

**KOBALT BAZLI İRİ HACİMLİ METALİK  
CAMLARIN CAMLAŞMA KABİLİYETİNİN DEMİR  
ORANINA BAĞLI DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

Serkan ERTAN

DANIŞMAN

Yrd.Doç.Dr. Aytekin HİTİT

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

Haziran. 2012

Bu tez çalışması **09.MUH.07** numaralı proje ile **AKÜ-BAPK** tarafından desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KOBALT BAZLI İRİ HACİMLİ METALİK CAMLARIN**  
**CAMLAŞMA KABİLİYETİNİN DEMİR**  
**ORANINA BAĞLI DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

**Serkan ERTAN**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. Aytekin HİTİT**

**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**HAZİRAN 2012**

## TEZ ONAY SAYFASI

Serkan Ertan tarafından hazırlanan “**Kobalt bazlı iri hacimli metalik camların camlaşma kabiliyetinin demir oranına bağlı incelenmesi**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 29/09/2012 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** : Doç.Dr.Şükrü TALAŞ  
Teknoloji Fakültesi

**Üye** : Yrd.Doç.Dr.Aytekin HİTİT  
Mühendislik Fakültesi

**Üye** :Yrd.Doç.Dr.Z.Özgür YAZICI  
Mühendislik Fakültesi

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.**

21.06.2012

İmza

Serkan ERTAN

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KOBALT BAZLI İRİ HACİMLİ METALİK CAMLARIN CAMLAŞMA KABİLİYETİNİN DEMİR ORANINA BAĞLI DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

Serkan ERTAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Yrd.Doç.Dr.Aytekin HİTİT

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  iri hacimli metalik cam alaşımı şu ana kadar rapor edilen en yüksek basma dayanımına (5.2GPa) sahip metalik cam alaşımlardan birisidir. Ancak bu alaşımın kritik döküm kalınlığı sadece 2mm'dir. Yapılan çalışmalarda  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımın camlaşma kabiliyetinin 4mm olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada amaç  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  kompozisyonuna sahip iri hacimli metalik cam sistemlerinin demir oranları %20-50 arasında değiştirilerek demir oranının değişiminin bu alaşımların camlaşma kabiliyetine olan etkilerini incelemektir. Sentezlenen alaşımların, vakum ark ergitme kullanılarak değişik döküm çaplarında numuneleri elde edilmiştir. Elde edilen döküm numunelerinin kritik döküm kalınlıkları x-ışınları kırınımı ile belirlenmiştir. Buna ek olarak alaşımların cam geçiş, kristallenme ve ergime sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC) ile tespit edilmiştir.

**2012, xiii + 51 sayfa**

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

## **ABSTRACT**

M.Sc Thesis

### **AN ANALYSIS OF GLASS FORMING ABILITY OF CO-BASED BULK METALLIC GLASSES AND THEIR VARIATION DEPENDING ON FE-RATIO**

Serkan ERTAN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science and Engineering

**Supervisor:** Ast. Prof. Dr. Aytekin HİTİT

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  bulk metallic glass is one of the most metallic alloys which has the highest fracture strength. However, critical casting thickness of this alloy is 2mm. In the studies conducted, glass forming ability of  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alloys are only 4mm. This study investigates the effect of variation in iron rate on glass forming ability through manipulating iron rates of bulk metallic glass systems between 20%- 50%. Samples of synthesized alloys have been obtained through implementing vacuum melting. Critical casting thickness of obtained casting samples have been determined by X-Ray Diffraction. Furthermore, glass transitions, crystallizations and melting temperatures of alloys have been determined with Differential Scanning Calorimeter (DSC) analysis.

**2012, xiii + 51 pages**

**Keywords:** Metallic glass, cobalt based metallic glass, glass forming ability, material characterizations

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında, her konuda benden yardımlarını esirgemeyen, her zaman yanımda olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Aytekin HİTİT'e sonsuz teşekkürler.

Tezin başından sonuna kadar gece gündüz beraber çalıştığımız Sayın hocam Yrd.Doç.Dr. Ziya Özgür YAZICI ve Hakan ŞAHİN'e çok teşekkür ediyorum. Ayrıca çok değerli katkıları ile arkadaşım Emre YAĞLI'ya, Serhat TIKIZ'a ve Mahmut KARA'ya teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu sabır ve desteklerinden dolayı sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Serkan ERTAN

AFYONKARAHİSAR, 2012

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

|                                                                              |      |
|------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET .....                                                                   | İİ   |
| ABSTRACT .....                                                               | İİİ  |
| TEŞEKKÜRLER .....                                                            | İV   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....                                         | Vİİİ |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                        | X    |
| RESİMLER DİZİNİ .....                                                        | Xİİ  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                      | Xİİİ |
| 1. GİRİŞ .....                                                               | 1    |
| 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ .....                                                 | 2    |
| 2.1 Metalik camın tanımı .....                                               | 2    |
| 2.2 Metalik camın tarihçesi .....                                            | 2    |
| 2.3 Döküm yöntemleri .....                                                   | 4    |
| 2.3.1 Emme Döküm Yöntemi .....                                               | 4    |
| 2.3.2 Santrifüj (Savurma) Döküm Yöntemi .....                                | 5    |
| 2.3.3 Elektrostatik Havaya Yükselme Yöntemi .....                            | 7    |
| 2.3.4 Enjeksiyon Döküm yöntemi .....                                         | 8    |
| 2.3.5 Eğme Döküm Yöntemi .....                                               | 9    |
| 2.4 İri Hacimli Metalik Camlarda Cam Oluşumu .....                           | 10   |
| 2.4.1 Cam Oluşturabilme Kabiliyeti .....                                     | 10   |
| 2.4.2 İri Hacimli Metalik Camlarda Cam Oluşturabilme Kriterleri .....        | 11   |
| 2.4.2.1 $\phi$ Kriteri .....                                                 | 11   |
| 2.4.2.2 $\gamma$ Kriteri .....                                               | 12   |
| 2.4.2.3 $\delta$ Kriteri .....                                               | 14   |
| 2.4.2.4 $\alpha$ ve $\beta$ Kriteri .....                                    | 14   |
| 2.5 Metalik Camların Özellikleri .....                                       | 15   |
| 2.5.1 Manyetik Özellikler .....                                              | 15   |
| 2.5.2 Mekanik Özellikler .....                                               | 17   |
| 2.5.3 Metalik Camların Kararlılığı .....                                     | 18   |
| 2.5.4 Metalik Camların Kırılma Tokluğu .....                                 | 19   |
| 2.5.5 Diğer Özellikleri ve İHMC' ların Sıradışı Şartlarda Davranışları ..... | 19   |
| 2.6 Potansiyel Uygulama Alanları .....                                       | 20   |
| 2.7 Metalik Camlarla İlgili Yapılan Çalışmalar .....                         | 21   |
| 2.7.1 Ca Bazlı Metalik Camlar .....                                          | 22   |
| 2.7.2 Mg Bazlı Metalik Camlar .....                                          | 22   |

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| 2.7.3 Ni Bazlı Metalik Camlar .....                              | 23 |
| 2.7.4 Cu Bazlı Metalik Camlar .....                              | 23 |
| 2.7.5 Ti Bazlı Metalik Camlar .....                              | 24 |
| 2.7.6 Zr Bazlı Metalik Camlar .....                              | 24 |
| 2.7.7 Fe ve Co Bazlı Metalik Camlar .....                        | 25 |
| 3.MATERYAL VE METOD .....                                        | 26 |
| 3.1 Kullanılan Hammaddeler .....                                 | 26 |
| 3.2 Çalışılan Alaşımlar .....                                    | 27 |
| 3.3 Ön Ergitme İşlemleri ve Master Alaşımların Hazırlanması..... | 28 |
| 3.4 Döküm İşlemleri.....                                         | 29 |
| 3.4.1 Vakum Ark Ergitme ve Emme Döküm İşlemi .....               | 30 |
| 3.5 Metalografik ve Karakterizasyon İşlemleri.....               | 33 |
| 3.5.1 Numune Yüzeyi Hazırlama İşlemleri.....                     | 33 |
| 3.5.2 Polarize Optik Mikroskop .....                             | 34 |
| 3.5.3 X-Işınları Kırınımı Analizi .....                          | 34 |
| 3.5.4 Diferansiyel Termal Analiz (DSC) .....                     | 35 |
| 3.5.5 Taramalı Elektron Mikroskobu.....                          | 35 |
| 3.5.6 Mikrosertlik Testi.....                                    | 35 |
| 4. BULGULAR.....                                                 | 36 |
| 4.1 X Işınları Kırınım Analizi Sonuçları .....                   | 36 |
| 4.2 Termal Analiz Sonuçları .....                                | 40 |
| 4.3 Mikro Sertlik ve Basma Testi Analizi Sonuçları.....          | 44 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....                                     | 45 |
| 6. KAYNAKLAR .....                                               | 47 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                   | 51 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### 1.Simgeler

---

|                 |                                                           |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|
| $\Delta T_x$    | $T_g$ ve $T_x$ sıcaklıkları arasındaki sıcaklık entarveli |
| ağ. %           | Ağırlıkça yüzde                                           |
| E               | Young' s modülü                                           |
| $GP_a$          | Akma mukavemeti                                           |
| $H_v$           | Mikrosertlik                                              |
| $R_c$           | Kritik soğutma hızı                                       |
| $T_g$           | Cam geçiş sıcaklığı                                       |
| $T_{gr}$        | İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı                           |
| $T_L$           | Likidüs sıcaklığı                                         |
| $T_m$           | Ergime noktası                                            |
| $T_x$           | Kristalizasyon sıcaklığı                                  |
| Z               | Atom numarası                                             |
| $\gamma$        | Normalize edilmiş $T_x$ sıcaklığı                         |
| $\Delta S_f$    | Ergime entropisi                                          |
| $\Delta T_{xg}$ | Cam oluşturabilme kabiliyeti                              |
| $\Delta x$      | Aşırı soğutulmuş sıvı bölge                               |
| $\varepsilon_f$ | Uzama miktarı                                             |
| $\eta$          | Viskozite                                                 |
| $\sigma_f$      | Kırılma mukavemeti                                        |

## 2.Kısaltmalar

---

|      |                                                  |
|------|--------------------------------------------------|
| DSC  | Diferansiyel taramalı kalorimetre                |
| GFA  | Camlaşma Kabiliyetleri (Glass-Forming Abilities) |
| XRD  | X- ışınları kırınımı                             |
| İHMC | İri hacimli metalik cam                          |
| POM  | Polarize optik mikroskop                         |
| SEM  | Taramalı elektron mikroskobu                     |

---

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 Emme döküm yöntemi şematik gösterimi. (a) Ergitme esnasında                                                                   |    |
| (b) Döküm gerçekleştirildikten sonra.....                                                                                               | 5  |
| Şekil 2.2 Ergimiş alaşımın savurma döküm sisteminde şematik gösterimi.....                                                              | 6  |
| Şekil 2.3 (a) Elektrik alan uygulanmadan önce numune konumu (b) Elektrik alan                                                           |    |
| uygulandıktan sonra numune konumu.....                                                                                                  | 7  |
| Şekil 2.4 Elektrostatik levitasyon yönteminin şematik gösterimi.....                                                                    | 8  |
| Şekil 2.5 Pres döküm yönteminin şematik gösterimi.....                                                                                  | 9  |
| Şekil 2.6 Eğme döküm yönteminin şematik olarak gösterimi.....                                                                           | 10 |
| Şekil 2.7 Pd-Cu-Ni-P metalik camlarının DSC termogramları.....                                                                          | 11 |
| Şekil 2.8 Tipik metalik camlarda kritik soğutma ve $\gamma$ parametresi arasındaki                                                      |    |
| korelasyon.....                                                                                                                         | 13 |
| Şekil 2.9 Tipik İHMC'lar için Young modülü(E) ile gerilme kırılma dayanımı                                                              |    |
| arasındaki ilişki.....                                                                                                                  | 14 |
| Şekil 2.10 İHMC'ların mikro parçalardaki uygulamalarda kullanımı.....                                                                   | 21 |
| Şekil 3.1 Vakum ark ergitme akım şeması.....                                                                                            | 32 |
| Şekil 4.1 $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ alaşımının 4 mm kalınlığındaki silindirik |    |
| döküm numunesinin XRD analizi.....                                                                                                      | 36 |
| Şekil 4.2 $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ alaşımının 2 mm ve 3 mm   |    |
| kalınlığındaki silindirik döküm numunesinin XRD analizi.....                                                                            | 37 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.3</b> $\text{Co}_{12}\text{Cu}_1\text{Fe}_{50}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ alaşımasının 2 mm’lik silindirik döküm numunesinin XRD analizi.....                                                                          | 38 |
| <b>Şekil 4.4</b> $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ alaşımasının 4 mm’lik silindirik döküm numunesinin XRD analizi.....                                                                                           | 38 |
| <b>Şekil 4.5</b> $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ alaşımasının 2 mm ve 3 mm’lik numunesinin XRD analizi.....                                                                                                    | 39 |
| <b>Şekil 4.6</b> $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ ve $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ alaşımlarının DSC analizi sonucu..... | 41 |
| <b>Şekil 4.7</b> $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ numunesinin DSC analizi sonucu.....                                                                                                                          | 41 |
| <b>Şekil 4.8</b> $T_L$ - $T_g$ farkının artmasının camlaşma kabiliyetine olan etkisi.....                                                                                                                                                                         | 43 |

## RESİMLER DİZİNİ

|                                                                                                                             | <b>Sayfa</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>Resim 2.1</b> Savurma döküm yöntemi ile üretilen numuneler.....                                                          | 6            |
| <b>Resim 3.1</b> Ark ergitme ve döküm fırının genel görünümü.....                                                           | 29           |
| <b>Resim 3.2</b> (a) Hareketli kısım kapak, (b) Uçların düşey ve yatay hareketini sağlayan<br>Kısım (c) Tungsten uçlar..... | 30           |
| <b>Resim 3.3</b> Dökümü yapılan metalik cam numunesinin görünümü.....                                                       | 31           |
| <b>Resim 3.4</b> Metkon marka zımparalama ve parlatma cihazı.....                                                           | 33           |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                   | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Çizelge 3.1</b> Alaşım kompozisyonunda kullanılan elementlerin özellikleri.....                                | 26    |
| <b>Çizelge 3.2</b> Deneysel çalışmalarda hazırlanan kompozisyonlar.....                                           | 27    |
| <b>Çizelge 4.1</b> Dökümleri yapılan alaşımların camlaşma kalınlıkları.....                                       | 40    |
| <b>Çizelge 4.2</b> Dökümleri yapılan alaşımların camlaşma kabiliyetini gösteren<br>parametreler ve değerleri..... | 42    |
| <b>Çizelge 5.1</b> Dökümleri yapılan alaşımların camlaşma kalınlıkları.....                                       | 45    |

## 1. GİRİŞ

Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte mevcut geleneksel malzemelerin dayanımlarının iyileştirilmesi ve teknolojik yeni malzemelerin ortaya çıkarılması ihtiyacı doğmuştur. Bu nedenle, araştırmacılar geleneksel olan bu malzemelerin dayanımlarını artırmak için, çeşitli yöntemlere başvurmaktadırlar. Malzemelerin özellikleri mikroyapılarıyla önemli derecede ilişkili olduğu için (Raghavan 2006), bu özelliklerinin geliştirilmesinde hata yoğunluğu ve tane boyutu azaltılması ile ilgili çalışmalara ağırlık verilmektedir. Diğer yandan, bir kısım araştırmacı ise kristal latis düzensizliği ile yüksek mukavemete sahip yeni alaşımlar üzerinde çalışmaktadırlar. Bu yaklaşım amorf veya metalik cam alaşımların ortaya çıkmasına neden olmuştur (Fan 2008).

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 (Oskan 2008).

Inoue ve arkadaşları 2004 yılında o güne kadar rapor edilen en yüksek kırılma mukavemetine sahip (5185 MPa) olan iri hacimli metalik camı sentezlediklerini bildirmişlerdir. Ancak  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  metalik cam alaşımının kritik döküm kalınlığı 2 mm'dir (Inoue 2004). Böylesi üstün özelliğe sahip bir alaşımın kritik döküm kalınlığı geliştirilebilirse, bu alaşım için potansiyel bir uygulama alanı da oluşacaktır. Bu alaşım sisteminden yola çıkılarak yapılan  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımının camlaşma kabiliyetinin 4 mm olduğu bilinmektedir (Yazıcı 2010).

Demir esaslı metalik camlar düşük maliyeti ve yer yüzünde fazla miktarda bulunması açısından araştırmalarda ilgi çekici olmuştur (Chang Z.Y 2009).

## **2. LİTERATÜR BİLGİLERİ**

### **2.1 Metalik camın tanımı**

Metalik cam çekirdek oluşumunun ve kristal büyümesinin engellenmesi amacıyla sıvı metalin ergime sıcaklığından cam geçiş sıcaklığına yeterince hızlı soğutulması ile elde edilir. Metalik cam, birkaç atomik mesafenin ötesinde üç boyutlu periyodiklikten yoksundur(Oskan 2008).

Camsı yapının belli bir periyodikliği olmadığı gibi yapı her doğrultuda farklılıklar gösterebilir (Şahingöz 1996). Kristal yapıli metalde ise atomlar tekrarlayan kristalin kafesleri ile düzenlenmiştir. Bu düzen tane sınırı adı verilen farklı bir oryantasyondaki diğer bir latis ile kesintiye uğrayana kadar devam eder(Meyers ve Chawla 2008). Hızlı soğutma ile kristallenme meydana gelmeyip atomlar rastgele dağılırlarsa metalik cam meydana gelmektedir(Yazıcı 2010).

### **2.2 Metalik camın tarihçesi**

Katı hal malzemeleri iyonik, kovalent, van der waals, hidrojen ve metalik bağlarda olabildiği gibi amorf katı formlarda da olabilir. Metalik camlar amorf malzemeler grubuna yeni katılan malzemelerdir.  $Au_{75}Si_{25}$  kimyasal kompozisyonuna sahip ilk metalik cam 1960 yılında Duwez tarafından Amerika’ da Caltech’ de geliştirildi. Bunlar hızlı soğutma teknikleri kullanılarak  $10^5$ - $10^6$  K/s soğutma hızlarında elde edilmiştir(Wang W.H et al. 2004).

Metalik camlar üzerinde ki araştırmalar 1970’ lerin sonunda 1980’lerin başında metalik cam şeritler üzerine olmuştur. Ticari olarak üretimi o yıllarda döküm prosesleri ile şerit, çubuk ve levha şeklinde yapılmıştır. Akademik ve endüstriyel olarak o dönemde metalik camlar büyük önem kazanmıştır. Ancak bu malzeme yüksek soğut hızlı ve ince şerit olarak üretildiğinden geniş uygulama alanı bulamamıştır(Wang W.H et al. 2004).

Turnbull ve arkadaşları akademik olarak bu disipline büyük katkıda bulunmuşlardır. Metalik camlar ve metalik olmayan camlar arasında, silikatlar, seramik camlar, ve polimerlerde olduğu gibi, benzerlikler olduğunu gözlemlemişlerdir. Geleneksel şekillendirilmiş cam eriyiklerde gözlenen cam geçiş sıcaklığının, hızlı soğutulan metalik camlarda gözlemlenebileceğini yaptıkları çalışma ile göstermişlerdir. Cam geçiş sıcaklığının çok dikkatli tespit edilmesi gerekir. Cam geçiş, belirlenen bir sıcaklıktan ziyade, bir sıcaklık değişim aralığı meydana getirdiği bulunmuştur. Turnbull,  $T_{rg} = T_g/T_m$ ’ ye indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığı demiştir. Alaşımlarda cam geçiş sıcaklığına  $T_g$ , erime ve likidüs sıcaklığına  $T_m$  ve bir alaşım içinde cam oluşturabilme kabiliyetini de bir kriter olarak kullanmıştır(Wang W.H et al. 2004).

Turnbull’un kriterine göre, indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı 2/3 olan bir sıvı laboratuvar koşullarında kristalizasyonu zor olur ve çok dar bir sıcaklık aralığında kristalize olabilir. Böylece bu tür sıvı kolaylıkla düşük soğutma hızında cam olabilir. Turnbull’ un bu kriteri herhangi bir sıvının cam oluşturabilme kabiliyetini tahmin etmek için iyi bir kuraldır. Bu iri hacimli metalik camlar olmak üzere çeşitli metalik camların gelişiminde büyük rol oynamıştır(Wang W.H et al. 2004).

1982 yılında Turnbull ve arkadaşları heterojen çekirdeklenmeyi ortadan kaldırmak için bor oksit eritme yöntemini kullanarak Pd-Ni-P iri hacimli metalik camı üretmişlerdir. Eritme deneyi Pd-Ni-P alaşımında heterojen çekirdeklenmeyi bastırdı ve  $T_{rg}$ ’ yi 2/3 oranına ulaştığını gösterdi, ve 1 cm boyutunda 10 K/s soğutma hızında elde edildi(Wang W.H 2007).

Pd-Ni-P ilk iri hacimli metalik camdır. 1980’ den sonra Inoue ve grubu Japonya’ da Tohoku Üniversitesinde yeni çok bileşenli La-Al-Ni, Mg-Y-Cu ve Zr-Al-Ni-Cu alaşımlarını bulmayı başardı. Döküm yöntemi olarak su soğutmalı bakır kalıplarda düşük kritik soğutma değerlerinde birkaç cm boyutunda tamamen amorf çubuklar, şeritler ve çubuklar elde etmişlerdir.

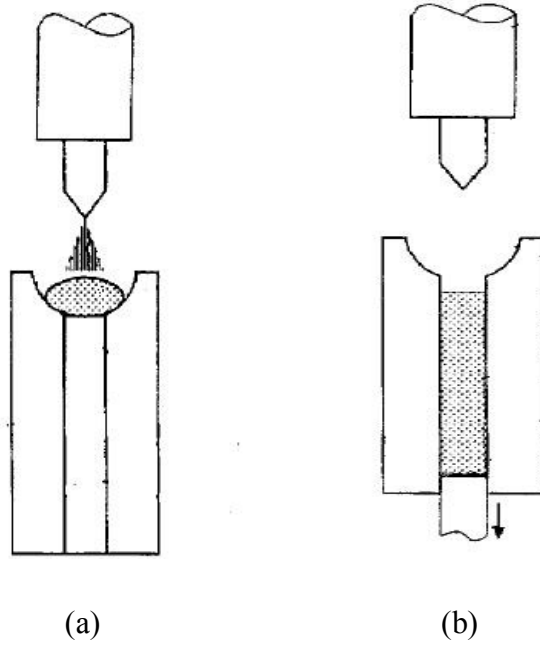
O zamandan beri çok bileşenli iri hacimli metalik camlar (İHMC) keşifleri ve çalışmaları dikkat çekici bir şekilde artmıştır(Wang W.H 2007).

İri hacimli metalik camların geliştirilmesinde başlangıçta pahalı metalik bazlı Pd, Pt, Au kullanılırken bunları takiben daha ucuz Zr, Ti, Ni ve Ln bazlı metalik camlar izlemektedir, dahası, en son geliştirilen alaşımlar Fe, Cu ve Mg bazlı v.b çok daha ucuz alaşımlardır. Düşük maliyetli metalik bazlı iri hacimli metalik camlar yoğun ilgi görmüş, çünkü mühendislik malzemesi olarak kullanım imkanı büyük ölçüde artmıştır(Wang W.H 2007).

## **2.3 Döküm yöntemleri**

### **2.3.1 Emme Döküm Yöntemi**

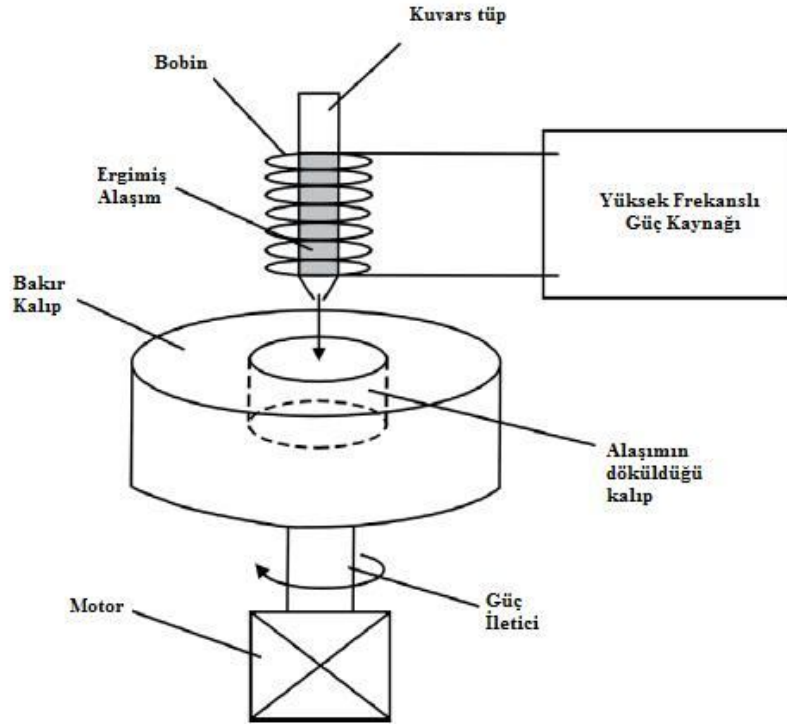
Emme döküm yöntemi ile metalik cam üretimi, camlaşma kabiliyeti yüksek alaşımlar kullanılarak yapılmaktadır. Bu yöntemde kullanılacak malzeme, toz yada pelet halinde olabilir. Ergitme haznesi su soğutmalı ve dış ortamdan yalıtılmış olmalıdır. Hazne vakuma alındıktan sonra içeriye inert gaz verilir ve yüksek enerjili ark ile numune ergitilir. Ergiyen malzeme daha sonra yerçekimi etkisi veya basınç farkından yararlanılarak kalıba doldurulur(Inoue et al. 1998).



**Şekil 2.1** Emme döküm yöntemi şematik gösterimi.(a) Ergitme esnasında (b)döküm gerçekleştirildikten sonra

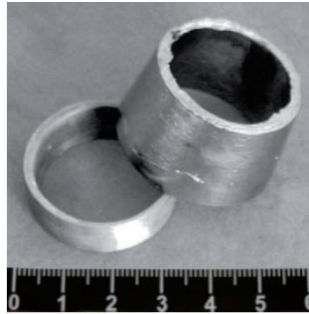
### 2.3.2 Santrifüj (Savurma) Döküm Yöntemi

Savurma döküm yöntemi motora bağlı silindirik bir bakır kalıbın dönmesi prensibine dayalı döküm yöntemidir. Sistem iki ana bölümden oluşur. Bunlar, döküm elemanları ve ergimiş alaşımın enjeksiyon sistemidir. Döküm elemanları bakır kalıbı döndürmek için motor içermektedir. Enjeksiyon sistemi kuvars bir hazneden oluşur alaşım ergitildikten sonra dökülür. Ergitme yüksek frekanslı güç kaynağı ile yapılır. Ergimiş alaşımın şematik gösterimi şekil 2.2'deki gibidir;



**Şekil 2.2** Ergimiş alaşımin savurma döküm sisteminde şematik gösterimi (Nowosielski 2007)

Argon atmosferi altında kuvars boru üzerine sarılan bobinler vasıtası ile ertitme işlemi yapılır. Numune daha sonra 2500-3000-3500 rpm hızla dönen silindirik kalıba enjekte edilir. Bu döküm yöntemi ile 25 mm çapında resim 2.1'deki iri hacimli halka şeklinde metalik cam üretilmiştir(Nowosielski and Babilas 2007).



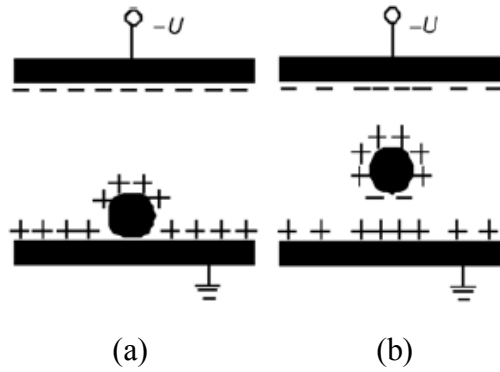
**Resim 2.1** Savurma döküm yöntemi ile üretilen numuneler

Ergimiş alaşımın katılaşma sürecine bazı parametreler etki etmektedir. Bunlar zaman, yoğunluk, termal iletkenlik, soğutma değeri, eriyiğin sıcaklığına bağlıdır (Nowosielski vd 2006).

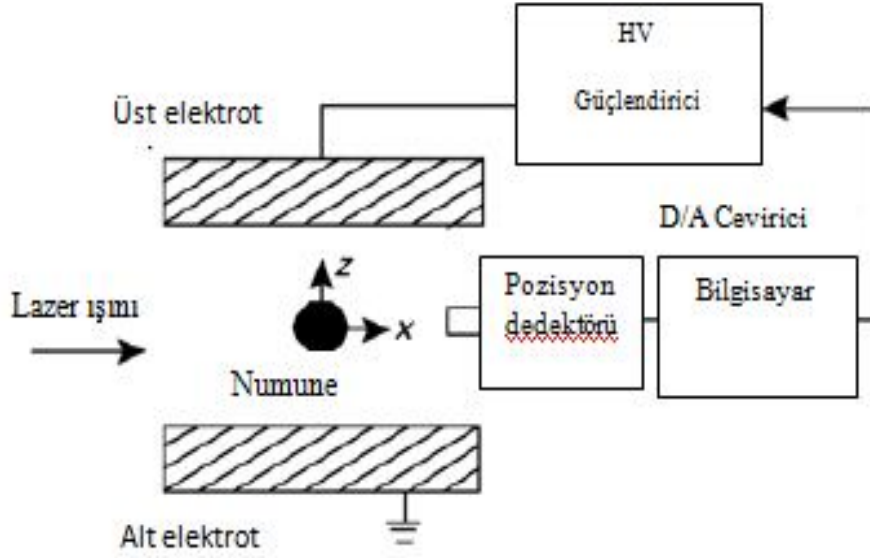
### 2.3.3 Elektrostatik Havaya Yükselme Yöntemi

Elektrostatik levitasyon, elektrik alan vasıtasıyla yapılan bir metalik cam üretim yöntemidir. Temel olarak üç bölümden oluşur. Bunlar levitasyon elektrotları, numune pozisyon kontrolörü ve geri besleme kontrol sistemidir. Üst ve alt elektrot çifti numuneyi havaya kaldırmak için elektrostatik alan yaratır. Geri besleme kontrol sistemi numunenin pozisyonunu hassas bi şekilde ayarlar. Pozisyonda ki sapmaları engellemek için pozisyon kontrolörü mikrometre ile hassas bi şekilde kalibre edilir. Şekil 2.5’de elektrostatik levitasyonun şematik gösterimi verilmektedir.

Şekil 2.4’de görüldüğü gibi elektrostatik levitasyonda numuneyi üretmek için numune yüzeyinde ki elektrik yük miktarı önemlidir ve voltajın yükselmesi ile birlikte numune yer çekimine karşı havaya yükselir. Numune yüzeyinde meydana gelen tekrar yeniden yüklenme esnasında az miktarda da olsa numune yüzeyinde negatif yükler bulunur, fakat net yük hala pozitiftir. Ergitme işlemi lazer ile yapılmaktadır. (Liang vd. 2010)



**Şekil 2.3** (a) Elektrik alan uygulanmadan önce numunenin konumu (b) Elektrik alan uygulandıktan sonra numunenin konumu (Liang vd. 2010)

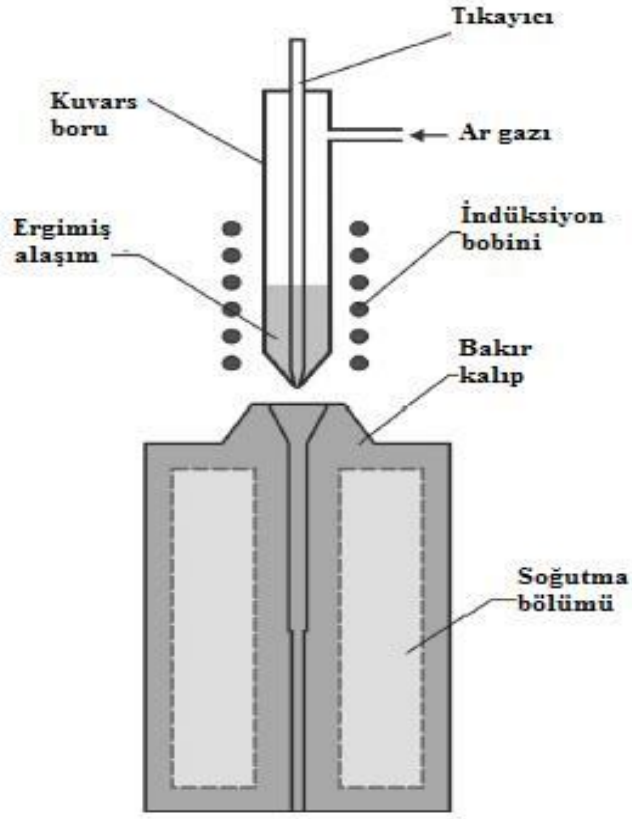


**Şekil 2.4** Elektrostatik levitasyon yönteminin şematik gösterimi (Liang vd. 2010)

#### 2.3.4 Enjeksiyon Döküm yöntemi

Bu yöntemde ergimiş alaşımın belli bir basınç altında bakır kalıba dökümüdür (Nowosielski 2009). Burada malzeme sızdırmaz argon gazı verilen kapalı hazneye konur. Hazne istenilen döküm sıcaklığına ulaşılan kadar sirküle edilen argon gazı altında ön ısıtma işlemine tabi tutulur.

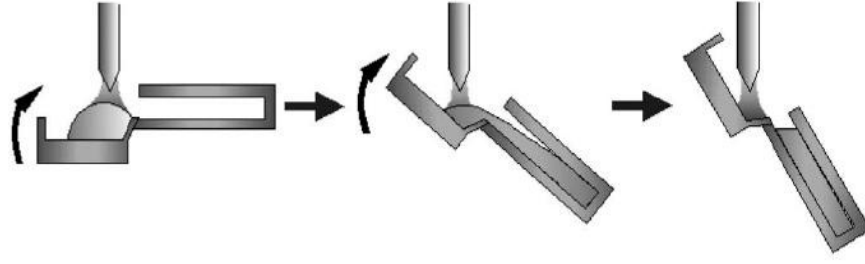
İstenilen sıcaklığa ulaşılan kadar tüm gaz hatları kapalıdır. İstenilen sıcaklığa gelindiğinde hat açılır ve basınç farkından dolayı numune kalıbın içine dolmaktadır (Laws K.J et al. 2006). Savurma döküm yönteminde sadece halka şeklinde numune dökülürken bu yöntemde halka, çubuk ve plaka şeklinde numune dökülebilir (Nowosielski 2010).



**Şekil 2.5** Pres döküm yönteminin şematik gösterimi (Nowosielski 2009)

### 2.3.5 Eğme Döküm Yöntemi

Eğme döküm yönteminde dökülecek alaşım içerisi argon gazı ile yalıtılmış kapalı bir hazne içerisinde. Bu yöntemde kalıp iki bölümden oluşmaktadır. Şekil 2.7’de gösterildiği gibi bakırdan olan ertitme haznesi ve döküm haznesidir. Ertitme yapıldıktan sonra mekanizma eğilmek suretiyle aşağı doğru hareket eder ve numune döküm haznesine dolar (Yokoyama vd. 2002).



**Şekil 2.6** Eğme döküm yönteminin şematik olarak gösterimi (Yokoyama vd. 2002)

## **2.4 İri Hacimli Metalik Camlarda Cam Oluşumu**

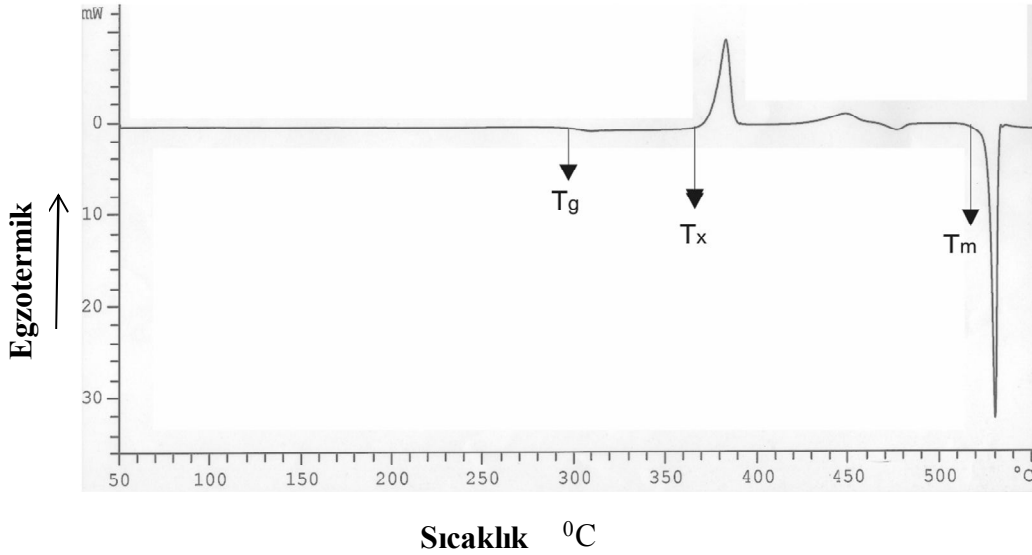
### **2.4.1 Cam Oluşturabilme Kabiliyeti**

Metalik camlarda cam oluşturabilme kabiliyeti çok önemli bir terminoloji çalışmasıdır. Ancak, bu parametre hakkında şuanda net bir tanımlama yoktur, bununla ilgili birçok gösterge geliştirilmiştir. Mühendislik açısından, düşük kritik soğutma değeri ve büyük kritik kalınlığa sahip, yüksek cam oluşturabilme kabiliyetine sahip metalik camlar olacaktır. Ancak kritik soğutma değerinin ölçülmesi zordur ve kritik kalınlık güçlü bir şekilde proses parametrelerine bağlıdır. Böylece cam oluşturabilme kabiliyetinin karakterizasyonunda kolay ölçülebilir parametrelerle metalik camların tasarımı ve imalatı hayati önem taşımaktadır.

1970' lerde cam oluşturabilme kabiliyetinde iki önemli faktör vardı; hızlı soğutma bölgesi  $\Delta T_{xg}$  ( $\Delta T_{xg} = T_x - T_g$ , kristallenme başlangıç sıcaklığı  $T_x$  ve cam geçiş sıcaklığı  $T_g$  arasında ki fark) ve indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığı  $T_{rg}$  ( $T_{rg} = T_g / T_L$ ) geliştirilmiştir. Araştırmacılar, çoğu cam şekillendirme sistemlerinde düşük indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı  $T_{rg}$ ' nin  $\Delta T_{xg}$ ' den cam oluşturabilme kabiliyeti ile daha iyi bir korelasyon gösterdiği belirtilmiştir. Metalik camların yüksek cam oluşturabilme kabiliyetine sahip olmaları için  $T_{rg}$  değeri 0.66-0.69 arasında olmalıdır (Yang B. 2009). Bununla birlikte, yeni metalik cam kompozisyonlarının gelişmesi bu göstergelerin cam oluşturabilme kabiliyeti ile yetersiz bir ilişkisi olduğunu göstermektedir. Örneğin, bazı Pd ve Fe bazı

metalik camlarda cam oluşturabilme kabiliyeti parametresi tespitinde  $T_{rg}$  parametresine g venilmemektedir.

şekilde Pd-Cu-Ni-P metalik camının DSC eğrisi görülmektedir. DSC eğrilerinden  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_L$  ve  $T_m$  değerleri kolayca ölçülebilir, bazı yeni göstergeler bu termodinamik parametrelere dayanarak geliştirilmiştir.



**şekil 2.7** Pd-Cu-Ni-P metalik camlarının DSC termogramları(Basu and Ranganathan 2003)

Ayrıca göstergeler termodinamik sıcaklıklara göre cam oluşturabilme kabiliyeti için çok sayıda bulunmaktadır. Göstergeler yapısal faktörlere de bağlıdır. İyi cam oluşturabilme kompozisyonunda şunlarda vardır; 1) elementler birbirleri ile negatif karışım entalpisine sahip olmalıdır. 2) Ana bileşen elementler arasında yüksek atomik boyut farkı (%12' nin üstünde) olmalıdır. 3) Alaşım sistemi 3' den fazla element içermelidir.( Yang vd. 2009)

## 2.4.2 İri Hacimli Metalik Camlarda Cam Oluşturabilme Kriterleri

### 2.4.2.1 $\phi$ Kriteri

Fan ve arkadaşları yeni bir cam oluşturabilme kriterini kırılgenlik kavramı ve çekirdeklenme teorisini kullanarak geliştirdi. Belirtilen cam oluşturabilme kabiliyeti ile

$T_{rg}$  parametresini kullanımına sunarak düzeltilmiş olabilmesi sebebiyle  $\Delta T_x (=T_x - T_g)$  tanıtılmıştır, yeni bir boyutsuz  $\phi$  kriteri aşağıdaki gibi ifade edilmiştir,

$$\phi = T_{rg} (\Delta T_x / T_g)^a \quad (2.1)$$

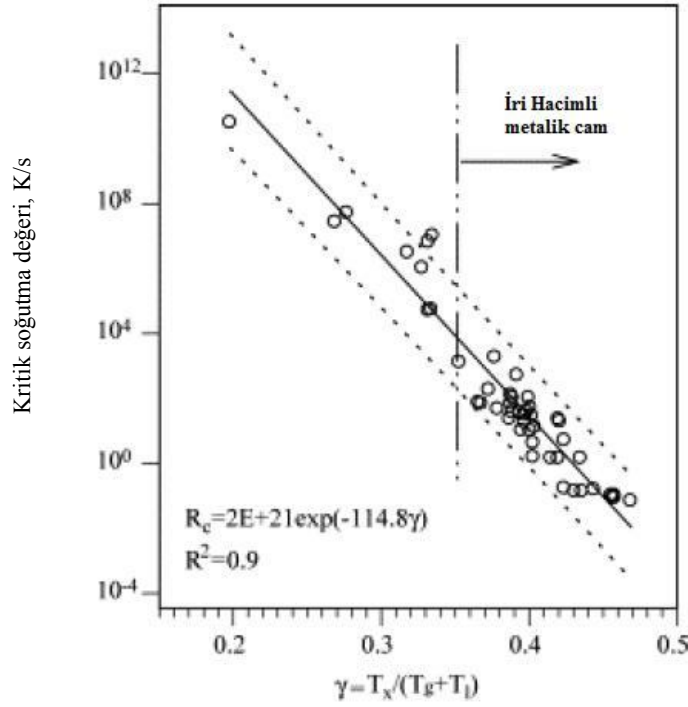
Burada  $T_x$ ,  $T_g$ 'nin normalize edilmiş ve  $a$  bir sabittir. Fan ve arkadaşları her biri için ayrı ayrı  $R_c$  ve  $\phi$  arasındaki ilişkiyi çizerek oksit florür, yarı iletken, metalik ve moleküler camlarda dahil olmak üzere gerek cam oluşturma sistemlerinin değerlendirilmesinde  $\phi$  kriteri doğrulaması yapılmıştır. Bununla birlikte  $T_{rg}$  kriteri ile karşılaştırıldığında belirtilen,  $\phi$  korelasyonu ile  $R_c$  arasında iyi bir korelasyon göstermiştir (Aybar 2007).

#### 2.4.2.2 $\gamma$ Kriteri

$\gamma$  kriteri, kristalizasyon noktasına dayanan aşırı soğutulmuş sıvıda yeniden ısıtma ve soğutma sırasında gerçekleştirildi. Lu ve arkadaşları cam oluşturma kabiliyetini metalik camların iki faktör ile ilişkili olduğunu ve bunların  $T_x/T_g$  ve  $T_x/T_L$  olduğunu kabul etmiştir (Lu v.d 2002). Lu ve arkadaşları bu iki faktörün ortalamasını kullanır  $[1/2((T_g + T_L)/T_x)]$  ve bu normalize  $T_x$ ,  $\gamma$  olarak ifade edilir.

$$\gamma = T_x / (T_g + T_L) \quad (2.2)$$

Lu ve arkadaşları bu yeni parametreyi analiz ederek literatürde kullanılabilir deneysel datalar hazırlanmıştır. Liu ve arkadaşları çalışmada  $\gamma$  değeri ve kritik soğutma değerini bazı tipik metalik camlar için şekil 2.9'daki gibi göstermişlerdir.



**Şekil 2.8** Tipik metalik camlarda kritik soğutma ve  $\gamma$  parametresi arasındaki korelasyon

Bu ilişki lineer bir şekilde ifade edilmektedir;

$$R_c = R_0 \exp [(1 - \ln R_0 / \gamma_0) \gamma] \quad (2.3)$$

Şekil 2.9’ da düz bir çizgi olarak gösterilmiştir.  $R_0$  ve  $\gamma_0$  denklemde sabitler,  $R_c$ ’ nin birimi K/s ve  $\gamma$  birimsizdir. İri hacimli metalik cam oluşturabilmek için, alaşımda  $\gamma$  değeri 0.362 veya daha yüksek olmalıdır (Liu et al. ).

Lu ve arkadaşları ayrıca  $\gamma$  parametresinin  $R_c$  ve  $Z_{max}$  ile  $T_{rg}$  ve  $\Delta T_x$ ’ den daha iyi korelasyon sağladığını yalnız başına metalik camlarda etkili olmadığını tespit etmişlerdir (Aybar 2007).

$$\gamma = T_x / (T_g + T_L) \quad (2.4)$$

#### 2.4.2.3 $\delta$ Kriteri

Chen ve arkadaşları çekirdeklenme, büyüme ve faz dönüşümleri kinetiği açısından kullanılan klasik teoriden farklı olarak başka bir kriter önermişlerdir. Çekirdeklenme ve büyüme değerleri belirli bir sıcaklıkta birbirine ters orantılı olarak üç parametreye göre değişmektedir. Vizkozite ( $\eta$ ), alaşımın eriyik haldeki mol başına entropi değişimi, ve  $T/(T_1-T)$ ' deki T yeni eriyiğin sıcaklığına bağlıdır. Alaşımın cam oluşturabilme kabiliyetine bağlı olarak kristalin fazlardaki çekirdeklenme ve büyüme ters orantılı olarak değişmekte ve bu üç parametre ile alaşımlar üzerinde olduğu tespit edilebilir. Chen ve arkadaşları  $\Delta S_f$  sabitinin başlıca metalik elementlerde bir alaşımdan diğerine değişmediğini varsaymışlardır. Diğer iki parametrenin etkilerinin değerlendirilmesive cam oluşumu  $T_g$ ' ye göre gerçekleşir. Camlaşma kabiliyetinin  $T_g / T_1-T_g$  ile orantılı olduğu belirlenmiştir. Vizkozitenin etkisinde aşırı soğutulmuş sıvının büyüklüğü ( $T_x-T_g$ ) uygulamada BMG alaşımlarında farklı cam geçiş sıcaklığı ve vizkoziteye sahiptir, onlar  $T_g$  ile ilgili bu parametreyi normalleştirebilmek için  $(T_x-T_g)/ T_g = T_x-T_g-I'$  i önermişlerdir. Sonra cam oluşturabilme kabiliyeti  $T_x/T_g$  ile orantılı olarak kabul edildi. Bu iki ilişki kombine edilen yeni boyutsuz  $\delta$  kriterini tanımlamıştır (Aybar 2007).

$$\delta = T_x / (T_L + T_g) \quad (2.5)$$

#### 2.4.2.4 $\alpha$ ve $\beta$ Kriteri

Mondal ve arkadaşları  $\alpha$  ve  $\beta$  adında iki kriter geliştirmişleridir. Aslında düşük  $T_1$  sıvının yüksek bir kararlılık göstergesi ve yüksek  $T_x$  yüksek termal kararlılığıydı . Onlar bu iki etkiyi  $\alpha$  denilen bir parametrede birleştirdiler.

$$\alpha = (\Delta T_x + T_g + T_x) / T_L \quad (2.6)$$

Genellikle ikili camsı alaşımlar için kullanılabilir, amorf fazlar buhar yoğunlaşma veya katı hal tarafından amorfizasyonu elde edildiğinde  $T_g$  kullanılmaz(Aybar 2007).

$\beta$ -parametresi, öte yandan cam oluşumu ile ilgili iki temel faktör birleştirilerek geliştirilmiştir. Şöyle ki, eriyiğin soğuma sırasında ki cam oluşturma eğilimi  $T_g/T_L$  ile ifade edilir, ve termal kararlılıkta  $T_x/T_g$  ile ifade edilir.  $\beta$  parametresi de;

$$\beta = (T_x/T_g) + (T_g/T_L) \quad (2.7)$$

$T_g$  ve  $T_x$  birbirine yaklaştırıldığında  $T_g$  değerini sergilemez bu şekilde  $\beta$  parametresi olarak adlandırılan formül elde edilir (Aybar 2007).

$$\beta = 1 + (T_x/T_L) \quad (2.8)$$

## 2.5 Metalik Camların Özellikleri

### 2.5.1 Manyetik Özellikler

Metalik camların bir çoğu manyetik momentler taşıyan atomlardan oluşmaktadır. Demir, kobalt, nikel içeren metal-metaloid camlar örnek olarak verilebilir(Oskan 2008).

1995' den bu yana, oda sıcaklığında ferro-manyetik özellikler gösteren bir dizi Fe- ve Co-bazlı İHMC' lar bakır kalıba döküm yöntemleri ile üretildi. Çok bileşenli Fe-bazlı İHMC' ların oluşumu ve özellikleri, bu özelliklere karşı duyulan temel ilgi ve endüstriyel uygulama potansiyelleri açısından değerlendirildiğinde artan bir ilgi

çekmektedir. Fe- ve Co-bazlı İHMC' ların temel cinsleri: Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge); Fe-TM (TM = IV–VIII grup geçiş metalleri)–B; Fe(Co)–(Al, Ga)–(P, C, Si, B); Fe–(Co, Ni)–M–B (M= Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W); Fe–Co–Ln–B; Fe–(Nb, Cr, Mo, Ni)–(P, C, B); Co–Fe–(Zr, Hf, Nb)–B yumuşak manyetik İHMC' lerdir. Fe- ve Co-bazlı metalik camlara metaloid eklenmesi çok önemlidir. Örneğin, Si, Ge, Nb, Mo, Cr ve Co gibi metaloidlerin ve geçiş metallerinin eklenmesi, Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si) İHMC' larının ve  $(\text{Co}_{0.705} \text{Fe}_{0.045} \text{Si}_{0.10} \text{B}_{0.15})_{96}\text{Nb}_4$ ' ün aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinin genişletilmesinde etkili olmaktadır (Wang W.H. 2004)

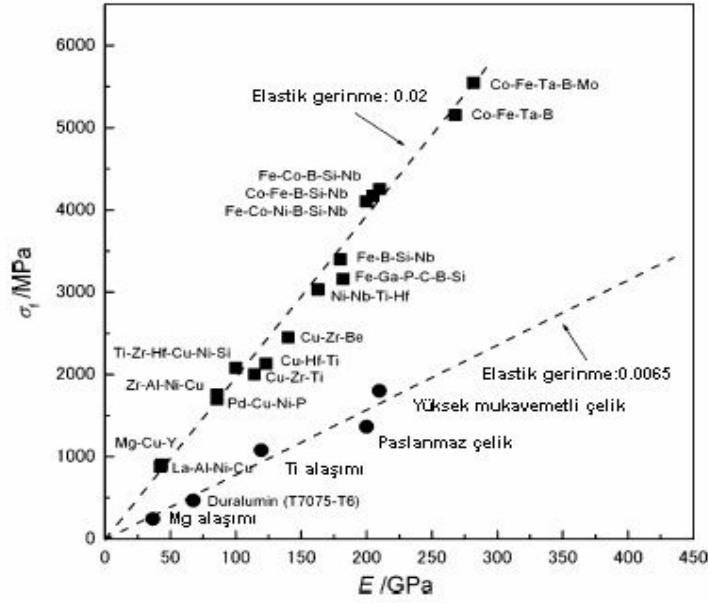
Si metaloid elementinin eklenmesi, doyma manyetizma seviyesinin arttırabilir, zorlanabilme gücünü azaltabilir ve  $\text{Fe}_{77}\text{Ga}_3\text{P}_{12-x}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_x$  ve  $\text{Fe}_{78}\text{Ga}_2\text{P}_{12-x}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_x$  İHMC' larının cam oluşturabilme kabiliyetini iyileştirebilir. Ga'nın Sn ile yer değiştirmesi ve Mo' nun da kısmi olarak Ni ile yer değiştirmesi ile elde edilebilirler. Az miktarlarda çoklu metaloidler eklenerek, düşük saflıkta ki hammaddelerden elde edilen Fe-bazlı alaşımların ısı stabilitesi önemli ölçüde iyileşir. Fe-bazlı İHMC' ların ulaşabildiği en büyük çap 5-6mm olarak kaydedilmiştir (Wang W.H 2004).

Fe- ve Co-bazlı metalik cam şeritleri ile karşılaştırıldığında, İHMC' lerin yumuşak manyetik özellikler açısından aşağıdaki avantajlara sahip olduğu görülmüştür. (1) oda sıcaklığında  $200\text{--}250\mu\Omega\text{cm}$  gibi yüksek elektrik direnci; (2)  $0.2\text{--}4\text{A/m}$  aralığında düşük zorlanabilirlik gücü; (3) daha yüksek başlangıç geçirgenliği; (4) dökme veya soğutma süreçleri ile kontrolü sağlanan, kontrol edilebilen etki alanı duvar yapısı düzenlenmesi; (5) daha iyi yüksek frekans geçirgenliği; (6) aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinde iyi ölçüde şekillendirilebilme kabiliyeti. Öte yandan İHMC' ların dezavantajları ise şöyle sıralanabilir; (1) daha yüksek cam oluşturabilme kabiliyeti sağlayabilmek amacı ile özel çözünün madde elementlerine duyulan ihtiyaçtan ötürü yüksek malzeme masrafı; (2) yüksek miktarda eklenen çözünen madde elementlerine bağlı düşük doymuş manyetik akı yoğunluğu, ki bu gelecekte güç transformatörlerinde kullanılmaları açısından ciddi bir sorun yaratmaktadır. Bu nedenle yumuşak manyetik özellikli mükemmel İHMC' lar elde edilmesi için hala daha büyük çaba gerekmektedir (Wang W.H vd. 2004).

### 2.5.2 Mekanik Özellikler

Şekil 2.10'da tipik İHMC' lar için Young modülü (E) ile gerilme kırılma dayanımı( $\sigma_{t,f}$ ) arasındaki ilişki özetlenmiştir. Buradan  $H_v$ ' nin E ile lineer bir bağıntı içinde olduğu gözlemlenebilir. 0.002 eğimi, İHMC' ler için elastik gerilme sınırına karşılık gelmektedir. Şekilde ki sıradan kristal yapıli alaşımlar için bu şekilde bir eğilim gözlenmekte fakat İHMC' lar için bu eğim daha dik olmakta buda İHMC' ların daha geniş elastik sınırı olduğunu göstermektedir. Co-Fe-Ta-B-Mo bazlı alaşım bugüne kadar üretilen en yüksek kırılma dayanımına sahip alaşımdır.

Özetle söylemek gerekirse, İHMC' lar çok daha yüksek gerilme kuvveti ve çok daha düşük Young modülüne sahiptirler. Bu değerlerde, İHMC' ler ve kristal yapıda ki alaşımlar arasında ki fark %60lara kadar çıkabilmektedir. Mekanik özelliklerdeki bu önemli farkın İHMC' lar ve kristal yapıli alaşımlar arasında ki deformasyon ve kırılma mekanizmalarında ki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Metalik camların plastik deformasyonu genellikle yüksek ölçüde yerleşmiş kayma bantlarındaki homojen olmayan akış ile ilişkilendirilmektedir. (Wang W.H. vd. 2004)



**Şekil 2.9** Tipik İHMC' lar için Young modülü(E) ile gerilme kırılma dayanımı( $\sigma_{t,r}$ ) arasında ki ilişki (İnoue 2004)

Metalik camların aksine kristalin metaller akmayı takip eden önemli miktarda plastik gerilme gösterirler ve bu da yüksek kırılma tokluğu ve darbe direncine sebep olur. İHMC ise kırılgandır ve hiç plastiklik göstermez. Camsı metal, yüksek kırılma tokluğuna sahiptir fakat malzemenin çok az miktarda kristallenmesi bile toklukta belirgin bir düşüşe sebep olur. Bu yüzden cam-geçiş sıcaklığının üzerindeki uzun dönemli uygulamalarda kullanımları kısıtlıdır. Ayrıca çatlağın başlamasına düşük direçleri olduğu için, çatlak oluşur oluşmaz hızlıca ilerler. Eğer bu alaşım akmaya veya kopmaya başlarsa hızlıca iş göremez hale gelir. İri hacimli metalik camların plastikliğini artırmak için son yıllarda yapılan çalışmalar metalik cam kompozitler üzerinde yoğunlaşmıştır. Camsı matrise güçlendirici sünek kristalin fazın ilave edilmesi ile çeşitli iri hacimli metalik camlar elde edilmiştir (Oskan 2008).

### 2.5.3 Metalik Camların Kararlılığı

Metalik camların meydana gelişi, 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 yapabilme 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).

#### **2.5.4 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).

#### **2.5.5 Diğer Özellikleri ve İHMC' ların Sıradışı Şartlarda Davranışları**

İHMC' ların diğer fiziksel özelliklerinin incelenmesi, yukarıda bahsi geçen özelliklerle karşılaştırıldığında, daha az kapsamlı kalmaktadır. Bu özellikler arasında, korozyona karşı dayanıklılık İHMC' ların diğer mükemmel bir özelliğidir. İHMC' ların yüksek aşınmaya uygun ortamlarda bile pasif kaldıkları bulunmuştur. Bugüne kadar fosfor içeren İHMC' lerin en yüksek aşınma direncini gösterdiği, demir içeren İHMC' lerin ise, gündelik kullanıma uygun şekilde korozyona dayanıklı davranış gösterdiği bilinmektedir.

İHMC' lerin düşük sıcaklık, yüksek basınç, düşük yerçekimi ve benzeri aşırı uç koşullarda gösterdikleri özellikler, özellikle ilgi konusu olmaktadır. Ancak bu açıdan, bugüne kadar az miktarda çalışma yapılmıştır (Wang W.H. vd. 2004).

## 2.6 Potansiyel Uygulama Alanları

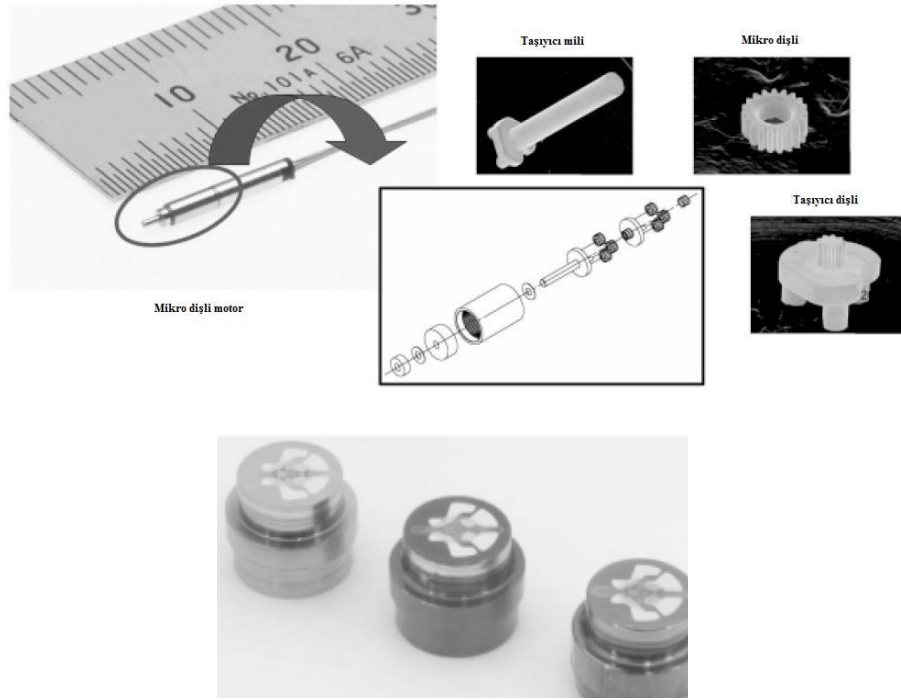
İHMC uygulama alanı olarak pek çok alanda kullanılmaktadırlar. İHMC' lerin ilk kullanım alanı golf sopalarında olmuştur. Düşük yoğunluk, yüksek özgül mukavemete ek olarak düşük elastik modülü sebebiyle oyuncunun daha kontrollü ve daha yumuşak bi atış yapmasını sağlamaktadır (Oskan 2008).

İHMC' larla kaplamada yapılmaktadır. Mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleri yüksek tokluk ve korozyon direnci sebebiyle cep telefonlarına plazma spray yöntemi ile kaplama yapılmıştır. Burada kaplama olarak Fe bazlı metalik camlar kullanılmıştır (Kobayashi vd. 2007).

İHMC' lar biyomedikal alanında da kullanılarak çok büyük umutlar doğurmuştur. Mekanik özellikleri, korozyon direncinin yüksek olması, aşınma direncinin yüksek olması sebebiyle ve toksik olmayan yapısı ile protez uygulamalarında kullanılmaktadır. Pt- ve Zr bazlı metalik camlar biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Schroers vd. 2009).

İHMC' lar kuyumculuk sektöründede kullanılmaktadır. Korozyon direncinin yüksek olması, sürekli parlaklığını koruyabilmesi sebebiyle bu sektördede kullanımı mümkündür (Oskan 2008).

Ayrıca mikro dişlilerde ve basınç sensörü olarak da kullanım alanı bulmuşlardır (Nishiyama vd. 2007). Şekil 2.11'de İHMC'lardan yapılan mikro parçacıklarla ilgili örnekler verilmektedir.



**Şekil 2.10** İHMC' ların mikro parçalarda ki uygulamalarda kullanımları (Nishiyama vd. 2007)

## 2.7 Metalik Camlarla İlgili Yapılan Çalışmalar

Bir alaşım sisteminin cam oluşturabilme kabiliyeti ağırlıklı olarak aşırı soğutulan sıvının kararlılığı yada katılaşma sırasında rekabet eden fazlar oluşturulmasının zorluğuna bağlı olmaktadır. Genel olarak, iyi bir cam oluşturabilme özelliği gösterebilmek için metal alaşımları daha yüksek dereceli kimyasal karmaşıklığa sahip olmalıdır. Cu-(Zr, Hf)-Ti, Cu-Zr-Al, Ni-Nb-(Sn, Ti, Ta), ve Mg-Cu-(Y, Gd) gibi üçlü alaşımlar İHMC oluşturacak kadar yüksek cam oluşturabilme kabiliyeti değerlerine sahip olarak bildirmişlerdir. Bu basit üçlü alaşımlar ticari kullanım için daha uygundur ve cam oluşum mekanizmalarının çalışılması için iyi bir fırsat teşkil ederler. Her ne kadar çoğu İHMC' nin inert gaz atmosferinde kapalı bir haznede üretilmesi gerekiyorsa da, Mg-Cu-Gd sistemi gibi bazı üçlü İHMC' ler, geleneksel bakır kalıba dökme yöntemi ile hava atmosferinde üretilmektedir.

Endüstriyel olarak bu üretim teknikleri basit ve kolay elde edilebilir olarak kullanımı kolaylaştırmaktadır ( Park E.S vd. 2005).

### **2.7.1 Ca Bazlı Metalik Camlar**

Ca-Al, Ca-Mg, Ca-Zn ve Ca-Cu Ca-bazlı ikili alaşımların hızlı katılaşma yöntemi ile amorf/şekilsiz bir faz oluşturdıkları bildirilmiştir. Yakın zamanlarda Ca-Mg-M (M: Cu, Ni, Ag, Zn) üçlü alaşımları geniş bir aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi ve yüksek bir cam oluşturabilme kabiliyeti göstermektedir. Camsı faz oluşumunda maksimum çubuk çapı  $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{20}\text{Ag}_{20}$  için 4 mm,  $\text{Ca}_{57}\text{Mg}_{19}\text{Cu}_{24}$  için 7mm'dir. Özellikle Ca-Mg-Zn alaşım sistemleri özellikle ilgi çekmektedir. Çünkü hava atmosferinde yüksek cam oluşturabilme kabiliyeti gösteren İHMC örneklerine dönüştürülebilirler. Yakınlarda, bir  $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$  alaşımının bakır kalıba dökümü ile 15 mm çapında döküldüğü bildirilmiştir. Amorf  $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$  alaşımının basma dayanımı ve yoğunluğu 608 MPa ve  $2.140 \text{ g/cm}^3$ ’dür. Böylelikle, amorf  $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$  alaşımının özgül dayanımı  $2.81 \times 10^5 \text{ N.m/kg}$ ’dır ( Park E.S vd. 2005).

### **2.7.2 Mg Bazlı Metalik Camlar**

Mg-TM-RE (Tm: Ni, Cu, Zn gibi metalleri; RE: Y benzeri nadir toprak metalleri) alaşım sistemleri büyük aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi ve yüksek cam oluşturabilme kabiliyetine sahiptirler. Enjeksiyon döküm yöntemi ile dökülen İHMC’ lar içerisinde en yüksek çap  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Ag}_{10}\text{Y}_{10}$  alaşımı için 6 mm’ dir. Bu alaşımın en yüksek camlaşma kabiliyeti 8 mm’ dir.  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Ag}_{10}\text{Y}_{10}$  alaşımında Y’ nin kısmi olarak Gd ile yer değiştirmesi; alaşımın cam oluşturabilme kabiliyetini ve mekanik özelliklerini iyileştirmiştir.  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Ag}_{10}\text{Y}_2\text{Gd}_8$  alaşımının basma dayanımı ( $\sigma_f$ ) ve uzama miktarı ( $\epsilon_f$ ) 956 MPa ve %1.6’ dır ( Park E.S vd 2005).

### 2.7.3 Ni Bazlı Metalik Camlar

Ni bazlı alaşımlarda Ni-Nb-Cr-Mo-P-B sisteminde maksimum çapı 1 mm olan tamamen amorf malzeme elde edilmiştir. Ancak yüksek oranlarda P ve B içermesi ekonomik ve teknolojik açıdan bir takım sorunlara yol açıldığı bilinmektedir. Ni bazlı sisteme Si ve Sn eklenmesi ile daha yüksek cam oluşturabilme kabiliyetine ulaşılmıştır. Özellikle  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_5$  ve  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_2\text{Sn}_3$  alaşımlarının enjeksiyon dökme işlemi ile işlenmesinden sırasıyla 2 ve 3 mm çapında tümüyle amorf çubuklar elde edilmiştir. Ni bazlı alaşım sistemlerinde en yüksek basma kırılma dayanımına sahip alaşım  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ta}_{10}$ ' dır. Alaşımın 2 mm çapında ki tamamen amorf çubuğunun basma kırılma dayanımı 3346 MPa' dır. Ni-Nb-Ta İHMC' leri, Ni bazlı İHMC' ler içerisinde bugüne kadar bildirilen en yüksek cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklığı değerlerine sahiptir bu değerler 934 K ve 961 K' dir ( Park E.S vd. 2005).

### 2.7.4 Cu Bazlı Metalik Camlar

Cu bazlı sistemlerde Cu-Ti-Zr-Ni alaşımları kristallenme öncesi aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi ve yüksek cam oluşturabilme kabiliyeti gösterirler. 4 mm çapında ki İHMC örnekleri bakır kalıba enjeksiyon döküm ile üretilmiştir. Bu sisteme az miktarda Si eklenmesi, kristallenmeye karşı aşırı soğutulmuş sıvıyı dahada kararlı hale getirir. Cam oluşturabilme kabiliyetinin dahada artırılması, Sn eklenmesi ile olabilmektedir.  $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_1$ ' in 4 mm çapa sahip olabileceği bildirilmiştir,  $x=2$ ' de 6 mm' ye kadar ulaşmakta ancak daha sonra düşmeye başlamıştır. Sonuçlar, cam oluşumunun Ni' nin kısmi olarak Sn ile yer değiştirmesi ile iyileşebileceğini göstermiştir. Amorf çubuğun ölçülen maksimum çapı, en azından bu alaşım sistemi için  $\Delta T_x$ ' den çok  $\Delta T_{rg}$  ile uyumlu olduğunu göstermektedir.  $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_1$ ' de Ni' nin kısmi olarak In ile yer değiştirmesi cam oluşturabilme kabiliyetinin hızlanmasına yol açmaktadır. 6 mm çapında ki  $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_6\text{In}_2\text{Si}_1$  İHMC, bakır kalıp içerisine enjeksiyon döküm yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir.  $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_1$  alaşımında Zr' nin kısmi

olarak Nb ile yer deşiştirmesi cam oluşturma kabiliyetini ve mekanik özelliklerinin artmasına yol açmıştır.  $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_7\text{Nb}_4\text{Ni}_8\text{Si}_1$  alaşımı, bakır kalıpla enjeksiyon yöntemi ile 5 mm çapında İHMC' ların üretimine olanak sağlar. Basma kırılma dayanımı ( $\sigma_f$ ) ve uzama miktarı ( $\epsilon_f$ ) 2.17 GPa ve %6.05' dir ( Park E.S vd. 2005).

### 2.7.5 Ti Bazlı Metalik Camlar

Ti bazlı alaşım sistemlerinde Ti-Cu-Ni-Sn çok bileşenli alaşımlarında yüksek aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi  $\Delta T_x(>50 \text{ K})$  değerleri bildirilmiştir. Zhang ve arkadaşları amorf  $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_5$  alaşımında yüksek bir  $\Delta T_x$  (60 K) değeri bildirmişlerdir. Kim ve arkadaşları aşırı soğutulmuş sıvı bölgesini amorf  $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_3$  alaşımını için 73 K' e taşımışlardır. Be eklentisi ile cam oluşturabilme kabiliyeti artmıştır.  $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_3\text{Be}_7$  ve  $\text{Ti}_{45}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_3\text{Be}_7\text{Zr}_5$  alaşımlarının söz konusu olduğu durumlarda sırasıyla 3 ve 5 mm çaplarında tümüyle amorf/şekilsiz silindir örnekleri başarıyla elde edilmiştir.  $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_3\text{Be}_7$  alaşımında basma kırılma dayanımı, Young modülü ve toplam uzama değeri 2231 MPa, 53.1 GPa ve %4.2 olarak,  $\text{Ti}_{45}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_3\text{Be}_7\text{Zr}_5$  örneği için sırasıyla 2328 MPa, 68.4 GPa ve %3.4 olarak bulunmuştur. Özellikle  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{21}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_9\text{Be}_{20}$  İHMC, Cu-kalıba enjeksiyon döküm yöntemi ile 10 mm çapında bir İHMC imalatını olanaklı kılmaktadır ( Park E.S vd. 2005).

### 2.7.6 Zr Bazlı Metalik Camlar

Zr bazlı metalik camlarda Zr-Ni-Cu-Al alaşımını İnoue ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Zr-Ti-Ni-Cu-Be ve Zr-Ti-Ni-Cu alaşımları Peker, Lin ve Johnson tarafından geliştirilmiştir. Zr bazlı metalik cam ailesi iyi cam oluşturabilme yeteneği ve etkileyici mekanik özellikleri sebebiyle cazip bir alaşım gurubudur.  $\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3}$  alaşımının camlaşma kabiliyeti 14 mm'dir. (Sun Y.J. vd. 2008) Zr bazlı metalik camlarda Zr-Cu-Ni-Al sisteminde dayanım yaklaşık 2 GPa değerindedir (Inoue vd. 2006).

### 2.7.7 Fe ve Co Bazlı Metalik Camlar

Fe ve Co bazlı iri hacimli metalik camlarda Fe-Co-B-Si-Nb sistemi 5 mm ve Co-Fe-Ta-B-Mo sistemi 3 mm maksimum çapa sahip olmakla birlikte kırılma dayanımları 4000 MPa' ın üzerindedir. Az miktarda Nb ve Ta katkısı ile camlaşma kabiliyetlerinde artış gözlenmiştir (İnoue, 2006). Fe-Co-B-Si-Nb alaşımında en yüksek kırılma dayanımı 4250 MPa, Co-Fe-Ta-B-Mo alaşımında ise bu değer 5545MPa' dır. Co-Fe-Ta-B alaşımı baz alınarak yapılan (Co,Cu)-Fe-(Ta,Nb)-(B,Si), (Co,Ni)-Fe-(Ta,Nb)-(B,Si) ve (Co,Cr)-Fe-(Ta,Nb)-(B,Si) alaşımlarının 4mm çapa sahip numuneleri cam olarak elde edilmiştir. Ayrıca, cam olarak elde edilen alaşımların mikro sertlik değerinin yaklaşık 1200Hv olduğu belirlenmiştir. Bu değer temel alaşımın sertlik değerinden düşük olsa da yinede oldukça yüksektir ve alaşımın basma dayanımının 4000MPa civarında olduğunu göstermektedir (Hitit, 2010).

### 3.MATERYAL VE METOD

#### 3.1 Kullanılan Hammaddeler

Hazırlanan kompozisyonlardaki hammaddeler yüksek saflığa ve ince tane boyutuna sahip elementler kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan alaşım elementlerinin özellikleri çizelge 3.1’ de verilmiştir.

**Çizelge 3.1** Alaşım kompozisyonunda kullanılan elementlerin özellikleri (Yazıcı 2010)

| Alaşım<br>elementleri | Tane<br>( $\mu\text{m}$ ) | Boyutu | Saflık<br>(ağ.%) | Derecesi | Atomik yarıçap<br>( $r_a$ ) (nm) |
|-----------------------|---------------------------|--------|------------------|----------|----------------------------------|
| Kobalt (Co)           | <2                        |        | 99,8             |          | 0,12510                          |
| Demir (Fe)            | <10                       |        | 99,9             |          | 0,12412                          |
| Tantal (Ta)           | <44                       |        | 99,9             |          | 0,14300                          |
| Niobyum (Nb)          | 1-5                       |        | 99,8             |          | 0,14290                          |
| Bakır (Cu)            | 3                         |        | 99,7             |          | 0,12780                          |
| Bor (B)               | <44                       |        | 98,0             |          | 0,08200                          |
| Silisyum (Si)         | <149                      |        | 99,9             |          | 0,11530                          |

Şekil 3.1’de verilen elementlerden Cu, Si ve Nb elementleri yerine kullanıldıkları elementlerin atomik boyutlarına yakın olacak şekilde seçilmiştir.

### 3.2 Çalışılan Alaşımlar

Literatürde  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımının camlaşma kabiliyetinin 4mm olduğu bilinmektedir (Yazıcı 2010). Bundan dolayı ilk grup kompozisyonlarda Fe miktarının değişiminin camlaşma kabiliyeti üzerindeki etkileri incelenecektir. İkinci grup kompozisyonlarda ise Fe ve Nb ‘nin kısmi ve tamamen yer değiştirmesinin camlaşma kabiliyetine etkileri üzerinde durulmuştur. Bu amaçla hazırlanan kompozisyonlar aşağıda ki çizelge 3.2’ de verilmiştir.

Kompozisyonlar hassas terazi ile tartıldıktan sonra belirli bir süre mekanik olarak karıştırıldıktan sonra homojen karışımlar elde edilmiştir. Homojen şekilde karıştırılan tozlar ergitme sırasında oluşabilecek kayıpları engellemek için hidrolik preste özel bir çelik kalıba konularak 80 bar basınç altında preslenmiştir.

**Çizelge 3.2** Deneysel çalışmalarda hazırlanan kompozisyonlar

| <b>I.<br/>Grup</b> | <b>Kompozisyon</b>                                                                                  | <b>Yapılan Uyarlamalar</b> |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
|                    | $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ | Baz alaşım                 |
|                    | $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ | %10 Fe ilavesi Co yerine   |
|                    | $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ | %20 Fe ilavesi Co yerine   |
|                    | $\text{Co}_{12}\text{Cu}_1\text{Fe}_{50}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ | %30 Fe ilavesi Co yerine   |

| <b>II.<br/>Grup</b> | <b>Kompozisyon</b>                                                                 | <b>Yapılan Uyarlamalar</b>                  |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
|                     | $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ | %5,5 Nb (Ta yerine)                         |
|                     | $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ | %10 Fe ilavesi Co yerine+%5,5 Nb(Ta yerine) |
|                     | $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ | %20 Fe ilavesi Co yerine+%5,5 Nb(Ta yerine) |

Camlaşma kabiliyetinde bozulma gözlenen kompozisyonlar ise inceleme dışı bırakılmış veya modifikasyon elementinin miktarı azaltılmıştır. Böylece en iyi camlaşma kabiliyetine sahip kompozisyonlar elde edilmiştir.

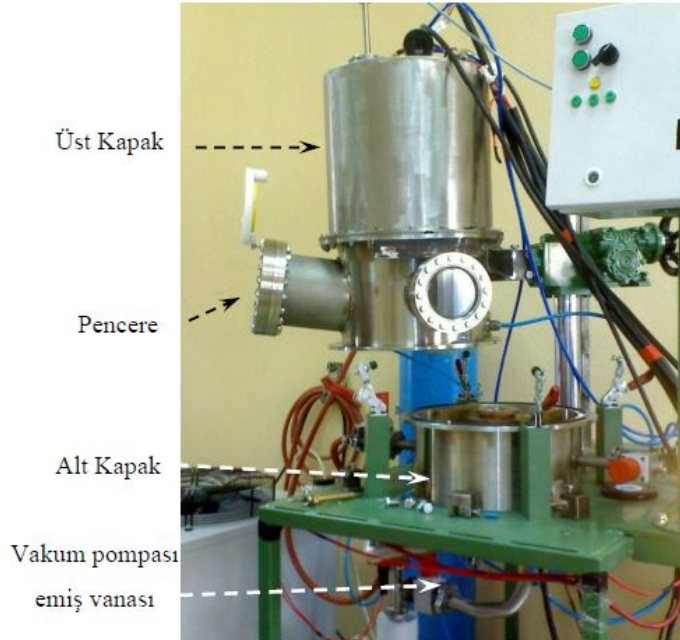
### **3.3 Ön Ergitme İşlemleri ve Master Alaşımların Hazırlanması**

Kompozisyonlarda ki sapmanın engellenmesi amacıyla homojen karıştırılan ve hidrolik pres altında tablet haline getirilen tozlar ark ocağı yardımı ile ön ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Tablet haline getirilen numuneler ön ergitme işlemi ile yaklaşık 30-60gr'lık bilyeler haline getirilmiştir (Bu bilyeler bundan sonra “master alaşım” olarak anılacaktır).

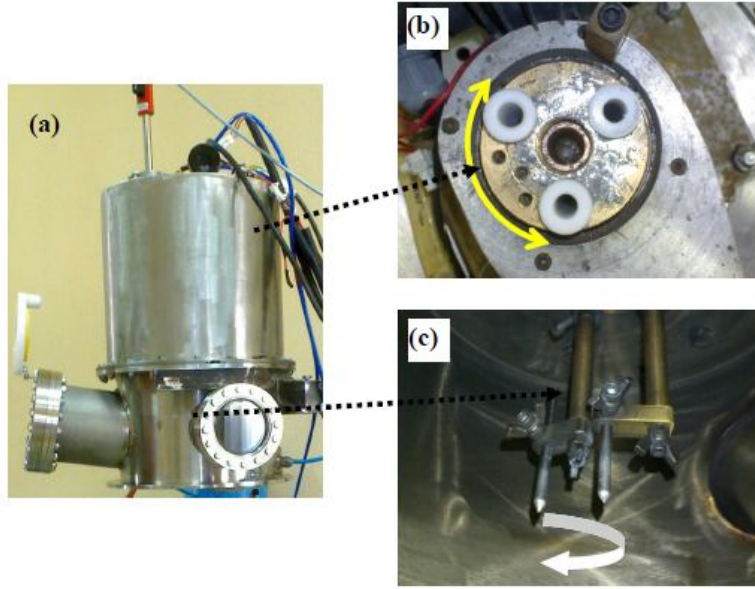
Ön ergitmenin yapıldığı bu işlem için özel olarak tasarlanan orta seviyeli vakum ark ergitme fırınıdır (Hitit vd.2010). Ergitmeye başlamadan önce tablet halinde ki numuneler (30-60gr) bakır ergitme haznesine konulmaktadır. Ergitmeye başlamadan önce cihaz vakuma alınmaktadır( $\sim 10^{-1}$  mbar). Daha sonra cihazın içi Ar gazı ile ( $\sim 1$ atm) doldurulmaktadır. Ergitme odası Ar gazı ile doldurulmasına rağmen ergitme işleminde önce ortamda titanyum uç ısıtılarak içeride var olan az miktarda ki oksijeninde tutulması düşünülmüştür. Buradan elde edilen numuneler ark ergitme ile döküm işlemlerinde kullanılmaktadır. Master alaşım numunelerinin kimyasal homojenliğinin sağlanması için her ergitme işleminden sonra ters çevrilerek yeniden ergitilmesi yapılmaktadır (Yazıcı, 2010).

### 3.4 Döküm İşlemleri

Döküm işlemleri TÜBİTAK 104M124 no' lu proje ve bu çalışma kapsamında tasarlanan cihaz tarafından yapılmıştır. Ark ergitme ile döküm yöntemi metalik cam üretiminde en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Sistem üç kısımdan ibarettir; tungsten uçların düşey ve yatay hareketini sağlayan üst kısım, pencerelerin flanşlarla kapatıldığı orta kısım, ergitme ve dökümün yapıldığı alt kısımdan oluşmaktadır. Bununla birlikte sistem ısınan parçaların soğumasını sağlayan soğutma sisteminden iki adet güç kaynağından ve yüksek saflıkta ki Ar gazı tüpleri ile birlikte kullanılmaktadır. Resim 3.1 cihazın numune yerleştirilmeden önceki açık hali görülmektedir. Resim 3.2 numuneleri ve titanuyumu ergitmede kullanılan tungsten uçların cihaz içinde ki yerleşimini ve hareketlerini sağlayan motorların yerleşimini gösterilmektedir. Motorların görevi yatay ( $\sim 130^\circ$ ) ve düşey ekseninde hareketi sağlayarak numunenin ergimeyen kısımlarına elektrik akımını ulaştırmak ve aynı zamanda tungsten ucun numuneye değerek kompozisyondaki herhangi bir kimyasal değişimin engellenmesi sağlanmıştır.



**Resim 3.1** Ark ergitme ve döküm fırınının genel görünümü (Yazıcı 2010)



**Resim 3.2** (a) Hareketli kısım kapak, (b) Uçların düşey ve yatay hareketini sağlayan kısım (c) Tungsten uçlar (Yazıcı 2010)

Numune miktarının artırıldığı durumlarda ergimenin homojen ve tüm bölgelerde olması için resimde ki gibi 2 adet tungsten uç kullanılmaktadır.

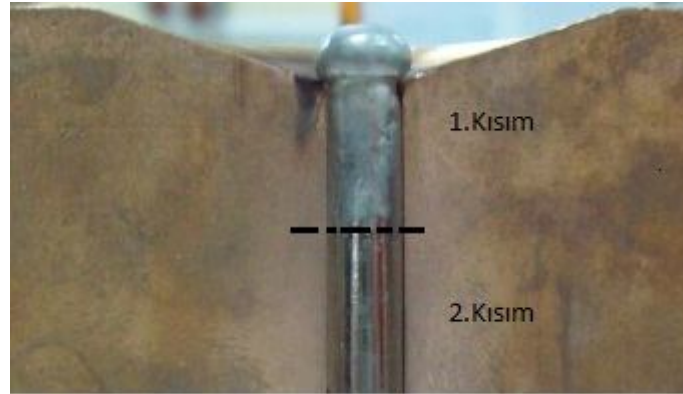
### 3.4.1 Vakum Ark Ergitme ve Emme Döküm İşlemi

İri hacimli metalik camların üretiminde en çok kullanılan yöntemlerden birisi de vakumlu döküm işlemidir. Bu yöntem iri hacimli metalik camların üretilmesi içinde uygun bir yöntemdir. Ayrıca bu yöntem ile çubuk şeklinde numuneler de üretilbilmektedir (Yazıcı 2010).

Ergitme işlemine başlamadan önce numune döküm yapılacak kalıba yerleştirilmiştir. Döküm yapılacak kalıplar %99,8 saflıkta bakırdır. Cihaz kapatıldıktan sonra cihaz vakuma alınmaya başlar. ~0,1 mbar vakuma alındıktan sonra içeriye Ar gazı verilir.

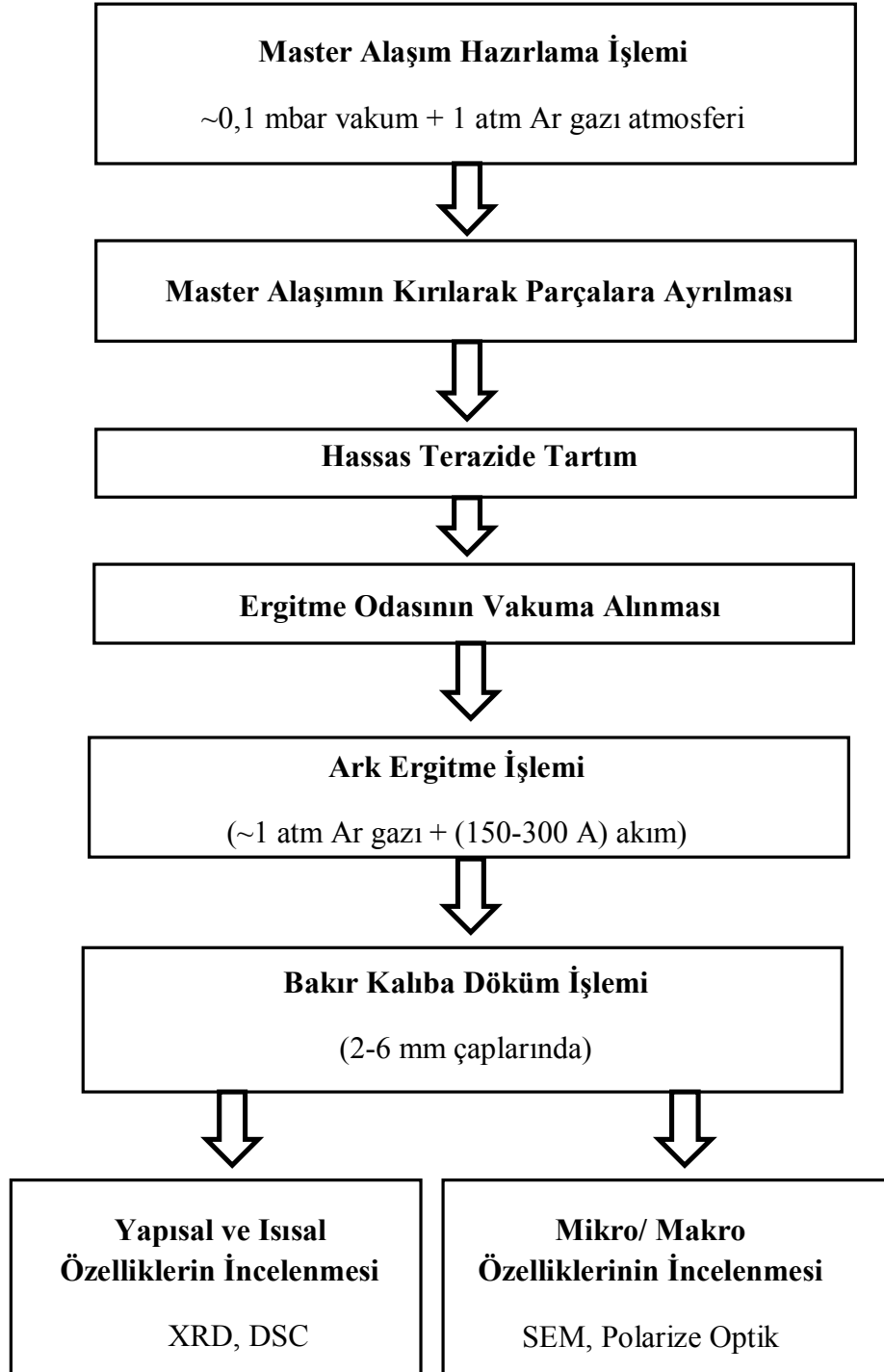
Ergitme atmosferi ayarlandıktan sonra güç kaynakları yardımıyla ~150-300 A akım altında ergitme yapılır. Ergitme esnasında tungsten uçlar numuneye temas ettirilmeden üstünde tutulur ve yatay ve düşey hareket yaptırılarak numunenin her tarafında homojenlik sağlanır. Tungsten uçlar yardımı ile ergiyen akışkan sıvı döküm haznesinin altında yardımcı hazneye orta bulunan vananın açılması ile emdirilir ve döküm yapılmış olur.

Eriğin viskozitesi, basınç ve soğutma hızı gibi parametreler camlaşma açısından oldukça önemlidir. Viskozitesi yüksek bir numunenin emme anında kalıbı gidişi oldukça yavaş olmaktadır ve kalıbı doldurmamaktadır. Bunun nedeni düşük amperlerde ergitme yapılmasındandır (Yazıcı 2010). Resim 3.3’de görüldüğü gibi 2.kısım döküm anında kalıba ilk giren kısımdır. 1.kısım olarak adlandırılan yer ise kalıba son giren kısımdır. Burada numune kalıba temasından dolayı soğuyarak daha viskoz hale gelmiş ve kristal bir yapı meydana gelmiştir.



**Resim 3.3** Dökümü yapılan metalik cam numunesinin görünümü

Şekil 3.4’deki akım şemasında vakum ark ergitme fırınının deney akım şeması görülmektedir.



**Şekil 3.1** Vakum ark ergitme akım şeması

### 3.5 Metalografik ve Karakterizasyon İşlemleri

Karakterizasyon çalışmalarında polarize optik mikroskop (POM), X-ışınları kırınımı cihazı (XRD), diferansiyel termal analiz cihazı (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve mikrosertlik cihazı kullanılmıştır.

#### 3.5.1 Numune Yüzeyi Hazırlama İşlemleri

Optik ve elektron mikroskobu incelemeleri için yüzey zımparalama ve parlatma işlemleri yapılmıştır. Zımparalama işlemlerinde P240-P1200'luk zımparaların kullanıldığı, metalografik numune zımparalama parlatma cihazı kullanılmıştır. Parlatma işlemleri ise çuha üzerinde 200 A<sup>0</sup> boyutundaki alümina toz içeren süspansiyon ile yapılmıştır.



**Resim 3.4** Metkon marka zımparalama ve parlatma cihazı.

### 3.5.2 Polarize Optik Mikroskop

Dökümü yapılan numuneler metalografik numune hazırlama yöntemlerine göre hazırlandıktan sonra kesitlerinin ön incelemeleri resim 3.5’de görülen OLYMPUS BX51M polarize optik mikroskobunda yapılmıştır.



**Resim 3.5** Polarize optik mikroskop

Polarize ışık kullanılmasının avantajı amorf yapılı malzemelerin izotropik davranış göstermelerinden dolayıdır. Camsı yapı gösteren malzemelerde ışığın gelme açısı değiştiğinde numunede kontrast farkı gözlenmezken kristal yapılı malzemelerde anizotropik davranış gözlenmektedir.

### 3.5.3 X-Işınları Kırınımı Analizi

X-ışınları kırınımı analizi için numuneler 100  $\mu\text{m}$  altına öğütülmüşlerdir. X-ışınları kırınımı analizi SHİMAZU XRD-6000 cihazı ile yapılmıştır. Tarama işlemi  $10^\circ$ - $90^\circ(2\theta)$  arasında 2 derece/dakika tarama hızında Cu  $K_\alpha$  ışınması kullanılarak yapıldı.

X-ışınları kırınım analizinin amacı amorf fazın varlığını görmektir. Amorf fazın bulunduğu alaşımlarda XRD deseni tek ve geniş bir pik olarak görülmektedir. Kristal fazlarda XRD desenleri keskin pikler şeklinde görülmektedir.

#### **3.5.4 Diferansiyel Termal Analiz (DSC)**

Metalik cam numunelerinin yapısal ve mikroyapısal özelliklerinin yanında camsı geçiş sıcaklığının tespitinde termal özelliklerinin incelenmesi gerekmektedir. Bu amaçla Netzsch STA 409 Pc/Pg model DSC cihazı kullanılmıştır. Analizler  $Al_2O_3$  Krozede 20K/dk ısıtma hızlarında yapılmıştır. Analizler sonucunda  $T_g$  (camsı geçiş sıcaklığı),  $T_m$  (ergime sıcaklığı),  $T_x$  (Kristallenme sıcaklığı) ve  $T_l$  (Likidüs sıcaklığı) gibi termal özellikler belirlenmiştir.

#### **3.5.5 Taramalı Elektron Mikroskobu**

Taramalı elektron mikroskobu analizi LEO 1430 VP marka elektron mikroskobunda geri saçınımlı elektron modunda yapılmıştır. Geri saçınım modunda kontrast farkının olması yapıda kristal varlığına işaret eder. Kontrast farkı yoksa yapı amorf bir yapıdır. Bu şekilde XRD analizi sonucunda tamamen amorf olduğu belirlenen numunelerin gerçekten kristal faz içerip içermediği belirlenebilir.

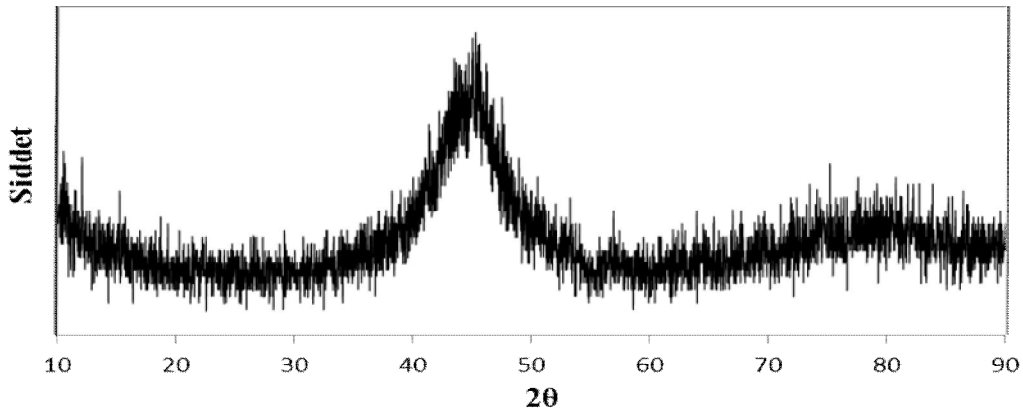
#### **3.5.6 Mikrosertlik Testi**

Dökülen alaşım numunelerinin sertlik testleri (Vickers) Shimadzu HMV- 2L modeli cihazda ölçülmüştür. Ölçüm sırasında 300g yük 15sn süre ile uygulanmıştır.

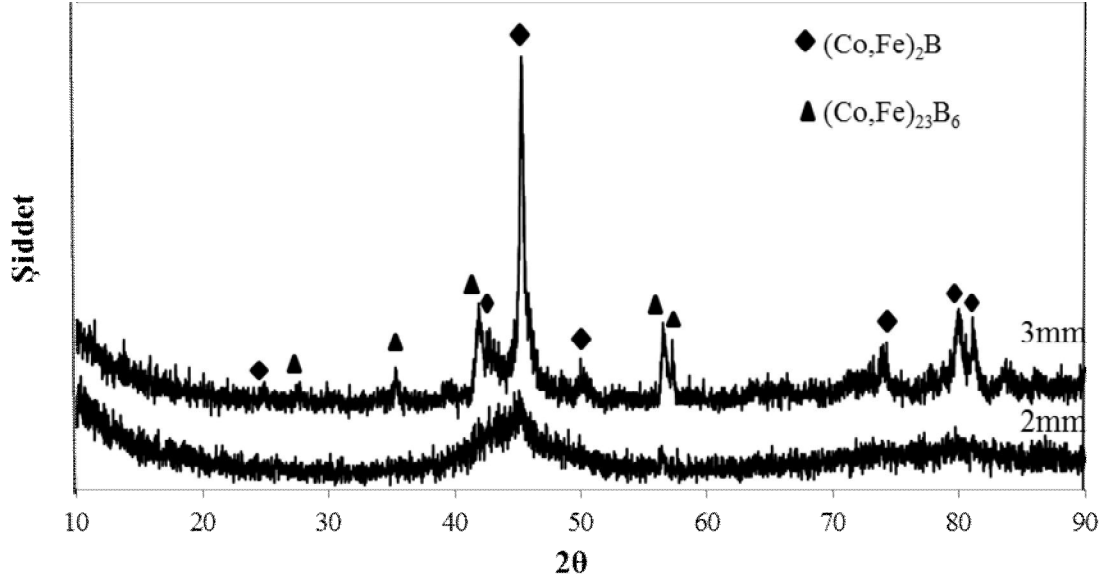
## 4. BULGULAR

### 4.1 X Işınları Kırınım Analizi Sonuçları

Bu çalışmada başlangıç alaşımı olan ve diğer çalışmalarda 4mm' lik numunesinin cam olduğu bilinen  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımı baz alaşım olarak kullanılmıştır. I. grup alaşımlarda  $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımının 4mm' lik dökümünün XRD analizinde cam olduğu görülmektedir. Bu grupta ki  $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  numunesinin 2 mm' lik dökümü cam 3mm'lik dökümünün de XRD analizinde kristal olduğu görülmüştür. Aynı grupta ki  $\text{Co}_{12}\text{Cu}_1\text{Fe}_{50}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  numunesinin de 2 mm kalınlığındaki dökümlerinde bile kristal fazlar olduğu yapılan ön incelemede belirlenmiştir. II. grup alaşımlarda  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  numunesinin XRD analizinde 3 mm'lik numunesinin cam, 4mm' lik numunesinin kristal olduğu görülmüştür.  $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımında ise 3mm' lik numunesinin kristal olduğu XRD analizde görülmüştür. Bu grupta ki son  $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımının ise 2mm' lik numunesi görsel incelemede kristal çıkmıştır.



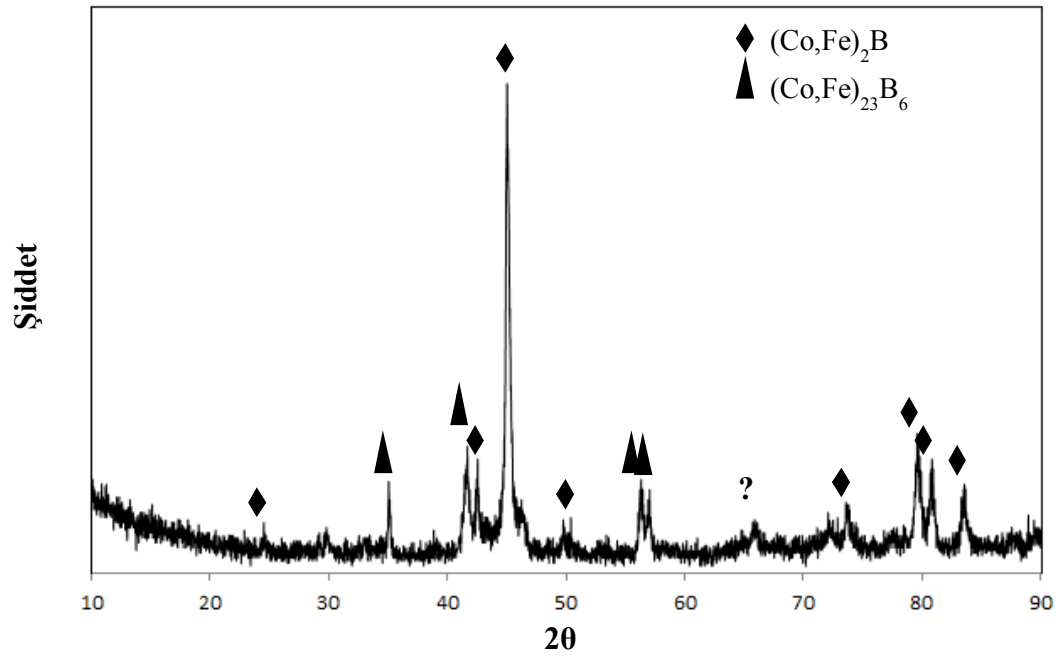
**Şekil 4.1**  $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımının 4mm kalınlığındaki silindirik döküm numunesinin XRD analizi.



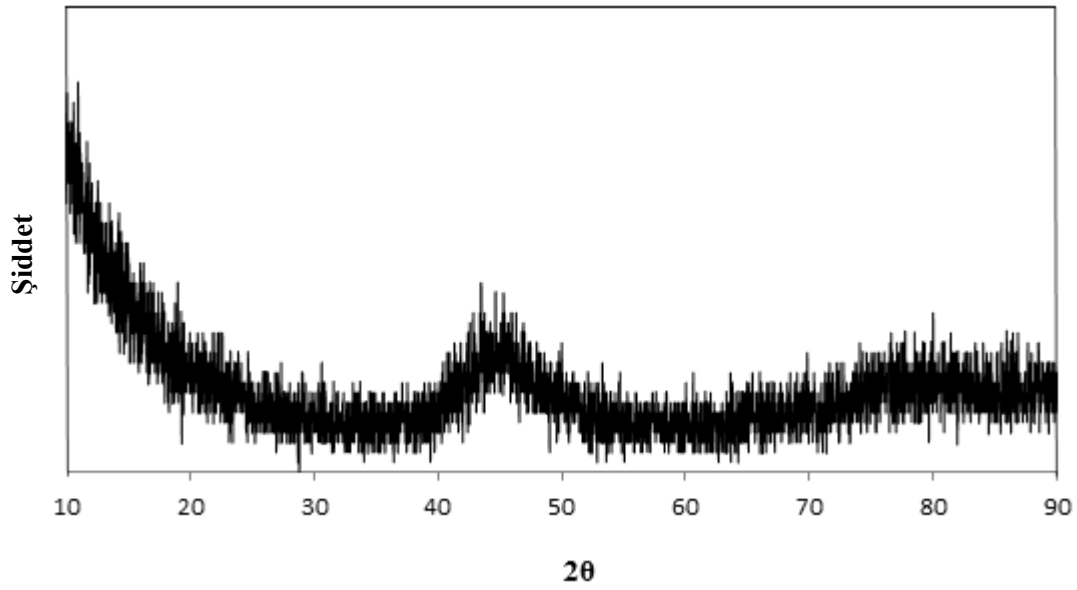
**Şekil 4.2**  $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımlarının 2mm ve 3mm kalınlığındaki silindirik döküm numunesinin XRD analizi.

Şekil 4.1’ de görülen  $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımında demir miktarının %10’dan %20 olması ve kobalt miktarının da %42’den %32 olması sonucu kristal faza rastlanmamıştır ve 4mm döküm numunesinin cam olduğu görülmüştür. Ancak aynı alaşımda yapılan demir miktarında ki %10 artış ve kobaltta ki %10 düşüş sonucu yapılan dökümde 2mm cam olmasına karşın 3mm’lik dökümünde kristal faza rastlanmaktadır. X-ışınları kırınımı deseni analiz edildiğinde kobalt, demir ve bor elementlerinden oluşan çeşitli kristallenmelerin  $((\text{Co,Fe})_2\text{B}, (\text{Co,Fe})_{20,82}\text{Ta}_{2,18}\text{B}_6)$  olduğu görülmektedir. Şekil 4.3’de gösterilen %50 demir katkılı alaşımda cam faz görülmeyip tamamen kristal bir yapı mevcuttur.

Şekil 4.4’ de gösterilen  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımında tantal elementi tamamen kaldırılmış ve yerine niobyum elementinin miktarı iki kat yükselttilerek %5.5’ e çıkarılmıştır. Bu alaşımların XRD analizinde 3mm’ lik numunesinin cam olmasına karşın 4mm numunesinde camlaşmanın bittiği görülmekte ve kristal faza rastlanmaktadır.



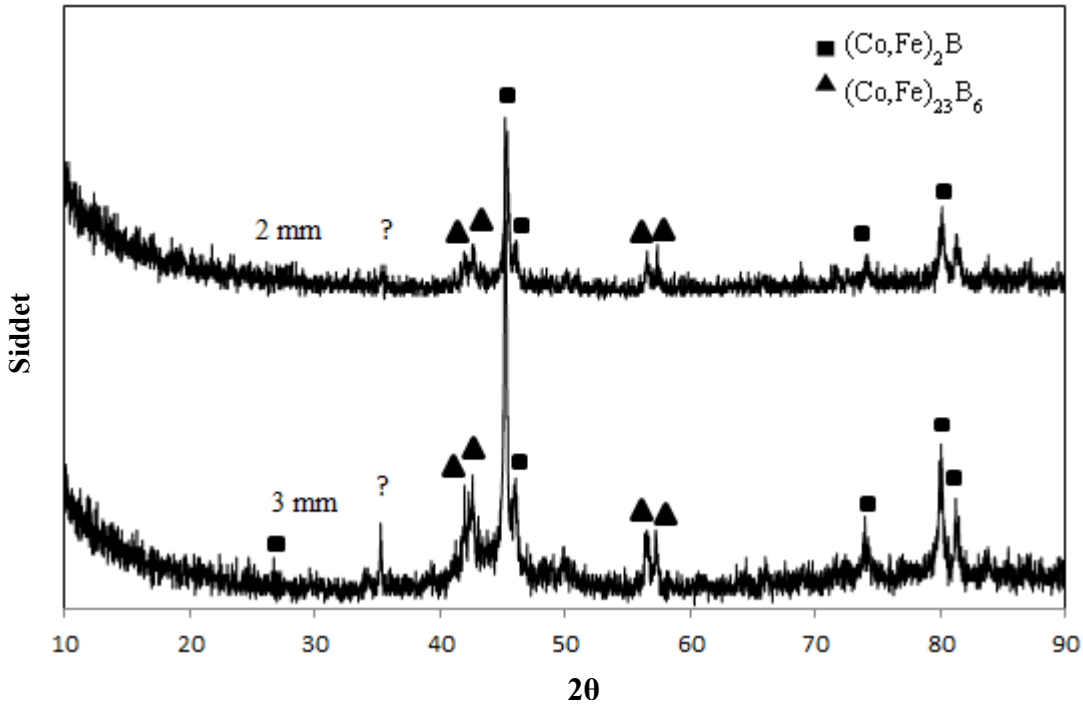
**Şekil 4.3**  $\text{Co}_{12}\text{Cu}_1\text{Fe}_{50}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşıımının 2mm'lik silindirik döküm numunesinin XRD analizi



**Şekil 4.4**  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşıımının 4mm'lik silindirik döküm numunesinin XRD analizi

Baz alaşımda ( $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ ) tantal elementi çıkarılarak yerine iki katına çıkarılan niobyum elementinin 4mm'lik numunesinin XRD analizinde herhangi

bir kristal faza rastlanmamıştır. Bu alaşım grubunda demir miktarı artırılıp kobalt miktarı azaltıldığında kompozisyonun camlaşma kabiliyetinde azalmalar görülmüştür. Şekil 4.5’ de görüldüğü gibi alaşımda ki demir miktarı %30’ a çıkarılıp kobalt miktarı %32’ ye indirildiğinde alaşım sisteminin 3mm çaplarındaki dökümlerinin kristal fazlar içerdiği görülmektedir. Ayrıca  $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımının camlaşma kabiliyeti çok daha düşük olduğu ( < 2mm ) yapılan ön incelemelerde de belirlenmiştir.



**Şekil 4.5**  $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımının 2mm ve 3mm’lik numunesinin XRD analizi

X-ışınları kırınımı analizine göre baz alaşım ( $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ ) üzerinde yapılan değişikliklere göre I. grup alaşımlarda demir miktarının artması ile birlikte camlaşma miktarı düşmüş, demir miktarı %40 olduğunda sadece 2mm’ lik dökümlerde cam elde edilmiştir. I. grup alaşımlarda demir miktarı %50 olan alaşımın görsel inceleme ile cam olmadığı anlaşılmıştır. II. grup alaşımlarda Niobyum miktarı 2 katına (%5,5) çıkarılmış ve demir elementi artışına göre camlaşma kabiliyetinde azalma

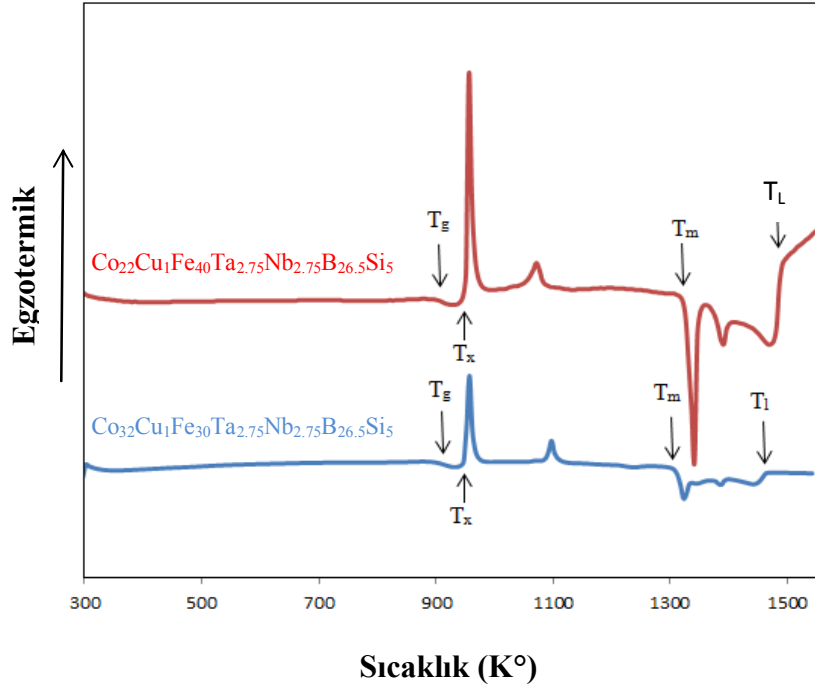
görülmüştür. Çizelge 4.1’de dökümleri yapılan alaşımların camlaşma kalınlıkları verilmektedir.

**Çizelge 4.1** Dökümleri yapılan alaşımların camlaşma kalınlıkları.

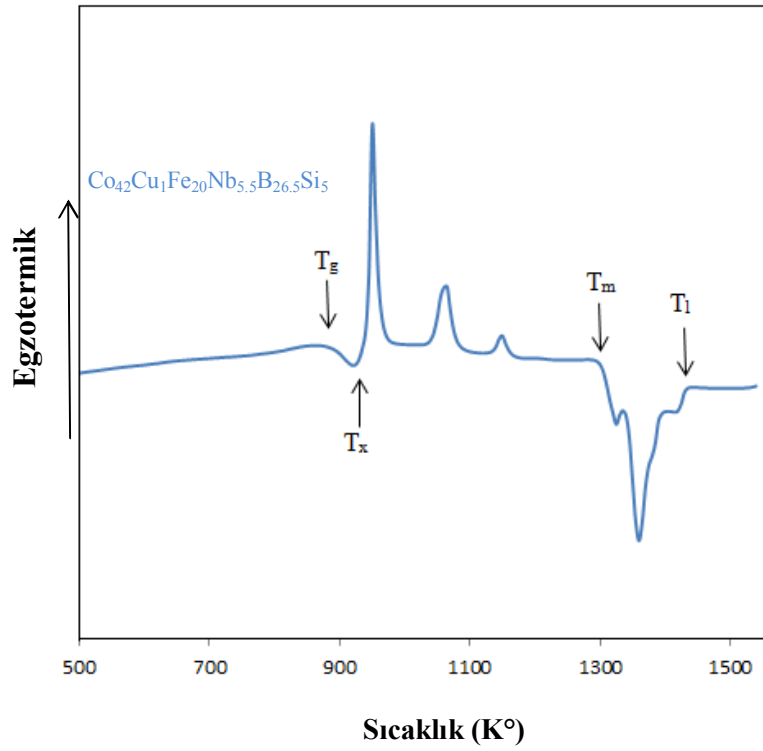
| Alaşım Adı                                                                                          | Döküm Çapı(mm) | Yapısı  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------|
| $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ | 4mm            | Cam     |
| $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ | 4mm            | Cam     |
| $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ | 2mm            | Cam     |
| $\text{Co}_{12}\text{Cu}_1\text{Fe}_{50}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ | 2mm            | Kristal |
| $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$                  | 4mm            | Cam     |
| $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$                  | 2mm            | Kristal |
| $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$                  | 2mm            | Kristal |

## 4.2 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 ( $\Delta T_x$ ,  $T_{rg}$ ,  $\gamma$ ) hesaplanarak, kompozisyon değişimlerine göre kıyaslanmıştır.



**Şekil 4.6**  $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  ve  $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımlarının DSC analizi sonucu.

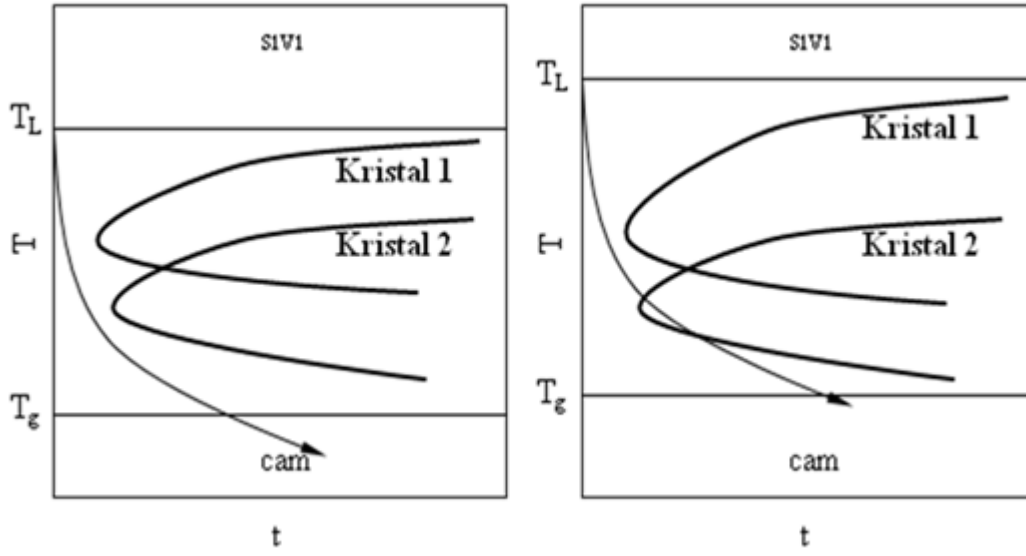


**Şekil 4.7**  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  numunesinin DSC analizi sonucu.

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

| Alaşım                                             | $T_g$<br>(K) | $T_x$<br>(K) | $T_m$<br>(K) | $T_L$<br>(K) | $T_L-T_x$<br>(K) | $T_L-T_g$<br>(K) | $\Delta T_x$<br>(K) | $T_g/T_L$ | $\gamma$ |
|----------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------|------------------|---------------------|-----------|----------|
| $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{2.75}Nb_{2.75}B_{26.5}Si_5$ | 900          | 940          | 1300         | 1440         | 500              | 540              | 40                  | 0,625     | 0,401    |
| $Co_{32}Cu_1Fe_{30}Ta_{2.75}Nb_{2.75}B_{26.5}Si_5$ | 890          | 939          | 1303         | 1467         | 528              | 577              | 49                  | 0,606     | 0,398    |
| $Co_{22}Cu_1Fe_{40}Ta_{2.75}Nb_{2.75}B_{26.5}Si_5$ | 902          | 950          | 1319         | 1486         | 536              | 584              | 48                  | 0,607     | 0,397    |
| $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Nb_{5.5}B_{26.5}Si_5$           | 877          | 926          | 1295         | 1433         | 507              | 510              | 49                  | 0,612     | 0,400    |

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen DSC analizleri sonuçları çizelge 4.2’ de verilmiştir. Bu verilere göre baz alaşım,  $Co_{32}Cu_1Fe_{30}Ta_{2.75}Nb_{2.75}B_{26.5}Si_5$ ,  $Co_{32}Cu_1Fe_{30}Ta_{2.75}Nb_{2.75}B_{26.5}Si_5$  ve  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Nb_{5.5}B_{26.5}Si_5$ ’e bakıldığında kobalt elementi miktarının azalması ve demir elementinin miktarının artması likidüs ( $T_L$ ) sıcaklığında belirgin bir artışa neden olmuştur. Aynı şekilde demir miktarına bağlı olarak camsız geçiş sıcaklıklarında da ( $T_g$ ) artış meydana gelmiştir. Ancak likidüs 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 4.8). 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 4.8  $T_L$ - $T_g$  farkının artmasının camlaşma kabiliyetine olan etkisi

Ayrıca camlaşma parametrelerinden biri olan aşırı soğumuş sıvı bölge ( $\Delta T_x$ ) 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 alaşımlardan baz alaşım ve  $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$   $\Delta T_x$  değerleri 40 ve 49 iken alaşım 2' dede 48'dir. Literatüre göre aşırı soğumuş sıvı bölge arttıkça camlaşmada artmaktadır fakat baz alaşım ve  $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ ' in camlaşma kabiliyetleri 4mm iken bu durum  $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  ve  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ 'de 2mm'de kalmaktadır.

Bir başka camlaşma parametresi olarak bilinen indirgenmiş cam geçiş sıcaklığına ( $T_{rg}$ ) bakıldığında baz alaşım ve  $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ 'in ( $T_{rg}$ ) değerlerine bakıldığında sırası ile 0,625 ve 0,606 iken camlaşma kalınları 4mm' dir.  $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ ' in  $T_{rg}$  değeri 0,607 ve camlaşma kalınlığı 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 alaşımlar arasında, indirgenmiş cam geçiş sıcaklık değerleri arasındaki fark çok fazla olmaması dikkat çekici bir durumdur. Bu duruma benzer bir durumda  $\gamma$  parametresinde de görülmektedir. Bu sonuçlara göre demir miktarının azaltılmasının ve kobalt miktarının artırılmasının alaşımların camlaşma kabiliyetini artırması söz konusu olabilir.

#### 4.3 Mikro Sertlik ve Basma Testi Analizi Sonuçları

Literatürde kırılğan malzemelerin (iri hacimli metalik camlar ve seramikler) basma dayanımı ve sertlik arasında ki ilişki belirtilmektedir. 1945 yılında Bishop ve arkadaşları young modülü ve akma dayanımı arasında ki ilişkiyi belirlemiştir. Bu fikri takip eden süreçte Cheng ve Cheng sertlik ve dayanım arasında ki ilişkiyi ortaya atmıştır (Zhang, 2011).

$$H_v = 3\sigma_y \quad (4.1)$$

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alaışımının mikrosertlik değeri 1455 Hv kırılma dayanımı da 5185 MPa olarak rapor edilmiştir (Inoue et. al. 2006). (Co, Cu)-Fe-(Ta, Nb)-(B, Si) 4mm cam olarak elde edilen numunelerinin sertlik değeri de  $\sim 1200\text{Hv}$  olduğu yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir (Hitit, 2010). Bu değer temel alaışımın sertlik değerinden düşük olsada yinede yüksektir ve alaşımların basma dayanımının 4000 Mpa civarında olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak sentezlenen alaşımların basma dayanımlarının 4000 MPa ve sertliklerinin  $\sim 1200\text{Hv}$  civarında olabileceklerini söyleyebiliriz.

## 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 bakır katkısı yapılmıştır. Daha sonra dökümleri yapılan numunelerin camlaşma kalınlıkları ve kabiliyetlerini belirlemek için Optik Mikroskop analizi, X ışınları kırınımı (XRD) analizi, Taramalı Kalorimetri Analizi(DSC) incelemeleri yapılmıştır.

**Çizelge 5.1.** Dökümleri yapılan alaşımların camlaşma kalınlıkları.

| Alaşım Adı                                                                                          | Döküm Çapı(mm) | Yapısı  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------|
| $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ | 4mm            | Cam     |
| $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ | 4mm            | Cam     |
| $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ | 2mm            | Cam     |
| $\text{Co}_{12}\text{Cu}_1\text{Fe}_{50}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ | 2mm            | Kristal |
| $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$                  | 4mm            | Cam     |
| $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$                  | 2mm            | Kristal |
| $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$                  | 2mm            | Kristal |

Çizelge 5.1’ de belirtildiği gibi 7 farklı kompozisyondaki alaşımın camlaşma kabiliyetleri belirtilmiştir.

$\text{Co}_{12}\text{Cu}_1\text{Fe}_{50}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  ve  $\text{Co}_{22}\text{Cu}_1\text{Fe}_{40}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  alaşımın optik mikroskopta,  $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  alaşımın ise XRD analizinde kristal olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan XRD analizi sonuçlarına göre  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımının,  $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımının ve  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımının 4mm' lik numunelerinin cam olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca  $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımının 2mm' lik numunesinin cam fakat 3mm' lik numunesinin kristal olduğu ve  $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$  ve  $(\text{Co,Fe})_{23}\text{B}$  kristal fazlarına rastlanmıştır.  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  ve  $\text{Co}_{32}\text{Cu}_1\text{Fe}_{30}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımında demir miktarının artması pozitif etki gösterirken demir miktarı %40 ve %50 olduğunda camlaşma kabiliyeti azalmış ve kristal malzeme elde edilmiştir. Ayrıca  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımında Ta yerine tamamen Nb kullanılması 4mm cam elde edilmesini sağlarken demir miktarı %30 olduğunda 2 mm'lik numunesi kristal ve %50 olduğunda tamamen kristal bir malzeme elde edilmiştir.

Termal analiz sonuçlarına bakıldığında ise camlaşma kabiliyetini önceden haber verdiği iddia edilen parametreler ( $\Delta T_x$ ,  $T_{rg}$ ,  $\gamma$ ) hesaplanarak, kompozisyon değişimlerine göre kıyaslanmıştır.  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  alaşımın termal analizi sonucunda demir miktarında ki %10' luk artış  $T_g$ ' yi düşürürken likidüs sıcaklığının ( $T_L$ ) artmasını sağlamıştır. Aynı şekilde demir miktarına bağlı olarak cam geçiş sıcaklıklarında da artışlar meydana gelmiştir. Ancak likidüs 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. Ta yerine tamamen Nb kullanıldığı durumda ise  $T_g$  değeri düşmekte ve camlaşma artmaktadır.

## 6. KAYNAKLAR

Aybar S. (2007). Solidification and crystallization behaviour of bulk glass forming alloys. The Degree of Master of Science, Middle East Technical University, Natural and Applied Sciences, Ankara

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.

Hitit A. (2010). İleri Teknoloji Uygulamaları İçin Metalik Cam Nanokristal Kompozitlerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. TÜBİTAK-104M124 nolu Projesi, Afyonkarahisar

Inoue A., Shen B.L., Chang C.T. (2006). Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000 MPa. *Intermetallic*, **14**: 936-944.

Inoue A., Zhang T. (1998). Production of metallic Glasses by a suction casting method. Patent No: US005740854A, Apr.21, USA.

Kobayashi A., Yano S., Kimura H., Inoue A. (2007). Fe- based metallic glass coating produced by smart plasma spraying process. *Material Science and Engineering B* **148**: 110-113.

- Laws K.J., Gun B., Ferry M. (2006). Effect of die casting parameters on the production of high quality bulk metallic glass samples. *Material Science and Engineering A* **425**: 114-120.
- Liang H., HaiPeng W., WenJun X. & BingBo W. (2010). Electrostatic levitations under the single-axis feedback control condition. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy* Vol:53 No:8, 1438-1444.
- Lu Z.P., Liu C.T. (2002). A new glass-forming ability criterion for bulk metallic Glasses. *Acta Materialia* **50**: 3501-3512.
- Lu Z.P., Liu C.T. (2004). A new approach to understanding and measuring glass formation in bulk amorphous materials. *Intermetallics* **12**: 1035-1043.
- Meyers, M., Chawla K., (2008). Mechanical Behaviour of Materials. Cambridge University Press, UK
- Nishiyama N., Amiya K., Inoue A. (2007). Novel Applications of bulk metallic glass for industrial product. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**: 3615-3621.
- Nowosielski R. Babilas R. (2010). Preparation, structure and properties of Fe-based bulk metallic glasses. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* Vol:40 Issue:2.
- Nowosielski R., Witrak A. (2009). Formation and structure of  $\text{Co}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$  bulk metallic glasses. *Archives of Material Science and Engineering* Vol:36, Issues:1, 28-33.

- Nowosielski R., Babilas R. (2006). Fabrication of bulk metallic glasses by centrifugal casting method. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* Vol:20 Issues:1-2.
- Oskan Ö. (2008) Co-Fe-Ta-B iri hacimli metalik cam malzemelerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Park E.S., Kim D.H. (2005). Desing of Bulk Metallic Glasses with High Glass Forming Ability and Enhancement of Plasticity in Metallic Glass Matrix Composites: A Review. *Metals and Materials International* Vol:11 No:1 pp:19-27.
- Schorers J., Kumar G., Hodges T.M., Chan S., and Kyriakides T.R. (2009). Bulk Metallic Glasses for Biomedical Applications. *JOM*. Vol:61 No:9 pp: 21-29.
- Sun Y.J., Qu D.D., Huang Y.J.,Liss K.-D., Wei X.S., Xing D.W., Shen J. (2009). Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses with superhigh glass-forming ability. *Acta Materialia* **57**: 1290-1299.
- Wang W.H. (2007). Roles of minör additions in formation and properties of bulk metallic glasses. *Progress in Materials Science* **52**: 540-596.
- Wang W.H., Dong C., Shek C.H. (2004) Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering R* **44**: 45-89.

Yang B., Yong D., Yong L. (2009) Recent progres in criterions for glass forming ability. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **19**: 78-84.

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

## ÖZGEÇMİŞ

|              |              |
|--------------|--------------|
| Adı Soyadı   | Serkan Ertan |
| Doğum Yeri   | Karabük      |
| Doğum Tarihi | 09.02.1986   |
| Medeni Hali  | Bekar        |
| Yabancı Dili | İngilizce    |

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

|               |                                                                                                           |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Lise          | Karabük Demir Çelik Lisesi, 2003                                                                          |
| Lisans        | Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi<br>Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 2008                 |
| Yüksek Lisans | Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü<br>Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, 2012 |

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

|                         |                                                                                                                 |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Mayıs 2009              | Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve<br>Araştırma Merkezi(TUAM), Kısmi Zamanlı Çalışan<br>Öğrenci. |
| Nisan 2012-Ağustos 2012 | Moment Yazılım Mühendislik İnşaat Ltd. Şti. Ankara,<br>Kalite Mühendisi                                         |
| Ağustos 2012-Halen      | Kardemir Demir Çelik Fabrikaları, Karabük, Yüksek<br>Fırınlr ve Sinter Müdürlüğü Yardımcı Tesisler<br>Mühendisi |