

**GÜÇ KAYNAKLARI ve OTOMOTİV ELEKTRONİĞİ
UYGULAMALARI İÇİN BOR TABANLI
KALIN KESİTLİ METALİK CAM / NANOKRİSTAL
MANYETİK MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Proje No: 105M354

Prof.Dr. M. Vedat AKDENİZ
Prof.Dr. Amdulla O. MEKHRABOV
Muratahan AYKOL

EYLÜL 2008
ANKARA

ÖNSÖZ

Bu projede, endüstriyel uygulamalarda şerit halinde kullanılan yumuşak manyetik Fe-B bazlı metalik camların, teorik ve deneysel çalışmaların birlikte yürütülmesi ile iri ve hacimli olarak üretilmesi, opsiyonlu olarak ısı işlem ile hacimli nanokristal forma dönüştürülmesi ve elde edilen malzemelerin manyetik özelliklerin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda ilk olarak Fe-B ikili sistemi atomistik düzenlenmeler bağlamında detaylı olarak araştırılmış, amorf yapının topolojik haritası çıkarılmış ve geliştirilen yeni analiz yöntemleri ve modeller ile sistemin cam oluşturma yeteneği ile topolojisi arasındaki köprü kurulmuştur. Hacimli cam üretimi için Fe-Y-B, Fe-Nb-B-Si ve Fe-Co-Nb-B-Si sistemleri incelenmiş, seri üretim için oldukça ümit verici konvansiyonel yöntemlerle Fe-Co-Nb-B-Si hacimli metalik camın 3 mm kalınlıkta üretilmesi başarılmıştır. Fe-Co-Nb-B-Si sistemine eklenen Cu elementinin, alaşımın cam oluşturma yeteneği ve nanokristalizasyonu üzerine etkileri hem teorik hem deneysel olarak incelenmiş, yeni Fe-Co-Nb-B-Si-Cu hacimli nanokristal alaşımları üretilmiş ve güç kaynağı/transformatör uygulamaları için çok iyi yumuşak manyetik özellikler elde edilmiştir.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 105M354 No.lu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

Bu çalışma, bilgisayar destekli simülasyon çalışmaları ile incelenen uzaysal atomik düzenlenmeleri ve yüksek cam oluşturma yeteneği (COY) sahibi iri hacimli metalik camlar üzerine yapılan deneyleri bir araya getirerek, Fe-B tabanlı metalik camlarda COY ve topoloji arasında bir bağlantı kurmayı, COY'ü artıran elemental eklentilerin atomik düzenlenmeler üzerine etkisini açığa çıkararak endüstriyel uygulamalar için yeni yumuşak manyetik hacimli metalik camlar (HMC) / hacimli nanokristal alaşımlar (HNKA) geliştirmeyi amaçlamaktadır. İlk olarak teorik bir altyapı oluşturmak için, metalik camlarda karşılaşılan nano-ölçekli faz ayrışması, $Fe_{80}B_{20}$ ve $Fe_{83}B_{17}$ amorf alaşımlarında, Monte Carlo ve Reverse Monte Carlo yöntemleri ile incelenmiştir. Geliştirilen yeni analiz yöntemleri ile bütün yapısal bulgular değerlendirilerek İki-Boyutlu İzdüşüm Modeli olarak adlandırılan, kısa ve orta mesafeli düzenlenmeleri (OMD) ve ilgili mesafe ilişkilerini öngören yeni bir model geliştirilmiştir. Model geometriksel bağlamda altın oran sabitine yaklaşan oranlar ihtiva etmektedir. Fe-Co-Nb-B-Si iri HMC ve Fe-Co-Nb-B-Si-Cu HMC/HNKA'ların seri üretim için uygun konvansiyonel yöntemlerle başarıyla üretilmiş, termal olarak analiz edilmiş ve manyetik özellikleri ölçülmüştür. COY'ü artıran ve nanokristalizasyonu tetikleyen alaşım elementlerinin yapısal birimlere olası etkileri mevcut model ve radyal düzenlenmelerle tartışılmıştır. Co atomları Fe atomları ile benzer davranırken, Nb ve Si atomları trigonal prizmatik birimleri deforme ederek, OMD'nin başlangıç bölgesinde lokal bir sıkıştırma etkisi göstermektedirler. Bu etkiden ötürü COY'da yaşanan artış, Φ olarak adlandırılan yeni bir parametre ile nitelendirilebilmektedir. Ayrıca Fe-Co-Nb-B-Si-Cu HMC sisteminde 873 K'de 300 sn. tavlama sonrası $Fe_{23}B_6$ yarı-kararlı fazı yerine α -Fe nanokristallerinin çökmesi sağlanmış, HNKA'lar üretilmiş ve bu olgu yapısal olarak incelenmiştir. Geliştirilen Fe-B bazlı HMC ve HNKA'ların çok iyi yumuşak manyetik özellikler sergilediği görülmüştür ve optimum alaşım kompozisyonu 3 mm kalınlık, 1.58 T doyum manyetizasyonu ve 0.148 Oe koersiflik sergileyen nanokristal $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{99.25}Cu_{0.75}$ olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metalik Camlar, Faz Ayrışması, Monte Carlo Benzetimi, Cam Oluşturma Yönelimi, Nanokristalizasyon, Yumuşak Manyetik Malzemeler

ABSTRACT

This study is pertinent to setting a connection between glass forming ability (GFA) and topology of Fe-B based metallic glasses, identifying atomic effect order of elements increasing GFA and developing soft magnetic bulk metallic glasses (BMG) / bulk nanocrystalline alloys (BNCA) for industrial applications by combining intimate investigations on spatial atomic arrangements conducted via solid computer simulations with experimentations on high GFA bulk metallic glasses. In order to construct a theoretical framework, the nano-scale phase separation encountered in metallic glasses is investigated for amorphous $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ and $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ alloys via Monte Carlo and Reverse Monte Carlo simulations. All topological aspects revealed by developed analysis tools are compiled into a new model called Two-Dimensional Projection Model for predicting contributions to short and medium range order (MRO) and corresponding spacing relations. The outcome geometrically involves proportions approximating golden ratio. Soft magnetic Fe-Co-Nb-B-Si BMG and Fe-Co-Nb-B-Si-Cu BMG/BNCAs are produced with a totally conventional route, thermally characterized and their magnetic properties are measured. Influences of alloying elements that increase GFA and promote nanocrystallization, on structural units and crystallization modes are identified by the developed model and radial distributions. While Co atoms substitute for Fe atoms, Nb and Si atoms deform trigonal prismatic units to provide local compactions at the outset of MRO. The GFA can be described by a new parameter quantifying the MRO compaction, cited as Φ . Moreover, after annealing Fe-Co-Nb-B-Si-Cu BMG alloy at 873 K for 300 s., the precipitation is altered from Fe_{23}B_6 meta-sTablo phase to α -Fe nanocrystals, BNCAs are produced and this phenomenon is investigated structurally. It has been shown that developed Fe-B based BMGs and BNCAs show very good soft magnetic properties and optimum alloy composition is determined as $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{99.25}\text{Cu}_{0.75}$ with 3 mm thickness, 1.58 T saturation induction and 0.148 Oe coercivity.

Keywords: Metallic Glasses, Phase Separation, Monte Carlo Simulations, Glass Forming Ability, Nanocrystallization, Soft Magnetic Materials

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. “Cam Geçişi” Olgusu	2
1.2. Cam Oluşumunun Termodinamik ve Kinetik Yönleri	3
1.3. Cam Oluşturma Yeteneği için Yarı-ampirik Kriterler	10
1.4. Metalik Camların Yapısal Modelleri	12
1.5. Simülasyon Çalışmaları.....	13
1.6. Hacimli Metalik Cam ve Nanokristal Yumuşak Magnetler	17
1.6.1. Günümüzdeki Hacimli Metalik Camlar ve Cam Oluşturma Yetenekleri.....	18
1.6.2. Yumuşak Manyetizma Ön Bilgisi.....	19
1.6.3. Hacimli Amorf Yumuşak Magnetler	20
1.6.4. Amorf Prekürsörlerden Hacimli Nanokristal Üretimi	22
1.7. Alaşım Tasarımı	25
2. GEREÇ VE YÖNTEM.....	26
2.1. Simülasyon Metodları.....	26
2.1.1. İzotermal-İzobarik Monte Carlo Simülasyon Metodu.....	26
2.1.2. Tersine Monte Carlo Metodu.....	27
2.1.3. Rasgele Sayı Üretimi	28
2.1.4. Yüzey Etkisi and Cut-off Çeperi	28
2.1.5. Komşu Listeleri.....	29
2.1.6. Simülasyon Prosedürleri	31
2.1.7. Psödopotansiyel Teoriden Etkileşim Alanı Hesabı	31
2.1.8. Tek Bileşenli Sistemlerde Algoritmanın Test Edilmesi	33

2.2.	Yapısal Korelasyon Araçları	36
2.2.1.	Radyal Dağılım Fonksiyonu	36
2.2.2.	Bağ Açısı Dağılım Fonksiyonu	37
2.2.3.	Bağ Açısı-Uzunluğu Üstünyüzeyi Analizi	37
2.2.4.	Voronoi Analizi	38
2.2.5.	Kısa Mesafeli Düzenlenme Parametreleri	38
2.2.6.	Küme-Boyutu Dağılımı Analizi.....	39
2.3.	Deneysel Yöntemler	40
2.3.1.	Alaşımın Hazırlanması	42
2.3.2.	Karakterizasyon Yöntemleri	46
2.4.	X-ışını Kırınımı ile RDF Hesaplanması.....	47
3.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	50
3.1.	Nano-ölçekte Faz Ayrışması	50
3.1.1.	Fe-B Sistemi İçin Etkileşim Alanlarının Karşılaştırılması	50
3.1.2.	Yapısal Detaylandırma	54
3.1.3.	Voronoi Analizi	59
3.1.4.	Bağ Açısı ve Bağ Açısı-Uzunluğu Üstün-Yüzeyi Analizleri.....	60
3.1.5.	Saf Fe - Küme Boyut Dağılımı Analizi	64
3.1.6.	Bağlantı Mekanizmaları.....	66
3.1.7.	İkozahedron-HMK Deformasyonları	66
3.1.8.	B-merkezli TP'lerin Düzenlenmeleri	68
3.1.9.	RDF'lerin Kümesel Ayrışmaları	73
3.1.10.	İki-boyutlu İzdüşüm Modeli	74
3.1.11.	Psödo Ötektik Karışım ve Nano-ölçekli Faz Ayrışması.....	77
3.1.12.	Amorf-Fe-B için Ön Kristalizasyon Çalışmaları.....	78
3.2.	Fe-B Tabanlı Hacimli Metalik Cam / Nanokristal Alaşımlar	81
3.2.1.	Fe-Y-B Sistemi	81
3.2.2.	Fe-Nb-B-Si Sistemi	85
3.2.3.	Termal Analizler	91
3.2.4.	HMC Prekürsörlerin Nanokristalizasyonu.....	106
3.2.5.	Manyetik Ölçümler	110
3.3.	Hacimli Metalik Cam Ve Nanokristal Oluşturma Yeteneğinin İncelenmesi	119
3.3.1.	Fe-B Bazlı HMC'lerin COY'ları	120

3.3.2.	Fe ₂₃ B ₆ -tipi Faz Çökmesinin HMC RDF'si Üzerine Etkisi.....	122
3.3.3.	Cu Eklentilerinin HMC RDF'leri Üzeirne Etkileri	123
3.3.4.	FeCo Nanokristallerinin Çökmesinin Radyal İncelemesi	124
3.3.5.	Φ Değerleri Üzerine İncelemeler	127
3.4.	Değerlendirmeler ve Öneriler	129
KAYNAKÇA		132
EKLER		
A.	FAZ DİYAGRAMLARI	144
B.	C++ KODLARI.....	145
C.	EDS ANALİZLERİ	158

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1 Kullanılan elemental bileşenlerin saflık dereceleri. Tüm elementler Alfa Aeaser firmasından temin edilmiştir.....	40
Tablo 3.1 Truncated-Morse tipi potansiyelin parametreleri (FUJIWARA, 1981).	51
Tablo 3.2 Fe-Fe, B-Fe (B etrafında Fe), ve Fe-B (Fe etrafında B) çiftlerinin koordinasyon sayıları, interatomik mesafeler ve düzenlenme parametreleri verilmiştir. Bütün veriler için, çiftlerin koordinasyon sayılarındaki ve interatomik mesafelerdeki standart sapmalar sırasıyla ± 0.03 ve ± 0.01 'dir	59
Tablo 3.3 $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{100-x}Cu_x$ hacimli metalik cam alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları ve hesaplanan COY parametreleri. DSC analiz hızı 40 K/dak.'dır ve birimsiz olan T_{rg} dışındaki tüm parametreler Kelvin'dir.	99
Tablo 3.4 As-quencehd (SD ile dökülmüş) $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{100-x}Cu_x$ HMC'lerin ve onların tavlama ile elde edilmiş hacimli nanokristal eşleniklerinin oda sıcaklığında ölçülen manyetik özellikleri.	116
Tablo 3.5 Çeşitli metalik camlar için bildirilen r_2/r_1 oranları (Φ değerleri) verilmiştir. Eğer II. Alaşım mevcutsa, ilgili sistemdeki daha yüksek COY'a sahip alaşımı göstermektedir ve alaşım kompozisyonları da bu şekilde sırasıyla I. ve II. alaşım için verilmiştir. Eğer Φ değeri verilen çalışmadan halihazırda yoksa, ilgili çalışmadaki RDF'lerden türetilmiştir.	128

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Hacimin sıvının soğutulması esnasında sıcaklık ile değişimi.	5
Şekil 1.2 Sıvı ve kristal faz arasındaki entropi farkının sıcaklık ile değişimi.	6
Şekil 1.3 Sıcaklık ile vizkozitenin değişimi; son faz kristal veya cam olabilmektedir. ..	7
Şekil 1.4 Smolanderin 650 °C'de bulunan sıvı Alüminyum için hesapladığı RDF (SMOLANDER, 1985).	16
Şekil 1.5 Ni-Ni ve Ni-B çiftlerinin indirgenmiş radyal dağılım fonksiyonları; kesiksiz çizgiler simülasyon sonuçlarını (LU, 2004) ve noktalar ilgili deneysel verileri göstermektedir.	16
Şekil 1.6 Kritik soğuma hızı, R_c , azami çubuk çapı ve T_{rg} arasındaki genel ilişki (INOUE, 2000).	19
Şekil 2.1 Periyodik sınır koşullarının minimum görüntü koşulunun 2-boyutlu şematik gösterimi. "a" atomundan çıkan kısa vektörün gösterdiği çember kesinti çeperini (cut off radius) uzun vektörün gösterdiği çember ise minimum görüntü konvansiyonunu göstermektedir.	30
Şekil 2.2 İki farklı MC soğuma hızıyla soğutulan örnek sıvının, sıcaklığın düşmesiyle gerçekleşen hacim daralma eğrileri verilmiştir.	34
Şekil 2.3 İki farklı soğuma hızı ardından 100 K'de elde edilen ilgili katı yapıların radyal dağılım fonksiyonları.	35
Şekil 2.4 Sol ve sağ resimler sırasıyla 0.1 ve 0.025 K/MC-s hızlarıyla soğutulmuş katı fazın 100 K'de dengenin sağlanması ardından çekilmiştir. Sol resim amorf yapıda olup, sağ resim YMK bir yapıyı göstermektedir.	35
Şekil 2.5 NOVALAB'da hazırlanan HMC'lerin üretim prosedürü.	41
Şekil 2.6 Her ergitme operasyonundan önce bakır tabla ve vakum haznesinin içi uygun kimyasallar ile temizlenmektedir. Üstteki resimde ayrı bir buton haznede bulunan Zirkonyum metali, oksijen afinitesi oldukça yüksek olduğundan, asıl alaşım	

hazırlanmadan önce eritilmekte ve atmosferde bulunan eseri oksijeni de kapmaktadır.....	44
Şekil 2.7 Üst resimde savurmalı dökümde kullanılan bakır kalıpların şematik çizimi verilmiştir. Alt resim ise NOVALAB'da üretilen alümina potalar şematik olarak göstermektedir.....	45
Şekil 2.8 Amorf Fe-Co-Nb-B-Si alaşımının X-ışını kırınımından elde edilen yapı faktörü.	49
Şekil 2.9 Fourier-dönüşümü uygulanmış $\sum_{uc} K_j 4\pi r^2 \rho_j(r)$ eğrisi. Buradan $g(r)$ fonksiyonu elde edilebilir.	49
Şekil 3.1 Fe-B system sistemi için hesaplanan ikili etkileşim potansiyelleri.	51
Şekil 3.2 Hausleitner ve Hafner (HAUSLEITNER, 1993) tarafından Fe-B sistemi için hesaplanan etkileşim potansiyelleri.	52
Şekil 3.3 Fujiwara ve diğ. (FUJIWARA, 1981) tarafından bildirilen Morse-tipi Fe-B potansiyelleri.....	52
Şekil 3.4 Denenen üç farklı potansiyel için Hacim – MC-adımı grafiği. Eğrilerin açık olarak görülebilmesi için, gelişigüzel kaydırılmışlardır.	53
Şekil 3.5 Denenen üç farklı potansiyel sonucu elde edilen Fe-Fe RDF'leri, Nold ve diğ.'nin (NOLD, 1981).deneysel Fe-Fe RDF'si ile karşılaştırılmıştır.....	53
Şekil 3.6 Amorf-Fe ₈₀ B ₂₀ alaşımının (a) Fe-B ve (b) Fe-Fe çiftleri için indirgenmiş RDF'leri; $G(r)$ fonksiyonları. “Neutron” olarak belirtilen kesintisiz çizgiler Nold ve diğ.'nin (NOLD, 1981) deneysel sonuçlarını, noktalı çizgiler MC simülasyon sonuçlarını ve büyük siyah noktalar RMC sonuçlarını göstermektedir. Verilen iç şekil RMC'de uyuşum için kullanılan ilgili yapı faktörlerinin uyuşmasını göstermektedir...	56
Şekil 3.7 (a) Fe ₈₀ B ₂₀ ve (b) Fe ₈₃ B ₁₇ alaşımlarında B-merkezli polihedronların Voronoi diyagramları. Tam barlar ve ince çizgili barlar sırasıyla MC ve RMC simülasyon sonuçlarından elde edilmiştir.	57

Şekil 3.8 (a) $Fe_{80}B_{20}$ ve (b) $Fe_{83}B_{17}$ alaşımlarında Fe-merkezli polihedronların Voronoi diyagramları. Tam barlar ve ince çizgili barlar sırasıyla MC ve RMC simülasyon sonuçlarından elde edilmiştir. 58

Şekil 3.9 $Fe_{80}B_{20}$ alaşımında Fe-Fe-Fe (kesikli çizgiler), Fe-B-Fe (noktalı çizgiler) ve B-B-B (kesiksiz çizgiler) üçlemeleri için BAD analiz sonuçları verilmiştir. Alt ekseninde, cp beşgen merkezsiz, i; ikozahedral, b; HMK ve p; pentagonal açıları göstermektedir. 62

Şekil 3.10 Fe atomları için BÜY, açı ve mesafenin bir fonksiyonu olarak çizilmiştir. İlk sırada, soldan sağa, bulk Fe NN (yakın komşu Fe atomları; genel), intra-cluster Fe NN (yakın komşu Fe atomları; küme içi) ve Fe NN CZ (yalon komşu Fe atomları, bağlantı bölgesi) BÜY fonksiyonları verilmiştir. İkinci sırada ilgili üst yüzeylerin normalize edilmiş halleri yer almaktadır. Yüzeyler ellilik veri aralıkları ve 0.01 örnekleme miktarı ile negatif exponansiyel fonksiyonu ile ymuşatılmıştır. 63

Şekil 3.11 (a) şeklinde N_c ; Fe kümesi sayısının, D, küme boyutu ile değişimi verilmiştir. $Fe_{83}B_{17}$ alaşımında $Fe_{80}B_{20}$ 'den iki kat fazla küme vardır. (b) şeklinde $Fe_{83}B_{17}$ 'deki demir kontürleri, derinlik arttıkça aydınlık artırıldığı bir etki ile verilmiştir. (c) şeklinde Fe-kontürden B-zengini kümenin içine doğru girişmiş bir Fe-kümesi şematik olarak verilmiştir. 65

Şekil 3.12 (a)'da $Fe_{83}B_{17}$ alaşımında 0.92 nm boyutunda bir Fe-kümesi (büyük atomlar) ile etrafındaki TP birimlerinin B atomları ile kurduğu tetrahedral bağlantılar gösterilmiştir. 5 boyutlu simetri ekseni bir daire ile işaretlenmiştir. Küme içindeki Fe atomlarının yansıttığı Voronoi indisleri de belirtilmiştir. (b)'de s ile işaretlenmiş Fe-kümesi/kontür'nün etrafındaki TP birimi ile kurduğu bağlantı şematik olarak gösterilmiştir. (c)'de simülasyon koordinatlarından direk olarak çıkartılmış bir Fe-kontür'nün kendisi yıldızsallaşmış uzantıları gösterilmiştir. Beş boyutlu simetri bir daire ile gösterilirken, yıldızsallaşma (stellation) yönleri düz çizgiler ile belirlenmiştir. (d)'de ise atom eksiltilmiş small triambic ikozahedron resmedilmiştir. 69

Şekil 3.13 İkozahedron başlangıçlı, eşzamanlı yürüyen ve tamamlanamamış Mackay ve Bain transformasyonlarının oluşturduğu yapılar gösterilmektedir. Ön bölge de p ve A olarak işaretlenen atomlar bir beşgen oluştururken, c atomu bu beşgenin tepesine gelen kapak atomunu göstermektedir. 70

Şekil 3.14 Bir $\langle 0,3,6,4 \rangle$ topağı içinde, birkaç KÇ'ye değin uzanan HMK-(111) düzlemi oluşumu gösterilmiştir. Koyu ve açık renkli küreler sırasıyla Fe ve B atomlarını göstermektedirler..... 70

Şekil 3.15 Sol resim simülasyon hücresinden anlık bir alıntıdır. Burada bütün simgeler küreler, B-merkezli prizmaları göstermekte, bunlardan birbirlerine bağlı olan büyük küreler 10'dan fazla koordinasyonu olan kürelerdir, orta boylu kürelerde KS değeri 9, küçük beyaz kürelerde ise KS değeri 8 ve altındadır. Orta resim boron prizmalarının gösterdikleri tetrahedral topaklaşmaları göstermektedir. Sağ resim ise İKO benzeri beşgensel düzenlenmelere sahip YK B-prizmalarını ve bağlantı mekanizmalarını göstermektedir (sadece Fe-Fe bağları çizilmiştir)..... 71

Şekil 3.16 (a) Fe-Fe ve (b) Fe-B RDF'lerinin kümesel ayrıştırılmaları. (a)'daki intra-cluster aynı B atomuna bağlı Fe atomlarını ve inter-cluster komşu B-prizmalarının YK olmayan iki Fe atomunu nitelemektedir. (b)'de inter-cluster Fe', B atomundan başlayan ve BB bölgesindeki YK Fe atomlarına uzanan vektörü işarete ederken, Fe" aynı vektörün YK olmayan Fe atomlarına uzanan versiyonunu göstermektedir. 2-boyutlu izdüşüm modelinin tahmin ettiği mesafeler RDF'lerin üzerlerine serpiştirilmiştir..... 72

Şekil 3.17 Üç kapak atomunun eklendiği ($\langle 0,3,6,0 \rangle$), şematik bir B-merkezli (koyu atomlar) TP biriminde kesikli çizgilerle gösterilen beşgen bir halka oluşturan yaklaşık eş-düzlemsel 5 Fe atomu ve kesikli çizgilerle gösterilen kare bir halka oluşturan yaklaşık eş düzlemsel 4 demir atomu (köşelerdeki atomlar) gösterilmiştir. Halka sayıları TP biriminin tipine göre değişiklik gösterebilir. P-P, P^P, P-S ve P^S modları gösterilmektedir. Bunlarda, köşelerdeki her küre Fe atomunu göstermektedir. "C" olarak işaretlenen halkalar, idealleştirilen düzlemlerin altındaki veya üstündeki Fe veya B atomlarını göstermektedir. 76

Şekil 3.18 Fe-B ikili faz diyagramının ötektik civarı bölgesinin şematik bir çizimi. Kesiksiz çizgiler, kesikli çizgiler, α' , e_{mix} ve "a" sırasıyla, denge soğumasını, denge dışı soğumayı, birincil α -Fe fazını, ötektik karışımını ve amorf fazını göstermektedir. Çapraz ve zikzak taralı bölgeler hızlı soğuma sonucu (metalik cam oluşumu ardından) oluşan, sırasıyla, psödo hipo-ötektik ve ötektik bölgelerini göstermektedir. 77

Şekil 3.19 Kristal HMK-Fe fazının BAD fonksiyonununun 10 K'dan ergimeye kadar olan değişimi.	79
Şekil 3.20 Kristal HMK-Fe fazının RDF'sinin 10 K'dan ergimeye kadar olan değişimi.	80
Şekil 3.21 Fotoğraflar (a) Fe-Y-B, (b) Fe-Nb-B-Si, (c) Fe-Co-Nb-B-Si, (d) Fe-Co-Nb-B-Si + 0.5 at.% Cu , (e) Fe-Co-Nb-B-Si + 0.75 at.% Cu ve (f) Fe-Co-Nb-B-Si + 1.0 at.% Cu alaşımların as-cast (döküm sonrası) hallerini göstermektedir.	83
Şekil 3.22 Savurmalı döküm sonrası $Fe_{72}Y_6B_{22}$ alaşımının X-ışını difraktometresi...	84
Şekil 3.23 Savurmalı döküm sonrası $Fe_{72}Y_6B_{22}$ alaşımının (a) ince bölge (b) orta kalınlıkta bölgelerden SEM görüntüleri.	84
Şekil 3.24 Kısmi amorf $Fe_{72}B_{14.4}Si_{9.6}Nb_4$ (a) ve tamamen camsı (HMC) $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ alaşımlarının X-ışını difraktometreleri.....	86
Şekil 3.25 $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ hacimli metalik camının; ikincil elektron (sol) ve geri saçınımlı elektron (sağ) görüntüleri.	88
Şekil 3.26 $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ hacimli metalik camının kırılma yüzeyi.	89
Şekil 3.27 $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ (üst) ve $(Fe_{36}Co_{36}B_{14.4}Si_{9.6}Nb_4)_{99.25}Cu_{0.75}$ (alt) hacimli metalik cam alaşımlarının 3 mm'lik kısımlarının aynamsı parkalıktaki yüzeyleri.	89
Şekil 3.28 $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{100-x}Cu_x$ alaşımlarının X-ışını difraktometreleri karşılaştırılmıştır.	90
Şekil 3.29 $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ hacimli camsı alaşımının sıralı termal analiz eğrileri. Isıtma ve soğutma eğrileri sırasıyla sağa ve sola işaret eden oklarla belirlenmişlerdir.	94
Şekil 3.30 $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{99.5}Cu_{0.5}$ hacimli camsı alaşımının sıralı termal analiz eğrileri. Isıtma ve soğutma eğrileri sırasıyla sağa ve sola işaret eden oklarla belirlenmişlerdir.	95
Şekil 3.31 $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{99.25}Cu_{0.75}$ hacimli camsı alaşımının sıralı termal analiz eğrileri. Isıtma ve soğutma eğrileri sırasıyla sağa ve sola işaret eden oklarla belirlenmişlerdir.	96

Şekil 3.32 ($\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$) ₉₉ Cu ₁ hacimli camsı alaşımasının sıralı termal analiz eğrileri. Isıtma ve soğutma eğrileri sırasıyla sağa ve sola işaret eden oklarla belirlenmişlerdir.	97
Şekil 3.33 HMC $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ alaşımasının cam geçiş ve kristalizasyon bölgesi. Isıtma hızı 40 K/dak.'dır.	99
Şekil 3.34 ($\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$) _{100-x} Cu _x HMC alaşımlarının ilk ısıtma eğrilerinin düşük sıcaklık bölgelerinin kıyaslanması.	102
Şekil 3.35 ($\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$) _{100-x} Cu _x HMC alaşımlarının ilk ısıtma eğrilerinin yüksek sıcaklık bölgelerinin kıyaslanması.	103
Şekil 3.36 ($\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$) _{100-x} Cu _x HMC alaşımlarının ikinci ısıtma eğrilerinin yüksek sıcaklık bölgelerinin kıyaslanması.	104
Şekil 3.37 ($\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$) _{100-x} Cu _x HMC alaşımlarının ikinci soğutma eğrilerinin kıyaslanması.	105
Şekil 3.38 SD ile dökülmüş (as-q) ve tavllanmış $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ alaşımlarının X-ışını kırınımı difraktometreleri.	108
Şekil 3.39 HMC ($\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$) _{100-x} Cu _x alaşımlarının 873 K'de 300 sn., tavlmasının ardından elde edilen yapının X-ışını kırınımı difraktometreleri. Kristal pikleri ilgili HMK düzlem indisleri ile işaretlenmiştir.	109
Şekil 3.40 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ HMC alaşımasının oda sıcaklığındaki B-H Histeresis döngüsü. Ek sıfır manyetik alan kuvvet civarındaki B-H eğrilerini göstermektedir..	111
Şekil 3.41 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ HMC alaşımasının oda sıcaklığı, 423, 523, 773 ve 873 K'deki B-H döngüleri. Üst ek 873 K'de sıfır manyetik alan kuvveti civarındaki B-H döngüsünü alt ek ise T _c 'yi tahmin etmek için uygulanan üstel fonksiyona oturtmayı göstermektedir.	112
Şekil 3.42 ($\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$) _{100-x} Cu _x hacimli metalik camlarının B-H histeresis döngüleri.	114
Şekil 3.43 ($\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$) _{100-x} Cu _x camsı alaşımların 873 K'da 300 sn. tavlması sonucu elde edilen Hacimli Nanokristal Alaşımların (HNKA) oda sıcaklığındaki histeresis B-H döngüleri.	115

Şekil 3.44 $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{100-x}Cu_x$ HMK ve HNKA alaşımlarında B_s ve H_c değerlerinin Cu konsantrasyonu ile değişimi.	117
Şekil 3.45 Tavlınmamış $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{100-x}Cu_x$ HMC'lerin gösterdiği beklenmeyen derecede iyi karakterde B-H döngüleri.	118
Şekil 3.46 Amorf $Fe_{80}B_{20}$ ve $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ alaşımlarının RDF'leri ve ilgili $\Delta g(r)$ radyal farkı.	122
Şekil 3.47 , $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ baz alaşımının tavlama öncesi (as-q) ve sonrası indirgenmiş RDF'leri (G(r)).	123
Şekil 3.48 $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{100-x}Cu_x$ HMC'lerinin indirgenmiş RDF'leri (G(r)'ları) $X = 0.5, 0.75$ ve 1.0 için verilmiştir.	125
Şekil 3.49 $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{100-x}Cu_x$ HNKA'ların indirgenmiş RDF'leri (G(r)'ları) $X = 0.5, 0.75$ ve 1.0 için ilgili HMC prekürsörlerin RDF'leri ile kıyaslanmıştır. En alttaki G(r) fonksiyonu ilk pike denk gelen ortalama atomik çapa göre örgü parametresi belirlenen örnek bir HMK-kristaline aittir.	126
Şekil 3.50 (a) Pd-Ni ve (b) Cu-Ag alaşımlarının Φ değerlerinin sırasıyla (QI, 2008) ve (QI, 2008) çalışmalarından türetilen basınç ile değişimi.	127
Şekil A. 1 Fe-B ikili faz diyagramı (OKAMOTO, 2004).	144
Şekil C. 1 Savurmalı döküm ile üretilen Fe-Y-B alaşımında dendritlerin EDS analizi.	158
Şekil C. 2 Savurmalı döküm ile üretilen Fe-Y-B alaşımında dendritler arası fazın EDS analizi.	159
Şekil C. 3 Savurmalı döküm ile üretilen Fe-Co-Nb-B-Si amorf alaşımın EDS analizi.	159

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

ΔG_{l-s}	Sıvı ve katı fazlar arası serbest enerji farkı
ΔH_f	Donma entalpisi
ΔS_f	Donma entropisi
C_p	Sabit basınç spesifik ısı kapasitesi
T	Sıcaklık
P	Basınç
V	Hacim
S	Entropi
T_g	Cam geçiş sıcaklığı
T_x	Kristalizasyon başlangıç sıcaklığı
$V(r)$	Atomlar-arası etkileşim poyansiyeli fonksiyonu
$g(r)$	Radyal dağılım fonksiyonu
$G(r)$	İndirgenmiş radyal dağılım fonksiyonu
B_s	Doyma manyetizasyonu
μ_e	Manyetik geçirgenlik
H_c	Koersiflik
T_c	Curie sıcaklığı
ΔT_x	Fazla soğutulmuş sıvı bölgesi
T_{rg}	İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı
T_l	Likidüs (sıvılık) sıcaklığı
T_e	Ötektik reaksiyon sıcaklığı
T_m	Erime başlangıç sıcaklığı
ΔH_x	Kristalizasyon entalpisi
Φ	RDF'nin r_2/r_1 tepelerinin altın orana yaklaşan oranı
COY	Cam oluşturma yetisi
HMC	Hacimli metalik cam
HNKA	Hacimli nano-kristal alaşım
HMK	Hacim merkezli kübik
YMK	Yüzek merkezli kübik
HMT	Hacim merkezli tetragonal

D-HMK	Deforme HMK
İKO	İkozahedral veya ikozahedron
GM-M	Geçiş metali-metalloid
BAD	Bağ açısı dağılımı
BÜY	Bağ uzuluğu-açısı üstün-yüzeyi
TP	Trigonal prizma veya trigonal prizmatik
KMD	Kısa mesafeli düzenlenme
OMD	Orta mesafeli düzenlenme
RDF	Radyal veya indirgenmiş radyal dağılım fonksiyonu
KS	Koordinasyon sayısı
KÇ	Koordinasyon Çeperi
BB	Bağlantı bölgesi
YK	Yakın komşu

GİRİŞ

Malzeme biliminin birçok alanı çoğunlukla kristal malzemeler ile ilgilenmiş, ağırlıkla fiziksel ve kimyasal özellikleri olmak üzere, bu malzemelerin neredeyse tam olarak anlaşılmasını sağlamıştır. Kristal malzemelerin simetrik yapıları birçok varsayımın yapılmasına olanak sağlamış, ve yapılabilecek hesaplar ve öngörüler nispeten kolaylaşmıştır. Günümüzde dahi halen tam bir açıklığa kavuşturulamamış olan amorf malzemelerin doğası, her zaman olduğundan çok daha aktif bir alan haline gelmiş, ve kristal malzemelerin fiziği ile kimyası için uygulanan teorilerin amorfliğe uygulanabilirliğinin kısıtlı olmasından ötürü oldukça zahmetli bir araştırmaya gereksinim duymaktadır. Kovalent bağlı camların çok eski zamanlardan beri bilinmesine rağmen, sadece metalik elementlerden oluşan, metalik bağların baskın olduğu bir camsı malzemenin Klement ve diğ. (KLEMENT, 1960) tarafından 1960 yılında duyurulması ile birlikte, cam oluşturma olgusu ve uzun mesafeli düzenlenme eksikliğinin halen oldukça fazla belirsizlik içerdiği anlaşılmıştır.

Malzeme üretiminde hızlı katılaştırmanın tane boyutu küçültmek, çözünebilirlik limitlerini genişletmek, denge olmayan kristal fazlar çökeltmek ve eriyiğin yapısını aşırı soğutulmuş sıvı halinde barındırmak gibi değişik amaçları vardır (ANANTHARAMAN, 1984). Belirtilen son amacı tesadüfi olarak uygulayan, Klement ve diğ.'nin öncü Au – % 25 at. Si alaşımının amorf yapısının tespitinin ardından, benzer yapıları daha kolay elde edebilmek için, splat soğutma, melt spinning, ion implementation vs. gibi bir çok hızlı soğutma tekniği geliştirilmiştir. Bunların içinde en çok kabul gören ve endüstriyel olarak en çok uygulanmış/uygulanan yöntem tabiki Pond ve Maddin (POND, 1969) tarafından bildirilen melt spinning tekniğidir. Bu yöntem, temel olarak, ısıyı çabuk kaybeden bakır veya çelik bir tekerlek üzerine eriyiğin dökülmesi yöntemi ile oldukça hızlı katılmış şerit alaşım elde etme şeklindedir. Şeritler genelde 1-3 mm genişliğinde ve 20-60 µm kalınlığındadır. Bu yöntemle erişilebilecek soğuma hızları 10^4 ila 10^7 K/s mertebelerindedir (CAHN, 1983). Oda sıcaklığında 0.7 T doyum manyetizasyonuna sahip ferromanyetik amorf- $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ alaşımı bildirildiğinde, bu yenilikçi alaşımların Au, Pt ve Pd gibi pahalı

metaller haricinde, ucuz elemental bileşenler ile de üretilebileceği gösterilmiştir (DUWEZ, 1967). Daha önceleri Gubanov'un (GUBANOV, 1960) amorfllarda da olabileceğini öne sürmesine karşın, ferromanyetik özelliklerin sadece kristal yapılara özgü olduğu inancını yıkan ani gelişme, ilk başlarda pek ilgi görmeyen ve şans tanınmayan metalik cam alaşımlarına bir araştırmacı hücumunun olmasına sebep olmuştur. Sonraları, bir çok ferromanyetik camsı alaşım geliştirilmiş olup, ticari adı Metglas 2605 olarak belirlenen amorf-Fe₈₀B₂₀ gibi bazıları da endüstriyelendirilmiştir. Bu alaşım günümüzde şerit olarak üretilen Finemet, Nanoperm, Hitperm gibi ticari nanokristal/amorf alaşımların ve araştırılan Fe-B tabanlı diğer birçok yeni metalik camın önderi ve temel alaşımıdır. Günümüzde bu alaşımlar sadece şerit formlarla sınırlı kalmamakta ve uygun kompozisyon ayarlamaları ile iri ve hacimli metalik camlar (HMC'ler) olarak üretilebilmektedirler.

Bu çalışma endüstriyel kullanıma uygun yumuşak manyetik Fe-B tabanlı HMC üretilebilmesine, genel-geçer teorik bir zemin oluşturulması ve metalik camların cam oluşturma yeteneği (COY) ile olgusal bir birliktelik sağlanması ile temel katkılar sağlamayı amaçlamaktadır. Fe-B tabanlı metalik camların (ve dolayısıyla GM-M bazlı tüm alaşımların) nano-ölçekli faz ayrışmasının tam bir haritası çıkarılmış, Monte Carlo ve Tersinir Monte Carlo yöntemleri mevcut ve geliştirilen bir çok analiz aracı ile beraber kullanılıp, atomların uzaysal düzenlerini tahmin edebilen İki-Boyutlu İzdüşüm Modeli isimli yeni bir model öne sürülmüştür. Deneysel bölümde çalışmalar sırasıyla Fe-Y-B ve Fe-Nb-B-Si HMC sistemlerine yoğunlaşmış ve sonuç olarak ikinci sitemde 3 mm kalınlığında, tahmin edilenden çok daha iyi yumuşak manyetik özellikler sergileyen, endüstriyellemeye oldukça müsait tamamen konvansiyonel bir yöntem ile üretilmiş bir HMC elde edilmiştir. Ardından, teorik kısımda elde edilen özgün sonuçlar ve geliştirilen modellerle Nb gibi COY'u oldukça artıran elementlerin sistemde yarattığı uzaysal devinimlerin topolojik etkilerinin açıklanması sağlanmıştır.

1.1. "Cam Geçişi" Olgusu

Yakın zamana değin "cam", doğal olarak varolan veya kolaylıkla elde edilebilen, silika ve Al, Ca, Mg, K, Na gibi elementlerin oksitlerini içeren amorf malzemeleri belirten bir

terimden ibaretti. Günümüzde cam, sıvı halden kesintisiz bir şekilde soğutulmuş ve “cam geçişi” olarak adlandırılan bir faz dönüşümü yaşamış malzemelerin genel adıdır. Terim artık silika bazlı amorf malzemelerle kısıtlı değildir. Zallen tarafından belirtildiği üzere, “cam” ve “amorf katı” terimleri geleneksel olarak eş anlamlı sayılabilmekle beraber, bir malzemeye cam denilebilmesi için o malzemenin deneysel bir yöntemle belirlenebilen bir cam geçiş dönüşümü göstermesi gerekli görülebilir (ZALLEN, 1983). Aksi durumlarda malzemeye amorf demek daha uygundur ve bu daha genel bir kavramdır. Bu bağlamda, cam oluşturma yetisinin tam olarak anlaşılması için, öncelikli olarak “cam” geçişi olgusu tartışılmalıdır.

1.2. Cam Oluşumunun Termodinamik ve Kinetik Yönleri

Termodinamik, kinetik, ikisinin beraber kullanıldığı ve yapısal modeller, ampirik kurallar vs gibi cam oluşumu olgusunda açıklayıcı olmaya çalışan çok sayıda teori mevcuttur. En temel ve öncül açıklama elbet termodinamik ile verilebilmektedir ve dolayısıyla en önce bu konuda bilgi verilmelidir. Açıkça termodinamik bilimi fazların birbirlerine göre kararlılığını araştırır ve mevcut konuda, aşırı soğutulmuş sıvı ve onunla rekabet eden katı kristal fazlar arasındaki kararlılık ile ilgilenir. “Aşırı soğutulmuş” terimi alaşım sıvısının ergime noktası altında olduğunu ve bu bölgedeki kararlılığını nitelemektedir. Cam oluşumu ile indirekt bir bağıntı en basit olarak şöyle kurulabilir; aşağıdaki serbest enerji farkının, alaşımın ergime noktası T_m 'nin altındaki herhangi bir T sıcaklığında nispeten küçük olması yeğlenmektedir.

$$\Delta G_{l-s} = G_l - G_s \quad (1.1)$$

$$\Delta G_{l-s}(T) = \Delta H_f - \Delta S_f T - \int_T^{T_m} \Delta C_p^{l-s}(T) dT + T \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p^{l-s}(T)}{T} dT \quad (1.2)$$

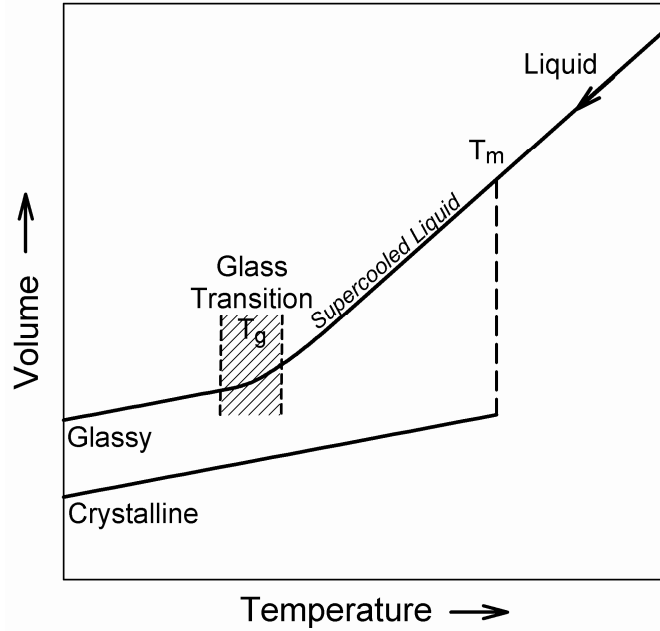
Denklem (1.2)'den rahatlıkla görülebileceği gibi, sıvının kararlılığının fazla olması ve alaşımın aşırı-soğutma'ya meğilli olması için, ΔH_f olabildiğince küçük ve ΔS_f olabildiğince büyük olmalıdır. İlk bakışta ΔS_f 'in yüksek olması, çok bileşenli bir sistemin varlığı makroskopik mertebe sayısını artırdığından önemli görünmektedir.

Aslen, tek bileşenli bir sıvının, gerçek bir cam geçiş transformasyonu gösterip göstermeyeceği henüz deneysel olarak bilinmemektedir.

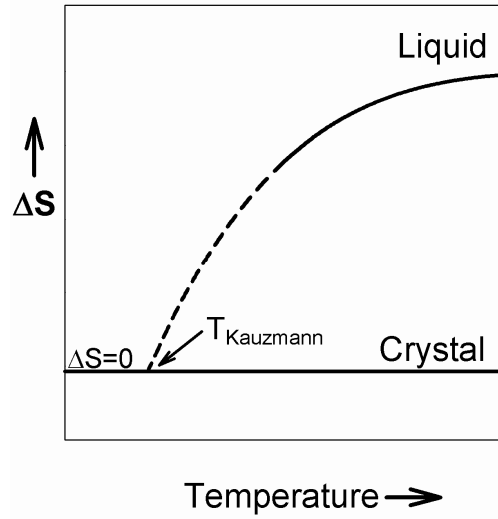
Şu aşamaya değin, sıvının katı fazlara kıyasla göreceli olarak kararlılığını basitleştirilmiş bir şekilde gösterdik. Ancak, ilgilenilen fazlar sıvı ve kristaldir, ve mevzu bahis faz dönüşümü, birinci dereceden bir dönüşüm olan erimedir. Yöntem dolaylıdır ve henüz direk olarak cam dönüşümünü içeren bir bileşen içermemektedir. Cam geçişi sıvı-kristal veya kristal-kristal faz dönüşümlerine nazaran oldukça belirsiz bir olgudur. Sıvı-kristal faz dönüşümü birinci derece bir faz dönüşümüdür ve Gibbs serbest enerjilerinin durum değişkenlerine göre ilk türevlerinde, örneğin $(\partial G/\partial T)_p = -S$ ve $(\partial G/\partial P)_T = V$ değişkenlerinde süreksizlik ihtiva eder (LUPIS, 1983). İkinci değişken için örnek Şekil 1'de verilmiştir. Cam geçişi gibi ikinci dereceden bir faz dönüşümü bu türevlerde sürekli olup, eğim değişimi gösterir ve C_p gibi ikinci türevlerde süreksizlik gösterir. Aslında ikinci derece bir dönüşüm gibi davranan cam geçişi kesin bir sıcaklığa özgü olmayıp, kendi civarında küçük bir sıcaklık bölgesine mahsustur. Yani T_g aslında sınırlı bir sıcaklık aralığını kapsamaktadır. Daha önce de belirtildiği üzere, yeterince hızlı soğutulan sıvılar, birinci dereceden sıvı-katı dönüşümünü pas geçip aşırı soğutulmuş sıvı olarak kalabilir. Eğer bu periyotta çekirdeklenme olmazsa, sıvı cam geçişi isimli kinci-derece *benzeri* bir faz dönüşümüne uğrayıp, camsı bir katı olarak donabilir. Camın genişleme katsayısı kristal katılarınkine oldukça yakındır ve cam – kristal arası yoğunluk farkıda düşüktür.

Cam geçişinin ikinci dereceden bir dönüşüm olup olmadığı bilen halen tartışma konusudur. Cam geçişinin kinetik etkilerden dolayı yüksek sıcaklıklara ötelenmiş bir ikinci-derece dönüşüm olduğuna dair göstergeler mevcuttur. T_g 'nin zamana bağlı olduğu ve soğuma hızı düştükçe, rahatlama zamanının uzamasından dolayı daha düşük sıcaklıklara düştüğü bilinmektedir, fakat bu etki pratik olarak dikkate almaya değer bir etki değildir (ZALLEN, 1983). Şüphe uyandıran gözlemlerden birisi ise, Chen ve Cohen (CHEN, 1968) amorf metalik bir alaşımda T_g 'nin varlığını tartışırken ortaya çıkarılan, C_p 'deki süreksizliğin aslında mükemmel olmadığı ve kendi yanında çok küçük bir sıcaklık aralığı ihtiva ettiğidir. "İkinci-derece *gibi*" bir faz dönüşümü

denilmesinin sebebi de budur. Cam geçişi ile ilgilenen ve en çok bilinen iki model Turnbull-Cohen (TURNBULL, 1961; 1970) ve Gibbs-DiMarzio (GIBBS, 1958) modelleridir. İki modelde cam geçişinin bir alt denge dönüşümü içerdiği konusunda hemfikirdir. T_g 'nin soğuma hızını düşürerek azaltılmasının mümkün olduğu daha önce belirtilmişti. Eğer bu soğuma hızındaki bu düşüş sırasında kristalizasyonun olmadığı varsayılırsa (ki bunun gerçekleşmesi pratikte pek mümkün değildir), bu aşırı soğutmanın $T = 0\text{ K}$ 'e kadar sürdürülemeyeceği, "Kauzmann" sıcaklığı (KAUZMANN, 1948) denen bir sıcaklıkta sıvı ve kristal fazlar arasındaki entropi farkının yok olacağı (Şekil 2.2) görülebilir. Burada bir ikilem ortaya çıkmaktadır, şöyleki, amorf bir yapının katı bir yapı ile aynı veya ondan daha düşük bir entropiye sahip olması mümkün değildir. Sonuç olarak, en geç bu entropi eşitliğinin yaşanacağı sıcaklıkta bir cam geçişi olmak zorundadır. Bu aslında yarı-ampiril bir yöntemdir çünkü T_{Kauzmann} 'ın varlığı ancak $\Delta S = S_l - S_s$ farkını sifıra ekstrapole ederek tespit edilebilmektedir. Ancak genede, bu olgu cam geçişinin ikinci dereceden termodinamik bir denge faz dönüşümü olduğuna ve T_g 'nin aslında T_{Kauzmann} 'ın kinetik olarak modifiye edilmiş hali olduğunda dair en belirgin kanıttır. Sonuç olarak, makroskopik olarak anlaşıldı ise de cam geçişi termodinamik olarak bile halen tam açıklanamamış bir olgudur.



Şekil 1.1 Hacimin sıvının soğutulması esnasında sıcaklık ile değişimi.

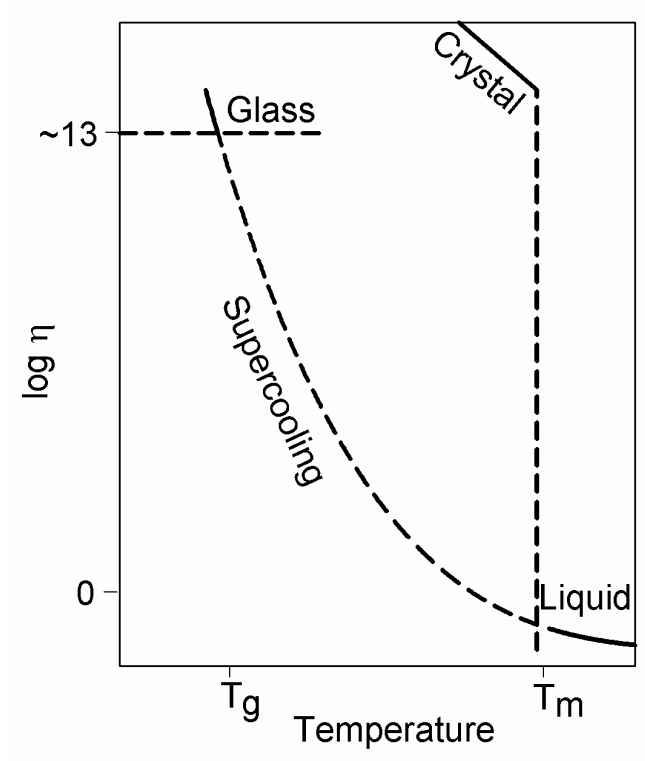


Şekil 1.2 Sıvı ve kristal faz arasındaki entropi farkının sıcaklık ile değişimi.

Cam oluşturma yeteneğini yorumlayabilmek için termodinamik gerçeklere dayanan dolaylı bir çok yöntem geliştirilmiştir. Yan ve diğ. (YAN, 2001) termodinamik doneleri kullanarak ikili ve üçlü sistemlerde düşük sıcaklıklı likidüs yüzeyleri aramışlar ve çok bileşenli sistemlerin termodinamik verilerini açığa çıkarmaya çalışmışlardır. Yazarların bunu yapmasının sebebi, düşük ergime noktalı örn. ötektik noktalı, kompozisyonların, yüksek cam oluşturma yeteneğine sahip olmasıdır. Halen cam oluşumunun tam açıklandığı bir teori bulunmadığı için, bu tip termodinamik yaklaşımlar düşük likidüs yüzeylerin aranması gibi dolaylı yollara ihtiyaç duymaktadır. Gene dolaylı olan başka bir yaklaşım, Kim ve diğ. (KIM, 2004) tarafından öne sürülmüş ve kristalizasyon itici gücünde lokal bir minimum aranarak, çekirdeklenmenin baskılanmasını temel alarak cam oluşum yeteneğinin artırılması ilişkisi kurulmuştur..

Sıvı fazda atomların mobiliteleri katı fazlara oranla oldukça yüksek olduğundan, sıvıdan başlayan herhangi bir faz dönüşümüne müdahale etmek, katı-katı faz dönüşümlerine kıyasla oldukça büyük soğuma hızı modifikasyonları gerektirmektedir. Sıvı aşırı soğutulduğunda, vizkozite (η), yani maddenin akmaya karşı direnci, soğuma arttıkça süresiz biçimde bir artışı gösterir (Şekil 2.3). Vizkozitenin bu artışı esnasında, çekirdeklenme için gerekli itici kuvvet artmasına rağmen, atom mobilitesi düşmektedir. η değeri konvansiyonel olarak belirlenmiş olan 10^{13} poise değerini

aştığı zaman, sıvının T_g altına indiği ve artık katılaştığı varsayılır. Dolayısıyla daha önce belirtildiği gibi T_g kinetik parametrelerden bir miktar etkilenmektedir.



Şekil 1.3 Sıcaklık ile vizkozitenin değişimi; son faz kristal veya cam olabilmektedir.

Kinetik, şimdiye değin bahsedilen termodinamik yaklaşımların içine en uygun şekilde, çekirdeklenme olgusunun incelenmesi ile sokulabilir. Verhoevenin açık tanımına bir hayli göre (VERHOEVEN, 1975), sıvı içinde kararlı çekirdekler oluşturmak için gerekli yüzey oluşum enerjileri, uygulanan aşırı soğutma ile bağlantılıdır. Homojen bir çekirdeklenme olduğu farz edilirse, sıvının içinde kararlı bir çekirdek oluşturulması için herhangi bir sıcaklık T 'de, aşılması gerek serbest enerji bariyeri şöyle yazılabilir:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_{l-s})^2} \quad (1.3)$$

Çekirdeklenme hızı, ΔG^* 'yi ihtiva ederse şu formu alır:

$$I = K \exp\left(-\frac{\Delta G_A + \Delta G^*}{kT}\right) \quad (1.4)$$

Denklem (1.2)-(1.4)'den rahatlıkla öngörülebileceği üzere, ΔG_{l-s} , T_m sıcaklığının altındaki herhangi bir T sıcaklığında; yani, $\Delta T = T_m - T$ miktarında bir aşırı soğutma esnasında mümkün olabilecek en düşük değere sahip olmalıdır.

Cam geçişi kinetik bakış açısı ile kristalizasyonun önlenmesi olarak nitelendirilebileceği için, çekirdeklenmeyi temel alan bazı nicel yaklaşımlar değerlendirilmelidir. Turnbull (TURNBULL, 1969), çekirdeklenme frekansı için şu denklemi öne sürmüştür:

$$I = \frac{K}{\eta(T)} \exp\left[-16\pi\alpha^3 \beta / 3T_r \Delta T_r^2\right] \quad (1.5)$$

Burada K ; bir sabit, $\eta(T)$; vizkozitenin T sıcaklığındaki değeri, T_r ; T/T_1 oranı ve ΔT_r ; $(T_1 - T)/T_1$ değeridir. Ayrıca birimsiz α ve β parametrelerinin tanımı şu şekildedir;

$$\alpha = (NV^2)^{1/3} \sigma / \Delta H_f \quad (1.6)$$

$$\beta = \Delta S_f / R \quad (1.7)$$

Burada N ; Avogadro sayısını, σ ; sıvı-katı arayüzey enerjisini ve V kristal fazın molar hacmini göstermektedir. Yüksek bir $\alpha\beta^{1/3}$ değeri I 'yi düşürerek COY'u artırabilir. Birçok metalik eriyik incelendiğinde $\alpha\beta^{1/3} \approx 0.5$ olduğu gözlemlenmiştir. Düşen sıcaklık ile ΔT_r artar ve itici kuvvet arttığından çekirdeklenme ihtimalini artırır. Buna ek olarak sıcaklık düştükçe T_r değerinin artması ile atomik mobilite azalır ve çekirdeklenmeyi baskılayıcı bir etki gözlemlenir. Bu iki etkinin birleşimi ile C-şekilli TTT (time-temperature-transformation; zaman-sıcaklık-dönüşüm) diyagramları elde

edilir. Tabii, düşen sıcaklık ile vizkozitenin oldukça hızlı artması ΔT_r 'i baskılar ve $1/\eta$ düşürür.

Alaşımın kristalizasyon morfolojileri düşünülürken, Denklem (1.7) ile tanımlanan β parametresinin kristalizasyon davranışını tahmin etmek için oldukça genel bir parametre olan birimsiz entropi ile eşlenik olduğu görülebilir (KURZ, 1992), ve bu değer olası kristal fazların kompleksliği hakkında fikir verir. Denklem 2.5'de görülebileceği gibi, yüksek β değerleri kristalizasyon için daha yavaş bir soğuma gereğini ortaya koyar, daha iyi COY'a işaret eder. Sonuç olarak, keskin yüzeyler (facet) içeren morfolojiler ile kristalize olan sıvılar, örn. polimerler ve intermetalikler, yüksek β değerine sahip olduklarından ötürü daha yüksek COY'a sahiptirler.

Davies ve diğ. (DAVIES, 1975; DAVIES, 1974) Johnson-Mehl-Avrami transformasyon kinetiğini kullanarak kristal büyüme ve çekirdeklenme hızlarını ihtiva eden bir denklem geliştirmişlerdir. Bu araştırmacılar, bazı metalik sistemlerde cam oluşturmak için gerekli kritik soğuma hızını tahmin eden ilk çalışmaları yapmışlar ve aşağıdaki eşitliği kullanmışlardır.

$$t \approx \frac{9.3\eta a_0^2 X}{k_B T f^3 \bar{N}_v} \left[\left\{ \exp(1.07 / \Delta T_r^2 T_r^3) \right\} / \left\{ 1 - \exp(-\Delta H_f \Delta T_r / RT) \right\}^3 \right]^{1/4} \quad (1.8)$$

Burada a_0 ; ortalama atomik çapı, X ; küçük bir kristal fraksiyonunu, f kristal yüzeylerde bağlanma için uygun bölgelerin fraksiyonunu, \bar{N}_v ise atomların ortalama hacim konsantrasyonunu sembolize etmektedir. Aşağıdaki denklem ile buradan kritik soğuma hızına geçilebilir.

$$R_c = (T_l - T_n) / t \quad (1.9)$$

Bu denklemlerde kristal fraksiyonunu belirlenebilir sembolik bir fraksiyon; 10^{-6} olarak kritik soğuma hızlarını Denklem (1.9) ile (T_n , TTT diyagramının burun sıcaklığıdır) hesaplamışlardır.

Takeuchi ve Inoue bu konsepti, mismatch entropisi (uyuşmazlık entropisi) ve regüler solüsyon modeli kullanarak ampirik olarak başka bir yönde geliştirmişlerdir (TAKEUCHI, 2001). Bu çalışmaları esnasında dikkat edilmesi gereken nokta, aslında donma entalpisi ve entropisi yerine, orantılı olduklarını varsayarak karışma entalpisi ve entropisini kullanmalıdır. Bu model daha önce belirtilen ampirik kurallardan türetildiği için aslında ampiriktir ve aşağıdaki ana denklemi kullanmaktadır.

$$R_c = Z \frac{k_B T_m^2}{a_0^3 \eta(T_m)} \exp \left[0.75 \left(\frac{\Delta H^M - T_m \Delta S^{ideal}}{300R} \right) - 1.2 \left(\frac{T_m S_\sigma}{300R} \right) \right] \quad (1.10)$$

Burada, Z bir sabit (2×10^{-6}) ve S_σ (TAKEUCHI, 2001) çalışmasında tanımlanan uyuşmazlık entropisidir. Alaşımın karışma entalpisi, ΔH^M ve ergime noktasındaki vizkozitesi $\eta(T_m)$ bilindiği takdirde kritik soğuma hızı Denklem (1.10) ile tahmin edilebilir. $Fe_{83}B_{17}$ metalik camı için kritik soğuma hızı, R_c değeri Davies ve diğ. (DAVIES, 1974) (Denkem (1.8) ve (1.9)) ve, Takeuchi ve Inoue (TAKEUCHI, 2001) (Denklem (1.10)) tarafından sırasıyla 10^6 ve 2.5×10^5 (K/s) olarak tahmin edilmiştir. Görülebileceği gibi iki modelde yakın sayılabilecek sonuçlar üretmiştir.

1.3. Cam Oluşturma Yeteneği için Yarı-ampirik Kriterler

Günümüzde en çok atıfta bulunulan iri ve hacimli metalik cam (HMC) yapabilme yeteneği kriterleri Inoue tarafından öne sürülmüştür (INOUE, 1995) ve bu esnada oldukça uzun süreçli deneysel ve çalışmalardan esinlenilmiştir. Kriterler şu şekilde listelenebilir;

- (i) en az üç farkı element içeren çok bileşenli bir sistem gereklidir,
- (ii) elemental eklentiler arasındaki atomik boyut farkı en az 12% olmalıdır,
- (iii) alaşımın karışma entalpisi mutlaka negatif olmalıdır.

Aslında Inoue, o güne değin kendi grubunda ve diğer gruplarda yapılan bir çok çalışmanın sonuçlarını özetlemiştir. Bu üç ampirik kural daha önce ayrı ayrı bir çok

çalışmada sonuç olarak verilmiştir. İlk kural termodinamik esastır ve entropinin çok bileşenli sistemlerde artması ile ilişkilidir. İkinci kuralda hem entropiktir hem de bildirilen bazı yapısal model ve teorilerin (FINNEY, 1975; TAKAYAMA, 1976), kompleks kristal fazların kristalizasyonu baskılabacağı öngörüsüne dayanmaktadır. Örneğin Egami ve Waseda (EGAMI, 1984) atomlar arasındaki boyut uyumsuzluğunun daha iyi cam yapabilmeyi sağladığını ilk belirten çalışmayı yapmışlardır. Üçüncü kural gene termodinamiğe dayanmaktadır ve düşük sıcaklıklarda sıvının kristal fazlara göre daha kararlı olması gerekliliğine dayanmaktadır. Bu kurallara ek olarak COY'u niteleyen bir çok parametre önerilmiştir. Burada en çok kullanılan üç tanesi; indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı, aşırı-soğutulmuş sıvı bölgesi ve artırılmış parametre olarak bilinen parametreler anlatılacaktır.

İlk olarak Turnbull (TURNBULL, 1969), indirgenmiş cam geçiş sıcaklığının (T_{rg}) aşırı soğutulmuş sıvıların COY'larını kıyaslamak için kullanmıştır. T_{rg} ve COY arasında lineer bir korelasyon olduğu düşünülmektedir. Bu parametre şu şekilde tanımlanmıştır:

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \quad (1.11)$$

İlk bakışta parametreden çıkarılabilecek sonuç, T_g ne kadar yüksekse ve T_l ne kadar düşükse, sıvının cam olarak katılaşmadan evvel o kadar küçük bir sıcaklık aralığını pas geçmesi gerektirir. Bir alaşımın T_{rg} değeri yüksekse, $\eta(T)$ sıcaklığın düşmesi ile birlikte o denli hızlı artacak (Şekil 1.3) ve çekirdeklenme Denklem (1.5)'e göre daha iyi baskılanacaktır. Çözünen atomların sayısı ve çeşidi arttıkça, genelde T_g 'nin artması ve T_l 'in düşmesinden ötürü, parametre aynı zamanda çok-bileşenli sistemlerin önemini de doaylı olarak vurgulamaktadır. Zamanla bu parametre metalik camların deneysel olarak çalışıldığı hemen hemen her çalışmada yer almıştır. O zamandan beri, bu parametre COY'u nitelemek için en çok kullanılan parametre haline gelmiştir. Parametrenin en belirgin kusuru şimdiye değin, T_{rg} 'nin $T_{rg} = T_g / T_l$ ve $T_{rg} = T_g / T_m$, (paydalar sırasıyla likidüs ve ergime; solidüs sıcaklıklarıdır) olarak iki farklı şekilde hesaplanmış olmasıdır. Lu ve diğ. iki tanım içinden ilkinin; yani

Turnbull'un orjinal T_{rg} tanımının COY'u kıysalayabilmek için daha uygun bir tanım olduğunu göstermiştir (LU, 2000; LU, 2000).

Literatürde COY'u kıyaslamak amaçlı oldukça çok kullanılan başka bir parametre, aşırı-soğutulmuş sıvı bölgesidir ve sıvının kristalizsyona olan direncini belirtir (CHEN, 1980; INOUE, 1990). Parametre şu şekilde tanımlanmıştır:

$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad (1.12)$$

Daha sonra, Lu ve Liu arıtılmış yeni bir parametre olan γ 'yı öne sürmüşlerdir (LU, 2004). Bu parametre, TTT diyagramının yaklaşık yerinin, T_x 'in zaman eksenine ve T_g+T_l 'in sıcaklık eksenine ile orantısı göz önünde bulundurularak türetilmiştir. Parametrenin tam tanımı aşağıdaki gibidir;

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (1.13)$$

Bu arıtılmış parametrenin metalik camların kritik soğuma hızı R_c 'yi, regresyon analizi ardından R^2 'nin 0.9 olduğu bir yakınlıkla tahmin ettiği görülmüştür. Dikkatle incelendiğinde görülecektir ki, bu değerde bir R^2 ile dahi R_c 'nin tahmin edilmesindeki hassasiyet $\pm 10^4$ K/s mertebelerindedir. Elde edilebilir azami kalınlık için verilen analizdeki tahmin edebilme yetisi bundan bile çok daha düşüktür. Sonuç olarak bu parametrenin öne sürüldüğü denli iyi olmadığı görülmüştür. T_{rg} ve ΔT_x parametreleri halen COY'u niteleyen en önemli parametreler olarak görünmekte ve bu çalışmanın ileriki aşamalarında da kullanılmaktadır.

1.4. Metalik Camların Yapısal Modelleri

Kristallerin topolojik kararsızlığının formülasyonu, cam fazın kararlılığını, cam geçiş olgusunu ve yapısal gevşeme gibi yaklaşımlar içeren bir çok teori öne sürülmüştür (EGAMI, 1996; 1997; 2006; GIESSEN, 1972; LEE, 2003; MIRACLE, 2003; POLK, 1978). Benzer bir yaklaşımla Egami, daha iyi bir COY için, atomik boyut oranlarının

yüksek olması, çok bileşenli sistem varlığı, küçük ve büyük atomlar arasında kuvvetli çekim ve küçük atomlar arasında kuvvetli bir itim olması gerekliliklerini teorik olarak türetmiştir (EGAMI, 1996). Lee ve diğ. (LEE, 2003) çok-cisim etkileşimli MD simülasyonları ile atomik boyut farkın 0.95 ile 0.75 olması durumunda COY'un arttığı, daha yüksek oranda kristalizsyonun, daha düşük oranda ise faz ayrışmasının olası olduğunu bulmuştur. Giessen ve Wagner (GIESSEN, 1972) yüksek koordinasyon sayılı ve değişik örgü pozisyonları olan kompleks kristal bileşik kompozisyonların veya yakın da bu özelliklere sahip bir bileşiğin bulunmasının cam oluşumunu olumlu yönde etkilediğini vurgulamıştır. Polk ve Geissen kararlı intermetalik bileşiklerin varlığının faz diyagramlarında onlara yakın olan kompozisyonlar için COY'u artırdığını göstermiştir (POLK, 1978). Bütün bu koşullar bir kere daha gösteriyorki, Fe-B, Ni-P, Pd-Si vs. gibi GM-M sistemleri yüksek cam oluşturma potansiyellerine sahiplerdir. GM-M alaşımlarında, metalloid atomları ergime noktasını geçiş metaline yakın kompozisyonlarda oldukça etkili şekilde düşürerek, sıvıdan nispeten daha hızlı soğutulabilemeyi ve T_g 'ye daha rahat ulaşmayı mümkün kılmaktadır. Ancak bu metalloid atomları d-bandına elektron verdikleri ve GM'nin elektronik yapısını değiştirdiği için alaşımın mekanik, elektrik ve manyetik özellikleride oldukça değiştirmekte, ve bu değişimlerin uygulama alanına göre olumlu veya olumsuz olup olmadığı bahsedilen teoriler ile önceden bilinmemektedir.

1.5. Simülasyon Çalışmaları

Akademik çevrelerin ve endüstrinin iş birliği ile öncü Au-Si sisteminin 1960 yılında duyurulmasından bu yana (KLEMENT, 1960), birçok yeni amorf metalik alaşım geliştirilmiştir. Ancak laboratuarlarda yürütülen deneysel çalışmalardaki hızlı ilerlemeye, bu metalik camların oluşumunu ve yapısını açıl原因an çalışmalar aynı hızla eşlik edememiş, ve bu olgular tam bir açıklamadan yoksun kalmışlardır. Yapısal birimlerin bu sterokimyasal metalik camlardaki formun ve uzaysal düzenlenmelerini tarif etmeye çalışan bir çok model önerülmüş (DUBOIS, 1985; DUBOIS, 1982; FINNEY, 1977; GASKELL, 1978; 1979; HERMANN, 1986; MIRACLE, 2004; MIRACLE, 2003) ve ikili korelasyonları analiz eden bir çok kırınım çalışması yapılmıştır (FUKUNAGA, 1981; HILTUNEN, 1986; LAMPARTER, 1982;

LAMPARTER, 1984; NOLD, 1981). Aynı esnada, gelişen bilgisayar teknolojisi ve hesaplama kapasitesi ile, GM-M metallerde olduğu gibi (GANESH, 2008; HAUSLEITNER, 1993; HAUSLEITNER, 1993; SHENG, 2006; WEBER, 1985) atomik düzenlenmelerin bilgisayar simülasyonları ile incelenmesine olanak sağlamış, ve bu çalışmanın teorik kısmında incelenen Fe-B sistemi buna bir örnektir.

Kaydedilen ilerlemeler, oldukça güncel olan, GM-M metalik camlarında “nano-ölçekte faz ayrışması” isimli bir olgunun (HAMADA, 1986; HIRATA, 2006; HIRATA, 2006; HIROTSU, 1998; OHKOBU, 2003; OHKUBO, 2001) araştırılmasına olanak sağlamış, ancak varlığı tesipt edilebilmesine karşın bu olgunun tam bir açıklaması henüz bulunamamıştır. Arkasındaki mekanizma halen bulanık olup, bunun sebebi, varlığı öne sürülen ve faz ayrışmasının yapısal birimleri olarak nitelendirilen polihedronların düzenlenmelerinin halen tartışma konusu olmasıdır. Sıvılardaki aşırı-soğuma olgusunun Frank (FRANK, 1952) tarafından açıklanması ile bu açıklamadan yola çıkan, cam oluşumu ile ilişkili aperiyojik ikozaedral ve politetrahedral atomik kümelerin varlığı çok kez araştırılmış (GANESH, 2006; 2008; HONEYCUTT, 1987; QI, 1991), ve hatta yakın zamanda GM-M metalik camlarındaki yapısal kümelerin uzaysal düzenlenmelerine (SHENG, 2006) kadar vardırılmıştır. Oda sıcaklığındaki nano-düzeyde ayrılmış olan fazlar bahsedilen beş-bükümlü simetrik yapıların varlığı ile, bunların Fe-B sistemindeki kristal eşleniklerine (HMK-Fe ve Fe_3B) benzeyen lokal periyodik simetrisi ile alakalarını ortaya koymaktadır. Atomik kümeleşmelerin, bunların uzaysal dağılımının, bağlantı mekanizmalarının, ikili radyal dağılım korelasyonlarına ve bağ düzenlerine olan katkılarının topolojik olarak açığa çıkarılması gerekmektedir. Bu bağlamda, çalışmanın teorik kısmında, bağ açısı-uzunluğu ikilileri, polihedral dağılımları, radyal dağılım fonksiyonlarını ve onların kümesel olarak çözümlenmeleri, Monte Carlo (MC) dengeleme metodu ile taklit edilen amorf $Fe_{80}B_{20}$ ve $Fe_{83}B_{17}$ alaşımları üzerinde araştırılarak, lokal yapılar ve onlara eşlik eden atomik orta mesafeli düzenlenmeler (OMD) açığa çıkarılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen bulguların kullanılması ile kısıdan, ortaya kadar olan mesafelerdeki düzenlenme bölgelerinin radyal mesafe ilişkileri geliştirilen iki-boyutlu (2D) bir izdüşüm modeli ile açıklanmıştır.

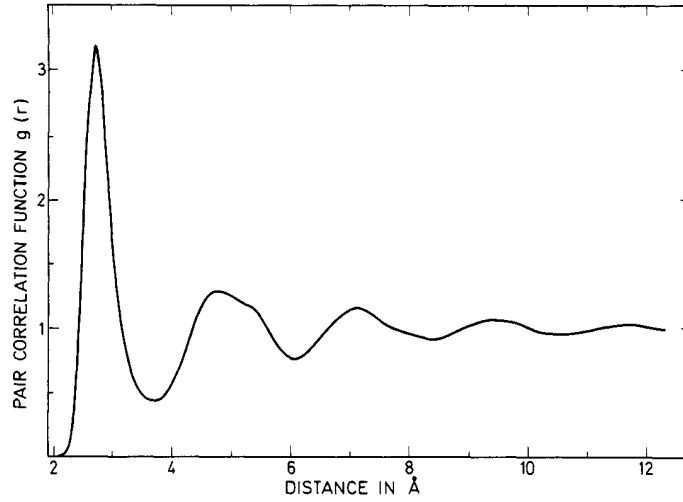
MC simülasyonlarında, moleküler sistemlerin dinamiği yerine konfigürasyonel özellikleri çalışılabilir. Bu, moleküler dinamik (MD) simülasyonlarına göre bir kusur olarak görülebilmese karşın, MC metodlarının MD metodlarına göre oldukça üstün yanları mevcuttur. Örneğin, hareket denklemlerini çözmek için gereken yoğun hesaplamalar yoktur ve termodinamik özellikler, MC simülasyonları izotermal olarak daha güvenilir şekilde çalıştırılabilindiği için, çok daha kolay olarak hesaplanabilir.

MC simülasyonlarının temel prensibi, sistemdeki atomlardan herhangi birine rastgele bir hareket verilerek, ilk konfigürasyonun yıkılması, ve zincirleme bir reaksiyon yaratılmasıdır. Örneğin, gelişi güzel seçilen bir atom mevcut pozisyonundan kısa bir mesafe ötelenir. Akabinde, bu iki konfigürasyonun olasılığı hesaplanıp, kıyaslanarak, yeni hareket kabul veya red edilir. Eğer hareket kabul edilirse, yeni konfigürasyon Markov zincirinin bir sonraki aşaması olarak atanır. Ortalama değerlerin hepsi mevcut işlemcinin sağlayabildiği hesap yetisinin dolmasına yakın, dengenin sağlandığına emin olunduktan sonra hesaplanmaya başlanabilir.

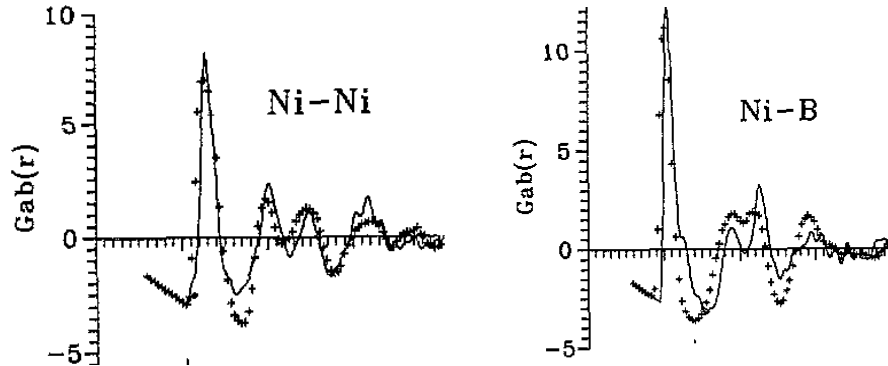
MC simülasyonları için birçok metod geliştirilmiştir ve, basınç ve sıcaklık sabit olarak alınabildiğinden ötürü NpT (MCDONALD, 1972) metodu gerçek sistemlerin, ve özellikle sıvı veya metalik cam sistemlerinin çalışılması için oldukça uygundur. Metropolis MC simülasyonlarını sıvılara ilk olarak uygulayan, ve sert-kürelerden oluşmuş, izotermal-izobarik MC metodunda etkileşen bir sistemin erimesini inceleyen bilim adamı Abraham'dır (ABRAHAM, 1980). Abraham'ın çalışması tamamen farazi bir sistem üzerineydi ve reel sistemlerle ilgili pek fikir vermemekteydi. İlk olarak 1985 yılında Smolander, Alüminyum sıvı ve amorf fazlarda inceleyerek ilk defa deneysel çalışmalarla benzerlik gösteren (SMOLANDER, 1985) bir çalışma yapmıştır (Şekil 1.4).

Özel olarak metal-metalloid sistemi ile ilgilenen ilk gerçekçi simülasyon Bratkovsky ve Smirnov (BRATKOVSKY, 1991) tarafından yapılmış, ve metalik cam deneyleri ile simülasyonları arasındaki ilk olası ilişki ortaya konmuştur. Çalışmalarında NpT MC metodu kullanmış ve $Fe_{80}B_{20}$ ile Ni_2B alaşımlarını incelemiştirler. Radyal dağılım fonksiyonlarını hesaplamış, ve ayrıca elde ettikleri yapısal donelerle bu tip GM-M alaşımlardaki amorf-manyetizmayı açıklamışlardır (BRATKOVSKY, 1993). Şekil

1.5'de Bratkovsky ve Smirnov'un Ni₂B sisteminde hesapladığı Ni-Ni ve Ni-B RDF'leri gösterilmektedir. Literatürde farklı sistemleri ve bağ açısı dağılımı, difüzyon sabiti vs. gibi özellikleri inceleyen bir çok farklı ve yeni simülasyon çalışması mevcuttur (BAILEY, 2004; BELASHCHENKO, 2004; QI, 2004; QI, 1999; TREBST, 2005; ZHANG, 2000).



Şekil 1.4 Smolanderin 650 °C'de bulunan sıvı Alüminyum için hesapladığı RDF (SMOLANDER, 1985).



Şekil 1.5 Ni-Ni ve Ni-B çiftlerinin indirgenmiş radyal dağılım fonksiyonları; kesiksiz çizgiler simülasyon sonuçlarını (LU, 2004), ve noktalar ilgili deneysel verileri göstermektedir.

1.6. Hacimli Metalik Cam ve Nanokristal Yumuşak Magnetler

İri hacimli metalik cam geliştirilmesi esnasında, önceki bölümlerde neden ikili Fe-B sisteminin incelendiği merak edilebilir. Bu hususun üç sebebi mevcuttur:

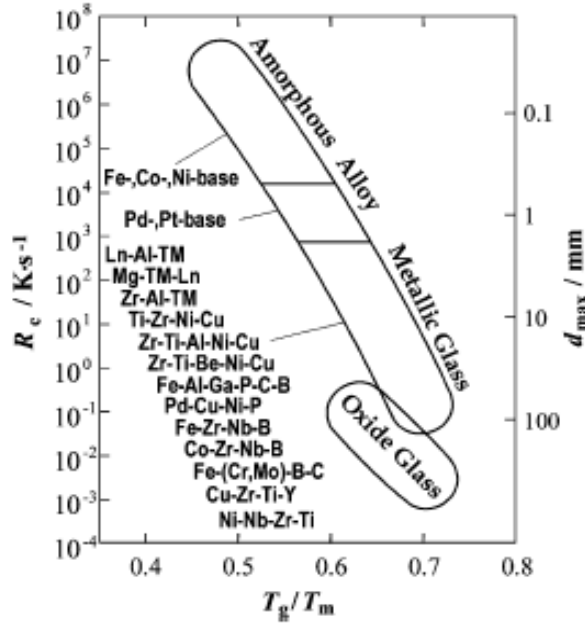
- Öncelikle, üç veya daha fazla atomik bileşen içeren bir sistemi pratik olarak MD ve MC simülasyonlarında ikili etkileşim potansiyelleri ile modellemek mümkün değildir.
- Günümüzde üretilebilen çok bileşenli HMC'lerin sayısı oldukça fazla olmasına rağmen, henüz ikili sistemlerde üretilen şerit metalik camların dahi topolojisi ve cam oluşturması tam olarak açıklanamamaktadır. HMC alaşımları halen ampirik parametrelere, ampirik kriterlere, deneme/yanılma metodlarıyla ve hatta deneyimli bilim adamlarının tahminleri ile üretilmektedirler. Dolayısıyla, cam oluşumunun temelleri, HMC'lerden önce, Fe-B gibi ikili sistemlerde yatmaktadır.
- Ayrıca bilinmektedirki, ikili metalik camlarda ve onlardan türetilen HMC'lerdeki yapısal birimler aynı karakterdedir. Hatta kompozisyonlar bile aslen oldukça benzer olmakta ve genel olarak GM-M HMC'leri için az M (~%15-25) çok GM şeklinde bir genelleme yapılabilmektedir.

Son gözlem, GM-M tabanlı HMC'lerin üretiminin başlangıç noktası olarak değerlendirilebilir. Temel alaşım her zaman için cam oluşturabilirliği bilinen bir GM-M ikili sistemi olarak belirlenir ve diğer elemental eklentiler GM/M oranını çok fazla değiştirmeyecek şekilde yapılır. Aksi bir eklentinin COY'u geliştirmek yerine kötüleştirmediği bilinmektedir. Örneğin, $Fe_{80}B_{20}$ alaşımları, HMC türevleri için $(Fe_aTM_b)_{80-x}(B_cM_d)_{20+x}$ şeklinde düşünülebilir. Burada a, b, c, d ve x ana kompozisyonda oluşturulan sapmaları göstermektedir ve %5-10 mertebesini aşmamaktadır.

Önceki bölümde, Fe-B sisteminin atomik yapısı incelenmiştir. Ancak, günümüzde asıltalep artık HMC geliştirilmesi şeklini almıştır ve henüz Fe-B sistemi dahil hiçbir ikili sistemde bu mümkün değildir. Bu bağlamda, önceki bölümde yapılan teorik çalışmaların ışığında, deneysel metalik cam üretimi HMC üretimine odaklanmalı ve Fe-B ikili sistemine uygun elemental eklentiler gerçekleştirilmelidir. Ayrıca bu çalışmada HMC üretiminde kullanılan yol konvansiyonel bir yoldur ve ticari olarak oldukça ümit vericidir. Üretilen HMC'lerin hacimli nanokristal alaşımlara (HNKA'lara) dönüştürülebilmiş olması da oldukça önemlidir. HMC'ler ve HNKA'lar arasındaki uzaysal atomik ilişkilerin temeli geliştirilen model vasıtasıyla tartışılmıştır.

1.6.1. Günümüzdeki Hacimli Metalik Camlar ve Cam Oluşturma Yetenekleri

Camın oluşturulabilmesi için, sıvının hızla soğutularak T_m 'yi pas geçerek T_g 'ye kadar kristal çekirdekler çökmeden ve büyümeden inilmesi gerekmektedir. T_g 'de mevcut sıkı paketli rasgele yapıdaki aşırı soğutulmuş sıvının yaygın bir ikinci dereceden faz dönüşümü ile katılaşması gerçekleşir (Bkz. Bölüm 1.1). Bu sebeple sıvının kararlı hale getirilmesi ve kristalizasyona karşı direncinin artırılması cam oluşturmanın temel prensibi olarak öne çıkar. İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı; $T_{rg}=T_g/T_m$, aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi; $\Delta T_x=T_x-T_g$ (Bkz. Bölüm 1.3), atomik boyut oranı ve elektronegativite oranı gibi bir çok parametre öne sürülmüş olup, bunların hiçbiri cam oluşturma yeteneği (COY) olgusuyla her sistemi çeren tam bir korelasyon sergileyememektedir (CAI, 2006). Inoue, Şekil 1.6'de görüldüğü gibi, çeşitli tip metalik camları kritik soğuma hızı R_c , azami çubuk çapı d_{max} ve T_{rg} 'ye göre sınıflandırmıştır. Görülebileceği gibi geliştirilen yeni HMC'lerle bazı metalik camların R_c değerleri oksit bazlı camlarınkine dahi yaklaşmış ve azami çubuk çapları 100 mm'yi aşmıştır. Ayrıca, HMC'lerin T_{rg} ve R_c (veya d_{max}) değerleri arasında lineer sayılabilecek bir ilişki olduğu da görülebilmektedir.



Şekil 1.6 Kritik soğuma hızı, R_c , azami çubuk çapı ve T_{rg} arasındaki genel ilişki (INOUE, 2000).

1.6.2. Yumuşak Manyetizma Ön Bilgisi

Ferromagnetlerde domenler manyetik momentlerin eş yönlü hizalandığı makroskopik hacimlerdir. Bu yönlülemenin sebebinin iç Weiss alanına veya ferromanyetik değişim etkileşimine bağlı olduğu düşünülmektedir. İri hacimde, herhangi bir dış alanın olmadığı varsayılırsa, bir çok domenin geliştiği güzel yönlü olmuş olmasından ötürü, manyetizasyon vektörleri toplamı sıfır olur, $\langle M \rangle = 0$. Dışarıdan uygulanan bir manyetik alan, kendine paralel olan domenlerin büyümesine ve olmayanların küçülmesine neden olarak, kendinden çok daha güçlü bir manyetik alanın oluşmasına vesile olur.

Bu harici manyetik alan kaldırıldığında, ferromagnet manyetizasyonunu hemen yitirmez. Kalıntı manyetizasyonu sıfırlamak için, aksi yönde bir alan, koersivite H_c gücünde bir alan uygulamak gerekir. Eğer bu alan küçük veya ihmal edilebilir düzeydeyse buna soft (yumuşak) manyetik malzeme, tersi ise hard (sert veya kalıcı) manyetik malzeme denir. Domen duvarı kalınlığının tane boyutundan küçük olduğu 0,1-1,0 μm boyutlarında ki taneler için koersivitenin büyüyen tane boyutu ile azaldığı

bilinmektedir. Bunun nedeni tane sınırlarının domen duvarı hareketine engel teşkil etmesi, hareketi zorlaştırmasıdır. Ancak tane boyutu 100 nm altında ise bu durum tamamen tersine dönmektedir. Bu boyutlarda domen duvarı kalınlığı tane boyutundan büyük olduğu için birden fazla taneyi içine alır. Sonuç olarak da domen duvar hareketinin tane sınırları tarafından engellenmesi bastırılmış olur ve koersivite keskin bir düşüş gösterir.

1.6.3. Hacimli Amorf Yumuşak Magnetler

Inoue ve diğ. (INOUE, 1995)1995 yılında ilk Fe-bazlı ferromanyetik hacimli metalik cam sistemi olan Fe-Ga-Al-P-B-C'yi duyurmuştur ve bu sistemi takiben Fe-(Zr, Hf, Nb)-(Mo, W)-B (INOUE, 1997), Fe-(Cr, Mo)-Ga-P-(C, B) (SHEN, 1999) ve (Fe,Co)-Nb-(B, Si) (INOUE, 2004; SHEN, 2004) şeklinde sınıflandırılabilir çok sayıda yeni Fe-bazlı HMC sistemi duyurulmuştur. $Fe_{72}Al_5Ga_2P_{11}C_6B_4$, $Fe_{72}Al_5Ge_2P_{11}C_6B_4$, $Fe_{72}Al_5Ga_2P_{10}C_6B_4Si_1$ and $Fe_{70}Nb_2Al_5Ga_2P_{11}C_6B_4$ gibi tipik kompozisyonlar ihtiva eden Fe-(Al,Ga)-(P,B,C,Si) sistemi Fe-bazlı HMC sistemlerinin öncüsü olduğundan ötürü gözden geçirilmesinde fayda vardır.

Fe-Si-B ve Fe-P-C alaşımlarına (bildirilen ilk ferromanyetik metalik cam (DUWEZ, 1967)) uygun metal ve metalloid eklentileri yapılmasının COY'da yarattığı verimlilik, bu Fe-bazlı HMC alaşımların, 10 K/s mertebesinde R_c değerleri ve ~60 K mertebesinde ΔT_x değerleri ile anlaşılabilir. Nb, Cr, veya Mo eklentileri ile ΔT_x değeri 65 K'ya değin yükseltilebilmektedir. Manyetik doyum indüksiyonu (B_s) 1.1 - 1.3 T, efektif geçirgenlik (μ_e) 7000-12000 (1 kHz) ve manyetik koersiflik (H_c) değeri 2-6 Am⁻¹ civarında olup oldukça iyi yumuşak manyetik değerlerdir. Inoue ayrıca göstermiştirki, Fe yüzdesi değiştirilmeden P veya C yerine Si eklenmesi doyum manyetizasyonunu geliştirmektedir (INOUE, 2000). $Fe_{72}Al_5Ga_2P_{11}C_6B_4$ ve $Fe_{72}Al_4Ga_2P_{11}C_6B_4Si_1$ alaşımları yüksek termal kararlılıktaki sıvıları, geliştirilmiş yumuşak manyetik özellikleri ve yüksek T_c değerleri yüzünden Inou tarafından 1-3 mm'lik silindirlere dökülebilir yetenekte görülmüş olup, 2 mm'lik silindirlerin şerit alaşımlara yakın yumuşak manyetik özellikler gösterdiği tespit edilmiştir (INOUE, 2000).

Pawlik ve diğ., hem melt-spinning hem de suction casting yöntemi ile üretilen Fe-Al-Ga-P-B-Si ve Fe-Al-Ga-P-B-C alaşımların COY'larını ve manyetik özelliklerini kıyaslamış ve üretim yönteminin önemini ortaya koymuştur (PAWLIK, 2004). $Fe_{76-x}Al_4P_{12}Ga_xB_4Si_4$ ve $Fe_{75-x}Al_5P_{11}Ga_xB_4C_5$ ($x = 0, 2, 5$) alaşımlarında, sırasıyla $x = 2$ ve $x = 0$ eklentileri en kalın şeritleri elde etmişlerdir. Suction casting ile üretilen çubuklarda en iyi sonuçların, ilk alaşım için $x = 5$ 'de ve ikinci alaşım için $x = 0$ 'da elde edildiğini göstermişlerdir. Ayrıca bu alaşımlarda en iyi cam yapan kompozisyonun en düşük ΔT_x olan 53 K' sahip olduğu ve bu değerlerin önceden bildirilenlerden düşük olduğunu göstermişlerdir. (INOUE, 1995; INOUE, 1996). Bu yüzden, Bölüm daha önce de belirtildiği gibi, birçok deneysel çalışmada atıfta bulunulan ve kullanılan bu ampirik parametreler her zaman güvenilir değillerdir.

K. Pekala ve arkadaşları bu alaşımların yüksek COY'larına dayanarak % 1 Cu eklentisi ile $Fe_{74}Al_4Ga_2P_{11}B_4Si_4Cu_1$ (PEKALA, 2004) HNKA alaşımını üretmeyi başarmışlardır. COY'u artırmasının yanı sıra, Cu atomları çözüldüden kristalizasyon öncesi çıkıpatomik kümeler oluşturarak nanokristalizasyon için uygun homojen olarak dağılmış heterojen çekirdeklenme alanlarını sağlamışlardır. Uygun nanokristalizasyon aralığının üç aşamalı kristalizasyonun (725, 810, 860 K) ilk aşamasında gerçekleştiğini göstermişlerdir. 720 K'de gerçekleştirilen bir tavlama sonucu 6-11 nm çapında saf Fe'den biraz daha yüksek bir örgü parametresine sahip hmk-Fe kristalleri çöktüğünü bulmuşlardır. Bu örgü parametresi farkının sebebi de çözelti içine Si girmesinden ötürü olabilir. Diğer iki kristalizasyonda, Fe_3P , Fe_3Si ve Fe_2B fazları çökelmiştir. İlk kısımdaki nanokristalizasyonda doyum manyetizasyonunun 0.9 T'den 1.4 T'ye çıktığını göstermişlerdir. Koersifliğin ise 14'den 1.8 A/m'ye düştüğü bulunmuştur. Manyetik davranıştaki bu yumuşama tane boyutlarının ferromanyetik değişim boyutundan daha küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer fazların çökmesi, manyetik özellikleri mahvetmektedir ve hiçbirinin çökmesi istenmemektedir. Bahsedilen çalışmada nanokristal fazların miktarı $X(T)=M(T)/M(T)_{FeSi(6\%)}$ eşitliğinden faydalanılarak tahmin edilmiştir. Bu tip nanokristal alaşımlar, tane sınırlarından oldukça yüksek boyutta elektron saçınımı olduğundan çok yüksek direnç göstermekte ve yüksek frekanslı uygulamalar için çok önemli olan düşük eddy akımı kayıplarına yol açmaktadır.

Koshiba ve diğ. başka bir HMC sisteminden olan 60 K mertebesinde ΔT_x sahibi $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_2Nb_8B_{20}$ ve $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_2Ta_8B_{20}$ alaşımlarını duyurmuşlardır (KOSHIBA, 1997). Ayrıca Inoue ve diğ. $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_8Nb_2B_{20}$ alaşımını duyurmuşlardır ve bu alaşım 85 K gibi bildirilen en yüksek ΔT_x değerine sahiptir (INOUE, 1998).

Şimdiye değin Fe-bazlı sistemler içerisinde bildirilen tek HMC üçlü sistemi Fe-Y-B sistemidir ve optimum kompozisyon olarak 1.56 T doyum manyetizasyonuna ve 2 mm çubuk çapına sahip $Fe_{72}Y_6B_{22}$ (LIN, 2005) kompozisyonu duyurulmuştur. Bu alaşım kompozisyonun yalınlığı ve çekici manyetik özellikleri yönünden oldukça ümit verici görünmektedir. Sistemi bildiren yazarlar, en iyi cam oluşturan üçlü sistemi birçok rare-earth ve lantan grubu elementi Fe-B sisteminde üçüncül bileşen olarak deneyerek bulmuşlardır. Yttrium içeren alaşımın koersifliği 40 A/m ve elektriksel direnci 200 $\mu\Omega$ cm üzerindedir. Bu alaşım Fe-bazlı HMC'ler içinde Y'yi ana element olarak içeren ilk alaşımdır.

Optimum kompozisyonu $(Fe_{0.75}B_{0.15}Si_{0.1})_{96}Nb_4$ olan Fe-Nb-B-Si HMC sistemi (INOUE, 2004) duyurulduktan sonra, Co, Ni, Y veya Cu eklentileri ile alaşımın COY'u manyetik özelliklerini kötüleştirilmeden artırılabilmiştir. Bu sistem aslında önceden bahsedilen Finemet-tipi alaşımlara oldukça benzemekte ve dolayısıyla Cu eklentisi ile nanokristalizasyon şansı tanımaktadır. Amorf $(Fe_{0.75}B_{0.15}Si_{0.1})_{96}Nb_4$ alaşımı 50 K ΔT_x , 0.61 Trg, 1.5 mm çubuk çapı, 1.4 T doyum manyetizasyonu, 3.7 A/m koersiflik ve 14400 mertebesinde manyetik geçirgenlik sahibidir. Co eklentili ve B/Si oranı farklı $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ alaşımı sistemdeki en yüksek COY'a sahiptir ve 5 mm'lik çubuk şeklinde dökülebilmüş, 50 K'lık bir ΔT_x , 0.587'lik bir T_{rg} , 0.84 T'lık bir B_s 1.5 A/m'lik bir H_c of 1.5 A/m ve 25000 mertebesinde geçirgenlik göstermiştir (SHEN, 2004). Bölüm 3.2.2'de görülebileceği üzere bu alaşımın konvansiyonel yöntemlerle üretilebilirliği bu çalışmada tartışılmış ve denenmiştir.

1.6.4. Amorf Prekürsörlerden Hacimli Nanokristal Üretimi

Nanokristal soft manyetik alaşımlar, kimyasal ve yapısal değişikliklerle manyetik özelliklerin geliştirilmesine çok büyük olanak sağladığı ve nano-boyutlarda özelliklerin makro boyutlara göre değişikliklere çok farklı tepkiler vermesinden ötürü birçok bilim adamının ilgisini çekmiştir . Soft manyetik alaşımlarda temel olarak Fe veya Co bazlı

amorf veya nanokristal alaşımlar kullanılmaktadır. Kompozisyonun geri kalanı cam oluşturma eğilimini artırıcı ve kristalizasyon kontrolü sağlayan elementlerden oluşmaktadır. Birincil ve ikincil kristalizasyon sıcaklıkları arasında uygun bir ısı işlem sonrasında, amorf bir fazla çevrelenen 10-50 nm boyutlarında α -Fe, α -FeSi, α - veya α' -FeCo taneleri elde edilebilir. Demir bazlı nanokristal ve amorf alaşımlar, iyi soft manyetik özelliklerinden ötürü yüksek/düşük frekanslı transformatörlerde, indüktörlerde, motorlarda ve elektrik enerjisi yönetim sistemlerinde yaygın kullanım alanı bulmuştur. Bu özellikler düşük enerji kaybı, yüksek geçirgenlik, yüksek doyma manyetizasyonu olarak sıralanabilir. FINEMET (Fe-Si-B-Nb-Cu), NANOPERM (Fe-M-B-Cu, M=Zr, Nb, Hf) ve HITPERM (Fe/Co-M-B-Cu, M=Nb, Hf, Zr) gibi ticari alaşımlar hem halen araştırılmakta hem de sanayide kullanılmaktadır.

1.6.4.1. Finemet Şeritler

Finemet tipi şeritler en yaygın kullanım alanına ve dolayısıyla en çok öneme sahip amorf / nanokristal alaşımlardır. Ayrıca amorf-Finemet alaşımların nanokristal çökeltebilme yetenekleri, benzer kompozisyonlarda konvansiyonel yöntemlerle üretilebilen HCM'lerden HNKA elde etme olasılığını da artırmaktadır. Aslında çalışmanın ileriki safhalarında belirtilecek olan Fe-Co-B-Si-Nb HMC'si temel olarak Finemet grubuna girmekte ve Hitperm tipi modifikasyonlara sahiptir. Aralarındaki tek fark, kompozisyonun COY'u artıracak şekilde değiştirilerek manyetik özelliklerden taviz verilmesidir.

Finemet 1980's yılında Yoshizawa ve diğerleri tarafından bulunan Fe-Si-B-Nb-Cu nanokristal alaşımların patent adıdır (YOSHIZAWA, 1988; YOSHIZAWA, 1988). Erişik hızlı bir şekilde amorf yapıya soğutulduktan sonra argon atmosferli bir fırında nanokristalizasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu alaşımlarda nanokristal faz içinde Si çözünmüş α -Fe'den ve FeSi(DO₃)'den oluşur. Kristalizasyon parametrelerine göre, bu fazlar, daha düşük miktarda Fe içeren amorf bir fazla çevrelenmiştir.

Tipik bir Finemet kompozisyonu $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3(Si_xB_{1-x})_{22.5}$, ($0.5 \leq x \leq 0.8$) şeklinde, doyma manyetizasyonu 1.0-1.2 T arasında ve Curie sıcaklığı 1050 K mertebelerindedir. 5-10 atomik % arasında B, Si ile değiştirilebilmesine rağmen bu

iyi soft manyetik sonuçlar vermesinden ötürü genel olarak 9 at.% civarındadır. Boronun fazla eklenmesi manyetik özellikleri olumsuz yönde etkiler ve ikinci kristalizasyon sıcaklığında çökelen Fe_2B hard manyetizma oluşmasına sebep olur (KÖSTER, 1994). Noh ve diğerlerinin bulgularına göre bu B eklentisi, manyetik α -Fe(Si) nanokristallerine ek olarak, ara yüzeylerde boronca zengin ferromanyetik bir faz oluşmasını sağlar (NOH, 1991). Ayrıca Nb ve Cu'nun Finemet alaşımlarda kristalizasyon kinetiği üzerine etkisini beraber ve ayrı ayrı eklenme durumlarında incelemiştir (NOH, 1990). Atomistik olarak, bakır atomlarının çözeltiyi kristalizasyondan önce terk edip, bakırca zengin, ~5 nm boyutlarında bcc kristalleri oluşturup, içinde çok az Nb ve Cu çözülmüş olan α -Fe(Si) kristalleri için heterojen çekirdeklenme sahaları oluşturduğu bilinmektedir. Nb ise çok yavaş difüzyona uğradığı için, tane büyümesini engelleyip, mikroyapı kontrolü sağlar.

Zbroszczyk ve diğerleri Fe yerine 7at.% Co koyup $Fe_{66.5}Co_7Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ alaşımını elde ederek, kobaltın hem manyetik özellikleri geliştirdiğini, hem de nanokristalizasyonu kolaylaştırdığını gözlemlemiştir (ZBROSZCZYK, 1996). Ayrıca kobaltın ilk susceptibility'yi artırdığı görülmüştür. Ancak Y. Yoshizawa ve diğerleri, 40%'ye kadar olan Co eklentilerinin $Fe_{79.4-x}Co_xNb_{2.6}Si_9B_9$ alaşımlarında koersiviteyi artırdığını görmüşlerdir (YOSHIZAWA 2003). Bunun sebebi, kobaltın, bakır atomlarının kümelenmesi için gerekli sürücü kuvvetini azaltarak Cu çekirdeklenme sahalarının sayısının azaltması ve dolayısıyla son tane boyutlarının büyük olması şeklinde açıklanabilir.

1.6.4.2. Nanoperm Şeritler

Suzuki ve diğ.'nin yaptığı çalışmalarda 1.5 T üzerinde B_s , 16×10^4 (1 kHz) mertebesinde μ_e ve sıfıra yakın bir magnetostriction gösteren Nanoperm alaşımı 1991 yılında bildirilmiştir (SUZUKI, 1991). Bu alaşımlar Fe-M-B tipi (M=Zr, Hf veya Nb). Tipi amorf / nanokristal şeritlerdir. Sonraları M alaşım elementi yerine literatürde birçok farklı elementin denendiği görülebilir. Tipik bir Nanoperm alaşımı olan $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$, α -Fe(bcc) nanokristallerine, 1.5 – 1.8 T mertebesinde B_s 'e ve 770 °C civarında Curie sıcaklığı, T_c 'ye sahiptir.

1.6.4.3. Hitperm Şeritler

Fe ve Co elementlerinin %35-50 Co kompozisyonunda bilinen en iyi ferromanyetik özelliği gösterdiği uzun zamandan beri bilinmektedir (SOURMAIL, 2005). Willard ve diğ. tarafından bildirilen nanokristal $Fe_{44}Co_{44}Zr_7Cu_1B_4$ alaşımı amorf matrikste α' -FeCo parçacıkları içermekte ve önceden bildirilen şeritlere nazaran çok daha iyi manyetik özelliklere göstermektedir (WILLARD, 1999). B_s değeri 2.0 T civarındadır ve geçirgenlikleride oldukça yüksektir. Ancak Hitperm'in en önemli özelliği 900 °C ve üzeri yüksek sıcaklıklarda çalışabilmek ve o sıcaklıklardaki korozyona karşı yeterli direnci gösterebilmektir.

1.7. Alaşım Tasarımı

Nanokristal ve amorf alaşımların manyetik özelliklerini iyileştirmek ve cam oluşturma eğilimini artırmak genelde birbirine tam zıt şartlar getirir. Mesela cam oluşturma eğilimini artırmak için eklenen elementlerin çoğu manyetik özellikleri kötü yönde etkiler. Bunun sonucu olarak, aradaki dengeyi sağlamak amaçlı, iyi bir dizayn prosedürünü takip etmek gerekir.

- a. Uygun kimyayı ayarlayarak dahili manyetik özellikleri maksimize etmek; Fe (ve/veya Co) bazlı alaşımlar kullanmak;
- b. Fe-B sisteminde COY'u (veya nanokristalizasyon kontrolünü) artıran alaşım elementlerinin etkilerini teorik olarak açıklamak ve incelemek;
- c. Harici manyetik özelliklerin mikroyapı ayarlanarak maksimize edilmesi (nanokristalizasyon, kontrollü tavlama vs.). Tavlama parametrelerinin manyetik özellikler ve mikroyapı üzerindeki etkilerinin incelenmesi;
- d. Son ürünün DSC, XRD, SEM, VSM vs. gibi araçlarla tam karakterizasyon ve performans ölçümünün yapılması.

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Simülasyon Metodları

2.1.1. İzotermal-İzobarik Monte Carlo Simülasyon Metodu

Mevcut yöntem sabit sıcaklık, sabit basınç ve sabit sıcaklık prensibi (NpT) (MCDONALD, 1972) altında çalışmaktadır. Simülasyonun işleyiş prensibi şöyle özetlenebilir. Atomlar başlangıçta HMK kafes yapısına sahip bir örgüye yerleştirilir. Sistemdeki her atom rastgele bir yönde (simülasyon kübünün kenar uzunluğunun % 1'ini aşmayacak şekilde) belirli bir mesafe kaydırılır. Programa girilen, atomlar arası mesafenin birer fonksiyonu olan interatomik potansiyeller vasıtası ile bu kaydırma işleminden önce ve sonra sistemin iç enerjisindeki değişiklik, ΔU , kümülatif şekilde hesaplanır. $\Delta U < 0$ koşulu sağlanıyorsa yeni konfigürasyon kabul edilir. $\Delta U > 0$ ise yeni konfigürasyon Boltzmann faktörün (P) hesaplanması ve $[0,1]$ aralığında rasgele seçilmiş bir P' sayı ile kıyaslanması ile belirlenir.

$$P = \exp(-\Delta U / k_B T) \quad (2.1)$$

$P \geq P'$ koşulu sağlanırsa yeni konfigürasyon kabul edilir, sağlanmazsa eski konfigürasyon kalır. Bu prensibin adı Markov Zinciridir.

Her atom en az bir kere bu işleme maruz kaldıktan sonra sisteme artı veya eksi değerli rastgele (sistem hacminin % 1'ini aşmayacak şekilde) bir hacim değişikliği uygulanmaya çalışılır. Bu sefer sistemin entalpi değişimi ΔH aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + k_B NT \ln(V_2 / V_1) \quad (2.2)$$

Yeni hacmin kabulünde veya reddinde gene Markov Zinciri prensibi uygulanır ve kabul koşulu gene Denklem 3.1'de 3.2'nin kullanılması ile bulunan sayı ile yeni bir P 'in kıyaslanması ile bulunur.

$\Delta H < 0$ ise yeni hacim direk kabul edilirken, $\Delta H > 0$ ise yeni hacim ancak rastgele seçilen P' değeri P değerinden küçük ise kabul edilir. Bu şekilde bir döngü tamamlanır ve bu döngü istenilen sayıda tekrarlanır.

2.1.2. Tersine Monte Carlo Metodu

İkili etkileşim potansiyelleri gerçek atomik konfigürasyonlardan sapmalar gösterebileceği için, deneysel verilerle çok daha iyi bir uyum sağlayan, ve yapıyı deneysel $S(Q)$ (structure factor, yapı faktörü) fonksiyonlarına ve dolayısıyla RDF'lere oturtan ((HIRATA, 2006; HIRATA, 2006; HIROTSU, 1998; OHKOBU, 2003; OHKUBO, 2001) çalışmalarındaki gibi), Tersine Monte Carlo (Reverse Monte Carlo) metodu kullanılabilir. RDF ve $S(Q)$ arasındaki bağıntı aşağıdaki şekildedir.

$$G_{ij}(r) = 2/\pi \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} S_{ij}(Q) \sin(Qr) dQ \quad (2.3)$$

Çoklu kabul edilebilirlik koşulu aşağıdaki olasılıkla verilmektedir:

$$P \propto \exp(-(\chi_1^2 - \chi_0^2)/2) \quad (2.4)$$

Burada, χ_1^2 ve χ_0^2 değerleri son ve ilk durumlarda, aşağıdaki şekilde hesaplanan deneysel ve simülasyon $S(Q)$ 'ları arasındaki ortalama hatadır.

$$\chi_n^2 = \sum_i - (S_i^C(Q_i) - S_i^E(Q_i))^2 / \sigma(Q_i)^2 \quad (2.5)$$

RMC (Tersine Monte Carlo) metodu tersinir bir Metropolis algoritması kullanarak, MC simülasyonlarına oldukça benzer şekilde, aynı periyodik sınır koşulları, kabul ve red kriterleri ile deneysel verilere direk bir uyum sağlamaktadır. Bu yöntem, metalik camlar gibi malzemeler için kırınım donelerinden direk olarak üç boyutlu yapısal modeller elde edilmesini sağlamaktadır. MC simülasyonlarına benzer şekilde, dengeye erişilip erişilmediği, bahsedilen hata (χ^2) değerlerinin ortalama bir değer civarında salınmaya başlaması ile belirlenebilir.

2.1.3. Rasgele Sayı Üretimi

MC simülasyon algoritmalarındaki en önemli bileşenlerden biri, sistemin dengeye yakınsamasını oldukça etkilemesinden ötürü yeterli kalitede rasgele sayı üretilebilmesidir. Bilgisayarlar deterministik bir işletim yapısına sahip olduklarından ötürü, tamamen rasgele sayı üretmeleri pratik olarak mümkün değildir. Bu yüzden, MC simülasyonları matematiksel formülasyonlar ile bağlantısız dizilimli tam sayılar sağlayabilen psödo-rasgele harici sayı üreticileri ile beslenirler. Üretilen sayıların periyodikliği istatistiksel testler ile kontrol edilebilir ve bu testler bu çalışmanın kapsamı dışındadır. Bu çalışmada yapılan MC simülasyonlarında Mersenne-Twister isimli $2^{19937}-1$ ($\approx 4.3 \times 10^{6001}$) gibi astronomik bir periyoda sahip bir harici psödo-rasgele sayı üretici kullanılmıştır. İnşa edilen 12000 atomlu sistemin, örneğin 10^6 MC-adımı ile simüle edilmesi için gerekli rasgele sayı miktarı ortalama 10^{11} 'dir ve kullanılan üretici bu çalışma için oldukça yeterlidir. Algoritma tamamen MC simülasyonuna odaklanmış olup, oldukça düşük işlemci doygunluğu sağlamaktadır. Simülasyonlar her başladığında, algoritma işlemci saatinden alınan bir sayı ile beslenmiştir.

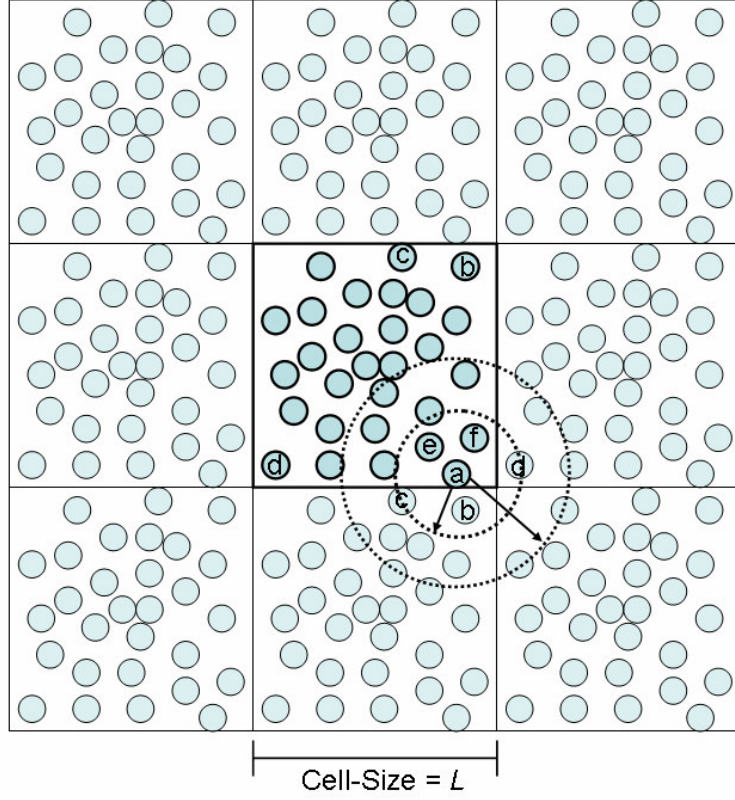
2.1.4. Yüzey Etkisi and Cut-off Çeperi

Yüzlerce atom kullanılmasına ve kübik simülasyon hücresinin nispeten büyük olmasına rağmen yüzey/hacim oranının aşırı büyük olması sebebiyle, mevcut olan altı serbest yüzeye müdahale edilmez ise simülasyon sonuçlarını oldukça etkileyebilirler. Bu yüzden, bu yüzeyler bir şekilde yok edilmeli ve sonsuz derecede

bir malzeme gibi davranabilen bir taklit sistem oluşturulmalıdır. Bu periyodik sınır koşulları uygulanması ile yapılabilir. Bu minimum görüntü konvansiyonu, Şekil 2.1'de 3-boyutlu bir simülasyon hücresinin yüzeylerden birine paralel kalın çizgiler ile sınırları belli edilen 2-boyutlu bir kesiti için şematik olarak gösterilmiştir. Minimum görüntü konvansiyonu uygulanabilecek maksimum atomik etkileşim mesafesini belirler ve bu kürenin yarı simülasyon hücresinin kenar uzunluğunun yarısı, $L/2$, kadardır. Böylece, "a" atomu yalnızca geniş noktalı halka içinde kalan atomlar ile etkileşime girebilir. Etkileşim bölgesini daraltan bir başka etkende, hesapları kolaylaştırmak amaçlı olarak ötesinde etkileşim varlığı gözetilmeyen Cut-off (kesinti) yarı çapı (dar noktalı halka) uygulanmasıdır. Bu kesinlikle $L/2$ 'den küçük olmalıdır. Bu şekilde atom "a", sadece "b"den "f"ye kadar olan atomlarla etkileşebilir. Böylece artık sistem sınırlandırılmış şekilde serbest sınırlar yokmuş gibi hareket edebilir.

2.1.5. Komşu Listeleri

İşlemsel verimini artırabilmek ve işlemciyi zorlayan mesafe hesaplarındaki kare-kök fonksiyonlarının miktarını en aza indirmek amaçlı olarak komşu listeleri tutulur. Bu listeler, her atom için, ona önceden tanımlanmış belirli bir sınırdan daha yakındaki atomları kapsar. Temkinli olabilmek için için, bu sınır Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, Cut-off küresinin ötesinde ama $L/2$ 'nin altında olmalıdır ve önceden belirlenen sayıda MC-adımının ardından listeler yenilenmelidir. Bu çalışmada komşu listeleri Cut-off yarı-çapından 2.5 Å büyük olarak belirlenmiş ve listelerin güncellenme periodu 10 MC-adımı olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.1 Periyodik sınır koşullarının minimum görüntü koşulunun 2-boyutlu şematik gösterimi. “a” atomundan çıkan kısa vektörün gösterdiği çember kesinti çeperini (cut off radius) uzun vektörün gösterdiği çember ise minimum görüntü konvansiyonunu göstermektedir.

2.1.6. Simülasyon Prosedürleri

Bu teorik çalışmanın ilgi alanı camsı malzemenin var oluş dinamiğinden çok onun topolojisidir. Bunun için ise tabiki binlerce atom içeren bir sistem lazımdır. Bu bağlamda, işlemsel olarak daha az efor sarf eden ve daha büyük sistemleri ele alabilen MC dengeleme yöntemi yeterince uygundur. Amorf- $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ve $-\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ alaşımları 12000 atom içeren bir kübik simülasyon hücresinde ilk önce 2000 K'de sıvılaştırılmış, ardından da 300 K'e tek adımda soğutulmuş ve izotermal-izobarik MC (MCDONALD, 1972) metodu ile dengeye getirilmiştir. Periyodik sınır koşulları; minimum görüntü konvansiyonu, komşu listeleri, Mersenne-Twister (MATSUMOTO, 1998) isimli astronomik bir periyoda sahip harici bir rastgele sayı üretici kullanılmıştır. Cut-off yarı çapı 10 \AA olarak ayarlanmıştır. Simülasyonun her çalışması en az 10^6 MC adımından oluşmakta ve her MC adımı her atom için iki atomik kaydırma denemesi ve bir hacim değişikliği denemesini içermektedir. Ortalamalar dengeye erişildikten sonra 500 birbirinden bağımsız konfigürasyon üzerinden alınmıştır.

Tersinir Monte Carlo (RMC) simülasyonlarında, ilk koordinatlar genelde uygulanan rastgele dağıtılmanın aksine, MC simülasyonlarının sonuçlarından alınmıştır. Nold ve diğ.'nin çalışmasında (NOLD, 1981) $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ için verilen üç deneysel kısmi yapı faktörüne yapısal uydurma işlemi RMCA programı ile gerçekleştirilmiştir.

2.1.7. Psödopotansiyel Teoriden Etkileşim Alanı Hesabı

Öncelikle, tipik bir amorf-GM-M yapısı elde edebilmek için yeterince tatmin edici bir etkileşim alanı geliştirilmelidir. Bu bağlamda, ilk prensiplerden yola çıkan psödopotansiyel teori ile, amorf-Fe-B alaşımı için etkileşim alanı türetilmiştir. Çoklu sistemlerde bu işlem, psödopotansiyel yaklaşımda alaşımların elektronik teorisinin kullanımı ile gerçekleştirilebilir ve detayları, hesaplamaları ve uygulamaları ile ilgili birçok örnek önceki çalışmalarımızda (AKDENİZ, 1998; KATSNELSON, 1981; MEKHRABOV, 1999; MEKHRABOV, 2007; MEKHRABOV, 1997; MEKHRABOV,

1986; MEKHRABOV, 1984; MEKHRABOV, 1994) mevcuttur. Özet olarak, alaşımlarda iç enerjinin konfigürasyona bağlı kısmı bant yapısı enerjisi E_{bs} ve elektrostatik enerji E_{es} 'ten meydana gelmektedir.

$$V_{\alpha\beta}(r_i) = \frac{\bar{\Omega}}{\pi^2} \int F_{\alpha\beta}(Q) \frac{\sin qr_i}{Qr_i} Q^2 dQ \quad (2.6)$$

ve,

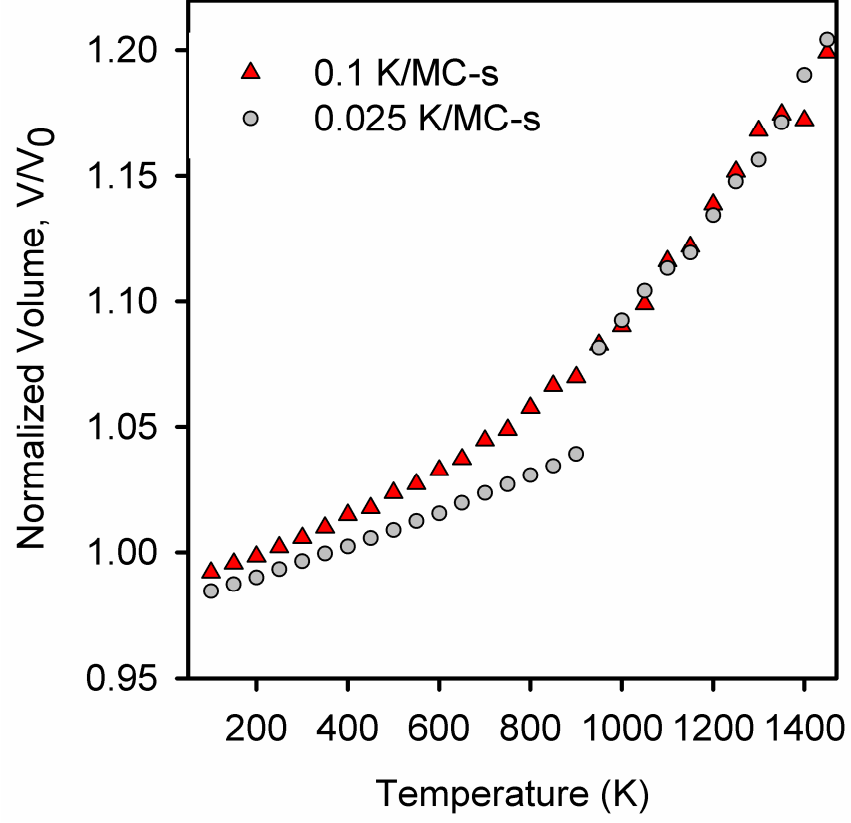
$$F_{\alpha\beta}(Q) = -\frac{\bar{\Omega}}{8\pi} \left| \omega_{\alpha}^{\circ}(Q) \omega_{\beta}^{\circ}(Q) \right| Q^2 \frac{\varepsilon(Q)-1}{\varepsilon^*(Q)} + \frac{2\pi}{\Omega Q^2} \left| Z_{\alpha}^* - Z_{\beta}^* \right| e^{-\frac{Q^2}{4\xi}} \quad (2.7)$$

Burada, $\bar{\Omega}_0$ alaşımın ortalama atomik hacmini, $\varepsilon(q)$ Hartree yaklaşımındaki dielektrik sabitini, $\varepsilon^*(q)$ korelasyon ve değişim etkilerini göz önüne alan modifiye dielektrik sabitini (HUBBARD, 1957), $\omega_{\alpha}^{\circ}(q)$ ve $\omega_{\beta}^{\circ}(q)$ perdelenmemiş psödopotansiyelde α ve β iyonlarının form faktörlerini, $Z_{\alpha}^*(Z_{\beta}^*)$, $\alpha(\beta)$ atomlarının valansını ve η Ewald parametresini belirtmektedir. Denklemlerdeki mevcut iyonlar için efektif valans Z^* ve perdelenmemiş psödopotansiyelin form faktörü, $\omega^{\circ}(q)$ 'nin bilinmesi halinde kısmi atomlar-arası etkileşim enerjilerinin atomlar-arası mesafenin bir fonksiyonu olarak hesaplanabilmesini olası kılmaktadır. Basit metal alaşımlarının aksine, geçiş elementlerinin bulunduğu alaşımlardaki psödo-potansiyel form faktörleri d-rezonans efektini içeren terimler içermelidir. Bizim hesaplamalarımızda kullanılan psödo-potansiyel modeli Animalu'dan alınmıştır ve bu etkiyi kısmi olarak içermektedir (ANIMALU, 1973). Fe-B alaşımlarında B-B yakın komşu etkileşimi bulunmadığı bilinmektedir ve bu doğrultuda hesaplanan B-B etkileşimleri r^{-12} tipi bir fonksiyonla ikinci koordinasyon çapından küçük mesafeler için ötelenmiştir. Hesaplanan etkileşim potansiyelleri Şekil 3.1'de verilmiştir. Metalik alaşımlarda bekleneceği üzere potansiyeller uzun mesafelerde salınımlı bir görüntü çizmektedir.

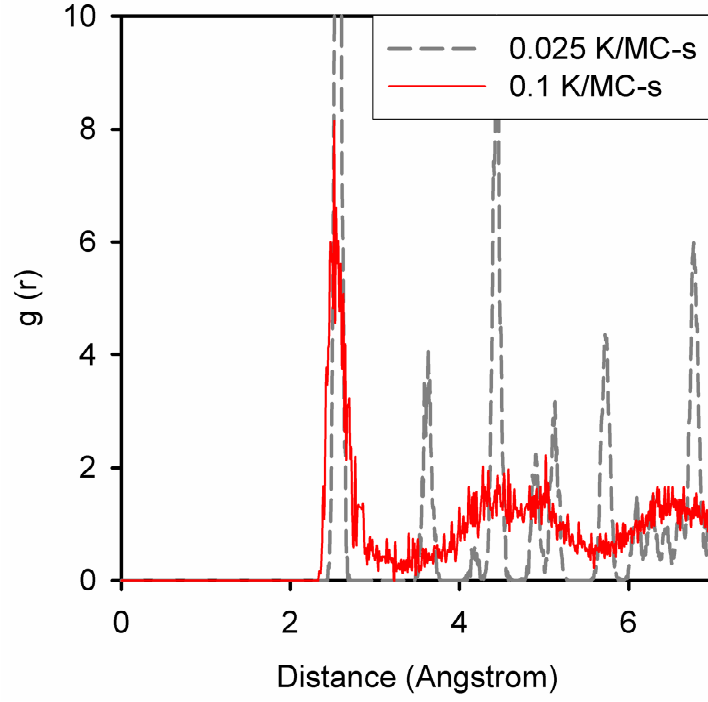
2.1.8. Tek Bileşenli Sistemlerde Algoritmanın Test Edilmesi

Öncelikli olarak, sorunsuz çalışabilirliklerini göstermek amacı ile örnek bilgisayar deneyleri ile geliştirilen bütün yazılımların küçük sistemler ile denenmesi önemli bir husustur. Algoritmanın geçerliliğinin denetlenmesi basit kübik bir yapıda dizilmiş 250 atomdan oluşan bir sistemin, psödopotansiyel teori ile hesaplanan ikili potansiyeller (Bkz. Bölüm 2.1.7) yerine sade bir exponansiyel potansiyel (Denklem (2.8)) ile gerçekleştirilmiştir. Potansiyel parametreleri $\epsilon = 2500$ K, $\sigma = 250$ Å ve $\beta = 0.0231$ Å⁻¹ olarak ayarlanmıştır. Sistem 2200 K'de sıvılaştırıldıktan sonra 50 K'lik aralıklarla 100 K'e değin soğutulmuştur. Soğuma hızları dolaylı olarak her sıcaklık için MC-adım sayısının değiştirilmesi ile ayarlanmıştır. Böylece, gerçek denge sadece ilk sıcaklık 2200 ve son sıcaklık 100 K'de elde edilmiş olup, ara sıcaklıklarda sistem denge olmayan koşullara sahip olmuş olabilir. Oluşan faz dönüşümlerinin dereceleri ve dönüşüm sıcaklıkları, 0.025 ve 0.1 K/MC-adımı hızlarında soğutulan sıvılar için, Şekil 2.2'deki Hacim-Sıcaklık eğrilerinden görülebilir. Düşük hızla soğutulan sıvının 950 K civarında kristalize olarak YMK yapıya dönüştüğü Şekil 2.3'deki RDF'sinden görülebilmektedir. Bu, salınımsal özellik sötermeyen exponansiyel bir potansiyelden beklenebilecek bir sonuçtur, çünkü bu tip potansiyeller genelde sıkı paket yapılar oluşturmaya eğilimlidirler. Sıvı daha yüksek bir hızla doğutulduğunda, amorf bir yapının elde edildiği, Şekil 2.2'deki sürekli hacim küçülmesinden ve 100 K'de elde edilen Şekil 2.3'deki RDF'den anlaşılabilir. Metalik camsı yapılara özel bir durum olan RDF'nin ikinci ayrılmış tepesi gözlemlenebilmektedir. İki soğutma hızı sonunda elde edilen yapılar için örnek resimler Şekil 2.4'de verilmiştir. Bu sonuçlar göstermiştir ki, algoritma hatasız olarak çalışmaktadır ve bir kaç hafta sürebilecek büyük sistemli simülasyonlar için kullanılabilir.

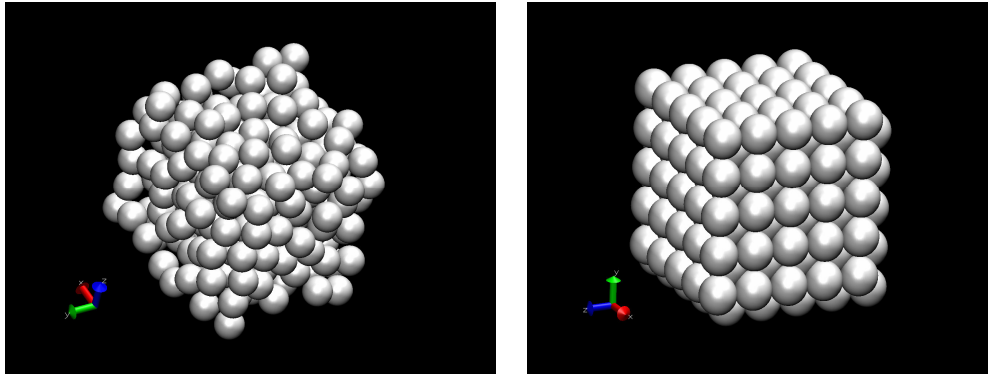
$$V(r) = \epsilon \left[\exp^2(-\beta(r - \sigma)) - 2 \exp(-\beta(r - \sigma)) \right] \quad (2.8)$$



Şekil 2.2 İki farklı MC soğuma hızıyla soğutulan örnek sıvının, sıcaklığın düşmesiyle gerçekleşen hacim daralma eğrileri verilmiştir.



Şekil 2.3 İki farklı soğuma hızı ardından 100 K'de elde edilen ilgili katı yapıların radyal dağılım fonksiyonları.



Şekil 2.4 Sol ve sağ resimler sırasıyla 0.1 ve 0.025 K/MC-s hızlarıyla soğutulmuş katı fazın 100 K'de dengenin sağlanması ardından çekilmiştir. Sol resim amorf yapıda olup, sağ resim YMK bir yapıyı göstermektedir.

2.2. Yapısal Korelasyon Araçları

2.2.1. Radyal Dağılım Fonksiyonu

Öklitsel 3-boyutlu uzayda atomların uzaysal düzenlenmelerini yansıtabilen kapsamlı ve etkili bir yapısal korelasyon aracına gereksinim vardır. Radyal dağılım fonksiyonları (RDF) amorf yapılarda uygulanan herhangi bir yapısal veya dinamik simülasyon çalışmasının sonucunu analiz etmek için en çok kullanılan ikili korelasyon araçlarıdır. Bu fonksiyon, merkezdeki bir ortalama atoma göre r mesafesindeki gerçek atomik yoğunluğun, aynı mesafedeki rastgele dağılım yoğunluğuna oranlanması ile aşağıdaki şekilde bulunabilir:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (2.9)$$

$$g(r_{i,j}) = \left\langle \frac{N_{i,j} / 4\pi r_i^2 dr}{3N / 4\pi r_i^3} \right\rangle_{i,j} \quad (2.10)$$

RDF bütün j atomları üzerinden ortalama olarak hesaplanılabilir. Burada $N_{i,j}$ değeri merkezdeki bir j atomuna göre r_i ve $r_i + dr$ mesafeleri arasındaki atom sayısını, N değeri ise toplam atom sayısını belirtmektedir. Belirli bir mesafe aralığındaki koordinasyon sayısı, Z , aşağıdaki integral ile hesaplanabilir.

$$Z = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr \quad (2.11)$$

Radyal dağılım fonksiyonunun, bazı durumlarda tercih edilebilen indirgenmiş versiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$G(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1] \quad (2.12)$$

Atomik koordinat verilerinden ikili RDF'ler hesaplayan C++ programlama dilindeki algoritma Appendix B'de verilmiştir.

2.2.2. Bağ Açısı Dağılım Fonksiyonu

Bağ açısı dağılım (BAD) fonksiyonu, kısa mesafeli düzenlenmeler hakkında bilgi veren basit ama kullanışlı bir üçlü yapısal korelasyon aracıdır ve ilk olarak Hafner (HAFNER, 1982) tarafından öne sürülmüştür. Üçlü korelasyon fonksiyonlarında radyal ortalama alınması ile hesaplanır. Merkez atom ortada olacak şekilde iki yakın komşusu ile oluşturduğu açının koordinatlar vasıtasıyla hesaplanması ile kolayca bulunabilir. Atomik koordinat verilerinden BAD fonksiyonları hesaplayan C++ programlama dilindeki algoritma Appendix B'de verilmiştir.

2.2.3. Bağ Açısı-Uzunluğu Üstünyüzeyi Analizi

Hangi uzunluktaki bağların hangi derecede açılarının oluşumuna katkıda bulunduğunun analiz edilmesi oldukça açıklayıcı olabilir. Bunun için, ilk defa bu çalışmada önesürülmekte olan bağ açısı-uzunluğu üstünyüzeyi (BÜY) fonksiyonu Denklem (2.13)'de verilmiştir. Bu fonksiyonun normalize edilmiş eşleniği ise Denklem (2.14)'de dir.

Bu fonksiyonlarda, N toplam atom sayısını, $N_3^{i,j}(\theta, |r|)$ merkezdeki bir i atomu tarafından, kendisine $|r|$ mesafesindeki bir yakın komşusu ile beraber KÇ içinde r vektörü ile θ açısı yapan diğer atomlarla oluşturdukları üçlemelerin toplam sayısıdır. Normalizasyon ilk fonksiyonun $[0, \pi]$ aralığında bütün θ değerlerindeki toplam triplet sayısına bölünmesi ile yapılır. Bu üstün-yüzeyler çizildiğinde, sırasıyla belli bağlara olan açı yığılmaları ve belli bağ uzunluklarının dahil olduğu ortalama açılar açığa çıkarılabilir.

$$B(\theta, |r|) = \sum_{i=1}^N N_3^{i,1}(\theta, |r|) \quad (2.13)$$

$$B_{\perp}(\theta, |\mathbf{r}|) = \frac{\sum_{i=1}^N N_3^{i,1}(\theta, |\mathbf{r}|)}{\sum_{i=1}^N N_3^{i,1}(|\mathbf{r}|)} \quad (2.14)$$

2.2.4. Voronoi Analizi

Atomik yapının aydınlatılması için izlenebilecek uygun bir yol, onu değişik ölçeklerde parçalara ayırmak ve küçük parçalardan büyüklere doğru ilerleyerek ve her aşamada bilgi yığınımları sağlamaktır. Bizim ilgilendiğimiz en küçük yapısal birim bir atom ve ona “dokunan” lokal çevresidir. Bu olgu, matematiksel olarak 3-boyutlu Öklitsel-uzayın Voronoi analizi ile konveks polihedronlara bölünmesi ile formülize edilebilir. Voronoi analizi bir atomun etrafında komşuları tarafından oluşturulan polihedral yapının istatistiksel dağılımını verir ve burada yaygın olarak kullanılan poligonalsal notasyon ile belirtilmektedir. $\langle n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, \dots \rangle$ şeklindeki notasyonda n_i rakamı o polihedron içindeki i tane köşesi bulunan kenar yüzeyinin sayısını belirtir. Voronoi polihedronları kristal yapıdaki Wigner-Seitz hücrelerinin amorf yapıdaki eşleniğidir.

2.2.5. Kısa Mesafeli Düzenlenme Parametreleri

Düzenlenme parametreleri hetero-koordinasyon eğilimlerini belirtirler ve literatürde bildirilmiş birçok çeşidi bulunmaktadır. Bu çalışmada, iki farklı kısa mesafeli düzenlenme (KMD veya SRO) parametresi; generalized-Warren (α) (HARRIS, 1983) ve Cargill-Spaepen (η) (CARGILL, 1981) kullanılmıştır. İlk parametre şu şekilde tanımlanmıştır:

$$\alpha = N_{CC} / N_w \quad (2.15)$$

Burada,

$$N_{CC} = x_i N_j + x_j N_i - N_{ij} / x_j \quad (2.16)$$

$$N_w = x_i N_j + x_j N_i \quad (2.17)$$

İkinci parametrenin tanımı ise şu şekildedir:

$$\eta = N_{ij} N / x_j N_j N_i - 1 \quad (2.18)$$

α ve η parametrelerinin belirli bir kompozisyon için alabileceği maksimum değerler;

$$\alpha_{\max} = -\min(x_i, x_j) / \max(x_i, x_j) \quad (2.19)$$

$$\eta_{\max} = -\min(x_i N_i, x_j N_j) / \max(x_i N_i, x_j N_j) \quad (2.20)$$

Denklemler (2.15)-(2.20)'de N alaşımın ortalama koordinasyon sayısını, N_i (veya N_j) bir i (veya j) atomunun ortalama koordinasyon sayısını, N_{ij} , i atomunun komşu j atom sayısı ve x_i (veya x_j) atomik fraksiyonu belirtmektedir.

2.2.6. Küme-Boyutu Dağılımı Analizi

Bu analiz yöntemi bu çalışma için geliştirilmiş olup, bir Fe atomundan en yakın TP'nin verteksine olan mesafenin ölçülmesi ile bulunan saf demir kümelerinin minimal boyut dağılımını ortaya koyar. Analiz esnasında her Fe atomu için bulunan kümeler son bir aşamada kesleştirilerek her saf Fe kümesi oluşturan atomun tek bir küme elemanı olması sağlanır.

2.3. Deneysel Yöntemler

İleri Alaşımlar Tasarım ve Geliştirme Laboratuvarı (NOVALAB) şu an için HMC üretiminde tamamen kendi geliştirdiği konvansiyonel bir yöntem kullanmaktadır. Endüstriyel türevleri de olan laboratuvar tipi ark ile ergitme cihazı ile hazırlanan eriyikler, sonrasında hızlı soğutulmak için santrifüj döküm (SD; centrifugal casting) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SD yöntemi tamamen endüstriyel bir yöntem olup, dişçilik ve kuyumculuk ürünlerinde aktif bir kullanıma sahiptir. Dolayısıyla, eğer şu anki HMC üretim yöntemi uygulanırsa, alaşımların ticarileşmesi ve seri üretime geçilmesi kolaylaşabilir. Konvansiyonelliğin başlangıç noktası, eriyiğe oksijen sağladığı için COY'u oldukça kötü etkileyen alümina potaların kullanılmasıdır. Ancak alümina nispeten ucuz bir hammadde, oldukça kolay temin edilebilmektedir, NOVALAB kendi alümina potalarını üretebilmektedir, uygun ısıl işlem programına sahiptir ve üretilen potalar birçok kez kullanılabilir. Alaşım eriyiğinin pota ile reaksiyona girmesi ve oksijen kapmasını engellemek amaçlı, potaların iç yüzeyleri boron-nitrür veya yttria kaplanmaktadır. Takiben, önceden soğutulmuş bakır kalıplara yapılan döküm sonucu istenilen şekilde ve kesitte HMC elde edilebilmektedir ve bu aşama da seri üretim için oldukça uygundur.

Tablo 2.1 Kullanılan elemental bileşenlerin saflık dereceleri. Tüm elementler Alfa Aeaser firmasından temin edilmiştir.

Element	Saflık (%)
Fe	99.97
Co	99.9
Nb	99.6
B	99.5
Si	98.5
Cu	99.9
Y	99.9

□ Deneysel Yöntem



Şekil 2.5 NOVALAB'da hazırlanan HMC'lerin üretim prosedürü.

2.3.1. Alaşımların Hazırlanması

HMC hazırlanmasında izlenen yol şu şekildedir; ark-ile-ergitme ile homojenizasyonun sağlanması ardından önceden soğutulmuş bakır kalıplarda hızlı katılaştırma (şekil 2.5). Kompozisyon hassiyeti ve eriyiğin içine giren safsızlık elementlerinin miktarı metalik camlar için, özellikle de HMC'ler için oldukça önemlidir. Bu bağlamda, alaşımı oluşturan elemental bileşenlerin tamamı el değmeden 5 basamak hassasiyetle tartılarak hazırlanmıştır. Alaşımların tamamı bilimsel mertebede saflığa sahip bileşenlerden dökülmüştür ve elementlerin saflık değerleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Atıfta bulunan ve bahsedilen tüm alaşım kompozisyonları *nominal* kompozisyonlardır.

2.3.1.1. Homojenizasyon

Alaşımlar, özellikle de ikiden fazla bileşen içerenleri, hızlı katılaştırma öncesi homojen hale getirilmelidir ve beklenti Edmund Bühler GmbH Arc Melter AM ekipmanı ile karşılanmıştır. Ark ile ergitme cihazı, buton ve yarık biçiminde çok çeşitli ve amaçlı döküm hazneleri içermekte, ark ateşlemesi yüksek frekanslı ve voltajlı, motor ile idare edilebilen tungesten elektrot ile sağlanmaktadır. Vakum haznesi çift duvarlı, çift pencerele ve su soğutmalı olup, deney esnasında oldukça net bir gözlem imkanı sağlamaktadır. Cihaz 500 g alaşım ergitme kapasitesine ve 4000°C'lik ergitme sıcaklıklarına olanak sağlamaktadır. Vakum Varian rotary (DS-102) ve difüzyon (HS-2) pompaları ile sağlanmakta, ve ard arda çalıştırılan bu pompalar çemberde sırasıyla 10^{-4} ve 6.5×10^{-8} mbar'lık vakum sağlayabilmektedir. şekil 2.6'de bakır tabla ve örnek bir ark-ile-ergitme operasyonu sergilenmektedir.

Daha önce hazırlanan alaşımların kalıntıları ile bir kontaminasyon olmaması açısından bakır yüzey her ergitmeden önce özel bir metal temizleyici solüsyon ile cilalanmaktadır. Bir adet rotary ve bir adet difüzyon pompasına sahip olan Ark ile Ergitme cihazı, alaşımların hazırlanması için oldukça uygun ve temiz bir atmosfer yaratabilmektedir. Bu bağlamda paslanmaz elik çember her ergitmeden önce 99.995% saflıkta argon gazı ile yıkanıp 10^{-5} mbar mertebesinde vakuma tabi

tutulmaktadır. Bu yöntem çemberin içinde oksijen dahil istenmeyen hiçbir gazın barınmasına izin vermemektedir. Alaşımın eritilmesine başlanmadan önce bu yıkama işlemi en mükemmel koşulların sağlanması açısından en az 4 kez tekrar edilmektedir. Bu işlemlerin sonucunda çemberde bulunabilecek en ufak oksijen kalıntısında, alaşım hazırlanmadan önce bir yan kalıpta oksijen afinitesi oldukça yüksek Zirkon elementinin bir kaç kez ergitilmesi ile yok edilmektedir. Son olarak 600 mbar basınçta Argon atmosferinde alaşımın eritilmesine başlanılmaktadır.

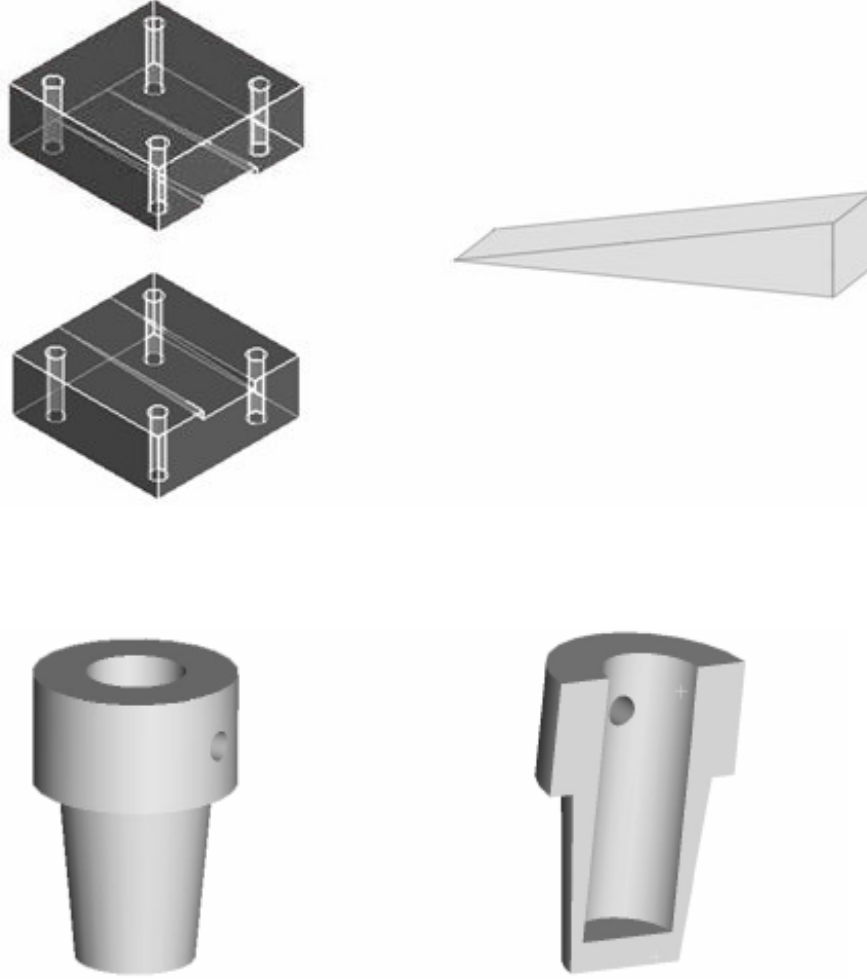
Her alaşım, yeterli homojenizasyonun sağlanması açısından en az dört ayrı sefer ters yüz edilerek ergitilmektedir. Bazı yüksek ergime sıcaklığına sahip Nb gibi elementler içeren alaşımlarda bu sayı on'a kadar çıkmaktadır. Bunun sebebi, örneğin 2500°C civarında erime sıcaklığı olan Nb elementinin oluşan sıvı faz içerisinde katı halde dibe çökmesi ve soğuk olan bakır kalıba iyice yaklaşarak erimesinin daha da zorlaşmasıdır. Bu durumun anlaşılması açısından izlenen yöntem her ergitme sonrasında numuneden Mikro-kesici ile farklı yerlerden kesitler alınarak, erimemiş bir elemental yapının makro olarak incelenmesi şeklindedir. Bu prosedür çerçevesinde, her alaşımın homojenizasyon işlemi minimum 6 saat ve yukarıda belirtilen bazı durumlarda 12-14 saat mertebelerinde sürebilmektedir.

2.3.1.2. Hızlı Katılaşma

Homojenize hale getirilen alaşımların hızlı katılaştırma işlemi Manfredi Multihertz Neutromag Digital savurmalı döküm (SD) cihazı ile (Şekil 2.5) kama şeklinde bakır kalıplara dökülerek gerçekleştirilmiştir. Kalıpların boyutları 0'dan 3 mm kalınlığa kadar değişiklik göstermektedir ve enleri 16 mm olup boyları 70 mm'dir. Alaşımlar cihaza entegre bir indüksüyon bobini aracılığıyla BN kaplı alümina potalarda eritilmekte, sıcaklık bir pirometre aracılığı ile tespit edilmekte ve santrifüj kuvvetleriyle bakır kalıpların içine püskürtülmektedir.



Şekil 2.6 Her ergitme operasyonundan önce bakır tabla ve vakum haznesinin içi uygun kimyasallar ile temizlenmektedir. Üstteki resimde ayrı bir buton haznede bulunan Zirkonyum metali, oksijen afinitesi oldukça yüksek olduğundan, asıl alaşım hazırlanmadan önce eritilmekte ve atmosferde bulunan eseri oksijeni de kapmaktadır.



Şekil 2.7 Üst resimde savurmalı dökümde kullanılan bakır kalıpların şematik çizimi verilmiştir. Alt resim ise NOVALAB'da üretilen alümina potalar şematik olarak göstermektedir.

2.3.2. Karakterizasyon Yöntemleri

2.3.2.1. X-ışını Kırınımı

X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri alaşımın mikroyapısının amorf olup olmadığını anlamayı, varsa kristal faz pikleri tanımlamayı ve RDF hesaplamayı sağlayan structure factor (yapı faktörü) çıkarımlarını amaçlamaktadır. Ölçümler Rigaku kırınım cihazı ile $\text{CuK}\alpha$ ışınması ile (2θ) 5-105°lik bir kırınım aralığında gerçekleştirilmiştir. Eğimli The grafit tek kristal monokromatörün d-mesafesi 6.708 Å'dur.

2.3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscopy (SEM)) çalışmaları NORAN System 6 X-ray Microanalysis System & Semafore Digitizer eklentili JEOL JSM-6400 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Enerji dağılımı spektroskopik analizler (energy dispersive spectroscopic analyses (EDS)) alaşımların veya fazların genel kompozisyonlarını tahmin etmek amaçlı kullanılmıştır.

2.3.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Termal analizler Setaram Setsys 16/18 diferansiyel taramalı kalorimetri (differential scanning calorimetry, DSC) cihazı ile sürekli akış halindeki Ar gazı altında ve sürekli soğutma sistemi ile yapılmıştır. Analizlerde kullanılan örnek ağırlığı 20-30 mg arasındadır. Tüm ölçümler 1573 K sıcaklığa 40 K/dak. (veya 0.67 K/sn), hızla çıkılması, o sıcaklıkta 5 dak. Beklenmesi ve akabinde aynı hızla oda sıcaklığına inilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.

2.3.2.4. Manyetizasyon Ölçümleri

Manyetik ölçümler sıcaklık kontrollü ADE Magnetics Model EV9 titreşimli örnek manyetometresi (vibrating sample magnetometer (VSM)) cihazı ile yapılmıştır.

Ölçümlerin çoğu oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup, bazı ölçümler yüksek sıcaklıklarda da alınmıştır. Uygulanan azami manyetik alan şiffeti 2.2 kOe mertebesinde tutulmuştur.

2.4. X-Işını Kırınımı ile RDF Hesaplanması

Bu kısımda amorf malzemeler için toplam RDF'nin hesaplanması için kullanılan yaklaşımın detayları verilmektedir. Numunedeki bileşen sayısı N ve kullanılan indirgenmiş kompozisyon birimi de uc ile ifade edilecektir. Kırınım şiddeti şu şekilde yazılabilir;

$$I_{eu} = \sum_n f^2 + \sum_m f^2 \sum_{m \neq n} e^{(2\pi/\lambda)(\bar{s}-\bar{s}_0)\bar{r}_{mn}} \quad (2.21)$$

Ortalama saçınım faktörü şu şekilde tanımlanabilir;

$$f_e = \frac{\sum_{uc} f_m}{\sum_{uc} Z_m} \quad (2.22)$$

Burada uc üzerinden yapılan toplama atomik bileşenlerin kompozisyonu üzerinden yapılmakta ve Z_m değeri m bileşenin atom numarasını işaret etmektedir. Saçınım faktörü f_m cinsinden aşağıdaki ilişki ile tanımlanabilir.

$$f_m = K_m f_e \quad (2.23)$$

Burada K_m takribi olarak bileşenlerin atom numaraları Z_m değerleri olarak alınabilir. Efektif K_m değeri $\sin \theta / \lambda$ değeri ile değişiklik göstermekle beraber, burada K_m her atom için ortalama bir değer olarak alınmıştır.

$$I'_{eu} = N \sum_{uc} f_j^2 + f_e^2 N \sum_{uc} K_j \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho_j(r) - \rho_e] (\sin Qr / Qr) dr \quad (2.24)$$

Toplam yapı faktörü şu şekilde tanımlanır;

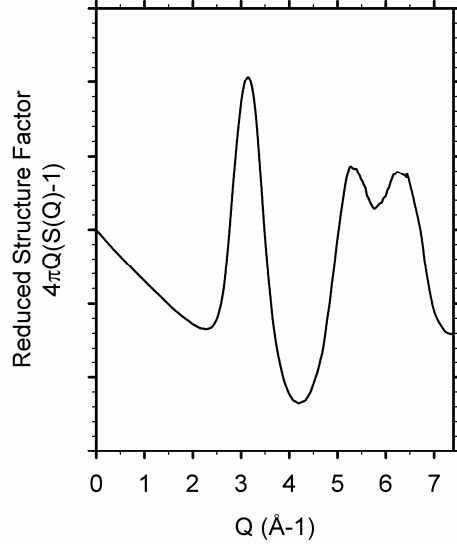
$$S(Q) = (I'_{eu} / N - \sum_{uc} f_j^2) / f_e^2 \quad (2.25)$$

Denklemler (2.24)'ün kullanılması ve Fourier integralinin tersine çevrilmesi ile aşağıdaki denklemler elde edilir:

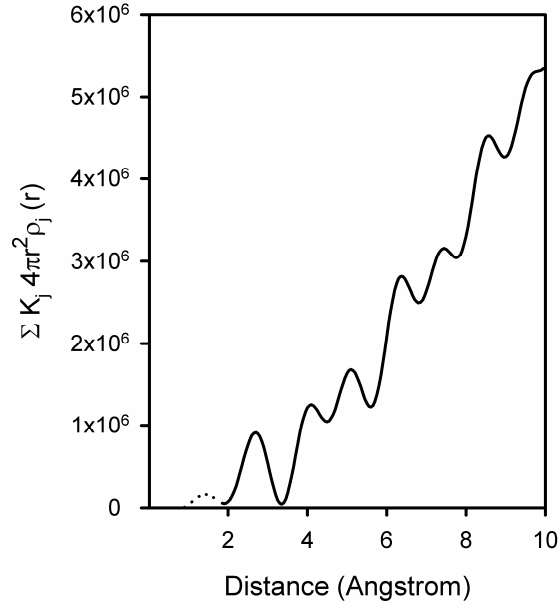
$$\sum_{uc} K_j 4\pi r^2 \rho_j(r) = 4\pi r^2 \rho_e \sum_{uc} K_j + (2r / \pi) \int_0^\infty QS(Q) \sin rQ dQ \quad (2.26)$$

Eğer kırınım şiddeti hem modifiye hem modifiye edilmemiş saçınımları içermekteyse, şiddetin birimlendirilmesi, deneysel eğrinin uygun polarizasyon faktörüne bölünmesi ve takiben yüksek $\sin \theta / \lambda$ değerlerinde bağımsız kırınım eğrisi $\sum_{uc} [f_j^2 + i_j(M)]$ 'nin etrafında salınması şeklinde ölçeklendirilmesi ile yapılır. Son eğri $\sum_{uc} K_j 4\pi r^2 \rho_j(r)$ radyal dağılım fonksiyonunun tüm atomların eğrilerini gösteren biçimindedir. RDF'ler bu yöntem ile hesaplanmıştır.

Şekil 2.9'de gösterilen RDF gibi tüm RDF'ler, ilişkili X-ışını kırınım difraktogramından yola çıkarak, Şekil 2.8'de verilen yapı faktörünün hesaplanması ve Fourier transofmrasyonu uygulanması ile hesaplanmıştır.



Şekil 2.8 Amorf Fe-Co-Nb-B-Si alaşıımının X-ışını kırınımından elde edilen yapı faktörü.



Şekil 2.9 Fourier-dönüşümü uygulanmış $\sum_{uc} K_j 4\pi r^2 \rho_j(r)$ eğrisi. Buradan $g(r)$ fonksiyonu elde edilebilir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Nano-ölçekte Faz Ayrışması

3.1.1. Fe-B Sistemi İçin Etkileşim Alanlarının Karşılaştırılması

Bir MC simülasyonunda başlangıç konfigürasyonu, hücre-boyutu (veya atom sayısı), simülasyon zamanı, sınır koşulları, rastgele sayıların kalitesi vs gibi bir çok değişken bulunmasına rağmen, her türlü atomik simülasyonda olduğu gibi en önemli değişken atomlar-arası etkileşim alanının tanımıdır ve diğer hiçbir değişken elde edilen son atomik konfigürasyonu onun kadar etkileyemez.

Literatürde bulunan Fe-B etkileşim potansiyellerle ve bu çalışmada hesaplanan ilk-prensip ikili potansiyellerin karşılaştırılması, teorik çalışmalara detaylandırılmadan önce oldukça sağlam bir ilk tartışma olacaktır. Hesapladığımız potansiyele ek olarak, literatürde oldukça fazla atıfta bulunulan iki diğer Fe-B çift potansiyeli, yani, Hausleitner ve Hafner (HAUSLEITNER, 1993) (yeniden türetilmiş ve Şekil 3.2'de çizilmiştir) potansiyeli, ve truncated-Morse tipi (FUJIWARA, 1981) (Denklem (3.1) ile hesaplanmış ve Şekil 3.3'da çizilmiştir) potansiyeller kullanılmıştır. Morse-tipi potansiyelin parametreleri Tablo 3.1'de verilmiştir ve truncation fonksiyonu φ (FUJIWARA, 1981)'de bulunabilir.

$$V(r) = \varepsilon_0 [\exp(-2\alpha(r/r_0 - 1)) - 2xp(-\alpha(r/r_0 - 1))] \varphi(r/r_c) \quad (3.1)$$

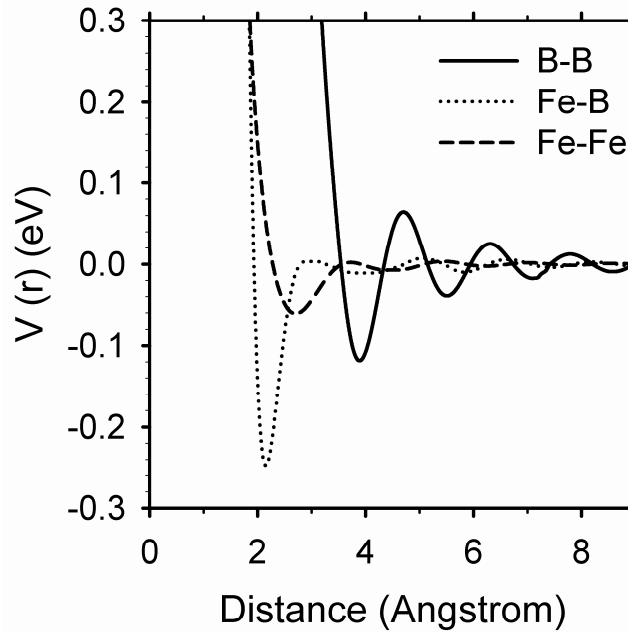
Belirli bir denge problemi olmadığını göstermek amaçlı olarak kullanılan üç potansiyel için de hacim - MC-adımı eğrileri Şekil 3.4'de verilmiştir. Eğriler göstermektedir ki, hacimsel dalgalanmalar simülasyon başlangıcından hemen sonra belirli bir değer civarına sınırlanmıştır.

Üç farklı potansiyelin MC simülasyonunda kullanılması sonucunda hesaplanan Fe-Fe RDF'leri Şekil 3.5'de verilmiştir. Ne yazık ki, bu çalışmada geliştirdiğimiz potansiyel

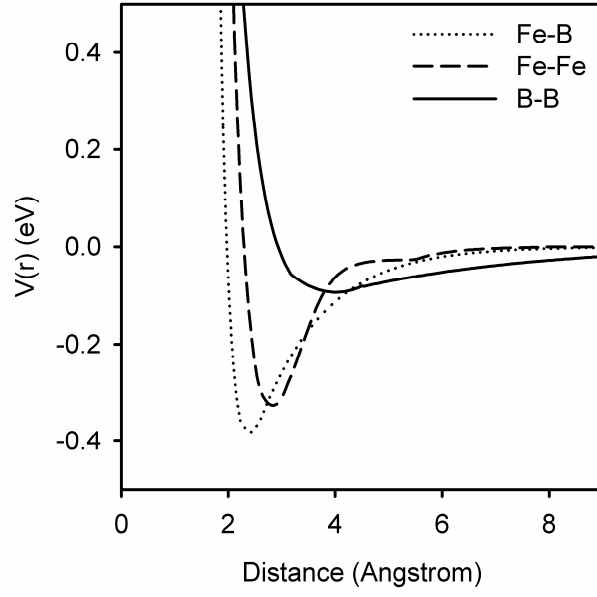
harici iki potansiyelde özellikle ikinci tepe noktasından itibaren başlayan orta mesafeli düzenlenme (OMD) bölgelerinde deneysel RDF ile yeterince uyuşmamaktadır. Sonuç olarak, geliştirilen potansiyel denenen potansiyeller içinde en makul olan olarak görünmekte ve diğer iki potansiyel çalışmaların ileriki kısımlarında kullanılmamaktadır.

Tablo 3.1 Truncated-Morse tipi potansiyelin parametreleri (FUJIWARA, 1981).

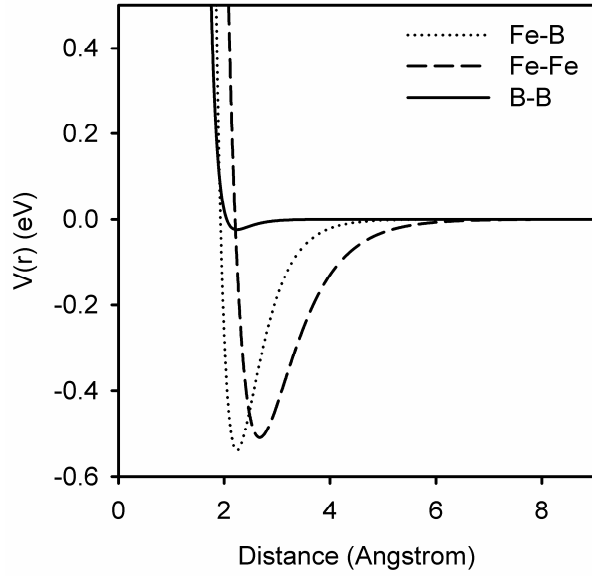
Parametre	Fe-Fe	Fe-B	B-B
r_0 (Å)	2.67	2.24	3.67
ϵ_0 (eV)	0.51	0.54	0.024
α	4	5	8
r_c (Å)	5	5	5



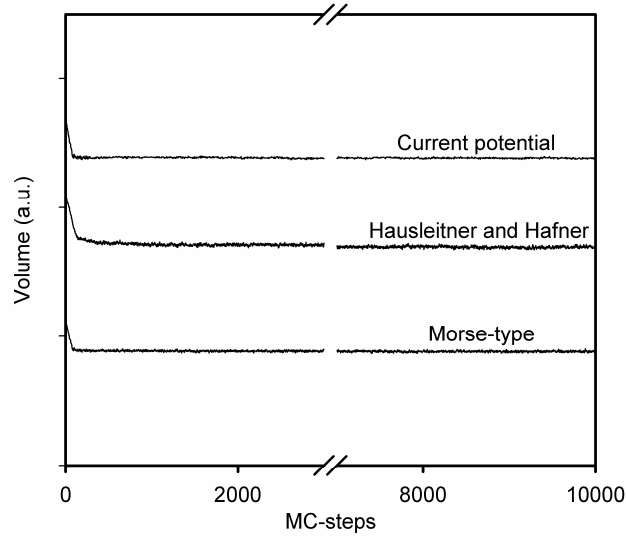
Şekil 3.1 Fe-B system sistemi için hesaplanan ikili etkileşim potansiyelleri.



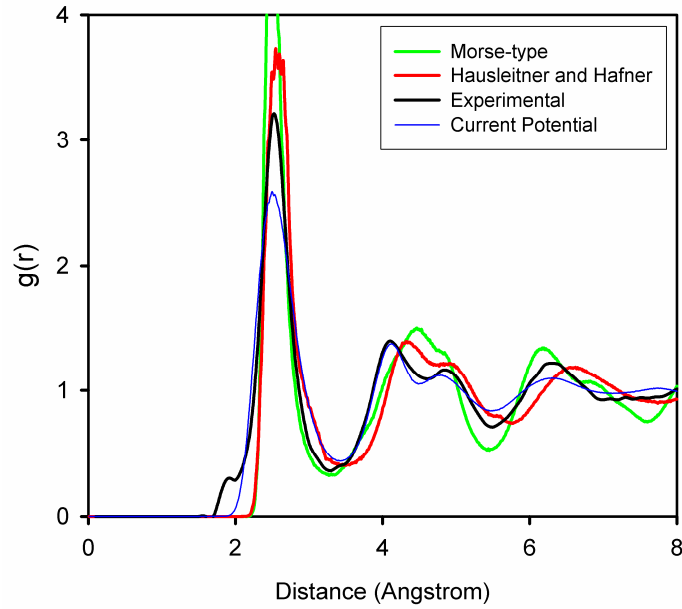
Şekil 3.2 Hausleitner ve Hafner (HAUSLEITNER, 1993) tarafından Fe-B sistemi için hesaplanan etkileşim potansiyelleri.



Şekil 3.3 Fujiwara ve diğ. (FUJIWARA, 1981) tarafından bildirilen Morse-tipi Fe-B potansiyelleri.



Şekil 3.4 Denenen üç farklı potansiyel için Hacim – MC-adımı grafiği. Eğrilerin açık olarak görülebilmesi için, gelişigüzel kaydırılmışlardır.



Şekil 3.5 Denenen üç farklı potansiyel sonucu elde edilen Fe-Fe RDF'leri, Nold ve diğ.'nin (NOLD, 1981).deneysel Fe-Fe RDF'si ile karşılaştırılmıştır.

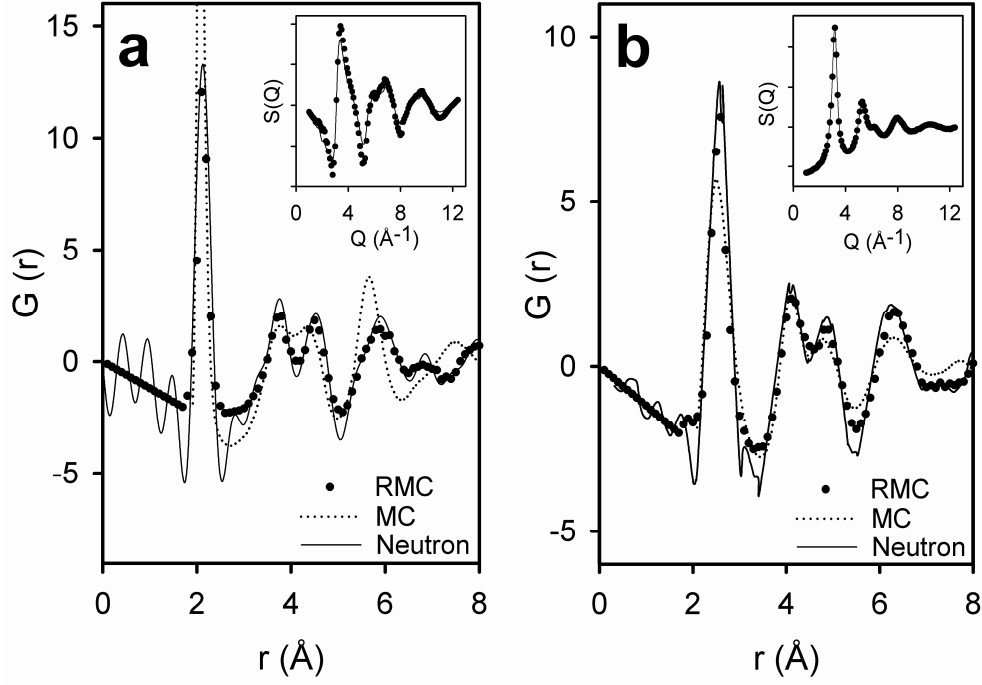
Bu çalışma için hesaplanan ve çalışmanın ileriki bölümlerinde kullanılan Fe-B ikili etkileşim potansiyelleri Şekil 3.1'de verilmiştir. Metalik sistemlerdeki bağların yumuşal ve fazla derin olmayan potansiyeller ile tanımlanması beklenir ve bu bağlamda Fe-Fe etkileşimlerinin ilk çukuru sığ ve yumuşak geçişlidir. Nold ve diğ.'nin (NOLD, 1981) nötron kırınımı sonuçları incelendiğinde, Fe-B atomları arasındaki mesafenin, Fe ve B atomlarının kovalent yarıçaplarının toplamına yakın olduğu görülmektedir. Bu yüzden, Fe-B çifti arasında kovalent bağ yatkınlığı olması beklenmektedir ve görüldüğü gibi oldukça derin bir potansiyel çukuru mevcuttur. Bilindiği üzere, amorf Fe-B alaşımlarında B-B etkileşimleri ilk koordinasyon çeperinde (KÇ'de) mevcut değildir (NOLD, 1981) ve hesaplanan potansiyellerde bu etkiyi yaratabilecek yeti bulunmaktadır. Bütün potansiyeller uzun mesafe etkileşimlerinde bile salınımsal bir davranış göstermektedir ve bu özelliğin OMD'ni empoze etmesi beklenmektedir.

3.1.2. Yapısal Detaylandırma

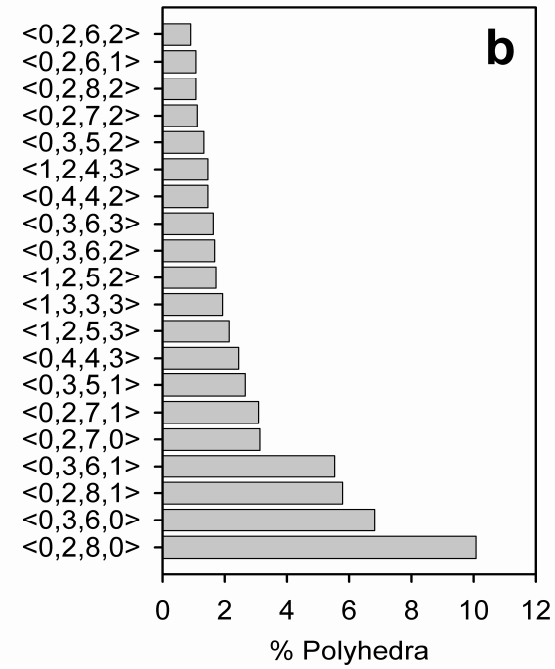
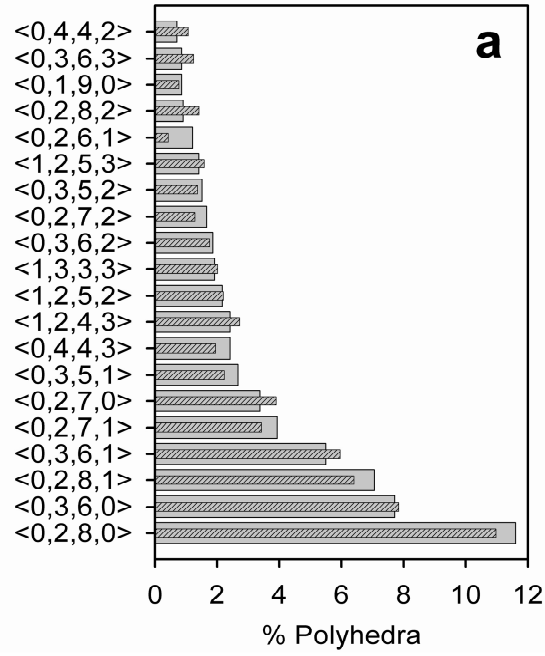
GM-M camlarının iç yapısı ile ilgili bir çok analizi yapmadan evvel, iç yapıyı yeterince yansıtabilen tipik radyal verilere ihtiyaç vardır. Bu bağlamda, MC ve RMC simülasyonlarından elde edilen indirgenmiş RDF'ler Şekil 3.6'de Nold ve diğ.'nin (NOLD, 1981) nötron kırınımı verilerinden elde edilen RDF'ler ile kıyaslanmıştır. RMC simülasyonu beklenildiği üzere deneysel RDF'ler ile en mükemmel şekilde uyuşan RDF'ler vermiştir. MC simülasyonları sonucunda, bütün koordinasyonların izlerinin mevcudiyeti ile, deneysel RDF ile tatmin edici düzeyde yakın bir uyum elde edilmiştir. Ancak, mevcut olan küçük farkların bile OMD yapılarına olası etkisini araştırabilmek amaçlı olarak mükemmel uyum sağlayan RMC simülasyonu sonuçları ile MC simülasyonlarının OMD yapıları kıyaslanmalıdır. Etkileşim potansiyeli ile beslenen MC simülasyonları sonucu elde edilen RDF'lerin tepe noktaları pozisyonları deneysel eşlenikleriyle uyuşmakla beraber, tepelerin yükseklik ve genişliklerinde uyuşmazlıklar mevcuttur. Bunun en etkin sebebi elbette kullanılan etkileşim alanıdır. Ayrıca, çok sayıda atom, periyodik sınır koşulları ve OMD mesafelerinden daha geniş bir cut-off mesafesi kullanılmasına karşın, simülasyon hücresinin sınırlı boyutları ve diğer sebepler de bu uyuşmazlıkta etkili olabilir. Ek olarak, bu küçük uyuşmazlıklar atomik

konfigürasyonun az rahatlamasının bir sonucu da olabilir çünkü bütün Fe-Fe, Fe-B ve B-Fe çiftleri için koordinasyon sayıları (KS'ler) Tablo 3.2'de listelendiği gibi, ve takip eden tepe alanları deneysel sonuçlarla uyum içindedir. Ayrıca MC-amorf-Fe₈₀B₂₀ alaşımı deneysel yoğunluğu olan 7.3 g/cm³'den yalnızca - % 0.2'lik bir sapma göstermektedir. Sonuç olarak, Bölüm 3.1.3'de bahsedilen KMD ve OMD'lerin atomik düzenlerini oluşturan yapısal üniteler veya kümelerde temel farklar yerine, deneysel sonuçlar ile lokal rahatlama farkları mevcuttur. Detaylı olarak, Hausleitner ve Hafner (HAUSLEITNER, 1993) tarafından belirtildiği üzere Fe-B RDF'nin (Şekil 3.6a) ayrılmış (ikinci) tepesinde bir yapı kaybı ve üçüncü tepe noktasında (ayrılmış tepelikler, yekün olarak düşünülmüştür) bir yapı kazanımı mevcuttur. İlk oluşumun sebebi Fe-Fe RDF'nin deneyselle nazaran biraz daha geniş olması sonucu Fe-B RDF'sinin üst-üste binmiş ve ayrılmış tepeliyi oluşturan tepeliklerinin de genişlemesidir. Bu olgu aslında yalın olarak birbirlerine dokunan atom argümanlarından uzaklaşmanın, ve bu çalışmanın teorik kısmında da oldukça kullanılmış olan, birbirlerine bağılı-değişkenli doğasından ötürüdür.

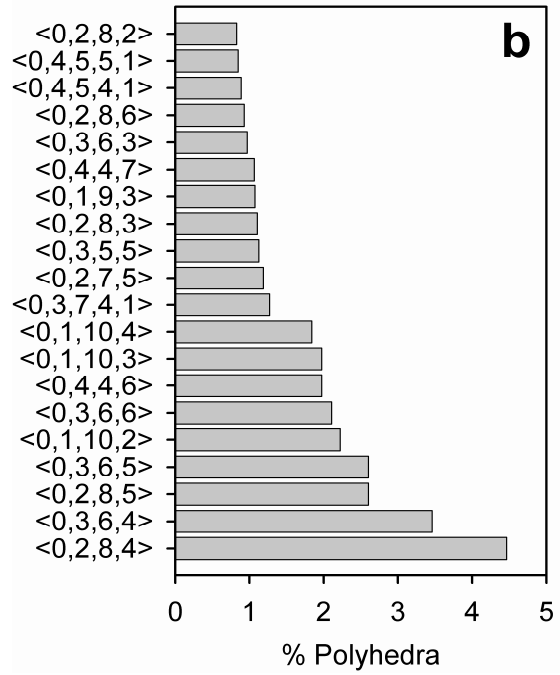
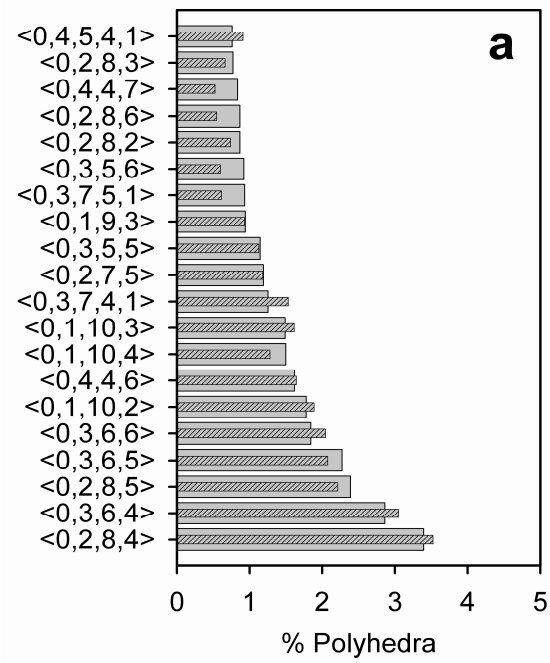
Koordinasyon sayılarına ek olarak, Tablo 3.2'de listelendiği gibi Fe₈₀B₂₀ and Fe₈₃B₁₇ için atomlar arası mesafeler (d_{Fe-B} ve d_{Fe-Fe}) bildirilen çalışmalar ile oldukça (HIRATA, 2006; NOLD, 1981) iyi bür uyum sergilemektedir. Tablo 3.2'de verilen α ve η düzenlenme parametrelerinin sırasıyla negatif ve pozitif olmaları, KMD varlığını gösterir. Fe₈₃B₁₇ alaşımının Fe₈₀B₂₀'ye göre mutlak değer olarak daha küçük α ve η değerleri sergilemesi, Fe miktarı arttıkça, kümeleşme eğiliminin arttığının göstergesidir. Sırasıyla denklem (2.19) ve (2.20)'e bölünerek normalize edilen α° ve η° her iki kompozisyon için eşittir. α° değerleri 0.49 olarak hesaplanmıştır ve bu değer GM-M metalik camları için daha önce belirtilen değerlere yakındır (HARRIS, 1983). η° parametresinin bire eşit olması her iki alaşımda da olabilecek azami lokal düzenlenmenin gerçekleştiğini gösterir. Bunlar aslında B-B yakın komşuluğu noksanlığının beklenen sonuçlarıdır.



Şekil 3.6 Amorf-Fe₈₀B₂₀ alaşımının (a) Fe-B ve (b) Fe-Fe çiftleri için indirgenmiş RDF'leri; $G(r)$ fonksiyonları. "Neutron" olarak belirtilen kesintisiz çizgiler Nold ve diğ.'nin (NOLD, 1981) deneysel sonuçlarını, noktalı çizgiler MC simülasyon sonuçlarını ve büyük siyah noktalar RMC sonuçlarını göstermektedir. Verilen iç şekil RMC'de uyuşum için kullanılan ilgili yapı faktörlerinin uyuşmasını göstermektedir.



Şekil 3.7 (a) $Fe_{80}B_{20}$ ve (b) $Fe_{83}B_{17}$ alaşımlarında B-merkezli polihedronların Voronoi diyagramları. Tam barlar ve ince çizgili barlar sırasıyla MC ve RMC simülasyon sonuçlarından elde edilmiştir.



Şekil 3.8 (a) Fe₈₀B₂₀ ve (b) Fe₈₃B₁₇ alaşımlarında Fe-merkezli polihedronların Voronoi diyagramları. Tam barlar ve ince çizgili barlar sırasıyla MC ve RMC simülasyon sonuçlarından elde edilmiştir.

Tablo 3.2 Fe-Fe, B-Fe (B etrafında Fe), ve Fe-B (Fe etrafında B) çiftlerinin koordinasyon sayıları, interatomik mesafeler ve düzenlenme parametreleri verilmiştir. Bütün veriler için, çiftlerin koordinasyon sayılarındaki ve interatomik mesafelerdeki standart sapmalar sırasıyla ± 0.03 ve ± 0.01 'dir

	Fe ₈₀ B ₂₀	Fe ₈₃ B ₁₇	Fe ₈₀ B ₂₀ ^a	Fe ₈₀ B ₂₀ ^b	Fe ₈₃ B ₁₇ ^b
$N_{\text{Fe-Fe}}$	11.59	11.98	12.4	11.8	12.2
$N_{\text{B-Fe}}$	8.75	8.9	8.6	9.3	9.4
$N_{\text{Fe-B}}$	2.19	1.82	2.2	2.4	1.9
$d_{\text{Fe-B}} (\text{Å})$	2.16	2.18	2.14	2.06	2.1
$d_{\text{Fe-Fe}} (\text{Å})$	2.52	2.55	2.57	2.57	2.58
$\eta (\eta^\circ)$	0.16 (1.0)	0.13 (1.0)	0.148	0.18	0.14
$\alpha (\alpha^\circ)$	-0.12 (0.49) -0.10 (0.49)				

^aNold ve diğ. (NOLD, 1981), ^bHirata ve diğ. (HIRATA, 2006).

3.1.3. Voronoi Analizi

Öncelikle birimleri Voronoi analizi ile ortaya çıkarılan OMD yapılarının genel geçerliliği ve yeniden üretilebilirliği araştırılmalıdır. Görüldüğü üzere, MC simülasyonlarının RDF'leri RMC (veya deneysel) RDF'lere göre küçük sapmalar gösterse bile (Şekil 3.6), Şekil 3.7a ve Şekil 3.8a'de; yani, Voronoi polihedronları çıkarımında MC ve RMC simülasyonları arasında kayda değer bir OMD birimi farkı olmadığı gösterilmiştir. Bu gösterim, MC simülasyon sonuçlarının güvenilirliğini ispatlamaktadır.

Şekil 3.7a ve Şekil 3.7a'da görülen B atomunun Voronoi diyagramlarında yüksek frekanslı $\langle 0,2,8,0 \rangle$ ve $\langle 0,3,6,0 \rangle$ polihedronları ve türevleri 10 koordinasyonlu Archimedean Antiprism (AA) yapısını ve 9 koordinasyonlu tri-capped trigonal prism (TTP) yapılarını göstermektedir. $\langle 0,2,8,x \rangle$ ve $\langle 0,3,6,x \rangle$ polihedronlarına, temel polihedronlarının türevleri olan $\langle 0,2,7,x \rangle$, $\langle 0,3,5,x \rangle$ ve $\langle 0,4,4,x \rangle$ (x , 0 ile 3 arasında olmak kaydı ile) polihedronları katkıda bulunmaktadır. Ek olarak, TTP ve AA (deforme edilmiş TTP) Fe₃B'un kristal yapısı ile ilişkilidir. Bu da, Fe ve B arasında bir bileşik oluşturma eğiliminin varlığını destekler. Artan B-Fe KS'si, Fe₈₃B₁₇'de daha % olarak daha fazla prizmatik birim oluşmasını sağlamıştır.

Şekil 3.8a ve Şekil 3.8b'deki $\langle 0,2,8,4 \rangle$ ve $\langle 0,3,6,4 \rangle$ polihedraları takip eden türevleri ($\langle 0,2,8,5 \rangle$, $\langle 0,3,6,5 \rangle$ ve $\langle 0,3,6,6 \rangle$) Fe'in Voronoi diyagramında, deforme edilmiş HMK yapılarını temsil eden polihedronlardır. Deforme olmuş ikosahedral (D-İKO) $\langle 0,1,10,2 \rangle$ ve $\langle 0,2,8,2 \rangle$ gibi yapılar da gözlemlenmiştir. Saf HMK $\langle 0,6,0,8 \rangle$ ve saf ikosahedron $\langle 0,0,12,0 \rangle$ yapıları gözlemlenmekle beraber miktarlar oldukça düşük kalmıştır ($<1\%$). Düşük frekanslı 15 ve 16 koordinasyonlu birkaç polihedra haricinde hepsi 13-14 polihedradan oluşmaktadır. Orijinde yer alan bir Fe atomunun Voronoi analizine göre koordinasyon sayısı $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ve $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ alaşımları için sırasıyla 14.09 ve 14.17 şeklindedir. Şekil 3.8b'de demir miktarının artması ile $\langle 0,2,8,4 \rangle$ ve $\langle 0,3,6,4 \rangle$ frekanslarının arttığı görülmüştür. Bu Fe kümelenmelerinin arttığına bir işarettir ve artan Fe-Fe koordinasyonunun bir sonucudur. Fe için bahsedilen D-HMK dahil bütün polihedronlar, mükemmel İKO'ya -72° ve $+72^\circ$ lik simetri bozumları uygulanması ile elde edilebilir. Alaşımın tamamında, Fe ne tam bir HMK, ne de tam bir İKO varlığı göstermektedir, ve aslında polihedronlar çoğunlukla İKO ve HMK arası yapılardır. Bu sebeple, sonraki analizler bu lokal düzenlenmelerin doğasını irdelemelidir.

3.1.4. Bağ Açısı ve Bağ Açısı-Uzunluğu Üstün-Yüzeyi Analizleri

$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ve $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ alaşımlarının bağ açısı dağılımları (BAD'leri) arasında belirgin bir fark olmadığından ötürü Şekil 3.9'de yalnızca ilk alaşımın BAD'leri çizilmiştir. Fe-Fe-Fe tripleti 55° , 106° ve 152° civarlarında tepelere sahiptir. Bu açılar D-HMK'dan çok D-İKO ile bağlantılı sayılabilir. Bu çelişki ileriki açıklamalarda giderilecektir. Fe-B-Fe tripleti 67° ve 135° civarında tepeler göstermektedir. Bir beşgenin iki tane merkezi açısı vardır; 72° ve 144° . Bir TP'de, B atomu neredeyse-eş-düzlemsel Fe atomları tarafından oluşturulan beşgenlerin normallerine göre çok az kayık olduğu için (Şekil 3.17), açılarda görülen bu hafif daralma olağandır. OMD ile ilişkili olan B-B-B tripletinin BAD'si, oldukça belirgin bir kümesel düzenlenmenin varlığına işaret etmektedir. Bütün tepeler İKO tipi bir düzenlenmenin (tabiki burada kümelerin, ve özellikle TP'lerin düzenlenmesi söz konusudur) varlığı ile uyuşmaktadır. Ancak İKO, merkezden 63.4° , 116.4° ve 180° ve daha geniş bir kapsam ile 60° ve 108°

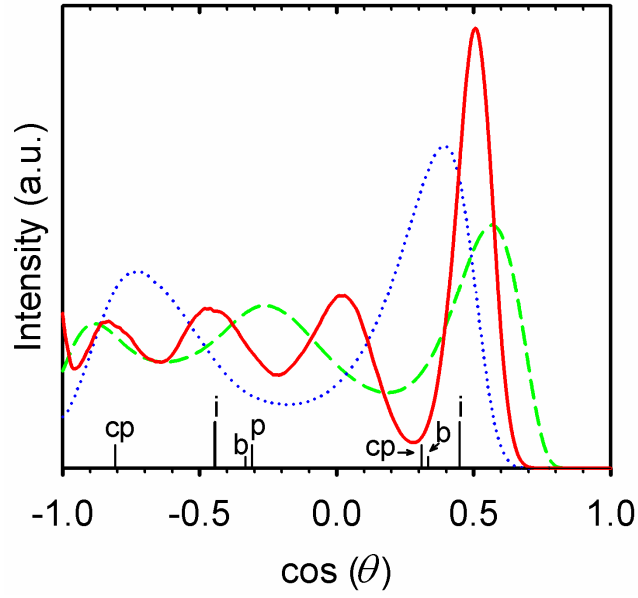
açılarında tepeler sergileyebilir. Bu açılardan hiçbiri İKO'ya özgü değildir ve politetrahedral bir düzenlenme ile de türetilebilir. 90° yakınında bir tepe noktası olması gerçeği beşgensel ve sıkı-paketli düzenlenmelerin beraber olma olasılığı olduğunu göstermektedir.

Genel olarak, Şekil 3.10'da verilen BÜY (BLAH) fonksiyonlarının tamamında bağların kısaltıkça açıları hep daha büyük açılara kaymaktadır. Bütün yakın komşu (NN) Fe (Bulk Fe NN; Şekil 3.10) atomları dikkate alındığında, BLAH tepelerinin tamamı "göz-yaşı" formuna sahip olup, kuyukları daha geniş bağlara ve daha dar açılara kıvrılmaktadır. Normalized BLAH Bulk Fe yüzeylerinde görülebileceği gibi yüzeylerin üç tepeli formu değişmemekte; ancak, Fe-Fe bağları esnedikçe, dar açı tepesi ve diğer iki geniş açı tepesi düşük açılara kaymaktadır. Esneme esnasında dar açı tepesi daraldıkça, ona yakın geniş açı tepesi genişlemekte ve şiddetini yitirmektedir. Esnemiş bağlar neredeyse dik açılar ve 60° altında gösterebilirken, limite, kısa bağlar 60° ve 108°nin biraz üzerine çıkabilmekte ve 180°ye yakınsarken şiddetlenmektedir.

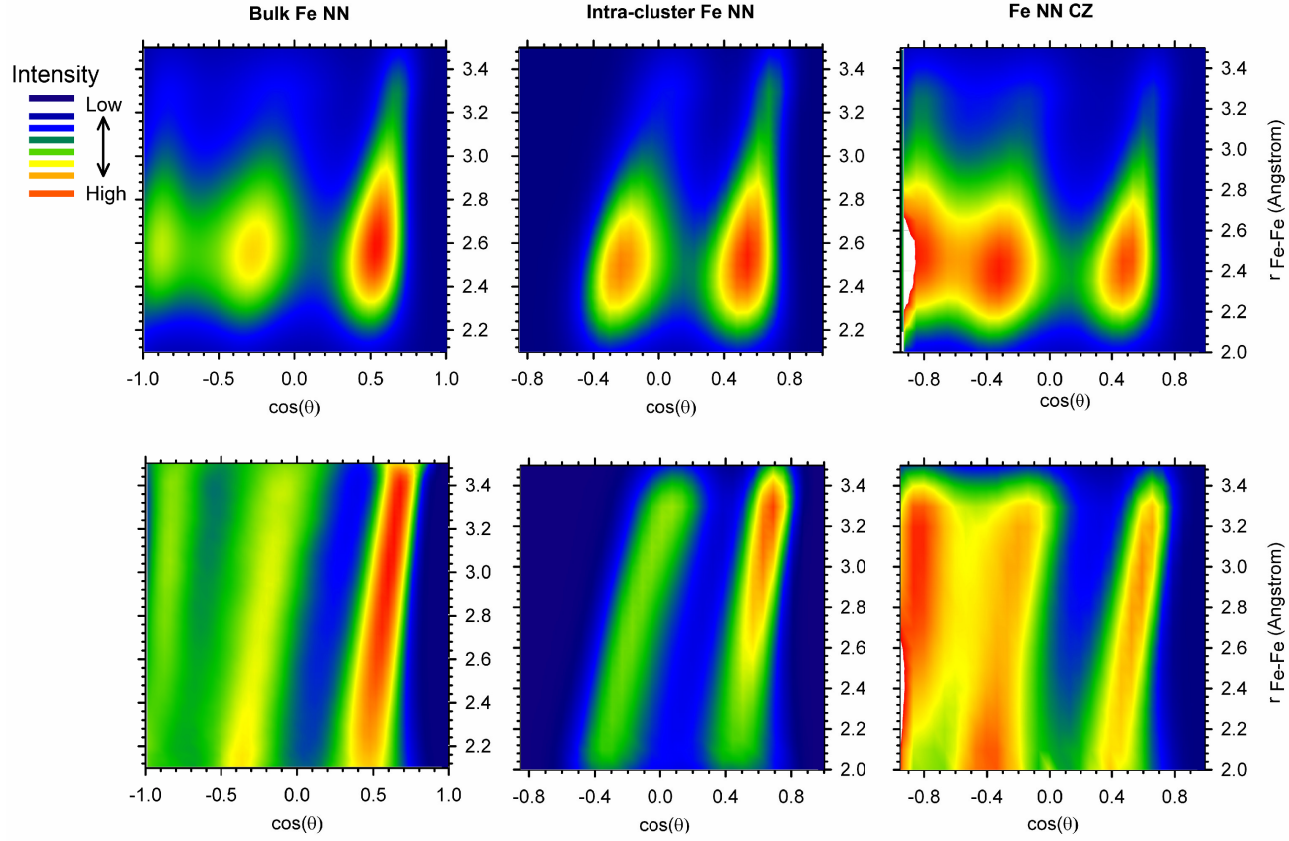
TP içi yakın-komşu Fe atomları (Intra-cluster Fe NN; Şekil 3.10) gene karakteristik göz yaşı şekilli iki tepeli bir form sergilemektedir. Prizmanın içine yapılan bu kısıtlama da, 152° civarındaki tepe kaybolmuş ve bu sebepten ötürü bu tepenin inter-clusteral (küme-içi); yani, bir connection zone (bağlantı bölgesi, CZ veya BB) argümanı olduğu söylenebilir. Geriye kalan tepeler 60° ve 108° civarında, yani İKO-kabuğu açıları sergilemektedirler. Bu yüzeyin normalize edilmiş halinde, yüksek bağ esnemelerinde, düşük açı miktarı geniş açı miktarına kıyasla artarken, geniş açı tepesi (~108°) 90°nin altına kadar ve düşük açı tepesi (~60°) 45° civarına kadar düşebilmektedir. Bu demek oluyor ki, bir TP'nin içindeki açısal düzenlenmeler kesinlikle aynıdır, yani bir açı düzeni mevcuttur, ve lokal deformasyonların telafileri tepe noktalarını kaydırmaktadır.

Komşu olan iki TP'nin ikisine de ait olan Fe atomlarının bir bağlantı bölgesi (BB veya orijinal adıyla Connection Zone; CZ) oluşturduğu düşünülebilir. BB'deki yakın komşu Fe atomları dikkate alındığında (Şekil 3.10; Fe NN CZ), genel üç tepeli form görülmektedir. 60° civarına olan yığılmalar, herhangi bir bağlantı moduna (verteks,

kenar veya yüzey paylaşımı; sırasıyla, VS, ES ve FS) özgü olmayan tetrahedral BB'lerinin valğini göstermektedir. Bir iç TP açısı olan $\cos^{-1}(0.3)$ civarındaki geniş açı, ES ve FS modlarına işaret etmektedir. Normalize edilmiş profile göre kısa bağlar bu tip açılara daha çok katkıda bulunmaktadır. BB'ye özgün olduğu gösterilen en soldaki (daha önce kaybolan) tepe, şiddetli olarak tekrar belirmiştir.



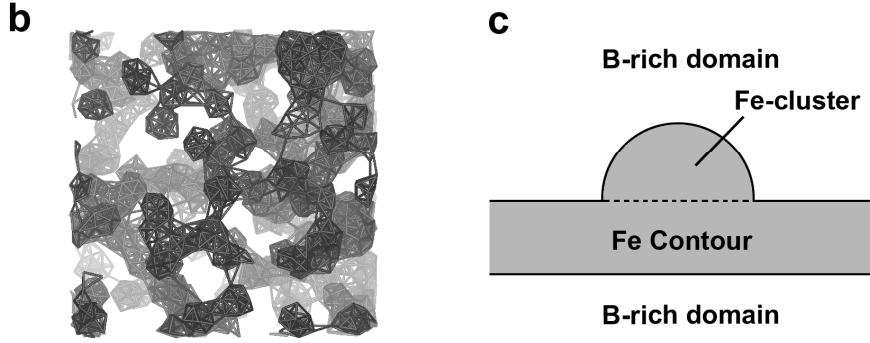
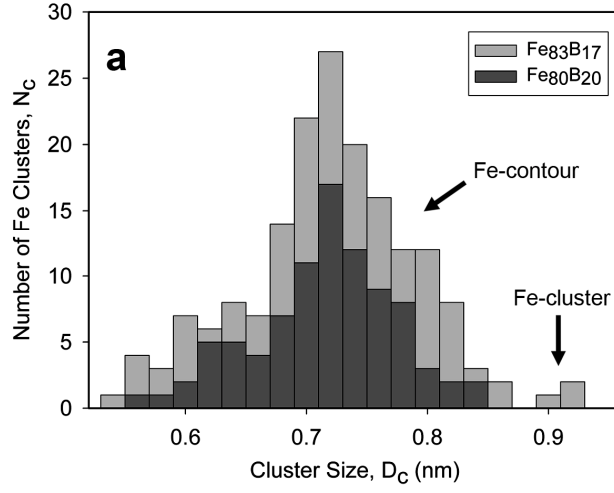
Şekil 3.9 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ alaşımında Fe-Fe-Fe (kesikli çizgiler), Fe-B-Fe (noktalı çizgiler) ve B-B-B (kesiksiz çizgiler) üçlemeleri için BAD analiz sonuçları verilmiştir. Alt ekseninde, cp beşgen merkezsel, i; ikozahedral, b; HMK ve p; pentagonal açıları göstermektedir.



Şekil 3.10 Fe atomları için BÜY, açı ve mesafenin bir fonksiyonu olarak çizilmiştir. İlk sırada, soldan sağa, bulk Fe NN (yakın komşu Fe atomları; genel), intra-cluster Fe NN (yakın komşu Fe atomları; küme içi) ve Fe NN CZ (yalon komşu Fe atomları, bağlantı bölgesi) BÜY fonksiyonları verilmiştir. İkinci sırada ilgili üst yüzeylerin normalize edilmiş halleri yer

3.1.5. Saf Fe - Küme Boyut Dağılımı Analizi

Fe_3B kristal simetrisini taşıyan B-merkezli TP birimlerinin varlığı ve, α° ve η° parametreleri sadece bir Fe-B bileşiği oluşuma eğiliminin olduğunu işaret etmektedir. Demirce zengin kümeler de bulunmaktadır ancak yapıları içerdikleri B yüzünden deforme olmuştur. O halde, “nano-ölçekli faz ayrışması” olgusunu incelemeye ilk olarak saf, yani hiç B içermeyen Fe kümeleri ile başlamak daha olumlu olacaktır. Buradan itibaren Fe-kümesi terimi ile bahsedilmek istenen, sadece Fe atomlarından oluşan, hiç B içermeyen ve birkaç koordinasyon çeperine kadar büyümüş atom topaklarıdır. Bu Fe-kümelerinin ayrıştırılması ve boyut dağılımını bulmak için yapılan analizin sonucu Şekil 3.11a'da verilmiştir ve kompozisyon ile bağlantılı oldukça ilginç ve önemli sonuçlar içermektedir. İki tip Fe kümeleşmesi; ince Fe-kontürler (Şekil 3.11b ve Şekil 3.11c) ve küresel Fe-kümeleri gözlemlenmiştir. Bahsedilen ilk kümeleşme tipi, yani kontürler oldukça benzer boyut dağılımları göstererek, her iki alışımda da; hem $Fe_{83}B_{17}$ hem de $Fe_{80}B_{20}$ 'da gözlemlenmiştir. Bu kontür kümelerinin analiz sonuçlarındaki tek fark iki alışım arasındaki Fe miktarı farkından kaynaklı olan bir şiddet farkıdır. Bu Fe-kontürleri, kompozisyondan bağımsız olarak ortalama 0.72 ± 0.02 nm kalınlığa sahiplerdir ve Şekil 3.11b ve Şekil 3.12c'de gösterildiği gibi malzemenin tamamı boyunca B-bölgelerini birbirinden ayıran sınır bölgeleri oluşturmuşlardır. İkinci tip Fe-kümeler, sadece $Fe_{83}B_{17}$ alışımda gözlemlenmiş (Şekil 3.11c) ve bunların yaklaşık ~ 0.9 nm boyutlarında ve kontürlerden içeri B-bölgelerine girmiş Fe yığınlarıdır (Şekil 3.12a).



Şekil 3.11 (a) şeklinde N_c ; Fe kümesi sayısının, D_c küme boyutu ile değişimi verilmiştir. $Fe_{83}B_{17}$ alaşımında $Fe_{80}B_{20}$ 'den iki kat fazla küme vardır. (b) şeklinde $Fe_{83}B_{17}$ 'deki demir kontürleri, derinlik arttıkça aydınlık artırıldığı bir etki ile verilmiştir. (c) şeklinde Fe-kontürden B-zengini kümenin içine doğru girişmiş bir Fe-kümesi şematik olarak verilmiştir.

3.1.6. Bağlantı Mekanizmaları

Şekil 3.12a'da, $Fe_{83}B_{17}$ 'de ~ 0.9 nm boyutunda, TP'ler ile kısmen çevrilmiş vir tipik Fe-kümesi gösterilmiştir. Fe kümesinde ikozahedral bir koordinasyonun varlığı açıktır. Merkezi bir Fe-iko'su, yapıyı dodekahedrona benzeten ikinci bir koordinasyon küresi ile çevrilmiştir. Şekil 3.12b'de gösterildiği gibi Fe-kümeleri ve çevreleyen TP birimleri arasındaki bağlantı yüzey paylaşımı ile gerçekleşmektedir. Üçgen yüzeyleri olan bir ikozahedron etraftaki B atomları ile bağlanabilir. Bir dodekahedronda da çok soyuda üçgen yüzey olmasına karşın, yerleşimleri konkav olduğundan ötürü, bu noktalarda Fe atomları üçgensel B-eklentisi bölgeleri oluşturabilmek için deforme pozisyon kaymalarına maruz kalmışlardır. Sadece Fe kontürlerine özel bir başka mekanizma, 3-yönlü simetri sahibi düzlemler üzerine yerleşen bir Fe atomu ile yıldızlaşma bölgeleri kazanarak küçük triambik ikozahedron benzeri bir küme yapısı oluşumudur (Şekil 3.12d). Bu mekanizma her üçgen yüzey için ekstrasından iki tane daha TP bağlantısı için elverişli yüzey sağlanmasını sağlamaktadır. TP birimleri Fe-kümeleri ve kontürleri ile düzlemsel/yüzeysel bağlantılar kurduğu için kümelerdeki 5-boyutlu simetrik düzenlenmeler malzemenin tümüne yayılmakta ve camı yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır.

3.1.7. İkozahedron-HMK Deformasyonları

Mükemmel bir ikozahedron oluşturabilecek en küçük Fe adeti 13'dür ve herhangi bir ekstra atomun eklenmesi veya çıkarılması ikozahedronun şeklini bozar. Yaklaşık ~ 1 nm boyutlarına varan saf demir kümelerinin d-İKO (deformasyona uğramış ikozahedron) oluşturması beklenmektedir (ROLLMANN, 2007). Bu tip kümelerde iko benzeri simetrisi (Şekil 3.12a ve Şekil 3.12c) gözlemlenmiştir. HMK oluşturan elementlerin aşırı soğuma esnasında daha çok ikozahedral kümeleşme ve kristalizasyon öncesi YMK tipi kristallere göre daha çok aşırı soğumaya erişebildiği bilinmektedir (GANESH, 2008). Bu olgu ikozahedron-HMK/YMK transformasyonlarının incelenmesi ile ele alınabilir. Bir ikozahedron, HMK yapısına sahip bir küme olan cuboctahedron'a bir Mackay transformasyonu ile dönüşebilir (TORRES, 1989). Buna ek olarak, yapının HMK'ya dönüşebilmesi için cuboctahedron içindeki HMT-Bain

hücrelerinin deformasyona uğraması gerekmektedir. Bu olgu martensit oluşumu ile benzerdir. Sonuç olarak ikozahedron-HMK dönüşümü nispeten daha kompleks olabilir ve bu sebeple de daha fazla aşırı soğumaya olanak sağlıyor olabilir. Dolayısıyla cam geçişi esnasında sıvı içinde hapsolmuş ikozahedronlar HMK yapısına dönmemekte veya HMK ile iko arasında deforme durumda ara yapılar olarak kalmaktadırlar. Şekil 3.13, Şekil 3.12a'da görülen Fe-kümesindeki bir d-iko tipi yapıyı göstermektedir. Mevcut distorsiyonlar iko izleri taşımaktadırlar. A ve B olarak işaretlenmiş atomlar HMK simetrisine yakınken p olarak işaretlenmiş atomlar bir iko'nun bir atomun tam yerinde olmadığı durumdaki olası 5-boyutlu deforme simetrisini andırmaktadırlar. $A \rightarrow A'$ ve $B \rightarrow B'$ kaydırmaları birbirine paralel iki beşgen oluşturmaktadır. Bu rota geriye doğru takip edilirse iko'nun 5-boyutlu simetrik düzlemleri inşa edilebilir. Şekil 3.13'deki merkezi Fe atomu beşgenlerin oluşturulmasının ardından bile $\langle 0,4,4,2 \rangle$ koordinasyonuna sahip bir sonuç vermekte, bu durum $\langle 0,0,12,0 \rangle$ koordinasyonuna sahip bir mükemmel iko yaratılıncaya, yani beşgenlerin tepeleri birer atoma kapatılıncaya kadar devam etmektedir. HMK'nın Wigner-Seitz hücresi $\langle 0,6,0,8 \rangle$ indisli truncated dodecahedron, $\langle 0,4,4,0 \rangle$ (ve türevleri $\langle 0,3,6,1 \rangle$, $\langle 0,4,4,2 \rangle$, $\langle 0,4,4,1 \rangle$) indisli tetragonal dodecahedron'a bu tip iko-HMK deformasyonlarında oldukça benzerlik gösterebilir. Bu durumda, iko-HMK arası bu deforme yapılar iko'dan başlayan ve tamamlanamamış Mackay ve Bain transformasyonlarının bir sonucudur. Sonuç olarak d-HMK yapıları barındırdıkları Voronoi indislerini ve dolayısıyla 5-boyutlu simetrisini analiz sonuçlarına yansıtma karşın oldukça dirençlidir. Bu da Fe-Fe-Fe tripletlerinde beşgensel açılarının baskın olarak görülmesini açıklayabilir (Şekil 3.9).

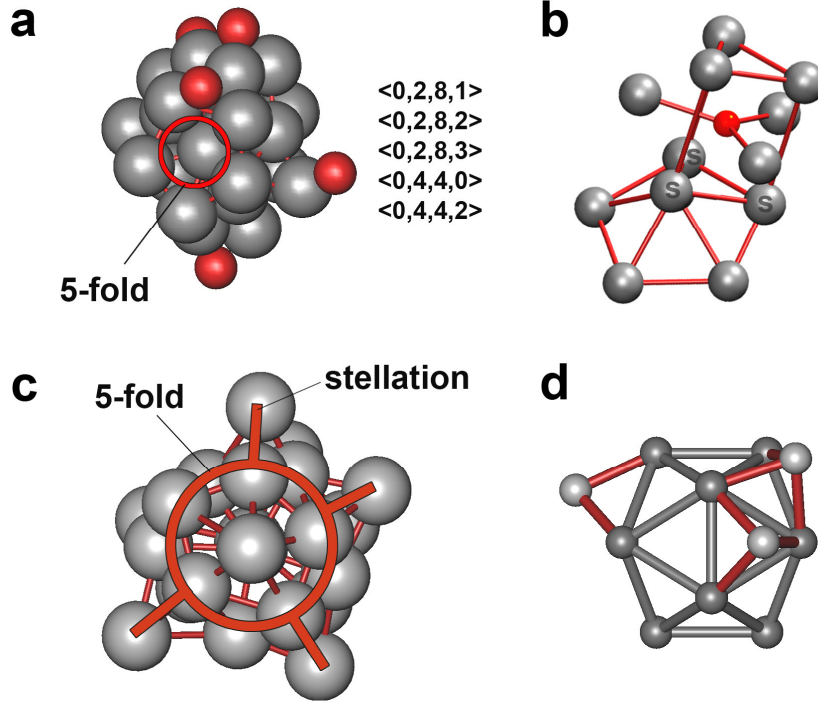
İko ve HMK indislerine ve Fe-Fe RDF'lerine sadece Fe-kümelerinden ve Fe-kontürlerinden gelen katkılar çok fazla değildir. B-atomlarına bağlı olarak görülmelerine rağmen, deforme TP'lerin içindeki Fe atomları HMK-gibi Voronoi indisleri yansıtabilir ve HMK-tipi polihedron miktarlarında artış görülmesini sağlayabilir, ve aynı zamanda iko-benzeri indisler de gösterebilirler. D-HMK tipi bir düzenlenme özellikle BB'ler de olabilir. Bir BB'de, TP'lerin kapak atomları genelde iki komşu prizma tarafından paylaşılır ve bu atom bir HMK hücresinin merkezi atomu konumuna gelerek, koordinasyon simetrisini etrafındaki Fe düzlemleri tarafından tamamlanabilmektedir. Aynı zamanda, hem Fe hem B atomları bu merkezli atoma

göre HMK simetrilerine dahil olmaktadır. Bu düzenlenmeler birkaç HMK koordinasyonuna değin uzayabilirler. Ayrıca görülmüştürki baskın miktarlara sahip d-HMK $\langle 0,3,6,4 \rangle$ ve $\langle 0,2,8,4 \rangle$ yapıları istatistiksel B atomu dağılımından oldukça büyük sapma göstermektedirler. Sırasıyla ortalama 91.9 ve 91.3% B içermektedirler. Bunlar B-fakiri bölgeler olarak değerlendirilebilir, yani B çözebilme limiti genişletilmiş d-HMK-Fe(B) yapısına sahip bölgeleri sayılabilirler. HMK (111) yüzeyi düzenlenmesi gösteren örnek bir atom topaklaşması Şekil 3.14'de verilmiştir. Bu tip bir yapıda, B atomları da HMK simetrisini sağlayan indislere katkıda bulduklarından dolayı yapıya *substitüsyon* olarak dahil olmaktadır.

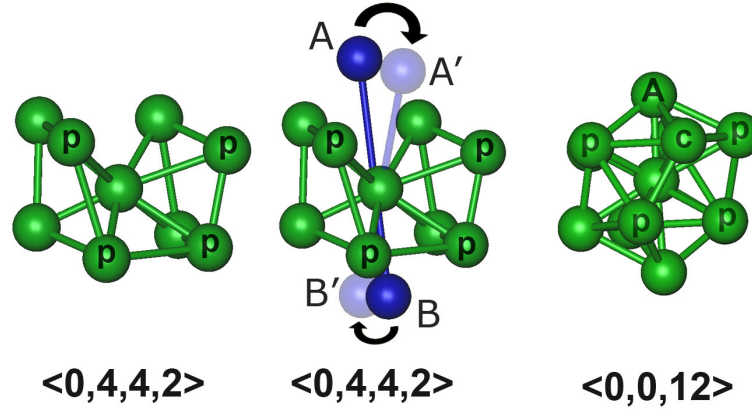
3.1.8. B-merkezli TP'lerin Düzenlenmeleri

Şekil 3.15'de "simulation cell", simülasyon gücresi olarak belirtilen uzun mesafeli düzenlerde, B-prizmalarınca takip edilen belli bir örüntü görülememektedir. Ancak, B-merkezli prizmaların yüksek koordinasyonlu ($KS \geq 9$) ve düşük koordinasyonlu olarak ayrıştırılmış bölgeler kurdukları görülebilir. Bu demek oluyorki, prizmalarının daha az sıkı paketlenildiği bölgeler olduğu varsayılabilir. Bu gerçek, OMD civarlarına kadar uzanan bölgelerde KS dağılımlarında bir heterojenlik olduğunu gösteri ve nano-ölçekteki faz ayrışmasının delillerinden birisi olarak sunulabilir. BB'lerin BAD ve BÜY (Şekil 3.9 ve Şekil 3.10) analizlerinde gösterildiği gibi, TP birimleri tetrahedral düzenlenmeler gösterebilirler ancak bunların hiçbiri illaki iko-tipi değildir. TP birimlerinin düzenlenmeleri, iko ve diğer beşgensel prizma simetrisini taşıyan, daha çok politetrahedral düzenlenmeler (Şekil 3.15; polytetrahedra) olarak değerlendirilmelidir. Bu bağlamda, YK prizma düzenlenmelerinin tamamı tetrahedraldir ve sıklıkla beşgensel düzenlenmeler göstermektedirler. Prizmalar küme düzenlenmelerinin oluşması lehine deforme olmuşlardır. TP'ler, yakın zamanda bildirildiği gibi (SHENG, 2006) birbirlerine üç farklı yol ile bağlanabilmektedirler; VS (verteks paylaşımı), ES (kenar paylaşımı) ve FS (yüzey paylaşımı). $Fe_{83}B_{17}$ için VS 50.8 %, ES 43.8% ve FS 5.4%, $Fe_{80}B_{20}$ için VS 49.1%, ES 44.1% ve FS 6.8% olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.15 bu oluşumlara örnek 5-boyutlu simetrik bir küme düzenlenmesi göstermektedir ve ilgili bağlantı mekanizmaları şekilde belirtilmiştir.

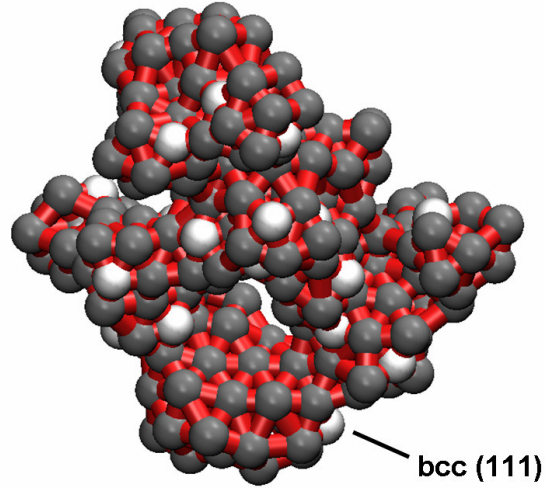
GM-M metalik camlarında atomik OMD'ler TP birimlerini KMD'leri ile ilişkilidir ve bulunan ilişik, bir model geliştirilmesi için kullanılmıştır.



Şekil 3.12 (a)'da $Fe_{83}B_{17}$ alaşımında 0.92 nm boyutunda bir Fe-kümesi (büyük atomlar) ile etrafındaki TP birimlerinin B atomları ile kurduğu tetrahedral bağlantılar gösterilmiştir. 5 boyutlu simetri eksenini bir daire ile işaretlenmiştir. Küme içindeki Fe atomlarının yansıttığı Voronoi indisleri de belirtilmiştir. (b)'de s ile işaretlenmiş Fe-kümesi/kontür'nün etrafındaki TP birimi ile kurduğu bağlantı şematik olarak gösterilmiştir. (c)'de simülasyon koordinatlarından direk olarak çıkartılmış bir Fe-kontür'nün kendisi yıldızlaşmış uzantıları gösterilmiştir. Beş boyutlu simetri bir daire ile gösterilirken, yıldızlaşma (stellation) yönleri düz çizgiler ile belirlenmiştir. (d)'de ise atom eksiltilmiş small triambic ikozahedron resmedilmiştir.

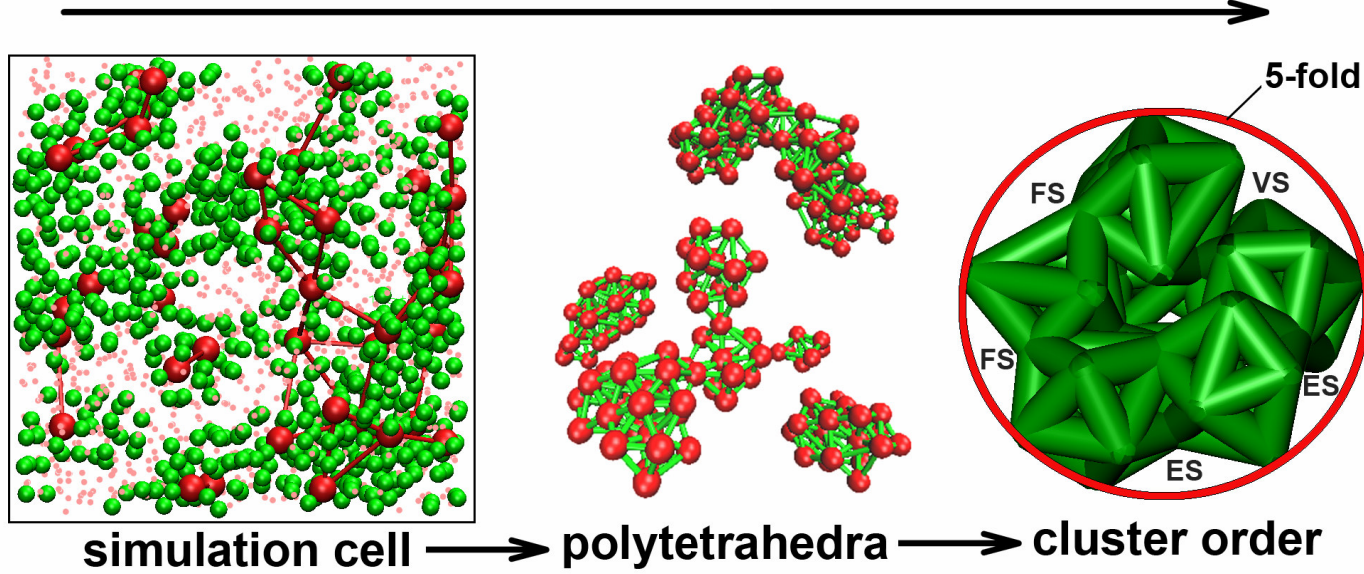


Şekil 3.13 İkozahedron başlangıçlı, eşzamanlı yürüyen ve tamamlanamamış Mackay ve Bain transformasyonlarının oluşturduğu yapılar gösterilmektedir. Ön bölge de p ve A olarak işaretlenen atomlar bir beşgen oluştururken, c atomu bu beşgenin tepesine gelen kapak atomunu göstermektedir..

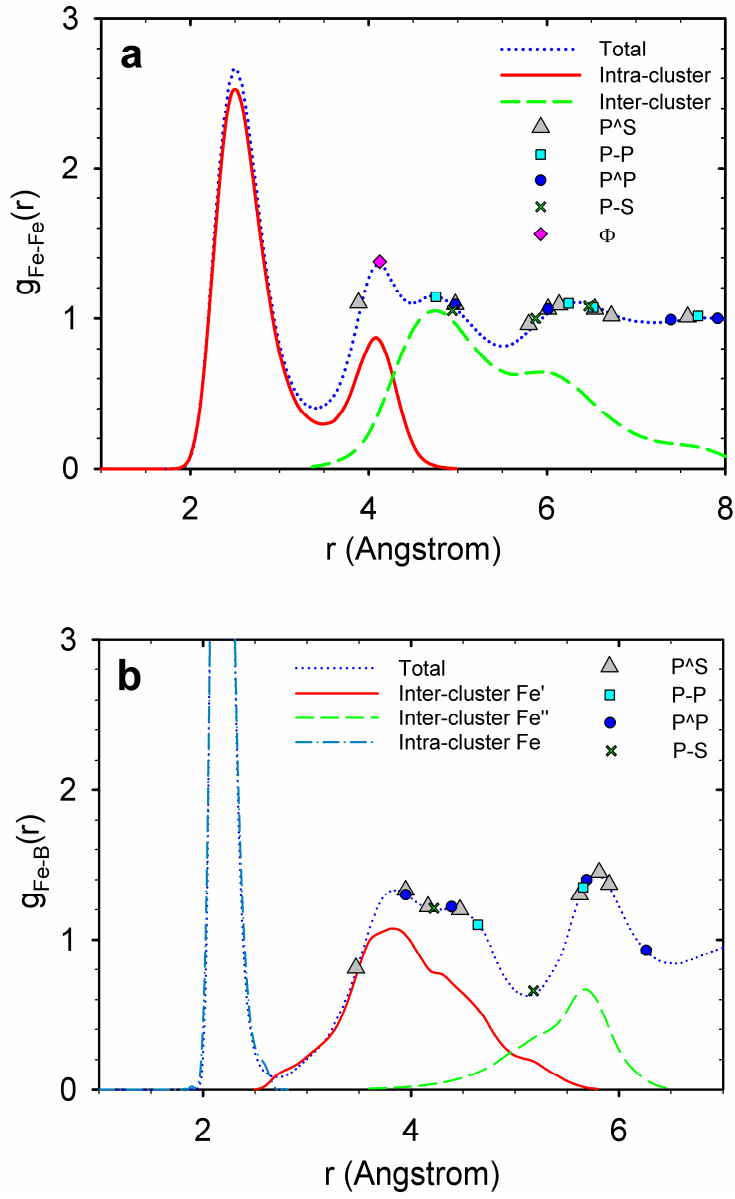


Şekil 3.14 Bir $\langle 0,3,6,4 \rangle$ topağı içinde, birkaç KÇ'ye değin uzanan HMK-(111) düzlemi oluşumu gösterilmiştir. Koyu ve açık renkli küreler sırasıyla Fe ve B atomlarını göstermektedirler.

increasing cluster ordering



Şekil 3.15 Sol resim simülasyon hücresinden anlık bir alıntıdır. Burada bütün simgeler küreler, B-merkezli prizmaları göstermekte, bunlardan birbirlerine bağlı olan büyük küreler 10'dan fazla koordinasyonu olan kürelerdir, orta boylu kürelerde KS değeri 9, küçük beyaz kürelerde ise KS değeri 8 ve altındadır. Orta resim boron prizmalarının gösterdikleri tetrahedral topaklaşmaları göstermektedir. Sağ resim ise İKO benzeri beşgensel düzenlenmelere sahip YK B-prizmalarını ve bağlantı mekanizmalarını göstermektedir (sadece Fe-Fe bağları çizilmiştir).



Şekil 3.16 (a) Fe-Fe ve (b) Fe-B RDF'lerinin kümesel ayrıştırılmaları. (a)'daki intra-cluster aynı B atomuna bağlı Fe atomlarını ve inter-cluster komşu B-prizmalarının YK olmayan iki Fe atomunu nitelendirir. (b)'de inter-cluster Fe', B atomundan başlayan ve BB bölgesindeki YK Fe atomlarına uzanan vektörü işaret ederken, Fe'' aynı vektörün YK olmayan Fe atomlarına uzanan versiyonunu göstermektedir. 2-boyutlu izdüşüm modelinin tahmin ettiği mesafeler RDF'lerin üzerlerine serpiştirilmiştir.

3.1.9. RDF'lerin Kümesel Ayrışmaları

Fe-Fe ve Fe-B RDF'lerinin ayrıştırılması esnasında uygulanan metodoloji amorf alaşımların TP kümesel yapılarını göz önüne almaktadır. Kümeler ve YK'lar ilgili RDF'nin ilk minimumu ile sınırlandırılmıştır. Fe-Fe RDF'leri ayrıştırılırken, radyal tarama küme içindesindeki Fe atomlarından başlar (YK ve YK-olmayan Fe atomları bu esnada tanımlanır) ve iki komşu kümenin YK olmayan Fe atomlarına kadar genişler. Şekil 3.16a'da gösterildiği gibi, intra-cluster (küme içi) koordinasyonlara sahip Fe-Fe kümeleri, Fe-Fe RDF'sinin ilk pikine ve ikinci pikinin ilk alt pikine denk gelen, iki pikli bir katkıda bulunmaktadır. Sonuç olarak bu iki tepe, Fe-B kümelerinin (B-merkezli kümelerin) trihgonal prizmatik lokal düzeninden ileri gelen iki farklı Fe-Fe mesafesinin; "dokunan atomların" ve beşgen köşegeninin sonucudur. Eğer tarama mesafesi komşu TP birimlerinin Fe atomlarına uzatıldığında (inter-cluster; kümeler arası), ek olarak iki üst üste binmiş tepe bulunmuştur. Inter-cluster'a özgü yapının açığa çıkarılması amaçlı olarak sadece paylaşılmayan Fe atomları dikkate alınmıştır. Bu inter-cluster taramasının ilk tepesi RDF'nin ayrılmış pikinin ikinci alt pikini ortaya çıkarmaktadır. Bu bağlamda, bu tip metalik camlara özgü olan RDF'nin ikinci pikinin iki alt tepeye ayrışması durumu TP'lerin iç yapısına, yani küme içi pentagonal hizalanmalara ve bu B-prizmalarının birbirlerine göre konumlanmasından, yani küme düzenlenmesinden ötürü ortaya çıkmaktadır.

Fe-B radyal taraması, B atomlarından ve etrafında ona bağlı olan Fe atomlarına, oradanda komşu kümelerin Fe atomlarına uzanacak şekilde yapılmıştır. Uzak Fe-B mesafeleri (merkez B atomuna bağlı olmayan Fe atomlarında), taranan diğer Fe atomlarının merkez B atomuna bağlı Fe-atomlarına göre göreceli pozisyonlarına göre (komşu/komşu değil) sınıflandırılmıştır. Küme içi Fe-B (intra cluster) mesafeleri eş-uzunlukludur ve Şekil 3.16b'de RDF'in ilk pikini ortaya çıkarır. B atomu merkezde olmak koşuluyla, Fe atomlarının tarama sahası BB Fe atomlarının komşu kümedeki ilk Fe atomlarına uzatıldığında ((B-Fe)-Fe' yolu), Şekil 3.16b'deki ayrılmış tepe bölgesini kapsayan kesiksiz çizgi ile karşılaşmıştır. BB Fe atomlarının YK'sı olmayan Fe atomları ((B-Fe)-Fe" yolu) takip eden tepeyi oluştururlar. İlk bakışta, Fe-B RDF'sinin Fe-Fe RDF'ine göre lineer olmayan kaymasının sebebi, Fe-B YK mesafesinin Fe-Fe YK mesafesinden daha kısa olmasından kaynaklanmaktadır.

3.1.10. İki-boyutlu İzdüşüm Modeli

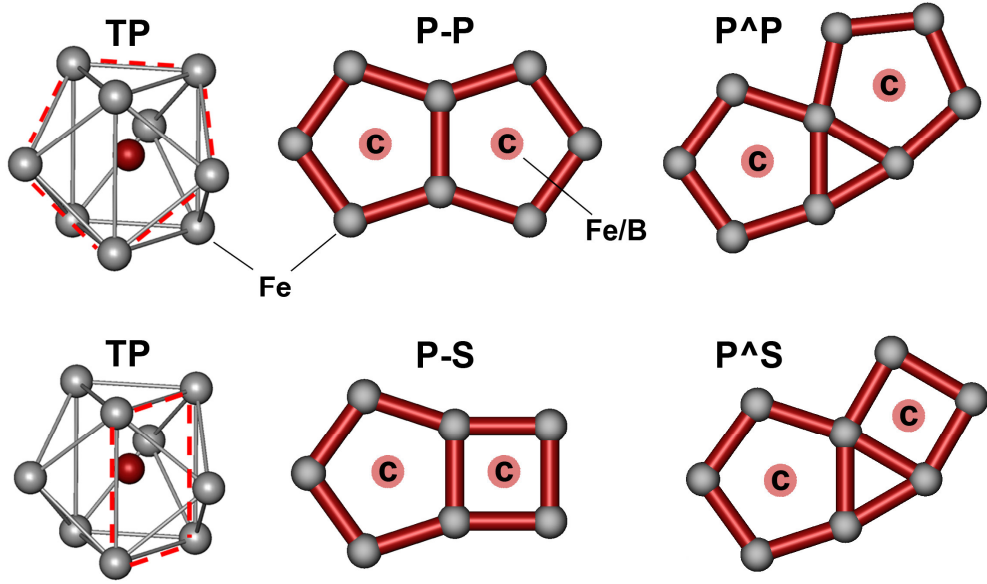
Daha önce geliştirilen çözen-çözünen bazlı rastgele paketlenme veya kuasi-kristal modellerine (örn. (DUBOIS, 1985; DUBOIS, 1982; FINNEY, 1977; GASKELL, 1978; 1979; HERMANN, 1986; MIRACLE, 2004; MIRACLE, 2003)) karşın, bu bölümde GM-M camlarındaki kısa-orta mesafeleri düzenlenmelere dair çok daha indirgenmiş ve sadeleştirilmiş bir model sunulacaktır. Temel olarak, birim kenar uzunluğuna sahip bir beşgenin Φ yani altın oran uzunluğunda beş tane köşegeni vardır. Buraya kadarki analizler Fe atomlarının beşgensel düzenlenmelerini gösterdiğinden ötürü (Bkz. Şekil 3.17), bu GM-M tipi metalik camların oldukça çarpıcı ama bir okadarda yalın bir özelliği açığa çıkmaktadır. Bu özellik, GM-GM RDF'sindeki ilk pik ve ikinci ayrılmış pikin ilk alt pikinin pozisyon oranınının, altın oranı $\Phi = (1 + \sqrt{5})/2 \approx 1.618$ yakınsamasıdır.

Bu bağlamda, ayrılmış tepenin ilk alt piki bu tip herhangi bir metalik cam için tahmin edilebilir. Sırasıyla (HIRATA, 2006; NOLD, 1981), (HILTUNEN, 1986), (LAMPARTER, 1982), (LAMPARTER, 1984) ve (FUKUNAGA, 1981)'de Fe-B, Fe-P, Ni-B, Ni-P ve Pd-Si alaşımları için sunulan bulgulara göre bu hesap sırasındaki hata $\pm 3\%$ 'ün altındadır.

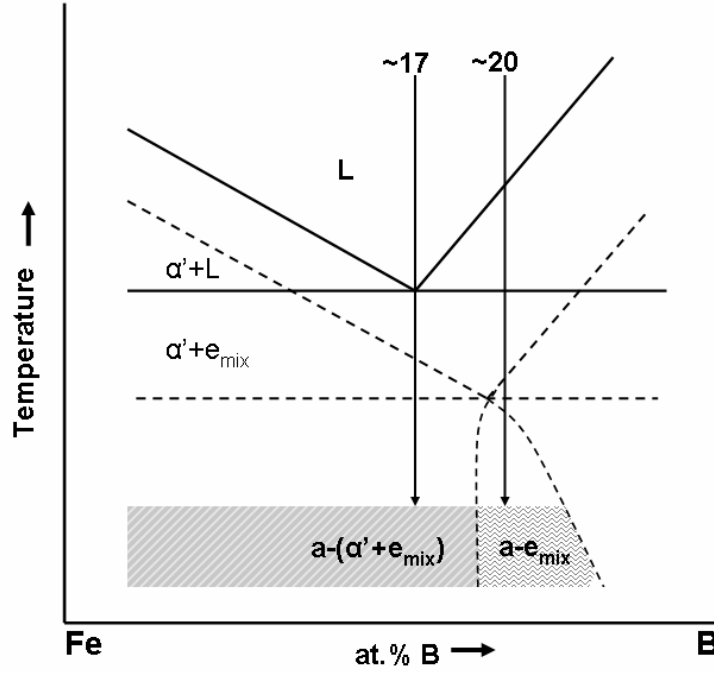
Voronoi polihedronları, BÜY'ler ve küme düzenlenmeleri tek bir 2-boyutlu model altında toplanabilir. Bir TP birimi 6 adet yaklaşık eş-düzlemsel beşgen halka oluşturan 5'li Fe atomu seti ve 3 adet yaklaşık eşdüzlemsel kare halka oluşturan 4'lü Fe atom seti içerir (Şekil 3.17; TP). Beşgensel bir açı olan 108° oldukça fazla görülmektedir (Şekil 3.9) ancak karesel bir eğilim azdır; yani dik açılar daha çok esnemiş ve daha düşük frekanslı Fe-Fe bağlarına özgüdür (Bkz. Şekil 3.10; Intra-cluster NN Fe). Ortalama bağ uzunluklarında, mevcut distorsiyonlar TP yüzeylerinin dik açılarını bir dar ve geniş açı çiftlerine ayırmaktadır. Küme düzenlenmeleri incelendiği zaman görülebilirki, her YK küme çifti BB'den bağlı yaklaşık eş-düzlemsel iki haka içermektedir. BB'lerde, dört adet temsili bağlantı modu (BM) belirlenmiştir (Şekil 3.17). Kenar paylaşan iki pentagon (P-P) ve kenar paylaşan bir pentagon ve bir kare (P-S) oldukça fazla karşılaşılan iki bağlantı modudur. P^P ve P^S olarak adlandırılan iki mod, kenar paylaşımı yapan diğer iki modun tetrahedral BB

eşlenikleridir. İki-boyuta izdüşüm uygulandığında, yani yaklaşık eş-düzlemsel düzenlenmeler, ideal eş-düzlemsel olarak, ve halkalarda ideal halkalar (kare veya beşgen) olarak varsayıldığında, bu bahsedilen modlar oluşturulabilir. TP kenar paylaşımı (KEP) ve yüzey paylaşımı (YP) bu dört modun; P-P, P^AP, P-S ve P^AS'nin tamamını oluşturabilir. TP köşe paylaşımı (KÖP) ise yalnızca 60 derecelik birleşim noktaları; P^AS ve P^AP tarafından oluşturulabilir. İdealleştirilen Fe-Fe mesafeleri bu modlarla Fe-Fe OMD'lerini özetleyebilir. B-Fe çiftlerinin OMD'leri iz-düşümlerdeki "C"-Fe ikilelilerinden de çıkarılabilir (Şekil 3.17). B atomları bu beşgenlerin merkezindeki "C"lerden biraz ayrıktır. Boron atomlarını projeksiyon esnasında beşgen merkezlerine bastırmanın yaratacağı hata d_{Fe-Fe} ve d_{Fe-B} mesafeleri üzerinde % 1.0'dan daha az bir hataya sebep olmaktadır. Aynı hata, bir karede B atomunu aynı şekilde baskılamada ~%17 gibi oldukça daha fazla bir değersahiptir çünkü boran atomları TP'lerin yüzlerinden oldukça ayrıktır. Bu bağlamda, karelerin merkezinden çıkan herhangi bir r_{B-Fe} vektörü dikkate alınmamıştır. Modelin kusurlu bit yani, 2-boyutlu izdüşüm esnasında hata mesafeler arttıkça artmaktadır. Ancak bu hatanın OMD incelemeleri için yeterince küçük olduğu görülmüştür.

Bu dört mod tarafından öngörülen mesafeler, d_{Fe-Fe} ile ölçeklendirildip, Fe-Fe ve Fe-B RDF'leri üzerine serpiştirildiğinde, KMD ve OMD bölgelerini oldukça başarılı şekilde biteledikleri gözlemlenebilir (Bkz. Şekil 3.16a ve Şekil 3.16b). Model tarafından öngörülen bütün noktalar koordinasyon kürelerine yığılmıştır. Hatta en düşük hassasiyete sahip gibi görünen noktalar, yani çukurlara denk gelenler dahi, Fe-Fe ve Fe-B RDF'lerinin dekompoze edilmiş hallerindeki düz maksimumlara denk gelmektedirler. Fe-Fe RDF'sine en çok uyan mod P-P'dir. Bu mod, Fe-Fe RDF'sindeki ayrışmış pikin ikinci alt pikini, komşu TP'lerin 144°lik bir açı yapan paylaşılmayan Fe atomları arasındaki mesafe olarak öngörmektedir (ölçek faktörü $\sqrt{\Phi+2}$ 'dir). Bu ayrıca Fe-Fe-Fe BAD'sinin 150° derecede gösterdiği ve bir BB argümanı (Şekil 3.10; Fe NN CZ) olduğu belirlenen tepenin (Şekil 3.9) açıklamasını da yapmaktadır. Küçük kaymanın sebebi aynı modlarca türetilen 162° ve 168° derecelere denk gelen mesafelerdir. P^AP ve P^AS modları tarafından açıklandığı için (Bkz. Şekil 3.16b) B-Fe RDF'sindeki pik ayrışmasının da sadece tetrahedral TP düzenlenmelerine ve daha ileriki piklerinde bütün modların karışımına bağlı olduğu görülmüştür.



Şekil 3.17 Üç kapak atomunun eklendiği ($\langle 0,3,6,0 \rangle$), şematik bir B-merkezli (koyu atomlar) TP biriminde kesikli çizgilerle gösterilen beşgen bir halka oluşturan yaklaşık eş-düzlemsel 5 Fe atomu ve kesikli çizgilerle gösterilen kare bir halka oluşturan yaklaşık eş düzlemsel 4 demir atomu (köşelerdeki atomlar) gösterilmiştir. Halka sayıları TP biriminin tipine göre değişiklik gösterebilir. P-P, P^AP, P-S ve P^AS modları gösterilmektedir. Bunlarda, köşelerdeki her küre Fe atomunu göstermektedir. "C" olarak işaretlenen halkalar, idealleştirilen düzlemlerin altındaki veya üstündeki Fe veya B atomlarını göstermektedir.



Şekil 3.18 Fe-B ikili faz diyagramının ötektik civarı bölgesinin şematik bir çizimi. Kesiksiz çizgiler, kesikli çizgiler, α' , e_{mix} ve “a” sırasıyla, denge soğumasını, denge dışı soğumayı, birincil α -Fe fazını, ötektik karışımını ve amorf fazını göstermektedir. Çapraz ve zikzak taralı bölgeler hızlı soğuma sonucu (metalik cam oluşumu ardından) oluşan, sırasıyla, psödo hipo-ötektik ve ötektik bölgelerini göstermektedir.

3.1.11. Psödo Ötektik Karışım ve Nano-ölçekli Faz Ayrışması

Fe-B denge faz diyagramındaki ötektik nokta, Fe-zengini bölgede, % 17 atomik B civarında yer almaktadır (Şekil A. 1). Soğuma hızı artırıldığında bu ötektik nokta daha düşük sıcaklıklara ve daha yüksek boron konsantrasyonlarına kaymaktadır ve bu olgu Şekil 3.18'deki kesikli çizgilerler şematik olarak gösterilmiştir. Daha da hızlı bir soğumaya maruz kalan Fe-B alaşımında, eriyik tam katı metalik amorf bir yapıya bürünür. Ancak daha önce gösterildiği gibi, bu faz ötektik benzeri bir ayrışma sergilememektedir ve makroskopik olarak herhangi bir faz ayrışması sergilememektedir.

Faz ayrışması nano-ölçekte başlamış ancak makro bir gözlemlenebilir kadar devam etmemiştir.

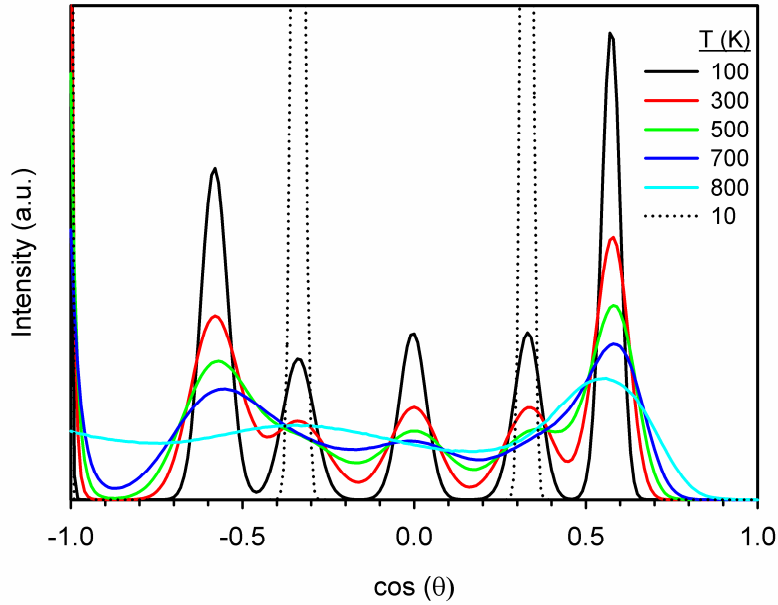
Faz ayrışması nano-ölçektir. D-HMK B-zengini bölgeleri ayıran ince ve saf Fe-kontürlerin oluşumu çekirdeklenemeyen bir ötektik karışımını andırmaktadır. Ayrıca, bu deforme bölgelerin tamamı kristal eşlenikleri ile benzerlik göstermektedirler. Fe-kontürlerde görülen yoğun beşgensel simetri bile bunu desteklemektedir çünkü, bu boyutta bir Fe-kümesi eriyik içinde oluşacak olursa, denge olarak İKO benzeri yapılar oluşturacaktır. Bu yapı *psödo* ötektik olarak adlandırdığımız ($a-e_{mix}$) bir faz karışımını oluşturmaktadır.

Bu noktaya kadar baskılanmış bir çekirdeklenme reaksiyonunun bile ötektik benzeri bir faz ayrışmasını atomik düzeyde engelleyemediği gösterilmiştir. Ancak daha önemli bir kanıt, atomik yapının kompozisyon değişikliği ile gözlemlenmiştir. Fe miktarı % 80'den % 83 atomik Fe'ye çıkarıldığında, Fe-kontürlerden, B-bölgelerinin içine doğru, hiç B çözmemiş ~ 0.9 nm boyutlarında küresel saf α' -Fe-pertürbasyonlarının olduğu gözlemlenmiştir. Bu olgu da ötektik kenarı bir kompozisyona denk gelindiğinde çökelen birincil Fe fazına oldukça benzemektedir ve bu ayrılmış faz $a-e_{mix}$ karışımındaki çözünemeyen fazla Fe atomlarından oluşmaktadır. Nano-ölçekteki faz ayrışmasının bu boyutu Şekil 3.18'de özetlenmiştir. Ayrıca çok ilginç bir sonuç şudur ki, oldukça yüksek çözünmelere olanak sağlayan bu denli büyük soğuma hızlarında dahi, $a-e_{mix}$ ve $a-(\alpha'+e_{mix})$ arasında, yeri tam olarak belirlenemeyen ancak varlığı öne sürülen bir faz sınırı bulunmaktadır.

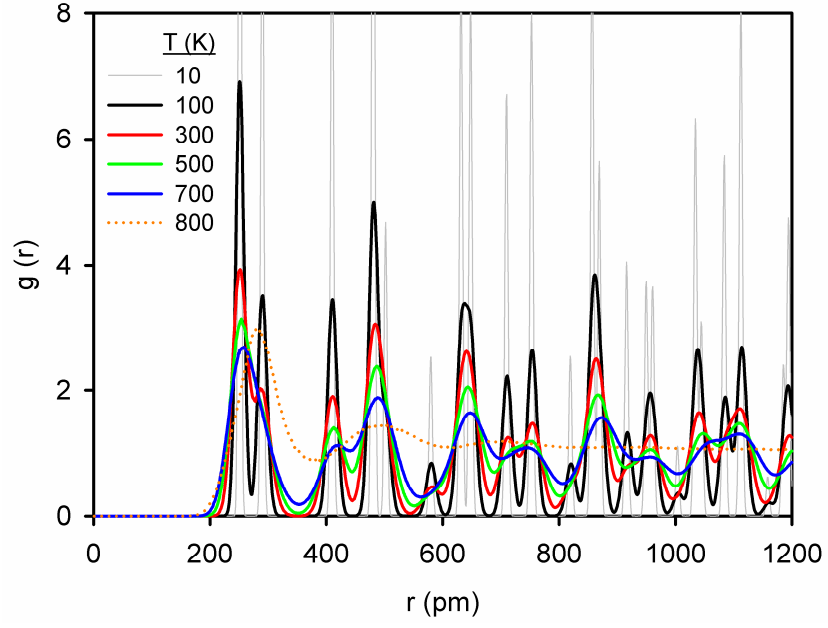
3.1.12. Amorf-Fe-B için Ön Kristalizasyon Çalışmaları

Amorf-Fe-B alaşımlarının ilk çekirdeklenme ürünü α -Fe'dir. Ancak, camsı faz her zaman için kristal eşleniğinden daha kararklı olsa dahi, amorf matriksten bir kristalizasyon başlatmak, pratik olarak simülasyonlarda herhangi bir çekirdek oluşturulmadan mümkün değildir. Bu yüzden, Fe-B sisteminde öne sürülen Fe-Fe ikili etkileşim potansiyelinin HMK yapısını stabilize edemediği incelenmiştir. Bu potansiyel 10 K'den ergimeye kadar tamamen HMK yapısına sahip bir yapıyı kararlı

hale getimeyi başarmıştır. Şekil 3.19'de görülebileceği gibi BAD'ler 10 K'de tam olarak HMK'nın birinci KS'sine bağlıdırlar. Sıcaklık arttıkça ilk iki KS örtüşmeye başlar (Şekil 3.20) ve ayrıştırılamaz hale gelirler. Bunun sonuc olarak, BAD'de üç yeni tepe oluşur. Kristal yapı denge diyagramından beklenildiğinin aksine oldukça düşük bir sıcaklık olan 800 K'de erimiştir ve bunun sebebi potansiyelin Fe-B sisteminden çıkarılması ve saf Fe'e göre daha yumuşak ve sıg bir çepere sahip olmasıdır. Özetle, eğer amorf matrikste bir kristal Fe fazı çökecek olursa bu kesinlikle HMK Fe olacaktır. Fe-B sistemindeki Fe-Fe potansiyeli tamamen HMK bir yapıyı stabilize ettiği için, öne sürülen deforme-HMK yapıların varlığı da gerçeklik kazanmıştır. Bu yapılardaki aşırı distorsiyonların sebebi etkileşimlerin oldukça güçlü bir Fe-B potansiyelinin varlığında gerçekleşiyor olmasıdır.



Şekil 3.19 Kristal HMK-Fe fazının BAD fonksiyonunun 10 K'dan ergimeye kadar olan değişimi.



Şekil 3.20 Kristal HMK-Fe fazının RDF'sinin 10 K'dan ergimeye kadar olan değişimi.

3.2. Fe-B Tabanlı Hacimli Metalik Cam / Nanokristal Alaşımlar

3.2.1. Fe-Y-B Sistemi

Mg- ve Ln- bazlı sistemlerde üç bileşenli HMC'ler üretilebilmesine karşın, Fe-Y-B sistemine (ZHANG, 2005) değin üçlü Fe-B bazlı HMC bildirilmemişti. Bahsedilen çalışmada $Fe_{72}Y_6B_{22}$ kompozisyonunun 2 mm'lik camsı çubuk şeklinde 1.47 T doyum manyetizasyonu ve 40 A/m'lik koersiflik verdiği öne sürülmüştür. Y elementinin alaşımlardaki en önemli özelliklerinden biri, iri hacimli metalik camların oluşumu sırasında çözeltide bulunmasının hiç istenmediği oksijen elementini etkisiz hale getirmesidir. Bunu sağlamak amaçlı olarak %1'in altındaki Y eklentileri bile başarılı olmaktadır. Yttrium'un diğer bir özelliği ise demir ve boron ile oldukça büyük bir atomik çap farkının bulunmasıdır.

Bir başka önemli özellik Y elementinin hem Fe hem B ile ötektik noktalarının (ve dolayısıyla negatif karışma entalpilerinin) olması ve Fe ile olan ötektik noktanın, demirce zengin kenara yakın olması, soğutulan sıvının stabilizasyonu ve dolayısıyla cam oluşturma eğiliminin düşük bir Y eklentisi ile oldukça artırılmasıdır. Net bir manyetik momenti olmayan Y atomu, manyetik özellikleri diğer bazı metaller gibi kötü etkilememekte, Fe-Fe mesafesini açarak bu özelliklerin iyileşmesini bile sağlamaktadır. Y elementinin Fe-Y-B sisteminin özelliklerine etkileri aşağıda liste halinde özetlenmiştir;

- Üçlü bir sistemde, düşük üçüncül element eklentisiyle iri hacimli metalik cam elde edebilme olanağı
 - Y atomunun Fe ve B atomları ile oldukça büyük çap farkına sahip olması
 - Fe-B ve Fe-C tipi C_6Cr_{23} yapısına sahip oldukça stabil kristal fazları etkisiz hale getirme özelliği
 - Oksijenin oldukça olumsuz olan etkisini gidermesi

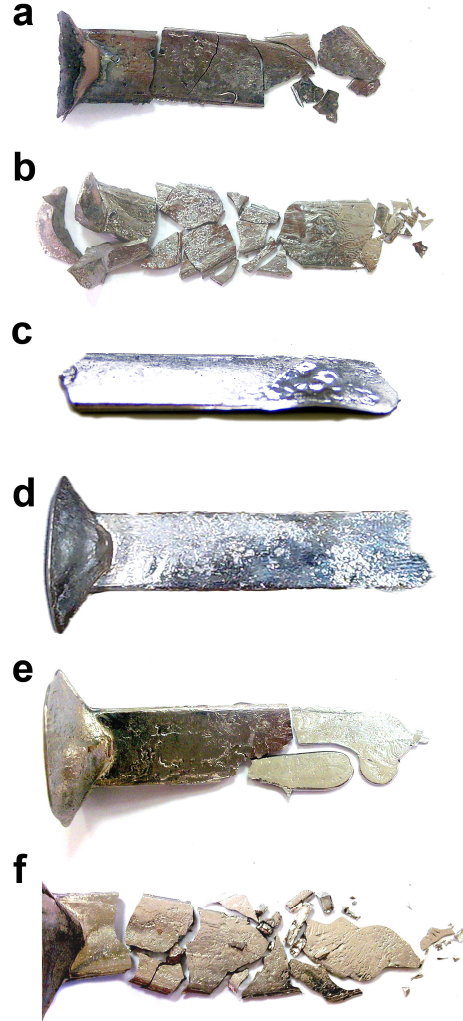
- Fe ve B ile ötektik noktalara sahip olması ve Fe ile arasındaki ötektik noktanın demirce zengin tarafta yer alarak, gerekli Y eklentisinin miktarını azaltması
- Kararlı ama oluşması oldukça uzun mesafeli düzenlenmeler gerektiren ve dolayısıyla sıvının stabilizasyonunu artıran Y tabanlı bileşikler yapabilmesi
- Fe-Y-B alaşımlarının manyetik özelliklerinin sınıfındaki alaşımlara oranla oldukça iyi olması ($B_s=1.47$ T ve $H_c < 40$ A/m)
- Y elementinin benzer elementlere nazaran düşük olan maliyeti, ve düşük miktarda eklenmesi. Az element içeren kompozisyonlarla toplam maliyetin düşürülmesi.

Belirtildiği üzere Fe tabanlı iri hacimli metalik camlarda üretimi bildirilen tek üçlü sistem Fe-Y-B sistemidir (ZHANG, 2005). Bu doğrultuda çalışmalarımıza başladığımız ilk sistem olan $Fe_{72}Y_6B_{22}$ sisteminin oldukça ileriye yönelik ve geliştirmeye uygun bir potansiyele sahip olmasına rağmen kovansiyonel yöntemlerle üretilmek için yeterince stabil bir sıvı yapısına sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bunun anlaşılması esnasındaki analizler aşağıda verilmiştir.

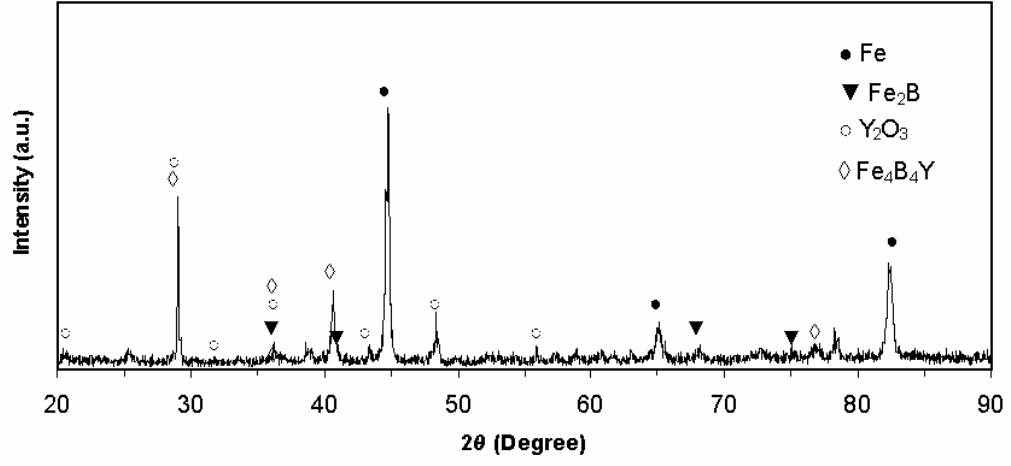
Alaşım ilk olarak Ark ile Ergitme cihazında elemental Fe, B ve Y'un bir bakır haznede çubuk formunda ergitilmesi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan alaşımdan as-cast kesitlerinin Mikro-kesici vasıtası ile alınmasının ardından savurmalı döküm cihazında 1523 K dereceden soğutulmuş bakır kalıba dökülmüştür. Alaşımın 1423 K mertebelerinde erimeye başlaması istenen düşük ergime sıcaklıklı ötektik-benzeri yapının sağlandığının bir göstergesidir. Bu zaten Fe-Y-B sistemindeki $Fe_{72}Y_6B_{22}$ kompozisyonunun belirlenme prensiplerinden en önemli olanıdır.

Kalıptan çıkan alaşım ilk olarak gözle incelenerek kırılğan olduğu ve camsı fazın sadece çok ince ve kenar kesitlerde olduğu görülmüştür (Bkz. Şekil 3.21a). XRD analizi sonucunda da amorf yapı izine rastlanmamıştır (Şekil 3.22). Savurmalı döküm sonrasında $Fe_{72}Y_6B_{22}$ alaşımının mikroyapısının oldukça karışık dendritik ve ötektik fazlardan oluştuğu gözlemlenmiştir ve herhangi bir amorf fazın varlığına

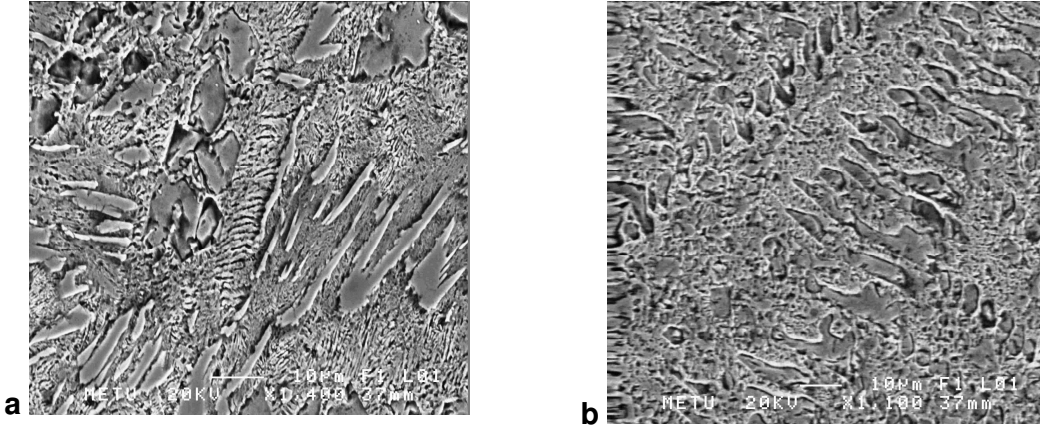
rastlanmamıştır (Şekil 3.23). Hızlı soğuyan bölgede tam olarak görülmesede daha yavaş soğuyan bölgelerde dendritler gözlemlenmiştir. Yapılan EDS analizleri sonucunda (Şekil C. 1 ve Şekil C. 2), boron konsantrasyonu bilinmemekle beraber dendritik yapıların Fe-Y, dendritler arası fazında α -Fe olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 3.21 Fotoğraflar (a) Fe-Y-B, (b) Fe-Nb-B-Si, (c) Fe-Co-Nb-B-Si, (d) Fe-Co-Nb-B-Si + 0.5 at.% Cu , (e) Fe-Co-Nb-B-Si + 0.75 at.% Cu ve (f) Fe-Co-Nb-B-Si + 1.0 at.% Cu alaşımların as-cast (döküm sonrası) hallerini göstermektedir.



Şekil 3.22 Savurmalı döküm sonrası $Fe_{72}Y_6B_{22}$ alaşımının X-ışını difraktometresi.



Şekil 3.23 Savurmalı döküm sonrası $Fe_{72}Y_6B_{22}$ alaşımının (a) ince bölge (b) orta kalınlıkta bölgelerden SEM görüntüleri.

3.2.2. Fe-Nb-B-Si Sistemi

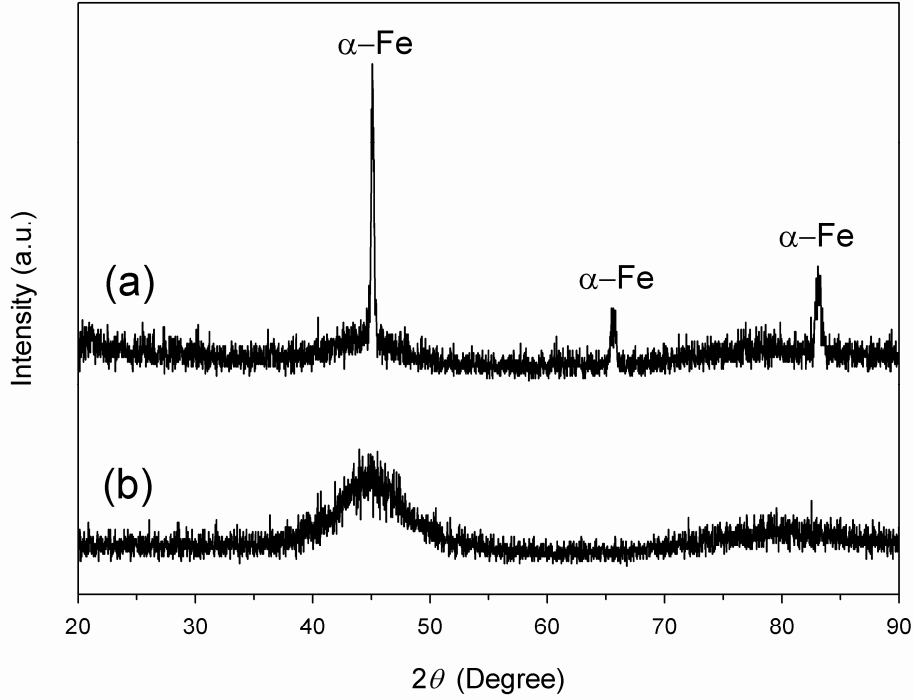
Bölüm 1.6'da bahsedildiği üzere, Fe-Nb-B-Si sistemi oldukça yalın kompozisyonu, yüksek COY'u, Finemet alaşımlarına benzerliği ve iyi yumuşak manyetik özelliklerinden ötürü çalışılmaya değerdir. Yüksek COY'lu HMC oluşturmanın yanı sıra, Finemet alaşımlarının türevleri olduğundan nanokristal alaşım üretilebilmesi için de oldukça ümit veici bir sistemdir. (Bkz. Bölüm 1.6.4.1). Bu alaşımlar bize farklı avantajlar sağlayacaktır. Bunlar, cam oluşturma olgusunun çalışılması için HMC'ler üretilmesi, bu çalışmaların önceden geliştirilen 2-boyutlu Model ve diğer sonuçlarla birleştirilmesi, nanokristalizasyon sonucu konvansiyonel yöntemlerle HNKA elde edilmesi ve son olarak iyi bir yumuşak magnet elde edilmesidir. Ayrıca Fe ve Co, yani GM miktarı; GM/M oranını $Fe_{80}B_{20}$ alaşımının GM/M oranına yakın tutmaktadır. Fe-B-Si-Nb sisteminin avantajlarını ise aşağıdaki liste ile özetlemek mümkündür.

- Fe-Si alaşımlarının oldukça iyi soft manyetik özelliklere sahip olması
- Yüksek T_c , 1.5 T civarı yüksek doyma manyetizasyonu (iri hacimli metalik camlar da bahsedilen yttriumlu sistemle beraber en yüksek değer), çok düşük koersivite ve yüksek geçirgenlikleri
- Nispeten sade bir kompozisyonla iri hacimli metalik cam üretimine olanak sağlanması
- Uygun Cu eklentisi ile nanokristalizasyon potansiyelinin büyük olması
- Nb elementinin diğer elementlerden oldukça büyük bir çapa sahip olması ve COY'u düşük bir eklenti ile oldukça artırabilmesi.

3.2.2.1. Dört Bileşenli Alaşım

Fe-Nb-B-Si sisteminde çalışmalara $Fe_{72}B_{14.4}Si_{9.6}Nb_4$ (INOUE, 2002) kompozisyonu ile başlanmıştır. Alaşımlar Bölüm 2.3'de verilen yöntemler ile üretilmiştir. Makroskopik gözlemler sonucunda, (Bkz. Şekil 3.21), ince bölümlerde amorf, orta bölümlerde kısmen amorf ve kalın bölümlerde tamamen kristal bir yapı dağılımı olduğu gözlemlenmiş ve orta bölümlerdeki kısmi amorf yapı Şekil 3.24'deki XRD analizi ile gösterilmiştir. Makroskospik incelemede de görülebileceği gibi alaşım oldukça

kırılımandır ve bunun en olası sebebi amorf fazın için de kristal fazların, hatta tanelerin oluşmasıdır.



Şekil 3.24 Kısmi amorf $\text{Fe}_{72}\text{B}_{14.4}\text{Si}_{9.6}\text{Nb}_4$ (a) ve tamamen camsı (HMC) $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ alaşımlarının X-ışını difraktometreleri.

3.2.2.2. Kobalt Eklentisi

Dörtlü sistemde HMC elde edilememesinin ardından Co eklentisi yapılarak, COY'u daha yüksek $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ (SHEN, 2004) alaşımı hazırlanmıştır. Nb içeren tüm alaşımlarda olduğu gibi bu tip alaşımların hazırlanmasında da homojenizasyon ark ile ergitmede en az on kere ergitilerek sağlanmıştır (Bkz. Bölüm 2.3.1). Bu alaşımın SD ile önceden soğutulmuş kama şeklinde bakır kalıba dölülmesinin ardından (Şekil 3.21) 3 mm kalınlığında tamamen camsı bir yapı elde edilmiş ve dolayısıyla ileriki araştırmalar için Fe-B bazlı bir HMC konvansiyonel olarak elde edilmiştir.

Kristal alaşımlarda olduğu gibi amorf alaşımlarda da en önemli karakterizasyon metodlarından birisi XRD'dir. İlki X-ışını kırınımı difraktometresinde kristalografik düzlemlerden kırınan ışınlardan ötürü keskin pikler verirken, ikincisi "halo pattern" denilen bombeli ve net ir pik vermeyen bir X-ışını difraktogramı sağlar. Şekil 3.24a kısmi amorf $Fe_{72}B_{14.4}Si_{9.6}Nb_4$ alaşımını, yani amorf üzerinde α -Fe kristal pikleri gösterirken, aynı Şekilde $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ (Şekil 3.24b) alaşımının kırınımı halo pattern göstermekte ve uygun alaşım elementi eklentisi ile yapının nasıl bir devinime tabi olduğunu göstermektedir. Hirata ve diğ.'nin (HIRATA, 2008) bildirdiğine göre kobalt eklentili alaşımın yüksek COY'u amorf yapıda, ilk kristalizasyon ürünü olan yarı-kararlı $Fe_{23}B_6$ -tipi bir OMD'nin geliştiği, ve bu kompleks kristal fazın çökmesi için gereken difüzyonun oldukça uzun mesafeli ve zor olduğuna dayandırmaktadır.

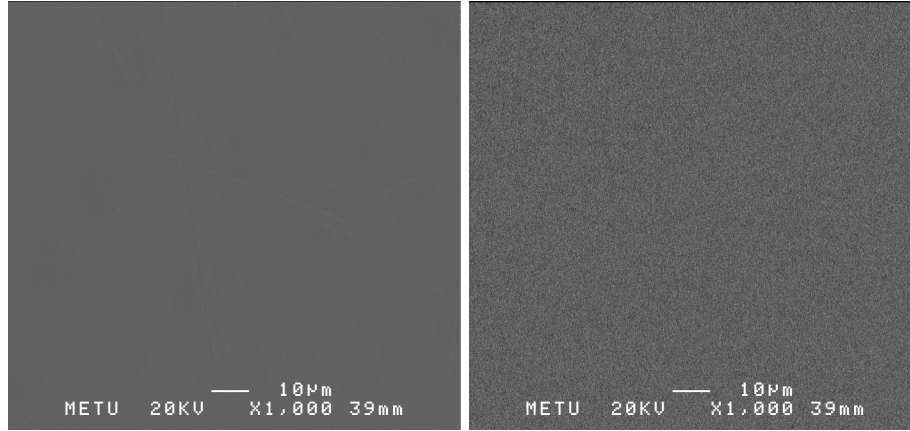
Camsı bir alaşım herhangi bir mikroskopik yöntem ile incelendiğinde, tane sınırı, çökelti vs. gibi bir hata içermediğinden ötürü dağlama ve parlatmada bir kontrast farkı oluşturmaz ve dolayısıyla hiçbir mikroyapı izi göstermez. Dolayısıyla, Şekil 3.25'de verilen, SEM analizi ile çekilen ikincil elektron görüntüsü ve ilgili geri saçınımlı elektron görüntüsü, $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ alaşımının tamamen camsı bir yapısı olduğunu göstermektedir. İkincil elektron görüntüsü mikroyapı noksanlığını kanıtlarken, geri saçınımlı elektron görüntüsü alaşımın aynı zamanda kompozisyon olarakda homojen olduğunu ve ikincil elektron görüntüsüne yansımayan herhangi bir çökelti olmadığını ispat etmektedir. Nominal kompozisyonlar belirtilmesine karşın, alınan EDS analizleri Şekil C. 3'de verilmiştir.

Ayrıyeten alaşımın kırılma yüzeyi dahi onun iç yapısı ile ilgili fikir verebilir. Şekil 3.26,'da gösterildiği gibi $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ alaşımının kırılma modu konvansiyonel camlara veya amorf polimerlere oldukça benzemektedir. Kristal faz varlığı sonucu oluşabilecek pürtüklü bir yüzey görülmemektedir.

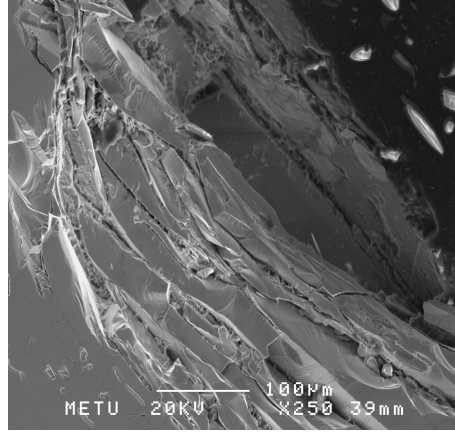
Amorf yapıyı kanıtlayan ve aslında çok önemli olan makroskopik gözlemlerden biri de alaşımın yüzeyi temizlendiğinde tamamen parlak bir görünüme sahip olması ve ışığı ayna gibi yansıtmasıdır. $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ alaşımı için bu görüntü Şekil 3.27.'da verilmiştir.

3.2.2.3. Bakır Eklentisi

Bölüm, 1.6.4.1 ve 3.2.2 tartışıldığı gibi, $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ HMC'ye Cu eklentisi yapılmasına karar verilmiştir. Bu bağlamda $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-X}\text{Cu}_X$ kompozisyonlu alaşımlar $X = 0.50, 0.75$ ve 1.00 şeklinde teker teker hazırlanmıştır ve as-cast formları Şekil 3.21'de verilmiştir. $X = 0.75$ alaşımının aynamsı parlaktaki 3 mm'lik yüzeyi Şekil 3.27'da verilmiştir. Bütün bu alaşımlar 3 mm'lik kalın HMC'ler oluşturmayı başarmışlardır ve bu durum halo pettern gösteren X-ışını kırınımları ile Şekil 3.28'de teyid edilmiştir.



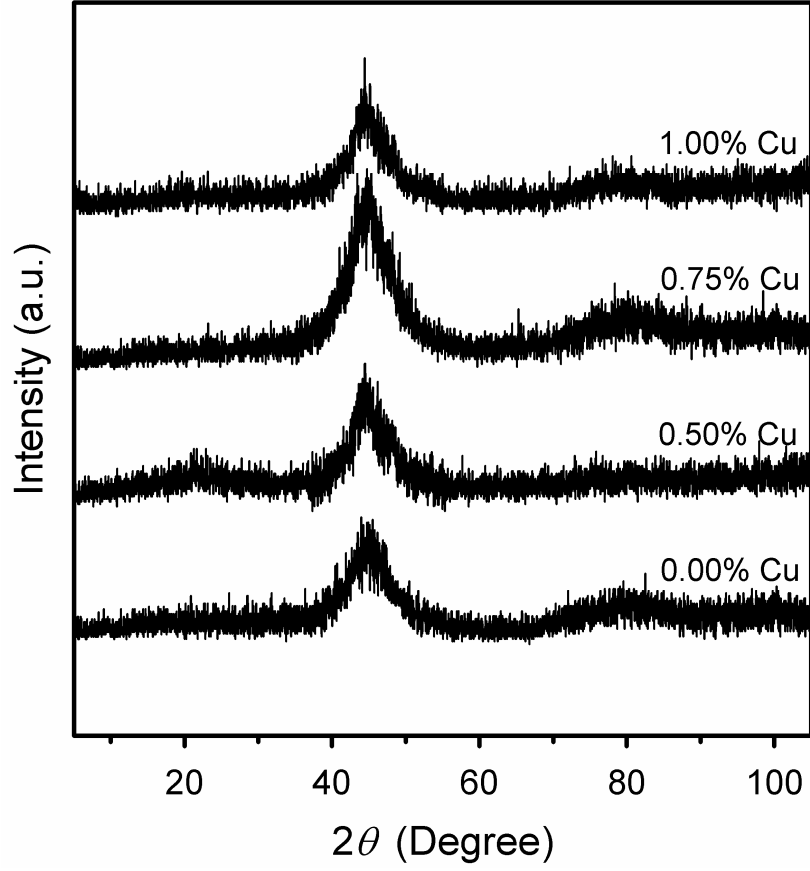
Şekil 3.25 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ hacimli metalik camının; ikincil elektron (sol) ve geri saçınımlı elektron (sağ) görüntüleri.



Şekil 3.26 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ hacimli metalik camının kırılma yüzeyi.



Şekil 3.27 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ (üst) ve $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{14.4}\text{Si}_{9.6}\text{Nb}_4)_{99.25}\text{Cu}_{0.75}$ (alt) hacimli metalik cam alaşımlarının 3 mm'lik kısımlarının aynamsı parkaklıktaki yüzeyleri.



Şekil 3.28 $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-x}\text{Cu}_x$ alaşımlarının X-ışını diffraktometreleri karşılaştırılmıştır.

3.2.3. Termal Analizler

Üretilen bütün HMC'ler için DSC analizleri ısıtma ve soğutma içeren ikişer eş-yol ile gerçekleştirilmiştir. İlk yol, HMC'nin ısıtılması esnasında cam geçişi ve takip eden kristalizasyonlar ve bu yar-denge kristal fazların erimesi ile ilgili bilgi verir. Aynı yolun katılaşması genelde pek bir bilgi veremez çünkü camın içindeki lokal düzen o kadar güçlüdür ki ilk erimede yeterince düzeni bozulamaz ve faz geçiş sıcaklıkları çok güvenilir olmaz. Bu sebeple, bütün alaşımlar için aynı DSC numuneleri, tekrar erime ve katılaşmaya tabi tutulmuştur (ikinci yol) ve bu yol üzerinden alınacak kristal fazdan kaynaklı veya sıvı fazdan kristal faza olan dönüşüm sıcaklıkları daha güvenilirdir. Sonuç olarak, cam geçiş; T_g ve birincil kristalizasyon; T_x sıcaklıkları ilk ısıtma yolundan, likidüs; T_l , ötektik; T_e , allotropik transformasyon; $T_{\gamma-\alpha}$ ve düzen-düzensizlik geçişi; T_{odt} sıcaklıkları ikinci soğuma yolundan belirlenmiştir.

3.2.3.1. Sıralı Termal Analizler

Sıralı termal analiz (STA) cam yapan bir alaşımın termal davranışlarını incelemek için oldukça yararlı olabilir. HMC'ler gibi 5-6 farklı elemental bileşen içeren çok-bileşenli sistemlerde DSC pikleri hakkında kesin sonuçlar öne sürmek çok doğru olmaz. Ancak, GM-M HMC'lerinin bilinen ötektik civarı doğasından ötürü (Şekil C. 1), DSC'lerden birçok çıkarım yapılabilir. Sistem GM-M tipi GM'ce zengin bir alaşım olarak düşünülebilir ve kompozisyonun ötektiğe yakın olup, keskin bir ötektik reaksiyon göstereceği ön görülebilir.

Fe₃₆Co₃₆B_{14.4}Si_{9.6}Nb₄ Alaşımının STA'sı

Fe₃₆Co₃₆B_{14.4}Si_{9.6}Nb₄ hacimli camsı alaşımının STA'sı Şekil 3.29'de verilmiştir. Birinci yol amorf fazın ısıtılmasını; (Şekil 3.34'deki ısıtma eğrisini takip etmektedir), erimesini ve takibi katılaşmasını göstermektedir. Birinci yolun erime motifi, ötektik reaksiyon ve takip eden birincil kristal fazın erimesi olarak nitelendirilebilecek çatallı bir endotermik değişim harici mühim bir reaksiyon bilgisi vermemiştir. Aynı yolun katılaşması esnasında aynı reaksiyonlarla ilişkilendirilebilecek benzer bir çatallı motif

gözlemlenmiştir. Sıvı fazın yoğun lokal yapıdan ve sıkı paketlenmeden ötürü daha yeterince homojen olmadığı görülmektedir. Bu sebepten ötürü daha çok detay verebilen ikinci bir ısıtma-soğutma DSC analizi başlatılmıştır.

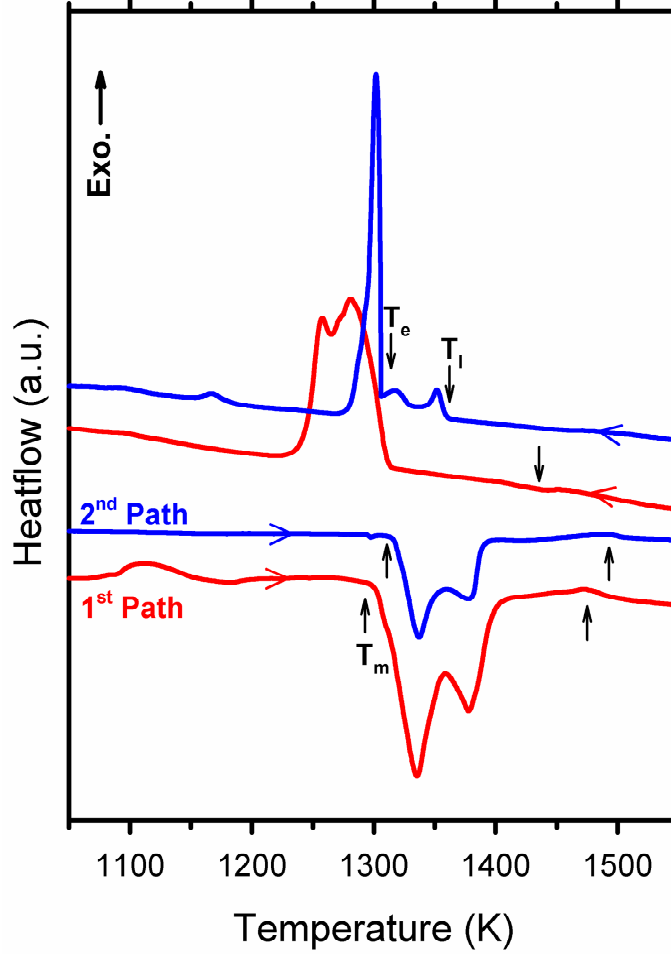
Hirata ve diğ. (HIRATA, 2008) $Fe_{36}Co_{36}B_{14.4}Si_{9.6}Nb_4$ HMC'sinin ilk ve en büyük kristalizasyon ürününün $Fe_{23}B_6$ -tipi yarı-kararlı bir bileşik olduğunu göstermişlerdir (Bkz. Bölüm 3.2.4.1). Bu fazın çökeldiği bu çalışmada da tavlama esnasında görülmüştür ve ileriki bölümlerde bahsedilecektir (Bkz. 3.2.4.1). Bu bağlamda, Şekil 3.29'nin ilk yolunun ısıtma bölümünde kristalize olan fazlar dengeye yakın fazlar değildir. Kristalizasyonu takiben görülen egzotermik pikler yarı-kararlı fazın bozunması veya ötektik-kenarı bir fazın çökmesinden ötürü olabilir. Sıvının içinde hapsolan $Fe_{23}B_6$ tipi lokal düzenden ötürü birinci yolun katılma reaksiyonu erime reaksiyonu ile oldukça yakın bir çizgi izlemiştir.

İkinci yolun ısıtma eğrisi de öncekilere benzer olmasına karşın, aynı yolun soğuma eğrisi tamamen farklı bir yol izlemiştir. İkinci yolun soğuma eğrisi göstermektedir ki, sıvı faz çok daha homojen bir hale gelmiştir ve, T_e ve T_l sıcaklıkları birbirine yaklaşmış, görülebilir hale gelmiş ve ötektik kompozisyona yaklaşmıştır. Bu iki reaksiyon arasındaki ufak pikin oluşma sebebi, peritektik bir reaksiyonun veya yarı-kararlı başka bir fazın çökmesi olabilir. Sonuç olarak, alaşım sıvıda dahi muhafaza olan oldukça yüksek bir OMD göstermekte, bu OMD tek bir erime ardından yok edilememekte ama ikinci bir eritmenin ardından kompozisyonun ötektiğe iyice yaklaşmasıyla kaybolmaktadır. Şekil 3.29'deki ısıtma yollarında 1470 ve 1490 K civarındaki işaretli yukarı oklar, ergimenin yükses sıcaklıklara uzanan kalıntılarını, dolayısıyla yüksek ergime noktalı bir fazın varlığını göstermektedir. İlk soğutma yolundaki işaretli aşağı ok da aynı tip bir reaksiyonun 1420 K civarında zayıfça başladığına işaretler. Alaşımın kompozisyonu ve çökebilecek fazlar dikkate alındığında, ve ilk ve ikinci soğuma yolları karşılaştırıldığında, 2. yolda 1170 K civarında, 1. yolda gözlemlenmeyen egzotermik bir pikin varlığı görülebilmektedir. Bu büyük olasılıkla o sıcaklık civarında olması beklenen γ -Fe(Co)→ α -Fe(Co) allotropik (SOURMAIL, 2005) bir faz dönüşümüdür ve BCC-(Fe,Co) fazının varlığını göstermektedir. Ve bu reaksiyon 1. ısıtma ve soğutma yolunda, ve 2. yolun ısıtma yolunda görülmediğinden, ilk kristalizasyon fazının ($Fe_{23}B_6$ -tipi yarı-kararlı faz) denge

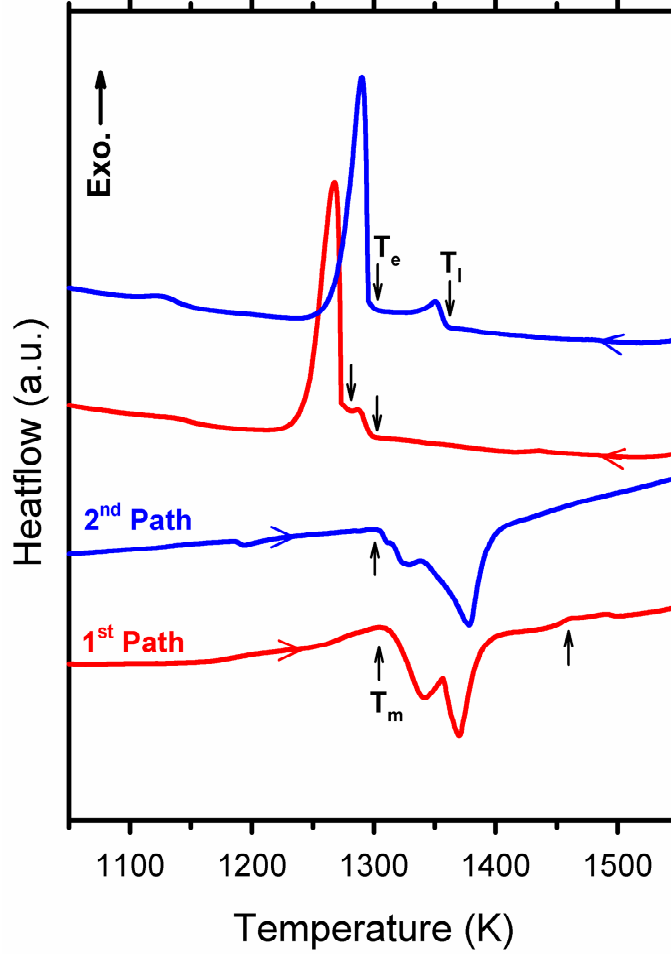
ötektik reaksiyonu ve birincil ötektik fazlarından farklı olduğu ve dengeye yaklaştıkça α -Fe birincil ötektik fazının varlığı görülmektedir.

(Fe₃₆Co₃₆B_{14.4}Si_{9.6}Nb₄)_{100-x}Cu_x Alaşımlarının STA'ları

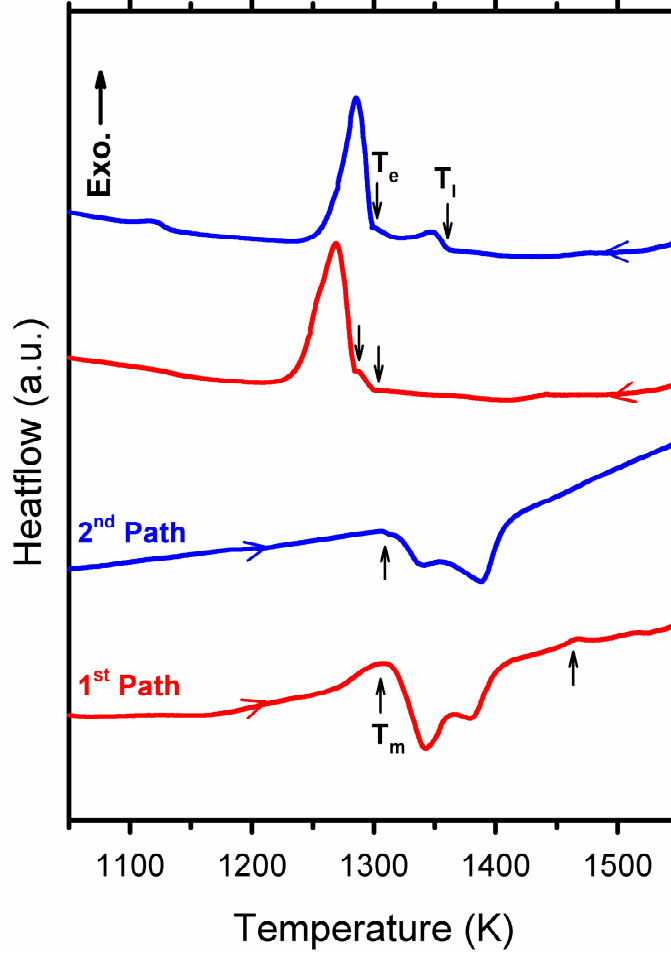
Bakır eklentili (Fe₃₆Co₃₆B_{14.4}Si_{9.6}Nb₄)_{99.5}Cu_{0.5}, (Fe₃₆Co₃₆B_{14.4}Si_{9.6}Nb₄)_{99.25}Cu_{0.75} ve (Fe₃₆Co₃₆B_{14.4}Si_{9.6}Nb₄)₉₉Cu₁ alaşımlarının STA'ları sırasıyla Şekil 3.30, Şekil 3.31 ve Şekil 3.32'de verilmiştir. 1.yol, Şekil 3.34'deki DSC eğrilerini takiben gerçekleşen, ergime ve katılaşma yollarını göstermektedir. 1. yolların katılaşma eğrileri ötektik benzeri bir motif gösterse dahi, olası T₁ ve T_e sıcaklıkları (ilgili şekillerde işaretlenmemişlerdir) çok yakındır. Erime reaksiyonunun yüksek sıcaklıklara uzandığı ilk yollardaki 1470 K civarı işaretli yukarı oklarla gösterilmiştir. Ancak Cu eklentili bütün alaşımlarda, Cu-suz ana alaşımın aksine, 2. yolların tamamında bu yüksek sıcaklıkta eriyen fazın kaybolduğu görülebilmektedir. Cu-eklentili alaşımlarda gene 1120 K civarında gözlemlenen küçük egzotermik pik γ -Fe(Co)→ α -Fe(Co) allotropik faz transformasyonundan ötürü olabilir.



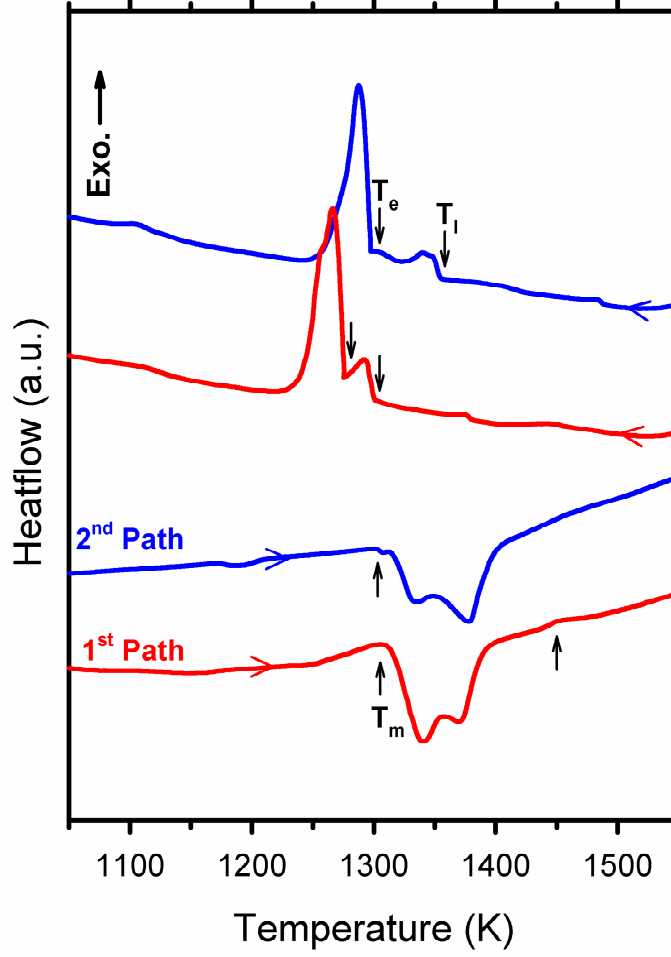
Şekil 3.29 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ hacimli camsı alaşımının sıralı termal analiz eğrileri. Isıtma ve soğutma eğrileri sırasıyla sağa ve sola işaret eden oklarla belirlenmişlerdir.



Şekil 3.30 $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{99.5}\text{Cu}_{0.5}$ hacimli camsı alaşımının sıralı termal analiz eğrileri. Isıtma ve soğutma eğrileri sırasıyla sağa ve sola işaret eden oklarla belirlenmişlerdir.



Şekil 3.31 $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{99.25}\text{Cu}_{0.75}$ hacimli camsı alaşımının sıralı termal analiz eğrileri. Isıtma ve soğutma eğrileri sırasıyla sağa ve sola işaret eden oklarla belirlenmişlerdir.



Şekil 3.32 $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{99}Cu_1$ hacimli camsı alaşımının sıralı termal analiz eğrileri. Isıtma ve soğutma eğrileri sırasıyla sağa ve sola işaret eden oklarla belirlenmişlerdir.

3.2.3.2. Temel Alaşımın Termal Davranışı

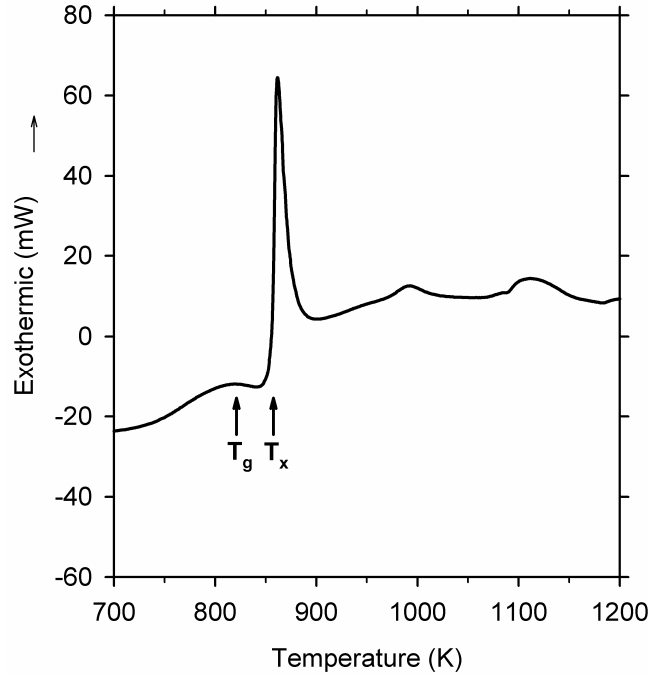
Temel alaşım olan amorf- $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ kompozisyonunun cam geçişini ve takip eden kristalizasyonlarını gösteren DSC eğrileri Şekil 3.33'da gösterilmiştir. İlk olarak alaşımın gösterdiği T_g 'ye yani 817 K'e kadar yapısal olarak kullanılabilen bu sıcaklıktan sonra ilk kristalizasyon sıcaklığı olan T_x 'e yani 856 K'e kadar aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinin var olduğu öngörülebilir. Gözlemlenen bu çok açık cam geçiş reaksiyonu, aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi ve takibi kristalizasyon $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ alaşımının belirgin amorf iç yapısına işaret etmektedirler. Önemli termal parametreler ve Bölüm 1.6.2'de bahsedilen ampirik parametreler Tablo 3.3'de listelenmiştir. Ölçümler 40 K/dak. Gibi bir hızla gerçekleştirildiği için, Tablo 3.3'de verilen dönüşüm sıcaklıkları ısıtma / soğutma hızına bağlıdır; örneğin, T_g ve T_x değerleri nispeten yüksek, T_l değeri ise nispeten düşük sıcaklıklara ötelenmiş olabilir. Dolayısıyla dönüşüm sıcaklıkları (SHEN, 2004)'de verilen değerler ile eş olmayabilir. Kristalizasyonun büyük bölümünün birincil kristalizasyon pikii ile tamamlandığı ve küçük iki egzotermik pik ile takip edildiği görülmektedir. İlk kristalizasyon fazının Fe_{23}B_6 -tipi yarı-kararlı bir faz olduğu bilinmekte (Bkz. Bölüm 3.2.4.1 ve Hirata ve diğ. (HIRATA, 2008)). Bu sebeple amorf $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ alaşımının diğer Fe-B bazlı metalik camların çoğunun aksine basit bir α -Fe fazı yerine kompleks bir demir-bromür fazını çökelttiği belirlenebilir.

3.2.3.3. Cu Eklentisinin Termal Davranışa Etkileri

İlk ısıtmanın düşük sıcaklık bölgesi, ilk ısıtmanın yüksek sıcaklık bölgesi, ikinci ısıtma ve ikinci soğutma bölgeleri sırasıyla Şekil 3.34, Şekil 3.35, Şekil 3.36 ve Şekil 3.37'de $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-x}\text{Cu}_x$ hacimli metalik camları için karşılaştırılmıştır. Hesaplanan geçiş sıcaklıkları ve ampirik parametreler Tablo 3.3'de özetlenmiştir.

Tablo 3.3 $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-x}\text{Cu}_x$ hacimli metalik cam alaşımlarının dönüşüm sıcaklıkları ve hesaplanan COY parametreleri. DSC analiz hızı 40 K/dak.'dır ve birimsiz olan T_{rg} dışındaki tüm parametreler Kelvin'dir.

Parametreler (K)	$X = 0$	$X = 0.5$	$X = 0.75$	$X = 1$
T_g	817	805	781	778
T_x	856	830	818	815
T_l	1360	1359	1358	1355
T_e	1307	1297	1297	1297
$T_{\gamma-\alpha}$	1185	1148	1132	1130
T_{odt}	1128	1038	1037	1029
ΔT_x	39	25	37	37
T_{rg}	0.601	0.592	0.567	0.567



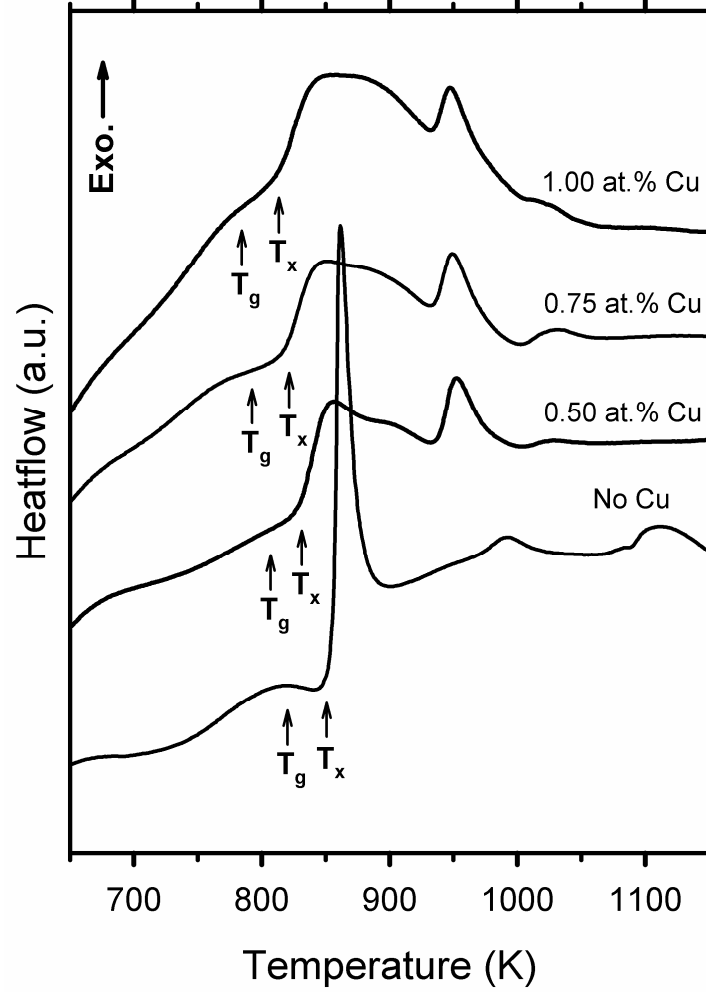
Şekil 3.33 HMC $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ alaşımının cam geçiş ve kristalizasyon bölgesi. Isıtma hızı 40 K/dak.'dır.

Değişik miktarlarda Cu eklentilerinin $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ alaşımının kristalizasyon civarı termal davranışına olan etkileri Şekil 3.34'de gösterilmektedir. Cu eklentili bütün alaşımlarda, T_g düşmüş, ve cam geçişi netliğini temel alaşıma nazaran kaybetmiştir. Bunun en olası sebebi T_x değerlerinin (Tablo 3.3) oldukça düşmesi, kristalizasyonun yayvanlaşması ve dolayısıyla civar sıcaklıklarda gerçekleşen cam geçişini kısmi olarak örtmesidir. Cu eklentili alaşımlardaki bu büyük T_x düşmelerinin sebebi şöyledir. Cu atomları kristalizasyon öncesi ve hatta cam geçişinden bile düşük sıcaklıklarda çözeltinin dışına çıkarak, Finemet alaşımlarında olduğu gibi (YOSHIZAWA, 1988). homojen olarak dağılmış çok küçük Cu-kümelere oluştururlar ve bunlar heterojen kristalizasyonun başlaması için uygun çekirdeklenme bölgeleri olarak işlevselleşirler Ayrıca Cu eklentilerinin, kompozisyonun bağımsız olarak $Fe_{23}B_6$ -type meta-sTablo fazını kararsız hale getirdiği (HIRATA, 2008) ve kristalizasyonu Şekil 3.34'de sergilendiği gibi birkaç üst üste binmiş pik'e böldüğü görülmüştür. Cu-içermeyen temel alaşımda, ilk kristalizasyonun ardından görülen küçük pikler'de kaybolmuştur. Bakır miktarından bağımsız olarak, bütün kristalizasyon motifleri, tek ve şiddetli bir kristalizasyondan, birbirini takip eden piklere ayrılmıştır (T_x değerleri için Tablo 3.3'ye bakınız).

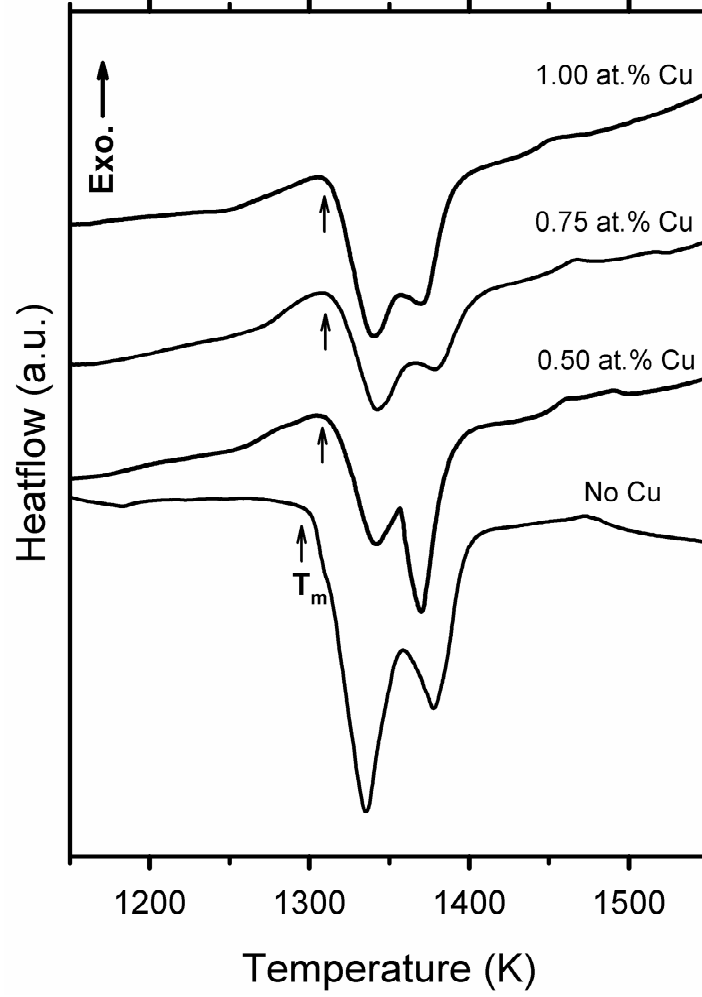
Amorf-fazdan ilk olarak çöken kristal fazlar denge fazlarla çok ilintili olmadığından ötürü, Şekil 3.35'de verilen ilk kristalizasyon fazlarının erimsi reaksiyonları dengeye yakın bir bilgi vermemektedirler. İncelenmeye değer erime bölgesi, ikinci yolun erime bölgesidir ve bakır etkisinin bu bölgeye etkisi Şekil 3.36'da gösterilmiştir. Cu-eklentili ve eklentisiz tüm alaşımlar ilk erime yolunda ~ 1470 L' değin uzanan erime reaksiyonları sergilemekte ve Cu-eklentili olanlarda, ikinci erime yolunda bu etki tamamen kaybolmaktadır. İkinci yolda, erime reaksiyonları bütün alaşımlarda ~ 1300 K civarında başlamakla beraber, Cu-eklentililerde ~ 1400 K civarında son bulurken Cu-eklentisiz alaşımda ~ 1470 K üzerien değin uzamaktadır.

Son katılma yollar, yani ikinci yolun soğuma bölgesi tüm alaşımlar için Şekil 3.37'de kıyaslanmıştır ve burada işaretlenen sıcaklıklar Tablo 3.3'de listelenmiştir. Cu miktarı arttıkça, likids sıcaklığı T_l 'nin düştüğü ve dolayısıyla kompozisyonun ötektik kompozisyona yaklaştığı görülebilir. Bakır eklentisiyle T_e 1297 K'e düşmekte ve orada sabitlenmektedir. Ötektik reaksiyonu takiben, alaşım daha fazla

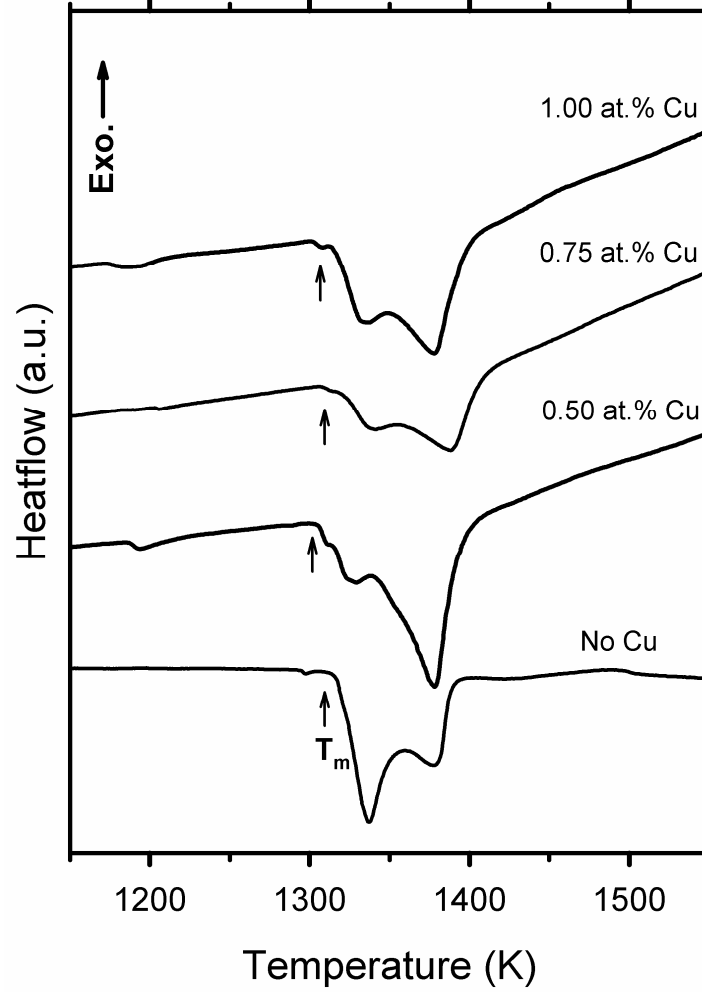
soğutulduğunda iki ardışık egzotermik pik görülmektedir. Daha önce bahsedildiği üzere, bunlardan ilki $\gamma\text{-Fe}(\text{Co}) \rightarrow \alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ allotropik faz dönüşümüne aittir. Fe ve Co'nun birbirleri içerisinde hem γ (YMK) hem de α (HMK) fazlarında (SOURMAIL, 2005) oldukça geniş bir kompozisyonda çözünebilirlikleri mevcuttur ve α fazı B2-tipi bir intermetalik bileşik olarak nitelendirilir. Şu anki HMC kompozisyonuna denk gelen stoikiometrik FeCo, dengede 1250 K civarında $\gamma \rightarrow \alpha$ transformasyonu gösterir. Bu çalışmadaki DSC analizlerine göre tespit edilen en yüksek $T_{\gamma-\alpha}$ 1185 K'dir ve Cu-eklentisiz temel alaşımda görülmüştür. $T_{\gamma-\alpha}$ değerindeki bu değişikliğin birçok sebebi olabilir. Birincisi 40 K/dak. denge için nispeten hızlı bir soğuma hızıdır ve hızlı soğutma sonucunda faz transformasyonları daha düşük sıcaklıklara ötelenebilir. İkincisi, alaşım elementlerini yani FeCo içinde çözünen diğer atomların (örn. Si) reaksiyon sıcaklığını düşürebileceği bilinmektedir. Cu-eklentili alaşımlarda $T_{\gamma-\alpha}$ artan Cu miktarıyla daha da düşük sıcaklıklara kaymaktadır ve bu beklenen bir sonuçtur (SOURMAIL, 2005). $\gamma \rightarrow \alpha$ dönüşümü ardından, düzensiz A2- α fazının bir A2 \rightarrow B2 düzen-düzensizlik geçişine (order disorder transition; ODT) tabi olması beklenir. Dengede, stoikiometrik FeCo için bu dönüşüm 1000 K civarındadır (SOURMAIL, 2005). Cu-içermeyen temel camsı alaşımda daha yüksek bir T_{odt} değeri; 1128 K belirlenmiştir. Artan Cu miktarıyla T_{odt} düşmekte ve 1000 K'e daha çok yaklaşmaktadır. T_{odt} değerleri arasındaki bu fark çok kolay ayırt edilemez çünkü ODT reaksiyonları çözünen elementlerin miktarına, soğuma / ısıtma hızına, tane boyutunda vs. gibi bir çok değişkene bağlıdır. Ancak, bu dönüşümlerin varlığı oldukça ümit vericidir çünkü FeCo sisteminin bilinen en iyi yumuşak manyetik özellikleri sergilediği bilinmektedir (SOURMAIL, 2005) ve eğer bu FeCo nanokristal halde amorf fazın içinde çöktürebilirse, oldukça iyi yumuşak manyetik özelliklere sahip hacimli alaşımlar üretilebilir.



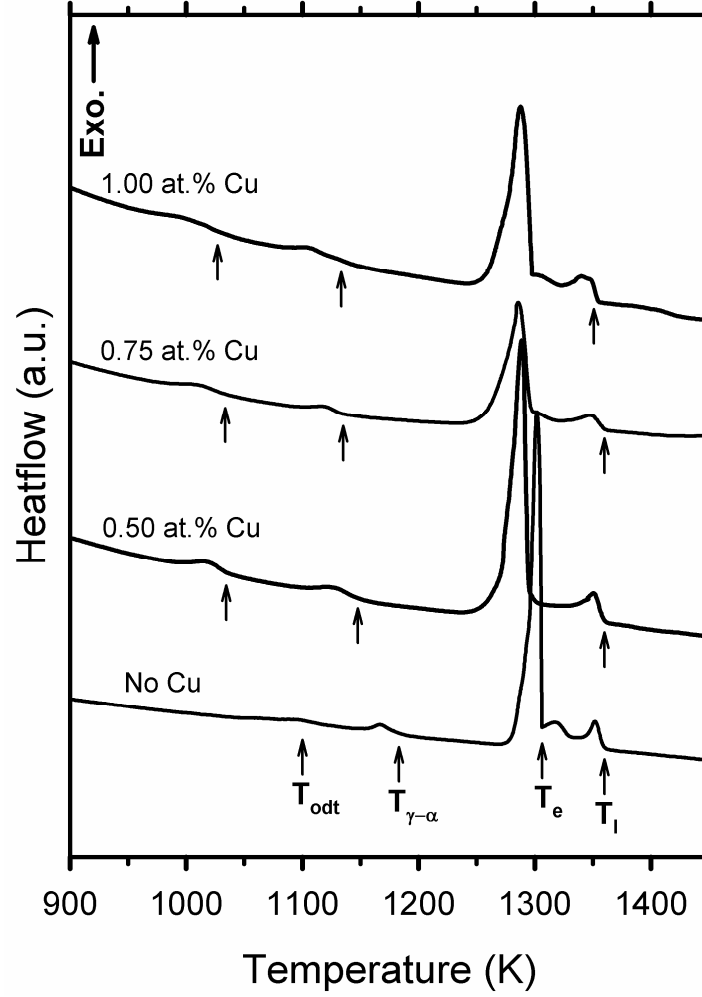
Şekil 3.34 $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-x}\text{Cu}_x$ HMC alaşımlarının ilk ısıtma eğrilerinin düşük sıcaklık bölgelerinin kıyaslanması.



Şekil 3.35 $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-x}\text{Cu}_x$ HMC alaşımlarının ilk ısıtma eğrilerinin yüksek sıcaklık bölgelerinin kıyaslanması.



Şekil 3.36 $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-x}\text{Cu}_x$ HMC alaşımlarının ikinci ısıtma eğrilerinin yüksek sıcaklık bölgelerinin kıyaslanması.



Şekil 3.37 $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{100-x}Cu_x$ HMC alaşımlarının ikinci soğutma eğrilerinin kıyaslanması.

3.2.4. HMC Prekürsörlerin Nanokristalizasyonu

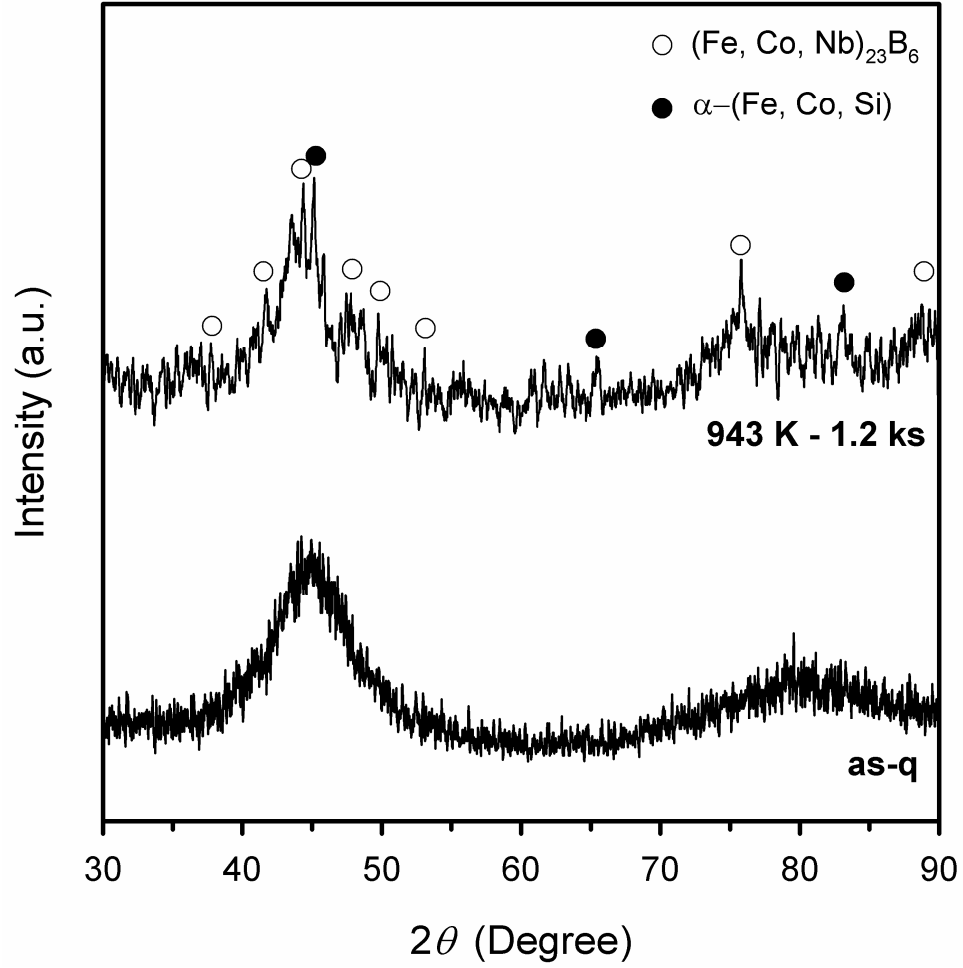
3.2.4.1. $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ Temel Alaşımının Nanokristalizasyonu

Temel alaşımın ilk kristalizasyon ürününün Fe_{23}B_6 tipi bir faz olduğunu göstermek adına, as-quenched temel alaşım birinci ve ikinci kristalizasyon sıcaklıkları (856-1000 K) arasında 943 K sıcaklığında 1.2 ks kadar bekletilmiştir. Temel alaşımdaki yüksek COY'un Fe_{23}B_6 tipi bir OMD'ye bağlı olduğunun öne sürülmüş olması, Şekil 3.38'deki XRD kıyaslaması oldukça önemlidir. X-ışınımı kırınım pikleri (IMAFUKU, 2001)'de bildirilenler ile aynıdır. Amorf temel alaşımın kristalize edilmesinin ardından Fe_{23}B_6 ve $\alpha\text{-Fe}$ fazlarının çökeldiği, ilk fazın içinde Co ve Nb, ikinci fazın içinde ise Co, Si, vs.'nin çözülmüş olabileceği tespit edilmiştir. $(\text{Fe, Co, Nb})_{23}\text{B}_6$ oldukça büyük bir örgü parametresine (a) sahip bir YMK fazdır, ve bu a değeri 1.0602 nm olarak hesaplanmıştır. Bukadar büyük bir örgü parametresine sahip bir fazın çökmesini sağlayan ve amorf alaşımın içinde bulunan bu tip kompleks bir OMD, temel alaşımın COY'unu artıran en önemli faktördür. HMK $\alpha\text{-(Fe, Co, Si)}$ fazının örgü parametresi 0.2844 nm olarak hesaplanmış olup, bu değer stokiyometrik FeCo için bildirilenlerle oldukça benzerdir (SOURMAIL, 2005).

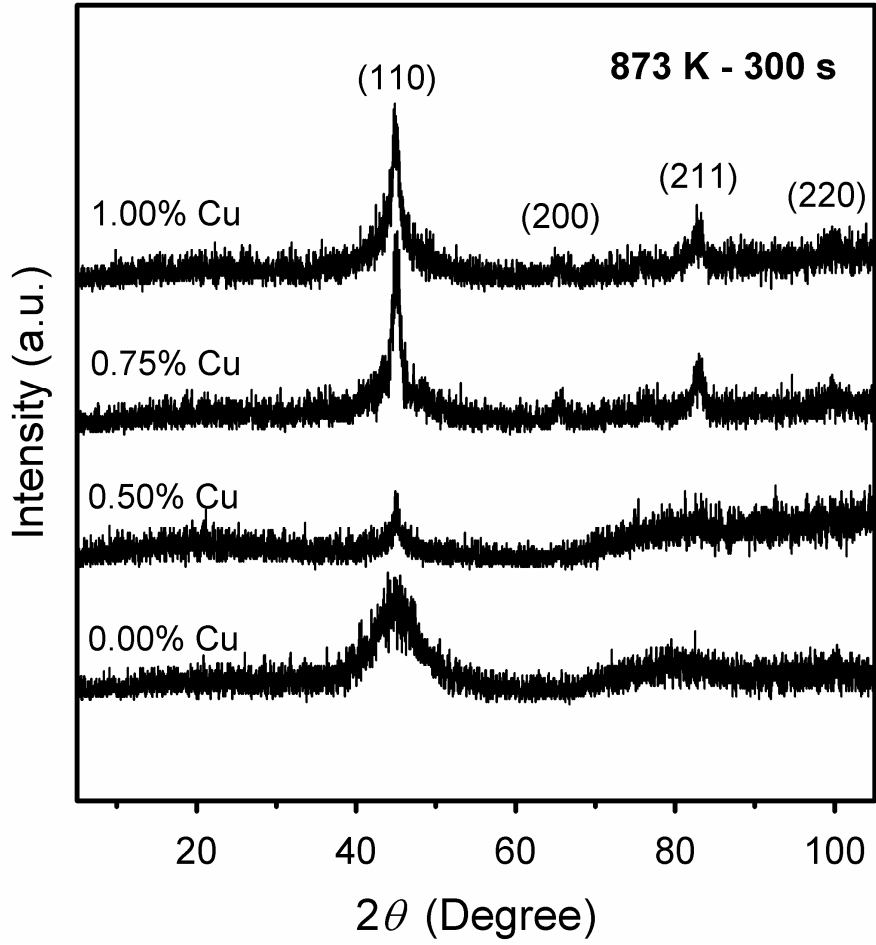
3.2.4.2. $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-x}\text{Cu}_x$ Alaşımlarının Nanokristalizasyonu

Cu eklentili alaşımların DSC analizleri düşünüldüğünde (Bkz. Şekil 3.34), the $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ alaşımının kristalizasyon modu, Cu eklentisiyle Fe_{23}B_6 -tipi bir kristalizasyondan (Bkz. Bölüm 3.2.4.1), birbirini takip eden kristalizasyonlara dönüşmüştür. Bu bağlamda, eğer Cu-eklentili alaşımlarda ilk kristalizasyon pikiyle çöken faz $\alpha\text{-Fe(Co, Si, etc.)}$ olmuşsa, yumuşak manyetik iri hacimli nanokristal alaşımlar sentezlenebilir. Argon akışlı bir atmosferde, Cu-eklentili alaşımlar ilk kristalizasyon sıcaklıklarının (Tablo 3.3) hemen üstünde 873 K'de 300 sn. tavlantı yapılmıştır. Elde edilen mikroyapılar XRD ile analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 3.39'de verilmiştir. Cu miktarı arttıkça, HMK kristal fazının çökmesinin arttığı, % 0.5 Cu ile nanokristalizasyonun başladığı ancak özellikle % 0.75 ve 1.00 atomik Cu ile

en önemli çökeltmenin gerçekleştiği söylenebilir. Bu sonuçlar gösteriyorki, Cu-eklentili HMC'lerde (Şekil 3.34) ilk kristalizasyon ürününün α -FeCo olması başarılıdır. Nanokristalizasyonun tamamlanmışlık derecelerinin Cu artışı ile T_x 'lerde yaşanan düşüşe paralel olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi T_x düştükçe kristalizasyon için gerekli driving force (itici kuvvet) miktarının artmasıdır. Hem $X = 0.75$ hemde 1.00 alaşımları için, HMK α -Fe(Co,Si,vs.) nanokristal fazının örgü parametresi 0.2850 nm olarak hesaplanmış olup, bu değer gene stoikiometrik α -FeCo (SOURMAIL, 2005) ile oldukça yakındır. Nanokristal boyutları kabaca Scherrer formülü; $B = 0.9\lambda_{Cu}/(t\cos\theta)$ ile tahmin edilmiştir. Burada radyan birimindeki B pikteki genişmeyi (maksimumun yarısındaki pik genliği), λ_{Cu} $CuK\alpha$ (1.5418 \AA) dalga boyunu, t ortalama tane boyutunu, ve θ kırınım açısını göstermektedir. Genleşme (B) değerleri standart bir FeAl numunesine göre düzeltilmiştir. Sonuçta, % 0.75 ve 1.00 at. Cu eklentili alaşımların tane boyutları sırasıyla 12 ve 18 nm olarak tespit edilmiştir. Bu değerler kesin olmasa ve hassasiyetten yoksun olsa dahi, tavlanan HMC ($Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$) $_{99.25}Cu_{0.75}$ ve ($Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$) $_{99}Cu_1$ alaşımlarında kesin olarak nano-ölçekte α -Fe fazı çökelmiştir ve bu kristaller nanokristal olarak değerlendirilebilir. Bu bağlamda, kristalizasyon modunun (Fe, Co, Nb) $_{23}B_6$ 'den α -Fe(Co)'ya değiştirilmesinin yanı sıra, Fe-Nb-B-Si sisteminde iki yeni hacimli nanokristal alaşım (HNKA) üretilmesi başarılıdır.



Şekil 3.38 SD ile dökülmüş (as-q) ve tavllanmış $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ alaşımlarının X-ışını kırınımı difraktometreleri.

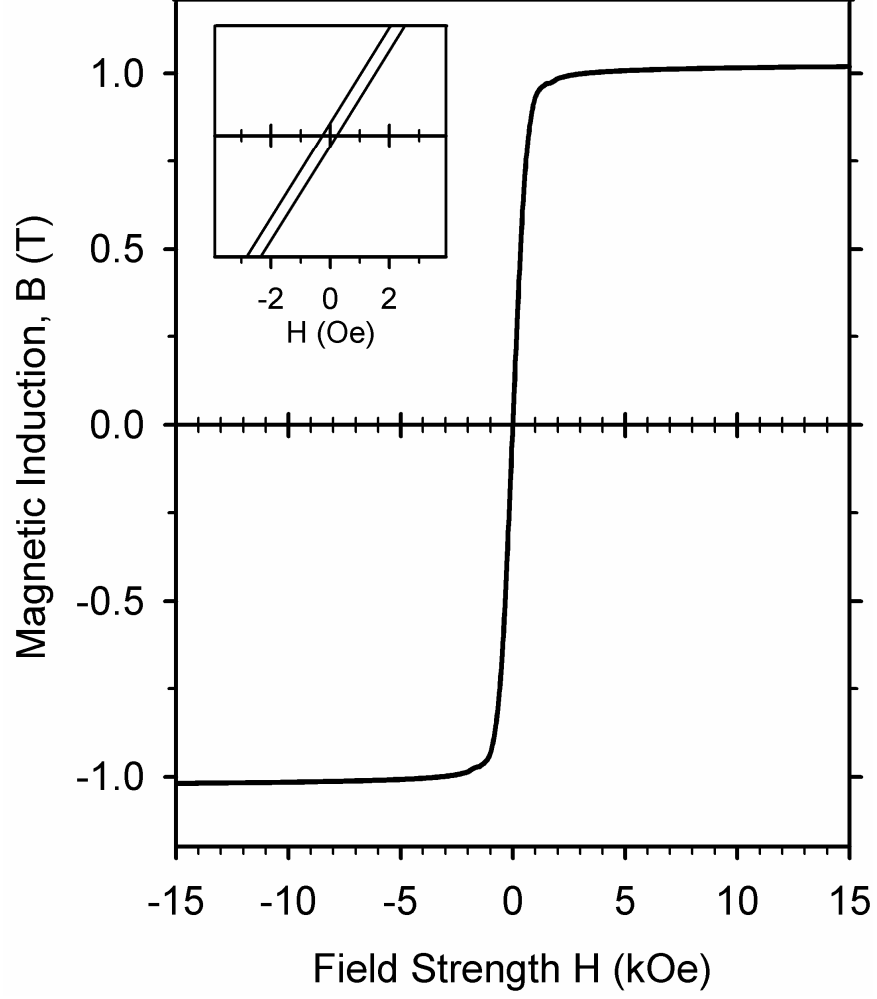


Şekil 3.39 HMC (Fe₃₆Co₃₆B_{19.2}Si_{4.8}Nb₄)_{100-x}Cu_x alaşımlarının 873 K'de 300 sn., tavlama sonrasında elde edilen yapının X-ışını kırınımı difraktometreleri. Kristal pikleri ilgili HMK düzlem indisleri ile işaretlenmiştir.

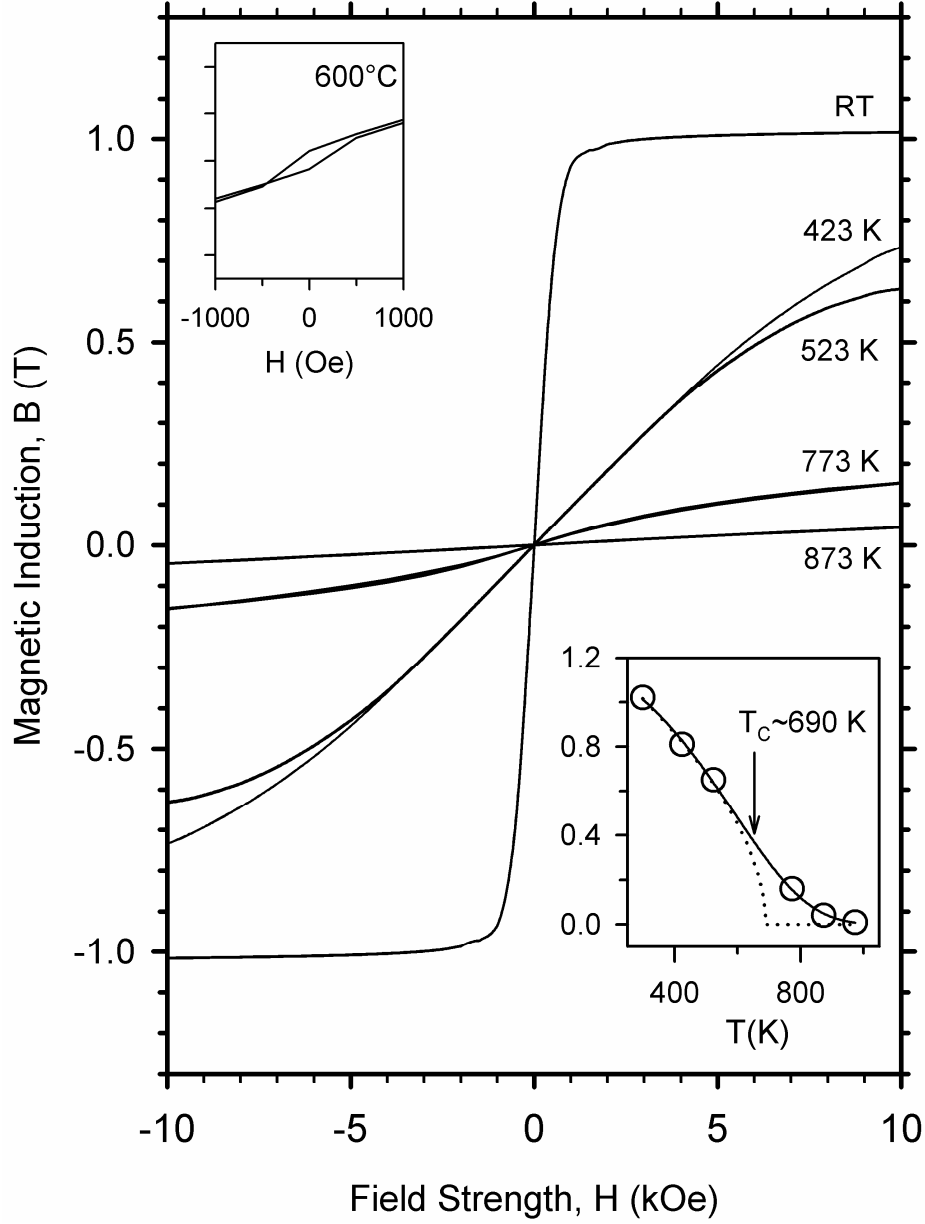
3.2.5. Manyetik Ölçümler

Alaşımların tamamı konvansiyonel yöntemlerle üretildiğinden ötürü, gösterecekleri yumuşak manyetik davranışlar oldukça önemlidir. İyi bir yumuşak magnet için istenen özellikler, 1 T üzerinde doyum indüksiyonu ve 1000 A/m (~13 Oe) altında koersiflik olarak özetlenebilir. HMC $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ alaşımının oda sıcaklığındaki doyum indüksiyonu ve koersifliği sırasıyla 1.02 T ve 0.239 Oe (1 Oe = 79.58 A/m) olarak ölçülmüş olup, ilgili B-H loop'u Şekil 3.40'de verilmiştir. Bu verilerin tamamı HMC temel alaşımın oldukça iyi bir soft magnet olduğunu göstermektedir. Şekil içindeki ekte sıfıra yakın manyetik alan kuvveti bölgesi gösterilmektedir, koersifliğin ne denli düşük olduğunu göstermektedir. İlginç bir şekilde, bu çalışmadaki konvansiyonel yöntemlerle üretilen temel alaşım, alaşımın bildirildiği ilk çalışmadaki 0.84 T olarak verilen B_s değerine göre oldukça yüksek bir B_s değeri göstermiştir.

Şekil 3.41'de $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ alaşımının B-H eğrilerinin sıcaklık ile değişimi verilmiş olup, üst ekte 873 K'daki paramanyetik durumun B-H eğrisi sıfıra yakın koersif alan civarında verilmiştir. H_c değerleri çok değişmemekle beraber sıcaklıkla hafif şekilde artmıştır ancak B_s değerleri sıcaklıkla belirgin şekilde düşmüştür. Kullanılan DSC ekipmanının düşük sıcaklıklarda yarattığı salınımlar yüzünden T_c sıcaklığı DSC eğrilerinden bulunamamıştır. Ancak Şekil 3.41'deki verilerden, ferromagnetlerin T_c üstel fonksiyon davranışını kullanarak, $B_s \approx k(T_c - T)^n$ denklemine oturtulan B_s değerleri ile T_c alt ek figürde gösterildiği üzere tahin edilmiştir. Tüm B_s değerleri 2.2 kOe değerindeki B değeri olarak alınmıştır. $n \approx 0.55$ olarak belirlendiğinde ve uygun bir ölçek faktörü k tespit edildiğinde, alaşımın T_c değeri 690 K olarak belirlenmiştir, ve bu değer önceden bildirilenlerle uyumaktadır (SHEN, 2004).



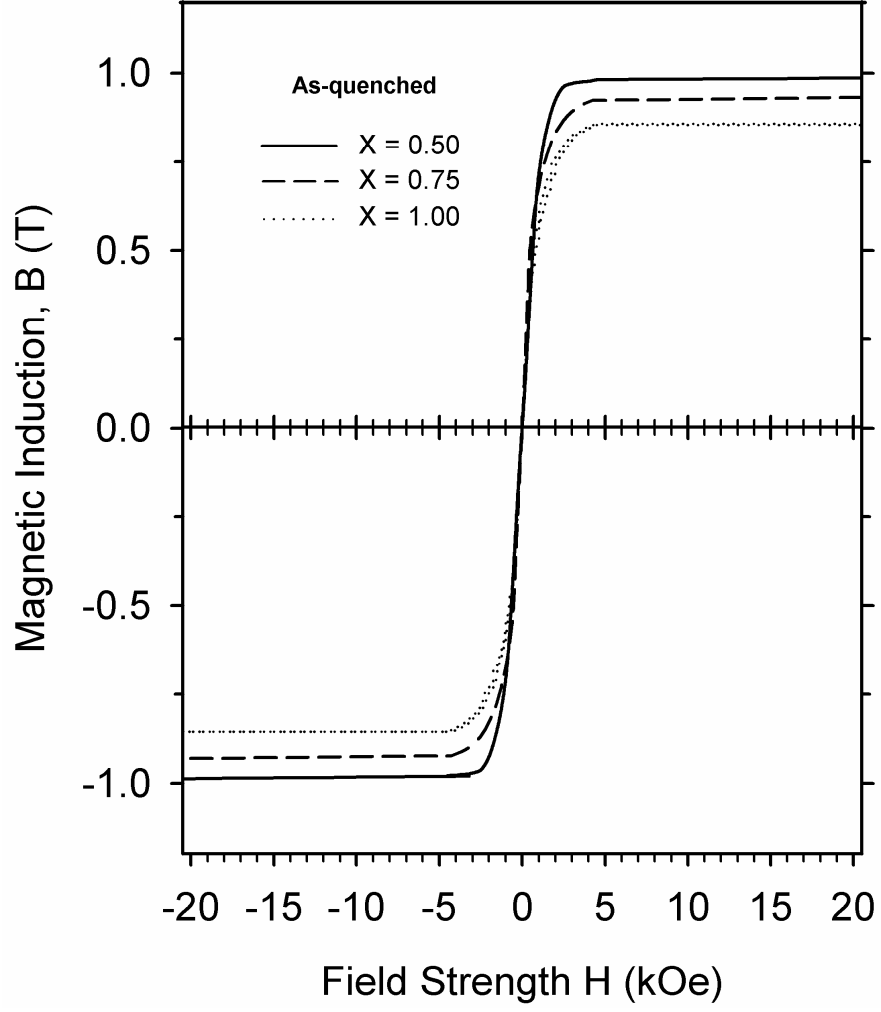
Şekil 3.40 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ HMC alaşıımının oda sıcaklığındaki B-H Histeresis döngüsü. Ek sıfır manyetik alan kuvvet civarındaki B-H eğrilerini göstermektedir.



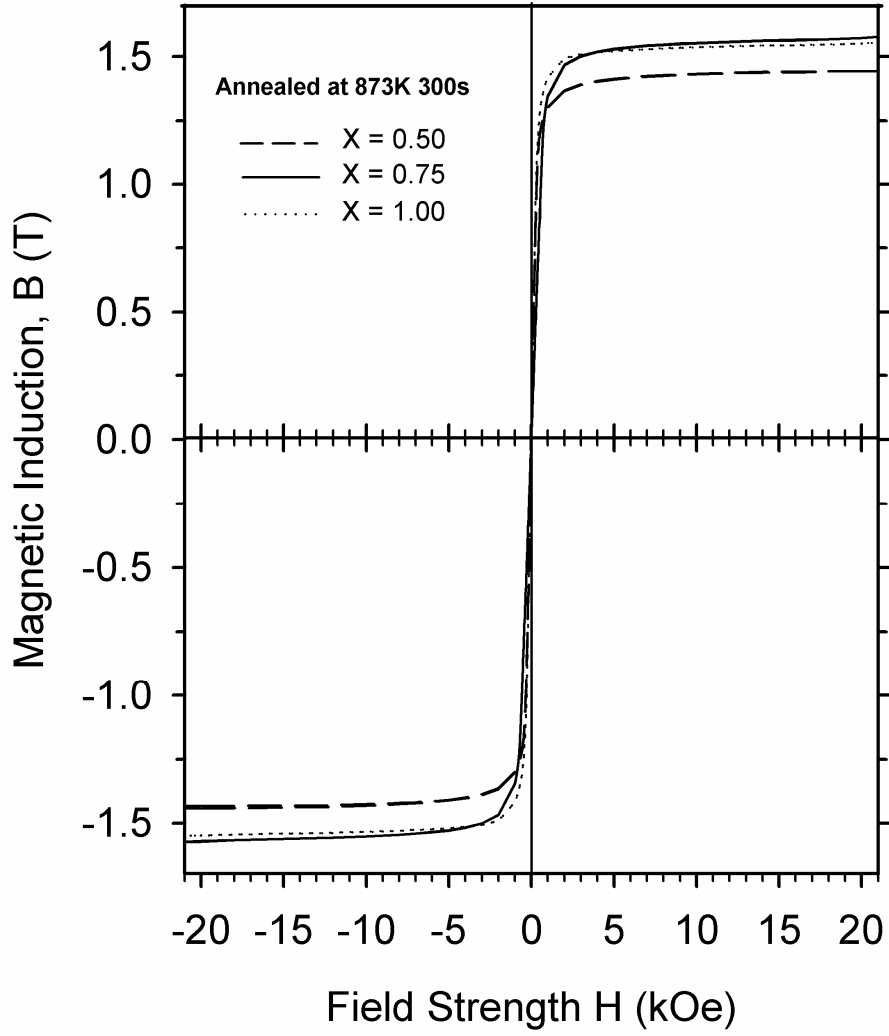
Şekil 3.41 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ HMC alaşımasının oda sıcaklığı, 423, 523, 773 ve 873 K'deki B-H döngüleri. Üst ek 873 K'de sıfır manyetik alan kuvveti civarındaki B-H döngüsünü alt ek ise T_c 'yi tahmin etmek için uygulanan üstel fonksiyona oturtmayı göstermektedir.

Cu eklentisi ile $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-X}\text{Cu}_X$ HMC'lerinin gösterdiği manyetik histeresis döngüsü Şekil 3.42'de verilmiştir. Cu eklentisinin B_s değerini sabit bir üşüşe soktuğu görülmüştür. Histeresis döngülerinin şekilleri numune hacminin büyüklüğünden ötürü kaynaklanan demanyetizasyon etkisinden dolayı değişiklikler gösterebilir ve bu önceki bazı çalışmalarda da görülmüştür (SHEN, 2007; YOSHIZAWA, 2007). B_s değerlerindeki monoton düşüşle beraber, Tablo 3.4'de listelendiği gibi, % 0.5 Cu'dan daha yüksek eklentilerde H_c değerlerinde büyük düşüşler kaydedilmiş olup, bu değer $X = 1$ için 0.028 Oe mertebesine kadar inmiştir.

Cu eklentili HMC'lerin 873 K'de 300 sn. kadar tavlansının ardından, tüm Cu eklentili alaşımlarda amorf matrikste dağılmış α -(Fe,Co,Si) nanokristallerin çökmesiyle, Şekil 3.43'daki B-H döngülerinde gösterildiği gibi, B_s değerlerinde aşırı miktarda artış gerçekleşmiştir. Nanokristalize olmuş HNKA'ların H_c değerleri HMC eşleniklerine göre kabul edilebilir mertebede artışlar göstermişlerdir (Şekil 3.44) ancak $X \geq 0.5$ alaşımlarında H_c değerlerinin Cu-eklentisiz temel alaşımın altına düşürülmesi başarılmıştır. Cu eklentisi % 0.5 olan HNKA'nın 0.449 Oe mertebesinde H_c değerine ek olarak, gösterdiği 1.43 T 'lik B_s değeri de diğer tavllanmış alaşımlar içinde en düşük olanıdır. Ancak bu değer bile herhangi bir soft magnet için oldukça iyidir. Bu alaşımın Cu-eklentili diğer nanokristal alaşımlara ve temel alaşıma göre gösterdiği yüksek H_c değerinin ve Cu-eklentili alaşımlara göre gösterdiği düşük B_s değerinin sebebi şu şekilde açıklanabilir. % 0.5 Cu alaşımında, nanokristalizsyon başlangıç safhasında takılı kalmış ve nanokristaller arası exchange coupling, düşük nanokristal miktarından ötürü yeterince oluşmamıştır. Bu olgu Cu eklentisi 0.75'e veya 1.0'a arttıkça tavllanmış alaşımlarda yaşanan H_c değerlerindeki düşüşler ve B_s değerlerindeki artışlarla da desteklenmektedir (Şekil 3.44). Çünkü $X = 0.5$ ve 0.75 alaşımlarında α -(Fe,Co,Si) XRD pikleri çok daha belirgindir (Şekil 3.39). Sonuç olarak, artan Cu eklentisi ile T_x 'de yaşanan düşüşe paralel olarak çekirdeklenme için gerekli itici kuvvet'in (driving force'un) artmasıyla, manyetik yumuşama artmıştır.



Şekil 3.42 $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-X}\text{Cu}_X$ hacimli metalik camlarının B-H histeresis döngüleri.

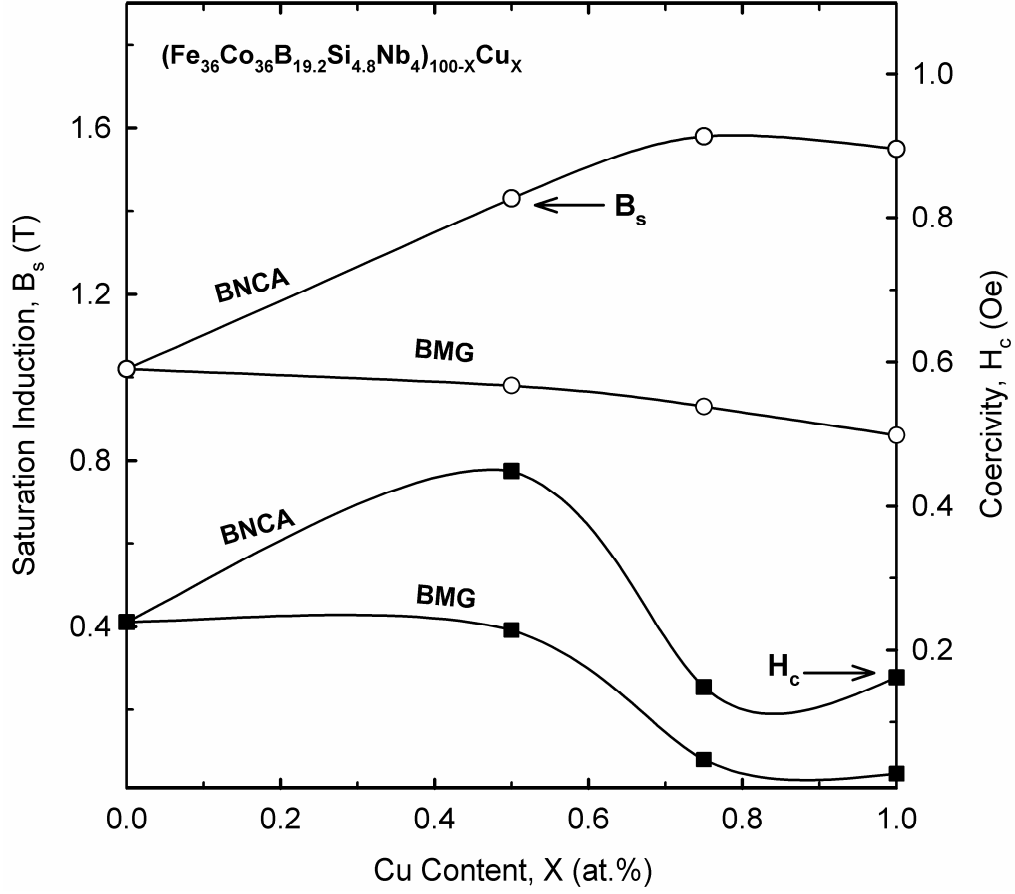


Şekil 3.43 $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-x}\text{Cu}_x$ camsı alaşımların 873 K'da 300 sn. tavlama sonucu elde edilen Hacimli Nanokristal Alaşımların (HNKA) oda sıcaklığındaki histeresis B-H döngüleri.

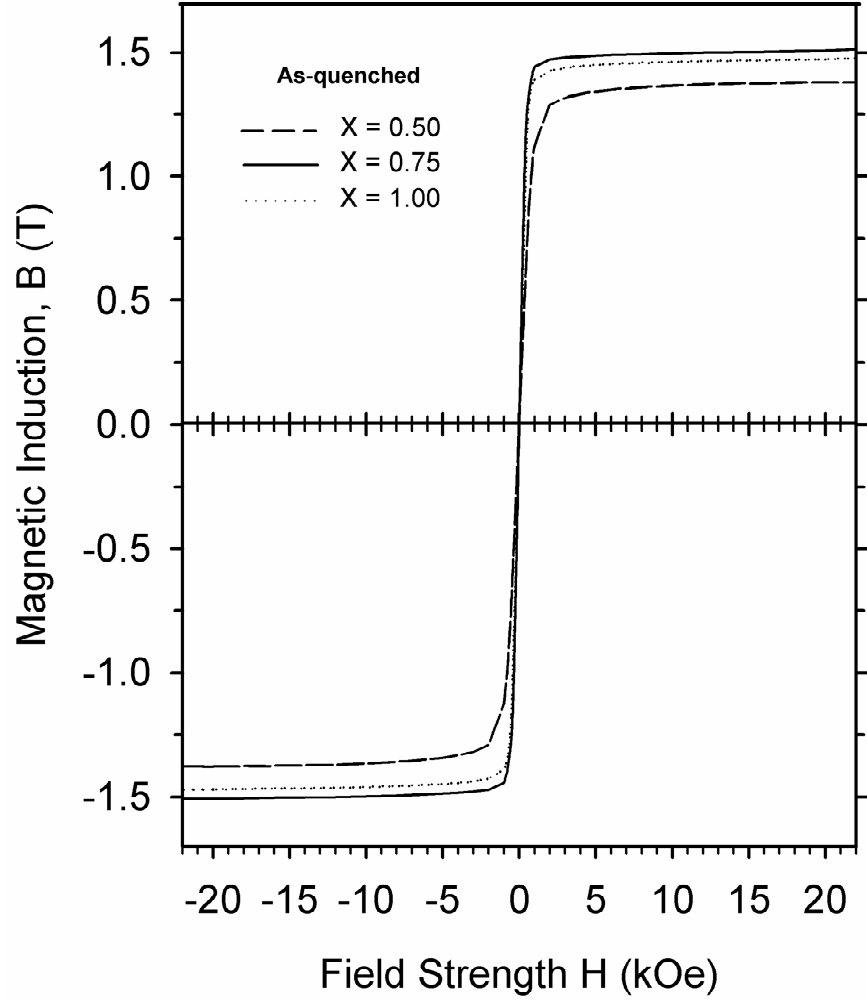
Şekil 3.33'da görülebileceği gibi ilk kristalizasyon reaksiyonu aslında ard arda gerçekleşen ve kısmen üst üste binmiş ardışık piklerden oluşmaktadır. Dolayısıyla bu durum, birinci alt pikin HMK fazı olmasına karşın, yüksek sıcaklıklı diğer üst pikin manyetik olmayan ve domen hareketini engelleyen bir fazın çökmesine sebep olabilmemesinden ötürü, tavlama işlemi için kısıtlı bir sıcaklık aralığına ve zamanına yol açmaktadır. Bu alaşımların hazırlanmasındaki tek zorluk, Fe- ve Si-zengini türevlerinin (INOUE, 2003) birinci ve ikinci kristalizasyonlar arasındaki geniş aralığın bu alaşımlarda gözlemlenmemesinden ötürü, izotermal ısıtma işleminin daha küçük bir sıcaklık aralığına tabi olması zorundalıdır. Ancak, 873 K sıcaklığında 300 sn yapılan tavlama Cu-eklentili HNKA'larda mükemmel yumuşak manyetik özellikler elde edilmesine olanak sağlamıştır. Optimum performans aynı zamanda yüksek COY'a sahip $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{99.25}\text{Cu}_{0.75}$ HNKA'da 1.58 T ve 0.148 Oe doyum manyetizasyonu ve koersiflik olarak elde edilmiştir. $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{99}\text{Cu}_1$ BNKA alaşımı biraz daha düşük (ancak yumuşak manyetlere göre gene çok daha büyük) bir B_s değeri; 1.55 T ve biraz daha yüksek bir H_c değeri 0.162 Oe göstermiştir.

Tablo 3.4 As-quenched (SD ile dökülmüş) $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-x}\text{Cu}_x$ HMC'lerin ve onların tavlama ile elde edilmiş hacimli nanokristal eşleniklerinin oda sıcaklığında ölçülen manyetik özellikleri.

X	As-quenched		Tavlama	
	B_s (T)	H_c (Oe)	B_s (T)	H_c (Oe)
1	0.86	0.028	1.55	0.162
0.75	0.93	0.048	1.58	0.148
0.5	0.98	0.228	1.43	0.449
0	1.02	0.239	-	-



Şekil 3.44 $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{100-X}Cu_X$ HMK ve HNKA alaşımlarında B_s ve H_c değerlerinin Cu konsantrasyonu ile değişimi.



Şekil 3.45 Tavlınmamış $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-X}\text{Cu}_X$ HMC'lerin gösterdiği beklenmeyen derecede iyi karakterde B-H döngüleri.

HMC'lerin 3 mm üzerindeki kesitlerinde oldukça ilginç bir özellik tespit edilmiştir. Bu davranış, HMC'lerin bu kesitlerinin diğer ince kesitlere göre Şekil 3.45'de gösterildiği gibi beklenmeyen derecede iyi yumuşak manyetik özellikler sergilenmesidir. Örneğin bu özellikler, $X = 0.5, 0.75$ ve 1.0 alaşımları için, sırasıyla $1.37, 1.50$ ve 1.47 T mertebesinde doyum indüksiyonu, ve $0.003, 0.021$ ve 0.096 Oe mertebesinde koersifliktir. B_s değerleri HNKA'lardan çok az düşük olmasına karşın H_c değerleri beklenmeyen derecede düşüktür. Ancak, mevcut araştırmanın amacı bu alaşımlara odaklanmadığından ve bu alaşımlar istem ve kontrol dışı geliştiğinden ötürü, tavlama ile üretilen HNKA'lar yinelenabilirlik açısından çok daha güvenilirdir. Bu beklenmeyen özellikler tavlama yapılmamış HMC'lerin en kalın yerlerinde gözlemlendiği için, olabilecek en olası açıklama, SD ile yapılan hızlı katılaşma esnasında XRD analizi ile tespit edilememiş ferromanyetik FeCo nanokristallerinin bu bölgelerde çökmüş olma olasılığıdır. Bu durum üretimin tek aşamalı olması açısından oldukça çekici olmasına karşın, bir okadar da kontrol dışıdır. Bu olgu H_c değerlerindeki aşırı düşüşlere de açıklık getirmektedir çünkü nanokristal alaşımlarda (~ 100 nm altında) koersiflik kristal boyutu düştükçe düşmektedir (HERZER, 1986). Gözlemlenen bu; "*HNKA alaşımlarının sıvıdan direk dökümü*" durumu, ileriki çalışmalarda ele alınmalı, ve numune kalınlığı boyunca soğuma hızının hassas kontrolünü temel alan yeni çalışmalarla alaşım eriyiklerinden süper yumuşak magnetlerin direk dökümüne yoğunlaştırılmalıdır.

3.3. Hacimli Metalik Cam Ve Nanokristal Oluşturma Yeteneğinin İncelenmesi

Metalik camların ve özellikle HMC'lerin geliştirilmesinde görülen ilerleme, aynı alaşımların cam oluşturma yeteneklerinin açıklanmasında görülebilmiştir. Yakın zamanda radyal atomik dağılımlar ve COY'u ilişkilendiren çeşitli çalışmalar olmuştur (FURUMI, 2003; HAN, 2007; HIRATA, 2008; HIRATA, 2006). Hirata ve diğ.'nin bildirdiği (HIRATA, 2008) ve bu çalışmada ispatlandığı şekilde, Fe-Co-Nb-B-Si HMC'lerin ilk kristalizasyon ürünü $Fe_{23}B_6$ tipi kompleks ve yarı-kararlı bir fazdır. Bu göstergeler, amorf yapıda devinen $Fe_{23}B_6$ tipi ön bir OMD'nin bu tip alaşımların COY'unu artırdığı yönündedir. Bu kısımda, kristalizasyon ürünlerine ek olarak, COY'u artıran ve nanokristalizasyonu tetikleyen alaşım elementlerinin $Fe_{80}B_{20}$ referansına göre atomik ve radyal düzenlenme farkları incelenmiş, ve COY elementlerinin etkileri 2-boyutlu izdüşüm modeli ile tartışılmıştır.

3.3.1. Fe-B Bazlı HMC'lerin COY'ları

Şekil 3.46'de, $Fe_{80}B_{20}$ ve $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ alaşımlarının toplam RDF'leri kıyaslanmış ve iki RDF arasındaki fark aşağıdaki gibi tanımlanan $\Delta g(r)$ fonksiyonu ile gösterilmiştir.

$$\Delta g(r) = g_b(r) - g_a(r) \quad (3.2)$$

Burada alt indisler a ve b sırasıyla $Fe_{80}B_{20}$ ve $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ alaşımlarını göstermektedir. $\Delta g(r)$ fonksiyonu COY'u artran elementlerin etkisi üzerine yorum yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. $Fe_{80}B_{20}$ alaşımının deneysel RDF'sinde 1.9 Å civarında görülen omuz $S(Q)$ 'nin gerçek uzaya dönüştürülmesi esnasındaki hatadan meydana gelmekte ve sonuç olarak, $\Delta g(r)$ 'da görülen 1.9 Å civarındaki pik sonraki tartışmalarda göz ardı edilmekte ve RDF'nin ilk piki olarak nitelendirilen pik 2.5 Å civarındaki pik'e tekabül etmektedir.

$\Delta g(r)$ fonksiyonundaki ilk iki pik (~2.2 ve 2.8 Å) ve ilgili ilk minimum (~2.5 Å) HMC'nin RDF'sinin referans alaşıma göre yayvanlaşmış olmasından ötürüdür. Oldukça yakın kovalen atomik çaplarından ötürü Co atomlarının Fe atomları ile aynı pozisyonları paylaştığı öngörülebilir. Bu sebeple bu yayvanlaşmanın sebebi yakın komşu GM atomları, yani; Fe-Co, Fe-Nb ve Co-Nb ikilelerinin varlığıdır. $\Delta g(r)$ 'de 3.2 Å ıvarındaki ikinci minimum HMC'de ki yakın komşulukların nispeten daha belirgin olarak tanımlandığını göstermektedir.

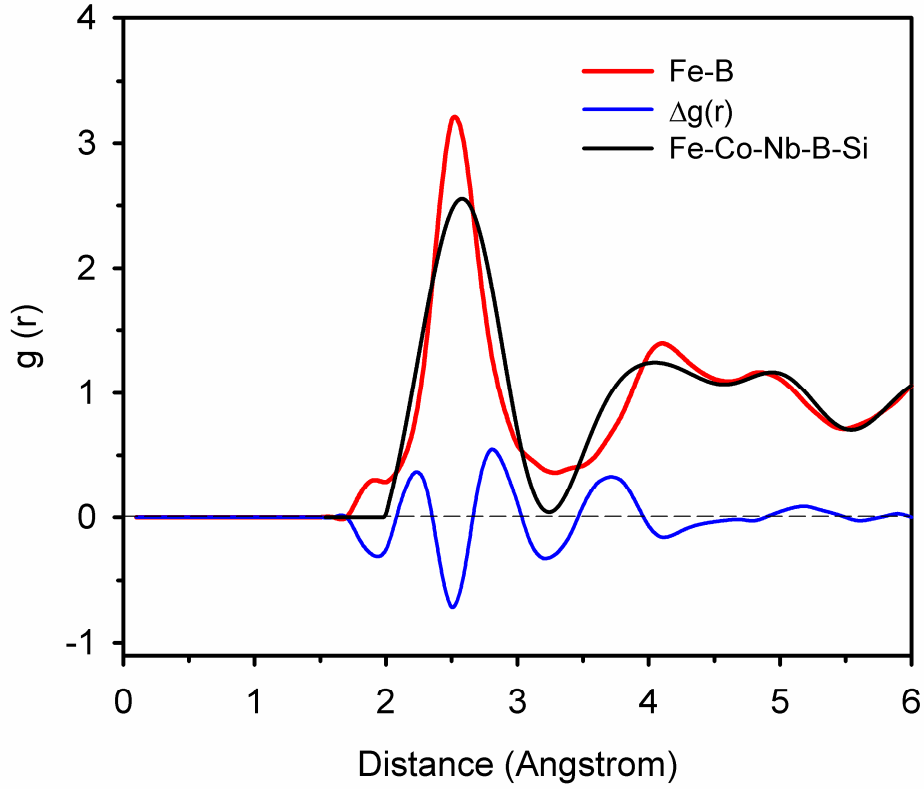
Önemli hususlardan biriside Nb ve Si atomlarının ayrıışmış pikin ikinci pikine (~4.2 Å) uyguladığı sıkıştırma etkisidir. İki boyutlu izdüşüm modeli ile önceden gösterildiği gibi bu ayrıışmış epenin ilk pikinin sebebi TP'lerdeki küme-için beşgensel düzenlenmelerdir. Bu pikde oluşan bir pozisyon kayması, yapısal birimler üzerindeki bir etkiyi nitelediğinden ötürü oldukça önemlidir. Şekil 3.46'de görülmektedirki, COY elementlerinin en büyük etkisi bu ayrıışmış pikin ilk piki üzerindedir ve bu'da OMD'nin

başlangıcı olarak nitelenebilir. Bu olgu $\Delta g(r)$ 'nin $\sim 3.7 \text{ \AA}$ civarında gösterdiği pik ve takip eden çukur ile nitelendirilmiştir.

Co, Nb, Si gibi elementlerin birinci RDF pikine olan etkileri sadece KMD hakkında bilgi verirken, bu elementlerin COY'u artıran etkisi değiştirdikleri OMD'den ötürüdür. İki-boyutlu izdüşüm modeline göre beşgen köşegenlerinin daralması ve sonucu olarak OMD başlangıcında gözlemlenen sıkışma etkisinin yaratılabilmesi için, Nb atomlarının beşgen üzerindeki iki Fe atomunun yerine geçtiği ve iç açıları daraltarak OMD civarında benzer bir sıkışma yarattığı düşünülebilir. Dolayısıyla, sıvı fazda iken difüzyonu yavaşlatmanın yanı sıra, Nb atomları iki TP birimini birleştirmekte, daha zor hareket eden 5-eksenli simetrik yapılar inşa etmekte ve dolayısıyla daha efektif bir sıkışma sağlamaktadır. Nb atomları muhtemelen TP birimlerinin bağlantı noktalarını sıkıştırmış ve tetrahedral boşlukları düzlemlere indirgemıştır. Nb ile aynı şekilde, Si atomları da tek bir Fe atomunun yerine geçerek, küçük atomik boyutundan ötürü benzer bir sıkışma yaratabilmesinin yanında, Nb ile benzer bir birleştirme etkisi göstermesi daha az olası gözükmektedir. Si atomları B atomlarından daha geniş olmasına karşın, aynı şekilde B atomlarının yerine de geçebilir ve homojen olarak dağılmış deformasyonlara yol açarak 5-eksenli simetrisinin malzeme içinde yayılmasını teşvik edebilir.

Ayrışmış pikin ikinci piki ($\sim 5.0 \text{ \AA}$) Fe-B ikili sistemdeki amorf referansa göre değişiklik göstermediğinden ötürü, komşu TP birimlerinin paylaşılmayan Fe atomlarının yer aldığı komşu pentagonların eş-düzlemselliğinin değişmediği yorumu yapılabilir.

Amorf $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ alaşımında daha sıkışık bir OMD'nin varlığı, eklentilerle ilk kristalizasyon fazının Fe_{23}B_6 kristal fazına dönüşmesi ile anlaşılabilir. İlk kristalizasyon fazı olarak uzun mesafeli difüzyon gerektiren böyle kompleks bir kristal fazın çökmesi, amorf fazın içinde uygun bir prekürseör düzenlenmenin bulunması gerektiğini göstermektedir. TP birimlerini birleştiren Nb atomları böyle bir OMD'nin gelişmesine yardımcı olabilir. Bütün bu bulgular Fe-Nb-B ve Fe-Co-Nb-B-Si alaşımlarının kristalizasyon ürünlerini inceleyen çalışmalar (HIRATA, 2008; IMAFUKU, 2001) tarafından desteklenmektedir.

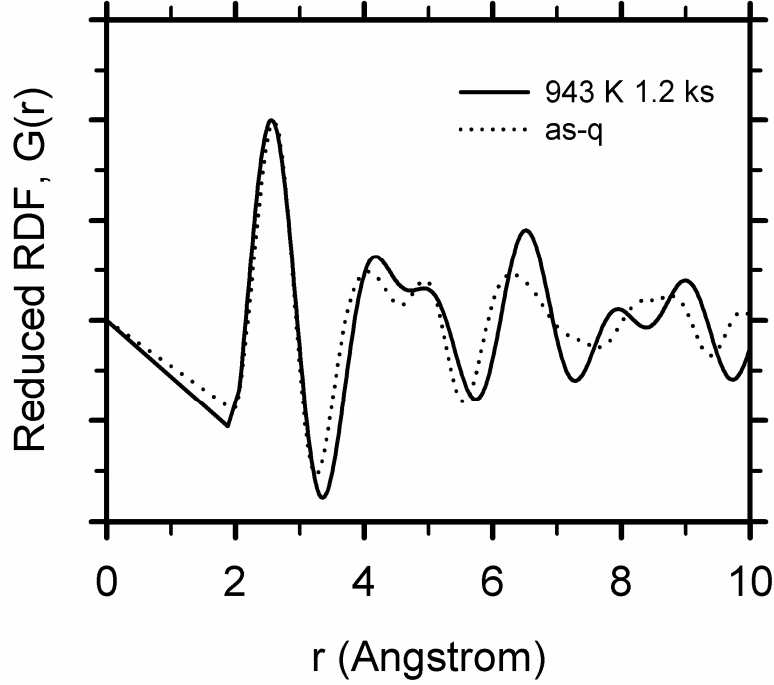


Şekil 3.46 Amorf $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ve $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ alaşımlarının RDF'leri ve ilgili $\Delta g(r)$ radyal farkı.

3.3.2. Fe_{23}B_6 -tipi Faz Çökmesinin HMC RDF'si Üzerine Etkisi

$\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ amorf alaşımında Fe_{23}B_6 -tipi bir OMD'nin varlığı alaşımın amorf ve tavllanmış haldeki RDF'lerinin karşılaştırılması ile gösterilebilir (Şekil 3.47). Tavllanmış temel alaşımda çökelen $(\text{Fe, Co, Nb})_{23}\text{B}_6$ fazının RDF pik pozisyonlarında bir kayma yartmaması amorf yapı içindeki OMD'nin $(\text{Fe, Co, Nb})_{23}\text{B}_6$ benzeri olduğunu kanıtlamaktadır. Tavlama, üçünü koordinasyon çeperini (~ 6.5 Å) keskinleştirmiş ve 8.5 Å civarındaki piki ikiye ayırarak, ~ 8 ve ~ 9 Å civarında iki koordinasyon çeperi yaratmıştır. Bütün bu veriler göstermektedirki Cu eklentisiz amorf alaşımda OMD $(\text{Fe, Co, Nb})_{23}\text{B}_6$ fazının eşleniğidir ve tavlama sonrasında çökelen $(\text{Fe, Co, Nb})_{23}\text{B}_6$ fazı ile OMD'nin başlangıç bölgesi aynı kalmakta ve daha uzun

mesafelerdeki pikler daha belirgin hale gelerek en azından 1.0602 nm olarak belirlenen $(\text{Fe, Co, Nb})_{23}\text{B}_6$ örgü parametresine kadar uzanmaktadır.



Şekil 3.47 , $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ baz alaşımının tavlama öncesi (as-q) ve sonrası indirgenmiş RDF'leri ($G(r)$).

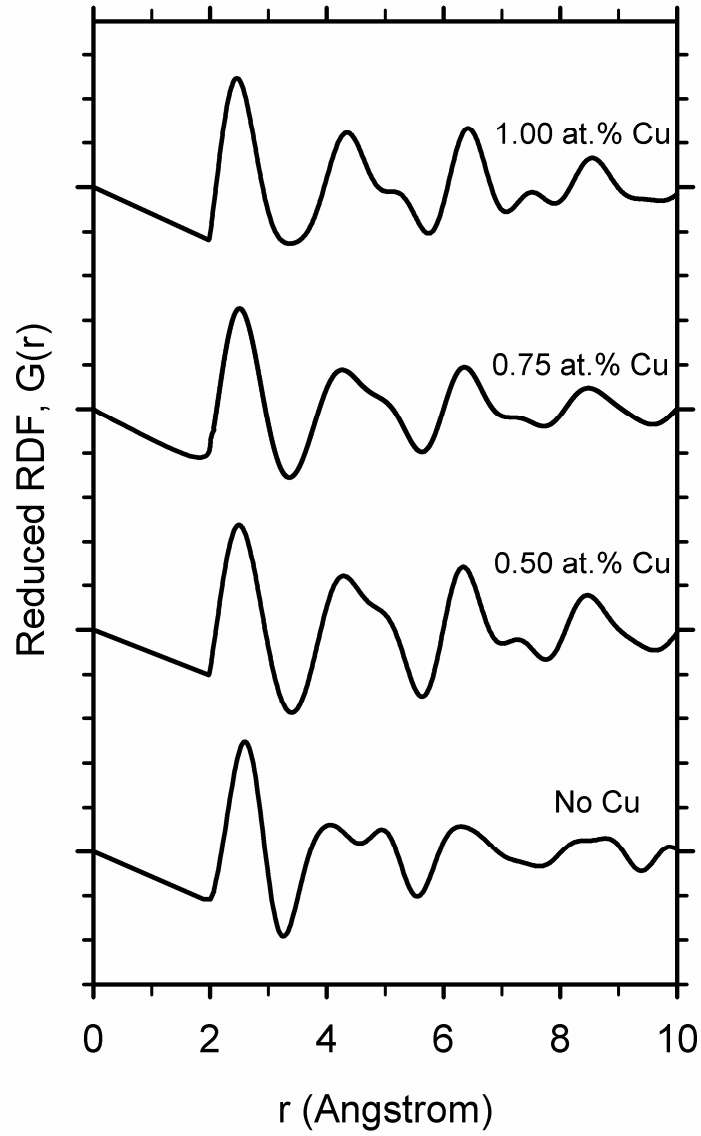
3.3.3. Cu Eklentilerinin HMC RDF'leri Üzerine Etkileri

HMC ($\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$) $_{100-x}\text{Cu}_x$, alaşımlarının $G(r)$ 'ları Şekil 3.48'de çizilmiş olup, artan Cu eklentisi ile RDF'lerdeki değişim gösterilmiştir. Amorf fazda, Cu eklentisi ile ikinci pikten itibaren yapısal kazanımlar olmuş ve bu kazanımlar daha uzun mesafelere kadar ilerlemiştir. Baz alaşımının aksine Cu eklentileri OMD'yi Fe_{23}B_6 tipi bir OMD'den uzaklaştırmaktadır. Nb'nin aksine, Cu eklentisi OMD'de bir sıkıştırma yaratmamakta ve COY artırımında yapısal bağlamda belirgin bir etki göstermesi beklenmemektedir. Bu bulgular, Cu eklentisinin birinci kristalizasyon ürününü Fe_{23}B_6 'dan HMC-FeCo'ya çevirmesi ve kristalizasyon başlangıç sıcaklığını

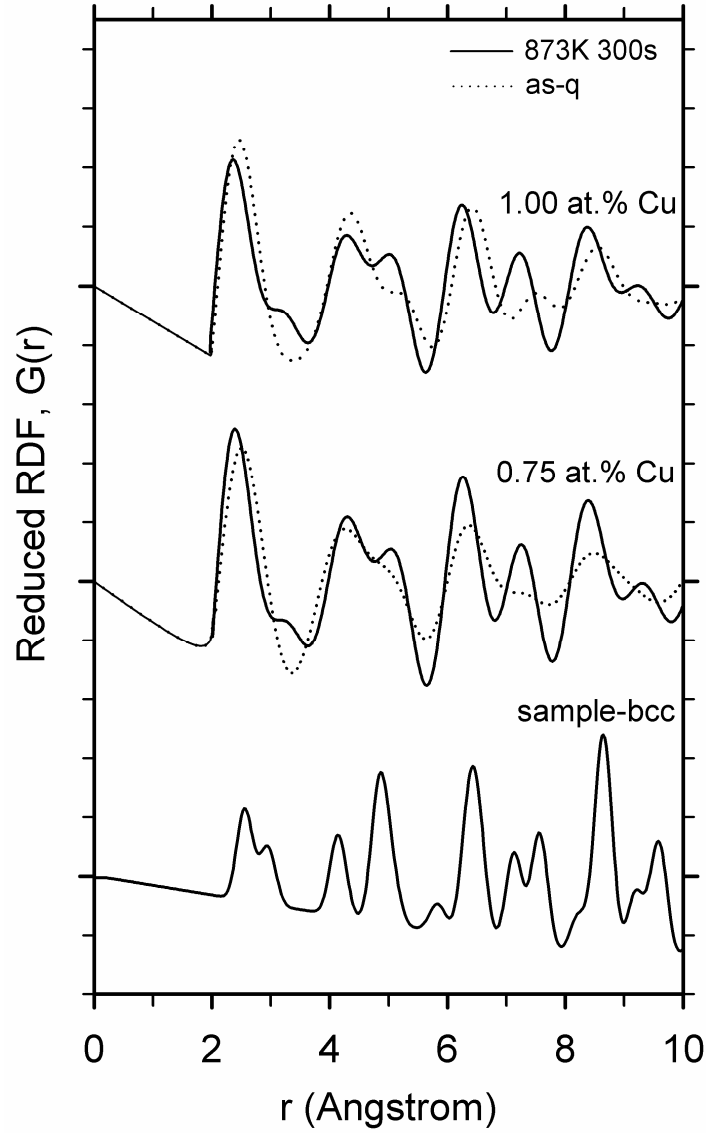
düşürmesi ile desteklenmiştir. Tam aksine, Cu eklentisi ile OMD'nin başlangıcı daha 4.0 – 4.3 Å civarı geniş mesafelere kaymakta ve lokal sıkıştırmayı olumsuz etkilemektedir. 6.5 ve 8.5 Å civarındaki piklerin keskinleşmesi ve ~7.5 Å civarında yeni bir pikin görülmesi OMD'nin Cu ile HMK-benzeri bir simetriye kaymasıdır. Bu olgu bir sonraki bölümde, Cu eklentili alaşımların nanokristalizsyon çalışmalarında daha net açıklanabilmektedir.

3.3.4. FeCo Nanokristallerinin Çökmesinin Radyal İncelemesi

Nanokristal alaşım olarak nitelendirilen alaşımlar elbette amorf matrikste dağılmış nanokristal parçacıklara sahip alaşımları nitelemektedir. Şekil 3.49'da gösterildiği üzere, HMK α -FeCo nanokristallerinin RDF'lere etkileri oldukça açıktır. Verilen grafikte, örnek HMK-profiline (sample-bcc olarak belirtilmiştir) göre, nanokristal alaşımların amorf prekürsörlerine göre değişimleri tam olarak HMK yapısına denk gelmektedir. Kristalizsyon ardından, RDF'in ilk pikinin kenarında beliren omuz HMK yapısının ikinci kordinasyon çeperine denk gelmektedir. Mevcut olan hafif miktarfaki kaymanın sebebi ise mevcut XRD ekipmanı ile erişilebilen maksimum Q değerinin, düşük mesafelerdeki detayları tam olarak vermemesinden ötürüdür. Daha geniş mesafeler daha hassastır çünkü S(Q)'lar düşük Q değerlerinde yeterince detay içermektedirler. Diğer belirgin kordinasyon kazanımı RDF'lerin üçüncü pikine (ayırmış tepenin ikinci alt-pikine) olmuştur ve bu mesafe de HMK yapısının dördüncü kordinasyon çeperine denk gelmektedir. HMK yapının daha geniş mesafelerdeki bütün kordinasyon çeperleri, nanokristalize olmuş alaşımların RD'lerinde aynı mesafelerdeki yapısal kazanımlardan rahatlıkla görülebilmektedir. Bu analizler göz önüne alındığında % 0.75 Cu içeren alaşımın % 1.00 içerene oranla daha çok nanokristal faza sahip olduğu söylenebilir.



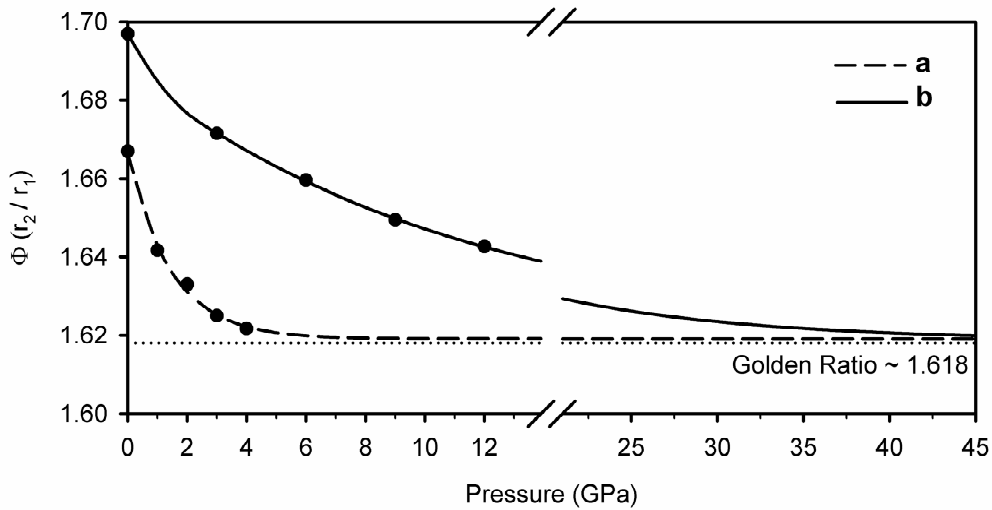
Şekil 3.48 $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-x}\text{Cu}_x$ HMC'lerinin indirgenmiş RDF'leri ($G(r)$ 'ları) $X = 0.5, 0.75$ ve 1.0 için verilmiştir.



Şekil 3.49 $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4)_{100-x}\text{Cu}_x$ HNCAs'ların indirgenmiş RDF'leri ($G(r)$ 'ları) $X = 0.5, 0.75$ ve 1.0 için ilgili HMC prekürsörlerin RDF'leri ile kıyaslanmıştır. En alttaki $G(r)$ fonksiyonu ilk pike denk gelen ortalama atomik çapa göre örgü parametresi belirlenen örnek bir HMK-kristaline aittir.

3.3.5. Φ Değerleri Üzerine İncelemeler

Tablo 3.5'de birçok farklı tip metalik cam için ayrıışmış tepenin ilk alt tepesinin ilk pike oranı; r_2/r_1 (buradan itibaren, bu orandan Φ olarak söz edilecektir) oranları listelenmiştir. İlk olarak görülebilirki, farklı tipteki bütün metalik camlar için Φ değerleri altın orandan (~ 1.618) hafifçe yüksektir ve ilgili sistemde COY arttıkça ona yaklaşmaktadır. Her sistem kendi içinde böyle bir ilişki gösterebilir, bu genelgeçer bütün sistemleri kapsayan bir ilişki değildir. Bunun en olası sebebi yapılan RDF hesaplamalarının hassasiyetinin evrensel olarak karşılaştırılabilir Φ değerleri edinebilecek kadar iyi olmamasıdır. Sonuç olarak, Φ karşılaştırmaları için aynı çalışmada bildirilen ve aynı sistemde yer alan farklı COY'lara sahip alaşımların kıyaslanması daha verimli olacaktır. Örneğin, Tablo 3.5'de listelendiği gibi, Fe-Co-Nb-B-Si alaşımları için bu çalışmada ve diğer çalışmalardan (SHEN, 2004) hesaplanan Φ değerleri birbirlerine çok yakın değildir ancak tablo'da verilen her çalışma kendi içinde tutarlılık göstermekte ve COY'u yüksek olan II. alaşımların tamamında Φ değeri üdüş göstermektedir. Bu sonuçlar göstermektedirki, verilen bir metalik cam sisteminde Φ düştükçe COY artmaktadır.



Şekil 3.50 (a) Pd-Ni ve (b) Cu-Ag alaşımlarının Φ değerlerinin sırasıyla (QI, 2008) ve (QI, 2008) çalışmalarından türetilen basınç ile değişimi.

Tablo 3.5 Çeşitli metalik camlar için bildirilen r_2/r_1 oranları (Φ değerleri) verilmiştir. Eğer II. Alaşım mevcutsa, ilgili sistemdeki daha yüksek COY'a sahip alaşımı göstermektedir ve alaşım kompozisyonları da bu şekilde sırasıyla I. ve II. alaşım için verilmiştir. Eğer Φ değeri verilen çalışmadan halihazırda yoksa, ilgili çalışmadaki RDF'lerden türetilmiştir.

Φ (I. Alaşım)	Φ (II. Alaşım)	Alaşımın Kompozisyonları	Kaynak
1.653	1.639	$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ and $Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu_{30}P_{20}$	(HOSOKAWA, 2008)
1.659		$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	(HIRATA, 2006)
1.643		$Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$	(MATTERN, 2003)
1.685	1.651	$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ and $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$	(INOUE, 2000)
1.680		Aluminum	(SMOLANDER, 1985)
1.726		Ni_3Al	(YASHIRO, 2006)
1.667		$Re_{82}Tb_{18}$	(BARMIN, 2008)
1.676		$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$	(HUI, 2008)
1.635		$Cu_{70}Zr_{30}$	(MATTERN, 2008)
1.717	1.697	$Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$ and $(Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10})_{0.96}Ta_{0.04}$	(HUFNAGEL, 2003)
1.730	1.636	$Fe_{84}Nb_7B_9$ and $Fe_{70}Nb_{10}B_{20}$	(HIRATA, 2006)
1.667		$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{72}B_{20}Si_4Nb_4$	(HIRATA, 2008)
1.680	1.620	$Fe_{80}B_{20}$ and $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{72}B_{20}Si_4Nb_4$	BU ÇALIŞMA

Sıkıştırma etkisi aynı zamanda camlara yüksek basınç (YB) uygulanması ile de gözlemlenebilmektedir. Qi ve diğ. MD simülasyonları ile Pd-Ni (QI, 2008) ve Cu-Ag (QI, 2008) metalik camlarına YB'nin etkisini incelemişlerdir. Φ değerleri bahsedilen çalışmalardaki r_1 ve r_2 değerlerinden hesaplanıp Şekil 3.50'deki gibi çizildiğinde görülmüştürki, basınç arttıkça Φ değeri düşmektedir. Çıkarılan Φ değerleri eksponansiyel düşüş fonksiyonuna $\Phi(P) = y_0 + a \exp(-bP)$ şeklinde oturtulmuş (burada P basınç, y_0 , a ve b 'de sabitlerdir) ve çok yüksek basınçlara ekstrapolasyon yapılmıştır. Çok yüksek basınçlarda, Φ değerinin altın orana yakınsadığı görülmüştür. Bu sonuç aslında direk olarak eksponansiyel düşüş fonksiyonlarının y_0 değerlerinden rahatlıkla görülebilmektedir, çünkü bu fonksiyonlar sonsuzda y_0 'a giderler. Bu değerler Pd-Ni ve Cu-Ag alaşımları için sırasıyla 1.6191 ve 1.6186 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, Nb gibi bir etki gösteren alaşım elementi, aslında

dolaylı yoldan, uygulanan harici bir basınç ile görülen etki ile benzerdir ve bu lokal yapısal birimleri sıkıştıran ve birleştiren bir atomik basınç olarak düşünülebilir.

Özetlemek gerekirse, COY'u artıran elementlerin yarattığı sıkıştırma etkisi Φ oranları ile kıyaslanabilir ancak varılacak sonuçlar sadece eğilimleri göstermektedir ve mutlak sayısal değer olarak bir özellik taşımamaktadır. Verilen herhangi bir metalik cam sisteminde COY arttıkça Φ azalmaktadır ve bu olgu OMD civarında lokal bir sıkıştırma etkisini işaret etmektedir. Bu durum Tablo 3.5'de gösterilen tüm referans alaşımlar için gözlemlenmiştir.

3.4. Değerlendirmeler ve Öneriler

Bu çalışma teorik ve deneysel yöntemleri birleştirerek, direkt olarak endüstriyel uygulamalar için; örn. güç kaynakları, transformatörler, manyetik gürültü azaltıcılar gibi her türlü yumuşak manyetik malzemeye ihtiyaç duyan uygulama için yeni hacimli metalik cam ve hacimli nanokristal Fe-B tabanlı alaşımlar üretmeyi ve geliştirmeyi amaçlamış ve bu bağlamda tartışılan çeşitli olgulara açıklama getirmiştir. Çalışmada teorik ve deneysel birçok yenilik öne sürülmüştür ve bunlar aşağıda özetlenmektedir.

Teorik çalışmalarda uygulanan ve bulunan bazı önemli yenilikler şunlardır;

- Yeni analiz yöntemleri; Bağ Açısı-Uzunluğu Üstünyüzeyi, Küme-Boyutu Analizi ve Kümesel RDF Ayırıştırması öne sürülmüş ve uygulanmıştır.
- Nano-ölçekli faz ayrışması olgusu Fe-B metalik camları için aydınlatılmıştır. Psödo-ötektik bir faz ayrışmasının atomik düzeyde var olduğu kanıtlamıştır.
- Fe-B bazlı ve diğer tüm GM/M metalik camlara uygulanabilen İki-boyutlu İzdüşüm Modeli geliştirilmiştir.
- Verilen bir metalik cam sisteminde cam oluşturma yeteneğini niteleyen yeni bir parametre; Φ öne sürülmüştür.
- Nanokristalizasyonu tetikleyen Cu gibi ve Cam Oluşturma Yeteneğini artıran Nb gibi elementlerin atomik düzeyde yapı üzerinde yarattıkları etkiler açığa kavuşturulmuştur.
- Cu eklentisinin kristalizasyon ürününü değiştirmesi ve bunun yapı üzerindeki etkisi X-ışını kırınımından elde edilen radyal dağılımlar ile çalışılmıştır.

Hızlı katılaşmanın en önemli etkilerinden birisi elementlerin birbirleri içindeki çözünme limitleri genişletebilmesidir. Metalik cam oluşumunun bu olgunun uç bir noktası olup olmadığı üzerine çalışmalar yapılması oldukça önemli olacaktır. Metalik cam fazın, ihtiva ettiği bütün elemental bileşenleri tek faz içinde çözebilen, makroskopik tek fazlı bir yapı olup olmadığı çalışılmalıdır. Bu çalışma, bu çözünürlük için atomik düzeyde bir kısıtlama bulunduğunu, makroskopik olarak olanaklı olsa da, nano-ölçekte sınırsız bir çözünürlüğün var olmadığını kompozisyona bağlı olarak psödo -ötektik ve -ötektik-kenarı faz ayrışmasının varlığını göstererek kanıtlamıştır.

DeneySEL çalışmalarda uygulanan ve bulunan bazı önemli yenilikler şu şekildedir;

- Tamamen konvansiyonel bir üretim metodu ile 3 mm kritik boyuta sahip yumuşal manyetik
 - $Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ Hacimli Metalik Camı
 - $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{100-x}Cu_x$ Hacimli Metalik Camları
 - $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{100-x}Cu_x$ Hacimli Nanokristal Alaşımları üretilmiştir.
- $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{100-x}Cu_x$ sistemi tamamen yeni Hacimli Nanokristal ve Metalik Cam alaşımları ihtiva etmektedir.
- Üretilen Hacimli Nanokristal Alaşımlar 1.4 – 1.6 T arasında benzerlerinde nadiren görülen yükseklikte doyum manyetizasyonları ve sergilemişlerdir.
- $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{99.25}Cu_{0.75}$ Hacimli Nanokristal Alaşımı 3 mm kalınlık, 1.58 T doyum manyetizasyonu ve 0.148 Oe koersiflik ile optimum performansa sahip alaşım olarak öne sürülmüştür.

Üretilen Fe-B tabanlı hacimli yumuşak manyetik alaşımlar, herhangi bir uygulamada kullanılabilecek manyetik parçaların istenilen şekilde tek aşamada, yüksek boyut hassasiyeti ve iyi yüzey kalitesi ile üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bu çalışmadan yola çıkarak üzerinde durulması gereken ve endüstriyel uygulamalar için oldukça ümit verici olan bir yöntem, Fe-Co-Nb-B-Si-Cu alaşımlarının sıvı fazdan direkt olarak nanokristal alaşım şeklinde dökülmesidir. Mevcut çalışmada, 3 mm üzeri kalınlıklar da bu olgunun gerçekleştiği görülmüştür. Ancak bu şekilde bir oluşum kontrollü olarak gerçekleşmediğinden, ayrı bir çalışmaya konu olmalıdır. Yapılabilecek olan

çalışmada, soğuma hızının malzeme kesiti boyunca oldukça hassas şekilde kontrol edilmesine ve dolayısıyla bunu sağlayabilecek deneysel döküm ekipmanına ihtiyaç vardır.

Elemental Bor ve Ferro-Bor'un en büyük ticari kullanım alanlarından birini oluşturan amorf yumuşak manyetik malzemeler, şerit formunda birçok ülkede şehir trafolarında kullanılmaya başlanmış olup, uygun koşulların yaratılması ile ülkemizde üretilebilmeli ve kullanımı yaygınlaştırılmalıdır. Bu sahip olduğumuz Bor rezervlerinin değerlendirilmesi açısından ülkemiz için oldukça önemli bir fırsattır. Mevcut çalışmada üretilen Fe-Co-Nb-B-Si-Cu alaşımların, gösterdikleri üstün yumuşak manyetik özellikler uygulama esnasındaki enerji kaybını azaltacak ve tek aşamalı hassas üretimleri, üretim maliyetlerini düşürecektir. Bu tip alaşımların özellikle transformatörlerde kullanılabilir hale getirilmesi, tüm dünyada ve özellikle ülkemizde enerji kayıplarını azaltarak oldukça önemli maddi geri dönüşüm sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

- ABRAHAM F.F., Melting in Two Dimensions is First Order: An Isothermal-Isobaric Monte Carlo Study, *Physical Review Letters*, 44, 463-66, (1980).
- AKDENİZ M.V., Mekhrabov A.O., The effect of substitutional impurities on the evolution of Fe-Al diffusion layer, *Acta Materialia*, 46, 4, 1185-92, (1998).
- ANANTHARAMAN T.R., in *Metallic Glasses Production, Properties and Applications*, Trans Tech Publications, 1984), Pp: 5.
- ANIMALU A.O.E., Electronic Structure of Transition Metals. II. Phonon Spectra, *Physical Review B*, 8, 3542-62, (1973).
- BAILEY N.P., Schiotz J., Jacobsen K.W., Simulation of Cu-Mg metallic glass: Thermodynamics and structure, *Physical Review B*, 69, 1442051-11, (2004).
- BARMİN Y.V., Bataronov I.L., Bondarev A.V., Posmet'yev V.V., The fractal skeleton of the atomic structure of amorphous metals, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 11, 1141171-7, (2008).
- BELASHCHENKO D.K., Strykh G.F., Computer Simulation of Amorphous Ni-Nb Alloys from Diffraction Data, *Inorganic Materials*, 40, 483-93, (2004).
- BRATKOVSKY A.M., Smirnov A.V., Local order and XAFS spectra of metal-metalloid glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3, 5153-61, (1991).
- BRATKOVSKY A.M., Smirnov A.V., Amorphous magnetism in iron-boron systems: First-principles real-space tight-binding LMTO study, *Physical Review B*, 48, 9606-10, (1993).
- CAHN R.W., *Physical Metallurgy*, 3 ed. Elsevier Science Publishers B.V., 1983.
- CAI A., Sun G., Pan Y., Evaluation of the parameters related to glass-forming ability of bulk metallic glasses, *Materials & Design*, 27, 479-88, (2006).
- CARGILL G.S., Spaepen F., Description of chemical ordering in amorphous alloys, *Journal of Non-crystalline Solids*, 43, 91-97, (1981).

- CHEN H.S., Glassy Metals, *Reports on Progress in Physics.*, 43, 353-432, (1980).
- CHEN H.S., Turnbull D., Evidence Of A Glass-Liquid Transition In A Gold-Germanium-Silicon Alloy, *Chemical Physics*, 48, 2560-71, (1968).
- DAVIES H.A., The kinetics of formation of A Au-Ge-Si metallic glass, *Journal of Non-crystalline Solids*, 17, 266-72, (1975).
- DAVIES H.A., Aucote J., Hull J.B., The kinetics of formation and stabilities of metallic glasses, *Scripta Metallurgica*, 8, 1179-89, (1974).
- DUBOIS J.M., Gaskell P.H., Le Caer G., A model for the structure of metallic glasses based on chemical twinning, *Proceedings of Royal Soceity A*, 402, 323-57, (1985).
- DUBOIS J.M., Le Caer G., Structural Description Of Transition Metal-Metalloid Glasses, *Journal de Physique Colloques*, 43, 67-74, (1982).
- DUWEZ P., Lin S.C.H., Amorphous ferromagnetic phase in iron-carbon-phosphorus alloys, *Journal of Applied Physics*, 38, 4096-97, (1967).
- EGAMI T., The atomic structure of aluminum based metallic glasses and universal criterion for glass formation *Journal of Non-crystalline Solids*, 205-207, 575-82, (1996).
- EGAMI T., Universal criterion for metallic glass formation, *Materials Science and Engineering A*, 226-228, 261-67, (1997).
- EGAMI T., Formation and deformation of metallic glasses: Atomistic theory, *Intermetallics*, 14, 882-87, (2006).
- EGAMI T., Waseda Y., Atomic size effect on the formability of metallic glasses, *Journal of Non-crystalline Solids*, 64, 113-34, (1984).
- FINNEY J.L., *Journal de Physique Colloques*, 36, C2 1, (1975).
- FINNEY J.L., Modeling structures of amorphous metals and alloys, *Nature*, 266, 309-14, (1977).

- FRANK F.C., Supercooling of Liquids, *Proceedings of Royal Society A*, 215, 43-46, (1952).
- FUJIWARA T., Chen H.S., Waseda Y., On the structure of Fe-B metallic glasses of hypereutectic concentration, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 11, 1327-33, (1981).
- FUKUNAGA T., Suzuki K., *Science Reports of the Research Institutes Tohoku University A*, 29, 153, (1981).
- FURUMI S., Yokoyama S., Otomo A., Mashiko S., Electrical control of the structure and lasing in chiral photonic band-gap liquid crystals, *Applied Physics Letters*, 82, 1, 16-18, (2003).
- GANESH P., Widom M., Geometrical frustration in liquid Fe and Fe-based metallic glass, *Physical Review B*, 74, 134205, (2006).
- GANESH P., Widom M., Ab initio simulations of geometrical frustration in supercooled liquid Fe and Fe-based metallic glass, *Physical Review B.*, 77, 1, 014205-10, (2008).
- GASKELL P.H., A new structural model for transition metal-metalloid glasses, *Nature*, 276, 484-85, (1978).
- GASKELL P.H., A new structural model for amorphous transition metal silicides, borides, phosphides and carbides, *Journal of Non-crystalline Solids*, 32, 207-24, (1979).
- GIBBS J.H., Dimarzio E.A., Nature of the Glass Transition and the Glassy State, *Chemical Physics*, 28, 373-83, (1958).
- GIESSEN B.C., Wagner C.N.J., in *In Liquid Metals – Physics and Chemistry*, edited by S. Z. Beer, Dekker, New York, 1972), Pp: 660.
- GUBANOV A.I., Amorphous Magnetic Materials (in Russian), *Fizika*, 2, 502, (1960).
- HAFNER J., Triplet correlation functions in metallic glasses, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 12, 1205-09, (1982).

- HAMADA T., Fujita F.E., Calculation of High-Resolution Electron Microscopic Images of Crystalline Embryos in Amorphous Metals, *Japanese Journal of Applied Physics*, 25, 318-27, (1986).
- HAN X.J., Teichler H., Liquid-to-glass transition in bulk glass-forming Cu₆₀Ti₂₀Zr₂₀ alloy by molecular dynamics simulations, *Physical Review E*, 75, 0615011-15, (2007).
- HARRIS R., Lewis L.J., Chemical short-range order in computer-simulated metallic glasses, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 13, 1359-67, (1983).
- HAUSLEITNER C., Hafner J., Structural modeling of transition-metal-metalloid glasses by use of tight-binding-bond forces, *Physical Review B.*, 47, 10, 5689, (1993).
- HAUSLEITNER C., Hafner J., Becker C., Computer simulation of medium-range order in amorphous transition-metal-metalloid alloys, *Physical Review B*, 48, 17, 13119, (1993).
- HERMANN H., Mattern N., Analytic approach to the structure of amorphous iron-boron alloys, *Journal of Physics F*, 16, 131-40, (1986).
- HERZER G., Hilzinger H.R., Surface crystallisation and magnetic properties in amorphous iron rich alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 62, 143-51, (1986).
- HILTUNEN E.J., Lehto J.A., Takacs L., On the Structure of Fe-P Amorphous Alloys Prepared by Electrodeposition and Melt Spinning Methods, *Physica Scripta*, 34, 239-44, (1986).
- HIRATA A., Hirotsu Y., Amiya K., Nishiyama N., Inoue A., Nanocrystallization of complex Fe₂₃B₆-type structure in glassy Fe-Co-B-Si-Nb alloy, *Intermetallics*, 16, 4, 491-97, (2008).
- HIRATA A., Hirotsu Y., Ohkubo T., Hanada T., Bengus V.Z., Compositional dependence of local atomic structures in amorphous Fe_{100-x}B_x (x = 14,17,20) alloys studied by electron diffraction and high-resolution electron microscopy, *Physical Review B.*, 74, 21, 214206-9, (2006).
- HIRATA A., Hirotsu Y., Ohkubo T., Matsubara E., Makino A., Local structure studies of Fe-Nb-B metallic glasses using electron diffraction, *Journal of Microscopy – Oxf.*, 223, 191-94, (2006).

- HIRATA A., Hirotsu Y., Ohkubo T., Tanaka N., Nieh T.G., Local atomic structure of Pd-Ni-P bulk metallic glass examined by high-resolution electron microscopy and electron diffraction, *Intermetallics*, 14, 8-9, 903-07, (2006).
- HIROTSU Y., Ohkubo T., Matsushita M., Study of amorphous alloy structures with medium range atomic ordering, *Microscopy Research and Technique*, 40, 284-312, (1998).
- HONEYCUTT J.D., Andersen H.C., Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters, *Journal of Physical Chemistry*, 91, 4950-63, (1987).
- HOSOKAWA S., Berar J.F., Boudet N., Ichitsubo T., Matsubara E., Pilgrim W.C., Nishiyama N., Partial structure of Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu₃₀P₂₀ bulk metallic glass: Comparison to the reference Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ glass, *Journal of Physics: Conference Series*, 98, 1, 012013, (2008).
- HUBBARD J., The Description of Collective Motions in Terms of Many-Body Perturbation Theory *Proceedings of Royal Soceity A*, 240, 339-560, (1957).
- HUFNAGEL T.C., Brennan S., Short- and medium-range order in (Zr₇₀Cu₂₀Ni₁₀)_{90-x}TaxAl₁₀ bulk amorphous alloys, *Physical Review B*, 67, 014203, (2003).
- HUI X., Gao R., Chen G.L., Shang S.L., Wang Y., Liu Z.K., Short-to-medium-range order in Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ metallic glass, *Physics Letters A*, 372, 17, 3078-84, (2008).
- IMAFUKU M., Sato S., Koshiha H., Matsubara E., Inoue A., Structural Variation Of Fe-Nb-B Metallic Glasses During Crystallization Process, *Scripta Materialia*, 44, 2369-72, (2001).
- INOUE A., High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low. Critical Cooling Rates, *Materials Transactions JIM*, 36, 866-75, (1995).
- INOUE A., Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Materialia*, 48, 279-85, (2000).
- INOUE A., Gook J.S., Multicomponent Fe-Based Glassy Alloys With Wide Supercooled Liquid Region Before Crystallization, *Materials Transactions JIM*, 36, 1282-85, (1995).

- INOUE A., Nakamura T., Nishiyama N., Masumoto T., Mg-Cu-Y Bulk Amorphous Alloys with High Tensile Strength Produced by a High-Pressure Die Casting Method, *Materials Transactions JIM*, 33, 937-45, (1990).
- INOUE A., Park R.E., Soft Magnetic Properties and Wide Supercooled Liquid Region of Fe-P-B-Si Base Amorphous Alloys, *Materials Transactions JIM*, 37, 1715-21, (1996).
- INOUE A., Shen B., Soft Magnetic Bulk Glassy Fe-B-Si-Nb Alloys with High Saturation Magnetization above 1.5 T, *Materials Transactions JIM*, 43, 766-69, (2002).
- INOUE A., Shen B., Soft magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co-B-Si-Nb-Cu alloys in ribbon and bulk forms, *Journal of Materials Research*, 18, 2799-806, (2003).
- INOUE A., Shen B., New Fe-based bulk glassy alloys with high saturated magnetic flux density of 1.4–1.5 T, *Materials Science and Engineering A*, 375-377, 302-06, (2004).
- INOUE A., Zhang T., Koshiba H., Makino A., New Bulk Amorphous Fe-(Co,Ni)-M-B (M=Zr,Hf,Nb,Ta,Mo,W) Alloys with Good Soft Magnetic Properties, *Journal of Applied Physics*, 83, 6326-28, (1998).
- INOUE A., Zhang T., Takeuchi A., Bulk Amorphous Alloys with High Mechanical Strength and Good Soft Magnetic Properties in Fe-TM-B(TM=IV-VIII Group Transition Metal) System, *Applied Physics Letters*, 71, 464, (1997).
- KATSNELSON A.A., Mekhrabov A.O., Silonov V.M., Electronic theory of Atomic Short-Range Order for Ternary Alloys in the Pseudopotential Approximation, *Fiz. Metal Metalloved*, 52, 661-63, (1981).
- KAUZMANN W., The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures, *Chemical Reviews*, 43, 219-56, (1948).
- KIM D., Lee B.J., Kim N.J., Thermodynamic approach for predicting the glass forming ability of amorphous alloys, *Intermetallics*, 12, 1103-07, (2004).
- KLEMENT W., Willens R.H., Duwez P.O.L., Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys, *Nature*, 187, 4740, 869-70, (1960).

- KOSHIBA H., Inoue A., Makino A., Nanocrystallization and magnetic properties of Fe₅₆Co₇Ni₇Zr₂M₈B₂₀(M = Nb or Ta) Glassy alloys, *Nanostructured Materials*, 8, 997-1005, (1997).
- KÖSTER U., Meinhardt J., Crystallization of highly undercooled metallic melts and metallic glasses around the glass transition temperature, *Materials Science and Engineering A*, 178, 271-78, (1994).
- KURZ W., Fisher D.H., in *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, 1992), Pp: 34-41.
- LAMPARTER P., Sperl W., Steeb S., Bletry J., Atomic structure of amorphous metallic Ni₈₁B₁₉ *Z. Naturforsch Teil A*, 37, 1223-34, (1982).
- LAMPARTER P., Steeb S., in *Proc. 5th Conf. on Rapidly Quenched Metals* (North-Holland 1985, Wilzburg, 1984), pp. 459.
- LEE H.J., Cagin T., Johnson W.L., Goddard W.A., Criteria for formation of metallic glasses: The role of atomic size ratio, *Journal of Chemical Physics*, 119, 9858-70, (2003).
- LIN C.-Y., Tien H.-Y., Chin T.-S., Soft magnetic ternary iron-boron-based bulk metallic glasses, *Applied Physics Letters*, 86, 16, 162501-3, (2005).
- LU Z.P., Li Y., Ng S.C., Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys, *Journal of Non-crystalline Solids*, 270, 103-14, (2000).
- LU Z.P., Liu C.T., A new approach to understanding and measuring glass formation in bulk amorphous materials, *Intermetallics*, 12, 1035-43, (2004).
- LU Z.P., Tan H., Li Y., The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses, *Scripta Materialia*, 42, 667-73, (2000).
- LUPIS C.H.P., *Chemical Thermodynamics of Materials*. Wiley, 1983.
- MATSUMOTO M., Nishimura T., Mersenne Twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudorandom number generator *ACM Trans. Modeling and Computer Simulation*, 8, 3-30, (1998).

- MATTERN N., Hermann H., Roth S., Sakowski J., Macht M.-P., Jovari P., Jiang J., Structural behavior of Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ bulk metallic glass below and above the glass transition, *Applied Physics Letters*, 82, 16, 2589-91, (2003).
- MATTERN N., Schöps A., Kühn U., Acker J., Khvostikova O., Eckert J., Structural behavior of CuxZr_{100-x} metallic glass (x = 35-70), *Journal of Non-crystalline Solids*, 354, 10-11, 1054-60, (2008).
- MCDONALD I.R., NpT-ensemble Monte Carlo calculations for binary liquid mixtures, *Mol. Phys.*, 23, 1, 41 - 58, (1972).
- MEKHRABOV A.O., Akdeniz M.V., Effect of ternary alloying elements addition on atomic ordering characteristics of Fe-Al intermetallics, *Acta Materialia*, 47, 2067-75, (1999).
- MEKHRABOV A.O., Akdeniz M.V., Modelling and Monte Carlo simulation of the atomic ordering processes in Ni₃Al intermetallics, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 15, 1-12, (2007).
- MEKHRABOV A.O., Akdeniz M.V., Arer M.M., Atomic ordering characteristics of Ni₃Al intermetallics with substitutional ternary additions, *Acta Materialia*, 45, 3, 1077-83, (1997).
- MEKHRABOV A.O., Babaev Z.M., A.A. K., Matysina Z.A., Pseudopotential Calculations of the Atomic Pair Interaction Energies and Order-Disorder Phase Transformation Temperature of Ni₃(Fe,Me) Alloys, *Fiz. Metal Metalloved*, 61, 1089-93, (1986).
- MEKHRABOV A.O., Doyama M., Electronic Theory of Atomic Short-Range Order for Ternary Alloys using the Pseudopotential Approximation and its Comparison with Experiments, *Physica Status Solidi B*, 126, 453-58, (1984).
- MEKHRABOV A.O., Ressayoglu A., Ozturk T., A study of impurity effect on ordering characteristics of Fe₃Al intermetallics, *Journal of Alloys and Compounds*, 205, 1-2, 147-55, (1994).
- MIRACLE D.B., A structural model for metallic glasses, *Nature Materials*, 3, 697-702, (2004).
- MIRACLE D.B., Sanders W.S., Senkov O.N., The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses, *Philosophical Magazine A*, 83, 2409-28, (2003).

- MIRACLE D.B., Senkov O.N., Topological criterion for metallic glass formation, *Materials Science and Engineering A*, 347, 50-58, (2003).
- NOH T.H., Lee M.B., Kim H.J., Kang I.K., Relationship between crystallization process and magnetic properties of Fe-(Cu-Nb)-Si-B amorphous alloys, *Journal of Applied Physics*, 67, 5568, (1990).
- NOH T.H., Pi W.K., Kim H.J., Kang I.K., Magnetic Properties of Fe_{73.5}Cu₁Nb₃(SixB_{1-x})_{22.5} (x=0.5-0.8) Alloys, *Journal of Applied Physics*, 69, 5921-23, (1991).
- NOLD E., Lamparter O., Olbrich H., Rainer-Harbach G., Steeb S., Determination of the Partial Structure Factors on the Metallic Glass Fe₈₀B₂₀, *Z. Naturforsch Teil A*, 36, 1032-44, (1981).
- OHKOBU T., Hirotsu Y., Electron diffraction and high-resolution electron microscopy study of an amorphous Pd₈₂Si₁₈ alloy with nanoscale phase separation, *Physical Review B*, 67, 094201, (2003).
- OHKUBO T., Kai H., Hirotsu Y., Structural modeling of Pd-Si and Fe-Zr-B amorphous alloys based on the microphase separation model, *Materials Science and Engineering A*, 304-306, 300-04, (2001).
- OKAMOTO H., B-Fe (boron-iron), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25, 297-98, (2004).
- PAWLIK P., Davies H.A., Gibbs M.R.J., The glass forming abilities and magnetic properties of Fe-Al-Ga-P-B-Si and Fe-Al-Ga-P-B-C alloys, *Materials Science and Engineering A*, 375-377, 372-76, (2004).
- PEKALA K., Latuch J., Kulik T., Antonowicz J., Jaskiewicz P., Magnetic and transport properties of nanocrystallizing supercooled amorphous alloy Fe₇₄Al₄Ga₂P₁₁B₄Si₄Cu₁, *Materials Science and Engineering A*, 375-377, 377-80, (2004).
- POLK D.E., Giessen B.C., in *In Metallic Glasses*, edited by J. J. Gilman, H. J. Leamy, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1978), Pp: 1.
- POND R., Maddin R., A Method of Producing Rapidly Solidified Filamentary Castings, *Transactions of The Metallurgical Society of AIME*, 245, 2475-76, (1969).

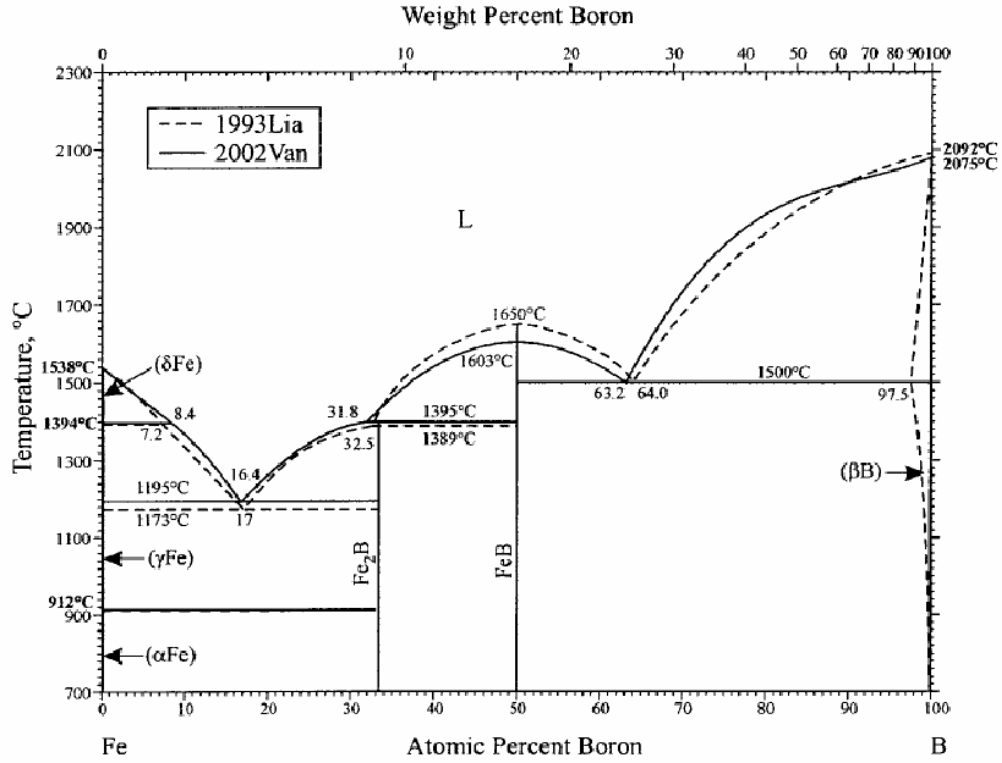
- QI D.W., Wang S., Icosahedral order and defects in metallic liquids and glasses, *Physical Review B*, 44, 884-87, (1991).
- QI L., Dong L.F., Zhang S.L., Chen X.B., Liu R.P., Liaw P.K., Glass formation and local structure evolution in rapidly cooled PdNi alloy melt under high pressure, *Physics Letters A*, 372, 5, 708-11, (2008).
- QI L., Dong L.F., Zhang S.L., Ma M.Z., Jing Q., Li G., Liu R.P., Cluster evolution in the rapid cooling process of Cu-Ag melts under high pressure: Molecular-dynamics simulation, *Comput. Mater. Sci.*, In Press, Corrected Proof, (2008).
- QI L., Zhang H.F., Hu Z.Q., *Intermetallics*, 12, 1191, (2004).
- QI Y., Cagin T., Kimura Y., Goddard W.A., Molecular-dynamics simulations of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu-Ag and Cu-Ni, *Physical Review B*, 59, 3527-33, (1999).
- ROLLMANN G., Gruner M.E., Hucht A., Meyer R., Entel P., Tiago M.L., Chelikowsky J.R., Shellwise Mackay Transformation in Iron Nanoclusters, *Physical Review Letters*, 99, 8, 083402-4, (2007).
- SHEN B., Chang C., Inoue A., Formation, ductile deformation behavior and soft-magnetic properties of (Fe,Co,Ni)-B-Si-Nb bulk glassy alloys, *Intermetallics*, 15, 1, 9-16, (2007).
- SHEN B., Inoue A., Chang C., Superhigh strength and good soft-magnetic properties of (Fe,Co)-B-Si-Nb bulk glassy alloys with high glass-forming ability, *Applied Physics Letters*, 85, 4911-13, (2004).
- SHEN T.D., Schwarz R.B., Bulk ferromagnetic glasses prepared by flux melting and water quenching, *Applied Physics Letters*, 75, 49, (1999).
- SHENG H.W., Luo W.K., Alamgir F.M., Bai J.M., Ma E., Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses, *Nature*, 439, 7075, 419-25, (2006).
- SMOLANDER K.J., Monte Carlo Study of Aluminium in Liquid and Amorphous States, *Physica Scripta*, 31, 427-4332, (1985).
- SOURMAIL T., Near equiatomic FeCo alloys: Constitution, mechanical and magnetic properties, *Progress in Materials Science*, 50, 7, 816-80, (2005).

- SUZUKI K., Makino A., Inoue A., Masumoto T., Soft magnetic properties of nanocrystalline bcc Fe-Zr-B and Fe-M-B-Cu (M=transition metal) alloys with high saturation magnetization (invited), *Journal of Applied Physics*, 70, 6232-37, (1991).
- TAKAYAMA S., Amorphous structures and their formation and stability, *Journal of Materials Science*, 70, 164-85, (1976).
- TAKEUCHI A., Inoue A., Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses, *Materials Science and Engineering A*, 304-306, 446-51, (2001).
- TORRES M., Pastor G., Jimenez I., Fayos J., Geometric models for continuous transitions from quasicrystals to crystals *Philosophical Magazine Letters*, 59, 181-88, (1989).
- TREBST S., Gull E., Troyer M., Optimized ensemble Monte Carlo simulations of dense Lennard-Jones fluids, *Journal of Chemical Physics*, 123, 204501, (2005).
- TURNBULL D., Under what conditions can a glass be formed, *Contemporary Physics*, 10, 473-88, (1969).
- TURNBULL D., Cohen M.H., Free-volume model of the amorphous phase: Glass transition, *Journal of Chemical Physics*, 34, 120-25, (1961).
- TURNBULL D., Cohen M.H., On Free-Volume Model of Liquid-Glass Transition, *Journal of Chemical Physics*, 52, 3038-41, (1970).
- VERHOEVEN J.D., *Fundamentals of Physical Metallurgy*. Wiley and Sons, 1975.
- WEBER T.A., Stillinger F.H., Local order and structural transitions in amorphous metal-metalloid alloys, *Physical Review B*, 31, 1954-63, (1985).
- WILLARD M.A., Huang M.Q., Laughlin D.E., Mchenry M.E., Cross J.O., Harris V.G., Franchetti C., Magnetic properties of HITPERM (Fe, Co)₈₈Zr₇B₄Cu₁ magnets, *Applied Physics Letters*, 85, 4421-23, (1999).
- YAN X.Y., Chang Y.A., Yang Y., Xie F.X., Chen S.L., Zhang F., Daniel S., He M.H., A thermodynamic approach for predicting the tendency of multicomponent metallic alloys for glass formation, *Intermetallics*, 9, 535-38, (2001).

- YASHIRO K., Nishimura M., Tomita Y., Deformation analysis of amorphous metals based on atomic elastic stiffness coefficients, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 14, 4, 597-605, (2006).
- YOSHIZAWA Y., Fujii S., Ping D.H., Ohnuma M., Hono K., Magnetic properties of nanocrystalline FeMCuNbSiB alloys (M: Co, Ni), *Scripta Materialia*, 48, 863-68, (2003).
- YOSHIZAWA Y., Kakimoto E., Doke K., Soft magnetic properties in bulk nanocrystalline alloys fabricated by a shock-wave sintering, *Materials Science and Engineering A*, 449-451, 480-84, (2007).
- YOSHIZAWA Y., Oguma S., Yamauchi K., *Journal of Applied Physics*, 64, 6044, (1988).
- YOSHIZAWA Y., Yamauchi K., Yamane T., Sugihara H., Common mode choke cores using the new Fe-based alloys composed of ultrafine grain structure, *Journal of Applied Physics*, 64, 6047-49, (1988).
- ZALLEN S., *The physics of amorphous solids*. Wiley, 1983.
- ZBROSZCZYK J., Narita K., Olszewski J., Ciurzynska W., Lijun W., Wyslocki B., Szymura S., Hasiak M., Effect of Co addition on the microstructure and magnetic properties of Fe---Cu---Nb---Si---B alloy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 160, 281-83, (1996).
- ZHANG J., Tan H., Feng Y.P., The effect of Y on glass forming ability, *Scripta Materialia*, 53, 183-87, (2005).
- ZHANG Q., Lai W.S., Liu B.X., Atomic structure and physical properties of Ni-Nb amorphous alloys determined by an n-body potential, *Journal of Non-crystalline Solids*, 261, 137-45, (2000).

EK A

FAZ DİYAGRAMLARI



Şekil A. 1 Fe-B ikili faz diyagramı (OKAMOTO, 2004).

EK B

C++ KODLARI

```
#include <iostream>
#include <fstream>
#include <stdlib.h>
#define random(x) (rand() % (x))
#include <math.h>
#include <time.h>
#include <string.h>
#include <dir.h>
#include "MersenneTwister.h"
using namespace std;

////////////////////////////////PRIMARY PARAMETERS////////////////////////////////
int R=125; //ATOMIC RADIUS FOR INITIATION OF BCC (pm)
int X2=17; //AMOUNT OF THE ALLOYING ELEMENT (%)
double Tt=300.0; //INITIAL TEMPERATURE (Kelvin)
double T_FINAL=2000; //FINAL TEMPERATURE
int n=19; //# OF ATOMS ON AN EDGE OF THE SIMULATION CELL
int Thermal_TRY=40000; //# MC-STEPS AT INITIAL TEMPERATURE
int C_H_TRY=10000; //# MC-STEPS AT OTHER TEMPERATURES
int EQM=5000; //# OF MC-STEPS REAMINING TO CALCULATE AVERAGES
double T_DROP=100; //TEMPERATURE INCREMENT
int swt=0; //SET THIS TO 1 TO READ COORDINATES FROM FILE
////////////////////////////////

////////////////////////////////THERE IS NO USER ADJUSTABLE PARAMETER AFTER THIS POINT////////////////////////////////
////////////////////////////////

////////////////////////////////GLOBAL VARIABLES////////////////////////////////
int N; int TRY; double SHIFT=0.0025; double SHIFTV; double L,Lbcc3,X2keep;
double T; double VAB[251],VAA[251],VBB[251]; double kb=315774.64;
int NL[12000][800];
////////////////////////////////

////////////////////////////////DISTANCE CALCULATOR////////////////////////////////
double DIST(double x1, double y1, double z1, double x2, double y2, double z2) {
double A; A=((x1-x2)*(x1-x2)+(y1-y2)*(y1-y2)+(z1-z2)*(z1-z2));
A=sqrt(A)*L; return A; }
////////////////////////////////
```

```

//////////////////////////////////READING THE POTENTIALS//////////////////////////////////
void VREAD() {
double ii;
int jj;
ifstream v1,v2,v3;
v1.open("VAB.txt");
for (jj=0;jj<251;jj++)
{ v1 >> ii; VAB[jj]=ii;} v1.close();
v2.open("VAA.txt");
for (jj=0;jj<251;jj++)
{ v2 >> ii; VAA[jj]=ii;} v2.close();
v3.open("VBB.txt");
for (jj=0;jj<251;jj++)
{ v3 >> ii; VBB[jj]=ii;} v3.close();
if
(((int)(VAA[1]*100)!=(1*X2))||((int)(VAB[1]*100)!=(1*X2))||((int)(VBB[1]*100)!=(
1*X2))) {cout<<"***WARNING!!! POTENTIALS ARE NOT CORRECT FOR THIS COMPOSITION
X2=" << X2 <<"%\n"; system("PAUSE");}
for (jj=0;jj<251;jj++){ VAA[jj]=VAA[jj]*kb; VAB[jj]=VAB[jj]*kb;
VBB[jj]=VBB[jj]*kb; }
VAA[1]=VAA[2]+(VAA[2]-VAA[3])*2; VAB[1]=VAB[2]+(VAB[2]-VAB[3])*2;
VBB[1]=VBB[2]+(VBB[2]-VBB[3])*2;
VAA[0]=VAA[1]+(VAA[2]-VAA[3])*10; VAB[0]=VAB[1]+(VAB[2]-VAB[3])*10;
VBB[0]=VBB[1]+(VBB[2]-VBB[3])*10;
//for (int ko=0;ko<=250;ko++) printf("%lf\n",VAA[ko]); system("PAUSE");
}
//////////////////////////////////

//////////////////////////////////NEIGHBOR LIST CONSTRUCTION//////////////////////////////////
int NLCONST(double arg[][4]) {
int rd15,at15,keeper,nl;
double xrd5,yrd5,zrd5;
float distance;
for (at15=0;at15<N;at15++){ keeper=0;
for (rd15=0;rd15<N;rd15++){ if (at15==rd15) continue;
xrd5=arg[rd15][0]; yrd5=arg[rd15][1];
zrd5=arg[rd15][2];
if ((xrd5-arg[at15][0])>0.5) xrd5=xrd5-1.0; if
((yrd5-arg[at15][1])>0.5) yrd5=yrd5-1.0; if ((zrd5-arg[at15][2])>0.5)
zrd5=zrd5-1.0;
if ((arg[at15][0]-xrd5)>0.5) xrd5=xrd5+1.0;
if ((arg[at15][1]-yrd5)>0.5) yrd5=yrd5+1.0; if ((arg[at15][2]-zrd5)>0.5)
zrd5=zrd5+1.0;
distance=DIST(arg[at15][0],arg[at15][1],arg[at15][2],xrd5,yrd5,zrd5);
if (distance<Rc) {NL[at15][keeper]=rd15;...
keeper++;}
}
} for (nl=0;nl<800;nl++) printf("%d\n",NL[345][nl]);
return 0;
}
//////////////////////////////////

```

```

//////////INTERNAL ENERGY CALCULATOR FOR ATOMIC SHIFT//////////
double LJ(double arg[][4], int RA){
  double energy,dist;
  double xlj,ylj,zlj;
  int ljl,tata,ups;
  energy=0;
  for (ups=0;ups<800;ups++){
    ljl=NL[RA][ups];
    if (ljl==RA) continue;
    xlj=arg[ljl][0];      ylj=arg[ljl][1];      zlj=arg[ljl][2];
    if ((xlj-arg[RA][0])>0.5) xlj=xlj-1.0;      if ((ylj-arg[RA][1])>0.5)
ylj=ylj-1.0;      if ((zlj-arg[RA][2])>0.5) zlj=zlj-1.0;
    if ((arg[RA][0]-xlj)>0.5) xlj=xlj+1.0;      if ((arg[RA][1]-ylj)>0.5)
ylj=ylj+1.0;      if ((arg[RA][2]-zlj)>0.5) zlj=zlj+1.0;
    dist=DIST(arg[RA][0],arg[RA][1],arg[RA][2],xlj,ylj,zlj)/5.291772;
    tata=(int)(ceil(dist));
    if (tata>200) continue; // extrapolation to 0
    if((arg[RA][3]==0)&&(arg[ljl][3]==0)) {
      energy=energy + VAA[tata]+ (VAA[tata]-VAA[tata-1])*(dist-
(double)(tata)); goto there;
    }
    if((arg[RA][3]==0)&&(arg[ljl][3]==1))||((arg[RA][3]==1)&&(arg[ljl][3]==0)) {
      energy=energy + VAB[tata]+ (VAB[tata]-VAB[tata-1])*(dist-
(double)(tata)); goto there;
    }
    if((arg[RA][3]==1)&&(arg[ljl][3]==1)) {
      energy=energy + VBB[tata]+ (VBB[tata]-VBB[tata-1])*(dist-
(double)(tata));
    }
    there: if ((NL[RA][ups+1]==0)&&(NL[RA][ups+2]==0)) break;
  }
  return energy; /*the result is energy/kboltzman*/
}
//////////

//////////GLOBAL INTERNAL ENERGY CALCULATOR//////////
double LJ2(double arg[][4]){
  double dist,energy; double xlj,ylj,zlj; int ljj, ljj2,tata,ups; energy=0;
  for (ljj=0;ljj<N;ljj++){
    for (ups=0;ups<800;ups++) {
      ljj2=NL[ljj][ups];
      xlj=arg[ljj2][0];      ylj=arg[ljj2][1];      zlj=arg[ljj2][2];
      if ((xlj-arg[ljj][0])>0.5) xlj=xlj-1.0;      if ((ylj-
arg[ljj][1])>0.5) ylj=ylj-1.0;      if ((zlj-arg[ljj][2])>0.5) zlj=zlj-1.0;
      if ((arg[ljj][0]-xlj)>0.5) xlj=xlj+1.0;      if ((arg[ljj][1]-
ylj)>0.5) ylj=ylj+1.0;      if ((arg[ljj][2]-zlj)>0.5) zlj=zlj+1.0;
      dist=DIST(arg[ljj][0],arg[ljj][1],arg[ljj][2],xlj,ylj,zlj)/5.291772;
      tata=(int)(ceil(dist));
      if (tata>200) continue; // extrapolation to 0
      if((arg[ljj][3]==0)&&(arg[ljj2][3]==0)) {
        energy=energy + VAA[tata]+ (VAA[tata]-VAA[tata-1])*(dist-
(double)(tata)); goto there;
      }
      if((arg[ljj][3]==0)&&(arg[ljj2][3]==1))||((arg[ljj][3]==1)&&(arg[ljj2][3]==0)) {
        energy=energy + VAB[tata]+ (VAB[tata]-VAB[tata-1])*(dist-
(double)(tata)); goto there;
      }
      if((arg[ljj][3]==1)&&(arg[ljj2][3]==1)) {
        energy=energy + VBB[tata]+ (VBB[tata]-VBB[tata-1])*(dist-
(double)(tata));
      }
      there: if ((NL[ljj][ups+1]==0)&&(NL[ljj][ups+2]==0)) break;
    }
  }
  return energy/2.0;
}
//////////

```

```

//////////BOND ANGLE DISTRIBUTION CALCULATOR//////////
//////////THIS IS EMBEDDED IN RDF FUNCTION//////////
printf("\n***BOND ANGLE DISTRIBUTION CALCULATION FOR %d\n",type);
char name5[20]; sprintf(name5, "%dK BAD TYPE %d.txt", (int)temp,type);
ofstream badrec(name5);
int size1=(int)(ceil(CN))+10; int chaser1,at25,at35,bnd1; double
mesax5,angler,angler1;
double Nghbr[size1][2]; int ANGLE[201]; for (at15=0;at15<201;at15++)
ANGLE[at15]=0;
for (int kl=0;kl<500;kl++){
// READ COORDINATES FOR EACH kl
for (il=0;il<500;il++){lavg >> 12; if(il==kl){L=12; break;}}
char cordname[12]; sprintf(cordname, "%d.txt",kl);
ifstream corder;
corder.open(cordname); int atom12=0;
for (il=0;il<N;il++){
corder>>arg[atom12][0]; corder>>arg[atom12][1];
corder>>arg[atom12][2]; corder>>arg[atom12][3];
atom12++; } corder.close();
for (at15=0;at15<N;at15++){
if (arg[at15][3]==aa1) continue; chaser1=0;
for (at25=0;at25<size1;at25++){ Nghbr[at25][0]=0; Nghbr[at25][1]=0;}
for (rd15=0;rd15<N;rd15++){
if (arg[rd15][3]==bb1) continue;
if (rd15==at15) continue;
xrd5=arg[rd15][0]; yrd5=arg[rd15][1];
zrd5=arg[rd15][2];
if ((xrd5-arg[at15][0])>0.5) xrd5=xrd5-1.0; if ((yrd5-
arg[at15][1])>0.5) yrd5=yrd5-1.0; if ((zrd5-arg[at15][2])>0.5)
zrd5=zrd5-1.0;
if ((arg[at15][0]-xrd5)>0.5) xrd5=xrd5+1.0; if
((arg[at15][1]-yrd5)>0.5) yrd5=yrd5+1.0; if ((arg[at15][2]-zrd5)>0.5)
zrd5=zrd5+1.0;
mesa5=DIST (arg[at15][0], arg[at15][1], arg[at15][2], xrd5, yrd5, zrd5);
if (mesa5<Cord_Up){
Nghbr[chaser1][0]=(double)rd15; Nghbr[chaser1][1]=mesa5; chaser1++;
}
}
for (at25=0; at25<=(chaser1-1);at25++){
for (at35=at25+1;at35<=(chaser1-1);at35++){
xrd5=arg[(int)Nghbr[at35][0]][0];
yrd5=arg[(int)Nghbr[at35][0]][1]; zrd5=arg[(int)Nghbr[at35][0]][2];
if ((xrd5-arg[(int)Nghbr[at25][0]][0])>0.5) xrd5=xrd5-1.0;
if ((yrd5-arg[(int)Nghbr[at25][0]][1])>0.5) yrd5=yrd5-1.0; if ((zrd5-
arg[(int)Nghbr[at25][0]][2])>0.5) zrd5=zrd5-1.0;
if ((arg[(int)Nghbr[at25][0]][0]-xrd5)>0.5) xrd5=xrd5+1.0;
if ((arg[(int)Nghbr[at25][0]][1]-yrd5)>0.5) yrd5=yrd5+1.0; if
((arg[(int)Nghbr[at25][0]][2]-zrd5)>0.5) zrd5=zrd5+1.0;
mesax5=DIST (arg[(int)Nghbr[at25][0]][0], arg[(int)Nghbr[at25][0]][1], arg[(int)Nghbr[at25][0]][2], xrd5, yrd5, zrd5);
angler=(Nghbr[at25][1]*Nghbr[at25][1]+Nghbr[at35][1]*Nghbr[at35][1]-
mesax5*mesax5)/2/Nghbr[at25][1]/Nghbr[at35][1];
bnd1=(int)(floor(angler*100.0)+100.0); //printf("bnd1=%d, cos=%.3f
dist=%.3f %.3f %.3f\n", bnd1, angler, mesax5, Nghbr[at25][1], Nghbr[at35][1]);
system("PAUSE");
ANGLE[bnd1]=ANGLE[bnd1]+1;
} } }
} } }

```

```

    angler1=0;
    for (at35=0;at35<201;at35++) { angler1=angler1+(double)ANGLE[at35];}
    for (at35=0;at35<201;at35++) {
        badrec << (double)ANGLE[at35]/angler1;
        badrec << "\n"; } badrec.close();}
// type 0 = AA, 1=BB, 2=TOTAL, 3=BA, 4=AB
alpha=(X2keep*(CNkeeper[0]-CNkeeper[3])+(1.0-X2keep)*(0.05-
CNkeeper[4]))/(X2keep*(0.05+CNkeeper[3])+(1.0-
X2keep)*(CNkeeper[0]+CNkeeper[4]));
Z1=CNkeeper[0]+CNkeeper[4];
Z2=0.05+CNkeeper[3];
if (Z1*(1.0-X2keep)>Z2*X2keep) {nmax=Z1*(1.0-X2keep); nmin=Z2*X2keep;} else
{nmin=Z1*(1.0-X2keep); nmax=Z2*X2keep;}
nu21=(CNkeeper[3]*((1.0-X2keep)*Z1+X2keep*Z2)/(1.0-X2keep)/Z1/Z2-1.0)*nmin/nmax;
coordn << "alpha="; coordn << alpha; coordn << "\n"; coordn << "nu21="; coordn
<< nu21;
coordn << "\n"; coordn.close(); lavg.close();
//Deleting Unused files
for (int dlter=0;dlter<500;dlter++){
char a123[12]; sprintf(a123,"%d.txt",dlter);
remove(a123); } return 0; }
////////////////////////////////////

////////////////////////////////////RADIAL DISTRIBUTION FUNCTION CALCULATOR////////////////////////////////////
int RDFC(double temp) {
// type 0 = AA, 1=BB, 2=TOTAL, 3=BA, 4=AB
int delta5,rd15,at15,ww35,hk15,mesa15;
double xrd5,yrd5,zrd5,alpha,nu21,Z1,Z2,nmin,nmax, arg[N][4];
int rdffvar5,aa1,bb1,c1,c2,type,il; rdffvar5=(int)(L)+1;
double RDF5[rdffvar5],mesa5; double RDFSUM[rdffvar5]; double Lavg=0.0;
double l2; ifstream lavg;lavg.open("coorddataL.txt");
if (lavg.is_open()){
for (int l1=0;l1<500;l1++) {lavg >> l2; Lavg=Lavg+l2/500.0;}
printf("Lavg=%f\n",Lavg);}
double CNkeeper[5];char CNTtype[20];
sprintf(CNTtype,"%dK COORDINATIONS.txt",(int)temp);
ofstream coordn (CNTtype) ;
for (type=0; type<=4; type++) { printf("***RDF CALCULATION %d\n",type);
if (type==0) { aa1=1; bb1=1; c1=X2; c2=c1; }
if (type==1) { aa1=0; bb1=0; c1=N-X2; c2=c1; }
if (type==2) { aa1=5; bb1=5; c1=0; c2=c1; }
if (type==3) { aa1=0; bb1=1; c1=N-X2; c2=X2; }
if (type==4) { aa1=1; bb1=0; c1=X2; c2=N-X2; }
for(delta5=0; delta5<=(int)(L); delta5++) {RDF5[delta5]=0; RDFSUM[delta5]=0; }
for (int kl=0;kl<500;kl++) { for (il=0;il<500;il++) {lavg >> l2;
if(il==kl){L=l2; break;}}
for(delta5=0; delta5<=rdffvar5; delta5++) {RDF5[delta5]=0; }
for (il=0;il<500;il++) {lavg >> l2; if(il==kl){L=l2; break;}}
char cordname[12]; sprintf(cordname,"%d.txt",kl);
ifstream corder;
corder.open(cordname); int atom12=0;
for (il=0;il<N;il++){
corder>>arg[atom12][0]; corder>>arg[atom12][1];
corder>>arg[atom12][2]; corder>>arg[atom12][3];
atom12++; } corder.close();
for (at15=0;at15<N;at15++) {
if (arg[at15][3]==aa1) continue;
for (rd15=0;rd15<N;rd15++){
if (arg[rd15][3]==bb1) continue;
if (rd15==at15) continue;

```

```

    xrd5=arg[rd15][0];          yrd5=arg[rd15][1];          zrd5=arg[rd15][2];
    if ((xrd5-arg[at15][0])>0.5) xrd5=xrd5-1.0;
    if ((yrd5-arg[at15][1])>0.5) yrd5=yrd5-1.0;
    if ((zrd5-arg[at15][2])>0.5) zrd5=zrd5-1.0;
    if ((arg[at15][0]-xrd5)>0.5) xrd5=xrd5+1.0;
    if ((arg[at15][1]-yrd5)>0.5) yrd5=yrd5+1.0;
    if ((arg[at15][2]-zrd5)>0.5) zrd5=zrd5+1.0;
    mesa5=DIST(arg[at15][0],arg[at15][1],arg[at15][2],xrd5,yrd5,zrd5);
    mesa15=(int)(floor(mesa5)); RDF5[mesa15]=RDF5[mesa15]+1; }
    for (ww35=1;ww35<=(int)(L/2);ww35++){
RDF5[ww35]=RDF5[ww35]/(N-c1)/(4.0*3.14159265*ww35*ww35)*pow((double)L,3.0)/(N-
c2);}
    for (ww35=1; ww35<=(int)(L/2);ww35++){
RDFSUM[ww35]=RDFSUM[ww35]+RDF5[ww35]/500.0;}
}
char name2[20]; sprintf(name2,"%dK RDF TYPE %d.txt",(int)temp,type);
//RDF RECORDER
int kx795; ofstream rdf (name2);
if (rdf.is_open())
    { for(kx795=0; kx795<(int)(L/2); kx795++){ rdf << RDFSUM[kx795];
        rdf << "\n"; } rdf.close(); }
    else cout << "Unable to open file";
////////////////////////////////////

////////////////////////////////////COORDINATION NUMBER CALCULATOR////////////////////////////////////
////////////////////////////////////THIS CONTINUES FROM RDF FUNCTION////////////////////////////////////
printf("***CN CALCULATION %d\n",type);
int Cord_Low, Cord_Peak, Cord_Up;
double Tracer;
for (ww35=0;ww35<300;ww35++) {
if (RDFSUM[ww35]!=0) {
Cord_Low=ww35;
break; } }
printf("Lower Limit of Coordination Integration = %d pm\n",Cord_Low);
Tracer=0; for (ww35=Cord_Low;ww35<400;ww35++) {
if (RDFSUM[ww35]>Tracer) { Tracer=RDFSUM[ww35]; Cord_Peak=ww35; } }
printf("Peak of Coordination Integration = %d pm\n",Cord_Peak);
Cord_Up=Cord_Peak; Tracer=RDFSUM[Cord_Peak];
for (ww35=Cord_Peak+10;ww35<(Cord_Peak+(Cord_Peak-Cord_Low)+100);ww35++) {
if (RDFSUM[ww35]<Tracer) {
Tracer=RDFSUM[ww35]; Cord_Up=ww35; } }
char ask;
printf("Upper Limit of Coordination Integration = %d pm\n",Cord_Up);
printf("Do you want to modify upper limit manually? (Y/N)");
scanf ("%s",&ask);
if ((ask=='y')||(ask=='Y')) {
printf ("\nPlease enter the upper limit in pm: ");
scanf ("%d",&Cord_Up);
printf ("\nNew upper limit is %d pm",Cord_Up); }
double CN=0;
for (ww35=Cord_Low; ww35<=Cord_Up; ww35++) {
CN=CN+RDFSUM[ww35]*(4.0*3.14159265*ww35*ww35)*(N-c2)/pow((double)Lavg,3.0);}
coordn << type; coordn << " "; coordn << CN; coordn << "\n"; CNkeeper[type]=CN;
////////////////////////////////////

```

```

////////////////////////////////////COORDINATE RECORDER////////////////////////////////////
int COORD_RECIRD (double arg[][4], char *name, int type){
    int kx78;
    ofstream myfile (name);
    if (myfile.is_open())
    {
        if (type==0)    myfile << (N-X2);
        if (type==1)    myfile << X2;
            myfile << "\n";
                myfile << "0";
                    myfile << "\n";
        for(kx78=0; kx78<N; kx78++){

            if (arg[kx78][3]==type){
                myfile << kx78;
                myfile << " ";
                myfile << arg[kx78][0]*L/100.0;
                myfile << " ";
                myfile << arg[kx78][1]*L/100.0;
                myfile << " ";
                myfile << arg[kx78][2]*L/100.0;
                myfile << "\n";
            }

        } myfile.close(); }
        else cout << "Unable to open file";
/*Koordinat kaydinin sonu*/
return 0;
}
////////////////////////////////////

```



```

//////////////////////////////////MAIN LOOP OF SIMULATION//////////////////////////////////
int main(int argc, char *argv[])
{

printf("***MONTE CARLO NPT ENSEMBLE SIMULATOR BY MURATAHAN AYKOL 2006\n");
VREAD();

int ztz;

time_t rawtime;

time (&rawtime);
char *tarih=ctime (&rawtime);
string tarih2;
tarih2=tarih2.insert(0,tarih);
tarih2.erase(13,1);
tarih2.insert(13,"-");
tarih2.erase(16,1);
tarih2.insert(16,"-");
tarih2.erase(24,1);
char tarih3[24];
strcpy(tarih3,tarih2.c_str());
mkdir (tarih3);
chdir (tarih3);

time_t seconds;
time(&seconds);
srand((unsigned int) seconds);

N=n*n*n+(n-1)*(n-1)*(n-1)-(3*n*n-3*n+1);
double AC[N][4];
ofstream Sinfo ("Info.txt");
Sinfo << "N="; Sinfo << N; Sinfo << "\n"; Sinfo << "%SECOND ELEMENT="; Sinfo <<
X2; Sinfo << "\n";
Sinfo << "Thermalization Temp="; Sinfo << Tt; Sinfo << "K\n"; Sinfo <<
"Thermalization Steps="; Sinfo<<Thermal_TRY; Sinfo << "\n";
Sinfo << "Final Temp="; Sinfo << T_FINAL; Sinfo << "K\n"; Sinfo <<
"Heating/Cooling Steps="; Sinfo<<C_H_TRY; Sinfo << "\n";
Sinfo << "Temp Drop="; Sinfo << T_DROP; Sinfo << "K\n";
Sinfo << "Rate="; Sinfo << T_DROP/C_H_TRY; Sinfo << " K/MCs";
Sinfo.close();

/*BCC ATOM POSITIONING*/
int atom_sc=0;
double nsc=(double) (n-1)/2.0;
double xsc, ysc, zsc;
for (xsc=-nsc; xsc<nsc; xsc++) {
for (ysc=-nsc; ysc<nsc; ysc++) {
for (zsc=-nsc; zsc<nsc; zsc++) {
AC[atom_sc][0]=xsc*0.5/nsc; //printf ("OK
xsc=%lf\n",AC[atom_sc][0]);
AC[atom_sc][1]=ysc*0.5/nsc;
AC[atom_sc][2]=zsc*0.5/nsc;
atom_sc++;
}
}
}

for (xsc=-(nsc-0.5);xsc<=(nsc-0.5); xsc++) {
for (ysc=-(nsc-0.5);ysc<=(nsc-0.5); ysc++) {
for (zsc=-(nsc-0.5);zsc<=(nsc-0.5); zsc++) {
AC[atom_sc][0]=xsc*0.5/nsc; //printf ("OK
xsc=%lf\n",AC[atom_sc][0]);
AC[atom_sc][1]=ysc*0.5/nsc;
AC[atom_sc][2]=zsc*0.5/nsc;
atom_sc++;
}
}
}
}

```

```

L=2.309401077*(n-1)*R;

printf("***BCC STRUCTURE WILL BE THERMALIZED AT %.2lfK\n***BOX LENGTH=%.2f,
N=%d\n",Tt,L,N);
for (atom_sc=0;atom_sc<N;atom_sc++) {
AC[atom_sc][3]=0;
}
X2keep=(double)X2/100.0;
X2=(int)N*X2/100;
printf ("***Second Element=%d\n",X2);
for (atom_sc=0;atom_sc<X2;atom_sc++) {
Repeatos:
n=random(N);
if (AC[n][3]==1) goto Repeatos;
AC[n][3]=1;
}

if (swt) {
printf ("Please copy the previous coordinates in to the current
folder.\nWhat is L(pm)?");
float Lpx;
scanf ("%f",&Lpx);
L=(double)Lpx;
int crl,cra;
double ii;
ifstream coordsread;
ripit:
coordsread.open("COORD TYPE 0 300K.xyz");
if (!coordsread.is_open()) {printf ("Unable to find
coordinates. Copy them to this folder!\n"); system("PAUSE"); goto ripit;}
for (crl=0;crl<(N-X2)*4+2;crl++)
{ coordsread >> ii;
if (crl<=1) continue;
if (((crl-2)%4)==0) {cra=(int)ii; AC[cra][3]=0; continue;}
AC[cra][ (crl-2)%4-1]=ii*100/L;
}
coordsread.close(); ripit2:
coordsread.open("COORD TYPE 1 300K.xyz"); if (!coordsread.is_open()) {printf
("Unable to find coordinates. Copy them to this folder!\n"); system("PAUSE");
goto ripit2;}
for (crl=0;crl<X2*4+2;crl++)
{ coordsread >> ii;

if (crl<=1) continue;
if (((crl-2)%4)==0) {cra=(int)ii; AC[cra][3]=1; continue;}
AC[cra][ (crl-2)%4-1]=ii*100/L;
}
coordsread.close();
printf("***STRUCTURE IS TERMINATED. PREVIOUS COORDINATES ARE LOADED
L=%.2f\n",L); } system("PAUSE");
//BASE ELEMENT = 0, SECOND ELEMENT = 1
Lbcc3=L*L*L;
SHIFTV=L*L*L*0.0022;
ofstream myfile1 ("Fe.xyz");
ofstream myfile2 ("B.xyz");
COORD_RECRD(AC,"initial coordinates Fe.xyz",0); COORD_RECRD(AC,"initial
coordinates B.xyz",1);
ofstream volume ("volume recorder.txt");
/*ATOM SHIFT*/ int AS1,AS2,V1,LOOP;
double dx,dy,dz,ASR[3],ASE1,ASE2,boltz,ASRAND,DVOL,DL,KL,U1,U2,DU,L3;
double V,H,P,H2; int ACC=0; int ACC2=0; int st;
P=1.0*7.3389*pow(10.0,-9.0);

```



```

int kx78,type; type=0;
if (myfile1.is_open())
{ if (type==0) myfile1 << (N-X2);
  if (type==1) myfile1 << X2;
  myfile1 << "\n"; myfile1 << "0"; myfile1 << "\n";
  for(kx78=0; kx78<N; kx78++){
    if (AC[kx78][3]==type){
      myfile1 << kx78; myfile1 << " ";
      myfile1 << AC[kx78][0]*L/100.0;
      myfile1 << " ";
      myfile1 << AC[kx78][1]*L/100.0;
      myfile1 << " ";
      myfile1 << AC[kx78][2]*L/100.0;
      myfile1 << "\n"; } } }
type=1;
if (myfile2.is_open())
{ if (type==0) myfile2 << (N-X2);
  if (type==1) myfile2 << X2;
  myfile2 << "\n"; myfile2 << "0"; myfile2 << "\n";
  for(kx78=0; kx78<N; kx78++){
    if (AC[kx78][3]==type){
      myfile2 << kx78; myfile2 << " ";
      myfile2 << AC[kx78][0]*L/100.0;
      myfile2 << " ";
      myfile2 << AC[kx78][1]*L/100.0;
      myfile2 << " ";
      myfile2 << AC[kx78][2]*L/100.0;
      myfile2 << "\n"; } } }
if ((LOOP>(TRY-EQM)) && ((LOOP+10)%10==0)) {
  char namee22[20]; sprintf(namee22, "%d.txt", st);
  ofstream coorddata(namee22);
  coorddataL << L; coorddataL << "\n";
  for (atom_sc=0; atom_sc<N; atom_sc++) { ;
    coorddata << AC[atom_sc][0]; coorddata << " ";
    coorddata << AC[atom_sc][1]; coorddata << " ";
    coorddata << AC[atom_sc][2]; coorddata << " ";
    coorddata << AC[atom_sc][3]; coorddata << "\n";)
    H2=H2+(U1+P*L3)/N*8.314472/1000.0/500.0;
    coorddata.close();
  st++; } }
coorddataL.close();
V_CH.close(); RDFC(T);

char Tname[24]; sprintf(Tname, "COORD TYPE 0 %dK.xyz", (int)T);
COORD_RECRC(AC, Tname, 0);
sprintf(Tname, "COORD TYPE 1 %dK.xyz", (int)T); COORD_RECRC(AC, Tname, 1);
/*VOLUME RECORDER*/
int VLim=500; double V_CH_KEEP=0.0;
double vv2, VOLARR[VLim]; double sdev=0.0; int kx787, vv1;
if (volume.is_open()) {
  volume << T; volume << " "; vv1=0; ifstream V_CH1;
  V_CH1.open(volname);
  for (kx787=0;kx787<TRY;kx787++)
  {V_CH1 >> vv2; if(kx787>=(TRY-VLim)) {VOLARR[vv1]=vv2; vv1++;} }
  V_CH1.close();
  for(kx787=0; kx787<VLim; kx787++){
  V_CH_KEEP=V_CH_KEEP+VOLARR[kx787]/(double)VLim;
  for(kx787=0; kx787<VLim; kx787++){
  sdev=sdev+(VOLARR[kx787]-V_CH_KEEP)*(VOLARR[kx787]-V_CH_KEEP)/(double)VLim;
  sdev=pow(sdev, 0.5);
  volume << V_CH_KEEP; volume << " "; volume<<sdev; volume << "
"; volume<< H2; volume << "\n"; } else cout << "Unable to open file";
T=T+T_DROP; }
myfile1.close(); myfile2.close(); volume.close();
system("PAUSE"); return 0; }
////////////////////MAIN LOOP ENDS////////////////////////////////////

```

```

//////////BOND LENGTH ANGLE HYPERSURFACE CALCULATOR//////////
#include <cstdlib>
#include <iostream>
#include <fstream>
#include <math.h>
double Lover2=50.4533; int NFe=9682; int NB=1982;
double distance (double x1, double y1, double z1, double x2, double y2, double
z2) ( double A,A1,A2,A3;
        if (fabs(x1-x2)>Lover2/2) A1=fabs(x1-x2)-Lover2; else A1=x1-x2;
        if (fabs(y1-y2)>Lover2/2) A2=fabs(y1-y2)-Lover2; else A2=y1-y2;
        if (fabs(z1-z2)>Lover2/2) A3=fabs(z1-z2)-Lover2; else A3=z1-z2;
        A= A1*A1+A2*A2+A3*A3;
        return sqrt(A);)
int main(int argc, char *argv[])
{ double distancer,mindist,maxsize;
  ifstream Data1,Data2; Data1.open("coordFe"); Data2.open("coordB");
  double Fe[NFe][3]; double B[NB][3]; int jj,kk; double
ii,iix,iyy,iiz;
  for (jj=0; jj<NFe; jj++){
    Data1 >> ii; Data1 >> iix ; Fe[jj][0]=iix; Data1 >> iyy ; Fe[jj][1]=iyy;
    Data1 >> iiz ; Fe[jj][2]=iiz; }
  for (jj=0; jj<NB; jj++){
    Data2 >> ii; Data2 >> iix ; B[jj][0]=iix; Data2 >> iyy ; B[jj][1]=iyy;
    Data2 >> iiz ; B[jj][2]=iiz;
  } Data1.close(); Data2.close();
double cosine,a,b,c; int cintt;
int Feremind[NB][15]; for (kk=0; kk<NB; kk++) { for (jj=0; jj<15; jj++)
Feremind[kk][jj]=-1; }
for (kk=0; kk<NB; kk++) { //FINDING NEIGHBORING Fe ATOMS
  cintt=0;
  for (jj=0;jj<NFe;jj++) { if (cintt==15) break;
    if
(distance(B[kk][0],B[kk][1],B[kk][2],Fe[jj][0],Fe[jj][1],Fe[jj][2])<2.69) {
      Feremind[kk][cintt]=jj; cintt++; } } }
int yy,zz,flexer1,flexer2; int DIST[370][200]; printf("AT\n");
for (kk=0; kk<370; kk++) { for (jj=0; jj<200; jj++) DIST[kk][jj]=0; }
for (kk=0; kk<NB; kk++) { printf("%d\n",kk);
for (jj=0; jj<15; jj++) { for (yy=0; yy<15; yy++) { for (zz=0; zz<15; zz++)
if ((Feremind[kk][jj]==-1)|| (Feremind[kk][zz]==-1)|| (Feremind[kk][yy]==-1))
continue;
a=distance(Fe[Feremind[kk][yy]][0],Fe[Feremind[kk][yy]][1],Fe[Feremind[kk][yy]][
2],Fe[Feremind[kk][jj]][0],Fe[Feremind[kk][jj]][1],Fe[Feremind[kk][jj]][2]);
b=distance(Fe[Feremind[kk][jj]][0],Fe[Feremind[kk][jj]][1],Fe[Feremind[kk][jj]][
2],Fe[Feremind[kk][zz]][0],Fe[Feremind[kk][zz]][1],Fe[Feremind[kk][zz]][2]);
c=distance(Fe[Feremind[kk][yy]][0],Fe[Feremind[kk][yy]][1],Fe[Feremind[kk][yy]][
2],Fe[Feremind[kk][zz]][0],Fe[Feremind[kk][zz]][1],Fe[Feremind[kk][zz]][2]);
cosine=(a*a+b*b-c*c)/2.0/a/b; cosine=cosine*100+100;
if (a<1.8) continue; if ((a>3.5)|| (b>3.5)) continue;
flexer1=(int)((a-1.8)*100); flexer2=(int)cosine;
DIST[flexer1][flexer2]++; //if (DIST[flexer1][flexer2]>1000) {printf("DIST = %d
a= %f b=%f c=%f\n",DIST[flexer1][flexer2],a,b,c); system("PAUSE"); }
} } } }
ofstream angler ("AngleSpace.txt"); int pseudo1,pseudo2; int avrg,avr,pdist;
for (kk=0;kk<370;kk++) {pseudo1=kk; avrg=0;
for (jj=0;jj<200;jj++){avrg=avrg+DIST[kk][jj];} if (avrg==0)avr=1;else avr=avrg;
for (jj=0;jj<200;jj++){pseudo2=jj; pdist=DIST[kk][jj];
angler << (double)pseudo1/100.0+1.8 << " " << (double)(pseudo2-100)/100.0
<< " " << ((double)pdist)/(double)avr << endl; } }
angler.close(); return EXIT_SUCCESS;}

```

```

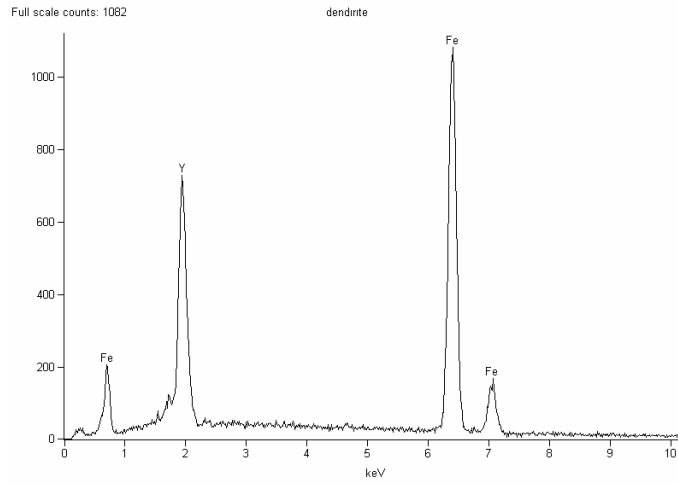
//////////////////////////////////CLUSTER SIZE DISTRIBUTION CALCULATOR//////////////////////////////////
int NFe=9332; int NB=2332; double Lover2=50.4862;
int main(int argc, char *argv[])
{
    double distancer,mindist,maxsize;
    ifstream Data1,Data2;    Data1.open("coordFe");    Data2.open("coordB");
    double Fe[NFe][3]; double B[NB][3]; int jj,kk; int Cluster[NFe][25];
    double ClusterSizeD[NFe]; int ClusterSizeN[NFe]; int CkeeperCluster[NFe];
    double Freq[40];    int Freq2[40];
    for (jj=1; jj < 40; jj++){Freq [jj]=Freq [jj-1]+0.1;    Freq2 [jj]=0;}
    for (jj=0; jj < NFe; jj++){for (kk=0; kk<25; kk++) Cluster[jj][kk]=10000;}
    double ii,iix,iyy,iiz,runner,runnerkeeper; int Nkeeper; int Nmax=0;
    for (jj=0; jj<NFe; jj++){
        Data1 >> ii;    Data1 >> iix ; Fe[jj][0]=iix;    Data1 >> iyy ;
        Fe[jj][1]=iyy;    Data1 >> iiz ; Fe[jj][2]=iiz;    }
    for (jj=0; jj<NB; jj++){
        Data2 >> ii;    Data2 >> iix ; B[jj][0]=iix;    Data2 >> iyy ;
        B[jj][1]=iyy;    Data2 >> iiz ; B[jj][2]=iiz;    }
    Data1.close();    Data2.close();
    mindist=0; int counter=0; maxsize=0; int pp, runkeepLAST,hh,largest;
    for (jj=0; jj<NFe; jj++) {distancer=50000000.0; for (kk=0; kk<NB;kk++) {
    if(distance(Fe[jj][0],Fe[jj][1],Fe[jj][2],B[kk][0],B[kk][1],B[kk][2])<distancer)
    distancer=distance(Fe[jj][0],Fe[jj][1],Fe[jj][2],B[kk][0],B[kk][1],B[kk][2]);}
    if (distancer>4.155) {largest=jj; printf("%f\n",distancer);}
    Nkeeper=0; int counteratom=0;    for (kk=0; kk<NFe; kk++) {if
    distance(Fe[jj][0],Fe[jj][1],Fe[jj][2],Fe[kk][0],Fe[kk][1],Fe[kk][2])<distancer)
    (Cluster[jj][counteratom]=kk; Nkeeper++; counteratom++;)
    ClusterSizeD[jj]=distancer; ClusterSizeN[jj]=counteratom;}
    for (jj=0; jj<NFe; jj++) {    int Ckeeper=jj;
    for (kk=0; kk<NFe; kk++) {    for (hh=0; hh<25; hh++) {
    if (Cluster[kk][hh]==jj) if (ClusterSizeD[kk]>ClusterSizeD[Ckeeper])Ckeeper=kk;
    }    }    CkeeperCluster[jj]=Ckeeper;    }
    for (jj=0; jj<NFe; jj++){ if (CkeeperCluster[jj]==jj) {runnerkeeper=50000000;
    distancer=ClusterSizeD[jj];
    for (pp=0; pp<40; pp++) {
    if ((Freq[pp]-distancer)*(Freq[pp]-distancer)<runnerkeeper)
    {runnerkeeper=(Freq[pp]-distancer)*(Freq[pp]-distancer); runkeepLAST=pp;}
    }    Freq2[runkeepLAST]++;    }    }

    ofstream CoordLarge ("CoordLarge.txt");
    for (pp=0; pp<25; pp++) {
    if (Cluster[largest][pp]==10000) continue;
    if (Fe[Cluster[largest][pp]][0]<0)Fe[Cluster[largest][pp]][0]
    =Fe[Cluster[largest][pp]][0] +Lover2;
    if (Fe[Cluster[largest][pp]][1]<0)Fe[Cluster[largest][pp]][1]
    =Fe[Cluster[largest][pp]][1] +Lover2;
    if (Fe[Cluster[largest][pp]][2]<0)Fe[Cluster[largest][pp]][2]
    =Fe[Cluster[largest][pp]][2] +Lover2;
    CoordLarge << pp << "    " << Fe[Cluster[largest][pp]][0] << "    "
    << Fe[Cluster[largest][pp]][1] << "    " << Fe[Cluster[largest][pp]][2] <<
    endl;    }    printf("%f\n %f\n %d", mindist/counter, maxsize,Nmax);
    return EXIT_SUCCESS;}
//////////////////////////////////

```

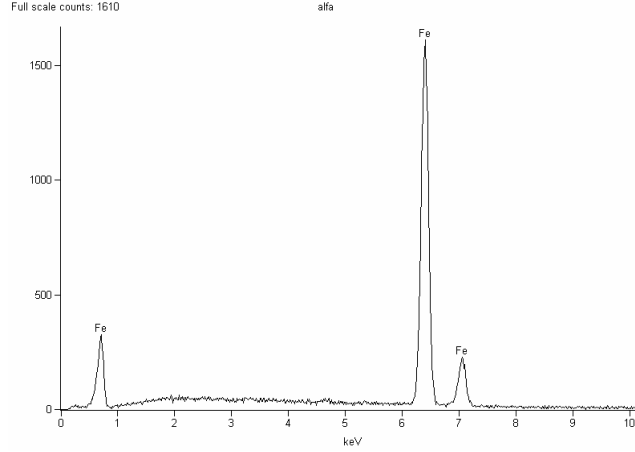
EK C

EDS ANALİZLERİ



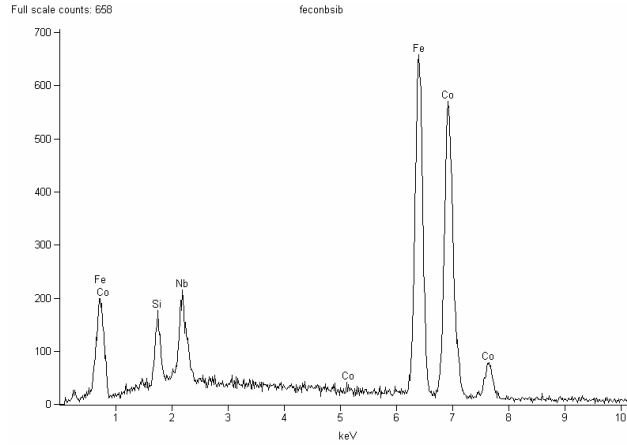
Element	Ağırlık. %	Molar. %
Fe	63.88	73.79
Y	36.12	26.21

Şekil C. 1 Savurmalı döküm ile üretilen Fe-Y-B alaşımında dendritlerin EDS analizi.



Element	Ağırlık. %	Molar. %
Fe	100.00	100.00

Şekil C. 2 Savurmalı döküm ile üretilen Fe-Y-B alaşımında dendritler arası fazın EDS analizi.



Element	Ağırlık. %	Molar. %
Si	3.23	6.63
Fe	42.95	44.33
Co	43.72	42.77
Nb	10.10	6.27

Şekil C. 3 Savurmalı döküm ile üretilen Fe-Co-Nb-B-Si amorf alaşımın EDS analizi.

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 105M354
Proje Başlığı: Güç Kaynakları Ve Otomotiv Elektroniği Uygulamaları İçin Bor Tabanlı Kalın Kesitli Metalik Cam / Nanokristal Manyetik Malzemelerin Geliştirilmesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. M. Vedat Akdeniz, Prof. Dr. Amdulla O. Mekhrabov, Muratahan Aykol
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.03.2006 – 01.06.2008
Öz (en çok 70 kelime) Fe-B tabanlı hacimli metalik cam (HMC) / nanokristal (HNK) alaşımların incelenmesinde ilk nano-ölçekli faz ayrışması çalışılmış ve cam oluşturma yeteneğini / nanokristalizasyonu değiştiren elementlerin etkileri geliştirilen iki-boyutlu İzdüşüm Modeliyle tartışılmıştır. Fe-Co-Nb-B-Si sisteminde 3 mm kalınlığında 1.02 T doyum manyetizasyonu (B_s) ve 0.239 Oe koersifliğe (H_c) sahip HMC elde edilmiştir. Üretilen $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{100-X}Cu_X$ ($X = 0.5, 0.75, 1.0$) HMC'lerin 873 K'de 300 sn. tavlama ile amorf matrikste α-FeCo nanokristalleri bulduran HNK elde edilmiş, optimum kompozisyon 1.58 T B_s ve 0.148 Oe H_c sahibi $(Fe_{36}Co_{36}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4)_{99.25}Cu_{0.75}$ olarak belirlenmiştir.
Anahtar Kelimeler: Metalik Camlar, Faz Ayrışması, Monte Carlo Benzetimi, Cam Oluşturma Yönelimi, Nanokristalizasyon, Yumuşak Manyetik Malzemeler
Projeden Yapılan Yayınlar: Muratahan Aykol, Amdulla O. Mekhrabov, M. Vedat Akdeniz, Nanoscale Phase Separation in Amorphous Fe-B Alloys: Atomic and Cluster Ordering, accepted, <i>Acta Materialia</i>, in press, 2008. Muratahan Aykol, M. Vedat Akdeniz, Amdulla O. Mekhrabov, Ferrobor Tabanlı İri Hacimli Yumuşak Manyetik Metalik Camların Konvansiyonel Yöntemlerle Üretimi ve Karakterizasyonu, 2. <i>Ulusal Bor Çalıştayı</i>, Ankara, 2008 Muratahan Aykol, Amdulla O. Mekhrabov, Amorf $Fe_{80}B_{20}$ ve $Fe_{83}B_{17}$ Ferroborlarının Monte Carlo Simülasyonu: Kristal Eşlenik Fazlarıyla İlişkileri, 2. <i>Ulusal Bor Çalıştayı</i>, Ankara, 2008 Muratahan Aykol, M. Vedat Akdeniz, Amdulla O. Mekhrabov, New Fe-Co-B-Si-Nb-Cu Bulk Nanocrystalline Soft Magnets with Saturation Inductions of 1.4-1.6 T, submitted to <i>Scripta Materialia</i>, 2008.