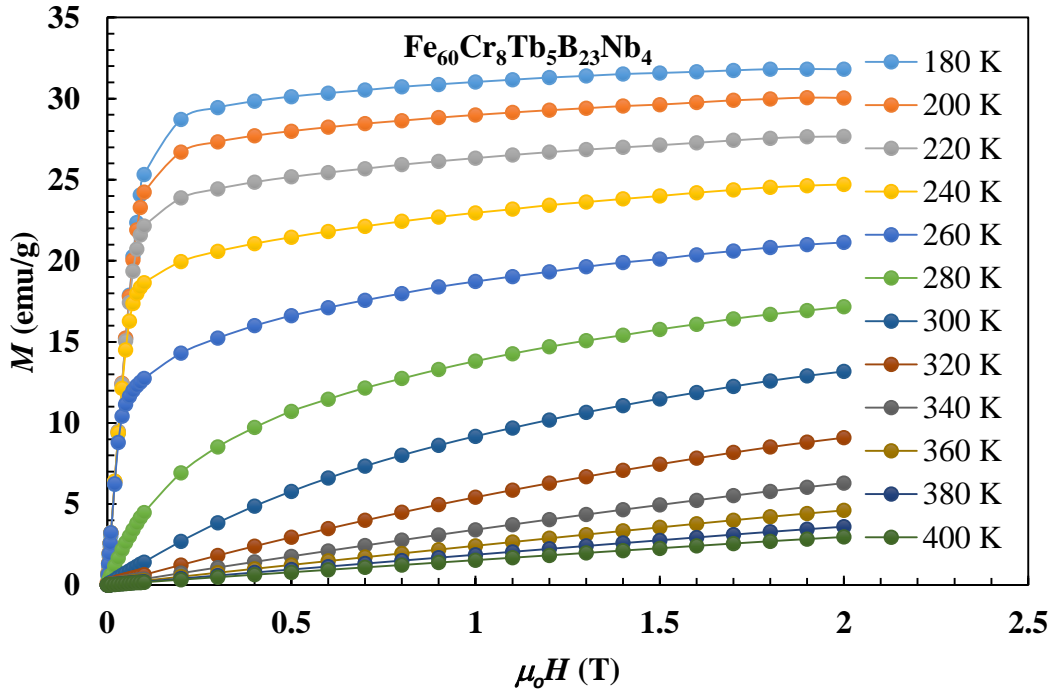
Şekil 4.10. 310-650 K aralığında Fe₆₆Cr₂Tb₅B₂₃Nb₄ için M - H eğrileri



Şekil 4.11. 310-450 K aralığında Fe₆₄Cr₄Tb₅B₂₃Nb₄ için M - H eğrileri

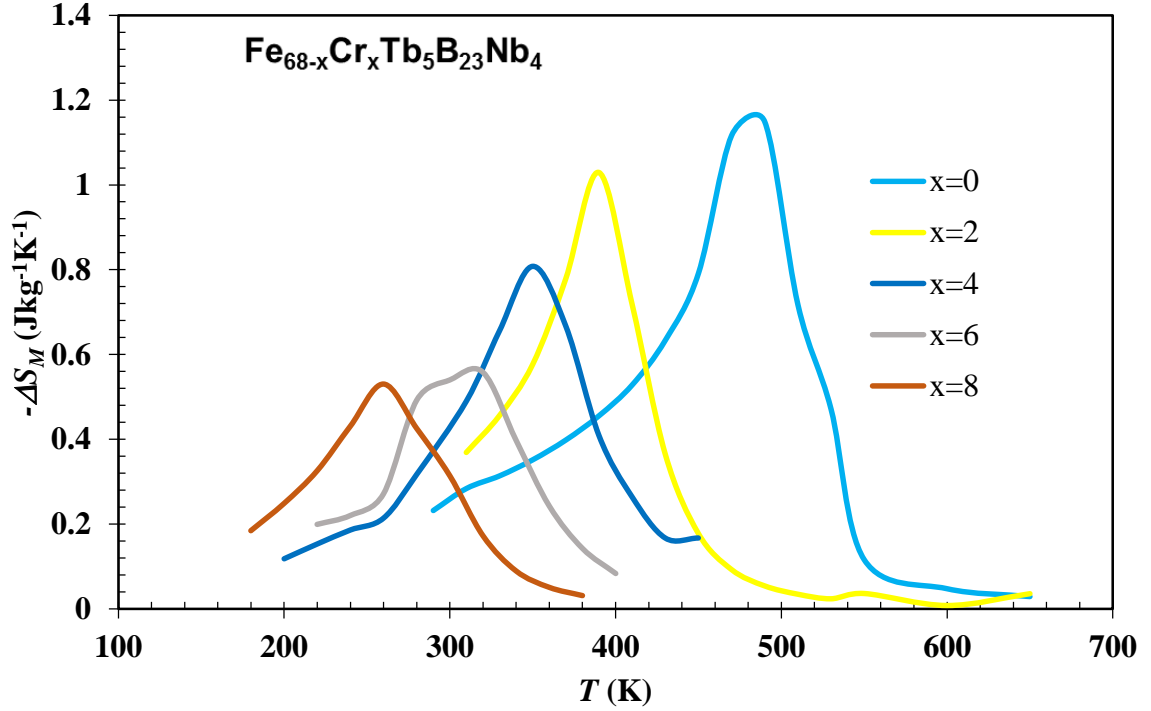


Şekil 4.12. 220-400 K aralığında $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için M - H eğrileri



Şekil 4.13. 180-400 K aralığında $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için M - H eğrileri

180-650 K aralığında $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x=0, 2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camlar için elde edilen $M-H$ eğrileri kullanılarak ve Bölüm 1.4.2’de anlatıldığı gibi manyetik entropi değişimleri ($-\Delta S_M$) hesaplanarak sıcaklığa bağlı grafiği çizilmiş ve Şekil 4.14’te gösterilmiştir.



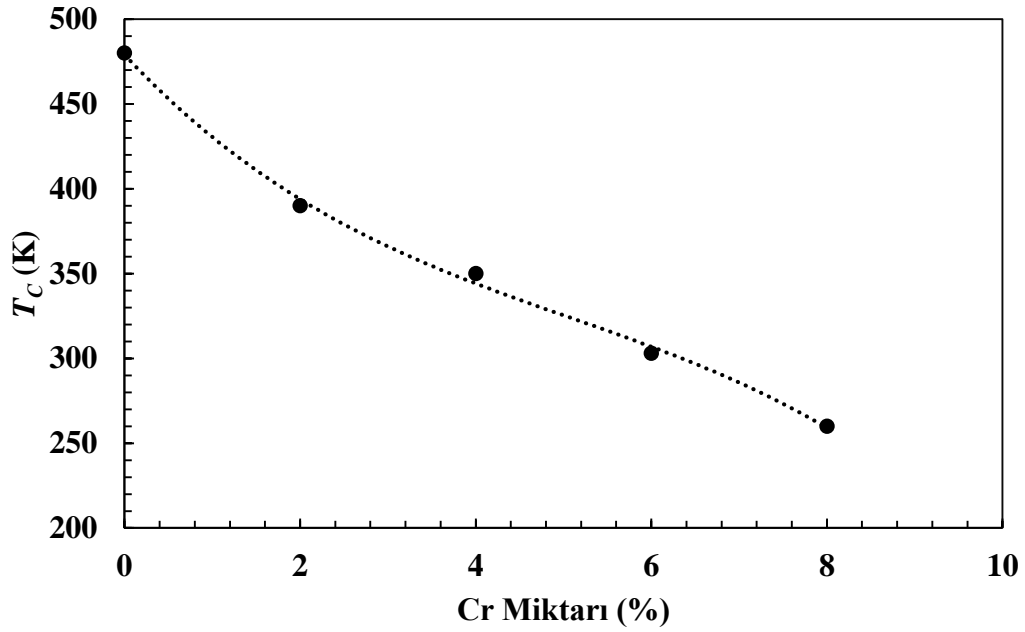
Şekil 4.14. 0-2 T manyetik alan altında $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x=0, 2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camlar için $M-H$ eğrileri kullanılarak elde edilen manyetik entropi değişiminin ($-\Delta S_M$) sıcaklığa bağlılığı

0-2 T manyetik alan altında Şekil 4.14’ten elde edilen maksimum manyetik entropi değişiminin gerçekleştiği sıcaklık (T_{maks}), dM/dT grafiklerinden elde edilen Curie sıcaklığı, maksimum manyetik entropi değişimi (ΔS_M^{maks}) ve RC değerleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.

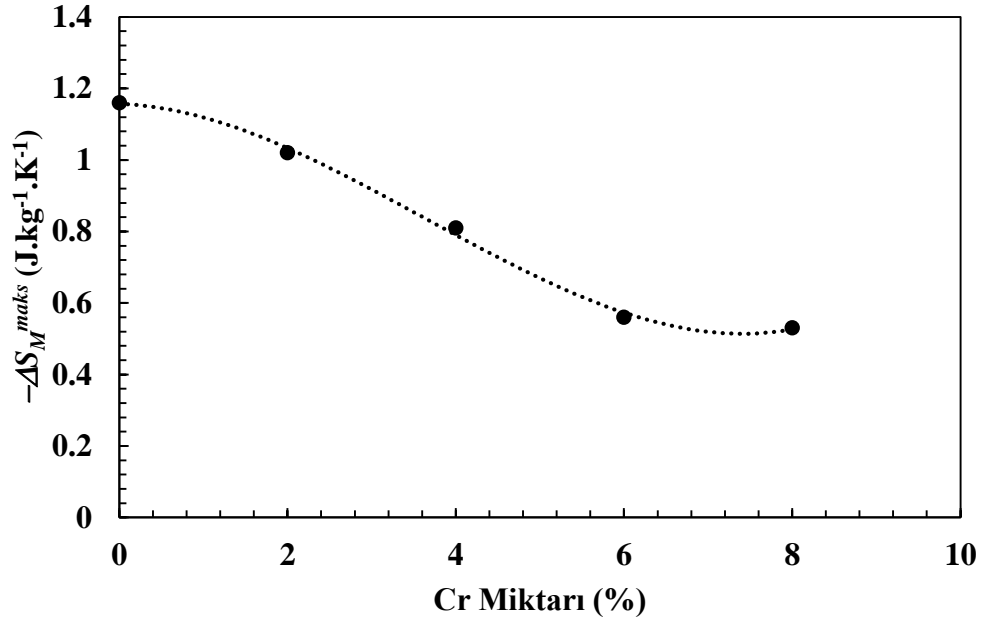
Çizelge 4.1. $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x=0, 2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camlar için maksimum manyetik entropi değişimi ve bunun gerçekleştiği sıcaklık ile RC değerleri

Metalik Cam	T_{maks} (K)	T_C (K)	$-\Delta S_M^{maks}$ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	RC (J/kg)
$\text{Fe}_{68}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$	480	487	1,16	116
$\text{Fe}_{66}\text{Cr}_2\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$	390	410	1,02	82,16
$\text{Fe}_{64}\text{Cr}_4\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$	350	368	0,81	76,95
$\text{Fe}_{62}\text{Cr}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$	303	320	0,56	54,15
$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$	260	267	0,53	45,05

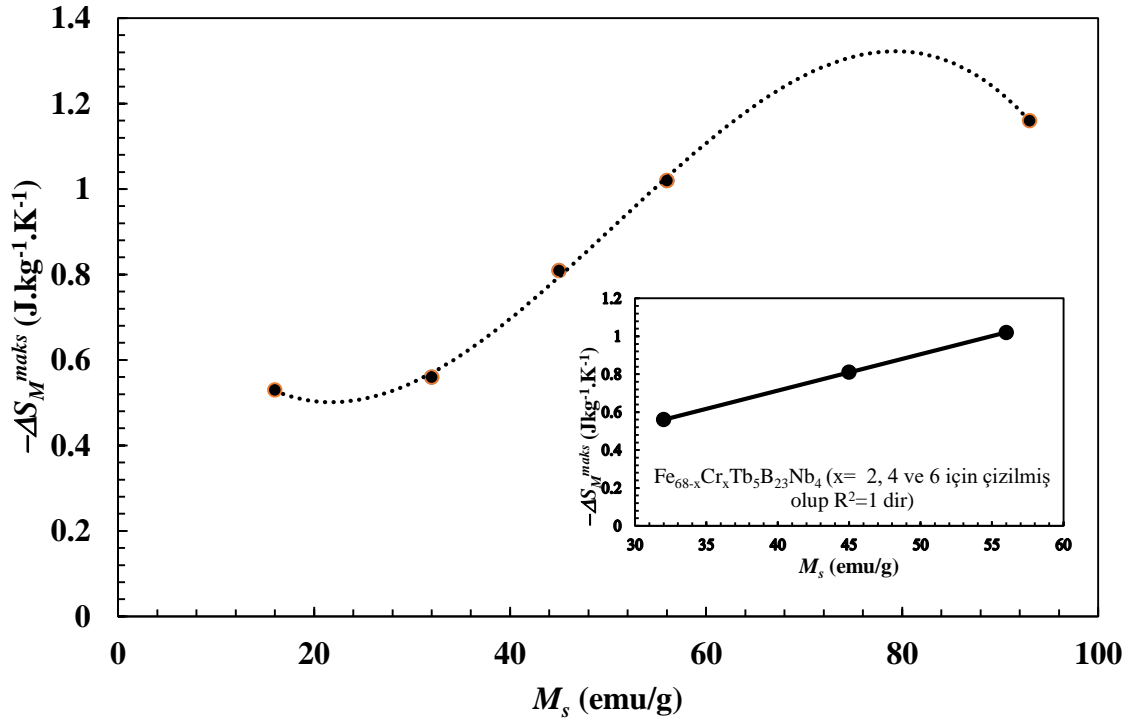
Fe yerine ikame edilen Cr miktarının Curie Sıcaklığına etkisi Şekil 4.15'te, maksimum manyetik entropi değişimi ile Curie sıcaklığı arasındaki ilişki Şekil 4.16'da, maksimum manyetik entropi değişimi ile doyma mıknatıslanması değerleri arasındaki ilişki de Şekil 4.17'de verilmektedir. Şekiller incelendiğinde, Fe yerine ikame edilen Cr miktarı arttıkça Curie sıcaklığının ve maksimum manyetik entropi değişimi değerlerinin grafiklerde gösterildiği gibi azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte maksimum manyetik entropi değişimi ile doyma mıknatıslanmasının tüm değerleri dikkate alındığında parabolik bir ilişki söz konusudur. Ancak, Şekil 4.17'deki grafiğin içerisinde yer alan küçük grafikten de anlaşılacağı üzere $x=2, 4$ ve 6 değerleri için mükemmel doğrusal ilişki söz konusudur. Bu durum daha önce Zhang ve ark. (2015) tarafından da elde edilmiş ve gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Fe yerine ikame edilen Cr miktarının Curie sıcaklığına etkisi



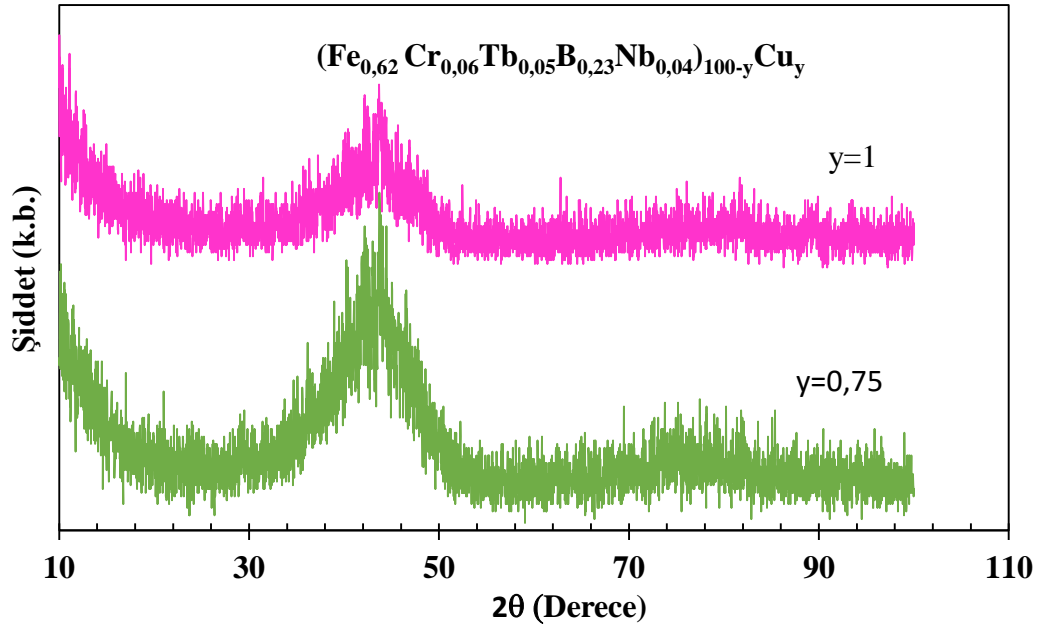
Şekil 4.16. Fe yerine ikame edilen Cr miktarının maksimum manyetik entropi değişimine etkisi



Şekil 4.17. Maksimum manyetik entropi değişimi ile doyma mıknatıslanması değerleri arasındaki ilişki

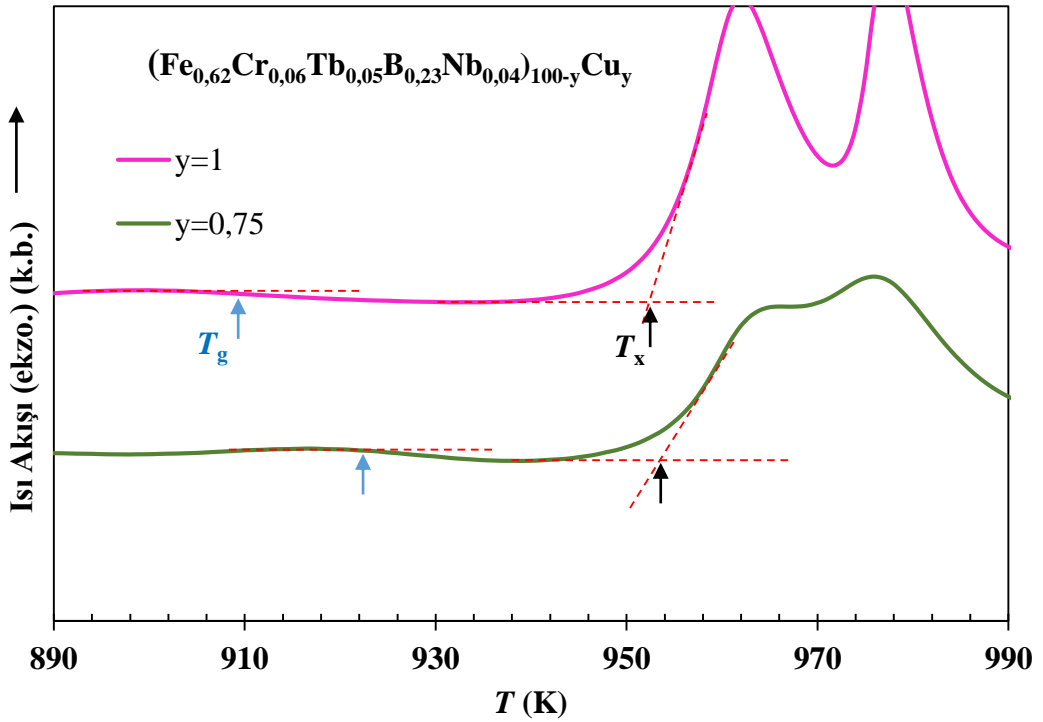
Çizelge 4.1'den ve Şekil 4.15'ten anlaşılacağı üzere Fe yerine Cr elementinin ikame edilmesi Curie Sıcaklığını oda sıcaklığına doğru kaydırmaktadır. Ancak bu gerçekleşirken ΔS_M^{maks} ve RC değerlerinde dikkate değer bir azalma söz konusu olmaktadır. Bundan dolayı azalan bu değerlerin tekrar yükseltilmesi ve manyetokalorik özelliklerin iyileştirilmesi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Bu ihtiyacın giderilmesi için toplam kompozisyona az miktarda bakır ilavesinin önemli katkı sağladığı literatürde yapılan incelemelerden tespit edilmiştir (Rahman ve ark. 2015, Dou ve ark. 2014, Küçük ve ark. 2016, Civan ve ark. 2017a,b). Bu amaçla $Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0,75$ ve 1) serisi metalik camlar hazırlanarak manyetik ve manyetokalorik ölçümler tekrarlanmıştır.

Hazırlanan $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0,75$ ve 1) serisi metalik camların yapısal özelliklerinin incelenmesi ve değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirilen XRD ölçümlerine ilişkin sonuçlar Şekil 4.18'de ve DSC ölçümlerine ilişkin sonuçlar ise Şekil 4.19'da gösterilmektedir. Yapısal değerlendirmelerden sonra hazırlanan $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0,75$ ve 1) serisi metalik camların 100-550 K sıcaklık aralığında 0,01 T sabit manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri Şekil 4.20'de, Curie sıcaklıklarının bulunması amacıyla $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y=0,75$ ve 1) metalik camları için hesaplanıp çizilen sıcaklığa karşı çizilen dM/dT grafikleri Şekil 4.21'de verilmektedir. Üretilen $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) serisi metalik cam serisinin yapısal ve ısıl özellikleri incelendikten sonra manyetik özelliklerinin incelenmesine devam edilmiştir. Bu kapsamda $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) numuneleri için oda sıcaklığında iki yönlü $M-H$ eğrileri elde edilmiş olup sonuçlar Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Numuneler oda sıcaklığında oldukça iyi yumuşak manyetik malzeme özelliği göstermişlerdir. Sonrasında, $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{99,25}Cu_{0,75}$ metalik camına ait 220-420 K aralığında 20 K aralıklarla alınmış $M-H$ eğrileri Şekil 4.23'te ve $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{99}Cu_1$ metalik camına ait 240-440 K aralığında 20 K aralıklarla alınmış $M-H$ eğrileri Şekil 4.24'te gösterilmektedir. Ayrıca, $M-H$ eğrileri ve Denklem (2.99) yardımıyla elde edilen manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.25'te verilmektedir.



Şekil.4.18. Hazırlanan $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0,75$ ve 1) serisi metalik camların XRD ölçümleri

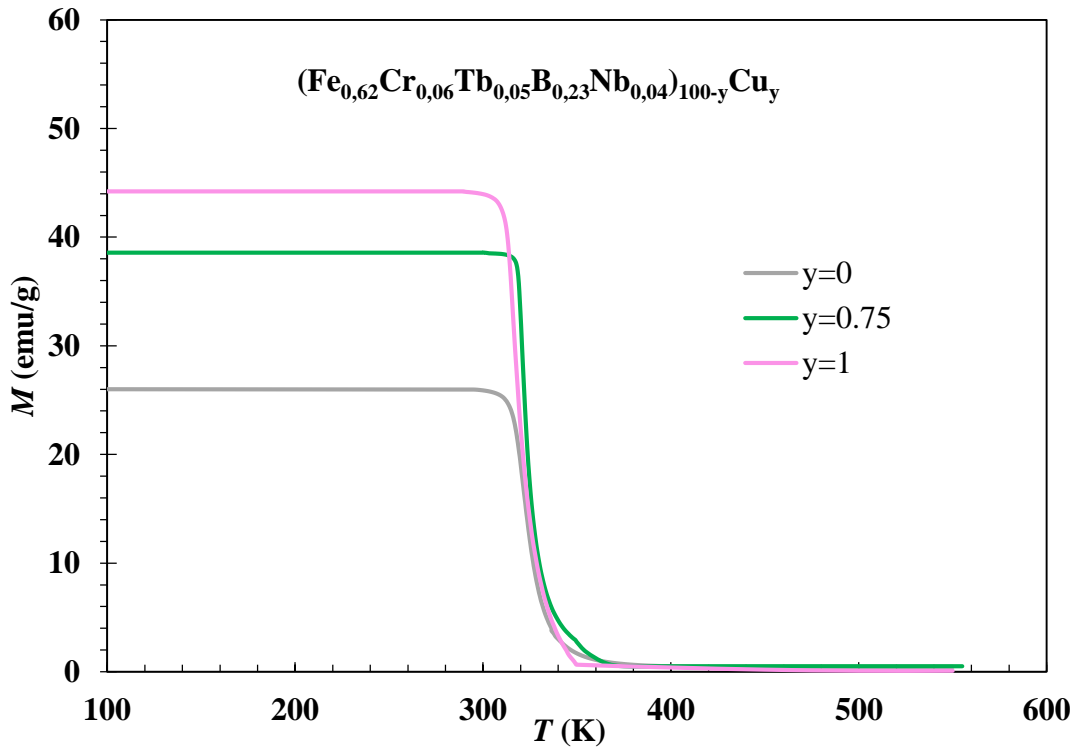
Şekil 4.18'deki XRD ölçümleri incelendiğinde, alaşımlar 35° ile 50° arasında amorf yapının tipik geniş kırınım desenini göstermektedir.



Şekil 4.19. Hazırlanan $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0,75$ ve 1) serisi metalik camların DSC ölçümleri

Hazırlanan $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0,75$ ve 1) serisi metalik camların ısı özelliklerinin değerlendirilmesi ve cam geçiş sıcaklığı ile kristalleşme sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla DSC ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.19'da verilmiştir. $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0,75$ ve 1) hacimli metalik camları için cam geçiş sıcaklığı sırasıyla 912 K ve 910 K olarak bulunmuştur. Kristalleşme sıcaklıkları ise sırasıyla 954 K ve 952 K olarak elde edilmiştir. Süper soğutulmuş sıvı bölgesi ΔT_x de 44 ile 47 K arasında değişmekte olduğu görülmektedir.

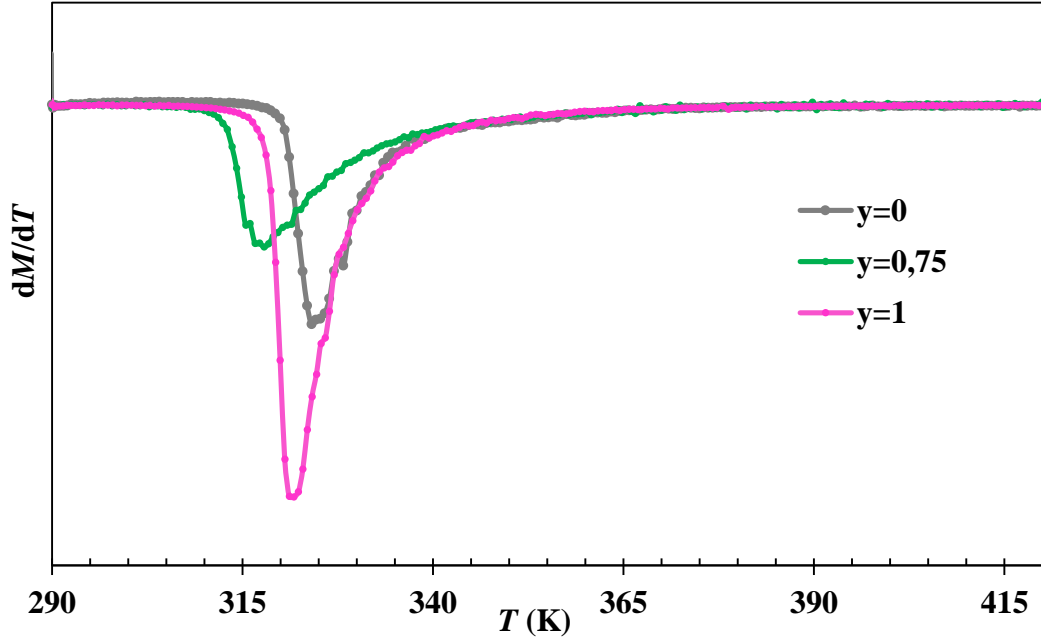
Başarılı bir şekilde üretilen $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0,75$ ve 1) hacimli metalik camlarının 0,01 T sabit manyetik alan altında 100-550 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri ($M-T$ eğrileri) Şekil 4.20'de gösterilmektedir.



Şekil 4.20. 100-550 K aralığında $\mu_0H = 0,01$ T sabit manyetik alan altında $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0,75$ ve 1) serisi metalik camlara ait sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ($M-T$) eğrileri

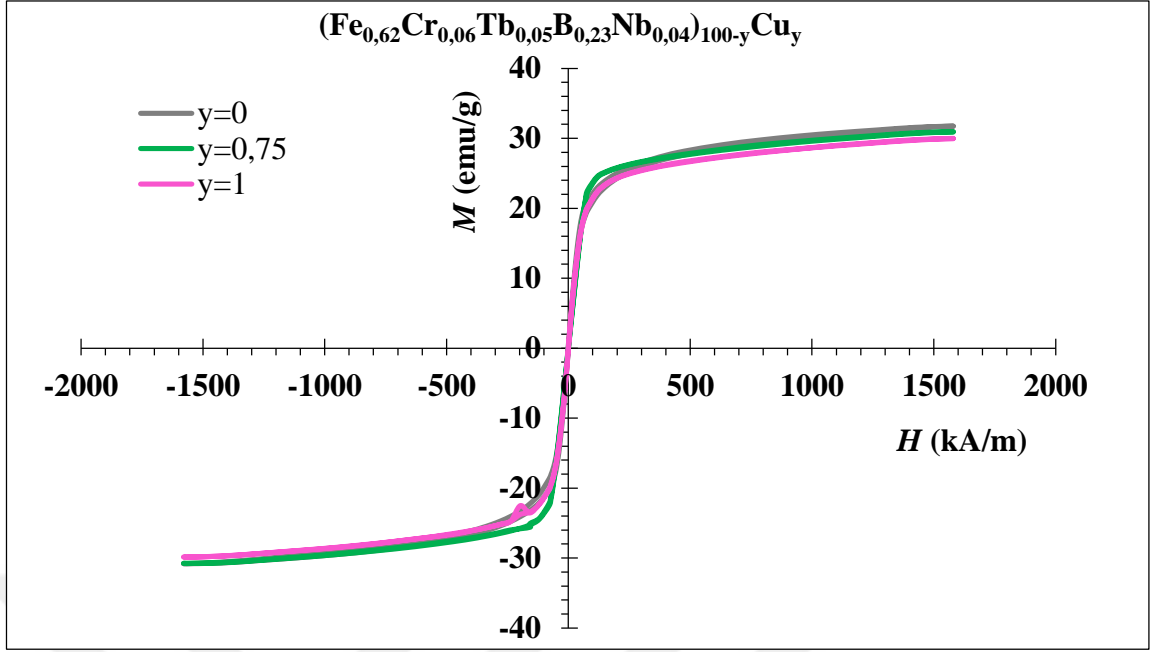
Curie sıcaklığının tespit edilmesi için 0,01 T sabit manyetik alan altında, 290-420 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri vasıtasıyla

$(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0,75$ ve 1) serisi metalik camlar için hesaplanıp çizilen dM/dT değerlerine karşılık sıcaklık grafikleri Şekil 4.21’de gösterildiği gibidir ve grafikten Curie sıcaklıkları yaklaşık $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{99,25}\text{Cu}_{0,75}$ için 315 K ve $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{99}\text{Cu}_1$ için 322 K olarak tespit edilmiştir.



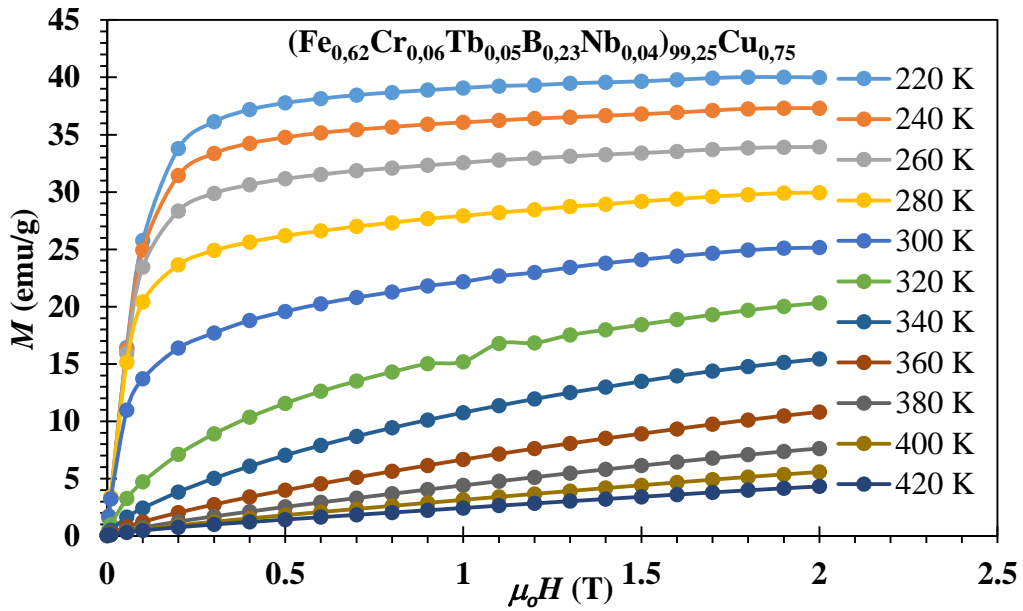
Şekil 4.21. $0,01$ T sabit manyetik alan altında, 290 - 420 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri vasıtasıyla $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) serisi metalik camlar için hesaplanıp çizilen dM/dT değerlerine karşılık sıcaklık grafiği

Üretilen $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) serisi metalik camların yapısal ve ısıl özellikleri belirlendikten sonra serinin tüm numuneleri için oda sıcaklığında histerisis eğrileri elde edilmiş olup sonuçlar Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Numuneler oda sıcaklığında oldukça iyi yumuşak manyetik malzeme özelliği göstermişlerdir.

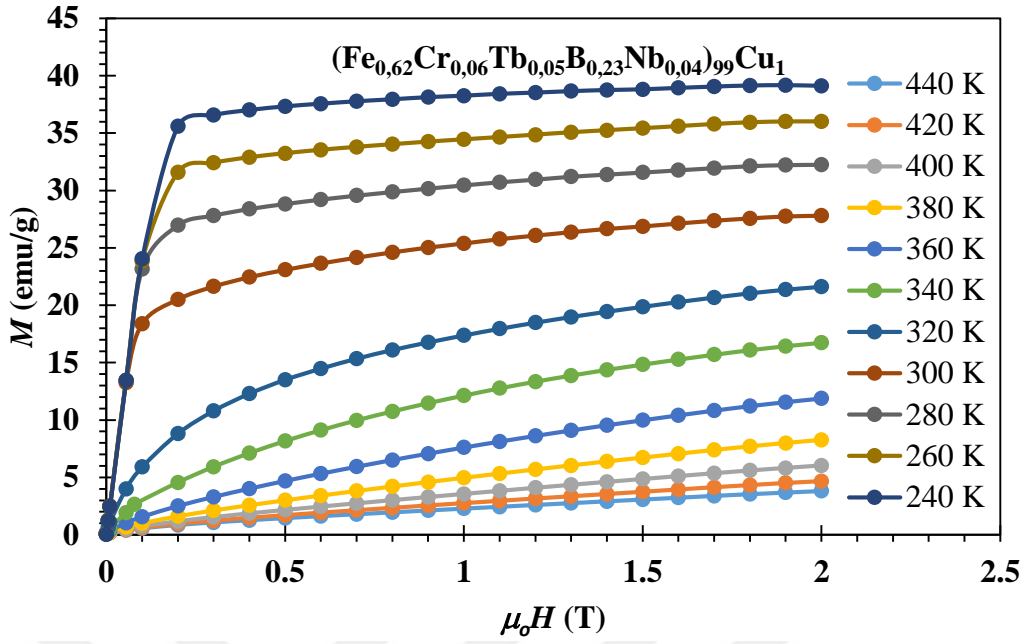


Şekil 4.22. Oda sıcaklığında $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) serisi metalik camlara ait manyetik histerisis eğrileri

Bu ölçümler tamamlandıktan sonra $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{99,25}\text{Cu}_{0,75}$ metalik camı için 220-420 K aralığında 20 K aralıklar ile sıcaklık sabit tutularak elde edilen $M-H$ eğrileri Şekil 4.23'te ve $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{99}\text{Cu}_1$ metalik camı için 240-440 K aralığında 20 K aralıklar ile sıcaklık sabit tutularak elde edilen $M-H$ eğrileri Şekil 4.24'te gösterilmektedir.

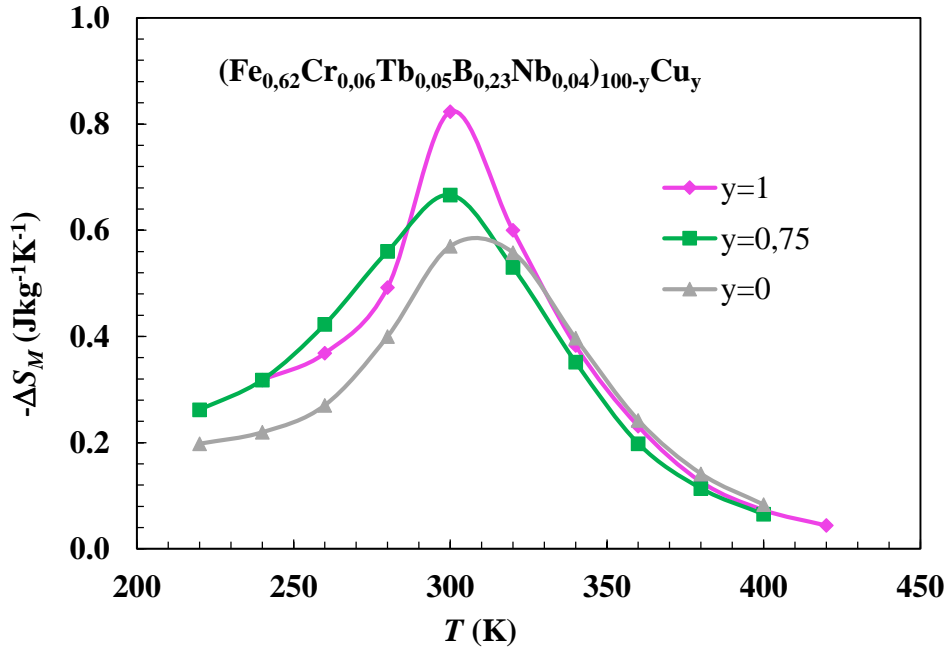


Şekil 4.23. $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{99,25}\text{Cu}_{0,75}$ metalik camına ait 220-420 K aralığında 20 K aralıklar ile sıcaklık sabit tutularak elde edilen $M-H$ eğrileri



Şekil 4.24. $(\text{Fe}_{0.62}\text{Cr}_{0.06}\text{Tb}_{0.05}\text{B}_{0.23}\text{Nb}_{0.04})_{99}\text{Cu}_1$ metalik camına ait 240-440 K aralığında 20 K aralıklar ile sıcaklık sabit tutularak elde edilen $M-H$ eğrileri

220-440 K aralığında $(\text{Fe}_{0.62}\text{Cr}_{0.06}\text{Tb}_{0.05}\text{B}_{0.23}\text{Nb}_{0.04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) serisi hacimli metalik camlar için elde edilen $M-H$ eğrileri ve Denklem (2.99) ile Denklem (2.103) kullanılarak Manyetik entropi değişiminin ($-\Delta S_M$) sıcaklığa bağlı grafiği çizilmiş ve Şekil 4.25'te gösterilmiştir.



Şekil 4.25. $(\text{Fe}_{0.62}\text{Cr}_{0.06}\text{Tb}_{0.05}\text{B}_{0.23}\text{Nb}_{0.04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) serisi metalik camlara ait manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlı değişimi

0-2 T manyetik alan altında Şekil 4.25'ten elde edilen maksimum manyetik entropi değişiminin gerçekleştiği sıcaklık (T_{maks}), Curie sıcaklığı (T_C), maksimum manyetik entropi değişimi ($-\Delta S_M^{maks}$) ve RC değerleri Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) hacimli metalik camları için curie sıcaklıkları, maksimum manyetik entropi değişimi ve bunun gerçekleştiği sıcaklık ile RC değerleri

Metalik Cam	T_{maks} (K)	T_C (K)	$-\Delta S_M^{maks}$ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	RC (J/kg)
$Fe_{62}Cr_6Tb_5B_{23}Nb_4$	303	320	0,56	54,15
$(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{99,25}Cu_{0,75}$	303	315	0,67	64,62
$(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{99}Cu_1$	302	324	0,82	63,14

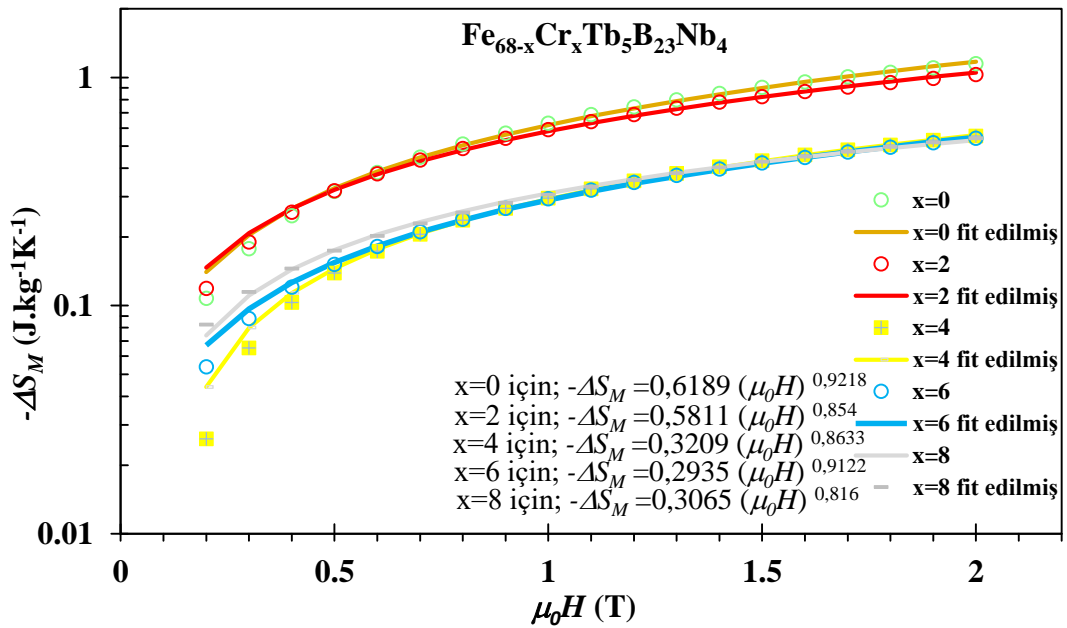
Çizelge 4.2 incelendiğinde $Fe_{62}Cr_6Tb_5B_{23}Nb_4$ hacimli metalik camı için elde edilen maksimum manyetik entropi değişimi değerinin, alaşımın bütününe % 1 oranında bakır ilave edilmesiyle yaklaşık % 50 oranında artarak 0,56 J.kg⁻¹K⁻¹ değerinden $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{99}Cu_1$ metalik camı için 0,82 J.kg⁻¹K⁻¹ değerine ulaştığı anlaşılmaktadır. Bu artış gerçekleşirken de T_{maks} sıcaklık değerinde dikkate değer herhangi bir değişim görülmemiştir. Aynı zamanda, RC değeri de 54,15 J/kg değerinden % 17 artış göstererek 63,15 J/kg değerine ulaşmıştır.

Az miktarda Cu ilavesinin MKE'yi dikkate değer bir şekilde arttırmasının olası nedenleri araştırılmıştır. Yapılan değerlendirmede Cu-Fe arasında +13 kJ/mol olan karışım entalpisine sahip olduğu, bu durumun alaşımdaki Fe atomlarının yoğunluğunu azaltmış olabileceği ve bunun sonucunda hazırlanan metalik camların doyum miktatsızlanması değerlerinin düşmüş olabileceği değerlendirilmiştir. Bu nedenle, erime esnasında Cu-Fe atomları birbirleri ile bağ oluşturmak yerine (Gao ve ark. 2011) birbirlerini iterler. Dolayısıyla, uygun miktarda Cu ilavesi ile Fe-Fe çiftlerinin artması mümkün olabilir (Jiao ve ark. 2011). Bu durum komşu demir atomlarının sayısında da artışa neden olabilir. Heisenberg'e göre (Heisenberg 1928) manyetik moment yakın komşu Fe atomlarının sayısına bağlıdır. Bu açıdan bakıldığında Fe yerine ilave edilen Cu bir şekilde doyum miktatsızlanmasında artışa neden olduğu söylenebilir (Jiao ve ark. 2011).

Deneysel olarak elde edilen sonuçların daha önce yapılan bilimsel çalışmalar ile daha iyi mukayese edilebilmesi için maksimum manyetik entropi değişiminin $(-\Delta S_M)^{maks}$ manyetik alana bağlılığına ilişkin teorik analizin anlaşılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Maksimum manyetik entropi değişiminin $(-\Delta S_M)^{maks}$ manyetik alana bağlılığı manyetik alan şiddetinin kullanıldığı Denklem 4.1’de yazılan “Güç Kanunu” ile ifade edilmektedir (Franco ve Conde 2010).

$$(-\Delta S_M)^{maks} \propto H^n \quad (4.1)$$

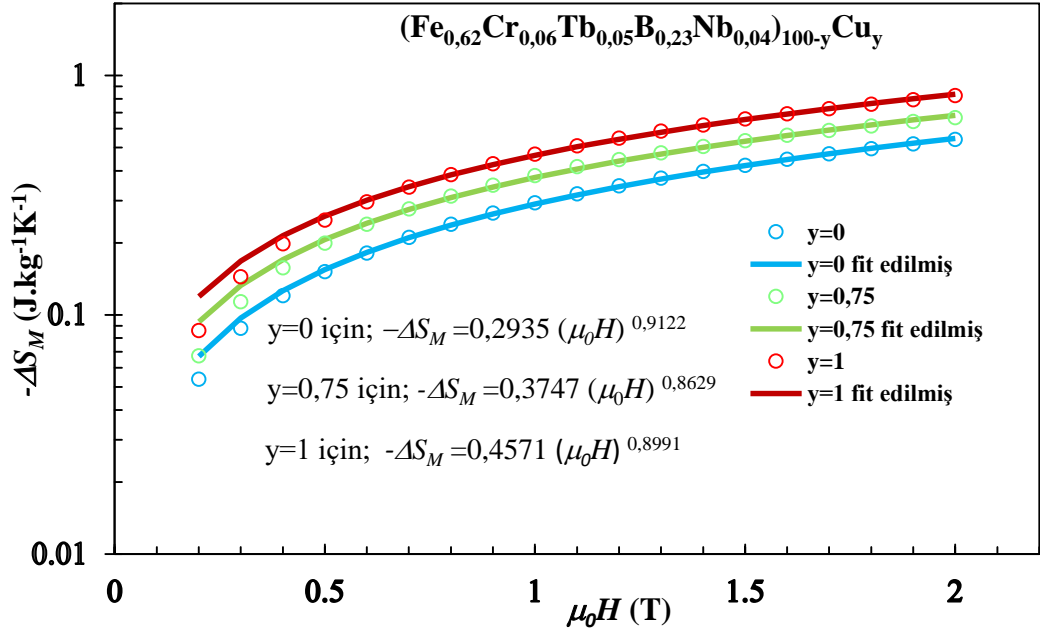
“n” parametresinin hesaplanabilmesi için $(-\Delta S_M)^{maks}$ değerleri logaritmik y ekseninde olmak üzere $\mu_0 H$ değerleri de x ekseninde olmak üzere grafiği çizilip üstel fonksiyon kullanılarak fit edilmiştir. Bu şekilde hesaplanan “n” parametreleri kullanılarak fit edilen grafik, deneysel verilerle çizilen grafikte birlikte $Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camları için Şekil 4.26’da ve $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0,75$ ve 1) hacimli metalik camları için ise Şekil 4.27’de gösterilmektedir.



Şekil 4.26. $Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ve 8) hacimli metalik camları için deneysel ve fit edilmiş veriler kullanılarak elde edilen $(-\Delta S_M)$ değerlerine karşılık H^n grafiği

Sonuçlar incelendiğinde, 0-2 T aralığında manyetik alan kullanılarak bulunan deneysel sonuçlar ile fit edilerek elde edilen sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.26’dan da anlaşılacağı üzere “n” parametresi $Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$

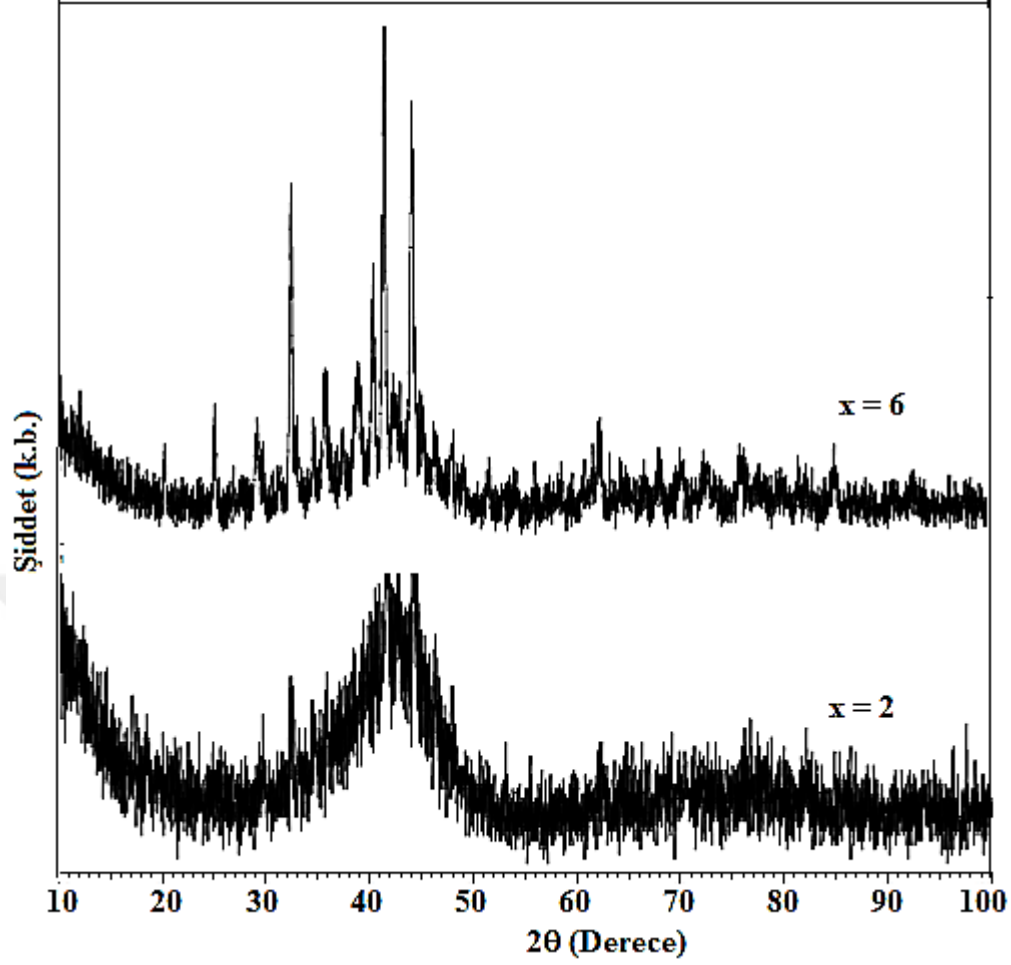
ve 8) hacimli metalik camları için sırasıyla 0,9218, 0,854, 0,8633, 0,9122 ve 0,816 bulunmuştur. Aynı şekilde Şekil 4.27’den de anlaşılacağı üzere “n” parametresi $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) hacimli metalik camları için sırasıyla 0,9122, 0,8629 ve 0,8991 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.27. $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 0,75$ ve 1) hacimli metalik camları için deneysel ve fit edilmiş veriler kullanılarak elde edilen $(-\Delta S_M)$ değerlerine karşılık H^n grafiği

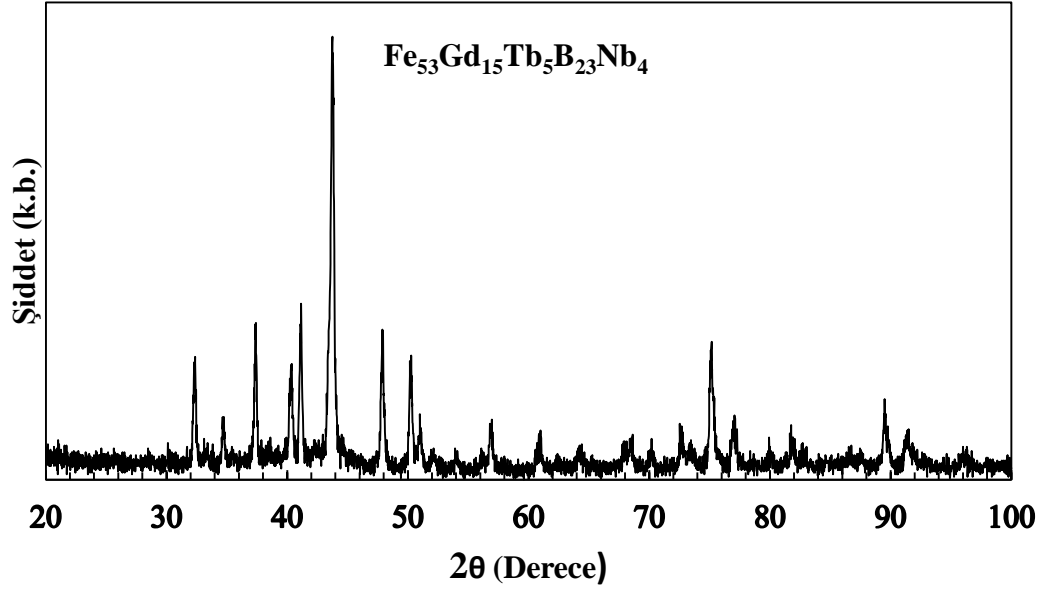
Ortalama Alan Teorisi yardımıyla “n” değerinin teorik olarak 2/3 olması gerekmektedir. Ancak hesaplanan “n” değerlerinin 2/3’den daha büyük olduğu anlaşılmaktadır. Bunun nedeninin muhtemelen üretilen numunelerde bölgesel olarak homojenliğin kısmen elde edilememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Franco ve ark. 2006b, Zhang ve ark. 2015).

Bu çalışmalar tamamlandıktan sonra Cr yerine Gd kullanılmasının etkilerinin incelenmesi ve farklılıkların tespit edilerek nedenleri üzerinde tartışılması amacıyla daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi bir seri $\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2, 6$ ve 15) metalik camı vakumlu döküm yöntemi ile üretilmeye çalışılmıştır. Elde edilen numunelerin yapısal ve ısıl özelliklerinin incelenmesi ve değerlendirilmesi amacıyla XRD ölçümleri ve DSC ölçümleri gerçekleştirilerek XRD ölçüm sonuçları $\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 2$ ve 6) için Şekil 4.28a ve $\text{Fe}_{53}\text{Gd}_{15}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için 4.28b’de, DSC ölçümleri de $\text{Fe}_{66}\text{Gd}_2\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için Şekil 4.29’da ve $\text{Fe}_{62}\text{Gd}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için Şekil 4.30’da verilmiştir.

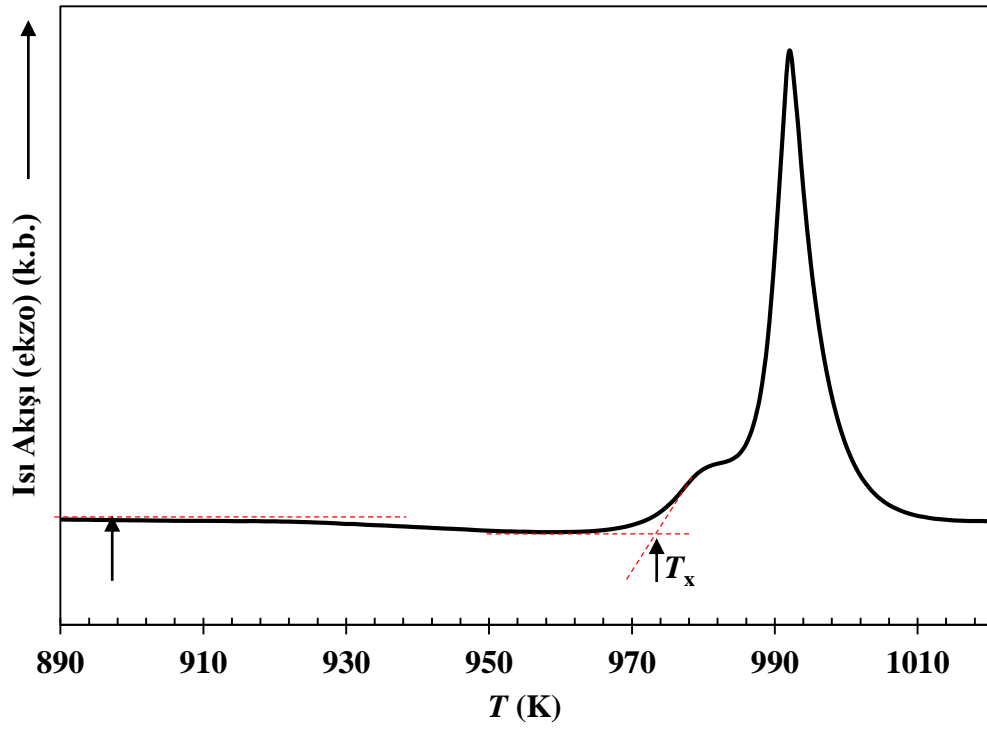


Şekil 4.28a. $\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x=2$ ve 6) metalik camları için elde edilen XRD ölçümleri

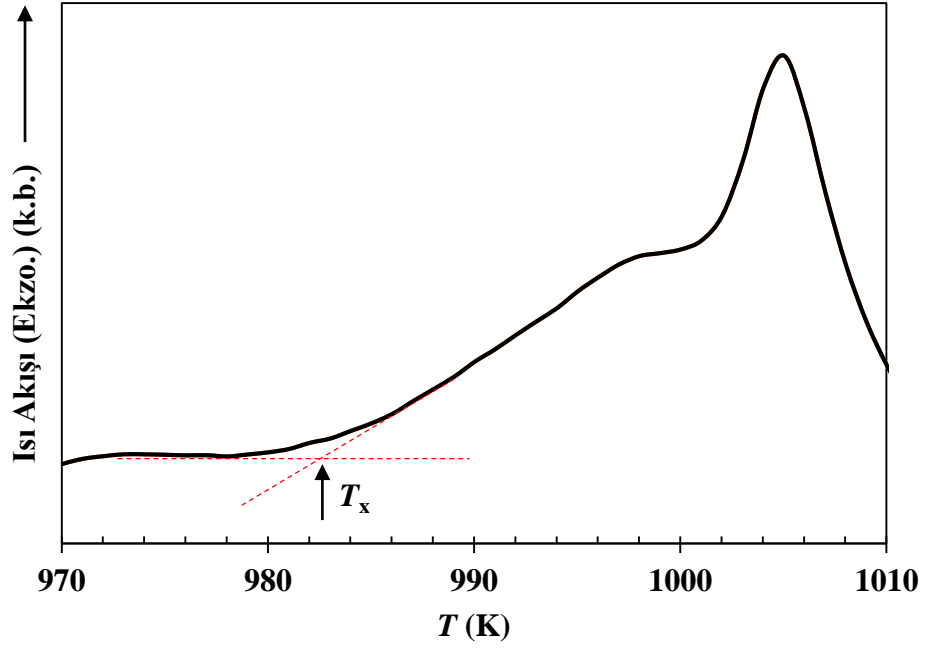
Şekil 4.28a'daki XRD ölçümleri incelendiğinde, $\text{Fe}_{66}\text{Gd}_2\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ numunesi için 35° ile 50° arasında tipik geniş kırınım deseni elde edilmiştir. Dolayısıyla, $\text{Fe}_{66}\text{Gd}_2\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ numunesi için amorf yapı elde edilmişken $\text{Fe}_{62}\text{Gd}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ numunesi için amorf yapının oluşmadığı görülmektedir. Şekil 4.28b'deki XRD ölçümleri incelendiğinde, $\text{Fe}_{53}\text{Gd}_{15}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ metalik camı için numunenin amorf olarak elde edilemediği, kristal yapı sergilediği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.28b. $\text{Fe}_{53}\text{Gd}_{15}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ metalik camı için elde edilen XRD ölçümleri



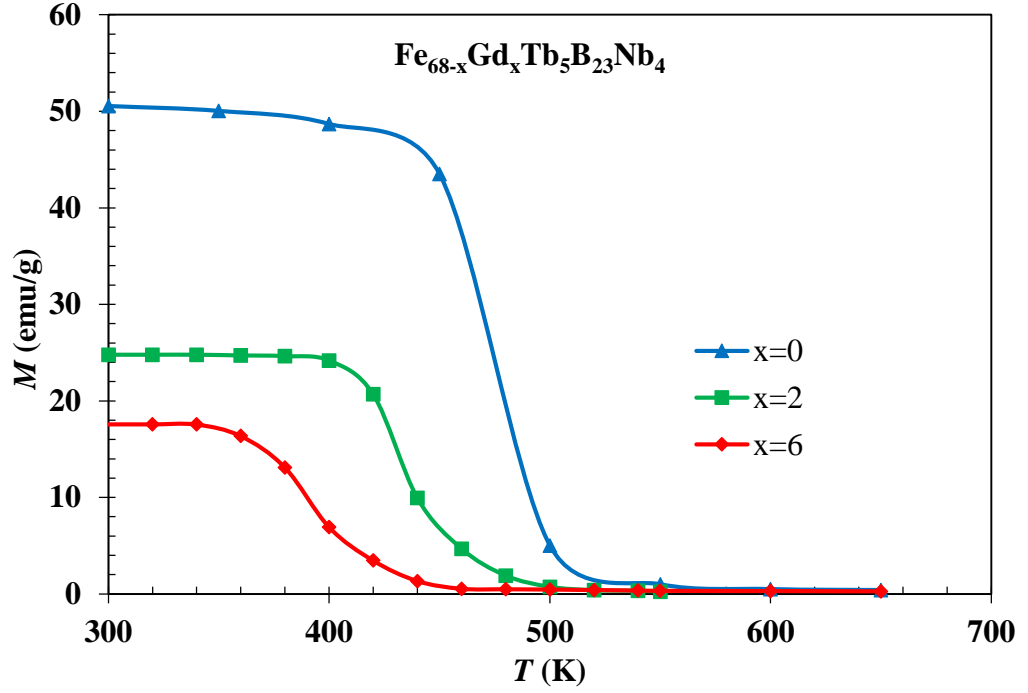
Şekil 4.29. $\text{Fe}_{66}\text{Gd}_2\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ metalik camı için elde edilen DSC ölçümleri



Şekil 4.30. $\text{Fe}_{62}\text{Gd}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ metalik camı için elde edilen DSC ölçümleri

$\text{Fe}_{66}\text{Gd}_2\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ metalik camı için cam geçiş sıcaklığı (T_g) 900 K ve kristalleşme sıcaklığı (T_x) ise 974 K elde edilmiş olup bu iki sıcaklık farkı olan süpersoğutulmuş sıvı bölgesi ($\Delta T_x = T_x - T_g$) 74 K olarak bulunmuştur. $\text{Fe}_{62}\text{Gd}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ metalik camı için kristalleşme sıcaklığı (T_x) ise 983 K olarak elde edilmiştir.

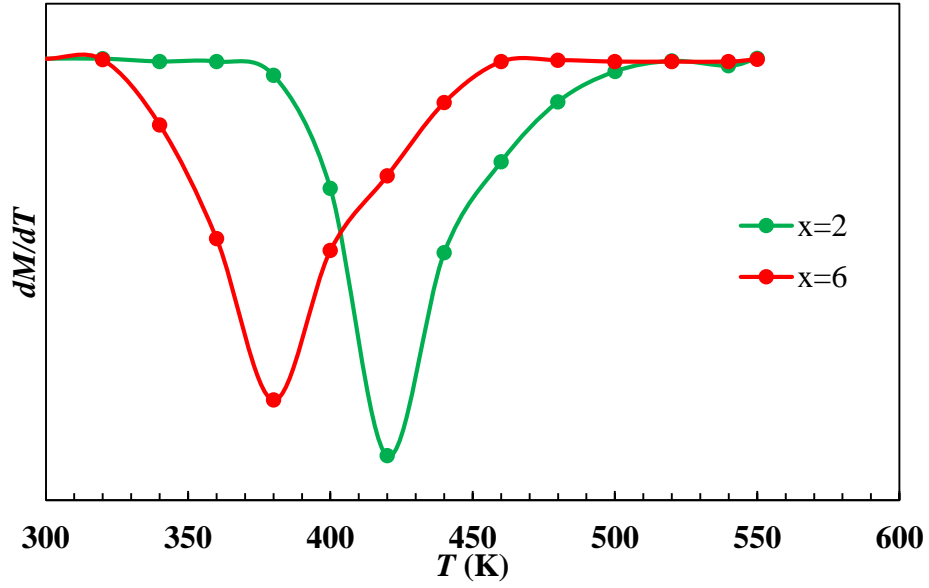
Üretilen $\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x=0, 2$ ve 6) serisi için 0,01 T sabit manyetik alan altında 300-650 K aralığında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafikleri ($M-T$) Şekil 4.31'de verilmektedir.



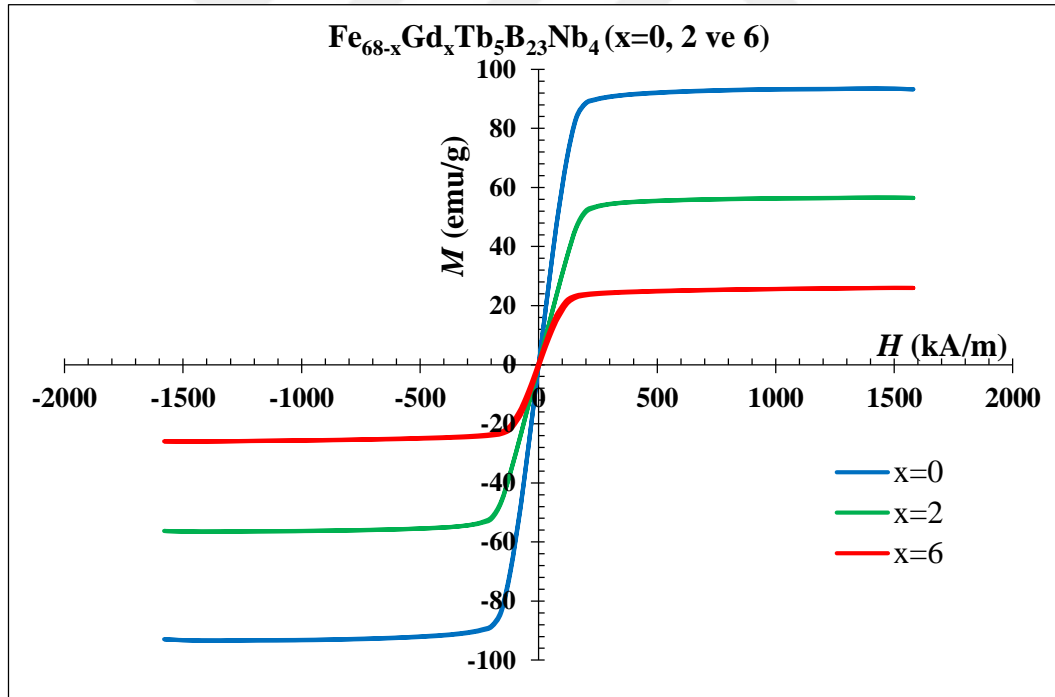
Şekil 4.31. 0,01 T manyetik alan altında $\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2$ ve 6) 300-650 K aralığında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlılığı

Curie sıcaklığının tespit edilmesi için 0,01 T sabit manyetik alan altında, 300-550 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri vasıtasıyla $\text{Fe}_{66}\text{Gd}_2\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ve $\text{Fe}_{62}\text{Gd}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için hesaplanıp çizilen dM/dT değerlerine karşılık sıcaklık grafikleri Şekil 4.32’de gösterildiği gibidir ve grafikten Curie sıcaklığı yaklaşık $\text{Fe}_{66}\text{Gd}_2\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için 420 K ve $\text{Fe}_{62}\text{Gd}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için 380 K olarak tespit edilmiştir.

Oda sıcaklığında $\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x=0, 2$ ve 6) numunelerine ilişkin gerçekleştirilen manyetik histerisi ölçümleri Şekil 4.33’te verilmektedir. $\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ metalik camı için oda sıcaklığındaki manyetik histerisis eğrilerinden anlaşılacağı üzere numuneler oda sıcaklığında oldukça iyi yumuşak manyetik malzeme özelliği göstermişlerdir.



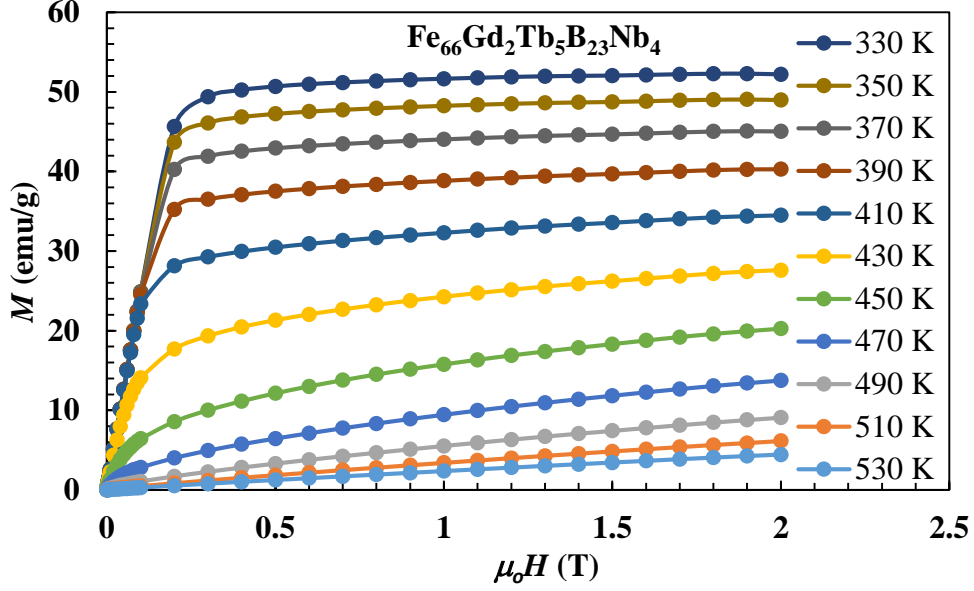
Şekil 4.32. 0,01 T sabit manyetik alan altında, 300-550 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri vasıtasıyla $Fe_{68-x}Gd_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x=2$ ve 6) için hesaplanıp çizilen dM/dT değerlerine karşılık sıcaklık grafiği



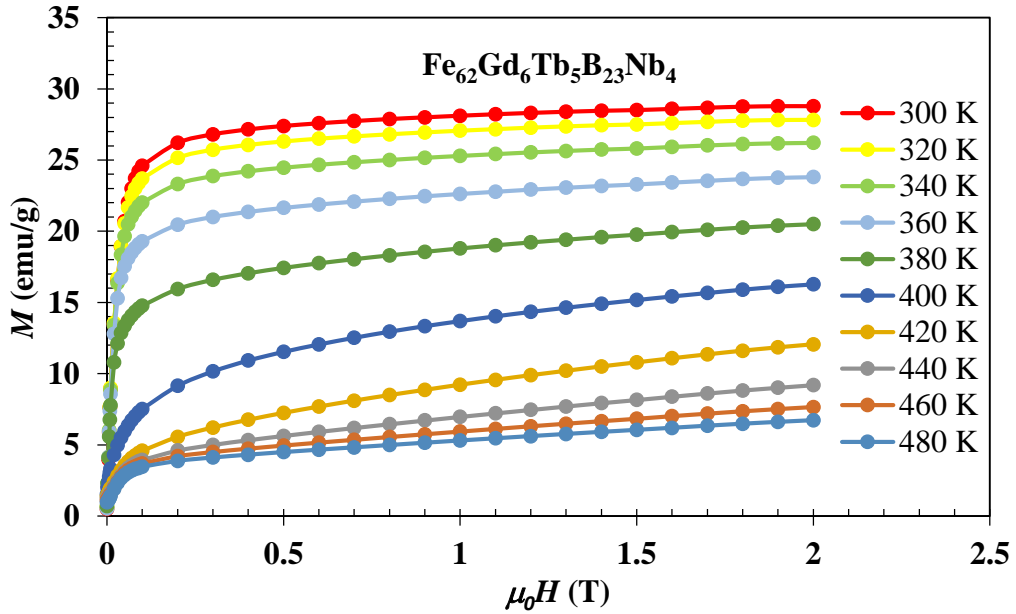
Şekil 4.33. $Fe_{68-x}Gd_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2$ ve 6) metalik camları için oda sıcaklığındaki manyetik histeresis eğrileri

Manyetokalorik etkinin incelenmesi amacıyla üretilen $Fe_{68-x}Gd_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x=0, 2$ ve 6) serisi alaşımlar kullanılarak $Fe_{66}Gd_2Tb_5B_{23}Nb_4$ için 330-530 K aralığında ve

$\text{Fe}_{62}\text{Gd}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için ise 300-480 K aralığında $M-H$ ölçümleri alınmış ve sonuçta elde edilen eğriler Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te gösterilmiştir.



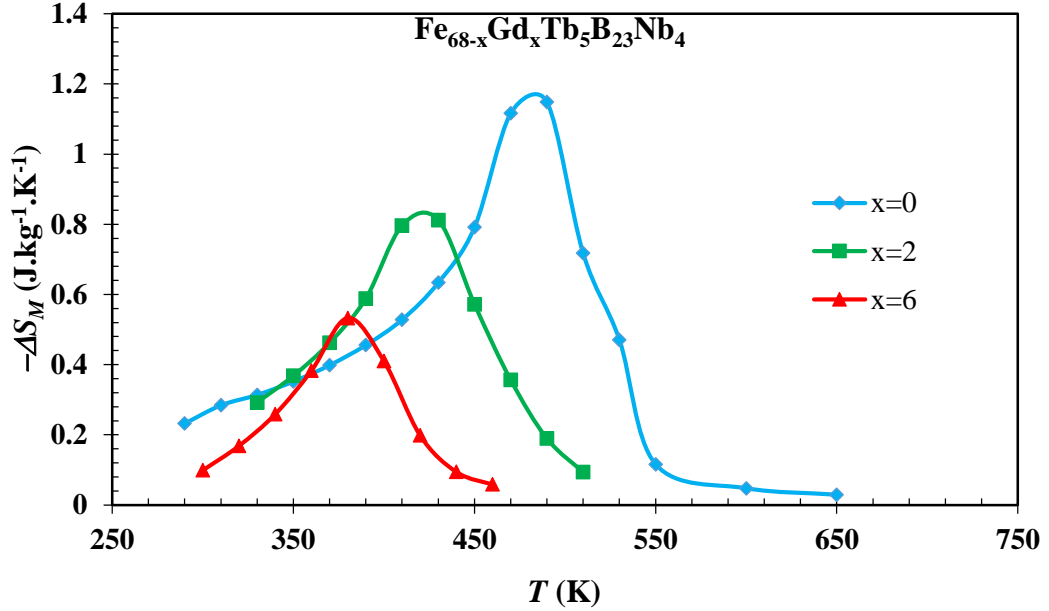
Şekil 4.34. $\text{Fe}_{66}\text{Gd}_2\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ metalik camı için elde edilen $M-H$ eğrileri



Şekil 4.35. $\text{Fe}_{62}\text{Gd}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ metalik camı için elde edilen $M-H$ eğrileri

Hazırlanan $\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2$ ve 6) serisi numuneler ile ilgili $M-H$ eğrileri ve Denklem (2.99) ile Denklem (2.103) yaklaşımı kullanılarak 0-2 T manyetik alan altında

270-650 K aralığında Manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.36’da verilmektedir.



Şekil 4.36. $Fe_{68-x}Gd_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2$ ve 6) serisi numuneler için 0-2 T manyetik alan altında manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlı değişimi grafikleri

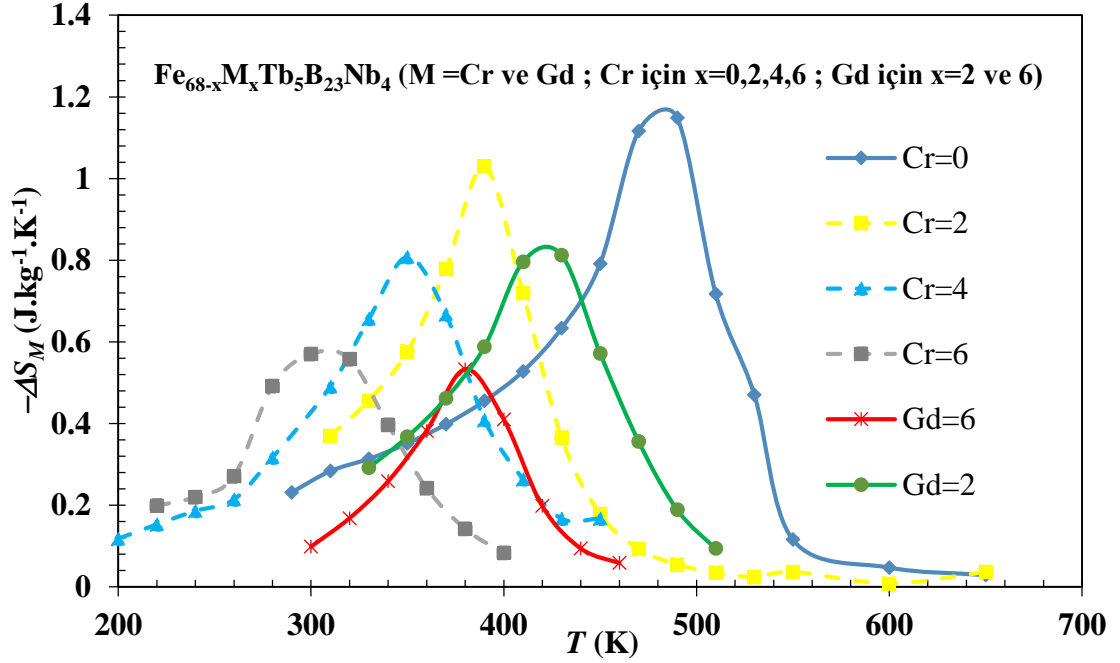
Şekil 4.36’daki veriler ve Denklem (2.103) kullanılarak hesaplanan maksimum manyetik entropi değişimi $(-\Delta S_M)^{maks}$ ve RC değerleri Çizelge 4.3’te verilmektedir.

Çizelge 4.3. $Fe_{68-x}Gd_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2$ ve 6) numuneler için maksimum manyetik entropi değişimi, bunun gerçekleştiği sıcaklık ve RC değerleri

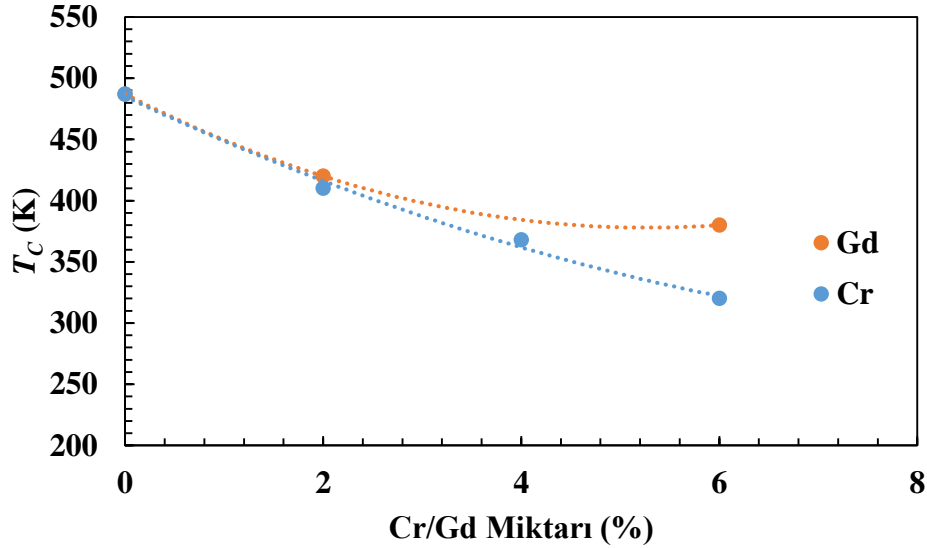
Metalik Cam	T_{maks} (K)	T_C (K)	$(-\Delta S_M)^{maks}$ (J.kg ⁻¹ K ⁻¹)	RC (J/kg)
$Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$	480	487	1,16	116
$Fe_{66}Gd_2Tb_5B_{23}Nb_4$	422	420	0,84	84,84
$Fe_{62}Gd_6Tb_5B_{23}Nb_4$	380	380	0,54	40,5

Hazırlanan $Fe_{68-x}M_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($M=Cr$ ve Gd ; $x=0, 2$ ve 6) serisi numuneler ile ilgili 220-650 K aralığında manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlı değişimi, Şekil 4.37’de toplu olarak verilmektedir. Ayrıca, Cr ve Gd etkisini daha net görülebilmesi için Cr/Gd miktarının T_C değerine etkisi Şekil 4.38’de, Cr/Gd miktarının maksimum manyetik

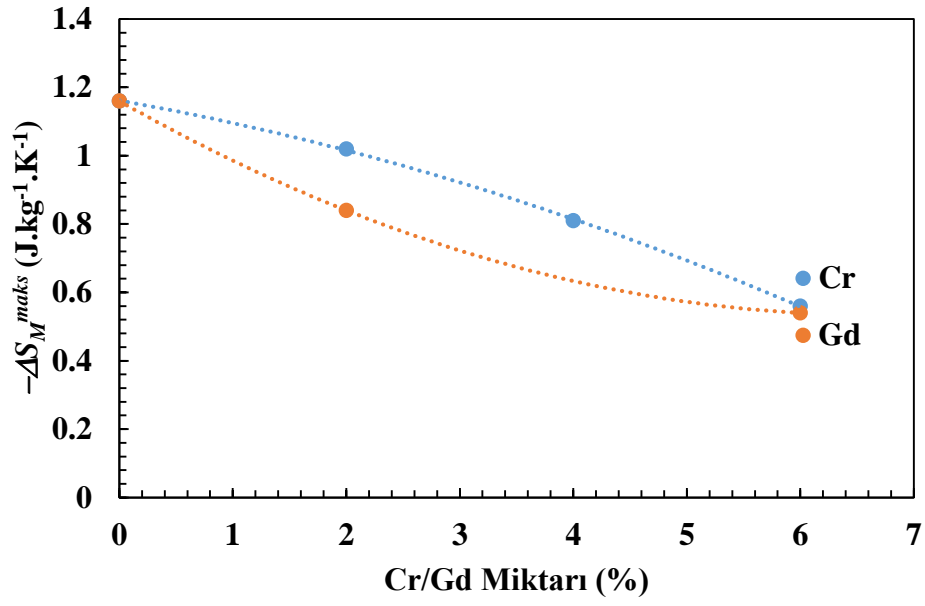
entropi değişimine etkisi ($(-\Delta S_M)^{\text{maks}}$) Şekil 4.39'da ve manyetik entropi değişimi doyma miktatsızlanması ilişkisi de Şekil 4.40'ta verilmektedir.



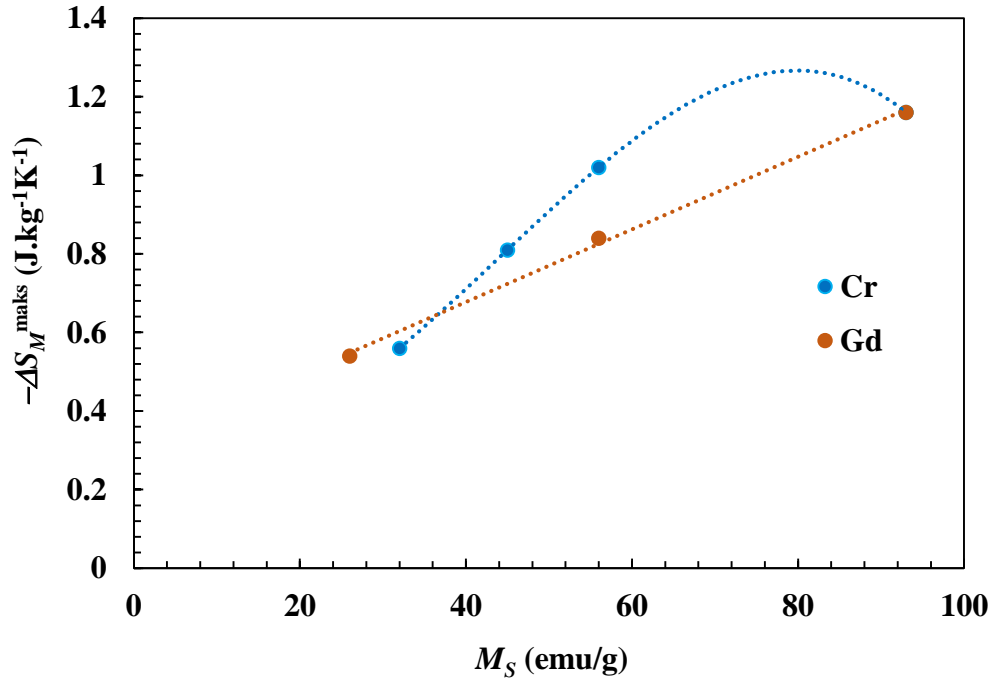
Şekil 4.37. $\text{Fe}_{68-x}\text{M}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ (M=Cr ve Gd; x=0, 2, 4 ve 6) serisi metalik camlar ile ilgili 220-650 K aralığında 0-2 T manyetik alan altında manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlı değişimi



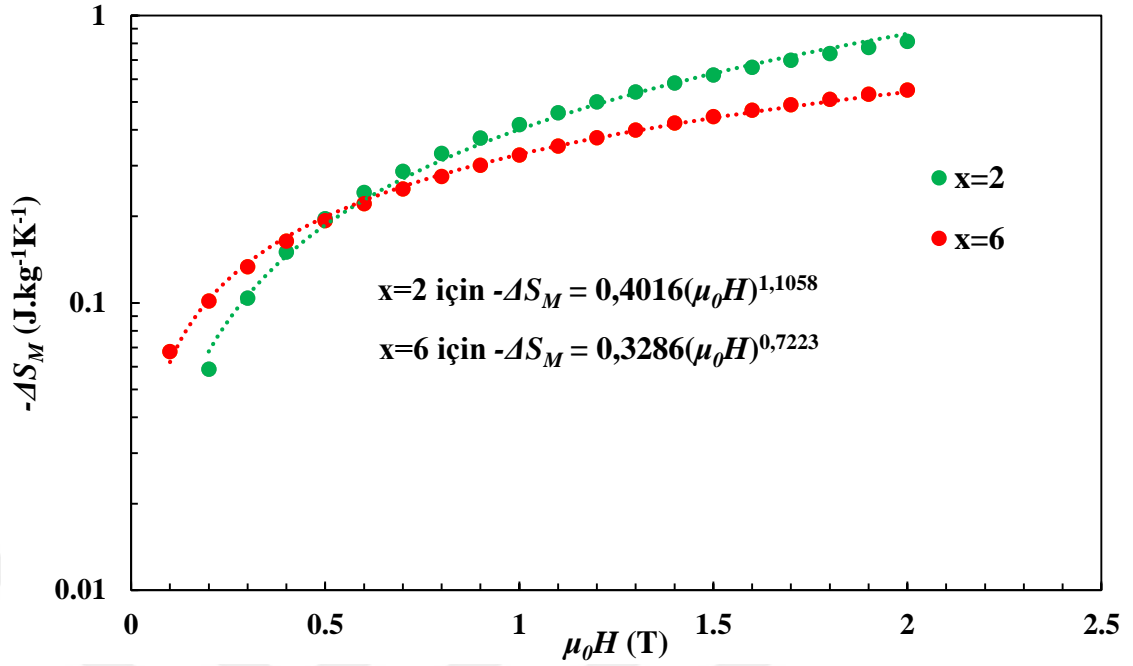
Şekil 4.38. Cr ve Gd ilavesinin Curie sıcaklığına (T_C) etkisi



Şekil 4.39. Cr ve Gd ilavesinin maksimum manyetik entropi değişimine (ΔS_M^{maks}) etkisi



Şekil 4.40. Maksimum manyetik entropi değişiminin ($-\Delta S_M^{maks}$) doyum mıknatıslanması (M_S) üzerine etkisi



Şekil 4.41. $\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x=2$ ve 6) serisi metalik camlar için deneysel ve fit edilmiş veriler kullanılarak elde edilen $(-\Delta S_M)$ değerlerine karşılık H^n grafiği

$\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x=2$ ve 6) serisi metalik camlar için deneysel ve fit edilmiş veriler kullanılarak elde edilen $(-\Delta S_M)$ değerlerine karşılık H^n grafiği Şekil 4.41’de verilmektedir. Şekil incelendiğinde $\text{Fe}_{66}\text{Gd}_2\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için “ n ” parametresinin $0,7223$ ve $\text{Fe}_{62}\text{Gd}_6\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ için “ n ” parametresinin $1,1058$ bulunduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ortalama alan teorisinde beklenen değer olan $2/3$ ’ten daha yüksektir. Bunun Curie sıcaklığının dağılımından kaynaklandığı ve/veya bölgesel olarak homojenliğinin bazı yerlerde sağlanamamasından kaynaklandığı söylenebilir.

Fe tabanlı literatürde tespit edilen çalışmalar ile çalışılan $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$), $\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 2$ ve 6) ve $(\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,06}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_{0,23}\text{Nb}_{0,04})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0,75$ ve 1) metalik camlarının $0-1,5$ T ve $0-2$ T manyetik alan aralığında elde edilen T_C , $(-\Delta S_M)^{\text{maks}}$ ve RC sonuçları karşılaştırma amacıyla Çizelge 4.4’te verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, burada çalışılan örneklerin literatürdeki çalışılmalardan çok da farklı olmadığı, az miktarda Cu ilavesi ile manyetokalorik özelliklerin iyileştirilebildiği anlaşılmıştır.

Çizelge 4.4. Fe tabanlı literatürde tespit edilen çalışmalar ile çalışılan $Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$), $Fe_{68-x}Gd_xTb_5B_{23}Nb_4$ ($x = 2, 6$) ve $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0,75$ ve 1) metalik camlarının $0-1,5$ T ve $0-2$ T manyetik alan aralığında elde edilen T_C , $(-\Delta S_M)^{maks}$ ve RC sonuçları

Nominal kompozisyon	T_C (K)	$(-\Delta S_M)^{maks}$ ($Jkg^{-1}K^{-1}$)		RC (J/kg)		Kaynak
		0-1,5 T	0-2 T	0-1,5 T	0-2 T	
$Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$	487		1,16		116	Bu çalışma
$Fe_{66}Cr_2Tb_5B_{23}Nb_4$	410		1,02		82,16	Bu çalışma
$Fe_{64}Cr_4Tb_5B_{23}Nb_4$	368		0,81		76,95	Bu çalışma
$Fe_{62}Cr_6Tb_5B_{23}Nb_4$	320		0,56		54,15	Bu çalışma
$Fe_{60}Cr_8Tb_5B_{23}Nb_4$	267		0,53		45,05	Bu çalışma
$(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{99,25}Cu_{0,75}$	315		0,67		64,62	Bu çalışma
$(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{99}Cu_1$	324		0,82		63,14	Bu çalışma
$Fe_{66}Gd_2Tb_5B_{23}Nb_4$	422		0,84		84,84	Bu çalışma
$Fe_{62}Gd_6Tb_5B_{23}Nb_4$	380		0,54		40,5	Bu çalışma
$(Fe_{0,75}Dy_{0,01}B_{0,24})_{96}Nb_4$	528	1,34		117		Li ve ark. (2014a)
$(Fe_{0,71}Dy_{0,05}B_{0,24})_{96}Nb_4$	455	1,11		78		Li ve ark. (2014a)
$(Fe_{0,71}Gd_{0,05}B_{0,24})_{96}Nb_4$	488	1,10		78		Li ve ark. (2014a)
$(Fe_{0,71}Ho_{0,05}B_{0,24})_{96}Nb_4$	440	1,11		85		Li ve ark. (2014a)
$(Fe_{0,76}B_{0,24})_{96}Nb_4$	559	1,51		121		Li ve ark. (2014a)
$(Fe_{0,71}Tb_{0,05}B_{0,24})_{96}Nb_4$	449	1,08		-		Li ve ark. (2014b)
$(Fe_{0,71}Tm_{0,05}B_{0,24})_{96}Nb_4$	450	1,21		91		Li ve ark. (2015b)
$(Fe_{0,66}Tm_{0,10}B_{0,24})_{96}Nb_4$	390	1,00		76		Li ve ark. (2015b)
$(Fe_{0,59}Tm_{0,17}B_{0,24})_{96}Nb_4$	316	0,91		59		Li ve ark. (2015b)
$(Fe_{0,58}Tm_{0,18}B_{0,24})_{96}Nb_4$	325	0,87		57		Li ve ark. (2015b)
$Fe_{66}Cr_2Nb_4Y_6B_{22}$	365	1,05		93		Zhang ve ark. (2015)
$Fe_{64}Cr_4Nb_4Y_6B_{22}$	336	0,85		83		Zhang ve ark. (2015)
$Fe_{62}Cr_6Nb_4Y_6B_{22}$	285	0,76		85		Zhang ve ark. (2015)
$Fe_{80}B_{10}Zr_9Cu_1$	356		1,72		141,4	Zhukova ve ark. (2006)
$Fe_{77}Ni_3B_{10}Zr_9Cu_1$	385		1,61		119,3	Zhukova ve ark. (2006)
$Fe_{75}Ni_5B_{10}Zr_9Cu_1$	408		1,58		123,5	Zhukova ve ark. (2006)
$Fe_{77}Ta_3B_{10}Zr_9Cu_1$	336		1,47		123,9	Zhukova ve ark. (2006)
$Fe_{75}Ta_5B_{10}Zr_9Cu_1$	313		1,04		92,2	Zhukova ve ark. (2006)
$Fe_{62}Mn_{18}P_{10}B_7C_3$	222	0,57	0,71	64,57	87,68	Zhang ve ark. (2013)
$Fe_{64}Mn_{16}P_{10}B_7C_3$	266	0,78	0,98	101,05	139,74	Zhang ve ark. (2013)
$Fe_{65}Mn_{15}P_{10}B_7C_3$	292	0,91	1,12	117,53	147,09	Zhang ve ark. (2013)
$Fe_{66}Mn_{14}P_{10}B_7C_3$	319	0,91	1,12	99,84	134,25	Zhang ve ark. (2013)

5. SONUÇ

Bu çalışmada $Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$ hacimli metalik camı vakumla döküm yöntemiyle üretilerek bu alaşıma Cr, Gd ve Cu eklenmesinin termal ve yapısal özellikler ile manyetokalorik etkiyi nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Üretilen metalik camların yapısal özellikleri XRD ölçümleriyle, termal özellikleri DSC ölçümleriyle ve manyetik özellikleri ise sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri ($M-T$ Grafikleri) ve $M-H$ eğrileri kullanılarak elde edilen manyetokalorik etkinin ve özelliklerin incelenmesi yoluyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde $Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ serisi metalik camların gerek camlaşma yeteneği ve gerekse manyetokalorik özelliklerinin $Fe_{68-x}Gd_xTb_5B_{23}Nb_4$ serisi metalik camlara kıyasla daha üstün olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, temel alaşım olarak seçilen $Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$ metalik camı için literatür ile karşılaştırılabilir maksimum entropi değişimi elde edilmiştir. Sonrasında, temel alaşıma Cr ve Gd ilavesinin Curie sıcaklığını düşük sıcaklıklara doğru kaydıracağı görülmüştür. Bu kaydırma miktarı Cr kullanıldığı durumda Gd kullanıldığı duruma göre daha fazla gerçekleşmiştir. Cr için $x = 6$ olduğu durumda 480 K'den 320 K'e 160 K kayarken Gd'da $x = 6$ için 480 K'den 380 K'e 100 K olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuç, günlük hayatta manyetik soğutucu olarak kullanım hedeflendiğinde Gd yerine Cr kullanılmasının daha avantajlı olacağını göstermektedir. Ancak, her ne kadar Curie sıcaklığı oda sıcaklığına doğru kaysa da manyetokalorik özelliklerin neredeyse yarıya düştüğü anlaşılmıştır. Dolayısıyla bu özellikleri yeniden artırabilmek arayışına gidilmiş ve çalışmanın sonraki aşamasında camlaşma yeteneğinin daha üstün olduğu ve oda sıcaklığına yakın maksimum manyetik entropi değişiminin gerçekleştiği $Fe_{62}Cr_6Tb_5B_{23}Nb_4$ metalik camı tercih edilerek tüm bu kompozisyona az miktarda Cu eklenmesiyle manyetokalorik özelliklerin nasıl değiştiğine bakılmıştır. Bu çerçevede, $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{100-y}Cu_y$ ($y = 0,75$ ve 1) serisi metalik camlar üretilerek tüm yapısal, termal ve manyetik özellikleri belirlenmiştir. Yapılan ölçümler sonunda camlaşma yeteneğinde dikkate değer bir azalma olmaksızın $(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{99}Cu_1$ üzerinde gerçekleştirilen ölçümlerde hedeflenen değerlere ulaşılmış ve bakır ilavesiyle $Fe_{62}Cr_6Tb_5B_{23}Nb_4$ metalik camı için 0-2 T'da elde edilen manyetik entropi değişimi sonuçlarının yaklaşık % 50 daha fazlası elde edilirken soğutma kapasitesinde bu artış % 17 olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuç, Fe tabanlı alaşıma az miktarda ilave edilen saf Cu elementinin maksimum entropi değişimini dikkate değer bir şekilde artırdığını gösterir.

Üretilen Fe-tabanlı metalik camlar literatür ile karşılaştırılabilir düzeyde orta seviyede manyetokalorik özellik göstermilerdir. Ayrıca, ihmal edilebilir histerisis, ayarlanabilir Curie sıcaklığı ve iyi seviyede ısı kararlılıkları ile manyetik soğutma amaçlı kullanılabilir örnekler elde edilmiş ve bu örneklerin sahip oldukları özelliklerin toplam kompozisyonu az miktarda Cu ilavesiyle geliştirilebildiği anlaşılmıştır.

Sonraki yıllarda yapılacak araştırmalarda nadir toprak elementi olarak Tb yerine Dy, Tm, Ho, vb. gibi nadir toprak elementleri ile benzer bir çalışmanın yapılarak camlaşma yeteneklerinin ve manyetokalorik özelliklerinin incelenebileceği değerlendirilmektedir. Bu manyetokalorik özelliklerin % 0 ile % 1 aralığında Cu katkılanması ile geliştirilebileceği ve an itibariyle literatürde bu kapsamda çalışmanın henüz yapılmadığı anlaşılmaktadır. Bunun dışında Curie sıcaklığının oda sıcaklığına doğru kaydırılmasına olanak sağlayacağı düşünülen Ce, Mn, Zr, Mo, vb. gibi elementlerin Fe ile ikame edilmesi ile oluşturulan alaşımların termal, yapısal ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesi ve bu çalışmanın ışığında her bir durum için az miktarda Cu katkılanmasının bu özelliklere etkisinin incelenmesi diğer araştırmacılara tavsiye edilir.

KAYNAKLAR

- Annouar, F., Lassri, H., Ayadi, M., Omri, M., Lassri, M., Krishnan, R. 2005.** Magnetic exchange coupling in amorphous $\text{Fe}_{80-x}\text{Dy}_x\text{B}_{20}$ alloys. *J. Alloys Compd.*, 397:42-46.
- Alvarez-Alonso, P., Santos, J.D., Perez, M.J., Sanchez-Valdes, C.F., Sanchez Llamazares, J.L., Gorria, P. 2013.** The substitution effect of chromium on the magnetic properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ metallic glasses ($0,02 \leq x \leq 0,14$). *J. Magn. Magn Mater.*, 347: 75-78
- Barclay, J.A. ve Steyert W.A. 1982.** Active magnetic regenerator. *1982b USA patent*, US4332135 A
- Basso, V., Kupferling, M., Sasso, C.P., Giudici, L. 2008.** A Peltier cell calorimeter for the direct measurement of the isothermal entropy change in magnetic materials. *Rev. Sci. Instrum.* 79:063907.
- Bazarov, I.P. 1964.** Thermodynamics. Pergamon Press, New York, USA, 287 pp.
- Belov, K.P. 1961.** Magnetic Transformations. Consultants Bureau, New York, USA, 242 pp.
- Bennett, L.H., McMichael, R.D., Shull, R.D., Swartzendruber, L.J., Watson, R.E. 1993.** The Magnetocaloric Effect: The role of Magnetic Anisotropy. *J. Appl. Phys.*, 73(10): 6507-6509.
- Boettinger W.J., Perepezko, J.H. 1985.** Fundamentals of Rapid Solidification: Rapidly Solidified Crystalline Alloys, Ed.: Das, S.K., Kear, B.H., Adam C.M., Metallurgical Society of AIME, Morristown, New Jersey, USA, pp: 21-58.
- Brown, G.V. 1976.** Magnetic heat pumping near room temperature. *J. Appl. Phys.*, 47(8): 3673-3680.
- Caballero-Flores, R., Franco, V., Conde, A., Knippling, K.E., Willard, M.A. 2010a.** Influence of Co and Ni addition on the magnetocaloric effect in $\text{Fe}_{88-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ soft magnetic amorphous alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 96: 182506.
- Caballero-Flores, R., Franco, V., Conde, A., Kiss, L.F. 2010b.** Influence of Mn on the magnetocaloric effect of nanoprmm-type alloys. *J. Appl. Phys.*, 108: 073921.
- Chrobak, A., Nosenko, V., Haneczok, G., Boichyshyn, L., Kotur, B., Bajorek, A., Zivotsky, O., Hendrych, A. 2011.** Effect of rare earth additions on magnetic properties of $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd and Dy) amorphous alloys. *Mater. Chem. Phys.*, 130:603-608.
- Civan, E., Şarlar, K., Küçük, I. 2017a.** Improving magnetocaloric properties of $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2, 4, 6$ and 8) metallic glasses having high glass-forming ability with tunable Curie temperature. *Philos. Mag. Part A: Materials Science.*, 97: 1464-1478.
- Civan, E., Şarlar, K., Küçük, I. 2017.** Comparison of $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2, 4$ and 6) and $\text{Fe}_{68-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ ($x = 0, 2$ 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 (ISMANAM 2017), 18th-23rd June 2017, Palacio Miramar, San Sebastián – Donostia (Guipúzcoa), Spain.

Cullity, B.D. 1978. Elements of X-Ray Diffraction. (2nd ed.), Addison-Wesley Publishing Company, London, UK, 555 pp.

Dankov, S.Y., Tishin, A.M., Pecharsky, V.K., Gschneider, K.A. Jr. 1997. Experimental device for studying the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields. *Rev. Sci. Instrum.* 68:2432–2437.

Davies, H.A. 1976. Formation of metallic glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 17: 159-173.

Dean, J.A. 1995. Analytical Chemistry Handbook. McGraw Hill Inc., New York, USA, 1152 pp.

Debye, P. 1926. Some remarks on magnetisation at low temperatures. *Ann.Phys.*, 81: 1154-1160.

Ding, D., Xia, L., Yu, Z.H., Dong, Y. D. 2008. Amorphization induced high magnetocaloric effect of Gd₅₅Al₂₀Ni₂₅ ternary alloy. *Chin. Phys. Lett.*, 25(9): 3414-3417

Dong, Y., Man, Q., Sun, H., Shen, B., Pang, S., Zhang, T., Makino, A., Inoue. A. 2011. Glass-forming ability and soft magnetic properties of (Co_{0.6}Fe_{0.3}Ni_{0.1})₆₇B_{22+x}Si_{6-x}Nb₅ bulk glassy alloys. *J. Alloys Compd.*, 509: 206-209.

Dou, L., Liu, H., Hou, L., Xue, L., Yang, W., Zhao, Y., Chang, C., Shen, B. 2014. Effects of Cu substitution for Fe on the glass-forming ability and soft magnetic properties for Fe-based bulk metallic glasses. *J. Magn. Magn Mater.*, 358-359: 23-26.

El-Hagary, M., 2010. Effect of partial substitution of Cr³⁺ for Fe³⁺ on magnetism, magnetocaloric effect and transport properties of Ba₂FeMoO₆ double perovskites. *J. Alloys Compd.*, 502: 376–381.

Fang, Y.K., Yeh, C.C., Hsieh, C.C., Chang, C.W., Chang, H.W., Chang, W.C., Li, X. M., Li, W. 2009. Magnetocaloric effect in Fe–Zr–B–M (M=Mn, Cr, and Co) amorphous systems. *J. Appl. Phys.*, 105: 07A910.

Franco, V., Borego, J.M., Conde, A. 2006a. Influence of Co addition on the magnetocaloric effect of FeCoSiAlGaPCB amorphous alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 88: 132509.

Franco, V., Borego, J.M., Conde, C.F., Conde, A. 2006b. Refrigerant capacity of FeCrMoCuGaPCB amorphous alloys. *J. Appl. Phys. Lett.*, 100: 083903.

Franco, V., Conde, A. Kiss, L.F. 2008. Magnetocaloric response of FeCrB amorphous alloys: Predicting the magnetic entropy change from the Arrott–Noakes equation of state *J. Appl. Phys.* 104:033903.

Franco, V., Conde, A. 2010. Scaling laws for the magnetocaloric effect in second order phase transitions: From physics to applications for the characterization of materials. *Int. J. Refrig.*, 33: 465–473.

Franco, V., Blasquez, J.S., Ingala, B., Conde, A. 2012. The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: Materials and Models. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 42: 305–342.

Gao, J.E., Li H.X., Jiao, Z.B., Wu, Y., Chen, Y.H., Yu, T., Lu, Z.P. 2011. Effects of nanocrystal formation on the soft magnetic properties of Fe-based bulk metallic glasses. *Appl. Phys.Lett.*, 99: 052504.

- Giauque, W.F. 1927.** A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute. *J. Amer. Chem.Soc.*, 49: 1864-1870
- Giauque, W.F., Macdougall, D.P. 1933.** Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. *Phys. Rev.*, 43: 768-768.
- Gopal, E.S.R. 1966.** Specific Heats at Low Temperatures. Plenum Press, New York, USA, 239 pp.
- Grewe, N., Steglich, F. 1991.** Chapter 97: Heavy Fermions: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Ed.: Gschneidner, K.A.Jr., Eyring, L., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Holland, 14 pp: 343-474.
- Gschneidner, K.A. Jr., Pecharsky, V.K. 2000.** Magnetocaloric Materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30: 387-429.
- Hagiwara, M., Inoue, A., Masumoto, T. 1982.** Mechanical Properties of Fe-Si-Amorphous Wires Produced by In-Rotating-Water Spinning Method. *Metall. Trans. A*, 13(3): 373-382.
- Heisenberg, W. 1928.** Zur Theorie des Ferromagnetismus [On the theory of ferromagnetism]. *Z. Phys.*, 49: 619–636.
- Hirata, A., Hirotsu, Y., Amiya, K., Nishiyama, N., Inoue, A. 2008.** Nanocrystallization of complex $Fe_{23}B_6$ -type structure in glassy Fe-Co-B-Si-Nb alloy. *Intermetallics*, 16:491-497.
- Ikeda, K., Gschneidner, K.A. Jr., Tsang, T. W.E., Schmidt, F.A. 1982.** Quenching of Spin Fluctuations in Scandium. *Solid State Commun.*, 41(12): 889-892.
- Inoue, A., Ohtera, K., Kita, K., Masumoto, T. 1988.** New amorphous Mg-Ce-Ni alloys with high strength and good ductility. *Jpn. Appl. Phys.*, 27(12A): L2248-L2251.
- Inoue, A., Kato, A., Zhang, T., Kim, S.G. 1991.** Mg–Cu–Y amorphous alloys with high mechanical strengths produced by a metallic mold casting method. *Mater. Trans. JIM*, 32: 609-616.
- Inoue, A., 2000.** Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater.*, 48: 279-306
- Inoue, A., Wang, X.M., Zhang, W. 2008.** Developments and Applications of Bulk Metallic Glasses. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 18(1): 1-9
- Ipus, J.J., Blasquez, J.S., Franco, V., Conde, A. 2010.** Influence of Co addition on the magnetic properties and magnetocaloric effect of Nanoperm $(Fe_{1-x}Co_x)_{75}Nb_{10}B_{15}$ type alloys prepared by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.*, 496: 7-12.
- Ipus, J.J., Borrego, J.M., Blasquez, J.S., Stoica, M., Franco V., Conde, A. 2015.** Influence of hot compaction on microstructure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe(Co)-based amorphous compositions. *J. Alloys Compd.*, 653: 546-551.
- Jiao, Z.B., Li, H.X., Gao, J.E., Wu, Y. ve Lu, Z.P. 2011.** Effects of alloying elements on glass formation, mechanical and soft-magnetic properties of Fe-based metallic glasses. *Intermetallics*, 19: 1502–1508.

- Jiles, D. 2016.** Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. 3rd ed., CRC Press, Taylor and Francis Group, London, UK, 577 pp.
- Kavesh, S. 1978.** Principles of Fabrication: Metallic Glasses, Ed.: Gilman, J.H., Leamy, H.J., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, USA, pp: 36-73.
- Kitanovski, A., Tusek, J., Tomc, U., Plaznik, U., Ozbolt, M., Poredos, A. 2015.** Magnetocaloric Energy Conversion. Springer International Publishing, Switzerland, 456 pp.
- Kittel, C. 1958.** Elementary Statistical Physics. John Wiley and Sons Inc., New York, USA, 228 pp.
- Kittel, C. 1969.** Thermal Physics. John Wiley and Sons Inc., New York, USA, 418 pp.
- Klement, W., Wilens, R.H., Duwez, P. 1960.** Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. *Nature*, 187: 869-870.
- Kuz'min, M.D., Tishin, A.M. 1992.** Magnetocaloric Effect. Part 1: An introduction to various aspects of theory and practice. *Cryogenics*, 32(6): 545-558.
- Kuz'min, M.D. 2007.** Factors limiting the operation frequency of magnetic refrigerators. *Appl. Phys. Lett.*, 90:251916.
- Küçük, İ. 2003.** Çalışma Frekansına ve Geometrik Yapıya Bağlı Olarak Toroid Çekirdeklerin Manyetik Özelliklerinin Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi. *Doktora Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Bursa.
- Küçük, İ., Şarlar, 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 ribbons. *Philos. Mag. Part A: Materials Science*, 96(30): 3120-3130.
- Lai, J.W., Zheng, Z.G., Zhong, X.C, Franco, V., Montemayor, R., Liu, Z.W., Zeng, D.C. 2015.** Table-like magnetocaloric effect of $\text{Fe}_{88-x}\text{Nd}_x\text{Cr}_8\text{B}_4$ composite materials. *J. Magn. Magn. Mater.*, 390:87-90.
- Landau, L.D. ve Lifshitz, E.M. 1969.** Statistical Physics. Pergamon Press, New York USA, 481 pp.
- Langevin, P. 1905.** Magnetisme et theorie des electrons. *Ann. Chem. Phys.*, 5: 70-127.
- Law, J.Y., Ramanujan, R.V., Franco, V. 2010.** Tunable Curie temperatures in Gd alloyed Fe-B-Cr magnetocaloric materials. *J. Alloys Compd.*, 508: 14-19.
- Law, J.Y., Franco, V., Ramanujan, R.V., 2011.** Direct magnetocaloric measurements of Fe-B-Cr-X (X=La, Ce) amorphous ribbons. *J. Appl. Phys.*, 110: 023907.
- Li, J., Huo, J., Law, J., Chang, C., Du, J., Man, Q., Wang, X., Li, R.W. 2014a.** Magnetocaloric effect in heavy rare-earth elements doped Fe-based bulk metallic glasses with tunable Curie temperature. *J. Appl. Phys.*, 116: 063902
- Li, J.W., Estevez, D., Jiang, K.M., Yang, W.M., Man, Q.K., Chang, C.T. 2014b.** Electronic-structure origin of the glass-forming ability and magnetic properties in Fe-RE-B-Nb bulk metallic glasses. *J. Alloys Compd.*, 617: 332-336.

- Li, J.W., Yang, W.M., Estevez, D., Chen, G.X., Zhao, W.G., Man, Q.K., Zhao, Y. Y., Zhang, Z.D., Shen, B. L. 2014c.** Thermal Stability, magnetic and mechanical properties of Fe-Dy-B-Nb bulk metallic glasses with high glass-forming ability. *Intermetallics*, 46: 85-90.
- Li, J., Law, J.Y., Huo, J., He, A., Man, Q., Chang, C., Men, H., Wang, J., Wang X., Li, R.W. 2015a.** Magnetocaloric effect of Fe-RE-B-Nb (RE = Tb, Ho or Tm) bulk metallic glasses with high glass-forming ability. *J. Alloys Compd.*, 644: 346-349.
- Li, J., Law, J.Y., Ma, H., He, A., Man, Q., Men, H., Huo, J., Chang, C., Wang X., Li, R.W. 2015b.** Magnetocaloric effect in Fe-Tm-B-Nb metallic glasses near room temperature. *J. Non-Cryst. Solids*, 425: 114-117.
- Lin, C.Y., Lee, M.C., Chin, T.S. 2007.** Fe-Y-M-B (M = Nb or Ta) bulk metallic glasses with ultrahigh strength and good soft magnetic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40: 310-314.
- Liu, Y., Zhang, J., Wang, Y., Zhu, Y., Yang, Z., Chen, J., Cao, S. 2009.** Weak exchange effect and large refrigerant capacity in a bulk metallic glass $Gd_{0,32}Tb_{0,26}Co_{0,20}Al_{0,22}$. *Appl. Phys.Lett.*, 94: 112507.
- Love, L.J., Jansen, J.F., McKnight, T.E., Roh, Y., Phelps, T.J. 2004.** A magnetocaloric pump for microfluidic applications. *IEEE Trans. Nanobiosci.* 3:101-110
- Miller, M., Liaw, P. 2008.** Bulk Metallic Glasses. Springer, New York, USA, 237 pp.
- Mo, Z.J., Shen, J., Gao, X.Q., Liu, Y., Wu, J.F., Shen, B.G., Sun J.R. 2015.** Magnetic properties and magnetocaloric effects in HoPd intermetallic. *Chinese Phys. B*, 24(3): 037503.
- Oesterreicher, H., Parker, F.T. 1984.** Magnetic Cooling near Curie Temperatures Above 300 K. *J. Appl. Phys.*, 55(12): 4334-4338.
- Palmy, C. 2006.** A new thermo-magnetic wheel. *Eur. J. Phys.* 27:1289-1297
- Pecharsky, V.K., Gschneidner, K.A. Jr. 1997a.** Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$. *Phys. Rev. Lett.*, 78: 4494-4497.
- Pecharsky, V.K., Gschneidner, K.A. Jr. 1997b.** Tunable Magnetic Regenerator Alloys with a Giant Magnetocaloric Effect for Magnetic Refrigeration from ~ 20 to ~290 K. *Appl. Phys. Lett.*, 70(24): 3299-3301.
- Pecharsky, V.K., Gschneidner, K.A. Jr. 1999.** Magnetocaloric Effect from indirect measurements: magnetisation and heat capacity. *J. Appl. Phys.*, 86: 565-575.
- Pecharsky, V.K., Gschneidner, K.A. Jr., Pecharsky, A.O., Tishin, A.M. 2001.** Thermodynamics of the Magnetocaloric Effect. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 64(14): 144406.
- Pecharsky, V.K., Gschneidner, K.A. Jr., Mudryk, Y., Paudyal, D. 2009.** Making the most of the magnetic and lattice entropy changes. *J. Mag. Mag. Mater.*, 321: 3541-3547.
- Pungor, E. 1995.** A Practical Guide to Instrumental Analysis. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 391 pp.
- Provenzano, V., Shapiro, A.J., Shull, R.D. 2004.** Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant $Gd_5Ge_2Si_2$ by the addition of iron. *Nature*, 429: 853-857.

- Rahman, A., Luo, Q., Lu, Y., Shen, J. 2015.** Recurring effects of Cu addition on magnetic properties in Fe-based bulk metallic glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 422: 1-5.
- Raju, K., Pavan Kumar, N., Venugopal Reddy, P., Yoon, D.H. 2015.** Influence of Eu doping on magnetocaloric behavior of $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$. *Phys. Lett. A*, 379 16–17: 1178–1182.
- Reis, M.S. 2011.** Oscillating magnetocaloric effect. *Appl. Phys. Lett.* 99:052511.
- Russek, S., Auringer, J., Boeder, A., Chell, J., Jacobs, S., Zimm, C., 2010.** The Performance of a Rotary Magnet Magnetic Refrigerator with Layered Beds, Proceedings of the Fourth International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Baotou, China, pp.339-349.
- Selmi, A., M'Nassri, R., Cheikhrouhou-Koubaa, W., Chniba Boudjada, N., Cheikhrouhou, A. 2015.** The effect of Co doping on the magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ manganites. *Ceram. Int.*, 41(6): 7723–7728.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. 1998.** Principles of Instrumental Analysis. (5th edition), Saunders College Publishing, Harcourt, Brace and Company, Orlando, Florida, USA, 849 pp.
- Smart, J.S. 1966.** Effective Field Theories of Magnetism. WB Saunders Company, Philadelphia, USA, 188 pp.
- Spichkin, Y.I., Zubkov, I., Tishin, A.M., Gschneidner, K.A. Jr., Pecharsky, V.K. 2009.** Dynamic magnetocaloric effect in the intermetallic R-M (M = Al, Co, Fe) compounds. 3rd IIF-IIR Int. Conf. on Magn. Refrig. at Room Temp., Des Moines, Iowa, May 11–15, pp. 139–148.
- Stewart, G. R. 1984.** Heavy-fermion systems. *Rev. Mod. Phys.*, 56(4): 755-787
- Suryanarayana, C., Inoue, A. 2011.** Bulk Metallic Glasses, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, Florida, USA, 523 pp.
- Swalin, R.A. 1962.** Thermodynamics of Solids. John Wiley and Sons Inc., New York, USA, 343 pp.
- Şarlar, K., Civan, E. Küçük, I. 2017.** Magnetocaloric effect and temperature-dependent magnetoresistance in Cu-doped FeCoNiBSiNb amorphous alloys. *J. Non-Cryst. Solids*, 471:169-174.
- Şarlar, K. Küçük, I. 2015.** Glass forming ability and magnetic properties of $\text{Co}_{(40,2-x)}\text{Fe}_{(20,1+x)}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ ($x=0-10$). *J. Magn. Magn. Mater.*, 374: 607-610.
- Takeuchi, A., Inoue, A. 2005.** 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. *Mater. Trans.*, 46: 2817-2829.
- Telford, M. 2004.** The Case For Bulk Metallic Glass. *Mater. Today*, 7(3): 36-43.
- Tian, H.C., Zhong, X.C., Liu, Z.W., Zheng, Z.G., Min, J.X. 2015.** Achieving table-like magnetocaloric effect and large refrigerant capacity around room temperature in $\text{Fe}_{78-x}\text{Ce}_x\text{Si}_4\text{Nb}_5\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ ($x=0-10$) composite materials. *Mater. Lett.*, 138: 64-66.
- Tishin, A.M. 1990a.** Magnetocaloric Effect in Strong Magnetic Fields. *Cryogenics*, 30(2): 127-136.

- Tishin, A.M. 1997.** Magnetocaloric Effect in Lanthanide Materials. *J. Alloys Compd.*, 250 (1-2): 635-641.
- Tishin, A.M., Gschneidner Jr., K.A., Pecharsky, V.K. 1999a.** Magnetocaloric Effect and Heat Capacity in the Phase-Transition Region. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 59(1): 503-511.
- Tishin, A.M., Spichkin, Y.I. 2003.** The Magnetocaloric effect and its application. IOP Publishing Ltd., Bristol and Philadelphia, UK and USA, 475 pp.
- Tishin, A.M. 2006.** Method for carrying out a magnetic therapy of malignant neoplasms, WO 2006135270:A1.
- Tishin, A.M., Zatssepina, E.V., Egolf, P.W., Vuarnoz, D. 2009.** Magnetocaloric effect applied for a cancer tumour defeat: an improved hyperthermia method, Proceedings of third IIF-IIR international conference on magnetic refrigeration at room temperature, Des Moines, IA, 11-15 May 2009.
- Ujihara, M., Carman, G.P., Lee, D.G. 2007.** Thermal energy harvesting device using ferromagnetic materials. *Appl. Phys. Lett.* 91:093508
- Vonsovskii, S.V. 1974.** Magnetism. John Wiley and Sons Inc., New York, USA, 1267 pp.
- Wadhwa, P. 2007.** Non Newtonian Viscosity of Bulk Metallic Glass Forming Liquids and the Ordering and Shear Rate Induced Crystallization of Undercooled $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ Metallic Glass Forming Melt. Doktora Tezi, *Ph.D. Thesis*, Materials Science, Oregon State University, Corvallis, USA.
- Wang, W.H., Pang, M.X., Zhao, D.Q., Hu, Y., Bai, H.Y. 2004.** Enhancement of the soft magnetic properties of FeCoZrMoWB bulk metallic glass by microalloying. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 16: 3719-3723.
- Wang, G.F. 2012.** Magnetic and calorimetric study of the magnetocaloric effect in intermetallics exhibiting first-order magnetostructural transitions. Doktora Tezi, *PhD Thesis*, Physics of Condensed Matter, University of Zaragoza, Zaragoza, İspanya.
- Warburg, E. 1881.** Magnetische Untersuchungen. *Annual Physics (Leipzig)*, 13: 141-164.
- Wu, C., Yu, P., Xia, L. 2015.** Glass Forming Ability and Magnetic Properties of a $Gd_{55}Ni_{25}Al_{18}Zn_2$ Bulk Metallic Glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 422: 23-25.
- Wunderlich, B. 1990.** Thermal Analysis. Academic Press Inc., New York, USA, 449 pp.
- Yapp, R., Watts, B.E., Leccabue, F. 2000.** Characterisation of amorphous Fe-Cr-Si-B alloys. *J. Magn. Magn Mater.* 215: 300-302.
- Ying, Y., Yan, C., Peng, Y., Lin-Jian, Q., Fei-Fei, W., Yu-Ting, C., Zhi-Min, W., Ding, D., Lei, X. 2015.** Formability and Magnetocaloric Effect of a $Gd_{27.5}La_{27.5}Al_{20}Co_{20}Fe_5$ Bulk Metallic Glass. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 15(4): 3295-3298.
- Zaidi, N., Mnefgui, S., Dhahria, J., Hlil, E.K. 2015.** Effect of Ru substitution on the physical properties of $La_{0.6}Pr_{0.1}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ ($x=0.00, 0.05$ and 0.15) perovskites. *RSC Advances*, 5: 31901-31909.

- Zhang, H., Li, R., Xu, T., Liu, F., Zhang, T. 2013.** Near room-temperature magnetocaloric effect in FeMnPBC metallic glasses with tunable Curie temperature. *J. Magn. Magn Mater.* 347: 131–135.
- Zhang, H., Li, R., Zhang, L., Zhang, T. 2014.** Tunable magnetic and magnetocaloric properties in heavy rare-earth based metallic glasses through the substitution of similar elements. *J. Appl. Phys.*, 115: 133903.
- Zhang, M., Li, J., Kong, F., Liu, J. 2015.** Magnetic properties and magnetocaloric effect of FeCrNbYB metallic glasses with high glass-forming ability. *Intermetallics*, 59: 18-22.
- Zhong, X.C., Tian, H.C., Wang, S.S., Liu, Z.W., Zheng, Z.G., Zeng, D.C. 2015.** Thermal, magnetic and magnetocaloric properties of Fe_{80-x}M_xB₁₀Zr₉Cu₁ (M=Ni, Ta; x= 0, 3, 5) amorphous alloys. *J. Alloys Compd.*, 633: 188-193.
- Zhukova, V., Ipatov, M., Zhukov, A., Varga, R., Torcunov, A., Gonzalez, J., Blanco J. 2006.** Studies of magnetic properties of thin microwires with low Curie temperature. *J. Magn. Magn Mater.*, 300:16-23.
- Zimm, C., Jastrab, A., Sternberg, A., Pecharsky, V., Gschneidner Jr. K., Osborne, M., Anderson, I. 1998.** Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator. *Adv. Cryog. Eng.*, 43:1759-1766.
- Zimm, C., Boeder, A., Chell, J., Sternberg, A., Fujita, A., Fujieda, S., et al., 2006.** Design and performance of a permanent-magnet rotary refrigerator. *Int. J. Refrigeration* 29: 1302-1306.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ersin CİVAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Çan/ÇANAKKALE 06.11.1970
Yabancı Dili : İngilizce
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)
Lise : Çan Lisesi
Lisans : ODTÜ Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği
Yüksek Lisans : ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bil. Eğitimi A.B.D.
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :
1. ODTÜ Eğitim Fakültesi Çankaya/ANKARA (Araş.Gör.) 1992-1996
2. Hava Harp Okulu Komutanlığı Yeşilyurt/İSTANBUL 1996-2012
3. Işıklar Askeri Hava Lisesi Yıldırım/BURSA 2012-2016
4. Milli Savunma Üniversitesi Hava Astsubay MYO Gaziemir/İZMİR 2016-Halen
İletişim (e-posta) : e_civan@yahoo.com

Yayınları :

- 1. Özdemir, S., Süleymanov, R.A., Allakhverdiev, K.R., Mikailov, F.A., Civan, E. 1995.** Memory Effect in Layered Semiconductor TlInS₂ with Incommensurate Phase. *Solid State Communications*, 96(11): 821-826.
- 2. Özdemir, S., Süleymanov, R.A., Civan, E. 1995.** Electrical Conductivity in Layered Semiconductor TlInS₂ with Incommensurate Phase. *Solid State Communications*, 96(10): 757-761.
- 3. Özdemir, S., Süleymanov, R.A., Civan, E., Fırat, T. 1996.** Thermally Stimulated Current in Layered Semiconductor TlInS₂ with Incommensurate Phase. *Solid State Communications*, 98(5): 385-390.
- 4. Civan, E., 1998.** Thermally Stimulated Current in Layered Semiconductor Thallium Indium Sulphide. *Bulletin of the Air Force Academy*, 15(1): 77-90.
- 5. Küçük, İ., Şarlar, K., Adam, A., Civan, E. 2016.** Magnetocaloric and magnetoresistance properties in Co-based (Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x=0-1) glassy ribbons. *Philos. Mag. Part A: Materials Science*, 96: 3120-3130.
- 6. Civan, E., Şarlar, K., Küçük, İ. 2017.** Improving magnetocaloric properties of Fe_{68-x}Cr_xTb₅B₂₃Nb₄ (x = 0, 2, 4, 6 and 8) metallic glasses having high glass-forming ability with tunable Curie temperature. *Philos. Mag. Part A: Materials Science*, 97: 1464-1478.

- 7. Şarlar, K., Civan, E. Küçük, İ. 2017.** Magnetocaloric effect and temperature-dependent magnetoresistance in Cu-doped FeCoNiBSiNb amorphous alloys. *J. Non-Cryst. Solids*, 471:169-174.
- 8. Civan, E., Şarlar, K., Küçük, İ. 2017.** Magnetocaloric Effect in Fe_{68-x}M_xTb₅B₂₃Nb₄ (M=Cr, Gd and x = 0 - 6) metallic glasses having tunable Curie temperature. *J. Non-Cryst. Solids*, (Yayımlanması için sunuldu).
- 9. Civan, E., Şarlar, K., Küçük, İ. 2017.** Comparison of Fe_{68-x}Cr_xTb₅B₂₃Nb₄ (x = 0, 2, 4 and 6) and Fe_{68-x}Gd_xTb₅B₂₃Nb₄ (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 (ISMANAM 2017), 18th-23rd June 2017, Palacio Miramar, San Sebastián – Donostia (Guipúzcoa), Spain.
- 10. Civan, E., Şarlar, K., Küçük, İ. 2017.** FeCoNiBSiNbCu Camsı Şeritlerde Manyetokalorik Etki, Manyetik Direnç ve Uygulamaları. 4'üncü Ulusal Havacılık Teknolojisi ve Uygulamaları Kongresi (UHAT 2017), 17-18 Kasım 2017, İzmir.