

Gd ve $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ BİLEŞİĞİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN VE MANYETİK SOĞUTMA PERFORMANSLARININ DENEYSEL OLARAK ARAŞTIRILMASI

Arda ZAİM^{1*}, Haydar ARAS², Cumhur Gökhan ÜNLÜ³

¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği ABD, Eskişehir

ORCID No: <https://orcid.org/0000-0002-2602-3169>

² Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

ORCID No: <https://orcid.org/0000-0001-8131-6426>

³ Pamukkale Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Denizli

ORCID No: <https://orcid.org/0000-0003-2554-5886>

Anahtar Kelimeler	Öz
Manyetokalorik malzeme Manyetokalorik etki Manyetik soğutma	<i>Çalışmada oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çalışan manyetik soğutma sistemlerinde manyetokalorik malzeme olarak kullanılan Gd elementinin ve $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinin yapısal özellikleri ve manyetik soğutma performansı deneysel olarak incelenmiştir. $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiği sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş, her iki manyetokalorik malzemenin yapısal özellikleri SEM ve EDX analizi gerçekleştirilerek detaylı bir şekilde ele alınmıştır. SEM analizinde Gd elementi için tane boyutlarının homojen bir dağılıma sahip olmadığı, tane boyutlarının 2-20 μm aralığında değiştiği ve kübik benzeri formda sert köşeli bir yapıda olduğu belirlenmiş olup; $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinde ise daha küçük tane boyutlu, küresel geometride, süngerimsi yapıda, homojen dağılımlı ve düşük boşluklu bir yapı gözlenmiştir. EDX analizinde Gd elementinde yapının tamamen Gd'den oluştuğu, sol-jel yöntemiyle sentezlenen perovskit manganit bileşiğinde istenilen yapı karakterizasyonunun elde edildiği tespit edilmiştir. 1.2 T manyetik akı yoğunluğunda gerçekleştirilen zamana bağlı sıcaklık değişimi deneylerinde 250 çevrim sonrasında kritik kullanım faktörü olarak tanımlanan $\phi=15$'de; Gd elementinde 2.204 K, $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinde ise 1.472 K sıcaklık farkı elde edilmiştir.</i>

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF STRUCTURAL PROPERTIES AND MAGNETIC REFRIGERATION PERFORMANCE OF Gd AND $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ COMPOUNDS

Keywords	Abstract
Magnetocaloric materials Magnetocaloric effect Magnetic refrigeration	<i>In this study, the structural properties and magnetic cooling performance of Gd element and $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskite manganite compound used as magnetocaloric material in magnetic cooling systems operating at temperatures close to room temperature were experimentally investigated. $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskite manganite compound was synthesized by sol-gel method, and the structural properties of both magnetocaloric materials were examined in detail by performing SEM and EDX analysis. In SEM analysis, it was determined that the grain sizes for Gd element did not have a homogeneous distribution, the grain sizes varied between 2-20 μm and had a cubic-like hard-cornered structure; In $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskite manganite compound, a smaller grain size, spherical geometry, sponge-like structure, homogeneous distribution and low void structure were observed. In the EDX analysis, it was determined that the structure in the Gd element was largely composed of Gd, and the desired structure characterization was obtained in the perovskite manganite compound synthesized by the sol-gel method. In the time-dependent temperature change experiments carried out under a magnetic field density of 1.2 T, a temperature difference of 2.204 K was obtained in the Gd element and 1.472 K in the $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskite manganite compound at $\phi=15$ defined as the critical utilization factor after 250 cycles.</i>

Araştırma Makalesi

Research Article

Başvuru Tarihi : 17.12.2024

Submission Date : 17.12.2024

Kabul Tarihi : 03.03.2025

Accepted Date : 03.03.2025

* Sorumlu yazar: arda.zaim@gmail.com

<https://doi.org/10.31796/ogummf.1603193>



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Giriş

1881 yılında Alman fizikçi Emil Gabriel Warburg bir demir örneğini manyetik alan kaynağına maruz bıraktığında birkaç mK seviyesinde ısındığını, manyetik alan kaynağı etkisinden uzaklaştırıldığında ise soğuduğunu gözlemleyerek manyetokalorik etkiyi keşfetmiştir (Vuarnoz, Kitanovski, Gonin, Egolf ve Kawanami, 2011). Manyetokalorik etkinin fiziksel orijini, malzeme üzerinde uygulanan manyetik alanın malzemenin entropisinde değişiklik meydana getirmesidir. Manyetokalorik malzemeye manyetik alan uygulandığında manyetik momentlerin uygulanan manyetik alana paralel olacak şekilde dizilmesi nedeniyle sıcaklığı artmakta, manyetik alan kaldırıldığında ise manyetik momentlerin dizilimi eski haline döndüğü için sıcaklığı azalmaktadır (Pecharsky ve Gschneidner, 1999).

Manyetokalorik etkinin keşfedilmesi, manyetokalorik malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar ve manyetik soğutma teknolojilerinin geliştirilmesi; konvansiyonel buhar sıkıştırma soğutma sistemlerine alternatif olabilecek yeni bir sistem ortaya koymaktadır. Manyetik soğutma, manyetokalorik etki gösteren bir malzemenin manyetik alana maruz bırakılarak ısınma ve manyetik alandan uzaklaştırıldığında meydana gelen soğuma etkisini bir ısı transfer akışkanına aktarabilen, bu etki sayesinde ısı değiştiriciler aracılığıyla dış ortamla ısı alışverişini yapabilen bir sistem olarak tanımlanmaktadır (Eriksen ve diğ., 2015).

Manyetik soğutma sistemleri, konvansiyonel buhar sıkıştırma soğutma sistemlerinin aksine CFC ve HCFC bazlı ısı transfer akışkanları yerine etil alkol + saf su karışımlarını, ısı transfer akışkanı olarak kullanmaktadır. Önlenemeyen tesisat kaçakları nedeniyle akışkanların atmosfere sızması halinde ozon tabakası olumsuz olarak etkilenmemektedir. Isı transferi süreçlerinde akışkanın faz değişiminden yararlanılmadığı için yapıda kompresöre ihtiyaç duyulmamaktadır. Manyetik soğutma sistemlerinde kompresör bulunmadığından, konvansiyonel buhar sıkıştırma soğutma sistemlerde gözlenen gürültü, mekanik titreşim, gibi olumsuzluklar gözlemlenmez.. Manyetik soğutma sistemleri belirtilen avantajlarından dolayı çevre dostu ve daha az enerji tüketen yenilikçi bir uygulamadır (Aprea, Greco ve Maiorino, 2016).

Manyetik soğutma sistemlerinin avantajlarından bir diğeri ise soğutma performansdır. Konvansiyonel buhar sıkıştırma soğutma sistemlerinin teorik verimliliği tersinir Carnot çevriminin yalnızca %10'una kadar ulaşabilirken, manyetik soğutma sistemlerinde bu oran %60'lara kadar çıkabilmektedir. Bu nedenle manyetik soğutma sistemlerinin hem çevreye olan olumlu etkileri hem de enerji verimliliği potansiyeli sayesinde gelecekte yapılacak olan araştırma geliştirme faaliyetlerinin de desteğiyle kendisine önemli bir

kullanım alanı edineceği beklenmektedir. (Zimm ve diğ., 1998).

Manyetik soğutma sistemlerinin birçok avantajı olmasına rağmen, ticari olarak henüz yeterli olgunluğa ulaşamamıştır. Konvansiyonel buhar sıkıştırma sistemler ile kıyaslandığında daha yüksek üretim maliyetleri, yüksek sıcaklık farkı elde edilebilen manyetokalorik malzemelerin tedarik zorluğu, manyetik alan kaynağı olarak kullanılan kalıcı mıknatısların kısıtlı manyetik alan gücü, yüksek tekrarlanabilirlik hassasiyeti gerektiren karmaşık mekanik konstrüksiyon gibi sınırlayıcı etkenler söz konusudur (Alahmer, Al-Amayreh, Mostafa, Al-Dabbas ve Rezk, 2021).

Önlenemeyen nüfus artışıyla birlikte büyük bir hızla gelişen teknoloji, hızla artan enerji kullanımı, tedarik zorlukları, enerji kaynaklarının sınırlı oluşu ve şehirleşmenin artması gibi hususlar ozon tabakasının incilmesi, küresel ısınma ve iklim değişikliği konularındaki endişeleri beraberinde getirmektedir. Konvansiyonel buhar sıkıştırma sistemler dünya üzerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Buhar sıkıştırma soğutma sistemlerinin tükettiği enerji miktarı dünya üzerindeki şehirlerin büyük bir kısmında toplamda tüketilen enerjinin %30'u ile %50'sini oluşturmakta olup, özellikle yaz aylarında ticari olarak gelişmiş bazı bölgelerde bu oran %50'yi de aşmaktadır. Bu doğrultuda konvansiyonel buhar sıkıştırma soğutma sistemlerine alternatif olabilecek; soğutma performansı yüksek, düşük enerji tüketimli ve çevre dostu manyetik soğutma sistemlerinin geliştirmesi dünya enerji tüketiminin azaltılması ve enerji yoğunluğunun düşürülmesinde büyük bir etkiye sahip olacaktır (Li ve diğ., 2014).

Manyetokalorik etkinin gözlemlenebildiği en önemli örneklerden birisi Gd ve bunun alaşımlarıdır. Gd ve alaşımları manyetik özellikleri sayesinde manyetik soğutma sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Bahl ve Nielsen, 2009). Ayrıca bu manyetokalorik malzemeler ikinci dereceden faz geçişlerine tabi oldukları için oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çalışan manyetik soğutma uygulamaları için literatürde bilinen en iyi malzeme olarak değerlendirilmektedir (Yu, Gao, Zhang, Meng ve Chen, 2003).

Günümüzde bilinen en iyi özelliklere sahip manyetokalorik malzemelerden birisi olan Gd'nin bile manyetokalorik etki ile elde edilebilen sıcaklık farkları oldukça düşüktür. Bu nedenle, manyetokalorik etkinin soğutma uygulamalarında kullanılabilirliğini tanımlamak oldukça güçtür. Bu teknik engel aktif manyetik rejeneratör (AMR) teknolojisinin manyetik soğutma sistemlerine entegre edilmesiyle aşılmıştır. Rejeneratör, manyetik soğutma sistemlerinde sistem tarafından atılan ısıyı çevrimin herhangi bir aşamasında geri kazanıp, aynı döngünün başka bir aşamasında sisteme geri göndermektedir. Bu süreç soğutma

kapasitesinin etkin şekilde kullanılmasını sağlayarak, gerçek entropi değişimlerini artırıp daha büyük sıcaklık farkları elde etmeyi mümkün kılmaktadır. Bu nedenle manyetik soğutma uygulamalarında manyetokalorik malzeme seçimi ve kullanımı istenilen soğutma performansının elde edilebilmesi için büyük bir önem taşımaktadır (Rowe ve Tura, 2006).

Bu çalışmada oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çalışan manyetik soğutma uygulamalarında manyetokalorik malzeme olarak yaygın kullanılan Gd elementinin ve Gd yerine kullanılabilecek daha ekonomik maliyetli ve üretimi kolay $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiği sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş, her iki manyetokalorik malzemenin yapısal özellikleri SEM ve EDX analizleri gerçekleştirilerek detaylı olarak ele alınmıştır. Bununla birlikte Gd ve $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ 'ün manyetik alan altında sıcaklık değişimi ölçümleri oluşturulan deney düzeneği ile gerçekleştirilmiş, karşılaştırmalı olarak sunulmuş ve manyetik soğutma uygulamalarında kullanılabilirliği irdelenmiştir.

2. Literatür Araştırması

Son yıllarda manyetik soğutma uygulamalarında Gd yerine alternatif olarak kullanılabilecek daha ekonomik ve manyetokalorik özellikleri Gd'ye yakın olan perovskit manganit bileşikler üzerinde çeşitli bilimsel araştırmalar gerçekleştirilmektedir.

Phan ve Yu (2007) Gd yerine alternatif olarak manyetokalorik malzeme kullanılabilecek perovskit manganitlerin manyetokalorik özelliklerini kapsamlı bir şekilde karşılaştırmış, aktif manyetik rejeneratif soğutma çevrimlerinde perovskit manganit bileşiklerinin kullanılabilirliği irdelenmiş ve manyetik entropi değişimlerini ölçümlemiştir. Perovskit manganit bileşiklerinin daha ekonomik maliyetli ve kolay elde edilebilir olması nedeniyle 100 – 375 K sıcaklık aralığında çalışan küçük ölçekli manyetik soğutma uygulamalarında gelecekte daha yaygın olarak kullanılacağı belirtilmiştir.

Hagary ve diğ. (2009) Cu katkılı perovskit manganit bileşiklerinin manyetokalorik özelliklerine yönelik çalışmalar gerçekleştirmiş, Cu katkısının bileşik üzerinde düşük manyetik alan kuvvetinde daha yüksek entropi değişimine sebep olduğunu gözlemlemiş ve bu özellikler ışığında Cu katkılı perovskit manganitlerin oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çalışan manyetik soğutma uygulamalarında kullanılabilecek alternatif bir manyetokalorik malzeme olduğunu tespit etmiştir.

Wang, Qin, Ren ve Hu (2013) $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinin manyetoempedansı ve tane sınırı etkisi konularında çalışmalar gerçekleştirmiş, bileşiği sol-jel metoduyla sentezlemiş, dikdörtgen geometrideki numunenin SEM ve XRD analizlerini gerçekleştirmiştir. Manyetik alana bağlı sıcaklık ölçümlerinde ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sıcaklığı

olan Curie sıcaklığını 323 K olarak tespit etmiş ve oda sıcaklığındaki uygulamalar için potansiyel bir manyetokalorik malzeme olduğunu belirtmiştir.

Kumar, Rubi ve Mahendiran (2016) $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinin oda sıcaklığına yakın sıcaklıklardaki manyetokalorik etkisi konusunda çalışmalar gerçekleştirmiş, çalışma gerçekleştirdikleri numuneyi La_2O_3 , BaCO_3 ve Mn_3O_4 bileşiklerini kullanarak katı hal reaksiyon yöntemi ile elde etmiştir. Elde edilen dikdörtgen geometrilili numune üzerinde XRD analizi ve manyetik alana bağlı sıcaklık ölçümleri gerçekleştirmiş, ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sıcaklığı olan Curie sıcaklığını 326 K olarak tespit etmiş ve düşük manyetik alan şiddetinde manyetokalorik etki gösterebilen bir manyetokalorik malzeme olduğunu belirtmiştir.

Ayaş (2017) La ile Gd yer değiştirmesinin, sol-jel yöntemi ile üretilmiş, $(\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ manyetik soğutucu örneğinde yapısal manyetik ve manyetik soğutucu özellikler üzerine olan etkilerini araştırmıştır. Manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümlerinde sentezlenen bileşiğin Curie sıcaklığını 190 K olarak belirlemiş, en yüksek manyetik entropi değişim değerini ise 50 kOe manyetik alan şiddeti altında 2.5 J/kg.K olarak tespit etmiştir. Sentezlenen bileşiğin orta sıcaklık aralığında tersinir bir manyetokalorik etki göstermesi sebebiyle manyetik soğutucu bir malzeme olarak kullanılabilir olduğunu belirtmiştir.

Kokila ve diğ. (2018) EuMnO_3 perovskit manganit bileşiğinin yapısal ve manyetokalorik özelliklerini araştırmış, bu özellikleri literatürde yer alan diğer manyetokalorik etki gösteren nadir toprak manganitleri ve alaşımları ile karşılaştırmış, EuMnO_3 'ün düşük manyetik alan şiddetinde göstermiş olduğu yüksek bağlı soğutma gücü nedeniyle manyetik soğutma uygulamalarında kullanılabilirliğini belirlemiştir.

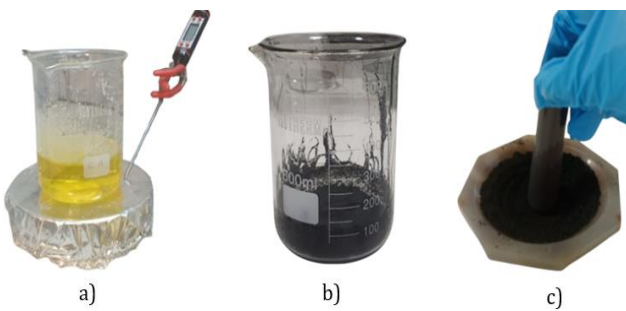
Samancıoğlu (2018) $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğini sol-jel yöntemiyle sentezlemiş, SEM, EDS ve XRD analizlerini gerçekleştirmiştir. Bununla birlikte sentezlenen bileşiğin mıknatıslanma ölçümlerinde ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sıcaklığı olan Curie sıcaklığını 341 K olarak belirlemiş, manyetik entropi değişimi hesabında 1 T manyetik alan şiddeti altında görece soğutma gücünü 38 J/kg olarak tespit etmiştir. Entropi değişiminin 341 K civarlarında yayvan bir geçiş göstermesi nedeniyle bileşiğin manyetik soğutma uygulamalarında kullanılabilir olduğunu ancak oda sıcaklığından daha yüksek bir değerde Curie geçiş sıcaklığı sergilemesi nedeniyle oda sıcaklığında çalışan manyetik soğutma uygulamalarında verimli bir performans elde edemeyeceğini ve yapılan hesaplamalarla soğutma gücünün literatürde yer alan değerlerden daha düşük soğutma gücüne sahip olduğunu belirtmiştir.

Ünlü (2018) $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinin yapısal ve manyetik akışkan hipertermi özelliğini araştırmış, manyetik analizlerin sonucunda bileşiğin oda sıcaklığında ferromanyetik, kısmen paramanyetik faza ait mıknatıslanma değerinin $0.23 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ve koarsivite değerini 0.005 T olarak tespit etmiş, bileşiğin manyetik soğutma uygulamalarında kullanılabilir olduğunu belirlemiştir.

Ayaş, Çetin, Akça, Akyol ve Ekicibil, (2023) perovskit manganit bileşiklerinin özelliklerindeki güncel gelişmeler üzerine araştırmalar gerçekleştirmiş, yüksek geri dönüşümlü entropi değişimi ve oda sıcaklığındaki manyetik soğutma uygulamaları için geniş soğutma aralığı özellikleri nedeniyle bu bileşiklerin gelecekteki manyetik soğutma uygulamalarında kendine önemli bir yer edineceğini belirtmiştir.

3. Materyal ve Yöntem

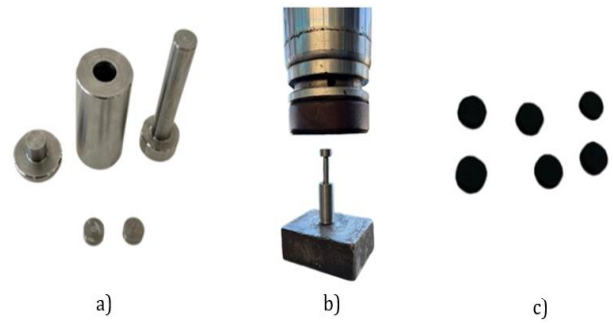
Çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur. $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğini sentezlemek için sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Bileşenlerden ne kadar kullanılması gerektiği hesaplandıktan sonra, bileşenler suda çözündürülerek solüsyon haline getirilmiştir. Şekil 1.'de (a) gösterildiği üzere solüsyon haline getirilen karışım 80°C 'ye kadar ısıtılmış, homojen hale gelmesi için manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Şekil 1.'de (b) görüleceği üzere, sıcaklık kademeli olarak artırılarak ve yapıya etilen glikol eklenerek jelleşme sağlanmıştır. Tamamen jelleşen karışım 500°C 'ye kadar düzenli rejimde ısıtılmıştır. Sonrasında kül fırınında 12 saat aynı sıcaklıkta yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Yakma işleminden sonra toz halinde küçük taneli bir yapı elde edilmiştir. Toz haldeki malzeme Şekil 1.'de (c) görüldüğü üzere tane boyutunun küçültülmesi ve homojenize bir yapı sağlamak amacıyla agat havan içerisinde öğütülmüştür.



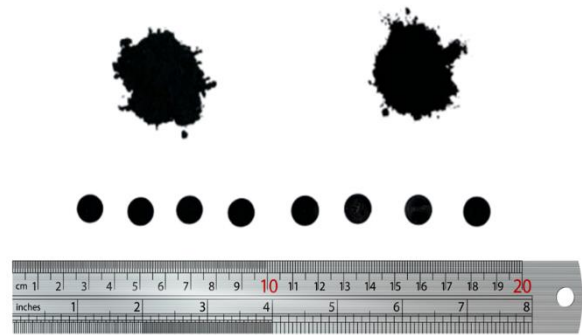
Şekil 1. Sol-jel yöntemiyle perovskit manganit bileşiğinin sentezlenmesi.

Şekil 2.'de (a) gösterildiği üzere sol-jel yöntemiyle sentezlenen $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinin ve toz halde bulunan Gd elementinin yapısal özelliklerinin incelenmesi ve manyetik soğutma performansının belirlenmesi amacıyla bileşenler $\varnothing 10$

mm çap ve 5 mm yükseklikte silindir formunda deney numuneleri haline getirilmiştir. Bunun için kalıp tasarımı ve imalatı gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.'de (b) görüleceği üzere toz yapıda malzemeler hidrolik silindir ile kalıpta preslenerek ısıtılma işlemi öncesi geometrisinin bozulmaması için sıkıştırılmıştır. Şekil 2.'de (c) gösterildiği üzere yapı kristalizasyonunun gerçekleşmesi ve manyetik özelliklerin kaybedilmemesi amacıyla 1100°C 24 saat ısıtılma işlemi tabi tutularak rijit bir yapıya dönüştürülmüştür. Şekil 3.'de ise toz halindeki numuneler; preslenmiş ve sinterlenmiş numuneler bir arada gösterilmektedir. Numunelerin sinterleme prosesi sonrasında mekanik dayanımlarında ciddi derecede iyileşme meydana gelmiştir.



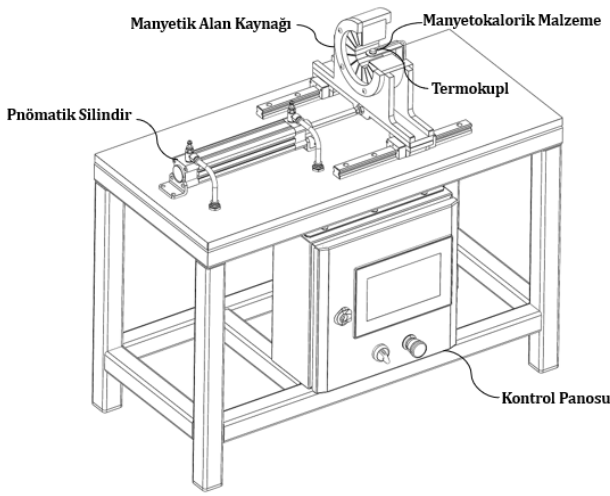
Şekil 2. Kalıp imalatı, presleme süreci ve numuneler.



Şekil 3. Deney numuneleri.

Gd ve $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinin soğutma performansının belirlenmesi için Şekil 4.'de gösterilen deney düzeneği ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Manyetik alan kaynağı, Hallbach dizilimi ile oluşturulmuş 16 adet N50 NdFeB kalıcı mıknatıstan meydana gelmekte olup, alan boşluğunda 1.2 T manyetik akı yoğunluğu elde edilmektedir. Hallbach dizilimi ile dizinin merkez noktasındaki manyetik alan daha güçlü hale getirilirken diğer taraftaki manyetik alan ise sıfıra yakın bir seviyeye indirilmektedir. Bu sayede bir elektromıknatısın gerektireceği herhangi bir güç girişi veya soğutmaya ihtiyaç duyulmadan çok yüksek ve düzgün akı yoğunlukları elde etmek mümkün olmaktadır. Manyetik

alan kaynağı, lineer yatak ile tablaya mesnetlenmiş olup; pnömatik silindir ile manyetokalik malzeme üzerinde konumlanıp, manyetokalik malzemeden uzaklaşarak manyetizasyon ve demanyetizasyon işlemlerini sırasıyla gerçekleştirmektedir. Manyetokalik malzeme üzerine entegre edilen hassas termokupl ile sıcaklık değişimleri ölçümlenip, PLC ile kayıt altına alınmaktadır. Pnömatik silindir üzerinde bulunan hız ayar valfleri ile konumlanma hızları değiştirilebilmektedir. Manyetizasyon ve demanyetizasyon süreleri ise PLC ile kontrol edilmektedir. Çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

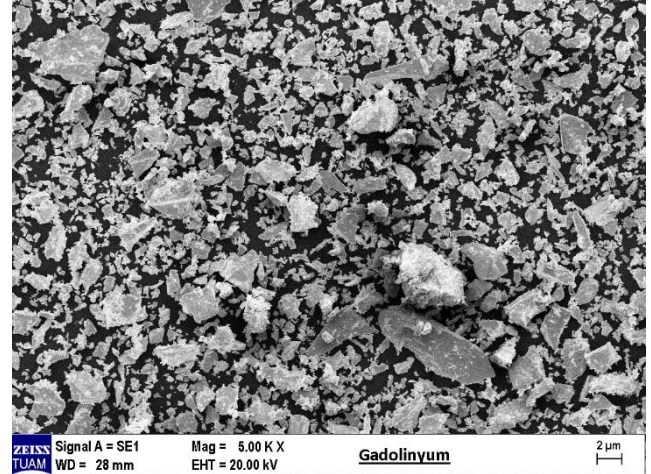


Şekil 4. Deney düzeneği.

4. Bulgular

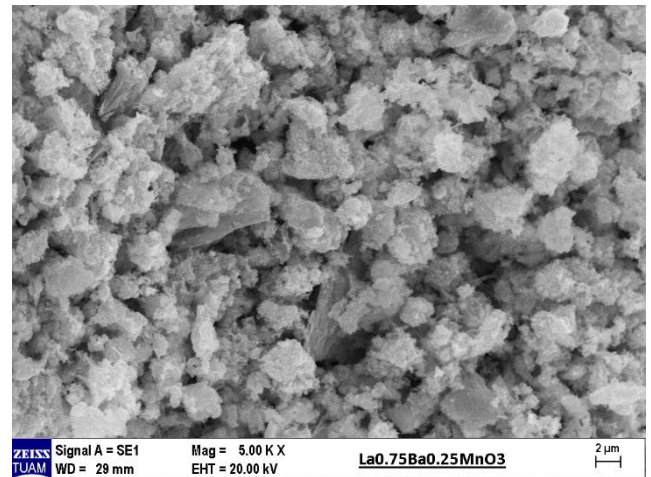
Manyetokalik malzemelerin tanecik yapılarının ve yüzey morfolojilerinin incelenmesi için tungsten filament ile çalışan LEO 1430 VP model SEM cihazı kullanılmıştır. İlgili cihaz üzerinde ikincil elektron, geri yansıyan elektron ve RÖNTEC QX2 marka model X flash tipi X ışınları (EDX) dedektöründen de faydalanılmıştır. Bu cihazla görüntü üzerinde nokta, çizgi, alan ve haritalama yöntemleri kullanılarak kalitatif elementer analizler de gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.'de Gd'ye ait 5000 büyütmeli SEM analiz sonucu gösterilmektedir. Şekil 6. incelendiğinde Gd elementi için tane boyutlarının homojen bir dağılıma sahip olmadığı, tane boyutlarının 2-20 µm aralığında değiştiği, kübik benzeri formda sert köşeli bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Mikron seviyelerinde taneler arası boşlukların bulunması nedeniyle sıkıştırılabilirlik özelliğinin iyi olmadığı görülmüştür.



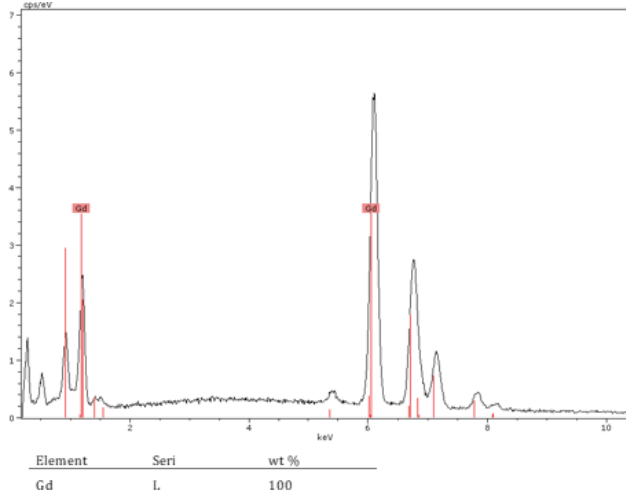
Şekil 5. Gd SEM analiz görüntüsü.

Şekil 6.'da ise $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinin 5000 büyütmeli SEM analiz sonucu yer almaktadır. Gd'ye kıyasla daha küçük tane boyutlu, süngerimsi formda, tane boyutlarının daha homojen dağılımlı olduğu ve sıkıştırılabilirlik özelliğinin iyi olduğu görülmüştür.

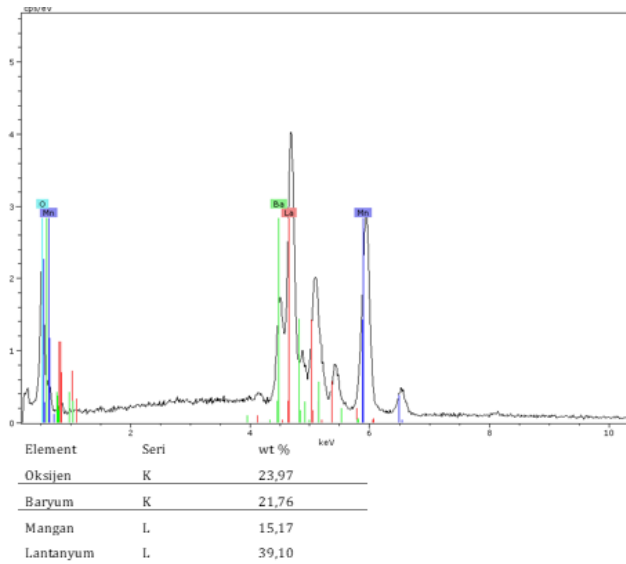


Şekil 6. $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ SEM analiz görüntüsü.

Şekil 7.'de Gd ve Şekil 8.'de $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğine ait EDX analiz grafikleri yer almaktadır. Şekil 7.'de görüldüğü üzere yapının tamamının Gd'den oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 8.'de sol-jel yöntemiyle sentezlenen perovskit manganit bileşiğinin ise O, Mn, Ba ve La elementlerinden meydana geldiği, diğer pik noktalarının bileşik içerisinde safsızlığa neden olan maddeler olduğu, ancak küçük safsızlıkların malzeme karakterizasyonuna ihmal edilebilir derecede etkili olduğu varsayıldığında sol-jel ile sentezleme ve sinterleme süreçlerinde istenilen yapının elde edildiği, ilave bir karışımın olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 7. Gd EDX analizi.

Şekil 8. La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃ EDX analizi.

Gd ve La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃ perovskit manganit bileşiğinin 1.2 T manyetik akı yoğunluğunda, 0.10-0.15 ve 0.20 m/s manyetik alan kaynağı hareket hızlarında, farklı kullanım faktörleriyle (φ) sıcaklık değişimi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Burada (φ) kullanım faktörü olarak tanımlanmakta olup, dakikada gerçekleştirilen çevrim sayısını ifade etmektedir. Tablo 1.'de Gd'ye ait, Tablo 2.'de ise Gd ve La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃'e ait farklı parametrelerle 250 çevrim sonrasında elde edilen sıcaklık farkları gösterilmektedir.

Tablo 1. Gd'ye ait farklı parametrelerle elde edilen sıcaklık farkı.

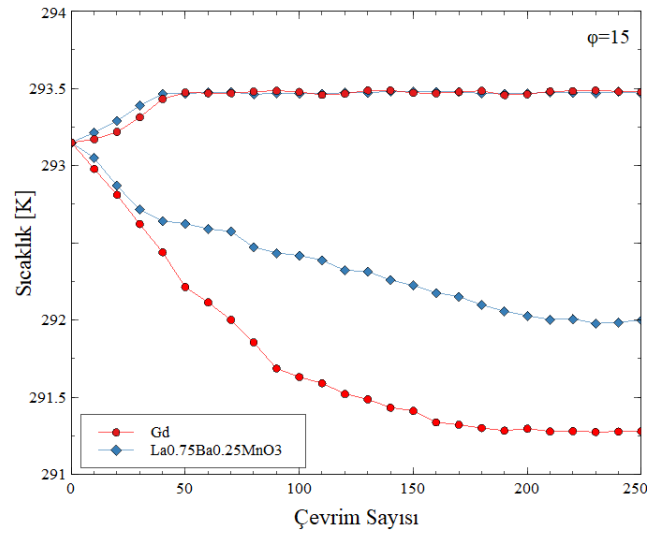
Gd	Elde edilen sıcaklık farkı (K)			
[Hız]	$\varphi=30$	$\varphi=15$	$\varphi=10$	$\varphi=7.5$
0.10 m/s	1.119	2.197	2.050	1.911
0.15 m/s	1.097	2.182	2.011	1.948
0.20 m/s	1.185	2.204	2.007	1.956

Tablo 2. La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃'e ait farklı parametrelerle elde edilen sıcaklık farkı.

La _{0.75} Ba _{0.25} MnO ₃	Elde edilen sıcaklık farkı (K)			
[Hız]	$\varphi=30$	$\varphi=15$	$\varphi=10$	$\varphi=7.5$
0.10 m/s	0.735	1.433	1.384	1.214
0.15 m/s	0.874	1.472	1.373	1.189
0.20 m/s	0.792	1.415	1.390	1.201

Tablo 1. incelendiğinde Gd için maksimum sıcaklık farkı olan 2.204 K'nin 0.20 m/s hız ve $\varphi=15$ 'de elde edildiği görülmektedir. Manyetik alan kaynağı konumlanma hızının elde edilen sıcaklık farkına belirgin bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Manyetizasyon ve demanyetizasyon süresi ise elde edilen sıcaklık farkı üzerinde oldukça etkilidir. Tablo 2. incelendiğinde La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃ için maksimum sıcaklık farkı olan 1.472 K'nin 0.15 m/s hız ve $\varphi=15$ 'de elde edildiği görülmektedir. Gd'de olduğu gibi manyetik alan konumlanma hızının elde edilen sıcaklık farkına bir etkisi yoktur.

Şekil 9.'da Gd ve La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃'de maksimum sıcaklık farkının elde edildiği parametrelerde sıcaklık farkı ve çevrim sayısı grafiği gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde her iki manyetokalik malzemede de yaklaşık 190 çevrimden sonra düzenli bir rejim gözlenmiş olup, 250 çevrime kadar sıcaklık farkı sabit değerlerde seyretmiştir.



Şekil 9. Maksimum sıcaklık farkının elde edildiği parametrelere ait ölçüm grafiği.

Tüm bulgular değerlendirildiğinde manyetizasyon ve demanyetizasyon sürelerinin elde edilen sıcaklık farkında önemli bir değişken olduğu, maksimum sıcaklık farkının her iki manyetokalik malzeme için de manyetokalik etkinin maksimum derecede elde edilebildiği kritik kullanım faktörü olarak tanımlanan $\varphi=15$ 'de elde edildiği, $\varphi=30$ 'daki çevrim süresinin manyetokalik etkinin görülmesi için yeterli derecede

olmadığı, kritik kullanım faktörü aşıldıktan sonra $\varphi=10$ ve $\varphi=7.5$ 'da elde edilen sıcaklık farklarının azaldığı tespit edilmiştir.

5. Sonuçlar

Manyetokalorik etkinin keşfedilmesi, manyetokalorik malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar ve manyetik soğutma teknolojilerinin geliştirilmesi, konvansiyonel buhar sıkıştırma soğutma sistemlerine alternatif olabilecek yeni bir sistem ortaya koymaktadır. Manyetik soğutma uygulamalarında manyetokalorik malzeme olarak yaygın kullanılan Gd elementinin üretim ve tedarik zorlukları, yüksek maliyeti manyetik soğutma sistemlerinin en büyük maliyet girdisini oluşturmaktadır. Manyetik soğutma sistemlerinin ekonomik bir şekilde üretilebilmesi için Gd elementi yerine kullanılabilecek benzer manyetik özellikler gösteren daha düşük maliyetli ve üretimi kolay manyetokalorik malzeme arayışları devam etmektedir.

Çalışma kapsamında oda sıcaklığına yakın sıcaklarda çalışan manyetik soğutma sistemlerinde manyetokalorik malzeme olarak Gd yerine kullanılabilecek $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiği sol-jel yöntemiyle sentezlenerek üretilmiş ve Gd ile karşılaştırmalı olarak deneysel testlere tabi tutulmuştur. Elde edilen veriler incelendiğinde optimum deney koşullarında maksimum 1.472 K sıcaklık farkı elde edilebileceği belirlenmiştir. $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinin oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çalışan manyetik soğutma uygulamalarında Gd'ye alternatif olarak kullanılabilecek üretim maliyeti düşük, ekonomik ve Gd'ye yakın bir manyetokalorik etki sergileyen manyetokalorik malzeme olduğu belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FOA-2021-2224 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Araştırmacıların Katkısı

Çalışmada; **Arda ZAİM**, deney düzeneği imalatı ve deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesinde; **Haydar ARAS**, bilimsel yayın araştırması ve makalenin oluşturulmasında; **Cumhur Gökhan ÜNLÜ**, manyetokalorik malzemelerin belirlenmesi ve hazırlanmasında katkı sağlamıştır

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Alahmer, A., Al-Amayreh, M., Mostafa, A.O., Al-Dabbas, M. ve Rezk, H. (2021). Magnetic refrigeration design technologies: state of the art and general perspectives. *Energies*, 14(15), 4662. doi: <https://doi.org/10.3390/en14154662>
- Aprea, C., Greco, A. ve Maiorino, A. (2016). Magnetic refrigeration: a promising new technology for energy saving. *International Journal of Ambient Energy*, 37(3), 294- 313. doi: <https://doi.org/10.1080/01430750.2014.962088>
- Ayaş, A.O. (2017). $(\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ manyetik soğutucu malzemede kısmi Gd değişiminin yapısal, manyetik ve manyetik soğutma özellikleri üzerine etkisi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 29(2), 155-162.
- Ayaş, A.O., Çetin, S.K., Akça, G., Akyol, M. ve Ekicibil, A. (2023). Magnetic refrigeration: Current progress in magnetocaloric properties of perovskite manganite materials. *Materials Today Communications*, 35:105988. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105988>
- Bahl, C.R.H. ve Nielsen, K.K. (2009). The effect of demagnetization on the magnetocaloric properties of gadolinium. *Journal of Applied Physics*, 105(1), 013916. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3056220>
- Eriksen, D., Engelbrecht, K., Bahl, C.R.H., Bjork, R., Nielsen, K.K., Insigna, A.R. ve Pryds, N. (2015). Design and experimental tests of a rotary active magnetic regenerator prototype. *International Journal of Refrigeration*, 58, 14-21. <https://doi.org/10.1016/j.jirefrig.2015.05.004>
- Hagary, M., Shoker, Y.A., Ismail, M., Moustafa, A.M., Abd-El Aal, A. ve Ramadan, A.A. (2009). Magnetocaloric effect in manganite perovskites $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$). *Solid State Communications*, 149, 184-187. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.11.023>
- Kokila, P., Kanagaraj, M., Kumar, P.S., Peter, S.C., Sekar, C. ve Therese, H.A. (2018). Structural, magnetic and magnetocaloric properties of EuMnO_3 perovskite manganite: A comprehensive MCE study. *Material Search Express*, 5(2), 026107. doi: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaacd>
- Kumar, P., Rubi, Km. ve Mahendiran, R. (2016). Room temperature giant magnetoimpedance in polycrystalline $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$. *AIP Advances*, 6(5), 055913. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4943244>
- Li, C., Zhou, J., Cao, Y., Zhong, J., Liu, Y., Kang, C. ve Tan, Y. (2014). Interaction between urban microclimate and

electric air-conditioning energy consumption during high temperature season. *Applied Energy*, 117, 149-156. doi:

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.057>

Pecharsky, V.K. ve Gschneidner, K.A. (1999). Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, 44-46. doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00397-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00397-2)

Phan, M.H. ve Yu, S.C. (2007). Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(2), 325-340. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.025>

Rowe, A. ve Tura, A. (2006). Investigation of three-material layered active magnetic regenerator. *International Journal of Refrigeration*, 29(8), 1286-1293. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2006.07.012>

Samancıoğlu, Y. (2018). Manyetokalorik etki gösteren $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinin manyetik soğutma teknolojisinde kullanılabilirliğinin incelenmesi. *BAUN Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(2), 389-401. doi: <https://doi.org/10.25092/baunfbed.845922>

Ünlü, C.G., (2018). $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinin yapısal ve manyetik akışkan hipertermi özelliğinin araştırılması. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6, 1335-1343. doi: <https://doi.org/10.29130/dubited.411328>

Wang, Y., Qin, H., Ren, S. ve Hu, J. (2013). Giant magnetoimpedance and grain boundary effect in $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ sol-gel manganite. *Physica B: Condensed Matter*, 425, 17-22. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.05.014>

Vuarnoz, D., Kitanovski, A., Gonin, C., Egolf, P.W. ve Kawanami, T. (2011). Modelling and simulation of the operation of a rotary magnetic refrigerator. *Journal of Thermal Science and Technology*, 6(1), 21-33. doi: <https://doi.org/10.1299/jtst.6.21>

Yu, B.F., Gao, Q., Zhang, B., Meng, X.Z. ve Chen, Z. (2003). Review on research of room temperature magnetic refrigeration. *International Journal of Refrigeration*, 26, 622-636. doi: [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(03\)00048-3](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(03)00048-3)

Zimm, C., Jastrab, A., Sternberg, A., Pecharsky, V., Gschneidner K., Osborne, M. ve Anderson, I. (1998). Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator. In *Advances in Cryogenic Engineering*, 43, 1759-1766. doi:

https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9047-4_222