

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NİKEL – KOBALT – MANGAN – KALAY AİLESİNDEN MANYETİK ŞEKİL
HAFIZA ALAŞIMLARINDA MARTENSİTİK GEÇİŞ VE
MANYETOKALORİK ETKİNİN ARAŞTIRILMASI**

Vahide ERDOĞAN

FİZİK ANABİLİM DALI

**ANKARA
2018**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Vahide ERDOĞAN tarafından hazırlanan '**Ni-Co-Mn-Sn Ailesinden Manyetik Şekil Hafıza Alaşımlarında Martensitik Geçiş ve Manyetokalorik Etkinin Araştırılması**' adlı tez çalışması 09/05/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Barış EMRE
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :



Başkan : Prof. Dr. Hamit YURTSEVEN
Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. Serap SAFRAN
Ankara Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. Barış EMRE
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

09.05.2018



Vahide ERDOĞAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NİKEL – KOBALT – MANGAN – KALAY AİLESİNDEN MANYETİK ŞEKİL HAFIZA ALAŞIMLARINDA MARTENSİTİK GEÇİŞ VE MANYETOKALORİK ETKİNİN ARAŞTIRILMASI

Vahide ERDOĞAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Bölümü Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Barış EMRE

Bu tez çalışmasında NiCoMnSn tabanlı manyetik şekil hafıza alaşımlarında martensitik geçiş ve manyetokalorik etkinin araştırılması hedeflenmiştir. Ni - Co - Mn - X (X = In, Sn, Sb) Heusler alaşımları manyetik şekil hafıza etkisi, manyetokalorik etki, manyetotermal gibi çok yönlü özelliklere sahip olmaları bakımından malzeme bilimi bakımından umut vermektedir. Bu alaşımların ucuz, hemen her polikristalde tek ve çift yönlü şekil hafıza etkisinin gözlenebilmesi sebebiyle pratik uygulamalar için mükemmel manyetik şekil hafıza alaşımı adayı olarak gösterilmektedir. Bu alaşımların yapısal geçişi araştırıldığında manyetik özelliklerine ek olarak birçok çok fonksiyonlu özelliklerinin en optimum düzeyde olduğu gözlenmiştir. Birçok çalışma Co ekli alaşımların manyetokalorik etkileri üzerine yoğunlaşmıştır. Son çalışmalara bakıldığında yüksek sıcaklık aralığında manyetik şekil hafıza etkisinin en optimum düzeyde gözlemlendiği alaşımın Ni-Co-Mn-Sn olduğu görülmüştür. Ancak düşük sıcaklıktaki faz diyagramı henüz açıklanmamıştır. Ni-Co-Mn-Sn alaşımının sıcaklığa bağlı fonksiyonel özellikleri ve kompozisyonunu anlayabilmek için bu alaşım sisteminin faz diyagramının tamamlanması büyük önem taşımaktadır.

Yapılan deneylerde $Ni_{45}Co_5Mn_{39}Sn_{11}$ ve $Ni_{45}Co_4Mn_{40}Sn_{10}$ numuneleri ark ergitme yöntemi ile elde edilmiştir. Numunelerin yapısal, manyetik, manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. Ark ergitme işlemi yapılmıştır. Ardından SEM görüntüleri çekilip EDX görüntülerine bakılmıştır. Bu görüntülerde martensit ikizlenmeler incelenmiştir.

Isısal özellikleri incelenip, geçiş sıcaklıkları belirlenmiş ve DSC ölçüm grafiği çizilmiştir.

Manyetik özellikleri incelenip VSM'den elde edilen verilere göre termomanyetik grafikleri çizilip manyetik geçiş noktaları grafiklerde gösterilmiştir.

Mayıs 2018, 74 sayfa

Anahtar Kelimeler : Heusler alaşımları, manyetik şekil hafıza alaşımları, manyetokalorik etki, manyetizma

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF MARTENSITIC TRANSFORMATION AND MAGNETOCALORIC EFFECT IN NICKEL – COBALT – MANGAN – TIN MAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOYS

Vahide ERDOĞAN

Ankara University
Graduate School of Science
Department of Physics

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Barış EMRE

In this thesis study, it is aimed to investigate the martensitic transition and magnetocaloric effect in NiCoMnSn based magnetic shape memory alloys. Ni - Co - Mn - X (X = In, Sn, Sb) Heusler alloys have promising material properties in terms of their magnetic properties like memory effect, magnetocaloric effect, magnetothermal. These alloys are shown to be the perfect magnetic shape memory alloy candidate for practical applications, because the inexpensive, single and bi-directional shape memory effect can be observed in almost every polycrystalline. When investigating the structural transition of these alloys, it has been observed that in addition to their magnetic properties, many multifunctional properties are at optimum levels. Many studies have focused on the magnetocaloric effects of Co alloys. When we look at the recent studies, it is seen that Ni-Co-Mn-Sn alloy, which has the most optimum level of magnetic shape memory effect in high temperature range. However, the low-temperature phase diagram is not yet disclosed. Completion of the phase diagram of this alloy system is of great importance in order to understand the temperature-dependent functional properties and composition of the Ni-Co-Mn-Sn alloy.

In the experiments, $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ and $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ samples were obtained by arc melting method. The structural, magnetic and magnetocaloric properties of the samples are investigated. Arc meltdown has occurred. Then, SEM images were taken and EDX images were looked at. In these images martensite twinning is investigated.

The thermal properties were investigated, the transition temperatures were determined and the DSC measurement graph was drawn.

Magnetic properties were examined, VSM plots were drawn, and magnetic transition points were plotted on the graphs.

May 2018, 74 pages

Key Words : Heusler alloys, magnetic shape memory alloys, magnetocaloric effect, magnetism

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında benden yardım ve desteklerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Barış Emre'ye (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkür ederim.

Vahide ERDOĞAN
Ankara, Mayıs 2018



İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1 Manyetik Malzemeler ve Sınıflandırılması.....	6
2.1.1 Diamanyetizma	6
2.1.2 Paramanyetizma.....	7
2.1.3 Ferromanyetizma	8
2.1.4 Antiferromanyetizma.....	9
2.1.5 Ferrimanyetizma	10
2.2 Heusler Alaşımları	11
2.2.1 Heusler alaşımlarının yapısal özellikleri.....	11
2.2.2 Martensite faz geçişi.....	14
2.2.3 Şekil hafıza alaşımları.....	15
2.2.4 Manyetik şekil hafıza alaşımları	18
2.3 Manyetokalorik Etki.....	20
2.3.1 Isı ve entropi	22
2.3.2 Histerisis ve MKE ‘ye etkisi	28
2.4. Manyetokalorik Etkinin Ölçüm Yöntemleri	29
2.4.1 Doğrudan ölçüm.....	30
2.4.2 Doğrudan olmayan ölçüm	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1 Örneklerin Hazırlanması	32
3.2 EDX Ölçümleri.....	33

3.3 DSC (Differential Scannig Calorimetry) Ölçümleri	35
3.4 Manyetizasyon Ölçümleri.....	37
4. BULGULAR.....	40
4.1 Yapısal Özellikler	40
4.1.1 Hacimsel örneklerin yapısal özellikleri	40
4.2 Isısal Özellikleri.....	44
4.3 Manyetik Özellikler	47
5. TARTISMA ve SONUÇ	68
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ.....	74



SİMGELER DİZİNİ

ΔS_M	Entropi değişimi
ΔT_{ad}	Adyabatik sıcaklık değişimi
T_C	Curie sıcaklığı
T_0	Denge sıcaklığı
M_S	Martensite başlangıç sıcaklığı
M_f	Martensite bitiş sıcaklığı
A_S	Austenite başlangıç sıcaklığı
A_f	Austenite bitiş sıcaklığı
S_E	Elektronik entropisi
S_O	Örgü entropisi
S_M	Manyetik entropisi
U	Entalpi
H	Helmholtz serbest enerjisi
F	Gibbs serbest enerjisi
S	Toplam enerji değişimi
V	Hacim
M	Mıknatıslanma
P	Basınç
B	Manyetik akı yoğunluğu
Q_M	Manyetik akı
N	Bobin dönüşleri sayısı
T	Zaman

Kısaltmalar

SMA	Şekil Hafıza Alaşımı
MKE	Manyetokalorik Etki

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Manyetik soğutma ve ticari soğutma sistemi.....	4
Şekil 2.1 Diamanyetik madde için M-H ve $X - T$ grafikleri	6
Şekil 2.2 Diamanyetik madelerin spin yönelimleri.....	7
Şekil 2.3 Paramanyetik madelerin spin yönelimleri	7
Şekil 2.4 Paramanyetik madde için M-H ve $X - T$ grafikleri	8
Şekil 2.5 Ferromanyetik malzemenin M-H eğrisi.....	9
Şekil 2.6 Antiferromanyetik bir maddenin dış manyetik alan varlığındaki mıknatıslanma grafiği	10
Şekil 2.7 Ferrimanyetiklerin spin yönelimleri	10
Şekil 2.8 X, Y, Z elementlerinin periyodik tabloda gösterimi	12
Şekil 2.9 XYZ elementlerinin ana kombinasyonu	12
Şekil 2.10 $L2_1$ yapısındaki Heusler almasını gösterimi	13
Şekil 2.11 $L1_0$ yapısındaki Heusler almasını gösterimi	14
Şekil 2.12 Dönüşüm sıcaklıklarında kayma ve ikizlenme türü deformasyonlar.....	16
Şekil 2.13 Austenite-martensit faz dönüşümü	16
Şekil 2.14 Şekil hafıza olayını diğer bir şematik gösterimi	17
Şekil 2.15 NiTi teli için şekil hafıza etkisi.....	18
Şekil 2.16 Manyetik şekil hafıza alaşımlardaki gerinmeye sebep olan üç kuvvet.....	19
Şekil 2.17 Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi	20
Şekil 2.18. Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi	21
Şekil 2.19 M , ΔS_M ve ΔT_{ad} değerlerinin T_C yakınlarında sıcaklıkla olan değişimi	22
Şekil 2.20 Entropi – Sıcaklık diyagramı	23
Şekil 2.21 SMA sıcaklık geçişleri ve histerisis eğrisi	28
Şekil 2.22 Histerisis eğrisi	29
Şekil 3.1 Edmund Bühler Marka MAM1 Ark Fırını	32
Şekil 3.2 Protherm Marka Kutu Tipli Fırın.....	33
Şekil 3.3 Elektronları tarafından yayılan X- ışınları	34
Şekil 3.4 DSC işleyişinin şematik gösterimi.....	35
Şekil 3.5 DSC ile gözlemlenecek geçişler	36

Şekil 3.6 Perkin Elmer marka DSC	37
Şekil 3.7 VSM sistemi	38
Şekil 3.8 VSM.....	39
Şekil 4.1 Numunelerin SEM görüntüsü	39
Şekil 4.2 Numunelerin SEM görüntüsü	41
Şekil 4.3 Numunelerin SEM görüntüsü	45
Şekil 4.4 Numunelerin SEM görüntüsü	42
Şekil 4.5 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının DSC ölçüm grafiği	46
Şekil 4.6 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının DSC grafiği	46
Şekil 4.7 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişimi.....	48
Şekil 4.8 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği	48
Şekil 4.9 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 0.5 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği	49
Şekil 4.10 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 0.5 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği	49
Şekil 4.11 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği	51
Şekil 4.12 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği	51
Şekil 4.13 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının geçiş sıcaklıkları	52
Şekil 4.14 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının geçiş sıcaklıkları	52
Şekil 4.15 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 1.8 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği	53
Şekil 4.16 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının geçiş sıcaklıkları	53
Şekil 4.17 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 7 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği	54
Şekil 4.18 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 7 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği	54
Şekil 4.19 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 5 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği	55
Şekil 4.20 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 7 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği	55
Şekil 4.21 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 7 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği	56

Şekil 4.22 Değişen sıcaklık ve manyetik alana bağlı olarak değişen geçiş sıcaklıkları	58
Şekil 4.23 Farklı sıcaklık değerleri için manyetizasyon grafiği.....	59
Şekil 4.24 7 T manyetik alan altında yapılan fraksiyon hesabı.....	60
Şekil 4.25 100 Oe ve 7 T manyetik alan için yapılan fraksiyon hesabı	61
Şekil 4.26 7 T ve 5 T manyetik alan altındaki entropi değişimi	62
Şekil 4.27 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının geçiş sıcaklıkları 100 Oe manyetik alan altında sıcaklıkla değişen manyetizasyon grafiği.....	62
Şekil 4.28 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının 1000 Oe manyetik alan altında sıcaklıkla değişen manyetizasyon grafiği	63
Şekil 4.29 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının 5000 Oe manyetik alan altında sıcaklıkla değişen manyetizasyon grafiği	63
Şekil 4.30 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının 1 T manyetik alan altında sıcaklıkla değişen manyetizasyon grafiği	64
Şekil 4.31 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının 1.5 T manyetik alan altında sıcaklıkla değişen manyetizasyon grafiği	64
Şekil 4.32 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının 1.8 T manyetik alan altında sıcaklıkla değişen manyetizasyon grafiği	65
Şekil 4.33 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının 1.8 T'daki manyetizasyon grafiği.....	65
Şekil 4.34 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının manyetik alana bağlı manyetizasyon grafiği ...	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ örneğinin EDX kompozisyon analizi	43
Çizelge 4.2 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ örneğinin EDX kompozisyon analizi	44
Çizelge 4.3 Numunelerin geçiş sıcaklıkları	43
Çizelge 4.4 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının farklı manyetik alan altında martensitik geçiş sıcaklıklarının değerleri	56
Çizelge 4.5 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının farklı manyetik alan altında martensitik geçiş sıcaklıklarının değerleri	66



1. GİRİŞ

Günümüzde geleneksel buhar sıkıştırırmalı soğutma sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bu sistemin tükettiği enerji miktarı ve kullanılan soğutucu akışkanın çevreye verdiği zararlarından dolayı, soğutma uygulamalarında alternatif çözüm arayışları sürmektedir. Bu sebeple manyetik soğutma sistemleri üzerine Ar-Ge çalışmaları sürdürülmektedir. Manyetik soğutma sistemleri için ferromanyetik ya da paramanyetik malzemenin manyetokalorik etki göstermesi gerekir. Yani malzemeye manyetik alan uygulandığında, manyetik momentlerinin alana paralel dizilimiyle ısınma, manyetik alan kaldırıldığında ise manyetik momentleri eski haline geleceğinden dolayı soğuma eğilimi göstermesidir (Akdemir vd. 2014).

Manyetik soğutma tekniği, kullanılan gaz soğutma tekniğine göre düşük enerji tüketmesi, yüksek etkinliğe sahip ve çevre dostu olması sebebiyle tercih edilmektedir. Manyetokalorik etki ilk defa 1881 yılında Alman Fizikçi Emil Gabriel Warburg tarafından keşfedilmiştir. Demir örneğini manyetik alan içerisine koymuş ve mili Kelvin mertebesinde ısındığını gözlemlemiştir. Manyetik alan dışına çıkardığında ise tekrardan soğuduğunu fark etmiştir (Bulut 2011). Debye (1926) ve Giauque (1927) ise paramanyetik tuzu manyetik alan içerisinde kullanmışlardır. Tersinir proses oluşturarak aşırı düşük sıcaklıklara ulaşabilen manyetokalorik etki çalışmalarını bu iki bilim insanı birbirlerinden bağımsız olarak sürdürmüşlerdir.

Manyetik soğutma ile ilgili ilk deney ise Giauque ve Macdougall tarafından 1933 yılında yapılmıştır. Bu deneyde kullanılan teknolojiyle 1 K'nin altındaki sıcaklık değerine kadar soğutma elde edilmiştir. Günümüzde ise bu çalışmalar daha da ilerlemiştir. Oda sıcaklığına yakın manyetik soğutma uygulamaları, geleneksel buhar sıkıştırırmalı soğutma sistemlerine karşı önemli bir alternatif oluşturmaktadırlar. Çevre dostu olması, basit dizayna sahip olmaları, gürültüsüz çalışmaları, enerji verimliliğinin yüksek olması, daha düşük basınç seviyelerine inmeleri sebebiyle gelecek vaat etmektedir. Manyetokalorik malzemeler manyetik soğutma teknolojisi sayesinde aşırı düşük sıcaklıklar elde edilmiştir. Geleneksel gaz soğutma sistemi, düşük sıcaklıktaki

ortamdan ısıyı çekerek, yüksek sıcaklıktaki ortama atarak soğutma işlemini gerçekleştirmektedir. Bu sistemde hidrokloroflorokarbonlar ve kloroflorokarbonlar gibi zararlı gazların kullanılması çevre dostu olmadığına kanıttır. Yapılan son çalışmalar soğutma teknolojisi için ekonomik, oda sıcaklığında büyük manyetokalorik etki gösterebilmesi, kolay üretilabilir olması, endüstriyel olarak işlenebilir olması ve ucuz bir malzeme olması aranan özelliklerdir.

1970'li yılların ortasında manyetokalorik etki gösteren malzemeler önem kazanmıştır. 1982 yılında Barclay ve Steyert, aktif manyetik soğutucu geliştirmişlerdir ve bu teknolojiye ilk kez patent almıştır (Akdemir vd. 2014). 1998 yılında ise Ames Laboratuvarı ve Havacılık - Uzay Kurumu tarafından ortak bir çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmada manyetik alan 5 T ve 12 K sıcaklık değerinde soğutma kapasitesi 550 W'a ulaşan sonuçlar elde edilmiştir.

2001 yılında ise oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklar için soğutma kapasitesi daha yüksek teknolojiler elde edilebilmiştir. Tüm bu çalışmalar sonucunda manyetik soğutmada kullanılan pahalı ve kontrolü zor elektromagnet, süperiletken kullanımının gerekli olmadığı görülmüştür. Bu sayede manyetik soğutmanın ev ve ticari yerlerde kullanımının ne kadar uygun olduğu kanıtlanmıştır (Barclay ve Sicvri 1982).

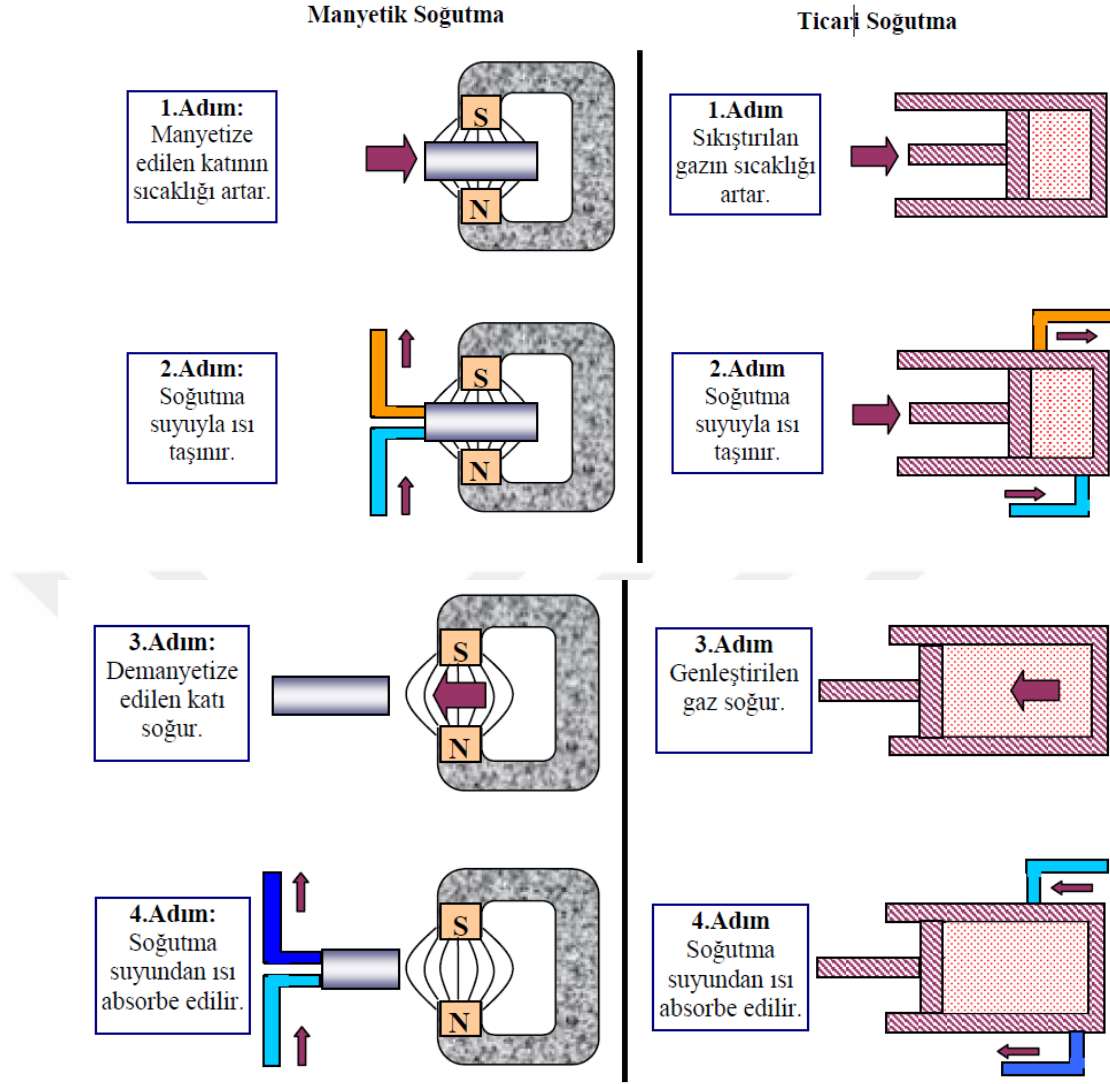
Sıcaklık, basınç, zor gibi veya bunların farklı kombinasyonları sonucu bazı malzemelerin şekli değişir. Bununla beraber mikro yapısal değişikliklerde gerçekleşmektedir. Bu bahsedilen fiziksel etkiler sonucu metal veya alaşımların atomlarının birbirlerine olan komşulukları aynı kalıp sadece kristal yapının değiştiği dönüşümlere martensitik faz dönüşümü denmektedir. Bu dönüşüm ilk defa A. Martens tarafından gözlemlenmiştir (Friend 1986).

Bu dönüşümün gözlenmesiyle çeşitli metal ve alaşımlarla ilgili metalürjik araştırmalar hızlanmıştır ve bu araştırmalar sonucu demir bazlı araştırmalar dışında metalik özellik taşımayan materyallerin bir kısmında da martensitik dönüşüm gözlenmiştir.

Metal ve alaşımlarda dönüşüm öncesi faz, ostenit faz olarak bilinir (Reza 2008).

Şekil hafızalı alaşımlar (SMA) , sıcaklık, basınç, zor gibi fiziksel etkiler sonucu orijinal geometrisini kaybedip, uygun bir sıcaklık bulması durumunda eski sahip olduğu geometrisine geri dönebilen malzemelerdir. SMA'lar ısıtma halinde tek yönlü şekil hafızaya sahip malzemeler olarak tanımlanırken, yeniden soğutma halinde ise çift yönlü şekil hafıza alaşımları olarak tanımlanmaktadır (Akdoğan 2004).

Manyetik materyallerin manyetik soğutma teknolojisinin kullanılmasıyla manyetokalorik özelliklerle ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Metal ve alaşımlar çeşitli fiziksel etkiler altında farklı özellikler gösterebilmektedir. Yapılan çalışmalara göre temeli manyetokalorik etkiye (MKE) dayanan ve oda sıcaklığında kullanılabilir olan manyetik soğutma teknolojisi geleneksel gaz soğutma teknolojisinin yerine geçebileceği konusunda umut vermektedir (Perchasky 1997). Şekil 1.1'de manyetik soğutma sistemi ve gaz çevrimli ticari soğutma sisteminin karşılaştırmalı olarak şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Manyetik soğutma ve ticari soğutma sistemi (Pecharsky 1997)

Manyetik malzemelerin temel özelliği olan adyabatik sıcaklık değişimleri ve eşsıl manyetik entropi değişimleri manyetokalorik etkinin bir göstergesidir ve manyetokalorik etki eşsıl manyetik entropi değişimi (ΔS_M) ve adyabatik sıcaklık değişimlerine (ΔT_{ad}) bağlı olarak ölçülmektedir (Pecharsky ve Gschneidner 1997). Manyetokalorik etki en net olarak sıcaklıkla birlikte manyetik düzenlenmelerin hızlı bir şekilde değiştiği manyetik geçiş sıcaklıkları yakınlarında ortaya çıkmaktadır. Manyetokalorik etki manyetik geçişin derecesine bağlıdır ve birinci dereceden manyetik geçiş faz geçişi ile çakıştığında manyetokalorik etki en fazla olarak görülmektedir. Büyük bir manyetokalorik etki elde edebilmek için birinci dereceden manyetik faz

geçiş gösteren materyaller üzerinde durulmuştur. Çünkü birinci dereceden manyetik faz geçiş gösteren materyaller ikinci dereceden faz geçiş gösteren materyallere göre daha büyük manyetokalorik özellik göstermektedir (Pecharsky vd. 2003, Hamer vd. 2009).

Birinci dereceden faz geçişinin gerçekleştiği noktada, manyetizasyonda hızlı bir değişim gözlenir. Manyetizasyonda ki bu hızlı değişim, 5 T'lık bir manyetik alan altında yaklaşık olarak 30 J/kg.K kadar bir manyetik entropi değişimi oluşturabilmektedir. Bu araştırmalar sonucunda $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ (Fujieda, 2002),

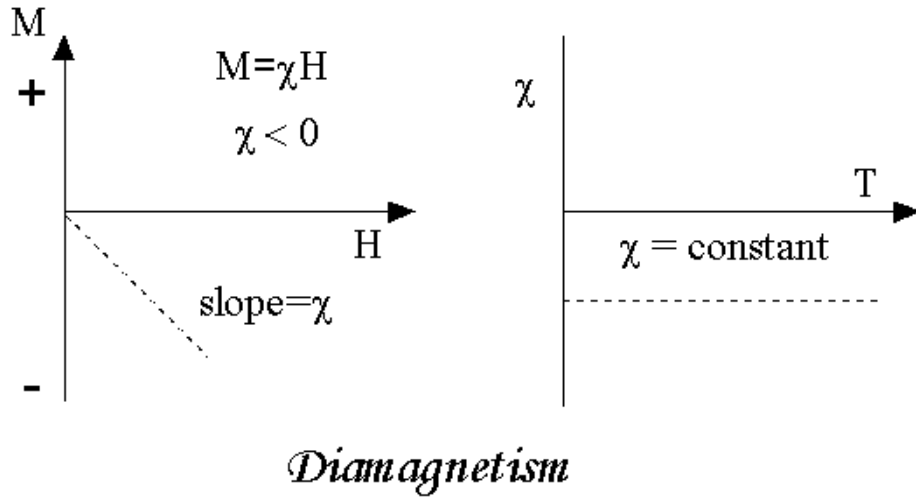
$\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$ (Perchasky, 1997) gibi oldukça büyük manyetokalorik etkiye sahip materyaller bulunmuştur. Bütün bu materyallerde oda sıcaklığı civarında birinci dereceden manyetik faz geçiş gözlenmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

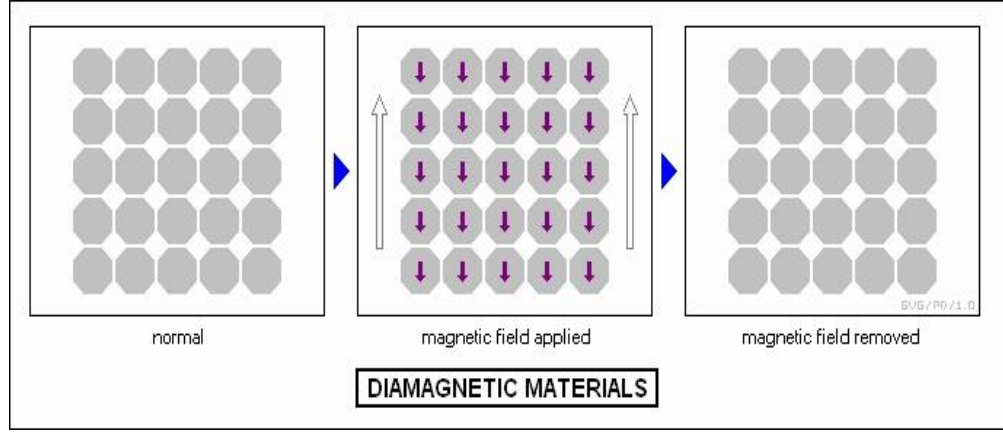
2.1 Manyetik Malzemeler ve Sınıflandırılması

2.1.1 Diamanyetizma

Diamanyetik maddeler çok zayıf bir mıknatıslanmaya sahiptirler. Dışarıdan bir manyetik alana maruz kaldıklarında atomları sürekli manyetik dipol momente sahiptirler. Onun dışında kalıcı dipol momentleri yoktur. Bu tür maddelerde normal konumda çekirdek etrafında zıt yönde ve aynı hızla dönen elektronlar birbirlerinin manyetik momentlerini yok ederler. Diamanyetik maddelerin mıknatıslanmaları çok zayıf ve mıknatıslanması da mıknatıslayıcı alana zıt yönlüdür. Bakır, kurşun, antimon, bizmut vb metaller, bütün yarı metaller ve organik maddelerin çoğu diamanyetikdir. Diamanyetik malzemelerin manyetik alınganlığı eksi değerler alır ve sıcaklığa çok zayıf şekilde bağlıdır. Manyetik alınganlıkları şekil 2.1’de, spin yönelimleri ise şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Diamanyetik madde için M-H ve $\chi - T$ grafikleri

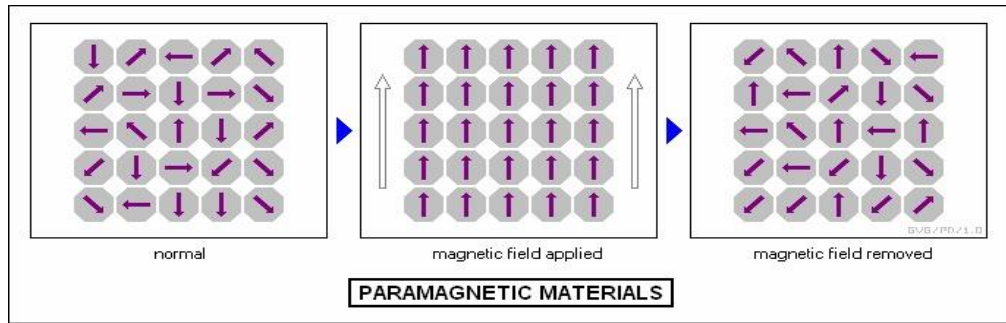


Şekil 2.2 Diamanyetik madelerin spin yönelimleri

Diamanyetizma bütün malzemelerde bulunabilir ancak çok zayıf olması nedeniyle, diğer tüm manyetizmaların etkisi ortadan kalkması durumunda fark edilebilir. Dolayısıyla bu manyetizmanın uygulamada bir önemi yoktur.

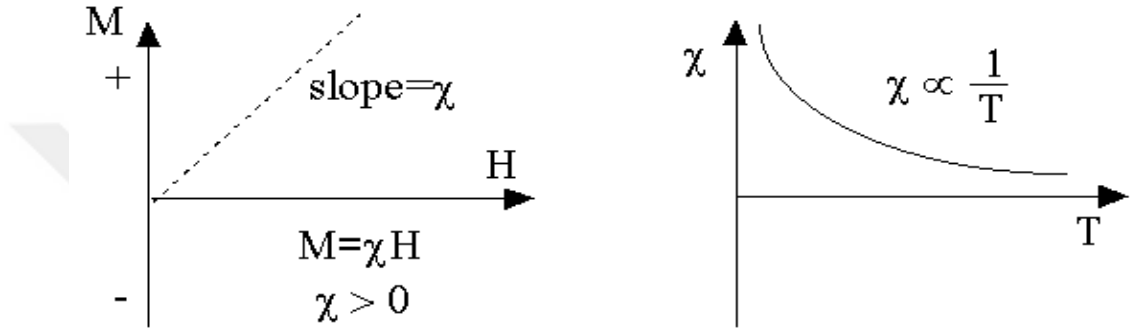
2.1.2 Paramanyetizma

Ferromanyetiklerin tersine sadece manyetik alan etkisi altındayken mıknatıslanma özelliği gösterebilen malzemelerdir. Bu malzemenin spinleri normal şartlarda belirli bir düzene sahip değildir. Manyetik alan içerisinde ise şekil 2.3’de görüldüğü gibi bir yönetime sahip olurlar.



Şekil 2.3 Paramanyetik madelerin spin yönelimleri

Alüminyum, Kalsiyum, Krom, Magnezyum, Platin, Bakır gibi maddeler paramagnetlere örnek verilebilir. Ferromanyetik maddeler, Curie sıcaklığının (T_C) üzerindeki sıcaklıklarda paramanyetik özellikler gösterirler. Paramanyetik maddeler çiftlenmemiş elektronlara sahiptirler. Bu yüzden net manyetik momente sahiptirler. Manyetik alandaki mıknatıslanma eğrileri şekil 2.4’de gösterilmiştir.

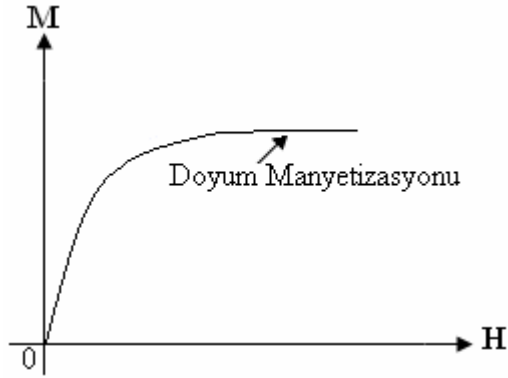


Şekil 2.4 Paramanyetik madde için M-H ve $\chi - T$ grafikleri

2.1.3 Ferromanyetizma

Ferromanyetik malzemeler dışardan bir alan uygulanmasa bile kalıcı manyetik momente sahip malzemelerdir. Ferromanyetik maddeler zayıf bir manyetik alan içinde bile birbirlerine paralel olarak yönelmeye çalışan atomik manyetik dipollere sahiptirler. Bu manyetik dipoller bir kere paralel hale geldikten sonra, dış alan ortamdaki kaldırılmasa bile madde mıknatıslanmış olarak kalır. Bu sürekli yönelme komşu manyetik momentler arasındaki kuvvetli etkileşimden kaynaklanırlar. Ferromanyetik özellik Co, Ni, Fe ve Gadolinyum gibi bazı nadir toprak elementlerinde görülmektedir. Ferromanyetik maddeler devamlı (sürekli) mıknatısların yapımında kullanılır. Ferromanyetik malzemeyi dış alanın olduğu bir ortama koyulduğunda malzemenin toplam

mıknatıslanma değeri artacak ve bir doyuma ulaşacaktır. Bu durum aşağıdaki şekil 2.5’de gösterilmektedir.

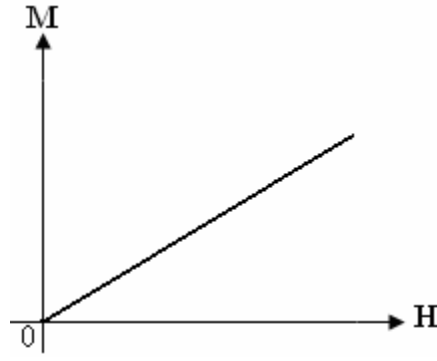


Şekil 2.5 Ferromanyetik malzemenin M-H eğrisi

Bazı malzemelerdeki manyetik alan değeri, yalnızca manyetik şiddete değil malzemenin geçmişine de bağlıdır. Malzeme sanki bir manyetik hafızaya sahipmiş gibi davranır. Mıknatıslayıcı akım kesildikten sonra bile mıknatıslanmış olduğunu hatırlar. Malzemenin bu davranışı, $B = f(H)$ değişiminde azalan H değerlerine ait kısmı ile çakışmaması ile meydana çıkar ve buna histerisis denir.

2.1.4 Antiferromanyetizma

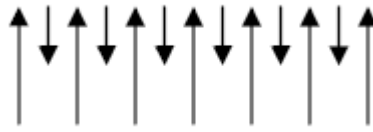
Komşu atom veya iyon çiftlerinin spin momentlerinin tamamen birbirine zıt yönde dizilmesi antiferromanyetizma olarak adlandırılmaktadır. Bu zıtlık sonucu net manyetik moment sıfır olmaktadır. Şekil 2.6’da antiferromanyetik bir maddenin dış manyetik alan varlığındaki mıknatıslanma grafiği vardır. Atomik manyetik momentler uygulanan dış manyetik alanla aynı yönde düzenlenmeye başlamıştır.



Şekil 2.6 Antiferromanyetik bir maddenin dış manyetik alan varlığındaki mıknatıslanma grafiği

2.1.5 Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik maddeler de ferromanyetik maddeler gibi kendiliğinden mıknatıslanma özelliğine sahiptirler. Ancak doğal mıknatıslanmaları ferromanyetiklere göre daha küçüktür. Şekil 2.7’de ferrimanyetiklerin spin yönelimleri gösterilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi bileşke manyetik momentleri zıt manyetik momentlerin farkına eşittir. Manyetik alan karşısında ferromanyetiklere benzer özellik gösterirler (acikarsiv.ankara.edu.tr 2015c).



Şekil 2.7 Ferrimanyetiklerin spin yönelimleri

2.2 Heusler Alaşımları

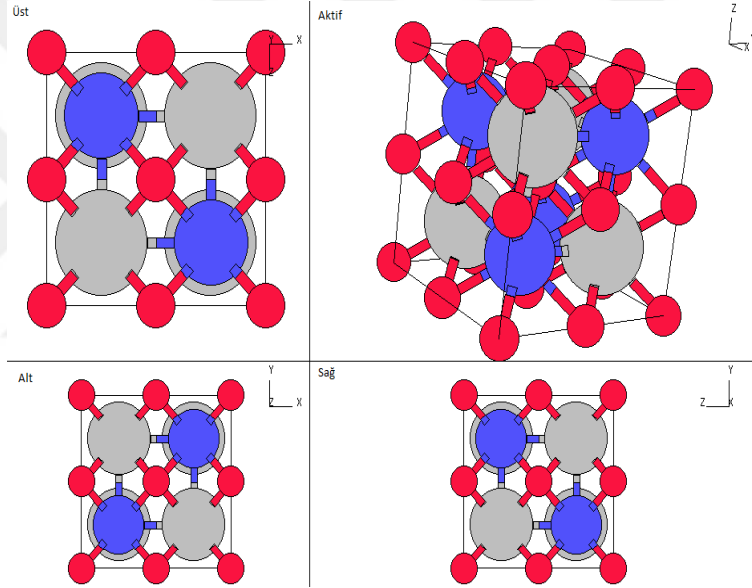
2.2.1 Heusler alaşımlarının yapısal özellikleri

Heusler alaşımları, alaşımı oluşturan hiçbir element ferromanyetik olmamasına rağmen bazı Heusler alaşımları ilginç ferromanyetik özellik göstermektedir. Heusler alaşımları CuMn alaşımlarına 3. Grup elementleri eklenerek elde edilen alaşımlardır. İlk çalışılan Heusler alaşımı, Cu_2MnSn 'dir. Burada 3. ve 5. Grup elementleri yerine Al, As, Sb, Bi ve B gelebilir ve yine Cu yerine başka geçiş metalleri konabilir.

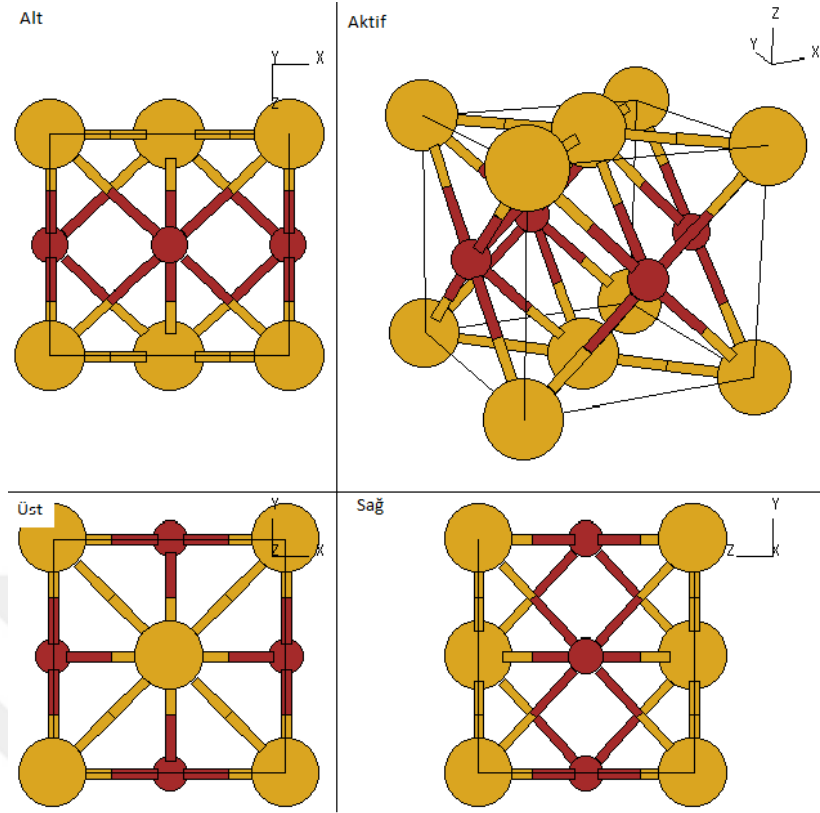
Heusler alaşımları Tam Heusler ve Yarı Heusler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sahip oldukları kompozisyon şekil 2.9'da gösterilmiştir. Tam Heusler sitokiyometrik yapıya yani X_2YZ (X : Co, Cu, Ni ; Y: Mn, Zr,Ti ; Z: Ge, Ga, Al, Sn ...) kompozisyonuna sahip intermetalik bileşiklerdir. L2_1 hacim merkezli kübik yapıdadır. Bu yapı şekil 2.10'da gösterilmiştir. İntermetalik alaşımlar metaller ile seramikler arasında yer alan genellikle kimyasal açıdan birbirine benzemeyen bileşiklerdir. Kritik düzenlenme sıcaklığında ($T_C < 700^\circ\text{C}$) uzun mesafede düzenli kristal yapılar oluşturan metalik bağlı bir malzeme sınıfı olan intermetalik bileşikler, metalik karakterdedir. Yarı Heusler alaşımları XYZ kompozisyonuna sahip olup, C1_b hacim merkezli kübik yapıdadır. Heusler alaşımları zayıf bir manyetik alanın etkisiyle çok şiddetli manyetik özellik gösterebilmektedir. Manyetik alanın uzaklaştırılması veya kesilmesine rağmen bu maddelerde bir miktar manyetizma varlığını korumaktadır. Buna manyetik kalıntı (*remanence*) adı verilir. Manyetik kalıntı değeri malzemenin kalıcı mıknatıslık durumunu belirlemektedir. Elementlerin bir araya gelerek oluşturdukları alaşımın ferromanyetik özelliğinin değiştirilebilmesi özelliği Heusler tipi alaşımları farklı kılmaktadır (Graf vd. 2011). Bahsi geçen XYZ elementlerini şekil 2.8'de periyodik tabloda görebiliriz.

X ve Y elementleri genelde geçiş elementleri olup Z ise B grubu elementlerinden seçilmektedir (Brown vd. 2005). Alaşım oluşturulurken ilginç yapısal ve manyetik özellikler gösterebilecek ve aynı zamanda ısısal, manyetik ve mekanik özellikleri ayarlanabilecek elementler seçilmektedir (Brown vd. 2005, Dubowik vd. 2007).

Heusler alaşımlarının kristal yapıları L notasyonu ile gösterilmektedir. $L2_1$ yapısındaki gösterimde tüm atomlar hacim merkezli kübik örgüdeki atomların yerindedirler. $L1_0$ yapısındaki gösterim ise yüzey merkezli tetragonal yapının bozulmuş halidir. Bu yapı şekil 2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2.10 $L2_1$ yapısındaki Heusler alaşımı gösterimi



Şekil 2.11 L₁₀ yapısındaki Heusler alaşımı gösterimi

2.2.2 Martensit faz geçişi

Heusler alaşımları martensite faz geçişi göstererek, yüksek simetrideki kübik yapıdan daha düşük simetrlili martensit yapıya geçiş yaparlar. Bu geçiş bilinen düzenli ve düzensiz geçişlerden farklıdır. Atomların bir arada ve beraber hareket ettiği bir geçiştir (Nishiyama 1978, Christian 1975 ve Khachaturyan 1983).

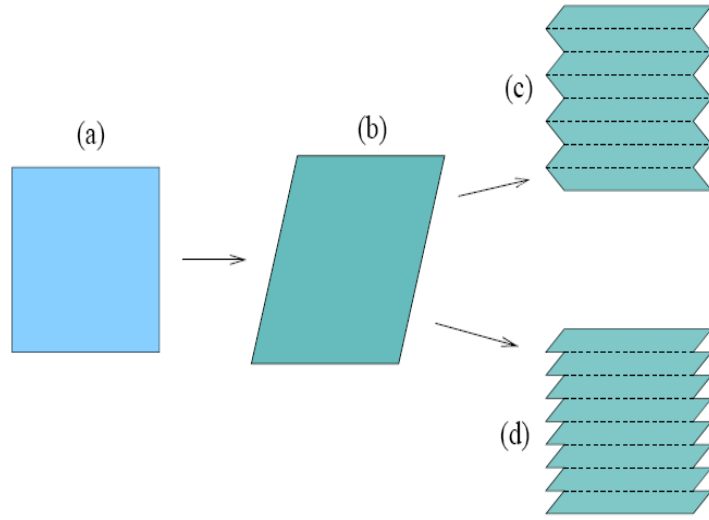
İlk defa 1890'da Adolf Martens tarafından gözlemlenmiş ve 1900 lerin ilk yılları boyunca en çok çalışılan konulardan olmuştur. Martens deneylerini çelik üzerinde yapmıştır. En sert çeliklerin düzenli bir kristal yapıya sahip olduğunu gözlemlemiştir. Çeliğin bu farklı yapıya sahip olduğunu açıklayan ilk kişi Adolf Martens olmuştur.

Yüksek sıcaklıkta Austenite fazdaki çeliğin aniden soğutulmasıyla martensite yapı oluşmaktadır. Bu yapının atomik difüzyon olmadan örgü değişimi sonucunda oluştuğunu da yine Adolf Martens göstermiştir (Ashby vd. 1992).

Austenite yapı yüzey merkezli kübik yapıda iken, martensite yapı cisim merkezli tetragonal yapıdır. Bu iki yapı arasında bir geçiş olacağı zaman ısı aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır. Çünkü martensite geçiş, güç algılanan fakat atomların bir arada oldukça hızlı yer değiştirdiği bir geçiştir. Bu özelliği sebebiyle, çok düşük sıcaklıkta da meydana gelebilir. İkilenmiş martensit faz, güç algılanan fakat atomların bir arada oldukça hızlı yer değiştirdiği bir geçiştir. Bu özelliği sebebiyle çok düşük sıcaklıklarda da meydana gelebilir. Martensite faz, austenite fazdan daha az yoğunlukta olduğundan, bu geçiş hacim değişikliğine sebep olur.

2.2.3 Şekil hafıza alaşımları

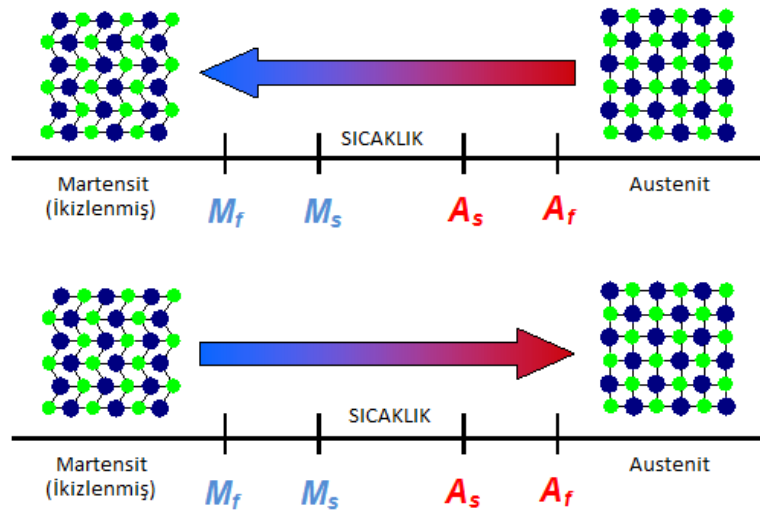
Şekil hafıza malzemenin ilk durumda sahip olduğu şeklin deformasyona uğramasıyla kaybedip gerekli ısı işlemlerin uygulanması sonucu tekrar ilk durumdaki şekline gelebilme özelliğidir. Kritik sıcaklığın altında ve üstünde iki farklı şekil veya kristal yapıya sahiptirler. Bu geçişler martensitik faz geçişleriyle anlatılmaktadır. Şekil hafıza alaşımları dönüşüm sıcaklığı altında kayma ve ikizlenme türü deformasyona uğramaktadır. Bu durum şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.12 Dönüşüm sıcaklıklarında kayma ve ikizlenme türü deformasyonlar

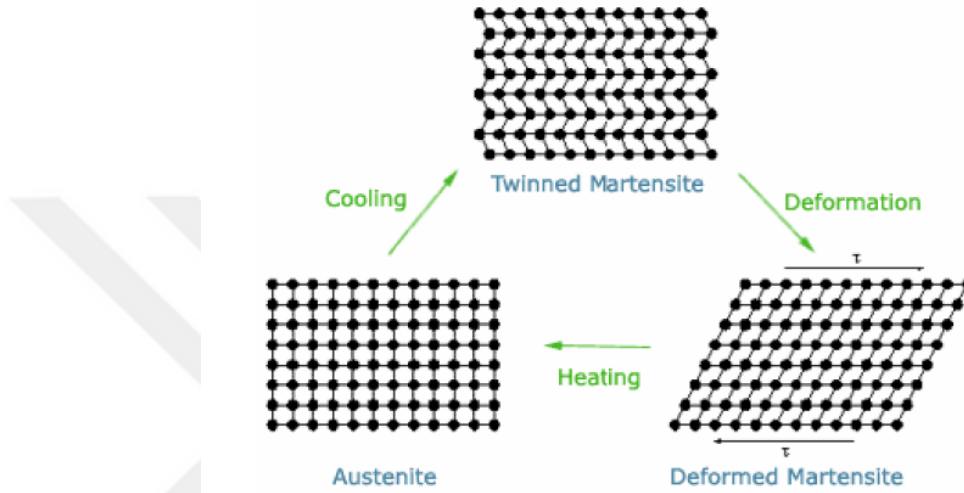
Martensite faz dönüşümü numune sıcaklığının hızla düşürülmesi veya austenit yapıya dıştan uygulanan bir mekanik zor ya da her ikisinin aynı anda uygulanmasıyla oluşur.

Bir T_0 denge sıcaklığında austenit ve martensit fazın serbest enerjileri eşittir. T_0 sıcaklığında termodinamik dengede olan austenit yapı aniden soğutulursa kritik bir M_s sıcaklığından sonra austenit kristal yapı içerisinde martensit yapı oluşmaya başlar. Bu kritik sıcaklığa “martensit başlama sıcaklığı” denir ve değişik alaşımlar için farklı değerlere sahiptir (Christian 2002).



Şekil 2.13 Austenite-martensit faz dönüşümü (Lagoudas 2008)

Şekil Hafıza Alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları şekil 2.13’ de şematik olarak gösterilmiştir. Bunu yanında M_s Martensit başlangıç sıcaklığı, M_f Martensit bitiş sıcaklığı, A_s Austenite başlangıç sıcaklığı, A_f Austenite bitiş sıcaklığı olmak üzere karakterize edilmektedir (Otsuka 1999). Şekil hafıza olayının mikro mekanizmasının şematik gösterimi şekil 2.14’de görülmektedir.

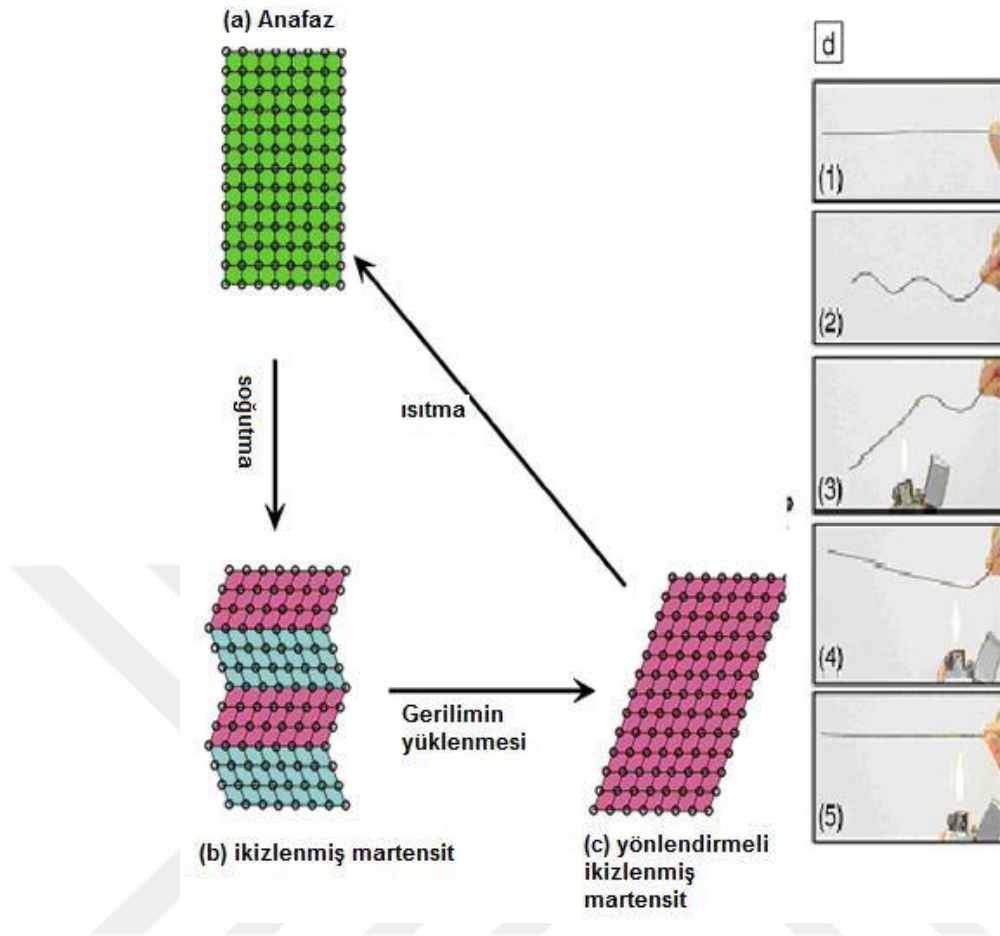


Şekil 2.14 Şekil hafıza olayını diğer bir şematik gösterimi (Yang 2000)

Şekil hafıza olayını bir şekil üzerinde özetlemek gerekirse şu şekilde yapılabilir:

Şekil hafıza etkisinin temel oluşumu tipik ve pratikte kullanımı çok olan NiTi tel için, şekil 2.15’de açıkça görülmektedir. 1 numaralı resimde tel martensitik yapıda olup şekli ana fazdaki gibidir. Bu yapıdaki tel (2) no’lu resimdeki gibi oda sıcaklığında deforme edilirse **(b)** gibi ikizlenmiş martensit yapı oluşur. Eğer malzeme, (3-5) numaralı resimdeki gibi bir A_f sıcaklığının üzerinde bir değere ısıtılırsa, tersinir dönüşümden dolayı malzeme tekrar eski haline yani **(a)**’ya dönecektir.

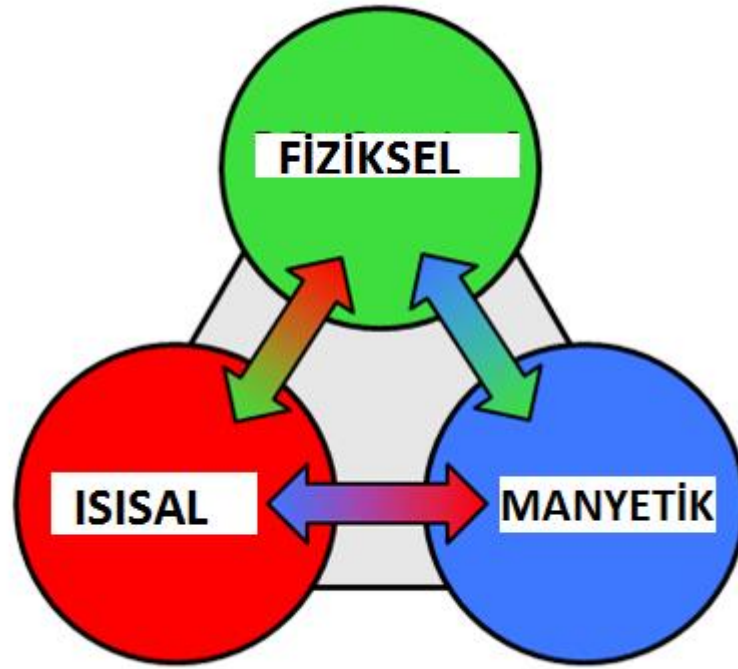
(a)’da ana faz M_f sıcaklığının altına soğutulduğunda martensit varyantları **(b)**’de gösterildiği gibi kendiliğinden ve yan yana oluşurlar. Eğer, malzemeye bir gerilme uygulanırsa, deformasyon **(b)** ve **(c)** deki gibi ikiz sınırlarında hareket ederek ilerler (Gökhan 2002). Malzeme tekrar A_f sıcaklığının üstünde bir değere ısıtılırsa martensit oluşumları ana fazdaki orijinal yönelmelerine uygun bir biçimde tekrar yönelirler.



Şekil 2.15 NiTi teli için şekil hafıza etkisi

2.2.4 Manyetik şekil hafıza alaşımları

Şekil hafıza ve süper elastikliğin yanı sıra, manyetik alan uygulandığında ve kaldırıldığında malzemedeki şekil hafıza özelliğini devam ettirecektir. Bu malzemeler manyetik şekil hafıza alaşımları olarak adlandırılır. Aşağıdaki şekillerde gerilimi indükleyen üç itici kuvvetin enerji alanı eşleşmesi vardır. Gerilme ve şekil hafıza olayı termal ve mekanik güç ile gerçekleşirken, manyetik alan manyetik şekil hafıza alaşımlarında üçüncü itici kuvvet olmaktadır. Bu üç kuvvetten herhangi ikisi birleşip, üçüncü kuvvet altında bulunabilirler. Şöyle ki; manyetizma ile mekanik güç birleşip manyeto-mekanik çifti olup izotermal şartlar altında varlık gösterebilirler. Bu durum şekil 2.16’da şematik olarak gösterilmiştir.



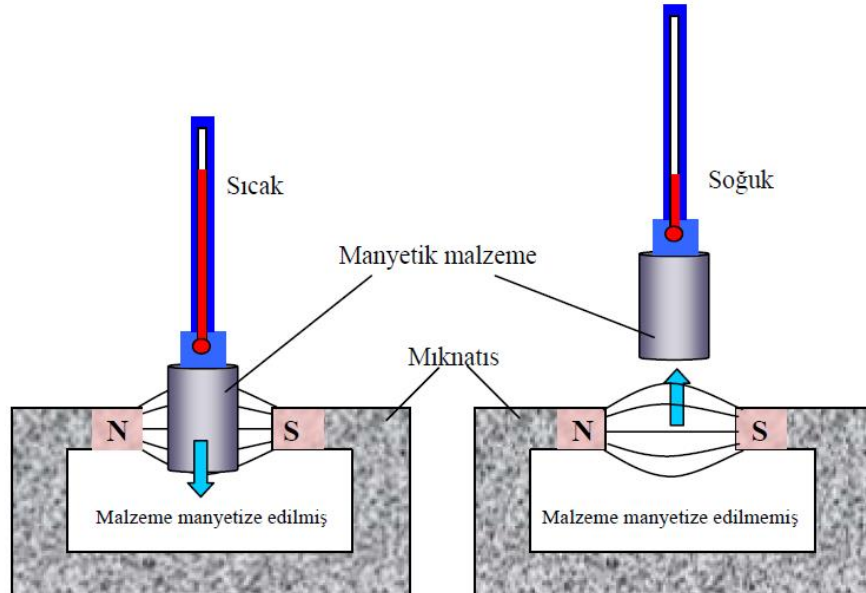
Şekil 2.16 Manyetik şekil hafıza alaşımlardaki gerinmeye sebep olan üç kuvvet

Manyetik şekil hafıza alaşımlarında gözlenen manyetik alana bağlı gerilme ilk defa 1996 yılında gözlenmiştir (Ullakko 1996). Manyetik çalışma ve algılama, enerji toplama ve manyetik soğutma gibi özellikleri çalışılmıştır.

Heusler alaşımlarının X_2YZ ve XYZ şeklinde gösterildiğinden bahsedilmiştir. Burada Y, alaşımların manyetik özelliğini belirlemede kullanılmaktadır. Y konumundaki element manyetik özellik gösteriyorsa alaşımların büyük çoğunluğu ferromanyetik özellik göstermektedir. Eğer X durumundaki atom manyetik olursa alaşım çok güçlü bir ferromanyetik özellik gösterir ve ferromanyetik Curie sıcaklığı T_C de oldukça yüksek değerde olur. Bu tip alaşımlara en iyi örnek X konumunda Co (1 μ B) atomuna sahip alaşımlardır. Co_2MnSi ve Co_2FeSi (Johnson ve Hall 1968) alaşımlarının Curie sıcaklıkları, sırasıyla 985 K ve 1100 K'dir. Bu Curie sıcaklıkları, Heusler alaşımları için bilinen en yüksek Curie sıcaklık değerleridir.

2.3. Manyetokalorik Etki

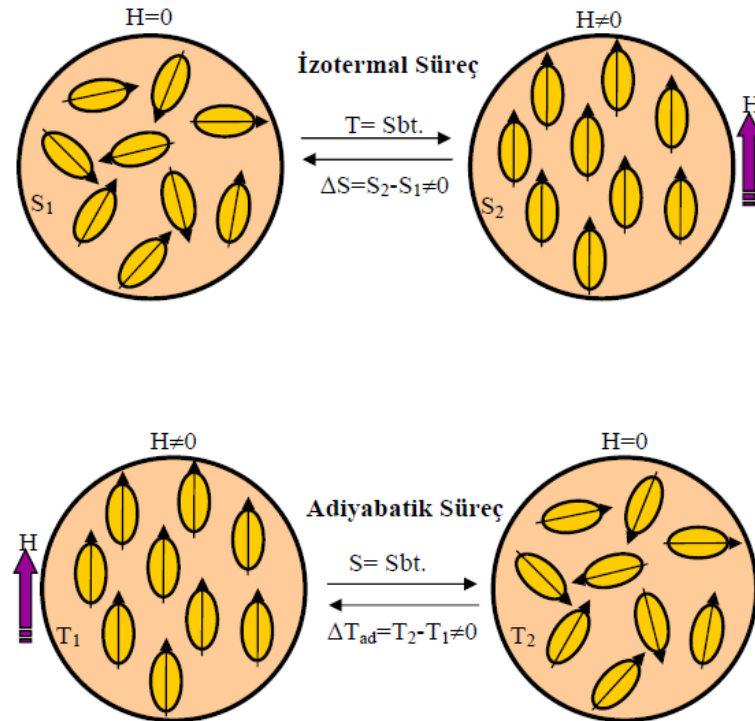
Manyetik bir malzeme artan veya azalan manyetik alan altında entropisindeki değişiklikten dolayı adyabatik sıcaklık değişimine uğrayacaktır. Buradaki adyabatik sıcaklık değişimi manyetokalorik etki olarak tanımlanmaktadır. Bu durum şekil 2.17’de gösterilmiştir. MKE ilk defa 1881 yılında Warburg tarafından saf demir örneği üzerinde gözlenmiştir (Warburg 1881). Warburg, saf demir parçası üzerine manyetik alan uygulandığında ısındığını, kaldırıldığında ise soğuduğunu gözlemlemiştir. 1890 yılında Tesla ve 1892 yılında Edison birbirlerinden bağımsız olarak manyetokalorik etkiden yararlanmak istemişlerdir fakat başarılı olamamışlardır. Manyetokalorik etki, 1918 yılına kadar teorik olarak açıklanamamıştır. 1918 yılında Weissand Piccard manyetokalorik etkiyi açıklamayı başarmıştır. Daha sonra birbirinden bağımsız olarak 1926 ve 1927 yıllarında Debye (Debye 1926) ve Giaque tarafından manyetokalorik etkinin doğası ve kullanım alanları üzerine araştırmalar yapılmıştır. 1933 yılında Giaque ve MacDougall manyetokalorik etkiyi başarılı bir şekilde deneysel olarak doğrulamışlardır.



Şekil 2.17 Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi

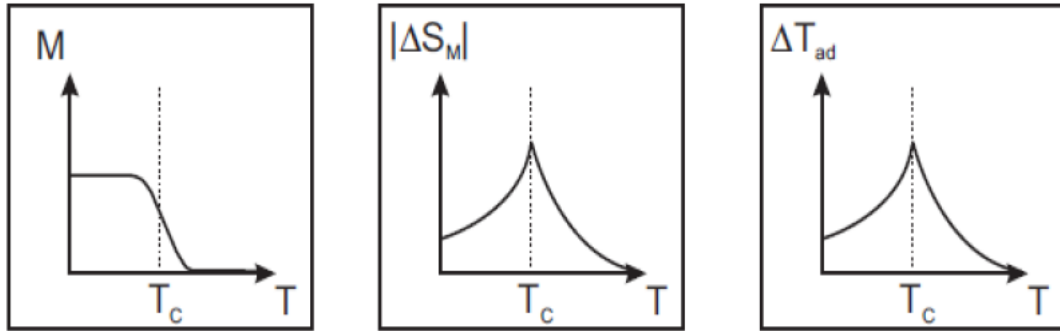
Çevresi ile ısısal olarak yalıtılmış bir manyetik malzemeye güçlü bir manyetik alan uygulandığı zaman malzemenin başlangıçta rastgele yönelmiş manyetik momentleri, uygulanan alan yönünde yönelir. Yani son durumda manyetik momentler ilk duruma göre daha düzenli bir hal alırlar. Yani sistemin manyetik entropisi azalır. Bu durumda manyetokalorik etkiyi doğrudan entropiyle ilişkilendirebiliriz. Sistem termodinamiğin ikinci yasası gereği azalan entropi dengesini tekrar eski haline getirmek isteyecektir. Bunun içinde ısını artırmaya çalışacaktır. Yani sonuç olarak adyabatik şartlar altında manyetik bir malzemeye uygulanan alan, materyallerin iç enerjisindeki değişimin bir sonucu olarak bir malzemenin ısınmasına ya da soğumasına neden olabilir. Bu durum şekil 2.18’de gösterilmiştir.

Günümüzde, manyetokalorik etki ve manyetik soğutma üzerine yapılan çalışmaların çoğu, oldukça büyük manyetokalorik (MKE) etkiye sahip ve manyetik soğutma alanında teknolojik olarak kullanılabilir en uygun malzemeyi bulmak üzerinedir.



Şekil 2.18 Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi

Manyetokalorik malzemeler manyetik faz geçiş noktaları civarında en yüksek manyetokalorik etkiye sahip olmaktadır. Şekil 2.19’da manyetokalorik malzemelerin davranışını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak göstermektedir. En yüksek manyetokalorik etki manyetik faz geçişi (ferromanyetik→paramanyetik) yakınlarında gözlenmektedir. Manyetokalorik malzemelerin manyetik soğutucularda kullanılabilmesi için, manyetik faz geçiş sıcaklığı soğutucunun çalışma sıcaklığına yakın olmalıdır.

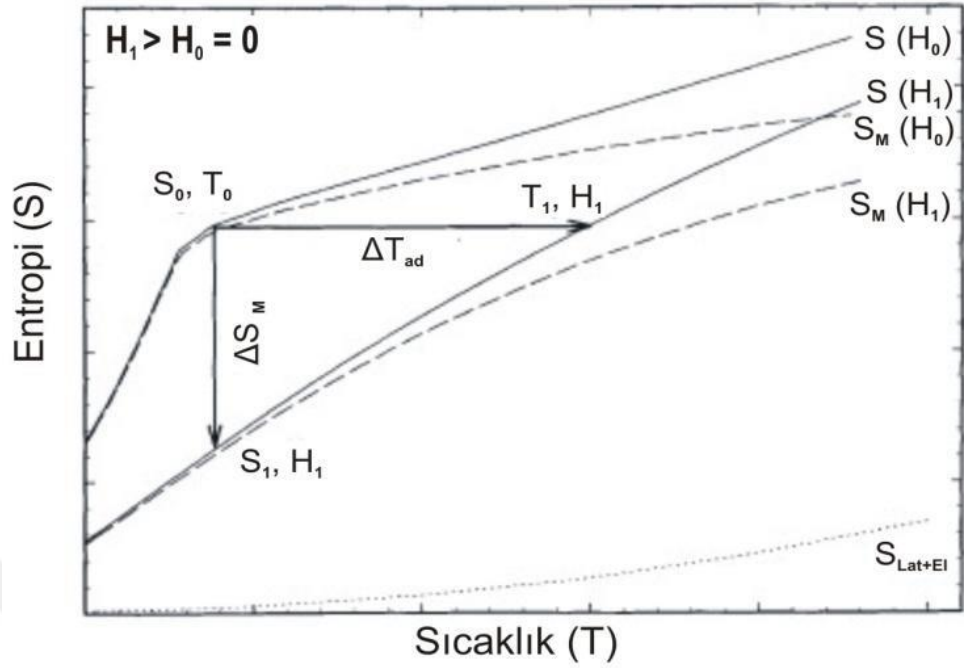


Şekil 2.19 M, ΔS_M ve ΔT_{ad} değerlerinin T_C yakınlarında sıcaklıkla olan değişimi

2.3.1 Isı ve entropi

Manyetokalorik etki en genel haliyle manyetik alan uygulamasıyla entropisindeki değişime bağlı olarak ısınması veya soğumasıdır. Manyetik malzemelerin sabit basınç altında toplam entropisi elektronik, örgü ve manyetik entropilerin toplamına eşittir. Elektronik, örgü ve manyetik entropilerin her biri sıcaklığın bir fonksiyonudur ve dışarıdan uygulanan manyetik alana bağlıdır. Manyetik entropi değişimi bütünüyle manyeti alana bağlı olsa da, elektronik ve örgü katkıları genellikle alandan bağımsızdır (Tishin ve Buschow 1999, Tishin ve Spichkin 2003). Sabit basınç altında manyetik bir katının entropisi $S(T,H)$, üç farklı entropi toplamı (S_E elektrik entropi, S_O örgü entropisi, S_M manyetik entropi) cinsinden yazılabilir.

$$S(T,H)=S_E(H,T)+ S_O (T,H) + S_M (H,T) \quad (2.1)$$



Şekil 2.20 Entropi – Sıcaklık diyagramı

Bu durumu açıklayabilmek ve manyetokalorik etkiyi daha iyi anlatabilmek amacıyla, ısısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropisini sıcaklıkla değişiminin manyetik alana bağlılığını veren eğri Şekil 2.20’de verilmiştir. Şekilde iki farklı manyetik alan altında, manyetik bir sistemin sıcaklığa bağlı entropi grafiği görülmektedir. Grafikte, manyetokalorik etkinin termodinamiğini açıklamak için iki farklı geçiş bulunmaktadır. Bunlar eşışıl koşulda dışarıdan uygulanan manyetik alan değişimi; şekilde görüldüğü gibi manyetik alan, sabit sıcaklık altında H_0 ve H_1 arasında değişirse, manyetokalorik etki, eşışıl entropi denklemi olarak aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\Delta S_M(T)_{T,\Delta H} = [S_M(T)_{H_1} - S_M(T)_{H_0}]_T = [S(T)_{H_1} - S(T)_{H_0}]_T \quad (2.2)$$

ΔS_M ‘nin işareti ve büyüklüğü, $S_M(T)_{H_0}$ ve $S_M(T)_{H_1}$ değerlerinin büyüklüklerine bağlıdır. Adyabatik yani entropinin sabit olduğu koşulda uygulanan manyetik alan değişimi; Manyetik alan, adyabatik koşulda H_0 ’ dan H_1 ’ e değiştiğinde, manyetik entropi değişmektedir. Fakat toplam entropi sabit kalmaktadır. Örgü ve elektronik entropi değişimi aşağıda olduğu gibi manyetik entropi değişimine eşit olmaktadır.

$$\begin{aligned}
S(T_0, H_0) &= S(T_1, H_1) \\
\Delta S &= \Delta S_E + \Delta S_L + \Delta S_M = 0 \\
\Delta(S_L + S_E) &= -\Delta S_M
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Örgü ve elektronik entropi değişimi, ölçülebilir adyabatik sıcaklık değişimine (ΔT_{ad}) sebep olmaktadır. Adyabatik sıcaklık değişimi, $S(T)_H$ eğrileri arasındaki eşentropik farktan bulunmaktadır. $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ sıcaklığın da bir fonksiyonudur ve sabit bir ΔH ve değişen T için;

$$\Delta T_{ad}(T)_{T,\Delta H} = [T(S)_{H1} - T(S)_{H0}]_S \tag{2.4}$$

olarak tanımlanmaktadır. Uygulanan alan arttırıldığında, sistemdeki manyetik momentler düzenlenirler ve manyetik entropi değişimi, ΔS_M eksi olur. Adyabatik koşullarda, malzeme ısınır ve adyabatik sıcaklık değişimi ΔT_{ad} pozitif değer alır. Benzer olarak, uygulanan alan azaldığında, manyetik düzenlenme azalır ve ΔS_M artı değer alır. Bu durum, adyabatik koşullar altındaki malzemenin soğumasına neden olur. Termodinamiğin ikinci yasasına göre bir sistemin sahip olduğu toplam entropi sabit kalma ya da artma eğilimi göstereceğinden, malzeme bu azalmayı dengeleyebilmek için örgü ve elektronik entropi değerlerini arttırır. Malzemenin örgü entropisinin artması malzemenin sıcaklığının artmasıyla sonuçlanır. Alan ortadan kaldırıldığında manyetik momentler gelişigüzel yönelir, manyetik entropi artar ve malzeme bu artmayı dengelemek için örgü ve elektronik entropi değerlerini azaltır. Örgü entropisindeki bu azalma malzemenin sıcaklığında azalmaya neden olur. Bir manyetik sistemde de MKE'nin tanımlanabilmesi için, genel termodinamik potansiyeli kullanılmaktadır. Termodinamik potansiyeli sistemin iç enerjisi U , entalpi H , Helmholtz serbest enerji F , Gibbs serbest enerjisi olmak üzere ifade edilmektedir (Tishin ve Spichkin 2003). İç enerji U toplam enerji değişimi S , hacim V , Mıknatıslanma M fonksiyonu olarak yazılabilir.

$$U = U(S, V, M) \tag{2.5}$$

Serbest Helmholtz enerjisi, V , H ve mutlak sıcaklık değişiminin bir fonksiyonudur ve sabit hacimli sistemler için kullanılır:

$$F = U - TS \quad (2.6)$$

Gibbs serbest enerjisi sabit basınç altındaki sistemlerde kullanılır ve T , H ve p 'nin bir fonksiyonudur:

$$G = U - TS + pV - \mu_0 MH \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7 temelinde, birinci dereceden ve ikinci dereceden faz geçişlerini tanımlamak mümkündür. Gibbs serbest enerjisinin sıcaklığa göre ilk türevi süreksiz ise, faz geçişi birinci dereceden faz geçiştir. Birinci dereceden faz geçişinde, genellikle malzemedeki hacim, mıknatıslanma ve entropisi süreksizdir. Eğer Gibbs enerjisinin ilk türevi sürekli fakat ikinci türevi süreksiz ise, bu durumda geçiş ikinci dereceden faz geçiştir. U , F ve G değerlerinin diferansyelleri sırasıyla:

$$dU = T dS - p dV - \mu_0 H dM \quad (2.8)$$

$$dF = -S dT - p dV - \mu_0 H dM \quad (2.9)$$

$$dG = V dp - S dT - \mu_0 M dH \quad (2.10)$$

F serbest enerjisinden yola çıkarak, S , p ve H değerleri şu şekilde belirlenebilir :

$$S (T, H, V) = - (\partial F / \partial T)_{H,V} \quad (2.11)$$

$$H (T, M, V) = - (\partial F / \partial M)_{V,T} \quad (2.12)$$

$$p (T, H, V) = - (\partial F / \partial V)_{H,T} \quad (2.13)$$

Gibbs serbest enerjisi dikkate alınarak ise, S , M , V ve H parametreleri aşağıdaki eşitliklerle ifade edilebilir.

$$S (T, H, p) = - (\partial G / \partial T)_{H,p} \quad (2.14)$$

$$M (T, H, p) = - (\partial G/ \partial H)_{T,p} \quad (2.15)$$

$$V (T, H, p) = - (\partial G/ \partial p)_{T,H} \quad (2.16)$$

$$H = (\partial G/ \partial M)_{T,p} \quad (2.17)$$

Eşitlik (2.14 - 2.15), (2.14 - 2.16), (2.14 - 2.17) bir arada değerlendirildiğinde, aşağıdaki Maxwell bağıntılarını elde etmek mümkündür.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (2.18)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (2.19)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p} \quad (2.20)$$

Termodinamiğin ikinci yasasına göre, tersinir işlemler için, entropi değişimi aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right) \quad (2.21)$$

x parametresi sabit tutulduğunda, sistemin ısı kapasitesi C_x :

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_x \quad (2.22)$$

Şeklinde yazılmaktadır. $\delta Q = TdS$ olduğundan, ısı kapasitesi eşitlik 2.23'deki gibi yazılabilir.

$$C_x = T \left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_x \quad (2.23)$$

C_x eşitliğinin son halinden, toplam entropi değişimini, sabit x parametresinde eşitlik 2.23'deki gibi verilir (x genellikle basınç ya da manyetik alandır).

$$dS(T)_x = \frac{C(T)_x}{T} dT \quad (2.24)$$

Eğer manyetik sistemin toplam entropi S , sıcaklık, basınç ve manyetik alanın fonksiyonu olarak dikkate alınırsa, toplam diferansiyel Eşitlik 2.25'deki gibi yazılabilir.

$$dS = \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_{H,p} dT + \left(\frac{\delta S}{\delta H} \right)_{T,p} dH + \left(\frac{\delta S}{\delta p} \right)_{T,H} dp \quad (2.25)$$

Adyabatik ve eşbasınç altında ($dS=0$ ve $dp=0$), Eşitlik 2.23 ve 2.24'den, manyetik alan değişiminden kaynaklanan sıcaklık değişimi için aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$dT = - \frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad (2.26)$$

Eşitlik 2.16 ve 2.23'den hareketle, adyabatik koşul ve eşbasınç altındaki mıknatıslanmadan kaynaklanan sıcaklık değişimi,

$$dT = - \frac{T}{C_{M,p}} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p} dM \quad (2.27)$$

şeklinde bulunur. Eşitlik 2.26 ve 2.27'da kullanılan $C_{H,p}$ ve $C_{M,p}$ parametreleri, sırasıyla sabit basınçta, manyetik alan ve mıknatıslanma değişiminden kaynaklanan ısı sığalarıdır.

Eşitlik 2.24, 2.26 ve 2.27 kullanılarak adyabatik mıknatıslanmada ΔT_{ad} eşitliği elde edilir ve manyetokalorik etki Eşitlik 2.28 ve 2.29'deki gibi karakterize edilmiş olur.

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C_p(T,H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.28)$$

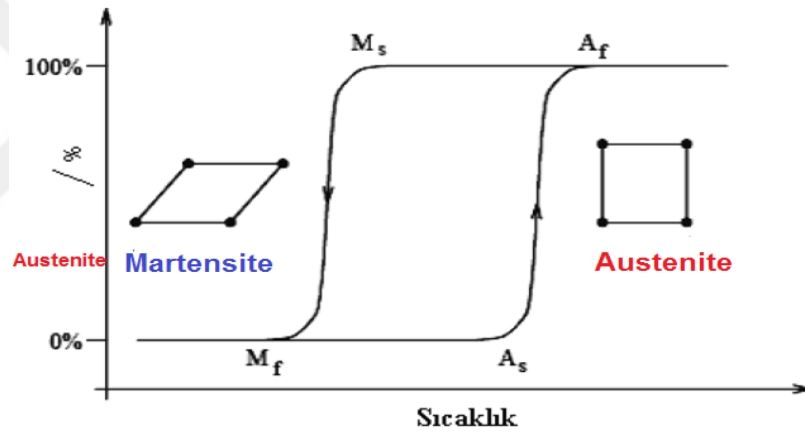
$$\Delta T_{ad}(T, \Delta M) = - \int_{M_1}^{M_2} \left(\frac{T}{C_p(T,M)} \right)_M \left(\frac{\partial H(T,M)}{\partial T} \right)_H dM \quad (2.29)$$

Diğer taraftan, eşsıl ve eşbasınç altındaki mıknatıslanma ölçümlerinden, entropi değişimi ise Maxwell denkleminin (Eşitlik 2.18) integrasyonundan elde edilir.

$$\Delta S_M(T, H) = - \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial H} \right)_H dH \quad (2.30)$$

2.3.2 Histerisis ve MKE ‘ye etkisi

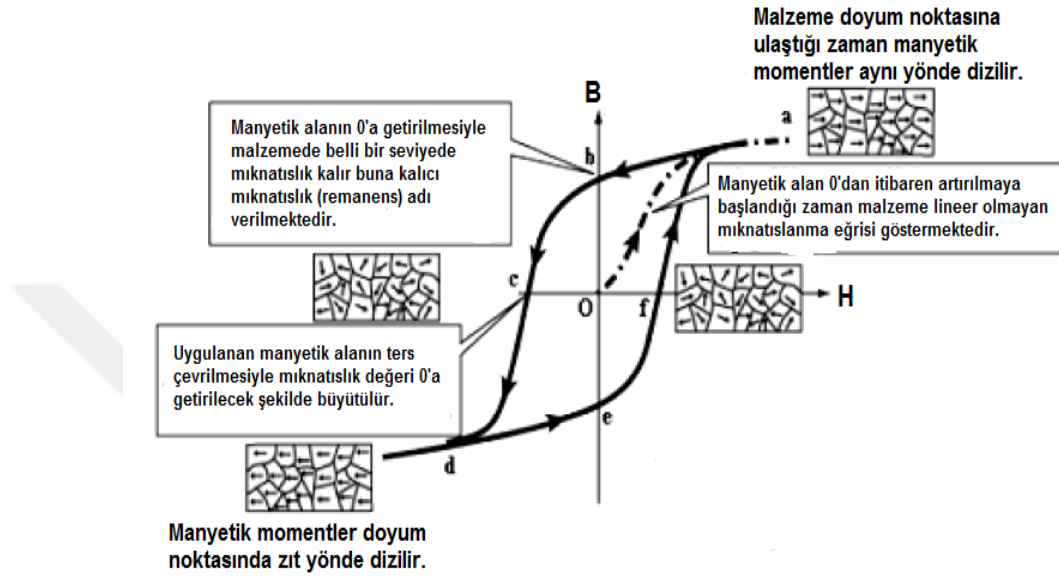
Martensit dönüşüm birinci dereceden faz geçiştir. Yüksek simetrideki kübik yapıdan daha düşük simetrlili yapıya geçiş martensit faz geçiştir. Bu faz geçişinde atomlar hacimsel olarak bir arada hareket ederler. Austenit faz yüksek simetri fazıdır ve bu fazda malzeme kübik yapıya sahiptir. Martensite faza geçtiğinde ise artık düşük simetri fazına geçmiştir. Malzeme bu fazda tetragonal, ortogonal olabilmektedir. Martensite ve austenit fazlar belirli sıcaklık aralıklarında tanımlanmaktadır. Bu sıcaklıklar arasındaki fark histerisis olarak tanımlanmaktadır. Bu sıcaklık farkı ve geçiş sırasında malzemenin değişen yapısı şekil 2.21’de görülmektedir.



Şekil 2.21 SMA sıcaklık geçişleri ve histerisis eğrisi

Bu histerisis özelliği malzemeye manyetik alan uygulayarakta gözlenmektedir. B manyetik akı yoğunluğu, H ise uygulanan manyetik alan olmak üzere ferromagnet ya da ferrimagnet özelliği taşıyan bir malzemeye dış manyetik alan uygulandığı zaman, uygulanan manyetik alan ve akı yoğunluğu ölçülerek, malzemenin histerisis eğrisi elde edilebilmektedir. Şekilde 2.22’de görüldüğü gibi manyetik alan sıfırdan itibaren artırıldığı zaman malzeme lineer olmayan bir mıknatıslanma eğrisi çizmiştir. Grafikteki b noktasına bakıldığında, manyetik alanın 0’a getirilmesiyle malzemede belirli seviyede mıknatıslık kaldığı görülmektedir. Buna kalıcı mıknatıslık denmektedir. Malzeme a noktasında olduğu gibi doyum noktasına ulaştığında manyetik momentler aynı yönde

dizilmiştir. C noktasında ise uygulanan manyetik alanın ters çevrilmesiyle mıknatıslık değeri sıfıra getirilecek şekilde büyür. Doyum noktasına ulaşıldığında ise artık manyetik alan şiddetinin artırılması akı yoğunluğunda bir değişime neden olmamaktadır (Tacer 2004).



Şekil 2.22 Histerisis eğrisi (Gürlük 2012)

2.4. Manyetokalorik Etki Ölçüm Yöntemleri

Doğrudan ölçüm ve doğrudan olmayan ölçüm olmak üzere iki yöntemle manyetokalorik etki ölçülebilir. Manyetokalorik etkini ölçülebilmesi demek ΔS_M ve ΔT_{ad} değerlerini ölçülebilmesi demektir. Doğrudan ölçüm yöntemiyle hesap yapmadan doğrudan ΔT_{ad} değeri ölçülebilmektedir. Ayrıca küçük sıcaklık aralıklarıyla deneyi gerçekleştirmek hem zor hem de çok zaman gerektirmektedir. Doğrudan olmayan ölçüm yönteminde ise manyetokalorik malzemeyi tanımlayan ΔS_M ve ΔT_{ad} büyüklüklerinin her ikisi de hesaplanabilmektedir. Bunu hesaplamak için mıknatıslanma ve ısı sığası ölçümleri yapılmaktadır. Bu hesaplamada birçok parametre kullanıldığından eğer dikkatli olunmazsa hata değeri oldukça yüksek sonuçlar elde etmek mümkündür.

2.4.1 Doğrudan ölçüm

Doğrudan ölçüm yöntemin ilk olarak uygulayan Weiss ile Forer 1926 yılında, malzemeye dışarıdan bir manyetik alan uygulayarak malzemenin ilk durumuna göre sıcaklığını ölçmüşlerdir. Bu ölçüm yönteminde manyetokalorik özellik gösteren malzeme değişen manyetik alan uygulanabilen bir mıknatısın, manyetik alan çizgilerinin içerisine sabit olarak konulur. Malzeme üzerinde değişen manyetik alanın neden olduğu adyabatik sıcaklık değişimi ise doğrudan sıcaklık algılayıcı termometreler yardımı ile ölçülür. Bu ölçüm yönteminde, sadece ΔT_{ad} değeri ölçülebilmektedir. Bunun için malzemeye bir manyetik alan uygulanır ve sonucunda malzemedeki sıcaklık artışı ölçülür. Doğrudan ölçümde ΔT_{ad} değerini bulmak için yapılan ölçümler için oldukça uzun zaman gerekmektedir. Üstelik deneyi küçük sıcaklık aralıklarıyla yapmak zordur. Doğrudan ölçüm yöntemi iki temel kısımdan oluşmaktadır. İlki, malzemeye uygulanacak olan manyetik alanın kontrol edildiği sistemdir. Malzemedeki sıcaklık değişimini küçük sıcaklık aralıklarında ölçebilmek için dışarıdan yüksek yoğunluklu manyetik alan uygulamak gerekmektedir. Bunun için malzeme, elektromıknatıs ve/veya kriomıknatıs içine konularak, dışarıdan yüksek yoğunlukta manyetik alan uygulanmaktadır. İkincisi, uygulanan bu manyetik alan sonucunda malzemedeki ısınmayı ölçecek sistemdir. Sıcaklığı ölçmek için malzeme ısısal yalıtımlı bir kapalı odacığa konulmaktadır. Doğrudan deneysel ölçüm tekniklerin hassaslığı termometrenin, alan sisteminin, örneğin ısısal yalıtımının hassaslığına bağlıdır. Tüm bu etkiler hesaba katıldığında doğrudan ölçüm yöntemlerindeki hatanın % 5-10 aralığında olacağı hesaplanmıştır (Dan'kov vd. 1997, Gopal vd. 1997, Pecharsky ve Gschneidner 1999).

2.4.2 Doğrudan olmayan ölçüm

Dolaylı yoldan ölçüm yönteminin en büyük avantajı hem ΔT_{ad} hem ΔS_M değerlerinin hesaplanabilmesidir. Yapılan mıknatıslanma ölçümlerinden ΔS_M hesaplanırken,

sıcaklığa bağlı yapılan ısı sığası ölçümleri ve mıknatıslanma ölçümlerinden elde edilen verilerle ΔT_{ad} hesabı yapılabilir.

Mıknatıslanma ölçümleri yapılarak ΔS_M değerinin hesabı

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (2.32)$$

eşitlik integre edildiğinde;

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T)_{\Delta H} &= \int_{H_{bas}}^{H_{bit}} dS_M(T, H) = \int_{H_{bas}}^{H_{bit}} \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T}\right)_H dH = S(H_2, T) - S(H_1, T) \\ &= \Delta S(H, T) \end{aligned} \quad (2.33)$$

bulunur. İstenilen T sıcaklığı için manyetik entropi değişimi, sayısal integral ile hesaplanmaktadır. Sayısal integralin açılımı şu şekilde olmaktadır.

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T_{or})_{\Delta H} &= \int_{H_{bas}}^{H_{bit}} \left(\frac{\partial M(H)_{T_{or}}}{\partial T}\right)_H dH \\ &= \frac{1}{2\delta T} (\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n + \delta H_n) \end{aligned} \quad (2.34)$$

Burada

$$\delta T = T_{bas} - T_{bit}$$

n = ölçüm noktaları sayısı

$$\delta H = \Delta H / (n-1)$$

$$\delta M_k = [M(T_{bit})_k - M(T_{bas})_k] \text{ dır.}$$

δH sabit olduğundan, integral şu şekilde yazılmaktadır (Perchasky vd. 2001).

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_{bas}}^{H_{bit}} \left(\frac{\partial M(HT)}{\partial T}\right)_H dH = \frac{\delta H}{2\delta T} (\delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k + \delta M_n) \quad (2.35)$$

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmadaki alaşımların hazırlanmasında Aldrich marka (Sigma Aldrich Company Inc.) saf elementler kullanılmıştır. Bu deneyin yapılması için hazırlanan alaşımlarda Co (% 99.995), Mn (% 99), Sn (% 99.98) ve Sn (% 99.99) elementleri belirtilen saflıklarda kullanılmıştır. Alaşımları oluşturan tüm elementlerin, katkılanma miktarları mol oranlarına göre hesaplanmış ve duyarlı elektronik terazi ($\pm 0.00001\text{g}$) ile tartılmıştır. Tüm örnekler hazırlanırken, Edmund Bühler marka MAM1 (Mini - Arc Melter) (şekil 3.1) model ark fırınında ergitilmiştir. Ergitme işleminin ilk aşamasında her bir element ayrı ayrı ergitilmiştir. Mn, üzerindeki oksit tabakası ve içinde var olabilecek olan safsızlıkları gidermek için tek başına 3 kez ergitilmiştir. Daha sonra elde edilen tüm elementler birlikte, alttan su soğutmalı bakır potada bir arada ergitilmiştir. Ergitme işlemi, her seferinde malzeme ters çevrilerek dört kez tekrarlanmıştır. Bu şekilde elementlerin alaşım içinde türdeş bir şekilde dağılması sağlanmıştır. Her bir alaşım 2g olarak üretilmiştir. Ergitme süresince meydana gelen % 1'den az kütle kaybı yok sayılmıştır. Elde edilen alaşımların türdeşliğinin sağlanabilmesi ve alaşımda kalabilecek Protherm marka kutu tipli fırın içinde ısı işlem uygulanmıştır. Örnek kullanımında yüksek saflıkta olmayan, kolay bulunabilir ve ucuz malzemeler kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Edmund Bühler Marka MAM1 Ark Fırını



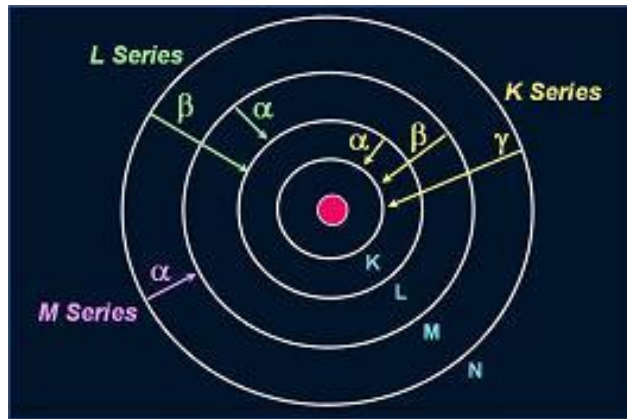
Şekil 3.2 Protherm Marka Kutu Tipli Fırını

3.2 EDX Ölçümleri

EDX analizleri, X – ışını'nın enerji dağılımlarından yola çıkılarak yapılmaktadır. Şekil 3.3'de bu enerji dağılımının basit hali görülmektedir. Numunenin özellikleri, temel bileşenleri gibi özelliklerini tanımlamak için kullanılmaktadır. EDX analiz sistemi taramalı elektron mikroskobunun (SEM) entegre bir özelliği olarak çalışır. EDX analizi sırasında numune, taramalı elektron mikroskobu içinde bir elektron demeti ile bombardımana tutulur. Bombardıman elektronları, numune atomların kendi elektronlarıyla çarpışır ve süreç içinde bazılarını atarlar. Çıkan bir iç kabuk elektronuyla boşalan bir pozisyon, sonunda dış kabuktan yüksek enerjili bir elektron tarafından işgal edilir. Bununla birlikte, bunu yapabilmek için aktarılan dış elektron, bir kısmını bir X-ışını yayarak enerjisinin bir kısmından vazgeçmelidir. Aktarılan elektron tarafından salınan enerji miktarı hangi kabuğa aktarıldığına ve hangi kabuğa aktarılacağına bağlıdır. Ayrıca, her elementin atomu, aktarma işlemi sırasında eşsiz enerji miktarı ile X-ışınlarını serbest bırakır. Böylece, elektron ışını bombardımanı sırasında bir numune tarafından salınan X ışınlarında mevcut olan enerji miktarlarını ölçerek, X ışınının yaydığı atomun kimliğini tespit edebilir. EDX spektrumu, her enerji seviyesi için ne kadar sıklıkla bir X-ışının alındığının bir çizimidir. Bir EDX spektrumu, normal olarak, X-ışınlarının alındığı enerji seviyelerine karşılık gelen zirveleri gösterir. Bu zirvelerin

her biri bir atoma özeldir ve bu nedenle tek bir elemente karşılık gelir. Bir spektrumda bir tepe değeri ne kadar yüksekse, numunede element daha konsantre olur. Bir EDX spektrum grafiği sadece tepelerinin her birine karşılık gelen öğeyi tanımlamakla kalmaz aynı zamanda karşılık gelen röntgen türünü tanımlar. Örneğin, K-kabuğuna inen L-kabuğundaki bir elektron tarafından yayılan X-ışınlarının sahip olduğu enerjinin miktarına karşılık gelen bir tepe noktası bir K-Alfa zirvesi olarak tanımlanır. K-kabuğuna giden M-kabuk elektronlarından çıkan X-ışınlarına karşılık gelen zirve bir K-Beta zirvesi olarak tanımlanır.

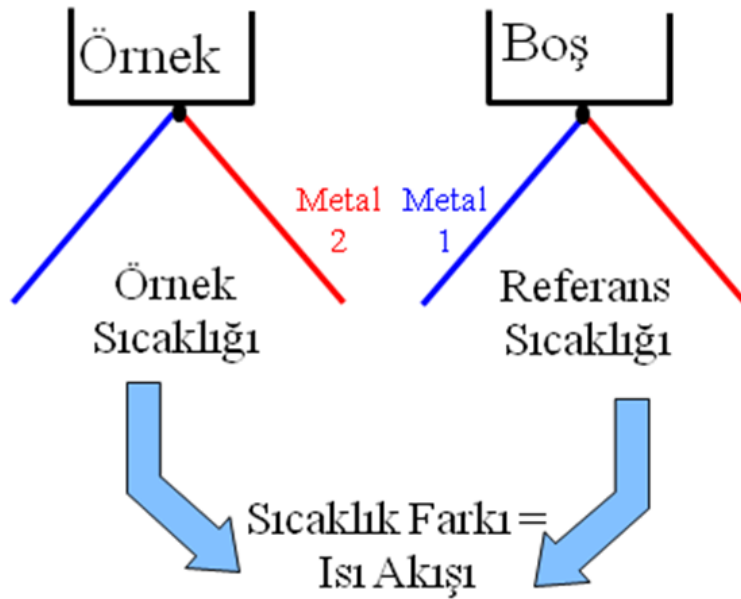
EDX (EDS), malzemelerin bileşenlerinin unsurlarının belirlenmesinde yararlı olan bir spektroskopi metodudur. EDX kimyasal bağlanma bilgilerini göstermez. Örneğin, Si ve W algılanırsa, numunenin sadece Si üzerinde W metalden mi yoksa WSi_2 'den mi oluştuğu EDX tarafından anlatılamaz veya üç materyali de içerir. Dolayısıyla, EDX, organik maddelerden ziyade inorganik malzemelerin analizi için daha uygundur ve organik maddeler çoğu zaman aynı elementlerin hepsini farklı şekilde bağlar. EDX' in tipik uygulamaları ince filmlerin yapı çalışmaları, tahıl, çökelti veya partiküllerin analizi, DPA çalışmaları, tersine mühendislik, kirlilik analizi, başarısızlık analizi, motor yağında metal parçacıklarının tanımlanması şeklindedir.



Şekil 3.3 Elektronları tarafından yayılan X ışınları (<http://eesemi.com/> 2015)

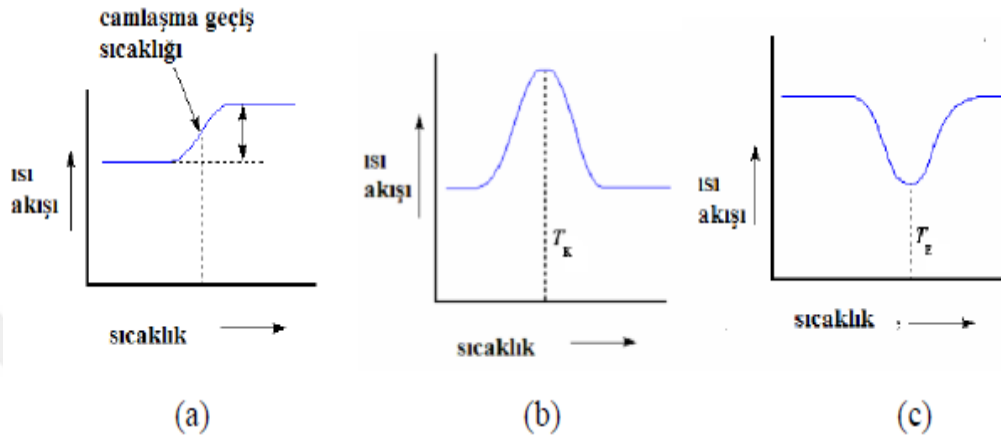
3.3 DSC (Differential Scanning Calorimetry) Ölçümleri

DSC, ısı geçiş gösteren malzemelerdeki ısı akışını, zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçen bir sistemdir. Bu teknik ısıtılan, ısıveren ve ısı kapasitesinde bir farklılık oluşturan kimyasal ve fiziksel değişiklikleri ölçmemizi sağlar. Şekil 3.4’de DSC sisteminin işleyişi şematik olarak görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi iki tane pota vardır. Bunlardan biri örnek potası, buraya incelenecek örnek konur. Diğeri ise referans potası olup, boş bırakılır. Her bir pota ısıtıcıların üzerinde durmaktadır. Bilgisayarla kontrol edilen ısıtıcılar açılınca, her iki pota da aynı oranda, genelde dakikada 10 °C, ısıtılmaya başlanır. Tüm deney boyunca bilgisayar her iki potanın ısıtıcılarını da aynı oranda ısıtır. Bu potalar, birinde malzeme olduğundan birbirlerinden farklı miktarlarda ısı alıp vereceklerdir. DSC sonuç olarak, bu iki pota yani ısıtıcı arasındaki ısı farkının sıcaklığa göre grafiğini verecektir. x-eksini sıcaklık, y-ekseni de verilen sıcaklıktaki iki ısıtıcı arasında ortaya çıkan ısı farkıdır. Bu grafik birinci dereceden geçişlerin sahip olduğu gizil ısıya sahip geçişlerde belirgin doruk noktaları vererek, malzemeye ait termal geçiş sıcaklıklarını ve bu geçişin ısıtılan ya da ısıveren olduğunu anlamamızı sağlar.



Şekil 3.4 DSC işleyişinin şematik gösterimi

DSC, cam geçiş sıcaklığını, kristallenme sıcaklığını ve erime sıcaklığını ölçer. rnek ısıtılmaya başlandıktan bir süre sonra ısı akışında bir artış olur. Bunun anlamı ısı kapasitesinde bir artış meydana geldiğidir (şekil 3.5.a). Camlaşma sırasında malzemenin ısı kapasitesinde bir artış gözlenmektedir.



şekil 3.5 DSC ile gözlemlenecek geçişler

(a) Cam geçiş sıcaklığı, (b) Kristallenme sıcaklığı, (c) Erime sıcaklığı

Camlaşmadan sonra örnek daha da ısıtıldığında artık çok hareketlidir. Uzun bir süre sabit bir pozisyonda sabitlenemez. Doğru sıcaklığa ulaştığında, çok düzenli bir şekilde düzenlenmesi için gerekli enerjiyi kazanmış olacak ve kristallenme düzenlenmesi gerçekleşecektir. Kristallenme düzenlenmesi şekil 3.5.b'den de görüldüğü gibi ısı veren bir geçiştir. Kristallenmeden sonra hala ısı vermeye devam edilirse, kristal yapının bozulduğu yani erimenin başladığı görülür. Kristallenirken yapının ısı verdiği söylenmişti, şimdi buna eşit miktarda ısıyı geri alacaktır. Bu sebeple örnek potası altındaki ısıtıcı oldukça fazla ısı vermelidir ki, iki pota sıcaklığı eşit kalabilsin. Bu iki pota arasındaki ısı farkı DSC grafiğinde kristallenme maksimumuna zıt yönde bir maksimum olarak gözlenecektir (şekil 3.5.c).

DSC ölçümlerinde gözlenen bu maksimumların şeklini ve büyüklüğünü etkileyen iki değişken vardır. Bunlar rnek kütlesi ve sıcaklık oranıdır. rnek kütlesi ne kadar az olursa, elde edilecek maksimum o kadar şiddetli ve keskin olacaktır. ısıtma oranı arttığa maksimum büyüyecek ve şekli de genişleyecektir.

Cam geçişte maksimum gözlenmez çünkü camlaşma sırasında ne ısı soğrulur ne de çevreye ısı verilir. Camlaşmada sadece polimerin ısı kapasitesi değişir. Bu nedenle cam geçişi gizil ısı içermediğinden ikinci dereceden geçiş olarak adlandırılır. Erime ve kristallenme gizil ısı içerdiklerinden birinci dereceden geçişlerdir.



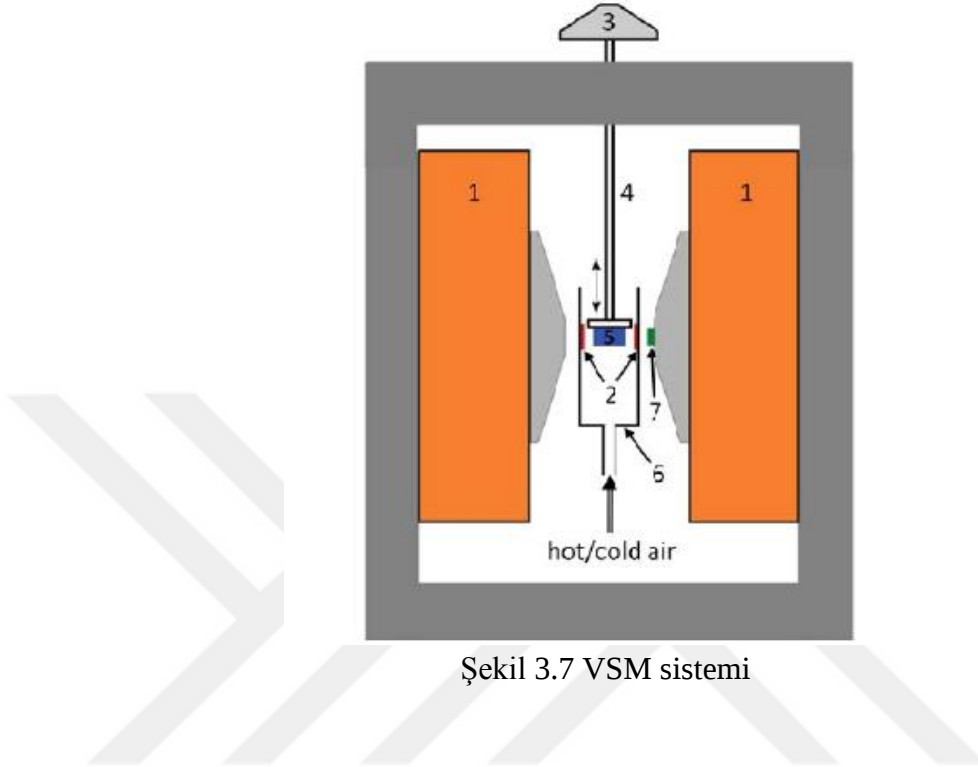
şekil 3.6 Perkin Elmer marka DSC

Yapılan bu ölçümlerde elde edilen grafiklerde, incelenen örneklere ait kristallenme sıcaklıkları şekil 3.6'daki Perkin Elmer marka DSC gösterilen DSC cihazı ile bulunmuştur. Bu grafikler örneklerde birinci dereceden yapısal geçiş olduğunu göstermektedir.

3.4 Manyetizasyon lmleri

rnekların manyetizasyonuna karar verebilmek için vibrate (sallama, titreme) edilmiş örnek magnetometreler (VSM) kullanılmıştır. evre şartları değiştirilerek VSM lmleri alınmıştır. Örneğin manyetik alan kuvveti, manyetik alan yn, sıcaklık, mekanik zorlama gibi. Manyetizasyon ölçümlerine göre manyetik numune toplama bobinleri arasında vibrate ediliyor ve numune bir voltaja sebep oluyor. Faraday kanununa göre $U_{ind} \sim -N [dQ_m / dt]$ olur. Burada N bobin dönüşleri sayısı, Q_m manyetik akı, t ise zamandır. Faraday yasasına göre, bobinlerdeki manyetik akının orantılı değişimi sonucunda indüklenen voltaj ortaya çıkmaktadır. Vibrate edilmiş manyetik

numune manyetik akı değişimine sebep olmaktadır. Aşağıdaki şekilde VSM' nin önemli parçaları görülmektedir.



Şekil 3.7 VSM sistemi

Şekil 3.7’de, 1 numara ile gösterilen parçalar elektromagnetlerdir. Bunlar statik manyetik alan üretirler. 5 numaradaki numune 4 numaradaki cam çubuk aracılığıyla titreşme birimine bağlıdır. Numune 5 numaraya 6 numaradaki cam çubuklarla konumlandırılmıştır. Isınma ve soğumasıda bu cam çubuklarla gerçekleşmektedir. Toplama bobinleri, numunenin yüksekliğinde ve cam çubukların etrafında konumlanmıştır. 7 numaradaki hall ucu ise statik manyetik alanı ölçmeye yaramaktadır.

VSM’ nin temel fonksiyonu numunenin manyetizasyonunu ölçmektir. Sabit sıcaklık ve manyetik alan yöneliminde magnetizasyonu ölçer. Fakat çeşitli manyetik alan, manyetik histerisis de ölçülebilir. Ve M_{sat} , M_r ve H_a tanımlanır. Farklı yönlerde ölçülen manyetik histerisisler, manyetik anizotropi, K belirlenebilir. Sabit manyetik alan ve sabit manyetik alan yöneliminde ama değişken sıcaklıkta, martensit faz dönüşümü A_s , A_f , M_s , M_f yardımıyla karakterize edilebilir. Ek olarak Curie sıcaklığı T_c ölçülebilir.

Bu deneyde de aşağıdaki şekilde görülen VSM kullanılmıştır. 0-2 T arasında ölçüm yapılmıştır.



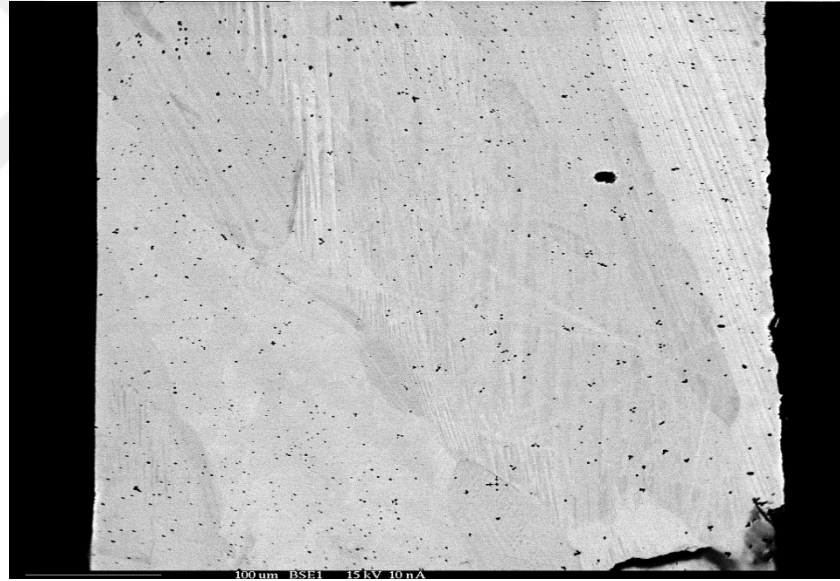
Şekil 3.8 VSM

4. BULGULAR

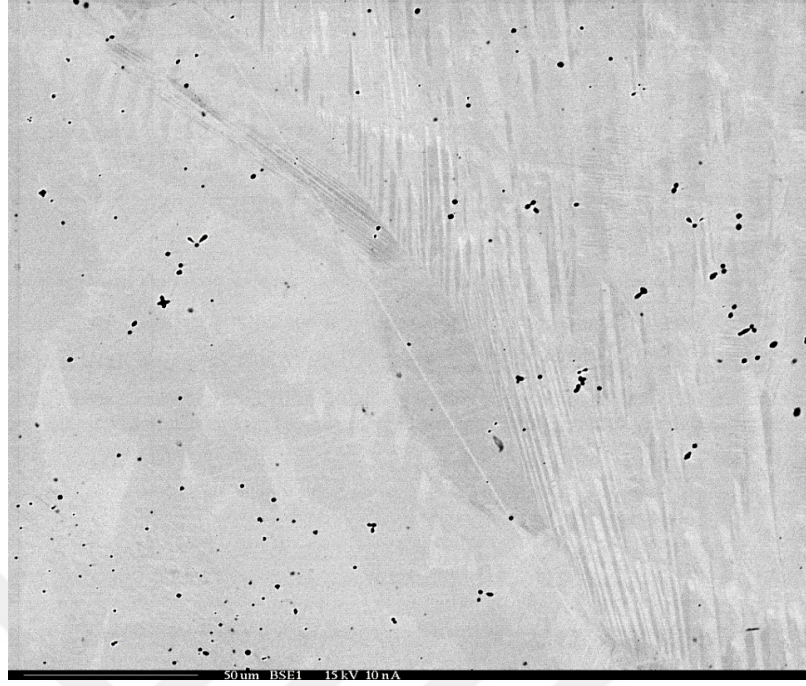
4.1 Yapısal Özellikler

4.1.1 Hacimsel örneklerin yapısal özellikleri

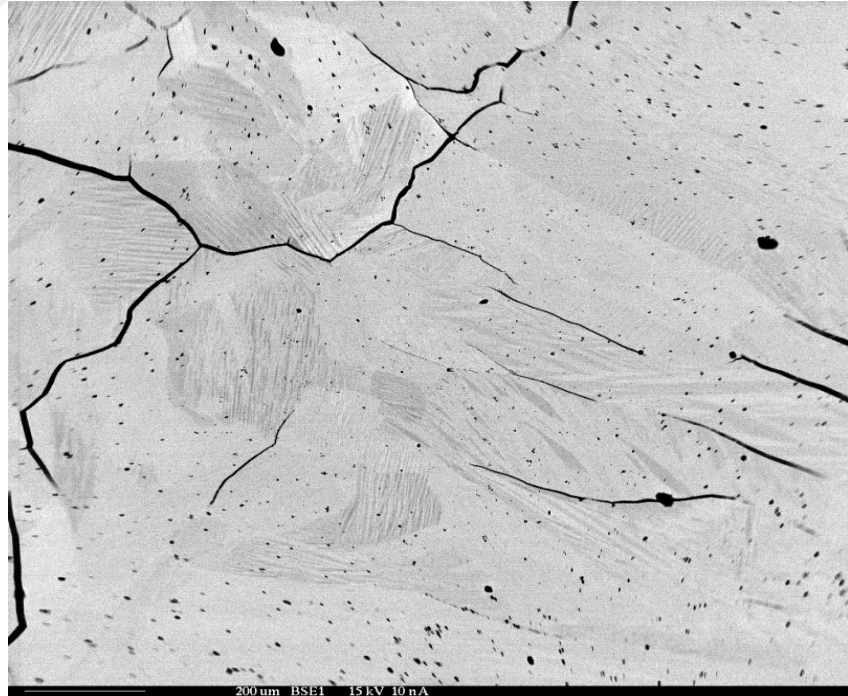
NiCoMnSn ailesindeki alaşımlardan $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ ve $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ ark ergitme yöntemi ile elde edilmiştir. Bu kompozisyonun seçilmesinin nedeni giriş kısmında anlatılmıştır. Elde edilen örneklerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. Örnek ark ergitme fırınından çıkartıldıktan sonra istenilen kompozisyonun oluşup oluşmadığının tespiti için Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri çekilerek, bu çekilen görüntülerin EDX görüntülerine bakılmıştır. Bu görüntüler şekil 4.1 – 4.4’de görülmektedir.



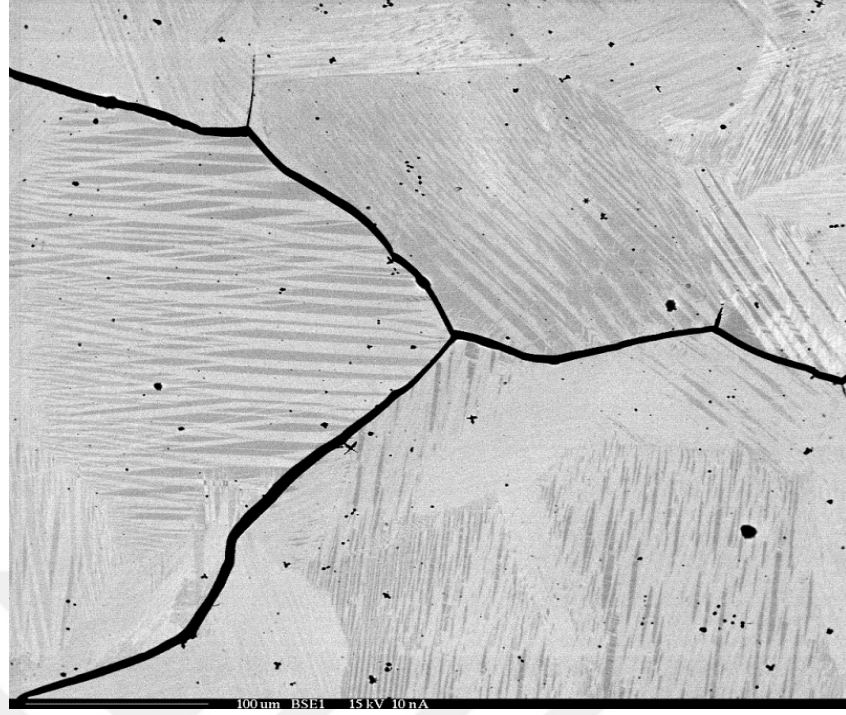
Şekil 4.1 Numunelerin SEM görüntüsü



Şekil 4.2 Numunelerin SEM görüntüsü



Şekil 4.3 Numunelerin SEM görüntüsü



Şekil 4.4 Numunelerin SEM görüntüsü

Şekiller üzerinde oda sıcaklığında yapılan SEM görüntülerinde açık olarak martensit ikizlenmeler görülmektedir. Bu da istenilen kompozisyonların nerede ise yakalandığının habercisidir.

Çizelge 4.1 Ni₄₅Co₅Mn₃₉Sn₁₁ örneğinin EDX kompozisyon analizi

Element		Yüzde Ağırlığı(%)	Bulunması gereken yüzde Miktarı(%)
Nikel	1.nokta	46,85	45
	2.nokta	46,82	
	3.nokta	46,90	
	Ort.	46,86	
Kobalt	1.nokta	2,95	5
	2.nokta	2,90	
	3.nokta	2,89	
	Ort.	2,91	
Mangan	1.nokta	38,09	39
	2.nokta	38,29	
	3.nokta	38,14	
	Ort.	38,17	
Kalay	1.nokta	12,11	11
	2.nokta	11,99	
	3.nokta	12,07	
	Ort.	12,06	
Toplam		99,99	100

Çizelge 4.2 Ni₄₅Co₄Mn₄₀Sn₁₀ örneğinin EDX kompozisyon analizi

Element		Yüzde Ağırlığı(%)	Bulunması gereken yüzde Miktarı(%)
Nikel	1.nokta	44,45	45
	2.nokta	44,75	
	3.nokta	44,60	
	Ort.	44,60	
Kobalt		4,05	4
		4,11	
		4,15	
	Ort.	4,10	
Mangan		40,53	40
		40,32	
		40,37	
	Ort.	40,41	
Kalay		10,97	10
		10,83	
		10,88	
	Ort.	10,89	
Toplam		100	100

4.2 Isısal Özellikleri

Ni₄₅Co₅Mn₃₉Sn₁₁ ve Ni₄₅Co₄Mn₄₀Sn₁₀ örneklerinin ısısal analiz sonucu elde edilen sonuçlar sırasıyla şekil 4.5 ve 4. 6'da verilmiştir. Bu DSC ölçümlerine göre alaşımların ısıtma ve soğutma yönündeki faz geçiş sıcaklıkları saptanmıştır. Isıtma yönündeki eğri üzerinde austenite fazdan martensite faza geçiş olmuştur. Yani hegzagonal fazdan ortorombik faza geçiş olmuştur. Martensitik dönüşümün başladığı ve bittiği noktalar M_s

ve M_f ile austenite dönüşümün başladığı ve bittiği noktalar A_s ve A_f ile gösterilmiştir. Burada geçiş sıcaklıkları ikili tanjant yöntemi (double tangent method) ile bulunmuştur. Elde edilen geçiş sıcaklıkları çizelge 4.3’de gösterilmiştir. Martensit yapıdan austenit yapıya geçiş T^{M-A} sıcaklığı ısıtma yönündeki pik sıcaklık olarak kabul edilmiş ve 386 K olarak belirlenmiştir. Tersine geçiş sıcaklığı ise T^{A-M} 375 K olarak belirlenmiştir. İki tepe noktasının arasındaki fark, 11 K, bize bu malzemenin ısısal histerisisini (ΔT_{hys}) vermektedir. ΔT_{hys} diğer bir şekilde $\Delta T_{hys} = [(A_f + A_s) - (M_s + M_f)]/2$ olarak tanımlanabilir. İkisi yaklaşık aynı sonucu verecektir. Bu faz geçişi sırasında malzemenin sahip olduğu gizil ısı miktarı (latent heat) 45.2 J/kg K olarak belirlenmiştir. Bu ısı aslında malzemenin sahip olduğu transformasyon enerjisi veya yapısal geçişin sahip olduğu potansiyel olarak da tanımlanabilir. Yani malzemenin kalorik enerji limiti 45.2 J/kg K’dir.

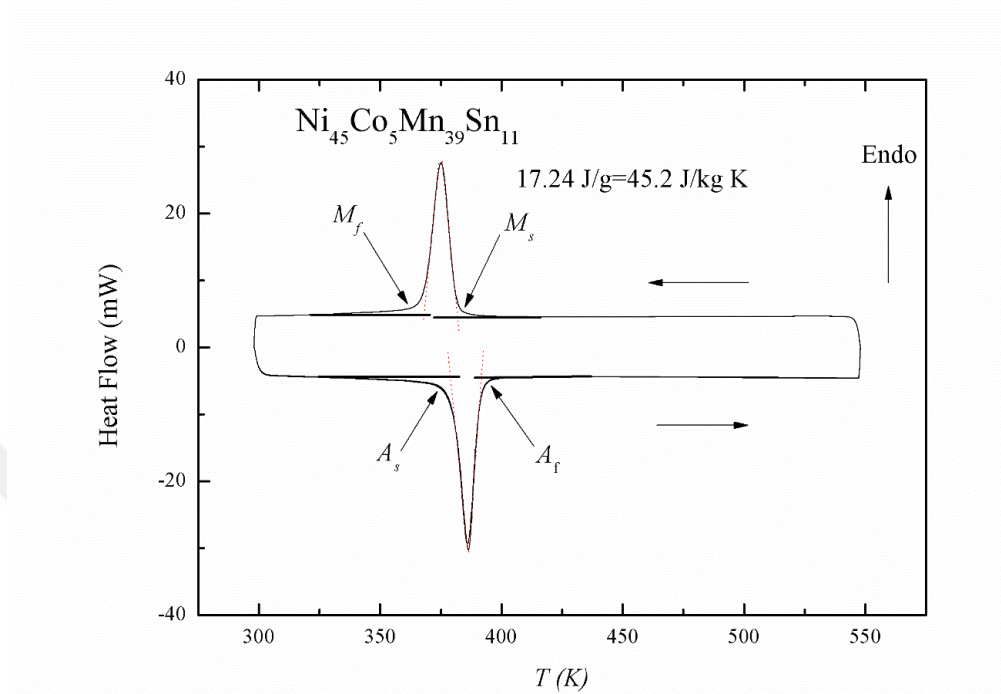
Martensit geçişin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasındaki fark genel olarak transformasyon (dönüşüm) aralığı olarak bilinir ve $\Delta T_{elas} = [(A_f - A_s) + (M_s - M_f)]/2$ olarak tanımlanmıştır. Transformasyon (dönüşüm) aralığı, mikroyapısal olarak depolanan elastik enerji ile kontrol edilir ve bu nedenle dönüşüm aralığı, "elas" alt simgesi ile gösterilir. Bu transformasyonun (dönüşümün) tamamlanması için gerekli olan sıcaklık aralığı ise $\Delta T_{comp} = \Delta T_{elas} + \Delta T_{hys}$ olarak tanımlanmıştır. Bu durumda $\Delta T_{comp} = A_f - M_f$ haline dönüşür.

Çizelge 4.3 Numunelerin geçiş sıcaklıkları

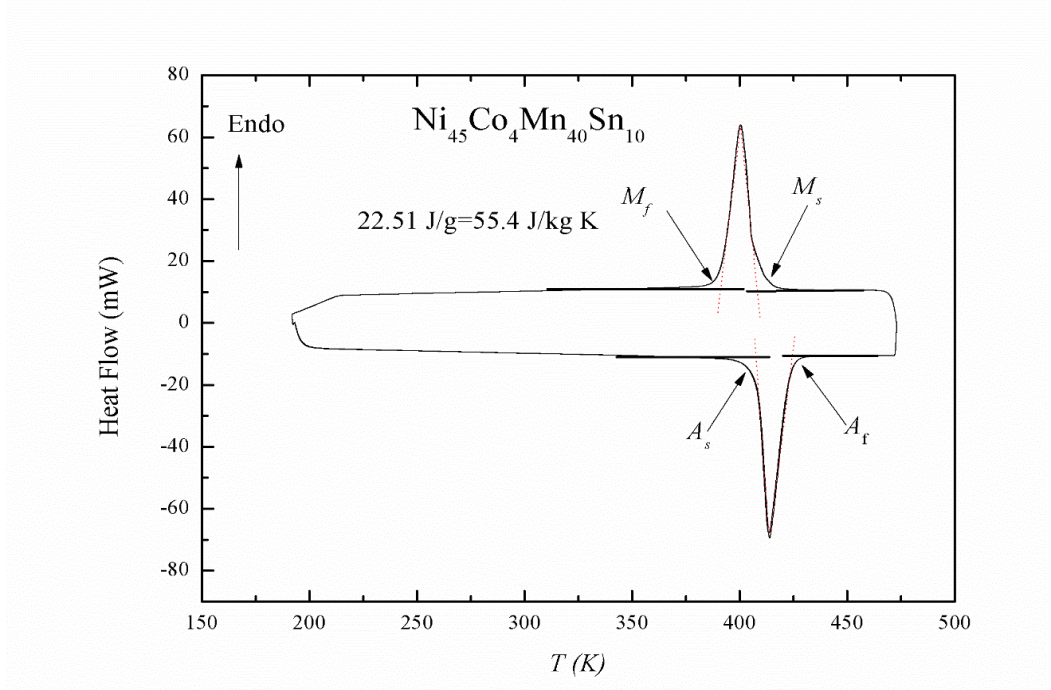
Malzeme	A_f (K)	A_s (K)	M_f (K)	M_s (K)	T^{M-A} (K)	T^{A-M} (K)	ΔT_{hys} (K)	ΔT_{elas} (K)	ΔT_{comp} (K)	$S_{yapısal}$ (J/kg K)
$Ni_{45}Co_5Mn_{39}Sn_{11}$	392	379	368	382	375	386	11	13,5	24,5	45.2
$Ni_{45}Co_4Mn_{40}Sn_{10}$	425	407	392	408	414	400	14	17	31	55.4

Şekil 4.6’ya bakıldığında ise, şekil 4.5’e göre geçiş sıcaklıkları artmıştır. Martensit yapıdan austenit yapıya geçiş T^{M-A} 414 K olarak belirlenmiştir. Tersine geçiş sıcaklığı

ise T^{A-M} 400 K olarak belirlenmiştir. Bu faz geçişi sırasında malzemenin sahip olduğu gizil ısı miktarı (latent heat) 55,4 J/kg K olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının DSC ölçüm grafiği



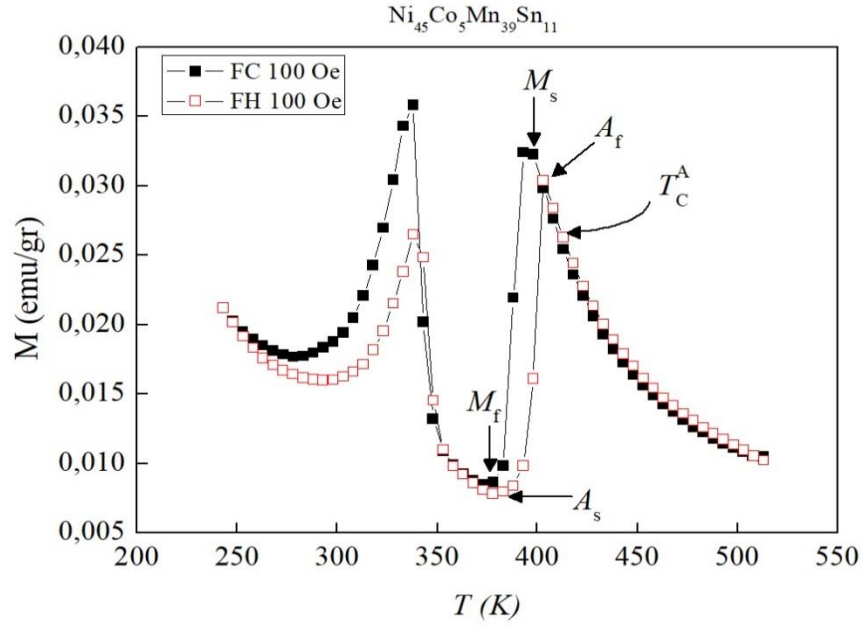
Şekil 4.6 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının DSC grafiği

4.3 Manyetik Özellikler

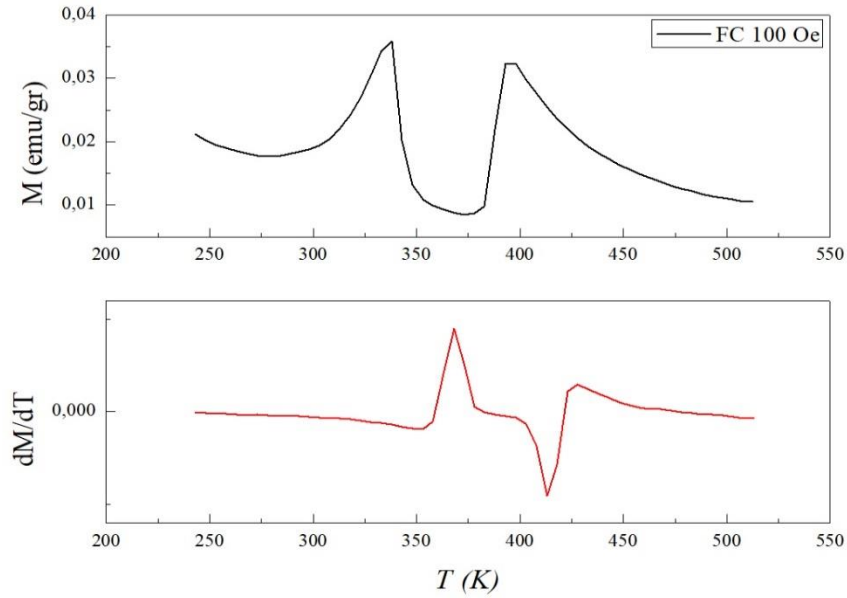
NiMnX alaşımları, X = In, Sn ve Sb, zayıf olarak ferromanyetik martensit fazdan orta derecede ferromanyetik östenit fazına martensitik geçiş gösteren bulunmaktadır. Co girmesi ile bu yapılarda Ms geçiş sıcaklıkları azalırken Curie sıcaklığının arttığı gözlenmiştir. Sn oranı artıkça, martensite geçiş sıcaklıklarının azaldığı bilinmektedir (Aydogdu 2016). Daha önceki yapılan çalışmalara göre $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ (Srivastava vd. 2010) kompozisyonu düşük histerisis ve yüksek mıknatıslanma değişimi ile manyetokalorik özellikleri ile ideal bir örnektir. Fakat bu sistemin martensite geçiş sıcaklığı yaklaşık 400 K'de dir. Co ve Sn katkılarını gözönünde tutarak, Co azaltılması veya Sn artırılması ile bu geçiş sıcaklıklarının oda sıcaklığı yakınlarına getirileceği ön görülmüştür. Bu nedenle bu tez çalışmasında $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ ve $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ kompozisyonları çalışılmıştır.

$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının manyetik özelliklerini anlayabilmek için VSM ile incelenmiştir. Şekil 4.7'de sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ($M(T)$) ölçümleri alan soğutmalı (FC) ve alan ısıtmalı (FH) olarak 100 Oe manyetik alan altında 250 K – 525 K sıcaklık aralığında incelenmiştir. Bu elden edilen eğrinin dM/dT eğrisinin en küçük olduğu noktala alınarak Curie sıcaklığı bulunmuştur. Şekil 4.8'de 100 Oe alan soğutmalı (FC) eğrisi ile bunun sıcaklığa göre türevinin sıcaklık ile değişimi görülmektedir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi mıknatıslanma, soğutma sırasında 395 K'de ani bir düşüş ve 385 K'de ısıtma sırasında ani bir artış göstermektedir. Bu iki değişim sırasıyla martensitik ve ters dönüşümlere karşılık gelmektedir. Bu, DSC ölçümleri tarafından gözlemlenen transformasyon davranışı ile iyi bir uyum içindedir. Bu malzemenin Curie sıcaklığı ise dM/dT 'nin en küçük olduğunu ve bu sıcaklığın A_f 'den büyük olması şartı ile şekil 4.8'den 412 K olarak bulunmuştur. Şekil 4.9'da ise aynı malzemenin 1.8 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa değişimi gözlenmektedir. Bu ölçüm sonuçlarına göre manyetik alan ile sıcaklıkların düşük sıcaklıklara doğru azalmadığını gözlemledik. Bunun ölçüm sisteminden kaynaklı olabileceğini düşünerek yurtdışında tekrar ölçümler yaptık. Şekil 4.10'da 100 Oe ile yapılan 10 K – 400 K altında yeni ölçümü göstermektedir. Bu yeni ölçüm sistemi 400 K

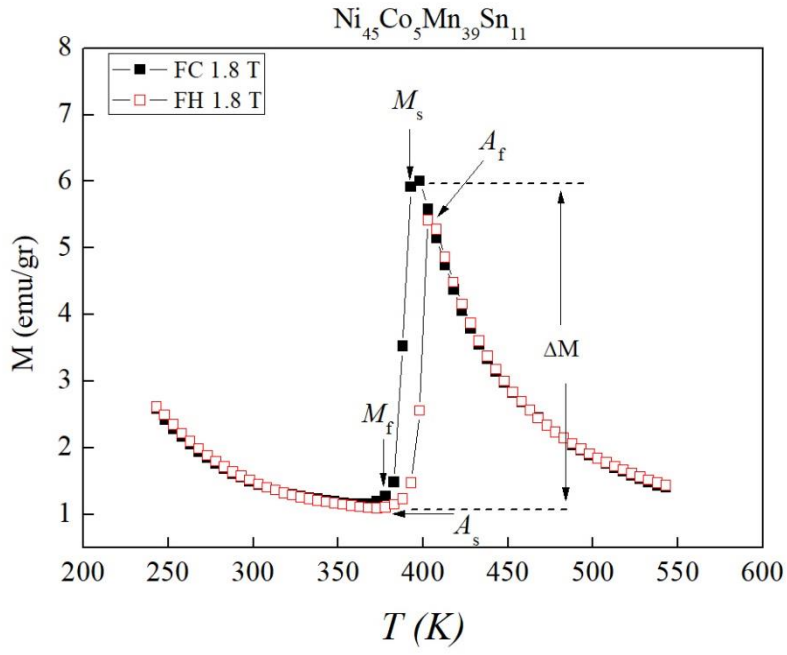
üstünde ölçüm yapamadığı için daha üst sıcaklık bölgesinde bulunan Curie sıcaklığı geçişi gözlemleyemedik.



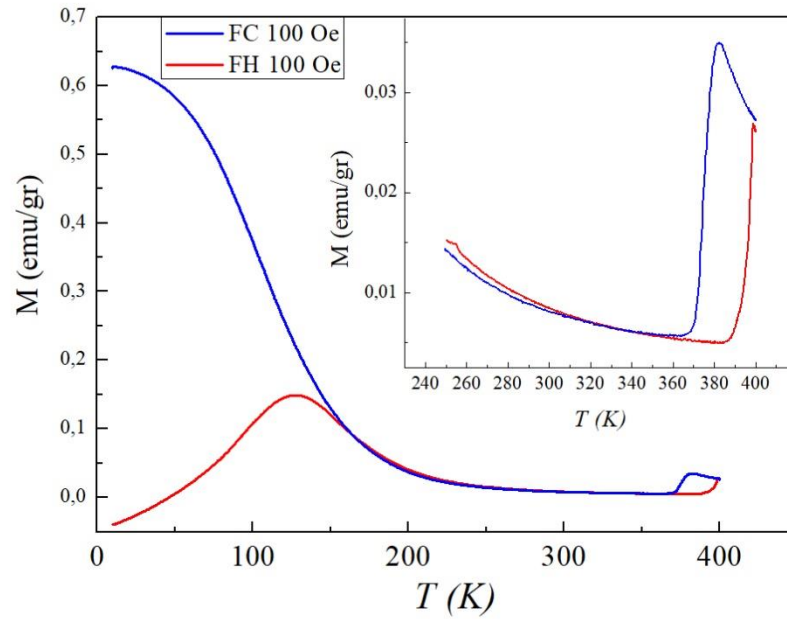
Şekil 4.7 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 4.8 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 100 Oe manyetik alan altında $M(T)$ (FC) ve dM/dT



Şekil 4.9 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 1.8 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği

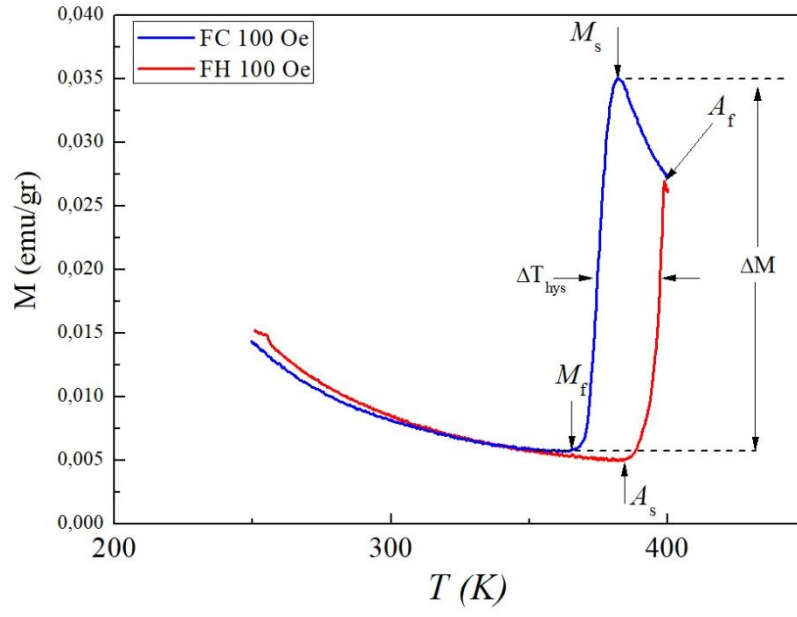


Şekil 4.10 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği

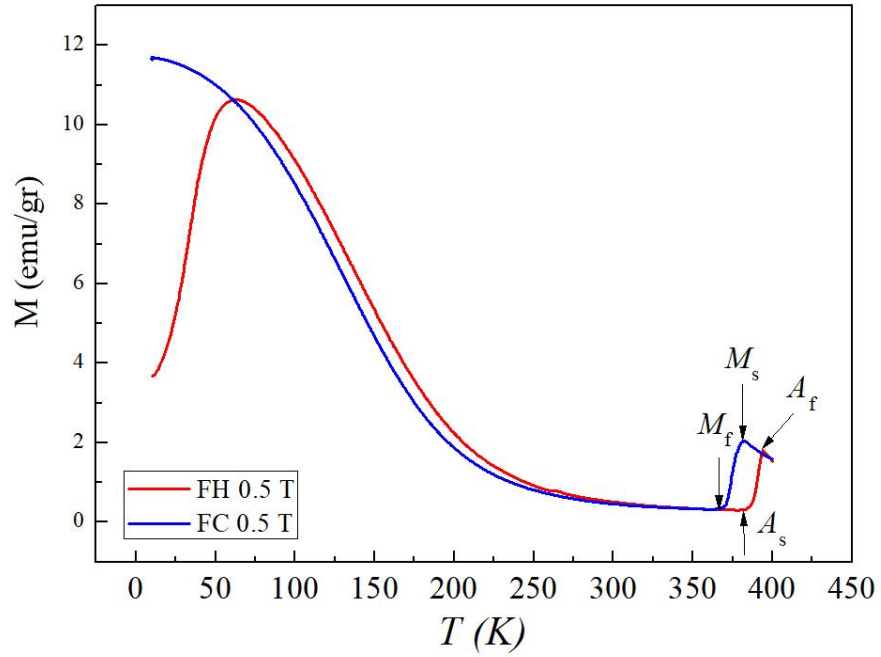
Şekil 4.10 ve 4.11’de $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 100 Oe altındaki sıcaklık – manyetizasyon grafiğine baktığımızda 0 – 120 K arasında alaşım ısıtılırken mıknatıslanma değeri artmış ve 0.15 noktasında pik değerine ulaşmıştır. Sonrasında 120 K’ den 400 K’e kadar malzeme ısıtmaya devam edildiğinde mıknatıslanma değeri en fazla 0.035 değerine ulaşabilmiştir.

Aynı malzemenin soğutulması durumundaki mıknatıslanmasına baktığımızda ise 0 T’ da mıknatıslanma 0.6 K’nin üstündeyken 120 K’ e gelindiğinde 0.15’e düşmüştür. 400 K’ e gelindiğinde ise ısıtma çizgisinde de okunan 0.15 noktasına ulaşmıştır. 360-390 K arasındaki histerisis bölgesini görüyoruz. Şekil 4.12 ve 4.13 ‘de 0.5 T altındaki geçiş sıcaklıkları görülmektedir. Şekil 4.14 ve 4.15’ de ise 1 T altındaki geçiş sıcaklıkları ve histerisis gözlenmektedir. Şekil 4.16 ve 4.17’de 3 T, şekil 4.18 ve 4.19’ da 5T, şekil 4.20 ve 4.21’de ise 7T altındaki geçiş sıcaklıkları gözlenmektedir.

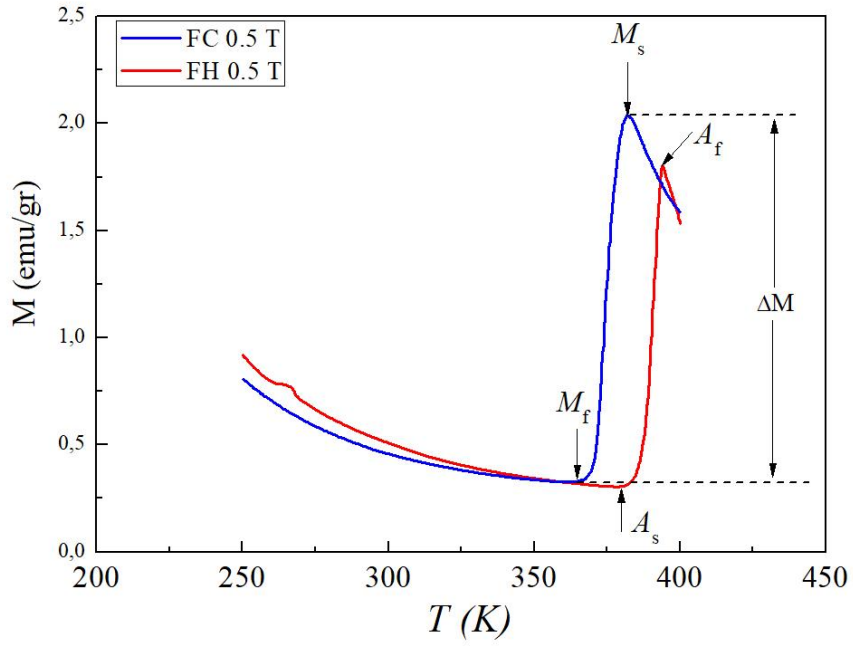
NiCoMnSn ailesindeki alaşımlara manyetik alan artırıldıkça geçişin sıcaklıklarının daha düşük sıcaklıklara doğru kaydığı bilinen bir olgudur. Bu durumu gözlemlemek için değişik manyetik alanlar altında alan soğutma ve ısıtmalı olarak manyetizmanın sıcaklığa bağlı değişimini inceledik. Elde edilen sıcaklık değerleri çizelge 4.1 ‘de gösterilmiştir.



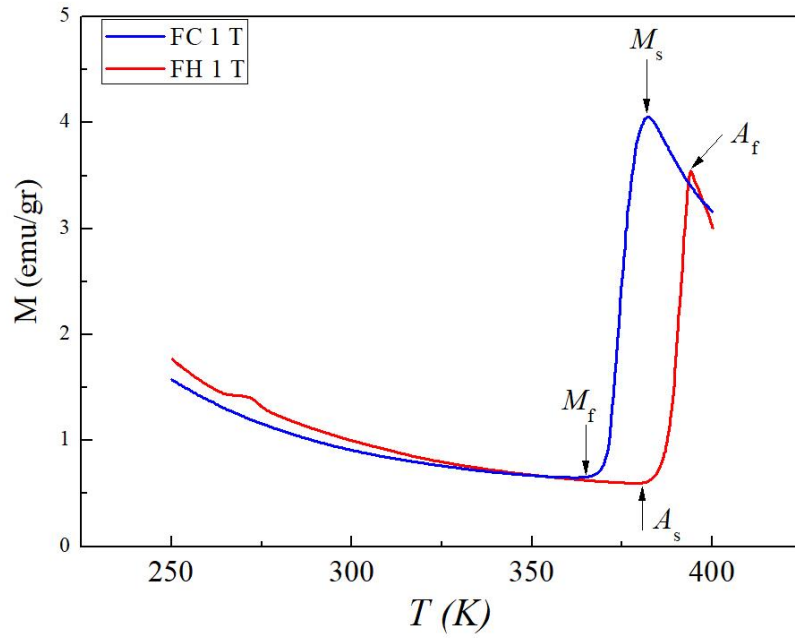
Şekil 4.11 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 100 Oe manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği



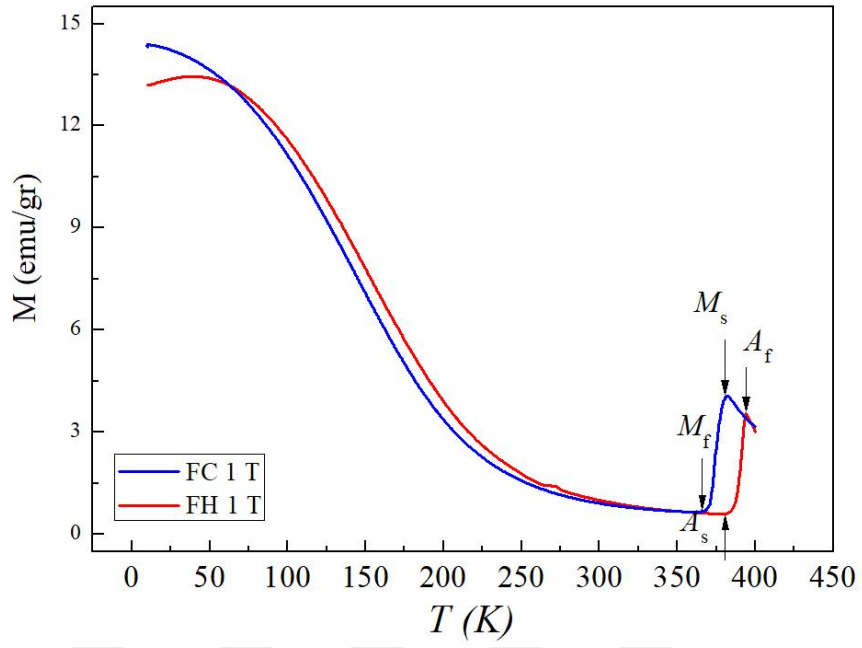
Şekil 4.12 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 0.5 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği



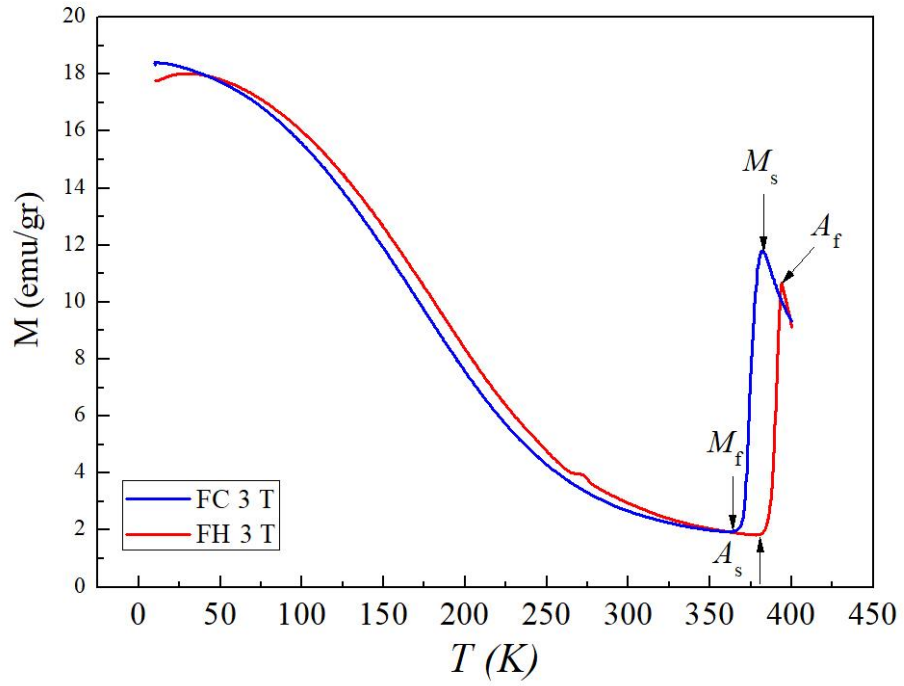
Şekil 4.13 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 0.5 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği



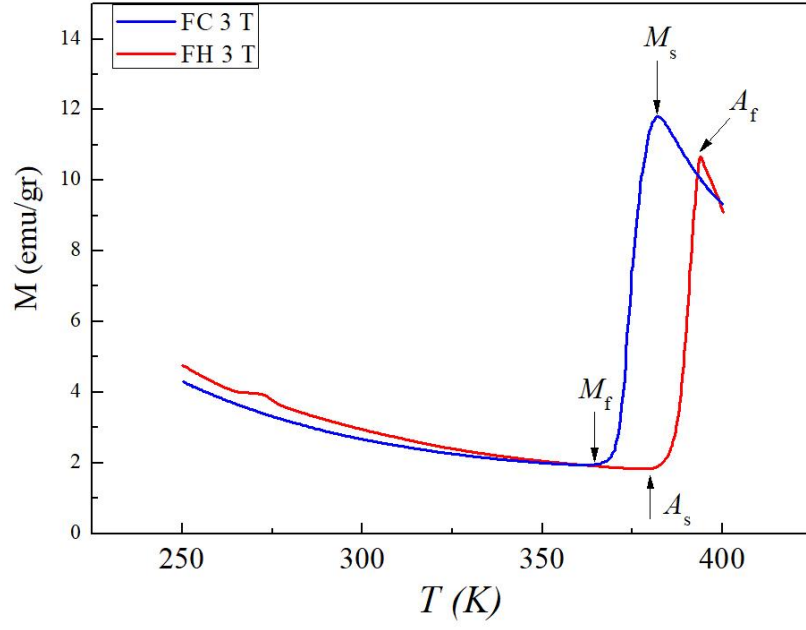
Şekil 4.14 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının geçiş sıcaklıkları 1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği



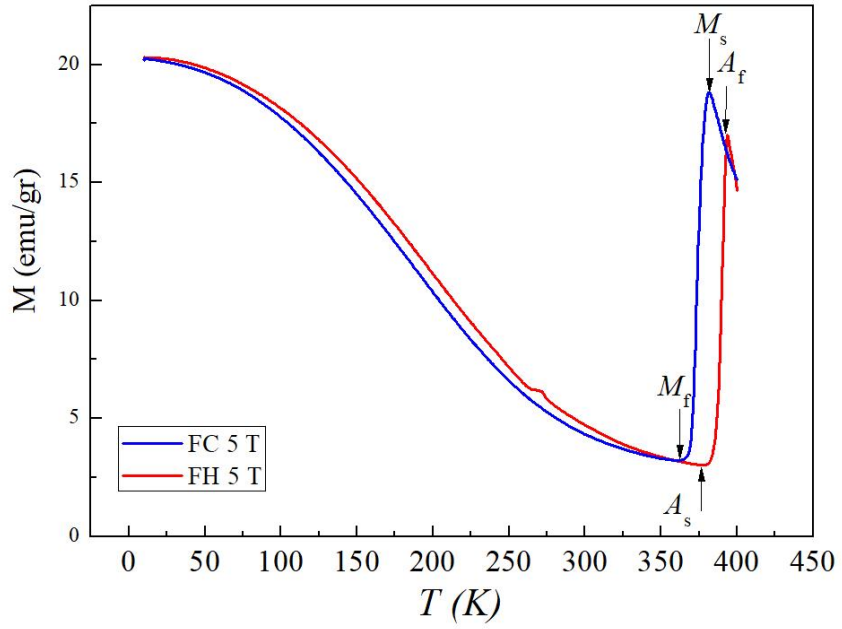
Şekil 4.15 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının geçiş sıcaklıkları 1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği



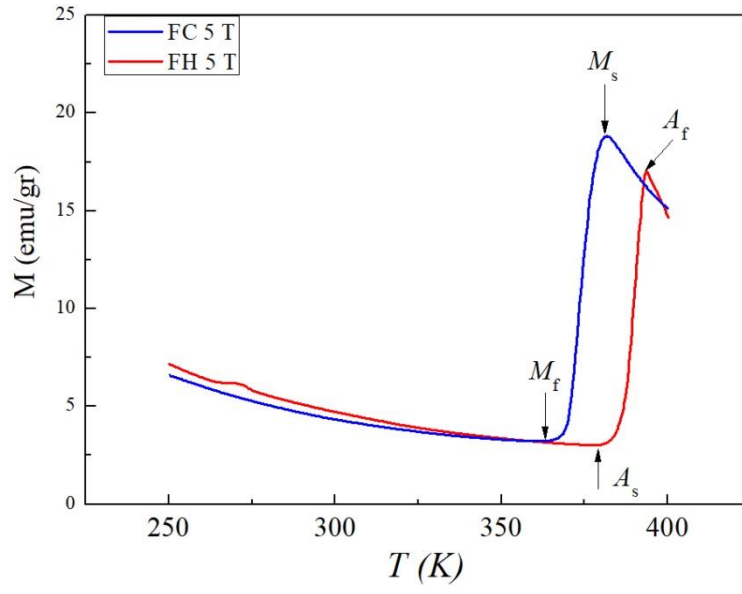
Şekil 4.16 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının geçiş sıcaklıkları 3 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği



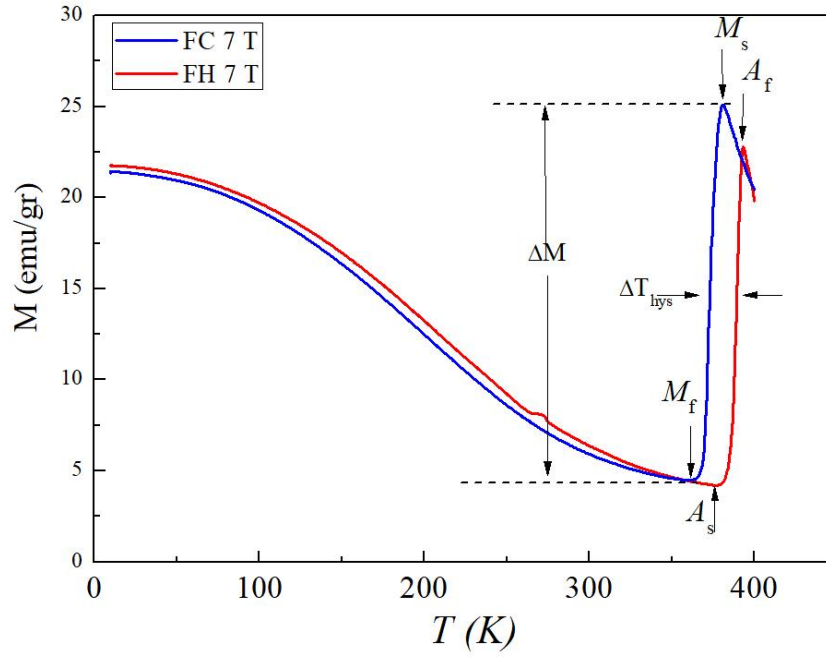
Şekil 4.17 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının geçiş sıcaklıkları 3 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği



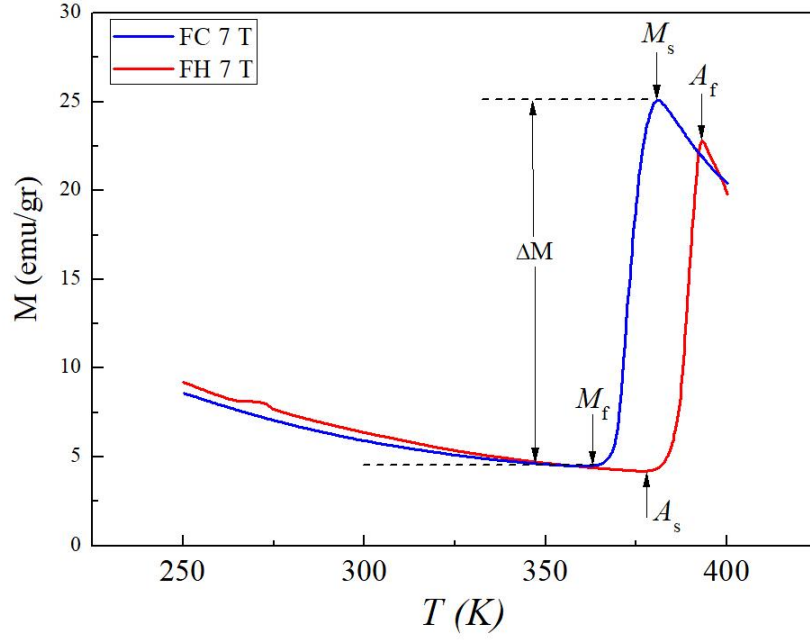
Şekil 4.18 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 5T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 4.19 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 5T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 4.20 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 7T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği



4.21 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının 7 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişim grafiği

Çizelge 4.4 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alaşımının farklı manyetik alan altında martensitik geçiş sıcaklıklarının değerleri

	M_s	M_f	A_s	A_f
100 Oe	382.5	365.4	384.4	399.0
5000 Oe	382.1	364.7	382.1	394.3
1 T (10^4 Oe)	381.8	364.5	380.5	393.6
3 T	381.6	364.4	379.7	393.8
5 T	381.5	362.3	376.7	393.5
7 T	380.7	361.5	376.5	393.2

Çizelge 4.1'e göre düzenli değişimin tek olduğu sıcaklık M_f sıcaklığıdır. Bizde bundan sonraki değerlendirmelerimizi M_f kullanarak yaptık.

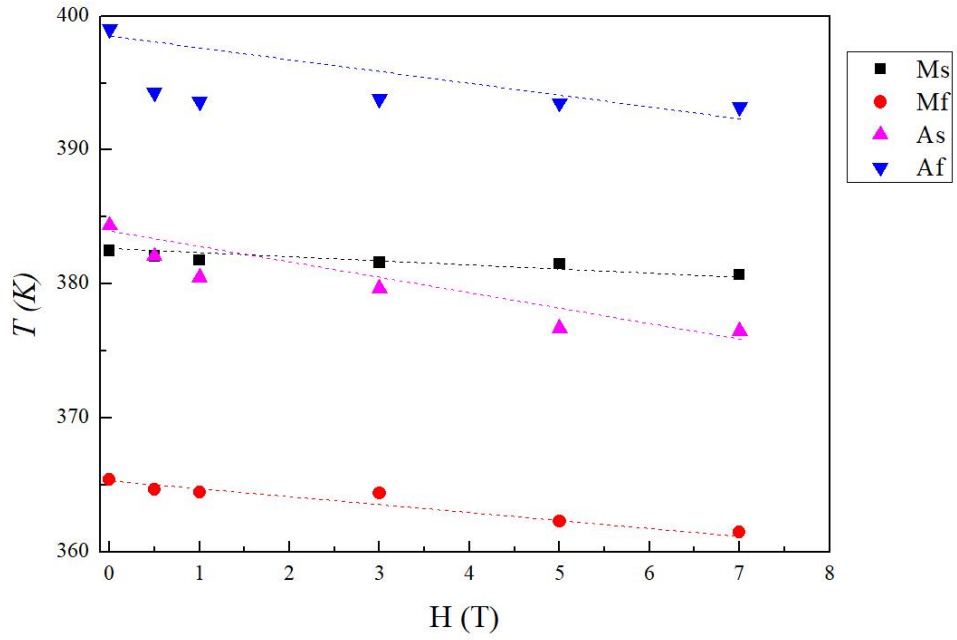
Birinci dereceden faz geçişlerinde Clausius Clapeyron eşitliği uygulanmaktadır.

Maxwell bağıntısının türevi yerine, aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır.

$$\frac{dH}{dT} = - \frac{\Delta S}{\Delta M} \quad (4.1)$$

ΔM ve ΔS , iki faz arasındaki mıknatıslanma ve entropi değerlerinin değişimidir, sırasıyla dH/dT , manyetik alanla beraber geçiş sıcaklığı olan T_{As} de ki değişim miktarıdır. Clausius-Clapeyron eşitliği, manyetik alan değişimi altında malzemenin sıcaklığının ne kadar değiştiğini veya malzemenin entropi değişiminin mıknatıslanmayı ne kadar değiştirdiğini bize vermektedir.

Burada DSC ölçümünden aldığımız sonuca göre entropi değişim 45.2 J/kg K idi. Şekil 4.21'dan $\Delta M=20.9$ emu/gr ise, Clausius Clapeyron eşitliğini kullanırsak elde edilebilecek sıcaklık değişim değeri 3.3 K bulunur. Bu denklemi tersten kullanırsak yani tablodan bulacağımız dH/dT_{As} değerinde entropi değişimine gidersek, $dH / dT_{As} = 7-0/384.4-376,1= 1.13$ bulunur. Buradan ΔS 23.6 J/kg K bulunur. Bu ise bize şunu söylemektedir, bu malzemeden elde edilebilecek teorik entropi değişimi 45.2 J/kg K iken uyguladığımız 7 T manyetik alan ile sadece 23.6 J/kg K' lik entropi değişimi elde edebiliyoruz.



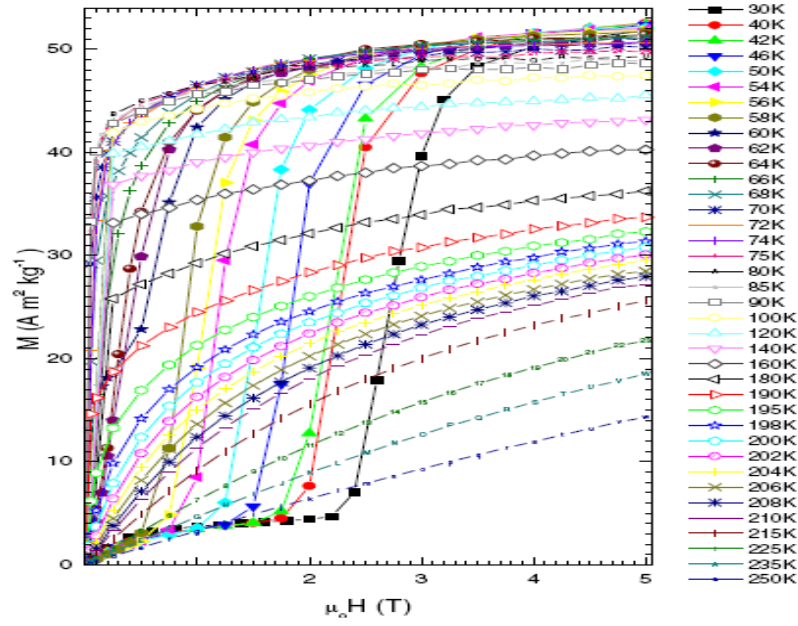
Şekil 4.22 Değişen sıcaklık ve manyetik alana bağlı olarak değişen geçiş sıcaklıkları

Literatürde genel olarak manyetokalorik değer manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümlerinden yararlanarak yapılır. Bu hesaplama Maxwell denklemi kullanılarak yapılmaktadır. Bu hesaplamanın dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümlerinden hesaplanabilmesi için, Maxwell denkleminde kullanılan integrali toplam haline dönüştürerek yapılır.

$$\Delta S_M(T) = \frac{\Delta H}{\Delta T} (\Delta M_1 + 2 \sum_{i=2}^{n-1} \Delta M_i + \Delta M_n) \quad (4.2)$$

Bu işlem, T_x ve T_{x+1} sıcaklıklarında alınan mıknatıslanma ölçümlerinden yararlanılarak hesaplanabilmektedir. Fakat son yıllarda bu şekilde hesaplama ile olabileceğinden çok daha büyük veriler rapor edildi. Örneğin, büyük bir deneysel uyumsuzluk Giguère ve arkadaşları, Maxwell yerine, mıknatıslanma eğrisi sürekli, türetilebilir bir fonksiyon olmadığından, Clausius-Clapeyron (CC) denkleminin birinci dereceden manyetik geçişler için MKE'yi hesaplamak için uygulanması gerektiğini iddia ettiler. Benzer şekilde Sun ayrıca CC eşitliğinin tümleşik Maxwell ilişkisinin özel bir örneği olduğunu

ve tamamlanmamış bir dönüşüm için entropi değişim değerini değerlendirmek için yetersiz olduğunu belirtti. Özellikle, Ni-Mn-Sn alaşımları için ters MCE yeniden arama konusundaki son gelişmeler, bu konuyu tekrar gündeme getirdi. Zou $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ 'de manyetik olarak homojen olmayan martensitik bir durum oluştuğunda Maxwell denklemi ile manyetik entropi değişimini değerinin olması gerekenden çok fazla tahmin edildiğini iddia etmiştir.

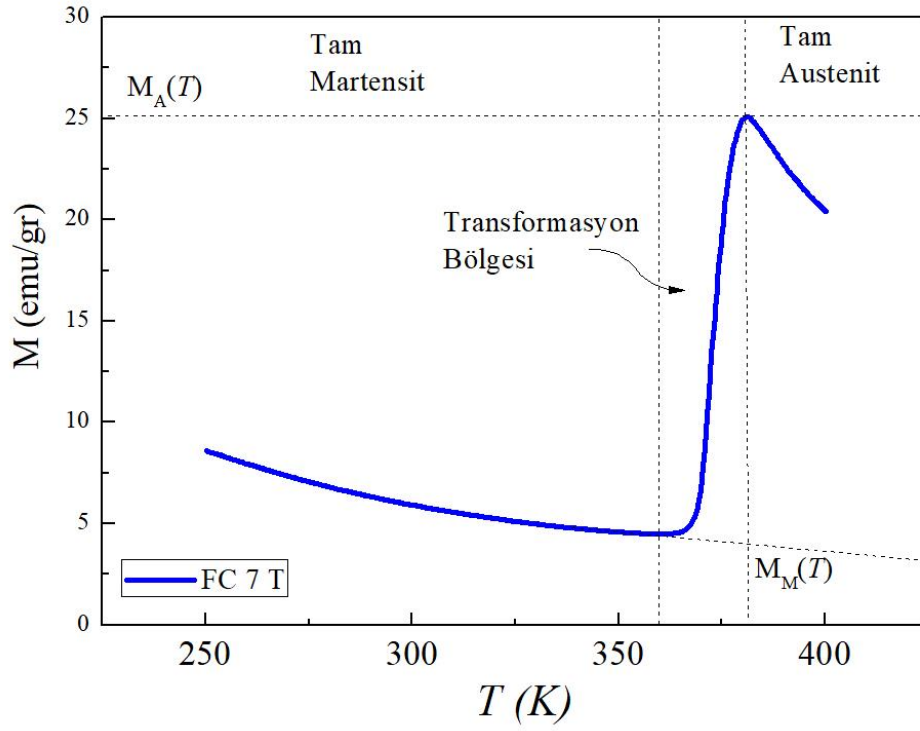


Şekil 4.23 Farklı sıcaklık değerleri için manyetizasyon grafiği

Bu nedenlerle biz bu çalışmada iki faz durumunda daha güvenilir sonuçlar veren, Clausius-Clapeyron temelli manyetik alan altındaki sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümlerini kullandık. Bu, toplam manyetizasyonun faz hacim fraksiyonu ile orantılı olduğu varsayımına dayanmaktadır. Faz fraksiyonu aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

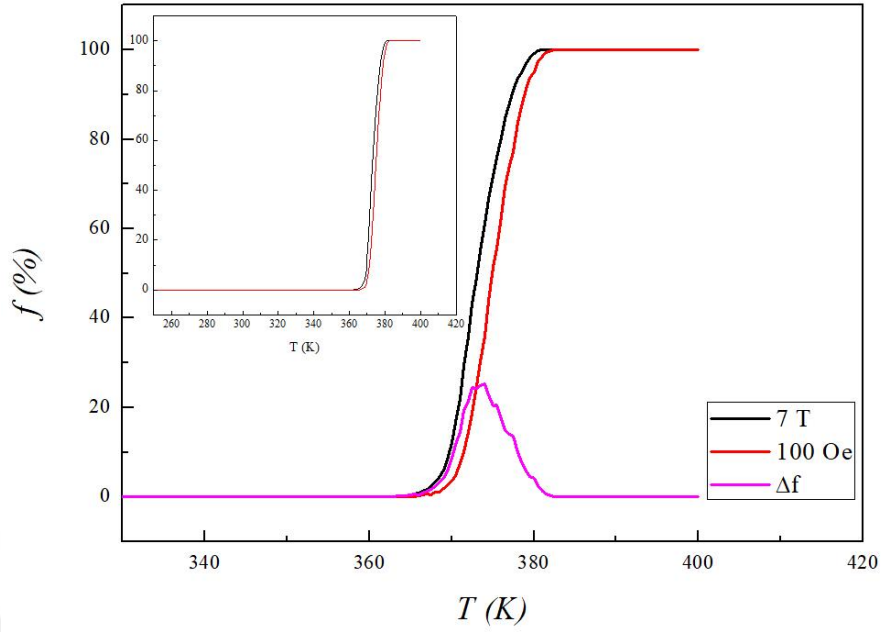
$$f(T) = \frac{M(T) - M_M(T)}{M_A(T) - M_M(T)} \quad (4.3)$$

$M_M(T)$ tam martensite olduğu zamanki minimum mıknatıslanma, $M_A(T)$ tam austenite olduğu zamanki maksimum mıknatıslanma değeri. Bunları nasıl elde ettiğimiz aşağıdaki şekil 4.24'de görülmektedir.



Şekil 4.24 7 T manyetik alan altında yapılan fraksiyon hesabı

Denklemine göre faz fraksiyonun sıcaklığa bağlı değişimi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Sonuç olarak manyetik alanın değişmesi faz fraksiyonunun değişimine sebep olmaktadır. Şekil 4.25’de $\Delta f(T, \Delta H)$ mor çizgi ile gösterilmiştir.

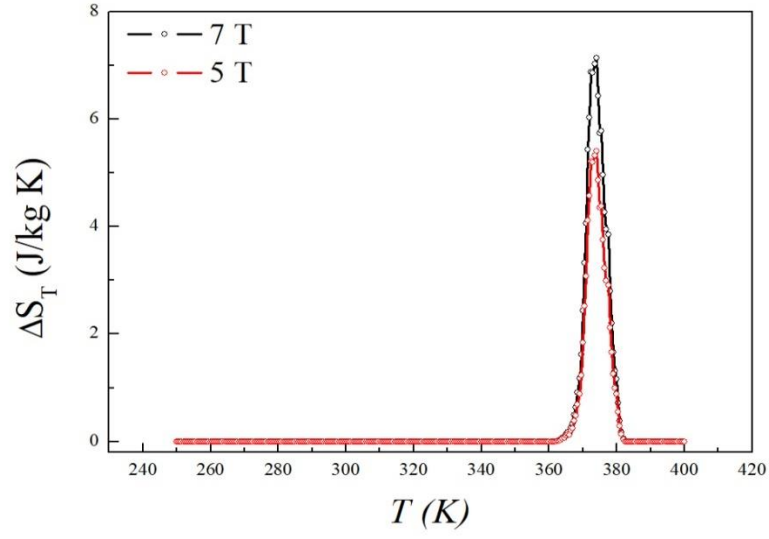


Şekil 4.25 100 Oe ve 7 T manyetik alan için yapılan fraksiyon hesabı

Toplam entropi değişimi geçiş boyunca CC denklemi yardımıyla niceliksel olarak tahmin edilebilir. Daha önceden 7 T manyetik alan uygulanması ile elde edilebilecek toplam entropi değişimi (ΔS_{tr}) 23.6 J/kg K olarak bulunmuştu. Δf (T , ΔH), manyetik alanın bir değişimi ile indüklenen faz dönüşüm tamamlanma yüzdesini doğrudan yansıttığı için, CC yöntemiyle, manyetik entropi değişimi yani manyetokalorik etki ΔS_T , aşağıdaki denklem ile elde edilir ;

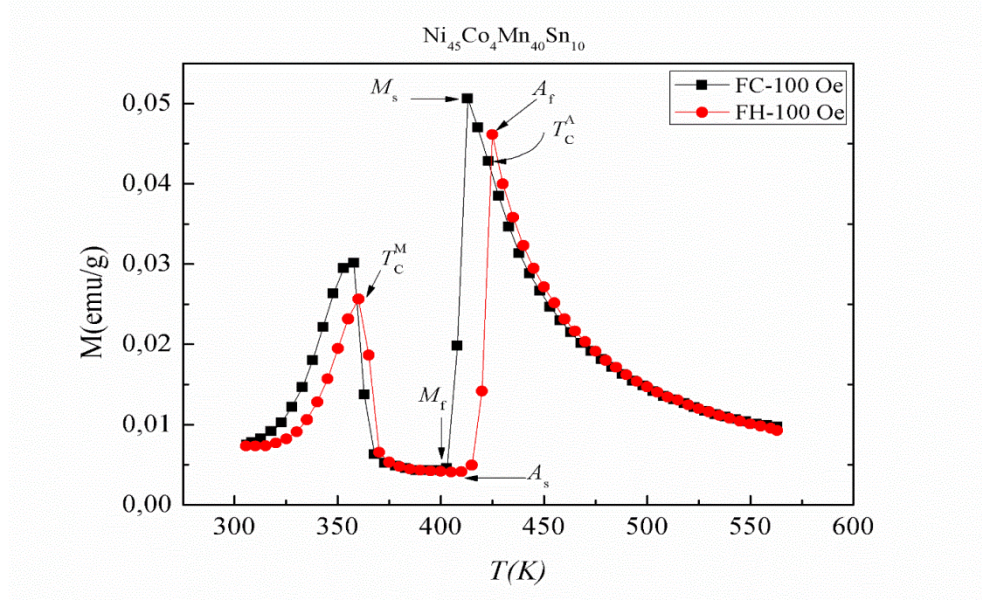
$$\Delta S_T \approx \Delta f \Delta S_{tr} = -\Delta f \Delta M \frac{dH}{dT} \quad (4.4)$$

4.4 denklemindeki ΔM , iki faz arasındaki manyetizasyon farkıdır. dT/dH ise manyetik alan ile denge sıcaklığının faz geçişinin değişim oranıdır. Bu denklem sonucunda elde edilen manyetokalorik etki değeri şekil 4.26'da gösterilmiştir.

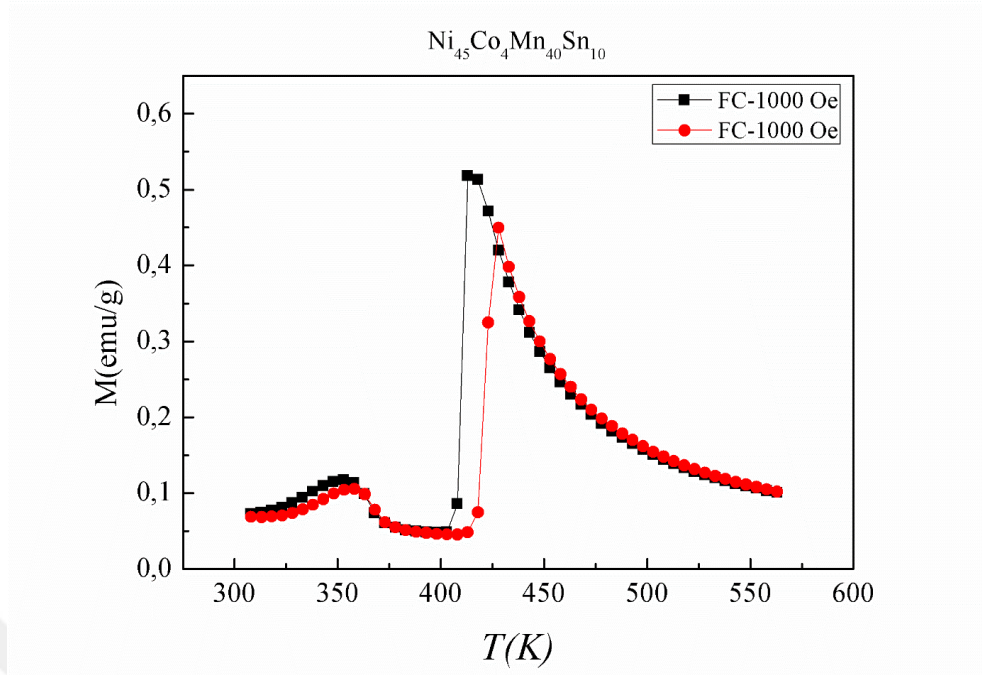


Şekil 4.26 7 T ve 5 T manyetik alan altındaki entropi değişimi

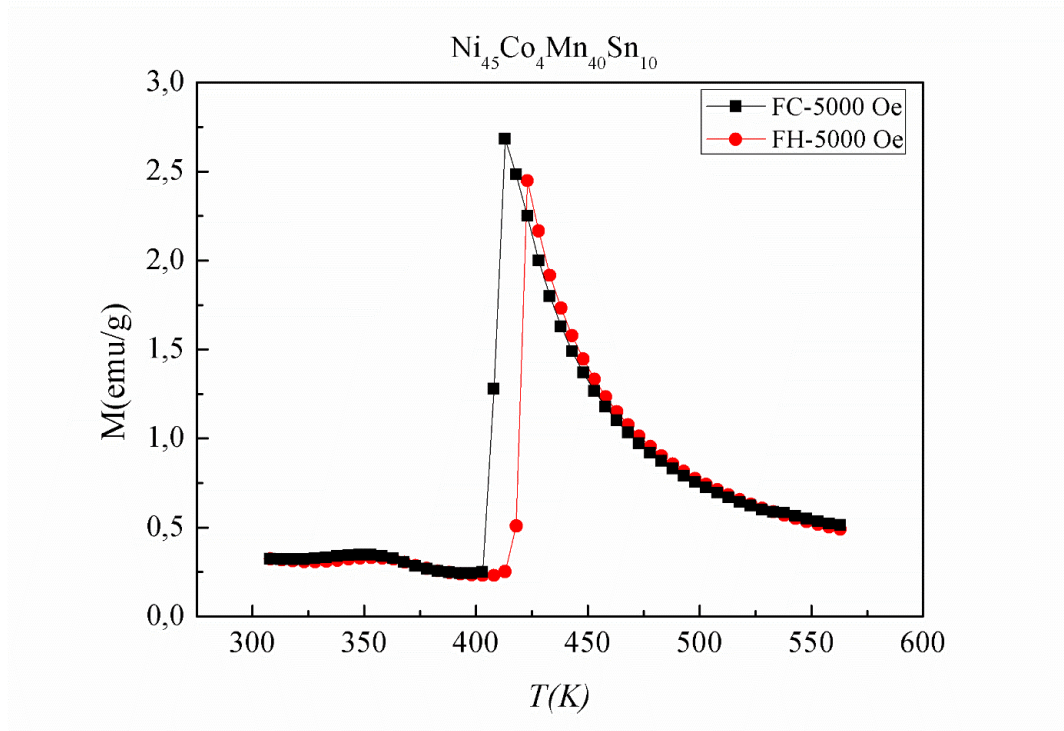
Benzer değerlendirmeyi $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ ile yapmak istedik fakat bu alaşımın geçiş sıcaklıkları 400 K üstünde olduğu için yukarıda kullandığımız deney sistemini kullanmadık. Bu nedenle açık sistem şeklinde olan bir VSM ile $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ ölçümlerini yaptık. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.



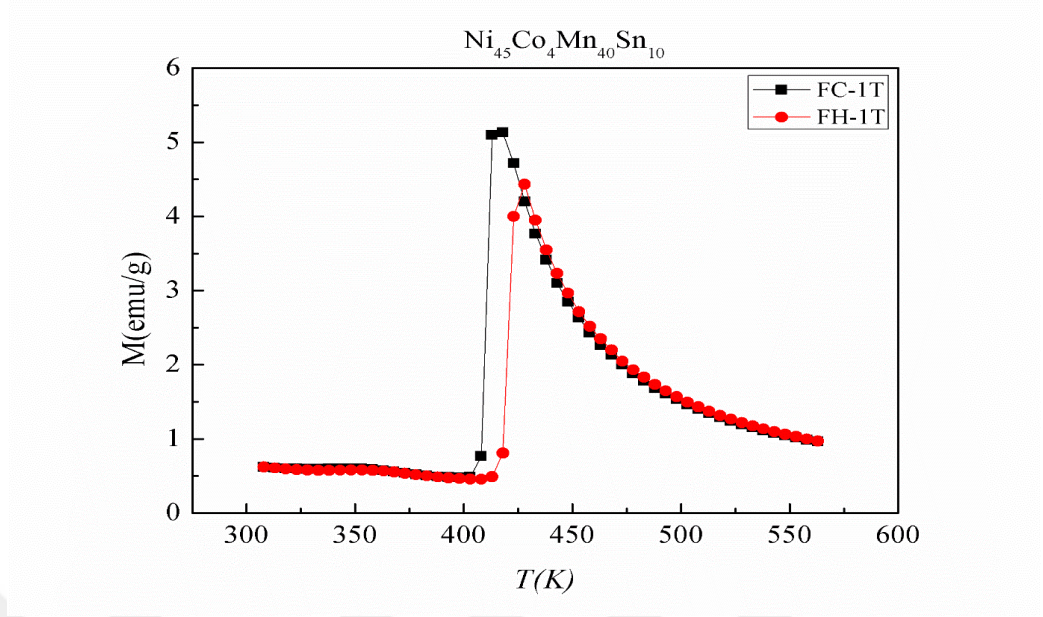
Şekil 4.27 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının geçiş sıcaklıkları 100 Oe manyetik alan altında sıcaklıkla değişen manyetizasyon grafiği



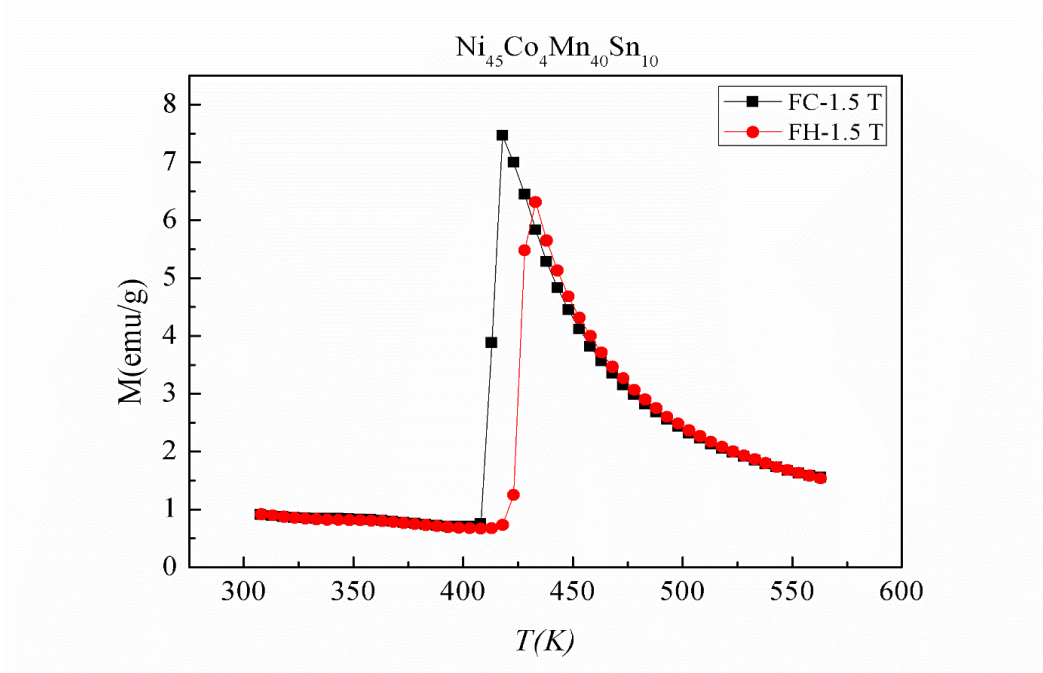
Şekil 4.28 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının 1000 Oe manyetik alan altında sıcaklıkla değişen manyetizasyon grafiği



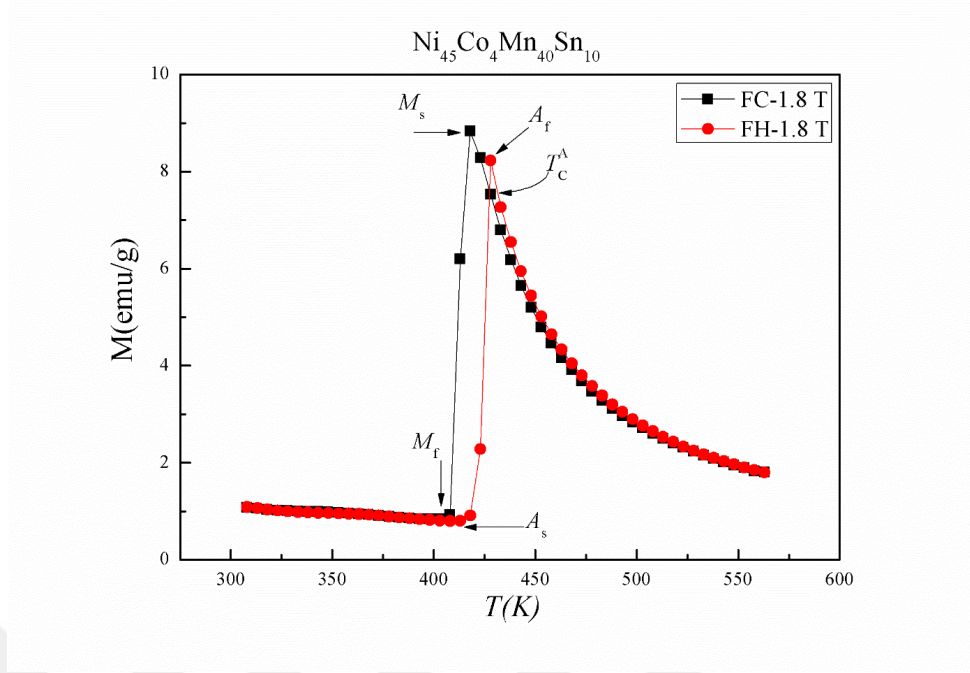
Şekil 4.29 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının 5000 Oe manyetik alan altında sıcaklıkla değişen manyetizasyon grafiği



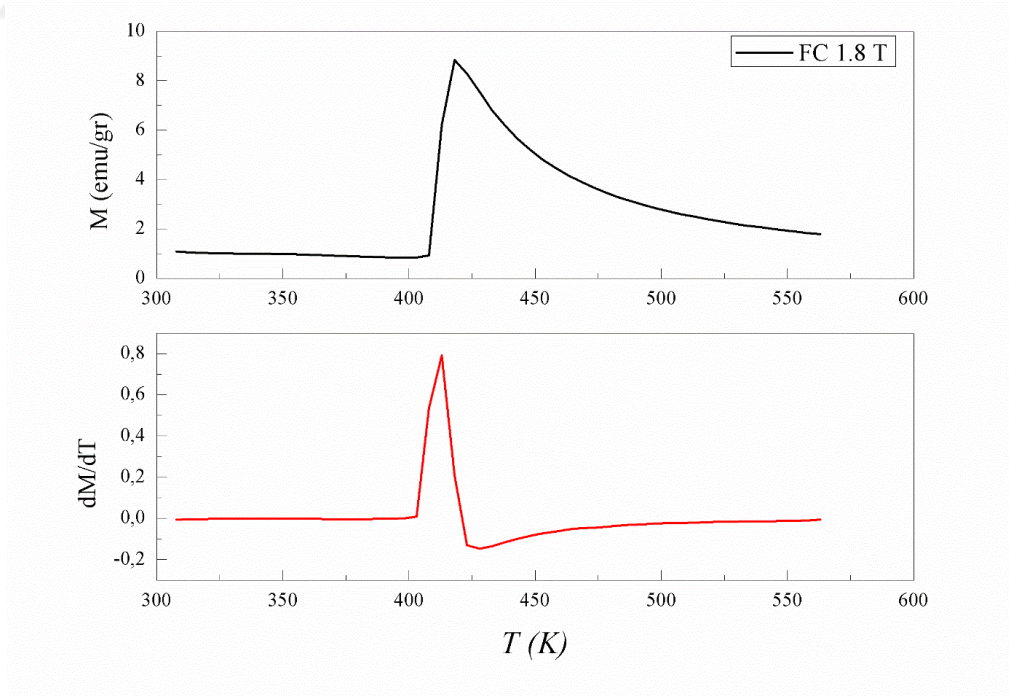
Şekil 4.30 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının 1 T manyetik alan altında sıcaklıkla değişen manyetizasyon grafiği



Şekil 4.31 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımının 1.5 T manyetik alan altında sıcaklıkla değişen manyetizasyon grafiği



Şekil 4.32 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımasının 1.8 T manyetik alan altında sıcaklıkla değişen manyetizasyon grafiği



Şekil 4.33 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alaşımasının 1.8 T' daki manyetizasyon grafiği

Çizelge 4.5 Ni₄₅Co₄Mn₄₀Sn₁₀alaşımının farklı manyetik alan altında martensitik geçiş sıcaklıklarının değerleri

	M _s	M _f	A _s	A _f
100 Oe	412	402	410	424
1000 Oe	414	402	409	427
5000 Oe	413	398	408	423
1 T (10 ⁴ Oe)	413	397	408	423
1.5 T	417	393	409	428
1.8 T	418	393	409	427

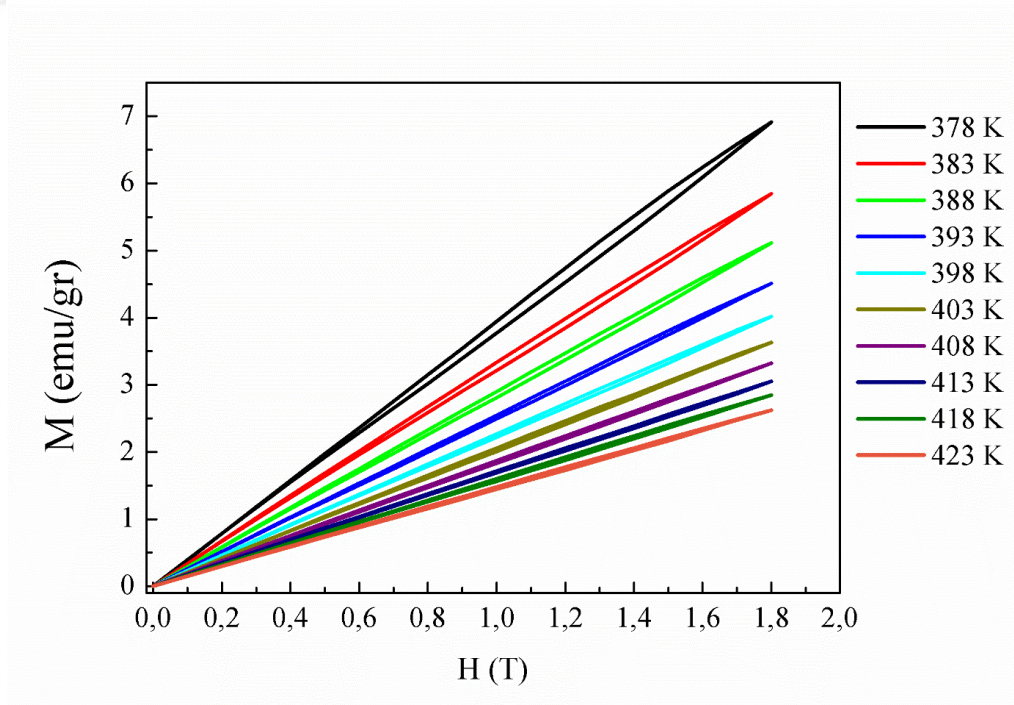
Belirlenen geçiş sıcaklıkları yukarıdaki çizelge 4.5’de gösterilmiştir, fakat sistemin açık sistem olması sebebiyle sıcaklık stabilizasyonu tam sağlanamamıştır. Sadece M_f sıcaklığı manyetik alan ile düzgün azalma göstermiştir. Uygulanan 1.8 manyetik alan ile M_f sıcaklığı 9 K azalmıştır. Bu durumda dH/dT=0.2 olmaktadır.

Burada DSC ölçümünden aldığımız sonuca göre entropi değişim 55.4 J/kg K idi. Şekil 4.32’den $\Delta M=8$ emu/gr ise, Clausius Clapeyron eşitliğini kullanırsak elde edilebilecek sıcaklık değişim değeri 0.3 K bulunur. Bu denklemi yine tersten kullanırsak yani tablodan bulacağımız dH/dT M_f değerinde entropi değişimine gidersek, manyetik alan uygulanması ile elde edilecek entropi değişimi ΔS 1.6 J/kg K bulunur. Bu ise bize şunu söylemektedir, bu malzemedan elde edilebilecek teorik entropi değişimi 55.5 J/kg K iken uyguladığımız 1.8 T manyetik alan ile sadece 1.6 J/kg K’lik entropi değişimi elde edebiliyoruz.

Bu alaşımlar için hem austenit hem de martensit çok düşük bir mıknatıslanma gösterir ve dolayısıyla mıknatıslanma farkı ΔM oldukça küçüktür. Clausius-Clapeyron denkleminin de gösterdiği gibi sonuç olarak, manyetik alanla indüklenen transformasyon sıcaklıklarında azalma belirgin değildir. Literatürden benzer örnekler için austenit fazın paramanyetik olduğunu biliyoruz. Austenit fazdan daha da soğuttuğumuz zaman, yaklaşık 410 K civarında fazın martensite faza dönüştüğünü biliyoruz. Şekil 4.34’de bu alaşımın sabit sıcaklıkta manyetik alanın taranması ile elde

edilen $M(H)$ eğrileri görülmektedir. Manyetizmanın düşük ve $M(H)$ eğrisinin her sıcaklıkta doğrusal olduğu görülebilir. Bu da bize bu sıcaklık aralıklarında martensite fazın paramanyetik olduğunu söyler. Fakat düşük sıcaklıklardaki, küçük bir miktar histeresis bu malzemenin (Cong 2012) çalışmasında olduğu gibi superparamanyetik davranmadığını gösterir. Fakat benzer manyetik özellikler gösteren $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ alaşımının, üzerinde yapılan nötron polarizasyon analizi sonucunda bu davranışın antiferromanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bunun sebebi martensite başlangıç sıcaklığının altında, FM değiş tokuş etkileşimlerinin zayıflaması olabilir. Bu ferromanyetik etkileşimler MS altında yok oluyor ve ortaya antiferromanyetik etkileşimler olarak çıkıyor olabilir.

Bu tez çalışmasında hedeflenen malzemeler $Ni_{45}Co_5Mn_{39}Sn_{11}$ ve $Ni_{45}Co_4Mn_{40}Sn_{10}$, fakat yapılan inceleme sonucunda bu malzemelerin oranları $Ni_{46.86}Co_{2.91}Mn_{38.17}Sn_{12.06}$ ve $Ni_{44.60}Co_{4.10}Mn_{40.41}Sn_{10.80}$ elde edildi. Burada ilginç olan nokta, bu tez çalışmasındaki incelenen malzemeler hakkında eğer EDX analizi ile elementel analiz yapmamış olsaydık literatürle uyumsuz sonuçlar elde edilmiş olacaktı.



Şekil 4.34 $Ni_{45}Co_4Mn_{40}Sn_{10}$ alaşımının manyetik alana bağlı manyetizasyon grafiği

5. TARTISMA ve SONUÇ

$\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ ve $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ stokiyometrik kompozisyonundaki alayım, ark ergitme yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen malzemelerin alayımı içindeki fazların istenilen kararlı yapılar da bulunmalarını ve alayım üretilirken üzerinde oluşabilecek olan zoru atmasını sağlamak amacıyla ısı l işlem uygulanmıştır.

Üretilen $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ ve $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alayımının, istenilen stokiyometrik kompozisyonun oluşup oluşmadığının kontrol edilmesi için alayımın SEM ölçümleri Ankara Üniversitesi bulunan ZEISS EVO40 model taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SEM analizlerinden alayımın istenilen kompozisyona yakın kompozisyonda ($\text{Ni}_{46.86}\text{Co}_{2.91}\text{Mn}_{38.17}\text{Sn}_{12.06}$ ve $\text{Ni}_{44.60}\text{Co}_{4.10}\text{Mn}_{40.41}\text{Sn}_{10.80}$) oluştuğu ve türdeş bir dağılıma sahip olduğu bulunmuştur.

Alayım lar Ankara Üniversitesi bulunan Perkin-Elmer marka diferansiyel taramalı kalorimetre ile incelenmiştir. Buna göre alayım ların sahip oldukları dönüşüm entropi değerleri 45.2 J/kg K ve 55.4 J/kg K bulunmuştur.

Alayım ların manyetik özellikleri belirlenmiştir. Yapılan inceleme sonucunda bu malzemelerden $\text{Ni}_{45}\text{Co}_4\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ uygulanan 1.8 T manyetik alan ile belirgin bir manyetik faz değişimi olmamaktadır. Elde edilebilecek sıcaklık değişimi ve manyetokalorik değerleri Clausius-Clapeyron denklemi ile hesaplanarak 0.3 K ve 1.6 J/kg K hesaplanmıştır. Yani 1.8 T bu malzemelerde manyetik faz değişimini tetiklemek için yeterli değildir.

$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alayımı için 7 T ile 7.2 J/kg K manyetokalorik etki değeri elde edilmiştir. Elde edilebilecek sıcaklık değişimi ve manyetokalorik değerleri Clausius-Clapeyron denklemi ile hesaplanarak 3.3 K ve 23.6 J/kg K hesaplanmıştır. Gözlenen ve hesaplanan manyetokalorik etki değerleri arasındaki fark histerisis nedeni ile oluşan geri dönemeyen faz fraksiyonu ve düşük manyetizasyon farkı nedeni ile oluşturmuştur. $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alayımını üzerinde stokiyometrik kompozisyonun oluşup oluşmadığının kontrol edilmesi için alayım üzerinde SEM ölçümleri ile EDX analizi yapılmıştır. Bu analize sonucunda Co oranında kritik bir değişiklik gözlenmiştir. Bu

kritik değişiklik şöyle bir sonuca neden olmaktadır; literatüre göre Co oranı $0 \leq Co \leq 4$ ise sıcaklığa göre manyetizasyon değişimi farklı manyetik alan altında büyük ΔM değerleri elde edilmemektedir. Bunun sonucunda da küçük manyetokalorik değerler elde edilmektedir. Fakat Co oranı $5 \leq Co \leq 8$ olursa sıcaklığa göre manyetizasyon değişimi farklı manyetik alan altında büyük olmakta ve bunun sonucunda da büyük manyetokalorik değerler elde edilmektedir. Bizim yaptığımız incelemede Co oranı amaçlanan 5 iken elde edilen 2.91 bu da bizi kritik değişiklik meydana geleceğini göstermiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda, literatürle uyumlu bir şekilde küçük manyetokalorik etki gözlemledik. Bu noktada malzeme çalışmalarında EDX veya diğer yöntemlerle stokiyometrik kompozisyonun oluşup oluşmadığının kontrol edilmesi önemini göstermektedir.

Literatürdeki çalışmalarla birlikte, $Ni_{45}Co_4Mn_{40}Sn_{10}$ ($Ni_{44.60}Co_{4.10}Mn_{40.41}Sn_{10.80}$) alaşımının düşük sıcaklarda antiferromanyetik davranış gösterdiği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abbaschian, R. 2009. Physical Matallurgy Principles, CENGAGE Learning, No: 2005940048, USA
- Anonymous. 2004. Web Sitesi : <http://eesemi.com/edxwdx.htm>, Erişim Tarihi: 08.12.2015
- Anonymous. 2015a. Web Sitesi : <https://www.yumpu.com/tr/document/view/16734231/tam-metin/45>, Erişim Tarihi : 08.12.2015
- Anonymous. 2015b. Web Sitesi : <https://www.yumpu.com/tr/document/view/16734231/tam-metin/45> , Erişim Tarihi : 08.12.2015
- Anonymous. 2015c. Web Sitesi : acikarsiv.ankara.edu.tr/browse/24209/197496.pdf , Erişim Tarihi : 08.12.2015
- Akdemir, M., Ekren, O. and Yılcı, A. 2014. Magnetocaloric Materials and Magnetic Refrigeration Basics. Türk Tesisat Mühendisleri Derneği.
- Akdoğan, A. 2004, Akıllı Malzemeler, Makine Tek, Sayı: 85, s. 60-64, İstanbul.
- Ashby, M.F., David, R. and Jones, H. 1992. Engineering Materials 2, Pergamon Press, New York.
- Aydogdu, Y., Turabi, A.S., Kok, M., Aydogdu, A., Yakinci, Z.D. and Karaca, H.E. 2016. The effect of Sn content on mechanical, magnetization and shape memory behaviour in NiMnCo alloy. Journal of Alloys and Compounds 638, 339-345
- Barclay, J.A. and Sicvcri W.A. 1982. Active Magnetic Regenerator, U.S. Patent No. 4.332.135.
- Basso, V., Küpferling, M., Sasso, C.P. and L.Giudici, 2008. Rev. Sci. Instr. 79, 063907.
- Brown, P.J., Kanomata, T., Matsumoto, M., Neumann, K.U. and Ziebeck, K.R.A. 2005. The structure and Transformation Mechanism in the Ferromagnetic Shape Memory Alloy Ni₂MnGa .Magnetism and Structure in Functional Materials, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Bulut, H. 2011. 'Soğutma ve Klima Tekniği Ders Notları', Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa.

- Christian, J.W., 1975. Theory of Phase Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, New York.
- Christian, J.W. 2002. The Theory of Transformations In Metals and Alloys, Part1, 3rd ed., Pergamon, Oxford.
- Cong, D.Y., Roth, S. and Schultz, L. 2012., Magnetic properties and structural transformations in Ni-Co-Mn-Sn multifunctional alloys. Acta Materialia.60,p.5335-5351
- Dan'kov, S.Y., Tishin, A.M., Pecharsky, V.K. and Gschneidner, Jr. K.A. 1997. Experimental device for studying the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields, Rev Sci Instrum 68, 2432–2437.
- Debye, P. 1996. Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer temperatur, Annalen der Physik, 81, 1154–60.
- Dubowik, J., Goscianska, I., Szlaferek, A. and Kudryavtsev, Y.V. 2007. Material Science- Poland, 25,n.2.
- Friend, C.M., 1986. The Effect of Applied Stress on the Reversible Strain in CuZnAl. Scripta Metallurgica., 20, 995-1000.
- Graf, T., Felser, G. and Parkin, S. 2011. Simple Rules for the understanding of Heusler Compounds. Progress in Solid State Chemistry, 39, 1-50
- Gopal, B.R., Chahine, R. and Bose, T.K., 1997. A sample translatory type insert for automated magnetocaloric effect measurements, Rev. Sci. Instrum., 68, 1818 - 1822.
- Gökhan, T. 2002. “*Şekil Hatırlamalı CuAlNi ve CuZnAl Alaşımları Üzerinde Isıl İşlem Etkilerinin İncelenmesi*” Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi.
- Gürlük, Z. 2012. Bazı Heusler Alaşımlarının Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi (basılmış) Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim dalı.
- Hamer, J.B.A., Daou, R., Özcan, S., Mathur, N.D., Fray, D.J and Sandeman, K.G. 2009. Magn. Matter., 321,3535
- Johnson, G.B. and Hall, E.O., 1968. J . Phys. Chem. Solids., 29, 193.
- Khachaturyan, A.G., 1983. Theory of Structural Transformations in Solids, Dover Publications, New York.

- Lagoudas, D.C. 2008. *Shape Memory Alloys Modelling and Engineering Applications*, Springer, New York.
- Nishiyama, Z. 1978. Martensitic transformation, Academic Press, New York.
- Otsuka, K. And Ren, X. 1999. *Recent Development In The Research Of Shape Memory Alloys*, Intermetallics, 7, 511-528.
- Phase diagram and magnetocaloric effect of $\text{CoMnGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys, J. Magn. Magn. Mater. 321, 3535.
- Pecharsky, V.K. and Gschnider, K.A. 1997. Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290K , Appl Phys.Lett.70, 3299
- Pecharsky, V.K. and Gschneidner, K.A., 1999a. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, J. Magn. Magn. Mater. 200, 44.
- Pecharsky, V.K. and Gschneidner, K.A. 1997. Phys. Rev. Lett. 78, 4494.
- Tishin, A.M. and Buschow, K.H.J. 1999. Handbook of Magnetic Materials, 12, 395– 524.
- Percharsky, V.K. and K. A. Gschneidner, Jr. 1999. J. Magn. Magn. Mater. 200, 44.
- Pecharsky, A.O. and Gschneidner, Jr K.A., Pecharsky, V.K., 2003. The giant magnetocaloric effect of optimally prepared $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, J. Appl. Phys., 93, 4722.
- Shen, B.G., Sun R.J., Cheng Z.H., Rao G.H. and Zhang X.X. 2001. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$,Appl Phys.Lett.78,3675.
- Schlagel, D.L., McCallum, R.W. and Lograsso, T.A. 2008. J. Alloy Compd., 463,38.
- S.Fujieda A. and Fujita,K. 2002. Large magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ itinerant- electron metamagnetic compounds, Appl.Phys.Lett.81, 1276.
- Srivastava, V., Chen, X. and James, R.D. 2010. Hysterisis and unusual magnetic properties in the singular Heusler alloy in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$. Appl. Phs. Lett. 97, 014101.
- Tishin, A.M. and Spichkin, Y.I. 2003. The Magnetocaloric Effect and its Applications, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 475.
- Ullakko, K.,Huang, J.K. and Katner, C. 1966. R.C.O' Handley, and V.V. Kokorin, 1996. Appl. Phys. Lett. 69.

Warburg, E. 1881. Ann. Phys. (Leipzig) 13, 141.

Webster, P. J. and Ziebeck, K. R. A. 1988. *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements*.

Webster, P. J. and Ziebeck, K.R.A. 1988. “*Heusler Alloys*,” in Landolt-Börnstein New Series Group III, Vol. 19C, H.R.J. Wijn (Ed.) (Springer, Berlin) p. 75.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Vahide ERDOĞAN
Doğum Yeri : Mersin
Doğum Yılı : 1989
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Abdül Kerim Bengi Anadolu Lisesi, 2007
Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, 2012
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü
Ananilim Dalı (Şubat 2013 – Haziran 2018)