DOI: 10.17482/uumfd.468402

Fe-TABANLI FeCoNiBSiNb İLE Co-TABANLI CoFeNiBSiNb CAMSI ŞERİTLERDE Cu İLAVESİNİN MANYETOKALORİK ÖLÇÜMLERE VE MANYETİK DİRENCE ETKİLERİ

Ersin CİVAN* Kağan ŞARLAR** İlker KÜÇÜK***

Alınma: 08.10.2018; düzeltme: 29.05.2019; kabul: 14.06.2019

Öz: Bu çalışmada eriyik eğirme yöntemiyle üretilmiş Fe-tabanlı Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05} ve Co-tabanlı Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05} amorf şeritlere % 0 ile % 1 arasında değişen oranlarda ilave edilen Cu elementinin manyetokalorik özellikler ile manyetik direnç üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu çerçevede numunelerin yapısal analizleri XRD, ısıl analizleri DSC ölçümleriyle, Curie sıcaklıkları dM/dT- sıcaklık eğrileriyle, manyetik özellikler *M-H* ve *M-T* ölçümleriyle belirlenmiş, manyetik entropi değişimi ile sıcaklık arasındaki ilişki yardımıyla örneklerin sahip oldukları manyetokalorik özellikler belirlenmiştir. Bunlara ilave olarak, sıcaklığa bağlı manyetik direnç ölçümleri gerçekleştirilerek kompozisyona Cu elementi eklenmesinin manyetik dirence olan etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda, Fe- ve Co-tabanlı metalik cam şeritlerde tüm kompozisyona uygun miktarda (yaklaşık % 0,75) Cu ilavesinin manyetokalorik özellikleri önemli ölçüde geliştirdiği görülmüş ve teklif edilen kompozisyonu yüksek sıcaklıklarda manyetik soğutma amacıyla kullanılabileceği değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Manyetokalorik etki, Metalik camlar, Manyetik entropi değişimi, Manyetodirenç

The Effects of Cu Addition in Fe-Based FeCoNiBSiNb and Co- Based CoFeNiBSiNb Glassy Ribbons on Magnetocaloric Measurements and Magnetoresistance

Abstract: In this research, the effects of Cu addition which ranges from 0 % to 1 % to Fe-based $Fe_{0.402}Co_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05}$ and Co-based $Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05}$ glassy ribbons obtained by melt spinning method on magnetocaloric and magnetoresistance properties were investigated. In this regard, structural analyzes of the samples were evaluated by XRD, thermal properties were analyzed by DSC measurements, Curie temperatures were obtained from dM/dT vs temperature curves, magnetic properties were determined by using M-H and M-T measurements, magnetic entropy changes depending on temperature were used to determine magnetocaloric properties of the samples. In addition to these, the temperature dependent magnetoresistance properties were investigated. As a result, it has been concluded that the appropriate addition of Cu (about 0.75 %) on Fe- or Co-based metallic glasses enhances magnetocaloric properties and the proposed composition can probably be used for magnetic refrigeration at high temperatures.

^{*} Milli Savunma Üniversitesi Hava Astsubay Meslek Yüksek Okulu, 35415 Gaziemir/İZMİR

^{**} Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi Fizik Bölümü 70100 KARAMAN

^{***} Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, 16120 Görükle/BURSA İletişim Yazarı: Ersin CİVAN (ecivan@msu.edu.tr)

Keywords: Magnetocaloric effect, Metallic glasses, Magnetic entropy change, Magnetoresistance

1. GİRİŞ

Günümüzde toplumların en temel ihtiyaçları arasında yer alan soğutma ihtiyacı, geleneksel gaz sıkıştırmalı teknolojilerde kloroflorokarbon (CFC) ve hidrokloroflorokarbon (HCFC) kullanımı ile gerçekleştirilmektedir. Kyoto protokolü gereği CFC kullanımı 90'lı yıllarda sona ermiş olup HCFC'lerin kullanımı 2020'de sona erecektir (Kitanovski ve diğ., 2015). Bu gazlar, ozon tabakasını inceltmeye yönelik etkilerinden dolayı küresel ısınmayı tetiklemekte ve önemli çevre felaketlerine neden olmaktadır. Üretilen tüm enerjinin yaklaşık % 20'si soğutma ve iklimlendirme amacıyla kullanılmakta (Kitanovski ve diğ., 2015) ve bu durum enerjinin verimli kullanılması gerekliliğini bir kez daha ortaya koymaktadır. Bu amaca yönelik birçok ülke yasal düzenlemeler yapmakta ve bilimsel araştırmalar teşvik edilmektedir.

Manyetik soğutucuların geleneksel soğutuculara göre birçok avantajı vardır. Bunların arasında, ozon tabakasına zarar veren gazların kullanılmaması, daha az hareketli parçalara sahip olmaları, çalışma frekanslarının düşük olması (0,2-10 Hz) (Kitanovski ve diğ., 2015), bakım masraflarının daha az olması ve uzun ömürlü olmaları ilk akla gelenlerdir. Bunların dışında, kolay ısı değişimi özelliğine sahip olmaları, küçük olmaları ve gürültüsüz çalışmaları gibi özelliklerinden dolayı, manyetik soğutma (MS) teknolojisinin gelecek vaat ettiği görülmüş ve manyetokalorik etkiye (MKE) olan ilgi her geçen gün artmıştır.

Manyetik soğutmaya yönelik olarak başta ABD olmak üzere, Fransa, Japonya, Çin, Danimarka, Almanya, Slovenya, vb. gibi birçok gelişmiş ülke prototipler üretmişlerdir. Bunlardan Fransız Cooltech firması tarafından üretilen bir prototip ticari olarak geliştirerek 2016 yılı itibariyle pazarlanmaya başlamıştır.

Manyetokalorik etki kısaca uygulanan manyetik alanın değiştirilmesiyle bir mıknatısın adyabatik sıcaklık değişimi şeklinde ifade edilebilir. Adyabatik koşullar altında, manyetik alan değişimi sonucu meydana gelen iç enerji ile malzemede ısınma veya soğuma oluşabilir. Manyetik soğutmanın gerçekleşebilmesi için, ferromanyetik ya da paramanyetik malzemenin MKE göstermesi ve bu etkinin 1s1 transfer akışkanı yardımıyla bulunduğu ortamdan 1s1 alışverişine olanak sağlaması gerekir. Manyetokalorik etki özelliği taşıyan bir malzeme, manyetik alan uygulandığında manyetik momentlerinin uygulanan manyetik alana yönelmesinden dolayı ısınma, manyetik alan kaldırıldığında ise manyetik momentlerinin diziliminin eski haline dönmesinden dolayı soğuma eğilimi gösterir. MKE'nin açıklanmasında entropi kavramı kullanılmaktadır. Spin sistemi göz önüne alındığında, malzemelerin manyetik düzen sıcaklığı yakınında paramanyetik ya da ferromanyetik olduğu görülür. Böylesi bir sistemin etropisi, manyetik düzen ile ilgili entropi ve sistemin sıcaklığıyla ilişkili entropinin toplamı olarak ele alınır. Dısarıdan manyetik alan uygulanması ile düzensiz durumdaki manyetik momentler manyetik alana paralel olacak sekilde dizilerek bir düzene girerler ve bunun sonucu olarak manyetik sisteme ilişkin manyetik entropi azalır. Eğer malzemenin etrafı ile 1sı değişiminin olmadığı adyabatik koşullar sağlanırsa bir manyetik alan uygulandığında, sistemin toplam entropisinin sabit tutulabilmesi için manyetik entropideki azalma örgü entropisindeki artışla dengelenir. Bunun sonucunda manyetokalorik malzemenin sıcaklığı artar. Bu asamada manyetokalorik malzemenin soğutulması maksadıyla bir ısı transfer sıyısı (oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda su kullanılabilir) kullanılarak malzeme tekrar başlangıc sıcaklığına getirilir. Sonrasında demanyetizasyon olarak da isimlendirilen ve bahsedilen sürecin tam tersi olan manyetik alanın uzaklaştırılmasının adyabatik olarak gerçekleşmesi ile malzemenin manyetik entropisi artar. Bunun sonucunda örgü entropisi azalır ve örgü entropisindeki azalma da sıcaklığın düşmesine neden olur. Her defasında ısı transfer sıvısının manyetik malzeme üzerinden geçirilmesiyle 1sı ortamdan uzaklaştırılır ve bunun sonucunda manyetik sistemin soğuması sağlanmış olur. Dört adımda gerçekleşen bu sürecin uygulanması ile manyetik soğutucuların yapılabilmesi söz konusu olmuştur. Bu şekilde oluşan sıcaklık değişimleri manyetokalorik etkinin temelini oluşturur.

MKE özellik gösteren malzemelerin düşük basınçta çalışmalarından dolayı günlük hayatta çok sayıda kullanım alanı söz konusudur. Bu uygulamaların arasında, gıda koruma (275 K), dondurulmuş gıda zinciri uygulamaları (250-265 K), ev ve araç iklimlendirmesi (285-325 K), gaz sıvılaştırma teknolojisi (20-300 K), zirai soğutma (290-320 K), endüstriyel soğutma (300-470 K), atık ayıklama işlemleri (70-370 K) ve savunma sanayii (250-350 K), vb. gibi çok sayıda sivil ve askeri uygulamalar vardır. MKE'nin manyetik soğutma dışında literatürde önerilen farklı uygulama alanları da vardır. Bunların arasında, termo manyetik faz geçişlerinden dolayı enerji hasadında kullanımı (Ujihara ve diğ., 2007), mikro akışkan pompa olarak kullanımı (Love ve diğ., 2004) ve diğer termomanyetik jeneratörlerin geliştirilmesinde (Palmy, 2006) kullanılabileceği teklif edilmiştir. İlave olarak, diyamanyetik malzemelerin değişen MKE'sinin yüksek hassasiyetli manyetik alan sensörü yapımında kullanılması (Reis, 2011) ve tıpta kanserli hücrelerin değişken manyetik alan kullanılarak ısıtılması suretiyle tedavi edilmesi de teklif edilmiştir (Tishin 2006, Tishin ve diğ., 2009).

Manyetokalorik malzemelerin karakterizasyonu üç farklı parametre üzerinden yapılabilmektedir. Bunlardan birincisi adyabatik koşullarda manyetizasyon/demanyetizasyon sonucunda oluşan sıcaklık değişimini ifade eden "Adyabatik Sıcaklık Değişimi"dir (ΔT_{ad}). Ancak, bunun belirlenmesi çok kolay olmadığından belirlenmesi daha kolay olan manyetik entropi değişimi (ΔS_M) ve soğutma kapasitesi (RC) gibi büyüklükler çoğu zaman tercih edilmektedir. Malzemedeki sıcaklık değişimlerinin manyetik momentlerin diziliminde meydana gelen değişimlerden kaynaklanmasından dolayı yüksek manyetik entropi değişimine sahip malzemelerin manyetik soğutucular için daha uygun aday olmaları beklenir. Adyabatik sıcaklık değişimi, manyetik entropi değişimi ile soğuk ve sıcak hazne arasında transfer edilebilen ısı miktarını ifade etmekte kullanılan soğutma kapasitesi (RC), sıcaklığa bağlı mıknatıslanmanın (M) ve sıcaklıkla öz ısının (c_p) değişimi kullanılarak Denklem (1), Denklem (2) ve Denklem (3)'te gösterildiği gibi ifade edilebilir.

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_0^{H_{maks}} \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH$$
$$\Delta S_M = \mu_0 \int_0^{H_{maks}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH$$
(2)

Burada μ_0 boşluğun manyetik geçirgenliği ve H_{maks} uygulanan maksimum manyetik alandır.

$$RC(H) = \int_{T_{soğuk}}^{T_{sucak}} \Delta S_M(T, H) dT \approx \Delta S_M^{tepe} \cdot \delta T_{FWHM}$$
(3)

Burada, T_{sicak} ve $T_{soğuk}$ ısı transferi gerçekleşen iki haznenin sıcaklığını ve δT_{FWHM} ise maksimum manyetik entropi değişiminin yarısına karşılık gelen sıcaklık farkını ifade etmektedir. İntegral ifadesi RC için yaklaşık olarak çözümlendiğinde, manyetik entropi değişimi tepe değeri ile bu değerin yarısına karşılık gelen sıcaklıklar farkının çarpımı olarak da düşünülebilir.

Manyetokalorik özellik gösteren malzemeler amorf alaşımlar (hacimli metalik camlar, ince şeritler, vb.) ve kristaller olmak üzere genel olarak iki ana başlık altında çalışılmaktadır. Bunların içerisinde hacimli metalik camlarda amorf fazın oluşması için 10⁵ K/s soğutma hızını aşan yüksek soğutma hızına ihtiyaç duyulmasından ve ince şeritlerin üretiminin hacimli metalik camlara göre daha kolay olmasından dolayı ince şeritler üzerinde çok daha fazla çalışmanın olduğu görülmektedir. Kristal yapılı malzemelere göre daha düşük manyetik entropi değişimi

 $(-\Delta S_M)^{maks}$ değeri ve adyabatik sıcaklık artışı (ΔT_{ad}) değerlerine sahip olmasına rağmen, genel olarak amorf alaşımlar daha büyük soğutma kapasitesi (RC) değerlerine sahiptirler.

İçsel yapısal bozukluk yüzünden, Fe/Co-tabanlı amorf alaşımlar mükemmel yumuşak manyetik özellikler (neredevse sıfır manyetik histerezis), düsük maliyet, yüksek elektrik direnci, iyi korozyon direnci ve iyi mekanik özellikler (yüksek dayanıklılık ve yüksek elastiklik) göstermesi, ayrıca, ayarlanabilir Curie sıcaklığı (T_c) ve geniş sıcaklık aralığında gerçekleşen ΔS_M manyetik entropi değişimi özelliği sergilemelerinden dolayı daha çok ön plana çıktığı görülmektedir. Bununla birlikte, oda sıcaklığında manyetik soğutma için Fe/Co-tabanlı amorf alaşımların kullanılması hâlâ nispeten küçük manyetokalorik etki ve yüksek faz geçiş sıcaklığı gibi özelliklere sahip olmaları ve camlaşma yeteneklerinin düşük olmalarından dolayı sınırlı kalmıştır. 2004 yılından beri, manyetokalorik etki gösteren Fe/Co- tabanlı çok sayıda metalik cam rapor edilmiştir (Li ve diğ., 2014, 2015a, 2015b), Law ve diğ., 2010, Caballero-Flores ve diğ., 2010a, Caballero-Flores ve diğ., 2010b, Lai ve diğ., 2015, Tian ve diğ., 2015, Zhang ve diğ., 2013, Zhang ve diğ., 2015, Franco ve diğ., 2006, Wang ve diğ., 2004, Law ve diğ., 2011, Annouar ve diğ., 2005, Civan ve diğ., 2017a, 2017b, Küçük ve diğ., 2016, Şarlar ve diğ., 2015, 2017, Franco ve diğ., 2008, Min ve diğ., 2007). Bu çalışmaların dışında Fe-tabanlı manyetokalorik malzemelerde toplam alaşıma az miktarda ilave edilen Cu elementinin manyetokalorik özellikleri dikkate değer bir şekilde geliştirdiği tespit edilmiştir (Rahman ve diğ., 2015, Dou ve diğ., 2014, Civan ve diğ., 2017a). Fakat bunların birçoğu camlaşmayı sağlayan elementlerin miktarlarının az olması ve/veya iceriğinde Cu elementi olması yüzünden düşük camlaşma yeteneği sergilemişlerdir. Fe/Co-tabanlı metalik camlarda manyetik özelliği belirleyen alaşımdaki Fe/Co yüzdesi olmasına rağmen alaşımda artan Fe yüzdesi camlaşmayı olumsuz etkilemektedir. O yüzden Fe/Co yüzdesinin kompozisyonda % 70'in üzerine çıkmaması gerekir. Bunun yanında hazırlanan Fe/Co tabanlı kompozisyona B ve Si gibi metaloit elementlerin kullanılması bir taraftan camsı yapı elde edilmesine büyük katkı sağlarken, avnı zamanda malzemenin ısıl kararlılığını da artırmaktadır. Ancak, diğer taraftan kompozisyonun manyetik özelliklerini azalttığı bilinmektedir. Fe-Co-Ni-B-Si iceren Feve/veya Co- tabanlı alasımlara az miktarda Nb ilavesinin süper soğutulmus sıvı bölgeyi genişleterek daha kararlı bir yapıya büründürmesi suretiyle camlaşma yeteneğini arttırdığı, (Hirata ve diğ., 2008, Dong ve diğ., 2011), bununla birlikte manyetik özellikleri azalttığı anlaşılmaktadır.

Bu çalışmada, eriyik eğirme yöntemiyle üretilmiş Fe-tabanlı $Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05}$ ve Co-tabanlı $Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05}$ amorf şeritlere % 0 ile % 1 arasında değişen oranlarda ilave edilen Cu elementinin manyetokalorik özellikler ile manyetik direnç üzerine etkisi araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Nominal kompozisyona sahip Fe-tabanlı Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05} ve Co-tabanlı Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05} alaşımlar Edmund Bühler MAM-1 ark eritme cihazı kullanılarak yüksek saflıkta (>% 99.9) saf elementlerin gaz giderici Zr elementinin kullanıldığı Argon atmosferinde eritilerek karıstırılması suretiyle elde edilmistir. Sonrasında elde edilen toplam kompozisyona % 0 ile % 1 arasında değisen oranlarda yüksek saflıkta (>% 99.9) saf Cu elementi ilave edilmiş ve Cu eklenmesinin etkileri araştırılmıştır. Homojenliğin sağlanması için eritme işlemleri her defasında en az dört kere tekrar edilmiştir. 1473 K sıcaklıktaki eriyik halindeki alaşımlar, basınçlı argon gazı yardımı ile 0,5 mm çaplı bir delikten geçirilmiştir. Daha sonra, eriyik halde bulunan alaşım 30 m/s çizgisel hızla dönen bir pirinç çark üzerine boşaltılarak eriyiğin hızla katılaşması sağlanmıştır. Sonuçta, eriyik eğirme yöntemi kullanılarak 3 m uzunluğa, 0,5 cm genisliğe ve 25 μm kalınlığa sahip amorf Fe-tabanlı $(Fe_{0.402}Co_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x$ ve Co-tabanlı $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x$ (x =0, 0,5, 0,75, 1) şeritler hazırlanmıştır. Üretilmis örneklerin yapısal analizleri CuKa radyasyonu ve X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Üretilen camsı şeritlerin ısıl karakteristiklerini belirlemek için 15-20 mg kütleye sahip numunelerin 0,67 K/s'lik bir ısıtma hızında ısıtıldığı ve yüksek saflıkta argon gazının geçirildiği SETSYS 16/18 diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) kullanılmıştır. Bu yöntemle, camlaşma (T_g) ve kristalleşme sıcaklıkları (T_x) ölçülerek süper soğutulmuş sıvı bölgesi ($\Delta T_x = T_g \cdot T_x$) belirlenmiştir. Numunelerin manyetik özelliklerini belirlemek amacıyla maksimum 2 T manyetik alan sağlayabilen MicroSense EZ9 Titreşken Örnek Manyetometresi (VSM) kullanılmıştır. Demanyetizasyon alanlarının manyetik soğuma üzerindeki etkisini en aza indirgemek için şeritlerin kesitleri manyetik alan yönüne dik olacak şekilde yerleştirilmiştir. MicroSense EZ9 VSM, düşük alanlarda 0,08 A/m çözünürlüğe ulaşabilen gerçek zamanlı alan kontrolü özelliğine sahip olduğu gibi dinamik gauss aralık özelliğine de sahiptir. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma (M-T) eğrileri 0,01 T'lık bir manyetik alan altında 100-600 K arasında ölçülmüştür. İzotermal mıknatıslanma eğrileri (M-H) 0-2 T'lık bir alan değişimi altında 300 -630 K aralığında belirlenmiştir. Sıfır alan varlığında ve 1 T'lik bir manyetik alan altında sıcaklığa bağlı özdirenç (ρ) değerleri, MicroSense EZ9 VSM kullanılarak dört nokta direnç probu ile ölçülmüştür.

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Şekil 1 (a)'da Fe- tabanlı (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ile Şekil 1 (b)'de Co-tabanlı (Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) amorf şeritler için elde edilen XRD desenleri verilmektedir. Kristal yapı olduğunu gösteren belirgin bir pik olmamasına rağmen gözlenen bazı piklerin, α -Fe'nin nanokristalleşmesinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. XRD desenleri gürültü seviyesi nedeniyle tespit edilmesi zor olan az miktarda nanokristal faza sahip olmasına rağmen, üretilen numunelerin 40° ila 50° arasında amorf yapının olduğunu gösteren geniş bir XRD kırınım deseni karakteristiği sergiledikleri görülmektedir.



(a) Fe-tabanlı (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067} $B_{0,227}$ Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve (b) Co-tabanlı (Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067} $B_{0,227}$ Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritleri için XRD desenleri

Şekil 2 (a)'da, üretilen (Fe_{0.402}Co_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) Şekil seritlerinin 500-1100 Κ sıcaklık aralığında elde edilmis ve 2 (b)'de $(Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x$ (x = 0, 0,5, 0,75, 1) seritlerinin 700-1000 K sıcaklık aralığında elde edilmiş DSC ısıtma eğrileri gösterilmektedir. Burada süper soğutulmuş sıvı bölgesi ile ilgili termik parametreler olan ve cam geçiş sıcaklığını gösteren T_g değeri ile kristalleşme sıcaklığını gösteren T_x değerleri şekil üzerinde ayrıca gösterilmektedir. Camlaşma sıcaklıkları, kristalleşme sıcaklıkları ile aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi ($\Delta T_x = T_x - T_g$) değerleri Tablo 1'de tüm numuneler için listelenmiştir. Numuneler ısıtılırken, tüm şeritler bir cam geçiş,

ardından açık bir aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi ve kristalleşme özelliği sergilemişlerdir. Tablo 1'de görüldüğü üzere, üretilen (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritlerinde Cu içeriği x = 0'dan 0,75'e yükseldiğinde T_g 837'den 864 K'ye yükselirken, ΔT_x 62'den 35 K'e düşmektedir. Bununla birlikte, x = 1 için T_g 839 K'de elde edilmiş ve x = 0,75 için elde edilen değerden yüksek olarak elde edilen ΔT_x değeri 45 K olarak bulunmuştur. Fe-tabanlı camsı (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritlerindeki Cu yüzdesinin artması camlaşma yeteneğini (GFA) azaltmıştır. Bundan farklı olarak, (Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritleri için Cu içeriği x = 0'dan 1'e yükseldiğinde, T_g sırasıyla 851'den 829 K'ye düşmüş ve T_x sırasıyla 884'den 890 K'ye yükselmiştir. Bu değerler, alaşımların camlaşma yeteneğinin (GFA) Cu ikamesiyle açıkça arttığını göstermektedir. Aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi ($\Delta T_x = T_x - T_g$) alaşımdaki Cu yüzdesinin artması ile 33 K'den 61 K'ye yükselmektedir.



Şekil 2:

(a) Fe-tabanlı ($Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05}$)_{100-x}Cu_x ve (b) Co-tabanlı ($Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05}$)_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritleri için DSC ısıtma eğrileri.

Kompozisyon	$T_{g}\left(\mathbf{K}\right)$	$T_{x}\left(\mathbf{K}\right)$	ΔT_{x} (K)
Fe _{40,2} Co _{20,1} Ni _{6,7} B _{22,7} Si _{5,3} Nb ₅	837	899	62
$(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99,5}Cu_{0,5}$	844	890	46
$(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99,25}Cu_{0,75}$	864	899	35
$(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99}Cu_1$	839	884	45
Co _{40,2} Fe _{20,1} Ni _{6,7} B _{22,7} Si _{5,3} Nb ₅	851	884	33
$(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99,5}Cu_{0,5}$	852	888	36
$(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99,25}Cu_{0,75}$	829	888	59
$(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99}Cu_1$	829	890	61

Tablo 1. Üretilen numunelerin ısıl parametreleri

Fe-tabanlı (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve Co-tabanlı (Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritleri, Şekil 3 (a) ve Şekil 3 (b) ile verilen histerezis eğrileri ve grafiğin içindeki küçük şekilden de anlaşılacağı üzere, oda sıcaklığında iyi yumuşak manyetik özellikler göstermektedirler. Fe-tabanlı alaşımlar için oda sıcaklığında doyum mıknatıslanması (M_s) ve koersivite (H_c) değerleri sırasıyla 80-95 emu/g ve 0,79-5,85 A/m aralığındadır. Bununla birlikte Co-tabanlı alaşımlar için oda sıcaklığında doyum mıknatıslanması (M_c) ve koersivite (H_c) değerleri sırasıyla 65,51–38,49 emu/g ve 1,99–6,84 A/m aralığında bulunmuştur.



Şekil 3:

Oda sıcaklığında 0,01 T manyetik alan altında (a) $(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x$ ve (b) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x$ (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritleri için elde edilen histerezis eğrileri

Şekil 4 (a)'da 0,01 T manyetik alan altında 300-550 K sıcaklık aralığında (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritleri ve Şekil 4 (b)'de 100-600 K sıcaklık aralığında (Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritleri için elde edilen *M-T* grafikleri gösterilmektedir. Şekil 4 (a)'dan anlaşılacağı üzere, Cu içeriğinin x=0'dan 0,5'e artmasıyla T_C 'nin değişmediği gözlenirken, kritik bir değer (burada x = 0,75) için T_C değerinin 505 K'den (x = 0,5 için) 526 K'e (x = 0,75 için) yükseldiği ve x = 1 için neredeyse sabit kaldığı görülmektedir. Co-tabanlı (Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritleri için T_c değerleri sırasıyla 462, 459, 456 ve 445 K olarak elde edilmiştir. Co-tabanlı amorf şeritlerde alaşımdaki Cu içeriği arttıkça Curie sıcaklığının azaldığı görülmüştür. T_C değerleri, dM/dTye karşı çizilen sıcaklık eğrilerinin minimum olduğu sıcaklıktan belirlenmiş ve hepsi Tablo 2'de gösterilmiştir. Elde edilen grafikler örnek olarak (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritleri için zuzer çizilen sıcaklık eğrilerinin minimum olduğu sıcaklıktan belirlenmiş ve hepsi Tablo 2'de gösterilmiştir. Elde edilen grafikler örnek olarak (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritleri için ayrıca Şekil 4 (a)'nın içerisindeki küçük grafikte gösterilmiştir.

Eriyik eğirme yöntemiyle elde edilmiş (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99,5}Cu_{0,5} ve (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})₉₉Cu₁ camsı şeritlerin 330-630 K sıcaklık aralığında 2 T'ye kadar manyetik alanlar altında izotermal mıknatıslanma eğrileri Şekil 5 (a) ve (b)'de, (Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99,5}Cu_{0,5} 330-600 K aralığında ve (Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})₉₉Cu₁ için 310-590 K aralığında 2,2 T'ya kadar manyetik alan altında elde edilen izotermal mıknatıslanma eğrileri Şekil 6 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Mıknatıslanmanın T_C 'nin altındaki düşük manyetik alanlarda doyuma ulaştığı görülmektedir. Bununla birlikte, *M-H* eğrileri, T_C 'nin yakınında ve üstünde sıcaklık artışı ile doğru orantılıdır. Bu durum manyetik geçişlerin ferromanyetikten paramanyetiğe doğru olduğunu gösterir.

M-H ölçümleri kullanılarak hesaplanan manyetik entropi değerlerinin yardımıyla çizilen $(-\Delta S_{\rm M})-T$ grafikleri (Fe_{0.402}Co_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) alaşımları için Şekil 7 (a)'da ve $(Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x$ (x = 0, 0,5, 0,75, 1) alaşımları için Şekil 7 (b)'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi Şekil 7'de T_c'ye yakın sıcaklıklarda maksimum vapacak şekilde geniş tepecikler elde edilmistir. $(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x \ (x=0,\,0,5,\,0,75,\,1) \ \text{seritleri için manyetik entropi}$ değişiminin minimum değeri, Cu içeriğinin % 0,5 olduğu durumda 0,62 Jkg⁻¹K⁻¹ olarak bulunmuşken, $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x$ (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritleri için % 1 olduğu durumda 0,67 Jkg⁻¹K⁻¹ olarak bulunmuştur. Fe- ve Co-tabanlı alaşımlardaki Cu içeriğinin % 0,75 olduğu durumda maksimum değerler sırasıyla 1,25 ve 0,84 Jkg⁻¹K⁻¹ olarak elde edilmiştir. Fe-tabanlı amorf şeritte ΔS_M değeri için Cu içeriğinin kritik bir değere karşılık geldiği durumda, x=0'da elde edilen değerin iki katına yakın bir değerin elde edildiği

görülmüştür. Ancak Co-tabanlı amorf şerit için bu artış % 15'ler civarında gerçekleşmiştir. MKE'nin değerlendirilmesine olanak tanıyan diğer bir parametre olan RC değerleri de Tablo 2'de gösterilmektedir. Fe-tabanlı alaşım sisteminde, RC değerinin 77,88 Jkg⁻¹ (x=0)'den 62,62 Jkg⁻¹ (x=0,5)'ye düştüğü ve Co-tabanlı alaşım sisteminde ise RC değerinin 124,1 Jkg⁻¹ değerinden (x=0 için) 80,6 Jkg⁻¹ (x=1 için) değerine düştüğü görülmüştür. Bu durumun, Cu ikamesiyle alaşımlardaki toplam Co, Fe ve Ni atom konsantrasyonunun azaltılmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Öte yandan, Fe-tabanlı bileşimdeki Cu yüzdesi % 0,75'e yükseldiğinde, RC değeri maksimum olarak 158,75 Jkg⁻¹ değerine ulaştığı ve bileşimde Cu değeri % 1 olduğunda yeniden 95 Jkg⁻¹'e düştüğü görülmüştür. Buna rağmen, yine de Cu içermeyen alaşımdan daha büyük olduğu görülmektedir. Bu çalışmada üretilen numuneler ile daha önce çalışılan başka numunelerde elde edilen T_C , RC ve $(-\Delta S_M)^{maks}$ değerleri karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla Tablo 2'de verilmektedir.

		$(\Delta S_M)^{maks}$	RC	
Kompozisyon		$(Jkg^{-}K^{-})$	(Jkg ⁻)	
	$T_{\rm C}({\rm K})$	0-2 T	0-2 T	Kaynak
Fe _{40,2} Co _{20,1} Ni _{6,7} B _{22,7} Si _{5,3} Nb ₅	505	0,66	77,88	Bu çalışma
$(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99,5}Cu_{0,5}$	505	0,62	62,00	Bu çalışma
$(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99,25}Cu_{0,75}$	526	1,25	158,75	Bu çalışma
$(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99}Cu_1$	528	0,76	95,00	Bu çalışma
$Co_{40,2}Fe_{20,1}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$	462	0,73	124,10	Bu çalışma
$(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99,5}Cu_{0,5}$	459	0,67	103,90	Bu çalışma
$Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99,25}Cu_{0,75}$	456	0,84	96,60	Bu çalışma
$Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99}Cu_{1}$	445	0,62	80,60	Bu çalışma
$Fe_{68}Tb_5B_{23}Nb_4$	487	1,16	116,00	Civan vd. (2017)
$Fe_{66}Cr_2Tb_5B_{23}Nb_4$	410	1,02	82,16	Civan vd. (2017)
$Fe_{64}Cr_4Tb_5B_{23}Nb_4$	368	0,81	76,95	Civan vd. (2017)
Fe ₆₂ Cr ₆ Tb ₅ B ₂₃ Nb ₄	320	0,56	54,15	Civan vd. (2017)
$Fe_{60}Cr_8Tb_5B_{23}Nb_4$	267	0,53	45,05	Civan vd. (2017)
$(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{99,25}Cu_{0,75}$	315	0,67	67,00	Civan vd. (2017)
$(Fe_{0,62}Cr_{0,06}Tb_{0,05}B_{0,23}Nb_{0,04})_{99}Cu_1$	324	0,82	51,67	Civan vd. (2017)
$Fe_{62}Mn_{18}P_{10}B_7C_3$	222	0,71	87,68	Zhang vd.(2013)
$Fe_{64}Mn_{16}P_{10}B_7C_3$	266	0,98	139,74	Zhang vd.(2013)
$Fe_{65}Mn_{15}P_{10}B_7C_3$	292	1,12	147,09	Zhang vd.(2013)
$Fe_{66}Mn_{14}P_{10}B_7C_3$	319	1,12	134,25	Zhang vd.(2013)
$Fe_{67}Mn_{13}P_{10}B_7C_3$	339	1,24	127,57	Zhang vd.(2013)
$Fe_{80}B_{10}Zr_9Cu_1$	356	1,72	141,40	Wang vd. (2004)
$Fe_{77}Ni_3B_{10}Zr_9Cu_1$	385	1,61	119,30	Wang vd. (2004)
$Fe_{75}Ni_5B_{10}Zr_9Cu_1$	408	1,58	123,50	Wang vd. (2004)
$Fe_{77}Ta_3B_{10}Zr_9Cu_1$	336	1,47	123,90	Wang vd. (2004)
$Fe_{75}Ta_5B_{10}Zr_9Cu_1$	313	1,04	92,20	Wang vd. (2004)

Tablo 2. Bu çalışmada ve literatürde üretile	en amorf alaşımlarda elde edilen T_C , RC ve
$(-\Delta S_M)^{maks}$	değerleri.



Şekil 4:

0,01 *T* manyetik alan altında (a) 300-550 K aralığında ($Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05}$)_{100-x} Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) ve (b) 100-700 K aralığında ($Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05}$)_{100-x} Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritleri için elde edilen M-T grafikleri. (İçerideki grafikleri dM/dT değerlerine karşılık çizilen sıcaklık grafikleridir.)



Şekil 5:

Eriyik eğirme yöntemiyle üretilmiş (a) $(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99,5}Cu_{0,5}$ ve (b) $(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99}Cu_1$ camsı şeritlerin 330-630 K sıcaklık aralığında 2 T'ye kadar manyetik alanlar altında izotermal mıknatıslanma eğrileri.



Şekil 6:

Eriyik eğirme yöntemiyle üretilmiş (a) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99,5}Cu_{0,5}$ ve (b) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{99}Cu_1$ camsı şeritlerin 310-600 K sıcaklık aralığında 2,2 T'ye kadar manyetik alanlar altında izotermal mıknatıslanma eğrileri.





(a) Uygulanan 2 T manyetik alan altında $(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0, 5, 0, 75, 1)$ şeritlerinin (b) 2,2 T manyetik alan altında $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0, 5, 0, 75, 1)$ şeritlerinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

Bu çalışmalarda, Fe-tabanlı amorf şeritlerde az miktarda yapılan Cu ikamesi, alaşımdaki manyetik atom miktarını azaltmakta ve (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0,5) için alaşımların mıknatıslanma değerlerinde bir düşüş olmaktadır. Bununla birlikte, kritik bir değer için (burada x = 0,75) Cu elementinin ikame edilmesi manyetik atom çiftlerinin (Fe-Fe, Fe-Co, Fe-Ni, Co-Co, Co-Ni, Ni-Ni) sayısında ve dolayısıyla da mıknatıslanma değerlerinde bir artışa neden olur. Bu artışın Cu ile Fe, Co ve Ni atomlarının aralarındaki pozitif karışım entalpilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Uygun yüzdelerde Cu ilavesi, Fe-Fe çiftlerinin bağlanmasına olanak sağlayarak en yakın komşu Fe atomlarının sayısında bir artışa neden olur. Heisenberg'in (1928) belirttiği gibi, en yakın komşu Fe atomlarının sayısı ile atomik manyetik moment arasında bir ilişki olabilir. Bu nedenle, uygun Cu ikamesiyle doyum mıknatıslanması değerleri (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0,75 ve 1) şeritleri için artış.

Görüldüğü gibi doğru oranda Cu ikamesi, T_c 'yi daha yüksek sıcaklığa (505'den 526 K'ye) kaydırmış, ancak alaşımdaki Cu yüzdesindeki ilave artış T_C değerinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. MKE gösteren malzemeler için $(\Delta S_M)^{maks}$ değerleri, çoğunlukla maksimum uygulanan manyetik alan için sunulur. Bununla birlikte, daha iyi bir değerlendirme ve deneysel sonuçların literatürle karşılaştırılması için maksimum manyetik entropi değişiminin manyetik alanın kuvvetine bağlılığını anlamak için teorik analiz gereklidir. Bu kapsamda güç kanunu olarak da ifade edilen $(-\Delta S_M)^{maks} \propto H^n$ ifadesi kullanılarak maksimum manyetik entropi değişimi manyetik alanın kuvvetiyle doğru orantılı olarak yazılmıştır ve "n" değeri bu ifadedeki manyetik alanın kuvvetini göstermektedir. Bu çalışmada incelenen numuneler için "n" parametrelerinin ve korelasyon katsayılarının değerleri, deneysel olarak elde edilen veriler ile fit edilmiş veriler karşılaştırılarak hesaplanmıştır. Şekil 8'de gösterildiği gibi, 0-2 T aralığında elde edilen deney verileri, fit edilmiş verilerle iyi bir uyum içindedir. Şekil 8 (a)'dan, $(Fe_{0.402}Co_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x$ (x = 0, 0,5, 0,75, 1) seritleri için "n" üs değerlerinin sırasıyla 0,6432, 0,6638, 0,6112 ve 0,5523 olduğu görülmektedir. Şekil 8 (b) de ise $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x$ (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritleri için "n" üs değerleri x=0 için 0,7237 ve x=0,5 için 0,7223 olduğu görülmektedir. Beklenen "n" değeri, ortalama alan teorisinden yaklaşık 2/3'dür. (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053} Nb_{0,05})₉₉Cu₁ için "n" değeri 0,5523 olarak bulunmuştur. Bu durumun üretilen numunedeki homojenliğin muhtemelen bölgesel olarak bazı yerlerde sağlanamamasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Bu nedenle, hesaplanan "n" değerlerinin teorik beklentiyle çoğunlukla uyumlu (x = 1 olduğu durum hariç) olarak bulunduğu görülmüstür.



(a) $(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (b) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (b) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,27}Ni_{0,05}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve$ (c) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,07}N$

Alaşımların manyetik direnç değerlerini belirlemek için, Şekil 9'da gösterildiği gibi ısıtma sırasında 0 ve 1 T'da elektrik direncin sıcaklığa bağlılığı ölçülmüştür. MR (%), manyetik alan altındaki özdirenç (ρ (H)) ve sıfır manyetik alan altında özdirenç (ρ (θ)) kullanılarak;

$$MR(\%) = \left[\frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)}\right] x100$$
(4)

ifadesi yardımıyla hesaplanmıştır. ρ değeri (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x serisi şeritlerden x=0,75 için 300 K'den 500 K'ne yükselmiş, daha sonra sıcaklığın fonksiyonu olarak azalmıştır. Öte yandan, Cu katkılı (x = 0,5, 1) alaşım için genel olarak ρ artmıştır, ancak x = 1 iken, 400 K ve 500 K arasında 0 ve 1 T manyetik alanın altında, ρ değerlerinin önemli derecede





Sekil 9:

0 ve 1 T manyetik alanlar altında (a) $(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0, 5, 0, 75, 1)$ alaşımları ve (b) $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0, 5, 0, 75, 1)$ alaşımları için sıcaklığa bağlı özdirenç davranışları.

değişmediği görülmüştür. Özdirenç değeri, Cu içermeyen alaşım için azalarak 500 K'de minimuma ulaştığı görülmüştür. Benzer bir şekilde $(Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x$ (x=0, 0,5, 0,75, 1) serisi şeritlerden Cu içermeyen alaşımdaki ρ değeri sıcaklık ile azalırken, Cu içeriği % 1 olduğunda arttığı görülmektedir. Ayrıca, x=0,5 olduğunda, sıcaklık 300 K'den 400 K'ne doğru artarken ρ değerinin düştüğü, sonrasında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak arttığı anlaşılmaktadır. Özdirenç değeri 500 K'de Cu içeriği % 0,75 ile minimuma ulaşmaktadır. Bu davranış, yüksek sıcaklıklarda Cu'nun direncinin hızla artmasıyla kolayca açıklanabilir. Amorf alaşımlar tarafından 1 T manyetik alan altında sergilenen MR (%) değerlerinin sıcaklığa bağlılığı Şekil 10'da verilmektedir. Bu grafiklerden anlaşılacağı üzere, 500 K'de Fe-tabanlı $(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x$ (x = 0, 0,5, 0,75, 1) serisi alaşımların maksimum MR (%) değerlerinin sırasıyla % 125, % 17, 7 ve % 1 olduğu ortaya konmaktadır. Co-tabanlı alasım için 500 K'deki MR (%) değerlerinin sırasıyla % 61, % 38, % 23 ve % 3 olduğu görülmektedir. Cu içermeyen alaşımlardaki MR (%) değerleri Co-tabanlı alaşım için sırasıyla 500 ve 600 K'de % 61 ve % 110'dur. Fe-tabanlı Cu içermeyen alaşım için maksimum MR (%) değeri 500 K'de % 125 olarak bulunmuştur. Cu içermeyen Fe- ve Co- tabanlı camsı alaşımın manyetik direncinin, lokalize olmuş 3d elektronlar vasıtasıyla artan spinle ilgili saçılmaya bağlı olarak Cu katkılı alaşımların manyetik direncine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.



(a) Fe bazlı (b) Co bazlı alaşımlar için % manyetizma direncinin (MR (%)) sıcaklığa bağlılığı.

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Calısmada (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x ve $(Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x$ (x = 0, 0,5, 0,75, 1) amorf serifler eriyik eğirme yöntemiyle üretildi ve üretilen camsı alasımların manyetokalorik özellikleri belirlenerek kompozisyona Cu katkısının camlaşma yeteneğine, manyetik, manyetik direnç ve manyetokalorik özellikler üzerine etkileri araştırılmıştır. Fe-tabanlı alaşımlarda Cu ikamesi camlaşma yeteneğini azaltırken Co-tabanlı alaşıma ilave edilen Cu elementinin camlaşma yeteneğini artırdığı tespit edilmiştir. (Fe_{0.402}Co_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x serisi şeritler için uygun miktarda Cu ikame edilmesi ile (x = 0,75, 1), x = 0,75 ve x=1 için sırasıyla RC değerlerinin 158,75 Jkg⁻¹, 95 Jkg⁻¹ değerlerine ve $(-\Delta S_M)^{maks}$ değerlerinin 1,25 Jkg⁻¹K⁻¹, 0.76 Jkg⁻¹ ¹K⁻¹ değerlerine artırılabildiği görülmüştür. O halde uygun Fe-tabanlı alaşıma uygun Cu ikamesiyle manyetokalorik özellikler yaklaşık iki katına kadar arttırılabilmiştir. Bununla birlikte Co-tabanlı (Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) şeritler için temel alasıma Cu ilavesi. alasımların T_C değerlerini düsürmüstür. $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x$ (x = 0, 0,5, 0,75, 1) serifler icin(- ΔS_M)^{maks}, Cu içeriğinin artması ile azalma eğilimi göstermektedir. 0-2 T arasında uygulanan manyetik alan değişiminde ($Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05}$)_{100-x} Cu_x (x = 0, 0,5, 0,75, 1) için (- ΔS_M)^{maks} değerleri 0,77, 0,71, 0,89 ve 0,67 Jkg⁻¹ K⁻¹ idi. Doyum mıknatıslanması (M_s) ve koersivite (H_c) değerleri Fe- tabanlı alaşım için sırasıyla 80-95 emu/g ve 0,79-5,85 A/m aralığında bulunmuş iken avni değerler Co-tabanlı seritler icin 38,49-65,51 emu/g ve 1,99-6,84 A/m aralığında bulunmuştur. Bunun dışında $(Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x$ (x = 0, 0,5, 0,75, 1) alaşımlar için RC alaşımdaki Cu oranının artmasıyla azalmaktadır. RC değerleri sırasıyla 124,1, 103,9, 96,6 ve 80,6 Jkg⁻¹'dir. Elde edilen bu değerler, daha önce geliştirilmiş camsı alaşımlarla karşılaştırılabilir düzeydedir. Manyetik alan güç yasasından $((-\Delta S_M)^{maks})$ α H^{n}), $(Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x$ çamsı şeritler için x=1 dışında *n* değerleri 0,61 – 0,66 aralığında bulunmuştur. x = 1 dışındaki *n* değerleri, ortalama alan teorisinden hesaplanan tahmin değerleri ile uyumlu bulunmuştur (yaklaşık 2/3). x = 1 için beklenmeyen n değeri, muhtemelen (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0.067}B_{0,227}Si_{0.053} Nb_{0.05})₉₉Cu₁ şeridinde bulunan lokal ve homojen olmayan yapıdan veya nanokristalizasyondan kaynaklanmış olabileceği değerlendirilmektedir. Bununla birlikte $(Co_{0,402}Fe_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x$ serisi camsı şeritler için "n" değerleri 0,72 civarında elde edilmiştir. 500 K'de (Fe_{0,402}Co_{0,201}Ni_{0,067}B_{0,227}Si_{0,053}Nb_{0,05})_{100-x}Cu_x (x = 0, 0.5, 0.75, 1) serisi şeritler için maksimum MR (%) değerleri sırasıyla % 125, % 17, % 7 ve % 1 iken bu değerler ($Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05}$)_{100-x}Cu_x serisi camsı seritlerde sırasıyla % 61, % 38, % 23 ve % 3 olarak elde edilmiştir. Cu-içermeyen Fe-bazlı camsı alaşımın manyetik direnci, Cu-katkılı alaşımlara göre daha fazladır. Sonuçlar uygun miktarda Cu

ikamesinin (x = 0.75, 1) RC ve $(-\Delta S_M)^{maks}$ değerini artırabildiğini göstermektedir. Cu içermeyen Fe/Co- tabanlı camsı alaşımın manyetik direnci, lokalize olmuş 3d elektronlar vasıtasıyla artan spinle ilgili saçılmaya bağlı olarak Cu katkılı alaşımların manyetik direncine göre daha yüksektir. Uygun RC, ihmal edilebilir histerezis, iyi termal kararlılık ve büyük manyetizma direnci, bu camsı alaşımların yüksek sıcaklıkta manyetik soğutucu olarak veya kanser hücrelerinin tedavisinde ve çok fonksiyonlu malzemeler ile savunma sanayii gibi birçok uygulama için umut verici olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Annouar, F., Lassri, H., Ayadi, M., Omri, M., Lassri, M. ve Krishnan, R. (2005), Magnetic exchange coupling in amorphous Fe_{80-x}Dy_xB₂₀ alloys, *Journal of Alloys Compounds*, 397 (1-2), 42-46. doi: 10.1016/j.jallcom.2005.01.034
- Caballero-Flores, R., Victorino, F., Conde, A., Knipling, K.E. ve Willard, M.A. (2010a), Influence of Co and Ni addition on the magnetocaloric effect in Fe_{88-2x}Co_xNi_xZr₇B₄Cu₁ soft magnetic amorphous alloys, *Applied Physics Letters*, 96 (18), 182506. doi: 10.1063/1.3427439
- **3.** Caballero-Flores, R., Victorino, F., Conde, A. ve Kiss, L.F. (2010b), Influence of Mn on the magnetocaloric effect of nanoperm-type alloys, *Journal of Applied Physics*, 108 (7), 073921. doi:10.1063/1.3489990
- **4.** Civan, E., Şarlar, K. ve Küçük, İ. (2017a), Improving magnetocaloric properties of $Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ (x = 0, 2, 4, 6 and 8) metallic glasses having high glass-forming ability with tunable Curie temperature, *Philosophical. Magazine Part A: Materials Science*, 97 (18), 1464-1478. doi: 10.1080/14786435.2017.1303578
- 5. Civan, E., Şarlar, K. ve Küçük, İ (2017b), Comparison of $Fe_{68-x}Cr_xTb_5B_{23}Nb_4$ (x = 0, 2, 4 and 6) and $Fe_{68-x}Gd_xTb_5B_{23}Nb_4$ (x = 0, 2 and 6) metallic glasses having high glass forming ability with tunable Curie temperature regarding their magnetocaloric properties, 24th International Symposium On Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2017), Palacio Miramar, San Sebastián Donostia (Guipúzcoa), Spain, 162, ISBN: 978-84-697-3162-8.
- **6.** Dong, Y., Man, Q., Sun, H., Shen, B., Pang, S., Zhang, T., Makino, A. ve Inoue A. (2011), Glass-forming ability and soft magnetic properties of $(Co_{0.6}Fe_{0.3}Ni_{0.1})_{67}B_{22+x}Si_{6-x}Nb_5$ bulk glassy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 206-209. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.01.045
- 7. Dou, L., Liu, H., Hou, L., Xue, L., Yang, W., Zhao, Y., Chang, C. ve, Shen, B. (2014), Effects of Cu substitution for Fe on the glass-forming ability and soft magnetic properties for Fe-based bulk metallic glasses, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 358-359, 23-26. doi: 10.1016/j.jmmm.2014.01.014
- Franco, V., Borrego, J.M., Conde, C.F. ve Conde, A. (2006), Refrigerant capacity of FeCrMoCuGaPCB amorphous alloys, *Journal of Applied Physics Letters*, 100, 083903. doi: 10.1063/1.2358311
- **9.** Franco, V., Conde, A. ve Kiss, L.F. (2008), Magnetocaloric response of FeCrB amorphous alloys: Predicting the magnetic entropy change from the Arrott–Noakes equation of state, *Journal of Applied Physics*, 104 (3), 033903. doi: 10.1063/1.2961310
- 10. Heisenberg, W. (1928), Zur Theorie des Ferromagnetismus [On the theory of ferromagnetism], Z. Phys., 49 (9-10), 619–636. doi: 10.1007/BF01328601

- **11.** Hirata, A., Hirotsu, Y., Amiya, K., Nishiyama, N. ve Inoue A. (2008), Nanocrystallization of complex Fe₂₃B₆-type structure in glassy Fe-Co-B-Si-Nb alloy, *Intermetallics*, 16 (4), 491-497. doi: 10.1016/j.intermet.2007.11.006
- Kitanovski, A., Tusek, J., Tomc, U., Plaznik, U., Ozbolt, M. ve Poredos, A. (2015), *Magnetocaloric Energy Conversion*, Springer International Publishing, Switzerland. doi:10.1007/978-3-319-08741-2
- Küçük, İ., Şarlar, K., Adam, A. ve Civan, E. (2016), Magnetocaloric and magnetoresistance properties in Co-based (Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x (x=0-1) glassy ribbons, *Philosophical Magazine Part A: Materials Science*, 96 (30), 3120-3130. doi: 10.1080/14786435.2016.1227485
- 14. Lai, J., Zheng, Z.G., Zhong, X.C., Franco, V., Montemayor, R., Liu, Z.W. ve Zeng, D.C. (2015), Table-like magnetocaloric effect of Fe_{88-x}Nd_xCr₈B₄ composite materials, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 390, 87-90. doi: 10.1016/j.jmmm.2015.04.046
- Law, J.Y., Ramanujan, R.V. ve Franco, V. (2010), Tunable Curie temperatures in Gd alloyed Fe-B-Cr magnetocaloric materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 508 (1), 14-19. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.08.049
- 16. Law, J.Y., Franco, V. ve Ramanujan, R.V. (2011), Influence of La and Ce additions on the magnetocaloric effect of Fe-B-Cr based amorphous alloys, *Applied Physics Letters*, 98 (19), 192503. doi: 10.1063/1.3589353
- 17. Li, J., Huo, J., Law, J., Chang, C., Du, J., Man, Q., Wang, X. ve Li, R.W. (2014), Magnetocaloric effect in heavy rare-earth elements doped Fe-based bulk metallic glasses with tunable Curie temperature, *Journal of Applied Physics*, 116 (6), 063902. doi: 10.1063/1.4892431
- 18. Li, J., Law, J.Y., Huo, J., He, A., Man, Q., Chang, C., Men, H., Wang, J., Wang, X. ve Li, R.W. (2015a), Magnetocaloric effect of Fe–RE–B–Nb (RE = Tb, Ho or Tm) bulk metallic glasses with high glass-forming ability, *Journal of Alloys and Compounds*, 644, 346-349. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.170
- 19. Li, J., Law, J.Y., Ma, H., He, A., Man, Q., Men, H., Huo, J., Chang, C., Wang, X. ve Li, R.W. (2015b), Magnetocaloric effect in Fe–Tm–B–Nb metallic glasses near room temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 425, 114-117. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.06.002
- **20.** Love, L.J., Jansen, J.F., McKnight, T.E., Roh, Y. ve Phelps, T.J. (2004), A magnetocaloric pump for microfluidic applications, *IEEE Transactions Nanobioscience*, 3 (2), 101-110. doi: 10.1109/TNB.2004.828265
- 21. Min, S.G., Kim, K.S., Yu, S.C. ve Lee, K.W. (2007), The magnetization behavior and magnetocaloric effect in amorphous Fe–Nb–B ribbons, *Materials Science and Engineering* A, 448–451, 423–425. doi: 10.1016/j.msea.2006.02.357
- **22.** Palmy, C. (2006), A new thermo-magnetic wheel, *European Journal of Physics*, 27 (6), 1289–1297. doi: 10.1088/0143-0807/27/6/003
- **23.** Rahman, A., Luo, Q., Lu, Y. ve Shen, J. (2015), Recuring effects of Cu addition on magnetic properties in Fe-based bulk metallic glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 422, 1-5. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.04.041
- 24. Reis, M.S. (2011), Oscillating magnetocaloric effect, *Applied Physics Letters*, 99 (5), 052511. doi: 10.1063/1.3615296

- **25.** Şarlar, K., Civan, E. ve Küçük, İ., (2017), Magnetocaloric effect and temperature-dependent magnetoresistance in Cu-doped FeCoNiBSiNb amorphous alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471, 169-174. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.037
- 26. Şarlar, K. ve Küçük, İ. (2015), Glass forming ability and magnetic properties of Co(40.2x)Fe(20.1+x)Ni_{6.7}B_{22.7}Si_{5.3}Nb₅ (x=0-10), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374, 607-610. doi: 10.1016/j.jmmm.2014.08.060
- **27.** Tian, H.C., Zhong, X.C., Liu, Z.W., Zheng, Z.G. ve Min, J.X. (2015), Achieving table-like magnetocaloric effect and large refrigerant capacity around room temperature in Fe_{78-x}Ce_xSi₄Nb₅B₁₂Cu₁ (x=0–10) composite materials, *Materials Letters*, 138, 64-66. doi: 10.1016/j.matlet.2014.09.127
- **28.** Tishin, A.M. (2006), Method for carrying out a magnetic therapy of malignant neoplasms, Patent No: WO 2006135270A1.
- **29.** Tishin, A.M., Zatsepina, E.V., Egolf, P.W. ve Vuarnoz, D. (2009), Magnetocaloric effect applied for a cancer tumour defeat: an improved hyperthermia method, *Proceedings of third IIF-IIR international conference on magnetic refrigeration at room temperature*, Des Moines, IA, USA, 11–15 May 2009.
- **30.** Ujihara, M., Carman, G.P. ve Lee, D.G. (2007), Thermal energy harvesting device using ferromagnetic materials, *Applied Physics Letters*, 91 (9), 093508. doi: 10.1063/1.2775096
- 31. Wang, W.H., Pan, M.X., Zhao, D.Q., Hu, Y. ve Bai, H. (2004), Enhancement of the soft magnetic properties of FeCoZrMoWB bulk metallic glass by microalloying, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (21), 3719-3723. doi:10.1088/0953-8984/16/21/020
- **32.** Zhang, H., Li, R., Xu, T., Liu, F. ve Zhang, T. (2013), Near room-temperature magnetocaloric effect in FeMnPBC metallic glasses with tunable Curie temperature, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 347, 131–135. doi: 10.1016/j.jmmm.2013.07.020
- **33.** Zhang, M., Li, J., Kong, F. ve Liu, J. (2015), Magnetic properties and magnetocaloric effect of FeCrNbYB metallic glasses with high glass-forming ability, *Intermetallics*, 59, 18-22. doi: 10.1016/j.intermet.2014.12.005