

**KOBALT BAZLI ($\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$) İRİ
HACİMLİ METALİK CAMIN CAMLAŞMA
KABİLİYETİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Hakan ŞAHİN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Aytekin HİTİT

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

Temmuz 2011

Bu tez çalışması **10.MUH.10**.numaralı proje ile **AKÜ-BAPK** tarafından desteklenmiştir

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOBALT BAZLI ($\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$) İRİ HACİMLİ METALİK CAMIN
CAMLAŞMA KABİLİYETİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Hakan ŞAHİN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Aytekin HİTİT

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2011

TEZ ONAY SAYFASI

Hakan ŞAHİN tarafından hazırlanan “**Kobalt Bazlı ($\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$) İri Hacimli Metalik Camın Camlaşma Kabiliyetinin Geliştirilmesi**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca/...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği **Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd.Doç.Dr.Aytekin HİTİT

Başkan :

Üye :

Üye :

Üye :

Üye :

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

08.07.2011

İmza

Hakan ŞAHİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KOBALT BAZLI ($\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$) İRİ HACİMLİ METALİK CAMIN CAMLAŞMA KABİLİYETİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Hakan ŞAHİN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Aytek HİTİT

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ metalik cam alaşımı oldukça yüksek basma dayanımına (5.2GPa) sahiptir. Ancak bu alaşımın kritik döküm kalınlığı sadece 2 mm dir. Ayrıca kullanılan hammadde ve üretim aşamaları düşünüldüğünde üretim maliyeti yüksek bir malzemedir. Bundan dolayı alaşımın endüstriyel alanda kullanılabilmesi için alaşımın kritik döküm kalınlığının mutlaka artırılması ve üretim maliyetlerinin düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için bu çalışmada alaşımın maliyetini düşürmek için kobalt miktarı azaltılarak demir miktarı artırılmış ve alaşımın camlaşma kabiliyetinin artırılması içinde niobiyum katkısı yapılmıştır.

2011, xi + 64 sayfa

Anahtar Kelimeler: Metalik cam, kobalt esaslı metalik cam, camlaşma kabiliyeti, malzeme karakterizasyonu

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

IMPROVEMENT OF GLASS FORMING ABILITY OF COBALT BASED CO₄₃FE₂₀TA_{5.5}B_{31.5} BULK METALLIC GLASS

Hakan ŞAHİN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material and Science Engineering

Supervisor: Yrd.Doç.Dr.Aytekin HİTİT

Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} is one of the bulk metallic glass alloys which has the highest fracture strength (5185 MPa) that has been reported so far. However, this alloy has limited critical casting thickness, which is only 2 mm. Also, raw materials of the alloy are very expensive and production cost is very high. For these reasons, critical casting thickness of this alloy must be increased and production cost must be decreased in order to use it in industrial applications. Therefore, in this study, iron content is increased in order to reduce production cost and niobium is added to increase the critical casting thickness of the alloy.

2011, xi + 64 pages

Keywords: Metallic glasses, cobalt based metallic glasses, glass forming ability, material characterization.

TEŞEKKÜRLER

Bu tez çalışmasının her aşamasında, her konuda benden yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Aytekin HİTİT'e, ve hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Z.Özgür YAZICI, Arş. Grv. Özlem ÖSKAN'a, arkadaşlarım Serkan ERTAN, Serhat TIKIZ ve Pelin ÖZTÜRK'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu sabır ve desteklerinden dolayı sevgili eşim Çiğdem ŞAHİN'e ve aileme teşekkür ederim.

Hakan ŞAHİN
AFYONKARAHİSAR, 2011

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
RESİMLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	2
2.1 Metalik Camların Tarihçesi	2
2.2 Metalik Cam Tanımı	3
2.3 Metalik Camlarda Atomik Yapı	5
2.4 Metalik Cam Oluşumu	6
2.5 Camlaşma Kabiliyeti	7
2.6 Metalik Sıvılarda Cam Oluşumunun Esasları	10
2.6.1 Termodinamik açıdan	11
2.6.2 Kinetik açıdan	11
2.6.3 Yapısal Açıdan	12
2.7 Cam Oluşturma Parametreleri	14
2.7.1 İyi Bilinen Cam oluşturma Kabiliyeti Parametreleri	15
2.7.2 γ Parametresi ve Güvenilirliği	15
2.8 Camlaşabilen Sistemler	18
2.9 Metalik Camların Üretimi	22
2.9.1 İnce Şerit Metalik Cam	22
2.9.1.1 Elektrolitik Yöntem Veya Buhar Çökeltme Yöntemi	22
2.9.1.2 İrradiasyon Yöntemi	22
2.9.1.3 Sıvı Fazdan Süratle Soğutma Yöntemi	22
2.9.1.4. Soğuk Dönen Disk Yöntemi	24
2.9.1.5 Belli Mesafeli Delikten Püskürtme Yöntemi	24
2.9.1.6. Yüzeye Yakın Delikten Püskürtme Yöntemi	25
2.9.1.7 Soğuk Yüzeye Taşıma Yöntemi	25

2.9.1.8 Serbest Düşme Yöntemi.....	25
2.9.1.9 Havuz Yöntemi.....	25
2.9.2 İri Hacimli Metalik Cam.....	25
2.10 Metalik Camların Özellikleri	28
2.10.1 Metalik Camların Kararlılığı	28
2.10.2 Metalik Camların Mekanik Özellikleri.....	28
2.10.3 Metalik Camların Kırılma Tokluğu.....	30
2.10.4 Metalik Camların Sertliği	30
2.10.5 Metalik Camların Plastisitesi.....	32
2.10.6 Kimyasal veya Korozyon Özellikler	33
2.10.7 Elektrik ve Manyetik Özellikleri	34
2.11 Metalik Camların Başlıca Kullanım Alanları	35
3. MATERYEL VE METOT	38
3.1 Amaç	38
3.2 Tozların Uygun Bileşimde Hazırlanması	38
3.3 Tozların Şekillendirilmesi ve Master Alaşımların Hazırlanması.....	39
3.4 Vakum Ark Ergitme ve Döküm İşlemleri.....	41
3.5 Metalografik ve Karakterizasyon İşlemleri	43
3.5.1 Numune Yüzeyi Hazırlama İşlemleri	43
3.5.2 Mikroyapı Analizleri	44
3.5.3 X ışınları Kırınımı Analizi.....	46
3.5.4 Termal Analiz (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre).....	46
4. BULGULAR	47
4.1 X ışınları Kırınım Analizi Sonuçları.....	47
4.2 Mikroyapı Analizi Sonuçları	51
4.3 Termal Analiz Sonuçları	53
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	58
6. KAYNAKLAR.....	61
6.1 İnternet Kaynakları	63
ÖZGEÇMİŞ.....	64

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

1.Simgeler

R_c	Kritik soğutma hızı
T_{gr}	İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı
T_m	Ergime noktası
T_x	Kristalizasyon sıcaklığı
T_g	Cam geçiş sıcaklığı
T_L	Likidüs sıcaklığı
σ_f	Kırılma mukavemeti
H_v	Mikrosertlik
ΔG^*	Kararlı çekirdek oluşumu için aşılması gereken aktivasyon enerjisi
I	Çekirdeklenme hızı
k	Boltzman sabiti
ΔG_{l-s}	Sıvı-kristal katı arasındaki Gibbst serbest enerjisi farkı
ΔH_f	Ergime entalpisi
ΔS_f	Ergime entropisi
C_p	Isı kapasitesi
η	Viskozite
η_0	Sonsuz sıcaklıktaki viskozite
T_0	Katı ve sıvının dengede olduğu sıcaklık
γ	Normalize edilmiş T_x sıcaklığı
t_{max}, D_{max}	Kritik döküm kalınlığı
GP_a	Akma mukavemeti
Z	Atom numarası
at. %	Molce (atomik) yüzde
r_a	Atomik yarıçap
ΔT_x	T_g ve T_x sıcaklıkları arasındaki sıcaklık entarveli

2.Kısaltmalar

DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
GFA	Camlaşma Kabiliyetleri (Glass-Forming Abilities)

VFT	Vogel-Fulcher-Tamman
XRD	X- ışınları kırınımı
İHMC	İri hacimli metalik cam
OM	Optik mikroskop
TTT	Zaman sıcaklık dönüşüm
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1	Sıcaklık – Hacim değişimi diyagramı.....	4
Şekil 2.2	(a) Soğutulmuş eriyiğin viskozitesinin sıcaklığa bağlılığı (b) Soğutulmuş eriyiğin ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi. Ayrıca aynı bileşimdeki kristalin ısı kapasitesi de verilmiştir.....	5
Şekil 2.3	Konvansiyonel metallerin kristalin yapısı (a) ve metalik camların amorf yapısı(b).....	6
Şekil 2.4	Zaman - Sıcaklık - Dönüşüm Diyagramı.....	6
Şekil 2.5	Pd–Cu–Ni–P iri hacimli metalik camın DSC(Diferansiyal Taramalı Termal) analizi.....	8
Şekil 2.6	(a) indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı (T_g / T_m), kritik soğutma hızı (R_c) ve cam kalınlıkları arasındaki ilişkiler. (b) kritik soğutma hızı (R_c), çok hızlı soğutulmuş sıvı bölge ($T_x - T_g$) ve cam kalınlıkları arasındaki ilişki.....	9
Şekil 2.7	Çeşitli cam-oluşturan sıvıların viskozitelerinin karşılaştırılması.....	12
Şekil 2.8	Üç çeşit iri hacimli metalik camın farklı atomik konfigürasyonları....	14
Şekil 2.9	Fe-Ln-B ve Fe-TM-B (TM: Zr, Hf, Nb, Ta) camsı alaşımlarında atomik konfigürasyonların şematik gösterim.....	14
Şekil 2.10	Zaman-sıcaklık-dönüşüm (TTT) diyagramı.....	16
Şekil 2.11	Temsili metalik camlar için γ parametresi ve kritik soğutma hızı R_c arasındaki ilişki.....	17
Şekil 2.12	Temsili metalik camlar için γ parametresi ve kritik dokum kalınlığı D_{max} arasındaki ilişki.....	18
Şekil 2.13	Fe-B Metalik Camların “B” miktarına bağlı olarak Vickers sertliği i değişim.....	30
Şekil 2.14	Kırılma Dayanımı-Elastisite Modülü.....	31
Şekil 2.15	Spesifik (Kırılma Dayanımı-Elastisite Modülü).....	32
Şekil 2.16	Çeşitli malzemeler için tipik gerilmeler ve elastik limit değerleri.....	33
Şekil 2.17	Co-Fe-Ta-B alaşımının histerisiz eğrisi.....	35
Şekil.3.1	Ergitme işleminin yapıldığı kapalı ergitme odası kesit görünümü....	42

Şekil 4.1	Alaşım2 ($\text{Co}_{31}\text{Ni}_2\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) alaşımının 4mm silindirik döküm numunesinin XRD analizi.....	47
Şekil 4.2	Alaşım3 ($\text{Co}_{21}\text{Ni}_2\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) alaşımının 3mm ve 2mm kalınlığındaki silindirik döküm numunesinin XRD analizi.....	48
Şekil 4.3	Alaşım5 ($\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) alaşımının 4mm kalınlığındaki silindirik döküm numunesinin XRD analizi.....	49
Şekil 4.4	Alaşım6 ($\text{Co}_{31}\text{Ni}_2\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) 'nın 3mm kalınlığındaki XRD analizi..	49
Şekil 4.5	Dökümü yapılan bazı alaşımların XRD desenlerinin ortak gösterimi	50
Şekil 4.6	Alaşım2'nin 4 mm döküm çapına sahip numunesinin SEM görüntüleri a)Numune merkezi, b) Numune kenarı.....	51
Şekil 4.7	Alaşım3'ün 3mm döküm çapına sahip numunesinin SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları. a)-b) Numune merkezi, c) Açık renk kristalden alınan EDS analizi sonucu, d) Koyu renk kristallerden alınan EDS analizi sonucu.....	52
Şekil 4.8	Alaşım2'in DSC analizi sonucu.....	53
Şekil 4.9	Alaşım3'nin DSC analizi sonucu.....	54
Şekil 4.10	Alaşım5'nin DSC analizi sonucu.....	54
Şekil 4.11	Alaşım6'nın DSC (taramalı kalorimetri) analizi sonucu.....	55
Şekil 4.12	T_L - T_g farkının artmasının camlaşma kabiliyetine olan etkisi.....	56

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 2.1	Metal Alaşım (İri Hacimli Metalik Cam).....	27
Resim 3.1	Hidrolik pres, çelik kalıp ve tablet haline getirilen toz numune.....	40
Resim.3.2	Ön ergitme işlemi tamamlanmış master alaşım numunesi.....	40
Resim 3.3	Vakum ark ergitme ve döküm fırını.....	41
Resim 3.4	Ergitme ve döküm işleminin gerçekleştirildiği alt kalıp.....	42
Resim.3.5	Döküm işlemi sonrasında elde edilen numune ve bakır kalıp.....	43
Resim 3.6	Zımparalama ve parlatma cihazı.....	44
Resim 3.7	Optik mikroskop.....	44
Resim 3.8	Taramalı Elektron Mikroskobu.....	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Bazı iri hacimli metalik camların önemli parametreleri ve değerler.....	29
Çizelge 2.2	Demir esaslı metalik camlarla, bazı çeliklerin akma mukavemetleri.....	29
Çizelge 2.3	Metalik camların mekanik özellikleri.....	31
Çizelge 2.4	%6 FeCb çözeltisinde 60°C'de bekletilen değişik alaşımların ağırlık kaybı değerleri.....	34
Çizelge 2.5	Metalik cam alaşımların potansiyel kullanım alanları ve özellikleri	36
Çizelge 3.1	Alaşım kompozisyonlarında kullanılan elementlerin özellikleri.....	39
Çizelge 3.2	Üretilen metalik cam numunelerinin atomik karışım yüzdeleri.....	39
Çizelge 4.1	Dökümleri yapılan alaşımların camlaşma kalınlıkları.....	50
Çizelge 4.2	Dökümleri yapılan alaşımların camlaşma kabiliyetini gösteren parametreler ve değerleri.....	55
Çizelge 5.1.	Dökümleri yapılan alaşımların camlaşma kalınlıkları.....	58

1.GİRİŞ

Metalik cam, kristalin fazların çekirdeklenme ve büyümesinin engellenmesi amacıyla sıvı metalin yeterince hızlı soğutulması sonucunda elde edilir. Hızlı soğutma sonucunda uzun ölçekte atomik düzenden yoksun amorf yapı oluşur. Metalik camdaki amorf yapının sorumlu olduğu üstün mekanik, manyetik ve korozyon davranışları, araştırmacıların bu malzemeyi yoğun olarak çalışmalarına sebep olmuştur. Yüksek soğutma hızları ve boyutsal kısıtlamalar nedeniyle 1990'lara kadar metalik camlar sadece şerit ve levha şeklinde üretilmişlerdir. Çok bileşenli alaşımların keşfedilmesi, bu alanda bir dönüm noktası olmuş ve metalik camların iri hacimde, geleneksel ergitme ve döküm yöntemleri ile elde edilmelerini mümkün kılmıştır. İri hacimli camsı alaşımların kristalin alaşımlar ile karşılaştırılması sonucunda camsı alaşımların mukavemet değerlerinin geleneksel kristalin alaşımlardan birkaç kat fazla olduğu tespit edilmiştir. 2004 yılında Inoue ve arkadaşlarının sentezlediği $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ o güne kadar üretilen alaşımlar içinde 5185 MPa kırılma mukavemeti ile en yüksek mukavemete sahip alaşımdır (Inoue A and Takeuchi A 2004). $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ iri hacimli metalik camı, bakır kalıba döküm yöntemi ile 2 mm döküm çapında tamamen camsı olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ alaşımı baz alaşım olarak alınmıştır. Belirlenen alaşımlar vakum ark ocağında ergitme ve emme-döküm yöntemi ile üretilmiştir. Bu çalışmanın iki temel amacı vardır $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ alaşımını temel alarak, mekanik dayanımda fazla bir kayba sebep olmadan alaşımın kritik döküm kalınlığını arttırmak ve alaşımın üretim maliyetini düşürmektir. Üretilen alaşım numuneleri x-ışını kırınım analizine tabi tutularak numunenin camsı olup olmadığı, camsı değilse içerdiği kristalin fazlar tespit edilmiştir. Üretilen amorf numunelerin ısısal özelliklerinin de belirlenmesi gerekmektedir. Yani, cam geçiş sıcaklığı gibi camlara has bir özelliğin de varlığının tespiti gerekmektedir. Bu amaçla, üretilen metalik cam numunelerinin karakteristik termal özellikleri Netzsch STA 409 P_c/P_g model DSC cihazı ile tespit edilmiştir. Bu çalışmanın ikinci bölümü metalik camın tarihçesi, üretim yöntemleri, uygulama alanları ve cam oluşumu hakkında genel bilgilerden oluşmaktadır. Üçüncü bölümde deneysel çalışmalar ve amaç, dördüncü bölümde deneysel çalışmaların sonuçları ve tartışmalar yer almaktadır.

2.LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Metalik Camların Tarihçesi

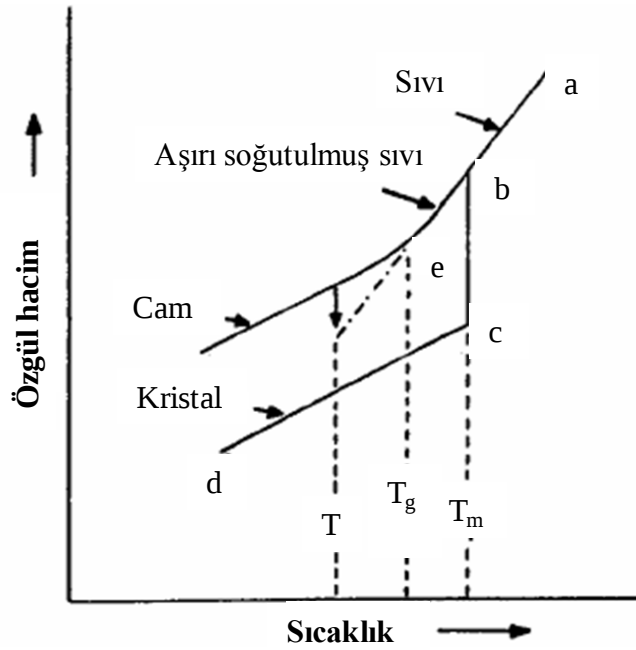
İlk metalik camlar 1960 yılında Duwez ve arkadaşlarının sıvı $Au_{80}Si_{20}$ 'yi hızlı soğutmalarıyla keşfedilmiştir. Birkaç yıl sonra Chen ve Turnbull Pd-Si-N'nin (N=Ag-Cu yada Au) şekilsiz kürelerini yapmayı başardı. $Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$ alaşımı 0,5 mm çapında camsı yapılabildiği ve cam geçiş devresinin varlığı kanıtlanabildi. Bazı üçlü Pd-Cu-Si ve Pd-Ag-Si alaşımlarında ilk kristalleşme sıcaklığı ile cam geçiş devresi arasındaki fark (ΔT) 40^0K 'e çıktı, bu da metalik camlarda ilk detaylı çalışmanın yapılmasını sağladı. Ayrıca, Chen 1974'te Pd-T-P alaşımları (T=Ni,Co,Fe) üzerine sistematik araştırmalar yaptı ve bu alaşımlarının kalınlığında kritik döküm kalınlığı elde etti (Bilik 2006). 1982'de $Au_{55}Pb_{22,5}Sb_{22,5}$ alaşımında daha yüksek bir kritik döküm kalınlığı elde edildi (Bilik 2006). 1980'lerin başında, Turnbull grubu Pd-Ni-P alaşımlarını yeniden ele aldı, numuneleri yüzey aşındırmalarına maruz bıraktıktan sonra ısıtma ve soğutma döngüleriyle heterojen çekirdeklenmeyi azalttı; Böylece 5 mm çapında $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ alaşımının cam külçelerini yapmayı başardılar (Bilik 2006). 1984'te aynı grup Pd-Ni-P eriğini bor oksit akıntısında işleme tabi tutarak kritik döküm kalınlığını 1cm'ye çıkardı Pd-Ni-P'nin geliştirilen ilk iri hacimli metalik cam olarak değerlendirilebilir. Fakat bu aşamada insanlar iri hacimli metalik cam kompozisyonlarının olası kullanım alanlarını fark etmedi. 1980'lerin sonunda Japonya'da Inoue grubu Al ve Fe'li metallerle nadir toprak elementlerini keşfetti (Bilik 2006). Bu sistemlerde hızlı katılaşma üzerine çalışırken La-Al-Ni ve La-Al-Cu alaşımlarında çok iyi cam şekillendirme becerisini buldular. $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ (sonrasında 9 mm'ye kadar $La_{55}Al_{25}Ni_{10}Cu_{10}$) nin Cu kalıba dökülmesi ile tamamen camdan 5 mm ye kadar olan silindir örnekler veya benzer kalınlıkta levhalar yapıldı. 1991'de aynı grup tarafından $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 'da elde edilen en yüksek cam şekillendirme becerisiyle camsı Mg-Cu-Y ve Mg-Ni-Y geliştirildi. Aynı zamanda, Inoue grubu yüksek cam şekillendirme becerisinde ve yüksek termal kararlılıkta Zr bazlı Zr-Al-Ni-Cu alaşımları geliştirdi. Bu alaşımlarda kritik döküm kalınlığı 15 mm ve soğutma (ΔT) 127^0K 'e çıkıyordu ($Zr_{65}Al_7Ni_{10}Cu_{17,5}$ alaşımı için). Bu alaşımların geliştirilmesi gösterdi ki iri hacimli metalik cam kompozisyonları sadece laboratuvarların ilgi alanı değil aynı

zamanda mühendislik uygulamaları için ilginç olabilirdi. Inoue'nin çalışmasının önemi Johnsan ve Caltech'ten diğerleri tarafından çabuk algılandı. Johnsan grubu 1990'ların başlarında iri hacimli metalik kompozisyonlar üzerine araştırmaya başladılar. 1993'te Peker ve Johnson beşli $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ beşli alaşımlarını geliştirdiler. Bu alaşım genel olarak Vitroloy 1 (Vit1) olarak anılıyordu ve birkaç santimetrelik kritik döküm kalınlığı vardı. Bu çalışma Inoue grubunun çalışmalarıyla birlikte iri hacimli metalik camın yapısal uygulamalarda kullanılmasının başlangıcı sayılabilir. Sonraki 10 yılda Vit1 alaşımlarının özellikleri araştırıldı. 1997'de Inoue grubu $Pb_{40}Ni_{40}P_{20}$ alaşımını tekrar ele aldı ve % 30 Ni'i Cu ile değiştirdi. Sonuç olarak kritik kalınlığı 72mm olan bir alaşım geliştirildi. Pd-Cu-Ni-P ailesi bugüne kadar bilinen en yüksek cam oluşturma becerisi olan metalik sistemdir. Duwez ve diğerlerinin geliştirdiği ilk metalik camdan başlayarak, kritik döküm kalınlığı son 40 yılda 1000 kattan fazla artmıştır. Verilene göre 12 yılda 10 kat artmıştır ve gelecek 10-20 yılda oksit camlar gibi kristalizasyonu zor iri hacimli cam kompozisyonları bulunabilecektir. Şuan için iri hacimli metalik camlar hakkında araştırmalar önemli ölçüde ilerlemektedir. Pek çok araştırmacı yeni alaşım kompozisyonları ve bu alaşımların mekanik, yapısal, termofiziksel ve manyetik özelliklerini araştırıyor. Mineraller metaller ve malzeme araştırma topluluğunun(The Minerals Metals & Materials Society-TMS) 2 yılda bir düzenlemekte olduğu uluslar arası konferanslarda araştırmalarda elde edilen bulgular rapor edilmektedir. Amerika'da araştırma ajansı DARPA(The Defence Advanced Research Procets Agency) iri hacimli metalik cam kompozisyonlarının mühendislikteki kullanımı için önemli ön çalışmalar yaptı. Japonya ve Avrupa 'da metalik camlar da benzer projeler yürütülmektedir. Mevcut gelişmeler yakın gelecekte iri hacimli metalik camların çok daha geniş bir uygulama alanı bulacağını göstermektedir (Bilik 2006).

2.2. Metalik Cam Tanımı

Sıvı haldeki düzensiz yapısını aynen koruyarak katılaştıran cisimlere cam (aşırı soğumuş sıvı) denir (Güven 2000). Cam katı durumda sıvı fazdaki yapısını koruyan amorf bir malzemedir (Johnson 1990). Metalik malzemeler amorf yapıda olduklarında 'Metalik Cam' adını alır (Güven 2000). Katılaştıran sıvının camsı veya kristalli yapıya dönüşmesi olayı hacmin sıcaklıkla değişimini gösteren eğrilerin şekline bakarak açıklamak

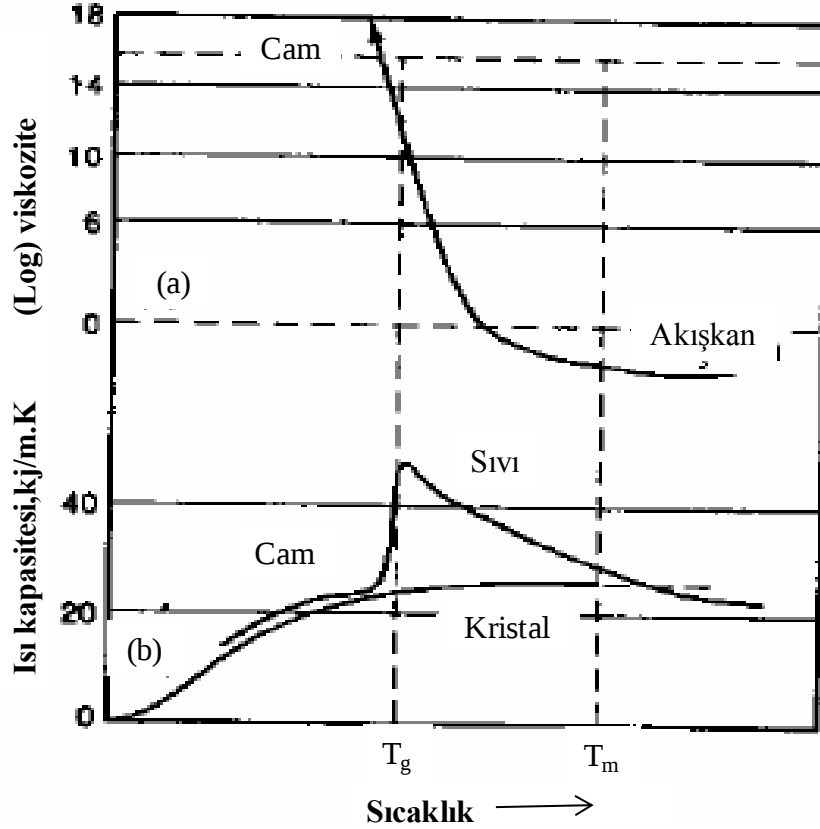
mümkündür. Turnbull ve arkadaşları geleneksel cam oluşturan eriyiklerde gözlenen cam geçiş sıcaklığının hızlı soğutulan metalik camlarda da gözlemlendiğini rapor etmişlerdir (Wang 2004). Şekil 2.1’de gösterilen tipik hacim-sıcaklık eğrisi, aşırı soğutulmuş sıvıdan cama dönüşümün açıklanması açısından yararlıdır. Bir kristalin sıvı halden katı hale geçişi süresinde hacminin sıcaklıkla değişimi Şekil 2.1’ de sürekli çizgi ile gösterilmiştir. Sıvı soğurken hem hacimsel büzülme (atomlar arası uzaklık azalması) ve hem de serbest hareket halindeki atomların birbirlerine uyup daha sık dizilmeleri sonucu hacimde azalma olur. T_m ’e gelince atomlar birbirlerine göre düzenli bir biçimde dizilerek kristal yapı oluşturur, koordinasyon sayısı arttığından hacimde önemli ani düşme görülür ve bu süreç boyunca sıcaklık sabit kalır. Katılaşma sona erdikten sonra atomlar denge konumlarında kalırlar, sıcaklık azaldıkça yalnız ısı büzülme nedeniyle hacim azalır.



Şekil 2.1 Sıcaklık-Hacim değişimi diyagramı (Rawson 1980).

Sıvı halde hem ısı büzülme ve hem kısmen serbest hareketli atomların daha sık dizilme eğilimi nedeniyle sıcaklık düştükçe hacim azalır. T_g sıcaklığına gelindiğinde katılaşma biter, atomlar düzensiz olarak oluşturdukları cam yapısını korur. T_g cam sıcaklığının altında katı camın yalnız ısı büzülmesi nedeniyle hacim azalması olur. T_m ile T_g sıcaklıkları arasındaki cisme aşırı soğumuş sıvı denir. Hacim-sıcaklık eğrisinde eğimin değiştiği nokta cam geçiş sıcaklığı, T_g olarak adlandırılır. Malzeme T_g sıcaklığının

altında cam olarak tanımlanır (Rawson 1980). Soğutulmuş eriyiğin ısı kapasitesi ve viskozitesi, T_g sıcaklığında en yüksek değere ulaşır (Şekil 2.2) (Johnson 1990).



Şekil 2.2 (a) Soğutulmuş eriyiğin viskozitesinin sıcaklığa bağlılığı. (b) Soğutulmuş eriyiğin ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi. Ayrıca aynı bileşimdeki kristalin ısı kapasitesi de verilmiştir (Johnson 1990).

2.3. Metalik Camlarda Atomik Yapı

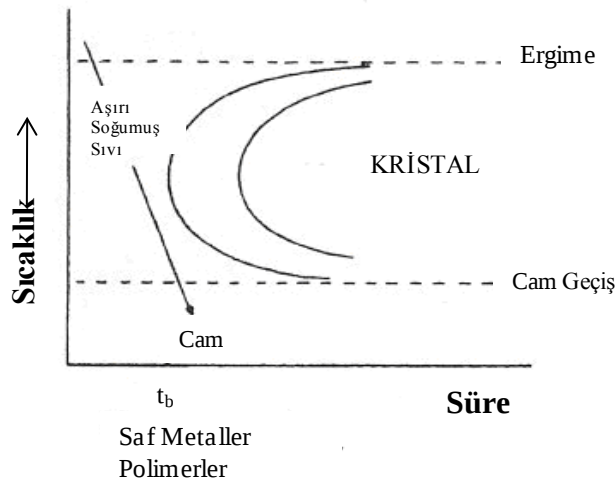
Metalik camları konvansiyonel metallere ayıran en temel karakteristik özellikleri atomik yapılarıdır. Konvansiyonel metallere yapıyı oluşturan atomlar her yönde ve uzun mesafede tekrarlanan periyodik bir dizilim düzenine sahiptir. Bu tür atomik düzene sahip yapı kristalin yapı olarak adlandırılır ve konvansiyonel metallere genel performansını sınırlar. Öte yandan metalik camlar camsı ya da amorf olarak ifade edilen bir yapıya sahiptir. Kristalin yapıya karşın amorf yapıda atomlar önemli bir dizilim paterni göstermezler. En azından hiçbir düzen birkaç latis mesafesinden daha fazla sürmez. Bu da konvansiyonel metallere görülen kristalin yapıyla ilintili sınırlamaların

(kristal yapı hataları gibi) elimine edilmiş olması demektir (İnt.Kyn.1).



Şekil 2.3 Konvansiyonel metallerin kristalin yapısı (a) ve metalik camların amorf yapısı(b) (İnt.Kyn1).

2.4. Metalik Cam Oluşumu



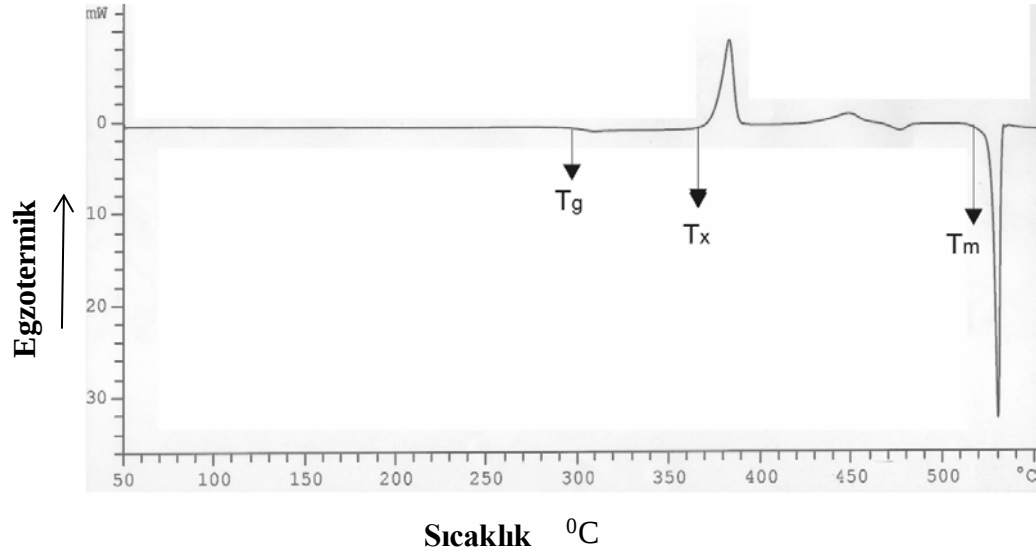
Şekil 2.4 Zaman Sıcaklık Dönüşüm Diyagramı (Şahingöz 1996)

Camlaşma olayını bir süre-sıcaklık-dönüşüm diyagramında özetleyebiliriz (Şekil2.4). Camsı bir yapı elde etmek için soğutma hızının kristalleşme eğrisindeki burun noktasının (t_b) solunda kalacak şekilde seçilmesi gerekir. Organik malzemelerde bu eğri sağa kaymıştır. t_b saatler hatta kimi uzun zincirli polimerler de ise günler mertebesinde olduğundan havada soğutma koşullarında bile camsı yapı elde edilebilir (Şahingöz 1996). Saf metallerde ise kristalleşme eğrisi en solda, sıcaklık eksenine bitişik konumdadır. t_b çoğu kez saniyenin milyonda biri kadar olduğundan camlaşma için

gerekli soğuma hızı 10^{13} K/s'ye kadar çıkmaktadır. Metalurjik uygulamalardaki en etkin su verme işlemlerinde tecrübe edilen hızlarının 10^2 - 10^3 K/sn civarında olduğu hatırlanacak olursa bunun çok özel şartlar gerektirdiği anlaşılır. Prensipde saf metallerin camlaştırılması mümkün olmakla birlikte laboratuvar şartlarında bile bu denli hızlı soğutmanın sağlanması son derece güçtür. Ancak birçok alaşım için t_b süresi saf metallerle kıyasla daha uzun, 10^{-3} sn mertebelerinde olduğundan bu alaşımları 10^5 - 10^6 K/s civarlarındaki soğutma hızlarıyla camlaştırmak mümkündür. Görüldüğü gibi metal ve alaşımlarını camsı yapıda katılaştırmak için çok özel katılaştırma şartları ve çok yüksek soğutma hızları gerekmektedir (Şahingöz 1996).

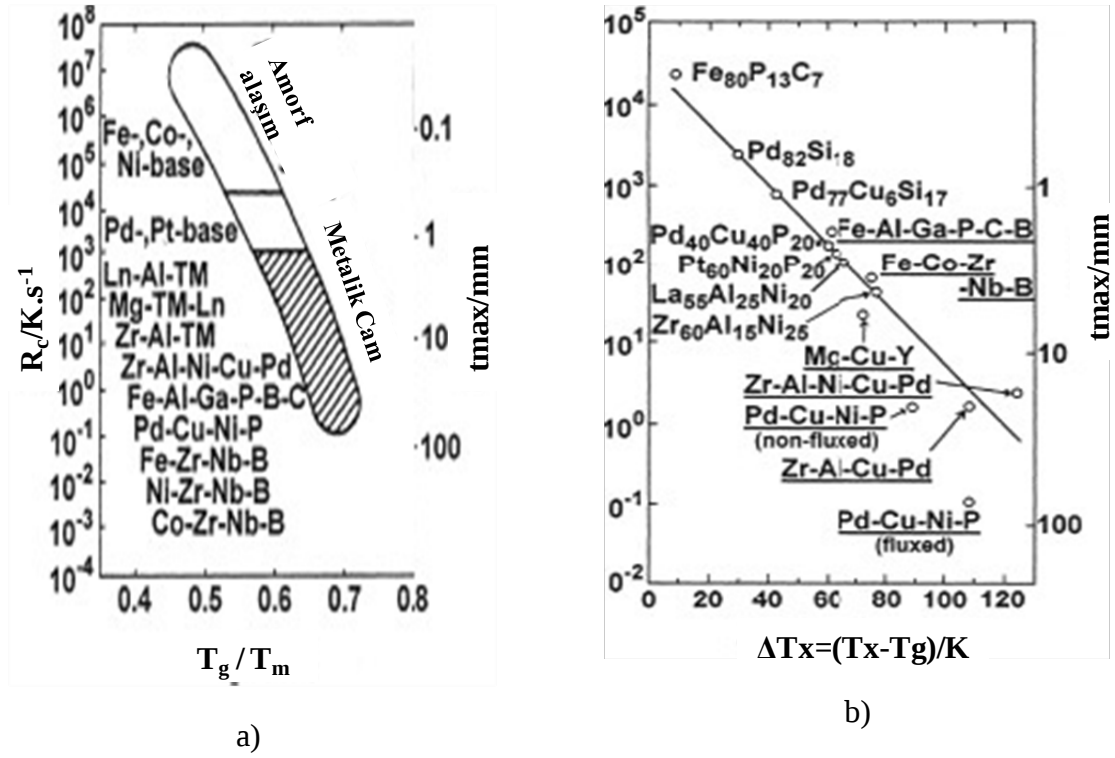
2.5. Camlaşma Kabiliyeti

Bir alaşımın sıvı halden amorf yapıya dönüşümü temel olarak aşırı soğutulmuş eriyikten çekirdek oluşumu ve büyüme olaylarının kinetiğinin bastırılması yani zorlaştırılması süreçlerini içerir. Hızlı soğutulmuş Au-Si-Ge bileşiminin camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesi gerçek bir cam oluşumunun kanıtı olmuştur. Bir metalik camın DSC (diferansiyel tarama kalorimetresi) analizine bakıldığında ergime noktası (T_m), cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristalizasyon sıcaklığı (T_x) olmak üzere üç önemli sıcaklıkla karşılaşırız. Camlaşma sırasında bu sıcaklık kriterleri oldukça önemlidir. Özellikle bu sıcaklıklardan ikisi çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Turnbull (1969) camsı geçiş sıcaklığının (T_g) ergime sıcaklığına (T_m) oranı olan indirgenmiş camlaşma sıcaklığının (T_{rg}) önemine dikkat çekmiştir. İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığını 0,5 ten 0,6 ya arttırmak, metalik cam oluşumu için gerekli soğuma hızının da azalmasını sağlamaktadır, bu da daha düşük soğuma hızlarında bile daha kalın metalik cam üretmeyi mümkün kılmaktadır. Hatta son zamanlardaki çalışmalarda bu T_{rg} değerinin daha da yüksek olduğu bazı alaşım sistemleri bulunmuştur. Diğer bir parametrenin de ΔT_x olduğu, yani T_g ve T_x sıcaklıkları arasındaki sıcaklık aralığı olduğu Inoue tarafından vurgulanmıştır.



Şekil 2.5 Pd–Cu–Ni–P iri hacimli metalik camın DSC analizi (Basu, Ranganathan 2003).

Bu da ulaşılabilen çok hızlı soğumuş sıvı bölgeyi ve bu bölgenin genişliğini ifade eder. Bu genişliğin artması da camlaşma kabiliyetini yüksek olduğunun bir göstergesi olduğu iddia edilmektedir(GFA). Yüksek indirgenmiş camlaşma sıcaklığı (T_{gr}) ve ΔT_x sıcaklıklarının her ikisi de soğuma hızı ve metalik cam kalınlığıyla doğrudan ilişkili olduğu iddia edilmektedir (Şekil 2.6).



şekil 2.6 (a) indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı (T_g / T_m), kritik soğutma hızı (R_c) ve cam kalınlıkları arasındaki ilişkiler. (b) kritik soğutma hızı (R_c), çok hızlı soğutulmuş sıvı bölge ($T_x - T_g$) ve cam kalınlıkları arasındaki ilişki (Basu, Ranganathan 2003).

Hala yeni alaşımların bulunması için deneysel çalışmalar yapılmaktadır. Cam oluşumunu sağlayan üç ana faktör vardır: Bunlar

- Atomik uyumsuzluk,
- Karışım entalpisinin negatif olması
- Çok bileşenli sistemler olması

Bu kurallar Inoue tarafından deneysel olarak ortaya atılmıştır.

Metalik cam oluşturabilen alaşımlar, bölgesel atomik düzeydeki gerilimler ile birlikte kimyasal düzensizliğin, kristalizasyonu engellediğini ortaya koymuşlardır. Farklı boyutlardaki iki atom için, katı çözeltilerde her ikisi içinde maksimum bir eriyebilirlik vardır. Bu kritik konsantrasyonlar dışında, camsı faz dönüşümüne gelindiğinde, katı solüsyonda (özeltilde) topolojik kararsızlık meydana gelir. Çok bileşenli camlaşabilen alaşımlar, birçok element içermelerinin yanında atomik boyutta da belirgin farklılıklara sahiptirler. Bu da alaşımın rastgele paketlenme yoğunluğunu artırır. Ramachandra Rao

(1980) çok bileşenli alaşımların mümkün olan en küçük moleküler hacminin camlaşma eğiliminde olması gerektiğini kabul etmiştir. Egami (2002) topoloji kritere göre olan ilk çalışmasını bölgesel yapısal kararsızlıklara kadar genişletmiştir. Çok bileşenli alaşımların bölgesel cam geçiş sıcaklıklarında geniş bir dağılıma maruz kalabileceğini öne sürmüştür (Basu, Ranganathan 2003).

2.6 Metalik Sıvılarda Cam Oluşumunun Esasları

İlk zamanlarda, İHMC alanındaki çalışmalar deneme yanılma yöntemi ile ilerlemekteydi ancak araştırmacılar zamanla elementsel bileşimin doğru seçimi ile daha düşük soğutma hızlarında amorf alaşım elde edilebileceklerinin farkına vardılar. Araştırmacılar, yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip alaşım sistemlerini tahmin edebilmek için cam oluşumunu anlamaya çalışmışlardır. Dengedeki sıvının soğutulması ile cam elde edilmesi, aşırı soğutulmuş sıvıda kristallenmenin önlenmesi ile aynı anlama gelir (Wang vd. 2004). Eğer kararlı hal çekirdeklenmesi olduğu farz edilirse, çekirdeklenme hızı termodinamik ve kinetik faktörlerin çarpımı ile hesaplanır (Wang vd. 2004).

$$I = AD \exp \left[\frac{-\Delta G^*}{kT} \right] \quad 2.1$$

A bir sabit, k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, D etkili difüzyon ve ΔG^* kararlı çekirdek oluşturmak için aşılması gereken aktivasyon enerjisidir. Klasik çekirdeklenme teorisinden, σ çekirdek ve sıvı faz arasındaki ara yüzey enerjisi, $\Delta G_{l-s} = G_l - G_s$ sıvı haldeki serbest enerjinin kristalin haldekinden farkı olmak üzere ΔG^* şu şekilde belirtilebilir:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma}{3(\Delta G_l - s)} \quad 2.2$$

Dolayısıyla ΔG_{l-s} kristallenme için itici güçtür. Tüm bunlar göz önüne alındığında itici güç (termodinamik etken), difüzyon veya viskozite (kinetik etken) çok bileşenli alaşımlarda cam oluşumunun anlaşılması için önemli parametrelerdir (Wang vd. 2004).

2.6.1 Termodinamik Açıdan

Termodinamik açıdan iri hacimli cam yapıcılar aşırı soğutulmuş sıvı halde kristallenme için düşük itici güce sahiptir. Düşük itici güç, düşük çekirdeklenme hızına ve böylece yüksek cam oluşturma kabiliyetine sebep olur. Yüksek cam oluşturma kabiliyeti aşağıdaki eşitlik ile hesaplanan düşük ΔG_{l-s} değerlerinden ileri gelir.

$$\Delta G_{l-s}(T) = \Delta H_f - \Delta S_f T_0 - \int_T^{T_0} \Delta C_p^{l-s}(T) dT + \int_T^{T_0} \frac{\Delta C_p^{l-s}(T)}{T} dT \quad 2.3$$

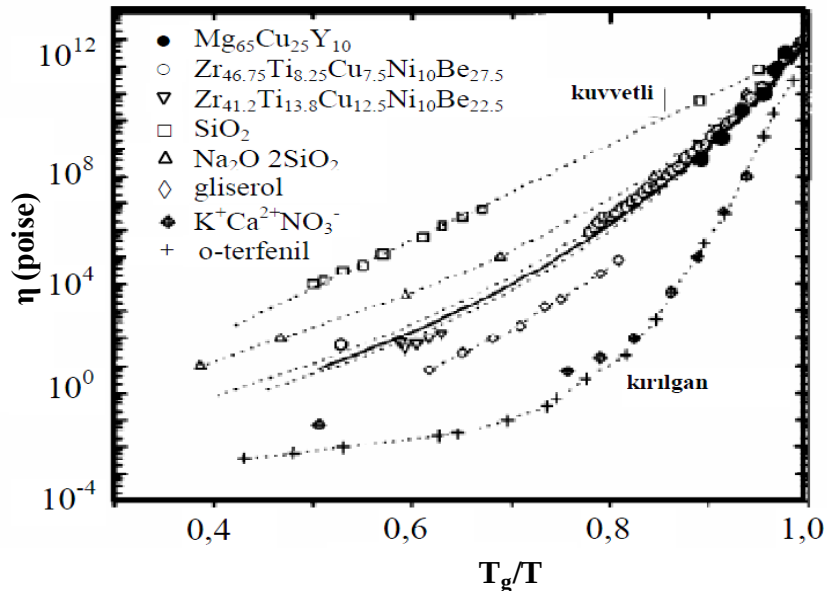
Eşitlikte ΔH_f ve ΔS_f kristal ve sıvının dengede olduğu T_0 sıcaklığında sırasıyla karışma entalpisini ve karışma entropisini göstermektedir. Düşük ΔG_{l-s} , düşük ΔH_f ve yüksek ΔS_f anlamına gelir. Yüksek ΔS_f çok bileşenli alaşımlarla ilgilidir çünkü ΔS_f mikroskobik durumların sayısı ile orantılıdır. Bu yüzden alaşım bileşenlerinin artması, ΔS_f nin artmasına ve sıvı halde yoğun rastgele paketlenme derecesinin artmasına sebep olur (Wang vd. 2004).

2.6.2 Kinetik Açıdan

Cam oluşumunu etkileyen kinetik parametre viskozite veya difüzyondur. Viskozite ve difüzyon arasındaki ilişki Stokes-Einstein eşitliği $D = k_B T / (3\pi\eta l)$ (l ortalama atomik çap) ile gösterilir. Sıvıların viskozitesi Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) eşitliği ile açıklanır.

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{DT_0}{T - T_0} \right] \quad 2.4$$

T_0 akışa karşı engellerin sonsuza uzandığı Vogel-Fulcher sıcaklığı ve η_0 sıvının molar hacmi ile ters orantılı olan bir sabittir. D kırılgenlik parametresi olarak bilinir ($1 \leq D \leq 100$). Kırılgenlik, sıvının Arrhenius davranışından sapma derecesini belirtir. Sıvılar $D \leq 10$ ise kırılgen, $D \geq 20$ ise kuvvetli olarak isimlendirilir. Kuvvetli sıvılar, yüksek denge eriyik viskozitesine sahiptir ve kırılgen sıvılara göre Arrhenius davranışına daha benzer şekilde sıcaklığa bağımlılık gösterir (Löffler 2003). Şekil 2.7 bazı tipik İHMC ve metalik olmayan sıvıların viskozitelerini karşılaştırmaktadır. İHMC oluşturan sıvıların viskozitesi kuvvetli camlara daha yakındır ve kırılgenliği yaklaşık 20'dir. Kuvvetli sıvı özelliği, eriyikteki kararlı çekirdek oluşumunu geciktirir. Termodinamiksel olarak tevsik edilen fazların büyümesi, bileşenlerin düşük hareketliliğinden dolayı engellenir. Aşırı soğutulmuş sıvı halde, kristalin fazın çekirdeklenmesi ve büyümesi çok güçtür ve bu da yüksek cam oluşturma kabiliyeti ve yüksek ısıl kararlılığa sebep olur (Wang vd. 2004).



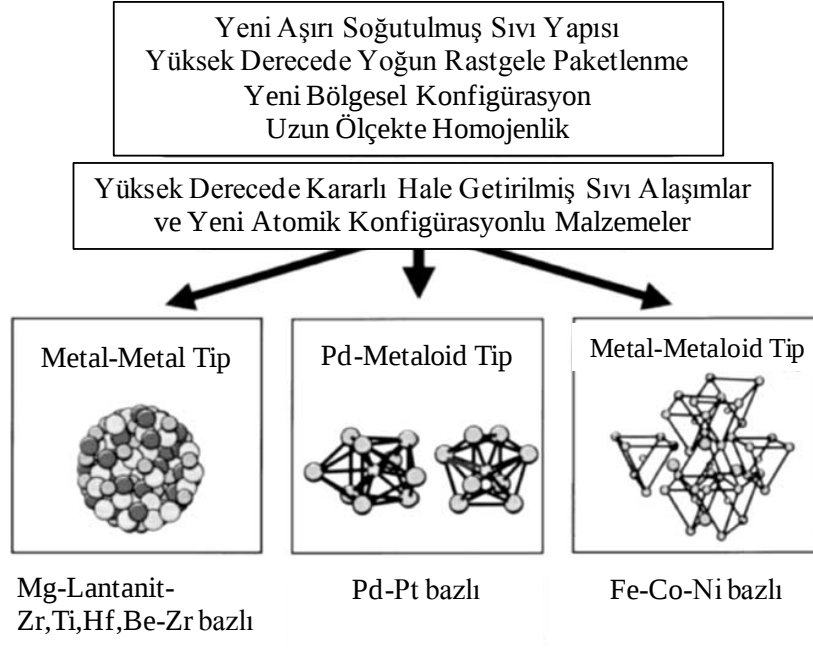
Şekil 2.7 Çeşitli cam oluşturan sıvıların viskozitelerinin karşılaştırılması (Wang vd.2004).

2.6.3 Yapısal Açıdan

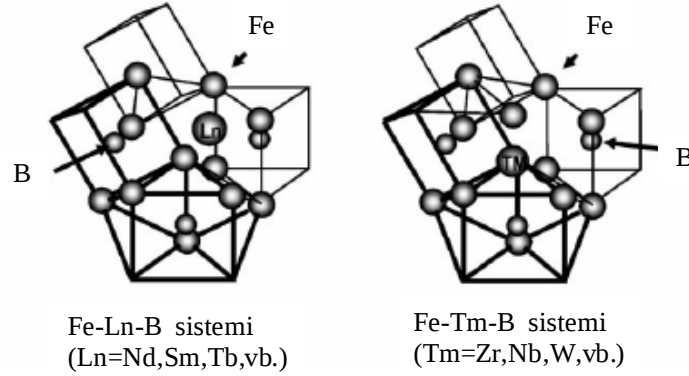
Inoue'nin ampirik kurallarına sahip alaşımların neden yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip oldukları araştırmacılar tarafından araştırılmıştır. Çok bileşenli amorf alaşımlar için elde edilen deneysel verilere dayanarak, amorf alaşımların (a) yüksek

derecede rastgele paketlenmiş atomik konfigürasyona, (b) ilgili kristalin fazlardan farklı olan yeni bölgesel atomik konfigürasyona ve (c) uzun ölçekte bileşenlerinin homojen atomik konfigürasyona sahip olduğu açıklanmıştır (Inoue 2000). Inoue iri hacimli metalik camları üç grupta sınıflandırmıştır: metal-metal tip alaşımlar, metal-metaloid tip alaşımlar ve Pd-metaloid tip alaşımlar. Şekil 2.8’de bu üç çeşit İHMC konfigürasyonları görülmektedir (Wang vd. 2004). Yüksek çözünürlüklü TEM, XRD ve nötron kırınım çalışmaları, metal-metal alaşımda camın yirmi yüzlü kümelerden oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. İHMC aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinde tavlandığı zaman yirmi yüzlü kristalimsi fazı (I-fazı) birincil kristallenme adımıyla çökelir ve yüksek sıcaklıklarda I-fazı, kararlı kristalin fazlara dönüşür. Amorf haldeki yirmi yüzlü kümeler (veya yirmi yüzlü kısa ölçekte düzenlenme) kristalin fazların çekirdeklenmesi için ilave bir engel oluşturur. Bunun kinetik açıdan sebebi, iri hacimli metalik camın yüksek derecede rastgele paketlenmeye sahip yapısının atomik hareketliliği kısıtlayarak, yirmi yüzlü kümeleri içeren sıvıda bileşen elementlerin geniş ölçekte yeniden dağıtılmasına engel olmasıdır (Wang vd.2004). Metal-metaloid tip camsı alaşımlar Şekil 2.8’de gösterildiği gibi, birbirlerine Zr, Nb, Ta veya lantanit metalleri gibi yapıstırıcı atomları ile birleştirilmiş üç köşeli prizmalardan oluşan atomik konfigürasyona sahiptir (Inoue vd. 2004a).

Pd-bazlı İHMC, Inoue tarafından önerilen empirik kuralları sağlamamaktadır. Yapısal araştırmalar Pd-Cu-Ni-P iri hacimli metalik camlarının, iki geniş kümelenmiş birimden oluştuğunu göstermiştir. İki büyük farklı kümelendirilmiş birimin bir arada bulunması Pd-bazlı alaşımlar için aşırı soğutulmuş sıvının kararlı hale getirilmesinde önemli bir rol oynar (Wang vd. 2004).



Şekil 2.8 Üç çeşit iri hacimli metalik camın farklı atomik konfigürasyonları (Wang vd. 2004).



Şekil 2.9 Fe-Ln-B ve Fe-TM-B (TM: Zr, Hf, Nb, Ta) camsı alaşımlarında atomik konfigürasyonların şematik gösterimi (Inoue vd. 2004a).

2.7 Cam Oluşturma Parametreleri

Cam oluşturma kabiliyeti, cam yapıcı sıvının kayda değer kristalin faz oluşturmada amorf malzeme elde etmek üzere ne kadar kolay soğutulabildiği ile ilgilidir. Cam oluşturma kabiliyeti, kritik soğutma hızı R_C ve maksimum ulaşılabilecek kalınlık t_{max} ile doğrudan belirlenebilir. R_C ne kadar küçük veya t_{max} ne kadar büyük olursa, sistemin cam oluşturma kabiliyeti de o kadar yüksek olur. Fakat, kritik soğutma hızının deneysel olarak ölçülmesi zordur ve maksimum ulaşılabilecek kalınlık da üretim yöntemine göre

değişmektedir. Bunlara alternatif olarak cam oluşumunun altında yatan fiziksel mekanizmalara dayanan güvenilir bir kriter oluşturularak ve daha sonra çeşitli alaşım sistemlerinin cam oluşturma kabiliyetlerini yansıtan basit parametreler türetilerek ilgili alaşım sisteminin cam oluşturma kabiliyeti hakkında fikir sahibi olunur (LU 2007).

2.7.1. İyi Bilinen Cam oluşturma Kabiliyeti Parametreleri

Birkaç parametre, metalik camların karakteristik sıcaklıklarına ve diğer fiziksel özelliklerine bağlı olarak geliştirilmiştir. Bunların arasında en çok bilineni, bu çalışma içinde çeşitli bölümlerde bahsi geçen Turnbull tarafından önerilmiş indirgenmiş cam geçiş sıcaklığıdır. (T_{rg}) parametresinin tek atomlu sisteme bağlı olarak geliştirilmiş olması, parametrenin karmaşık çok bileşenli iri hacimli metalik camlara uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Lu vd. T_L/T_g ile hesaplanan T_{rg} 'nın, T_g/T_m ile hesaplanana göre cam oluşturma kabiliyeti ile daha uyumlu olduğunu göstermiştir. Diğer parametre ΔT_x , kristallenmeye karşı aşırı soğutulmuş sıvının kararlılığı göz önüne alınarak geliştirilmiştir. Henüz T_x hem de T_g/T_m oranı 1990'larda cam oluşturma kabiliyeti parametreleri olarak çoğunlukla kullanılsalar da, bunlar pek çok alaşım sisteminde cam oluşturma kabiliyeti ile uyumsuzluk göstermektedir. Bu yüzden, yeni elde edilen iri hacimli metalik camların cam oluşturma kabiliyetini etkili bir şekilde yansıtan daha güvenilir bir kritere ihtiyaç duyulmuştur (LU 2007).

2.7.2 γ Parametresi ve Güvenilirliği

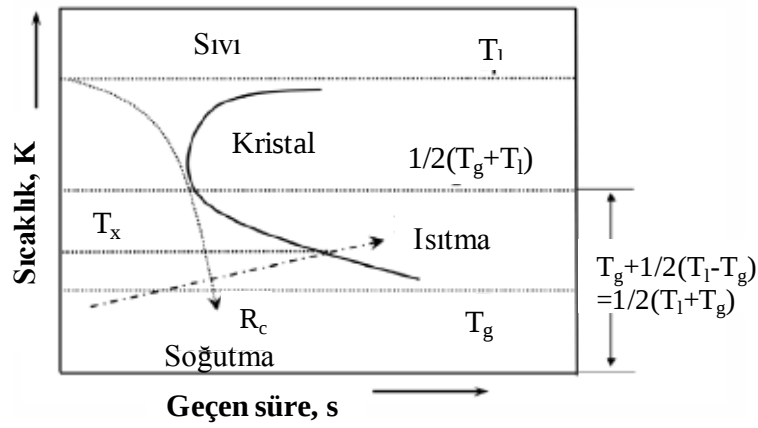
Cam oluşumu sıvı faz ve sonuçta oluşan kristalin fazlar arasındaki bir yarış sürecidir. Bu bakımdan, cam oluşturma kabiliyeti iki bileşeni içermelidir:

(a) Sıvı fazın kararlılığı

(b) Rakip kristalin fazları elde etme zorluğu (kristallenmeye karşı direnç)

Yukarıdaki iki yaklaşım birbiriyle ilgilidir fakat farklı özelliklerdir. Sıvı faz kararlılığı, ergimiş durumda atomların kısa ölçekte kimyasal ve yapısal düzenlenmesiyle ve belirli kimyasal bileşimlerde serbest enerjinin en düşük değeri ile gösterilen sıvının termodinamik kararlılığıyla ilgilidir (LU 2007). Kristallenmeye karşı direnç başlıca iki faktör ile belirlenir: (1) katı amorf fazın kristalin fazlara göre göreceli kararlılığı (2)

rakip kristalin fazların çekirdeklenmesi ve büyümesi ile belirlenen kinetik kararlılık. Eğer sıvı fazın aşırı soğuması sırasında kararlı ve/veya rakip kristalin fazların çökmesi güç ise eriyikten cam oluşumu kolaylaşır. Cam oluşturma kabiliyeti ile ilgilenildiğinde bunların hepsi göz önüne alınmalıdır (LU 2007). Şekil 2.10'dan amorf katı malzeme elde etmek için sıvının, ergime sıcaklığından cam geçiş sıcaklığına TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) eğrisini kesmeden yeterince hızlı soğutulması gerektiği kolayca anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, sıvının cam oluşturma kabiliyeti TTT eğrisinin zaman-sıcaklık koordinatlarındaki konumu ile ilişkilidir. Sıcaklık ölçeğine göre TTT eğrisinin ortalama konumu Şekil 2.10'da gösterildiği gibi $(1/2)(T_g + T_L)$ çizgisi ile belirtilmiştir (LU 2007).



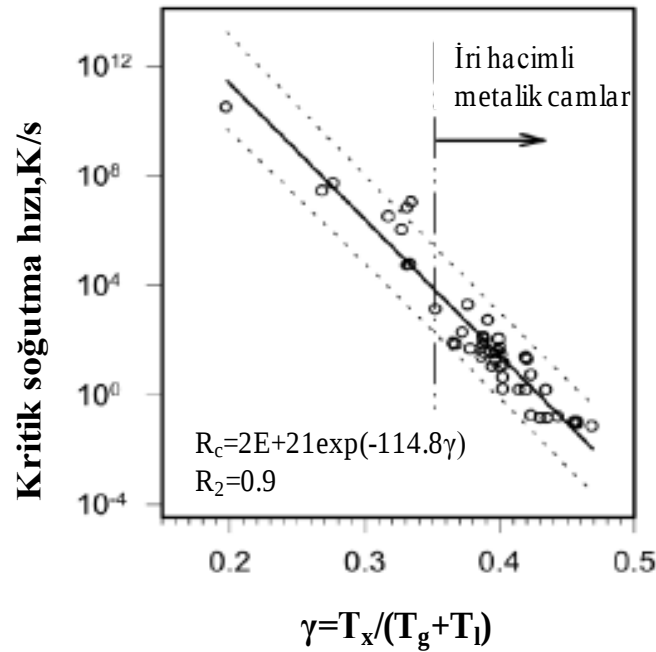
Şekil 2.10 Zaman-sıcaklık dönüşüm (TTT) diyagramı (LU vd 2007).

Cam oluşturan sıvıların sıvı faz kararlılığı iki durum içerir: (1) denge durumunda sıvının kararlılığı (kararlı durum) (2) soğutma sırasında sıvının kararlılığı (yarı kararlı durum). Eğer iki cam oluşturan sıvı aynı T_g fakat farklı T_L sıcaklığına sahipse, bunların göreceli sıvı faz kararlılığı kararlı hallerinin kararlılığının etkisi altındadır (T_L değerleri). T_L ne kadar düşükse, sıvı faz kararlılığı o kadar yüksektir. Aynı T_L fakat farklı T_g durumunda, sıvı faz kararlılığı yarı kararlı hallerinin kararlılığının etkisi altındadır (T_g değerleri). T_g ne kadar düşükse, sıvı faz kararlılığı o kadar yüksektir. Eğer iki sıvı farklı T_g ve T_L sıcaklıklarına sahiplerse, bunların sıvı faz kararlılığı sıvıların dengedeki ve yarı kararlı durumlardaki kararlılıklarının ortalaması olan $(1/2)(T_g + T_L)$ ile ölçülür. Bir amorf katı, T_g sıcaklığının altından düşük ısıtma hızında ısıtıldığında, numune bir başlangıç sıcaklığında, T_x , kristallenmeye başlar. Eğer tüm sıvılar aynı sıvı faz

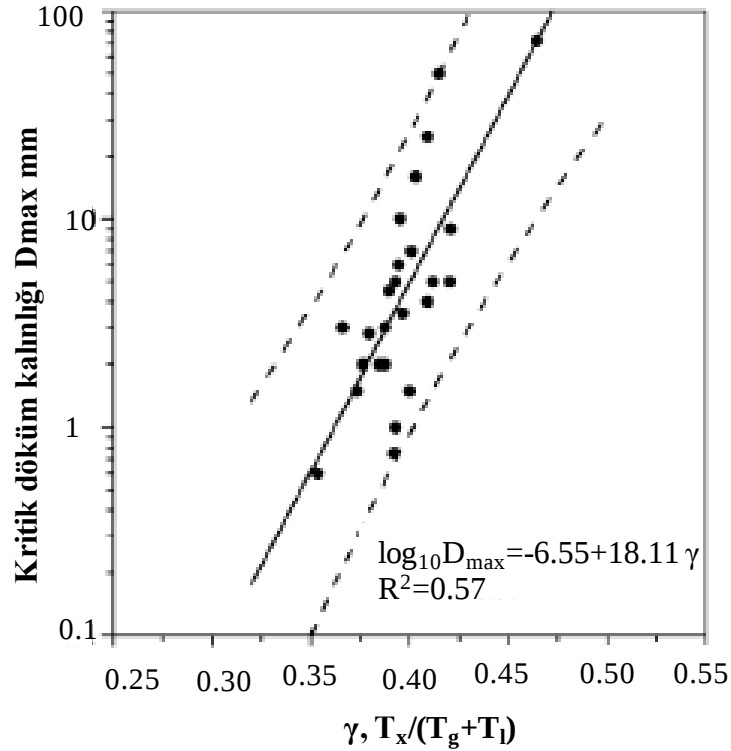
kararlılığına sahipse, sıvının cam oluşturma kabiliyeti sadece T_x sıcaklığının miktarına yansır. Daha yüksek T_x sıcaklığına sahip malzemelerin kristallenmeye karşı daha yüksek direnci vardır. Fakat, gerçek durumlarda cam oluşturan sistemlerin her zaman farklı sıvı faz kararlılıkları vardır. Bu sıvılar arasında göreceli cam oluşturma kabiliyetini ortaya koymak için, T_x , sıcaklık ölçeği boyunca TTT eğrisinin ortalama konumuna $((1/2)(T_g+T_L))$ göre normalize edilmelidir. Böylece, olarak belirtilen normalize edilmiş T_x cam oluşturma kabiliyeti için bir parametre olarak kullanılabilir (LU,2007).

$$\gamma \propto T_x \left[\frac{1}{2(T_g + T_L)} \right] \propto \frac{T_x}{T_g + T_L} \quad 2.5$$

Temsili metalik camlar için γ değeri ile kritik soğutma hızı ve kritik döküm kalınlığı arasındaki ilişki Şekil 2.11 ve Şekil 2.12’de gösterilmiştir. Şekil 2.11’de kritik soğutma hızı ve γ parametresi arasındaki ilişkiyi gösteren grafikte, R_2 0.90 gibi yüksek bir değere sahiptir. Şekil 2.11’e kıyasla Şekil 2.12’deki veri daha saçılmıştır. Geniş bir şekilde dağılmış veri daha düşük R_2 değeri gösterir ki bu da çeşitli alaşımlarda maksimum ulaşılabilecek boyutun belirlenmesi sırasında deneysel süreçte değişkenlik olduğu anlamına gelir (LU,2007).



Şekil 2.11 Temsili metalik camlar için γ parametresi ve kritik soğutma hızı R_c arasındaki ilişki (LU,2007).



Şekil 2.12 Temsili metalik camlar için γ parametresi ve kritik dokum kalınlığı D_{max} arasındaki ilişki (LU 2007).

Çeşitli çalışmalar ile T_{rg} ve ΔT_x parametrelerinin çeşitli metalik camların cam oluşturma kabiliyetleri ile ilişkisi ortaya konulmuştur. Parametresinin bu iyi bilinen cam oluşturma kabiliyeti parametrelerinden istatistiksel olarak daha güvenilir ve daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır (LU 2007).

2.8. Camlaşabilen Sistemler

Camlaşabilen sistemler çeşitli yollarla sınıflandırılmışlardır, bunlar; demir içeren ve içermeyen alaşımlar, metal – metal ve metal – metali (metalloid) camlar, yapıtaşını oluşturan elementler ve benzeri. Çizelge 2.1 de temel esaslara göre düzenlenmiş iri hacimde camlaşabilen birkaç önemli alaşımın listesi gösterilmektedir. Bu çizelge elementlerin atomik boyutlarının azalışlarına göre düzenlenmiştir (Ln, Zr, Mg, Pd, Fe), görüldüğü gibi atomik boyutlar camlaşmada üstün rol oynamaktadırlar.

Lantanlı (Lanthanides) alaşımlar LTM ve Al(Ln-LTM-Al, Ga) mükemmel camlaşma kabiliyeti sergiler. Çizelgede belirtilen birinci bileşime $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$, Cu ve Co eklendiğinde $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ bileşiminde 9mm kalınlıkta, ΔT_x ' in 98^0K ve T_g ' nin 0,70 değerlerinde olan bir cam yapı oluşur (Basu vd 2003).

Zirkon (Zr) esaslı alaşımlar, camlaşabilen sistemler arasında çok fazla yaygın çalışılmış olan sistemlerden birisidir. Ti, Zr ve Hf periyodik çizelgede aynı grup içersindedirler. Zr, Hf ve Ti ilk geçiş metallerindendirler ve bunlar Ni ve Co gibi son geçiş metalleriyle alaşım yapabilirler. Eğer bu alaşımlara alüminyum da eklenirse bu sınıf içindeki (ETM-LTM-Al, Ga) camlaşma kabiliyeti artar. Ayrıca çok küçük atom boyutlu berilyumunda ilave edilmesiyle harikulade bir gelişme meydana gelmektedir.

Mg-Ln-LTM başka bir sınıfı oluşturur. $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{25}$ yüksek GFA larından dolayı tanınmışlardır. Amia ve Inoue (2000) Mg-Y-Cu alaşımına Pd ve Ag ilavesinin ($\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{15}\text{Ag}_5\text{Pd}_5$) T_{rg} ' yi dahada arttırdığını gösterdiler.

Pd-TM-Metaloid diğer önemli bir sınıfı oluştururlar (TM-geçiş metalleri). Drehman (1982) ilk deneyinde $\text{Pd}_{40}\text{-Ni}_{40}\text{-P}_{20}$ bileşiminden 5mm kalınlığında cam üretilebileceğini gösterdi.

Demir bazlı camların durumunda, iki çeşit farklılık olabilir. Demir içeriği ile camsı şeritlerin manyetik özellikleri gelişirken, demir bazlı iri hacimli metalik camda nonferromagnetik uygulamalarda öne çıkmışlardır. Çizelge 2.1 deki, ikinci çeşidi Fe-Al-Metaloidler oluşturmaktadır. Ayrıca kobalt ve nikel bazlı sistemleri de demir katkısı güçlendirmektedir.

Çizelge 2.1 de, çeşitli iri hacimli metalik camlarda önemli alaşım yapan bir öge olmasına rağmen alüminyum bazlı iri hacimli metalik camların olmaması dikkat çekmektedir. Bu önemli bir noktadır, çünkü alüminyum bazlı metalik camlar iri hacimli metalik camların keşfedilmesine yol açmışlardır. Bu konuda yetmişli yıllar içersinde Hintli araştırmacılar önemli rol oynamışlardır, fakat araştırmacıların Al-Ge, Al-Ni ve Al-Pd gibi cam alaşımların olduğunu gösterdiklerinde, iri hacimli metalik cam konusu

pek fazla takip edilmiyordu. Inoue (1988) bu sistemleri ele aldı ve bunlara lantan elementini eklediğinde, mükemmel camlaşma gösterdiklerini keşfetti. Ayrıca Inoue daha fazla lantanit içeren bileşimlerde çok hızlı soğumuş hacmin genişlediğini gördü ve Lantan bazlı iri hacimli metalik cam üretmeye başladı. Bunlar alüminyum alaşımlara karşı marjinal yapıdadırlar, mekanik özelliklerin daha da iyileştirilebilmesi açısından kristallenme esnasında nanokristal oluşumuna yol açması, kullanım açısından zengin bir alan oluşturur (Basu vd 2003).

Çizelge 2.1. Bazı iri hacimli metalik camların önemli parametreleri ve değerleri (Basu vd 2003).

Temel Element	Yarıçap(A ⁰)	Alaşım sistemi	Alaşımalar	ΔT_x	T _{rg}	t (mm)	R _c (K/s)	Referans
							Metal-Metal	
La	2,74	Ln-Al-LTM	La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	69	0,68	7	100	Inoue (1989-1990)
			La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₀ Co ₅	98	0,70	9		
Zr	2,16	Zr-Al-TM	Zr ₆₀ Al ₂₀ Ni ₂₀	77	0,64	30	1-100	Inoue (1990)
		Zr-Ti-TM-Be	Zr _{41,2} Ti _{13,8} Cu _{12,5} Ni ₁₀ Be _{22,5}		25	1-10		Johnson & Peker (1993)
Mg	1,72	Mg-Ln-LTM	Mg ₆₅ Y ₁₀ Cu ₂₅	70	0,59	7	200	Inoue (1992)
			Mg ₆₅ Y ₁₀ Cu ₁₅ Ag ₅ Pd ₅	35	0,62			Amiya & Inoue (2000)
Metal-Metaloid								
Pd	1,79	Pd-LTM-P	Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	50			1,28	Drehman (1982)
			Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	95	0,71	40	1,57	Inoue (1996)
Inoue (2002)			Pd _{42,5} Cu ₃₀ Ni _{7,5} P ₂₀				0,067	Nishiyama &
Fe)	1,72	Fe-(Al-Ga)- (Metaloid) Fe-TM-B	Fe ₇₂ Al ₁₅ P ₁₁ C ₅ B ₄ Ge ₂		60	2	10	Inoue (1995- 1996

2.9 Metalik Camların Üretimi

2.9.1. İnce Şerit Metalik Cam

2.9.1.1 Elektrolitik Yöntem Veya Buhar Çökeltme Yöntemi

Buhar fazının hızla soğutularak depozisyonu ile amorf metallerin elde edilişi çok önceden beri bilinmektedir. Yüzeyin sıcaklığında atomların hareket kabiliyetinin ihmal edilebilir olması dengeli fazların teşekkülüne imkân vermez. Böylece vakum altında buhar fazının soğuk bir yüzeyde depozisyonu mümkün olur. Düşük sıcaklıktaki yüzeye yoğunlaşma olan atomlar amorf yapıyı meydana getirirler (Şahingöz 1996).

2.9.1.2 İrradiasyon Yöntemi

Kristal yapıdaki bir malzemenin radyasyon ile tahrip edilmesi sonucunda amorf yapı elde edilir. Nötron, proton, α -parçacıkları radyasyonu gibi bütün radyasyon tipleri, amorf malzeme elde etme kaynağı olarak kullanılabilir (Şahingöz 1996).

2.9.1.3 Sıvı Fazdan Süratle Soğutma Yöntemi

Metalik cam üretim yöntemleri birkaç istisna dışında tümü hızlı katılaştırma prensiplerine dayanır. Daha önce de belirtildiği gibi hızlı katılaştırılan çoğu kez ötektik veya ötektiğe yakın bileşimdeki bir sıvıdır. Sıvının katılaşması süresince birbirini izleyen üç aşamadan geçilir.

- i. Katılma öncesi: Sıvı metal ergime noktasının üstündeki bir sıcaklıktan sıvı olarak kalamayacağı bir sıcaklığa kadar soğutulur.

Sıvı (T_1) $\rightarrow$ Sıvı (T_2)

$T_1 > T_{\text{liküdüs}}$

$T_2 < T_{\text{solidüs}}$

- ii. Katılma: Aşırı soğumuş sıvı dönüşüm ısını çevreye vererek katı hale geçer.

Sıvı (T_2) $\rightarrow$ Katı (T_2)

iii. Katılaşma sonrası: Katı metal içinde bulunduğu ve/veya temas ettiği ortama ısını vererek soğumaya devam eder.

Katı (T_2) $\rightarrow$ Katı (T_0 da)

Sıvı metalin kristal veya camı yapılardan hangisini seçeceğini belirleyen aşama sıvıdan katıya dönüşümünün gerçekleştiği ikinci aşamadır. Kristalleşmenin önlenmesi için bu aşamada ısı sıvıdan süratle alınması gerekir. Bu ise ısı transfer mesafesini en aza indirerek veya sıvı ile soğutma ortamı arasındaki ısı transfer katsayısını artırarak sağlanır. Bu şartlardan ikincisi çoğu kez seçilen yöntemle belirlenirken, ilki katılaştırılacak sıvı metal hacim elemanının en az bir boyutunun küçük ($<100\mu$) seçilmesi gerektiğine işaret etmektedir. Pratikte bu şartlar sıvı metalin dar bir nozülde;

— ya akış kararlılığı korunarak ince bir film (şerit) halinde (şerit-tel döküm teknikleri)

— ya da bu kararlılık bozularak damlacık veya yassı parçacıklar halinde (atomizasyon) ısı iletkenliği yüksek, soğutulmuş bir yüzey üzerinde katılaştırılmasıyla sağlanır.

Günümüzde $10^2 - 10^4$ K/s aralığındaki hızlara soğutma sağlayan su ve gaz atomizasyonundan, 10^8 K/s gibi çok yüksek soğutma hızlarına çıkan ve Duwez grubunun metalik camların ilk kez elde edilmesinde kullandığı “tabanca” tekniğine kadar sayıları 40’ı bulan yöntemler, “Hızlı Katılaştırma” yöntemi olarak anılmaktadır.

Bu yöntemler soğutma kapasitelerinin yanı sıra

- Ürün şekli (toz-tanecik, şerit, tel)
- Ürün boyutu (1μ - 1000μ)
- Ürün kapasitesi (gr-ton)
- Proses esnekliği, kabiliyeti

yönünden de küçümsenmeyecek farklılıklar gösterirler. Ancak metal alaşımlarını camlaştırmak için, birkaç istisna dışında örneğin bazı Pd alaşımları havada soğuma şartlarında bile camlaşabilmektedir. 10^5 K/s ve üzerindeki soğuma hızları gerektiğinde

bu yöntemlerin çoğu yetersiz kalmaktadır. Diğer yandan çok yüksek soğutma hızlarına karşın “tabanca” ve “Piston Anvil” teknikleri, “Kıvılcım Erozyon” ve “Elektrohidrodinamik Atomizasyon” gibi yöntemler saatte veya günde sadece birkaç gram mertebelerinde kalan düşük kapasiteleri ile laboratuvar dışına çıkmamıştır. Metalik camların üretiminde yaygın olarak başvurulanan hızlı katılaştırma yöntemleri şerit döküm yöntemleridir. Bu grupta değerlendirebileceğimiz belli başlı metalik cam üretim teknikleri aşağıda verilmiştir (Şahingöz 1996).

2.9.1.4. Soğuk Dönen Disk Yöntemi

Bu metot da sadece nozül şekli ve eriyiğin disk yüzeyine akma mesafesi farklı olduğu için farklı isimlerle anılmaktadır (Şahingöz 1996).

2.9.1.5 Belli Mesafeli Delikten Püskürtme Yöntemi (Eriyik Savurma)

Melt Spinning Metodunda sıvı metal içinde eritildiği pota deliğinden belirli açılarla soğuk disk üzerine basınç ile akıtılır. Sıvı metal akıtıldığı yüzeye yayılarak soğuk yüzeyin etkisi ile aniden ince şerit halinde katılaşır. Eriyik potasının tasarımı, delik çapı, sıvının akış hızı, eritme şekli ve diskin dönme hızı gibi parametreler üretimi ve üretimin kalitesini etkilemektedir. Soğuma hızı 10^5 - 10^7 K/s arasında değişebilmektedir. En büyük dezavantajı potanın uç kısmının tıkanması yüzünden akış hızı kontrolündeki güçlükler ve yeterince geniş şerit elde edilmemesidir. Bu metot ile üretim esnasında karşılaşılan problemler sonucunda bu tekniğin daha da geliştirilmiş olan Düzlemsel akış döküm yöntemi ile metalik cam üretimine geçilmiştir (Şahingöz 1996).

2.9.1.6 Yüzeye Yakın Delikten Püskürtme Yöntemi

Bu metot, Eriyik savurma yönteminin daha geliştirilmişidir ve endüstriye yönelik çalışmalarda en çok kullanılan metalik cam üretim yöntemidir. Ergitme yine yüksek frekans jeneratörleri ile yapılmaktadır. Sıvı metal disk yüzeyine dikdörtgen çizgi şeklinde bir delikten itici kuvvet etkisi ile akmaktadır. Potanın ağzı dikdörtgen şeklinde dizayn edilerek istenilen genişlikte şerit üretimi mümkün olabilmektedir. Bu yöntemde

pota disk yüzeyine oldukça yakın olduğundan sıvı akış hızı kontrol edilebilmektedir. Bu sayede üretilen metalik cam şeritlerdeki kalınlık farkı önlenebilmekle, şerit genişliği ve soğuma hızı sabitleşmektedir (Şahingöz 1996).

2.9.1.7 Soğuk Yüzeye Taşıma Yöntem

Bu yöntem serbest düşme metoduna benzemektedir. Sıvı, metal disk yüzeyine kontrollü bir şekilde taşırılarak beslenir. Soğuma hızı yine diskin soğumasına ve dönme hızına bağlıdır (Şahingöz 1996).

2.9.1.8 Serbest Düşme Yöntem

Bu metotla, Yüzeye yakın delikten püskürtme yönteminde olduğu gibi geniş şeritler üretmek mümkündür. Yüzeye yakın delikten püskürtme yönteminde eriyiğin akışı basınç uygulanarak sağlanıyordu, bu metot da ise eriyik akışı yerçekimi etkisi ile olmaktadır. Bu üretim yöntemiyle şerit genişliğini sabit tutmak oldukça zordur (Şahingöz 1996).

2.9.1.9 Havuz Yöntemi

Metal ergitilerek bir havuz haline getirilir ve eriyiğe diğer tekniklerden farklı olarak soğuk disk yaklaştırılarak üretim yapılmaktadır. Bu metot da pota yoktur. Disk eriyik havuzunun üzerine yaklaştırılarak üretim gerçekleştirilmektedir. Aynı kalınlık ve genişlikle şerit üretmek çok zor olmaktadır. Son yıllarda üzerinde durulan bir diğer ürün şeklide metalik cam telleridir. Metalik cam telleri ince bir delikten soğuk su içinden veya soğutulmuş hazneden basınçla geçirilerek elde edilmektedir. Metalik cam tellerinin çapları 20–200µm. Sürekli metalik cam telleri üretilebilmektedir ve özellikle Japonya ve ABD endüstrisinde yerini almıştır (Şahingöz 1996).

2.9.2 İri Hacimli Metalik Cam

İri hacimli metalik camlar parlak bir geleceğe sahiptirler. Titanyum gibi iki kat güçlü oluşu, sertliği, seramiklerden daha elastik oluşu, mükemmel korozyon direnci ve

dayanıma sahip olmaları, çeşitli uygulamalar için bu malzemeleri çok cazibeli hale getirmiştir. Ayrıca iri hacimli metalik camlar kalıp döküm yöntemleriyle ikinci bir işlem gerektirmeden pürüzsüz bir yüzey elde edilebilir (İnt. Kyn.2).

Geleneksel metaller eriyik halden soğumaya başladıklarında atomlar kendiliğinden belirli bir düzene geçerek farklı boyut ve şekillerde kristal veya taneleri oluştururlar. Çünkü metaller tipik olarak tek kristal olarak katılaşmazlar, onların içyapıları zayıftır. Tane sınırları arasında zayıf noktalar vardır, yüksek gerilmede ve sıcaklıklarda tanelerin her biri arasında kaymalar meydana gelir ve sonuçta metal deformasyona uğramış olur. Ayrıca taneler içindeki ekstra atomların olması dislokasyon adı verilen düzlem kaymalarına sebep olmaktadır. Gerilim altında dislokasyonlar metal yapıda çok kolay hareket edebilirler ve bu da yeniden bir deformasyona sebep olur. Tane sınırları ve dislokasyonlar metallerin maksimum gerilim dayanımını oldukça azaltırlar. Geleneksel metallerin döküm ile üretimi metalik camlara göre daha çok üretim kademeleri gerektirmektedir (İnt. Kyn.2).

İri hacimli metalik camların yapıları geleneksel metallerinkinden çok farklıdır. Metalik camlarda atomlar düzensiz yapıda donmuş haldedir ve yapı olarak normal pencere camlarına benzer ve camlar gibi düz bir yüzeye sahiptirler. Bu amorf yapıda tane hatalarının olmayışı metalik camlara dayanıklılık, tokluk, sertlik, elastiklik, korozyon ve aşınma dayanımı sağlamıştır.

İlk metalik camın keşfi 1960 yılında Pol Duwez tarafından erimiş metal eriyin ($\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$) çok hızlı bir şekilde soğutulması ile elde edilmiştir. Bu hız saniyede $1,000,000^{\circ}\text{C}$ bir hızdır. Erimiş metalin metalik cam gibi katılaşmasını, cam geçiş sıcaklığı ile yeterli zaman veya yeterli kristalizasyon enerjisi etkiler. Metalik camlar sadece ince şeritler halinde olabilirler çünkü birbirine benzerlik ve çok hızlı bir soğuma hızına ihtiyaç vardır.

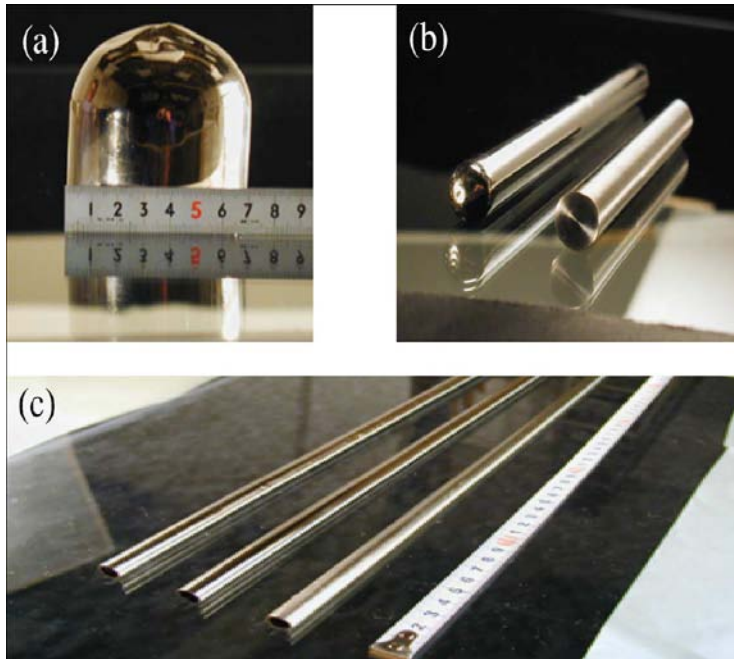
1990 yıllarında ise Akihisa Inoue ve takım arkadaşları aşağıda belirtilen üç kurala uyulduğu takdirde düşük soğutma hızlarında bile (1°C ile 100°C arasında) daha kalın formda metalik cam üretilebileceğini buldular. Bu üç kural;

1-) Alaşımın üç ya da daha fazla sayıda element içermesi

2-) Sistemi oluşturan elementlerin atomik çapları arasındaki farkın %12 den fazla olması

3-) Sistemi oluşturan elementlerin karışma entalpileri negatif olmalıdır.

Daha sonra William Johnson ve Atakan Peker aynı şekilde düşük soğuma hızlarında yaklaşık 1mm kalınlığında metalik cam malzemeleri üretebilmişlerdir. İşte bu kalın malzemeleri iri hacimli metalik cam olarak adlandırıyoruz. Şu andaki iri hacimli metalik camlar yaklaşık 400⁰C civarında kullanılabilir. Polimerlerle aynı şekilde işleme tabi tutulan bu malzemeler, kalıp döküm üretim yöntemiyle birkaç milimetre kalınlıklarda üretilirler. Bu malzemeler katılaşma esnasında hacimsel olarak çok az bir küçülme gösterdikleri için mikron hassasiyetindeki kalıplarla şekillendirilebilirler. Döküm sonrasında da ikinci bir yüzey düzeltme işlemine gerek duyulmaz çünkü çok düzgün ve parlak bir yüzeye sahiptirler. Buna örnek olarak da iri hacimli metalik camlardan yapılan neşterler keskin bir kalıba dökülerek üretilmekte ve ek olarak hiçbir işlem uygulanmadan kullanıma hazır hale gelmektedirler (İnt. Kyn.2).



Resim 2.1 Metal Alaşım (İri Hacimli Metalik Cam)(Inoue vd 2004).

2.10 Metalik Camların Özellikleri

Metalik camlarda herhangi bir hacim elemanı atomlar tarafından belirli bir düzene uymadan geliş güzel doldurulmuştur. Bu malzemelerde kristal yapıların kendini tekrarlayan, tek kristalli parçalarda veya çok kristalli malzemelerde olduğu gibi tane ölçeğinde süreklilik gösteren yapısal düzene rastlanmadığı için bu düzene uyumsuzluğu ifade eden tane ve tane sınırı gibi yapısal elemanların, dislokasyon ve istif hatası gibi yapısal hataların varlığından söz edemeyiz. Bunun yanı sıra, metalik camlarda farklı bileşim bölgeleri yani değişik fazlar ve kısa mesafeli düzenlenmeler dışında segregasyon bölgeleri de yoktur. Bu yapısal ve kimyasal homojenlik metalik camların başta mekanik, kimyasal ve elektromanyetik olmak üzere tüm özellik ve davranışlarında kendini gösterir (Şahingöz 1996).

2.10.1 Metalik Camların Kararlılığı

Metalik camların meydana geliş, kararlılığı ve bozunumu, ilgili işlemlerin termodinamik ve kinetiği ile ilgilidir. Karışım entropisi amorf yapının stabilitesinde rol oynayan ana faktördür. Seramik malzemelerin, kovalent bağlı ve polimer malzemelerin uzun moleküllü bir yapıya sahip olması bu malzemelerin gayet iyi cam yapabilmek yeteneğini izah eder. Bu tür malzemelerin camlaştırılmış yapıları metalik camların yapısından çok farklıdır. Hangi tür katılaşma ile metalik cam elde edilirse edilsin, metalik cam yapısı, elde edilebilen en mükemmel metalik cam yapıyı temsil etmez (Şahingöz 1996).

2.10.2 Metalik Camların Mekanik Özellikleri

Metal ve alaşımlarda plastik akma dislokasyon hareketi ile gerçekleşir. Dislokasyonlar bir yükleme etkisinde hareket yeteneklerini kristal latisin sürekliliğine borçludurlar. Bu sürekliliğin sona erdiği ve atomik dizilimin bozulduğu tane sınırları dislokasyonlar için aşılması güç birer engel oluştururlar. Kristal yapı malzemelerde sadece tane sınırlarında gözlenen bu düzensizlik metalik camlarda tüm yapıya yayıldığından dislokasyonları andıran çizgisel hataların hareketi son derece güç, bu nedenle akmaya

direnç çok daha yüksektir. Birçok metalik camın akma mukavemeti “GPa” seviyelerinde olup hatasız (dislokasyonsuz) tek kristallerde ölçülenlere ve teorik değerlere yakındır. Örneğin $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ metalik camının akma mukavemeti 3.6 GPa olarak ölçülmüş, $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ ’de ise bu değer sertlik ölçümleri esas alınarak 4 GPa’a yakın bulunmuştur. Demir esaslı malzemeler arasında akma mukavemeti bu kadar yüksek olan bir başka örnek yoktur (Çizelge 2.2). Metalik camlarda akma mukavemetinin bu denli yüksek oluşunu kavramak için metal ve alaşımlarda böyle olmayışı kristal yapıda bulunan dislokasyonların varlığı ile açıktır (Şahingöz 1996).

Çizelge 2.2. Demir esaslı metalik camlarla, bazı çeliklerin akma mukavemetleri (Şahingöz 1996).

Alaşım	Yapı	Akma Mukavemeti, MPa
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	Camsı	2400
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	Camsı	3600
$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{B}_{28}$	Camsı	4500
302 Çeliği (Hadd edilmiş)	Kristal	1400
AISI 4340	Kristal	1600
Çelik Kord (%0,8 C)	Kristal	2800

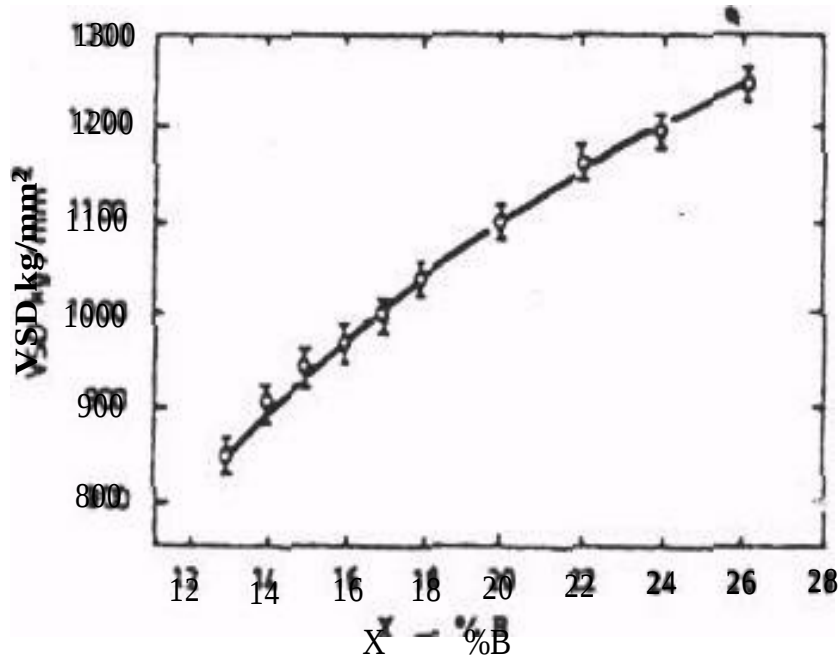
Metalik camlar akma başladıktan sonra deformasyon sertleşmesi göstermezler. Bu davranışları ideal elastik-plastik malzemelerinkine benzer. Plastik deformasyon, kayma düzlemleri ve yönleri tanımlanamayan, dislokasyonların bulunmadığı böyle bir yapıda dağılamadığı için heterojen olarak gerçekleşir. Metalik camlar deformasyonla sertleşmedikleri için akmaya tekabül eden yüklerde koparlar. Çoğu kez akma mukavemeti metalik camlarda ulaşılabilen en yüksek mukavemet değeridir. Çekme yüklemeleri altındaki olmakla birlikte, eğme ve basma altındaki şekil değiştirme yetenekleri benzersizdir. Akma mukavemetlerinin yanı sıra sertlikleri de çok yüksektir. Bu sayede aşınmaya son derece dayanıklıdırlar (Şahingöz 1996).

2.10.3 Metalik Camların Kırılma Tokluğu

Cam geçiş sıcaklığı altında, metalik camların lokalize kayma bantları vasıtası ile büyük miktarda plastik akma göstermesi, bu malzemelerin oksit tipi camlara nazaran çok sünek olduğunu gösterir. Ancak deformasyonun heterojen olması çekmede sünekliğin sınırlı olmasına yol açar. Metalik camların kırılma tokluğu oksit tipi camlardan çok yüksek olmasına rağmen yüksek mukavemetli çeliklerden düşüktür. Buna mukabil akma gerilmesinin çok yüksek olması aradaki açığı kapamaktadır (Şahingöz 1996).

2.10.4 Metalik Camların Sertliği

Metalik camların sertliği kristal alaşımların sertliğinden bir hayli yüksektir. Metal-metaloid amorf alaşımlarda metaloit içeriği sertlik üzerinde çok etkilidir (Şekil 2.13). Kristalin malzemelerde Vickers sertliği akma gerilmesi oranı yaklaşık olarak 3'tür. Bu oran metalik camlarda da yaklaşık olarak 3'tür (Çizelge 2.3)(Şahingöz1996).

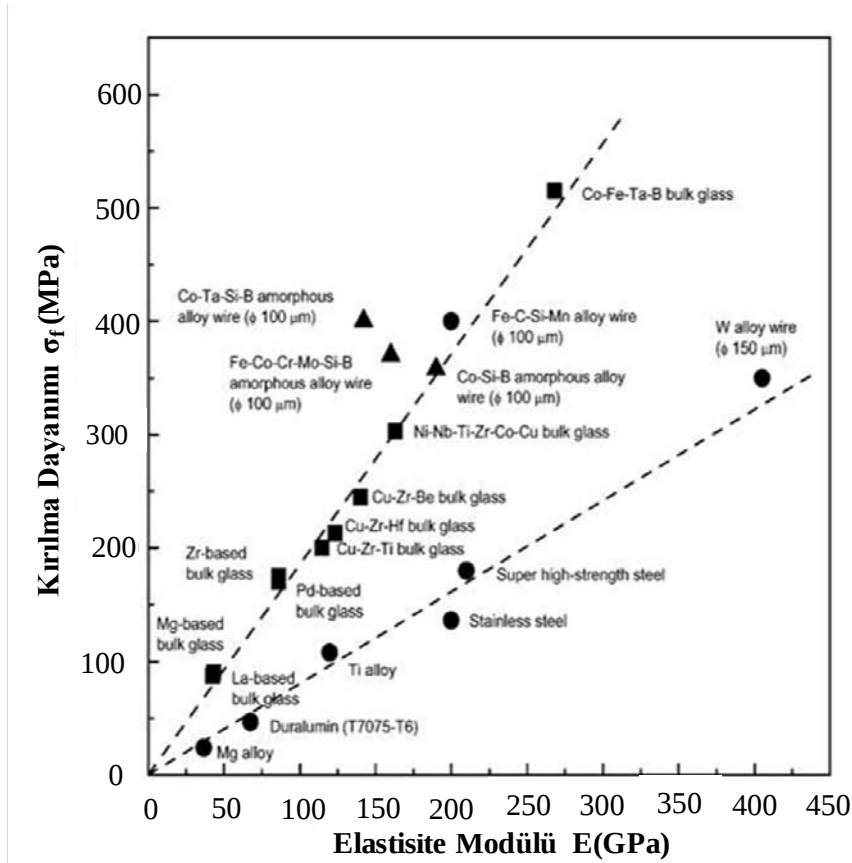


Şekil 2.13 Fe-B Metalik Camların “B” miktarına bağlı olarak Vickers sertliği değişimi (Şahingöz 1996).

Çizelge 2.3. Metalik camların mekanik özellikleri(Şahingöz 1996).

Alaşıım	VSD (kg/mm ²)	Akma (kg/mm ²)	VSD/Akma
Fe₈₀B₂₀	1100	370	2.97
Ni₃₆Fe₃₂Cr₁₄P₁₂B₆	880	278	3.16
Fe₈₀P₁₆C₁₃B₁	835	249	3.35
Ni₄₉Fe₂₉P₁₄B₆Si₂	749	243	3.26

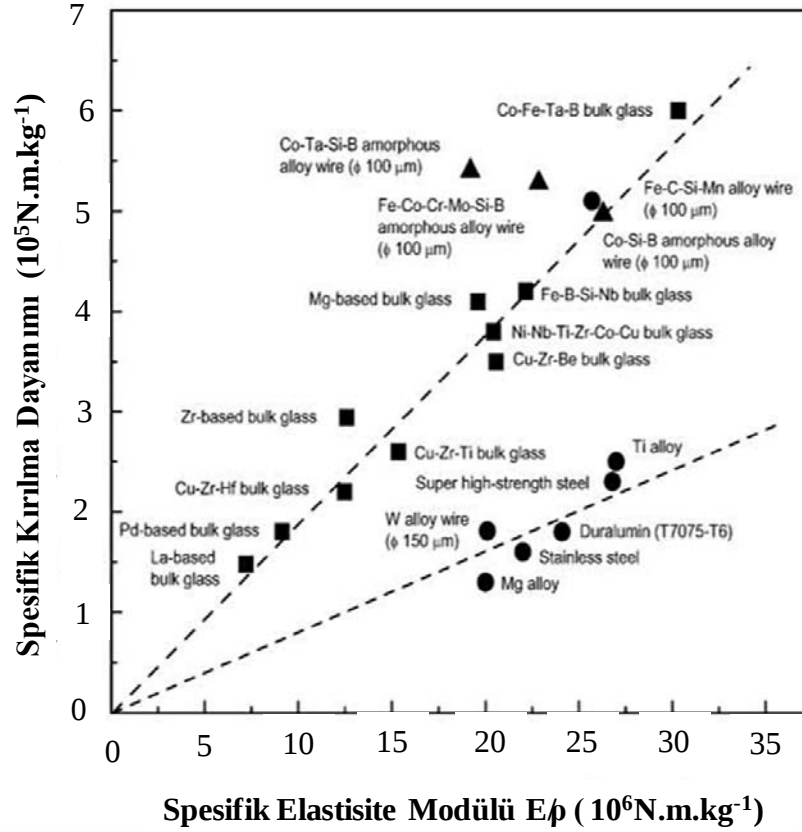
Şu ana kadar sentezlenen ve literatürlerde rapor edilen iri hacimli metalik cam alaşımlarının mekanik özellikleri (kırılma dayanımı ve spesifik dayanım) ve bu özelliklerin yüksek dayanıma sahip konvansiyonel alaşımların mekanik özellikleri ile kıyaslanması şekil 2.14 ve 2.15 'de verilmektedir (İnt.Kyn.3). Bu çalışmada üretimi hedeflenen metalik cam alaşımlarının (Co-Fe-Ta-B) mekanik özellikleri de yine bu grafiklerde belirtilmiştir. En iyi basma özelliğine sahip kompozisyon olduğu görülmektedir.



Şekil 2.14 Kırılma Dayanımı-Elastisite Modülü (Inoue vd 2004b).

Görüldüğü gibi Cu, Ni, Fe ve Co bazlı metalik cam oluşumlarının kırılma dayanımı, spesifik kırılma dayanımı, Elastisite modülü ve spesifik Elastisite değerleri

konvansiyonel alaşımların bu değerlerinden çok yüksektir. Bu durum genel bir ifadeyle bütün metalik cam alaşımları için geçerlidir.(Inoue vd. 2004a)

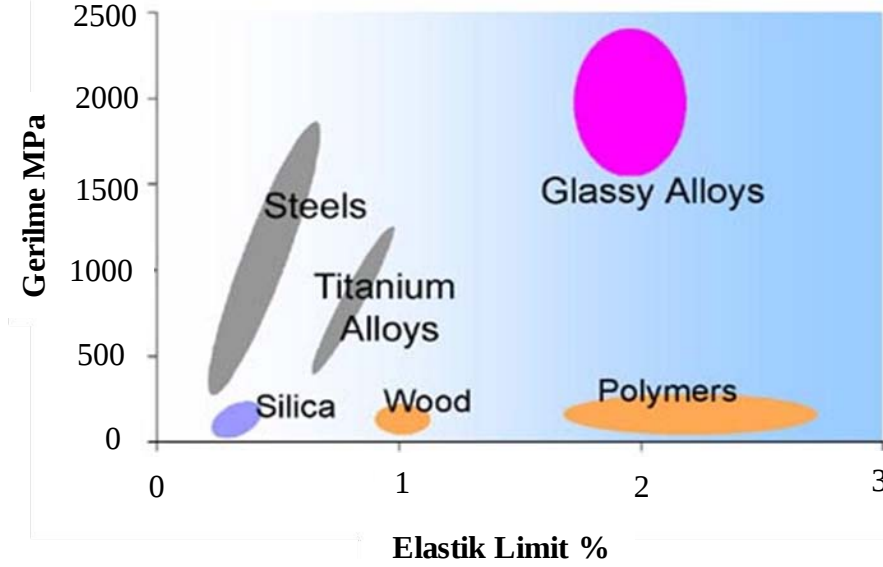


Şekil 2.15 Spesifik (Kırılma Dayanımı-Elastisite Modülü) (Inoue vd 2004b).

2.10.5 Metalik Camların Plastisitesi

Yapısal malzeme olarak, metalik camlar çekici özelliklere sahiptirler (Ashby vd 2006). Viskoz akış yoluyla şekillendirildikleri halde, geleneksel mühendislik alaşımları ile karşılaştırıldıklarında çok yüksek akma gerilmesi ve esnek gerilim sınırı gösterirler. Bazı metalik camlar sert ve biraz kırılmandır, bazıları da tavlama da kırılmalık gösterirler. Bu özellikler camların elastik özellikleriyle ilişkilidir, özellikle kayma ve bulk modülü oranı, Poisson oranı cinsinden ifade edilebilir (Lewandowski vd 2005). Bu bağıntı cam kompozisyonları içinde optimize mekanik özellikteki camı seçmeye yardım eder. Metalik camların yapısal olarak temel eksikliği plastik deformasyon miktarlarının oldukça düşük olmasıdır. Camlar oda sıcaklığında plastizite gösterdiğinde, kayma bantlarında akış 10-20 nm kalınlıkla keskince sınırlandırılmıştır (Zhang vd 2006). Son

zamanlardaki araştırmalar göstermiştir ki kayma yerinin belirlenmesiyle birlikte sıcaklık artışı da önemlidir (Lewandowski vd 2006).



şekil 2.16 Çeşitli malzemeler için tipik gerilmeler ve elastik limit değerleri. Görüldüğü gibi Metalik camlar benzersiz elastik özelliğe sahiptirler (İnt. Kyn.3).

2.10.6 Kimyasal veya Korozyon Özellikleri

Metalik malzemelerin yüzeyleri dış ortamla kimyasal ve elektrokimyasal etkileşimin tercihli olarak gerçekleştiği aktif bölgeler içerirler. Başta oyuklanma olmak üzere korozyon reaksiyonları çoğu kez kimyasal ve yapısal homojenliğinin sona erdiği bu aktif bölgelerde başlar. Metalik camlar sıvıları andıran homojen yapıları ile birçok agresif ortamda korozyona karşı üstün dayanıklılık gösterirler. Ancak camsı yapıların korozyon hasarından muaf oldukları düşünölmemelidir. Metalik camların korozyon davranışları da tıpkı kristal yapılı metal ve alaşımlarda olduğu gibi, yüzeyde oluşan pasif oksit tabakasının koruyuculuk özelliğine bağlıdır. Bu nedenle korozyon riskinin yüksek olduğu uygulamalarda koruyucu bir oksit filmi oluşturması için metalik cam alaşımlarına da Cr, Mo ve Al ilave edilir. Bununla birlikte aynı miktarlarda Cr içeren kristal yapılı ve camsı alaşımlarda ikincisi lehine bir fark gözlenmiştir (Çizelge 2.4). Metalik camlar, bu üstönlüklerini homojen yapılarına borçludurlar (şahingöz 1996).

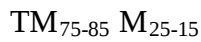
Çizelge 2.4. %6 FeCb çözeltisinde 60°C'de bekletilen değişik alaşımların ağırlık kaybı değerleri (Şahingöz 1996).

Alaşım	Yapı	% Ağırlık Kaybı
Fe-18Cr(430)	Kristal	8.7
Fe-20Cr-10Ni-2Mo(316)	Kristal	6
Fe-18Cr-10Ni-2Mo(316)	Kristal	1.5
Fe-14Cr-35Ni-12P-6B	Camsı	≈ 0

2.10.7 Elektrik ve Manyetik Özellikleri

Metalik camların elektrik iletkenliği kristal yapılu metal ve alaşımlarınkine benzer fakat daha düşüktür. Elektrik direnci sıcaklıkla önemli ölçüde değişmez. Metalik camlarda elektrik direncinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi katılardan ziyade sıvılarınıkini andırır.

Malzemelerin manyetik özelliklerini belirleyen en önemli karakteristiklerden biri domain yapılarıdır. Tane sınırları olmayan, hiç bir kristallografik yönelme göstermeyen ve yüksek elektrik direnci sayesinde Eddy akımını en aza indiren homojen, camsı yapılarda domain sınırlarının hiç bir güçlkle karşılaşmadan rahat hareket etmeleri beklenir. Böyle olduğu, manyetik alan uygulanan metalik camlarda domain sınırlarının hızının doğrudan ölçüldüğü çalışmalarda deneysel olarak kanıtlanmıştır. Doğal ferromanyetik elementlerle alaşımlanmış metalik camlar, domain sınırlarının hareket yetenekleri sayesinde çok kolay indüklenirler. Kimyasal bileşimi çoğu kez

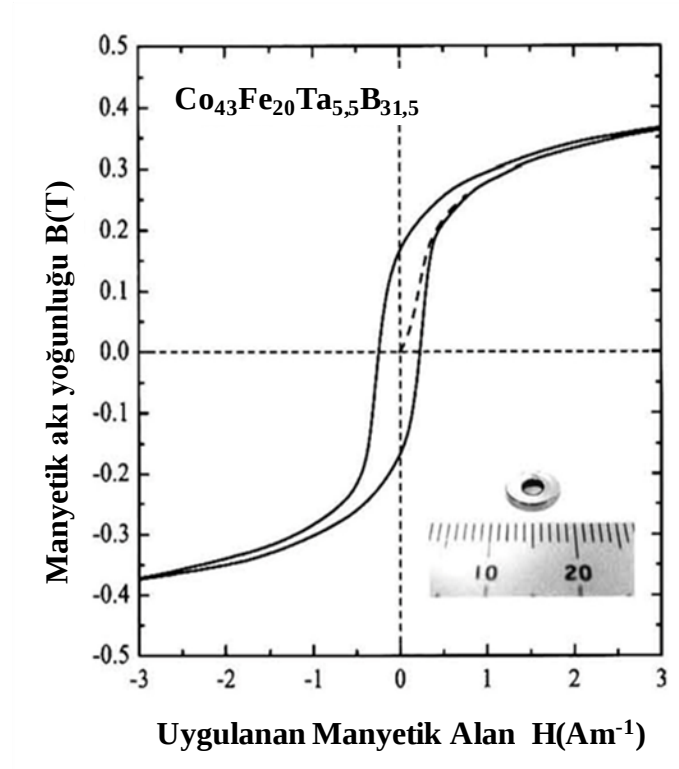


TM: Fe, Ni, Co

M: B, Si, C, P

genel formülüne uyan metalik camların indüklenebilmesi için miliörsted mertebelerindeki manyetik alanlar yeterlidir. Manyetik malzemeler arasında metalik

camlar dışında bu kadar kolay indüklenebilen sadece bir alaşım grubu (Permaloy alaşımları) bulunmaktadır (Şahingöz 1996).



Şekil 2.17 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ alaşımının histerisiz eğrisi (Inoue vd. 2004a).

Co-Fe-Ta-B metalik cam alaşımını baz alarak manyetik özellikler açısından da incelediğimizde yumuşak manyetik özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Alaşımın histerisiz eğrisi Şekil2.17 deki gibidir (Inoue vd. 2004a).

2.11 Metalik Camların Başlıca Kullanım Alanları

Metalik cam alaşımları, son derece yüksek dayanım, düşük yoğunluk yüksek korozyon dayanımından ve kolay şekillendirilebilmelerinden dolayı diğer yüksek dayanımlı alaşımlardan (çelikler, titanyum) oldukça üstün özelliklere sahiptir. Bu özelliklerine dayalı olarak başlıca kullanım alanları ve bu kullanım alanlarında tercih edilme sebepleri Çizelge 2.5 de özetlenmiştir (İnt.Kyn.1).

Çizelge 2.5. Metalik cam alaşımların potansiyel kullanım alanları ve özellikleri (Hitit 2004).

Kullanım Alanı	Tercih edilme sebebi (özellikleri)
1- Kaplama malzemesi olarak	-İyi örtücülük özelliği -Sıcaklık değişimlerine uyumlu -Yüksek sıcaklıklarda yüksek sertlik -Termal iletkenliği iyi -Şekillendirilmesi kolay (sprey yöntemiyle kaplama)
2- Savunma uygulamaları	-Ekstra bir şekillendirme işlemine gerek duyulmaması -Yüksek akma dayanımı -Yüksek sertlik -Yüksek dayanım/ağırlık oranı(spesifik dayanım) -Yüksek elastik limit -Yüksek korozyon dayanımı -Yüksek aşınma dayanımı -Düşük ergime sıcaklığı (Maliyet açısından)
3-Elektronik paketleme (Cep telefonları,el bilgisayarları,laptop)	-Bu alanda kullanılan titanyum alaşımlarından 2.5 kat daha dayanıklı, paslanmaz çelikten 1,5 kat daha sert. -İnce hafif paketleme imkânı sağlaması -Estetik olarak görüntü güzelliği

4-Tıbbi uygulamalar(Tıbbi malzemeler)	Biyolojik olarak uyumlu -Çok iyi aşınma dayanımı ve şekil verilebilirlik -Titanyum ve paslanmaz çeliklere kıyasla yüksek dayanım/ağırlık oranı ve iki katından fazla dayanımı sahip olması -İstenilen şekil döküm yöntemiyle elde edilebilmekte ve ekstra bir şekillendirme işlemine gerek duyulmamaktadır
5-Spor malzemeleri	-Düşük titreşimli enerji transferi sağlar. -Düşük frekanstaki titreşimi absorbe eder. -Ağırlığı düşük olmasına rağmen metallere kıyasla on kat daha fazla elastisiteye sahip -Geleneksel metallere kıyasla (titanyum, çelik vb.) kalıcı deformasyona 2-3 kat daha dayanıklı -Aşınma dayanımını yüksek olması sonucu verilen şekli muhafaza etmesi -Paslanma, lekelenme ve korozyona dayanıklı -Ekstra şekillendirme işlemine gerek duyulmuyor
6-Optik uygulamalar	-Yüksek yansıtma oranı
7-Kompozit malzeme olarak	-Yüksek viskoz akış
8-Yumuşak manyetik malzeme olarak	-İyi yumuşak manyetik özellikler
9-Akustik emici malzeme olarak	-Yüksek akustik zayıflama

Çizelgede gördüğünüz gibi metalik camlar birçok avantajlara sahiptir. Ancak bunun yanı sıra birtakım dezavantajlara da sahiptir. Bunlar özellikle;

- 1- İri hacimli üretilmelerinin zorluğu
- 2- Tokluğunun düşük olması
- 3- Maliyetinin yüksek oluşu

3.MATERYAL VE METOT

3.1 Amaç

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ metalik cam alaşımı oldukça yüksek basma dayanımına (5.2GPa) sahiptir. Ancak bu alaşımın kritik döküm kalınlığı sadece 2 mm dir. Alaşım kullanılan hammadde ve üretim aşamaları düşünüldüğünde üretim maliyeti yüksek bir malzemedir. Bundan dolayı alaşımın endüstriyel alanda kullanılabilmesi için alaşımın kritik döküm kalınlığının, plastik deformasyon değerinin mutlaka artırılması ve üretim maliyetlerinin düşürülmesi gerekmektedir. Bu çalışmanın iki temel amacı vardır. $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ alaşımını temel alarak, mekanik dayanımda fazla bir kayba sebep olmadan;

- Alaşımın kritik döküm kalınlığını artırmak
- Alaşımın üretim maliyetini düşürmek.

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ metalik cam alaşımının camlaşma kabiliyetinin artırılması çalışması için $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$, $\text{Co}_{31}\text{Ni}_2\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$, $\text{Co}_{21}\text{Ni}_2\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$, $\text{Co}_{11}\text{Ni}_2\text{Fe}_{50}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ alaşımlarının sentezlenmesi düşünülmüştür. Ayrıca yukarda belirtilen alaşımlara ek olarak $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$, $\text{Co}_{31}\text{Ni}_2\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$, $\text{Co}_{21}\text{Ni}_2\text{Fe}_{40}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ alaşımları hazırlanarak Nb ve Fe in etkisi araştırılmış, Co gibi pahalı bir metalin miktarını azaltıp nispeten daha ucuz olan Fe miktarını arttırarak alaşımın üretim maliyetinin de düşürülmesi amaçlanmıştır.

3.2. Tozların Uygun Bileşimde Hazırlanması

Belirtilen kompozisyonlarda ki metalik cam numunelerini elde edebilmek için öncelikle Çizelge 3.1 de özellikleri verilen tozlar aşağıda belirtilen oranlarda 0,001gr hassaslıktaki terazide toplam 100gr tartılıp cam bir beher içersinde karıştırılarak şekillendirilmeye hazır hale getirilmiştir. Ayrıca tozlar tartılmadan önce oksitlenmelerini önlemek amacıyla desikatör içersinde bekletilmiştir.

Çizelge 3.1. Alaşım kompozisyonlarında kullanılan elementlerin özellikleri.

Alaşım elementleri	Tane Boyutu (µm)	Safılık Derecesi (ağ.%)	Atomik yarıçapı r_a (nm)	Atom Numarası (Z)
Kobalt (Co)	<2	99,8	0,12510	27
Demir (Fe)	<10	99,9	0,12412	26
Tantal (Ta)	<44	99,9	0,14300	73
Niobyum (Nb)	1-5	99,8	0,14290	41
Bor (B)	<44	98,0	0,14290	5
Silisyum (Si)	<149	99,9	0,11530	14
Nikel(Ni)	3	99,9	0,124	28

Atomik yarıçaplar (Senkov and Miracle 2001).

Çizelge 3.2. Üretilen metalik cam numunelerinin atomik karışım yüzdeleri.

	Kompozisyon (%atomik)						
	Co	Ni	Fe	Ta	Nb	B	Si
Alaşım1	41	2	20	2.75	2.75	26.5	5
Alaşım2	31	2	30	2.75	2.75	26.5	5
Alaşım3	21	2	40	2.75	2.75	26.5	5
Alaşım4	11	2	50	2.75	2.75	26.5	5
Alaşım5	41	2	20	-	5.5	26.5	5
Alaşım6	31	2	30	-	5.5	26.5	5
Alaşım7	21	2	40	-	5.5	26.5	5

3.3.Tozların Şekillendirilmesi ve Master Alaşımların Hazırlanması

Öncelikle her alaşım sistemi için yaklaşık 90-100gr civarında olacak şekilde ön alaşımlar hazırlanmıştır. Hassas terazi kullanılarak hazırlanan toz karışımı, homojen bir karışım elde etmek için manuel bir şekilde yaklaşık 10 dk boyunca karıştırılmıştır. Karıştırılan tozlar tek etkili hidrolik bir pres kullanılarak 10MPa lık bir basınç uygulanarak 10 mm çapında ve yaklaşık olarak 5-6 mm yüksekliğinde tabletler halinde preslenmiştir.



Resim 3.1 Hidrolik pres, elik kalıp ve tablet haline getirilen toz numune.

Elde edilen bu tabletler vakum ark ocağında ergitilerek master alaşımlar elde edilmiştir. Master alaşımların homojen olması için ergitme işlemi 3 kez tekrarlanmıştır. Ergitme işlemi 1.2-1.3 atm. basınca sahip yüksek saflıkta argon ortamında yapılmıştır. Her bir ergitme işleminden önce ortamdaki oksijen miktarının mümkün olduğunca azaltmak için cihaz önce 10^{-1} mbar değerine ulaşana kadar vakuma alınmış daha sonra ortama yüksek saflıkta argon gazı verilmiştir.

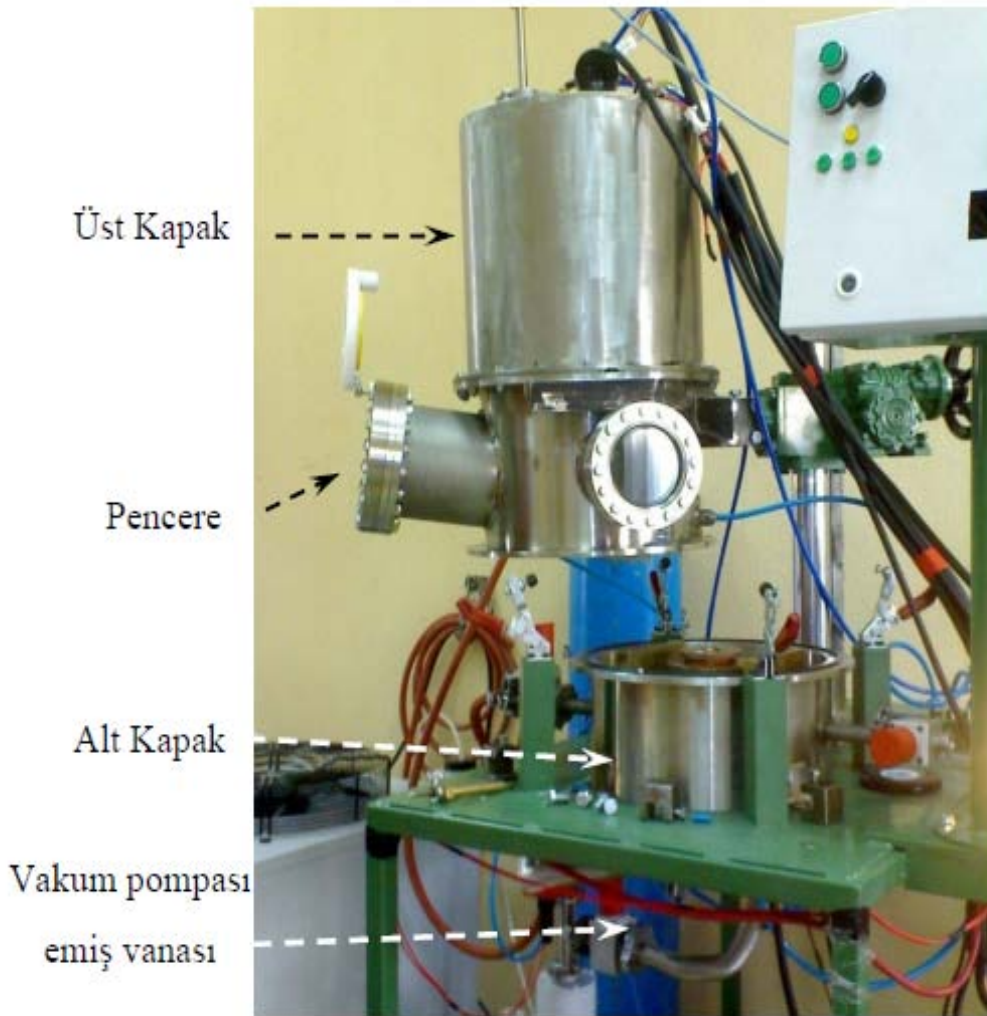


Resim 3.2 Ön ergitme işlemi tamamlanmış master alaşım numunesi (90-100gr)

Hazırlanan bu master alaşımlardan belirli miktarlarda alınarak vakum ark ocağında döküm işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.4 Vakum Ark Ergitme ve Döküm İşlemleri

Hazırlanan master alaşımlar küçük parçalara ayrılarak (5gr-10gr), vakum ark ergitme ocağında ergitilerek emme döküm yöntemi ile çeşitli çaplarda (2mm-5mm) ve yaklaşık 5cm uzunluğunda silindirik numuneler elde edilmiştir. Ergitme işlemi esnasında vakum ark ocağında yüksek saflıktaki bakır kalıp ağzında ergitilen numune vakum emme yöntemi ile silindirik bakır kalıbın içine dökülerek numuneler elde edilmiştir.

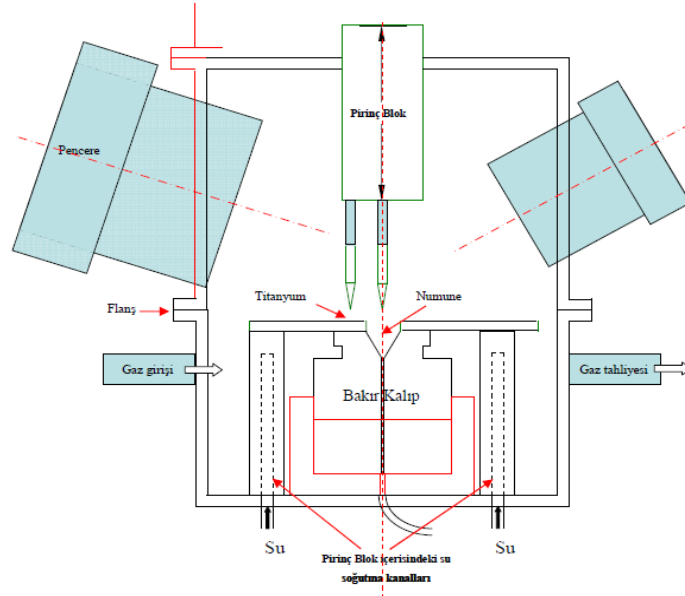


Resim 3.3 Vakum ark ergitme ve döküm fırını (Yazıcı 2011).

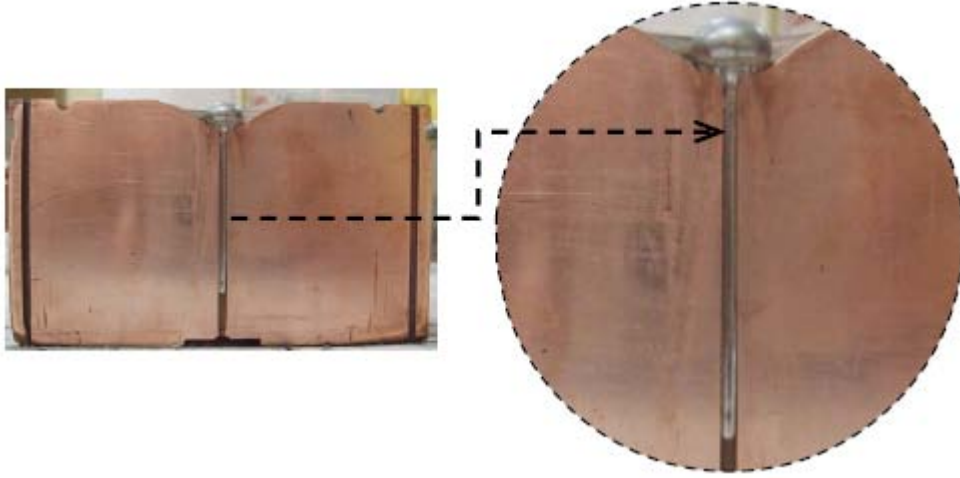


Resim 3.4 Ergitme ve döküm işleminin gerçekleştirildiği alt kalıp (Yazıcı 2011).

Şekil 3.1 de gösterilen vakum ark ergitme cihazına hazırlanan master alaşımlardan belirli bir miktar numune Resim 3.4 de gösterilen bakır kalıp üzerine koyulduktan sonra cihazın kapağı kapatılır, hassas bir vakum pompası yardımı ile yaklaşık 10^{-1} mbar vakum seviyesine inildikten sonra cihazın içerisine yüksek saflıktaki Ar (Argon) gazı verilir. Daha sonra cihaza bağlı olan güç kaynakları sayesinde cihazın iç kısmındaki tungsten uçlara akım gönderilerek ark oluşturulur ve oluşan bu ark yardımı ile numune ergitilmeye başlanır. Numune uygun şekilde ergitildikten sonra Şekil 3.3 te belirtilen vakum pompası emiş vanası açılarak bakır kalıbın ağzında eriyik halde duran numune oluşan basınç farkından dolayı bakır kalıbın içerisine hızla dolarak silindirik şeklindeki metalik cam numuneleri elde edilmektedir.



Şekil 3.1 Ergitme işleminin yapıldığı kapalı ergitme odası kesit görünümü (Yazıcı 2011).



Resim 3.5 Döküm işlemi sonrasında elde edilen numune ve bakır kalıp (R=2mm)

Ergitme ve döküm işlemleri kalıp üzerinde yapılmaktadır. Ergitme esnasında kalıbın döküm ağzı açık bırakılmaktadır. İlk bakışta, döküm ağzı üzerindeki eriyik numunenin kalıp içerisine akması olasılığı akla gelse de, eriyiğin yüzey gerilimi buna engel olmaktadır. Ancak, döküm çapının 5 mm'den daha büyük olduğu durumlarda, malzeme sıvı hale geldikten sonra, bu direnç yetersiz kalmakta ve kendiliğinden akabilmektedir. Bu nedenle 5 mm'den daha büyük çaplardaki numunelere emme döküm işlemi uygulanamamıştır.

3.5 Metalografik ve Karakterizasyon İşlemleri

3.5.1. Numune Yüzeyi Hazırlama İşlemleri

Optik ve elektron mikroskobu incelemeleri için yüzey zımparalama ve parlatma işlemleri yapılmıştır. Bunun için P240-P1200'luk zımparaların kullanıldığı, metalografik numune zımparalama ve parlatma cihazı kullanılmıştır. Parlatma işlemleri ise çuha üzerinde 200 A⁰ boyutundaki alümina toz içeren süspansiyon ile yapılmıştır.



Resim 3.6 Zımparalama ve parlatma cihazı.

3.5.2 Mikroyapı Analizleri

Parlatma işlemi tamamlanan numuneler camsı faz ve kristal yapıların varlığının tespiti için ilk olarak polarize optik mikroskopta incelenmiştir. Çalışmalarda Olympus marka BX51M model 5MP kameralı ve basit polarize filtrelili optik mikroskop kullanılmıştır. Üstten aydınlatmalı ve 50X-1000X arası büyütme kapasitesine sahip bu mikroskopta çekilen görüntüler bilgisayar ortamına alındıktan sonra detaylı olarak incelenmiştir.



Resim 3.7 Optik mikroskop.



Resim 3.8 Taramalı Elektron Mikroskobu.

Optik mikroskop incelemeleri, üretilen numunenin hemen incelenebilmesi açısından avantajlıdır. Bu avantaj, anizotropik yüzey özelliklerine sahip numunelerde polarize filtre sayesinde maksimuma çıkarılabilmektedir. Amorf malzemeler genel olarak izotropik özellik gösterdiği için, içerisinde bulunabilecek kristal yapılar ışığı farklı şekilde kırarak farklı kontrast vermelerine neden olur. Böylece amorf ve kristalleşmiş bölgeler rahatlıkla ayırt edilebilmektedir. Fakat bu durum bazı istisnai durumlarda yanıltıcı sonuçlar verebilmektedir. Örneğin; amorf malzemeler ve kübik sistemdeki kristaller tek kırınım indisine sahip olduklarından dolayı, çift kırınımları sıfırdır (Delly 2008). Bu nedenle numunelerin incelenmesinde elektron mikroskobu ile de değerlendirme yapılması gerekmektedir. Elektron mikroskobu analizleri LEO 1430 VP marka taramalı elektron mikroskobunda (Resim3.8) geri saçınımlı elektron modunda (BSE) (Liu et al. 2002, Duhamel 2008, Vierke 2008, Fu et al. 2001) gerçekleştirilmiştir. Eğer incelenen numune kesiti içerisinde (parlatılmış yüzeyde) kristal yapılar bulunmuyorsa, yapı tamamen amorf olduğu için kontrast farkı oluşturacak bir durum olmayacaktır. Eğer yapıda kristaller bulunuyorsa, bunların kompozisyonları amorf yapı kompozisyonundan daha farklı olacaktır. Böylece geri saçınım modu kullanıldığında camsı yapı ve kristal yapıları birbirinden ayırt etmek mümkün olmaktadır.

3.5.3 X ışınları Kırınımı Analizi

Amorf bir malzemenin varlığını teyit etmek için belirli sabit bir kriter mevcut değildir. Ancak x-ışınları kırınımı yöntemi (XRD) malzemenin amorf olup olmadığına karar vermenin en basit yoludur (Kobayashi and Takeda 1993). Kristal malzemeler XRD analizlerinde keskin ve dar karakteristik pikler sergiler. Amorf malzemeler ise x-ışınlarına karşı karakteristik pikler yerine, geniş difraksiyon deseni ile kendini belli eder (Kobayashi and Takeda 1993, Hu et al. 2009). Amorf malzemenin varlığı x-ışınları difraksiyon analizinin çözünürlük sınırları içerisinde ispatlanabilmektedir (Wang et al. 2003, Zhang et al. 2004). Bu amaçla, Shimadzu 6000 XRD cihazında Cu-K α ($\lambda=1,544\text{\AA}$) radyasyonu ile x-ışını kırınım analizleri yapılmıştır. Bunun için incelenecek olan iri hacimli numuneler öğütülerek ince toz boyutuna indirilmiştir (Pawlik and Davies 2003). Difraksiyon tarama işlemi $10-90^\circ$ (2θ) arasında $0,02^\circ$ 'lik basamak ve $0,6$ sn/adım hızıyla yapılmıştır.

3.5.4 Termal Analiz

Üretilen amorf numunelerin ısısal özelliklerinin de belirlenmesi gerekmektedir. Yani, cam geçiş sıcaklığı gibi camlara has bir özelliğin de varlığının tespiti gerekmektedir. Bu amaçla, üretilen metalik cam numunelerinin karakteristik termal özellikleri Netzsch STA 409 P_c/P_g model diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı ile tespit edilmiştir. Analizler Al₂O₃ kroze kullanılarak 20 K/dk ısıtma hızında yapılmıştır. Analizler sonucunda cam geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme sıcaklığı (T_x) ve ergime sıcaklığı (T_m) ve likidus sıcaklığı (T_L) gibi termal özellikler belirlenmiştir. Bu veriler kullanılarak üretilen her kompozisyon için literatürde en yaygın kullanılan camlaşma kabiliyeti parametreleri hesaplanmıştır. Bunlar kısaca aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmıştır:

İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı

$$T_{rg} = T_g/T_L$$

Aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi

$$\Delta T_{xg} = T_x - T_g$$

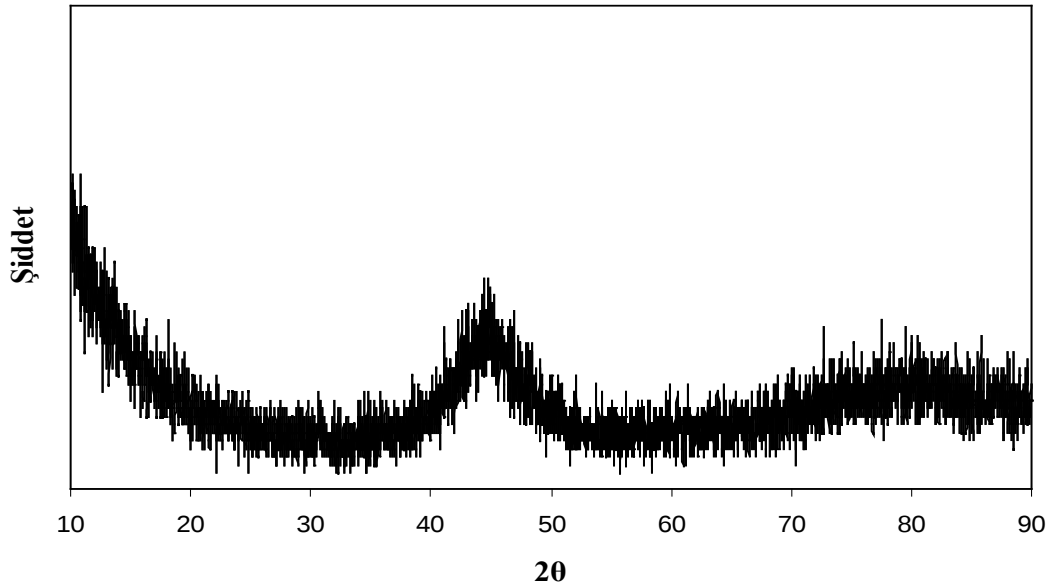
Normalize edilmiş kristalleşme sıcaklığı

$$\gamma = T_x/(T_g + T_L)$$

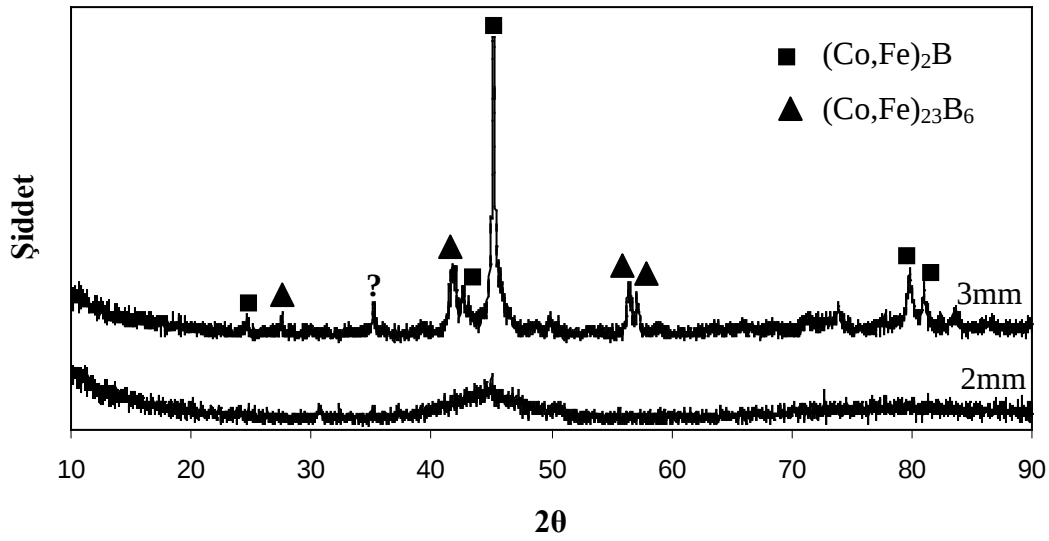
4. BULGULAR

4.1 X-ışınları Kırınım Analizi Sonuçları

Yapılan analizlerin sonuçlarında aşağıdaki XRD kırınım desenleri elde edilmiştir. Bu çalışmadaki başlangıç alaşımı olan ve daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre 4mm cam olarak dökülebilirliği bilinen Alaşım1 ($\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) alaşımının yanı sıra Alaşım2 ($\text{Co}_{31}\text{Ni}_2\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$), Alaşım5 ($\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) alaşımları da 4mm kalınlığına kadar XRD analizi sonuçlarına göre cam olarak elde edildiği görülmektedir. Ayrıca dökümleri yapılan Alaşım3 ($\text{Co}_{21}\text{Ni}_2\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) alaşımının yapılan XRD analizlerinde de 2mm kalınlığında ki dökümünün cam fakat 3mm kalınlığındaki dökümünün kristal fazlar içerdiği belirlenmiştir. Alaşım6 ($\text{Co}_{31}\text{Ni}_2\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) alaşımının da yapılan 3mm kalınlığındaki dökümlerinin kristal fazları içerdiği görülmüştür. Alaşım4 ($\text{Co}_{11}\text{Ni}_2\text{Fe}_{50}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) ve Alaşım7 ($\text{Co}_{21}\text{Ni}_2\text{Fe}_{40}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) alaşımlarının da 2mm kalınlığındaki dökümlerinde bile kristal fazlar olduğu yapılan ön incelemede belirlenmiştir.

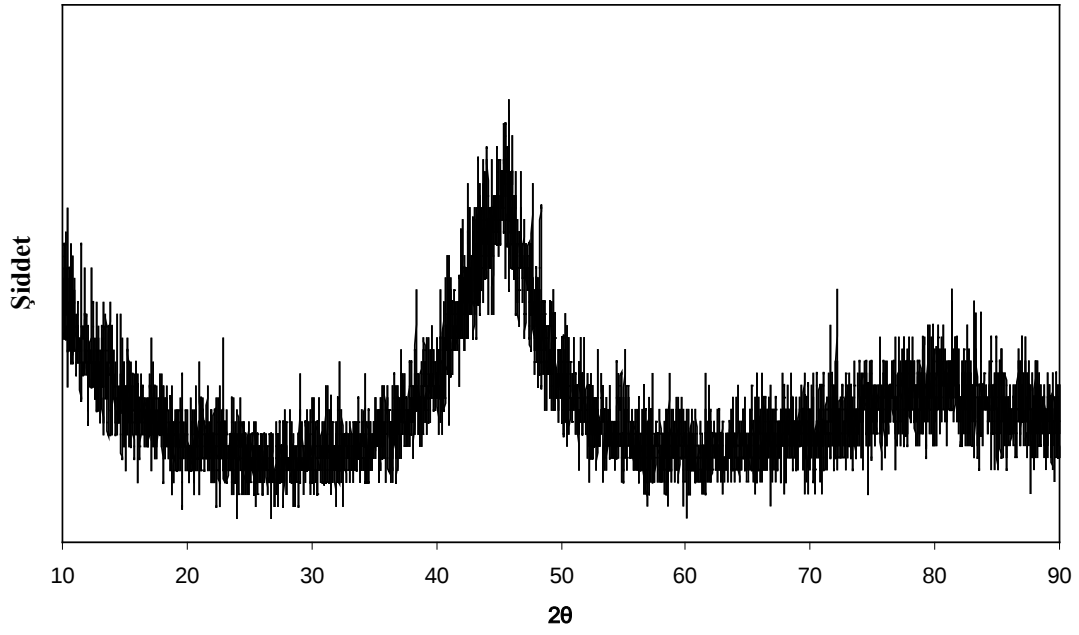


Şekil 4.1 Alaşım2 ($\text{Co}_{31}\text{Ni}_2\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) alaşımının 4mm kalınlığındaki silindirik döküm numunesinin XRD analizi.

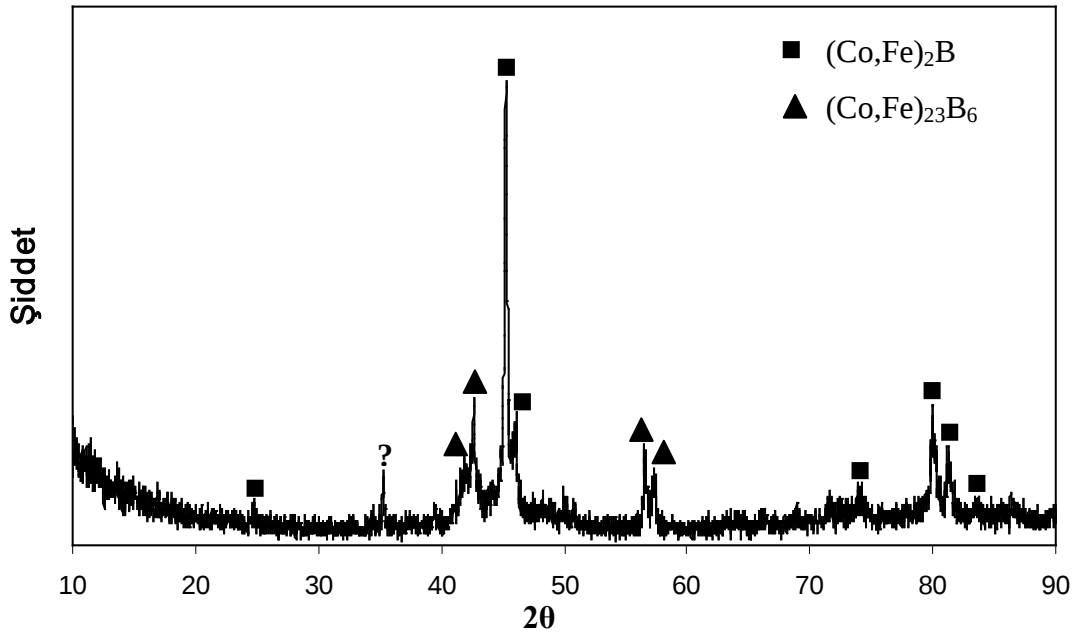


Şekil 4.2 Alaşım3 ($\text{Co}_{21}\text{Ni}_2\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) alaşımlarının 2mm ve 3mm kalınlığındaki silindirik döküm numunesinin XRD analizi.

Şekil 4.1’ de görüldüğü gibi Alaşım2 de demir miktarı artırılması ve kobalt elementinin azaltılması sonucu herhangi bir kristal fazına rastlanmamıştır. Ancak aynı alaşımdaki demir oranının %40’a çıkarılması sonucunda elde edilen alaşımın (Alaşım3) kritik döküm kalınlığı 2mm’ye düşmüştür (Şekil 4.2). Ayrıca Şekil 4.3’te gösterilen Alaşım5 alaşımında da tantal elementi tamamen kaldırılmış ve yerine niobiyum elementinin miktarı iki katına (%5.5) yükseltilerek elde edilen alaşımın da XRD analizinde herhangi bir kristal faza rastlanmamıştır. X-ışınları kırınım deseninde de görüldüğü gibi Alaşım1-2-3-4 alaşımlarında kobalt elementi miktarı azaldıkça ve demir miktarı arttıkça alaşımın camlaşma kalınlığı azalmaktadır. Nitekim Alaşım3 alaşımında kobalt miktarı %21 ve demir elementinin miktarı %40 olduğunda numunenin döküm çapı 2mm ye düşmektedir. X-ışınları kırınımı deseni analiz edildiğinde kobalt, demir ve bor elementlerinden oluşan çeşitli kristallenmelerin ((Co,Fe)₂B,(Co,Fe)₂₃B) meydana geldiği görülmektedir.



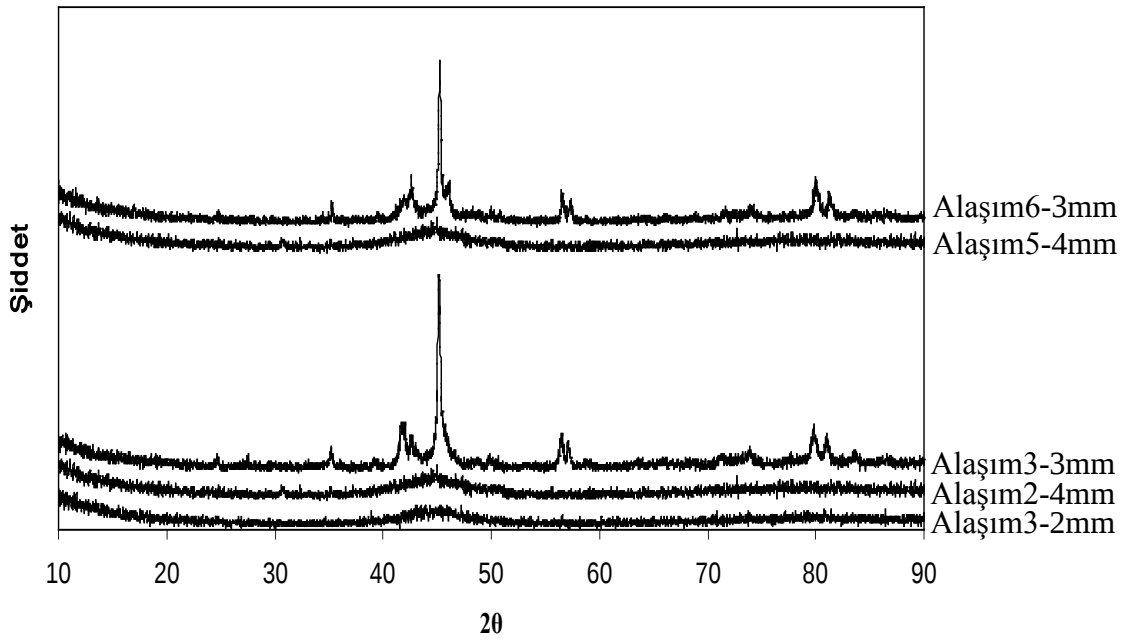
Şekil 4.3 Alaşım5 ($\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) alaşımının 4mm kalınlığındaki silindirik döküm numunesinin XRD analizi.



Şekil 4.4 Alaşım6 ($\text{Co}_{31}\text{Ni}_2\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$)'nın 3mm kalınlığındaki XRD analizi.

Alaşım5-6-7 grubu alaşımlarda tantal elementinin çıkartılıp niobyum elementinin miktarını iki katına çıkardığımızda Alaşım5'in döküm kalınlığı 4mm olarak

belirlenmiştir. Bu alaşım gurubunda demir miktarını arttırıp kobalt miktarını azatlığımız kompozisyonlarda camlaşma kalınlığının azaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.4’de görüldüğü gibi kobalt elementinin miktarı %31’e düşürüldüğünde ve demir elementinin miktarı %30’a çıkartıldığında alaşım sistemi 3mm çaplarındaki dökümleri kristal fazlar içerdiği görülmektedir. Ayrıca daha önce de bahsedildiği gibi Alaşım7’nin de camlaşma kabiliyeti çok daha düşük olduğu ($< 2\text{mm}$) yapılan ön incelemede belirlenmiştir.



Şekil 4.5 Dökümü yapılan bazı alaşımların XRD analizlerinin ortak gösterimi.

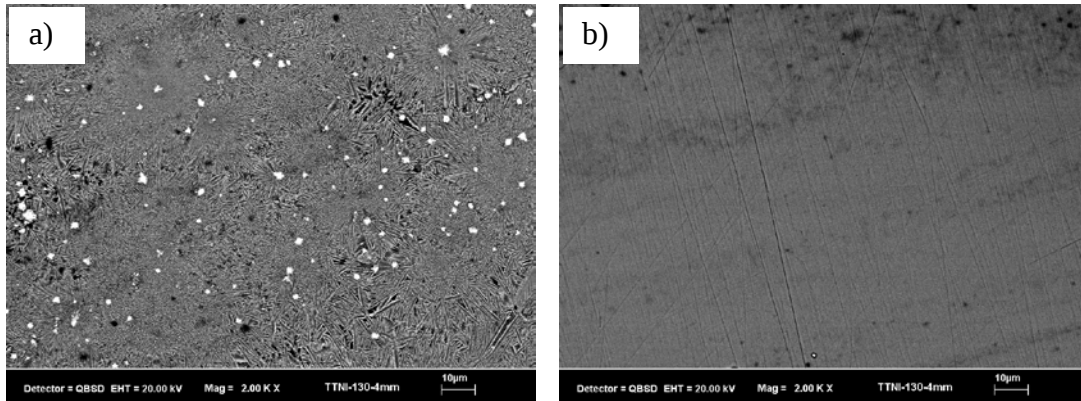
Çizelge 4.1. Dökümleri yapılan alaşımların camlaşma kalınlıkları.

Alaşım Adı	Döküm Çapı(mm)	Yapısı
Alaşım1($\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$)	4mm	Cam
Alaşım2($\text{Co}_{31}\text{Ni}_2\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$)	4mm	Cam
Alaşım3($\text{Co}_{21}\text{Ni}_2\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$)	2mm	Cam
Alaşım4($\text{Co}_{11}\text{Ni}_2\text{Fe}_{50}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$)	-	Kristal
Alaşım5($\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$)	4mm	Cam
Alaşım6($\text{Co}_{31}\text{Ni}_2\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$)	3mm	Kristal
Alaşım7($\text{Co}_{21}\text{Ni}_2\text{Fe}_{40}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$)	-	Kristal

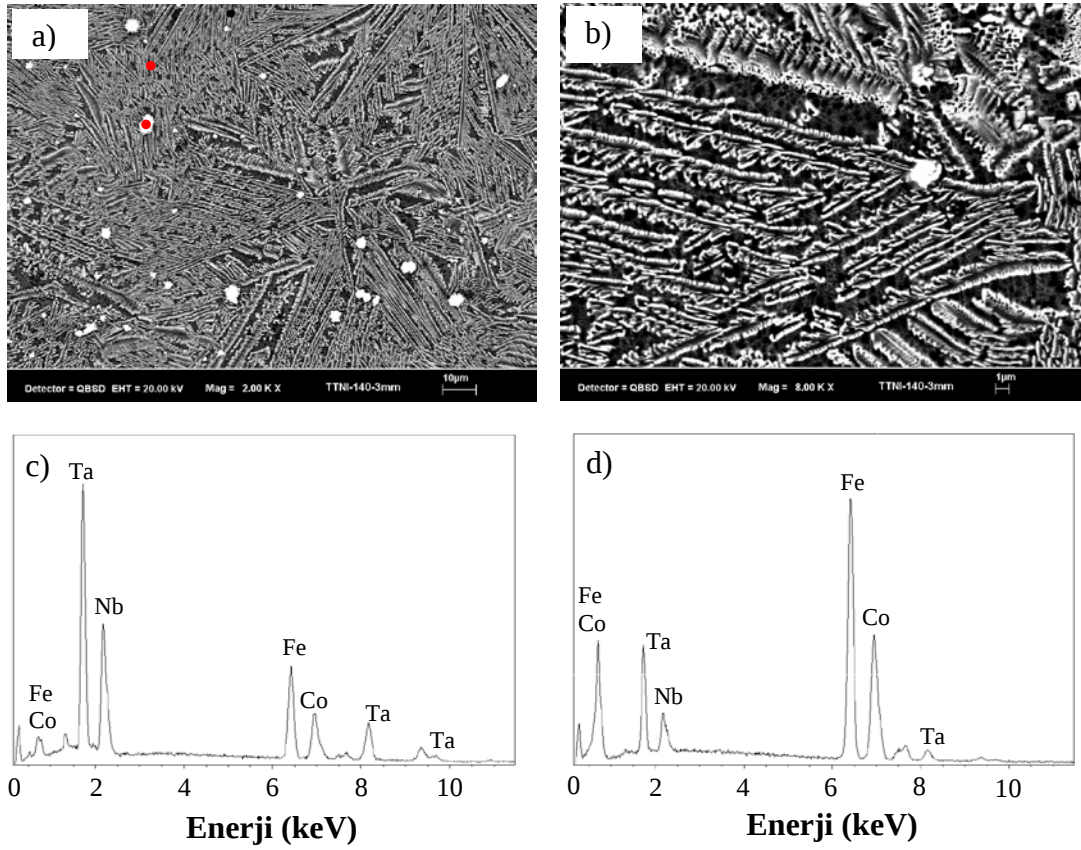
X-ışınları kırınımı analizlerine göre Alaşım1-2-3-4 grubu alaşımlarda ve Alaşım5-6-7 grubu alaşımların her ikisinde de kobalt elementi miktarının azaltılması ve demir elementi miktarının arttırılması beli bir sınıra kadar camlaşma kalınlığı açısından daha önce çalışılmış olan ve camlaşma kabiliyetinin 4mm olduğu bilinen Alaşım1'e kıyasla negatif bir etki yapmaz iken, demir miktarı Alaşım1-2-3-4 grubu alaşımlarda %atomik 40 ve daha fazla olduğunda camlaşma kabiliyeti negatif yönde etkilemiştir. Alaşım5-6-7 grubu alaşımlarda ise tantal elementinin tamamen çıkartılıp niobiyum elementinin miktarını iki katına çıkarttığımızda ise demir elementi miktarının %30 olduğu durumlarda camlaşma kabiliyeti negatif olarak etkilenmiştir. Demir miktarının artması oluşan $(Co,Fe)_2B$ ve $(Co,Fe)_{23}B_6$ fazların oluşumunu kolaylaştırıyor olabilir.

4.2 Mikroyapı Analizi Sonuçları

Alaşım2 nin 4mm döküm kalınlığına sahip numunesi ile Alaşım3'ün 3mm döküm kalınlığına sahip numuneleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Numunenin merkezinde çok açık renkli 2-3 μ boyutuna sahip homojen bir şekilde dağılmış kristaller bulunmaktadır (Şekil 4.6). Bu kristallerin yanı sıra daha koyu renkli kontrast veren ve çok daha küçük boyutta başka kristallerde bulunmaktadır. Numunenin XRD deseninde (Şekil 4.1) belirgin bir kristallenme görülmemiştir. Bunun sebebi alaşımda bulunan kristallerin hacim oranının oldukça düşük ve tane boyutunun da oldukça küçük olmasıdır. Gerçekten de aynı numunenin merkezinden uzaklaştıkça kristallenme miktarı tamamen ortadan kalkmaktadır (Şekil 4.6-b).



Şekil 4.6 Alaşım2'nin 4 mm döküm çapına sahip numunesinin SEM görüntüleri. a) Numune merkezi, b) Numune kenarı.



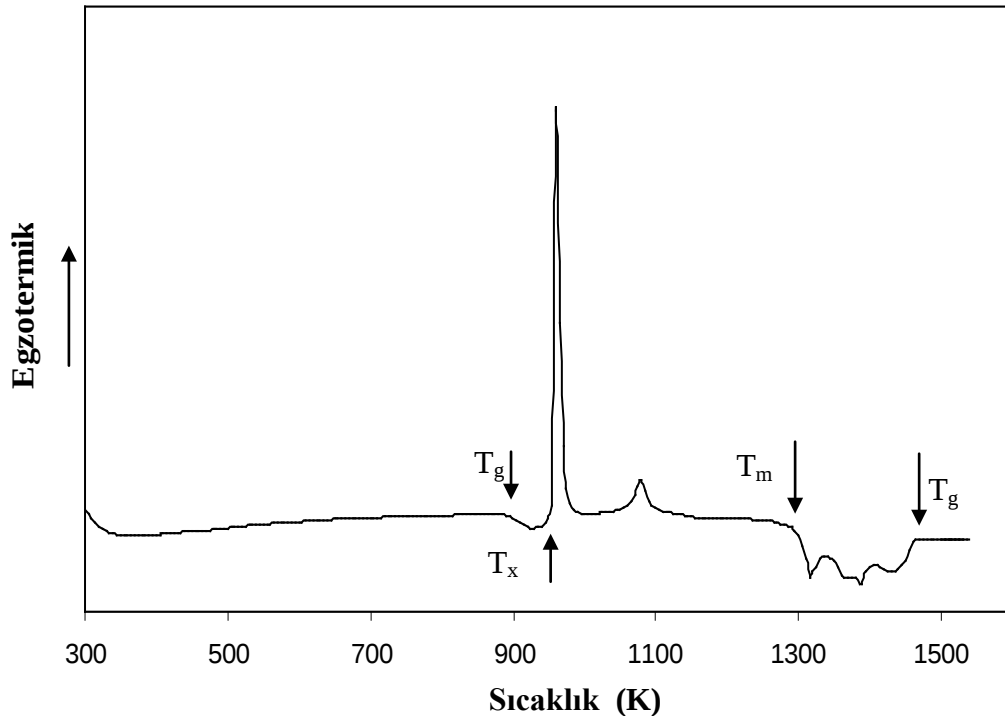
Şekil 4.7 Alaşım3'ün 3mm döküm çapına sahip numunesinin SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları. a)-b) Numune merkezi, c) Açık renk kristalden alınan EDS analizi sonucu, d) Koyu renk kristallerden alınan EDS analizi sonucu.

Bu sonuç göstermektedir ki sadece XRD analizi sonuçlarını temel alarak bir alaşımın tamamen amorf yapıya sahip olduğunu söylemek doğru bir yaklaşım değildir. XRD analizi sonuçlarının çeşitli mikroskopi yöntemleri (optik mikroskopi/taramalı elektron mikroskobisi/geçirimli elektron mikroskobisi) ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması gerekmektedir. Alaşım3'ün 3mm döküm çapına sahip numunesinden elde edilen SEM analizi sonuçları numunede yoğun bir kristallenme olduğunu göstermektedir (Şekil 4.7). Bu sonuçlar aynı alaşımın XRD analizi sonuçları (Şekil 4.2) ile uyumludur. Bu numune de bir önceki numunede olduğu gibi iki farklı kristalin olduğu gözlenmiştir. EDS analizi sonucu açık renkli kristallerin tantal ve niobiyum elementlerince zengin olduğunu göstermektedir. Koyu renkli ve yaklaşık 0.5μ tane boyutuna sahip olan koyu renkli kristallerin içeriğinin EDS analizi ile belirlenmesi (tane boyutunun küçük olmasından dolayı) mümkün değildir. Ancak bu kristallerden elde edilen kontrast göz önüne alındığında, bu tanelerin alaşımdaki atom numarası en küçük

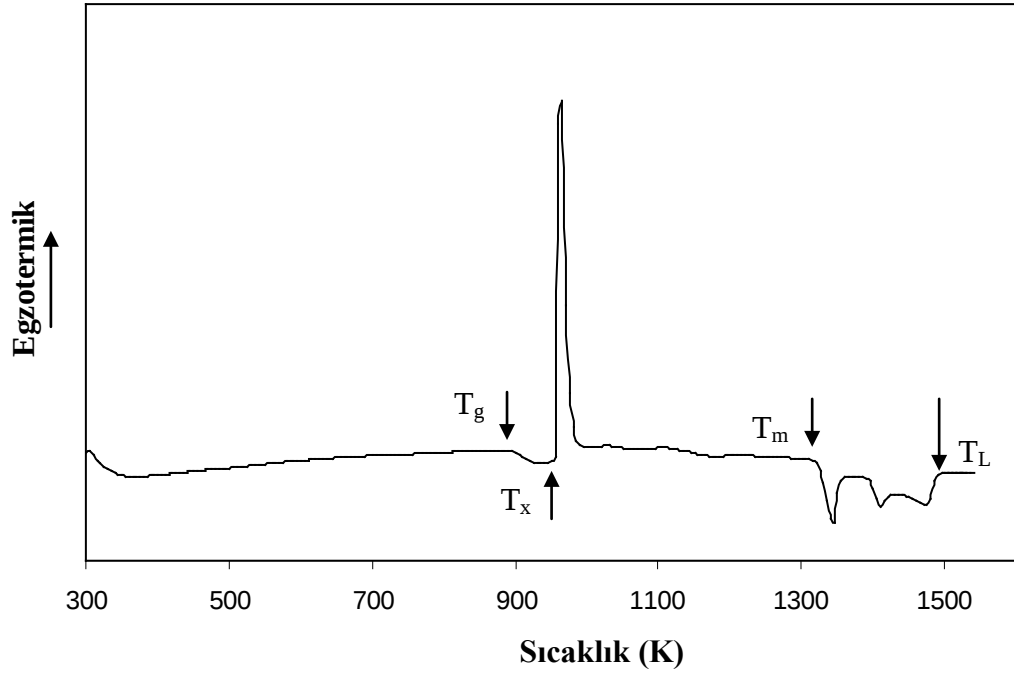
elementleri (bor ve silisyum) yoğun bir şekilde içerdği ortaya çıkar. Bu numunenin XRD analizi sonucu da değerlendirildiğinde bu koyu renkli kristallerin $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$ kristalleri olduğu açık bir şekilde bellidir. Son olarak da diğer (açık renkli) kristallerin de yapısında tantal ve niobiyum içeren $(\text{Co,Fe})_{23}\text{B}_6$ kristalleri olduğu ortaya çıkar. Gerçektende bu tip kristallerin(örneğin $((\text{Co,Fe})_{20.12}\text{Ta}_{2.82}\text{B}_6)$ benzer alaşımlarda çöktüğü literatürde daha önce rapor edilmiştir (Inoue vd. 2004a).

4.3 Termal Analiz Sonuçları

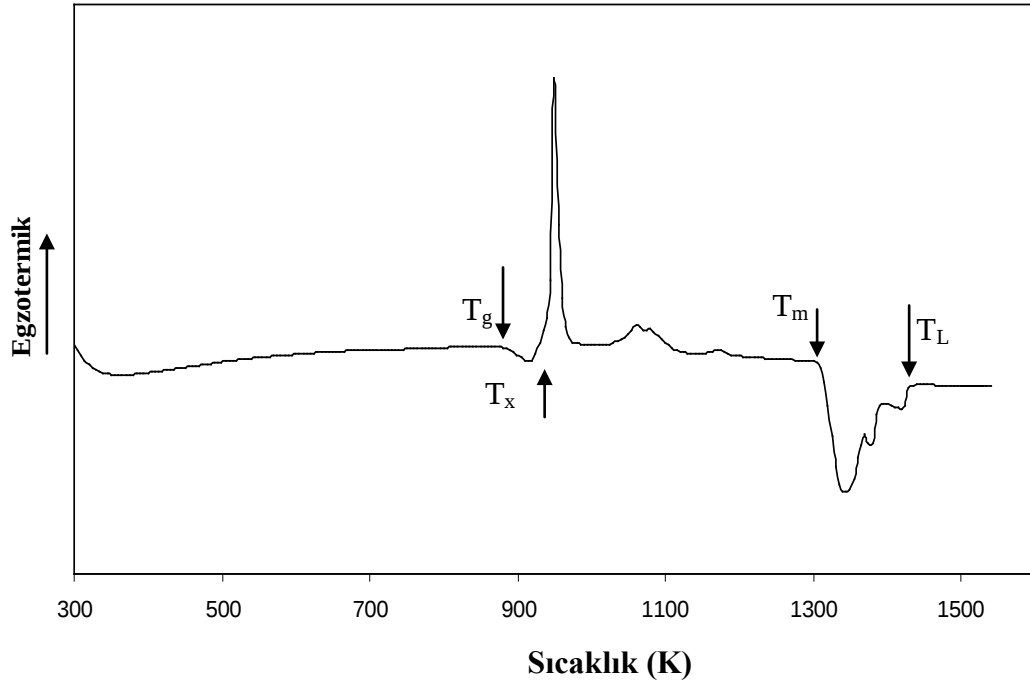
Bu bölümde bütün alaşım kompozisyonlarının sürekli ısıtmaya bağlı olarak kristallenme evreleri, cam geçiş sıcaklıkları, kristallenme sıcaklıkları, ergime ve likudus sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla DSC analizleri yapılmıştır. Analizler Argon (Ar) gazı atmosferinde ve sabit ısıtma hızında (20 K/dk) gerçekleştirilmiştir. Termal analiz sonucunda belirlenen sıcaklık değerlerine göre, camlaşma kabiliyetini önceden haber verdiği iddia edilen parametreler (ΔT_x , T_{fg} , γ) hesaplanarak, kompozisyon değişimlerine göre kıyaslanmıştır.



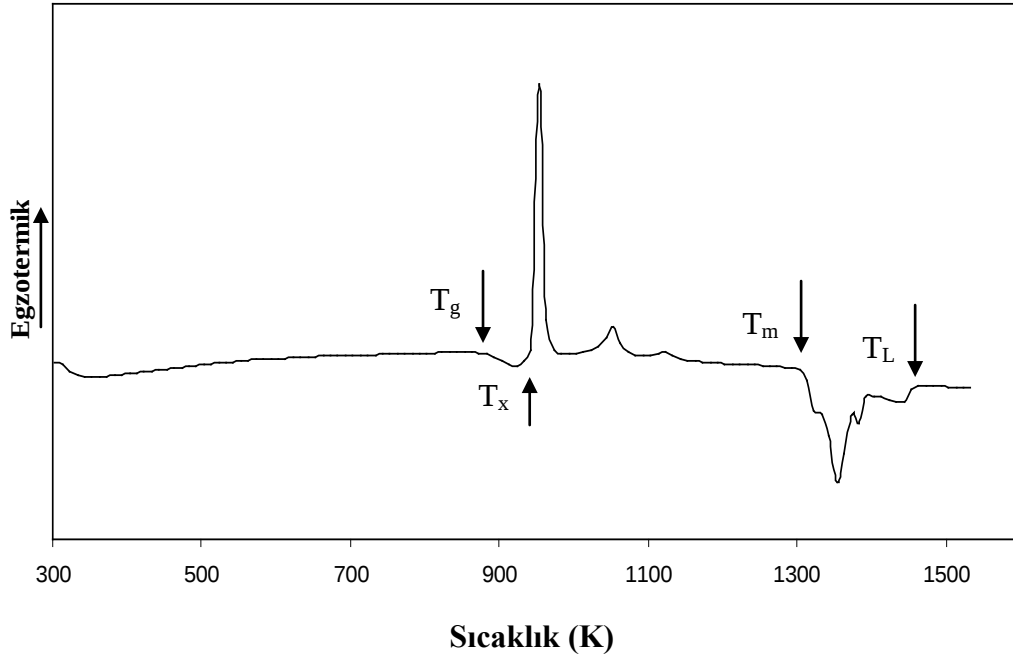
Şekil 4.8 Alaşım2'nin $(\text{Co}_{21}\text{Ni}_2\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5)$ DSC analizi sonucu.



Şekil 4.9 Alaşım3'nin ($\text{Co}_{21}\text{Ni}_2\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$)DSC analizi sonucu.



Şekil 4.10 Alaşım5'in ($\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) DSC analizi sonucu.



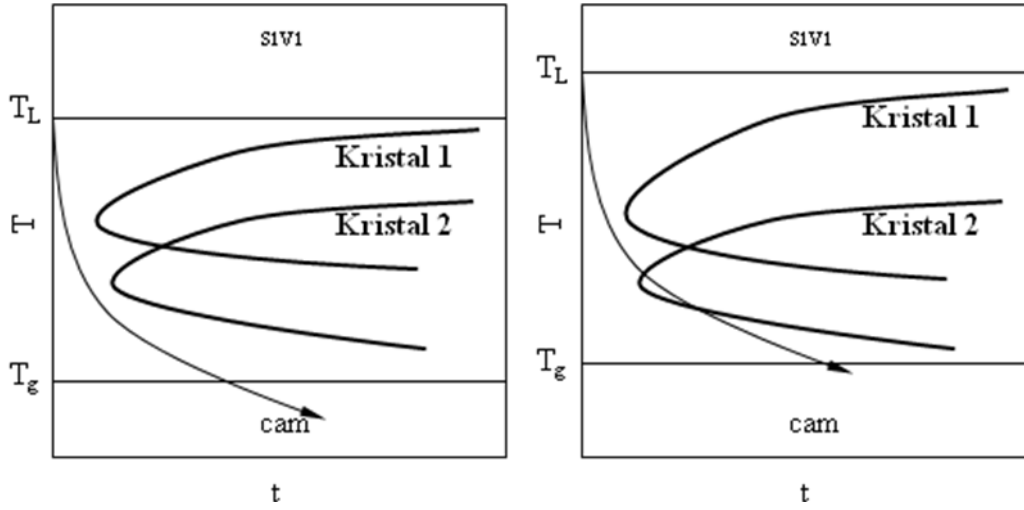
Şekil 4.11 Alaşım6'nın ($\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) DSC analizi sonucu.

Çizelge 4.2. Dökümleri yapılan alaşımların camlaşma kabiliyetini gösteren parametreler ve değerleri.

Alaşım	T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	T_L (K)	$T_L - T_x$ (K)	$T_L - T_g$ (K)	Δx (K)	T_g/T_L	γ	Δ
Alaşım1	891	947	1323	1443	496	552	56	0,617	0,406	1,716
Alaşım2	890	957	1295	1458	501	568	67	0,610	0,408	1,685
Alaşım3	895	960	1318	1488	528	593	65	0,601	0,403	1,619
Alaşım5	878	945	1309	1430	485	552	62	0,614	0,409	1,712
Alaşım6	884	947	1310	1452	505	568	63	0,609	0,405	1,667

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen DSC analizleri sonuçları Çizelge 4.2 de verilmiştir. Bu verilere göre Alaşım1-2-3 grubu ve Alaşım5-6 grubu alaşımlara bakıldığında kobalt elementi miktarının azalması ve demir elementi miktarının artması ile alaşımların likidus (T_L) sıcaklıklarında belirgin artışlar meydana gelmiştir. Aynı şekilde demir miktarına bağlı olarak cam geçiş sıcaklıklarında da artışlar meydana gelmiştir. Ancak likidus sıcaklıklarında meydana gelen artışların daha fazla olmasından

dolayı $T_L - T_g$ farkı artmakta ve buna bağlı olarak amorf yapı elde edebilmek için uygulanması gereken soğutma hızı da artmaktadır(Şekil 4.12). Kalıbın termal iletkenliğine ve soğuyan sıvının termal iletkenliğine bağlı olarak her bir döküm kalınlığı için elde edilebilecek maksimum bir soğutma hızı vardır. Eğer $T_L - T_g$ farkının artmasından dolayı amorf yapı elde etmek için gereken soğutma hızı maksimum soğutma hızından büyükse kristallenme meydana gelir. Ayrıca demir miktarının artması oluşan fazların $(Co,Fe)_2B$ ve $((Co,Fe)_{23}B_6)$ oluşmasını kolaylaştırıyor olabilir. Bu durumda kritik çekirdeklenme zamanı azalacağından uygulanan soğutma hızı yetersiz kalacak ve kristallenme meydana gelecektir.



Şekil 4.12 $T_L - T_g$ farkının artmasının camlaşma kabiliyetine olan etkisi.

Ayrıca camlaşma parametrelerinden biri olan aşırı soğumuş sıvı bölge (Δx) değerlerine bakıldığında alaşımların döküm kalınlıkları arasında ve aşırı soğumuş sıvı bölge değerleri arasında herhangi bir belirgin veri elde edilememiştir. Literatürde aşırı soğumuş sıvı bölge ne kadar geniş ise alaşım için camlaşma kabiliyetinin daha iyi olabileceği belirtilmektedir. Dökümü yapılan alaşımlara bakıldığında camlaşma kalınlığı şu ana kadar 4mm olduğu tespit edilen Alaşım1 ve Alaşım2'nin aşırı soğumuş sıvı bölge (Δx) değerleri sırası ile 56 ve 67 iken Alaşım3'ün (Δx) değeri 65 tir. Literatüre göre aşırı soğumuş sıvı bölge arttıkça camlaşma kabiliyetinin artmaktadır fakat bu duruma göre düşünülürse (Δx) değeri 56 olan Alaşım1 alaşımının camlaşma kabiliyeti XRD analizi sonuçlarına göre şu ana kadar 4mm iken değeri daha yüksek olan

Alaşım3 alaşımının camlaşma kabiliyeti XRD analizi sonuçlarına göre 2mm olarak belirlenmiştir. Benzer bir durum Alaşım5-6 alaşım grubunda da görülmektedir.

Bir başka camlaşma parametresi olarak bilinen indirgenmiş cam geçiş sıcaklığına (T_{rg}) bakıldığında Alaşım1 ve Alaşım2 nin arasında (T_{rg}) değerleri sırasıyla 0,617 ve 0,610 iken camlaşma kalınlıkları 4mm fakat Alaşım3'n (T_{rg}) değerı 0,601 ve camlaşma kabiliyeti 2mm dir. Bu verilere ve çizelgedeki duruma bakıldığında XRD analizine göre camlaşma kalınlığının 4mm olduğu belirlenen alaşım gruplarının indirgenmiş cam geçiş sıcaklıklarının, camlaşma kalınlığı daha düşük olan alaşımlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Fakat camlaşma kalınlığı yüksek olan ve camlaşma kalınlığı düşük olan bazı alaşım gurupları arasında, indirgenmiş cam geçiş sıcaklık değerleri arasındaki fark (rneğin Alaşım5 ve Alaşım6) ok fazla olmaması dikkat çekici bir durumdur. Bu duruma benzer bir durum diğer bir camlaşma parametresi olan parametresinde de görülmektedir. İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığının yüksek olması camlaşma kabiliyetinin de yüksek olacağının göstergesi olduğu literatürde belirtilmiştir ve ayrıca bu parametrenin çok bileşenli alaşımlar için sınırlı olabileceği de belirtilmiştir. Bu sonuçlara göre demir miktarının azaltılmasının ve kobalt miktarının artırılmasının alaşımların camlaşma kabiliyetini artırması söz konusu olabilir.

5.TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada üstün mekanik özellikleri olan ancak sınırlı kritik döküm kalınlığına (2mm) ve yüksek üretim maliyetine sahip $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımının camlaşma kabiliyetinin artırılması ve üretim maliyetinin düşürülmesi hedeflenmiştir. Bunun için bu çalışmada alaşımın maliyetini düşürmek için kobalt miktarı azaltılarak demir miktarı artırılmış ve alaşımın camlaşma kabiliyetinin artırılması içinde niobiyum katkısı yapılmıştır. Daha sonra dökümleri yapılan numunelerin camlaşma kalınlıkları ve kabiliyetlerini belirlemek için Optik Mikroskop analizi, X ışınları kırınımı (XRD) analizi, Taramalı Klorimetri Analizi(DSC) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) incelemeleri yapılmıştır.

Çizelge 5.1. Dökümleri yapılan alaşımların camlaşma kalınlıkları.

Alaşım Adı	Döküm Çapı(mm)	Yapısı
Alaşım1($\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$)	4mm	Cam
Alaşım2($\text{Co}_{31}\text{Ni}_2\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$)	4mm	Cam
Alaşım3($\text{Co}_{21}\text{Ni}_2\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$)	2mm	Cam
Alaşım4($\text{Co}_{11}\text{Ni}_2\text{Fe}_{50}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$)	-	Kristal
Alaşım5($\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$)	4mm	Cam
Alaşım6($\text{Co}_{31}\text{Ni}_2\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$)	3mm	Kristal
Alaşım7($\text{Co}_{21}\text{Ni}_2\text{Fe}_{40}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$)	-	Kristal

Çizelge 5.1 de belirtildiği gibi 7 adet farklı kompozisyonlarda alaşımların silindirik dökümleri yapılarak camlaşma kabiliyetleri araştırılmıştır.

Alaşım4($\text{Co}_{11}\text{Ni}_2\text{Fe}_{50}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$) ve Alaşım7($\text{Co}_{21}\text{Ni}_2\text{Fe}_{40}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$) nin 2mm kalınlığındaki numunelerinde polarize mod optik mikroskop incelemelerinde kristal tanelerin varlığı tespit edilmiştir.

Camlaşma kabiliyetinin belirlenmesi için dökümleri yapılan alaşımlara x ışınları kırınımı analizleri yapılmıştır. Bu çalışmadaki başlangıç alaşımı olan ve daha önce

yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, 4mm cam olarak dökülebilirliği bilinen Alaşım1 ($\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) alaşımının yanı sıra Alaşım2 ($\text{Co}_{31}\text{Ni}_2\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) ve Alaşım5($\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) alaşımları da 4mm kalınlığına kadar XRD analizi sonuçlarına göre cam olarak elde edildiği görülmektedir. Alaşım3 ($\text{Co}_{21}\text{Ni}_2\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$) alaşımının yapılan XRD analizlerinde de 2mm kalınlığında ki dökümünün cam fakat 3mm kalınlığındaki dökümünün kristal fazlar içerdiği($(\text{Co,Fe})_2\text{B}$, $(\text{Co,Fe})_{23}\text{B}$) belirlenmiştir. X-ışınları kırınımı analizlerine göre Alaşım1-2-3-4 grubu alaşımlarda ve Alaşım5-6-7 grubu alaşımların her ikisinde de kobalt elementi miktarının azaltılması ve demir elementi miktarının arttırılması belli bir sınıra kadar camlaşma kalınlığı açısından daha önce çalışılmış olan ve camlaşma kabiliyetinin 4mm olduğu bilinen Alaşım1'e kıyasla negatif bir etki yapmaz iken, demir miktarı Alaşım1-2-3-4 grubu alaşımlarda %atomik 40 ve daha fazla olduğunda camlaşma kabiliyetini negatif yönde etkilemiştir. Alaşım5-6-7 grubu alaşımlarda ise tantal elementinin tamamen çıkartılıp niobiyum elementinin miktarını iki katına çıkarttığımızda ise demir elementi miktarının %30 olduğu durumlarda camlaşma kabiliyeti negatif olarak etkilenmiştir. Bu sonuçlara göre demir miktarının artması oluşan $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$ ve $(\text{Co,Fe})_{23}\text{B}_6$ fazların oluşumunu kolaylaştırıyor olabileceği düşünülmektedir.

Mikroyapı analizi de camlaşma kabiliyetinin belirlenmesinde uygulanmış olan diğer bir analiz yöntemidir. Alaşım2 nin 4mm döküm kalınlığına sahip numunesi ile Alaşım3'ün 3mm döküm kalınlığına sahip numuneleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Numunenin merkezinde çok açık renkli 2-3 μm boyutuna sahip homojen bir şekilde dağılmış kristaller bulunmaktadır (Şekil 4.6). Bu kristallerin yanı sıra daha koyu renkli kontrast veren ve çok daha küçük boyutta başka kristallerde bulunmaktadır. Numunenin XRD deseninde (Şekil 4.1) belirgin bir kristallenme görülmemiştir. Bunun sebebi alaşımda bulunan kristallerin hacim oranının oldukça düşük ve tane boyutunun da oldukça küçük olmasıdır. Gerçekten de aynı numunenin merkezinden uzaklaştıkça kristallenme miktarı tamamen ortadan kalkmaktadır (Şekil 4.6-b). Bu sonuç göstermektedir ki sadece XRD analizi sonuçlarını temel alarak bir alaşımın tamamen amorf yapıya sahip olduğunu söylemek doğru bir yaklaşım değildir. XRD analizi sonuçlarının çeşitli mikroskopi yöntemleri (optik mikroskopi/taramalı elektron

mikroskobisi/geçirimli elektron mikroskobisi) ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması gerekmektedir.

Termal analiz sonuçlarına bakıldığında ise camlaşma kabiliyetini önceden haber verdiği iddia edilen parametreler (ΔT_x , T_{rg} , γ) hesaplanarak, kompozisyon değişimlerine göre kıyaslanmıştır. Bu verilere göre Alaşım1-2-3 grubu ve Alaşım5-6 grubu alaşımlara bakıldığında kobalt elementi miktarının azalması ve demir elementi miktarının artması ile alaşımların likidus (T_L) sıcaklıklarında belirgin artışlar meydana gelmiştir (Çizelge 4.2). Aynı şekilde demir miktarına bağlı olarak cam geçiş sıcaklıklarında da artışlar meydana gelmiştir. Ancak likidus sıcaklıklarında meydana gelen artışların daha fazla olmasından dolayı T_L-T_g farkı artmakta ve buna bağlı olarak amorf yapı elde edebilmek için uygulanması gereken soğutma hızı da artmaktadır (Şekil 4.12). Eğer T_L-T_g farkının artmasından dolayı amorf yapı elde etmek için gereken soğutma hızı maksimum soğutma hızından büyükse kristallenme meydana gelir. Ayrıca demir miktarının artması oluşan fazların $(Co,Fe)_2B$ ve $((Co,Fe)_{23}B_6)$ oluşmasını kolaylaştırıyor olabilir. Bu durumda kritik çekirdeklenme zamanı azalacağından uygulanan soğutma hızı yetersiz kalacak ve kristallenme meydana gelecektir.

KAYNAKLAR

- Ashby M F and Greer A L. (2006). Metallic glasses as structural materials. *Scripta Mater*, **54**:321-326.
- Basu J and de Ranganathan S. (2003). Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials. Department of Metallurgy. Indian Institute of Science, Bangalore 560 012, India, June/August, Vol. 28, Parts 3 & 4.
- Bilik G. (2006). İleri Teknoloji Uygulamaları İçin Metalik Camların Üretimi ve Özellikleri. Lisans Tezi, Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Güven A. (2000). Metalik Camların Kristalizasyon Koşullarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Hitit A. (2004). İleri Teknoloji Uygulamaları İçin Metalik Cam Nanokristal Kompozitlerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu.TÜBİTAK-104M124 nolu Proje Önerisi Raporu, Afyonkarahisar.
- Inoue A, Takeuchi A. (2004). Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys. Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan, *Materials Science and Engineering A* 375–377 16–30.
- Inoue A., Shen. B.L., Koshiha, H. Kato, H., Yavari, A.R. (2004). Ultra-high strength above 5000MPa and soft magnetic properties of Co-Fe-Ta-B bulk glassy alloys. *Acta Materiala*, **52**:1631-1637.
- Inoue A., Shen, Takeuchi, A. (2004). Recent progress in glassy, nanoquasicrystalline andnanocrystalline alloys. *Material Science and Engineering A*, Vol.375-377, pp. 16-30.

- Inoue A. (2000). Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta. Mater.***48**:279-306.
- Johnson W.L. (1990). *Metallic glasses*, ASM Handbook Properties and Selection Nonferrous alloys and special purpose materials. Vol.2, ASM International, The Materials Information Society, pp. 804-821.
- Kobayashi K., Takeda Y. (1993). Method of preparing on amorphous aluminumchromium based alloy. Patent No: US 5242513.
- Lewandowski J J and Greer A L. (2006). Temperature rise at shear bands in metallic glasses. *Nature Mater.* **5**: 15-18.
- Lewandowski J J., Wang W H and Greer A L. (2005). Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. *Philos. Mag. Lett.* **85**:77-87.
- Lu Z.P., Liu Y., Liu C.T. (2007). Evaluation of glass forming ability. Chapter 4 of *Bulk Metallic Glasses*. Springer, pp.87-110.
- Rawson H. (1980). Some aspects of the nature of inorganic glasses. Chapter 1 of *Glass Science and Technology 3 Properties and Applications of Glass Amorphous Materials*. Elsevier, pp.1-3.
- Senkov O.N., Miracle D.B. (2001). Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys. *Materials Research Bulletin.* **36**: 2183-2198.
- Şahingöz R. (1996). *Metalik Cam Üretimi, Elektrik ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Wang W.H., Dong, C., Shek, C.H., (2004). Bulk metallic glasses. *Material Science and Engineering.* **44**:45-89.

Wang W.H., Wen P., Zhao D.Q., Pan M.X. (2003). Nucleation and growth in bulk metallic glass under high pressure investigated using in situ x-ray diffraction. Applied Physics Letter, Vol.83, No.25, 5202-5204.

Yazıcı, Z.Ö. (2011). İri Hacimli Metalik Camların Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

Zhang Y., Pan M. X., Zhao D.Q., Wang W.I. (2004). Formation of Zr-based Bulk Metallic Glasses from Low Purity Materials by Yttrium Addition. Patent No:US6682611 B2, Jan.24, USA

Zhang Y and Greer A L. (2006). Thickness of shear bands in metallic glasses. Appl. Phys. Lett. 89, 071907, 1-3.

İnternet kaynakları

Erişim tarihi

- | | |
|--|------------|
| 1. http://www.liquidmetal.com/technology/ | 14.05.2011 |
| 2. www. onlineearnings.net/ | 12.12.2010 |
| 3. http://www.its.caltech.edu/~vitreloy/development.htm | 28.01.2011 |

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Hakan Şahin
Doğum Yeri	Bozüyük
Doğum Tarihi	18.01.1984
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dili	İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	Şehit Zafer İpek Lisesi, 2003
Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 2007
Yüksek Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, 2011

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Ekim 2009	Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi(TUAM), Kısmi Zamanlı Çalışan Öğrenci.
Haziran 2010	BIEN Seramik, Vardiya Mühendisi