



**MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE BOR KATKILI YUMUŞAK
MANYETİK METAL TOZU ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Fahrettin ATAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Fahrettin ATAR

25/01/2022

MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE BOR KATKILI YUMUŞAK MANYETİK METAL TOZU ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Fahrettin ATAR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2022

ÖZET

Bu tez çalışmasında $\text{Fe}_{2x}\text{Ni}_x\text{Si}_7\text{Cr}_1\text{Mo}_2\text{B}_{(6-19)}$ (%at.) kompozisyonuna sahip beş farklı alaşım tozları yüksek enerjili bilyeli öğütücü kullanılarak bir sıvı hidrokarbon ortamında(aşırı ısınma ve oksitlenmeyi engellemek amacıyla) mekanik alaşımlama yoluyla üretilmiştir. Öğütme süresi ve bilye-toz oranının belirlenmesi için farklı öğütme sürelerinde (5, 10, 15, 20, 40, 60, 100) ön çalışma yapılmış ve optimum 20 saat öğütme süresi ile 10:1 bilye-toz oranı seçilmiştir. Toz-bilye oranı ve mekanik alaşımlama süresi, X-ışını kırınım desenleri yardımıyla alaşım oluşturma eğilimleri, kristalin amorf faz geçişleri ve yeniden kristalleşme davranışları incelenerek tespit edilmiştir. Üretilen tozların elementel dağılımı, tane boyutları ve morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskopuyla bütünleşmiş enerji dağılımlı spektroskopi yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Camsı geçiş sıcaklığı, amorf-kristalin faz geçişi, faz dönüşümleri, ergime-katılaşma noktası gibi termodinamik davranışlar diferansiyel taramalı kalorimetre ve ısı gravimetrik yöntem yardımıyla koruyucu atmosfer altında incelenmiştir. Alaşım tozların yüzey oksidasyonu ve karbonizasyonu X-ışını foto elektron spektroskopisiyle değerlendirilmiştir. İndüktif eşleşmiş plazma-optik spektrometresi ile alaşım kompozisyonu ve O, N, C gibi safsızlıkların varlıkları XPS'e ilaveten ortaya konmuştur. Son olarak değişen bor oranları ile sentezlenen tozların manyetik karakterizasyonu titreşimli örnek manyometresi (VSM) yardımıyla oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda üretilen yumuşak manyetik alaşım kompozisyonlarının amorf/nanokristalin oranının 3/2, camsı geçiş sıcaklığının yaklaşık olarak 250°C, doyum manyetizasyon (M_s) değerlerinin 75-120, zorlayıcılık (H_c) değerlerinin ise 1-95 Oe arasında olduğu tespit edilmiştir. Yapılan XPS, DSC ve ICP-OES analizlerinden elde edilen sonuçlar ışığında numunelerin dışının yalıtkan oksit tabakasıyla kaplı olduğu, içinin ise iletken olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, yüksek oranda yumuşak manyetik özellik gösteren dışı yalıtkan içi iletken, %60 amorf, %40 nanokristalin faz içeren alaşım tozları değişen bor oranlarında hazırlanmıştır.

Bilim Kodu : 91505

Anahtar Kelimeler : Manyetik malzemeler, mekanik alaşımlama, amorf/nanokristalin alaşımlar, manyetik özellikler

Sayfa Adedi : 107

Danışman : Prof. Dr. Adem KURT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BORON DOPED SOFT MAGNETIC METAL POWDER BY MECHANICAL ALLOYING METHOD

(M. Sc. Thesis)

Fahrettin ATAR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2022

ABSTRACT

In this work, five different alloy powders with $\text{Fe}_{2x}\text{Ni}_x\text{Si}_7\text{Cr}_1\text{Mo}_2\text{B}_{(6-19)}$ (%at.) composition were produced by mechanical alloying in a liquid hydrocarbon environment (to prevent overheating and oxidation) using a high energy ball mill. In order to determine the milling time and ball to powder ratio, preliminary studies were carried out at different milling times (5, 10, 15, 20, 40, 60, and 100 hr). Consequently, 20 hr milling time and 10:1 ball-powder ratio were selected as optimum ball milling process parameters. Ball to powder ratio and mechanical alloying time was determined according to the alloying tendencies, crystalline and amorphous phase transitions, and recrystallization behaviors of powders using XRD patterns. Elemental distribution, grain sizes, and morphological properties of the synthesized powders were examined utilizing the scanning electron microscope equipped with the energy dispersive spectroscopy method. Thermodynamic behaviors such as glass transition temperature, amorphous/crystalline phase transition, phase transformations, melting-solidification points were investigated with the help of DSC and TG analysis using protective gas environment. Surface oxidation and carbonization of alloy powders were evaluated using the XPS method. In addition to XPS analysis, the inductively coupled plasma-optical emission spectrometry method was used to specify the alloy compositions and some impurities such as O, N, and C. Finally, magnetic characterization of powders synthesized using varying boron ratios were performed with vibrating sample magnetometer analysis at room temperature. As a result of these studies, it has been determined that the amorphous/nanocrystalline ratio of the soft magnetic alloy compositions is 3/2, the glass transition temperature is approximately 250°C. Besides, the saturation magnetization values for these alloy compositions are between 75-120, and the coercivity values are between 1-95 Oe. In the light of the results obtained from XPS, DSC, and ICP-OES analyses, it has been observed that the outer layer of the samples is covered with an insulating oxide layer, and the inside is conductive. Consequently, alloy powders exhibiting a high rate of soft magnetic properties, non-conductive, containing 60% amorphous, and 40% nanocrystalline phases were prepared in varying boron ratios.

Science Code : 91505

Key Words : Magnetic materials, mechanical alloying, amorphous/nanocrystalline alloys, magnetic properties

Page Number : 107

Supervisor : Prof. Dr. Adem KURT

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli danışmanım Prof. Dr. Adem KURT'a teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Deneyisel çalışmalarım esnasında, numunelerimi üretirken malzeme ve teçhizat desteğini esirgemeyerek bana her konuda yardımcı olan, TENMAK/Bor Araştırma Enstitüsü'ne ve M. Nasuh ARIK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Doğduğum günden bu yana beni karşılıksız seven, maddi ve manevî desteklerini, fedakârlıklarını esirgemeyerek yaşadığım her türlü zorlukta ve mutluluklarımda yanımda olan, yol göstererek beni aydınlatan en değerli varlıklarım, annem Mine ve babam Fikret ATAR'a sabır ve anlayışlarından dolayı teşekkür eder, bu zamana kadar yaptığım tüm çalışmaları ve yapacaklarımı kıymetli aileme ithaf ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. MANYETİZMA	4
2.1. Atomların Manyetik Momentleri	5
2.2. Manyetizmanın Temel Kavramları	5
2.3. Manyetik Domenler ve Domen Duvarları.....	6
2.4. Histerisiz Eğrileri	8
2.5. Manyetizma Türleri.....	10
2.5.1. Diyamanyetizma	10
2.5.2. Paramanyetizma	11
2.5.3. Ferromanyetizma	11
2.5.4. Antiferromanyetizma	12
2.5.5. Ferrimanyetizma	12
3. MANYETİK MALZEMELER.....	15
3.1. Manyetik Malzeme Türleri	15
3.1.1. Sert manyetik malzemeler	15

	Sayfa
3.1.2. Yumuşak manyetik malzemeler.....	16
4. MEKANİK ALAŞIMLAMA	21
4.1. Yumuşak Manyetik Alaşımlar İçin Mekanik Alaşımlama İşlemi.....	21
4.2. Proses Değişkenleri	23
4.2.1. Öğütücü tipi.....	23
4.2.2. Öğütme süresi	24
4.2.3. Öğütücü dönme hızı	25
4.2.4. Öğütme ortamı	25
4.2.5. Bilye/toz ağırlık oranı	26
4.2.6. Öğütme atmosferi.....	27
5. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	29
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
6.1. Malzeme ve Metot.....	33
6.2. Numunelerin Üretimi	34
6.3. XRD Analizi.....	35
6.4. SEM Analizi.....	36
6.5. DSC Analizi	36
6.6. VSM Analizi	37
6.7. XPS Analizi.....	38
6.8. ICP-OES Analizi.....	38
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	41
7.1. XRD Analiz Sonuçları	41
7.2. DSC Analiz Sonuçları	54
7.3. SEM Analiz Sonuçları.....	60

	Sayfa
7.4. XPS Analiz Sonuçları	63
7.5. ICP-OES Analiz Sonuçları.....	76
7.6. Manyetik Karakterizasyon	77
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	83
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	107

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Manyetizmada kullanılan tanımların SI sistemindeki birimler.....	6
Çizelge 6.1. Malzemelerin başlangıç özellikleri	34
Çizelge 6.2. Üretilen numunelerin kimyasal kompozisyonları	35
Çizelge 7.1. Bor oranına bağlı alaşım oluşumunda amorf faz miktarı, kristal boyutu, % mikro gerinim ve pik sayısı değişimi.....	50
Çizelge 7.2. SM5 numunesinin ağırlıkça başlangıç kompozisyonu ve ICP-OES ile elde edilen kompozisyon.....	76
Çizelge 7.3. Elde edilen tüm numunelere ait doyum manyetizasyonu ve zorlayıcı kuvvet değerleri.....	80

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Atomik manyetik momentin oluşumunda elektronların orbital ve spin hareketler.....	5
Şekil 2.3. Sıfır ve H manyetik alanında domenler ve dönüş yönelimleri	8
Şekil 2.4. Histerisiz eğrisi	8
Şekil 2.5. Diyamanyetik malzemelerde manyetik momentin düzenlenmesi	11
Şekil 2.6. Paramanyetik malzemelerde manyetik omentin düzenlenmesi	11
Şekil 2.7. Ferromanyetik malzemeerde manyetik momentin düenlenmesi	12
Şekil 2.8. Antiferromanyetik malzemelerde manyetik momentin düzenlenmesi (Sağ) ile duyarlılık ve sıcaklık (Sol)	12
Şekil 2.9. Ferrimanyetik malzemelerde manyetik momentin düzenlemesi	13
Şekil 3.1. Yumuşak ve sert manyetik malzemelerin histerisiz döngüsü.....	15
Şekil 4.1. Bilye-toz çarpışmasının şematik gösterimi.....	21
Şekil 7.1. SM4 numunesine ait XRD desenlerinin mekanik alaşımlama süresine bağlı değişim.....	41
Şekil 7.2. Alaşım oluşumunda kullanılan SM4 kompozisyonunun mekanik alaşımlama öncesi XRD deseni.....	42
Şekil 7.3. Mekanik alaşımlama süresince en şiddetli pikin konumundaki değişimler.....	43
Şekil 7.4. Mekanik alaşımlama süresince en şiddetli ilk pike ait mikro gerilim değişim.....	44
Şekil 7.5. SM4 numunesine ait 10 saatlik MA sonrası bireysel piklerin ayrıştırılmasını gösteren XRD deseni	44
Şekil 7.6. SM4 numunesine ait 20 saatlik MA sonrası bireysel piklerin ayrıştırılmasını gösteren XRD deseni	46
Şekil 7.7. Tüm alaşım kompozisyonlarının 20 saatlik MA sonrası XRD deseni karşılaştırılması.....	47
Şekil 7.8. SM5 numunesine ait 20 saatlik MA sonrası bireysel piklerin ayrıştırılmasını gösteren XRD deseni	48

Şekil	Sayfa
Şekil 7.9. 20 saatlik MA sonrası elde edilen SM1 numunesinin çeşitli sıcaklık ve sürelerde tavlama ile elde edilen ürünlerin XRD desenleri.....	51
Şekil 7.10. 20 saatlik MA sonrası elde edilen SM1 numunesinin 670°C’de iki saat tavlama ile elde edilen numunenin XRD deseni.....	52
Şekil 7.11. Sentezlenen numunelere ait 150-600°C ısıtma aralığında elde edilen DSC verileri.....	54
Şekil 7.12. Sentezlenen numunelere ait 600-1150°C ısıtma aralığında elde edilen DSC verileri	55
Şekil 7.13. SM5 numunesine ait DSC verileri (yapısal düzelmeler, camsı geçiş sıcaklığı ve ilk ekzotermik olay	56
Şekil 7.14. SM5 numunesine ait DSC verileri (yapısal düzelmeler, camsı geçiş sıcaklığı ve ilk ekzotermik olay) ve Türevi	57
Şekil 7.15. Sentezlenen numunelerin kütle kaybı verileri (oda sıcaklığı-1200°C).....	58
Şekil 7.16. SM5 numunesine ait ısıtma (ergime), soğutma ve tekrar ısıtma süresince toplanan DSC verileri.....	59
Şekil 7.17. SM4 numunesine B1s, C1s, Cr2p, Fe2p, Ni2p ve Mo3d enerji seviyelerine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme işlemi öncesi ve sonrası karşılaştırması	63
Şekil 7.18. Elde edilen tüm numunelere ait B1s, enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) karşılaştırması	64
Şekil 7.19. SM5 numunesine ait yüzey temizleme işlemi sonrası XPS taraması.....	65
Şekil 7.20. SM5 numunesine ait C1s, enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması	66
Şekil 7.21. SM5 numunesine ait B1s, enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması	68
Şekil 7.22. SM5 numunesine ait Fe2p, enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması	69

Şekil	Sayfa
Şekil 7.23. SM5 numunesine ait Ni2p, enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması	70
Şekil 7.24. SM5 numunesine ait Mo3d, enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması	71
Şekil 7.25. SM5 numunesine ait Cr2p, enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması	72
Şekil 7.26. SM5 numunesine ait Si2p enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması	74
Şekil 7.27. SM5 numunesine ait O1s, enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması	75
Şekil 7.28. Elde edilen tüm numunelere ait histerisiz eğrileri	78
Şekil 7.29. Elde edilen tüm numunelere ait doyum manyetizasyon eğriler.....	79
Şekil 7.30. Bor oranına bağlı zorlayıcı kuvvetin değişimi.....	81
Şekil 7.31. Bor oranına bağlı doyum manyetizasyonu değişimi	81

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. Spex 8000D öğütme cihazı.....	34
Resim 6.2. XRD cihazı.....	35
Resim 6.3. SEM cihazı.....	36
Resim 6.4. DSC cihazı	37
Resim 6.5. VSM cihazı	37
Resim 6.6. XPS cihazı	38
Resim 6.7. ICP-OES cihazı.....	39
Resim 7.1. MA ile elde edilen FeNiCrMoSiB (at. %15) kompozisyonunun SEM görüntüsü ve yüzeyinden elde edilen element dağılım haritası	60
Resim 7.2. MA ile elde edilen FeNiCrMoSiB (at. %12) kompozisyonunun SEM görüntüsü ve yüzeyinden elde edilen element dağılım haritası	61
Resim 7.3. MA ile elde edilen FeNiCrMoSiB (at. % 9) kompozisyonunun SEM görüntüsü ve yüzeyinden elde edilen element dağılım haritası	61
Resim 7.4. MA ile elde edilen FeNiCrMoSiB (at. % 6) kompozisyonunun SEM görüntüsü ve yüzeyinden elde edilen element dağılım haritası	61
Resim 7.5. MA ile elde edilen FeNiCrMoSiB (at. %18) kompozisyonunun SEM görüntüsü ve yüzeyinden elde edilen element dağılım haritası	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

Φ	Akısı
μ	Geçirgenlik
μ_B	Bohr magnetonu
θ	Teta
χ	Manyetik alınganlık
χ_m	Molar alınganlık

Kısaltmalar

Açıklamalar

A/m	Amper/metre
Br	Kalıntı manyetizasyon
CGS	Santimetre, gram, saniye
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
H	Manyetizasyon
H _c	Zorlayıcılık
HMK	Hacim merkezli kübik
HRTEM	Yüksek çözünürlük transmisyon elektron mikroskobu
kV	Kilovolt
m	Manyetik moment
mA	Miliamper
MA	Mekanik Alaşımlama
MFM	Manyetik kuvvet mikroskobu
Ms	Doyum manyetizasyonu
Nm	Nanometre
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SI	Uluslararası sistem
T _c	Küri sıcaklığı

Kısaltmalar**Açıklamalar****TEM**

Transmisyon elektron mikroskobu

VSM

Titreşimli numune manyetometresi

YMK

Yüzey merkezli kübik

Wb

Weber

XRD

X-Işını kırınımı

1. GİRİŞ

Son birkaç on yılda, elektromanyetik cihazların, sensörlerin, aktüatörlerin, bellek veya veri depolama cihazlarının gelişmiş performanslarına yönelik talebin artması nedeniyle yumuşak manyetik malzemelere olan ilgi önemli ölçüde artmıştır [1]. Bu, doygunluk manyetizasyonu (Ms), zorlayıcılık (Hc), geçirgenlik, çekirdek kaybı ve kalıcılık gibi malzemelerin manyetik davranışlarını iyileştirmede yeni bir zorluğa ve arayışa neden olmuştur [2]. Bu bağlamda, Fe esaslı alaşımlar, Ni esaslı alaşımlar, oksit bazlı yumuşak manyetik ferritler ve bunların alaşımları bu uygulama alanındaki en önemli malzemelerdir. Bu nedenle, manyetik olarak düzensiz ferritlerin, Fe ve Ni esaslı alaşımların manyetik özellikleri son 40 yıldır büyük bir ilgi konusu olmaya devam etmektedir. [3] Öte yandan, nanokristalin ferritlerin önemi ve olası faydalarının anlaşılmasında neredeyse yirmi yıl önce gerçekleşmiştir [4, 5]. Nanokristalin ferritlerin yanı sıra, kolayca manyetize olabilen, dolayısıyla yüksek geçirgenlik sergileyen ve aynı kolaylıkla demanyetize olabilen yumuşak manyetik alaşımlar, arzu edilen manyetik davranışları nedeniyle çeşitli uygulamalarda değerlendirilmektedir [6-10]. Bu alaşımlar genel olarak yüksek geçirgenliğe sahip olan, daha küçük ve daha verimli bileşenlerin tasarımına izin verirler. Bu kapsamda istenilen yumuşak manyetik alaşımların seçiminde ise çeşitli faktörlerin etkisi vardır. Örneğin, elektrik akımının bir alaşımdan ne kadar kolay geçebileceğinin bir ölçüsü olan elektrik direncidir. Direnç ne kadar yüksek olursa, alternatif manyetik alan uygulamalarında girdap akımı kayıpları o kadar düşük olur. Bu sebepten girdap akımı kayıpları ne kadar düşükse, boşa harcanan enerji o kadar düşük olur. Aşırı girdap akımı kayıplarından kaçınılmalıdır. Bu durumu bir örnek ile açıklayacak olursak eğer girdap akımı kayıplarından kaçınılmaz ise bu durum bir motoru aşırı ısıtabilir. Bununla birlikte, dikkate alınması gereken en önemli manyetik kriterler, alaşımların maliyeti, duyarlılık (geçirgenlik) ve mukavemet (akı yoğunluğu) olarak bilinen göreceli performans özellikleri olarak karşımıza çıkmaktadır.

Demir bazlı nanokristalin alaşımlar incelendiğinde ise, manyetik özelliklerin mükemmel bir kombinasyonuna sahip oldukları ve bilgi depolama, elektrik/manyetik ölçümler ve manyetik soğutma gibi uygulamalarda avantajlara sahip oldukları için 1980'lerin sonlarından beri büyük ilgi görmüştür. Ayrıca nanokristalin alaşımların karakterizasyonu ve işlenmesine yönelik kapsamlı birçok çalışma yapılmıştır [11-13].

Örneğin, Fe-Si-Ni nanokristalin manyetik tozlar, elektromanyetik gürültü bastırma için önemli bir potansiyele sahiptir ve manyetik çekirdek malzemeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılabilir. Si'nin Fe'ye eklenmesi elektrik direncini artırabilir ve bu nedenle girdap akımı kaybını azaltabilir. Ayrıca, Si içeriğinin artırılması, manyetik anizotropi ve zorlayıcılığın (H_c) azalmasına neden olur [14,15]. Nano boyutlu kristalin yumuşak manyetik malzemelerin incelenmesine ve sentezine olan ilgi, yalnızca nanokristalin rejimde fiziksel, mekanik ve kimyasal davranışlarıyla ilgili beklenmeyen davranışların gözlemini değil, aynı zamanda benzer diğer manyetik malzemelerden farklı davranışları da ortaya çıkarmıştır. [16-20]. Bu da kullanılan sentez işlemine ve değişken parametrelerine güçlü bir şekilde bağlıdır. Aslında, nanoyapılı yumuşak manyetik malzemelerin özellikleri, numunelerin tane boyutu ve gözeneklilik gibi mikro yapı özelliklerini etkileyen hazırlama yolu, kimyasal bileşim ve sinterleme işlemine çok duyarlıdır [21–23, 16–20,24]. Gerçekten de numune, numunenin mikro yapısına bağlı olarak ferro-, ferri-, para-, dia- ve süperparamanyetizma gibi farklı manyetizma türlerini temsil edebilir [25,26]. Bu nedenle, uygun bir proses seçimi, yüksek kaliteli ürünler elde etmek için kilit faktördür. Bu malzemeleri sentezlemek için sol-jel [27], kimyasal birlikte çökeltme [28] ve mikro emülsiyon [29] gibi çeşitli ıslak kimyasal yollar tanıtılmıştır. Bu teknikleri kullanarak, nispeten düşük ısıtma sıcaklıklarında çok ince ferrit nanokristallerini sentezlemek mümkündür, ancak bunların düşük üretim hızı, pH'a duyarlılıkları, nispeten karmaşık prosedürler gibi bazı dezavantajları vardır. Ek olarak ise çoğunlukla çevre dostu değildirler. Bu nedenle, inorganik bileşiklerin, özellikle yumuşak ferritlerin sentezinin kimya ve kimya mühendisliğinde büyük bir sorun olduğu sonucuna varılabilir. Sentez sırasında reaktanların çözünme adımlarını, füzyonunu veya sinterlenmesini önlemek için katı hal reaksiyonlarını kullanma fikri her zaman ilgi çekici olmuştur. Ancak reaksiyon bileşenlerinin yetersiz karışması, düşük temas yüzeyi ve güçlü difüzyon direnci katı hal reaksiyonunun uygulanmasını zorlaştırır. Basit oksitler arasındaki geleneksel katı hal reaksiyonunu kullanan ferritlerin spinel yapısı ile kompleks oksit oluşumu özellikle yavaş ilerler ve belirgin şekilde yüksek sıcaklıklarda uzun süreli maruz kalma gerektirir [30-33]. Ayrıca partiküller büyüktür ve homojen olmayan boyuttadır [34,35]. Geleneksel katı hal reaksiyon yöntemine bakılırsa, bu yöntemin temel eksikliklerini geliştirmek ve iyileştirmek için göreceli olarak basitliği ve kullanılabilirliği nedeniyle çeşitli nanokristalin malzeme türlerini sentezlemek amacıyla birçok avantaja sahip yeni bir teknik olan mekanik alaşımlama üzerinde durulmuştur.

Bu yöntem hammaddelerin amaca ve elde edilen nihai ürünlere bağlı olarak farklı koşullar altında öğütme işlemine tabi tutulduğu bir toz metalürjisi tekniğidir. Öğütme sırasında bir kimyasal reaksiyonu kapsayan bu yol, genellikle bir mekanosentez veya mekanokimyasal sentez olarak da kabul edilir [36-38]. Bu teknikte toz parçacıklarının tekrarlı kırılması ve yeniden kaynaklanması plastik deformasyona neden olur ve sonuç olarak kafes kusurları oluşur. Kusur oluşumunun neden olduğu ve bu bağlamda difüzyon hızının arttığı teknikte öğütme işlemi sırasında meydana gelen dönüşümlerle beraber, amorf/nanokristalin yumuşak manyetik malzemelerin ve bunlarla birlikte ticari bileşiklerinde oda sıcaklığında üretilmesini sağlar [39]. Nano malzemelere bakıldığında ise, kristalitleri/parçacık boyutları 100 nm'den küçük olan malzemeler yaygın olarak nanokristalin/nano-yapılı/nano boyutlu malzemeler olarak adlandırılır. Nanokristal malzemelerin benzersiz özellikleri, kaba taneli polikristal benzerlerine kıyasla kusurlu ortamlarda (tane sınırları, ara yüzler, ara fazlar, üçlü bağlantılar) bulunan çok sayıda atomlardan türetilir [40,41,42]. Bu nedenle, tane sınırları veya ara yüzey sınırları ile ilişkili atomların hacim oranı, tane boyutu 5 nm civarında olduğunda hacimce %50'den fazladır ve 100 nm tane boyutu için hacimce %3 oranında azalır [40]. Sonuç olarak, ara yüz yapısı nanokristalin malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Tüm bunlar sonucunda nanokristalin manyetik malzemelerin araştırılması son yıllarda büyük bir gelişme göstermiştir. Bu hem amorf hem de kristal malzemelerde ortak olan özelliklerden ve bu alaşımların kristalli muadilleriyle rekabet etme yeteneğinden kaynaklanmaktadır. Nanokristalin alaşımlarda bulunan faydalar, optimal manyetik özelliklerin geliştirilmesi için önemli olan nano ölçekte kimyasal ve yapısal varyasyonlarından kaynaklanmaktadır [40,41,43]. Mikro yapının, özellikle bahsedildiği gibi kristal boyutunun, esasen yumuşak ferromanyetik malzemelerin histerezis döngüsünü belirlediği iyi bilinmektedir. Kristalit boyutunun alan duvar genişliğinin boyutlarına indirgenmesi, anizotropi tarafından kontrol edilen aşırı bir değere doğru zorlayıcılığı artırır [44]. Ancak, amorf ve nanokristalin alaşımlarda olduğu gibi korelasyon uzunluklarından daha küçük olan kristalit için en düşük zorlayıcılık değeri bulunmuştur. Böyle bir davranış rastgele anizotropi modeli [45] ile açıklanmıştır. Rastgele anizotropi modeline göre, kristalit arıtma, manyetizasyonun rastgele yönlendirilmiş nanokristalitler üzerindeki ortalama etkisinden dolayı manyetokristal anizotropiyi azaltır. Nanokristalin malzemelerde zorlayıcılığın azalması, zorlayıcılığın kaybolmasına düşük bir geçirgenliğin eşlik ettiği süperparamanyetik davranıştan iyi ayırt edilmelidir.

Yumuşak manyetik nanoyapılarda küçük ferromanyetik kristalitlerin değişim etkileşimleri ile paralel bağlanması nedeniyle, bu malzemeler aynı anda düşük zorlayıcılığa ve yüksek geçirgenliğe sahiptir [44].

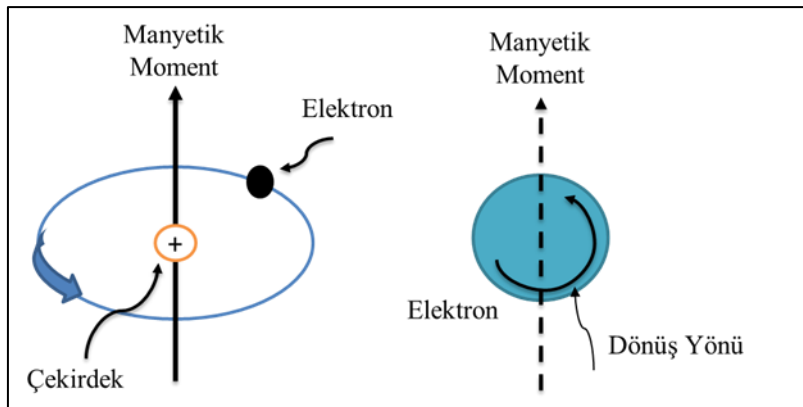
Özetle, yarı kararlı nanoyapılar ve ultra ince taneli malzemeler çok çeşitli yöntemlerle üretilir. Amorf katıların yeni başlayan kristalizasyonunun yanında [40-42,46], mekanik alaşımlama günümüzde nanokristalin yapılar elde etmek için yaygın olarak kullanılan hazırlama tekniklerinden olmuştur. Mekanik alaşımlama teknikleri, alaşımlar veya kompozit malzemeler elde etmek için elementel karışımların (veya ön alaşımlı tozlar, oksitler, nitrürler vb.) öğütüldüğü yüksek enerjili bilyalı öğütme ile malzemelerin sentezini içerir [47-49]. Yüksek enerjili bilyalı öğütme, yeni malzemelerin sentezlenmesi için olası yolların seçiminde gerçekten ek serbestlik dereceleri sunar ve ayrıca büyük ölçekli üretim potansiyeli göz önüne alındığında çekici bir sentez yöntemi olarak görünür. Bu teknikler, amorf alaşımlar, genişletilmiş katı çözeltiler, yarı kararlı kristal fazlar, nanokristalin malzemeler ve yarı kristaller dahil olmak üzere denge dışı yapıların/mikro yapıların da üretilmesini mümkün kılmaktadır [49-54]. 1996 yılında bu teknik ilk kez International Nickel şirketinin (INCO) Paul D. Merica araştırma laboratuvarında kullanılmıştır [55]. İlk girişim, yüksek sıcaklık uygulamaları için nikel bazlı bir süper alaşım üretmektir. Bunlardan biri gaz türbinidir [36, 55]. Bu amaçla, orta sıcaklık dayanımlı gama-prime çökeltileri, yüksek dayanımlı oksit tozu ile karıştırılmıştır. Alaşımlarda uygun katkı maddesi seçilerek oksidasyon ve korozyon direnci kontrol edilmiştir. Bu işlem, küçük bir yüksek hızlı öğütücü değirmende gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, bir galonluk karıştırılmalı bilyalı değirmende öğütülerek oksit dispersiyonla güçlendirilmiş alaşımları sentezlemek için endüstriyel düzeyde mekanik alaşımlamanın üretimi için ölçeklendirilmiştir. Daha sonra hem araştırmacılar hem de şirketler tarafından çeşitli materyallerin sentezlenmesinde kullanılmıştır. Son zamanlarda ise, büyük miktarlarda veya endüstriyel ölçeklerde Ni-Zn ferritler [56, 57, 38, 39, 58-61], Zn-ferrit [62-65], Mn-Zn ferrit [66-68] ve Ni-ferrit [69, 20, 37, 70, 71] gibi nanokristalin yumuşak ferritleri sentezlemek için kullanılmıştır. Ayrıca, mekanik alaşımlamanın dengesiz doğası, yeni ve/veya geliştirilmiş manyetik, elektriksel ve fiziksel davranışlara sahip nihai ürünler üretme fırsatı verir. Bu çalışmada ise mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak bor katkılı yeni bir yumuşak manyetik alaşım tozu sentezlenip, karakterizasyonu yapılacaktır.

2. MANYETİZMA

Manyetizma kelimesi günümüzde Türkiye topraklarında bulunan ve antik çağ yerleşkesi olan Magnesia (Manisa) kentinden gelmektedir. Bunun sebebi şu ana kadar bilinen ilk sert mıknatıs olan manyetit (Fe₂O₄) bu bölgede yoğun olarak bulunmasıdır. Manyetitin demiri çektiği ve demirin bu malzemeye yeterince temas ettiğinde mıknatıslandığı eski çağlardan beri bilinmektedir. Manyetizma hakkında yapılan ilk çalışmalar 1500’lü yıllarda William Gilbert tarafından gerçekleştirilmiştir. Ardından 1825 yılında ilk elektromıknatıs üretilene kadar bilinen tek yöntem olan, demir veya çeliğin mıknatıs taşına temas ettirilerek mıknatıslanmasını sağlamaktan başka yöntem yoktu. Manyetitten veya magmatikten üretilen mıknatıslardan daha kullanışlı ve çok daha kuvvetli elektromıknatısların bulunmasıyla manyetik malzemeler alanındaki araştırmalar günümüz seviyesine hızla ulaşmıştır [72,73].

2.1. Atomların Manyetik Momentleri

Katı-hal manyetizmasının temel ögesi “m” ile gösterilen manyetik momenttir. Atomlar, her biri kendi etrafında dönen ve buna ek olarak kendi yörüngelerinde dolaşan çok sayıda elektron içerirler. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi çekirdek etrafındaki orbital hareketleri ve elektronların kendi etrafında yapmış olduğu spin hareketleri manyetik momenti oluşturur. Bir atomun manyetik momentinin toplamı ise, spin ve orbital hareketleriyle ortaya çıkan manyetik momentlerin vektörel toplamına eşittir [74].



Şekil 2.1. Atomik manyetik momentin oluşumunda elektronların orbital ve spin hareketleri

2.2. Manyetizmanın Temek Kavramları

Manyetik alanda belirli bir yüzeyden geçen kuvvet çizgilerinin sayısı, manyetik akı olarak isimlendirilmektedir. Φ sembolü ile gösterilen akı, uluslararası birim sisteminde “Wb” simgesi ile gösterilen weber ile ölçülür. Belirlenen yüzeyden geçen kuvvet çizgilerinin miktarı ise manyetik akı yoğunluğu veya manyetik indüksiyon diye isimlendirilmektedir. Manyetik indüksiyon vektörü, tüm noktalarda kuvvet çizgilerinin teğetleri ile aynı doğrultudadır. Manyetik akı yoğunluğu “B” simgesi ile gösterilir ve ek olarak uluslararası birim sisteminde “T” simgesi ile gösterilen weber/m² ile ölçülmektedir. Akım taşıyan bir iletkenin bulunduğu ortam içerisinde meydana gelen manyetik alan ile akım arasında oluşan fiziksel ilişki ise, manyetik alan olarak isimlendirilen “H” ile belirlenmektedir. Uluslararası birim sisteminde, A/m simgesi ile gösterilen amper/metre ölçülür. Bir ortamda akımın varlığı, manyetik indüksiyon oluşumuna yol açar. Oluşan bu manyetik akı yoğunluğu H manyetik alan şiddetinin yanı sıra ortama da bağlıdır. Bahsedilen ortam, manyetik geçirgenlik olarak isimlendirilen fiziki bir büyüklük yardımıyla belirlenmektedir. Manyetik geçirgenliğin tanımı yapılacak olursa, malzemenin akıyı taşıma kabiliyetidir.

Manyetizma konusunda birden fazla birim sistemi kullanılmaktadır. Bunlar SI (uluslararası sistem) ve CGS (elektromanyetik/ emu) sistemler olarak karşımıza çıkar. SI sistemi, evrensel olarak bilimsel araştırmalarda kullanılan bir sistemdir. Uluslararası sistem (SI), malzemede manyetik etkiyle oluşan akımların (girdap akımı) elektrik ve manyetik davranışlarının bir bütünde incelenmesi gerektiği durumlarda çok avantajlıdır. Manyetizmada kullanılan bazı kavramların SI sisteminde birimleri Çizelge 2.1 ‘de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Manyetizmada kullanılan tanımların SI sistemindeki birimleri

Sembol	Tanım	SI
H	Manyetik Alan	A/m (Amper/metre)
B	Akı Yoğunluğu (Manyetik İndüksiyon)	Tesla (Weber/m ²)
M	Manyetizasyon	A/m (Amper/metre)
Φ	Akı	Weber

Tüm bunların yanında uygulama yerlerine göre manyetik malzemelerin bazı özellikleri mutlaka bilinmelidir. Bunlar:

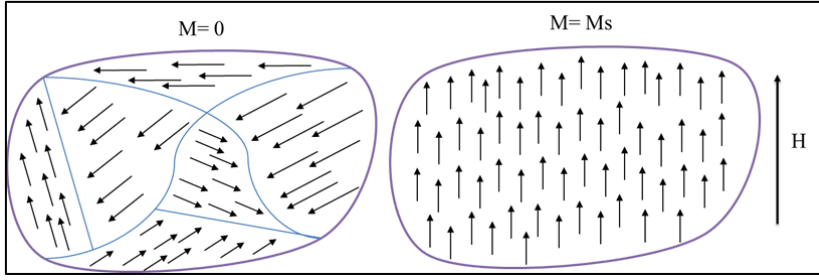
Doyma Mukavemeti: Bmaks olarak gösterilen bu değer manyetik bir malzemenin manyetikliğinin ulaşabileceği maksimum üst sınır olarak kabul edilmektedir.

Geçirgenlik: μ ile gösterilen bu değer manyetik indüksiyonun manyetik alana bölümü şeklinde ifade edilir ($\mu=B/H$).

Zorlayıcı Kuvvet: Uygulanan manyetik alanın sıfıra eşit olduğu durumda malzeme içerisinde kalan kalıntı manyetikliği (B_r) gidermek için ters yöndeki uygulanması gereken manyetize edici kuvvetin büyüklüğünü temsil etmektedir. Bu değer manyetik malzemelerin sınıflandırılmasına da yardımcı olmaktadır.

2.3. Manyetik Domenler ve Domen Duvarları

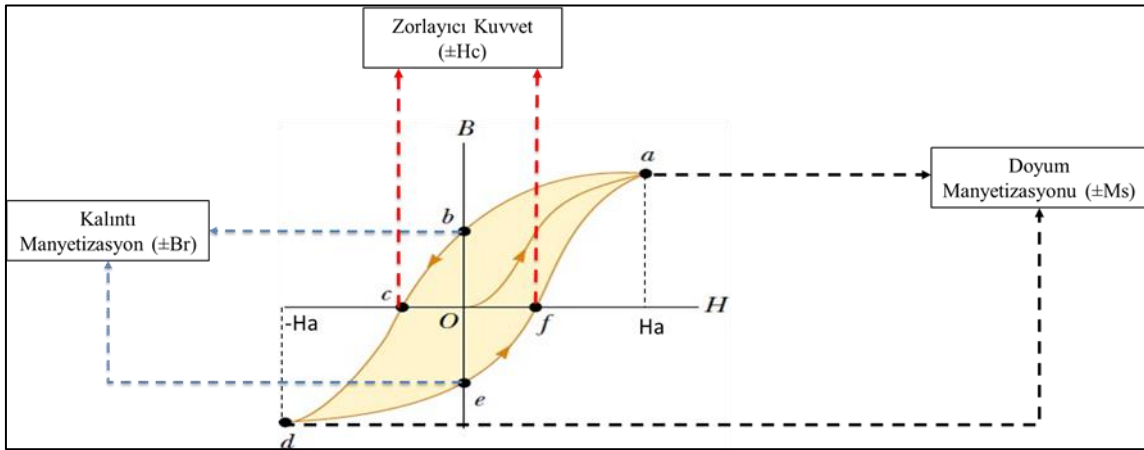
Malzemeler belirli bir sıcaklık değerinin üzerinde manyetiklik özelliklerini yitirirler. Bu sıcaklık değerine küri sıcaklığı denir ve her malzeme için bu sıcaklık farklıdır. Örnek verecek olursak, ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerde küri sıcaklığı altında manyetik momentlerin paralel yönlendiği mikro bölgeler bulunmaktadır. Belirtilen mikro bölgeler “domen” olarak adlandırılırken domenlerin her birinin kendine ait doyma manyetizasyon değeri mevcuttur. Bu bölgelerin birbirinden ayıran ise domen sınırları veya başka bir deyişle domen duvarlarıdır. Manyetizasyonun yönü bu sınırlardan geçerken değişmektedir. Örnek olarak çok kristalli bir malzeme düşünüldüğünde, malzemedeki bulunan her bir tanede birden fazla domen bulunabilir. Bu kapsamda makro büyüklükteki bir parçada çok fazla sayıda domen vardır. Tüm bu bölgeler manyetik alan altında iken farklı şekilde yönlenebilirken bu parçanın tümü için manyetizasyon alanının büyüklüğü malzeme içerisindeki tüm domenlerin manyetizasyonlarının vektörel toplamına eşittir. Buna karşın manyetizasyonlanmamış bir parçada domenlerin manyetizasyonlarının toplamı ise sıfıra eşittir. Şekil 2.3’te domenler ve domen duvarları görülmektedir.



Şekil 2.3. Sıfır ve H manyetik alanında domenler ve dönüş yönelimleri

2.4. Histerisiz Eğrileri

Ferromanyetik malzemelerin karakterizasyonu histerisiz eğrileri yardımıyla yapılmaktadır. Histerisiz eğrileri, bir malzemenin tam bir mıknatıslanma periyodundaki manyetik alan değeri (H) ile manyetik akı yoğunluğu (B) arasındaki ilişkiyi sunmaktadır. Teknik olarak manyetizmanın temellerini histerisiz döngüleri oluşturmaktadır. Bu döngüler ferromanyetik malzemelerin içerisinde bulunan domenlerde oluşan manyetizasyon değerleri gibi içsek manyetik özellikleri ile malzemelerin mikro yapısal kusurları, morfolojik farklılıkları ve ısı işlem gibi etmenlerden etkilenen kalıcı manyetizasyon ve zorlayıcılık gibi dışsal manyetik özelliklerini karşılaştırır.



Şekil 2.4. Histerisiz Eğrileri

Başlangıçta mıknatıslanmamış olan ($B=0$) malzemenin ilk mıknatıslanma eğrisi Şekil 2.4'te $-Oa-$ ile gösterilmektedir. Başlangıçta uygulanan akıma paralel olarak manyetik alan değeri artırıldıkça manyetik akı yoğunluğu da doyum mıknatıslanma değeri olarak tanımlanan $-a$ noktasına kadar artmaktadır.

A noktasındaki manyetik alan değeri ise şekilde görüldüğü gibi H_a olarak gösterilmiştir. Başlangıçta mıknatıslanmamış olan ($B=0$) malzemenin ilk mıknatıslanma eğrisi Şekil 2.4'te $-Oa-$ ile gösterilmektedir. Başlangıçta uygulanan akıma paralel olarak manyetik alan değeri artırıldıkça manyetik akı yoğunluğu da doyum mıknatıslanma değeri olarak tanımlanan $-a-$ noktasına kadar artmaktadır. A noktasındaki manyetik alan değeri ise şekilde görüldüğü gibi H_a olarak gösterilmiştir.

Manyetik doyumluğa ulaşılmasının ardından uygulanan manyetik alan şiddeti sıfıra eşitlendiğinde ise malzeme içerisinde yine belirli bir miktar manyetik akı kalacaktır. Manyetik alan şiddetinin sıfır olduğu durumda malzeme içerisinde kalan manyetik akı yoğunluğu $-Ob-$ ile gösterilmektedir. Malzeme içerisinde kalan manyetik akı yoğunluğunu temsil eden b noktası aynı zamanda malzemenin kalıntı manyetizasyon değerini temsil etmektedir. Bu durumda manyetik alan şiddetinin belirli değerleri için manyetik akının farklı değerler alması durumunda gerçekleşen bu olaya histerisiz denir. Daha sonrasında malzeme içerisindeki kalıntı manyetizasyon gidermek için yani malzemeyi demanyetize etmek için negatif yönde bir manyetik alan uygulanması gerekmektedir. Ters yönde uygulanan manyetik alanın ardından malzeme içerisindeki manyetik akı yoğunluğu $-bc-$ 'yi takip ederek sıfıra eşitlenecektir. Ulaşılan bu nokta (c) bir manyetik malzemenin zorlayıcılık değerini temsil etmektedir. Yani malzeme içerisinde kalan kalıntı manyetik akıyı gidermek için uygulanması gereken ters yöndeki manyetik alan şiddetini göstermektedir. Buna ek olarak, manyetik malzemeler sınıflandırılırken bu değere göre sınıflandırılmaktadır. Bu noktaya gelindikten sonra ters yönde manyetik alan uygulamaya devam edilmesi halinde $-cd-$ ile gösterilen değer olan negatif yöndeki doyum manyetizasyon noktasına ulaşacaktır. Bu süreçten sonra manyetik alanın ikinci kez yön değiştirmesiyle uygulanacak olan manyetik alan şiddeti malzemeyi tekrar ilk doyumluk manyetizasyon değerine ulaştıracak ve bu şekilde histerisiz çevrimi tamamlanacaktır. Bu çevrimin tamamlanmasıyla histerisiz üzerinden elde edilen değerlere bakıldığında malzemenin pozitif ve negatif bölgedeki zorlayıcılık değerleri, kalıcı manyetizasyon değerleri ve doyum manyetizasyon değerleri tespit edilir. $H=0$ olduğunda $\pm B_r$ değerine kalıntı manyetik akı yoğunluğu adı verilmektedir. $B=0$ değerine karşılık gelen $\pm H_c$ değerine ise zorlayıcı kuvvet adı verilir. Bu özellikler mıknatıslar için oldukça önemlidir. Hatta manyetik malzemeler H_c değerine göre yumuşak veya sert manyetik malzemeler olarak sınıflandırılmaktadırlar. H_c 'ye göre,

$H_c < 10$ A/cm: Yumuşak manyetik malzeme

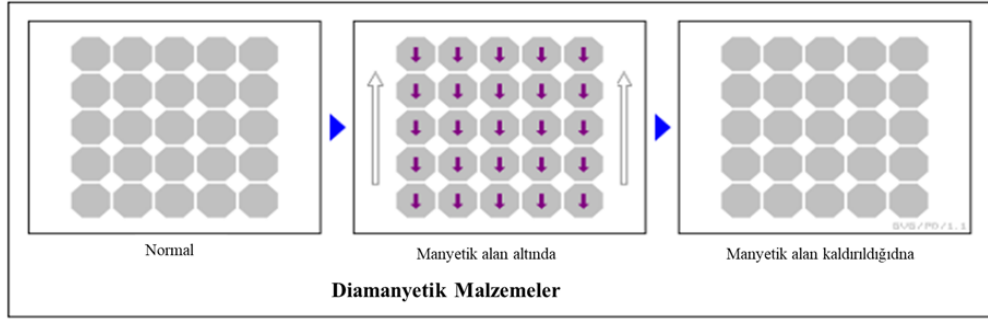
$H_c > 10$ A/cm: Sert manyetik malzeme şeklinde tanımlanır.

2.5. Manyetizma Türleri

Manyetizmanın temeli daha önce bahsedildiği gibi elektronların yörüngesel hareketleri, spin hareketleri ve elektronların birbirleri ile nasıl etkileştiklerine dayanır. Farklı manyetizma tiplerini göstermenin en iyi yolu ise malzemelerin manyetik alana karşı nasıl tepki gösterdiğini tanımlamaktır. Çünkü tüm maddeler atomlardan oluştuğu için manyetik özellik gösterirler. Fakat bazı malzemeler diğer malzemelerden daha fazla manyetik özellik gösterirler. Bu malzemeler arasındaki temel farklılığa bakıldığında ise, bazı malzemelerde toplam atomik manyetik moment etkileşimi yoktur, oysa diğer malzemelerin, atomik manyetik momentleri arasında çok güçlü bir etkileşim vardır. Malzemelerin manyetik davranışı üç ana grupta sınıflandırılabilir. Bu malzemeler paramanyetik, diamanyetik ve ferromanyetik malzemelerdir. Fakat literatürde bu malzemelerin dışında antiferromanyetik ve ferrimanyetik malzeme gruplarına da yer verilmesi sebebiyle beş grupta toplanabilir.

2.5.1. Diamanyetizma

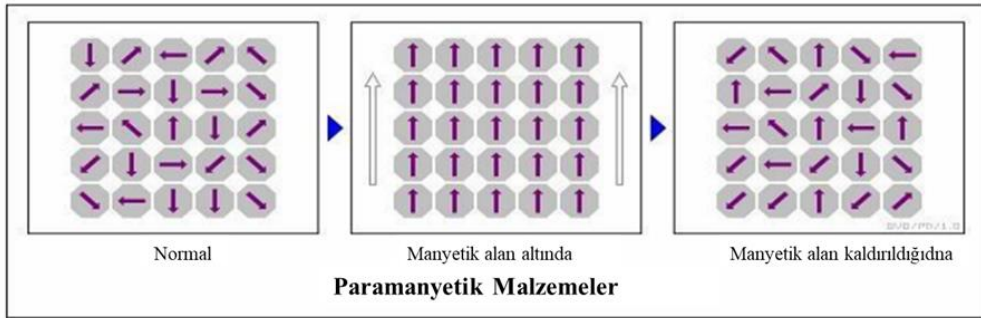
Diamanyetizma, tüm maddeler tarafından sergilenen en yaygın manyetizma türüdür. Bu durum, çekirdeğin etrafında dönen elektronların, uygulanan manyetik alana karşı bir manyetik alanla sonuçlanan dairesel akımlar oluşturmamasından kaynaklanır. Manyetik dipol, eşleştirilmiş atomik elektronların bir sonucu olarak diamanyetik malzemelerde mevcut değildir. Lenz'in düşük değerine göre, yörüngedeki elektronlar ve uygulanan bir manyetik alan arasındaki etkileşimden dolayı birçok malzemede genellikle çok zayıftır (Şekil 2.5). Bu nedenle, diamanyetik malzemelerin manyetizasyonu ve duyarlılığı negatiftir. Diamanyetizma, uygulanan manyetik alan nedeniyle üretilen manyetik dipol olarak kabul edilir. Bir elektronun yörünge hareketi atomların hareketinden etkilenemediğinden, diamanyetik malzemenin davranışı da sıcaklıktan etkilenmez [75].



Şekil 2.5. Diyamanyetik malzemelerde manyetik momentin düzenlenmesi [75]

2.5.2. Paramanyetizma

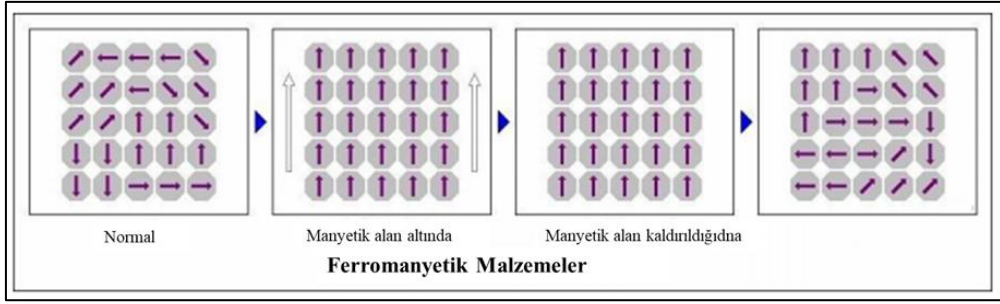
Paramanyetik malzemeler, uygulanan manyetik alan, H , üzerinde M manyetizasyonunun doğrusal bir bağımlılığını gösterir ve H çıkarıldığında M kaybolur. Harici bir manyetik alan uygulandığında, spinlerin ortalama yönelimleri hafifçe değişir, bu da uygulanan manyetik alana paralel olarak zayıf indüklenmiş bir manyetizasyonla sonuçlanır (Şekil 2.6). Dış manyetik alan kaldırıldığında, manyetik dipoller başlangıçtaki rastgele konumlarına geri dönerler [75].



Şekil 2.6. Paramanyetik malzemelerde manyetik omentin düzenlenmesi [75]

2.5.3. Ferromanyetizma

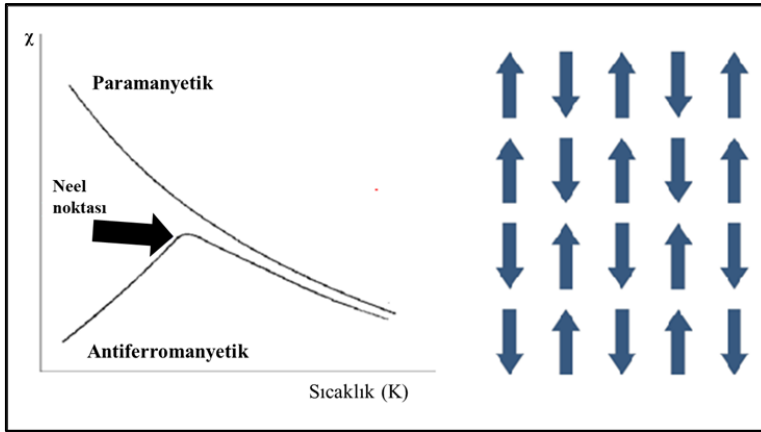
Küri sıcaklığının altında, harici bir manyetik alanın olmadığı durumda bile kalıcı manyetik momentlere sahip malzemelere ferromanyetik malzemeler denir. Elektron spinlerinin ve manyetik momentlerin belirli bir düzene sahip olmalarının sonucunda kalıcı manyetik momentler meydana gelmektedir (Şekil 2.7) [75].



Şekil 2.7. Ferromanyetik malzemeerde manyetik momentin düzenlenmesi [75]

2.5.4. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik malzemelerde, spinlerin sıralaması anti paralel düzendedir (Şekil 2.10). Bu nedenle, Néel sıcaklığı olarak bilinen manyetik sıralama sıcaklığında net moment sıfırdır. Bununla birlikte, antiferromanyetik kristal, Néel sıcaklığının üzerinde paramanyetik olacaktır. Şekil 2.8'de gösterildiği gibi, bir antiferromanyetik malzeme için duyarlılık, Néel sıcaklığına kadar artan sıcaklıkla artar ve bu sıcaklığın üzerindeki artan sıcaklıkla azalır. Diğer taraftan tüm sıcaklıklar için paramanyetik duyarlılık artan sıcaklıkla azalır [75].

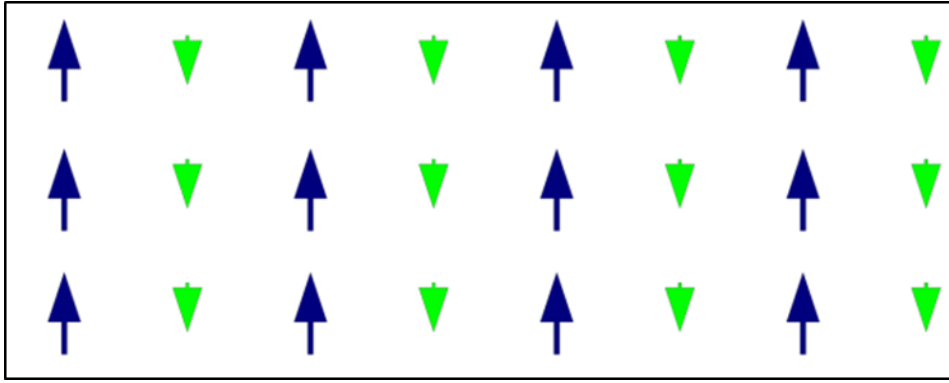


Şekil 2.8. Antiferromanyetik malzemelerde manyetik momentin düzenlenmesi (Sağ) ile duyarlılık ve sıcaklık (Sol) [75]

2.5.5. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetizma, ferromanyetizma ve antiferromanyetizmanın bir kombinasyonu olarak kabul edilir.

Ferrimanyetizma, Şekil 2.9'da gösterildiği gibi, bazı atomlar kendilerini ferromanyetik malzemelerde olduğu gibi alanla aynı yönde ve diğerleri antiferromanyetik malzemelerde olduğu gibi alanla zıt yönlerde düzenlediğinde katılarda gerçekleşir. Ferrimanyetizma benzersizdir çünkü bir spinin değeri diğerinden daha büyüktür. Bunun sonucunda net manyetizasyon sıfıra eşit değildir. Bu tür malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak yüksek ve pozitif duyarlılığı vardır. Ferrimanyetik malzemelerin davranışı, ferromanyetik malzemelere benzer ancak Neel sıcaklığının üzerinde paramanyetik hale gelirler. Ferromanyetik kristalin manyetizasyonu sıcaklık arttıkça azalır [75].

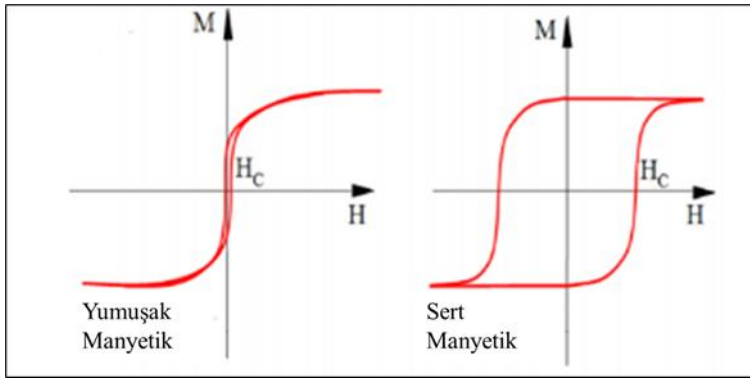


Şekil 2.9. Ferrimanyetik malzemelerde manyetik momentin düzenlemesi [75]

3. MANYETİK MALZEMELER

3.1. Manyetik Malzeme Türleri

Uygulama açısından manyetik malzemeler, sert manyetik malzemeler ve yumuşak manyetik malzemeler olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma zorlayıcılık değeri bazında yapılır. Şekil 3.1, iki tür malzeme arasında ayırım yapmanın olağan yolunu göstermektedir.



Şekil 3.1. Yumuşak ve sert manyetik malzemelerin histerisiz döngüsü

3.1.1. Sert manyetik malzemeler

Zorlayıcılığı yüksek ($H_c > 10$ kA/m) malzemeler, sert manyetik malzemeler olarak kabul edilir [76]. Yüksek zorlayıcılık nedeniyle, malzemeyi manyetize etmek için güçlü bir manyetik alan gereklidir. Böyle bir malzeme manyetize edildikten sonra, harici alan olmaksızın güçlü bir net manyetizasyon sergiler ve manyetik özelliklerini korurlar. Bu durum malzemelerin sadece yüksek bir zorlayıcılığa değil, aynı zamanda yüksek bir doygunluğa (B_s) ve kalıntı indüksiyonlarına (B_r) sahip olduğu anlamına gelir [77].

Bu malzemeler, güçlü statik alanlar (yaklaşık 1T'ye kadar) oluşturmak için kullanılır. Enerjiyi bir biçimden diğerine dönüştürmek, yani mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek gibi farklı uygulamalarda kullanım alanları bulmuşlardır. Mühendisler uygulama alanlarında manyetik malzeme seçimi yaparken, belirli bir cihaz için kalıcı bir mıknatısın uygunluğunu ve performansını belirlemek amacıyla, yaygın olarak "Demanyetizasyon eğrisi" olarak adlandırılan ikinci çeyrekte yer alan histerezis döngüsünün bir kısmıyla daha fazla ilgilenirler.

Düşük maliyetli kalıcı mıknatıslar yapmak için Fe-karbon çeliği ve çeşitli miktarlarda alüminyum, nikel, kobalt ve bakır içeren Alcomax, Alnico ve Ticonal gibi özel alaşımlar kullanılmıştır. Günümüzde geliştirilen güçlü kalıcı mıknatıslar, sinterleme teknolojisi ile üretilen Sm-Co veya Nd-Fe-B'ye dayalı nadir toprak intermetalikleridir [78, 79]. Ba- veya Sr-ferritler gibi seramikler ise dinamik uygulamalar için ilgi çekmektedir [80]. Islak bir kimyasal yol (sol jel) kullanılarak üretilirler ve daha sonra tozlardan yüksek basınç ve yüksek sıcaklıklarda sinterlenirler [81, 82].

3.1.2. Yumuşak manyetik malzemeler

Zorlayıcılığı 1 kA/m'den daha düşük değere sahip olan manyetik malzemeler, manyetik açıdan yumuşak olarak kabul edilir. Bu malzemelerin manyetize ve demanyetize olması kolaydır. Yumuşak manyetik malzemelerin temel özellikleri düşük çekirdek kayıpları, yüksek geçirgenlik ve yüksek indüksiyondur. Uygulamaya ve gereksinimlerine bağlı olarak, yumuşak manyetik malzemeler bu özelliklere göre seçilir. Bu malzemelerin en fazla kullanım bulunduğu alan transformatörler ve jeneratörlerdir [83]. Yumuşak manyetik malzemelerin yüksek frekanslı uygulamalarında yumuşak manyetik ferritler kullanılır çünkü her zaman düşük çekirdek kayıpları gerektirmektedir. Bu nedenle, yumuşak manyetik malzemeler için yüksek geçirgenlik, düşük manyetokristal anizotropi ve düşük zorlayıcılık gereklidir [84]. En önemli geleneksel ve yeni yumuşak manyetik malzemeler ile beraber bazı manyetik malzeme türleri aşağıda verilmiştir.

Fe-Ni alaşımları

“Permalloy”, “Mumetal” gibi ticari isimlere sahip olan bu malzemeler, televizyonlar, telefonlar, mikromakineler ve özel kullanımlı küçük transformatörler, dönüştürücüler, manyetik kayıt cihazları, bilgisayar çevre birimleri, mikrodalga cihazları vb. yerlerde kullanım alanı bulmaktadır. Fe-Ni alaşımları ise bu kategoriyi en iyi temsil eden malzemelerdir [83]. Bu alaşımlar, ekranlama uygulamaları için önemli olan çok yüksek bir geçirgenlik sergiler.

Fe-Si alaşımları

Bu malzemeler tipik olarak 50/60 Hz çalışma frekansına sahip olan cihazlarda ve elektrik/elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan yumuşak manyetik malzemelerden biridir. Bu yumuşak manyetik malzemelerin ana uygulamaları jeneratörler, motorlar, transformatörler, elektromıknatıslar ve rölelerdir. Bu uygulamalar yüksek indüksiyonlu, düşük kayıplı ve yüksek geçirgenlikli manyetik malzemelere ihtiyaç duyar. Bu uygulamalar için kullanılan en yaygın malzeme yönlendirilmemiş ve yönlendirilmiş %3 silikonlu demirdir ancak birçok küçük motorda ekonomik nedenlerle silikonsuz düşük karbonlu çelik kullanılır. Tane yönelimli demir-silikon alaşımları, düşük çekirdek kayıpları nedeniyle çoğunlukla yüksek enerjili transformatörler için kullanılır. Yüksek frekanslı transformatörler, toplam transformatör pazarının yalnızca küçük bir hacmini temsil etmesine rağmen, yumuşak ferrit kullanırlar [76]. Demire manyetik olmayan silisyum ilavesi, özelliklerini birçok açıdan geliştirirken bunların en önemlisi, Si'nin Fe'ye eklenmesi nedeniyle malzemenin elektriksel direncinin artmasıdır. Örneğin, %3 silisyum içeren FeSi alaşımı, saf demirden dört kat daha yüksek öz dirence sahiptir [76]. Sonuç olarak girdap akımlarından kaynaklanan dinamik kayıplar azalır. Bu nedenle transformatörler için uygundur. Ek olarak manyetostriksiyon artan Si içeriği ile azalır [85-87]. Ayrıca bu, zorlayıcı alanın azalmasına ve histerezis kayıplarına neden olur. Sonuç olarak, transformatörlerin mekanik gürültüsü azalır. Bu manyetik bakışa göre en iyi bileşim, manyetokristalin anizotropiyi ve manyetostriksiyonu azaltan ağırlıkça yaklaşık %6 Si'dir. Bu malzeme en yüksek geçirgenliğe ve en düşük zorlayıcılığa sahiptir, ancak standart uygulamalar için çok kırılmalıdır. Bununla birlikte, demire silisyum ilavesinin de iki zararlı etkisi vardır: Bunlar, uygunluk manyetizasyonunu ve mekanik işlenebilirliği azaltıcı yöndeki etkisidir.

Fe-Al alaşımları

“Sendust” ticari ismine sahip olan bu alaşımlar neredeyse sıfır manyetostriksiyon ile birlikte en düşük manyetokristal anizotropiyi sergiler. Bu alaşımlar, silikon demir çeliği gibi nikel-demir ve diğer birçok yumuşak manyetik alaşımdan daha iyi olan yüksek dirence, daha düşük yoğunluğa, daha yüksek sertliğe ve korozyona karşı iyi bir dirence sahiptir. Bu nedenle bu alaşımlar nükleer radyasyon, şok, ivme vb. gibi özel ortamlar için daha uygundur.

Ayrıca havacılık ve uzay sanayi, navigasyon ve diğer sivil ve askeri endüstrilerde önemli uygulama alanlarına sahiptir. Bununla birlikte FeSi alaşımlarından daha yüksek maliyetleri nedeniyle, bu alaşımların genel elektrik uygulamaları için FeSi alaşımlarının yerini alması pek olası değildir. Ayrıca bu malzeme çok kırılgandır ve özel üretim yöntemleri gerektirir. Tüm bunlar ise ek maliyetlere neden olur.

Fe-Co alaşımları

Fe-Co alaşımları yüksek doygunluk manyetizasyonuna (2,4 T'ye kadar) [88] sahip tek alaşımdır ve demirli diğer tüm ikili alaşımlar arasında en yüksek küri sıcaklığına sahiptir. Yüksek doygunluk manyetizasyonu ağırlıkça %35 Co ile yaklaşık 2.45 T'dir. Bu nedenle bu alaşım yüksek indüksiyon uygulaması ve yüksek sıcaklıklar için uygundur. Malzemenin korozyon dayanımı yüksektir. Bu alaşımların dezavantajına bakıldığında ise, mekanik olarak çok sert olmaları ve ayrıca kobaltın da pahalı olmasıdır.

Yumuşak manyetik kristal malzemeler

Tane boyutu 100 nm'den küçük olan malzemeler [89,90] çok özel manyetik özelliklere sahip (değişim kuplajından kaynaklanan manyetik yumuşama gibi) “nanokristal” malzemeler olarak kabul edilir. Nanokristal teknolojinin kullanımı, yumuşak manyetik özellikleri uyarlamak için yeni bir çözüm yolu sağlamıştır. Örnek verilecek olursa ferromanyetik malzemenin histerezis döngüsünün mikro yapıya bağlı olduğu iyi bilinmektedir. Özellikle tane boyutu değişim uzunluğu ile karşılaştırılabilir hale geldiğinde, zorlayıcılıkta dramatik bir azalmaya neden olduğu bilinir [91].

Yumuşak manyetik amorf malzemeler

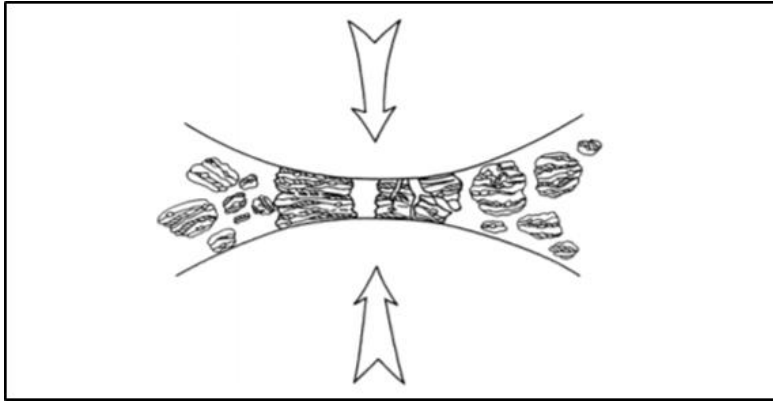
Amorf malzemeler, genellikle Fe, Co veya Ni'nin erimiş alaşımlarının B, C, Si, P veya Al gibi bir metaloid ile hızlı bir şekilde soğutulması (söndürülmesi) ile üretildiğinden, atomları periyodik düzene sahip değildirler. Amorf fazı stabilize etmek için metaloid eklenir. Böyle bir amorf alaşımın bir örneği Fe₈₀B₂₀ (Metglass 2605)'dir.

Amorf alaşımlar, yüksek gerilimli bir durum sergileyen döküm durumunda bile genellikle mükemmel yumuşak manyetik özelliklere sahiptir.

Amorf malzemelerin manyetik özellikleri, kristal benzerlerinde bulunanlardan farklıdır. Bunun temel nedeni, bazı manyetik özelliklerin özellikle yapıya duyarlı olmasıdır. Bu bağlamda amorf malzemelerin özellikleri, üretim sürecine güçlü bir şekilde bağlıdır. Genel olarak amorf malzemeler, manyetokristalin anizotropi ve mikroyapısal kusurların (tane sınırları, ayrılmalar veya çökeltiler) ortalamasının alınmasından dolayı mükemmel yumuşak manyetik özellikler gösterir.

4. MEKANİK ALAŞIMLAMA

Mekanik alaşımlama, toz parçacıklarının tekrarlı soğuk kaynak, kırma ve tekrarlı olarak bu işlemlere tabi tutulduğu yüksek enerjili bir öğütme işlemi olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak her çarpışmada 1000 civarında parçacık kümelenmektedir. Şekilde mekanik alaşımlama sırasında soğuk kaynaklanan parçacıklar görülmektedir (Şekil 4.1). Darbe kuvveti plastik deformasyona, toz parçacıklarının sertleşmesine ve kırılmasına yol açmaktadır. Mekanik enerjinin toz parçacıklarına aktarılması partikül ve tane büyüklüklerinde incelmeye sebep olur, difüzyon mesafeleri azalır ve öğütme sırasında sıcaklığın da hafif artışıyla harmanlanmış tozların alaşımlanmasına yol açar.



Şekil 4.1. Bilye-toz çarpışmasının şematik gösterimi

4.1. Yumuşak Manyetik Alaşımlar İçin Mekanik Alaşımlama İşlemi

Diğer geleneksel işlemlere göre kayda değer avantaja sahip bir alaşım üretim tekniği olan mekanik alaşımlama (MA) işlemini başlatmak için, seçilen malzemelerin tozları sağlanır ve daha sonra molar orana veya atomik yüzdeye göre doğru oranda karıştırılır. Daha sonra hazırlanan toz, istenilen ürün elde edilinceye kadar belirlenen öğütme ortamında farklı sürelerde bilyeli öğütülür. Bilyalı öğütme işleminden sonra, istenen bir mikro yapı ve uygun özellikleri elde etmek için toz, istenen bir yığın formuna preslenir ve farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutulur [36]. Kısaca mekanik alaşımlama tekniğinin temel özellikleri ise şu şekilde özetlenebilir:

1. İkinci faz parçacıklarının matris içinde düzgün dağılımı (genellikle oksitler)
2. Kristalit boyutunun nanometre ölçeğine kadar inceltilmesi

3. Yarı kristal ve/veya yeni kristal fazın üretimi
4. Düşük sıcaklıklarda kimyasal (yer değiştirme) reaksiyonların başlatılması
5. Amorf fazların sentezi ve gelişimi
6. Geleneksel ergitme teknikleri ile üretilmesi zor olan alaşım sistemlerinin üretilmesi
7. İstenen bileşim ve kontrollü mikro yapı ile ileri malzeme sentezi
8. İşlemin, küçükten birkaç tonaj ölçeğine kadar uygulanabilirliğidir.

Başlangıçta yüksek performanslı alüminyum alaşımları için geliştirilmiş olan bu teknik, birçok avantaj sağlaması sebebiyle sert ve yumuşak manyetik malzeme alaşımlarını elde etme süreçlerinde kolaylıkla özümsemiştir [92]. Daha sonra, bu teknik Fe–Ni, Fe–Si, Fe–Co, Fe–Si–Ni, Fe–Si–B ve benzeri gibi diğer nanokristalin manyetik alaşımları üretmek için kullanılmıştır. Bu alaşımların hazırlanmasında, öğütme işlemi sırasında kimyasal bileşimin ve atmosferin titiz bir şekilde kontrol edilmesi esastır. Belirtildiği gibi, yumuşak mıknatıs üretim prosesi şu aşamalara sahiptir: karıştırma, öğütme, sıkıştırma ve sinterleme. Takip edilen metodoloji, toz metalurjisinde kullanılan ana prensiplere ve onu ayırt eden ana karakteristiklere uymaktadır [93]. Bu özellikler, bu alaşımları yüksek frekanslarda ve düşük ısıtımında çalışan ve çok küçük tepki süresi gerektiren daha karmaşık uygulamalarda çekici kılmaktadır. Bu tür malzemeler solenoidler, röleler, motorlar, jeneratörler, transformatörler, dönüştürücüler vb. için uygulanabilir. Tüm bunlar göz önüne alındığında bu çalışmada olduğu gibi Fe bazlı alaşımların mekanik alaşımlanması incelendiğinde, aşırı doymuş katı çözelti, çok fazlı bir yapıya veya muhtemelen amorf yapı oluşumuna yol açar [93-96]. Artan öğütme süresine, mekanik alaşımlama ile hazırlanan tüm metalik sistemler için ortak bir davranış olan, öğütme sırasında hem tane boyutunun azalması hem de iç gerilmenin artmasının neden olduğu yoğunlukta dik bir azalma ve hat genişlemesi eşlik eder [97-100]. Genel olarak tane boyutu nano ölçeğe düşürüldüğünde bazı manyetik özellikler geliştirilebilir [10,13,101,102]. Tane inceltmesi, manyetizasyonun rastgele yönlendirilmiş nano boyutlu taneler üzerindeki ortalama etkisinden dolayı manyetokristal anizotropiyi azaltır. Bu tür manyetik davranışlar, mekanik mukavemetin tane boyutuna bağımlılığına benzer. Bu, tane boyutunun manyetik ve stres alanları altında sırasıyla alan duvarlarının ve dislokasyonların hareketi üzerindeki benzer etkileri açısından da açıklanabilir [103].

Bahsedilen bu fenomen, nano ölçekli rejimin tüm aralığında geçerli olmayabilir. Yani belirli bir tane boyutundan sonra (kritik tane boyutu) M_s değeri düşebilir.

Örneğin Ni_3Fe alaşımında, kritik tane boyutunun elde edildiği 20 saatten uzun öğütme sürelerinde, öğütme ile indüklenen yapıda Ms değerinin düştüğü bulunmuştur [104]. Öte yandan, mekanik alaşımlamanın neden olduğu gerilimlerin ve kusurların varlığı manyetik özelliği bozar. Mekanik olarak alaşımlı Fe-Ni tozunda indüklenen yüksek düzeyde yapısal kusurlar ve kalıntı gerilme, ortalama tane boyutunun manyetik değişim uzunluğundan daha küçük olmasına neden olmuştur. Bu durum ise, zorlayıcılığın rastgele anizotropi modelini takip etmemesine neden olmuştur [105-107]. Gerilme, öğütülmüş tozun ısıtılmasıyla serbest bırakılabilir de ısıtılma sırasında taneler büyür. Buradan hareketle istenilen manyetik özelliklerin bozulmaması için tane boyutlarını artırmadan bu malzemeleri en az kusurla üretebilmek önemlidir.

4.2. Proses Değişkenleri

Mekanik alaşımlama işleminin, değişkenlik gösteren proses parametreleri kontrol edilerek istenilen mikro yapı, faz ve istenilen özelliklerin elde edilmesini sağlayabilen basit ve çok yönlü bir teknik olduğu savunulabilir. İstenilen mikro yapıya ve özelliklere ulaşmak için değişkenlik gösteren proses parametrelerini optimize etmek gerekir [36]. Bu değişkenler: öğütücü tipi, öğütme süresi, dönüş hızı (kelepçe hızı veya salınım hızı), proses kontrol ajanı, öğütme ortamı (bilyeler, malzeme, kullanılan öğütme kabının hacmi), öğütme sıcaklığı, bilye-toz ağırlık oranı ve uygulanan atmosferdir. Bütün bu değişkenler bir şekilde birbirine bağlıdır [108]. Bu durum örnekle açıklanacak olursa, optimum öğütme süresi öğütücü tipine, bilyelerin dağılımına ve bilye-toz oranına bağlıdır [36-38]. Bu durumda proses parametrelerinin hedeflenen çıktılar üzerindeki etkisi oldukça önemlidir.

4.2.1. Öğütücü tipi

Mekanik alaşımlama yapmak için tasarımlarına, kapasitelerine, dönme hızı ve atmosfer gibi parametrelerinin kontrolüne dayalı olarak çeşitli tipte öğütme araçları kullanılmaktadır. Gerekli nihai yapıya, hammadde tipine ve miktarına bağlı olarak, öğütme işlemi için iyi tasarlanmış bir öğütücü tipi seçilebilir. Bu tez çalışmasında olduğu gibi laboratuvar ölçekli bir araştırmada genel olarak araştırmacılar, mekanik alaşımlama için bir çalkalayıcı değirmen [42] veya yüksek enerjili öğütücüler kullanmaktadır [36].

4.2.2. Öğütme süresi

Öğütme süresi, adından da anlaşılacağı gibi toz karışımının öğütülmesi ve kütle/faz dönüşümüne uğraması için bir süre verilmesi anlamına gelir. Normalde bu süre değirmen tipine, toz-bilya oranına, öğütücünün hızına vb. bağlı olarak değişebilmektedir [36]. Öğütme süresi genellikle toz parçacıklarının kırılması ve soğuk kaynaklanması arasında sabit bir durum elde etmek için kullanılır. Öğütme haznesi içerisinde bilye ve tozun çarpışması, öğütme süresinin uzamasıyla toz parçacık boyutunun azalmasına neden olur. Bu parçacıklar daha yüksek bir yüzey alanı/hacim oranına sahiptirler, dolayısıyla dislokasyonlar ve tane sınırları gibi çok sayıda kafes kusurları oluşturarak kısa devre difüzyon yolu sağlarlar. Ayrıca, öğütme işlemi sırasında öğütücü haznesinin içindeki sıcaklıktaki bir artış faz/kütle dönüşümünü destekleyebilir. Öte yandan, öğütme süresinin kritik bir değerin üzerine çıkması bazı dezavantajlara neden olabilir. Örneğin, uzun öğütme sürecinde reaktanlardan salınan ısı, numunenin manyetik özelliklerini bozan toz parçacıklarının yığılmasına neden olur. Bir diğer dezavantaj ise, daha uzun öğütme süresi boyunca bilyelerin öğütücü haznenin iç duvarı ile çarpışması, öğütme ortamının aşınmasına neden olur. Bu durum ise, öğütme haznesinin kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak tozun kirlenmesine de neden olur. Tüm bunların yanında ekonomik açıdan değerlendirme yapılacak olursa, uzun süre öğütme maliyetleri muazzam derecede artırır. Bu nedenle, öğütme süresinin optimize edilmesi öğütme sürecinde çok önemli bir konudur.

Öğütme süresinin malzemelerin manyetik özelliklerine yönelik etkilerine bakıldığında ise birçok ticari alaşım üzerinden örnek vermek mümkündür. Ticari olarak FINEMET adı verilen amorf manyetik alaşım söz konusu olduğunda öğütme süresinin uzatılması, amorf matrisin düzenlenmesine ve kristalleşmesine neden olabilir. Bu da yumuşak manyetik davranışlara yani M_s , H_c ve T_c değişimlerine neden olur. Kristal fazların oluşumu ve amorf matris içinde homojen dağılımı üzerinde hiçbir kontrol gerçekleştirilemediğinden, bu tür bir kristalizasyon tatmin edici değildir. Ayrıca, öğütme işlemi sırasında indüklenen artık bir gerinim de dikkate alınmalıdır [109]. Bu nedenle, istenen özelliklere sahip malzemeleri elde etmek için öğütme süresinin numunenin yapısı ve manyetik özellikleri üzerindeki etkisinin dikkate alınması gerekmektedir. Bu duruma bir örnek vermek gerekirse mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen nikel ferrit alaşımında [110], 4 saatlik öğütmeden sonra ortalama kristalit boyutu 9 nm olan nikel ferritin oluştuğunu gözlemlemiştir.

Öğütme süresinin 16 saate kadar artırılması ile boyutları 40 nm'ye çıkmıştır. Bununla beraber çok sayıda kusurun oluşması ve uzun bir öğütme süresinin neden olduğu kafes gerilmesinin artması nedeniyle çarpık bir spinel yapıya sahip homojen olmayan bir faz oluştuğunu gözlemlemiştir.

4.2.3. Öğütücü dönme hızı

Öğütme enerjisi veya yoğunluğu terimleri, bilyeli öğütme işleminin dönüş hızını açıklamak için yaygın olarak kullanılır. Öğütücü hazne ve diskin daha hızlı dönüş hızıyla öğütme ortamından sağlanan daha yüksek kinetik enerji nedeniyle toz partiküllerine çok daha yüksek bir enerji transferi sağlanır. Aslında, bilyeli öğütme işlemi sırasında dönüş hızının artırılması, bilye ve öğütücü haznenin toz ile çarpışmasının artmasına neden olur ve bu da daha ince boyutlu parçacık üretilmesine neden olmaktadır. Parçacıkların boyutunu küçültmek, dislokasyonlar ve tane sınırları gibi çok sayıda kusur oluşturmak kısa devre difüzyon yolu sağlar. Dönüş hızının artırılması, öğütücü hazne içindeki sıcaklığın artması gibi bazı faydalar sağlar, bu da bileşiklerin hatta özellikle ferritin sentezi durumunda tozların difüzyonunun ve homojenleştirilmesinin desteklenmesine yol açar. Buna ek olarak öğütme süresini kısaltır. Öte yandan, kritik bir hız değerinin üzerine artan dönüş bazı dezavantajlara neden olur [36]. Örneğin, yüksek dönüş hızlarında şiddetli plastik deformasyonun meydana gelmesi, tozun öğütme haznesinin iç duvarında istiflenmesine neden olur. Öğütme haznesi içerisindeki artan sıcaklık, öğütme işlemi sırasında üretilen yarı kararlı fazların veya aşırı doymuş katı çözeltili fazının ayrışmasına yol açar. Bunun nedeni, yüksek sıcaklıkta dönüşüm sürecinin hızlanmasıdır. Ayrıca tozların kirlenmesine neden olur. Bu nedenle öğütücünün tasarımına göre maksimum çarpışma enerjisi sağlamak için optimum bir dönüş hızı gereklidir [36].

4.2.4. Öğütme ortamı

Kullanılan hammaddenin türüne ve gerekli toz miktarına bağlı olarak uygun öğütme ortamı seçilmelidir. Aslında, öğütme haznesinin cinsi, hacmi ve şekli kadar bilyelerin boyutu, malzemesi ve dağılımı da nihai ürünler üzerinde etkilidir. Bu konu farklı açılardan tartışılabilir. Örneğin, yüksek yoğunluklu öğütme haznesinde farklı boyutlarda bilyaların kullanılması, bilyalardan toza yüksek bir enerji aktarımına neden olur [36].

Öte yandan, yüksek hacimli öğütme haznesinde az miktarda toz için öğütme işlemi, öğütme haznesinin iç duvarlarında bilyelerin çarpışmasına ve öğütme haznesinin aşınmasına neden olur. Sonuç olarak bu parametre, tozların kirlenmesine veya ürünlerin bileşiminde bir değişikliğe neden olur [36]. Zirkonyum karbür, tungsten karbür, silisyum nitrür, paslanmaz çelik, temperlenmiş çelik ve sertleştirilmiş krom çelik öğütme ortamı için en yaygın kullanılan malzemelerdir. Bu nedenle bilyeli öğütme için seçilen bilyelerin ve öğütme haznesinin malzemesi kullanılan tozdan farklıysa öğütme ortamı tarafından kirlenebilir veya istenmeyen faz(lar)ın oluşmasına neden olabilir. Öğütme haznesinin şekli, bilye ve tozların hareket hızıyla beraber çarpışmasına da katkıda bulunabilir. Örneğin literatürde yer alan bir çalışmada iki tip yuvarlak uçlu ve düz uçlu öğütme haznesi kullanarak, düz uçlu olandaki alaşımlamanın yuvarlak uçlu öğütücü haznedekine göre daha hızlı tamamlandığını belirlemiştir [36]. Literatürde bulunan bir başka çalışmada ise, Ni ferrit/Mg ferritin yapısal oluşumu ve faz oluşumu üzerinde çeşitli bilye çaplarının (2,5 ila 20 mm), bilye ve öğütücü hazne malzemeleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır [111]. Sonuçlar, Ni ferrit oluşumu için gereken minimum sürenin, santrifüjlü değirmen, paslanmaz çelik kap ve 10 mm çapında bilyelerin aynı deneysel koşulları kullanılarak Mg ferrit oluşumu için gereken süreden 1/25 daha düşük olduğunu göstermiştir. Ayrıca Ni ferrit sisteminde öğütme süresi, değirmen ve konteyner tipinden bağımsız olarak 10 mm çapındaki bilyelerle 20 mm bilyelere göre daha etkili olduğu bulunmuştur.

4.2.5. Bilye/toz oranı

Yük oranı olarak da adlandırılan toz-bilye oranı, MA sürecinde bir başka önemli değişken parametredir. Bu parametrenin etkisi öğütücü hazne kapasitesi, dönüş hızı ve öğütme süresi açısından değerlendirilebilir. Bu durum irdelendiğinde toz-bilye oranının arttırılmasının öğütme için kullanılan toz miktarının azalması anlamına geldiğidir. Sonuç olarak, bilyelerin ve tozların daha hızlı hareketi, enerji dönüşümünü ve alaşımlamayı teşvik eder. Ayrıca, öğütme süresi de azalır. Öte yandan, yüksek hacimli bir öğütme haznesinde düşük toz-bilye oranı kullanıldığında, kullanılan toz miktarının az olması nedeniyle bilyeler doğrudan şişenin iç duvarına yapışır ve bu da öğütme ortamının aşınmasına ve tozların kontaminasyonuna neden olur. Bu nedenle, öğütücü tipine ve değişken parametrelerine bağlı olarak uygun toz-bilye oranı seçimi gereklidir.

Literatüre bakıldığında toz-bilye oranı farklı araştırmacılar tarafından 1:1 [112] kadar düşük bir değere 220:1 [113] kadar yüksek bir değere değiştirilmiştir. Elde edilen bulgular neticesinde genel olarak laboratuvar tipi çalışmalarda 10:1 oranının kullanımının yaygın olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum tüm öğütücüler için değişmektedir. SPEX öğütücü cihazı için 10:1 gibi düşük toz-bilye oranı arzu edilirken, 100:1'e kadar daha yüksek toz-bilye oranı tercihen bir atritör gibi büyük kapasiteli bir öğütücü için kullanıldığı bulunmuştur. Bu nedenle, toz-bilye oranı seçimi aynı zamanda değirmenlerin kapasitesine de bağlıdır [36, 108,114].

4.2.6. Öğütme atmosferi

Malzemeler oksidasyona duyarlı olduğunda ortam atmosferi önemli bir faktör haline gelir. Helyum ve argon gibi vakum atmosfer ortamı veya inert gaz atmosferi, çoğunlukla toz kontaminasyonunu ve oksidasyonu önlemek için kullanılır. Bununla birlikte, oksidasyonu önlemek veya en aza indirmek için nitrojen de kullanılır; öğütme işlemi sırasında titanyum gibi reaktif metallerle reaksiyona girebilir. Bu nedenle daha çok nitrür üretimi amacıyla kullanılmaktadır. Huot ve diğerleri yaptığı bir çalışmada [115] Mg/Ni toz karışımını hidrojen ve argon atmosferinde bilyalı öğüterek, farklı fazlar gözlemlemişlerdir ve termal analiz sonucunda iki durum için farklı ayrışma sıcaklıkları bulmuşlardır. Bu sonuçta öğütme atmosferinin etkilerini açıkça ortaya koymuştur.

5. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Yumuşak manyetik malzemeler nispeten yüksek elektrik direnci ve yüksek frekanslarda düşük girdap akımı kaybı nedeniyle elektrik ve elektronik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel açıdan bakacak olursak, tanelerin boyutu mikron ölçeklere indirildiğinde, daha yüksek iletkenlikleri ve alan duvarı rezonansları nedeniyle performansları yalnızca birkaç megahertz frekansına daralmaktadır. Bu nedenle, bu sorunu çözenin ve bu malzemeleri yüksek frekanslı uygulamalarda kullanmanın bir yolu, sinterleme için sıkıştırılmadan önce tanelerin boyutunu mikrondan alt veya nano ölçeğe düşürmektir. Bu açıdan, bu nanopartikülleri sentezlemek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Son 20 yıldır yapılan çalışmalarda yumuşak manyetik malzemelerin zorlayıcılık değerleri, geçirgenlikleri, üretim maliyetleri, farklı üretim yöntemleri ve optimum özelliklere sahip yeni manyetik malzemeler geliştirmek üzerine araştırmalar yapılmaktadır.

Hosseini ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada mekanik alaşımlama ile üretilen nanokristalin Fe-Si-Ni tozlarının yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Farklı kimyasal bileşimlere ve öğütme sürelerine sahip numuneler, X-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Ortalama tane boyutu 8–19 nm olan alaşım tozlarını 35 – 100 saat aralığında öğütülerek üretmişlerdir. Zorlayıcılık ve kristalit boyutu, mekanik alaşımlama süresinin artışıyla beraber bir azalma sergilemiştir. $\text{Fe}_{87}\text{Si}_{10}\text{Ni}_5$ bileşiminde ise 70 saatlik öğütmeden sonra maksimum doygunluk manyetizasyonu ve minimum zorlayıcılık elde edildiği raporlanmıştır [103].

Gheisari ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, argon atmosferi altında bir yüksek enerjili bilyeli değirmen kullanılarak mekanik alaşımlama işlemiyle nanokristal Fe-%45Ni alaşımlı tozlar hazırlanmıştır. Sentezlenen tozlar, bir vakum fırını kullanılarak farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutuldu. Öğütülmüş ve ısıtılma işlemi görmüş tozların yapısal özellikleri, X-ışını kırınımı tekniği ve transmisyon elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Tozlar üzerindeki manyetik ölçümler, titreşimli bir numune manyetometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, tavlama sıcaklığı ile kafes gerilmesinin azaldığını ve kristalit boyutunun arttığını göstermiştir.

Zorlayıcılık değişiminin kalıntı gerilmelerin giderilmesi ile değiştiği ve bununla beraber zorlayıcılık değerinin tavlama sıcaklığıyla doğru orantılı olan tane boyut değişimine bağlı olduğu raporlanmıştır [106].

Bahrami ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer araştırmada, nanokristal yapılı $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{10}\text{Ni}_5$ tozları yüksek enerjili bilyeli öğütme ile hazırlanmıştır. Öğütme süresinin $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{10}\text{Ni}_5$ tozlarının mikro yapı ve manyetik özellikleri üzerindeki etkileri, X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu ve titreşimli numune manyetometresi ile incelenmiştir. 70 saatlik öğütmeden sonra ortalama tane boyutu 8 nm olan alaşım tozlarında optimum yumuşak manyetik özellikler (maksimum doygunluk manyetizması ve minimum zorlayıcılık) elde edildiği raporlanmıştır [6].

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada amorf bir $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alaşımının mekanik kristalizasyonu üzerinde öğütme atmosferlerinin etkisi araştırılmıştır. Bir hava atmosferi altında amorf alaşım, 30 saatlik öğütmeden sonra tamamen tek bir $\alpha\text{-Fe (Si)}$ fazına dönüşmüştür. Kristalizasyon prosesi ve ürünleri, bir argon atmosferi altında termal kristalizasyon ve öğütme kaynaklı kristalizasyondan farklıdır. Ayrıca, öğütme atmosferinin, öğütülmüş alaşımdaki amorf fazın termal kristalizasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu raporlanmıştır [94].

Hajalilou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada nanokristal $\text{Ni}_{0.36}\text{Zn}_{0.64}\text{Fe}_2\text{O}_4$, Zn, NiO ve Fe_2O_3 toz karışımının yüksek enerjili bir bilyalı değirmende 30 saat boyunca farklı atmosferlerde (hava, argon ve oksijen atmosferi) öğütülmesiyle sentezlenmiştir. 30 saatlik öğütülmüş numunelerin 500°C 'de sinterlenmesinden sonra, XRD desenleri tek fazlı Ni-Zn ferrit oluşumunu göstermiştir. Bununla beraber XRD sonuçları, 500°C 'de sinterlenmiş hava, argon ve oksijen atmosferlerinde 30 saatlik öğütülmüş numuneler için ortalama kristalit boyutlarının sırasıyla 15, 14 ve 16 nm olduğunu göstermiştir. FeSEM mikrograflarından, bahsedilen örneklerin ortalama tane boyutları sırasıyla 83, 75 ve 105 nm olup, 900°C 'ye sinterlemeden sonra 284, 243 ve 302 nm'ye büyümüştür. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla tüm numunelerin yoğunluğu artarken gözeneklilik azalmıştır. Bu çalışmada, 100°C 'lik artışlarla $500\text{-}900^\circ\text{C}$ aralığında öğütme atmosferindeki ve sinterleme sıcaklığındaki değişikliklerle mikro yapısal değişikliklerden kaynaklanan manyetik özelliklerdeki değişikliklerin paralel gelişimi de incelenmiştir [58].

Chen ve arkadaşları tarafından mekanik alaşımlama ile hazırlanan $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x = 10, 20, 35, 50$) alaşımlarının yapısal gelişimi ve kararlılığı X-ışını kırınım analizi ve transmisyon elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Nanokristalinde faz kararlılığını belirleyen hazırlama koşulları bulunmuştur. 120 saat öğütüldükten sonra, $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ ve $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ tozları tek bir α (HMK) fazından oluşurken, $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{30}$ tozları tek bir γ (YMK) ve $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ tozları için α ve γ fazlarının birlikte bulunduğu görülmüştür. 680°C 'de tavlanmış öğütülmüş $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ tozları, teorik tahminle tutarlı olan oda sıcaklığında yüksek sıcaklık γ fazının stabilitesini ortaya koymuştur [116].

Abouchenari ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, nanoyapılı $(\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15})_{100-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.5, 1.5, 3$ ve 5) tozlar mekanik alaşımlama işlemi ile sentezlenmiştir. Bu alaşımların fazları, mikroyapısı ve manyetik özellikleri X-ışını kırınım analizi, taramalı elektron mikroskobu ve VSM ile incelenmiştir. XRD sonuçları, uygun öğütme süresinden sonra Ni ve Cu'nun Fe matrisinde homojen olarak dağıldığını ve (HMK) α - (Fe (Ni-Cu)) elde edildiğini göstermiştir. Alaşımdaki Cu içeriğinin artırılmasıyla iç mikro gerinim artarken tane boyutunun azaldığı bulunmuştur. Ayrıca morfolojik gözlemler, Cu ilavesinin daha ince parçacıkların oluşumuna yol açtığını tespit edilmiştir. Bunun yanında VSM analizi, Fe-Ni alaşımlarına Cu eklenmesinin manyetik doygunluğu düşürdüğünü göstermiştir. Son olarak ise bakır içeriği ile zorlayıcılığın artış gösterdiği de raporlanmıştır [117].

Xu ve arkadaşları mekanik alaşımlama ile üretilen $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$ alaışımının mikroyapı gelişimi ve yumuşak manyetik özellikleri üzerine öğütme süresinin etkisini araştırmıştır. Araştırmalar sonucunda öğütme süresinin artmasıyla $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$ alaşımlarının morfolojilerinin katmanlı bir yapıdan küresel bir yapıya geçiş yaptığı bulunmuştur. Artan süreyle beraber Fe ve Ti tane boyutları nano ölçeğe indirgenmiş ve iç mikro gerilimi artırmıştır. Öğütme süresinin 20 saate çıkarıldığında ise, nanokristal TiFe intermetalik faz ortaya çıkar ve kristal Ti fazının tamamen kaybolmasıyla beraber Ti bakımından zengin amorf bir faz oluşur. Bu sonuçlara ek olarak, öğütülmüş $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$ alaşımlarının doyum manyetizasyonu kademeli olarak azalırken, zorlayıcılık artan bir eğilim sergilemiştir. Bu artış ise mikro gerilmeler, tane sınırları, paramanyetik Ti bakımından zengin olan amorf faz, paramanyetik nanokristal TiFe ve ferromanyetik α -Fe (Ti) fazlarının kombinasyon reaksiyonlarına atfedilmiştir [118].

Taghvaei ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada mekanik alaşımlama yoluyla hazırlanan yeni bir $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{21}\text{Ti}_{19}\text{Ta}_5\text{B}_5$ alaşımının mikroyapısı, termal kararlılığı ve manyetik özellikleri incelenmiştir. X-ışını kırınımı analiz sonuçlarına göre 20 saatlik bir öğütme sonrasında ağırlıkça yaklaşık %98’lik bir cam fraksiyonu ile bu alaşımın yüksek bir cam oluşturma kabiliyetine sahip olduğunu bulunmuştur. Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ölçümleri sonunda ise, amorf matris içerisinde yaklaşık 5 nm boyutunda ve az miktarda çözünmemiş bor nanoparçacıkların varlığı görülmüştür. Ek olarak yapılan manyetik ölçümler neticesinde optimize edilmiş bir öğütme süresi ve tavlama koşulundan sonra tozların umut verici bir yumuşak manyetik özellik gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Yeni oluşturulan bu alaşım tozları, mekanik alaşımlama ile hazırlanan Co esaslı amorf tozların birçoğuna göre daha büyük bir doygunluk manyetizasyonu ve önemli ölçüde daha düşük bir zorlayıcılık sergilediği raporlanmıştır [119].

Gharsallah ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, mekanik alaşımlama yoluyla $(\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25})_{100-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 5, 9, 12$) bileşimine sahip yeni manyetik nanokristalin tozlar farklı zamanlarda üretilerek, morfolojik, mikro yapısal, yapısal, termal ve manyetik olarak incelenmiştir. Bor içeriği ve öğütme süresinin bu alaşımların manyetik ve yapısal özellikleri üzerinde etkileri olduğu bulunmuştur. Artan bor içeriği ile iki farklı kristal fazın oluşumu gözlenmiştir. Bu fazlardan biri FeAl HMK fazına karşılık gelirken daha düşük içerikli ikinci faz ek öğütme süresi gerektiren FeB fazına karşılık gelmiştir, Öğütme süresinin artmasıyla kristalit boyutu nano ölçekli seviyelere değişirken düzensiz katı çözeltilerin mikro gerinim ve kafes parametresi artmıştır. Bunun yanında artan bor içeriği ile zorlayıcılıkta bir azalma da görülmüştür. Bu varyasyonların, öğütme sırasında numunelerdeki kristalin boyutuna ve gerinim değişimine bağlı olduğu raporlanmıştır [120].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Malzeme ve Metot

Mekanik alaşımlama yöntemiyle bor katkılı amorf/nanokristalin yumuşak manyetik malzeme üretimi yapılan bu çalışmada elemental Fe (%99,99-325 mesh), Ni(%99,99-325 mesh), Cr(%99,99-325 mesh), Mo(%99,99-325 mesh), Si(%99,99-325 mesh) ve B(%99,99-325 mesh) tozları kullanılmıştır. Bu malzemeler kullanılarak $Fe_{2x}Ni_xCr_2Mo_1Si_7B_y$ ($x=24, 25, 26, 27, 28$ / $y=6, 9, 12, 15, 18$) (at.%) kompozisyonunda alaşımlar oluşturulmuştur. Alaşımlar oluşturulurken optimum öğütme süresinin belirlenmesi adına belirlenen alaşım kompozisyonlarına uygun olarak farklı sürelerde (5, 10, 15, 20, 40, 60, 100 saat) mekanik alaşımlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ön çalışmalar sonucunda optimum 20 saat mekanik alaşımlama süresi belirlenmiş ve sonrasında yapılan tüm deneyler buna uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Manyetik malzemelerin safsızlığa karşı hassas olmasından dolayı öğütme seti (öğütme haznesi ve bilyeler) için aşınmaya dayanıklı sertleştirilmiş paslanmaz çelikten imal edilen hazne ve bilyeler temin edilmiştir. Hazırlanan numuneler Spex 8000D marka yüksek enerjili bilyeli öğütme cihazında mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme haznesi kapatılmadan önce öğütme ile kaynaklanma arasındaki dengeyi sağlaması, efektif homojenizasyonun elde edilmesi ve daha küçük tane tane boyutu sağlanması amacıyla organik akışkan olarak tolüen (C_7H_8) katılmıştır.

Mekanik alaşımlama/öğütme cihazı olarak TENMAK/Bor Araştırma Enstitüsü bünyesinde bulunan ve Resim 6.1’de verilen spex 800D Mixer/Mill değirmen kullanılmıştır. Yüksek enerjili bilyeli değirmen/öğütücü olarak da adlandırılan bu cihazın motor dönüş hızı 1425 RPM olup 1/3 HP güce sahiptir. Diğer mekanik alaşımlama cihazlarına göre daha yüksek dönme hızı ile öğütme kabı içinde oluşturulan yüksek enerji sayesinde daha küçük tane boyutları ve aynı zamanda sallantılı öğütücü olmasından dolayı etkili bir homojenite sağladığından bu tipte bir değirmen kullanılarak üretilmiştir. Farklı oranlarda ilave edilen bor katkısının malzemenin manyetik, termal, kimyasal ve mikro yapısal özelliklere etkisinin incelenebilmesi için XRD, SEM, DSC, ICP-OES, XPS ve VSM analizleri yapılmıştır.



Resim 6.1. Spex 8000D öğütme cihazı

6.2. Numunelerin Üretimi

Manyetik toz numuneler, Çizelge 6.1’de verilen elemental Fe, Ni, Cr, Mo, Si ve B tozları kullanılarak, $\text{Fe}_{2x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{Mo}_1\text{Si}_7\text{B}_y$ ($x=25,26,27,28/ y=6,9,12,15,18$) kompozisyonuna göre atomik olarak 0,0001 gr hassasiyetli hassas terazi yardımıyla aşağıdaki çizelgeye uygun olarak tartılmıştır (Çizelge 6.2.). Çizelge 6.2’de belirtilen kompozisyonlara göre tartımı yapılan numuneler 20 saat süre ile öğütülmüştür. Bilye-toz kütle oranı 10:1 ve mekanik alaşımlama deneylerinde oksidasyondan kaçınmak, öğütme ile kaynaklanma arasındaki dengeyi sağlayabilmek, daha küçük tane boyutlarına ulaşabilmek ve etkili homojenizasyon elde etmek amacıyla öğütme haznelerine 10 ml tolüen ilave edilerek 20 saat süreyle öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.1. Malzemelerin başlangıç özellikleri

Element	Boyut	Başlangıç malzemesi saflığı
Fe	325 mesh	%99,99
Ni	325 mesh	%99,99
Cr	325 mesh	%99,99
Mo	325 mesh	%99,99
Si	325 mesh	%99,99
B	325 mesh	%99,99

Çizelge 6.2. Üretilen numunelerin kimyasal kompozisyonları

Numune adı	Kimyasal kompozisyon (% at.)
SM-1	$\text{Fe}_{56}\text{Ni}_{28}\text{Cr}_2\text{Mo}_1\text{Si}_7\text{B}_6$
SM-2	$\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{27}\text{Cr}_2\text{Mo}_1\text{Si}_7\text{B}_9$
SM-3	$\text{Fe}_{52}\text{Ni}_{26}\text{Cr}_2\text{Mo}_1\text{Si}_7\text{B}_{12}$
SM-4	$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cr}_2\text{Mo}_1\text{Si}_7\text{B}_{15}$
SM-5	$\text{Fe}_{48}\text{Ni}_{24}\text{Cr}_2\text{Mo}_1\text{Si}_7\text{B}_{18}$

6.3. XRD Analizi

Sentezlenen alaşım tozlarının faz yapıları TENMAK/Bor Araştırma Enstitüsü Ar-Ge laboratuvarında bulunan XRD (Panalytical Empyrean) cihazı ile belirlenmiştir (Resim 6.2). $\text{CuK}\alpha$ ışınması ($\lambda=1.54\text{\AA}$), 45 kV voltaj ve 40 mA akım ile 2θ aralığı 20° 'den 70° 'ye kadar 0.026° adım aralığında ölçümler alınmıştır. Tozların faz tanımlamaları ve kristalin boyutları X'Pert High Score Plus yazılımı ile belirlenmiştir.



Resim 6.2. XRD cihazı

6.4. SEM Analizi

Alaşım tozlarının morfolojileri, parçacık boyutu ölçümleri ve EDX haritalama incelemeleri Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan HITACHI SU5000 marka SEM cihazı ile ve bu cihaza bağlı Oxford X-Max N 80 marka EDS dedektörü ile yapılmıştır (Resim 6.3).



Resim 6.3. SEM cihazı

6.5. DSC Analizi

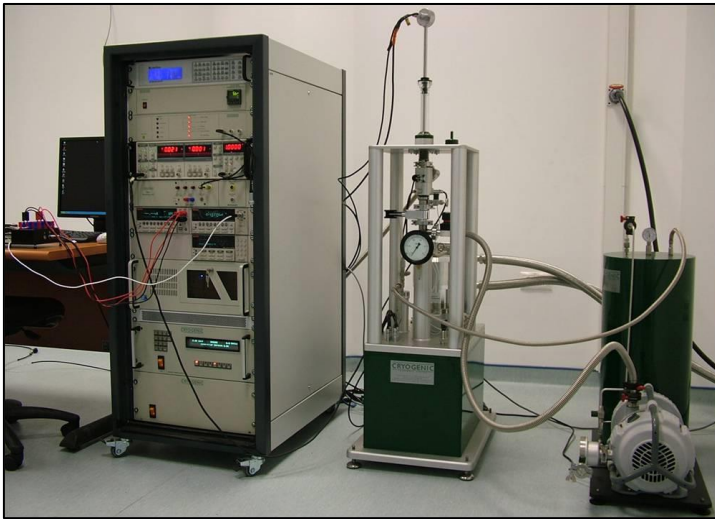
Sentezlenen alaşım tozlarının termal analizi Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü Ar-Ge laboratuvarında bulunan Netzsch marka STA 449 Jupiter model DSC cihazı ile incelenmiştir. 20°C/dk ile 1450°C sıcaklık aralığında ölçümler alınmıştır (Resim 6.4).



Resim 6.4. DSC cihazı

6.6. VSM Analizi

Tez çalışması kapsamında üretilen bor katkılı alaşım tozlarının manyetik alan duyarlılığı (μ), doyum mıknatıslanma, zorlayıcı alan, artık mıknatıslanma gibi temel manyetik parametrelerini belirlemek için VSM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan 1.8T kapasiteli Cryogenic Limited PPMS marka VSM cihazında gerçekleştirilmiştir (Resim 6.5).



Resim 6.5. VSM cihazı

6.7. XPS Analizi

Tez kapsamında elde edilen bor katkılı yumuşak manyetik toz numunelerin X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılarak yüzeylerinin kimyasal analizleri (yüzey oksidasyonu ve karbonizasyonu) yapılmıştır. Ölçümler, TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü bünyesinde bulunan Termofisher marka XPS cihazında gerçekleştirilmiştir (Resim 6.6).



Resim 6.6. XPS cihazı

6.8. ICP-OES Analizi

Tez çalışması kapsamında elde edilen yumuşak manyetik toz numunelerin, Endüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi kullanılarak alaşım kompozisyonu ve O, N, C gibi safsızlıkların var olup olmadığının tespiti yapılmıştır. Ölçümler, TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü bünyesinde bulunan Thermoscientific-ICAP7000 marka ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Resim 6.7).

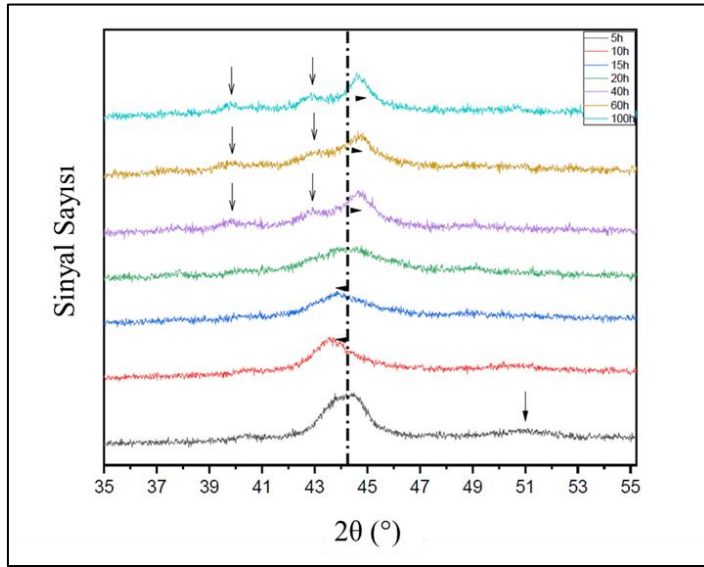


Resim 6.7. ICP-OES cihazı

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

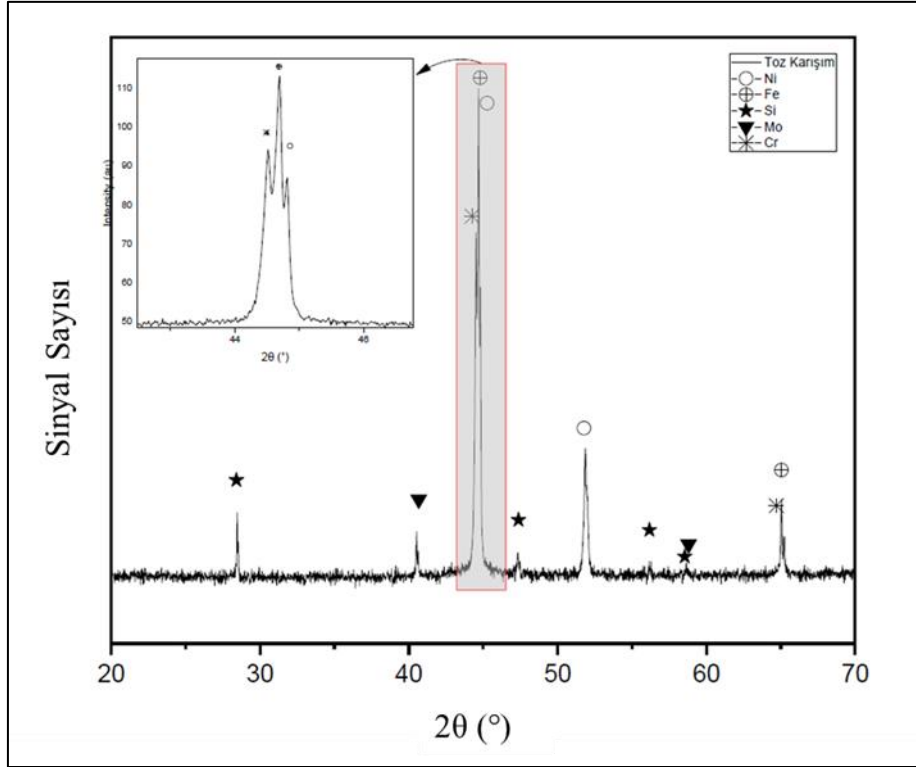
7.1. XRD Analiz Sonuçları

X-ışını kırınımı verileri 20° - 70° ' lik kırınım açısı aralığında ölçülmüştür X-ışını kırınımı verileri 20° - 70° ' lik kırınım açısı aralığında ölçülmüştür.



Şekil 7.1. SM4 numunesine ait XRD desenlerinin mekanik alaşımlama süresine bağlı değişimi

Mekanik alaşımlama çalışmaları temelinde, bor içeriğine bağlı değişimleri incelenmeye başlamadan önce en uygun mekanik alaşımlama süresi için bir ön çalışma yapılmıştır. Bu kapsamda SM4 numunesi (at. %15 B) 5, 10, 15, 20, 40, 60 ve 100 saat süreler ile mekanik alaşımlama yolu ile üretilmiştir. Süre dışında diğer tüm değişkenler (bilye/toz oranı, alaşımlama ortamı vb.) sabit tutulmuş ve amorf/nanokristalin alaşım oluşumu XRD analizi yardımı ile değerlendirilmiştir.

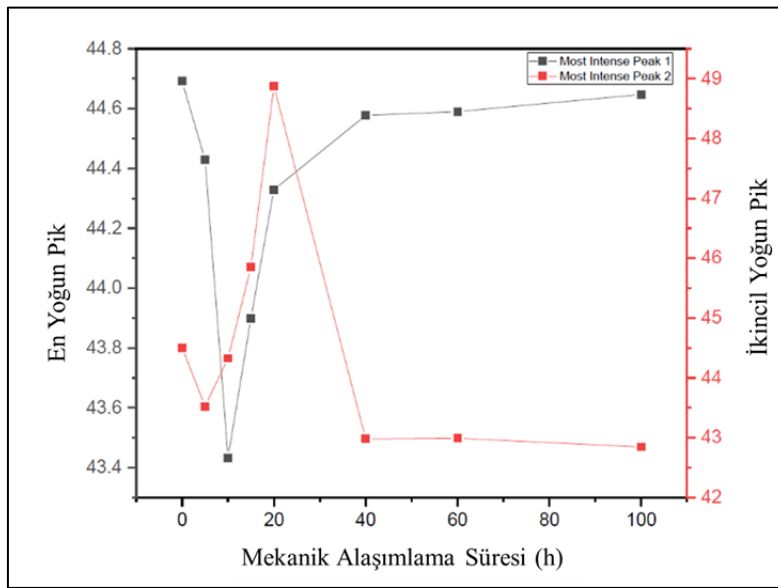


Şekil 7.2. Alaşım oluşumunda kullanılan SM4 kompozisyonunun mekanik alaşımlama öncesi XRD deseni

Alaşımlama süresi bakımından Şekil 7.1 ve Şekil 7.2 karşılaştırıldığında, ilk olarak yapılan 5 saatlik MA işlemi sonunda yapının Fe-Cr YMK yapısında çözünmeye ve HMK yapılı Ni'nin YMK kafes içerisine girmeye başladığı anlaşılmaktadır. Bu bakımdan, 43-45 derece arasında geniş bir şekilde oluşan iki majör pikin Fe-Ni ağırlıklı olduğu ve bu yapıda Cr elementinin çözündüğü düşünülebilir. Ayrıca 51 derecedeki ikincil en şiddetli Ni pikinin daha düşük derecelere kayması YMK yapısında Ni'nin çözündüğüne bir gösterge olarak sunulabilir [142]. Görece daha küçük çaplı Si elementinin ise bu yapı içerisinde 5 saatlik bir mekanik alaşımlama sonunda tamamen çözündüğünün bir göstergesi olarak, Si pikinin tamamen kaybolması ile ilişkilendirilebilir [121].

Mo piki ise yapıda yine bcc olan Ni içerisinde veya YMK Fe-Cr içerisinde çözüldüğünde, Mo pikinin daha yüksek açılara kayması beklenmektedir [138,139]. Buna karşın, karışımın XRD grafiği (Şekil 7.2) ve alaşım oluşum süreci (Şekil 7.1-5h) incelendiğinde Mo pikinin alaşımlama başlangıcında genişlediği fakat kaybolmadığı ve ciddi oranlarda yüksek açılara kaymadığı görülmektedir. Bu genel manada Mo elementinin, içerisinde B ve Si gibi daha küçük çaplı elementleri çözmesi ile ilişkilendirilebilir [140,141].

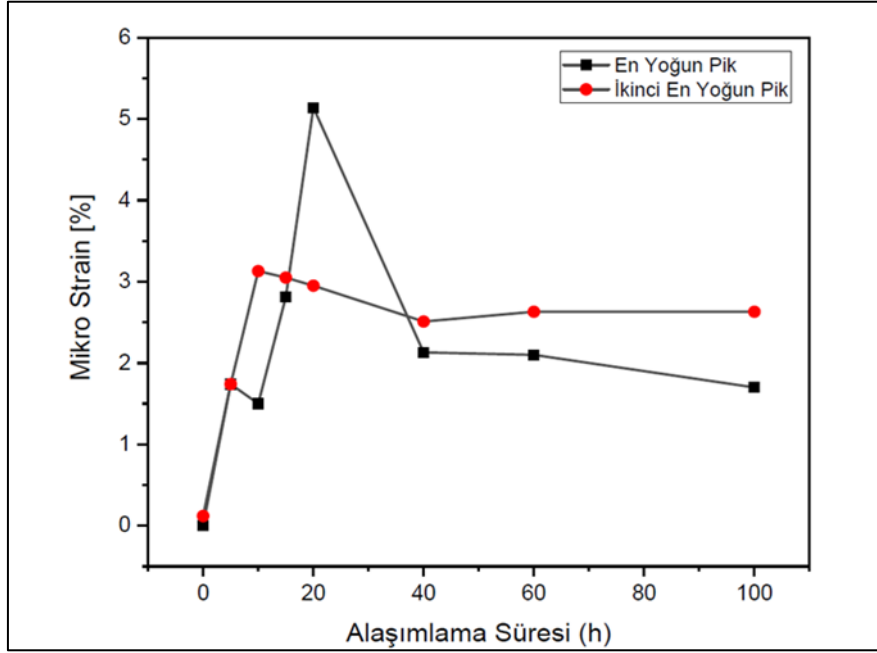
Karışıma eklenen bor (%15 at.) ise amorf olmasından ve bileşimin sadece kütlece %3.37'lik kısmına denk gelmesinden ötürü karışım XRD deseninde görülememektedir. İlerleyen sürelerdeki mekanik alaşımlama sonuçları incelendiğinde ise, ana pikin ilk önce düşük derecelere (5-15h), ardından görece tekrar merkeze (20h) ve daha sonra ise sağa kaydığı (40-100h) anlaşılmaktadır. Bu genel manada mekanik alaşımlama işlemi sırasında kafes parametrelerinin başlangıçtaki stresi ile ilişkilidir [121]. 20 saatlik mekanik alaşımlama işleminin ardından elde edilen XRD deseni incelendiğinde ise, yapının görece en geniş merkez pik yapısına ulaştığı ve tek pik ile (maksimum genlik, amorf) yapıyı azami çözünürlükle temsil ettiği anlaşılmaktadır. İlerleyen süreçte, yapıda mekanik alaşımlama nedenli kristalleşme [143,146] başladığı anlaşılmış olup, 41-48 derece arasındaki tekil pik ayrılmaya başlayıp, en şiddetli pikin 44.5-45 derece arasına kaydığı anlaşılmıştır. Düşük açılarda ise 39-43 derecedeki ikincil piklerin şiddetleri artmıştır.



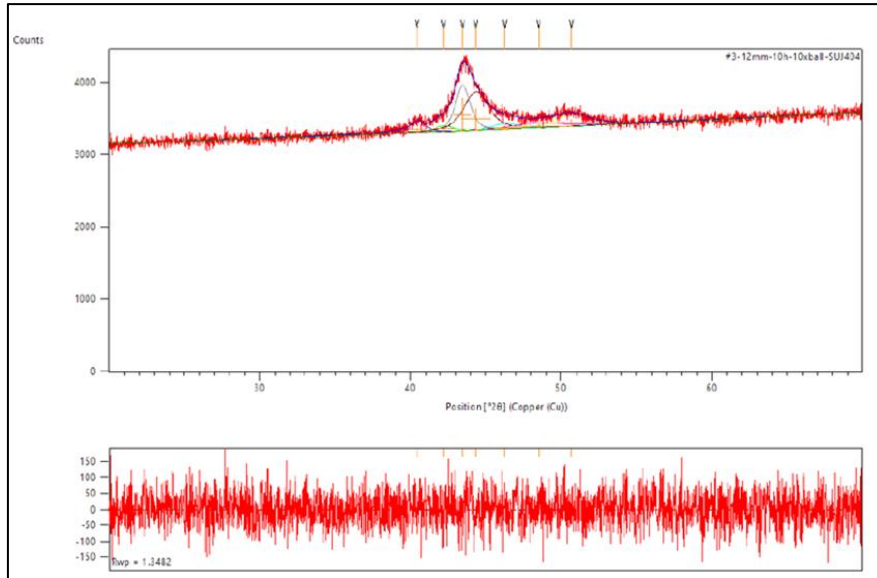
Şekil 7.3. Mekanik alaşımlama süresince en şiddetli pikin konumundaki değişimler

Şekil 7.3 mekanik alaşımlama süresince en şiddetli iki pikin konumunu göstermektedir. Buradan da anlaşılabileceği üzere en şiddetli ilk iki XRD piki 20 saat mekanik alaşımlama süresi sonunda merkezde (yaklaşık 44,3- 44,7 derece arasında) birleşmişlerdir. Bu süre zarfından sonra ise, mekanik alaşımlamanın bir etkisi olan kristalleşme ile [143] iki merkez pikinin düşük ve yüksek açılara kayması net bir şekilde görülmektedir.

Piklerin Şekil 7.1’de de gösterilen kesikli merkez çizginin önce soluna, daha sonra da sağına doğru yaptığı hareket, Şekil 7.3’te birincil ve ikincil en şiddetli piklerin 20 saatlik süre zarfındaki hareketinden de anlaşılmaktadır.



Şekil 7.4. Mekanik alaşımlama süresince en şiddetli ilk pike ait mikro gerilim değişimi



Şekil 7.5. SM4 numunesine ait 10 saatlik MA sonrası bireysel piklerin ayrıştırılmasını gösteren XRD deseni

Kristal boyutları ve mikro gerinimler Williamson-Hall yöntemi kullanılarak ölçülmüştür [122]. Buna göre;

$$B_s \cos \theta = 2(\varepsilon) \sin \theta + k\lambda/D$$

B_s : Bragg kırımındaki pikin yarı yükseklikteki tam genişliği (FWHM)

θ : Bragg açısı

ε : İç mikro gerilmeler

λ : X ışını dalga boyu

D: Kristal boyutu

K: Şekil faktörü

B_s ölçümlerinde cihazdan kaynaklanan ölçüm hatalarını gidermek için, dış standart yöntemi kullanılmıştır. Buradan hareketle;

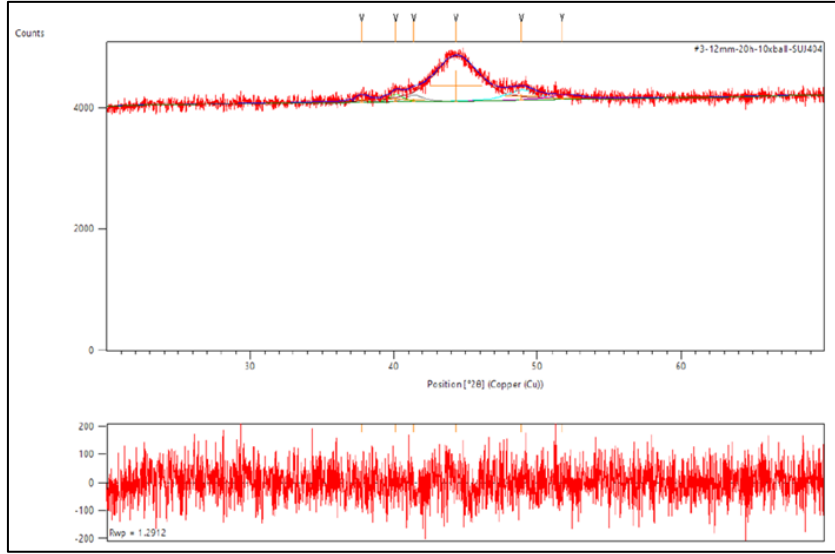
$$B_s^2 = B_m^2 - B_c^2$$

B_s : Standart Si örnek için bragg kırımındaki pikin yarı yükseklikteki tam genişliği

B_m : Ölçülen örnek için bragg kırımındaki pikin yarı yükseklikteki tam genişliği

B_c : Ölçüm yapan cihazın bragg kırımındaki pikin yarı yükseklikteki tam genişliğine katkısıdır [122].

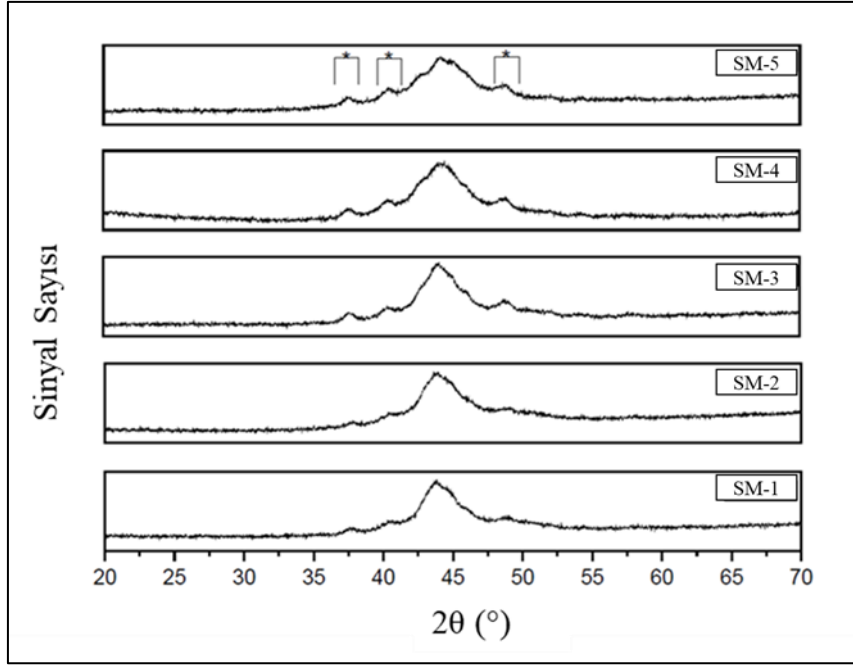
Pik konumlarının yanı sıra en yoğun iki pik üzerinden mikro gerilmelerin değişimi mekanik alaşımlama süresince incelenmiştir. Bu incelemeye ait sonuçlar Şekil 7.4'te sunulmuştur. En yoğun piklerin mikro-gerilmeleri mekanik alaşımlamanın 20. saatinde azami değere ulaşmıştır. İkinci en yoğun pik için bu değer 10 saattir. Bu değerlerin farklılık göstermesi yine Şekil 7.1 ve 7.3'te sunulan pik pozisyonlarındaki değişimlerdir. Şekil 7.5 ve 7.6 incelendiğinde bahsedilen bu en şiddetli piklerin konum ve mikro gerinim değişimleri rahatlıkla görülebilir. Şekilde 7.5'te görülen 4.pikin düşük açılara kaymasıyla beraber buna bağlı mikro gerinim artarken FWHM değerinin artışı ile doğru orantılı olarak, 3.pikin genliği ve konumu da buna bağlı değişim göstermektedir.



Şekil 7.6. SM4 numunesine ait 20 saatlik MA sonrası bireysel piklerin ayrıştırılmasını gösteren XRD deseni

SM4 numunesinin süreye bağlı XRD kırınım desenlerinde tekil piklerin belirlenmesi için Pan-Analytical Highscore plus programında yer alan pik profil fonksiyonu uygulanmıştır. Elde edilen piklerden, daha sonra FWHM değerleri incelenerek Şekil 7.3 ve 7.4'te verilen verilere ulaşılmıştır.

Yukarıda belirtildiği gibi 20 saatlik mekanik alaşımlama süresinde en yoğun amorf miktarı ve en yüksek mikro gerilimlerin elde edilmesi, yapının alaşım sürecinin tamamladığının bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Buna karşın ilerleyen mekanik alaşımlama sürelerinde yeniden kristallenme nedeni ile bor oranına bağlı değişkenlik gösteren tüm numunelerin hazırlanmasında 20 saatlik öğütme süresi temel alınmıştır. Bu kapsamda atomik olarak % 6, 9, 12, 15, 18 bor içerecek şekilde 5 adet (SM1-5) numune hazırlanmıştır. Numune hazırlama adımları daha önceki aşamalar ile birebir aynı tutulup, sadece bileşimlerde bor elementinin miktarında farklılığa gidilmiştir. Bor elementindeki değişim ise bahsedildiği gibi Fe/Ni oranı 2 olarak sabit kalacak şekilde her iki elementten birden karşılanmıştır. Tüm alaşım sisteminde Cr, Mo ve Si sabit tutulmuştur. Bu şekilde elde edilen 5 farklı toza ait XRD kırınım deseni Şekil 7.7'de görüleceği gibi değişen bor oranları ile ilişkili olarak sunulmuştur.

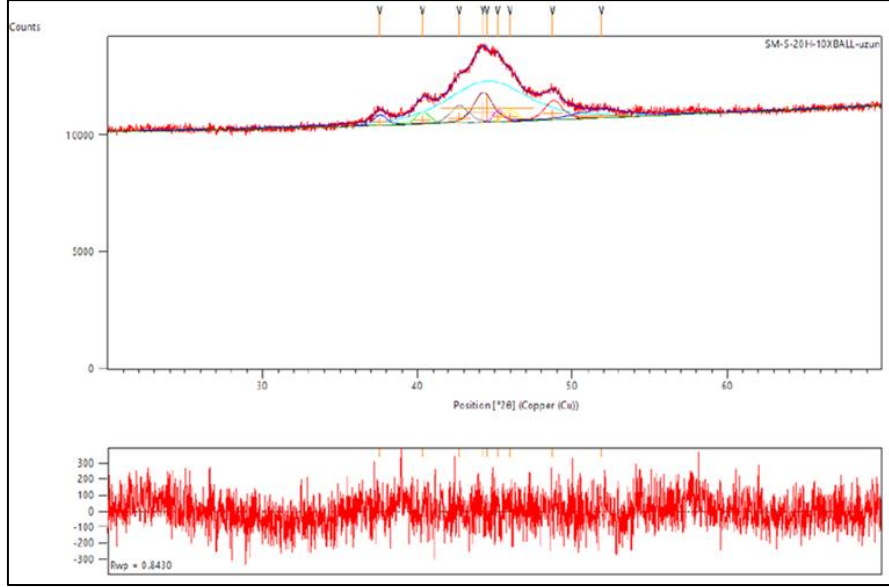


Şekil 7.7. Tüm alaşım kompozisyonlarının 20 saatlik MA sonrası XRD deseni karşılaştırılması

Şekil 7.7’de verilen XRD kırınım desenleri elde edilirken (tez içerisindeki tüm XRD kırınım desenleri için de geçerli olacak şekilde) 2 saatlik veri toplaması yapılmış ve Fe-Cr kaynaklı X-ışını floresans etkiyi sönmölemek için Ni filtre kullanılmıştır. Aksi durumlarda, örneğin 5 dakikalık kısa XRD veri toplanmasında, sinyal-gürültü oranı çok düşük kaldığından yapıda ufak kristallenmelerin (nano-kristaller) ayrımı yapılamamakta ve tamamen bir amorf görünüm elde edilmektedir. Fakat bu aldatıcı olabilir. Bu hataya düşmemek adına sinyal gürültü oranını yükseltmek ve yine bu orana zarar veren X-ışını floresans etkiden kurtulmak için 2 saatlik veri toplaması Ni filtre yardımı ile yapılmıştır.

Şekil 7.7’de verilen sonuçlar incelendiğinde ise yapının genel olarak bor oranından bağımsız olarak 35-55 derece arasında geniş bir pik verdiği anlaşılmış olup, bunun genel olarak amorf oluşuma katkı sağladığı düşünülmektedir. Daha detaylı incelemede ise yapıda 37, 40 ve 48 derecelerde kristal piklerin yer aldığı anlaşılmaktadır. Bor oranı değişimi göz önünde tutularak yapılan incelemede ise bu kristal piklerin görece bor oranındaki azalma ile azaldığı söylenebilir. Bu durum, yapıda muhtemel oluşabilecek borür varlığı ile açıklanabilir. Piklerin herhangi bir karşılaştırması ise genel olarak mümkün değildir. Bu genel olarak mekanik alaşımlamanın aşırı çözünürlüğe neden olması ve buna bağlı birim hücre kafes yapısındaki değişimlerdir.

Bu da pik pozisyonlarının yüksek ve düşük açılara kaymasına neden olmaktadır. Bor oranına bağlı değişimi daha detaylı araştırmak için her bir numune için XRD kırınım deseni üzerinden tekil pik profilleri oluşturulmuş ve gözlemlenen pik sayısı, % amorf miktarı, ortalama kristal boyutu ve % mikro gerinim hesaplanmıştır. Örnek olarak SM5 numunesine ait XRD kırınım deseni aşağıda tekil pikler halinde çözümlenmiş olarak verilmiştir.



Şekil 7.8. SM5 numunesine ait 20 saatlik MA sonrası bireysel piklerin ayrıştırılmasını gösteren XRD deseni

Şekil 7.8’de görüleceği üzere, genel bir amorf oluşumun yanı sıra pik profilinde çeşitli kırılmalar mevcuttur. Bu kırılmalar genel manada amorf arka planda kalan tekil piklere ait olduğundan, bu verinin işlenmesinde profil fit yöntemi kullanarak bu noktalardaki piklerin varlığı ortaya konmuştur. 44-45 derecede $Fm3m$ (Fe-Ni) YMK katı katı çözelti piki ile genel amorf pik özellikleri çakıştığından, piklerin ayrıştırılması gerçekleştirilmiştir. Benzer uygulamalar (toz metalürjisi – mekanik alaşımlama) FINEMET üretim çalışmaları için de uygulanmıştır [121].

Bahsedilen yöntem kullanılarak her bir numune için profil fit yardımı ile toplam pik sayısı, % amorf miktarı (kütlece), ortalama kristal boyutu ve % mikro gerilmeler hesaplanmıştır. Bor oranına bağlı değişim nazarında sonuçlar Çizelge 7.1’de sunulmuştur. Amorf oranı ana Bragg yansıması altında kalan pikin FWHM ile doğru orantılı olarak hesaplanmıştır [121]. Hesaplama temel alınan nokta, amorf profilin Bragg yansıması altında kalan alanın, toplam yansıma alanına oranı ile ilişkilendirilerek bulunmuştur.

Tabloda verilen amorf miktarı, görece olarak en geniş pik alanının tüm pik alanına oranı yardımı ile bulunmuştur. Kristal boyutu ve mikro gerinimler Sherrer eşitliği yardımı ile hesaplanmıştır. Pik sayısı (amorf faz dahil), toplam kırınım profilindeki ilave kırınımın sayısı ve yeri ile ilişkili olarak bulunmasının ardından pik profil fonksiyonu yardımı ile kesinleştirilmiştir. Bu veriler ışığında %6-18 bor içeren 20h mekanik alaşımlama yapılan numunelerde amorf fazın oranının yaklaşık %59-62 arasında değiştiği anlaşılmıştır. Bor miktarını artması ile minimum amorf miktara (%59) ulaşılmıştır. Bu aynı zamanda Şekil 7.7’de kristalin piklerin belirginliğinin artması bulgusu ile de doğrulanmaktadır. Nanokristalin faz için ortalama (tüm pikler üzerinden yapılan hesaplama ile) kristalite boyutu 6,41-7,34nm arasında bulunmuştur. Mikro gerinim (en geniş pik üzerinden hesaplana) ise %1.56 ile 1.85 arasında değişmektedir. Toplam pik sayısı her bir numune için 9 olarak gözlemlenmiştir.

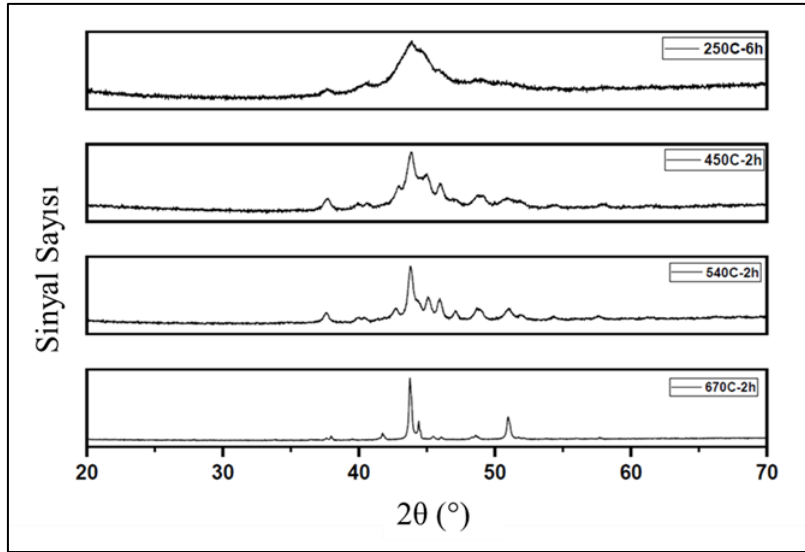
Toplam pik sayısında bor oranına bağlı değişim olmaması, yapıda mekanik olarak oluşturulan fazların bor çözünürlüğüne bağlı olarak değişmediği sonucunu ortaya çıkarır. Buna karşın amorf oranın değişmesi, kristal boyutlarının ve mikro gerinimlerin değişmesi bor değişimi ile doğru veya ters bir orantı göstermemektedir. Bu ise yapıda birçok fazda borun çözünmesi ve fazların birbiri ile yarışması ile açıklanabilir. Daha açık bir ifade ile tek bir borür fazı artan bor oranına bağlı pik genişliği kristal boyutu gibi değerlerde anlamlı bir değişim göstermek zorundadır. Buna karşın, yapının birçok farklı nano kristalin fazdan oluşması ve her bir yapıda mekanik alaşımlama nedenli bor çözünürlüğü olması gerçeği, bor oranına bağlı mikro-gerinim, kristal boyutu incelemesini imkânsızlaştırmaktadır.

Çizelge 7.1. Bor oranına bağlı alaşım oluşumunda amorf faz miktarı, kristal boyutu, % mikro gerinim ve pik sayısı değişimi

Alaşım	Bor miktarı [% at.]	Amorf miktarı [% wt.]	En geniş pik kristal boyutu [nm]	Ortalama kristal boyutu [nm]	Mikro gerinim [%]	Pik sayısı
1	6	60	5,80	7,34	1,77	9
2	9	62	5,70	6,61	1,81	9
3	12	59	6,60	7,40	1,56	9
4	15	59	5,90	6,41	1,73	9
5	18	59	5,50	6,74	1,85	9

Bu durumun manyetik özelliklerin fiziksel gelişimi bakımında ele alınması durumunda ise, kristalin boyutunun istenilen ölçülerde azaltıldığı buna karşın mikro gerinimin ise bu durumun doğal bir karşılığı olarak artması yönünden incelenebilir. Mikro gerinimlerin manyetik özellikler üzerine negatif etkisinin ortadan kaldırılması önem arz etmektedir. Görece düşük sıcaklıklarda, kristal büyümesine izin vermeden yapılacak gerinim gidermesi işlemi önemlidir.

Numunelerin ısıtılma işlemi durumunda davranışlarını incelemek için ayrıca SM4 numunesi çeşitli sıcaklıklarda tavlama işlemi yapılmıştır. Tavlama sıcaklıkları seçimi DSC analiz verileri nazarında yapılmıştır. DSC analizi ise ayrı bir bölümde detaylı olarak tartışılmıştır. Bu veriler ışığında camsı geçiş sıcaklığının hemen üstünde ve kristalizasyon sıcaklığının altında olacak şekilde, ilk olarak 250°C’de altı saatlik tavlama işlemi koruyucu atmosfer altında yapılmıştır. Şekil 7.9’da da görüleceği üzere bu altı saatlik tavlama sonucunda örnekte herhangi bir katılaşma gözlemlenmemiştir. Burada genel olarak amaçlanan ise mekanik alaşımlama sonucunda numunede kalan iç gerilmelerin [144,145,10] ısıtılma işlemi yardımı ile giderilmesidir. Bu numune Şekil 7.7’de verilen SM4 numunesi (ısıtılma işlemi öncesi) ile karşılaştırıldığında yapının genel olarak amorf ve nanokristalinitesini koruduğu anlaşılmaktadır. İç gerilmeler için detaylı bir analiz yapılmamış olup, ısıtılma işlemi sıcaklıkları artırılarak numune davranışları incelenmeye devam edilmiştir.



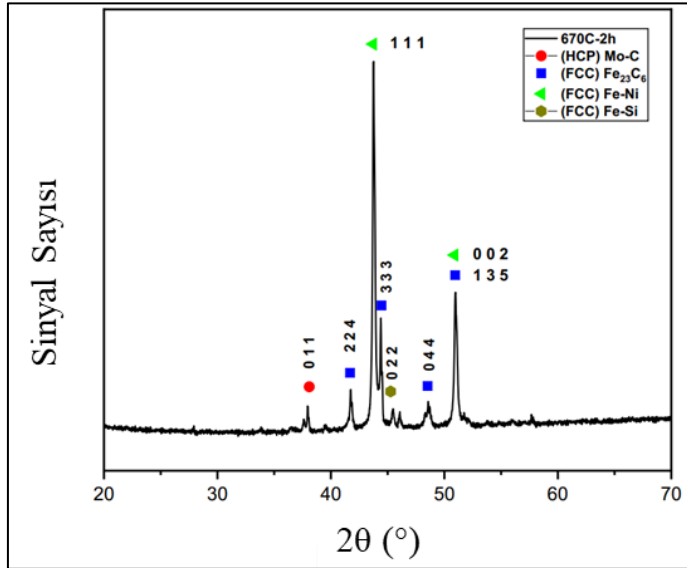
Şekil 7.9. 20 saatlik MA sonrası elde edilen SM1 numunesinin çeşitli sıcaklık ve sürelerde tavllanmasıyla elde edilen ürünlerin XRD desenleri

Yine Şekil 7.9’da kristallenmenin başladığı sıcaklık olan 450°C’de iki saatlik ısıtıl işlem sonucu verilmiştir. Bu sıcaklıkta iki saat yapılan tavlama, yapıda amorf fazın kısmen kristal faza dönüştüğünü ortaya koymaktadır. Kristal yapının pikleri incelendiğinde ise, Şekil 7.8’de verilen ayrıştırılmış piklerin 2θ değerinin korunduğunun buna karşın pik ayrışmasının daha net olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca yaklaşık 41 derecede pikin ayrılarak iki pike döndüğü anlaşılmıştır. İlk ekzotermik olay ardından 540°C’de yapılan ısıtıl işlemde ise yapıdaki amorfliğin giderek azaldığı, yüksek açılardaki piklerin ayrıştığı ve 41 ve 43 derecedeki (450°C’e göre) piklerin daha düşük açılara kaydığı gözlemlenmiştir. Piklerdeki ayrışma, nanokristalinitenin bozunması (tane büyümesi) ve mekanik alaşımlama temelli aşırı doymunluğun tekrar ısıtıl işlem ile normale dönmesi ile izah edilebilir. Benzer şekilde düşük açılara kayma, yapıda aşırı doymun elementlerin ısıtılma, ısı altında bekleme ve yavaş soğutma sırasındaki normal difüzyon hızları ile normal çözünürlük sınırlarına ulaşması ile açıklanabilir.

Son olarak tam kristalleşmeyi sağlamak adına numune 670°C’de 2h koruyucu atmosfer altında tavlannmıştır. Bu numune üzerinden yapılan XRD incelemesi (yine Şekil 7.9’da verilmiştir), yapının normal şartlarda oluşturacağı alaşım ve fazlar hakkında bilgi vermektedir. Buna göre 37 derece civarında normalde tek (mekanik alaşımla ile) olan pik keskinleşip ikiye ayrılmıştır. XRD verisinde 40 ve 55 derece arasında amorf faz kaynaklı herhangi bir arka plan gözlemlenmemiştir.

Kompozisyon bakımından bu sıcaklıkta işlem görmüş toz üzerinden daha detaylı bir inceleme ayrıca yapılmış ve sonuçlar Şekil 7.10'da sunulmuştur. Şekil 7.10'da görülen MoC piki 98-018-5940, Fe₂₃C₆ piki 98-006-2671, FeNi piki 98-010-3555 ve FeSi piki 98-005-3545 numaralı ICSD kartı ile eşleştirilmiştir.

XRD verileri kompozisyonel olarak incelendiğinde, yapıda 4 farklı fazın olduğu anlaşılmıştır. Bunlardan ilki yüzey merkezli kübik olarak (YMK) Fe-Ni çözeltisini işaret etmektedir. Bu yapı içerisinde ayrıca yine YMK yapılı olan Cr da çözünmesi mümkündür. Yapı genel toz karışımı ile karşılaştırıldığında (Şekil 7.2 (Fe-YMK (200)) yapısının ortadan kaybolması ve Ni piklerinin küçük açılara kayması (Fe-Ni) katı-katı çözeltisinin Fm3m uzay gurubunda (YMK) oluşması ile alakalıdır [105].



Şekil 7.10. 20 saatlik MA sonrası elde edilen SM1 numunesinin 670°C’de iki saat tavllanmasıyla elde edilen numunenin XRD deseni

Yapıda yer alan ikincil en şiddetli piklere ait faz ise yine YMK yapısında olan Fe₂₃B₆ yapısı ile benzer bir yapıdır. Bu noktada yapının B içeriği göz önüne alındığında, ayrıca yapıda C kontaminasyonu da dikkate alınarak yapının Fe₂₃B_(6-x)C_x olduğu düşünülmektedir. Son olarak bu yapıda Fe-Cr yer değişmesi (çözünürlüğü) söz konusudur. Bu kapsamda muhtemel bu YMK fazı Fe_(23-y)Cr_(y)B_(6-x)C_(x)’dir. Bu yapının en şiddetli pikleri sırasıyla Şekil 7.10’da verilen Fm3m uzay gurubunda (135), (333) ve (224) düzlemlerinde ortaya çıkmaktadır.

Karbon kontaminasyonu kısa mekanik alaşımlama süreleri uygulandığında dahi, C içeren bir proses ajanı kullanıldığında (örneğin C_7H_8) toz yüzeyinden içeri çözünme ile alakalı olarak gerçekleşmektedir [123]. Yapılan bu çalışmada ise C varlığı Me-C bağ oluşumu ve XPS yardımıyla yapılan inceleme ile kesin olarak ortaya konmuştur. Detaylı açıklama XPS verileriyle birlikte sunulmuştur.

Yapıda yer alan diğer pikler incelendiğinde ise yapıların sırasıyla Fe-Si temelinde YMK ve Mo-C temelinden HSP yapılar olduğu düşünülmektedir. Fe-Si temelli yapının muhtemelen Fe_3Si (Fe ve Si'nin ayrıca diğer elementleri kısmı çözmesi söz konusu olabilir), ve Mo-C temelli yapının Mo_2C (yapının kısmen bor çözmesi mümkün) olması kuvvetle muhtemeldir. Benzer bulgular C mekanik alaşımlama nedeni ile yapıya girmesi ve NbC fazını oluşturması hakkında bildirilmiştir [121].

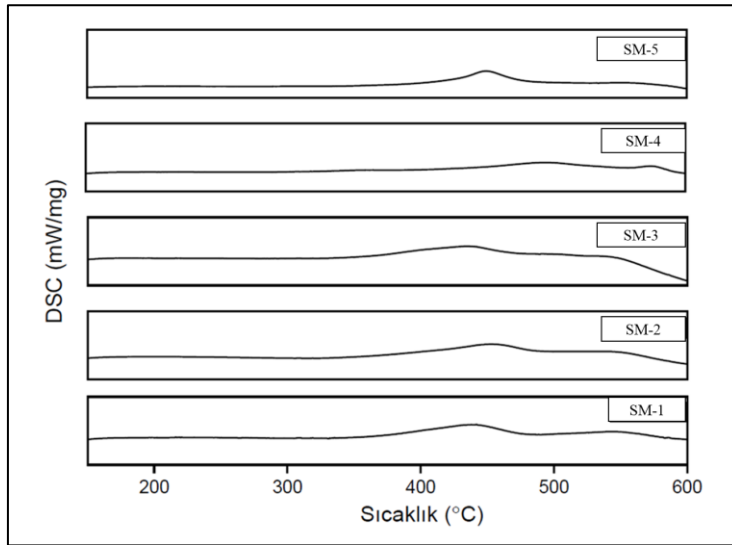
HSP (011) ve YMK (224) pikeleri ve bunların genel konumları incelendiğinden, mekanik alaşımlama süresi ile (5-100h) bu piklerin genel olarak düşük veya yüksek açılara kısmı kaymalar dışında korunduğu anlaşılmıştır. Bu yapıda genel olarak zor çözünen büyük çaplı Mo ve bor (bunların oluşturulduğu intermetalik-seramik fazlar) ile alakalıdır. Borun Fe içeresinde mekanik alaşımlama ile hızlı bir çözünürlük göstermediği ve diğer elementlerle tam reaksiyonun zor olduğu bilinmektedir [124]. Yapıların kesin ve kati bir dille tanımlanması, faz çözünürlükleri (örneğin $Fe_{23}C_6$, $Fe_{23}B_6$, $Fe_{23}BC_6$ ve $FeCr_{23}BC_6$) ile genel fazların XRD piklerinin genel olarak aynı olması nedeniyledir. Benzer şekilde Fe_3Si ve $Fe_{0.9}Si_{0.1}$ yapısı genel olarak benzer XRD kırınımı vermektedir [125,126]. Genel olarak mekanik alaşımlama süreç kontrol ajanı kaynaklı C içeriğinin ne kadar olduğunun bulunması XRD verileri ve ritvelt yöntemi ile özellikle $Fe_{(23-y)}Cr_{(y)}B_{(6-x)}C_{(x)}$ faz yapısı doğası gereği doğrudan tespit edilemez. Fakat XPS ve ICP-OES analizleri ile genel bir yorum yapmak mümkündür. Bu konu hakkında genel açıklama ilerleyen bölümlerde yapılacaktır.

Sonuç olarak alaşımlama süreleri amorf ve nanokrsitalin faz oluşumu, yapının tekrar kristallenmesi temelinde belirlenmiştir. En uygun süre belirlendikten sonra, mekanik alaşımlama yardımı %60 amorf faz içeren değişik bor oranlarına sahip alaşım tozlar elde edilmiştir. Tozların amorf faz miktarı ve kristal çapları genel olarak alaşım bileşiminden bağımsız olarak sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Anlamlı, ölçülebilir değerler bu yaklaşımla bulunamamıştır.

Yapıda yer alan B ve Mo'nun, özellikle ısıtma işlem adımları ardından elde edilen bulgular neticesinde, mekanik alaşımlama ile tam olarak çözünürlüğünün sağlanamadığı anlaşılmıştır. Isıl işlem ile mekanik alaşımlama ile oluşan mikro gerilmelerin, kristal boyutunun ve amorf miktarının kontrol edilebileceği gösterilmiştir. Dolayısı ile manyetik özelliklerin kontrolü mekanik alaşımlama sonucu yapılacak ısıtma işlemleri ile kontrol edilebilir.

7.2. DSC Analiz Sonuçları

Üretilen tozların termal davranışları DSC yardımı ile ölçülmüştür. DSC analizi koruyucu atmosfer altında (Ar) 20 °C/dk ısıtma hızında yapılmıştır. Numunelerde gözlemlenen amorf fazın, DSC verilerinde ekzotermik bir davranışla kristalleşmesi ve öncesinde bir camsı geçiş göstermesi beklenmektedir. Tüm numuneler için termal davranışlar DSC analizi ile belirlenmiş olup, sonuçlar numune grupları halinde 150-600 °C ve 600 -1150°C arasında ayrı ayrı olarak sırasıyla Şekil 7.11 ve Şekil 7.12'de sunulmuştur.

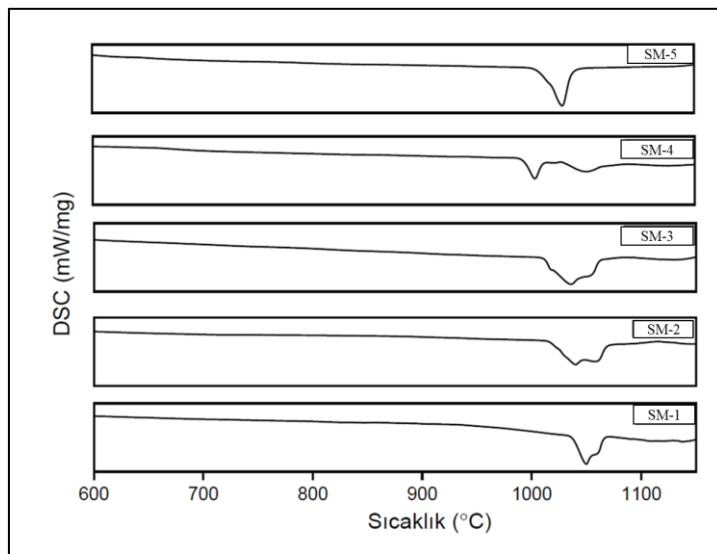


Şekil 7.11. Sentezlenen numunelere ait 150-600°C ısıtma aralığında elde edilen DSC verileri

Şekil 7.11'de sunulan grafik genel olarak incelendiğinde, ilk ekzotermik pik tüm numuneler için 400-500 °C arasında gözlemlenmiştir. SM5 hariç diğer numunelerde ikincil ekzotermik davranış 500-600°C arasında mevcuttur.

İlk ekzotermik olay, mekanik alaşımlama nedeniyle oluşan amorf fazın kristallenmesini ve yine mekanik alaşımlama nedeniyle oluşan kalıcı stresin giderilmesi ile alakalıdır. Birinci ve ikincil sıcaklık geçişlerinde ikincil kristallenmelerin gözlemlenmemiş olması (XRD tartışmasında açıklandığı şekilde yeni fazların oluşumu gözlemlenmemiştir), ya yapıda ufak kompozisyonel farklılıklara haiz ikinci amorf fazın kristalleşmesi (ilk faz içinde çözünerek), ya da iç stresin ısı etkisi ile kaldırılmasıyla ilişkilendirilebilir.

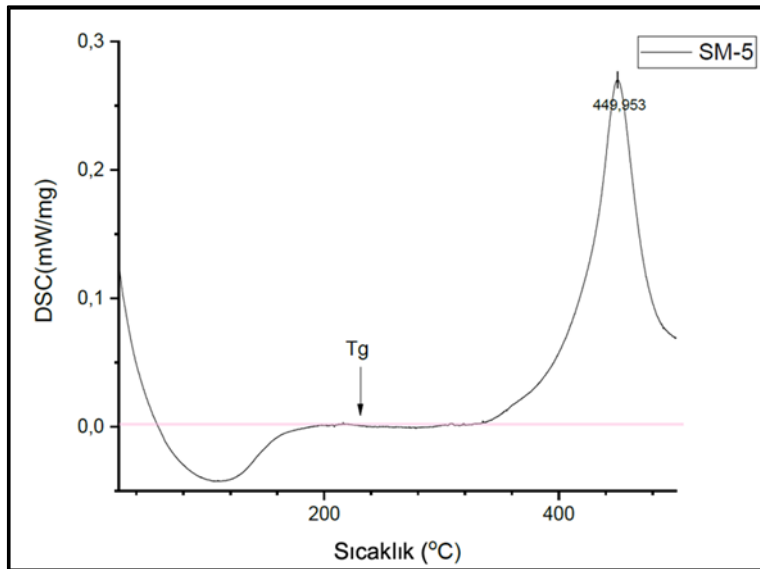
Literatürde iki veya üçlü ekzotermik olay, sırasıyla mekanik alaşımlama kaynaklı stresin azaltılması, bir elementin yapı içerisinde toplanması ve son olarak toplanan elementin amorf fazın kristalleşmesinde çekirdekler oluşturarak amorf fazın kristalin faza geçişi şeklinde tanımlanmaktadır [147]. Amorf fazın kristalleşmesinin ardından yapıda ergimeye kadar faz dönüşümü gibi herhangi bir yüksek enerjilere sahip ekzotermik olay gözlemlenmemiştir. Diğer geniş pik tabanında gözlemlenen pikler küri sıcaklık geçişleri ile alakalıdır.



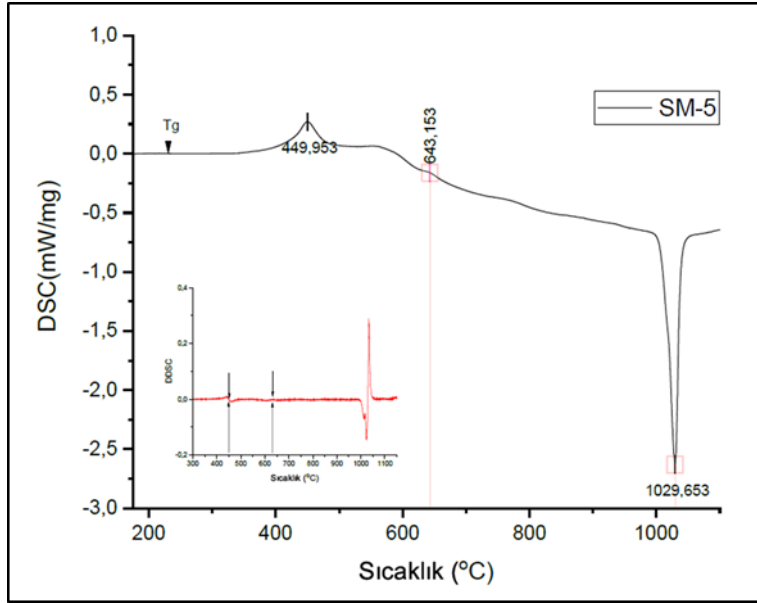
Şekil 7.12. Sentezlenen numunelere ait 600-115°C ısıtma aralığında elde edilen DSC verileri

Numunelerin ergime sıcaklıkları ile ilgili bulgular Şekil 7.12 üzerinden gözlemlenebilir. Genel olarak incelendiğinde SM5 numunesinin yaklaşık 1050 °C’de tek noktada ergidiği gözlemlenmiştir. Amorf fazın kristalleşmesi ardından tek noktada ergimenin gözlemlenmesi yapının tek fazlı olması veya ötektik bileşimde olduğunun bir göstergesi olabilir. Değişen bor oranları elde edilen numunelerin ergime davranışları incelendiğinde ergimenin genel olarak iki farklı yakın sıcaklıkta gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Genel olarak (SM4 hariç) 1050 °C civarında gerçekleşen ergimeler yapıların ötektik noktaya çok yakın bir bileşimde olduğu ile açıklanabilir. SM4 numunesi için ise mekanik alaşımlama süresince iki fazın farklı oranlarda farklı çözünürlükler göstermesi sonucu ergime noktası farklılığı olduğu ileri sürülebilir. Ergime davranışları bakımından tüm nümeler genel olarak ele alındığında SM1-2-4 numuneleri açık bir şekilde iki ergime noktası gösterirken, SM3 için bu değer üç olarak ele alınabilir. SM1 numunesi ise her ne kadar tek sıcaklıkta ergime göstermiş gibi gözlemlense de özellikle DSC verisinin birinci türevi incelendiğinde 1030 °C civarındaki pikin aslında iki ayrı pikin birleşimi olduğu söylenebilir. Şekil 7.13 içerisinde sunulan türev grafiğinde bu açık bir şekilde görülebilir. Buna karşın, en istikrarlı ergime davranışı sergileyen, en açık küri sıcaklık geçişi sergileyen, en açık kristal faz geçişini sergileyen bileşim SM5'e (%18 bor) ait bileşim olarak gerçekleşmiştir.



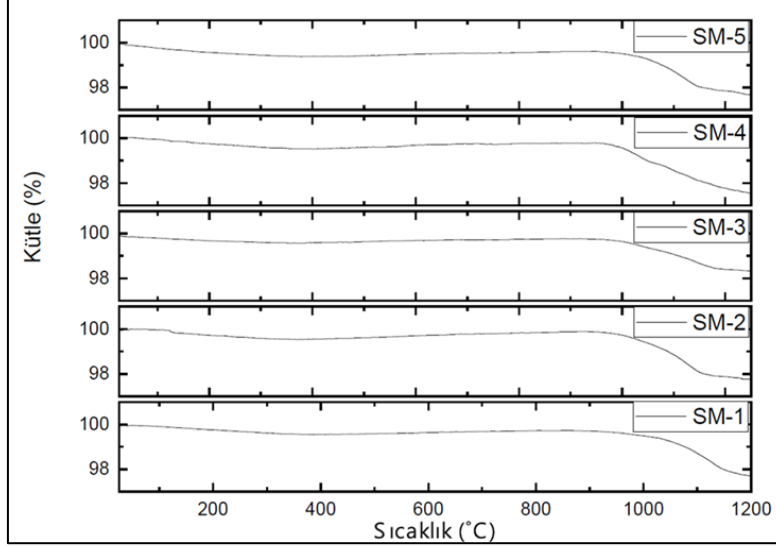
Şekil 7.13. SM5 numunesine ait DSC verileri (yapısal düzelmeler, camsı geçiş sıcaklığı ve ilk ekzotermik olay)



Şekil 7.14. SM5 numunesine ait DSC verileri (yapısal düzelmeler, camsı geçiş sıcaklığı ve ilk ekzotermik olay) ve Türevi

Şekil 7.13 ve 7.14 SM5 numunesine ait DSC verilerini detaylı bir şekilde sunmaktadır. Şekil 7.13 sadece ilk ekzotermik olaya kadar olan verileri genişletilmiş bir şekilde vermektedir. Buradan da anlaşılabileceği üzere, numunenin camsı geçişi ilk ekzotermik olay öncesi endotermik yöndeki ilk kırınımı [148] ile başlamaktadır. Öncesinde geniş endotermik olay zinciri, numunede kalan iç gerilmelerin giderilmesi ile alakalı olarak yapının tükettiği enerji kaynaklı olabilir. Buna karşın Şekil 7.15'te verilen TG grafiği incelendiğine, tüm numunelerin yaklaşık 350°C'ye kadar kütle kaybettiği görülmektedir. Bu yapıda içerisinde absorblanan nem ve hidrokarbonların salınımı ile de ilişkili olabilir. Ayrıca Şekil 7.15 incelendiği takdirde görüleceği üzere tüm numunelerde 900-1000°C sonrasında ciddi oranlarda kütle kayıpları mevcuttur. Bu kütle kayıplarının işlemlerin yapıldığı koruyucu Ar atmosferi de göz önüne alındığına uçucu oksitlerin yapıdan uzaklaşması ile meydana geldiği anlaşılmaktadır. Yapı genel olarak bileşenleri ve muhtemel oksitleri bakımından düşünüldüğünde, yapıdan bu sıcaklıkta hızlı bir şekilde ayrılan oksidin B_2O_3 olması muhtemeldir. B_2O_3 buharlaşma sıcaklığı bakımından [149], olayın başlama sıcaklığı literatür bulguları ile de örtüşmektedir. Bu bulgulara ilaveten, yapıda B_2O_3 varlığı bunun bir kısmının da oda sıcaklığında H_3BO_3 varlığında bulunmasının önünü açmaktadır. Bu kapsamda 350°C'ye kadar yaşanan kütle kayıplarının sebebi daha kapsamlı olarak H_3BO_3 'ün bozulması (150-300°C sıcaklıkta [150]), nem türevi ve yaş öğütme sırasında absorbe edilen hidrokarbonların yapıdan uzaklaşması olarak sıralanabilir.

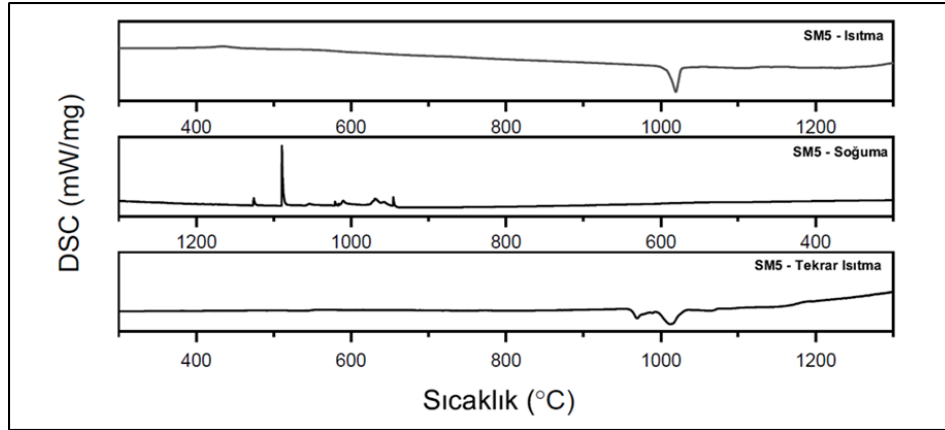
Bunların hepsinin 200°C'ye kadar gözlemlenen geniş endotermik olayla (Şekil 7.13) doğrudan katkısı mevcuttur. Bunların dışında bu olaya yapısal gerilim gidermenin de katkısı göz ardı edilemez. Mekanik alaşımlama sonucu geniş gerilim enerjisi ile yapıda kalan gerilimlerin giderilmesi bu karmaşık pik ile açıklanabilir [127,128].



Şekil 7.15. Sentezlenen numunelerin kütle kaybı verileri (oda sıcaklığı-1200°C)

Manyetik dönüşüm sıcaklığı (ferromanyetik'den paramanyetik özelliklere), başka bir deyişle küri sıcaklığı 643°C'de yer alan ekzotermik pikin hemen önünde yer alan yaklaşık 600°C'deki geniş endotermik olay ile ilişkilendirilebilir. Literatürde, Fe(B) çözeltiler için verilen küri sıcaklığının benzer sıcaklıklarda gerçekleştiği bildirilmiştir [121,129]. Bu endotermik olay ekzotermik küri sıcaklığı öncesi manyetik dipollerin gelişi güzel dağılımı için enerji alması ile ilişkilidir. Küri sıcaklığındaki ekzotermik olay, manyetik dipollerin gelişi güzel dağılımı için daha ileri seviyelerde enerji ihtiyacının kalmadığının bir belirtisi olarak sunulabilir [130]. 643°C'de yer alan ekzotermik pik öncesi yer alan endotermik pik Fe(Si) fazına ait manyetik faz dönüşüm nedeni ile olabilir. Benzer bulgular ayrıca literatürde [131] bildirilmiştir. Fe(Si) fazına ait ekzotermik küri sıcaklığı ise 630°C olarak bulunmuştur [132]. Gözlemlenen ufak farklılıklar T_c 'nin kimyasal ve topolojik farklılıklara olan duyarlılığı [130] ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca Fe(Si) ve Fe(B) farklı ayrışmalar (segregasyon) göstererek T_c değişimini benzer şekilde etkilemektedirler [130]. Örneğin, Fe esaslı amorf alaşım yapısına eklenen Si ve B küri sıcaklığını yaklaşık 14 J artırmıştır [133]. Benzer şekilde Ni_3Fe fazı için kristalizasyon sıcaklığı 500°C civarında gözlemlenirken, bu fazın küri sıcaklığında 600°C olarak gözlemlenmiştir [134].

Benzer bir bulgu da yine FeNi esaslı amorf yapılar için 414°C krisitalizasyon (ekzotermik) ve 603°C ferromanyetik-paramanyetik (endotermik) geçişi için gözlemlenmiştir [135].



Şekil 7.16. SM5 numunesine ait ısıtma (ergime), soğutma ve tekrar ısıtma süresince toplanan DSC verileri

SM5 numunesinin termal davranışını daha da detaylı incelemeye yönelik bir çalışmada ısıtma (ergitme), soğutma ve tekrar ısıtma (ergitme) süresince yapılan DSC analizi ile ele alınmıştır. Bilindiği üzere mekanik alaşımlama yapıda süper doyuma neden olabileceğinden, çözünürlükler termal çözünürlüklerin çok üzerinde olabilmektedir [151]. Özellikle SM5 numunesinin sergilemiş olduğu tek ergime noktasının ve muhtemel ötektik bileşimin vurgulanması adına termal inceleme bir adım öteye taşınmıştır. Şekil 7.16’da görüleceği üzere numune ilk olarak yaklaşık 1030°C’de erimiş ardından soğurken yaklaşık 1130 °C ve 1070°C sıcaklıklarında iki majör ekzotermik olay göstermiştir. Ardından 1000°C ve 900-1000°C sıcaklıkları civarında birçok ekzotermik olay gözlemlenmiştir. Bunlar genel olarak katılaşma ve faz dönüşümleri olarak ele alınabilir. Tekrar ısıtma ile bu olayların doğası daha net anlaşılacağında numune tekrar ergiyene kadar ısıtılmış ve hiçbir faz değişimi olmadan (ekzotermik olay) 970 ve 1030°C civarında iki ergime göstermiştir.

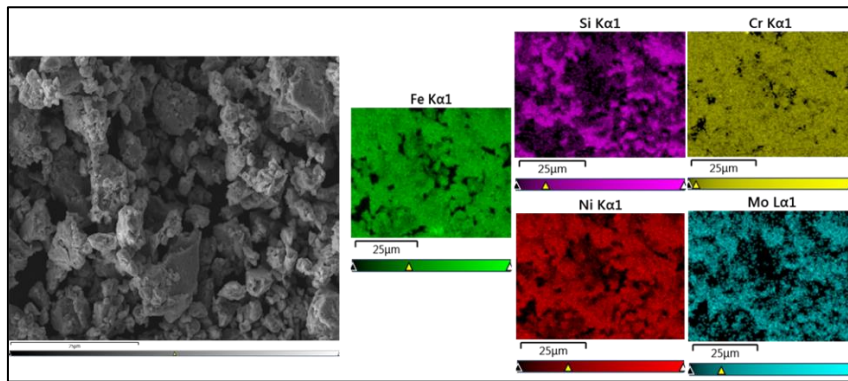
Bu bulgular ışığında şu yorumlar yapılabilir. Numune mekanik alaşımlama sürecinden aşırı doymun olarak çıkmış ve ergime ötektik bileşimde (veya çok yakın) gerçekleşmiştir. Numunenin ikincil ergimesi (mekanik alaşımlama hafızasının tamamen silinmesi ardından) iki farklı yakın sıcaklıkta gerçekleştiğinden başlangıç bileşiminin de ötektik noktaya yakın olduğu söylenebilir. Bu bileşimde mekanik alaşımlama aşırı doymunluklara ve ötektik faz oluşumuna neden olmuştur denebilir. Ötektik bileşimin faz sayısı ise XRD çakışmaları da göz önüne alınarak ikiden fazladır.

Ergiyikten soğuma sırasında katılaşma ve faz geçişlerine ait çok fazla ekzotermik olay gözlemlenmiştir. Bu soğuma sırasındaki, özellikle faz dönüşümüne ait ekzotermik olaylarının, ısınma sırasında gözlemlenmemesi tek yönlü (geri dönüşümsüz) faz geçişleri ile ilişkilendirilebilir. Ergime ve katılaşma sıcaklıkları arasında gözlemlenen farklılık ise DSC veri toplaması sırasındaki soğuma–ısıtma hızı ile alakalı olağan bir durumdur [152].

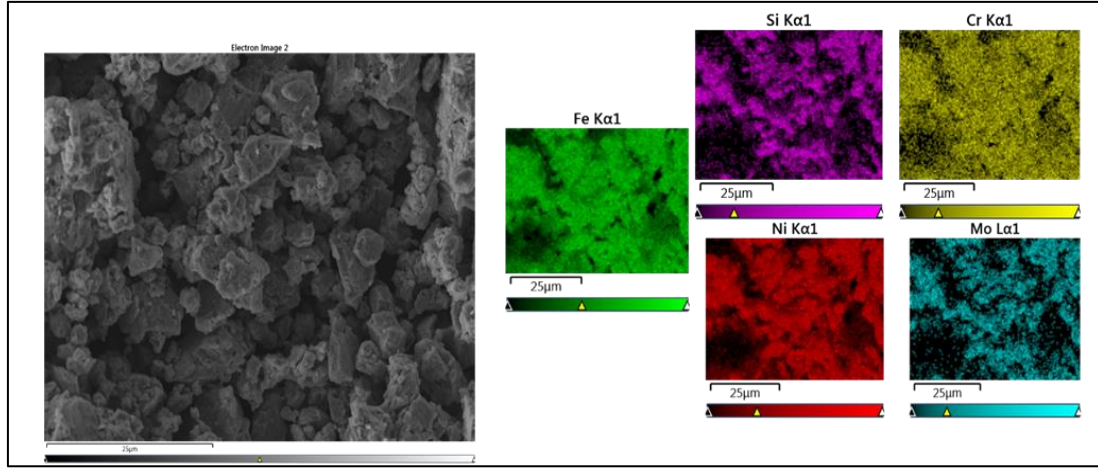
Sonuç olarak 5 farklı oranda bor içeren mekanik alaşımlama ürününün termal davranışlarının incelenmesi için DSC-TG analizi incelenmiştir. Bulgular tüm alaşımların 400-500°C arasında amorf fazdan kristalleşme sergilediğini göstermiştir. Her bir numune için manyetik faz geçişi mevcuttur. Numunelerin ergime sıcaklıkları incelendiğinde tüm numunelerin görece çok düşük sıcaklıklarda ve ötektik noktaya yakın bir bileşimde ergidiği anlaşılmıştır. Detaylı termal incelemede, iç stres giderimi, camsı geçiş sıcaklığı, amorf fazın kristallenmesi, manyetik faz geçişi, düşük sıcaklıkta ötektik ergimesi, çift fazda katılaşma ve birçok kristal faz geçişi (geri dönüşümsüz), ötektik yapıdan uzaklaşıp tekrar iki farklı sıcaklıkta ergimesi olayları detaylı olarak ortaya konmuştur.

7.3. SEM Analiz Sonuçları

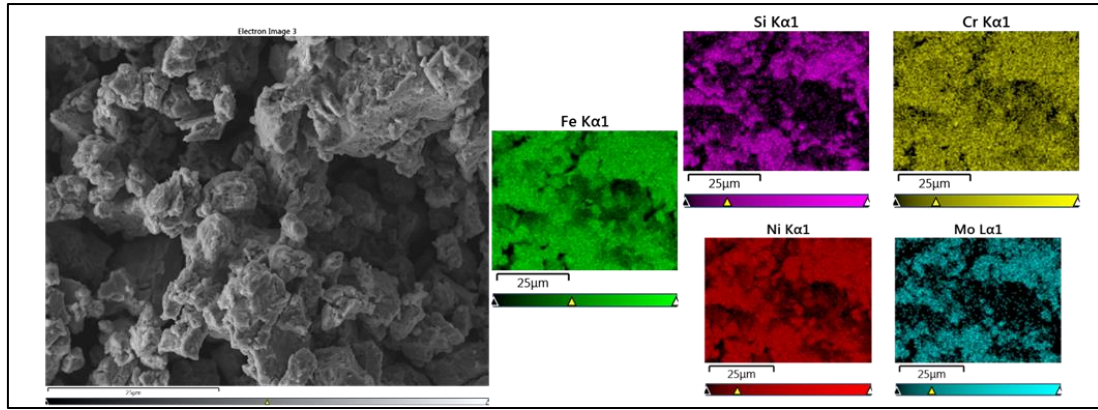
Aşağıda farklı kimyasal kompozisyonlara sahip tüm alaşımların SEM görüntüsü ve yüzeyinden elde edilen element dağılım haritası verilmiştir.



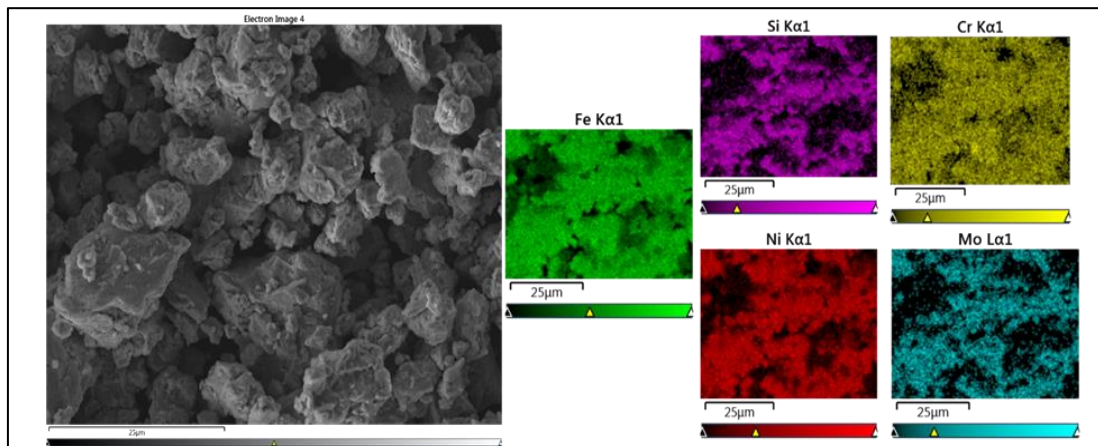
Resim 7.1. MA ile elde edilen FeNiCrMoSiB (at. %15) kompozisyonunun SEM görüntüsü ve yüzeyinden elde edilen element dağılım haritası



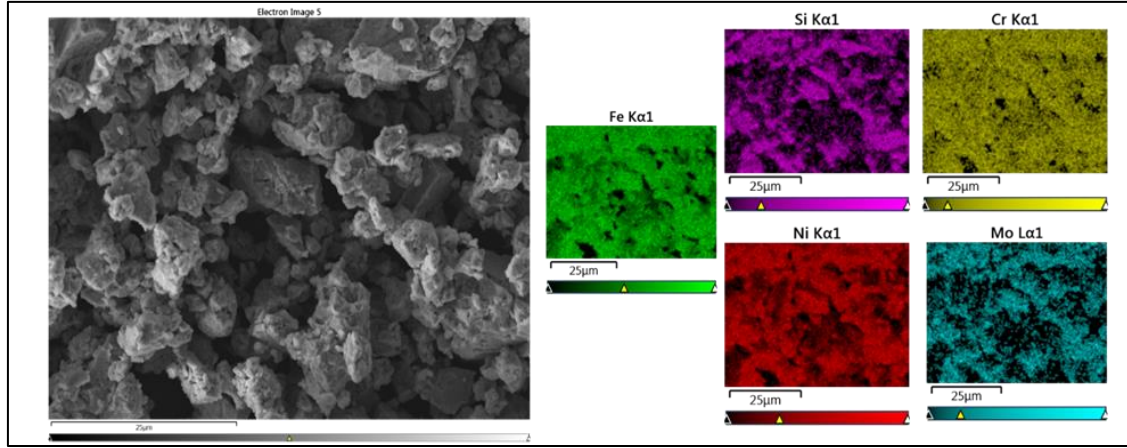
Resim 7.2. MA ile elde edilen FeNiCrMoSiB (at. %12) kompozisyonunun SEM görüntüsü ve yüzeyinden elde edilen element dağılım haritası



Resim 7.3. MA ile elde edilen FeNiCrMoSiB (at. % 9) kompozisyonunun SEM görüntüsü ve yüzeyinden elde edilen element dağılım haritası



Resim 7.4. MA ile elde edilen FeNiCrMoSiB (at. % 6) kompozisyonunun SEM görüntüsü ve yüzeyinden elde edilen element dağılım haritası

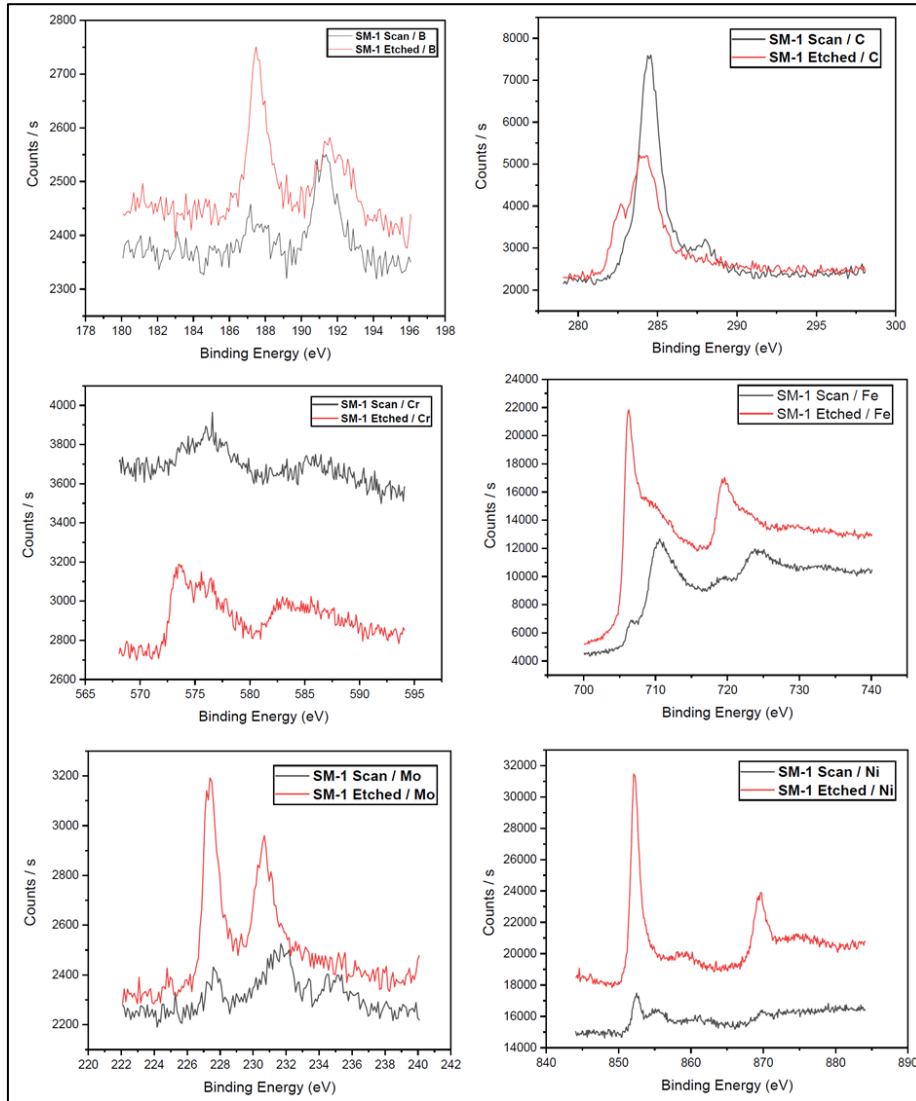


Resim 7.5. MA ile elde edilen FeNiCrMoSiB (at. %18) kompozisyonun SEM görüntüsü ve yüzeyinden elde edilen element dağılım haritası

Bilyeli öğütme, şiddetli plastik deformasyon nedeniyle tozların morfolojisinde büyük değişikliklere neden olur. Resim 7.1, 7.2, 7.3, 7.4 ve 7.5'te FeNiCrMoSiB kompozisyonuna sahip numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Verilen şekil, farklı bor içeriğine sahip alaşım tozlarının morfolojilerini göstermektedir. Mekanik alaşımlama tozların morfolojisini büyük ölçüde etkilemektedir. Bunun sebebi, tekrarlanan kırılma, soğuk kaynak, aglomerasyon ve dağılma nedeniyle, toz partiküllerinin plastik olarak deforme ve soğuk kaynak olmasıdır [136]. Bilyeli öğütme sırasında mikro yapı oluşumu, tekrarlayan çarpma olayları altında toz parçacıklarının soğuk kaynaklanması ve kırılması arasında gerçekleşen bir süreç tarafından yönetilir [137]. Verilen resimlerde 20 saatlik öğütme işlemi uygulanan %6-18 bor içeren alaşım kompozisyonlarının SEM görüntüleri ve kompozisyon içeriğindeki elementlerin haritası gösterilmiştir. Buradan hareketle verilen resimlere bakıldığında dedektörün bazı noktalardan veri alamadığı görülür. Bunun sebepleri ise çalışılan numunenin toz olmasının numune hazırlama sürecini etkilemesi ve mekanik alaşımlama işleminde gerçekleşen topaklanmaların ve soğuk kaynaklanan kısımların boyutlarının homojen olmamasından kaynaklanan morfolojik yükselti farklarıdır. Ek olarak XRD analizinde de belirtildiği üzere mekanik alaşımlama süresinin tespitinde faz analizleri tercih edilmiş olup, amorf faz yapısı esas alınarak amorf fazın maksimum olduğu öğütme süresi tercih edilmiştir. Seçilen bu süre soğuk kaynak sebebiyle oluşan topakların yeniden plastik deformasyona uğramasına fırsat vermemiştir. Bu yüzden SEM görüntülerinin tamamında topaklanmalar görülür. Sonuç olarak, SEM görüntüleri ve haritalamalarda görüldüğü gibi %6-18 bor içeren alaşım kompozisyonlarının tamamında elementel dağılımının homojen ve parçacıkların mikron altı olduğu görülmektedir.

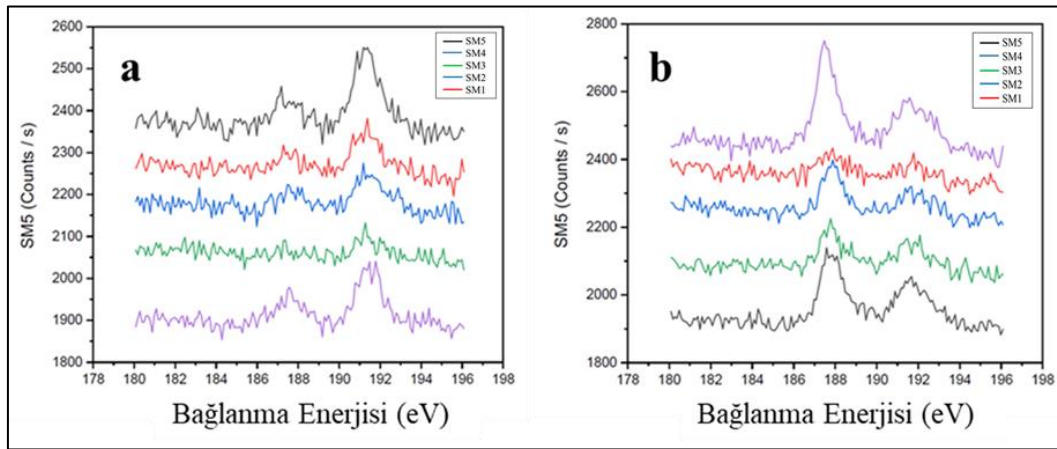
7.4. XPS Analiz Sonuçları

Elde edilen mekanik alaşımlama numunelerinde oksidasyon seviyelerinin belirlenmesi ve oksit oluşumunun karakterize edilmesi için X-ışını foto elektron spektrum (XPS) analizi tüm numuneler üzerinden yapılmıştır. Spektrum verileri monokromatik Al K α (1486,61 eV) enerjisinde toplanmıştır. Numune yüzeyi iletken olmayan oksitlerden kaynaklanabilecek şarjın engellenmesi adına tüm analiz boyunca numune yüzeyleri ilave elektron ile beslenmiştir. Oksidasyon seviyeleri ve oksit oluşumu karşılaştırılması adına her bir numune hazırlandığı gibi ve ardından iyon tabancası ile yüzey temizliği yapıldıktan sonra iki kez analiz edilmiştir.



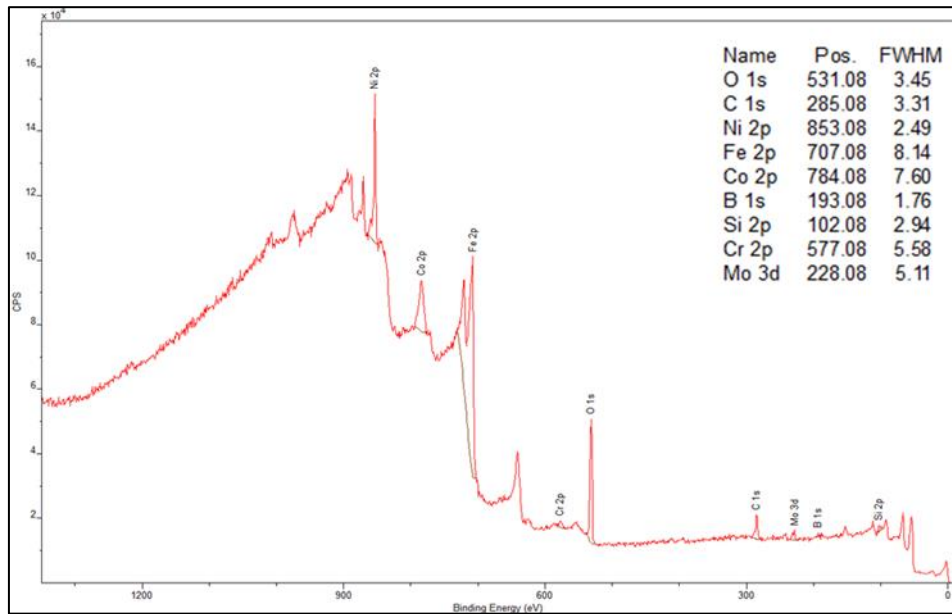
Şekil 7.17. SM4 numunesine B1s, C1s, Cr2p, Fe2p, Ni2p ve Mo3d enerji seviyelerine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme işlemi öncesi ve sonrasının karşılaştırılması

Şekil 7.17’de SM4 numunesi bileşenlerinden olan B, Mo, Cr, Fe, Ni ve ortamdan kaynaklanan C elementlerine ait yüksek çözünürlüklü XPS verilerini yüzey temizliği olmadan ve yüzey temizliği ardından sunmaktadır. B1s için tarama 180 – 196 eV aralığında gerçekleştirilmiştir. Yüzey temizliği ardından 192 eV civarında görülen pikin görece 187 eV enerjide yer alan pike göre şiddetinin azaldığı ortaya konmaktadır. Genel olarak oksitli yapının yüzeyden uzaklaştırılması ile alaşım bünyesinde yer alan bor-metal bağlarının yer aldığı 186-189eV pikinin şiddeti artarken oksit pikinin (190-196eV) şiddetinin azaldığı görülmüştür. Bu oksit oluşumunun numune yüzeyinde yoğunlaştığının bir göstergesidir. C elementi için XPS ile numune karıştırma ortamından ve ortam kirliliğinden gelen verilerin tespitini yapmak mümkündür. Şekil 7.17’de verilen C1s spektrumu incelenirse, numune yüzey temizleme işlemi ardından özellikle 285-290 eV arasındaki pikin yok olduğu, buna karşın 280-285 eV arasında yeni bir pikin ortaya çıktığı görülmektedir. Kaybolan pik için yüzey kirliliği kaynaklı O-C-O, O-C=O, vb. gibi organik yapıların giderildiği söylenebilir. Buna karşın 280-285 eV arasında elde edilen pikin mekanik alaşımlama sırasında yapıya giren C’den (M-C bağı ile) kaynaklandığı öne sürülebilir. Aynı şekilde Ni ve Fe için yüzeyde ciddi oranda oksit oluşumundan bahsetmek, yüzey temizleme sonrası metalik bağ enerjilerinde yer alan pikin güçlenmesi ile ilişkilendirilebilir. Cr için ise alaşım bünyesine az olması nedeni ile ciddi bir oksit oluşumundan bahsedilemez. XPS verileri de bu yönde ciddi CrxOy oluşumu ait bir spektrum göstermemektedir. Mo için ise yine yapıda az olmasına karşın Cr’a kıyasla yüzeyde ciddi bir oksit oluşumu söz konusudur. Bu bağlamda yapı yüzeyinde B, Fe, Ni ve Mo ağırlıklı oksit oluşumundan söz edilebilir.



Şekil 7.18. Elde edilen tüm numunelere ait B1s, enerji seviyesine ait X-ışını foto elektron spektrumunun yüzey temizleme işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) karşılaştırması

SM numuneleri değişen bor oranları ile hazırlandığından B1s enerji seviyelerinden elde edilen spektrumların karşılaştırılması ayrıca yapıp 7.18’de sunulmuştur. Buradan da anlaşılaçağı üzere elde edilen spektrum şiddetleri bor oranları ile ilişkili olarak artmakta ve en şiddetli pikler SM5 ve SM4 numunelerinden elde edilmektedir. Yine oksit oluşumlarının bu numuneler için en yüksek seviyelerde olduğu anlaşılmıştır. Bor oranı arttıkça, numune yüzeyinden bor oksit oluşumu da artmaktadır. Numune bileşiminden oksit oluşumlarının detaylı incelenmesi adına detaylı pik ayrışımları SM5 numunesi üzerinden yapılmıştır. Bu sayede her bir elementin oksidasyon eğilimi ve oluşturduğu bağlar detaylı olarak ortaya konmuştur. Yüzey temizleme işlemi oksit oluşumunun ortadan kaldırmasına karşı, toz doğasından kaynaklı oksit gözlemi temizlenmiş numunelerde dahi görölmektedir.

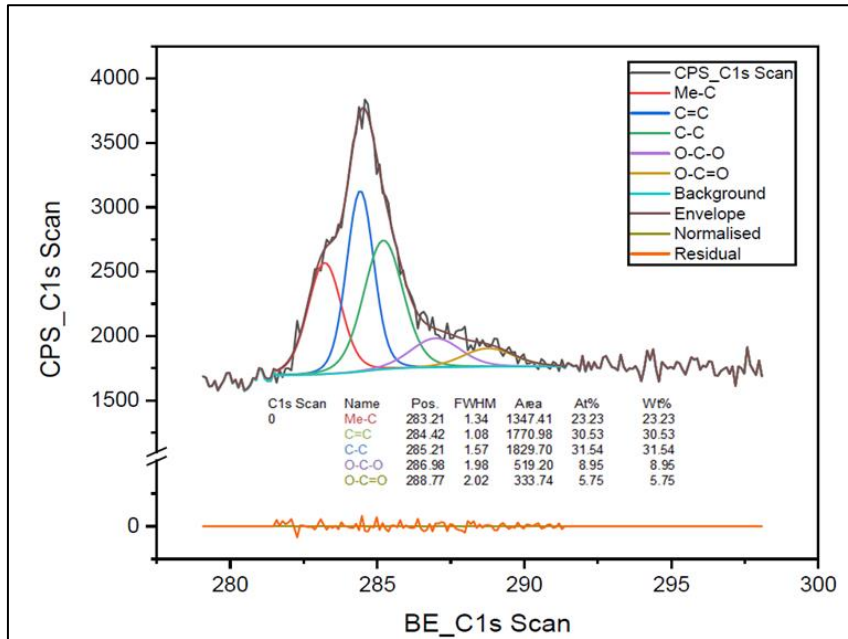


şekil 7.19. SM5 numunesine ait yüzey temizleme işlemi sonrası XPS taraması

Detaylı XPS incelemesi SM5 numunesi üzerinden yüzey temizleme işlemi ardından yapılmıştır. şekil 7.19’da genel XPS taramasına ait bulgular sunulmaktadır. Genel taramada sırasıyla Si2p, B1s, Mo3d, C1s, O1s, Cr2p, Fe2p, Co2p ve Ni2p sırasıyla 102,08; 193,03; 228,08; 285,08; 531,08; 577,08; 707,08; 784,08eV bağlanma enerjilerinde gözlemlenmiştir. Her biri element için gözlemlenen piklerin yarı yükseklikteki tam genişlikleri ise sırasıyla 2,94; 1,76; 5.11; 3.31; 3.54; 5.58; 8.14; 7.60; 2,49 eV olarak bulunmuştur. Yarı yükseklikteki tam genişliklerin görece fazla olması, elementlerin oksijen ile yaptıkları bağlarla ve aynı enerji seviyelerindeki spin yörünge bağlantısı ile alakalıdır. Spin yörünge bağlantısı atom çekirdeğı etrafında elektron spini ile orbital hareketinin etkileşimi olarak tanımlanabilir.

Buna göre bir elektron çekirdeğin sonlu elektrik alanında dönerken spin orbital etkileşimi elektron spini ve elektrik alan etkileşimi ile elektronun atomik enerji seviyesinde değişime neden olur [153]. Bu genel olarak $S(1/2)$ orbitali hariç tüm diğer $p(1/2-3/2)$, $d(3/2-5/2)$, ve $f(5/2-7/2)$ orbitallerinde gözlemlenir ve spin orbit ayrışması olarak da adlandırılır.

SM-5 numunesi XPS taramasında gözlemlenen her bir element için muhtemel bağların ve oksidasyon seviyelerinin tespiti için yüksek çözünürlüklü taramalar ayrıca yapılmıştır. Elde edilen spektrumların analizi CasaXPS programı ile Shirley arka plan fonksiyonu kullanılarak bağların profilleri oluşturulmuştur. Şekil 7.20’de C1s pikine ait yüksek çözünürlüklü XPS profili verilmiştir. Buna göre ilk profil 283,21 eV ve 1,34 eV pik ve FWHM değerleri ile elde edilmiştir. Bu C’nin ± 1 eV enerji aralığında Si, Ni, Fe, Cr, Mo vb. bir metal veya metaloit ile yapmış olduğu bağdan kaynaklanmaktadır [154-157]. Sistem birden fazla metal ve metaloit içerdiğinden gözlemlenen bu pik Me-C olarak adlandırılmıştır. Bu da ortamdan gelen C’un sisteme girerek alaşım bünyesine katıldığı ve çeşitli bağlar oluşturduğunu ortaya koymaktadır.

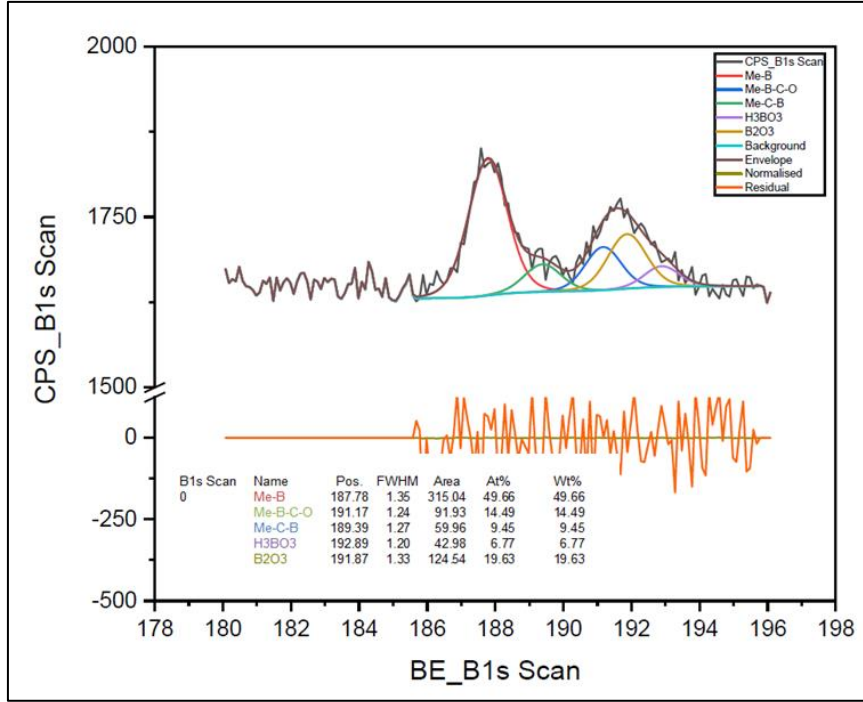


Şekil 7.20. SM5 numunesine ait C1s, enerji seviyesine ait X-ışını foto elektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması

Şekil 7.20’de gözlemlenen ikinci profil 284,42 eV ve 1,08 eV pik ve FWHM değerleri ile elde edilmiştir. Bu C=C bağı temsil etmektedir [158,159]. C-C bağı için 285,21 eV ve 1,57 eV pik ve FWHM değerleri elde edilmiştir.

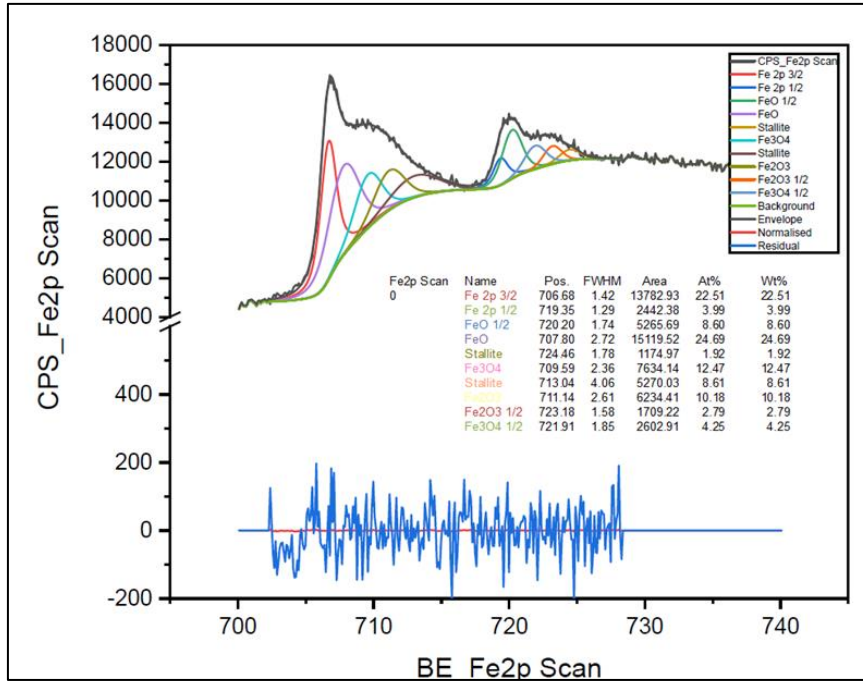
Benzer bağ enerjileri literatürde rapor edilmiştir [160,161]. O-C-O bağı ise 286,98 eV ve 1,98 eV pik ve FWHM değerleri ile gözlemlenmiştir. Benzer gözlem literatürde mevcuttur [162]. Son olarak O-C=O bağı ise 288,77 eV ve 2,02 eV pik ve FWHM değerleri ile gözlemlenmiştir. Benzer bulgular [161,163]'de mevcuttur.

Şekil 7.21'de B1s pikine ait yüksek çözünürlüklü XPS profili verilmiştir. Buna göre ilk profil 187,87 eV ve 1,35 eV pik ve FWHM değerleri ile elde edilmiştir. Bu B'nin $\pm 0,5$ eV enerji aralığında B, Ni, Fe, Cr, Mo vb. bir metal veya metaloit ile yapmış olduğu bağdan kaynaklanmaktadır [164-168]. Sistem birden fazla metal ve metaloit içerdiğinden gözlemlenen bu pik Me-B olarak adlandırılmıştır. Bu da ortama eklenen borun mekanik alaşımlama sürecinde yapıya başarılı bir şekilde katıldığının bir göstergesidir. Alaşımın karbon içeriği de göz önüne alındığında bu profili Me-B ve Me-B-C olarak ayırmak veya direk Me-B-C olarak adlandırmakta mümkündür. Bu bağlamda profil Me-B ve Me-B-C olarak ikiye ayrılmıştır. Me-B-C 189,39 eV pik ve 1,27 eV FWHM ile gözlemlenmiştir. Benzer bulgular B-Nx-Oy bağı ile literatürde verilmiştir [169]. 191,17 eV pik ve 1,24 eV FWHM değerleri ile gözlemlenen profil Me-B-C-O bağı olarak adlandırılmıştır. Benzer sonuçlar bor doplanmış grafen numunelerde B-C-O bağı olarak sunulmaktadır [170]. Alaşım yapısı yüzeyden oksitlenme sırasında Me-B veya Me-B-C'den başlayarak oksitleneceğinden bu bağlanma enerjisinde gözlemlenen yapıya Me-B-O, alaşım C'da içerdiğinden Me-B-C-O denmiştir. 191,87 eV pik ve 1,33 eV FWHM değerleri ile verilen profil ayrıştırılmış ve B₂O₃ olarak adlandırılmıştır. Literatürde benzer bağlanma enerjilerinde (191,8) [171] bir oksit oluşumu gözlemlenmiş fakat bu Me-B-O olarak adlandırılıp borun alt oksitleri olmadığı ileri sürülmüştür. Şekil 7.21'de de görüleceği üzere Me-B-O (veya Me-B-C-O) bağı ayrıca tanımlandığından bu bağın B₂O₃'e ait olması kuvvetle muhtemeldir. FeBO₃ yapısı için de B1s piki olarak 191,8 eV verilmiştir [172] fakat burada muhtemel B-B, Fe-B, B-O piklerinin ayrıştırılmasına yönelik bir çalışma yapılmamıştır. Sırasıyla 192,4 ve 192,9 eV bağlanma enerjilerinde B₂O₃ yapısı ayrıca bildirilmiştir [173,174].



Şekil 7.21. SM5 numunesine ait B1s, enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması

B1s XPS verisi için son olarak 192,89 eV pik 1,20 eV FWHM değerleri ile verilen profil H_3BO_3 olarak adlandırılmıştır. Benzer bulgular [175] de yapılan çalışmada da mevcuttur. Şekil 7.22’de Fe2P pikine ait yüksek çözünürlüklü XPS profili verilmiştir. Buradan da görüleceği üzere yukarıda bahsi geçen spin orbit ayrışması ile Fe2p piki Fe2p 3/2 ve Fe2p 1/2 olarak iki profilde gözlemlenmiştir. Her bir bağ oluşumu simetrik olarak Fe2p 3/2 ve 1/2 üzerinde mevcut olduğundan burada sadece 2p 3/2’deki bağlardan bahsedilecektir. Şekil 7.22 üzerinde ise her bir pikin 3/2 ve 1/2 oluşumu ayrı ayrı görülebilir. 706,68 eV pik 1,42 eV FWHM değerlerinde gözlemlenen profil ele alındığında bu profilin literatür [176,177] ile de uyumlu olarak metalik Fe’ye ait olduğundan bahsetmek mümkündür. Şekil 7.17’de ki Fe profili de göz önüne alınacak olursa, Ar iyonları ile yüzey temizleme sonrası bu pikin şiddetinin artması bunun yüzey oksit tabakası altında yer alan metalik yapıya ait olduğu rahatlıkla söylenebilir. Daha sonra sırası ile tüm oksidasyon derecelerine bağlı olarak FeO, Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 ayrı ayrı 707,80; 709,59 ve 711,14 eV bağlanma enerjilerinde pikler vermiştir. Her ne kadar benzer sonuçlar literatürde mevcut olsa da birebir aynı enerji seviyeleri ile pik tanımlarıyla karşılaşılmamıştır. Örneğin beton takviye elemanı olarak kullanılan çelik barlarının korozyonunu inceleyen bir çalışmada [178] FeO, Fe_3O_4 , ve Fe_2O_3 için 709, 710 ve 712, eV bağlanma enerjileri bildirilmiştir.

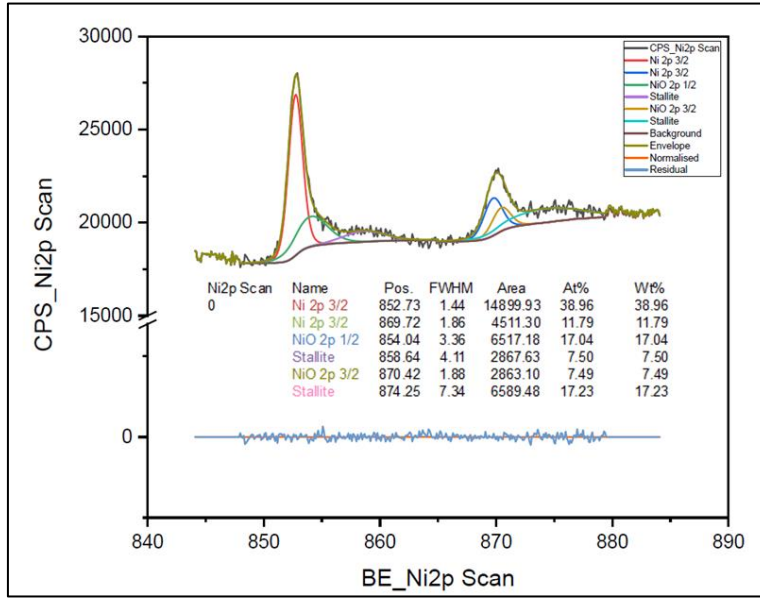


Şekil 7.22. SM5 numunesine ait Fe2p, enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması

Özellikle FeO enerji bandındaki farklılık, mekanik alaşımlama kanyaklı Fe-C, Fe-B ve diğer Fe-Me bağlarının göz ardı edilmesi ile alakalı olarak farklılık göstermiş olabilir. Örneğin Fe-B bağının (FeB 707,2 eV ve Fe2B 707,1 [179]) Şekil 7.21’de de görüleceği üzere ihmal edilmesi, FeO bağının daha düşük enerji seviyelerinden tanımlanmasına yol açmıştır. Bu bağlamda [178]’da verilen yaklaşık 709 eV FeO bağı, üretilen alaşım için daha düşük enerji seviyelerinden tanımlanmıştır. Daha detaylı bir çalışma istenirse Fe3s ve Fe3p orbitallerinin yüksek çözünürlüklü verilerinden de yapılabilir. Aynı şekilde başka bir çalışmada [180] FeO 709,6 eV değerinde verildiğinden, Şekil 7.22’da verilen FeO, Fe₃O₄ ve Fe₂O₃ pikleri (ayrı ayrı 707,80; 70,59 ve 711,14 eV), Fe-B bağı tanımlandıktan sonra yaklaşık 1-1,5eV kaydırılabilir. Bu bağlamda Fe₃O₄ (710.8 eV) [180] ve Fe₂O₃ (711,10-711,20 eV), [181,182] değerleri ile karşılaştırıldığında kaymanın FeO ve Fe₃O₄ de oluşacağı anlaşılmaktadır.

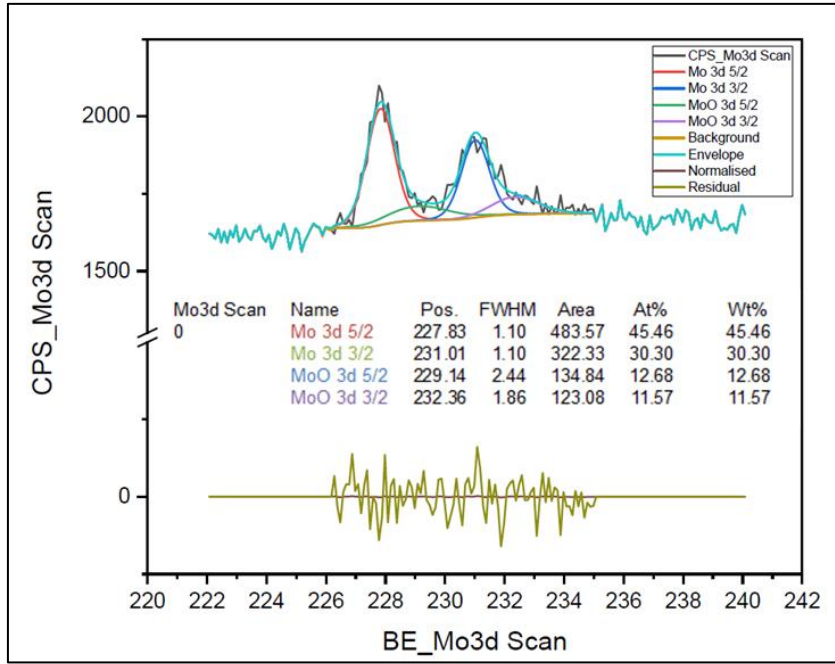
Şekil 7.23’de Ni2P pikine ait yüksek çözünürlüklü XPS profili verilmiştir. Burada da yukarıda bahsi geçen spin orbit ayrışması ile iki ayrı profil gözlemlenmiştir ve yine sadece 2p 3/2’deki bağlardan bahsedilecektir. Ni2P’ye ait ilk profil 852,73 eV pik ve 1.44 eV FWHM ile gözlemlenmiş olup bu metalik Ni’e [183] ait bağ enerjisini yansıtmaktadır. Daha sonra 854,04 eV pik ve 3,36 FWHM ile NiO gözlemlenmiştir.

Burada dikkat edilmesi gereken husus FWHM'ın genel 2 altı değerlerde çok fazla olması ve Fe2p incelmesinde de olduğu gibi NiB_x yapılarının göz ardı edilmesidir. Literatürde verilen NiB, NiB_2 ve NiB_3 (sırasıyla 253,2; 252,4 ve 253 eV)[166] yapıları göz önüne alındığında NiO pikinin tekrar ayrıştırılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Bu durumda Şekil 7.23'de verilen NiO pikinin daha yüksek enerji seviyelerine kayması ve FWHM değerinin azalması muhtemeldir. Örneğin 854,2; 854,3; 854,4 ve 854,7 eV literatürde NiO için geçen bağ enerjilerinden bazılarıdır [184-187].



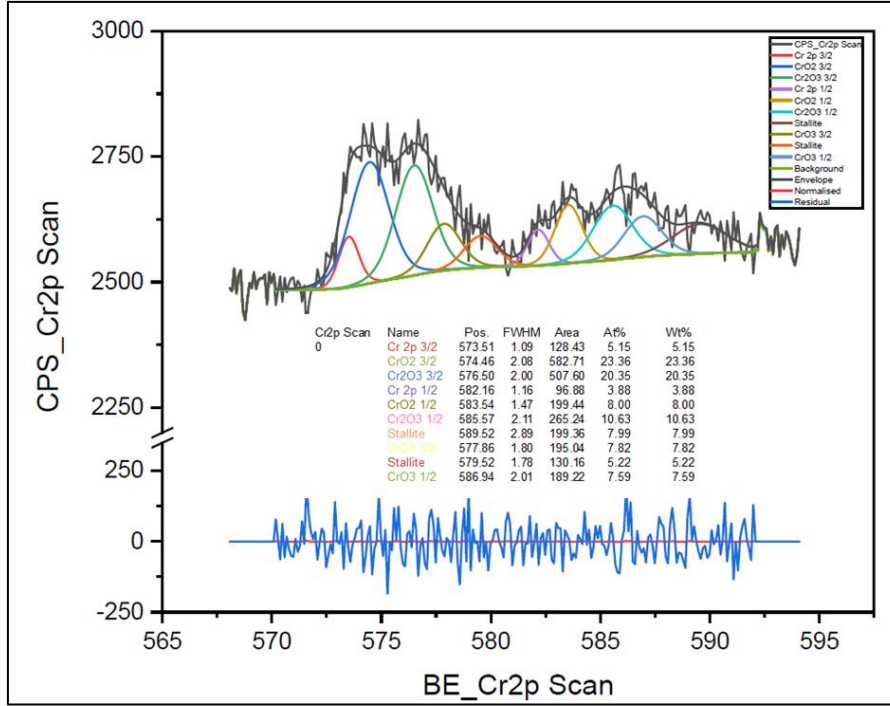
Şekil 7.23. SM5 numunesine ait Ni2p, enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması

Bahsedilen NiB_x bağları Şekil 7.17'de verilen Ar iyonları ile yüzey temizleme işlemleri de göz önüne alınırsa, özellikle 254 eV civarında pik şiddetinde gözlemlenen düşüş bu yapıların kısmi oksitlenmesi ile de alakalı olabilir. Bu bağlamda ileride yapılacak çalışmalarda NiB_xO_y yapısı da dikkate alınmalıdır.



Şekil 7.24. SM5 numunesine ait Mo3d, enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması

Şekil 7.24'te Mo3d pikine ait yüksek çözünürlüklü XPS profili verilmiştir. Yine spin orbit ayrışması ile iki ayrı profil gözlemlenmiştir ve yine sadece 3d 5/2'deki bağlardan bahsedilecektir. Mo3d'ye ait ilk profil 227,83 eV pik ve 1.10 eV FWHM ile gözlemlenmiş olup bu metalik Mo'e ait bağ enerjisini [188-191] göstermektedir. Molibden piklerinin ayrıştırılması sırasında Mo-C ve Mo-B bağları göz önünde bulundurulmamıştır. Detaylı literatür incelemesinde ise bu bağlara ait piklerin sırasıyla 227,8 eV ile Mo₂C, 227,3 eV ile Mo₂B₅ [192] ve 227.9 eV ile MoB₂ [165] olduğu görülmüştür. Bu durumun dikkate alınması durumunda Mo metalik ve MoO bağına ait pik değerlerinin bir miktar daha yüksek enerji seviyelerine kayması mümkündür. Örneğin bazı çalışmalarda 228,2 [193] ve 228,6 eV [194] enerjileri Mo metalik bağı için verilmiştir. Bu bağlamda şekilde verilen MoO bağı için belirtilen pik değerlerinin bir miktar kayması ve 2,44 eV FWHM değeri nedeni ile pikin yarıştirılması tartışılabilir. Genel olarak literatürde MO_x, MoO₂ ve MoO₃ 231,9 eV ve 233,6 eV aralığında verilmektedir [195,196]. Bu genel olarak şekil 8'de verilen MoO bağının gerçekte, M-C ve Mo-B bağları ilaveten yüksek MoO pikinin yüksek FWHM değeri de göz önüne alınması durumunda, molibdenin alt oksitleri ve MoO₂ ile MoO₃ bileşimlerinden oluşan karmaşık bir pike ait olduğunun göstergesidir.



Şekil 7.25. SM5 numunesine ait Cr2p, enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması

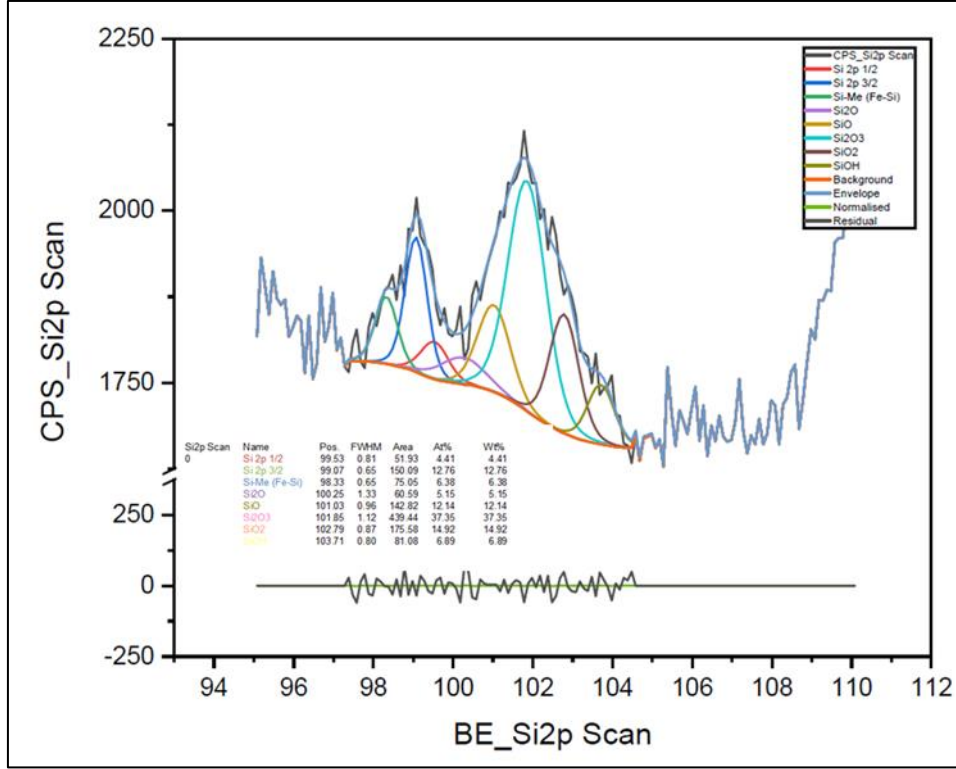
Şekil 7.25'te Cr2p pikine ait yüksek çözünürlüklü XPS profili verilmiştir. Diğer metallerde olduğu gibi yine spin orbit ayrışması ile iki ayrı profil gözlemlenmiştir ve yine sadece 2p 3/2'deki bağlardan bahsedilecektir. 573,51 eV pik ve 1,09 eV FWHM bağlanma enerjileri ile gözlemlenen pik metalik Cr olarak belirlenmiştir. Bu değerler yine literatürde yer alan 573,8 eV metalik Cr büyük oranda benzerlik göstermektedirler [197, 198]. Daha yüksek bağlanma enerjilerinde ise (574,46 eV pik ve 2,08 eV FWHM) CrO₂, (576,50 eV pik ve 2 eV FWHM) Cr₂O₃, ise (577,86 eV pik ve 1.80 eV FWHM) CrO₃ yapıları sırasıyla gözlemlenmiştir. Ni ve Fe'de de olduğu gibi Me-C ve Me-B bağları Cr için göz ardı edilmiştir. Literatür taramasında ise örneğin CrB₂ yapısı 574,3 eV [199] Cr₃C₂ yapısı 574,9 eV [200] bağlanma enerjilerinde gözlemlenmiştir. Bu yapıların Şekil 7.25'de da görüleceği üzere değerlendirilmemiş olması krom oksidasyon seviyelerinin değerlendirilirken enerji seviyelerinde kaymalara neden olmaktadır. Örneğin CrO₂ için bildirilen bağlanma enerjisi 575,4 eV [201] dir. Bu de diğer Cr-C, Cr-B oluşumları dikkate alındığında Şekil 7.25'de verilen 574,46 eV pik ve 2,08 eV FWHM CrO₂ yapısının ayrışarak daha yüksek enerji seviyelerinde çözülmesi daha doğru olacaktır. Pik profili oluşturulurken elde edine yüksek FWHM değeri de buna bir göstergedir. Daha yüksek enerji seviyelerinde ise Cr-B, Cr-C bağlarının etkisi ortadan kalkmakta ve profil literatür verileri ile uyum göstermektedir.

Bu bağlamada yapılan çalışmalarda [202-204] bulunan 576,5 eV değeri, Şekil 7.25’de de görüleceği üzere önerilen Cr_2O_3 bağlanma enerjisi ile birebir örtüşmektedir. CrO_3 için ise literatürde 578,5 eV bağlanma enerjisi bildirilmektedir [205]. Bu değer tez kapsamında yapılan çalışmada 577,86 eV ile yaklaşık 0,6-0,7 eV farklılık göstererek bulunmuştur. Bahsedildiği üzere eksik profillerin oluşturulması, CrO_3 profilinin daha da geliştirilmesine yardımcı olacaktır.

Özellikle yukarıda verilen Cr, Ni ve Fe profilleri için XPS verilerinden oluşturulan grafiklerde Satellite profilleri gözükmemektedir. Daha çok Shake-Up ve Satellite olarak iki farklı proseste incelenen bu yapılardan, Satellite C(1s), N(1s) ve O(1s)’de veya metal yüzeylerde CO ve N_2 ’nin kimyasal adsorblanması neticesinde ortaya çıkmaktadır. Genel olarak düşük enerjili bağlanmaları gösterirler. Shake – Up ise yine metal oksit yüzeylerde ortaya çıkan bir özellik olup, foto-elektronun sistemden ayrılması süresinde dolu bir yörüngeden başka bir elektronu kısmen dolu bir yörüngeye veya tamamen boş bir yörüngeye uyarma-sallama ihtimali vardır. Bu proses sırasında fotoelektron bir miktar kinetik enerji kaybeder. Bu süreç, bir değerlik elektronunun hiçbir etkileşim olmadan veya değerlik elektronlarını başka seviyelere uyararak sistemden ayrılması ile de gerçekleşebilir [206]. Tüm bunların neticesinde XPS spektrumunda Satellite ve Shake-Up denene özellikler genelde ana element pik bağlanma enerjisinden yaklaşık 5 eV sonra gözlemlenir.

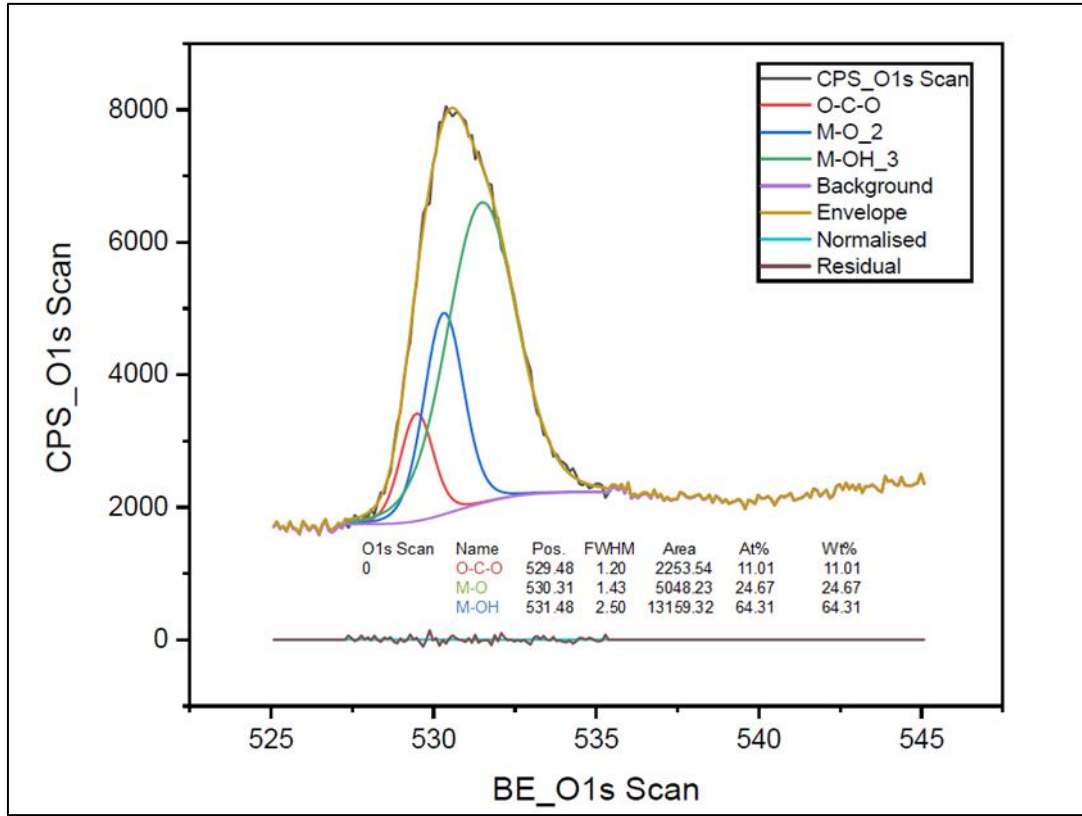
Şekil 7.26 üzerinden de görüleceği üzere Si (sadece 2p 3/2 için) profili, metalik Si-Me, metalik Si, Si_2O , SiO ve Si_2O_3 ve SiOH bileşenlerine ayrılmıştır. Sırasıyla her bir profil için 98,33; 99,07; 100,25; 101,03; 101,85 ve 103,71 eV bağlanma enerjileri bulunmuştur. Tüm bağlar ve oksidasyon seviyeleri için FWHM değerleri 2 eV’nin altında hesaplanmıştır. Me-Si bağı için literatürde karşılaşılan bulgular sırasıyla 98,6 ve 99 eV ile FeSi, 98,9 ev ile FeSi_2 [207] dir. Bu genel anlamda Şekil 7.26’da sunulan Me-Si piki ile yakın benzerlik göstermektedir. Bahsedilen Me-Si yapısı XRD sonuçları da ele alınması halinde kuvvetle muhtemel literatür ile de uyumlu Fe-Si bağlarını işaret etmektedir. Metalik Si için ise 99 [208] ve 99,1 [207, 209] eV önerilmektedir. Pik pozisyonundaki muhtemel belirsizliklerinde göz önüne alınması durumunda Şekil 7.26’da verilen metalik Si profilinin literatür verileri ile birebir örtüştüğü dile getirilebilir. Sinin ilk oksidasyon seviyesi Si_2O (Si^{+1}) için 100,4 eV [210] önerilmiştir. Bu değer yine çalışma kapsamında gözlemlenen 100,25 eV ile uyum göstermektedir. Bu noktada silisyumun muhtemel B ve C atomları ile yapacağı bağlar göz ardı edilmiştir.

Özellikle SiC yapısı için 100,2 [211] ve 100,3 eV [212] değerleri bildirilmiştir. SiO için 101,1 eV ve Si₂O₃ için 101,9 eV [58] olarak bildirilen bağlanma enerjileri tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda oluşturulan profiller ile elde edilen bağlanma enerjilerine muhtemel belirsizlikler (0,1 eV farkla) kapsamında tam örtüşmektedir.



Şekil 7.26. SM5 numunesine ait Si2p enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması

SiO₂ ve SiOH olarak tanımlana pikler değerlendirilirken yine 102,8 eV SiB₄ yapısının bağlanma enerjisi [213] göz ardı edilmiştir. Bu yapının da ilave edilmesi ile SiO₂ yapısında meydana gelecek kaymalarında göz önünde bulundurulması ile literatürde 103-103,2 eV [214,215] ile belirtilen (Si⁴⁺, SiO₂) bağlanma enerjisi de göz önünde bulundurularak daha sonraki çalışmada SiB₄ ve sadece SiO₂ yapısı ile 102-104 eV arasındaki profil güncellenebilir.



Şekil 7.27. SM5 numunesine ait O1s, enerji seviyesine ait X-ışını fotoelektron spektrumunun yüzey temizleme sonrası bireysel piklere ayrıştırılması

O1s bağlanma enerjisi için toplanan verilerin işlenerek, toplam profilin alt bileşenlere ayrılmış hali Şekil 7.27’de sunulmuştur. Bu kapsamda Me-OH, Me-O ve O-C-O bağları ile toplam O1s piki ayrıştırılmıştır. Me-OH için 531,48 eV pik ve 2,5 eV FWHM değerlerine ulaşılmıştır. Genel olarak Fe, Ni, Cr ve Mo’in OH bağları incelendiğinde ise Fe için 531,3 ve 531,7 eV [216, 217], Ni için 531 ve 531,5 eV [218, 216], Cr için 531,6 eV [219] ve Mo için 531,7 eV [190] değerleri sunulmuştur. 2,5 eV FWHM ile tez kapsamında yapılan çalışmada Me-OH’in bu bağların bir bileşimi olduğu düşünülmektedir. Yine Me-O bağı için Fe, Ni, Cr ve Mo’nun oksit yapılarına yönelik bir tarama yapılmıştır. Fe-O bağı için O1s enerji seviyesinden 530,3 eV bulunmuştur [220]. Ni-O bağı için 530,2 eV [221] O1s piki belirtilmiştir. Cr için sırasıyla CrO_3 ve Cr_2O_3 oksidasyon seviyelerinde 530,2 eV [222, 223] bağ enerjisinde bulunmuştur. Son olarak Mo için 530,2 eV de MoO_2 [224] ve MO_3 [225] yapısı, 530,3 için yine MO_3 [226] yapısı önerilmiştir. Bu bulgular kapsamında bütün metalik alaşım elementlerinin çeşitli oksidasyon seviyelerini karşılayacak şekilde 530,31 eV’de Me-O bağı verilmiştir.

Son olarak O-C-O olarak verilen profil, toz yüzeyinde yer alan organik kirliliğe ve mekanik öğütme sürecinde yüzeyde karbonat oluşumuna ilişkilendirilebilir. Özellikle 529,5-529,7 eV [227] olarak metalik yüzeyde karbonat oluşumu bildirilmiştir. Bu kapsamda bu bağ Me-C-O olarak da adlandırılabilir.

7.5. ICP-OES Analiz Sonuçları

Aşağıda verilen Çizelge 7.2’de oksit ve karbür içeriğinin tespiti için yapılan ICP-OES analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 7.2. SM5 numunesinin ağırlıkça başlangıç kompozisyonu ve ICP-OES ile elde edilen kompozisyon

Numune adı	Bor (% B),	Krom (% Cr)	Molibden (% Mo)	Demir (% Fe)	Nikel (% Ni)	Silisyum (% Si)	Oksijen- karbon (%)	Toplam kütle (%)
Başlangıç kompozisyonu (SM-5)	4,16	2,22	2,05	57,27	30,10	4,20	-	100
SM-5	3,413	2,044	2,157	54,508	29,859	5,045	-	97,026
SM-5	3,413	2,044	2,157	54,508	29,859	5,045	2,974	100

Yapısal ve termal analizlerin ardında numunelerin oksit ve karbür içeriğinin tespit edilmesinin ardından hazırlanan bileşimlerden sapmaları göstermek adına SM5 numunesi üzerinden ICP-OES analizi yapılmıştır. Çizelge 7.2’de SM5 numunesinin ağırlıkça başlangıç kompozisyonu ve ICP-OES ile elde edilen kompozisyonu verilmiştir. İki değer arasındaki farktan yapıya giren (yapıda çözünen), yapı üzerinde yer alan (ikincil bir faz olarak) karbon ve oksijen toplamı tahmin edilmiştir. Bu veriler ışığında silisyum ve molibden hariç tüm bileşenler başlangıç değerinden daha az olarak ölçülürken, Si ve Mo oranı başlangıç değerinden fazla olarak elde edilmiştir. Bu görece oksitlenmenin bu elementler üzerinden olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle borun oksijen afinitesi de göz önüne alınırsa, kütlece başlangıç değerinden yaklaşık %17-18 oranında azalmış, numune yüzeyinden ciddi oranlarda B_2O_3 ve H_3BO_3 oluşumundan bahsedilebilir. Diğer oksit oluşumları özellikle Fe, Cr ve Ni için birebir oksit oluşumundan ziyade borat (örneğin $Fe_xB_yO_z$) formunda olması da muhtemeldir.

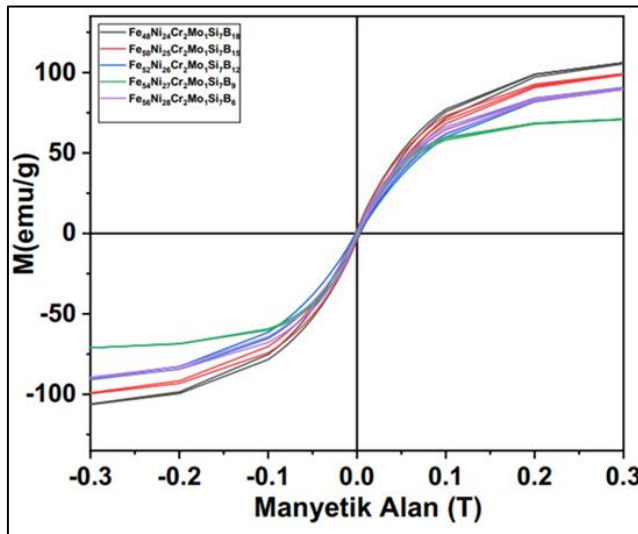
Özellikle SM5 numunesi üzerinden yapılan XPS analizinde de ciddi oranda borun oksitlenmesi, Me-B bağlarına ilaveten Me-B-O bağlarının önerilmesi bu borat oluşumu hipotezine destek olmaktadır. C ve O miktarlarının doğrudan belirlenmesi yapılan analizler neticesinde direk olarak mümkün olmasa da, XPS ve ICP-OES analizleri ışığında bir toplam kirlilik olarak önerilebilir. Bu bağlamda yapıda yaklaşık %3 C ve O içeriğinden bahsedilebilir.

Sonuç olarak alaşımlama işlemi sonucunda başlangıç kompozisyonuna çok yakın bir ürün elde edilmiş ve son üründe C ve O kirliliği görece kabul edilebilir seviyelerde kalmıştır.

7.6. Manyetik Karakterizasyon

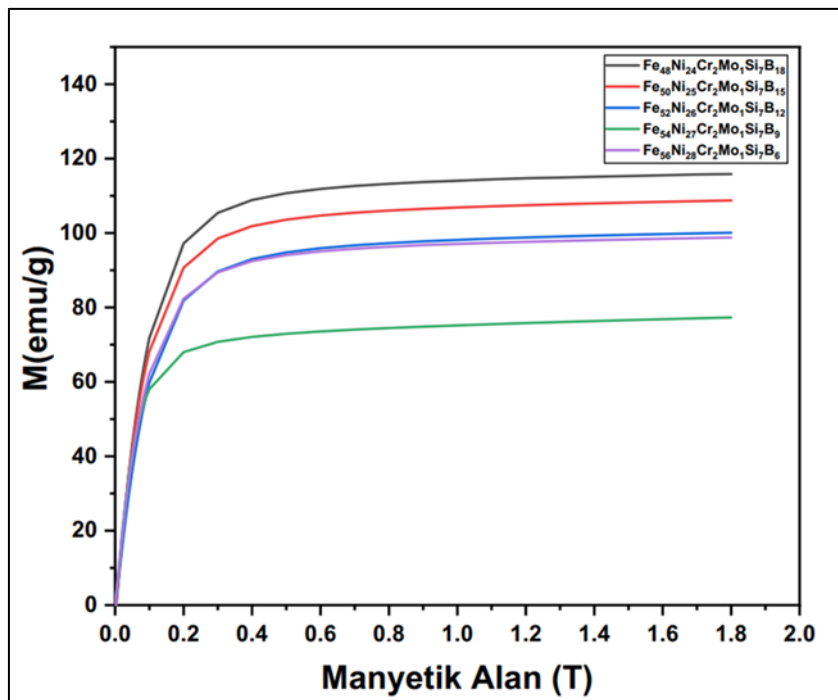
Histerisiz döngüleri (eğrileri) malzemelerin manyetik özelliklerinin tanımlanmasındaki temel manyetik özellikler hakkında kritik bilgiler sunmaktadırlar. Yumuşak manyetik malzemeler özelinde istenen manyetik özellikler sırasıyla yüksek doyum manyetik akı yoğunluğu, yüksek geçirgenlik, düşük koarsivite ve düşük çekirdek kayıpları olarak tanımlanabilirler [228]. Bu parametrelerden koarsivite önemli bir parametre olup yumuşak manyetik malzemelerde düşük kayıplarının olması istenmektedir. Koarsivite genellikle dislokasyonlar, tane sınırları, çökeltiler ve manyetik olmayan fazların dağılımı ile doğrudan ilişkili olup bunların varlığı, dağılımı vb., parametreler ile kontrol edilebilir [10]. Yüksek miktarda karşılaşılan koarsivite özellikle kalıntı iç gerilmeler, safsızlıklar, mekanik alaşımlama sırasında oluşan fiziksel bozukluklar (örneğin gözenekli toz oluşumu). Bu özelliklerin kontrol edilmesi hedeflenen düşük koarsivite değerlerine ulaşmayı mümkün kılabilir. Yumuşak manyetik malzemeleri tanımlayan bir diğer özellik ise yüksek doyum magnetizasyonudur. Koarsivitenin aksine mikro yapıdan bağımsız, buna karşın kimyasal kompozisyona son derece bağımlıdır. Yine de doyum magnetizasyonu mekanik alaşımlama süresinin artması ile artar. Bu genel olarak tane boyutundaki azalma ile mangeto-krsitalin anizotropinin azalması ve böylece manyetik alanların (manyetik domain) kolay döndürülmesi ile ilişkilendirilir [229]. Özellikle tane boyutu ve tekil manyetik alan (single domain) arasındaki ilişki sert manyetik özelliklerden, yumuşak manyetik özelliklere geçişte sergilenen histerisiz eğrileri ile ilişkilendirirlerdir. Bu kapsamdan bir kritik tane boyutu dağılımında yapı genel olarak kare, daha sonra bu kritik tane boyutu altında ve üstünde geçiş ve 2-10 nm arasında yumuşak manyetik özellik göstermektedir [230].

Özellikle bu tekil manyetik alan bölgesinde süper manyetik malzemeler elde etmek mümkündür. Genel bir yaklaşımla süper manyetik malzemeler düşük koarsivite ve yüksek geçirgenliğe sahip malzemeler olarak tanımlanıp düşük termal uyarılmalar ile (küri sıcaklığının altında dahi) tüm kristalin magnetizasyon yönü değiştirilebilir [231]. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda üretilen alaşım tozlarının manyetik özellikleri oda sıcaklığında titreşimli örnek magnetometresinde B-H eğrileri yardımı ile ölçülmüştür. Şekil 7.28’de tüm döngü B-H eğrisi SM1-5 numuneleri için verilmiştir. Eğrinin genel profili incelendiğinde tüm bileşimlerin yumuşak manyetik özellikler gösterdiği anlaşılmıştır. Genel olarak mekanik alaşımlama ile üretilen yumuşak malzemelerde B-H eğrilerinde doyum magnetizasyonu ve koarsivite mekanik alaşımlama süresinin bir fonksiyonu olarak verilmektedir. Bu ise genel manada tane (kristalite) boyutu ve iç gerilmelerin bir rekabeti ile şekillenmesi ile alakalıdır. Tane boyutu tek manyetik alan (single domain) boyutuna düştükçe doyum manyetizasyonu artarken, tane boyutu azalması sırasında oluşan iç gerilmeler neticesinde koarsivite ister istemez artmaktadır. Bu durum ise malzemeye uygulanacak gerilim giderme tavlama ile belirli ölçülerde tersine çevrilebilir. Önemli bir başka nokta ise, gerilim giderme sırasında tane boyutu kontrolüdür. Tane boyutunda ısıtma işlem neticesinde bir büyüme meydana gelmesi durumunda, tek manyetik alan (single domain) yapısı bozularak malzemenin doyum magnetizasyonu da tekrar azalabilir. Buna karşın, tez kapsamında sabit bir mekanik alaşımlama süresi seçilip kompozisyona odaklanmıştır. Özellikle kompozisyonda B oranı değişiklik gösterirken manyetik özelliklerin buna bağlı değişimi merak konusudur.



Şekil 7.28. Elde edilen tüm numunelere ait histerisiz eğrileri

Şekil 7.28 üzerinden de görüleceği üzere tüm numuneler sigmoidal bir eğilim göstermektedir. Sigmoidal histerisiz eğrileri genel olarak tek manyetik alan (single domain) nano yapılarda gözlenmektedir [232]. Tüm bileşimlere ait eğriler incelendiğinde, tüm numuneler için uygulanan manyetik alanda doyum magnetizasyonuna ulaştıkları söylenebilir. B-H eğrilerinde tüm eğrilerin yuvarlak geçişler ile (tam bir S profili ile) doyuma ulaştığı söylenebilir. Bu malzemelerin lineer manyetizasyon davranışında yataya geçmesi manyetik alan duvarlarının hareketlerinin sonlanması ile ilişkilendirilebilir [233]. Ayrıca bu durum tozlar arasındaki boşluklar ve gözenekler gibi demanyetize edici durumlar ile de açıklanabilir [135]. Şekil 7.28’de gözlemlenenin aksine, doyum magnetizasyonuna ulaşamaması durumu ise (özellikle düşük mekanik alaşımlama sürelerinde), tozların yuvarlak şekillerine ulaşmadan önceki düzleşmiş yapıları ile alakalı olabilir [233]. Buna ilaveten yapının tekil manyetik alan boyutlarına indirilememesi de öne sürülebilir. Ayrıca Şekil 7.28 içerisinde yer alan yakınlaştırılmış alan incelendiğinde, histerisiz eğrisinin tam bir simetri göstermediği anlaşılmaktadır. Özellikle bazı numunelerde uygulanan manyetik alan yönünde bir kayma mevcuttur. Bu durum değişim anizotropisi ile ilişkilendirilebilir [130]. Değişim anizotropisi yapıda muhtemel iki (veya daha fazla) fazın ara yüzey manyetik etkileşimini açıklamaktadır. Özellikler fazlardan birinin antiferro manyetik olması durumunda ortaya çıkmaktadır [234].



Şekil 7.29. Elde edilen tüm numunelere ait doyum manyetizasyon eğrileri

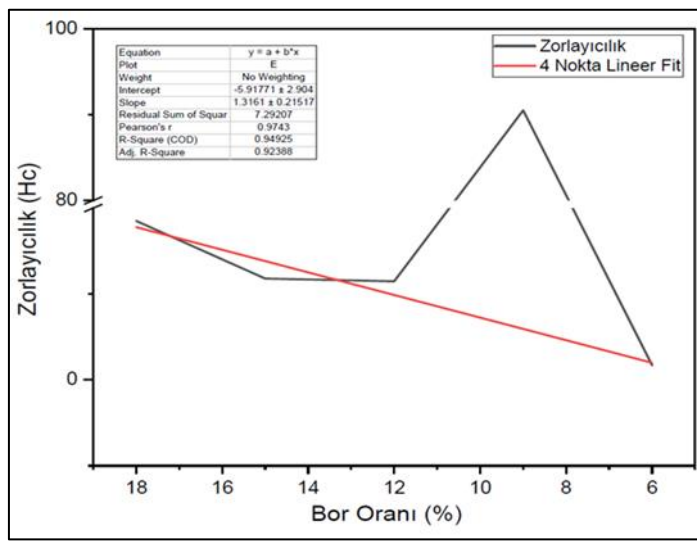
Şekil 7.29 numunelerin histerisiz eğrilerinin ilk çeyreğini yansıtacak şekilde yeniden çizilmesi ile elde edilmiştir. Özellikle değişen bor oranları ile doyum manyetizasyonun değerlendirilmesi açısından önemlidir. Görüleceği üzere numunenin bor oranı arttıkça, doyum manyetizasyonu genel bir eğilimle artma göstermekte, buna karşın SM3 numunesinde beklenenin aksine bir üşüş gözlemlenmiştir. Özellikle bir numunede bu durumun gözlemlenmesi, muhtemel olarak aşırı oksitlenme ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca bir diğer açıklama, toz yüzeyinden kaynaklı anizotropi etkisi ile ilişkilendirilebilir. Bu özellikle malzeme yüzeyine yakın bölgelerde geniş durdurma kuvvetine neden olur ve manyetik alanların (domain), uygulanan manyetik alan etkisi altında dönmesini zorlaştırır [135]. Fakat SM3 numunesinde doyum manyetizasyonuna hemen hemen diğer numunelerle aynı şartlar altına ulaşılmış olması, artan manyetik alan etkisinde numune manyetik alan duvarlarının hareketinin sonlanması, herhangi bir geniş durdurma etkisinin olmadığını göstermektedir. Bu durumda muhtemel azalma aşırı oksidasyon veya düşük manyetik özellikteki fazların oluşması ile ilişkili olabilir. Doyum magnetizasyonun doğrudan kimyasal kompozisyon ile ilişkili [144] olması durumu mekanik alaşımlama süresince istenmeyen (düşük manyetik özellikli) bir fazın oluşması veya daha muhtemel yapı içeresiden ortam kaynaklı oksijen ve C çözünürlüğünün aşırı olması ile ilişkilendirilebilir.

Çizelge 7.3. Elde edilen tüm numunelere ait doyum manyetizasyonu ve zorlayıcı kuvvet değerleri

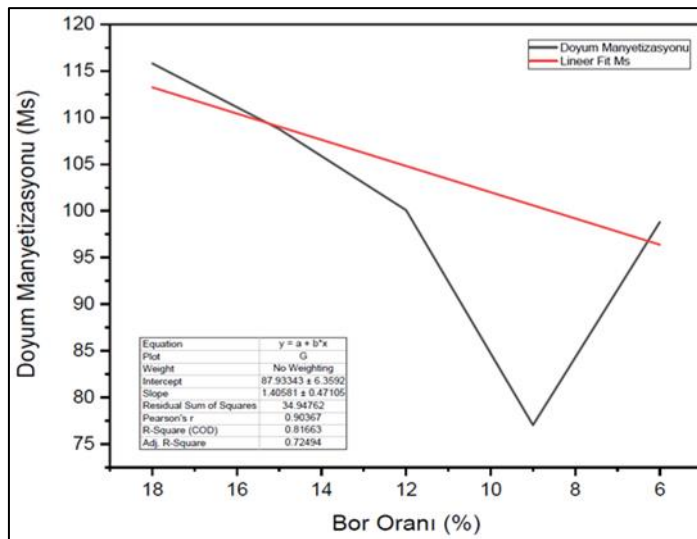
Numune adı	Zorlayıcı kuvvet (H_c)	Doyum manyetizasyonu (M_s)
SM5	18.5	115.8
SM4	11.79	108.76
SM3	11.47	100.07
SM2	90.5	77.03
SM1	1.69	98.80

Zorlayıcı kuvvet ve doyum manyetizasyonun bor oranına bağlı değişimi Şekil 7.30 ve 7.31’de sırasıyla verilmiştir. Ayrıca ölçülen değerler her bir numune için Çizelge 7.3’te sunulmaktadır. Yukarıda da bahsedildiği üzere SM2 numunesi beklenenin aksine düşük doyum manyetizasyonu ve yüksek zorlayıcı kuvvet sergilemiştir. Bu numuneden elde edilen verilerin göz ardı edilmesi ile Şekil 7.30’da zorlayıcılığın ve Şekil 7.31’de doyum manyetizasyonun doğrusal değişim eğrileri ortaya konmuştur. Buna göre, alaşımda bor içeriği arttıkça zorlayıcılık artmıştır.

Bu genel manada yapıda oluşan özellikle borun ilavesi ile alt kristallerin tane boyutlarının azalması ve kalıntı iç gerilmelerin artması ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca yapıda muhtemel oluşacak borürlerin hacim oranının artması ile de ilişkilendirilebilir. Daha geniş bir bakış açısı ile SM3 numunesi oluşturulurken meydana gelebilecek muhtemel kalıcı iç gerilmeler, kalıntılar ve oksit oluşumları, tanelerde oluşan dislokasyonlar, aşırı tane boyutu, değişim anizotropi etkisi, yüzey anizotropi etkisi, yüzey düzensizlikleri, şekil anizotropisi, parçacıkların birbirleri ile etkileşimi sonucu oluşan etki ve sıcaklık etkisi [135] zorlayıcı kuvveti azaltmış olabilir.



Şekil 7.30. Bor oranına bağlı zorlayıcı kuvvetin değişimi



Şekil 7.31. Bor oranına bağlı doyum manyetizasyonu değişimi

Bor oranı arttıkça alaşım sisteminin doyum manyetizasyonu ciddi ölçüde artma eğilimi göstermektedir. Buna karşın yine SM2 numunesinde beklenin aksine bir düşme gözlemlenmiştir. Bu genel olarak, B-H profilinde bir değişme olmaması nedeniyle geniş alan durdurucu etki olmadan manyetik fazın azalması ile ilişkilendirilebilir.

Sonuç olarak tez kapsamında değişen bor oranlarında üretilen tüm numunelerin manyetik özellikleri B-H eğrileri yardımı ile belirlenmiştir. Elde edilen tüm numunelerin yumuşak manyetik özellik taşıdığı tespit edilmiştir. Doyum magnetizasyonu ve zorlayıcılık ile alaşım sisteminin bor oranı açısından bir ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Bu kapsamda en az bor içeren SM1 numunesi en düşük zorlayıcı kuvvete sahip, en çok bor içeren SM5 numunesi ise en yüksek doyum manyetizasyonuna sahip olarak bulunmuştur.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen amorf/nanokristalin FeNi esaslı yumuşak manyetik malzemelere Bor elementi katkısının mikro yapısal, termal ve manyetik özellikler üzerindeki etkilerinin incelendiği bu çalışmada, FeNiCrMoSi alaşımına ağırlıkça %6, 9, 12, 15 ve 18 oranında Bor elementi katkılanarak toz metalürjisi yoluyla 5 farklı alaşım sentezlenmiş ve ardından XRD, XPS, DSC, DTA-TG, ICP-OES ve VSM analizleri yapılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

1. Toz metalürjisi ile üretilen numunelerin öğütme süresinin tespiti amorf ve nano-kristalin faz oluşumu ve yapının tekrar kristalleşmesi temelinde belirlenmiştir. En uygun süre belirlendikten sonra, mekanik alaşımlama yardımı %60 amorf faz içeren değişik bor oranlarına sahip alaşım tozlar elde edilmiştir.
2. Tozların amorf faz miktarı ve kristal çapları genel olarak alaşım bileşiminden bağımsız olarak sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Anlamlı, ölçülebilir değerler bu yaklaşımla bulunamamıştır. Yapıda yer alan B ve Mo'nun, özellikle ısıtma işlem adımları ardından elde edilen bulgular neticesinde, mekanik alaşımlama ile tam olarak çözünürlüğünün sağlanamadığı anlaşılmıştır. Isıtma işlem ile mekanik alaşımlama ile oluşan mikro gerilmelerin, kristal boyutunun ve amorf miktarının kontrol edilebileceği gösterilmiştir. Dolayısı ile manyetik özelliklerin kontrolü mekanik alaşımlama sonucu yapılacak ısıtma işlemleri ile kontrol edileceği düşünülmektedir.
3. Üretilen manyetik toz malzemelerin termal davranışları incelendiğinde %18 bor katkılanan numune haricindeki diğer numuneler birden fazla ergime piki sergilerken, %18 bor içeren numune tekil ergime piki sergilemiştir. SM5(%18) numunesinin termal davranışını daha da detaylı incelemeye yönelik bir çalışmada ısıtma (ergitme), soğutma ve tekrar ısıtma (ergitme) süresince yapılan DSC analizi ile ele alınmıştır. Bilindiği üzere mekanik alaşımlama yapıda süper doyuma neden olabileceğinden, çözünürlükler termal çözünürlüklerin çok üzerinde olabilmektedir. Özellikle SM5 numunesinin sergilemiş olduğu tek ergime noktası bileşimin ötektik noktada veya ötektik noktaya yakın olabileceği düşünülmektedir.

4. TG eğrileri incelendiğinde tüm numunelerde 900-1000°C sonrasında ciddi oranlarda kütle kayıpları mevcuttur. Bu kütle kayıplarının işlemlerin yapıldığı koruyucu Ar atmosferi de göz önüne alındığına uçucu oksitlerin yapıdan uzaklaşması ile meydana geldiği anlaşılmaktadır. Yapı genel olarak bileşenleri ve muhtemel oksitleri bakımından düşünüldüğünde, yapıdan bu sıcaklıkta hızlı bir şekilde ayrılan oksidin B_2O_3 olması muhtemeldir.

5. Mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen numunelerin yüzey oksitlerini karakterize etmek amacıyla yapılan XPS analiz sonuçları incelendiğinde elde edilen spektrum şiddetleri bor oranları ile ilişkili olarak artmakta ve en şiddetli pikler SM5 ve SM4 numunelerinden elde edilmektedir. Yine oksit oluşumlarının bu numuneler için en yüksek seviyelerde olduğu anlaşılmıştır. Bor oranı arttıkça, numune yüzeyinden bor oksit oluşumunun da arttığı tespit edilmiştir.

6. Mekanik alaşımlama yöntemi yardımıyla üretilen toz numunelerin yüzeyinde tespit edilen B_2O_3 varlığı üretilen tozların dışının yalıtkan içinin ise iletken olması manasına gelmektedir. Bu durumun ise girdap akım kaybını azaltarak manyetik özellikleri olumlu etkileyeceği düşünülmektedir.

7. Toz metalürjisi ile değişen bor oranlarında üretilen tüm numunelerin manyetik özellikleri B-H eğrileri yardımı ile belirlenmiştir. Elde edilen tüm numunelerin yumuşak manyetik özellik taşıdığı tespit edilmiştir.

8. Farklı bor oranına sahip numunelerin manyetik karakterizasyonunun yapılmasının ardından katkılanan bor oranının artmasıyla zorlayıcılık değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Buradan hareketle bor katkısının FeNi esaslı manyetik alaşımlarda zorlayıcılığı az da olsa olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir.

9. Ağırlıkça %6-18 bor katkılanan numunelerin manyetik olarak analiz edilmesinin ardından, artan bor katkısının malzemelerin doyum manyetizasyonunu artırdığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde bor katkısının doyum manyetizasyonunu pozitif yönde etkilediği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Ueno, T., Tsuruta, H., Saito, T., Watanabe, A., Ishimine, T., and Yamada, K. (2016). Practical and potential applications of soft magnetic powder cores with superior magnetic properties. *SEI Technical Review*, (82), 9.
2. Kittel, C., McEuen, P., and McEuen, P. (1996). *Introduction to solid state physics* (Edition 8). New York: Wiley, 105-130.
3. Morrish, A. H., and Clark, P. E. (1975). High-field Mössbauer study of manganese zinc ferrites. *Physical Review B*, 11(1), 278.
4. Ding, J., Miao, W. F., McCormick, P. G., and Street, R. (1995). Mechanochemical synthesis of ultrafine Fe powder. *Applied Physics Letters*, 67(25), 3804-3806.
5. Campbell, S. J., Kaczmarek, W. A., and Wang, G. M. (1995). Mechanochemical transformation of haematite to magnetite. *Nanostructured Materials*, 6(5-8), 735-738.
6. Bahrami, A., Hosseini, H. M., Abachi, P., and Miraghaei, S. (2006). Structural and soft magnetic properties of nanocrystalline Fe₈₅Si₁₀Ni₅ powders prepared by mechanical alloying. *Materials Letters*, 60(8), 1068-1070.
7. Do Kim, Y., Chung, J. Y., Kim, J., and Jeon, H. (2000). Formation of nanocrystalline Fe-Co powders produced by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: A*, 291(1-2), 17-21.
8. Moumeni, H., Alleg, S. and Greneche, J. M. (2005). Structural properties of Fe₅₀Co₅₀ nanostructured powder prepared by mechanical alloying. *Journal of alloys and compounds*, 386(1-2), 12-19.
9. Ohring, M. (1995). *Engineering materials science*. Elsevier.
10. Shokrollahi, H. (2009). The magnetic and structural properties of the most important alloys of iron produced by mechanical alloying. *Materials and Design*, 30(9), 3374-3387.
11. Chicinas, I. (2006). Soft magnetic nanocrystalline powders produced by mechanical alloying routes. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8(2), 439.
12. Boglietti, A., Cavagnino, A., and Krings, A. (2017). New magnetic materials for electrical machines and power converters. *IEEE Transactions on industrial electronics*, 64(3), 2402-2404.

13. Kasap, S. O. (2006). *Principles of electronic materials and devices* (Vol. 2). New York: McGraw-Hill.
14. Ding, J., Li, Y., Chen, L. F., Deng, C. R., Shi, Y., Chow, Y. S. And Gang, T. B. (2001). Microstructure and soft magnetic properties of nanocrystalline Fe–Si powders. *Journal of alloys and compounds*, 314(1-2), 262-267.
15. Številová, N., Buchal, A., Petrovič, P., Tkáčová, K., and Šepelák, V. (1999). Structural investigation of the high-energy milled Fe–Si system. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 203(1-3), 190-192.
16. Nejati, K., and Zabihi, R. (2012). Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method. *Chemistry Central Journal*, 6(1), 1-6.
17. H. Lavvafi, H. Khorsand, A. Shafyei, F. Nazemi (2015).” Effect of Boron and Sintering Temperature on the Sintering and Mechanical Properties of Sintered Steel“, *PM Auto 05. 4th International Conference on Powder Metallurgy for Automotive Parts*. Isfahan, 17-21.
18. Pradeep, A., Priyadharsini, P., and Chandrasekaran, G. (2008). Production of single phase nano size NiFe₂O₄ particles using sol–gel auto combustion route by optimizing the preparation conditions. *Materials Chemistry and Physics*, 112(2), 572-576.
19. Mazaleyrat, F., and Varga, L. K. (2000). Ferromagnetic nanocomposites. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 215, 253-259.
20. Lashkarev, G. V., Radchenko, M. V., Bugaiova, M. E., Dmitriev, A. I., Lazorenko, V. I., Sichkovskyi, V. I., ... and Krushynskaya, L. A. (2013). Ferromagnetic nanocomposites as spintronic materials with controlled magnetic structure. *Low Temperature Physics*, 39(1), 66-75.
21. Goldman, A. (2006). Ferrite processing. *Modern Ferrite Technology*, 151-216.
22. Snelling, E. C., and Giles, A. D. (1983). *Ferrites for inductors and transformers* (Vol. 136). New York: Research Studies Press.
23. Harris, V. G. (2011). Modern microwave ferrites. *IEEE Transactions on Magnetics*, 48(3), 1075-1104.
24. Hajalilou, A., and Mazlan, S. A. (2016). A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties. *Applied Physics A*, 122(7), 1-15.

25. Ibrahim, I. R., Hashim, M., Nazlan, R., Ismail, I., Ab Rahman, W. N. W., Abdullah, N. H., and Zulkimi, M. M. M. (2014). Grouping trends of magnetic permeability components in their parallel evolution with microstructure in $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 355, 265-275.
26. Bertotti, G. (2008). Connection between microstructure and magnetic properties of soft magnetic materials. *Journal of magnetism and Magnetic Materials*, 320(20), 2436-2442.
27. Zahi, S., Hashim, M., and Daud, A. R. (2007). Synthesis, magnetic properties and microstructure of Ni–Zn ferrite by sol–gel technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(2), 177-182.
28. Gul, I. H., Ahmed, W., and Maqsood, A. (2008). Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesis by co-precipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(3-4), 270-275.
29. Gubbala, S., Nathani, H., Koizol, K., and Misra, R. D. K. (2004). Magnetic properties of nanocrystalline Ni–Zn, Zn–Mn, and Ni–Mn ferrites synthesized by reverse micelle technique. *Physica B: Condensed Matter*, 348(1-4), 317-328.
30. Parker, R., Rigden, C. J., and Tinsley, C. J. (1969). Solid-state reaction between zinc oxide and ferric oxide. *Transactions of the Faraday Society*, 65, 219-224.
31. Hill, R. J., Craig, J. R., and Gibbs, G. V. (1979). Systematics of the spinel structure type. *Physics and chemistry of minerals*, 4(4), 317-339.
32. Navrotsky, A., and Kleppa, O. J. (1968). Thermodynamics of formation of simple spinels. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 30(2), 479-498.
33. Schmalzried, H. (1981). *Solid state reactions*, Deutschland.
34. Chinnasamy, C. N., Narayanasamy, A., Ponpandian, N., Joseyphus, R. J., Jeyadevan, B., Tohji, K., and Chattopadhyay, K. (2002). Grain size effect on the Néel temperature and magnetic properties of nanocrystalline NiFe_2O_4 spinel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 238(2-3), 281-287.
35. Laishram, R., and Prakash, C. (2006). Magnetic properties of Cr^{3+} substituted Li–Sb ferrites. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 305(1), 35-39.
36. Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, 46(1-2), 1-184.

37. Hajalilou, A., Hashim, M., Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Kamari, H. M., and Kanagesan, S. (2014). Parametric optimization of $\text{NiFe}_{2}\text{O}_{4}$ nanoparticles synthesized by mechanical alloying. *Materials Science-Poland*, 32(2), 281-291.
38. Hajalilou, A., Mazlan, S. A., and Shameli, K. (2016). A comparative study of different concentrations of pure Zn powder effects on synthesis, structure, magnetic and microwave-absorbing properties in mechanically-alloyed Ni–Zn ferrite. *Journal of physics and chemistry of solids*, 96, 49-59.
39. Hajalilou, A., Hashim, M., and Kamari, H. M. (2015). Structure and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}\text{Fe}_{2}\text{O}_{4}$ nanoparticles synthesized by high-energy milling and subsequent heat treatment. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(3), 1709-1718.
40. Suryanarayana, C. (1995). Nanocrystalline materials. *International materials reviews*, 40(2), 41-64.
41. Lu, K. (1996). Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 16(4), 161-221.
42. Tjong, S. C., and Chen, H. (2004). Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 45(1-2), 1-88.
43. McHenry, M. E., Willard, M. A., and Laughlin, D. E. (1999). Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. *Progress in materials Science*, 44(4), 291-433.
44. Herzer, G. (1997). Nanocrystalline soft magnetic alloys. *Handbook of magnetic materials*, 10, 415-462.
45. Herzer, G. (1993). Nanocrystalline soft magnetic materials. *Physica Scripta*, 1993(T49A), 307.
46. Kulik, T. (2001). Nanocrystallization of metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 287(1-3), 145-161.
47. Murty, B. S., and Ranganathan, S. J. M. R. (1998). Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *International materials reviews*, 43(3), 101-141.
48. Koch, C. C., and Whittenberger, J. D. (1996). Mechanical milling/alloying of intermetallics. *Intermetallics*, 4(5), 339-355.

49. Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, 46(1-2), 1-184.
50. Yavari, A. R. (1995). Mechanically Prepared Nanocrystalline Materials (Overview). *Materials transactions, JIM*, 36(2), 228-239.
51. PH, S., and KN, I. (1995). Non-equilibrium materials by mechanical alloying (overview). *Materials transactions, JIM*, 36(2), 96-101.
52. Arrott, A. (1999). Production of magnetically soft materials by mechanical milling. *Nanostructured Materials*, 12(5-8), 1135-1140.
53. Zhang, D. L. (2004). Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Progress in Materials Science*, 49(3-4), 537-560.
54. Nalwa, H. S. (2004). *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. Volume 1, A-Ch*. American scientific publishers.
55. Benjamin, J. S. (1976). Mechanical alloying. *Scientific American*, 234(5), 40-49.
56. Hajalilou, A., Hashim, M., Ebrahimi-Kahrizsangi, R., and Sarami, N. (2015). Influence of CaO and SiO₂ co-doping on the magnetic, electrical properties and microstructure of a Ni–Zn ferrite. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(14), 145001.
57. Hajalilou, A., Hashim, M., Abbasi, M., Kamari, H. M., and Azimi, H. (2015). A comparative study on the effects of different milling atmospheres and sintering temperatures on the synthesis and magnetic behavior of spinel single phase Ni_{0.64}Zn_{0.36}Fe₂O₄ nanocrystals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(10), 7468-7483.
58. Hajalilou, A., Hashim, M., Kamari, H. M., and Masoudi, M. T. (2015). Effects of milling atmosphere and increasing sintering temperature on the magnetic properties of nanocrystalline Ni_{0.36}Zn_{0.64}Fe₂O₄. *Journal of Nanomaterials*, 2015.
59. Bid, S., and Pradhan, S. K. (2004). Characterization of crystalline structure of ball-milled nano-Ni–Zn-ferrite by Rietveld method. *Materials Chemistry and Physics*, 84(2-3), 291-301.
60. Hajalilou, A., Kamari, H. M., and Shameli, K. (2017). Dielectric and electrical characteristics of mechanically synthesized Ni-Zn ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 813-826.

61. Gheisari, K., Shahriari, S., and Javadpour, S. (2013). Structure and magnetic properties of ball-mill prepared nanocrystalline Ni–Zn ferrite powders at elevated temperatures. *Journal of alloys and compounds*, 552, 146-151.
62. Tatarchuk, T. R., Bououdina, M., Paliychuk, N. D., Yaremiy, I. P., and Moklyak, V. V. (2017). Structural characterization and antistructure modeling of cobalt-substituted zinc ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 777-791.
63. Bid, S., and Pradhan, S. K. (2003). Preparation of zinc ferrite by high-energy ball-milling and microstructure characterization by Rietveld's analysis. *Materials Chemistry and Physics*, 82(1), 27-37.
64. Šepelák, V., Tkáčová, K., Boldyrev, V. V., Wißmann, S., and Becker, K. D. (1997). Mechanically induced cation redistribution in ZnFe_2O_4 and its thermal stability. *Physica B: Condensed Matter*, 234, 617-619.
65. Šepelák, V., Steinike, U., Uecker, D. C., Wissmann, S., and Becker, K. D. (1998). Structural disorder in mechanosynthesized zinc ferrite. *Journal of Solid State Chemistry*, 135(1), 52-58.
66. Hajalilou, A., Hashim, M., and Masoudi, M. T. (2015). A comparative study of in-situ mechanochemically synthesized $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles in the $\text{MnO}/\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{MnO}_2/\text{Zn}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ systems. *Ceramics International*, 41(6), 8070-8079.
67. Masoudi, M. T., Saidi, A., Hashim, M., and Hajalilou, A. (2015). Comparison of structure and magnetic properties of Mn–Zn ferrite mechanochemically synthesized under argon and oxygen atmospheres. *Canadian Journal of Physics*, 93(10), 1168-1173.
68. Zheng, Z. G., Zhong, X. C., Zhang, Y. H., Yu, H. Y., and Zeng, D. C. (2008). Synthesis, structure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ prepared by ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 466(1-2), 377-382.
69. Šepelák, V., Baabe, D., and Becker, K. D. (2000). Mechanically induced cation redistribution and spin canting in nickel ferrite. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8(5), 333-337.
70. Hajalilou, A., Hashim, M., Ebrahimi-Kahrizsangi, R., and Kamari, H. M. (2015). Influence of evolving microstructure on electrical and magnetic characteristics in mechanically synthesized polycrystalline Ni-ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 633, 306-316.

71. Hajalilou, A., Hashim, M., Ebrahimi-Kahrizsangi, R., and Kamari, H. M. (2015). Thermal evolution of the Ni-ferrite nanoparticles obtained by mechanical alloying as probed by differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(2), 995-1000.
72. Cullity, B. D., and Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials*. John Wiley and Sons.
73. Coey, J. M. (2010). *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press.
74. Serway, R. A., and Jewett, J. W. (2018). *Physics for scientists and engineers*. Cengage learning.
75. Albagami, A. M. (2015). *An experimental study on the magnetic and exchange bias properties of selected Mn rich Ni-Mn-Ga based Heusler alloys* (Doctoral dissertation, Miami University).
76. Jiles, D. (2015). *Introduction to magnetism and magnetic materials*. CRC press.
77. McHenry, M. E., and Laughlin, D. E. (2000). Nano-scale materials development for future magnetic applications. *Acta materialia*, 48(1), 223-238.
78. Adler, E., Reppel, G. W., Rodewald, W., and Warlimont, H. (1989). Matching P/M and the physics of magnetic materials. *International journal of powder metallurgy*, 25(4), 319-335.
79. Talijan, N. M. (2006). Magnetic properties of sintered high energy Sm-Co and Nd-Fe-B magnets. *Science of Sintering*, 38(1), 73-82.
80. Jančárik, V., Grusková, A., Sláma, J., and Dosoudil, R. (2006). Study of Sr and Ba hexaferrite prepared by low temperature auto-combustion method. *Journal of Electric Engineering*, 57(8), 163-166.
81. García-Cerda, L. A., Rodríguez-Fernández, O. S., and Reséndiz-Hernández, P. J. (2004). Study of SrFe₁₂O₁₉ synthesized by the sol–gel method. *Journal Of Alloys And Compounds*, 369(1-2), 182-184.
82. Paimozd, E., Ghasemi, A., Jafari, A., and Sheikh, H. (2008). Influence of acid catalysts on the structural and magnetic properties of nanocrystalline barium ferrite prepared by sol–gel method. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, 320(23), L137-L140.
83. Gavrila, H., and Ionita, V. (2002). Crystalline and amorphous soft magnetic materials and their applications- status of art and challenges. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (Romania)*, 4(2), 173-192.

84. Beatrice, C., and Fiorillo, F. (2006). Measurement and prediction of magnetic losses in Mn-Zn ferrites from DC to the megahertz range. *IEEE Transactions on Magnetism*, 42(10), 2867-2869.
85. Carr Jr, W. J., and Smoluchowski, R. (1951). The magnetostriction of single crystals of iron-silicon alloys. *Physical Review*, 83(6), 1236.
86. Tatsumoto, E., and Okamoto, T. (1959). Temperature dependence of the magnetostriction constants in iron and silicon iron. *Journal of the Physical Society of Japan*, 14(11), 1588-1594.
87. Hall, R. C. (1959). Single crystal anisotropy and magnetostriction constants of several ferromagnetic materials including alloys of NiFe, SiFe, AlFe, CoNi, and CoFe. *Journal of Applied Physics*, 30(6), 816-819.
88. Sourmail, T. (2004). Evolution of strength and coercivity during annealing of FeCo based alloys. *Scripta materialia*, 51(6), 589-591.
89. Zhu, Y. T., Lowe, T. C., and Langdon, T. G. (2004). Performance and applications of nanostructured materials produced by severe plastic deformation. *Scripta Materialia*, 51(8), 825-830.
90. Varyukhin, V., Efros, B., Ivchenko, V., Efros, N., and Popova, E. (2005). Effect of severe plastic deformation on atomic structure of metals at study of field ion microscopy method. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 10, 422-426.
91. Herzer, G. (1995). Soft magnetic nanocrystalline materials. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 33(10-11), 1741-1756.
92. Thümmel, F., and Oberacker, R. (1993). An introduction to powder metallurgy (Vol. 490). London: Institute of Materials.
93. Du, S. W., and Ramanujan, R. V. (2005). Mechanical alloying of Fe–Ni based nanostructured magnetic materials. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 292, 286-298.
94. Zhang, C., Zhang, Z., Qi, Z., Qi, Y., Zhang, J., and Bian, X. (2008). Ball milling induced abnormal crystallization behavior of an amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy. *Journal of Non-crystalline Solids*, 354(32), 3812-3816.
95. Valderruten, J. F., Alcazar, G. P., and Greneche, J. M. (2006). Study of Fe–Ni alloys produced by mechanical alloying. *Physica B: Condensed Matter*, 384(1-2), 316-318.

96. Hamzaoui, R., Elkedim, O., Gaffet, E., and Greneche, J. M. (2006). Structure, magnetic and Mössbauer studies of mechanically alloyed Fe–20 wt.% Ni powders. *Journal of alloys and compounds*, 417(1-2), 32-38.
97. Miraghaei, S., Abachi, P., Madaah-Hosseini, H. R., and Bahrami, A. (2008). Characterization of mechanically alloyed Fe_{100-x}Si_x and Fe₈₃.₅Si₁₃.₅Nb₃ nanocrystalline powders. *Journal of Materials Processing Technology*, 203(1-3), 554-560.
98. Yazdanmehr, M., Anijdan, S. M., and Bahrami, A. (2009). Using GA–ANN algorithm to optimize soft magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe–Si powders. *Computational Materials Science*, 44(4), 1218-1221.
99. Kalita, M. P. C., Perumal, A., and Srinivasan, A. (2008). Structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe₇₅Si₂₅ powders prepared by mechanical alloying. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(21), 2780-2783.
100. Hamzaoui, R., Elkedim, O., and Gaffet, E. (2004). Milling conditions effect on structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe–10% Ni and Fe–20% Ni alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 381(1-2), 363-371.
101. Frase, H. N., Shull, R. D., Hong, L. B., Stephens, T. A., Gao, Z. Q., and Fultz, B. (1999). Soft magnetic properties of nanocrystalline Ni₃Fe and Fe₇₅Al_{12.5}Ge_{12.5}. *Nanostructured materials*, 11(8), 987-993.
102. Hamzaoui, R., Elkedim, O., and Gaffet, E. (2004). Friction mode and shock mode effect on magnetic properties of mechanically alloyed Fe-based nanocrystalline materials. *Journal of Materials Science*, 39(16), 5139-5142.
103. Hosseini, H. M., and Bahrami, A. (2005). Preparation of nanocrystalline Fe–Si–Ni soft magnetic powders by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: B*, 123(1), 74-79.
104. Chicinaş, I., Pop, V., Isnard, O., Le Breton, J. M., and Juraszek, J. (2003). Synthesis and magnetic properties of Ni₃Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 352(1-2), 34-40.
105. Guittoum, A., Layadi, A., Bourzami, A., Tafat, H., Souami, N., Boutarfaia, S., and Lacour, D. (2008). X-ray diffraction, microstructure, Mössbauer and magnetization studies of nanostructured Fe₅₀Ni₅₀ alloy prepared by mechanical alloying. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(7), 1385-1392.

106. Gheisari, K., Oh, J. T., and Javadpour, S. (2011). The effect of heat treatment on the structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe–45% Ni nanostructured powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(3), 1020-1024.
107. Shen, T. D., Schwarz, R. B., and Thompson, J. D. (2005). Soft magnetism in mechanically alloyed nanocrystalline materials. *Physical Review B*, 72(1), 014431.
108. Dunlap, R. A., Small, D. A., MacKay, G. R., O'Brien, J. W., Dahn, J. R., and Cheng, Z. H. (2000). Materials preparation by ball milling. *Canadian Journal of Physics*, 78(3), 211-229.
109. Guo, F. Q., and Lu, K. (1997). Ball-milling-induced crystallization and ball-milling effect on thermal crystallization kinetics in an amorphous FeMoSiB alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28(5), 1123-1131.
110. Marinca, T. F., Chicinaş, I., Isnard, O., Pop, V., and Popa, F. (2011). Synthesis, structural and magnetic characterization of nanocrystalline nickel ferrite—NiFe₂O₄ obtained by reactive milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(30), 7931-7936.
111. Rabanal, M. E., Várez, A., Levenfeld, B., and Torralba, J. M. (2003). Optimization of the synthesis of soft magnetic materials by mechanochemical process at room temperature. In *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd., Zurich-Uetikon, Switzerland, 426, 4349-4354.
112. Chin, Z. H., and Perng, T. P. (1997). Amorphization of Ni-Si-C ternary alloy powder by mechanical alloying. In *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd, 235, 121-126.
113. Kis-Varga, M., and Beke, D. L. (1996). Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling. In *Materials Science Forum*. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications, 225, 465-470.
114. Basset, D., Matteazzi, P., and Miani, F. (1994). High-Capacity High-Energy Ball Mill for Nanophase Materials. In *Nanophase Materials*. Springer, Dordrecht, 145-148.
115. Huot, J., Akiba, E., and Takada, T. (1995). Mechanical alloying of MgNi compounds under hydrogen and inert atmosphere. *Journal of Alloys and Compounds*, 231(1-2), 815-819.
116. Chen, Z., Liu, Q. Z., Meng, Q. P., and Rong, Y. H. (2005). Structural evolution and stability of mechanically alloyed Fe-Ni nanocrystalline. *Journal of Central South University of Technology*, 12(4), 389-392.

117. Abuchenari, A., and Moradi, M. (2019). The Effect of Cu-substitution on the microstructure and magnetic properties of Fe-15% Ni alloy prepared by mechanical alloying. *Journal of Composites and Compounds*, 1(1), 10-15.
118. Xu, Y., Sun, Y., Dai, X., Liao, B., Zhou, S., and Chen, D. (2019). Microstructure and magnetic properties of amorphous/nanocrystalline $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$ alloys prepared by mechanical alloying. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(3), 2486-2493.
119. Taghvaei, A. H., and Khoshrodi, A. M. (2018). Characterization, thermodynamic analysis and magnetic investigation of new soft magnetic amorphous/nanocrystalline $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{21}\text{Ti}_{19}\text{Ta}_5\text{B}_5$ powders produced by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 742, 887-896.
120. Gharsallah, H. I., Azabou, M., Escoda, L., Suñol, J. J., López, I., Llorca-Isern, N., and Khitouni, M. (2017). The magnetic and structural properties of nanostructured $(\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25})_{100-x}\text{B}_x$ alloys prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 729, 776-786.
121. Neamțu, B. V., Marinca, T. F., Chicinaș, I., and Isnard, O. (2015). Structural, magnetic and thermal characterization of amorphous FINEMET powders prepared by wet mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 626, 49-55.
122. Williamson, G. K., and Hall, W. H. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta metallurgica*, 1(1), 22-31.
123. Neamțu, B. V., Isnard, O., Chicinaș, I., Vagner, C., Jumate, N., and Plaindoux, P. (2011). Influence of benzene on the Ni_3Fe nanocrystalline compound formation by wet mechanical alloying: An investigation combining DSC, X-ray diffraction, mass and IR spectrometries. *Materials Chemistry and Physics*, 125(3), 364-369.
124. Schultz, L. (1988). Formation of amorphous metals by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering*, 97, 15-23.
125. Blagojević, V. A., Vasić, M., David, B., Minić, D. M., Pizúrová, N., Žák, T., and Minić, D. M. (2014). Microstructure and functional properties of $\text{Fe}_{73}\text{.5Cu1Nb3Si15.5B7}$ amorphous alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 145(1-2), 12-17.
126. Blagojević, V. A., Vasić, M., David, B., Minić, D. M., Pizúrová, N., Žák, T., and Minić, D. M. (2014). Thermally induced crystallization of $\text{Fe}_{73}\text{.5Cu1Nb3Si15.5B7}$ amorphous alloy. *Intermetallics*, 45, 53-59.
127. Cahn, R. W., Haasen, P., and Kramer, E. J. (1993). Materials science and technology-a comprehensive treatment. *International Journal of Materials Research*, 84(2), 90-90.

128. Du, S. W., and Ramanujan, R. V. (2005). Mechanical alloying of Fe–Ni based nanostructured magnetic materials. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 292, 286-298.
129. Koohkan, R., Sharafi, S., Shokrollahi, H., and Janghorban, K. (2008). Preparation of nanocrystalline Fe–Ni powders by mechanical alloying used in soft magnetic composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(6), 1089-1094.
130. Alleg, S., Kartout, S., Ibrir, M., Azzaza, S., Fenineche, N. E., and Suñol, J. J. (2013). Magnetic, structural and thermal properties of the Finemet-type powders prepared by mechanical alloying. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(4), 550-557.
131. Raja, M. M., Chattopadhyay, K., Majumdar, B., and Narayanasamy, A. (2000). Structure and soft magnetic properties of Finemet alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 297(1-2), 199-205.
132. Fornell, J., Gonzalez, S., Rossinyol, E., Surinach, S., Baro, M. D., and Louzguine, D. V. (2010). Luzgin, JH Perepezko, J. *Sort and A. Inoue: Acta Mater*, 58, 6256-6266.
133. Kaloshkin, S., Churyukanova, M., Zadorozhnyi, V., Shchetinin, I., and Roy, R. K. (2011). Küri temperature behaviour at relaxation and nanocrystallization of Finemet alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 400-403.
134. Popa, F., Isnard, O., Chicinaş, I., and Pop, V. (2013). Thermal evolution of the Ni₃Fe compound obtained by mechanical alloying as probed by differential scanning calorimetry. *Journal of alloys and compounds*, 554, 39-44.
135. Zeng, Q., Baker, I., McCreary, V., and Yan, Z. (2007). Soft ferromagnetism in nanostructured mechanical alloying FeCo-based powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 318(1-2), 28-38.
136. Yousefi, M., and Sharafi, S. (2012). The effect of simultaneous addition of Si and Co on microstructure and magnetic properties of nanostructured iron prepared by mechanical alloying. *Materials and Design*, 37, 325-333.
137. Khajepour, M., and Sharafi, S. (2011). Structural and magnetic properties of nanostructured Fe₅₀(Co₅₀)–6.5 wt% Si powder prepared by high energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(29), 7729-7737.
138. Estrada-Guel, I., De la Torre, S. D., Espinosa-Magaña, F., Béjar-Gómez, L., and Martínez-Sánchez, R. (2003). Thermal analysis of mechanically alloyed Ni–Mo powders. In *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 15, 507-512.

139. Li, B., Zhang, G., Jiang, F., Ren, S., Liu, G., and Sun, J. (2015). Characterization of Mo–Si–B Nanocomposite Powders Produced Using Mechanical Alloying and Powder Heat Treatment. *Journal of Materials Science and Technology*, 31(10), 995-1000.
140. Movahedi, B., Enayati, M. H., and Wong, C. C. (2010). Study on nanocrystallization and amorphization in Fe–Cr–Mo–B–P–Si–C system during mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: B*, 172(1), 50-54.
141. Yamauchi, A., Yoshimi, K., Kurokawa, K., and Hanada, S. (2007). Synthesis of Mo–Si–B in situ composites by mechanical alloying. *Journal of alloys and compounds*, 434, 420-423.
142. Shirage, P. M., Rana, A. K., Kumar, Y., Sen, S., Leonardi, S. G., and Neri, G. (2016). Sr-and Ni-doping in ZnO nanorods synthesized by a simple wet chemical method as excellent materials for CO and CO₂ gas sensing. *RSC advances*, 6(86), 82733-82742.
143. Sharma, S., and Suryanarayana, C. (2007). Mechanical crystallization of Fe-based amorphous alloys. *Journal of Applied Physics*, 102(8), 35-44.
144. Raanaei, H., Eskandari, H., and Mohammad-Hosseini, V. (2016). Structural and magnetic properties of nanocrystalline Fe–Co–Ni alloy processed by mechanical alloying. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 398, 190-195.
145. Haghighi, S. E., Janghorban, K., and Izadi, S. (2010). Structural evolution of Fe–50 at. % Al powders during mechanical alloying and subsequent annealing processes. *Journal of Alloys and Compounds*, 495(1), 260-264.
146. Imani, M., Enayati, M. H., and Basak, A. K. (2019). A novel approach for mechanical alloying amorphisation in magnetic Fe–Co alloy system. *Materials Research Express*, 6(7), 076575.
147. Cahn, R. W., Haasen, P., and Kramer, E. J. (1993). Materials science and technology—a comprehensive treatment. *International Journal of Materials Research*, 84(2), 90-90.
148. Krasnowski, M., and Kulik, T. (2008). Amorphisation process during mechanical alloying of Al-Fe-Ti powders and crystallisation of the milling products. *Reviews on Advanced Materials Science*, 18, 393-397.
149. Soulen, J. R., Sthapitanonda, P., and Margrave, J. L. (1955). Vaporization of inorganic substances: B₂O₃, TeO₂ and Mg₃N₂. *The Journal of Physical Chemistry*, 59(2), 132-136.

150. Sevim, F., Demir, F., Bilen, M., and Okur, H. (2006). Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23(5), 736-740.
151. Huang, B. L., Perez, R. J., Lavernia, E. J., and Luton, M. J. (1996). Formation of supersaturated solid solutions by mechanical alloying. *Nanostructured materials*, 7(1-2), 67-79.
152. Tariq, M., Hameed, S., Bechtold, I. H., Bortoluzzi, A. J., and Merlo, A. A. (2013). Synthesis and characterization of some novel tetrazole liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(35), 5583-5593.
153. Andrews, D., Scholes, G., and Wiederrecht, G. (2010). *Comprehensive nanoscience and technology*. Academic Press.
154. Ramqvist, L., Hamrin, K., Johansson, G., Fahlman, A., and Nordling, C. (1969). Charge transfer in transition metal carbides and related compounds studied by ESCA. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(7), 1835-1847.
155. Sinharoy, S., and Levenson, L. L. (1978). The formation and decomposition of nickel carbide in evaporated nickel films on graphite. *Thin Solid Films*, 53(1), 31-36.
156. Bozack, M. J. (1994). Single crystal 6H-SiC (0001) by XPS. *Surface Science Spectra*, 3(1), 82-85.
157. Shabanova, I. N., and Trapeznikov, V. A. (1975). A study of the electronic structure of Fe₃C, Fe₃Al and Fe₃Si by x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 6(4), 297-307.
158. Estrade-Szwarczkopf, H., and Rousseau, B. U. P. S. (1988). UPS and XPS studies of alkali-graphite intercalation compounds. *Synthetic Metals*, 23(1-4), 191-198.
159. Estrade-Szwarczkopf, H., and Rousseau, B. (1992). Photoelectron core level spectroscopy study of Cs-graphite intercalation compounds—I. Clean surfaces study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 53(3), 419-436.
160. Gelius, U., Heden, P. F., Hedman, J., Lindberg, B. J., Manne, R., Nordberg, R. and Siegbahn, K. (1970). Molecular spectroscopy by means of ESCA III. Carbon compounds. *Physica Scripta*, 2(1-2), 70.
161. Briggs, D., and Beamson, G. (1992). Primary and secondary oxygen-induced C1s binding energy shifts in x-ray photoelectron spectroscopy of polymers. *Analytical chemistry*, 64(15), 1729-1736.

162. Beamson, G. (1992). High resolution XPS of organic polymers. *The Scienta ESCA 300 Database*.
163. Doren, A., Genet, M. J., and Rouxhet, P. G. (1994). Analysis of poly(ethylene terephthalate)(PET) by XPS. *Surface Science Spectra*, 3(4), 337-341.
164. Goto, T., and Hirai, T. (1988). ESCA study of amorphous CVD Si₃N₄-BN composites. *Journal of Materials Science Letters*, 7(5), 548-550.
165. Mavel, G., Escard, J., Costa, P., and Castaing, J. (1973). ESCA surface study of metal borides. *Surface Science*, 35, 109-116.
166. Schreifels, J. A., Maybury, P. C., and Swartz Jr, W. E. (1980). X-ray photoelectron spectroscopy of nickel boride catalysts: correlation of surface states with reaction products in the hydrogenation of acrylonitrile. *Journal of Catalysis*, 65(1), 195-206.
167. Joyner, D. J., Johnson, O., and Hercules, D. M. (1980). A study of the iron borides. 1. Electron spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 102(6), 1910-1917.
168. Brainard, W. A., and Wheeler, D. R. (1978). An XPS study of the adherence of refractory carbide silicide and boride rf-sputtered wear-resistant coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 15(6), 1800-1805.
169. Guimon, C., Gonbeau, D., Pfister-Guillouzo, G., Dugne, O., Guette, A., Naslain, R., and Lahaye, M. (1990). XPS study of BN thin films deposited by CVD on SiC plane substrates. *Surface and Interface Analysis*, 16(1-12), 440-445.
170. Junaid, M., Khir, M. H., Witjaksono, G., Tansu, N., Saheed, M. S. M., Kumar, P., and Usman, F. (2020). Boron-doped reduced graphene oxide with tunable bandgap and enhanced surface plasmon resonance. *Molecules*, 25(16), 3646.
171. Kulkarni, P., Sathe, S., Thube, M. G., Nigavekar, A. S., and Kulkarni, S. K. (1989). XPS and UPS study of amorphous and crystallized Ni₈₁Cr₁₅B₄. *Applied Surface Science*, 37(4), 419-438.
172. Kurmaev, E. Z., Fedorenko, V. V., Galakhov, V. R., Bartkowski, S., Uhlenbrock, S., Neumann, M., ... and Miyazaki, Y. (1996). Analysis of oxyanion (BO₃³⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, SeO₄⁴⁻) substitution in Y123 compounds studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of superconductivity*, 9(1), 97-100.
173. Ramqvist, L., Hamrin, K., Johansson, G., Fahlman, A., and Nordling, C. (1969). Charge transfer in transition metal carbides and related compounds studied by ESCA. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(7), 1835-1847.

174. Briggs, D. (1990). Practical surface analysis. *Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 1, 151-152.
175. Gouin, X., Grange, P., Bois, L., L'Haridon, P., and Laurent, Y. (1995). Characterization of the nitridation process of boric acid. *Journal of alloys and compounds*, 224(1), 22-28.
176. Biwer, B. M., and Bernasek, S. L. (1986). Electron spectroscopic study of the iron surface and its interaction with oxygen and nitrogen. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 40(4), 339-351.
177. Brion, D. (1980). Etude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielle de FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS a l'air et dans l'eau. *Applications of Surface Science*, 5(2), 133-152.
178. Li, X., Wang, H., Wang, J., and Liu, J. (2021). Experimental Analysis of Reinforcement Rust in Cement under Corrosive Environment. *Coatings*, 11(2), 241.
179. Mills, P., and Sullivan, J. L. (1983). A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 16(5), 723.
180. Hawn, D. D., and DeKoven, B. M. (1987). Deconvolution as a correction for photoelectron inelastic energy losses in the core level XPS spectra of iron oxides. *Surface and interface analysis*, 10(2-3), 63-74.
181. Seyama, H., and Soma, M. (1987). Fe2p spectra of silicate minerals. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 42(1), 97-101.
182. Oku, M., and Hirokawa, K. (1976). X-ray photoelectron spectroscopy of Co₃O₄, Fe₃O₄, Mn₃O₄, and related compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(5), 475-481.
183. Anderson, C. R., Lee, R. N., Morar, J. F., and Park, R. L. (1982). Comparison of APS and FRESKA core level binding energy measurements. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 20(3), 617-621.
184. Klein, J. C., and Hercules, D. M. (1983). Surface characterization of model Urushibara catalysts. *Journal of Catalysis*, 82(2), 424-441.
185. Lorenz, P., Finster, J., Wendt, G., Salyn, J. V., Žumadilov, E. K., and Nefedov, V. I. (1979). ESCA investigations of some NiO/SiO₂ and NiO-Al₂O₃/SiO₂ catalysts. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 16(3), 267-276.

186. Kishi, K. (1988). Adsorption of ethylenediamine on clean and oxygen covered Fe/Ni (100) surfaces studied by XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 46(1), 237-247.
187. Li, C. P., Proctor, A., and Hercules, D. M. (1984). Curve fitting analysis of ESCA Ni 2p spectra of nickel-oxygen compounds and Ni/Al₂O₃ catalysts. *Applied spectroscopy*, 38(6), 880-886.
188. Mathieu, H. J., and Landolt, D. (1986). An investigation of thin oxide films thermally grown in situ on Fe-24Cr and Fe-24Cr-11Mo by auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Corrosion Science*, 26(7), 547-559.
189. Chastain, J., and King Jr, R. C. (1992). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. *Perkin-Elmer*, USA, 261.
190. Brox, B., and Olefjord, I. (1988). ESCA studies of MoO₂ and MoO₃. *Surface and Interface Analysis*, 13(1), 3-6.
191. Moulder, J. F. (1995). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. *Physical Electronics*, 230-232.
192. Brainard, W. A., and Wheeler, D. R. (1978). An XPS study of the adherence of refractory carbide silicide and boride rf-sputtered wear-resistant coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 15(6), 1800-1805.
193. Fleisch, T. H., and Mains, G. J. (1982). An XPS study of the UV reduction and photochromism of MoO₃ and WO₃. *The Journal of Chemical Physics*, 76(2), 780-786.
194. Seifert, G., Finster, J., and Müller, H. (1980). SW X α calculations and x-ray photoelectron spectra of molybdenum (II) chloride cluster compounds. *Chemical Physics Letters*, 75(2), 373-377.
195. Anwar, M., Hogarth, C. A., and Bulpett, R. (1989). Effect of substrate temperature and film thickness on the surface structure of some thin amorphous films of MoO₃ studied by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA). *Journal of materials science*, 24(9), 3087-3090.
196. Al-Shihry, S. S., and Halawy, S. A. (1996). Unsupported MoO₃-Fe₂O₃ catalysts: characterization and activity during 2-propanol decomposition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 113(3), 479-487.
197. Allen, G. C., and Tucker, P. M. (1976). Multiplet splitting of X-ray photoelectron lines of chromium complexes. The effect of covalency on the 2p core level spin-orbit separation. *Inorganica Chimica Acta*, 16, 41-45.

198. Dolle, P., Alnot, M., Ehrhardt, J. J., and Cassuto, A. (1979). Etude par spectroscopie de photoelectrons et d'electrons auger des etapes initiales de l'oxydation du chrome polycristallin. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 17(5), 299-321.
199. Zhang, S., Wang, Z., Guo, P., Ke, P., Odén, M., and Wang, A. (2017). Temperature induced superhard CrB₂ coatings with preferred (001) orientation deposited by DC magnetron sputtering technique. *Surface and Coatings Technology*, 322, 134-140.
200. Petkov, K., Krastev, V., and Marinova, T. (1992). XPS analysis of thin chromium films. *Surface and interface analysis*, 18(7), 487-490.
201. Halada, G. P., and Clayton, C. R. (1991). Photoreduction of hexavalent chromium during X-ray photoelectron spectroscopy analysis of electrochemical and thermal films. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(10), 2921.
202. Watson, I. M., Connor, J. A., and Whyman, R. (1991). Non-crystalline chromium, molybdenum and tungsten phosphate films prepared by metal organic chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 201(2), 337-349.
203. Paparazzo, E. (1988). XPS analysis of oxides. *Surface and Interface Analysis*, 12(2), 115-118.
204. Jeon, S. H., Lim, D. S., Choi, J., Song, K. M., Lee, J. H., and Hur, D. H. (2021). Effects of Zinc Addition on the Corrosion Behavior of Pre-Filmed Alloy 690 in Borated and Lithiated Water at 330° C. *Materials*, 14(15), 4105.
205. Allen, G. C., Curtis, M. T., Hooper, A. J., and Tucker, P. M. (1973). X-ray photoelectron spectroscopy of chromium–oxygen systems. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (16), 1675-1683.
206. Bagus, P. S., Ilton, E. S., and Nelin, C. J. (2013). The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties. *Surface Science Reports*, 68(2), 273-304.
207. Sirotti, F., De Santis, M., and Rossi, G. (1993). Synchrotron-radiation photoemission and x-ray absorption of Fe silicides. *Physical Review B*, 48(11), 8299.
208. Jeske, M., Jung, K. G., Schultze, J. W., Thönissen, M., and Münder, H. (1994). XPS investigations of electrochemically modified porous silicon layers. *Surface and Interface Analysis*, 22(1-12), 363-366.
209. Chao, S. S., Takagi, Y., Lucovsky, G., Pai, P., Custer, R. C., Tyler, J. E., and Keem, J. E. (1986). Chemical states study of Si in SiO_x films grown by PECVD. *Applied Surface Science*, 26(4), 575-583.

210. Aarnink, W. A. M., Weishaupt, A., and Van Silfhout, A. (1990). Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) and a modified Levenberg-Marquardt fit procedure: a new combination for modeling thin layers. *Applied Surface Science*, 45(1), 37-48.
211. Parrill, T. M., and Chung, Y. W. (1991). Surface analysis of cubic silicon carbide (001). *Surface Science*, 243(1-3), 96-112.
212. Tabata, A., Fujii, S., Suzuoki, Y., Mizutani, T., and Ieda, M. (1990). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of hydrogenated amorphous silicon carbide (a-Si_xC_{1-x}:H) prepared by the plasma CVD method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 23(3), 316.
213. Chen, L., Goto, T., Hirai, T., and Amano, T. (1990). State of boron in chemical vapour-deposited SiC-B composite powders. *Journal of Materials Science Letters*, 9(9), 997-999.
214. Dang, T. A., and Chau, C. N. (1996). Electron spectroscopy for chemical analysis of cool white phosphors coated with SiO₂ thin film. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(1), 302.
215. Finster, J., Klinkenberg, E. D., Heeg, J., and Braun, W. (1990). ESCA and SEXAFS investigations of insulating materials for ULSI microelectronics. *Vacuum*, 41(7-9), 1586-1589.
216. Haber, J., Stoch, J., and Ungier, L. (1976). X-ray photoelectron spectra of oxygen in oxides of Co, Ni, Fe and Zn. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 9(5), 459-467.
217. Tan, B. J., Klabunde, K. J., and Sherwood, P. M. (1990). X-ray photoelectron spectroscopy studies of solvated metal atom dispersed catalysts. Monometallic iron and bimetallic iron-cobalt particles on alumina. *Chemistry of Materials*, 2(2), 186-191.
218. Dubé, C. E., Workie, B., Kounaves, S. P., Robbat Jr, A., Aksub, M. L., and Davies, G. (1995). Electrodeposition of Metal Alloy and Mixed Oxide Films Using a Single-Precursor Tetranuclear Copper-Nickel Complex. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(10), 3357.
219. Kuznetsov, M. V., Volkov, V. L., Zhakharova, G. S., and Gubanov, V. A. (1994). XPS study of catalytic compounds H₂V₁₂- xMe_xO₃1- δ nH₂O (Me: Mo, Cr). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 68, 579-588.
220. Paparazzo, E., and Moretto, L. J. (1987). Electron Spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 43, 97-112.

221. Marcus, P., and Grimal, J. M. (1992). The anodic dissolution and passivation of NiCrFe alloys studied by ESCA. *Corrosion Science*, 33(5), 805-814.
222. Dickinson, T., Povey, A. F., and Sherwood, P. M. (1976). X-ray photoelectron spectroscopic study of the film formed on a gold electrode during the electrochemical reduction of chromium (VI). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 72, 686-705.
223. Battistoni, C., Dormann, J. L., Fiorani, D., Paparazzo, E., and Viticoli, S. (1981). An XPS and Mössbauer study of the electronic properties of $\text{ZnCr}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4$ spinel solid solutions. *Solid State Communications*, 39(4), 581-585.
224. Zingg, D. S., Makovsky, L. E., Tischer, R. E., Brown, F. R., and Hercules, D. M. (1980). A surface spectroscopic study of molybdenum-alumina catalysts using x-ray photoelectron, ion-scattering, and Raman spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(22), 2898-2906.
225. Sarma, D. D., and Rao, C. N. R. J. (1980). Electron Spectrosc. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 20, 25.
226. Kim, K. S., Baitinger, W. E., Amy, J. W., and Winograd, N. (1974). ESCA studies of metal-oxygen surfaces using argon and oxygen ion-bombardment. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 5(1), 351-367.
227. Savio, L., Gerbi, A., Vattuone, L., Pushpa, R., Bonini, N., de Gironcoli, S., and Rocca, M. (2007). Subsurface oxygen stabilization by a third species: Carbonates on Ag (210). *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(29), 10923-10930.
228. Prasad, N. K., and Kumar, V. (2015). Microstructure and magnetic properties of equiatomic FeNiCo alloy synthesized by mechanical alloying. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(12), 10109-10118.
229. O'handley, R. C. (1999). *Modern magnetic materials: principles and applications*. New York, 768.
230. Wang, S. X., and Taratorin, A. M. (1999). *Magnetic Information Storage Technology: A Volume in the Electromagnetism Series*. Elsevier.
231. Gubin, S. P., Koksharov, Y. A., Khomutov, G. B., and Yurkov, G. Y. (2005). Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*, 74(6), 489.

232. Nowroozi, M. A., and Shokrollahi, H. (2013). The effects of milling time and heat treatment on the micro-structural and magnetic behavior of $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{28}\text{Zr}_8\text{Ta}_2\text{B}_{10}\text{C}_{10}$ synthesized by mechanical alloying. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 335, 53-58.
233. Taghvaei, A. H., Stoica, M., Khoshkhoo, M. S., Thomas, J., Vaughan, G., Janghorban, K., and Eckert, J. (2012). Microstructure and magnetic properties of amorphous/nanocrystalline $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_8\text{B}_{30}$ alloy produced by mechanical alloying. *Materials Chemistry and Physics*, 134(2-3), 1214-1224.
234. Meiklejohn, W. H. (1962). Exchange anisotropy-A review. *Journal of Applied Physics*, 33(3), 1328-1335.



GAZİ GELECEKTİR...