

Nanokristal Co₇₀Si₁₅B₁₅ Toz Alaşımların Yapısal, Termal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

Bariş AVAR

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 67100, Zonguldak
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-5448>)

(Alınış / Received: 24.07.2018, Kabul / Accepted: 10.12.2018, Online Yayınlanma / Published Online: 19.04.2019)

Anahtar Kelimeler

Mekanik alaşımlama,
Co-Si-B alaşımı,
Yapısal analiz,
Termal kararlılık,
Manyetik özellikler

Özet: Bu çalışmada nanokristal Co₇₀Si₁₅B₁₅ (at.%) toz alaşımları, mekanik alaşımlama (MA) tekniği ile farklı öğütme sürelerinde üretilmiştir. Öğütme süresince alaşımların yapısal değişimleri, parçacık morfolojisi, termal kararlılıkları ve manyetik özellikleri incelenmiştir. X-ışını difraksiyonu (XRD) sonuçları, elementel tozların birbirleri ile olan reaksiyonu sonucu nanokristal Co(Si,B) katı çözeltili fazını oluşturduğunu göstermiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizlerinden morfolojinin alaşımlama boyunca değiştiği ve parçacık boyutunun öğütmenin ilk safhalarında arttığı, daha sonra küçüldüğü anlaşılmıştır. Alaşımların yapısal durumuna bağlı olarak görülen ekzotermik reaksiyonun aktivasyon enerjisi 128 ± 3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Manyetik sonuçlar, artan öğütme süresiyle hem doyum manyetizasyonunun (M_s) hem de koersivitenin (H_c) azaldığını göstermiştir.

Investigation of Structural, Thermal and Magnetic Properties of Nanocrystalline Co₇₀Si₁₅B₁₅ Powder Alloys

Keywords

Mechanical alloying,
Co-Si-B alloy,
Structural analysis,
Thermal stability,
Magnetic properties

Abstract: In this research, nanocrystalline Co₇₀Si₁₅B₁₅ (at.%) powder alloys were prepared by mechanical alloying (MA) technique at various milling times. Their structural changes, particles morphology, thermal stability and magnetic properties through the milling process were investigated. The X-ray diffraction (XRD) results showed that reaction of the elemental powders mixture resulted in the formation of the nanocrystalline Co(Si,B) solid solution phase. According to the scanning electron microscopy (SEM) analysis, particle morphology was changed during alloying and the particle size increased initially, then decreased. Depending on the structural state of the alloys, the apparent activation energy of the exothermic reaction was calculated as 128 ± 3 kJ/mol. Magnetic results indicated that both saturation magnetization (M_s) and coercivity (H_c) were decreased with increasing milling time.

1. Giriş

Gelişmiş özelliklere ve daha iyi performansla sahip yeni malzemelerin araştırılması, malzeme bilimcilerin ilgilendiği başlıca konulardan biridir. Çeşitli malzeme türleri arasında nanomalzemelerin gelişimi, heyecan verici ve hızlı büyüyen bir alan olmuştur. Mekaniksel özelliklerinin yüksek olması, korozyona karşı dirençlerinin iyi olması, iyi manyetik ve elektriksel özellik göstermesi bu malzemelere olan talebin artmasına neden olmuştur [1-3]. Nanokristal malzemelerin üretilmesinde genel olarak iki temel yaklaşım (yukarıdan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya)

kullanılmaktadır. Bunlardan, yukarıdan-aşağıya yaklaşımında çeşitli türlerdeki bilyalı değirmenler kullanılarak mekanik aşındırma yoluyla milimetre veya mikron büyüklüğündeki parçacıkların nanometre boyutuna indirgenmesi sağlanır. Mekanik alaşımlama/öğütme tekniği olarak da bilinen bu işlem sırasında, bilyeler arasında kalan toz parçacıkları soğuk kaynaklanma işlemine ve şiddetli plastik deformasyona maruz bırakılır. Bu sayede malzemelerin uzun-mesafeli kristal düzenleri, yarı-kararlı nanokristal ve amorf fazlara bozunabilmektedir [4,5]. Kolay ve nispeten ucuz olan bu teknik ile alaşımların oluşum süreci kolayca kontrol

edilebildiği için istenilen mikroyapıya ve/veya faz yapısına sahip malzeme üretmek mümkün olmaktadır. Üretilen malzemenin istenilen yapı ve özellikte olabilmesi için öğütücü tipi, öğütme haznesi, hızı, süresi, atmosferi ve bilye-toz oranı gibi parametrelerin iyi seçilmesi ve kontrol altında tutulması gerekmektedir. Endüstriyel ölçeklerde kullanılabilir bir yöntem olan bu teknik kullanılarak üretilen nanokristal alaşımlar jeneratörler, motorlar, güç dönüştürücüleri ve sensörleri gibi çeşitli manyetik aletlerde kullanılmaktadır [6].

Çeşitli manyetik malzemeler arasında Co-esaslı amorf/nanokristal yapıları alaşımlar, normal polikristal yapıdaki alaşımlara kıyasla düşük koersivite, yüksek doyum manyetizasyonu ve düşük histerizis kaybı gibi üstün yumuşak manyetik özellikler göstermektedir [1,7,8]. Literatürde, mekanik alaşımlama/öğütme tekniği kullanılarak Co-Si-B-esaslı alaşım sistemleri amorf/nanokristal yapıda elde edilmiştir. Konuyla ilgili ilk çalışmalardan biri olan Co_(78-x)Fe_xSi₉B₁₃ (x = 0, 8, 16, 30, 50, 70, 78) toz karışımlarına 100 saate kadar MA işlemi uygulanmış ve tüm alaşımlar, nanokristal katı çözelti fazında oluşmuştur [9]. Pekala vd. [10], öğütme işleminin hızlı katılaştırma ile üretilen Co₇₈Si₁₁B₁₁ şerit alaşımlarının ve elementel toz karışımlarının manyetik momentleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Amorf yapıdaki ve kristallenme işlemi sonucunda elde edilen şerit alaşımların öğütülmesinin manyetik momentte artışa yol açtığını, bununla birlikte elementel tozların öğütülmesinin ise azalmaya neden olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde Bednarcik vd. [11], çalışmalarında amorf yapıdaki Co_{70.3}Fe_{4.7}Si₁₀B₁₅ şerit alaşımını, 800 saatlik öğütme sonucunda fcc-Co fazına kristallendirerek kısmi amorf yapıda (amorf + nanokristal) elde etmişlerdir. Bu çalışmada ortalama tane büyüklüğünün yaklaşık 10 nm olduğu tahmin edilmiştir. Li ve Ramanujan [12], Co₆₅Si₁₅B₁₄Fe₄Ni₂ alaşımının 5 saatlik mekanik alaşımlama (MA) işlemi sonucunda amorf fazın oluştuğunu tespit etmişlerdir. Bununla birlikte, Muhgalin vd. [13], Co_{65.5}Si₁₈B₁₀Cr_{6.5} ve Co_{65.5}Si₁₈B₁₀Fe_{6.5} alaşımlarını sırasıyla, 30 ve 14 saatlik öğütme işlemi sonunda amorf yapıda elde etmişlerdir. Corrias vd. [14] ise, Co-B ikili alaşım sisteminde, artan bor miktarıyla birlikte amorflaşmanın daha hızlı olduğunu açıklamışlardır. Neamtu vd. [15] yaptıkları çalışmada, Co-Fe-Ni-(Zr,Ti)-Si-B alaşımlarını 40 saatlik öğütme sonrasında amorf yapıda elde ettiklerini bildirmişlerdir. Elde edilen toz alaşımların maksimum kristallenme sıcaklığı 807 K olup, doyum manyetizasyonu değerleri 55 ile 60 Am²/kg arasındadır. Bir diğer çalışmada, Co₅₇Fe₁₃Nb₈Ta₄B₁₈ alaşımının 160 saatlik MA işlemine tabi tutulması sonucu nanokristal yapıya sahip katı çözelti fazının oluştuğu bildirilmiştir. Bu alaşımın 120 saat öğütme sonrasında kristalit boyutu yaklaşık 7.8 nm olarak bulunmuştur [16]. Yapılan çalışmalardan anlaşılacağı üzere, deney

öncesi hazırlık koşulları ve öğütme parametreleri MA işlemine tabi tutulan tozların mikroyapısını ve özelliklerini etkilemektedir. Bu çalışmada ise literatürden farklı olarak, Co₇₀Si₁₅B₁₅ (at.%) kompozisyonuna sahip elementel tozların MA işlemi süresince olan yapısal, termal ve manyetik özelliklerindeki değişimlerin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için farklı öğütme süreleri sonrasında elde edilen toz alaşımlar X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), diferansiyel termal analiz (DTA) ve titreşimli örnek manyetometresiyle (VSM) ile incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Co₇₀Si₁₅B₁₅ (at.%) kompozisyonuna sahip alaşımları elde etmek için Co (abcr, %99.5 saflıkta, D_{ort} ~ 15 µm), Si (abcr, %99 saflıkta, D_{ort} ~ 30 µm) ve B (alfa-aesar, %99 saflıkta, D_{ort} ~ 45 µm) başlangıç toz malzemeleri kullanıldı. MA işlemi, yüksek enerjili bilyeli öğütme cihazında (Retsch PM100 CM), 400 devir/dak hızında farklı öğütme sürelerinde (3-, 12-, 24-, 36-, 48- ve 72 saat) gerçekleştirildi. Başlangıç toz malzemelerinin açık havada oksitlenmesini önlemek amacıyla tartım işlemi yüksek saflıkta argon atmosferi (%99,99) altında kapalı bir eldivenli kutu içerisinde yapıldı. Öğütücü hazne ve bilyeleri, sertleştirilmiş paslanmaz çelikten yapılmış olup bilye çapı ve bilye-toz oranı sırasıyla 10 mm ve 10:1'dir. MA işlemi sırasında aşırı ısınmanın önlenmesi için cihaz 30 dak çalışıp, 15 dak duracak şekilde programlandı. Bununla birlikte, alaşımlama esnasında metal tozların hazneye ve bilyelere yapışmasını önlemek amacıyla işlem kontrol elemanı olarak %1 oranında toluen kullanıldı. Belirli öğütme süreleri sonrasındaki numunelerin yapısal değişimleri ve faz analizleri Panalytical Empyrean XRD cihazında ve CuKα radyasyonu (λ = 0.154056 nm), 2θ = 20°-80°, 0.013° adım aralığı, her adımda 48.2 s bekleme süresi koşulları altında gerçekleştirildi. Alaşımların kristalit boyutu ve örgü gerinimleri sırasıyla Scherrer metodu ve Tangent formülü ile hesaplandı [5]. Numunelerin öğütme süresince olan morfolojik değişimi, ikincil elektron modunda 12.3 kV'da çalıştırılan bir FEI-Quanta FEG 450 SEM cihazında incelendi. Toz parçacıkların ortalama büyüklüğü ImageJ yazılımı ile istatistiksel olarak her bir SEM görüntüsündeki 100 parçacık üzerinden hesaplandı. Numunelerin termal analizleri, SII Exstar 6300 TG/DTA cihazında 100-1000 °C arasında 20 °C/dak'lık ısıtma hızında ve 40 ml/dak'lık N₂ gazı akışı altında yapıldı. Numune kabı olarak yüksek sıcaklığa dayanan seramik kaplar kullanıldı. Alaşımların manyetik alana bağlı manyetizasyon ölçümleri, 27 °C'de ±20 kOe manyetik alan altında fiziksel özellikler ölçüm sistemi'nin (PPMS Quantum Design) titreşimli örnek manyetometresi (VSM) modu kullanılarak gerçekleştirildi.

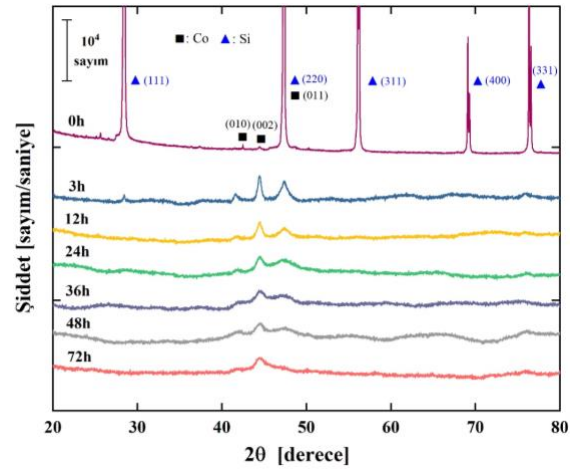
3. Bulgular

3.1. XRD analizi

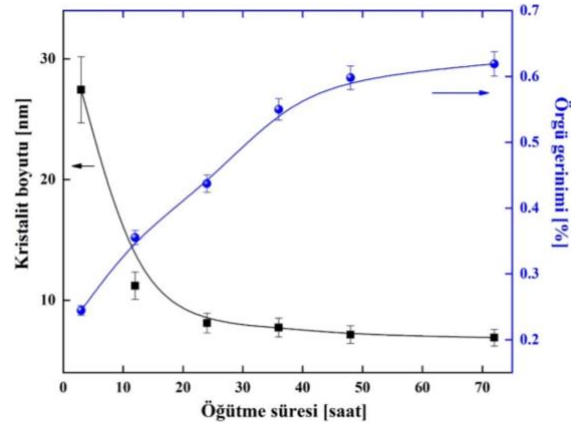
$\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ alaşımını oluşturan başlangıç tozları 72 saate kadar MA işlemine tabi tutuldu. Bu süre içerisinde meydana gelen yapısal değişiklikleri takip edebilmek için öğütme işleminin öncesinde ve sonrasında alınan toz numuneler XRD ile analiz edildi. Şekil 1'de görüldüğü üzere alaşımlama işlemine tabi tutulmayan tozların (0 h) XRD sonucunda Co ve Si elementlerine ait karakteristik kırınım pikleri görülürken, B elementinin düşük atomik saçılma faktörüne ve amorf yapısına sahip olmasından dolayı, B'ye ait pikler tespit edilememiştir. 3 saatlik alaşımlama işlemi sonunda bu elementel piklerin şiddetlerinin hızlı bir şekilde azalması ve bazılarının ise kaybolduğu görülmektedir. Öğütme süresinin artmasıyla beraber görülen bu değişiklik, hem tane boyutundaki küçülmeyi hem de örgü gerinimindeki artışı ifade etmektedir [16]. Bununla birlikte, Si elementine ait piklerin 12 saatlik öğütme sonrası yok olması Si'nin tamamen Co içerisinde çözüldüğünü belirtmektedir. Prasad vd. [3], Fe-Si-B alaşımında Si'nin yapı içerisinde ancak 30 saatlik öğütme sonrası tamamen kaybolduğunu bildirmişlerdir. Dolayısıyla, $2\theta = 40^\circ - 50^\circ$ aralığında görülen pikler, elementel tozların birbirleri ile olan reaksiyonu sonucu $\text{Co}(\text{Si},\text{B})$ katı çözelti fazını oluşturduğunu belirtmektedir [15]. 12 ile 72 saatlik öğütme işlemi süresince, $2\theta \approx 41.6^\circ$ ve 47.4° 'deki yansıma açılarında görülen piklerin şiddetlerinin azaldığı $2\theta \approx 44.45^\circ$ 'de görülen pikin ise öğütme işlemi sonuna kadar yapıda kaldığı görülmektedir. Bu durum alaşımlama reaksiyonunun tamamlanarak Co-esaslı bir katı çözelti fazının oluştuğunu belirtmektedir. Ayrıca, Hume-Rothery kurallarına göre özellikle Co ve Si'nin çok benzer elektronegatiflik değerlerine (sırasıyla 1.88 ve 1.90) sahip olması, bunların intermetalik bileşikler oluşturmalarını önler [17,18]. Benzer sonuçlar, MA ile üretilen $\text{Co}_{78}\text{Si}_{9}\text{B}_{13}$ alaşımı için rapor edilmiştir [9]. Bununla birlikte, B elementinin alaşımlama esnasında amorflaşmayı arttırdığı bilinmektedir. Ancak, $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ alaşımının MA işlemi sonucunda amorf yapı elde edilememiştir. Bu durum, muhtemelen deneysel şartlardan/ öğütme parametrelerinden ve alaşımlama süresince oluşan safsızlıklardan kaynaklanmaktadır.

Şekil 2'de $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ alaşımının MA işlemi süresince kristalit boyutlarındaki ve örgü gerinimindeki değişimler görülmektedir. Alaşımların XRD grafiklerindeki diğer pikler açıkça görülemediğinden, $2\theta \approx 44.45^\circ$ deki $\text{Co}(\text{Si},\text{B})$ katı çözelti fazına ait pik esas alınmıştır [3]. Öğütmenin ilk saatlerinde başlangıç elementel tozlarının mikrometre mertebesindeki kristalit boyutu ~ 28 nm'ye düşmektedir. Artan öğütme süresiyle, boyut daha da azalmakta ve 72 saatlik öğütme işleminden sonra ~ 8 nm olmaktadır. Bu durum Si, B gibi arayer yarı metal atomlarının dislokasyonlara ve tane sınırlarına

yığılmasıyla ilgilidir, bu da yüksek bir dislokasyon yoğunluğunun oluşmasına ve tane sınırlarının stabilize olmasına neden olur. Böylelikle tane büyümesi olayı engellenerek alaşımlama süresince devam eden tane küçülmesi meydana gelmektedir [19]. Ayrıca, tane sınırı oranının artması ve devam eden öğütme süresince öğütücü bilyelerin darbe etkisinden kaynaklanan plastik deformasyonuna bağlı olarak oluşan dislokasyon yoğunluğu, örgü gerinimi değerlerini de arttırmaktadır [5,16]. Bu çalışmada, $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ alaşımının maksimum örgü gerinimi değeri yaklaşık % 0.62 olarak bulunmuştur. Benzer olarak, $\text{Co}_{78}\text{Si}_{11}\text{B}_{11}$ alaşımının 340 saatlik öğütme sonrası ortalama kristalit boyutu 6 nm ve örgü gerinimi yaklaşık % 0.8 olarak hesaplanmıştır [10].



Şekil 1. $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ alaşımının farklı öğütme sürelerinden sonraki XRD sonuçları



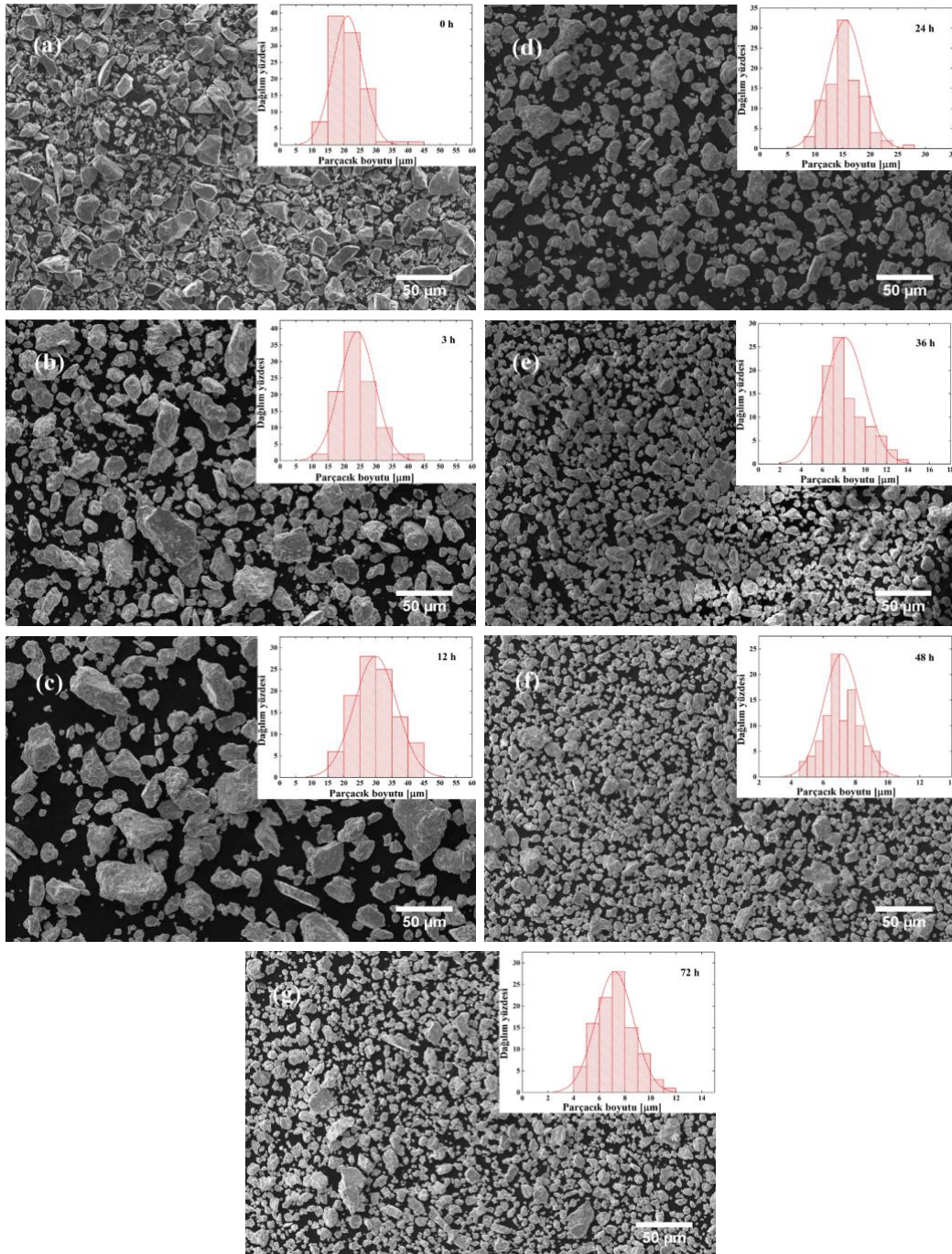
Şekil 2. Öğütme süresince kristalit boyut ve örgü gerinimindeki değişim

3.2. Morfoloji ve parçacık boyutu analizi

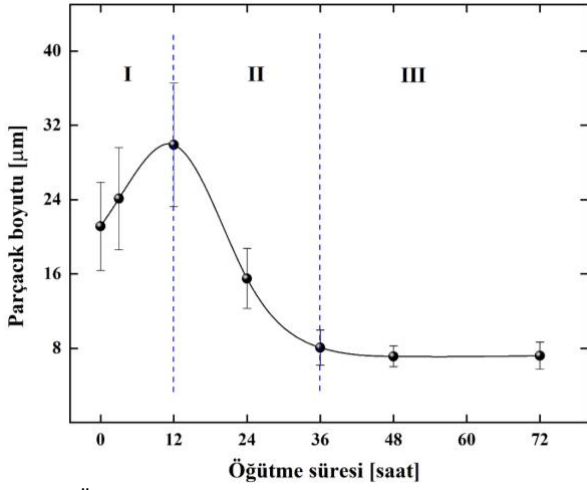
MA işlemi esnasında öğütücü hazne içerisine bilyelerin meydana getirdiği darbe enerjisi sonucu elementel toz parçacıklar levhalasır, birbiriyle kaynaklaşır, kırılır ve tekrar kaynaklaşır. Sünek ve kırılğan malzemelerin birlikte öğütülmesi aşamasında ise, kırılğan tozlar daha küçük boyutlu parçalara ayrılır ve sünek tozların içerisine hapsolür [5,12]. $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ alaşımının öğütülme işleminde Co elementi sünek malzeme olarak davranır ve öğütme

işleminin başlangıç aşamasında parçalanmış haldeki Si ve B elementel tozlarını soğurur. Şekil 3'deki SEM fotoğraflarından görüldüğü üzere, öğütme işleminin ilk safhasında (0-12 saat) alaşımı oluşturan elementel tozlar deformasyona uğrayarak birbiriyle olan reaksiyonu sonucu daha büyük tozlara aglomere olmuştur. Dolayısıyla alaşımın ortalama parçacık boyutu artmış, 12 saatlik öğütme sonunda yaklaşık $30\ \mu\text{m}$ olan maksimum bir değere ulaşmıştır (Şekil 4). MA işleminin ikinci safhasında, belirli bir büyüklüğe ulaşan parçacıklar, öğütücü bilyelerin devam eden darbe etkisi sonucu ortaya çıkan enerji nedeni ile parçalanmaya başlamıştır (12-36 saat). Bu durum kırılma, parçalanma olarak adlandırılır. Böylece sertleştirilmiş sünek tozların kırılmaya başlaması

aslında metal matris içindeki Si ve B yarı metallerinin homojenleşmesine yol açmıştır [12]. MA işleminin son safhasında toz parçacıklar, devam eden deformasyonla birlikte tekrar kırılarak bir süre sonra parçacıkların yapısı daha kararlı ve homojen hale dönüşmüştür. Fakat toz parçacıkların boyutu hemen hemen aynı kalmaya devam etmiştir (36-72 saat). MA işleminin sonunda ortalama parçacık boyutu yaklaşık $7\ \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. SEM görüntülerinden yararlanarak ölçülen parçacık boyutu değerleri (Şekil 4), Scherrer metodu kullanılarak XRD verilerinden hesaplanan kristalit boyutu değerlerinden (Şekil 2) daha yüksektir. Gözlemlenen bu büyük farklılıklar, parçacıkların birçok kristalit tarafından oluştuğu malzemelerde görülen yaygın bir etkidir [5].



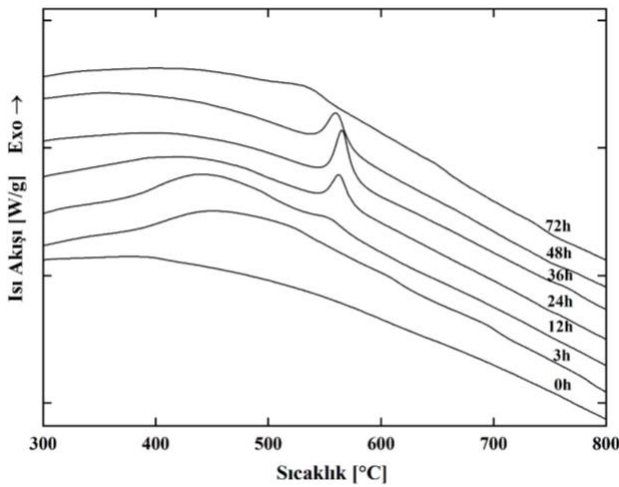
Şekil 3. $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ alaşımlarının farklı öğütme sürelerinden sonraki SEM görüntüleri ve parçacık boyutu dağılım grafikleri; (a) 0 saat, (b) 3 saat, (c) 12 saat, (d) 24 saat, (e) 36 saat, (f) 48 saat ve (g) 72 saat



Şekil 4. Öğütme süresince parçacık boyutundaki değişim

3.3. Termal analiz

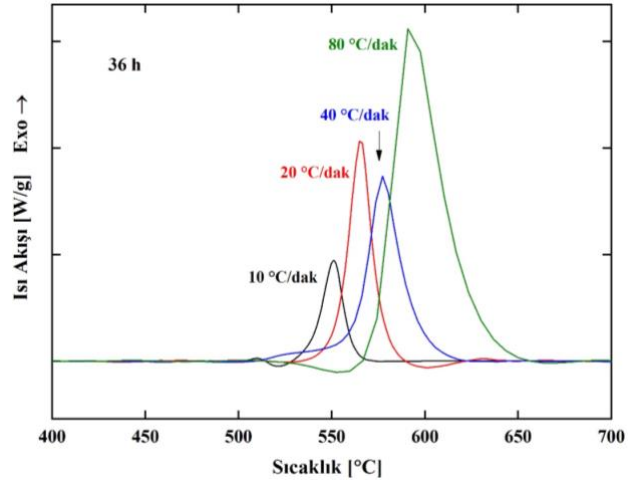
MA ile üretilen düzensiz ve nanoyapılı malzemeler yarıkararlıdır ve bu nedenle ısıtma işlemi sırasında kristallenme sergilerler [16]. Bu nedenle alaşımın termal kararlılığı, her bir öğütme süresinden sonraki yapısal duruma bağlıdır. Şekil 5'den görüleceği üzere, alaşımlama işlemine tabi tutulmayan tozların DTA sonucunda herhangi bir endotermik ve ekzotermik pike rastlanmamıştır. 3 ve 12 saatlik öğütme sonrası elde edilen alaşımların DTA sonuçlarında, örgü gerinimlerinden kaynaklanan 400-500 °C arasında geniş bir ekzotermik tepe görülmektedir. 24, 36 ve 48 saatlik öğütme sonrasındaki alaşımlarda ise, 565 °C'de belirgin bir ekzotermik pik gözlenmiştir. XRD sonuçları ile DTA sonuçlarının karşılaştırılması sonucu, bu ekzotermik pikin yapı içerisinde oluşan yarıkararlı nanokristal fazın kristallenmesini temsil ettiği anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, 72 saatlik öğütmeye ait DTA sonucunda belirgin bir ekzotermik pikin oluşmaması, öğütmenin son safhasında alaşımın daha kararlı ve homojen hale dönüşmesindedir. Bu durum, XRD ve SEM sonuçları ile tutarlıdır.

Şekil 5. Co₇₀Si₁₅B₁₅ alaşımlarının farklı öğütme sürelerinden sonraki DTA grafikleri

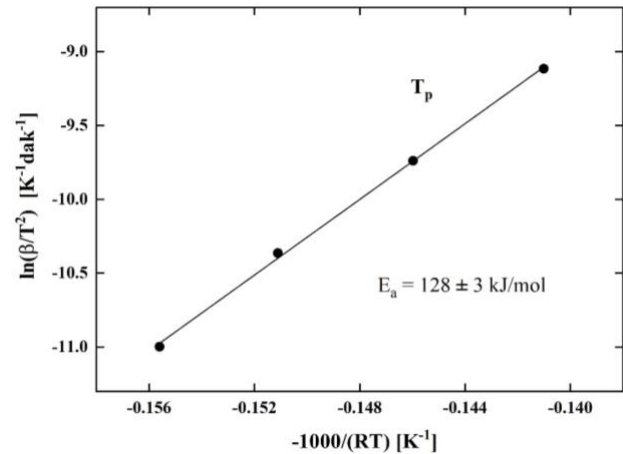
Yarıkararlı nanokristal Co₇₀Si₁₅B₁₅ alaşımlarının termal kararlılığı hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için, 36 saat öğütme sonrasındaki alaşımın aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Yani, alaşımın yarıkararlı halden kararlı hale dönüşebilmesi için aşılması gereken enerji bariyeri değeri belirlenmiştir. Şekil 6'da alaşımın 10-80 °C/dak ısıtma hızlarındaki DTA grafikleri görülmektedir. Isıtma hızının artması ile ekzotermik reaksiyonun pik sıcaklığı (T_p) artmıştır. Isıtma hızının artması ile pik sıcaklıklarındaki bu artış yarıkararlı alaşımlarda gözlenen karakteristik bir durumdur. Eşitlik 1'de verilen Kissinger denklemi kullanılarak, ekzotermik pik için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır [20].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -E_a/RT_p + \text{sabit} \quad (1)$$

Burada β ısıtma oranı, R gaz sabiti (8.314 J/mol K), T_p ise pik sıcaklığını tanımlayan ifadedir. Aktivasyon enerjisi, E_a olarak gösterilmiştir. Alaşımın aktivasyon enerjisi, Şekil 7'de görüldüğü gibi $\ln(\beta/T_p^2)$ ile $(-1/RT_p)$ doğrusunun eğiminden hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a) değeri, 128 ± 3 kJ/mol olarak bulunmuştur.

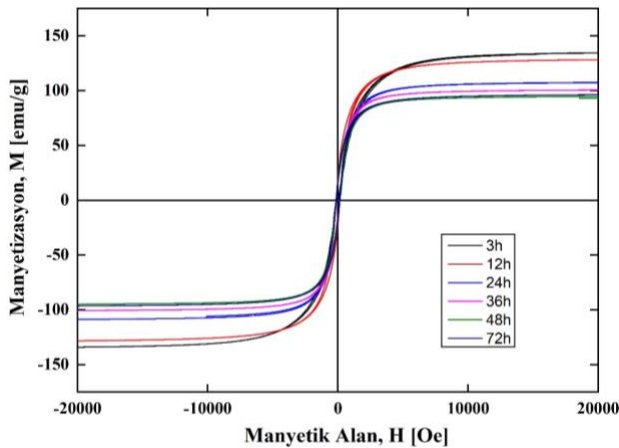


Şekil 6. 36 saatlik öğütme sonrası elde edilen alaşımların farklı ısıtma hızlarında elde edilen DTA grafikleri

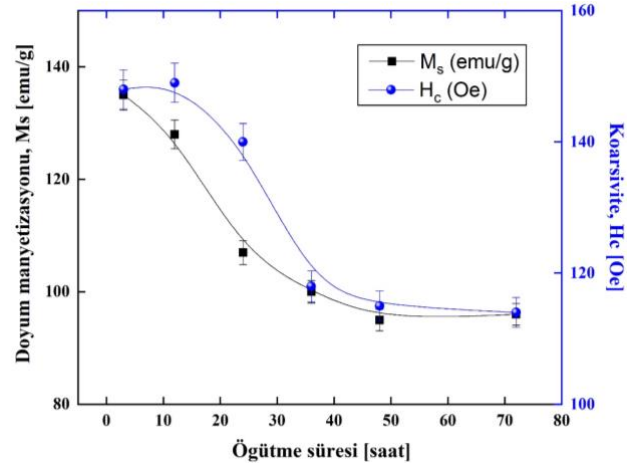
Şekil 7. Alaşımların pik sıcaklığı (T_p) için çizilen Kissinger doğrusu

3.4. Manyetik özellikler

Nanokristal yapılı ferromanyetik malzemelerin manyetik özellikleri, geleneksel malzemelere kıyasla oldukça farklıdır. Malzemenin mikroyapısı, morfolojisi, kimyasal bileşimi ve parçacık büyüklüğü kontrol edilerek manyetik özellikleri iyileştirilebilir [18]. Co₇₀Si₁₅B₁₅ toz alaşımların Şekil 8'deki histerisiz eğrilerinden (manyetizasyonun manyetik alana bağlı değişimi), beklenildiği gibi yumuşak ferromanyetik yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu sigmoidal histerezis eğrileri genellikle küçük manyetik domenli nanoyapılı malzemelerde gözlemlenmektedir [18]. Şekil 9'da bu eğrilerden elde edilen doyum manyetizasyonu (M_s) ve koersivite (H_c) değerlerinin öğütme süresine bağlı olarak değişimi görülmektedir. M_s değeri, ilk 36 saatlik öğütme süresince ~ 135 emu/g değerinden ~ 100 emu/g değerine düşmekte ve öğütme işlemi sonuna kadar ~ 95 emu/g değerinde kalmaktadır. M_s değerindeki bu azalma; (i) Alaşımın oluşumu sırasında manyetik olmayan Si ve B gibi yarı metaller, ferromanyetik Co atomlarına kimyasal olarak bağlanırlar. Bu da (Co) 3d-p (Si,B) hibritleşmesi sonucunda manyetik momentlerin azalmasına neden olur. (ii) Yüksek enerjili öğütme işleminin neden olduğu yapısal kusurlar ve iç gerilmeler, dolayısıyla yapıda oluşan düzensiz fazlar M_s 'deki azalmanın nedeni olabilir. (iii) Öğütme işleminde kullanılan işlem kontrol elemanı (toluen), alaşımların manyetik olmayan C atomlarıyla etkileşmesine yol açarak M_s değerinde azalmaya neden olmuş olabilir. Aynı zamanda H_c değeri, 36 saatlik öğütme sonunda ~ 118 Oe'ye düşmekte ve öğütme sonunda ~ 114 Oe olmaktadır. Öğütme süresince hem kristalit boyutundaki azalma hem de düzensiz faz oranının artışı, örgü gerinimi etkisine göre daha baskın hale gelerek H_c 'de azalmaya neden olmaktadır. Ayrıca alaşımlama esnasında öğütme havanında meydana gelen ısınma da parçacıklardaki iç gerilmeleri yok edeceğinden H_c değerlerindeki azalmanın nedeni olabilir [7,12,15,21,22].



Şekil 8. Co₇₀Si₁₅B₁₅ alaşımlarının farklı öğütme sürelerindeki histerisiz eğrileri



Şekil 9. Doyum manyetizasyonu (M_s) ve koersivitenin (H_c) öğütme süresince değişimi

4. Tartışma ve Sonuç

MA tekniği ile nanokristal yapıda üretilen Co₇₀Si₁₅B₁₅ toz alaşımları XRD, SEM, DTA ve VSM ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;

- Alaşımı oluşturan başlangıç elementel tozlarının öğütme işlemi sonucunda Co(Si,B) katı çözelti fazı elde edilmiştir. Öğütme süresi arttıkça, alaşımın kristalit boyutundaki azalmayla birlikte örgü gerinimi değeri artmıştır. 72 saat öğütme sonrası kristalit boyut ~ 8 nm ve örgü gerinimi $\sim \% 0.62$ olarak hesaplanmıştır.
- SEM sonuçlarından, öğütme işleminin ilk safhalarında elementel tozların deformasyona uğrayarak birbiriyle reaksiyona girdiği anlaşılmıştır. Bu sayede tozların birbirleriyle kaynaştığı ve aglomere olduğu görülmektedir. Artan öğütme süresiyle beraber bu yapı kırılıp, parçalanmaya başlamıştır. Bu sayede parçacık boyutları küçülüp homojen bir yapı meydana gelmiştir.
- 36 saatlik öğütme için, yarıkararlı fazın kristallenmesini temsil eden ekzotermik pikin aktivasyon enerjisi, Kissinger metodu ile 128 ± 3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- Tüm alaşımlar, yumuşak ferromanyetik davranış göstermekle beraber öğütme işlemi sonunda M_s ve H_c sırasıyla ~ 95 emu/g ve ~ 114 Oe değerlerine düşmektedir. Bunun nedeni olarak, öğütme süresince Co matris içindeki Si ve B atomlarının etkisi, azalan kristalit boyut ve alaşım içerisindeki düzensiz fazların artması olduğu düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi BAP 2015-73338635-01 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] McHenry, M. E., Willard, M. A., Laughlin, D. E. 1999. Amorphous and nanocrystalline materials

- for applications as soft magnets, *Progress in Materials Science*, 44(4), 291-433.
- [2] Suryanarayana, C., Ivanov, E., Boldyrev, V. V. 2001. The science and technology of mechanical alloying, *Materials Science and Engineering A*, 304, 151-158.
- [3] Prasad, N. K., Agrawal, K. M., Ranwa, J. R., Meena, S. S., Yusuf, S. M., Mukhopadhyay, N. K. 2017. The effect of Mn on the structural and magnetic behaviour of Fe-6Si-8B alloy produced by high energy ball Milling, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 70(6), 1431-1436.
- [4] Koch, C. C. 1993. The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: a review, *Nanostructured Materials*, 2(2), 109-129.
- [5] Suryanarayana, C. 2004. *Mechanical Alloying and Milling*. Marcel Dekker, New York, 466s.
- [6] Avar, B. 2012. Nanoyapılı metalik alaşımlar. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 205s, Kahramanmaraş.
- [7] Avar, B. 2016. Structural, thermal and magnetic characterization of nanocrystalline Co₆₅Ti₂₅W₅B₅ powders prepared by mechanical alloying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 432, 246-253.
- [8] Taghvaei, A. H., Khoshrodi, A. M. 2018. Characterization, thermodynamic analysis and magnetic investigation of new soft magnetic amorphous/nanocrystalline Co₅₀Fe₂₁Ti₁₉Ta₅B₅ powders produced by mechanical alloying, *Journal of Alloys Compounds*, 742, 887-896.
- [9] Matyja, H., Oleszak, D., Latuch, J. 1992. Ball milling of Co-Fe-Si-B alloys, *Materials Science Forum*, 88, 297-304.
- [10] Pekala, M., Jachimowicz, M., Fadeeva, V. I., Matyja, H. 2001. Phase transformations in Co-B-Si alloys induced by high-energy ball milling, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 287, 360-365.
- [11] Bednarcik, J., Kovac, J., Kollar, P., Roth, S., Sovak, P., Balcerski, J., Polanski, K., Svec, T. 2004. Crystallization of CoFeSiB metallic glass induced by long-time ball milling, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 337, 42-47.
- [12] Li, H. F., Ramanujan, R. V. 2004. Mechanical alloying of Co-Si-B based amorphous magnetic alloys. *International Conference on Materials Processing for Properties and Performance*, Singapur, 415-424.
- [13] Muhgalin, V. V., Dorofeev, G. A., Eremina, M. A., Lad'yanov, V. I., Sapegina, I. V. 2011. Nanocrystallization of the amorphous Co-B-Si alloys formed by melt spinning and mechanical alloying, *The Physics of Metals and Metallography*, 112(6), 596-602.
- [14] Corrias, A., Ennas, G., Marongiu, G., Musinu, A. N. N. A., Paschina, G. 1992. Structural evolution in mechanical alloying of Co and B powders, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 150(1-3), 487-490.
- [15] Neamtu, B. V., Chicinas, H. F., Marinca, T. F., Isnard, O., Chicinas, I. 2016. Preparation and characterisation of Co-Fe-Ni-M-Si-B (M = Zr, Ti) amorphous powders by wet mechanical alloying, *Journal of Alloys Compounds*, 673, 80-85.
- [16] Raanaei, H., Fakhraee, M. 2017. Synthesis and characterization of nanocrystalline Co-Fe-Nb-Ta-B alloy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 438, 144-151.
- [17] Kittel, C. 2004. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New York, 704s.
- [18] Loudjani, N., Bensebaa, N., Dekhil, L., Alleg, S., Sunol, J. J. 2011. Structural and magnetic properties of Co₅₀Ni₅₀ powder mixtures, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(23), 3063-3070.
- [19] Yekta, EB, Taghvaei, A. H., Sharafi, S. 2018. The effect of metalloid content on glass forming ability, thermal stability and magnetic properties of Fe-Ta-Si-C powders prepared by mechanical alloying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (baskıda).
- [20] Kissinger, H. E. 1956. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57, 217-221.
- [21] Bensebaa, Z., Bouzabata, B., Otmani, A., Djekoun, A., Kihal, A., Greneche, J. M. 2010. Characterization of nanocrystalline FeSiCr powders prepared by ball milling, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(15), 2099-2103.
- [22] Tarigan, K., Sebayang, D., Yu, S. C., Yang, D. S. 2018. Local structure and magnetic properties of Fe₅₀Cr₄₀Si₁₀ nanocrystalline alloys, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 343, 012008.