



**NİKEL ESASLI METALİK CAMLARIN KRİSTALLENME
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ENES ERSÖZ

Danışman

Doç. Dr. ZİYA ÖZGÜR YAZICI

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Eylül 2023

Bu tez çalışması 22.FEN.BİL.28 numaralı proje ile AKÜ-BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİKEL ESASLI METALİK CAMLARIN KRİSTALLENME
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

ENES ERSÖZ

Danışman

Doç. Dr. ZİYA ÖZGÜR YAZICI

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Eylül 2023

TEZ ONAY SAYFASI

Enes ERSÖZ tarafından hazırlanan “Nikel Esaslı Metalik Camların Kristallenme Davranışlarının İncelenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 04 / 09 / 2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ziya Özgür YAZICI

Başkan : Prof. Dr. Aytekin HİTİT
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Arzum IŞITAN
Pamukkale Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Ziya Özgür YAZICI
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

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

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
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.

28 / 08 / 2023

Enes ERSÖZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NIKEL ESASLI METALİK CAMLARIN KRİSTALLENME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Enes ERSÖZ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ziya Özgür YAZICI

Bu çalışmada, Ni-Co-W-B metalik cam alaşım ailesi içerisinde yer alan iki farklı kompozisyon ($\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$) ele alınmıştır. Çalışma, bu metalik camların kristallenme davranışı üzerine yürütülmüştür. Numune üretiminin ardından farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 20, 40 ve 50 K/dk.) diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC) yapılmıştır. Isıtma hızının artırılması ile karakteristik sıcaklıklarda (T_g , T_x ve T_p) artış görülmüştür. Özellikle $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının kristallenme basamaklarının ısıtma hızına daha hassas olduğu saptanmıştır. Niyobyum içeren alaşımın aşırı soğutulmuş sıvı bölge aralığının diğer alaşıma göre daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum camlaşma kabiliyetini değerlendirmek için yeterli olmasa da gelişme gösterdiğine işaret etmiştir. Ayrıca daha geniş aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinin görülmesi, Nb elementinin varlığı ile ilişkilendirilmiştir. Bu durum, termal kararlılığın gelişimine sağlanan katkının bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir. Termal analizler, Nb içeren alaşımın kristallenme bölgelerindeki karakteristik sıcaklıkların $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına göre daha yüksek sıcaklıklara kaydığını göstermiştir. Dolayısıyla $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait termal kararlılığın geliştiği yönünde izlenim oluşmuştur. Kinetik incelemeler, Kissinger ve Ozawa yaklaşımları kullanılarak yapılmıştır. Yaklaşımların karakteristik sıcaklıklara bağlı fonksiyonları kullanılarak aktivasyon enerji değerleri değerlendirilmiştir. $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının birincil kristallenme aktivasyon enerji değerlerinin birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Ek olarak alaşımların kristallenme başlangıcı ve

büyüme sürecini bölgesel olarak değerlendirmek amacıyla yerel aktivasyon enerji değerleri tespit edilmiştir. Ayrıca, Kissinger eşitliğinden faydalanılarak $Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B_{17}$ ve $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaşımına ait sürekli ısıtma dönüşüm (CHT) diyagramlarının alt bölümleri teorik olarak saptanmıştır. Teorik hesaplamalara ait dönüşüm diyagramları, belirli sıcaklık-süre ilişkisine ait ısıtma işlemleri ile doğrulanmıştır. Bu amaçla, tamamen amorf yapıda üretilen numunelere rastgele seçilen farklı sıcaklık ve bekletme süreleri boyunca ısıtma işlemi uygulanmıştır. X-ışını kırınım analizi (XRD) aracılığıyla her bir numunenin mikroyapısında çökelen fazlar hakkında bilgi edinilmiştir. Isıtma işlemi yapılmış amorf numunelerin analizleri, ısıtma işlem sürecinde sırasıyla nikel katı çözültüsü (Ni_{ss}) ve CoWB kristal fazlarının çöktüğünü göstermiştir. Ayrıca, XRD analizinde tespit edilen kristal fazların CHT diyagramlarında yer alan faz sınırı bölgeleri ile uyum sergilediği gözlemlenmiştir.

Son olarak $Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B_{17}$ ve $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaşımlarının amorf ve kristallendirilmiş hallerinin mekanik özellikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla belirli sıcaklık ve sürelerde ısıtma işlemi görmüş numunelerin mikrosertlik değerleri ölçülmüştür. Ölçüm sonucu, sıcaklıkla birlikte çökelmiş olan nano boyutlu fazların sertlik değerini kademeli olarak artırdığını ortaya koymuştur. 900K'de 0-500dk. süreleri boyunca ısıtma işlemi yapılan $Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B_{17}$ alaşımının sertlik değerleri, 1231-1448 HV aralığında ölçülmüştür. Nb katkılı $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaşımının mikrosertlik değerleri ise 1259-1530 HV aralığında ölçülmüştür. Yapı içerisinde yüksek miktarda ve nano boyutta çökelen ultra yüksek sertliğe sahip CoWB fazı kristallerinin sertlik değerlerinde artışa neden olduğu tespit edilmiştir.

2023, xvi + 117 sayfa

Anahtar Kelimeler: Metalik Camlar, Ni-CoWB Kompozit, Çökelme Kinetiği, Sürekli Isıtma Dönüşüm Diyagramı, Mikrosertlik.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF NICKEL BASED METALLIC GLASSES

Enes ERSÖZ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Ziya Özgür YAZICI

In this study, two different compositions ($\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ and $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$) in the Ni-Co-W-B metallic glass alloy family were discussed. The study was carried out on the crystallization behavior of these metallic glasses. After sample production, differential scanning calorimetry analysis (DSC) was performed at different heating rates (5, 10, 20, 40 and 50 K/min.). The characteristic temperatures (T_g , T_x and T_p) increased with increasing heating rate. Especially, it was determined that the crystallization steps of $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alloy are more sensitive to the heating rate. It has been determined that the subcooled liquid region range of the niobium-containing alloy is larger than the other alloy. Although this was not enough to evaluate the glassing ability, it showed improvement. In addition, the appearance of a larger supercooled liquid region was associated with the presence of the element Nb. This was evaluated as an indicator of the contribution made to the improvement of thermal stability. Thermal analyzes showed that the characteristic temperatures in the crystallization zones of the Nb-containing alloy shifted to higher temperatures compared to the $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alloy. Therefore, the impression has been formed that the thermal stability of the $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alloy has improved. Kinetic studies were performed using the Kissinger and Ozawa approaches. Activation energy values were evaluated by using the characteristic temperature-dependent functions of the approaches. It has been determined that the primary crystallization activation energy values of $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ and $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alloys are close to each other. In

addition, local activation energy values were determined in order to evaluate the crystallization initiation and growth process of the alloys locally. In addition, by using the Kissinger equation, the subsections of the continuous heating transformation (CHT) diagrams of $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ and $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alloys were determined theoretically. The transformation diagrams of the theoretical calculations have been verified by the heat treatments of certain temperature-time relationship. For this purpose, heat treatments was applied to the samples produced in completely amorphous structure during randomly selected different temperatures and holding times. Through X-ray diffraction analysis (XRD), information was obtained about the phases precipitated in the microstructure of each sample. Analysis of the heat-treated amorphous samples showed that the nickel solid solution (Niss) and CoWB crystal phases precipitated, respectively, during the heat treatment process. In addition, it was observed that the crystal phases detected in the XRD analysis showed harmony with the phase boundary regions in the CHT diagrams.

Finally, in order to obtain information about the mechanical properties of the amorphous and crystallized forms of $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ and $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alloys, the microhardness values of the samples aged at certain temperatures and times were measured. The measurement result revealed that the nano-sized phases precipitated with temperature gradually increased the hardness value. The hardness values of $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alloy aged at 900K for 0-500 minutes heat treatment times were measured in the range of 1231-1448 HV. The microhardness values of the Nb-doped $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alloy were measured in the range of 1259-1530 HV. It was determined that the ultra-high hardness CoWB phase crystals, which precipitated in high amounts and nanoscale in the structure, caused an increase in the hardness values.

2023, xvi + 117 pages

Keywords: Metallic Glasses, Ni-CoWB Composite, Precipitation Kinetics, Continuous Heating Transformation Diagram, Microhardness.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimimin her anında bilgisini, tecrübesini ve desteğini eksik etmeyen tez danışmanım Sn. Doç. Dr. Ziya Özgür Yazıcı'ya teşekkürü borç bilirim. Teknik bilgi ve birikimlerini aktaran Sn. Prof. Dr. Aytekin Hitit ve Sn. Prof. Dr. Kubilay ASLANTAŞ'a şükranlarımı sunarım. Analiz süreçlerinde üst düzey yardımlarından dolayı Sn. Öğr. Grv. Dr. Hakan ŞAHİN'e teşekkür ederim. Tez çalışması döneminde öneri, eleştiri ve yardımlarını esirgemeyen Banu OCAKTAŞ, Cumali DİNÇER, Emre AKDAĞ, Fadime TAKMAZ ve Zeynep ÇETİNKAYA'ya teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında 22.FEN.BİL.28 numaralı Afyon Kocatepe Üniversitesi BAPK projesi kapsamında destek alınmıştır. Desteklerinden dolayı Afyon Kocatepe Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Varlıkları ile hayatıma neşe katan yeğenlerim Berkant Selim BİÇER ve Elif Sıla BİÇER'e minnettar olduğumu belirtmek isterim. Yaşamım boyunca bana güvenen, hedeflerime ulaşırken desteğini eksik etmeyen canımdan çok sevdiğim aileme sonsuz teşekkürler.

Enes ERSÖZ

Afyonkarahisar 2023

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
RESİMLER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	4
2.1 Metalik Cam Kavramı ve Tarihçesi.....	4
2.2 Metalik Camların Yapısı.....	6
2.3 Metalik Camların Oluşumu	8
2.3.1 Klasik Çekirdeklenme Yaklaşımı	8
2.3.2 Metalik Cam Oluşumunun Termodinamiği	12
2.3.3 Metalik Cam Oluşumunun Kinetiği	15
2.4 Cam Oluşturma Kabiliyeti (COK).....	21
2.4.1 Kritik Soğutma Hızı (R_c) Kriteri.....	21
2.4.2 Cam Geçiş Sıcaklığı (T_g) Kriteri.....	23
2.4.3 İndirgenmiş Cam Geçiş Sıcaklığı (T_{rg}) Kriteri.....	24
2.4.4 Aşırı Soğutulmuş Sıvı Bölgesi (ΔT_x) Kriteri	24
2.4.5 Kritik Kesit Kalınlığı (t_{maks}) Kriteri	25
2.4.6 Sıcaklık-Zaman-Dönüşüm (T-T-T) Grafiği	26
2.4.7 Inoue Ampirik Kriterleri	28
2.4.7.1 Alışım Elementlerinin Etkisi Kriteri.....	28
2.4.7.2 Atomik Boyut Kriteri	28
2.4.7.3 Negatif Karıştırma Isısı Kriteri.....	29
2.4.8 Derin Ötektik Kriteri	29
2.4.9 γ Kriteri	30
2.4.10 α ve β Kriterleri	31

2.5 Metalik Cam Üretim Yöntemleri	31
2.5.1 Tabanca Söndürme Metodu	31
2.5.2 Tıpa Döküm Metodu	32
2.5.3 Savurma Döküm Metodu	33
2.5.4 Piston-Örs Döküm Metodu	34
2.5.5 Elektromanyetik Titreşim Metodu	35
2.5.6 Enjeksiyon Döküm Metodu	36
2.5.7 Ark Ergitme Metodu	37
2.5.8 Emme Döküm Metodu	37
2.5.9 Şerit Döküm Metodu	38
2.6 Metalik Camların Özellikleri	41
2.6.1 Fiziksel Özellikler	41
2.6.2 Korozyon Özellikleri	41
2.6.3 Mekanik Özellikler	42
2.6.4 Termal Özellikler	44
2.6.5 Manyetik Özellikler	44
2.7 Metalik Camların Uygulama Alanları ve Gelecek Projeksiyonu	45
2.8 CoWB ve Diğer Borür Fazlar Hakkında Literatür Araştırması	47
2.9 Nikel Esaslı Metalik Camların Üretimi Hakkında Literatür Araştırması	51
3. MATERYAL ve METOT	55
3.1 Alaşım Kompozisyonları ve Kullanılan Malzemeler	55
3.2 Alaşımların Hazırlanması	55
3.3 Master Alaşım Hazırlama ve Ergitme İşlemleri	57
3.4 Alaşım Numunelerinin Üretimi	58
3.4.1 Şerit Döküm Yöntemi ile Üretim	58
3.4.2 Emme Döküm Yöntemi ile Üretim	59
3.5 Isıl İşlemler	60
3.6 Karakterizasyon Çalışmaları	62
3.6.1 Diferansiyel Taramalı Termal (DSC) Analizleri	62
3.6.2 X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Analizleri	63
3.6.3 Metalografik İşlemler ve Mikroskop İncelemeleri	63
3.6.4 Mikrosertlik Ölçümleri	64

4. BULGULAR	66
4.1 Alaşımların Kritik Döküm Kalınlıklarının Tespiti	66
4.2 Termal İnceleme Bulguları	67
4.2.1 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ Alaşımının Termal Özellikleri	67
4.2.2 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ Alaşımının Termal Özellikleri	70
4.2.3 Isıtma Hızının Karakteristik Sıcaklıklara Etkisinin İncelenmesi	71
4.2.4 Kristallenme Fraksiyonu-Sıcaklık İlişkisi ile İlgili Bulgular	73
4.3 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ Alaşımının Kristallenme Davranışının Kinetik Bulguları	76
4.4 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ Alaşımının Kristallenme Davranışının Kinetik Bulguları	81
4.5 Sürekli Isıtma Dönüşüm (CHT) Diyagramı Bulguları	86
4.5.1 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ Alaşımlarına İlişkin CHT Diyagramlarının Tahmini	86
4.6 Amorf Numunelere Yapılan Isıl İşlemler ve XRD Analizi Bulguları	88
4.6.1 Isıl İşlemi Yapılmış Amorf $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ Alaşımının XRD Bulguları	89
4.6.2 Isıl İşlemi Yapılmış Amorf $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ Alaşımının XRD Bulguları	91
4.7 Mikrosertlik Bulguları	94
4.7.1 Isıl İşlemi Yapılmış $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ Alaşımından Üretilen Kompozitlerin Mikrosertlik Bulguları	95
4.7.2 Isıl İşlemi Yapılmış $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ Alaşımından Üretilen Kompozitlerin Mikrosertlik Bulguları	96
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	97
6. KAYNAKLAR	108
ÖZGEÇMİŞ	117

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Ni	Nikel
Ti	Titanyum
Zr	Zirkonyum
Si	Silisyum
Sn	Kalay
Pd	Paladyum
Nb	Niyobyum
Hf	Hafniyum
Co	Kobalt
W	Tungsten
B	Bor
Ag	Gümüş
Cu	Bakır
Ge	Germanyum
Au	Altın
P	Fosfor
Fe	Demir
Pt	Platin
La	Lantan
Al	Alüminyum
Mg	Magnezyum
Y	İtriyum
Be	Berilyum
Ar	Argon
Ga	Galyum
C	Karbon
Ta	Tantal
Mo	Molibden
Cr	Krom
m	Metre
cm	Santimetre
mm	Milimetre
μm	Mikrometre (Mikron)
nm	Nanometre
cm^3	Santimetreküp
GPa	Gigapaskal
MPa	Megapaskal
Pa	Paskal
mbar	Milibar
atm	Atmosfer
kg	Kilogram
g	Gram
A	Amper
kA	Kiloamper

Simgeler (devam)

kJ	Kilojoule
Hz	Hertz
mol	Molekül
$^{\circ}$	Derece
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
K	Kelvin
s	Saniye
$\%$	Yüzde
$\emptyset$	Çap
Log	Logaritma
$\ln$	Doğal logaritma
$\sin$	Sinüs
$\cos$	Kosinüs
π	Pi
ϕ	Fi
γ	Gama
δ	Delta
α	Alfa
β	Beta
ω	Omega
HV	Vickers ölçeğinde sertlik
T_g	Cam geçiş sıcaklığı
T_x	Kristallenme başlangıç sıcaklığı
T_p	Tepe (pik) sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
T_l	Liküdü sıcaklığı
T_{rg}	İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı
ΔT_x	Aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi
R_c	Kritik soğutma hızı
t_{maks}	Kritik kesit kalınlığı
G	Gibbs Serbest Enerjisi
ΔG	Kristal-sıvı fazlar arası serbest enerji farkı
γ_{SL}	Yüzey enerjisi
ΔG_v	Hacim enerjisindeki azalma
$\Delta G(r)$	Kritik yarıçapa göre fonksiyonel Gibbs serbest enerji değişimi
η	Vizkozite
σ_{SL}	Alt tabaka- sıvı arası arayüzey enerjisi
σ_{SC}	Alt tabaka- kristal arası arayüzey enerjisi
σ_{LC}	Sıvı-kristal arası arayüzey enerjisi
θ	Islatma açısı
A	Alan
V	Hacim
I	Çekirdeklenme hızı
$f(\Theta)$	Form faktörü
H	Entalpi
S	Entropi

Simgeler (devam)

T	Mutlak sıcaklık
ΔH_f	Ergiyik-kristal entalpi değişimi (füzyon entalpisi)
ΔS_f	Ergiyik-kristal entropi değişimi (füzyon entropisi)
ΔC_p^{l-s}	Sıvı faz-katı faz özgül ısı kapasitesi farkı
T_k	Kauzman sıcaklığı
k_B	Boltzmann sabiti
E, E_c, E_a	Aktivasyon enerjisi
D	Sıvı kırılğanlığı
n	Avrami üssü
t	Zaman
R	Gaz sabiti
X	Kristallenme hacim fraksiyonu
d	Çap

Kısaltmalar

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AISI	Amerikan Demir Çelik Enstitüsü
CALTECH	Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü
CHT	Sürekli-ısıtma-dönüşüm
COK	Cam oluşturma kabiliyeti
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetresi
DTA	Diferansiyel termal analiz
EN	Avrupa Normu
İHMC	İri hacimli metalik cam
JMAK	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov
KEP	Kinetik Enerji Delici
TTT	Zaman-sıcaklık-dönüşüm
VFT	Vogel-Fulcher-Tamman
XRD	X-ışınları difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 a) Kristal metal ve b) amorf metal yapıların temsili görünümü.....	4
Şekil 2.2 Bir amorf alaşımın XRD analizi deseni	7
Şekil 2.3 a) Geleneksel alaşım ve b) metalik cam yapılarının şematik görünümü	7
Şekil 2.4 Kritik yarıçap-Gibbs serbest enerji değişimi arasındaki ilişki	10
Şekil 2.5 Embriyo-alt tabaka teması sonucu ortaya çıkan ara yüzey enerjilerinin gösterimi.....	11
Şekil 2.6 Camlaşma ve kristallenme sürecinde sıcaklık-entropi değişimi grafiği	14
Şekil 2.7 Bazı camlaşabilen alaşımların Gibbs serbest enerji değişiminin gösterimi	15
Şekil 2.8 Arrhenius grafiği üzerinde dayanıklı (güçlü) ve kırılğan sıvıların gösterimi .	17
Şekil 2.9 $Cu_{43}Zr_{43}Al_7Ag_7$ alaşımının JMAK grafiği	18
Şekil 2.10 Kristallenme sıcaklığı ve cam geçiş sıcaklığından yararlanılarak çizilen Kissinger grafiğinde aktivasyon enerjilerinin gösterimi.....	20
Şekil 2.11 Farklı İHMC'lerin aşırı soğutulmuş sıvı bölgesine göre kritik soğutma hızı ve kritik kesit kalınlığında (Z_c) meydana gelen değişimin grafiksel gösterimi .	25
Şekil 2.12 Bazı metalik camların kritik soğutma hızının, kritik kesit kalınlığının ve indirgenmiş cam geçiş sıcaklığının gösterildiği grafik	26
Şekil 2.13 Sıcaklık-zaman-dönüşüm grafiği	27
Şekil 2.14 Derin ötektik ve sıg ötektik oluşumu	30
Şekil 2.15 Tabanca söndürme metodu ile üretimde kullanılan mekanizmanın şematik tasarımı.....	32
Şekil 2.16 Tıpa döküm metodu ile üretimde kullanılan sistemin şematik tasarımı	33
Şekil 2.17 Savurma döküm metodu çalışma sisteminin şematik tasarımı	34
Şekil 2.18 Piston-örs döküm metodu çalışma sisteminin şematik tasarımı	34
Şekil 2.19 a) Piston-örs döküm metodu, b) metalik cam kaplanmış çelik ve alüminyum altlıklar, c) çelik altlık üzerinde sentezlenmiş metalik cam kaplama	35
Şekil 2.20 Enjeksiyon döküm metodu çalışma sisteminin şematik tasarımı.....	36
Şekil 2.21 Ark ergitme metodu çalışma sisteminin şematik tasarımı	37
Şekil 2.22 Emme döküm mekanizması şematik tasarımı.....	38
Şekil 2.23 Şerit döküm cihazı ve çalışma şeklinin gösterildiği şematik tasarım	39
Şekil 2.24 Çeşitli alaşımların kırılma dayanımı ve elastiklik modülü özelliklerinin karşılaştırılması	43
Şekil 2.25 Bazı malzemelerin a) elastiklik modülü-çekme dayanımı ve b) elastiklik modülü-Vickers ölçekli sertlik grafiği	44

Şekil 4.1 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ kompozisyonlarının kritik döküm kalınlıkları	66
Şekil 4.2 Farklı ısıtma hızında analizi yapılmış $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ kompozisyonuna sahip numunelerin DSC grafiği	67
Şekil 4.3 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ kompozisyonuna sahip numunenin ikincil kristallenme (T_{x2}) bölgesinin detay gösterimi	68
Şekil 4.4 Farklı ısıtma hızlarında analizi yapılmış $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ kompozisyonuna sahip numunelerin pik ayırıştırma işlemi örneği	68
Şekil 4.5 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ amorf numunelerinin farklı ısıtma hızları için tespit edilen karakteristik sıcaklıkların ısıtma hızı ile ilişkisi	69
Şekil 4.6 Farklı ısıtma hızında analizi yapılmış $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının DSC grafiği	70
Şekil 4.7 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ amorf numunelerinin farklı ısıtma hızları için tespit edilen karakteristik sıcaklıkların ısıtma hızı ile ilişkisi	71
Şekil 4.8 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına ait Lasocka grafiği	72
Şekil 4.9 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait Lasocka grafiği	73
Şekil 4.10 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının a) T_{x1} sıcaklıkları, b) T_{x3} sıcaklıkları ve c) T_{x4} sıcaklıkları ile kristallenme fraksiyonu arasındaki ilişki.....	74
Şekil 4.11 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının a) T_{x1} sıcaklıkları ve b) T_{x3} sıcaklıkları ile kristallenme fraksiyonu arasındaki ilişki.	75
Şekil 4.12 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına ait Kissinger grafiği	76
Şekil 4.13 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına ait Ozawa grafiği	77
Şekil 4.14 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımı T_{x1} fazının yerel kristallenmesi (a: Kissinger grafiği, b: Ozawa grafiği).	78
Şekil 4.15 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımı T_{x3} fazının yerel kristallenmesi (a: Kissinger grafiği, b: Ozawa grafiği)	79
Şekil 4.16 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımı T_{x4} fazının yerel kristallenmesi (a: Kissinger grafiği, b: Ozawa grafiği).....	80
Şekil 4.17 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımında oluşan kristal fazların kristallenme fraksiyonu-yerel E_a ilişkisinin gösterimi (a: T_{x1} , b: T_{x3} ve c: T_{x4} değerlerinden yararlanılarak çizdirilen grafikleri göstermektedir)	81
Şekil 4.18 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait Kissinger grafiği	82
Şekil 4.19 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait Ozawa grafiği	82
Şekil 4.20 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımı T_{x1} fazının yerel kristallenmesi (a: Kissinger grafiği, b: Ozawa grafiği)..	83
Şekil 4.21 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımı T_{x3} fazının yerel kristallenmesi (a: Kissinger grafiği, b: Ozawa grafiği)	84

Şekil 4.22 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımında oluşan kristal fazların kristallenme fraksiyonu-yerel E_a ilişkisinin gösterimi (a: T_{x1} ve b: T_{x3} değerlerinden yararlanılarak çizdirilen grafikleri göstermektedir)	85
Şekil 4.23 a) $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve b) $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının CHT diyagramları	87
Şekil 4.24 a) $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve b) $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait ısıtıl işlem koşullarının gösterildiği CHT diyagramları.....	87
Şekil 4.25 Master alaşımların XRD desen görüntüsü	88
Şekil 4.26 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ master alaşımının a) 100x ve b)200x mikroyapı görüntüsü (koyu gri: borür fazı, açık gri: Ni_{ss} fazı)	88
Şekil 4.27 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ master alaşımının a) 100x ve b)200x mikroyapı görüntüsü (koyu gri: borür fazı, açık gri: Ni_{ss} fazı)	89
Şekil 4.28 a) 850 K ve b) 900 K sıcaklığında ısıtıl işlemi yapılmış $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ numunelerin XRD grafiği	90
Şekil 4.29 a) 927 K ve b)1027 K sıcaklığında ısıtıl işlemi yapılmış $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ numunelerinin XRD grafiği	91
Şekil 4.30 a) 1000 K sıcaklıkta farklı bekletme sürelerinde ısıtıl işlem yapılmış $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait XRD desenlerinin ve b) Şekil 4.30a’da verilen 500 dakika ısıtıl işlem yapılmış numuneye ait XRD deseninin detay görüntüsü	92
Şekil 4.31 a) 1050 K sıcaklıkta farklı bekletme sürelerinde ısıtıl işlem yapılmış $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait XRD desenlerinin ve b) Şekil 4.31a’da verilen 500 dakika ısıtıl işlem yapılmış numuneye ait XRD deseninin detay görüntüsü	93
Şekil 4.32 a) 1100 K sıcaklıkta farklı bekletme sürelerinde ısıtıl işlem yapılmış $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait XRD desenlerinin ve b) Şekil 4.32a’da verilen 20 dakika ısıtıl işlem yapılmış numuneye ait XRD deseninin detay görüntüsü.....	94
Şekil 4.33 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına ait a) eşsüreli ısıtıl işlem yapılmış (200 dk.) numunelerin ve b) izotermal olarak ısıtıl işlem yapılmış (900 K) numunelerin mikrosertlik grafiği	95
Şekil 4.34 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına izotermal olarak ısıtıl işlem yapılmış (1000 K) numunelerin mikrosertlik grafiği.....	96
Şekil 5.1 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımlarının T_{x1} sıcaklığına ait CHT eğrileri	98
Şekil 5.2 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına ait CHT diyagramında faz bölgelerinin gösterimi.....	105
Şekil 5.3 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait CHT diyagramında faz bölgelerinin gösterimi.....	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1	Kompozisyonların hazırlanmasında kullanılan elementler ve özellikleri...	55
Çizelge 3.2	$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ numunelerinin ısıtılma işlem parametreleri	61
Çizelge 3.3	$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ numunelerinin ısıtılma işlem parametreleri	62
Çizelge 4.1	$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ kompozisyonunun DSC analizine ait karakteristik sıcaklık değerleri (T_{x3} ve T_{x4} değerleri pik ayrıştırma işlemi sonrasında tespit edilmiştir)	69
Çizelge 4.2	$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ kompozisyonunun DSC analizi sıcaklık değerleri	71
Çizelge 4.3	$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımı için A ve B sabit değerleri	72
Çizelge 4.4	$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımı için A ve B sabit değerleri.....	73
Çizelge 4.5	$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının Kissinger eğrilerinden elde edilen aktivasyon enerji değerleri	76
Çizelge 4.6	$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının Ozawa eğrilerinden elde edilen aktivasyon enerji değerleri	77
Çizelge 4.7	$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının T_{x1} fazına ait yerel aktivasyon enerji değerleri.....	78
Çizelge 4.8	$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının T_{x3} fazına ait yerel aktivasyon enerji değerleri.....	79
Çizelge 4.9	$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının T_{x4} fazına ait yerel aktivasyon enerji değerleri.....	80
Çizelge 4.10	$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının Kissinger eğrilerinden elde edilen aktivasyon enerji değerleri	82
Çizelge 4.11	$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının Ozawa eğrilerinden elde edilen aktivasyon enerji değerleri	83
Çizelge 4.12	$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının T_{x1} fazına ait yerel aktivasyon enerji değerleri	84
Çizelge 4.13	$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının T_{x3} fazına ait yerel aktivasyon enerji değerleri..	85
Çizelge 5.1	Farklı ısıtma hızlarına göre alaşımların ΔT_x sonuçları.....	97
Çizelge 5.2	$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının ısıtılma işlem sıcaklık-zaman koşul noktalarının faz bölgelerine göre CHT diyagramında ki yeri.....	102
Çizelge 5.3	$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının ısıtılma işlem sıcaklık-zaman koşul noktalarının faz bölgelerine göre CHT diyagramında ki yeri.....	104

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 Mekanik olarak karıştırılmış tozlar ve şekillendirme işleminde kullanılan kalıbın görüntüsü	56
Resim 3.2 Pres makinesi ve şekillendirme işleminin görüntüsü.....	56
Resim 3.3 Ergitme ve döküm işlemlerinin yapıldığı vakum ortamlı ark ocağının görüntüsü	57
Resim 3.4 Ergitme işleminde kullanılan bakır ergitme haznesi, fedai alaşım, şekillendirilmiş numune ve ergitme sonrası numunelerin (master alaşım) görüntüsü.	58
Resim 3.5 Şerit döküm aparatı ve ark ocağı içerisindeki görüntüsü.....	59
Resim 3.6 Uzun şeritler halinde üretilen yığınlardan alınan şerit döküm numunelerinin görüntüsü	59
Resim 3.7 Emme döküm işleminde kullanılan kalıp ve üretilen numune görüntüsü.....	60
Resim 3.8 Isıl işlem fırının görüntüsü.....	61
Resim 3.9 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazının görüntüsü.....	62
Resim 3.10 X-ışını kırınım (XRD) cihazının görüntüsü	63
Resim 3.11 Zımparalama/parlatma cihazının görüntüsü	64
Resim 3.12 Optik mikroskop cihazının görüntüsü.....	64
Resim 3.13 Mikrosertlik cihazının görüntüsü	65

1. GİRİŞ

Camlar, geçmişten günümüze hayatın her noktasında karşılaşılan bir malzemedir. Bu malzeme birçok hizmet alanında tercih edilmektedir. Esasen cam, ergiyik malzemenin soğutularak donması sonucu elde edilmektedir. Ayrıca, donmuş bir akışkan olarak kabul edilebilir. Günlük hayatta kullanılan oksit camların haricinde polimer esaslı camlar ve metalik camlar da mevcuttur (Granata 2015).

Alaşımalar, kullanılacakları iş koluna göre değişiklik göstermektedir. Kullanılırken nitelik ve üretim kolaylığı açısından iyi bir şekilde değerlendirilmelidir. Bu doğrultuda yapılan araştırma-geliştirme faaliyetleri sonucunda sentezlenen yeni nesil bir malzeme olan metalik cam heyecan uyandırmıştır (Ye 2014). Metalik cam malzemeler, kristal muadillerinin aksine atomik boyutta uzun mesafeli düzen göstermezler (Xie 2007). Dolayısıyla amorf yapılı katılardır (von Avenarius 2016, Lindwall 2019). Kafes sistemindeki atomik düzen eksikliği, malzemenin mekanik, fiziksel, kimyasal ve manyetik özelliğini pozitif olarak etkilemektedir (Xie 2007, Ye 2014). Yüksek akma dayanımı, aşınma dayanımı, artırılmış sertlik, yumuşak manyetiklik, iyileştirilmiş korozyon direnci ve kırılma tokluğu göze çarpan üstün özelliklerinden bazılarıdır (Xie 2007, Tong 2015, Joshi 2017).

Metalik camlar, yarı kararlı bir durum yansıtmaktadır. Bu dezavantaj doğrultusunda yapı, belirli koşullar altında tekrar kristallenme eğilimi gösterebilir. Kristallenen yapı, özellikleri negatif olarak etkileyecektir (Gulzar vd. 2017). Kristal yapı, ergiyik malzemenin katılaşması sırasında kristallerin oluşması ve büyümesi sonucu meydana gelir (Ye 2014). Metalik cam yapısında tane, tane sınırı vb. yapısal hataların olmaması, mükemmel özelliklerin açığa çıkmasına neden olmaktadır (Lindwall 2019). Cam geçiş sıcaklığının alt değerlerinde katılaştıran camlar, yapılarında serbest hacim sergiler. Serbest hacmin artması ile entropi yükselecektir. Böylece cam yapısı daha da kararlı olacaktır. İşte bu camlaşma istikrarı, cam oluşturma kabiliyeti (COK) olarak isimlendirilmiştir (Joshi 2017). Son zamanlarda yapılan çalışmalar, metalik camların camlaşma kabiliyetinin geliştirilmesi ve/veya kristallenme davranışlarının incelenmesi üzerinedir. Cam oluşturma kabiliyeti, kristallenme durumunun ertelenmesi ile geliştirilebilir (Liu vd.

2009). Kristallenme kinetiği üzerine yapılan araştırmalar, termal dayanımın tespit edilebilmesi için önemlidir. Tespit için çok sayıda varsayımdan faydalanılmaktadır (Xiaofeng vd. 2007).

İri hacimli metalik camlar (İHMC'ler), düşük kalınlıkta amorflaştırılabilen metalik camlara kıyasla daha geç kristallenmektedir. Böylece kritik döküm kalınlığı daha fazla olan metalik camların üretimi gerçekleştirilebilir (Philo 2009). İHMC'ler, cam geçiş sıcaklığından daha düşük değerlerde üst düzey kırılma tokluğu sergilemektedir. Bu durum, İHMC'leri yapının önemli olduğu faaliyetlerde tercih sebebi yapmaktadır (Sıkan vd. 2019). Metalik camlar birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Günümüzde ticari olarak kullanılan metalik camlar da bulunmaktadır (Ye 2014). Özellikle sağlık sektöründe implant ve neşter üretiminde değerlendirilmiştir. Ayrıca, minimal dişli ve motorların imalatında da büyük ilgi uyandırmıştır (Lindwall 2019). Son zamanlarda metalik camların eklemeli imalat sektöründe kullanılabilirliği dikkat çekmektedir. Bu yenilikçi hareket, metalik camları çağın ilerisine taşı mıştır (Liu vd. 2020).

Son yıllarda çalışmalar nikel, bakır, demir, alüminyum, titanyum benzeri metallerden üretilmiş metalik camların niteliğini ve cam oluşturma kabiliyetini iyileştirmek üzerine yoğunlaşmıştır (Li vd. 2008). Nikel esaslı amorf malzeme, artırılmış termal kararlılık, üstün mekanik özellikler ve iyileştirilmiş korozyon direnci ile geleceğin gizli gücü olan bir malzemedir (Qin vd. 2004). Fakat nikel esaslı iri hacimli metalik camlar, camlaşma kabiliyeti konusunda iç açıcı sonuçlar vermemiştir (Chen vd. 2007). Cam oluşturma kabiliyetindeki ve dolayısıyla kritik döküm kalınlıklarındaki kısıtlama nedeniyle metaloid elementler kullanılmaya başlanmıştır. Fosfor, bor, silisyum gibi metaloid elementlerin kompozisyon içerisinde kullanılması pahalılık açısından dezavantaj oluşturmaktadır. Pahalı olmalarına rağmen cam oluşturma kabiliyetine katkısından dolayı avantaj sağlamaktadır. Fakat yine de pahalılığın önüne geçebilecek tedbirler araştırma konusu olmuştur. Optimal kompozisyonun elde edilmesi amacıyla yukarıda bahsi geçen metaloid elementlerin yerine farklı alternatifler denenmiştir. Bu kompozisyonlara örnek olarak Ni-Ti-Zr-(Si, Sn)-Pd, Ni-Nb-Ti-Zr, Ni-Nb-Ti-Hf ve Ni-Nb-Sn verilebilir (Qin vd. 2004).

Bu çalışmada, nikel esaslı metalik camların ($\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$) kristallenme davranışları incelenmiştir. Başlangıçta master alaşım halinde ergitilen alaşım kompozisyonlarının daha sonra döküm işlemleri gerçekleştirilmiştir. Döküm işlemi, şerit döküm ve emme döküm olmak üzere iki şekilde uygulanmıştır. Akabinde amorf olarak dökülmüş numunelerin termal özellikleri tespit edilmiştir. Analiz sonuçları doğrultusunda ısıtma işlem parametreleri belirlenmiştir. Isıtma işlem aşamasının ardından ısıtma işlem uygulanmamış (master alaşım) ve ısıtma işlem uygulanmış olan numunelerin faz içerikleri, X-ışını kırınım (XRD) analizi ile kıyaslanarak karakterize edilmiştir. Buna ilaveten ısıtma işlemin mikrosertlik üzerine etkisini araştırmak amacıyla sertlik testi (Vickers ölçeğinde) yapılmıştır. Ayrıca üretimi gerçekleştirilecek olan kompozit numunelerin termal özellikleri ile teorik yaklaşımlar (Lasocka, Kissinger, Ozawa) kullanılarak sürekli ısıtma dönüşüm diyagramının (CHT) tahmin edilmesi ikinci amaç olarak hedeflenmiştir.

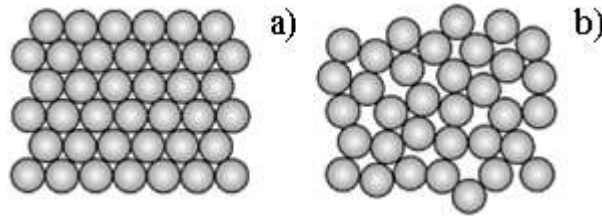
Bu çalışmadan elde edilecek sonuçların nikel esaslı metalik cam alaşımlarının öncül malzeme olarak kullanılması ve ısıtma süreçleri ile elde edilecek kompozit malzemelerin endüstriyel uygulama alanlarındaki üretim süreçlerine (sinterleme, termal kaplama, eklemeli imalat vb.) rehberlik edebileceği düşünülmektedir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Metalik Cam Kavramı ve Tarihçesi

Uzun zamandır birçok uygulama alanında kristal yapıya sahip metalik malzemeler tercih edilmektedir. Metallerin kullanım yerine göre özelliklerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi adına sayısız varyasyon üzerine çalışma yapılmaktadır. Bu durum, kullanım alanlarını cezbedici şekilde artırmaktadır (Davoodi 2017). Ergiyik metal karışımının kristallenmesini engellemek amacı ile hızlı bir şekilde soğutulması suretiyle katılaşması ve amorf yapı oluşması esasına dayanan malzemeler, metalik cam olarak tanımlanmaktadır (Korkmaz 2011). Metalik camlar, yeni nesil bir malzemedir (Sarac 2013).

Genelde tabiattaki metallerin yapısında kristal bulunmaktadır. Kristal yapıdaki metallerin iç yapısındaki atomlar uzun mesafelerde belirli bir düzen sergilemektedir. Metalik cam ise uzun mesafeli bir düzen göstermediğinden dolayı amorf yapıya sahip bir malzemedir (Davoodi 2017). Kristal yapı ve amorf yapı içerebilen metalik malzemelerin temsili görünümü Şekil 2.1’de verilmiştir (Uslu 2019).



Şekil 2.1 a) Kristal metal ve b) amorf metal yapılarının temsili görünümü (Uslu 2019).

Metalik camlar dislokasyon, tane sınırı gibi yapısal hatalar içermemektedir. Bu yüzden mekanik özellikler, korozyon direnci ve kırılma tokluğu başta olmak üzere pek çok özelliği gelişmiştir (Sarac 2013).

Metalik cam oluşumunda kristallenme davranışının engellenmesi dikkat edilmesi gereken bir husustur. Kristallenmenin engellenmesi genellikle ergiyik malzemeyi yüksek hızda ve ani bir şekilde soğutarak sağlanabilmektedir. Ergiyik haldeki malzemenin vizkozitesi,

yaklaşık 10^{12} Pa.s civarına ulaştığında cam geçişi göstermeye başlayacaktır. Cam geçiş sıcaklığı değerinin altına soğutulduğunda ise cam oluşumu tamamlanır. Oluşan cam malzeme, kristallenme başlangıç sıcaklığından daha yüksek bir ısıya maruz bırakıldığında tekrar kristallenmesi mümkündür. Metalik camların geçmişi incelendiğinde keşfin ilk yıllarında en çok tercih edilen üretim yöntemi şerit döküm işlemidir. Bu üretim yöntemi ile genellikle 10-100 mikron kalınlığında şerit numuneler üretilmektedir. 1 mm ve daha yüksek boyutlara sahip metalik camlar iri hacimli metalik cam (İHMC) olarak adlandırılmaktadır. Dolayısıyla İHMC'ler üzerine yapılan çalışmaların genelde nispeten yüksek kesit kalınlığına sahip dairesel çubuk numune üretimine yönelik olduğu görülmektedir (Meylan 2019).

İlk metalik cam 1960 yılında Duwez ve ekibi tarafından üretilmiştir (Övün 2016). İlk olarak Ag-Cu ve Ag-Ge bileşimine sahip malzemeler ile çalışılmıştır. Bu çalışmalar, ikili faz diyagramları üzerinden Au-Si alaşımı ile benzerlik göstermektedir. Dolayısıyla çalışma bu alaşım üzerine evrilmiştir (Granata 2015). Çalışmada $Au_{75}Si_{25}$ kompozisyonu kullanılmıştır (Övün 2016). Tesadüf sonucu keşfedilen metalik cam, Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü (CALTECH) bünyesinde üretilmiştir (Granata 2015). David Turnbull ve H. S. Chen, 1960'lı yıllarda Pd-Si-N (N: Cu, Au ve Ag) alaşımı üzerine araştırma yapmıştır. Araştırmalarının sonucunda maksimum 1 mm'ye kadar Pd-Cu-Si alaşımının camlaşabileceği bildirilmiştir (Wang 2006).

Chen ve ekibi, 1974 yılında $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ alaşımını, $10^3 K.s^{-1}$ soğutma hızında üretmiştir (Nan 2019). Emme döküm metoduyla üretilen 1 mm'lik çapa sahip alaşım numunesi, iri hacimli metalik camların temeli olarak kabul edilmiştir (Wang 2018). 1974 yılında Pd-M-P (M: Co, Fe, Ni) bileşimi üzerine incelemeler gerçekleştirilmiştir. Amorf yapıda en yüksek kritik döküm kalınlığı olarak 1 mm mertebesine ulaşılabilmiştir (Demir 2019). 1975 yılında Au-Si-Ge ve Pt-Ni-P iri hacimli metalik camları bulunmuştur (Nan 2019). 1976 yılında C. Graham ve H. Liebermann Fe-Ni-P-B bileşimini içeren ve endüstride METGLAS olarak tanınan malzemeyi geliştirmişlerdir (Masood 2012). 1970'li yıllarda metalik camlar ilk defa Allied Kimya Şirketi tarafından ticarileştirilmiştir (Granata 2015).

Turnbull ve arkadaşları 1980'li yıllarda $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ kompozisyona sahip amorf alaşımı

üretmiştir. Üretimi yapılan alaşımların çapı 5 mm'dir (Wang 2006). Yine 1980'li yıllarda Inoue ve arkadaşları, özellikle La-Al-Ni ve La-Al-Cu alaşım ailesine sahip alaşımlarda mükemmel cam oluşturma kabiliyeti saptamıştır. $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ kompozisyonu ile 5 mm çapa ulaşmışlardır (Demir 2019).

1990'lı yıllarda 7,2 santimetre çapa sahip $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ metalik camlar elde edilmiştir. Çalışmada $0,1 \text{ K.s}^{-1}$ 'lik bir soğutma hızı kullanılmıştır (Legg 2005, Brechtel 2019). Benzer kompozisyon olan $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ alaşımlarının üretiminde $0,005 \text{ K.s}^{-1}$ değerinde soğutma hızına ulaşılmıştır (Legg 2005). Inoue ve ekibi, $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ kompozisyonu ile 1991 yılına kadar keşfedilen alaşım sistemleri arasında en iyi cam oluşturma kabiliyetine ulaşmıştır. Zr-Al-Ni-Cu metalik cam sistemi üzerinde çalışan ekip, bu sistemde 15 mm kesit kalınlığı ile çok yüksek bir kritik döküm kalınlığına ulaşmıştır (Aybar 2007). Yine 1990'lı yıllarda A. Peker ve W. L. Johnson yaptıkları çalışmada piyasada Vitreloy-1 olarak bilinen $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10,0}\text{Be}_{22,5}$ İHMC alaşımını üretmişlerdir. Ayrıca, bu alaşım ilk ticari İHMC olarak bilinmektedir (Wang 2018). 1997 yılında Inoue ve ekibi $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ alaşımı içerisinde bulunan elementleri revize ederek %30 nikel yerine bakır kullanmıştır. Böylece yeni alaşımın kritik döküm kalınlığı artarak 72 mm'ye ulaşmıştır (Aybar 2007).

2004 senesinde Oak Ridge Ulusal Laboratuvarı ve Virjinya Üniversitesi öncülüğünde iri hacimli ve amorf yapıda çelik elde edilmiştir (Masood 2012).

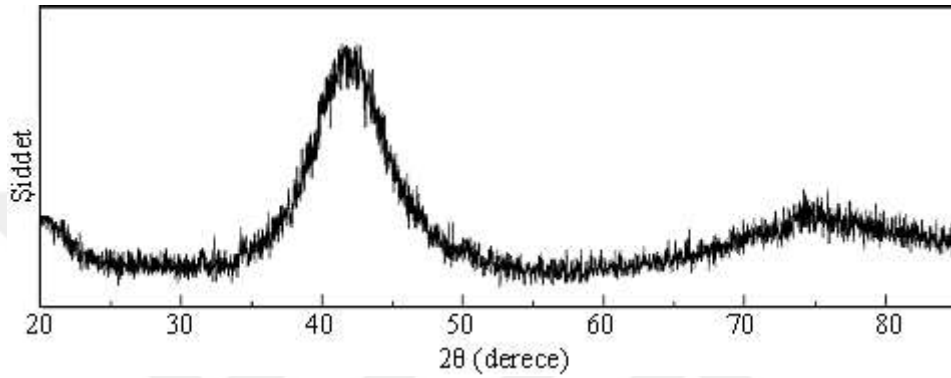
2.2 Metalik Camların Yapısı

Kusursuz (çizgisel hata, tane sınırı vb. içermeyen) kristal yapı, her bir atomun kafes tarafından sarıldığı ve atomlar arası uzaklığın eşit olduğu yapıdır. Yani yapıda belirli bir düzen söz konusudur. Bunun tersi durumunda yapı düzensizlik gösterdiğinde amorf yapı meydana gelir (Ünlü 2012). Çizgisel hataların mikroyapıya tesir etmesi, kristal malzemenin mekanik özelliklerini etkileyecektir (Thurnheer 2016).

Uzun mesafeli düzen eğilimi göstermeyen ve belirgin bir cam geçişi sergileyen amorflaşmış malzemeler cam adını alır. Uzun mesafeli düzene sahip olmayan bir

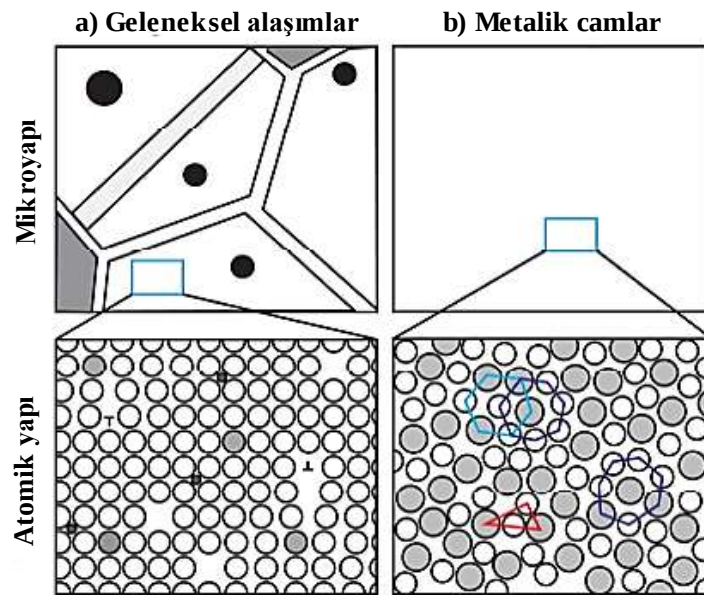
malzemenin amorf olup olmadığı X-ışını kırınımı (XRD) analizleri ile tespit edilmektedir. Eğer, Bragg pik noktaları görülmeyip bu bölgede belirli bir aralıkta geniş bir şekilde yayılmış yükselti görüldüğünde malzemenin amorf olduğu düşünülmektedir (Mei 2009).

Örnek bir amorf alaşımın XRD görüntüsü Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Qin vd. 2004).



Şekil 2.2 Bir amorf alaşımın XRD analizi deseni (Qin vd. 2004).

Metalik camların yapısında, düzenli yapıya sahip kristal alaşımların aksine belirli bir düzen görülmemektedir (Civan 2018). Şekil 2.3’te geleneksel alaşım ve metalik cam yapıları (atomik ve mikroyapısal) şematize edilmiştir (Thurnheer 2016).



Şekil 2.3 a) Geleneksel alaşım ve b) metalik cam yapılarının şematik görünümü (Thurnheer 2016).

Geleneksel alaşımların mikro yapısı incelendiğinde yapıda tane sınırı, kristal ikizlenmesi vb. oluşumlar görülürken metalik camlarda görülmemektedir. Ayrıca, şematik görüntüde paketlenme şekilleri de belirtilmiştir. Sıkı paketlenmeler açık ve koyu mavi çizgi ile temsil edilirken sıkı olmayan (gevşek) paketlenmeler kırmızı çizgi ile temsil edilmiştir. Merkezi atomları çevreleyen komşu atom sayıları arasında farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere metalik camların atomik paketlenmesinin geleneksel metallere göre daha verimli olacağı bilinmektedir (Thurnheer 2016).

Özellikle iri hacimli metalik camlar, çekirdeklenme oluşumunu engellemek amacıyla kısa mesafede eşsiz bölgesel atomik küme yapılanmaları oluşturur. Bu yapılanmalar sıvının yapısında atom gruplarının tekrar oluşmasına ve bir düzen kurmasına mani olacaktır. Süreç esnasında vizkozite artar ve difüzyon düşer. Sonuç olarak yüksek cam oluşturma kabiliyeti meydana getirir (Laws 2007).

2.3 Metalik Camların Oluşumu

Alaşımların belirli bir cam geçiş sıcaklığı ve kritik soğutma hızında soğutulması ile amorf yapıya sahip yeni bir alaşım oluşur. Böylece oluşan bu yeni malzeme, metalik cam olarak isimlendirilmiştir. Metalik cam, çap değeri 1 milimetre ve üstünde üretildiğinde İHMC adını almaktadır (Bilican 2015). Metallerin amorflaşabilmesi için çekirdeklenmenin (kristal oluşumunun) engellenmesi gerekmektedir (Korkmaz 2011). Camlaşabilen ergiyik malzemeler, yüksek soğutma hızlarına maruz bırakıldığında hacim düşecektir. Hacime bağlı olarak vizkozite artacaktır. Vizkozitenin aşırı artması ile difüzyon zorlaşır ve ergiyik malzeme camlaşırken sıvı yapısını muhafaza edecektir (Demir 2019). Metalik cam oluşumunun en önemli dezavantajı, soğutma hızı kontrolünde karşılaşılan zorluklardan dolayı üretilen parçanın boyutlarının sınırlı kalmasıdır. Bu sorun, cam oluşturma kabiliyetini geliştirmek amacıyla yapılan araştırmaların artması ile çözülebilir (Övün 2016)

2.3.1 Klasik Çekirdeklenme Yaklaşımı

Malzeme yapısında minimal tanelerin (çekirdek-kristal) meydana gelmesi çekirdeklenme

(kristallenme) olarak tanımlanır. Çekirdeklenme sürecinde başka fazlar da teşekkül edecektir. Çekirdeklerin irileşmesine tane (kristal) büyümesi denir. Büyüme, yapı içinde ki fazların dengelenmesi sonucu duracaktır (İnt. Kyn. 2).

Metal veya alaşımların ergiyiklerinden katılaşma süreçleri, tane oluşumu (kristal oluşumu) ve tane büyümesi (kristal büyümesi) ile oluşur (Hofmann 2009). Çekirdek, belirli bir kritik çapa kadar büyür. Çekirdeğin aşırı büyümesi aktivasyon enerjisi ile engellenir. Kritik çapa ulaşmak için belirli bir hıza ihtiyaç duyulur. Bu hıza, homojen çekirdeklenme hızı denir (Shah 2003).

Çekirdeklenme hızı, T_1 sıcaklığı ve T_g sıcaklığı arasında değişkenlik gösterir. Ergiyik, T_1 'den daha düşük sıcaklıklara hızlı bir şekilde soğutulduğunda çekirdeklenme hızı yükselir. Ardından tekrar düşer (Steenberge 2008).

Çekirdeklenme, en kolay ergime olayı sırasında meydana gelir (Hofmann 2009). Sıvı alaşımların T_m sıcaklığına soğutulması sırasında çekirdeğin oluşması ve büyümesi ile kademeli faz dönüşümü gerçekleşir. Burada ana amaç, kristal oluşumunu gerçekleştirmektir. Faz dönüşümü, T_m sıcaklığından düşük sıcaklıklarda teşekkül eder ve termodinamik bir olaydır (Gleason 2018).

Kristallenmeyi etkileyen en önemli itici güç, kristal-sıvı serbest enerji farkıdır (ΔG). Gibbs serbest enerjisi (G) ne kadar azalırsa kristal oluşumu o kadar hızlanır. Ergiyik malzemenin aşırı soğuması, T_g 'nin aşağısında bir değerde gerçekleşirse çekirdeklenme engellenir. Çekirdek oluşumu olmadığında ise metalik cam meydana gelir (Hofmann 2009).

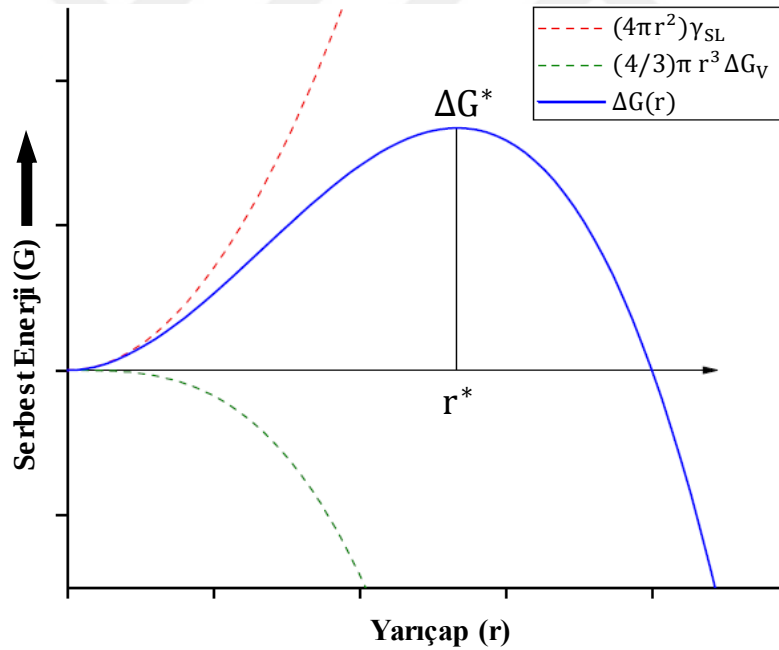
İki çeşit çekirdeklenme türü vardır. Bunlar, homojen çekirdeklenme ve heterojen çekirdeklenmedir. Bu çekirdeklenme türleri ise Gibbs Serbest Enerji (G) kuramı ile açıklanabilir. En düşük G 'ye sahip malzemeler mutlak sıcaklık ve termodinamik açıdan karardır. Serbest enerji, çekirdek yarıçapı ile ilişkilidir. Kritik yarıçap-Gibbs serbest enerji değişimi ilişkisi, Şekil 2.4'te ki grafikte gösterilmiştir. Gibbs serbest enerji değişimi, Denklem 2.1'den bulunmaktadır (Gleason 2018).

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \gamma_{SL} + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \quad (2.1)$$

burada γ_{SL} , ΔG_V ve r sırasıyla yüzey enerjisi, hacim enerjisindeki azalma, kritik çekirdek yarıçapıdır. $\Delta G(r)$ ise r 'ye göre fonksiyonel olarak Gibbs serbest enerjisi değişimini gösterir (Gleason 2018). Çekirdeğin kritik yarıçapı, Denklem 2.2'de belirtilmiştir (Steenberge 2008).

$$r = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} \quad (2.2)$$

Kritik yarıçap, en yüksek ΔG değerine ulaşırken Gibbs serbest enerjisi azalır (Steenberge 2008). Dolayısıyla kristal büyümesi görülür. Buna bağlı olarak kararlılık iyileşecektir (Wadhwa 2004).



Şekil 2.4 Kritik yarıçap-Gibbs serbest enerji değişimi arasındaki ilişki (Gleason 2018).

Sıvı haldeki metal malzemenin bünyesinde bulundurduğu atomlar arasında çekirdek oluşumu gerçekleşebilir. Bu tür çekirdek oluşumlarına homojen çekirdeklenme denir (Yazıcı 2011).

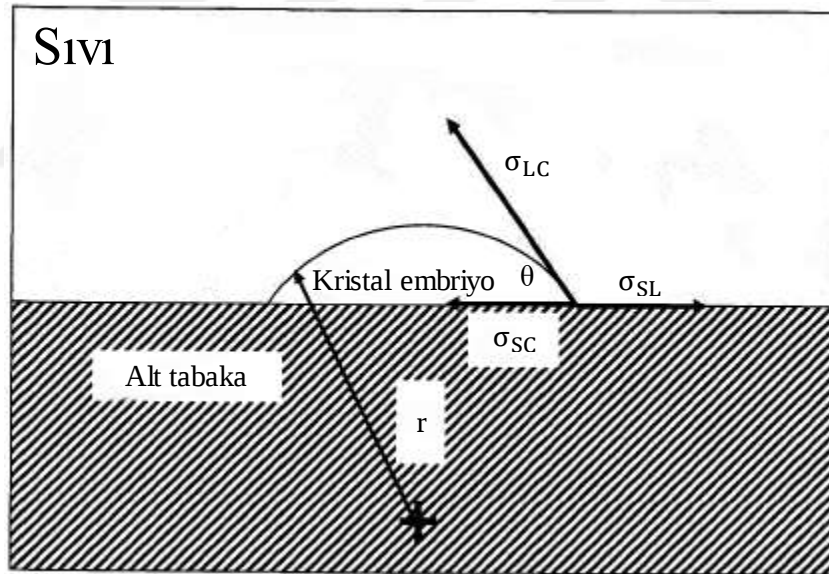
Çekirdeklenme bariyeri Denklem 2.3 ile ortaya koyulmuştur (Övün 2016).

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_V^2} \quad (2.3)$$

Küçük boyutlu tanecikler (embriyo), atomların sıvı bölgeden kristal faz bölgesine kayması ile irileşir. Büyüme hızı, yayılma hızına bağlıdır. Yayılma hızı ise çekirdeklenme hızını etkilemektedir. Homojen çekirdeklenme hızı, Denklem 2.4'te yer alan eşitlik ile verilmiştir (Wadhwa 2004).

$$I = \frac{k_n}{\eta(T)} e^{(-\frac{\Delta G}{kT})} \quad (2.4)$$

burada η ve k sırasıyla vizkozite ve kinetik sabittir. Embriyonun düz bir alt tabaka ile temas ettiğinde meydana gelen arayüzey enerjileri Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Bu durum heterojen çekirdeklenme ile ilgilidir (Wadhwa 2004).



Şekil 2.5 Embriyo-alt tabaka teması sonucu ortaya çıkan ara yüzey enerjilerinin gösterimi (Wadhwa 2004).

Temas sonucu ortaya çıkan gerilme, yatay tamamlayıcılar sayesinde kararlı hale gelir ve bir denge oluşur. Buna arayüzey denir. Arayüzey dengesi, Denklem 2.5 ile açıklanmıştır (Wadhwa 2004).

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SC} + \sigma_{LC}\cos\theta \quad (2.5)$$

burada σ_{SL} , alt tabaka ile sıvı; σ_{SC} alt tabaka ile kristal; σ_{LC} sıvı ile kristal arasındaki arayüzey enerjileridir. θ açısı ise embriyo-alt tabaka arasındaki açıdır. Yani ıslatma açısıdır. Sıvı-embriyo arasında yer alan yüzeyin alanı Denklem 2.6 ve hacim ise Denklem 2.7 kullanılarak bulunabilir (Wadhwa 2004).

$$A = 2\pi(1 - \cos\theta)r^2 \quad (2.6)$$

$$V = \frac{1}{3}\pi(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)r^3 \quad (2.7)$$

Kristal embriyonun meydana gelmesi ile ilgili olan heterojen Gibbs serbest enerji değişimi, aşağıdaki denklem ile bulunmaktadır (Denklem 2.8) (Wadhwa 2004).

$$\Delta G_{\text{heterojen}} = A \cdot \sigma_{LC} + \pi(r\sin\theta)^2(\sigma_{SC} - \sigma_{SL}) + V \cdot \Delta G_V \quad (2.8)$$

Heterojen çekirdeklenme hızı (oranı) Denklem 2.9’da verilmiştir (Wadhwa 2004).

$$I_{\text{heterojen}} = \frac{k_n}{\eta(T)} e^{\left(-\frac{f(\theta)\Delta G}{kT}\right)} \quad (2.9)$$

Burada $f(\theta)$, form faktörüdür ve Denklem 2.10 ile formülize edilmiştir (Wadhwa 2004).

$$f(\theta) = \frac{(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)}{4} \quad (2.10)$$

2.3.2 Metalik Cam Oluşumunun Termodinamiği

Metalik camların kristallenmesi, devitrifikasyon işlemi olarak da tabir edilir. Metalik camların kristallenmesi, difüzyon ile gerçekleşir. Alaşım cam geçiş sıcaklığı altında bırakıldığında yarıkararlılığını koruyacaktır (Lindwall 2019). Malzeme sisteminin termodinamik açıdan kararlılığı, termodinamik kanunlar ve Gibbs serbest enerjisi vasıtasıyla açıklanabilir (Demir 2019). Sistem içerisinde uygun bir sıcaklık değerinde meydana gelen enerjiye Gibbs serbest enerjisi denir. Gibbs serbest enerjisi, sistem tarafından düşürücü etkiye maruz bırakılır. Bu etki, atomların yer değiştirmesine neden

olur. Optimum yapı oluşuncaya kadar bu düzenlenme devam eder (Lindwall 2019). Gibbs serbest enerjisi, Denklem 2.11’de verilen eşitlik ile hesaplanmaktadır (Demir 2019).

$$G = H - T \cdot S \quad (2.11)$$

burada G, H, T ve S sırasıyla Gibbs serbest enerjisi, entalpi, mutlak sıcaklık ve entropidir (Demir 2019). Metalik cam, aşırı soğutulmuş sıvı faz-çekirdek aralığında az miktarda Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) gösterir. Bu durum çekirdeklenme hızının azalmasına neden olacaktır. Dolayısıyla camlaşma kabiliyetinin iyileşmesine fayda sağlayacaktır. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), aşağıdaki denklem ile açıklanabilir (Denklem 2.12) (Nan 2019).

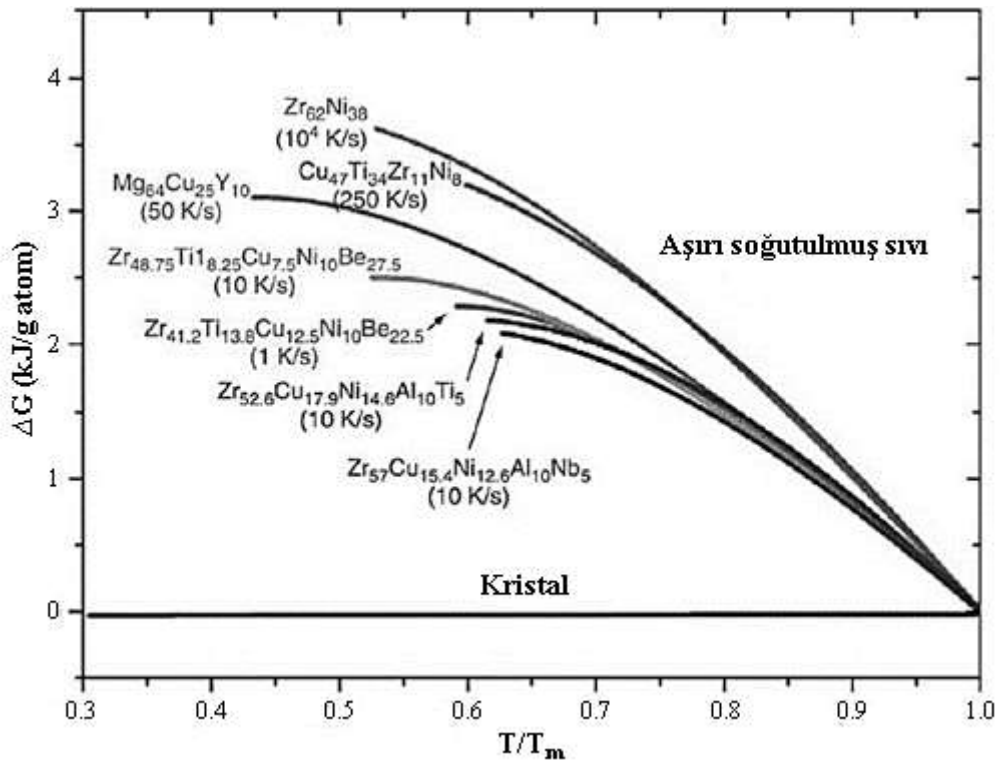
$$\Delta G = G_{\text{amorf}} - G_{\text{kristal}} = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (2.12)$$

H_f , füzyon entalpisi ve S_f ise füzyon entropisidir. ΔG ’nin negatif değerlere düşmesi ile sistem, termodinamik açıdan kararlılık gösterecektir (Nan 2019). ΔH_f , ΔS_f ve T sırasıyla ergiyik-kristal entalpi değişimi, ergiyik-kristal entropi değişimi ve sıvının mevcut sıcaklığıdır (Wang 2018). Kristallenme olayına neden olan Gibbs serbest enerji değişimi, sıvı-kristal fazlar arasında meydana gelen Gibbs serbest enerji farkı değişimi (ΔG_{l-s}) ile belirlenebilir. Bu fark, özgül ısı kapasitesi ile bağlantılıdır. Sıvı-kristal Gibbs serbest enerji farkı değişimi, Denklem 2.13’te ele alınmıştır (Nan 2019).

$$\Delta G_{l-s}(T) = \Delta H_f - \Delta S_f T_0 - \int_{T_0}^T \Delta C_p^{l-s}(T) dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{l-s}(T)}{T} dT \quad (2.13)$$

ΔC_p^{l-s} , sıvı faz-kristal faz özgül ısı kapasitesi farkını gösterir (Aybar 2007). Burada ana amaç, Gibbs serbest enerji değişimini azaltmaktır (ΔH_f düşürülerek ya da ΔS_f artırılarak) (Wang 2018). ΔH_f ve ΔS_f değerlerini değiştirmek kolay olmadığından dolayı alaşımı oluşturan elementlerin artırılması ile entropi değişimi değeri büyüyecektir. Böylelikle sistemin ΔG ’si düşecektir (Demir 2019). İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı artırılıp, entalpi değişimi azaltıldığında Gibbs serbest enerji farkı değişimi azalır. Fecht ve çalışma arkadaşları, İHMC’lerin termodinamik işlevleri üzerine araştırma yapmıştır. Fazların özgül ısı kapasitesi farkının, camlaşma kabiliyeti ve kristallenme olayının tetkik

2.7’de sunulmuştur (Nan 1919).



Şekil 2.7 Bazı camlaşabilen alaşımların Gibbs serbest enerji değişiminin gösterimi (Nan 1919).

2.3.3 Metalik Cam Oluşumunun Kinetiği

Ergiyik malzemenin amorflaşması, hızlı soğutma aracılığı ile kristallenme olayının engellenmesi sonucu gerçekleşir. Camlaşmaya iki önemli olay etki etmektedir. İlki, kinetik sabitler ve ikincisi ise soğutma hızıdır (Demir 2019). Termodinamik kurallar, amorflaşmış karışımların kristallenmesi sırasında hangi faz geçişlerinin görülebileceğini irdelemektedir. Kinetik kurallar ise kristallenme sırasında meydana gelen reaksiyonları ve bu reaksiyonların fazlara etkilerini tetkik eder. Ayrıca kinetik, fazların mikro yapıya etkisinin değerlendirilmesinde yardımcı olmaktadır (Santhaweesuk 2013). Camlaşma olgusunu kinetik açıdan yorumlamak mümkündür. Aşırı soğumaya maruz bırakılmış sıvının vizkozite ve difüzyon parametreleri hakkında bilgiye sahip olunması, cam oluşumunun kinetik açıdan yorumlanmasına fayda sağlayacaktır (Nan 2019).

Einstein ilişkisi, sıklıkla tercih edilen difüzyon yaklaşımıdır. Bu yaklaşım, literatürde

Stokes-Einstein eşitliği olarak isimlendirilmiştir. Stokes-Einstein eşitliği, Denklem 2.14'te yer alan formül ile hesaplanmaktadır (Qiao 2008).

$$D = \frac{k_B T}{3\pi l \eta} \quad (2.14)$$

burada Boltzmann sabiti (k_B), mutlak sıcaklık (T), ortalama atom çapı (l) ve vizkozite (η) eşitliği oluşturan bileşenlerdir. Burada en kritik bileşen sıcaklıktır. Çünkü, vizkozite üzerinde ciddi değişimlere neden olabilir. Bunun sonucunda ise tüm kinetik sistem etkilenecektir. Örneğin, vizkozite değerinin yükselmesine bağlı olarak difüzyon yani yayılım azalır. Dayanıklı cam oluşturuvcu sıvıların vizkozitesi, sıcaklığa bağlı olarak Arrhenius olarak isimlendirilen bir teorem ile ilişkilidir (Nan 2019). Vizkozite-Arrhenius davranışı arasında oluşan bağ, Denklem 2.15'te gösterilmiştir (Wang 2018).

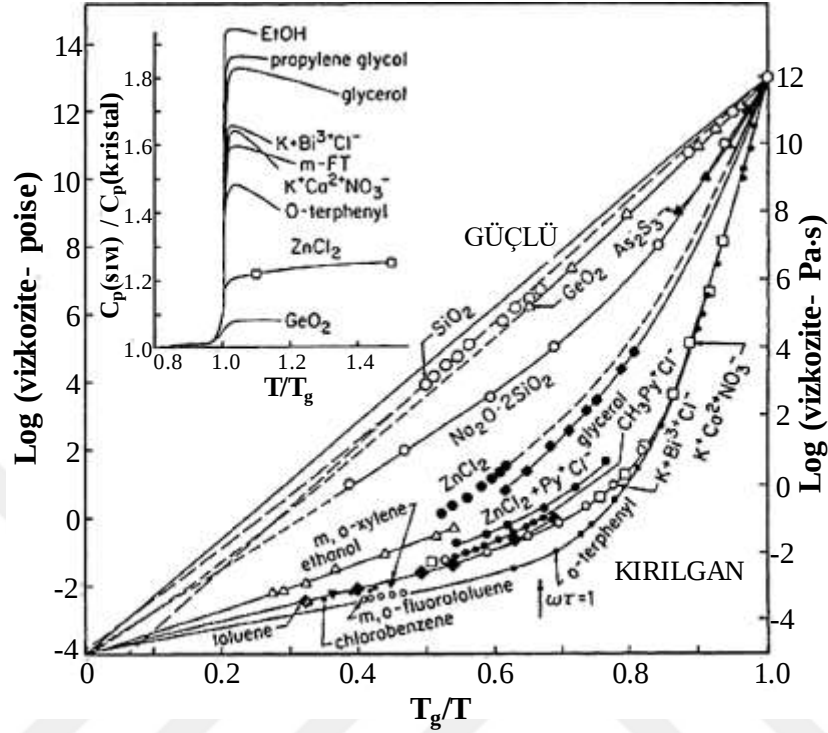
$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E}{k_B T}} \quad (2.15)$$

Formül içerisinde vizkozite (η), aktivasyon enerjisi (E), mutlak sıcaklık (T), Boltzmann sabiti (k_B) ve sıcaklıktan bağımsız sabit (η_0) yer almaktadır. Vizkozite, cam oluşturma kabiliyeti ile ilişkilidir (Wang 2018). Sıvı kırılgenlığı, vizkozite için belirleyici bir unsurdur. Gevrek (kırılgen) sıvılar, dayanıklı sıvılara göre Arrhenius dışı davranış sergiler. Bu davranışın vizkozitesi, değiştirilmiş Vogel-Fulcher-Tamman teorisi ile açıklanır (Denklem 2.16) (Nan 2019). Düz çizgi, Arrhenius davranışını gösterirken, çizginin eğrileşmesiyle Arrhenius davranışı bozulmaya başlar. Eğriliğin büyümesi ile sıvı kırılgenlığı (D) artacaktır. Genellikle vizkozitenin değerlendirilmesinde Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) denkleminin kullanılması çekici bir etki uyandırmıştır (Qiao 2008).

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{DT_0}{T-T_0}} \quad (2.16)$$

Eşitliği oluşturan bileşenler şunlardır: Vizkozite (η), sıvı kırılgenlığı (D), mutlak sıcaklık (T), Vogel-Fulcher-Tamman sıcaklığı (T_0) ve sonsuz sıcaklıktaki vizkozite (η_0) (Wang 2018). Sıvı kırılgenlığı değeri (D), gevrek sıvılarda ~3-5, dayanıklı sıvılarda 40-100 ve İHMC yapan sıvılarda ise 15-25 aralığındadır (Laws 2007). Çeşitli cam oluşturan sıvıların

viskoziteye bağılı olarak sıvı davranışında (güçlü ve kırılğan) ki değişimin gösterildiği grafik Şekil 2.8’de verilmiştir (Angell 1995).



Şekil 2.8 Arrhenius grafiği üzerinde dayanıklı (güçlü) ve kırılğan sıvıların gösterimi (Angell 1995).

Arrhenius davranışındaki bozulma Denklem 2.17’de formülize edilmiştir (Qiao 2008).

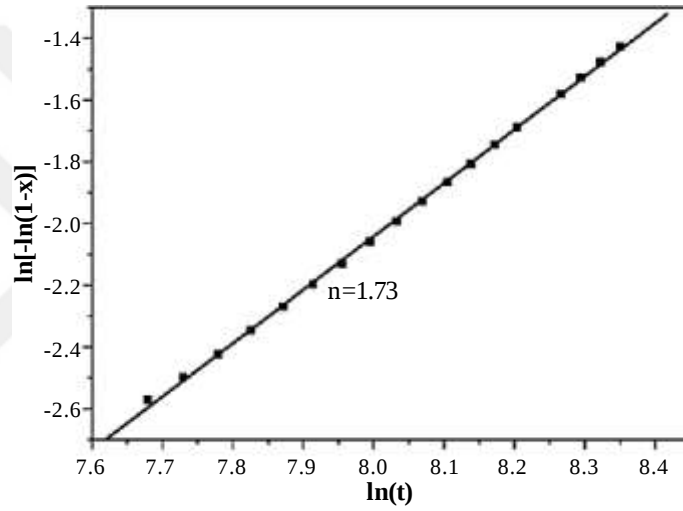
$$m = \left. \frac{d \log_{10} \eta}{d(T_g/T)} \right|_{T_g} = 0.434 \frac{DT_g T_0}{(T_g - T_0)^2} \quad (2.17)$$

Dayanıklı sıvıların eğim değeri, yaklaşık 16-30 aralığında değişirken, gevrek sıvıların eğimi 100’den büyüktür (Qiao 2008). Literatürde kinetik izotermal dönüşüm teorisi olarak sık sık kullanılan Avrami yaklaşımı, dört bilim insanı (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)) tarafından geliştirilmiştir. İzotermal Avrami yaklaşımı, Denklem 2.18’de belirtilmiştir (Aybar 2007).

$$X(t) = 1 - e^{(-kt^n)} \quad (2.18)$$

Burada k sabiti, çekirdeklenme ve/veya büyüme hızına göre değişebilir. Ayrıca, sıcaklığa

bağımlıdır. $X(t)$, dönüşen malzemenin fraksiyonudur. t , kristallenmiş bir bölümün X 'e vardığı zamandır. n ise Avrami üstelidir ve kristal dönüşüm geometrisine bağlıdır (Aybar 2007). $n=1$ iken termal olmayan çekirdeklenme sırasında çubuk ve plaka şeklinde kristal geometriler görülebilir (Alp 2012). Yapı dönüşümünden önce çekirdekler bulunmakta ve dönüşümün başında irileşmeye başlamakta ise $n=2$ 'dir (Aybar 2007). Termal çekirdeklenme de çubuk veya plaka şeklinde, termal olmayan çekirdeklenmede ise sadece plaka şeklinde kristal geometri gösterir (Alp 2012). Dönüşüm sırasında bütün aşamalarda çekirdek oluşabiliyorsa $n=3$ 'tür. $\ln[-\ln(1-x)]$ ile $\ln(t)$ parametreleri kullanılarak oluşturulan grafik, JMAK grafiği (Örnek: Şekil 2.9) olarak bilinmektedir (Aybar 2007).



Şekil 2.9 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ alaşımının JMAK grafiği (Aybar 2007).

k sabitinin ısı işlem ile bağlantısı, aşağıdaki denklem ile açıklanabilir (Denklem 2.19) (Aybar 2007).

$$k = k_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT_a}\right)} \quad (2.19)$$

k_0 , sabittir. E_a , kristallenme davranışının aktivasyon enerjisidir. $1/T_a$ ve $\ln k$ bileşkesinden çizilen doğrunun eğimine karşılık gelir. R ise gaz sabitidir ve değeri, 8,314 J/mol'dür. k ve n parametreleri, Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov grafiğinden bulunur (Aybar 2007).

İzotermal olmayan DSC analizlerinin dönüşümü ise yine izotermal olmayan Avrami grafiği ile ifade edilerek değerlendirilmektedir. Avrami üsteli (n) bulunurken $\ln(-\ln(1-\alpha)) - 1/T$ grafiğinden faydalanılmaktadır. Bu grafikte lineer bir ilişki oluşmaktadır. Daha önceden aktivasyon enerjisi tespit edildiyse bu değer kullanılarak n parametresini bulmak kolaylaşacaktır. Fakat $\ln(-\ln(1-\alpha)) - 1/T$ grafiğinin düz bir eğim vermediği durumlar da bulunmaktadır. Bu gibi durumlarda yerel Avrami üstelinin bulunması önem arz etmektedir. İzotermal yerel Avrami üstelinin araştırılmasında Denklem 2.20 kullanılmaktadır (Lu vd. 2005).

$$n(\alpha) = \frac{\partial \ln[-\ln(1-\alpha)]}{\partial \ln(t-\tau)} \quad (2.20)$$

İzotermal olmayan yerel Avrami üstelini bulmak için Denklem 2.20'den yararlanılarak Denklem 2.21 meydana getirilmiştir (Lu vd. 2005).

$$n(\alpha) = \frac{-R \partial \ln[-\ln(1-\alpha)]}{E_c(\alpha) \partial (1/T)} \quad (2.21)$$

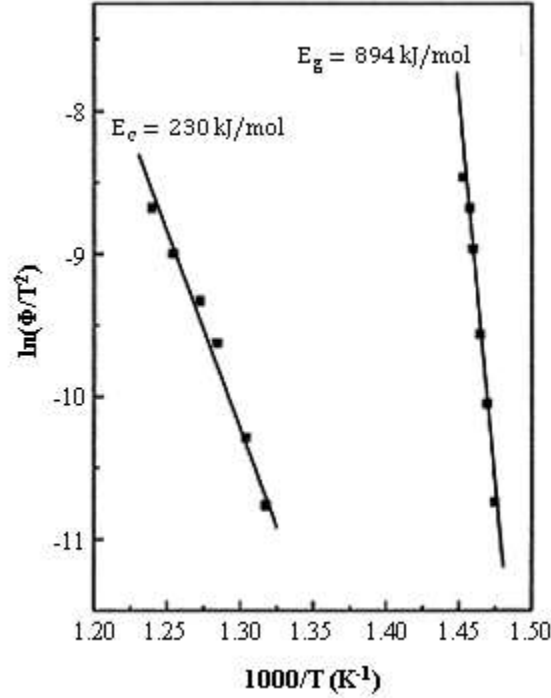
Burada en önemli değişken parametre, yerel aktivasyon enerjisidir ($E_c(\alpha)$). Bu parametre $n(\alpha)$ değerini etkiler (Zhu vd. 2013).

Isıtma hızının karakteristik sıcaklıklara (T_g , T_x vs.) etkisi Denklem 2.22 ile ifade edilen Lasocka yaklaşımı ile incelenebilir (Gong vd. 2018).

$$T = A + B \ln(\beta) \quad (2.22)$$

A ve B sabit bir değerdir. β ise ısıtma hızıdır. A sabiti, 1 K/dk. ısıtma hızında karakteristik sıcaklığın değerine işaret ederken, B sabiti ise cam geçişi sırasında o bölgede meydana gelen yapılandırmanın ısıtma hızına ne kadar hassasiyette olduğunu gösterir (Gong vd. 2018, Zhu vd. 2013). B değerindeki artış karakteristik sıcaklıkların ısıtma hızından etkilenme derecesini kıyaslamada fayda sağlamaktadır (Zhu vd. 2013). Numunenin reaksiyona uğraması ve ilerleme göstermesi ile pik sıcaklığının yeri, ısıtma hızına bağlı olarak değişkenlik göstereceği bildirilmiştir. Bu bilgi ışığında izotermal olmayan

metotlardan biri olan Kissinger yaklaşımı ortaya çıkmıştır. Kissinger yaklaşımının kullanıldığı örnek bir grafik Şekil 2.10'da verilmiştir (Aybar 2007).



Şekil 2.10 Kristallenme sıcaklığı ve cam geçiş sıcaklığından yararlanılarak çizilen Kissinger grafiğinde aktivasyon enerjilerinin gösterimi (Aybar 2007).

Kissenger yaklaşımına ait olan denklem aşağıda verilmiştir (Denklem 2.23) (Aybar 2007).

$$\ln \left[\frac{\Phi}{T_p^2} \right] = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{sabit} \quad (2.23)$$

burada ısıtma hızı ($K.s^{-1}$), pik sıcaklığı, gaz sabiti ve aktivasyon enerjisi sırasıyla Φ , T_p , R ve E_a 'dır. Grafiğin eğim değeri, kristalizasyon için gerekli olan aktivasyon enerjisinin bulunmasına yardımcı olur. İzotermal olmayan bir diğer yaklaşım ise Ozawa yaklaşımıdır. Ozawa yaklaşımına ait eşitlik Denklem 2.24'te gösterilmiştir (Aybar 2007).

$$\ln \Phi = -1,0516 \frac{E_c}{RT_p} + \text{sabit} \quad (2.24)$$

$\ln \Phi - 1/T_p$ grafiği incelendiğinde eğim değeri $-1,0516 E_c/R$ olan lineer bir ilişki oluşur

(Aybar 2007).

2.4 Cam Oluşturma Kabiliyeti (COK)

Cam oluşturma kabiliyeti (COK), ergiyik haldeki metalik bileşimin hızlı katılaşma yolu ile kristal faz oluşumlarından kurtularak ya da üzerinde baskın hale gelerek camlaşma yeteneğinin kıyaslanmasında kullanılan bir kavramdır. Metalik cam malzemelerin üretiminde karşılaşılan en önemli problem, metalik bileşenli bu alaşımların camlaşma kabiliyetlerinin düşük olmasıdır. Alaşım kompozisyonları hazırlanırken bu sınırlamanın önceden bilinmesi mümkün değildir. Dolayısıyla bu durum, camlaşma kabiliyetinin önceden tahmin edilebilmesi amacıyla yeni indikatörlerin araştırılmasına neden olmuştur (Masood 2012). Camlaşma kabiliyetinin önceden tahmin edilmesi amacıyla türetilen indikatörlerden bazılarına bu bölümde yer verilmiştir.

2.4.1 Kritik Soğutma Hızı (R_c) Kriteri

Kritik soğutma hızı, cam oluşturma kabiliyetini gösteren kriterlerin başında gelir. Kritik soğutma hızı ne kadar az olursa cam oluşturma kabiliyeti o kadar iyileşir. Elbette kritik soğutma hızı alaşım kompozisyonundan etkilenmektedir. Yani kompozisyon içinde bulunan elementlerin artması ile kritik soğutma hızı değeri de değişecektir. Camsı metallerin genellikle 10^4 – 10^6 K.s⁻¹ civarında kritik soğutma hızı sergilediği bildirilmiştir. Element sayısı daha da artırılırsa kritik soğutma hızı, 10^2 K.s⁻¹ ve daha düşük değerlere ulaşabilir (Demir 2019). Ayrıca kritik soğutma hızı, sıcaklık-zaman-dönüşüm (T-T-T) diyagramı kullanılarak tespit edildiğinde güvenilir sonuçlar almak kaçınılmazdır (Bilican 2015).

Sıvı faz, ergime sıcaklığından daha düşük değerlere nispeten yavaşça soğutulduğunda kristal faz oluşur. Ayrıyeten sıvı fazın soğutulma hızı, kritik soğutma hızını aştığında erime sıcaklığı değerinin altına aşırı soğur. Sıcaklık, cam geçiş sıcaklığı değerine düşürüldüğünde ise alaşımın yapısı amorflaşır (Demir 2019). İzotermal olmayan kristallenme durumunda kristal fazın hacim fraksiyonu, X ile gösterilir ve Denklem 2.25'te verilmiştir (Bilican 2015).

$$X(T) = \frac{4\pi}{3R^4} \int_{T_l}^{T_g} I(T') \left[\int_{T_l}^{T_g} U(T'') dT'' \right]^3 dT' \quad (2.25)$$

burada, çekirdeklenme frekansı I sembolü ve kristal büyüme hızı ise U sembolü ile belirtilmiştir. Kritik soğutma hızı 10^{-6} kabul edildiğinde kristal fazın hacim fraksiyonu, Denklem 2.26'dan bulunabilir (Bilican 2015).

$$R_c^4 = \frac{4\pi}{3 \times 10^{-6}} \int_{T_l}^{T_g} I(T') \left[\int_{T_l}^{T_g} U(T'') dT'' \right]^3 dT' \quad (2.26)$$

Füzyon entropisi ile vizkozitenin azalması ve likidüs sıcaklığının (T_l) artması ile kritik soğutma hızı artar. Tam tersi durumda ise azalma meydana gelir (Bilican 2015). Ayrıca, bir başka izotermal olmayan kristallenme fraksiyonu (X), Denklem 2.27 ile hesaplanabilir (Yazıcı vd. 2022).

$$X = \frac{\int_{T_x}^T (dH/dT) dT}{\int_{T_x}^{T_f} (dH/dT) dT} = \frac{A_{(T-T_x)}}{A_{(T_x-T_f)}} \quad (2.27)$$

burada T_x , kristallenme başlangıç sıcaklığıdır. T_f ise kristallenmenin sona erdiği sıcaklıktır. Herhangi bir T sıcaklığı ile kristallenme başlangıç sıcaklığı arasındaki alan, $A_{(T-T_x)}$ ile ifade edilmiştir. Kristallenme başlangıç sıcaklığı ile kristallenmenin sona erdiği sıcaklık arasındaki alan ise $A_{(T_x-T_f)}$ ile belirtilmiştir (Yazıcı vd. 2022).

İzotermal kristallenme koşullarında kritik soğutma hızı tespit edilir ve bu kinetik yaklaşımlarla sağlanabilir. Oluşturulan denklem aşağıda verilmiştir (Denklem 2.28). Bu eşitlik, kritik soğutma hızını deneysel sonuca göre fazla hesaplamaktadır (Suryanarayana ve Inoue 2011).

$$R_c \cong \frac{T_l - T_n}{t_n} \quad (2.28)$$

burada T_l , T_n ve t_n sırasıyla likidüs sıcaklığı, T-T-T diyagramında C- şeklinde yer alan eğrinin sıcaklık ve zaman parametrelerini sembolize eder (Suryanarayana ve Inoue 2011). 1981 yılında kritik soğutma hızının hesaplanması için bir yöntem daha ortaya atılmıştır.

Yöntemi öneren araştırmacılar (Barandiarán ve Colmenero) zaman-sıcaklık-dönüşüm diyagramından yararlanarak Denklem 2.29'u ortaya koymuştur (Daoqin 2018).

$$\ln R = A - \frac{B}{(T_l - T_x)^2} \quad (2.29)$$

burada A ve B sabitleri, R soğutma hızını, T_l likidüs sıcaklığını ve T_x kristallenme başlangıç sıcaklığını sembolize eder (Daoqin 2018). Kritik soğutma hızı, $(T_l - T_x)$ değerine göre değişkenlik gösterir. Bu değer sonsuza gittikçe kristallenme ihtimali azalacaktır. Bunun sonucunda Denklem 2.30 meydana gelmiştir (Suryanarayana ve Inoue 2011).

$$A = \ln R_c \quad (2.30)$$

Lin ve Johnson, yeni bir öneri ile kritik soğutma hızının hesaplanmasına katkıda bulunmuştur. Numune ölçüsü (çap- santimetre biriminde), d ile gösterilen kritik soğutma göstergesi Denklem 2.31'de verilmiştir (Daoqin 2018).

$$R_c = \frac{10}{d^2} \quad (2.31)$$

2.4.2 Cam Geçiş Sıcaklığı (T_g) Kriteri

Sıvı halde bulunan alaşımın çekirdeklenmeden katılaştığı sıcaklık, cam geçiş sıcaklığı olarak tanımlanır (Jilani 2021). Aşırı soğutulmuş sıvılar, vizkozitenin artması ve özgül ısının düşmesi ile katılaşır. Aşırı soğutulmuş sıvılar, 10^{12} Pa.s vizkoziteye ulaştığında cam geçişi sergiler (Davoodi 2017).

Cam geçişi, kinetik bir süreçtir. Dolayısıyla herhangi bir faz dönüşümü olarak algılanmamalıdır. Cam dönüşümünün görüldüğü aralığın orta noktası cam geçiş sıcaklığını verir (Shah 2003). Cam geçiş sıcaklığı, kritik soğutma hızı ile doğrudan alakalıdır (Davoodi 2017). Kritik soğutma hızı düştükçe cam geçiş aralığı küçülür. Bunun en büyük sebebi, moleküler düzeyde gevşeme süresidir. Metalik camlarda T_m ve T_g

sıcaklığında ki gevşeme süreleri sırasıyla $\sim 10^{-12}$ ve $\sim 10^3$ saniyedir. Bu değişimin vizkozite ile ilgili olduğu tespit edilmiştir (Shah 2003).

Sıvı haldeki alaşım, ergime sıcaklığından daha düşük değerlerde aşırı soğur. Bu süreçte kristallenme olmamalıdır. Bununla birlikte aşırı soğutulmuş sıvı, cam geçiş sıcaklığından itibaren katılaşırken camın tekrar ısıya maruz bırakılması ile yine sıvıya dönüşüm söz konusudur. Dönüşüm sırasında kristallenme görülecektir. Aşırı soğutulmuş sıvı aralığı (T_g ve T_x arası), metalik camlara göre değişkenlik gösterir (Davoodi 2017).

2.4.3 İndirgenmiş Cam Geçiş Sıcaklığı (T_{rg}) Kriteri

Cam oluşturma kabiliyeti (cam oluşumu), artırılmış cam geçiş sıcaklığı ve azaltılmış ergime veya likidüs sıcaklığı ile iyileştirilebilir (Bilican 2015). Buradan da anlaşılacağı üzere cam geçiş sıcaklığı değerinin ergime sıcaklığı veya likidüs sıcaklığı değerine oranı indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı olarak tanımlanır (Wang 2006). Kriter, Denklem 2.32’de sunulmuştur (Bilican 2015).

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \quad (2.32)$$

İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığının artması, camlaşma için ihtiyaç duyulan kritik soğutma hızının azalacağına işaret eder (Veligatla 2014). Cam geçiş sıcaklığı ile ergime sıcaklığı arasındaki mesafenin azalması, indirgenmiş cam geçiş sıcaklığını artırır. Bu durum ise cam oluşturma kabiliyetinin gelişmiş olabileceğine işaret edebilir (Wang 2006). T_{rg} değerinin artması ile vizkozite artacaktır (Suryanarayana ve Inoue 2011). Çekirdeklenmenin indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı değerinin 2/3 oranına eşit veya bu orandan fazla olduğu durumlarda daha zor olabileceği bildirilmiştir (Bilican 2015). Kompozisyon içerisinde yer alan elementlerin artırılması ile indirgenmiş cam geçiş sıcaklığının artacağı ifade edilmiştir (Suryanarayana ve Inoue 2011).

2.4.4 Aşırı Soğutulmuş Sıvı Bölgesi (ΔT_x) Kriteri

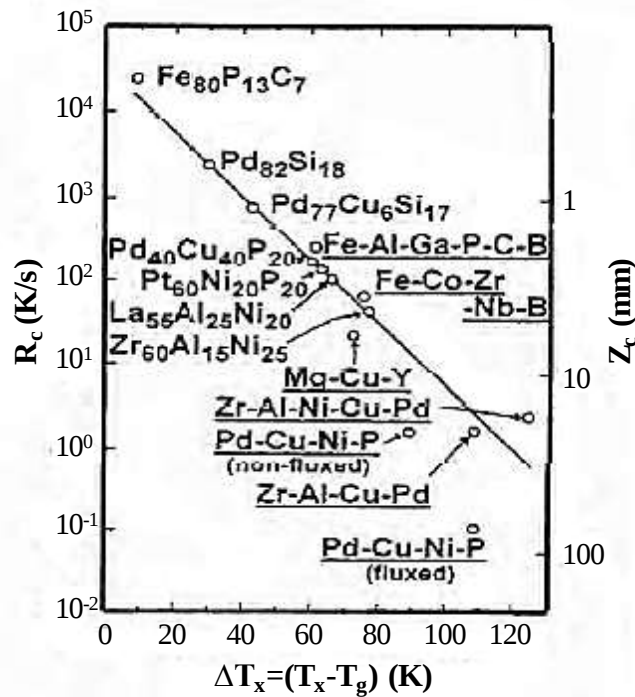
Cam oluşturma kabiliyeti hakkında ön bilgi veren indikatörlerden biri de aşırı soğutulmuş

sıvı bölgesidir (Veligatla 2014). Amorflaşımış numunelerin ısıtılma tabi tutulması sonucu kristallenme sıcaklığında (T_x) kristal oluşumu meydana gelmektedir. Cam geçiş sıcaklığı ile kristallenme sıcaklığı arasında kalan alana aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi denir. (Wang 2006). Bu aralığın artması, amorf veya camsı fazın daha kararlı olmasına neden olur (Veligatla 2014). Aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi, Denklem 2.33 ile formüle edilmiştir (Wang 2006). Inoue, aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi genişlemesinin genellikle R_c için azaltıcı etki yaptığını belirtmiştir (Veligatla 2014).

$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad (2.33)$$

2.4.5 Kritik Kesit Kalınlığı (t_{maks}) Kriteri

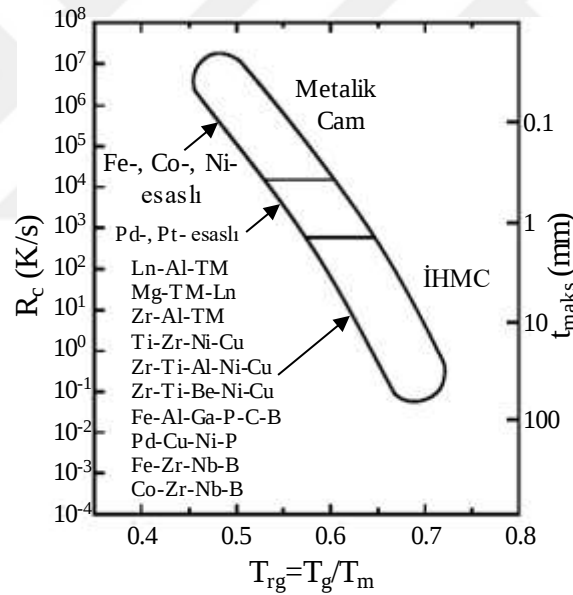
Kritik kesit veya diğer adıyla kritik döküm kalınlığı, kritik soğutma hızı ile doğrudan bağlantılıdır. Kritik soğutma hızı azaldıkça kritik kesit kalınlığı artacaktır (Suryanarayana ve Inoue 2011). Şekil 2.11’de farklı İHMC’lerin kritik soğutma hızı, kritik kesit kalınlığı ve aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinin değerlendirildiği grafik görülmektedir (Laws 2007).



Şekil 2.11 Farklı İHMC'lerin aşırı soğutulmuş sıvı bölgesine göre kritik soğutma hızı ve kritik kesit kalınlığında (Z_c) meydana gelen değişimin grafiksel gösterimi (Laws 2007).

Katılaşma hızı, cam oluşturmak için kullanılan imalat metoduna göre değişir. Örneğin, bakır kalıba döküm yöntemi, yüksek basınçlı döküme göre düşük katılaşma gösterir iken su ile söndürme metoduna göre büyük katılaşma durumu sergiler. İstenilen kritik kesit kalınlığını elde ederken kullanılacak imalat metodu ve kritik soğutma hızını, önceden belirlemek fayda sağlayacaktır (Suryanarayana ve Inoue 2011).

Farklı metalik camların kritik kesit kalınlığının (maksimum numune kalınlığı) T_{rg} ve kritik soğutma hızı ile karşılaştırılması Şekil 2.12’de gösterilmiştir. Şekil 2.12’de görüldüğü üzere indirgenmiş cam geçiş sıcaklığının artması ile kritik soğutma hızında ve kritik kesit kalınlığında artış tespit edilmiştir (Gleason 2018). Şekil, indirgenmiş cam geçiş sıcaklığında meydana gelen artış ile cam oluşturma kabiliyetinin iyileşebileceğini kanıtlar niteliktedir (Gleason 2018). R_c ’nin düşmesi ile t_{maks} artmaktadır (Biletska 2014).

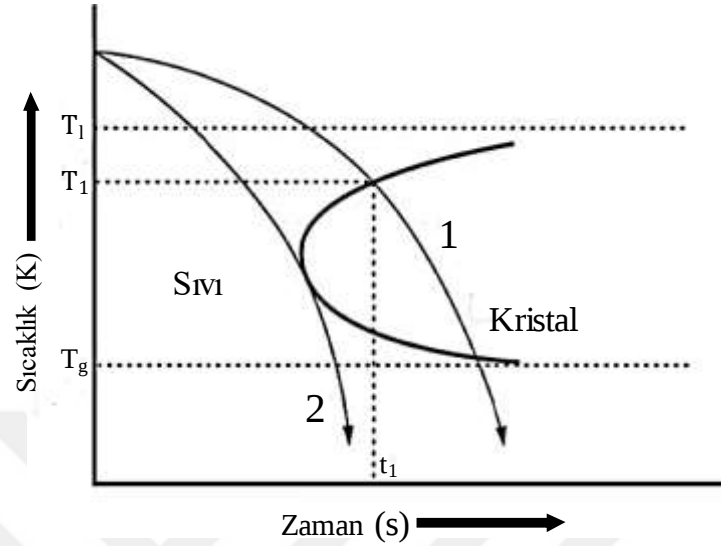


Şekil 2.12 Bazı metalik camların kritik soğutma hızının, kritik kesit kalınlığının ve indirgenmiş cam geçiş sıcaklığının gösterildiği grafik (Gleason 2018).

2.4.6 Sıcaklık-Zaman-Dönüşüm (T-T-T) Grafiği

Sıcaklık-zaman-dönüşüm grafiği örneği Şekil 2.13’te şematik olarak verilmiştir (Daoqin 2018). Diyagramın Y- eksenini sıcaklık ve X-eksenini ise zaman parametresi oluşturur. Zaman parametresi genellikle logaritmiktir. Çünkü; sıvı faz- katı faz geçiş aralığı uzun zaman gerektirir. Diyagramda numaralandırılmış eğrilerden 1 numaralı eğri, nispeten

yavaş soğutma koşullarında denge halindeki sıvının kararlılığını gösterirken 2 numaralı eğri, aşırı soğutma sürecindeki sıvı kararlılığını tayin eder (Bilican 2015).



Şekil 2.13 Sıcaklık-zaman-dönüşüm grafiği (Daoqin 2018).

C harfine benzeyen formdaki eğri, sıcaklık parametresine bağlı olarak sıvıdan kristal faza geçişin başlaması amacıyla ihtiyaç duyulan zamanı gösterir (Bilican 2015). Sıvı alaşımın viskozitesinin artması ile sıcaklık-zaman-dönüşüm eğrisi sağ tarafa yönelir (Başer 2007). Ergiyik, sıvı fazdan katı faza soğutma hızı artırıldığında dahi geçebilir. Yani sıvı alaşım, 1 numaralı eğriden de (Şekil 2.13) görüleceği üzere T_1 sıcaklığında ve t_1 süresinde katılaşıp ve kristal faz oluşur. Fakat ergiyeğin katılaşması için gereken soğutma hızı, kritik soğutma hızından daha üst değerlere (2 numaralı eğriden daha hızlı) ulaşırsa kristal faz meydana gelmeyecektir. Böylelikle sıvı haldeki alaşım, aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinde kalır. Bu bölgede kalan sıvılar, cam geçiş sıcaklığının altında soğutulursa cam özelliği gösterir. Yani faz yapısı amorf olur. Benzer cam geçiş sıcaklığı ve farklı likidüs sıcaklığına sahip camlaşabilen birden fazla ergiyik numunenin sıvı faz kararlılığı, likidüs sıcaklığına bağlı olarak değişir. Likidüs sıcaklığı azaldıkça kararlılık artacaktır. Tam tersi durumda ise etken sıcaklık, cam geçiş sıcaklığıdır. Cam geçiş sıcaklığı arttıkça kararlılık artacaktır. Her iki sıcaklığın da (T_g ve T_1) farklı olduğu durumlarda camlaşabilen sıvıların kararlılığı, Denklem 2.34 ile hesaplanır. Sonuç küçüldükçe cam oluşturma kabiliyetinin genellikle iyileştiği bildirilmiştir (Bilican 2015).

$$\frac{T_g+T_1}{2} \quad (2.34)$$

2.4.7 Inoue Ampirik Kriterleri

Inoue, oldukça fazla sayıda İHMC ailesinin camlaşması üzerine araştırmalar yapmıştır. Bu araştırmalar sırasında benzer kurallara dikkat çekmiştir. Bu kurallar şunlardır: Kompozisyon içerisinde minimum üç element bulunmalıdır (birinci kural). Kompozisyonu oluşturan elementler arasında atomik boyut farkı, minimum %12 olmalıdır (ikinci kural). Kompozisyonda yer alan ana elementlerin karışım entalpisi negatif olmalıdır (üçüncü kural) (Wang 2006).

2.4.7.1 Alaşım Elementlerinin Etkisi Kriteri

Alaşım kompozisyonuna element takviyesi ile sıcaklık-zaman-dönüşüm eğrisi sağa ya da sola doğru yönlenebilmektedir. Yani, element takviyesi ile sıvı-kristal faz geçişi için gereken zaman değiştirilebilmektedir. Dönüşüm eğrisi, sol tarafa hareket ettiğinde dönüşüm daha hızlı gerçekleşirken sağ tarafa hareket ettiğinde ise dönüşüm için daha fazla zamana ihtiyaç duyulacaktır. Kısacası, C eğrisinin sağa kayması ile kristale dönüşüm gecikecektir. Böylece, kompozisyona farklı element ilave edildiğinde kritik soğutma hızı değiştirilebilmektedir (Veligatla 2014). Kompozisyonu oluşturan elementlerin artması ile düzensiz yapının meydana gelme olasılığı artacaktır (karmaşa kuralı). Bileşen sayısının artması, kristallenmeyi azaltıcı etki yapabilir (Shah 2003). Element ilavesi ile S_f artarken H_f azalır. Sonuç olarak Gibbs serbest enerjisi düşecektir. Örnek olarak alaşım sistemine B, Si, P gibi elementlerin ilave edilmesi ile sıvı haldeki alaşımın kararlılığında artış gözlenmiştir. Böylelikle metalik camın, cam oluşturma kabiliyeti iyileştirilmiş olur (Veligatla 2014). Ancak bu kritere uymayan çeşitli kompozisyonlar da mevcuttur.

2.4.7.2 Atomik Boyut Kriteri

Metalik camı oluşturan atomlar rastgele sıkı paketlenerek dizilir. Kompozisyonları oluşturan elementlerin atomik boyut değerleri 0,85-1,15 aralığında olduğu zaman rastgele

sıkı paketlenme sağlanır. Atomik boyut kriterinin cam oluşturma kabiliyetini etkilediği düşünülmektedir (Veligatla 2014).

Cam oluşturma kabiliyeti, çözücü elementlerin atomik boyutu yükseltilerek iyileştirilebilir. Egami ve Waseda, Hume-Rothery kurallarını metalik cam üretimi için kullanmıştır. Senkov ve Miracle ise iri hacimli metalik cam oluşumunun, elementlerin atom yarıçapı ile ilişkili olduğunu tespit etmiştir. İlişki aşağıda yer alan Denklem 2.35 ile ifade edilmiştir (Laws 2007).

$$R = \frac{R_B}{R_A} \quad (2.35)$$

Çözünen atom yarıçapı ve çözücü atom yarıçapı sırasıyla R_B ve R_A 'dır (Laws 2007).

2.4.7.3 Negatif Karıştırma Isısı Kriteri

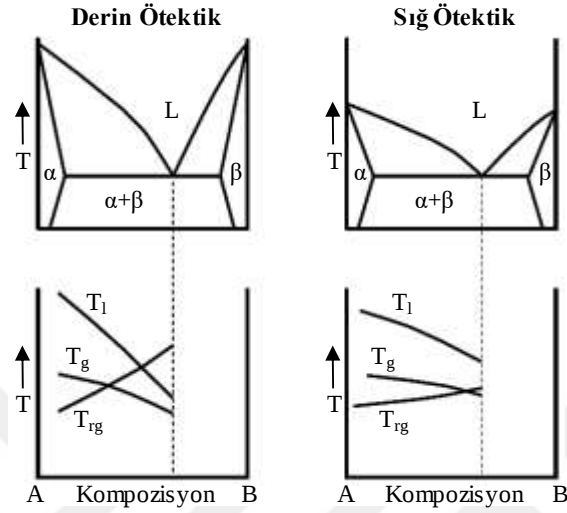
İkili iri hacimli metalik cam bileşimlerin yapısında nano boyutlu kristallere rastlandığı, üçlü iri hacimli metalik cam bileşimlerin yapısında ise faz ayrışması görüldüğü bildirilmiştir. Bu durum da iri hacimli metalik cam kompozisyonu oluşturan elementler arasında negatif karışım entalpisinin zorunlu olmadığı görülmektedir. Fakat bu sonuca ulaştıklarında faz ayrışması sırasında cam oluşturma kabiliyetinin azaldığı aktarılmıştır (Suryanarayana ve Inoue 2011).

Genellikle faz ayrışması, pozitif karıştırma entalpisi gösteren alaşım ailelerinde meydana gelebileceği bilinmektedir. En az üç element içeren alaşım kompozisyonlarında, rastgele iki element arasında negatif karıştırma entalpisi görülse bile faz ayrışması gerçekleşebilir. Bu bilgiler doğrultusunda, üçlü iri hacimli metalik cam kompozisyonlarında faz ayrışması olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Mükemmel cam oluşturma kabiliyeti gösteren sistemlerde dahi faz ayrışması görülebilir (Suryanarayana ve Inoue 2011).

2.4.8 Derin Ötektik Kriteri

Cam oluşturan kompozisyonlar arasında erime sıcaklıklarına göre daha düşük ötektik

noktalar içeren alaşım aileleri mevcuttur. Bu şekilde oluşan alaşımlar derin ötektik olarak adlandırılır. Şekil 2.14'te ötektik oluşumların (derin ötektik ve sıg ötektik) grafiksel görünümü yer almaktadır (Suryanarayana ve Inoue 2011).



Şekil 2.14 Derin ötektik ve sıg ötektik oluşumu (Suryanarayana ve Inoue 2011).

Alaşımın likidüs sıcaklığı, çözünen elemente bağlı olarak düşüyorsa ötektik alaşımın indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı her zaman maksimumu göstermeyebilir. Derin ötektik alaşımların cam oluşumu daha basit gerçekleştiği bildirilmiştir (Bilican 2015). Üçten fazla element içeren alaşım sistemlerinin çoğu için faz diyagramı bulunmamaktadır. Çözümü ise ikili veya üçlü faz diyagramları bulunarak bunlar üzerinden değerlendirme yapmaktır. Bulunan ikili veya üçlü faz diyagramlarında ötektik reaksiyon gerçekleştiği görülürse üçten fazla bileşene sahip kompozisyonlarda da ötektik reaksiyonun gerçekleşeceği öngörülebilir (Suryanarayana ve Inoue 2011).

2.4.9 γ Kriteri

Aşırı soğutulmuş sıvı alaşımın hem T_x/T_g hem de T_x/T_l bağıntısının camlaşma kabiliyeti tespitinde önemli olduğu Lu ve Liu tarafından ileri sürülmüştür. Bu iki bağıntı ışığında camlaşma kabiliyeti, Denklem 2.36 kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır (Wang 2006).

$$COK \propto \left(\frac{T_x}{T_g}, \frac{T_x}{T_l} \right) = \left(\frac{T_g}{T_x}, \frac{T_l}{T_x} \right)^{-1} \quad (2.36)$$

Denklem 2.36'da yer alan bağıntı kullanılarak γ kriteri ileri sürülmüştür. γ kriterine ait bağıntı aşağıda yer almaktadır (Denklem 2.37) (Wang 2006).

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (2.37)$$

γ kriterinin kritik soğutma hızı ve kritik kesit kalınlığına etkisi sırasıyla Denklem 2.38 ve Denklem 2.39 ile ifade edilebilir (Wang 2006).

$$R_c = R_0 e^{[\left(-\frac{\ln R_0}{\gamma_0}\right)\gamma]} \quad (2.38)$$

burada R_0 ve γ_0 , sabit bir değerdir ve metalik camlar için sırasıyla $5,1 \times 10^{21} \text{ K.s}^{-1}$ ve 0,427 değerini gösterir (Suryanarayana ve Inoue 2011).

$$t_{\text{maks}} = t_0 e^{[\left(-\frac{\ln t_0}{\gamma_1}\right)\gamma]} \quad (2.39)$$

burada t_0 ve γ_1 , sabit bir değerdir ve metalik camlar için sırasıyla $2,80 \times 10^{-7} \text{ mm}$ ve 0,362 değerini gösterir (Suryanarayana ve Inoue 2011).

2.4.10 α ve β Kriterleri

Mondal ve çalışma arkadaşları ise α ve β kriterini önermiştir. Literatüre kazandırılan α ve β kriteri Denklem 2.40'ta sunulmuştur (Aybar 2007).

$$\alpha = \frac{\Delta T_x}{T_l} + \frac{T_g}{T_l} = \frac{T_x}{T_l} \text{ ve } \beta = \left(\frac{T_x}{T_g} + \frac{T_g}{T_l}\right) \quad (2.40)$$

2.5 Metalik Cam Üretim Yöntemleri

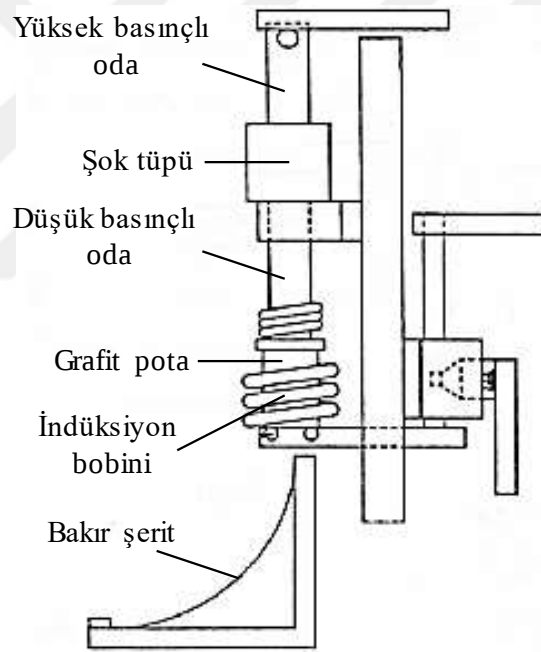
2.5.1 Tabanca Söndürme Metodu

Amorflaştırılmış metalik malzemelerin elde edilmesinde tercih edilen ilk ergiyik söndürme

metodudur (Zhiyuan 2012). Tabanca söndürme metodu için kullanılan mekanizmanın şematik görüntüsü Şekil 2.15'te verilmiştir (Gençtürk 2018).

Tabanca söndürme metodunda alaşım kompozisyonu, etrafına indüksiyon bobini sarılmış bir pota içerisinde ergitilir. Ergiyik hale gelen malzeme, şok tüpü yardımıyla bakır malzemeden üretilmiş eğimli bir altlığa püskürtülür. Püskürtülerek yüzeye çarpan ergiyik damlalar, ısının sönümlenmesi ile hızlı bir şekilde katılaşır (Kara 2011). Damlalar, 1 μm 'lık bir boyut değerine kadar küçülmektedir (Gençtürk 2018).

Numune üretimi, soy gaz ortamında yapılır (Kara 2011). Bu üretim metodu ile 10^6 - 10^8 K.s^{-1} aralığında bir soğutma hızı elde etmek mümkündür (Wadhwa 2004).

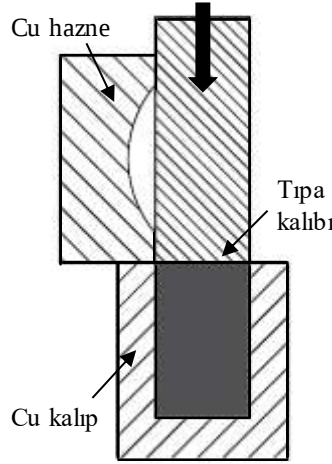


Şekil 2.15 Tabanca söndürme metodu ile üretimde kullanılan mekanizmanın şematik tasarımı (Oskan 2008, Gençtürk 2018).

2.5.2 Tıpa Döküm Metodu

Bu metotta ergiyik malzeme, kalıba dökülür. Ardından kalıbın açık kısmı bir tıpa ile kapatılır. Tıpa, ergiyik yüzeyine değmelidir. Böylelikle ergiyik malzeme ani olarak katılaşır. Kullanılan kalıp, bakır malzemeden üretilmiştir (Kara 2011).

Bu metot ile ergiyik, yüksek hızda soğutulabilmektedir. Metodun şematik görüntüsü Şekil 2.16’da gösterilmiştir (Bilican 2015).

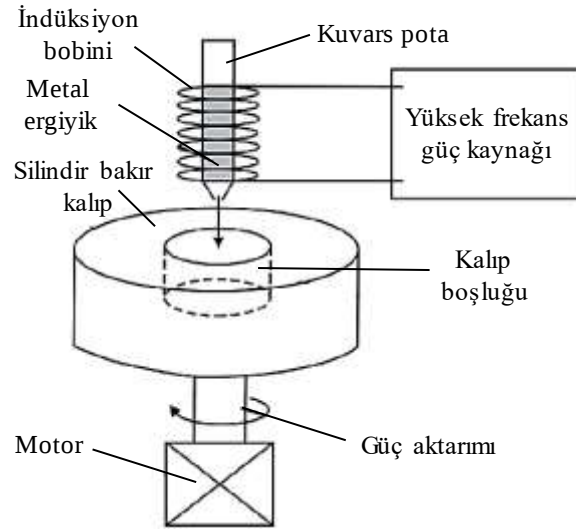


Şekil 2.16 Tıpa döküm metodu ile üretimde kullanılan sistemin şematik tasarımı (Bilican 2015).

Örneğin Zr-Cu-Ni-Al metalik cam ailesi içerisinde yer alan $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ İHMC malzemesi, konvansiyonel döküm metotları ile imal edilmiştir. Döküm işlemi sonucunda t_{maks} , 16 mm ile sınırlı kalmıştır (Kara 2011). Yokoyama yaptığı çalışmada bu sınırlamayı aşabilmek adına tıpa döküm metodunu keşfetmiştir (Hasdemir 2013). Döküm işlemi, tıpa döküm metodu ile gerçekleştirildiğinde t_{maks} , 30 mm değerine ulaşmıştır (Bilican 2015). Her iki durumda da bütünüyle camlaşmış nihai metalik cam elde edilmiştir (Kara 2011, Bilican 2015).

2.5.3 Savurma Döküm Metodu

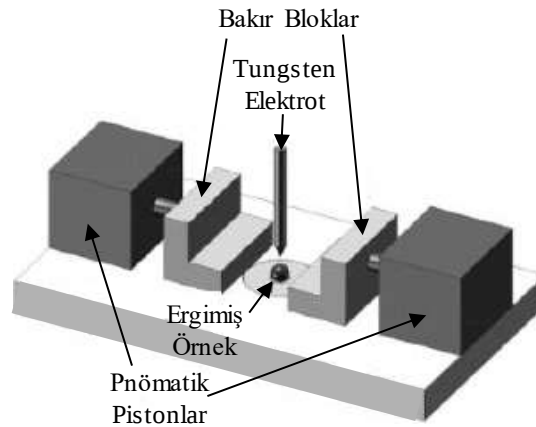
Elementlerin birleşimi ile külçe haline getirilen alaşım, kuvars pota içerisine yerleştirilir. Pota, etrafı indüksiyon bobini ile çevrelenecek şekilde konumlandırılır. Bobin ve güç kaynağı tarafından temin edilen ısı ile külçeler ergir. Ergiyen malzeme, motor yardımıyla yaklaşık 2500-3500 devir/dk.’da dönen silindirik kalıba akmaktadır. Bu üretim metodunun şematize edilmiş hali Şekil 2.17’de verilmiştir. Nowosielski ve çalışma arkadaşları, $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bileşimine sahip dış çapı 25 mm, kalınlığı 1mm olan halka şeklinde metalik cam numune üretimi yapmıştır. Döküm işlemi, soy gaz (Ar gazı gibi) ortamında gerçekleştirilmektedir. Bu metot ile maksimum 25 mm çaplı dairesel İHMC dökülebilmektedir (Timur 2013).



Şekil 2.17 Savurma döküm metodu çalışma sisteminin şematik tasarımı (Timur 2013).

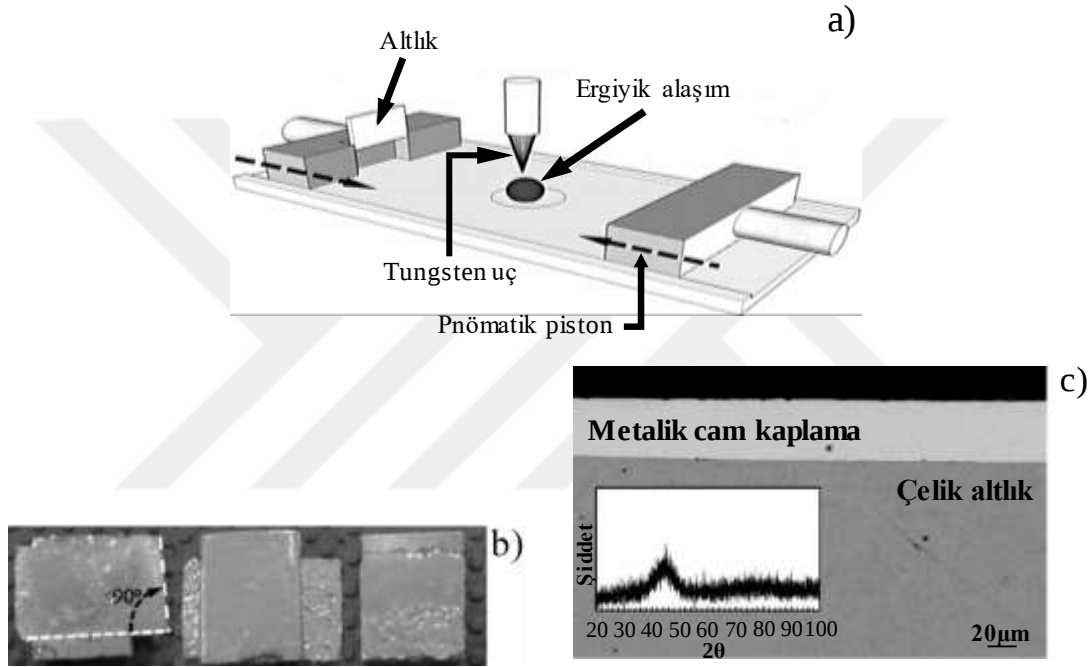
2.5.4 Piston-Örs Döküm Metodu

Piston-örs döküm metodu, Pietrowsky tarafından keşfedilmiştir. Sıvı haldeki metalik alaşımın iki adet metal yüzeye piston vasıtasıyla temas ettirilir. Ani bir şekilde katılaşması sonucunda folyo geometrisine sahip amorf bir malzeme üretilmektedir. Bu metodun çalışma sisteminde soğutma işlevini, metal yüzeyler sağlamaktadır. Çalışma alanında ki altlık yüzeyine damla formunda bırakılan alaşım, sıkıştırma vasıtasıyla nihai folyo şekline dönüşür. Bu metoda ait döküm sisteminin şematik tasarımı Şekil 2.18’de gösterilmiştir (Hitit 2019). Piston-örs döküm metodu kullanılarak yaklaşık 10^5 - 10^6 K.s⁻¹ soğutma hızına ulaşmak mümkündür (Kara 2011).



Şekil 2.18 Piston-örs döküm metodu çalışma sisteminin şematik tasarımı (Hitit 2019).

Üretilen nihai amorf folyoların kalınlığı, 20-50 μm arasında değişkenlik göstermektedir (Wadhwa 2004). Bu metot ile minimal boyutta üretim söz konusu olduğundan dolayı endüstriyel açıdan kullanıma uygun değildir (Gleason 2018). Bununla birlikte bu yöntemde kullanılan bakır yüzeylerin uygun modifikasyonu ile ince amorf kaplamaların üretilebilirliği de gösterilmiştir. Benzer bir çalışma ile ergiyik haldeki alaşım numunesinin uygun bir altlık yüzeyine hızlıca sıkıştırılarak hem hızlı soğutulması hem de yapıştırılması sağlanmıştır (Şekil 2.19) (Yazıcı 2021).



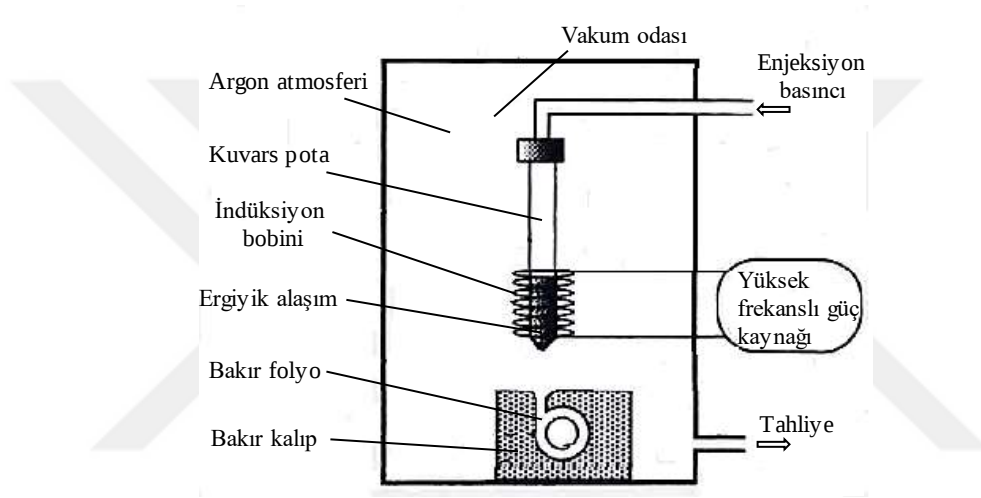
Şekil 2.19 a) Piston-örs döküm metodu, b) metalik cam kaplanmış çelik ve alüminyum altlıklar, c) çelik altlık üzerinde sentezlenmiş metalik cam kaplama (Yazıcı 2021).

2.5.5 Elektromanyetik Titreşim Metodu

Tamura ve ekibi, alternatif akım ve devinimsiz manyetik alan sayesinde ergiyik malzeme içinde elektromanyetik titreşim oluşturmuştur (Bilican 2015). Bu titreşimler kristal oluşumuna bariyer görevi yapar ve hızla soğuyarak cam oluşturma kabiliyetini iyileştirir. Örneğin, $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ kompozisyonuna sahip malzeme, ergitmenin ardından katılaştırılmıştır. Ardından tekrar sıvı hale getirilir. Ergiyiğin yeniden soğutulması sırasında elektromanyetik titreşime maruz bırakılmıştır. Böylece numune yapısında cam oluşumu görülmüştür (Timur 2013).

2.5.6 Enjeksiyon Döküm Metodu

Bu yöntemde malzeme, içerisinde soy gaz (Ar vb.) ihtiva eden bir odaya konulmaktadır. Döküm işleminde kullanılacak sıcaklık değerine ulaşana dek ısıtma işlemine devam edilir. Beklenen sıcaklığa ulaşana kadar sistemde yer alan tüm gaz çıkışları durdurulur. Bu sıcaklığa ulaşıldığında ise vana yardımıyla gaz çıkışları aktif edilir. Böylelikle ergiyik, kalıp içerisine akar (Ertan 2012). Enjeksiyon döküm üretim metodunda kullanılan sistem Şekil 2.20’de verilmiştir (Laws 2007).



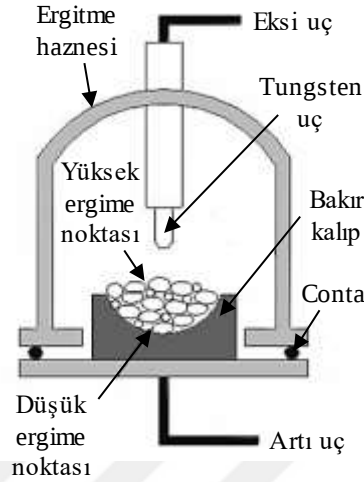
Şekil 2.20 Enjeksiyon döküm metodu çalışma sisteminin şematik tasarımı (Laws 2007).

Bu metot ile çubuk, halka ve plaka geometrisine sahip döküm malzemeler üretilmektedir (Ertan 2012). Wua ve çalışma arkadaşları, bu yöntemi kullanarak halka şekline sahip bir iri hacimli metalik cam alaşımının ($\text{Fe}_{75,5}\text{Ga}_3\text{P}_{10,5}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_3$) dökümünü gerçekleştirmiştir. Ergitme işlemi, kuvars pota içinde yapılmıştır. Isıtma, indüksiyon bobini ile sağlanmıştır (Laws 2007).

Bu sistem, Pd-Ni-Cu-P ve Vitreloy alaşım ailelerinden mükemmel camlaşma kabiliyetine sahip numune üretimi için kullanılabilir. Yukarıda bahsedilen alaşım ailelerine kıyasla demir, nikel ve magnezyum esaslı iri hacimli metalik cam dökümünün yapılması bu metot ile oldukça güçtür (Laws 2007). Ayrıca, enjeksiyon döküm yöntemi ile üretilen numunelerin içerisinde porozite oluşma ihtimali bulunmaktadır (Peter 2005).

2.5.7 Ark Ergitme Metodu

Ark ergitme işlemi, bir vakum çemberi içerisinde yapılmaktadır (Bilican 2015). Bu metot, minimum soğutma hızıyla camlaşmış numune üretiminde tercih edilmektedir (Hasdemir 2013, Bilican 2015). Ark ergitme metoduna ait sistem Şekil 2.21’de sunulmuştur (Çolak 2011).



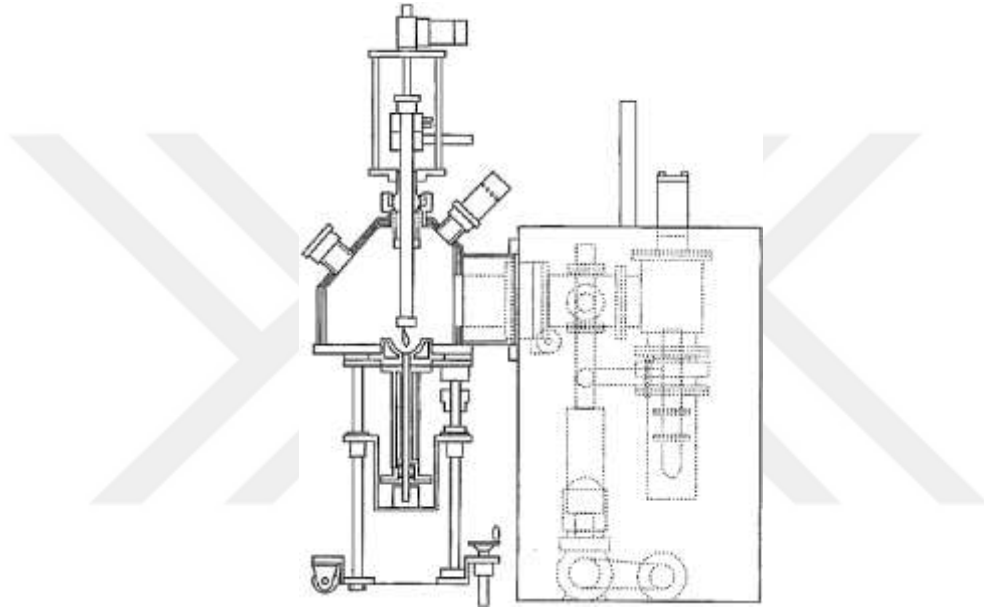
Şekil 2.21 Ark ergitme metodu çalışma sisteminin şematik tasarımı (Çolak 2011).

Ergitme işlemi için ihtiyaç duyulan ısı, şiddetli bir enerjiye sahip olan ark ile üretilir. Isı elde edilirken elementlerin bünyesinde barındırdığı sıcaklık 2000 °C’ye ulaşabilmektedir. Bu metot ile kristal faz oluşumunu engellemek kolay değildir (Aybar 2007). Ergiyik malzeme içerisinde bulunan ısı, bakır hazne vasıtasıyla sönmülenir (Kara 2011). Ark ergitme sırasında ortamda çok az miktarda oksijen kalmaktadır. Dolayısıyla bu safsızlık, numune içerisine de geçebilmektedir. Oksijen içeriğinin miktarı, alaşım bileşenlerine ve kullanılan soy gaz saflık oranına göre değişir. Oksijen içeriğinin artması kristallenmeyi artırmaktadır (Peter 2005). Kullanılan potlar genellikle kuvars, bor nitrür veya grafit malzemeden üretilmektedir (Hasdemir 2013). Bu metodun ardından yapılan döküm ile 0,5-10 mm arasında döküm kalınlığı sağlanabilir (Jilani 2021).

2.5.8 Emme Döküm Metodu

Döküm işlemi de vakum çemberi içerisinde gerçekleştirilir. Döküm işleminin yapılacağı

vakum odasının yalıtımı iyi olmalıdır. Vakum çemberi öncelikle uygun özellikteki bir pompa vasıtasıyla vakuma alınmakta ve daha sonra ortam içerisine soy gaz (örneğin Ar) takviyesi yapılır. Ayrıca, ergitme sistemindeki ısınan parçalar için soğutma sistemine ihtiyaç duyulmaktadır. Ergitme işlemi, numune üzerine ark plazma uygulanarak yapılmaktadır. Daha sonra sıvı metal, kendiliğinden veya emme sisteminden sağlanan basınç farkı aracılığıyla kalıp içerisine çekilir (Öztürk 2013). Döküm sisteminin tasarımsal görüntüsü aşağıda verilmiştir (Şekil 2.22) (Hasdemir 2013).



Şekil 2.22 Emme döküm mekanizması şematik tasarımı (Hasdemir 2013).

Kalıp malzemesi olarak genellikle bakır tercih edilir. Bu malzemenin seçilme nedeni, ısı transfer katsayısının yüksek olmasıdır (Rafique 2021). Döküm işleminden önce, alaşım birkaç kez ergitildiğinde döküm sırasında homojenlik elde edilebilir (Abbas 2016). Bu metot, 6 mm'den küçük numunelerin dökümü için uygundur (Çolak 2011). Cam oluşturma kabiliyeti iyi olan İHMC malzemeler bu metot ile dökülebilir (Öztürk 2013). Inoue, bu metodu kullanarak iri hacimli bir metalik cam üretmiştir (Aybar 2007).

2.5.9 Şerit Döküm Metodu

Şerit döküm metodu, Duwez ve ekibi aracılığıyla şerit geometrisine sahip çeşitli metalik cam ve metalik amorf malzemeleri geliştirmek amacıyla keşfedilmiştir (Sünbül 2015).

Atmosferik ortamın malzeme üzerinde oksidasyon oluşturma ihtimalinden dolayı alternatif çözümler aranmıştır. Dolayısıyla soy gaz (argon, helyum vs.) ortamı ve vakumlu ortam bu dezavantaj durumuna çözüm niteliğindedir (Sünbül 2015).

Literatürde yapılan çalışmaların genelinde, püskürtme basıncı değerinin yükselmesine bağlı olarak şerit malzemenin kalınlaştığı tespit edilmiştir. Alışım içerisinde bulunan bileşenlerin ağırlıklarında ve boyutlarında meydana gelen varyasyonlar şerit malzemenin şeklini ve soğutulma hızını değiştirmektedir. Bu bilgi ışığında üretilecek malzemenin reçetesi hazırlanırken içerisine katılacak bileşenler ve/veya katkı oranları değiştirilerek şerit kalınlığı ve soğutma hızı açısından verimli sonuçlar elde etmek mümkündür (Sünbül 2015).

Bu metot kullanıldığında ergiyik metal üzerinde bulunan ısıнын hızlı bir şekilde sönmelenmesi ve uzaklaştırılması gerekir. Dolayısıyla ısı, termal iletimi iyi olan malzemeden imal edilmiş diskler ile uzaklaştırılabilir (Gençtürk 2018). Disk malzemesi olarak bakır, molibden, pirinç, paslanmaz çelik vb. malzemeler tercih edilmektedir (Bilican 2015). Ergiyik malzeme, kusursuz yüzeye sahip bir disk üzerine düşürüldüğünde şerit oluşumu için gerekli olan soğutma hızı iyileşecektir. Kusursuz disk yüzeyi, şeritlerin incelmeye neden olur. En çok 250-350 mm aralığında çapa sahip diskler kullanılmaktadır (Sünbül 2015). Şerit kalınlığı ile ilgili pozitif beklenti, disk devrinde değişiklikler yapılarak karşılanabilir (Sun 2021). Disk devrinin yükselmesi, soğutma hızını artırıcı etki yapmaktadır. Üretilecek şerit, disk devrinin artırılması ile incelmeye eğilimi gösterecektir (Sünbül 2015).

Şerit döküm metodu üzerine yapılan araştırmalarda dairesel geometriye sahip nozullar ile üretilen şeritlerin kalınlıkları fazla iken dikdörtgen geometrili nozullar ile üretilen şeritlerin kalınlıkları daha düşüktür. Nozul geometrisi şerit genişlik ölçüsünü de etkilemektedir (dikdörtgen geometrili nozul: geniş, dairesel geometrili nozul: genişlik az). Nozul uçları, belirli açı ve geometride (konik) üretilir. Nozul ile disk arasında bırakılan boşluk ölçüsü, şerit kalınlığına doğrudan tesir etmektedir. Şerit döküm metodu ile üretimde nozul, genellikle disk yüzeyine dik (90°) olacak şekilde ayarlanır (Sünbül 2015).

2.6 Metalik Camların Özellikleri

2.6.1 Fiziksel Özellikler

İHMC'lerin ve şerit metalik camların özkütlesi genellikle Arşimet Prensibi ile tespit edilir. Metalik camların özkütlesi, kristal metalik malzemelere göre düşüktür. Ayrıyeten İHMC'lerin özkütlesi, şerit şeklinde üretilmiş metalik camlardan yüksektir (Davoodi 2017).

Hu ve çalışma arkadaşları, soğutma hızının $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ İHMC malzemesine etkisini incelemiştir. İnceleme sonucunda soğutma hızının azalmasına bağlı olarak özkütle de artış meydana gelmiştir (Zhiyuan 2012).

Metalik camların akma durumu vizkozite ile ifade edilebilir. Vizkozite, kayma hızına bağlı değilse Newton tipi davranış sergiler. Fakat tersi durumda Newton tipi olmayan durum gerçekleşir. Vizkozitenin değişmesi ile Newton davranışları arasında geçiş söz konusudur. Newton tipi davranış sergileyen malzeme, vizkozite azaldıkça Newton olmayan davranış gösterecektir. Dolayısıyla metalik cam alaşım, Newton veya Newton olmayan davranış gösterirken sıcaklık ve gerinim parametrelerinden etkilenir (Davoodi 2017).

2.6.2 Korozyon Özellikleri

Literatürde metalik camların yüksek korozyon direncine sahip oldukları bildirilmektedir. Metalik camın etkili ve yüksek korozyon dayanımı göstermesinin başlıca nedenleri kimyasal kompozisyon, homojen dağılım ve yapıda tane sınırı gibi kristallere has kusurların bulunmamasıdır (Demir 2019).

Nikel, demir ve kobalt esaslı amorflaşmış metallere bazı metalik elementlerin (krom, niyobyum vb.) ilave edilmesi ile korozyon dayanımı iyileştirilebilir (Nakşiler 2008). Bünyesinde tantal ve niyobyum barındıran amorf metalik malzemeler, sodyum klorür ve hidroklorik asit içinde yüksek korozyon dayanımı sergiler. En iyi korozyon dayanımı

gösteren elementler sırasıyla niyobyum, tantal, titanyum ve kromdur (Başer 2007).

Schroeder ve ekibi, $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ kompozisyonuna sahip metalik camı korozyon deneyine tabi tutmuştur. Deneyi sodyum klorür ortamında yapmışlardır. Korozyon direnci, kristal içeren numunelere göre bir miktar artmıştır (Peter 2005).

2.6.3 Mekanik Özellikler

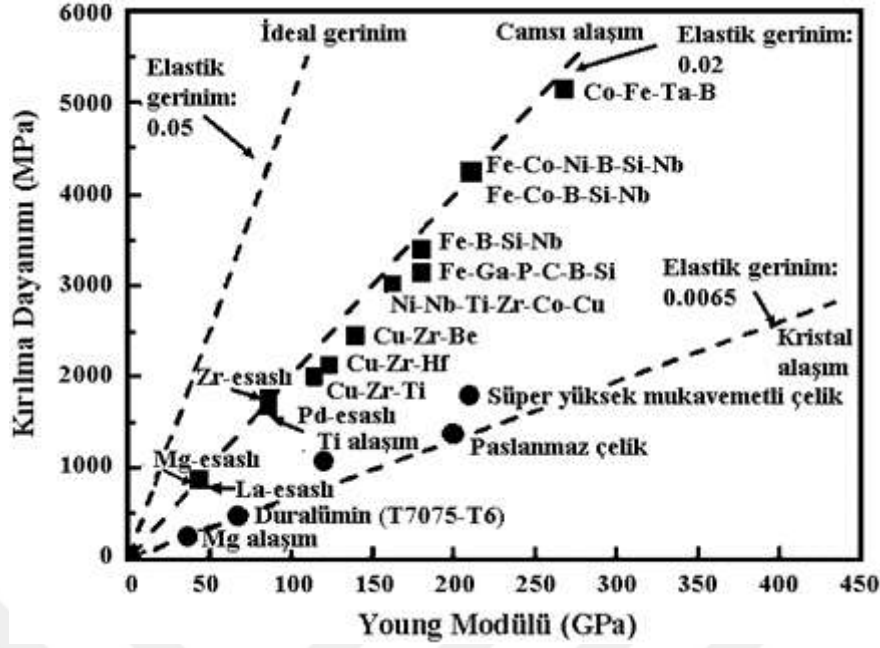
Geleneksel metaller, polikristal yapılıdır. Yapı içerisinde farklı doğrultularda yer alan taneler bulunmaktadır. Tanelerin arasında kalan ve onları birbirinden ayıran alanlar tane sınırı olarak adlandırılmaktadır. Çizgisel hatalar belirli bir kayma düzleminde devinim gösterir. Tane sınırları, çizgisel hataların hareket kabiliyetini sınırlandırır. Yani bir çeşit bariyer görevi görür. Böylece tane sınırının fazlaşması, çizgisel hataların tane sınırı sayısı kadar engel ile karşılaşacağı anlamına gelir. Bu duruma bağlı olarak da malzemenin dayanımı artacaktır (İnt. Kyn. 1.).

Metalik camlar, geleneksel metallerin aksine kristallere özgü kusurları barındırmamakla birlikte kimyasal olarak homojen bir yapıya sahiptir. Bu durum, yüksek dayanım ve yüksek sertlik oluşumuna neden olmaktadır (Mahbooba 2019).

Metalik camlar, mükemmel ve iyileştirilebilir mekanik özellikler (yüksek sertlik, yüksek kırılma tokluğu, yüksek dayanım, düşük elastiklik modülü vs.) gösterir. Dolayısıyla başta yapısal faaliyetler olmak üzere birçok alanda tercih edilebilir malzeme haline gelmiştir (Jianjun 2012).

Platin ve zirkonyum esaslı İHMC'lerin ($Pt_{57,5}Cu_{14,7}Ni_{5,3}P_{22,5}$ ve $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$) kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 80 MPa.m^{1/2} ve 55 MPa.m^{1/2} bulunmuştur (Ying 2013, Liu 2020). Demir ve magnezyum esaslı İHMC'lerin ise 0,5-15 MPa.m^{1/2} aralığında tespit edilmiştir (Liu 2020).

Çeşitli alaşımların kırılma dayanımı ve elastiklik modülü açısından incelendiği grafik Şekil 2.24'te gösterilmiştir (Uslu 2019).



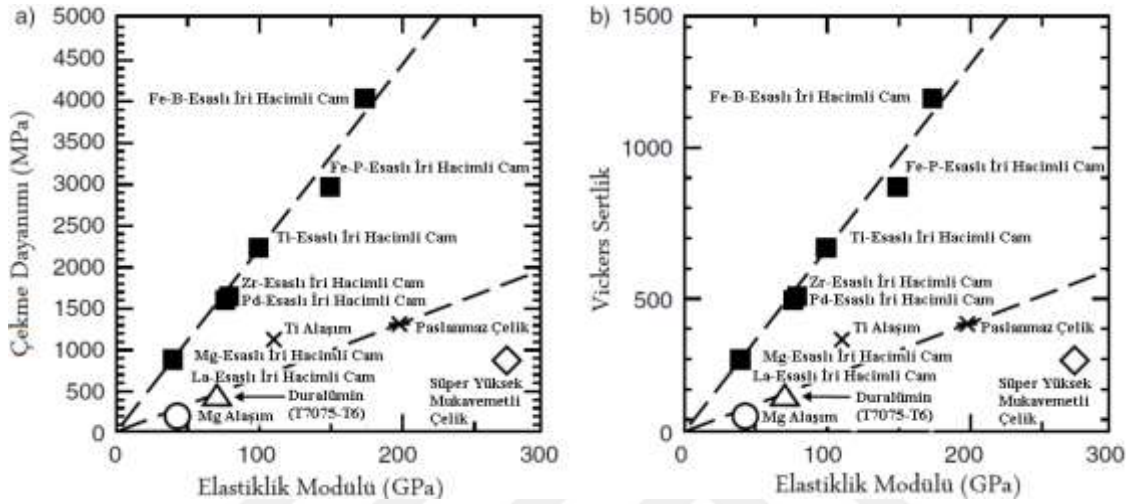
Şekil 2.24 Çeşitli alaşımların kırılma dayanımı ve elastiklik modülü özelliklerinin karşılaştırılması (Uslu 2019).

Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al₁₀Ti₅ kompozisyonundaki iri hacimli metalik camın kırılma tokluğu, 28-69 MPa. m^{1/2} arasında değişmektedir (Brechtel 2019). Zirkonyum-titanyum-niobyum esaslı İHMC'lerin kırılma dayanımının sünek faz takviyesi ile artırılabilceği ifade edilmiştir (Ye 2014).

Bir araştırma grubu, Co-Fe-Ta-B metalik cam ailesi içerisinde yer alan bir kompozisyonun mekanik özelliklerini iyileştirmek için çalışmalarda bulunmuştur. 2 mm'lik numuneler ile yapılan çalışmada 5185 MPa kırılma dayanımı ve 268 GPa elastiklik modülü elde etmiştir (Nakşiler 2008).

Metalik camlar çekme yükü altında yaklaşık %2'lik bir elastik gerinim limiti vermektedir (Sun 2021). İHMC'ler için 800-2150 MPa arasında çekme dayanımı değerine ulaşılmıştır. Elastiklik modülü değerleri ise 45-112 GPa arasında değişkenlik göstermektedir (Demir 2019). W esaslı İHMC ile 350 GPa'dan daha yüksek elastiklik modülü değerine ulaşıldığı bildirilmiştir (Abbas 2016). Jiang ve Greer, Zr₃₅Ti₃₀Co₆Be₂₉ kompozisyonuna sahip metalik cam numune boyutlarının mekanik davranışlara etkisini araştırmıştır. Numunelere çekme testi uygulamışlardır. Boyut, 500 nm'ye azaltıldığında akma dayanımı yarı yarıya yükselmiştir (Wang 2015). Bazı alaşımların çekme dayanımı ve

sertlik özelliklerinin elastiklik modülü açısından ele alındığı grafikler Şekil 2.25'te verilmiştir (Ünlü 2012). Demir esaslı iri hacimli metalik camların sertlik değeri 900-1300 HV aralığında tespit edilmiştir (Uslu 2019). Nikel, demir, kobalt, zirkonyum ve magnezyum esaslı metalik camların basma dayanımlarının sırasıyla 3,5 GPa, 4,3 GPa, 5,6-6 GPa, 2 GPa ve 1 GPa bulunabileceği bildirilmiştir (Sun 2021).



Şekil 2.25 Bazı malzemelerin a) elastiklik modülü-çekme dayanımı ve b) elastiklik modülü-Vickers ölçekli sertlik grafiği (Ünlü 2012).

2.6.4 Termal Özellikler

Metalik camlar, geleneksel metallere göre düşük ısıl yayılım gösterir. Bunun ana sebebi düzensiz bir yapıya sahip olmasıdır. Kristallenme sürecinin ardından kimyasal kompozisyonun etkisi ile ısı iletim kabiliyeti artacaktır (Davoodi 2017). Amorf metaller, ısıl işleme maruz bırakılırsa yapı da kristaller meydana gelir. Bu durum ise özelliklerin olumsuz etkilenmesine yol açacaktır. Amorf metallerin termal özelliklerinin saptanmasında aktivasyon enerjisi, cam geçiş sıcaklığı, ergime sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı etkilidir (Kara 2011).

2.6.5 Manyetik Özellikler

İki çeşit manyetik özellik bulunmaktadır. Bunlar, yumuşak ve sert manyetik özelliklerdir. Ferromanyetiklik özelliği gösteren amorf metalik malzemeler, gelmiş geçmiş en yumuşak manyetik malzemedir. Bu malzemelerin en büyük engeli, kalınlık sınırlamasıdır.

Manyetik alana karşı gösterilen direncin büyüklüğü zorlayıcılık terimi ile ifade edilir. Zorlayıcılık değeri, 1 kA/m'nin altında ise yumuşak, 50 kA/m'nin üstünde ise sert manyetik özelliği gösterdiği anlaşılr (Veligatla 2014). Sert manyetiklik süreklilik gösterir. Fakat yumuşak manyetiklik tersine döndürülebilir (Davoodi 2017). Nikel, demir ve kobalt esaslı metalik camlarda üst düzey yumuşak manyetiklik tespit edilmiştir. Çeşitli manyetik uygulama alanları için en çok demir ve kobalt esaslı metalik camlar tercih edilmektedir (Demir 2019). Ferromanyetik element içeren metalik cam malzemelerin, manyetikliğinin iyileştirilmesi sırasında en büyük dezavantaj, oksitlenmedir. Çünkü; heterojen çekirdeklenmeye neden olabilir (Başer 2007).

2.7 Metalik Camların Uygulama Alanları ve Gelecek Projeksiyonu

Metalik camlar, üstün mekanik özellikleri, iyi korozyon direnci, iyileştirilebilir manyetik özellikleri ve işlenebilirlik sebebiyle çeşitli uygulama alanlarında dikkat çekmektedir. Metalik camlar optik faaliyetlerde, tıbbi donanım-araç üretiminde, implant imalatında, çeşitli mikro-nano ölçekli uygulamalarda, elektrik-elektronik sanayinde, yeni uygulama alanı olan kuyumculuk sektöründe ve sayısız işkolunda kullanımı tercih edilmektedir (Veligatla 2014, Davoodi 2017). Vitreloy metalik cam ile göz operasyonlarına uygun neşter üretimi yapılmaktadır (Jianjun 2012). Çinko esaslı metalik camlar, biyo malzeme araştırmalarında cezbedici etki oluşturmıştır. Kalsiyum-magnezyum-çinko içeren metalik camlar, biyoyumluluk göstermesinden dolayı çeşitli biyomedikal cihaz (ortopedik fiksator vs.) imalatında kullanılmaktadır. Kalsiyum-lityum esaslı metalik camların su ve kanalizasyon arıtma sektöründe kullanılabileceği tespit edilmiştir (Sun 2021).

Çeşitli lüks markaları bünyesinde barındıran LVMH şirketi, saat kasalarının dayanımını İHMC malzemeler ile geliştirmeye çalışmıştır (Nakşiler 2008). Schroers ve ekibi, mücevher üretimi için altın ve platin esaslı iri hacimli metalik camlar kullanmıştır (Suryanarayana ve Inoue 2011).

Otomotiv sektöründe kullanılmak üzere zirkonyum esaslı metalik camlar geliştirilmiştir. Zirkonyum esaslı metalik camdan yararlanılarak valf yayı prototipi elde edilmiştir

(Jianjun 2012). Manyetik sensör, transformatör vb. üretim alanlarında demir esaslı metalik camlardan yararlanılmaktadır (Granata 2015). Metalik cam, mikro boyutlu dişlilerin üretiminde kullanılmış ve pozitif sonuç alınmıştır (Serbest 2010). Zirkonyum ve paladyum esaslı metalik camlardan elektrot yapımında faydalanılmıştır (Granata 2015).

Elektronik endüstrisi içerisinde cep telefonu, tablet, kamera gibi taşınabilir elektronik ürünlerin ölçülerinin küçülmesi ile hafiflik sağlanmaktadır. Diğer taraftan bu olumlu özellik mukavemette azalmaya neden olabilir. Metalik camı, taşınabilir teknolojik ürünlerin kasa dayanımını artırmak için kullanmak mümkündür (Nakşiler 2008).

Metalik camlar kaplama sektöründe de yer edinmiştir. Örneğin, EN 1.7225 (AISI 4140) çeliğinin yüzeyine Fe-Cr-Mo-Y-B-C metalik camı kaplanmıştır ve olumlu sonuç elde edilmiştir. Benzer şekilde EN 1.4301 (AISI 304) çeliğinin kaplama işleminde de Fe-B-Si-Cr-Mo metalik camı kullanılmıştır. Her iki çalışmada da aşınma dayanımı artmıştır (Jianjun 2012). Kaplama veya ince film üretme işleminin kullanıldığı başka bir faaliyet alanı olan kılıf sektöründe de metalik camlar değerlendirilir (Övün 2016).

LIQUIDMETAL® şirketi tarafından Vitreloy 1 olarak isimlendirilmiş zirkonyum esaslı bir metalik cam geliştirildi. Bu malzeme golf sopa kafası, tenis raketi imalatı vb. uygulamalarda kullanılmıştır (Granata 2015). Avcılık malzemesi olan yay üretiminde de metalik camlar tercih edilmektedir (Daoqin 2018).

Metalik camlar, savunma endüstrisinde denenmeye başlamıştır. ABD Hava Kuvvetleri, tank imha etmeyi sağlayan A-10 (Warthog) kara taarruz uçağı mühimmatını (kinetik enerji delici-KEP) metalik cam malzemeden yapmıştır. Lockheed Martin şirketi, zırh imalatında metalik cam kompozit denemiştir (Hasdemir 2013).

Metalik camların gelecekte daha da geliştirilmesi ile var olan uygulama alanlarının genişlemesi kaçınılmazdır. Yüksek kırılma tokluğu nedeniyle kalıp sektöründe, yüksek sertlik özelliğinden dolayı optik malzeme üretiminde, yüksek yorulma mukavemeti nedeniyle kesici ve delici takım endüstrisinde kullanımı artacağı öngörülmektedir (Jilani

2021). Metalik camlar, yeni bir malzeme türüdür. Özellikle sürdürülebilir üretim ve uygulama açısından savunma ve havacılık endüstrisinde stratejik bir gelecek projeksiyonu tahmin edilmektedir (Shah 2003).

2.8 CoWB ve Diğer Borür Fazlar Hakkında Literatür Araştırması

Teknoloji gelişimine paralel olarak malzeme kullanım ömrünün iyileştirilmesine her zaman ihtiyaç duyulmuştur. Bu nedenle malzeme hizmet performansının artırılmasına yönelik çalışmalar sürekli devam etmektedir. İHMC'ler bilhassa yüksek dayanım, kendiliğinden keskinleşebilme ve yüksek sertliğe sahip olması nedeniyle dikkat çekmiştir (Lai vd. 2020). Bu üstünlüklerin haricinde korozyon direnci ve yumuşak manyetiklik göstermektedir (Wang vd. 2014).

Borürler etkileyici fiziksel, kimyasal ve mekanik niteliklere sahiptir. Termal dayanım, aşınma dayanımı ve yüksek sertlik bilinen en önemli niteliklerdir. Özellikle tungsten içerikli borürlerin ısı iletimi iyi olduğu bilinmektedir. Ayrıyeten yüksek termal şok direnci sergileyen bileşimlerdir (Usta vd. 2005). Borürler, kompozit içeriğinde kullanıldığında ise çok fazla sıcaklık uygulandığında dahi oksitlenmeye karşı dayanım gösterir. Bu bilgiler ışığında titanyum diborür, zirkonyum diborür, FeWB ve CoWB başta olmak üzere birçok bileşim araştırma konusu olmuştur. Bor oranı yüksek olan İHMC'lerin kristallendirme işlemine tabi tutulması ile borür esaslı kompozit elde etmek mümkündür. Yukarıda bahsedilen kompozit malzemenin özelliklerinin iyileştirilmesine neden olan ana fazlar genellikle şunlardır: CoWB, MoB, Fe₃B, Fe₂B, (Co,Fe)₂B, Fe₂₃B₆, (Fe,Ni,Mo)₂₃B₆, (Fe,Cr)₂₃(C,B)₆ ve (Co,Fe)₂₁Ta₂B₆. Çoğunlukla mikrosertlik değerleri 1400-1800 HV aralığında değişkenlik göstermektedir (Hitit vd. 2022). Sertlik değerinin bu derece fazla olması, yapı içerisinde karbür ve borür bulundurmasına atfedilmektedir. Ayrıca, CoWB fazının çökmesi, sertlik artırıcı bir etki yapmaktadır (Hitit vd. 2021). Co₄₁Ni₂Fe₂₀Ta_{5,5}B_{26,5}Si₅ bileşimine sahip malzemenin kristallenmesi ile yüksek sertlikte (1800 HV) kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Sertliğin fazla olmasının asıl nedeni, (Co,Fe)₂B ve (Co,Fe)₂₁Ta₂B₆ fazlarının bulunmasıdır (Hitit vd. 2021). Tungsten elementinin özkütlesi 19,25 g/cm³, ergime sıcaklığı 3422 °C ve elastisite modülü 411 GPa'dır. Bor elementi ise atomik paketlenme olayını iyileştirir. Bu önemli özellikler

CoWB İHMC malzemesinin araştırılması için fırsat oluşturmıştır (Lai vd. 2020). Borür ve karbür grupları içerisinde sertliği en yüksek olan faz, CoWB fazıdır (Hitit vd. 2021). Nikel esaslı metalik cam malzeme üzerine yapılan çalışmalar, üst düzey özelliklere (iyileştirilmiş dayanım, artırılmış termal kararlılık ve korozyon dayanımı) sahip olabildiğinden dolayı artmıştır (Zhang vd. 2015).

Lai ve ekibi, Co-W-B metalik cam ailesinin cam oluşturma kabiliyeti ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalarda bulunmuştur. Kompozisyonlar için farklı reçeteler denenmiştir. Reçete içerikleri kobalt %54-69, tungsten %15-30 ve bor %11-19 aralığında değişmiştir. En yüksek cam oluşturma kabiliyeti, 2 mm kritik döküm kalınlığına sahip $\text{Co}_{56}\text{W}_{28}\text{B}_{16}$ alaşımında sağlanmıştır. Yapılan termal analiz sonucunda bütün CoWB alaşımlarının cam geçiş sıcaklığı, 825-975 K aralığında değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, 40-83 K aralığında aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi tespit edilmiştir. $\text{Co}_{56}\text{W}_{28}\text{B}_{16}$ alaşımı 83 K'lık bir aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi sergilerken $\text{Co}_{63}\text{W}_{21}\text{B}_{16}$ alaşımının aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi değeri, 78 K bulunmuştur. $\text{Co}_{56}\text{W}_{28}\text{B}_{16}$ alaşımının Gibbs serbest enerjisi $\text{Co}_{63}\text{W}_{21}\text{B}_{16}$ alaşımından daha azdır. CoWB İHMC'leri 5,5-6 GPa arasında basma dayanımı sergilemiştir. En yüksek basma dayanımı değeri (6 GPa) $\text{Co}_{63}\text{W}_{21}\text{B}_{16}$ alaşımında görülmüştür. $\text{Co}_{56}\text{W}_{28}\text{B}_{16}$ alaşımı, en yüksek elastiklik modül değerini (273,1 GPa) vermiştir. $\text{Co}_{63}\text{W}_{21}\text{B}_{16}$ alaşımı ile 94,5 GPa gibi bir kesme modülü bulunurken 0,333'lük bir Poisson oranı saptanmıştır. Tüm alaşımlar sertlik testine tabi tutulduğunda ciddi bir sertlik değerine (12-15 GPa aralığında) ulaşılmıştır (Lai vd. 2020).

CoWB fazı, Ni-Co-W-B metalik cam alaşımlarının ısıtılma işlemi sonucunda yapının içerisinde belirgin bir şekilde çökmektedir (Hitit vd. 2021). Alaşıma niyobyum, tantal ve/veya tungsten elementi eklendiğinde kompozisyonun termal kararlılığı üzerine fayda sağlamaktadır (Zhang vd. 2015). Tantal, Ni-Co-W-B İHMC'lerinin kritik döküm kalınlığını artırmaktadır. Yine tantal takviyesi ile cam oluşturma kabiliyetinin iyileştirebileceği bildirilmiştir (Hitit vd. 2022). Ayrıca, niyobyum ve/veya bor ile kobalt arasında negatif karışım entalpisi oluşmaktadır (Dun vd. 2012).

Wang ve arkadaşları, $\text{Co}_{92-x}\text{B}_x\text{Ta}_8$ ($x = \% 30, 32,5, 35$ ve $37,5$) kimyasal bileşimindeki

alaşım ile 1, 1,5, 2 ve 3 mm çaplarında döküm işlemi yapmıştır. Maksimum cam kabiliyeti, bor oranı 32,5 olan kompozisyon ile 3 mm'lik döküm numunelerde sağlanmıştır. Bor içeriğinin değiştirilmesi ile cam oluşturma kabiliyetinin iyileşebileceği bildirilmiştir. Bor katkısının artırılması ile cam geçiş sıcaklığı ve kristallenme başlangıç sıcaklığı yükselmiştir. Ayrıca, yine bor oranında meydana gelen yükselme ile likidüs sıcaklığı düşmüştür. Aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi değeri 32-56 K, indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı değeri 0,580-0,642 ve γ kriteri değeri ise 0,380-0,414 aralığında bulunmuştur. Bor içeriğinin yükselmesi ile yukarıda bahsedilen cam oluşturma kabiliyeti kriterleri (ΔT_x , T_{rg} ve γ) de artan bir eğilim göstermiştir. Sünnek Co-B-Ta metalik camının dayanımı, 5000 MPa değerinin daha da üstündedir. Elastiklik modülü, 229-249 GPa arasında bulunmuştur. Kesme modülü değeri ise 86-95 GPa aralığında çıkmıştır. Bor oranında meydana gelen azalma, kesme modülü üzerinde azaltıcı bir tutum sergilemiştir. Bor katkısı 32,5 olan alaşımın Poisson oranı 0,327 ve bor içeriği 30 olan alaşımın Poisson oranı ise 0,331'dir (Wang vd. 2014).

Dun ve çalışma grubu, $Co_{65-x}Nb_8B_{27+x}$ ($x=\%1-5$) kompozisyonuna sahip alaşımların cam oluşturma kabiliyeti ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi üzerine araştırma yapmıştır. Bor katkısının 28'den 32'ye yükselmesi ile cam geçiş sıcaklığı değeri 885 K'den 923 K'e ulaşmıştır. Ayrıca, aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi değeri, ilk başta 20 K'den 40 K'ye artmış, ardından 35 K'ye azalmıştır. Bor katkı oranı 30 olduğunda en az 1350 K'lik bir likidüs sıcaklığı bildirilmiştir. Elde edilen T_{rg} değerleri ise 0,640-0,662 arasında değişmektedir. Kompozisyona %3 bor elementinin eklenmesi ile maksimum cam oluşturma kabiliyetine ulaşıldığı aktarılmıştır. Çünkü; minimum likidüs sıcaklığı ve maksimum aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi bu katkıya sahip kompozisyon ile elde edilmiştir. Co-Nb-B bileşimine sahip numuneler, maksimum 4600-5340 MPa aralığında akma dayanımı göstermiştir. Bor oranının %4 eklenmesi ile 5200 MPa değerinde bir akma dayanımı ve %5 oranında kalıcı deformasyon saptanmıştır. Bor takviyesi yapılması ile akma dayanımı iyileşir, özkütle değerinde ise azalan bir meyillenme söz konusudur (Dun vd. 2012).

Zhang ve diğerleri, Ni-W-B metalik cam ailesi içerisinde yer alan ve şerit döküm yöntemi ile üretilmiş amorf alaşımların cam oluşturma kabiliyetindeki değişimi araştırmıştır. $Ni_{68,6}W_{17,9}B_{13,5}$ kimyasal kompozisyonuna sahip şeritler üretilmiştir. Şeritlerin termal

analizi sonucunda 768 K değerinde cam geçiş sıcaklığı, 781,5 K değerinde kristallenme başlangıç sıcaklığı ve 794 K değerinde birincil pik sıcaklığının bulunduğu ifade edilmiştir. Aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinin ölçü değeri 13,5 K bulunmuştur. Isıtma hızının yükselmesine bağlı olarak sıcaklık değerlerinde artış elde edilmiştir. 10 K/dk. ısıtma hızında 781,5 K değerinde kristallenme sıcaklığı elde edilmiştir. Isıtma hızı 40 K/dk.'ya çıkarıldığında kristallenme sıcaklığı 792,5 K değerini bulmuştur. Isıtma hızının artması sırasında birincil pik sıcaklığında da artış görülmüştür (794 K → 803 K). Kristallenme olayını kinetik açıdan incelemiştir. Bu inceleme, Ozawa kuramı ile gerçekleştirilmiştir. Birincil kristallenme sıcaklığında 637 ± 60 kJ/mol değerinde aktivasyon enerjisi meydana geldiği belirtilmiştir. Ayrıca, birincil pik noktası sıcaklığına denk gelen aktivasyon enerjisinin ise 798 ± 31 kJ/mol olduğu ifade edilmiştir. Numunelere çekme testi yapılmıştır. Test sonucunda çekme dayanımı ~ 2331 MPa bulunmuştur (Zhang vd. 2015).

$\text{Ni}_{36,3}\text{Co}_{25}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}$ İHMC alaşımı, yapısında sünek faz bulundurur (Hitit vd. 2022). Sünek fazın bulunma sebebi, bileşimin nikel veya bakır esaslı olarak meydana getirilmesidir. CoWB fazının sertlik değeri, 4500-5000 HV (165 nm tane boyutu) aralığında değişmektedir. Ayrıca, bu fazın Young Modülü, 490-510 GPa aralığında bulunmuştur. 975 °C'de 75 dk. ısıtma işlemi yapılmış kompozisyonda $2,44\text{-}4,67$ MPa.m^{1/2} arasında kırılma tokluğu tespit edilmiştir. Isıtma işlemi bekletme süresi 150 dk.ye artırıldığında $3,55\text{-}6,45$ MPa.m^{1/2} aralığında bir kırılma tokluğu göstermiştir (Hitit vd. 2021). Ni-Co-W-B metalik cam ailesi içerisinde yer alan $\text{Ni}_{36,3}\text{Co}_{25}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}$ alaşımı, kompozit imalatında bir mihenk taşı olma kabiliyetindedir. Kullanımını kısıtlayan en önemli etken, cam oluşturma kabiliyetidir. Camlaşmış şekilde 0,5 mm gibi düşük bir kritik döküm kalınlığı elde edilmiştir. $\text{Ni}_{36,3}\text{Co}_{25}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}$ İHMC alaşımının cam oluşturma kabiliyetinde meydana gelen bu kısıtlama, Ta elementinin takviyesi ile iyileştirilebilir (Hitit vd. 2022).

Hitit ve ekibi, $(\text{Ni}_{51}\text{W}_{31,6}\text{B}_{17,4})_{100-x}\text{Co}_x$ ($x= 0\text{-}35$) kompozisyonunun cam oluşturma kabiliyetini geliştirmek için çalışmıştır. Kobalt takviyesi ile kritik döküm kalınlıklarında değişim olmuştur. Kimyasal kompozisyona 20-30 aralığında kobalt elementi katıldığında döküm kalınlığı artmıştır (sırasıyla 0,5 mm, 1 mm ve tekrar 1 mm). Katkı oranı 35'e ulaştığında ise kalınlık azalmıştır (0,5 mm). Kobalt takviyesinin yapılması, malzemenin

T_g , T_x ve T_l sıcaklıklarının üzerinde azaltıcı bir etki yapmıştır. % 0-30 arası kobalt takviyesi, cam oluşturma kabiliyetini iyileştirirken oranın daha da artması ile cam oluşturma kabiliyeti kötüleşmiştir. Kobalt takviyesi yapıldıkça sertlik değeri düşmüştür. Sertlik, 1019-1167 HV değerleri arasında bulunmuştur. Kompozisyonlar, kristallenme başlangıç sıcaklığı üzerinde ısıtılınca tabi tutulduğunda çeşitli kompozitler elde edilebileceği belirtilmiştir (Hitit vd. 2019).

Hitit ve grubu tarafından $Ni_{33,6}Co_{23,2}Zr_{0,5}Ta_4W_{23,7}B_{15}$ alaşımının gelişimine ısıtılma işlemin etkisi araştırılmıştır. Bu kompozisyona sahip İHMC'nin cam geçiş sıcaklığı, 901 K bulunmuştur. Birincil kristallenme sıcaklığı 981 K ve ikinci kristallenme sıcaklığı ise 1110 K'dir. Likidüs sıcaklığı olarak 1583 K değeri tespit edilmiştir. 1190 HV değerinde bir sertlik ölçülmüştür. Isıtılma işleminin (1025 K'de) bekletme süresi 10 dk. ye çıkartıldığında sertlik, 1352 HV olduğu tespit edilmiştir. 75 dk. boyunca ısıtılan numunelerin sertliği ise 1410 HV'ye ulaşmıştır. Bekletme süresi 100 dk. ye yükseltildiğinde ise sertlik değeri, 7 HV azalmıştır. 100 dk. ısıtılma tabi tutulmuş olan alaşımların kırılma tokluğu değeri, 2,9-3,7 MPa.m^{1/2} arasında değişkenlik göstermiştir (Hitit vd. 2022).

2.9 Nikel Esaslı Metalik Camların Üretimi Hakkında Literatür Araştırması

Huang ve Li çalışmalarında, $Ni_{100-x}Zr_x$ alaşımının katkı oranlarını değiştirerek yeni kompozisyonlar elde etmişlerdir. Bileşimler ark ergitme yolu ile külçe durumuna getirilmiştir. Külçe numuneler potada tekrar ergitilmiştir. Ergitmeye müteakip alaşımların bir kısmının enjeksiyon dökümü yapılmıştır. Diğer bir kısmı ise şerit döküm metodu ile şerit numunelere dönüştürülmüştür. Kristallenme ve termal davranışlar DSC ve DTA analizi (sırasıyla ısıtılma hızı: 0,67 K/s ve 0,33 K/s) ile kontrol edilmiştir. $Ni_{26}Zr_{74}$, $Ni_{40}Zr_{60}$, $Ni_{60}Zr_{40}$, $Ni_{66}Zr_{34}$, $Ni_{35}Zr_{65}$, $Ni_{67}Zr_{33}$, $Ni_{67,5}Zr_{32,5}$, $Ni_{68}Zr_{32}$ ve $Ni_{68,5}Zr_{31,5}$ çubuk numunelerin ($\varnothing 1$ mm) XRD sonuçlarını incelediklerinde belirgin kristalize olmuş pik noktaları fark edilmiştir. Görülen fazlar şunlardır: Ni_7Zr_2 , $Ni_{10}Zr_7$, $Ni_{11}Zr_9$ ve $Ni_{21}Zr_8$. Şerit duruma getirilmiş $Ni_{67}Zr_{33}$ bileşimindeki numunenin XRD sonucunu incelemişlerdir. Bu bileşimde herhangi bir kristalize olmuş pik noktası gözlenmemiştir (yani amorfudur). Disk dönme hızını, 4000 devir/dk.'den 2500 devir/dk.'ya azalttıklarında kristal fazların meydana geldiğini belirtmişlerdir. Maksimum hızda şerit haline getirilmiş

Ni₆₇Zr₃₃ numunesinin DSC analizi irdelenmiştir. Kristal oluşumu başlangıç sıcaklığını (860 K) ve cam geçiş sıcaklığını (835 K) net bir şekilde tespit etmişlerdir. Ni-Zr alaşım sisteminin cam oluşturma kabiliyeti düşüktür. Bu çalışmada alüminyum takviyesi yapılarak cam oluşturma kabiliyeti artırılmaya çalışılmıştır. Yeni reçeteler (Ni_{65,5}Zr_{34,5})_{100-x}Al_x kompozisyonu üzerinden hazırlanmıştır. İmal edilen çubuk alaşımları şunlardır: (Ni_{65,5}Zr_{34,5})₉₆Al₄ (0,5 mm), (Ni_{65,5}Zr_{34,5})₉₈Al₂ (1 mm), (Ni_{65,5}Zr_{34,5})₉₇Al₃ (1 mm), (Ni_{65,5}Zr_{34,5})₉₆Al₄ (1 mm), (Ni_{65,5}Zr_{34,5})₉₅Al₅ (1 mm) ve (Ni_{65,5}Zr_{34,5})₉₂Al₈ (1 mm). XRD'leri incelendiğinde 1 mm'lik numunelerin hepsinde Ni₂₁Zr₈, Ni₁₀Zr₇, Ni₂Zr ve AlNi₂Zr benzeri kristal fazlar tespit edilmiştir. 1 mm 'lik numunelerin aksine 0,5 mm'lik numune amorflaşmıştır. DSC analizleri (ısıtma hızı: 40 K/dk.) sonucunda (Ni_{65,5}Zr_{34,5})₉₆Al₄ ve (Ni_{65,5}Zr_{34,5})₉₅Al₅ numunelerinin belirgin bir camlaşma sergilediği belirtilmiştir. 0,5 mm'lik numunenin DSC eğrisinde cam geçiş sıcaklığı (819 K) ve kristallenme başlangıç sıcaklığı (868 K) net bir şekilde görülmektedir. Sonuç olarak, Ni_{65,5}Zr_{34,5} alaşımının cam oluşturma kabiliyetinin alüminyum takviyesi ile yükseltilebilir olduğu kanıtlanmıştır (Huang ve Li 2013).

Dulnee vd., Ni₅₇Nb₃₃Zr₅Co₅ nikel esaslı metalik cam kompozisyonu ile döküm malzeme üretimini ark ergitme işlemi ile başlatmışlardır. Külçe numuneler, bakır kalıp kullanarak emme döküm metodu ile çubuk haline getirilmiştir. Ayrıyeten külçelerin ergitilip bakır bir disk üzerine damlatılması suretiyle şerit numune oluşturulmuştur. Yararlanılan disk, 70 Hz dönüş frekansında (bu da 4200 devir/dk. dönme hızına eş değer) hareket etmektedir. Kullanılan pota ile disk arasında 0,5 mm aralık bırakılmıştır. XRD verileri incelendiğinde şerit numunenin amorf durum sergilediğini görmüşlerdir. Benzer şekilde 1 mm'lik çubuk için amorf yapıya (%80) sahip olduğu çıkarımında bulunulmuştur. 2 ve 3 mm'lik çubuk numunelerin yapısında kristal fazların olabileceği sonucuna varılmıştır. 1 mm'lik numunelerin yapısında amorf faz saptanırken numune boyutu büyüdükçe (Ni,Co)₃, (Nb,Zr) ve (Ni,Co)(Nb,Zr) fazları tespit edilmiştir. Şerit numune yapısının ise tamamen amorf olduğu teyit edilmiştir. Amorflaşmış şerit ve 1 mm kritik döküm kalınlığına sahip numunelerin T_g ve T_x sıcaklığı, sıralı olarak 883±2 ve 928±2 K ile 879±2 ve 920±2 K'dir. Mikrosertlik ölçümü, Vickers sertlik ölçeğinde (yük: 300 g) yapılmıştır. Çubuk numunelere (1 mm, 2 mm ve 3 mm) uygulanan mikrosertlik deneyi sonuçları ele alındığında sırasıyla 800, 1000 ve 815 HV değerleri not edilmiştir (Dulnee vd. 2017).

Yi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada nikel-zirkonyum-alüminyum alaşım ailesine Y elementinin eklenmesi ile cam oluşturma kabiliyetini geliştirmeyi hedeflemişlerdir. Alaşımlar ark ergitme usulü ile külçe haline getirilmiştir. Külçe alaşımlar enjeksiyon döküm yöntemi uygulanarak çubuk (1 ve 2 mm) şeklinde üretilmiştir. Ayrıca, şerit numune elde etmek için şerit döküm metodu cezbedici bir kullanım sunmuştur. Külçeler potada eritilip 30 m.s^{-1} hızda dönen bakır bir disk üzerine damlatılmıştır. $\text{Ni}_{55}\text{Zr}_{34}\text{Al}_{11}$ kompozisyonuna sahip şerit numunenin XRD eğrilerine bakıldığında geniş Bragg pikleri tespit edilmiştir. Bu durum, amorflaşmanın gerçekleştiğine işaret etmiştir. Alaşımın DSC analizini tetkik ettiklerinde 835 K 'de cam geçişi ve 853 K 'de kristallenme başlangıcı tespit etmişlerdir. Şerit numune alaşımına Y elementi katkısının yapılması sonucu, aşırı soğutulmuş bölge değeri artmıştır. Üstelik bununla beraber cam geçiş ve kristallenme sıcaklık değerleri azalmıştır. $\text{Ni}_{55}\text{Zr}_{34-x}\text{Al}_{11}\text{Y}_x$ baz alınarak Y elementinin değeri 17'ye ulaştığında yeni kompozisyon $\text{Ni}_{55}\text{Zr}_{17}\text{Al}_{11}\text{Y}_{17}$ ($\Delta T_x = 54 \text{ K}$, $T_g = 717 \text{ K}$ ve $T_x = 771 \text{ K}$) olacaktır. İri hacimli 1 mm'lik metalik cam çubuk, XRD deseninde amorf faz göstermiştir. 2 mm'lik metalik cam çubuk ise hem amorf hem de kristal faz içermiştir (Yi vd. 2001).

Na vd. tarafından nikel-zirkonyum-alüminyum metalik cam ailesine niyobyum elementinin eklenmesi sonucu cam oluşturma kabiliyetini geliştirmeyi amaçlamıştır. Hazırlanan reçeteler doğrultusunda metalik cam alaşımları ark ergitme yöntemi ile külçe haline getirilmiştir. İri hacimli numunelerin (1 mm'lik) üretilmesi için enjeksiyon kalıp yöntemi tercih edilmiştir. Şerit döküm yöntemi, külçelerin pota içerisinde eritilerek 30 m.s^{-1} hız ile dönmekte olan bakır bir disk üzerine sıçratılması vasıtasıyla yapılmıştır. Alüminyum oranında yapılan değişikliğin cam geçiş sıcaklığı (823 K) üzerinde bir etki yapmadığını görmüşlerdir. DSC analizleri incelendiğinde $\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{35}\text{Al}_5$, $\text{Ni}_{57,5}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{7,5}$ ve $\text{Ni}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ bileşimlerinin birincil kristallenme başlangıç sıcaklıkları sırasıyla 846 K , 848 K ve 843 K 'dir. İlaveten $\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{35}\text{Al}_5$ ve $\text{Ni}_{57,5}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{7,5}$ kompozisyonlarında ikinci bir kristallenme pik noktası tespit etmişlerdir. Niyobyum eklenmiş kompozisyonlardan elde edilen şeritlerin DSC analizi yapılmıştır. Niyobyum katkı oranının artmasıyla cam geçiş sıcaklığı değerleri 849 K 'ye kadar çıkmıştır. Ayrıca birincil kristallenme pik noktası sıcaklıkları da 882 K 'ye kadar yükselmiştir. $\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{28}\text{Nb}_7\text{Al}_5$ ile $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{28}\text{Nb}_7\text{Al}_4$ metalik cam şeritlerin DSC analizi incelendiğinde cam geçiş sıcaklığı değerleri sırasıyla

belirtilmiştir: 839 K ve 848 K. Birincil kristallenme sıcaklığı değerleri sırasıyla 890 K ile 898 K'dir. Nihayetinde kompozisyonların termal verileri irdelendiğinde niyobyum elementinin termal kararlılığı geliştirdiği sonucuna varılmıştır (Na vd. 2004).

Yazıcı ve diğerlerinin yaptığı çalışmada $(\text{Ni}_{51}\text{W}_{31,6}\text{B}_{17,4})_{75}\text{Co}_{25}$ kompozisyonuna sahip master alaşımları, vakumlu ortama sahip ark ergitme ocağında sentezlenmiştir. Daha sonra bu alaşımlardan şerit döküm yöntemi ile şeritler üretilmiştir. Şerit malzemelerin kristallenme davranışları kinetik olarak Kissinger ve Ozawa yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Malzemelere 0-300 dk. bekletme sürelerinde 880-950 K aralığında ki sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanmıştır. Ayrıca 5, 10, 20, 40 ve 50 K/dk.'de DSC analizine tabi tutmuşlardır. Isıtma hızına bağlı olarak karakteristik sıcaklıkların (T_g , T_x ve T_p) daha da arttığını görmüşlerdir. Karakteristik sıcaklıkların ısıtma hızına bağlılığının incelenmesinde Lasocka yöntemini kullanmışlardır ve kristallenme aşamalarının ısıtma hızına son derece bağlı olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca, $(\text{Ni}_{51}\text{W}_{31,6}\text{B}_{17,4})_{75}\text{Co}_{25}$ kompozisyonuna sahip numunelerin yüksek sıcaklıklarda dahi amorf kalabildiği ifade edilmiştir. Çeşitli ısıtma hızlarına göre tespit edilen termal davranışlar aktivasyon enerjisi ile birlikte kontrol edilmiştir. Kissinger ve Ozawa yöntemleri ile gerçekleştirilen kontrol sonucunda elde edilen veriler benzerlik göstermiştir. E_g değerinin E_{p1} ve E_{x1} değerlerinden büyük olduğu tespit edilmiştir. 0-30 dk. arasında 880 K'de yapılan tavlama işleminde numuneler amorfliğini kaybetmemiştir. Bekletme süresini 300 dk.ye çıkardıklarında yüksek amorf faz ile birlikte bir miktar nikel kristal fazın oluşmaya başladığını tespit etmişlerdir. Tavlama sıcaklığı 950 K'e ulaştığında ise nikel kristal fazların daha hızlı bir şekilde çökeldiğini görmüşlerdir. Dolayısıyla $(\text{Ni}_{51}\text{W}_{31,6}\text{B}_{17,4})_{75}\text{Co}_{25}$ bileşimine sahip metalik cam alaşımının literatürde yer alan nikel esaslı metalik cam alaşımlara nazaran termal kararlılığının yüksek olduğunu saptamışlardır (Yazıcı vd. 2022).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Alaşım Kompozisyonları ve Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalar, Ni-Co-W-B alaşım ailesi içerisinde bulunan iki ayrı kompozisyon ($\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$) ile gerçekleştirilmiştir. Kompozisyonlar, yüksek saflıkta (>%97,9) ve toz şeklinde olan elementler kullanılarak elde edilmiştir. Bununla birlikte tozların tane boyutu, mikrometre mertebesinde. Kullanılan tozların özellikleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Kompozisyonların hazırlanmasında kullanılan elementler ve özellikleri.

Elementler	Simgeler	% Ağ. Cinsinden Saflıklar	Tane Boyutları (μm)
Bor	B	98	<44
Kobalt	Co	99,8	<2
Nikel	Ni	99,9	3
Niyobyum	Nb	99,8	1-5
Tungsten	W	99,9	1-5

Ergitme işlemi ve döküm numune üretimi argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Proseslerde kullanılan argon gazı, yüksek saflığa (%99,999) sahiptir. Oksijen, azot ve nem seviyeleri sırasıyla 1,9, 3,7 ve 1,0 ppm’dir.

3.2 Alaşımların Hazırlanması

Hazırlanan reçeteler doğrultusunda toz halindeki elementler 0,0001 g hassasiyet ile çalışan OHAUS® marka terazi ile tartılmıştır. Tartılan tozlar bir beherglas içerisine koyulmuştur ve yaklaşık 20 dk. mekanik karıştırmaya tabi tutulmuştur (Resim 3.1). Tozların homojen olarak karıştığından emin olduktan sonra karıştırma işlemi tamamlanmıştır ve ardından şekillendirme işlemine geçilmiştir.

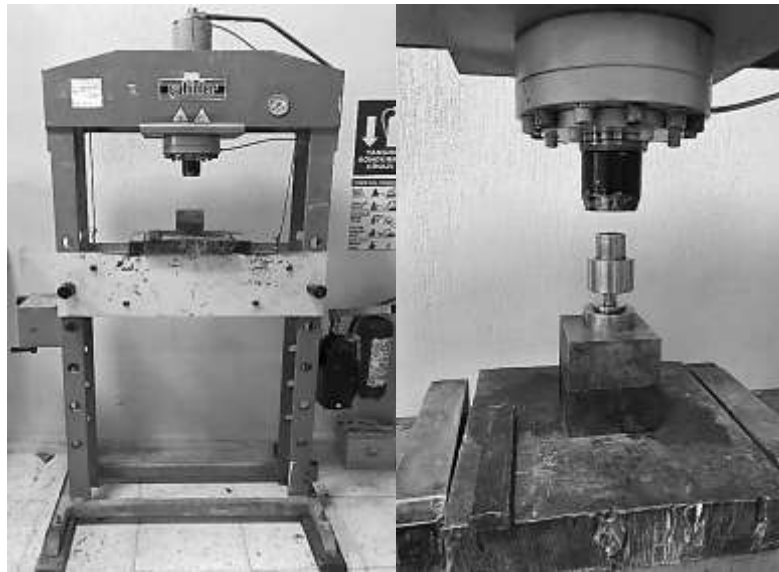
Paslanmaz çelikten imal edilmiş bir presleme kalıbına aktarılan toz karışım, 20 tonluk hidrolik pres (Resim 3.2) kullanılarak ~55-60 bar’lık bir basınç ile preslenmiştir.

Şekillendirme işlemi sonrası tozlar, tablet şeklini almıştır. Alaşım hazırlama işlemleri, her iki alaşım kompozisyonuna da uygulanmıştır.

Presleme işlemi, ergitme sırasında malzeme kayıplarının engellenmesi amacıyla tercih edilmektedir. Ergitme işlemi yapılırken numuneler üzerine ark plazma uygulanmaktadır. Ani oluşan ark plazması, hazne içerisine yerleştirilen numunelerin tozuma/sıçrama vb. problemlere neden olabilmektedir. Dolayısıyla şekillendirilmiş numuneler tercih edilir ise ergitme işleminde bu problemler minimize olmaktadır. Böylelikle numunelerde meydana gelebilecek kayıplar önemsiz hale gelmektedir.



Resim 3.1 Mekanik olarak karıştırılmış tozlar ve şekillendirme işleminde kullanılan kalıbın görüntüsü.



Resim 3.2 Pres makinesi ve şekillendirme işleminin görüntüsü.

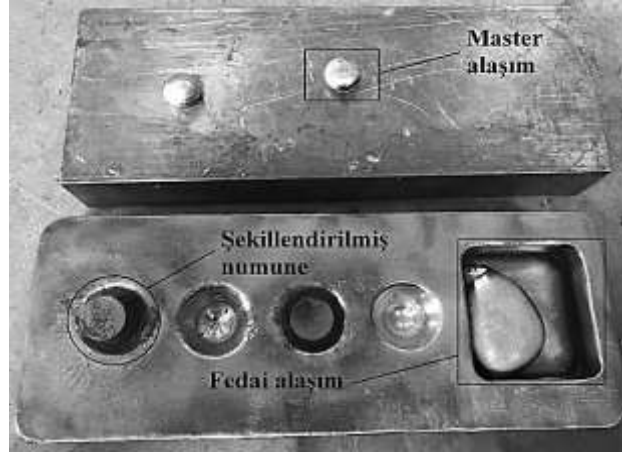
3.3 Master Alaşım Hazırlama ve Ergitme İşlemleri

Ergitme işlemi, vakum ortamına sahip ark ocağı ile yapılmıştır (Resim 3.3). şekillendirilmiş numuneler ve fedai alaşım (Zr-Ti-Al), elektrolitik bakırdan üretilmiş ergitme haznesine yerleştirilmiştir (Resim 3.4). Ardından ergitme haznesi, ark ocağı içerisine konulmuştur. Ergitme işlemine başlamadan önce ark ocağının vakum çemberi, rotary vakum pompası ve turbomoleküler pompa yardımıyla vakuma alınmıştır. Vakuma alma işlemi, vakum değerinin 5×10^{-5} mbar ve altındaki değerlere ulaştığında tamamlanır. Vakuma alma işlemi tamamlandıktan sonra ortama $\sim 1,5$ atm değerine ulaşana kadar Ar gazı verilmiştir.

Master alaşımların hazırlanmasında ergitme işlemi üç defa gerçekleştirilmiştir. Böylece kimyasal olarak homojen külçeler elde edilmiştir. Ergitme işleminde ilk önce fedai alaşım ergitilmiştir. Çünkü; fedai alaşım, ark ocağının içerisinde kalan eser miktardaki oksijenin tutulmasını sağlamaktadır. Ayrıca, kalıntı oksijen varlığı durumunda fedai alaşımın yüzeyindeki renk değişimi ile kontrol imkanı sağlamaktadır. İlk ergitme işlemleri, 380 A akım değerinde yapılırken diğer iki ergitme işlemi, akım değeri kademeli olarak artırılarak gerçekleştirilmiştir. Ergitme işleminin sonucunda külçe halinde master alaşımlar üretilmiştir. Bu işlem, her iki alaşım kompozisyonuna da uygulanmıştır. Ergitme işlemi boyunca bakır ergitme haznesi ve ark ergitme ocağının ısınan parçaları tüm sistem üzerine bağlı olan bir soğutucu vasıtasıyla soğutulmuştur.



Resim 3.3 Ergitme ve döküm işlemlerinin yapıldığı vakum ortamlı ark ocağının görüntüsü.



Resim 3.4 Ergitme işleminde kullanılan bakır ergitme haznesi, fedai alaşım, şekillendirilmiş numune ve ergitme sonrası numunelerin (master alaşım) görüntüsü.

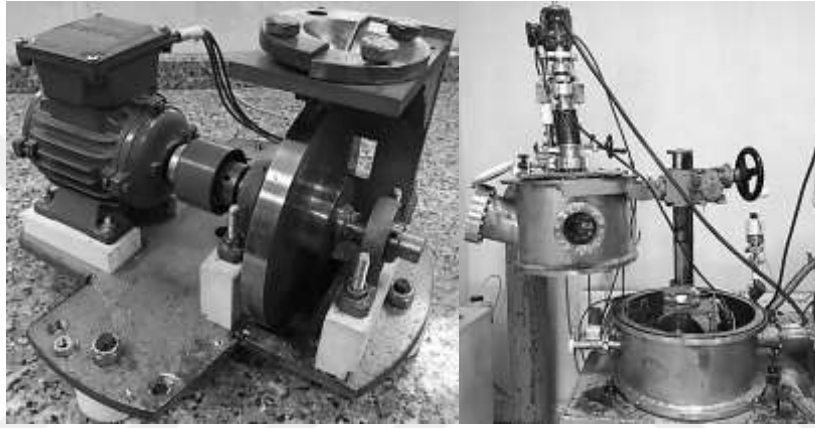
3.4 Alaşım Numunelerinin Üretimi

3.4.1 Şerit Döküm Yöntemi ile Üretim

Genellikle, araştırmacılar amorf alaşımların camlaşma kabiliyetlerini incelemek ve kritik döküm kalınlıklarını belirlemek için farklı kalınlıklarda numuneler üretme yolunu tercih etmektedirler. Ancak, belirli kalınlığın altındaki ($<0,3$ mm) numunelerin döküm işlemleri ergiyik malzemenin kalıp içerisine akması zor olduğu için ince şeritler halinde üretilmektedir. Bu amaçla deneysel çalışmalara şerit döküm yöntemi ile numune üretimi yapılarak başlanmıştır. Şerit numune üretimi, vakumlu ark ocağı içerisine yerleştirilmiş şerit döküm aparatı ile gerçekleştirilmiştir (Resim 3.5). Ergitme işlemi ile üretilen külçeler şerit döküm sisteminde yer alan bakır pota içerisine konulmuştur. Ergitme işlemi yapılmadan önce ark ocağının vakum çemberi vakuma alınmıştır. Vakuma alma işlemi, vakum değeri 5×10^{-4} mbar veya altındaki değere ulaşana kadar devam etmiştir. Daha sonra vakum çemberi içerisine $\sim 1-1,5$ atm civarında Ar gazı doldurulmuştur.

Şerit döküm sisteminde bulunan döner disk, 40 mm genişlikte ve 250 mm çapında elektrolitik bakırdan üretilmiştir. Disk, şerit üretimi sırasında uygun bir motor aracılığıyla yaklaşık 2400 devir/dk.'de dönmektedir. Şerit kalınlığı, isteğe bağılı olarak devir sayısı değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Pota içerisinde bulunan külçeler, elektrot kullanılarak güç kaynağından sağlanan ~ 300 A'lik bir akım değerinde ergitilmiştir. Külçeler tamamen sıvı hale getirildikten sonra dönen disk üzerine kendi halinde akıtılmıştır. Böylece diske

temas eden sıvı alaşım ani bir şekilde soğuyarak şerit halini almıştır (Resim 3.6). Üretilen şerit numunelerin amorflik seviyeleri incelenmiştir. Ancak, tez çalışmasının başlangıcında bu yöntem ile yapılan deneme çalışmaları, camlaşma konusunda beklenen sonuçları sağlayamamıştır. Çünkü, yığın olarak elde edilen şeritlerin belirli bir kısmının amorf, bir kısmının amorf/kristal içerikli ve bir kısmının ise tamamen kristal olarak üretildiği tespit edilmiştir. Bunun sebebi ise üretilen şeritlerin dönen diske tek yüzeyinden temas etmesi nedeniyle soğumanın yetersiz kalmasıdır. Bu nedenle çalışmalar emme döküm yöntemi ile numune üretimi gerçekleştirilerek devam etmiştir.



Resim 3.5 Şerit döküm aparatı ve ark ocağı içerisindeki görüntüsü.

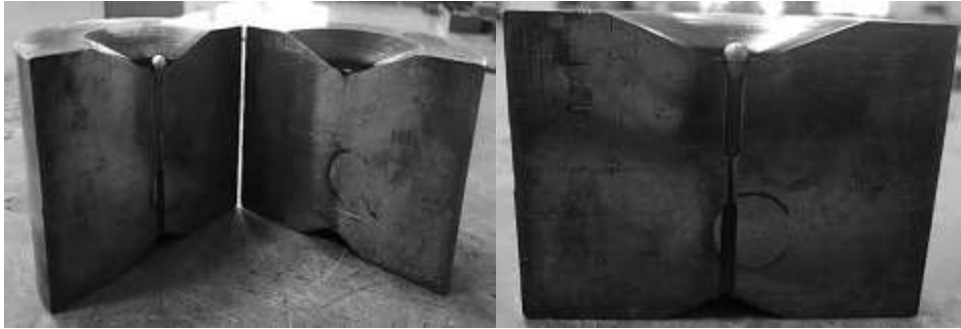


Resim 3.6 Uzun şeritler halinde üretilen yığınlardan alınan şerit döküm numunelerinin görüntüsü.

3.4.2 Emme Döküm Yöntemi ile Üretim

Emme döküm işlemi öncesinde üretilen master alaşım külçeleri, uygun miktarda olacak şekilde döküm numune parçaları haline getirilmiştir. Master alaşım parçaları, hassas

terazide tartılarak döküm işleminde kullanılacak her bir numune kütlesinin yaklaşık olarak aynı olması sağlanmıştır. Daha sonra, uygun miktardaki alaşım parçası döküm işlemi yapılmak üzere vakum ortamlı ark ocağı içerisine koyulmuştur. Döküm kalıbının malzemesi elektrolitik bakırdır. $Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B_{17}$ kompozisyonuna sahip numunelerin dökümü için kalıp boşluk çapı 0,3 mm olan kalıp kullanılmıştır. $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ kompozisyonuna sahip numunelerin dökümünde ise kalıp boşluk çapı 0,3, 0,5 ve 1 mm olan kalıplardan yararlanılmıştır (Resim 3.7). Kalıp herhangi bir titreşim ile hareket etmemesi için flanş ile sabitlenmiştir. Ark ocağı kapatıldıktan sonra sistem vakuma alınmıştır. Vakuma alma işlemi, vakum değeri 5×10^{-4} mbar ve altındaki değerlere ulaştığında tamamlanmıştır. Vakuma alma işleminin ardından ark ocağı, $\sim 1-1,5$ atm değerine ulaşınca kadar Ar gazı ile beslenmiştir. Cihaz, gaz verme işleminin tamamlanması ile döküm işlemi için hazır hale gelmiştir. Kalıp üstünde bulunan alaşım parçaları ile tungsten elektrot arasında ark oluşturulmuştur ve akım değeri kademeli olarak artırılmıştır. Akabinde akım değeri, 120 A değerini gördüğünde cihazın alt kısmında bulunan elektropnömatik emme vanası açılmıştır. Böylece sıvı haldeki alaşım, basınç farkı etkisiyle kalıp boşluğuna aktarılmıştır. Sonuç olarak nihai döküm numuneleri elde edilmiştir. Her iki kompozisyonundan üretilen numuneler aynı şartlarda dökülmüştür.



Resim 3.7 Emme döküm işleminde kullanılan kalıp ve üretilen numune görüntüsü.

3.5 Isıl İşlemler

Isıl işlemler, CLS marka fırın (Resim 3.8) ile yapılmıştır. Numunelere uygulanacak olan ısı işlem sıcaklığı ve süresini (Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2) tespit etmek için DSC analizi ile elde edilen karakteristik kristallenme sıcaklıklarından yararlanılmıştır.



Resim 3.8 Isıl işlem fırının görüntüsü.

DSC analizlerindeki termal karakteristik bölgelere göre $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ (şerit ve plaka) ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ (plaka) bileşimine sahip numuneler ısıtılma tabi tutulmuştur.

Isıl işlemlere ait parametre bilgileri sırasıyla Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3’te verilmiştir.

Çizelge 3.2 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ numunelerinin ısıtılma parametreleri.

Numune	Sıcaklık (K)	Süre (dk.)
$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$	850	20
		50
		100
		200
		5
	900	50
		200
		300
		500
		30
	927	100
		200
		15
	1027	200

Çizelge 3.3 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ numunelerinin ısıtılma işlem parametreleri.

Numune	Sıcaklık (K)	Süre (dk.)
$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$	1000	5
		50
		100
		200
		500
	1050	10
		100
		500
	1100	5
		20

3.6 Karakterizasyon Çalışmaları

3.6.1 Diferansiyel Taramalı Termal (DSC) Analizleri

Numunelerin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi, NETZSCH marka STA 449 F3 Jupiter® model DSC cihazı (Resim 3.9) ile yapılmıştır. Her iki alışımdan üretilen tamamen amorf yapıya sahip numuneler 5, 10, 20, 40 ve 50 K/dk. ısıtma hızlarındaki beş farklı termal analize tabi tutulmuştur. Tüm analizler 25-1000 °C sıcaklık aralığında ve koruyucu argon inert gaz ortamında gerçekleştirilmiştir. Her bir analiz için eşit miktarda numuneden yararlanılmıştır.



Resim 3.9 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazının görüntüsü.

3.6.2 X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Analizleri

Numunelerin amorf yapıda olup olmadığının kontrolünü ve/veya yapı içerisinde oluşabilecek kristal fazların tespitini yapmak için XRD yöntemi (markası BRUKER, modeli ise D8 ADVANCE) kullanılmıştır (Resim 3.10).

Numuneler toz haline getirildikten sonra XRD analizi yapılmıştır. Öğütülmüş numuneler, 10° - 100° (2θ) arasında tarama açısı ve 1 derece/dk. tarama hızı ile taranmıştır. Analiz, bakır X-ışını tüpü ($\text{Cu-K}\alpha=1,544 \text{ \AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir analiz için eşit miktarda numune kullanılmıştır.



Resim 3.10 X-ışını kırınım (XRD) cihazının görüntüsü.

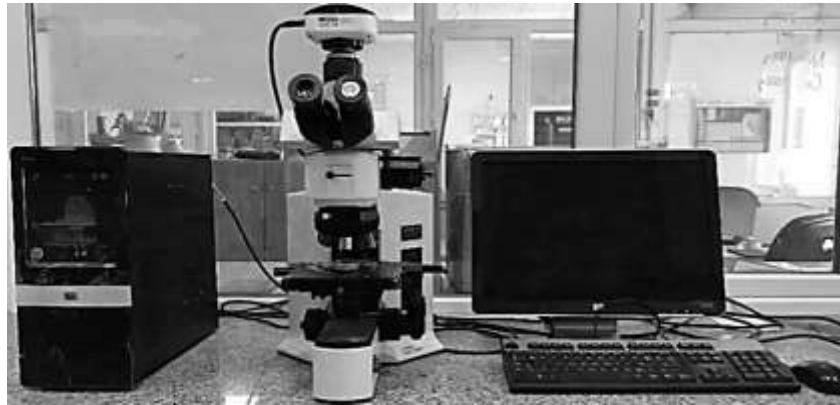
3.6.3 Metalografik İşlemler ve Mikroskop İncelemeleri

Isıl işlemleri yapılmış numuneler, halka şekline sahip paslanmaz çelikten üretilen bir kalıba yerleştirilmiştir. Ardından kalıbın içerisine reçine-sertleştirici karışımı dökülmüştür. Reçine karışımının katılaşması için beklemeye alınmıştır. Böylece soğuk kalıplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Reçine katılaştıktan sonra zımparalama/parlatma cihazı (METKON-FORCIPOL 102) (Resim 3.11) ile reçine yüzeyleri zımparalanmıştır. Zımparalama sürecinde, farklı kum değerlerinde (P240-P1200) zımpara kağıdı kullanılmıştır.



Resim 3.11 Zımparalama/parlatma cihazının görüntüsü.

Zımparalama aşamasında numune yüzeylerinin kontrolü (belirli aralıklarla), optik mikroskop (OLYMPUS-BX51M) ile yapılmıştır (Resim 3.12). Yüzeyde yer alan derin çizikler tamamen giderildikten sonra parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Numuneler ayna parlaklığına ulaşana kadar parlatılmıştır ve ince çizikler tamamen ortadan kaldırılmıştır. Parlatma için 0,3 μm partikül boyutlu Al_2O_3 süspansiyon aşındırıcı (METKON, ALU-MIK) kullanılmıştır.



Resim 3.12 Optik mikroskop cihazının görüntüsü.

3.6.4 Mikrosertlik Ölçümleri

Zımparalama ve parlatma işlemlerinin ardından mikrosertlik ölçümüne geçilmiştir.

Sertlik ölçümleri, SHIMADZU marka ve HMV model mikrosertlik cihazı (Resim 3.13) ile yapılmıştır. Sertlik ölçümünde Vickers ölçeği kullanılmıştır. Ölçüm işlemi, 2,942 N yük altında 15 sn. süre ile gerçekleştirilmiştir. Her bir numuneden on farklı ölçüm alınmıştır. Tüm ölçüm sonuçları aritmetik ortalama üzerinden belirlenmiştir.

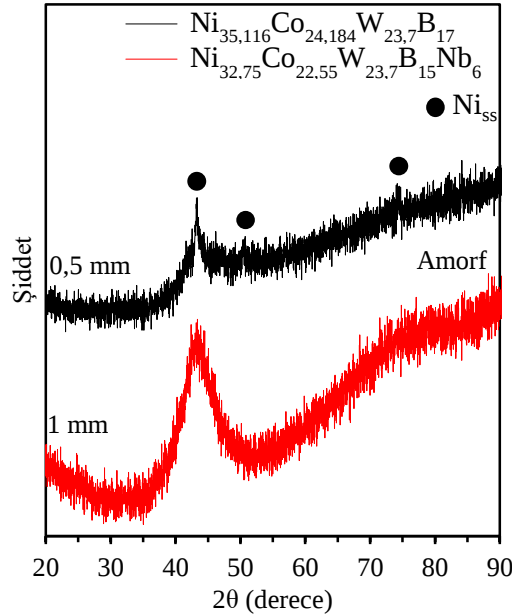


Resim 3.13 Mikrosertlik cihazının görüntüsü.

4. BULGULAR

4.1 Alaşımların Kritik Döküm Kalınlıklarının Tespiti

Tez çalışmasına Ni-Co-W-B alaşım ailesi içerisinde yer alan $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ kompozisyonuna sahip alaşımların cam oluşturma kabiliyetleri belirlenerek başlanmıştır. Her iki kompozisyon için farklı döküm açıklığına sahip kalıplar kullanılarak çeşitli kalınlıklarda numune üretilmiştir. Numunelerin hangi kesit kalınlığına kadar amorf yapıda üretilbildiklerini bulmak için farklı kalınlıktaki numunelere XRD analizi yapılmıştır. Tespit edilen kritik döküm kalınlıklarına ait XRD desenleri Şekil 4.1’de sunulmuştur. XRD grafiği incelendiğinde $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına ait 0,5 mm kalınlığındaki numunenin yapısında belirli miktarda Ni_{ss} fazı tespit edilmiştir. Dolayısıyla $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşım numunesi bu kalınlıkta tamamen amorf yapıda üretilemediği için kritik döküm kalınlığı, 0,5 mm’den daha küçüktür. Bunun yanı sıra $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımı ile maksimum 1 mm’lik kritik döküm kalınlığına ulaşılabilmektedir. XRD desenlerinden de anlaşılacağı üzere NiCoWB alaşım sistemine niyobyum elementinin girmesi ile camlaşma kabiliyetinde gelişme görülmüştür.



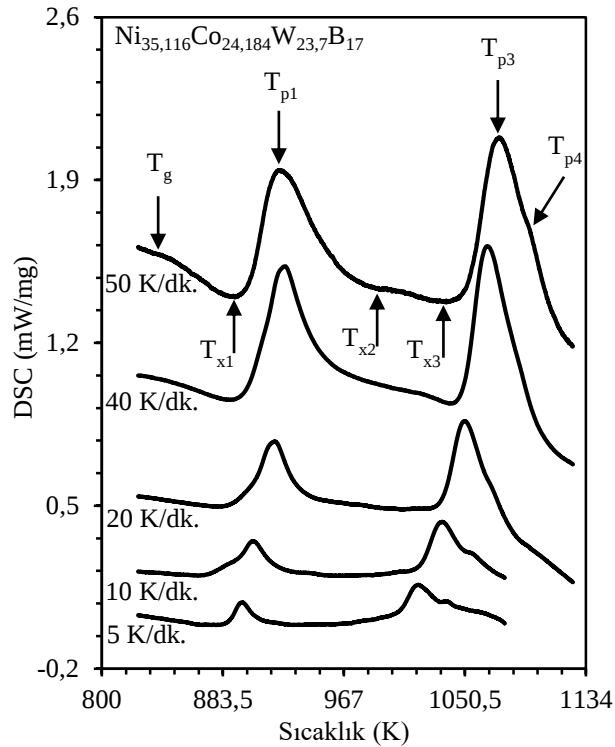
Şekil 4.1 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ kompozisyonlarının kritik döküm kalınlıkları.

4.2 Termal İnceleme Bulguları

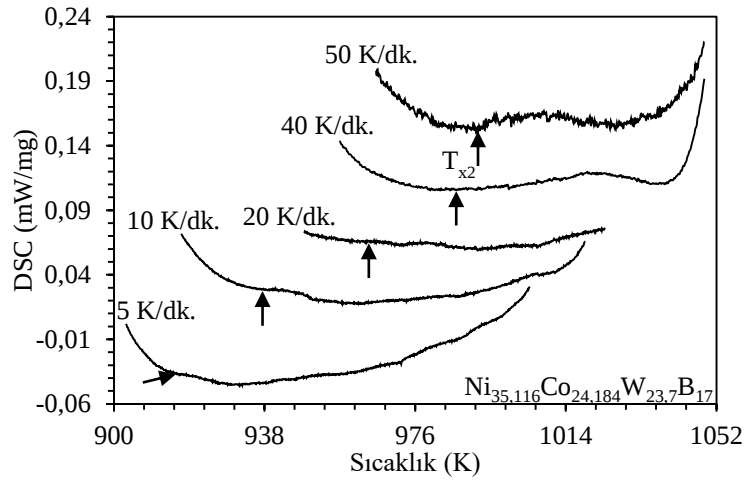
$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ kompozisyonlu tamamen amorf olarak üretilen numunelerin DSC analizi sonuçları, bu bölümde incelenmiştir. DSC analizi ile numunelerin cam geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme sıcaklıkları (T_x) ve pik sıcaklıkları (T_p) tespit edilmiştir.

4.2.1 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ Alaşımının Termal Özellikleri

$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ kompozisyonu için farklı ısıtma hızında elde edilen DSC eğrilerinin gösterildiği grafik aşağıda verilmiştir (Şekil 4.2). Analizlerde dört farklı ekzotermik olayın (T_{p1} , T_{p2} , T_{p3} ve T_{p4}) gerçekleştiği tespit edilmiştir. T_{x1} , birincil kristallenme başlangıç sıcaklığı ve T_{p1} ise birincil kristallenme pik sıcaklığı olarak adlandırılmıştır. Ayrıca, ikincil kristallenmenin (T_{x2}) gerçekleştiği bölgenin detay görüntüsü ise Şekil 4.3'te sunulmuştur.

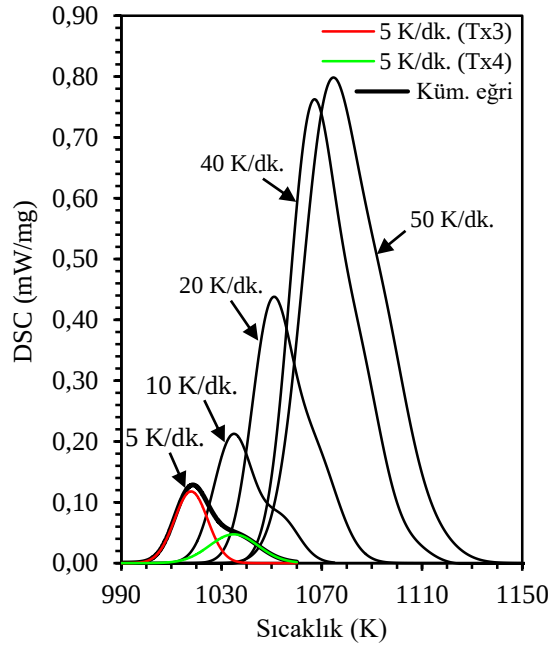


Şekil 4.2 Farklı ısıtma hızında analizi yapılmış $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ kompozisyonuna sahip numunelerin DSC grafiği.



Şekil 4.3 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ kompozisyonuna sahip numunenin ikincil kristallenme (T_{x2}) bölgesinin detay gösterimi.

T_{p3} ve T_{p4} ile gösterilen bölgede iki ekzotermik olay ardışık meydana geldiği için bu pikler birbirini içerisine girişim yapmıştır. Dolayısıyla bu pik noktalarının bulunduğu bölgeye pik ayırıştırma işlemi uygulanmıştır. Böylece bu bölgede yer alan kristallenme olaylarının başlangıç sıcaklıkları (T_{x3} ve T_{x4}) saptanmaya çalışılmıştır. Bu alaşıma ait pik ayırıştırma işlemi örneği (5 K/dk. için) Şekil 4.4'te sunulmuştur.



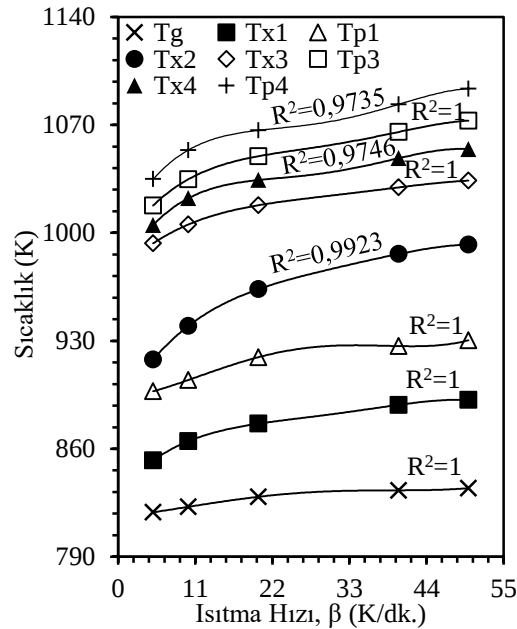
Şekil 4.4 Farklı ısıtma hızlarında analizi yapılmış $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ kompozisyonuna sahip numunelerin pik ayırıştırma işlemi örneği.

$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ kompozisyonunun DSC analizi sonucunda tespit edilen tüm karakteristik sıcaklık değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ kompozisyonunun DSC analizine ait karakteristik sıcaklık değerleri (T_{x3} ve T_{x4} değerleri pik ayrıştırma işlemi sonrasında tespit edilmiştir).

Isıtma Hızı (K/dk.)	T_g (K)	T_{x1} (K)	T_{p1} (K)	T_{x2} (K)	T_{x3} (K)	T_{p3} (K)	T_{x4} (K)	T_{p4} (K)
5	818,9	852,6	897,3	917,9	993,2	1017,8	1005,1	1034,8
10	822,4	864,9	904,6	939,6	1005,4	1034,7	1022,4	1053,6
20	828,9	876,3	919,4	963,5	1017,9	1049,7	1034,2	1066,5
40	833,1	888,5	926,6	986,3	1029,5	1065,4	1048,4	1083,3
50	834,5	891,7	930,4	992,4	1033,9	1072,8	1054,2	1093,5

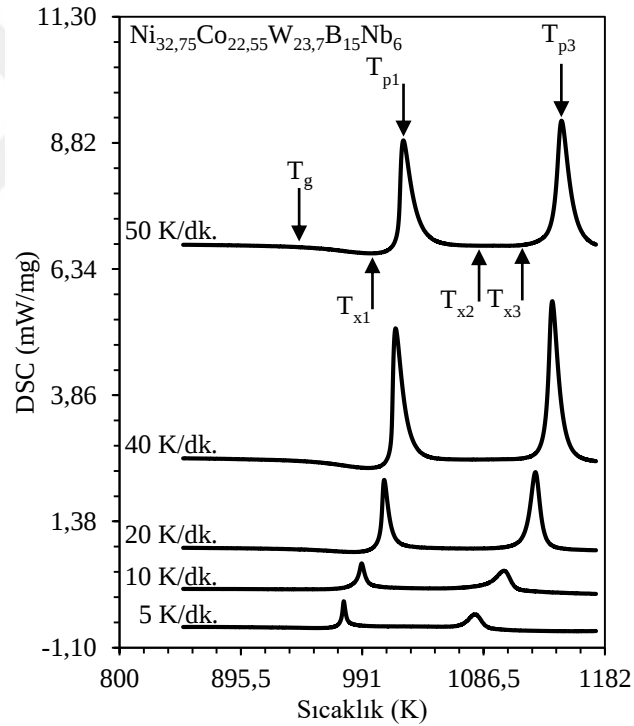
DSC analiz sonuçları incelendiğinde ısıtma hızının artmasına paralel olarak cam geçiş sıcaklığı, birincil kristallenme sıcaklığı ve diğer pik noktalarına ait sıcaklıklarda kademeli bir artış görülmüştür. Ayrıca, ısıtma hızı ile karakteristik sıcaklıkların lineer olmayan bir şekilde değiştiği görülmüştür (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ amorf numunelerinin farklı ısıtma hızları için tespit edilen karakteristik sıcaklıkların ısıtma hızı ile ilişkisi.

4.2.2 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ Alaşımlarının Termal Özellikleri

$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ kompozisyonundan elde edilen DSC eğrileri genel olarak incelendiğinde iki farklı ekzotermik pik noktasının (T_{p1} ve T_{p3}) varlığı belirgin bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.6). Bununla birlikte daha sonraki bölümlerde bahsedilecek olan ikincil bir kristallenme bölgesinin (T_{x2}) varlığı ise DSC analizlerinin (XRD analizleri ile birlikte) detaylı incelenmesi ile saptanmıştır. Fakat T_{x2} civarında gözlenen ekzotermik olayın şiddeti çok düşük olduğu için grafiklerde belirgin olarak gösterilememiştir. Bu bölgede gerçekleştiği düşünülen ekzotermik kristallenme olayının varlığı daha sonraki bölümlerde anlatılan XRD analizleri ile kanıtlanmıştır. T_{x2} 'nin varlığı, ısıtma işlemlerinin yorumlanması ve CHT diyagramlarının oluşturulması bölümlerinde önemlidir.



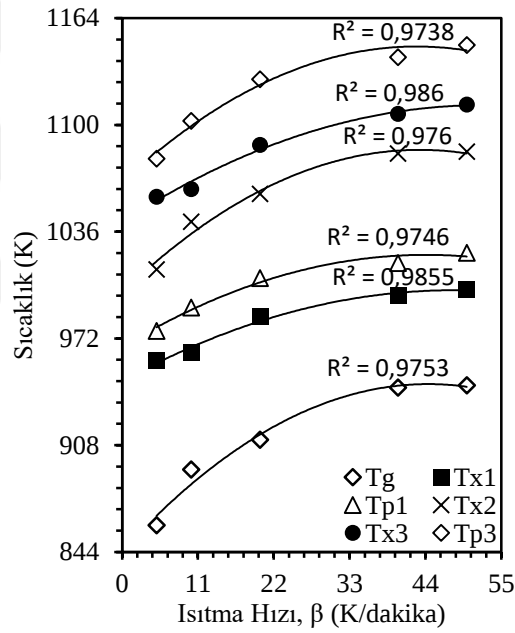
Şekil 4.6 Farklı ısıtma hızında analizi yapılmış $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımlarının DSC grafiği.

$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ kompozisyonuna ait DSC analizi sonucunda tespit edilen tüm sıcaklık değerleri Çizelge 4.2’de sunulmuştur. Nb katkılı alaşımların DSC analizleri incelendiğinde ısıtma hızının artmasına paralel olarak T_g , T_x ve T_p sıcaklıklarında artış tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ kompozisyonunun DSC analizi sıcaklık değerleri.

Isıtma Hızı (K/dk.)	T_g (K)	T_{x1} (K)	T_{p1} (K)	T_{x2} (K)	T_{x3} (K)	T_{p3} (K)
5	860,1	958,6	976,5	1013,4	1056,9	1079,8
10	893,4	963,5	990,6	1041,9	1061,6	1102,5
20	911,2	984,9	1008,3	1058,6	1088,1	1127,3
40	942,6	997,8	1017,3	1082,8	1106,7	1140,6
50	943,9	1001,5	1023,4	1084,1	1112,2	1147,9

Şekil 4.7’de yer alan grafikten de anlaşılacağı üzere ısıtma hızı ile karakteristik sıcaklıkların lineer olmayan bir şekilde değiştiği görülmüştür.

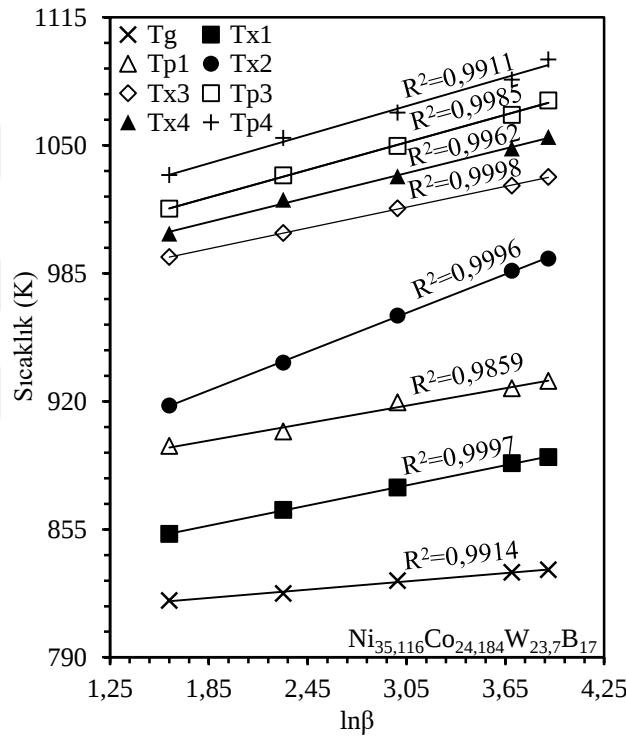


Şekil 4.7 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ amorf numunelerinin farklı ısıtma hızları için tespit edilen karakteristik sıcaklıkların ısıtma hızı ile ilişkisi.

4.2.3 Isıtma Hızının Karakteristik Sıcaklıklara Etkisinin İncelenmesi

Isıtma hızının karakteristik sıcaklıklara olan etkisi, Lasocka yaklaşımı ile incelenmiştir. Lasocka yaklaşımına ait grafikler Denklem 2.22’de belirtilen eşitlikten yararlanılarak çizilmiştir. Ayrıca, numunelere ait ilgili sıcaklık noktalarının lineer bir ilişkide olduğu görülmüştür.

$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşıma ait karakteristik sıcaklıkların ısıtma hızı ile bağlantısı Şekil 4.8’de yer alan Lasocka yaklaşımı kapsamındaki $T-\ln\beta$ grafiğinde gösterilmiştir. Şekil 4.8’de $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaışımının farklı ısıtma hızları için tespit edilen noktalar arasındaki regresyon katsayılarının (R^2) 0,99’dan daha yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla DSC eğrisi üzerinden tespit edilen sıcaklıkların $\ln\beta$ ile olan lineer ilişki ile uyumlu olduğu söylenebilir. Böylece Şekil 4.8’de verilen doğrusal fonksiyonlara ait A ve B sabitleri hesaplanmıştır ve Çizelge 4.3’te sunulmuştur.



Şekil 4.8 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaışımına ait Lasocka grafiği.

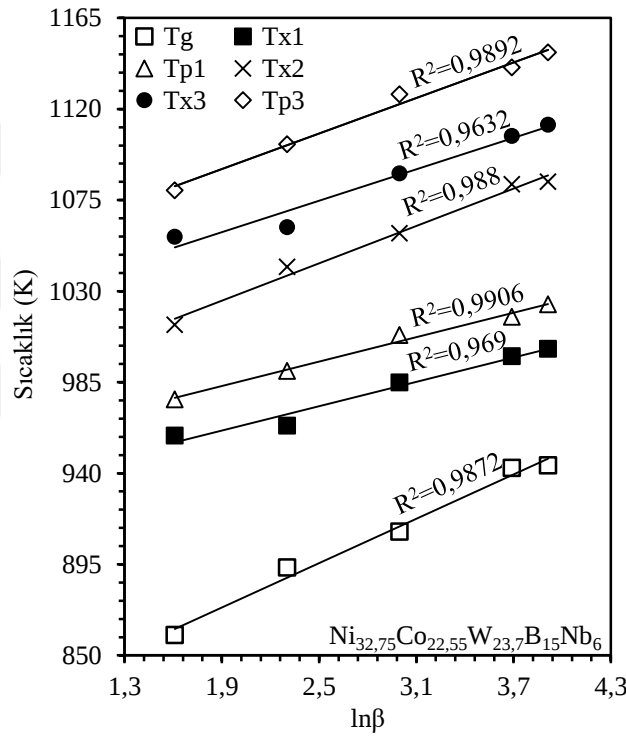
En yüksek B (eğim) değeri (32,732), T_{x2} sıcaklığında elde edilmiştir. En düşük B değeri (7,009) ise T_g sıcaklığında görülmüştür. Kristallenme başlangıç sıcaklıklarına ait B değerlerinin sıralaması şu şekildedir: $B(T_{x2}) > B(T_{x4}) > B(T_{x3}) > B(T_{x1})$. A değeri en yüksek olan sıcaklık T_{p4} , en düşük olan sıcaklık ise T_g ’dir.

Çizelge 4.3 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaışımı için A ve B sabit değerleri.

Sabit	T_g	T_{x1}	T_{p1}	T_{x2}	T_{x3}	T_{p3}	T_{x4}	T_{p4}
A	807,22	825,40	872,89	864,96	964,97	980,34	972,87	996,08
B	7,009	17,025	14,738	32,732	17,574	23,344	20,680	24,216

Diğer yandan $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait $T-\ln\beta$ ilişkisi, Şekil 4.9'daki grafiklerde verilmiştir.

Karakteristik sıcaklıklardan elde edilen Lasocka doğrusal fonksiyonlarına ait A ve B değerleri Çizelge 4.4'te listelenmiştir. T_g sıcaklığı, maksimum eğim değerini (36,555), T_{x1} sıcaklığı ise minimum eğim değerini (20,047) vermiştir. Kristallenme başlangıç sıcaklıklarının eğim değeri sıralaması $B(T_{x2}) > B(T_{x3}) > B(T_{x1})$ 'dir.



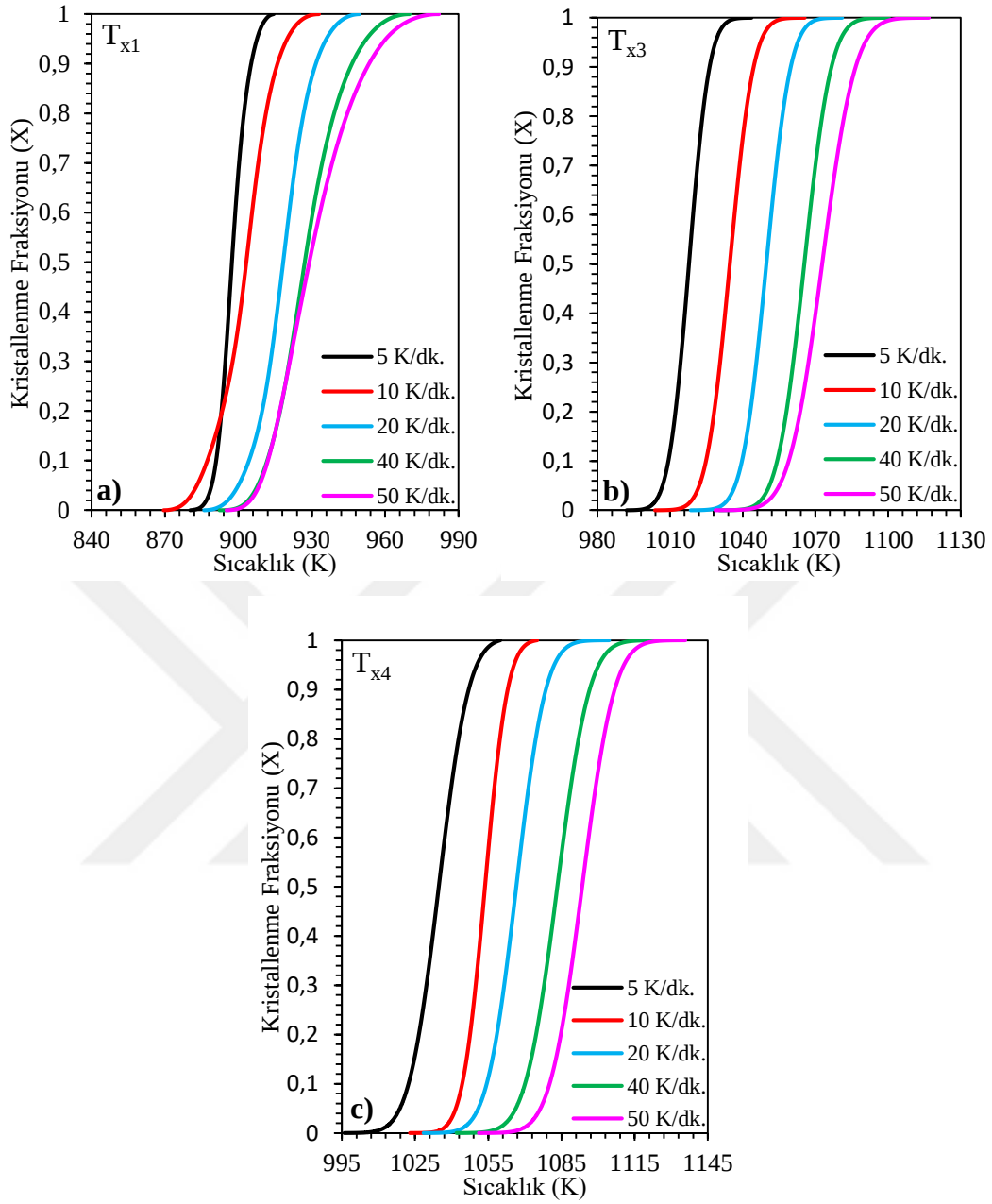
Şekil 4.9 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait Lasocka grafiği.

Çizelge 4.4 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımı için A ve B sabit değerleri.

Sabit	T_g	T_{x1}	T_{p1}	T_{x2}	T_{x3}	T_{p3}
A	804,17	923,09	944,81	966,83	1010	1034,8
B	36,555	20,047	20,130	30,784	25,879	29,233

4.2.4 Kristallenme Fraksiyonu-Sıcaklık İlişkisi ile İlgili Bulgular

Kristallenme fraksiyonu, Denklem 2.27 ile hesaplanmıştır. $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının kristallenme fraksiyonu-sıcaklık ilişkisi Şekil 4.10'daki grafikte gösterilmiştir.

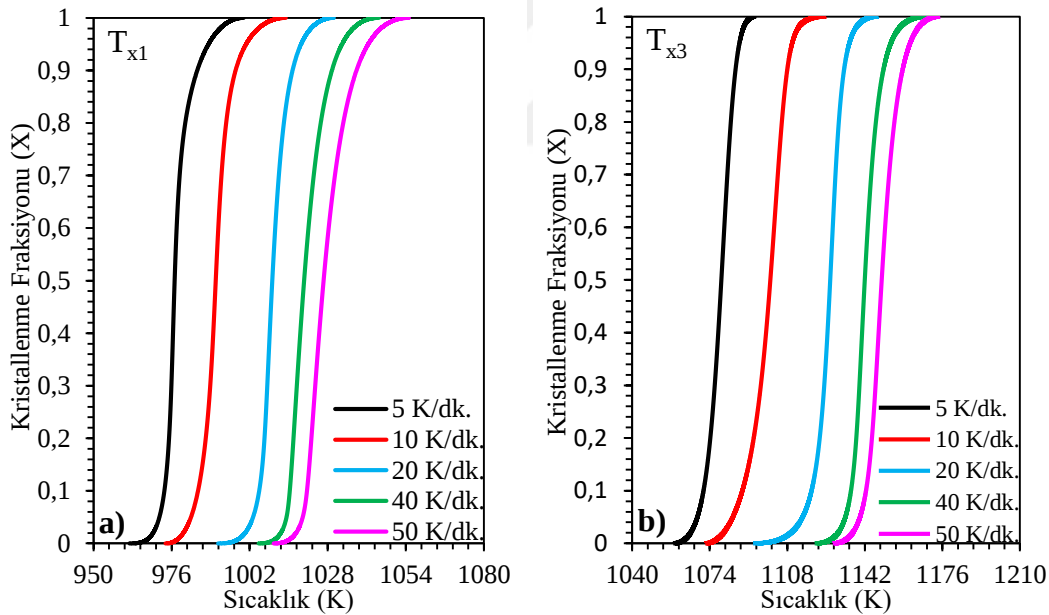


Şekil 4.10 Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B₁₇ alaışımının a) T_{x1} sıcaklıkları, b) T_{x3} sıcaklıkları ve c) T_{x4} sıcaklıkları ile kristallenme fraksiyonu arasındaki ilişki.

Şekil 4.10’da farklı ısıtma hızlarına ait eğrilerin tümü sigmoidal formdadır. Sigmoid eğrileri, bulk kristalleşme varlığının bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Eğrinin erken aşamaları, matristen düşük bir dönüşüm oranıyla rastgele çekirdek çökmesini içerir. Bir sonraki aşama, kararlı kristallerin daha yüksek bir dönüşüm oranında büyümesi ile açıklanabilir. Son aşama ise daha düşük bir dönüşüm oranı ile tane birleşmesini kapsar. Sonuçlar kristallenme fraksiyonlarının ısıtma hızından etkilendiğini ve daha yüksek

sıcaklıklara kaydığını göstermektedir. Birincil kristallenme fazı için Şekil 4.10a’da gösterilen 5 ve 10 K/dk.’lık S-eğrilerinin kristallenme başlangıç sıcaklıkları uyumsuzluk göstermektedir. Bunun üç sebebi olabilir. Birincisi, numune üretiminden kaynaklanan amorflik seviyelerindeki farklılıktır. İkincisi, olası mikro kimyasal kompozisyon farklılıkları ve üçüncüsü ise DSC taban çizgilerinin (baseline) hassasiyetinde meydana gelen deneysel problemlerdir. Birincil kristallenme fazına ait S-eğrileri üç bölüm olarak incelendiğinde 0-0,2 arasındaki %X değerinde yavaş bir kristallenme davranışı mevcutken, 0,2-0,9 arasında kristallenme oranı çok daha hızlıdır. Son aşamada tekrar yavaşlamaktadır. T_{x3} ve T_{x4} fazına ait eğrilerde de (sırasıyla Şekil 4.10b ve 4.10c) benzer durum izlenmektedir.

Benzer şekilde $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaşımının kristallenme fraksiyonu-sıcaklık ilişkisi ise Şekil 4.11’de verilmiştir.



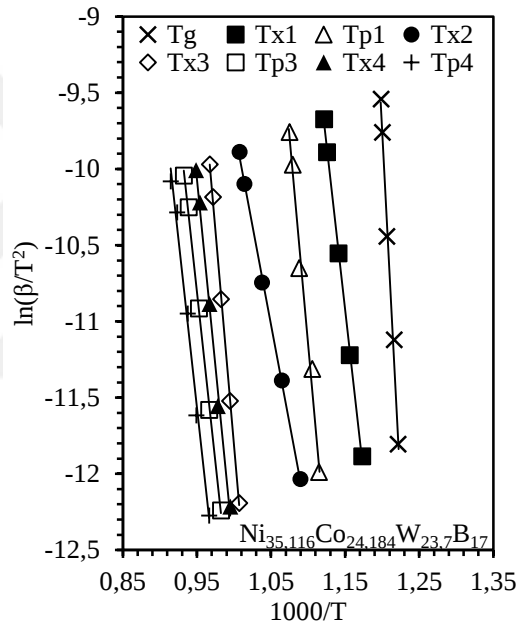
Şekil 4.11 $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaşımının a) T_{x1} sıcaklıkları ve b) T_{x3} sıcaklıkları ile kristallenme fraksiyonu arasındaki ilişki.

Birincil kristallenme fazının hacimsel kristallenme fraksiyonu-sıcaklık grafiği (Şekil 4.11a) incelendiğinde kristallenme fraksiyon artışı, 0-0,2 arasında çok az gerçekleşmiştir. 0,2-0,8 arasında bu artış daha yüksek iken 0,8-1 arasında ise artış trendi tekrar azalmıştır. T_{x3} fazına ait eğri (Şekil 4.11b) incelendiğinde ise 0,1-0,9 arasında kristallenme

fraksiyonu hızlı bir şekilde artmıştır.

4.3 Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B₁₇ Alaşımının Kristallenme Davranışının Kinetik Bulguları

Kinetik incelemeler Kissinger ve Ozawa yaklaşımından yararlanılarak yapılmıştır. Bu yaklaşımlara ilişkin grafikler sırasıyla Denklem 2.23 ve Denklem 2.24'ten istifade ederek çizilmiştir. Grafiklerin fonksiyonundan faydalanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B₁₇ kompozisyonuna sahip numunelerin Kissinger grafiği Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



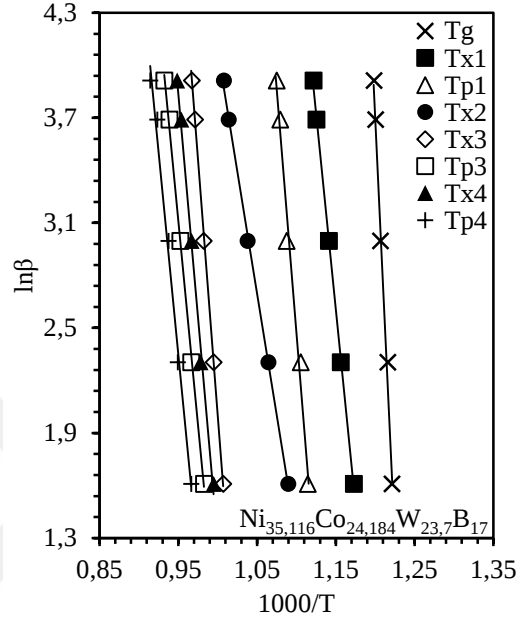
Şekil 4.12 Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B₁₇ alaşımına ait Kissinger grafiği.

Doğrusal fonksiyon olarak türetilen eğrilerden hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.5'te listelenmiştir. Maksimum aktivasyon enerjisi değeri (790,05 kJ/mol), T_g sıcaklığına ait lineer ilişki fonksiyonunda hesaplanmıştır. Minimum aktivasyon enerjisi değeri (215,81 kJ/mol) ise T_{x2} sıcaklığında bulunmuştur.

Çizelge 4.5 Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B₁₇ alaşımının Kissinger eğrilerinden elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.

Sıc.	T _g	T _{x1}	T _{p1}	T _{x2}	T _{x3}	T _{p3}	T _{x4}	T _{p4}
E _a	790,05	357,03	449,03	215,81	455,13	371,18	407,32	367,70

Kristallenme başlangıç sıcaklıklarının aktivasyon enerjisi açısından sıralaması şu şekildedir: $E_{x3} > E_{x4} > E_{x1} > E_{x2}$. Alaşımın Ozawa grafiği Şekil 4.13'te sunulmuştur. E_a değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.13 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına ait Ozawa grafiği.

Alaşımın maksimum aktivasyon enerji değeri (764,35 kJ/mol), T_g sıcaklığına ait eğrinin fonksiyonundan elde edilmiştir. Minimum aktivasyon enerjisi değeri (220,33 kJ/mol) ise T_{x2} sıcaklığında görülmüştür.

Çizelge 4.6 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının Ozawa eğrilerinden elde edilen aktivasyon enerji değerleri.

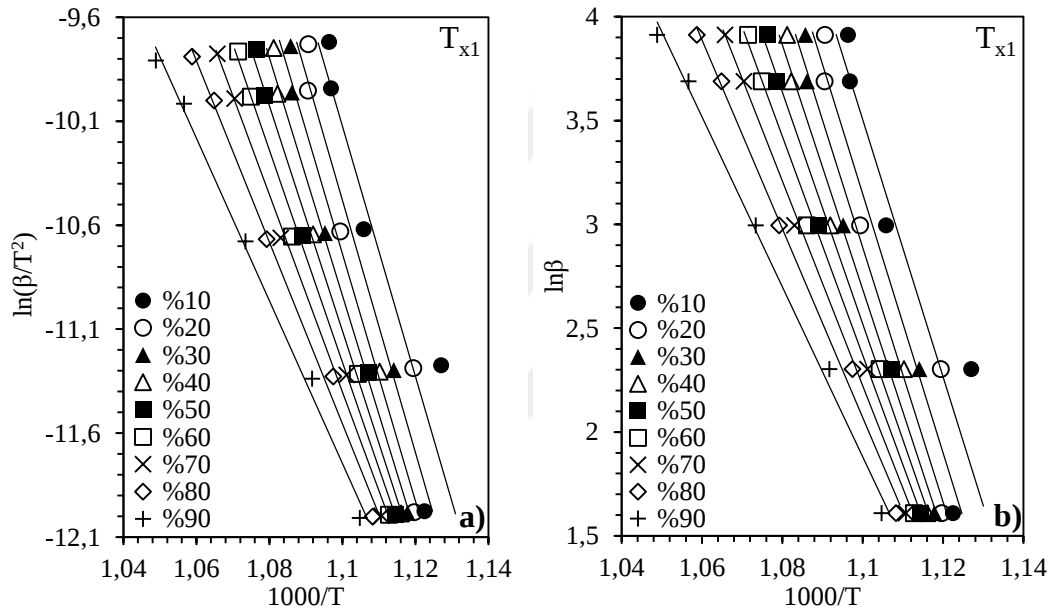
Sıc.	T_g	T_{x1}	T_{p1}	T_{x2}	T_{x3}	T_{p3}	T_{x4}	T_{p4}
E_a	764,35	353,31	441,45	220,33	448,83	369,49	403,61	366,47

Kristallenme başlangıç sıcaklıklarının aktivasyon enerjisi açısından sıralaması şu şekildedir: $E_{x3} > E_{x4} > E_{x1} > E_{x2}$.

Birincil kristallenme fazına ait kristallenme başlangıcı ve bitişi arasındaki bölge için yerel kristallenme olayının incelendiği Kissinger ve Ozawa grafikleri ise Şekil 4.14'te verilmiştir. Doğrusal çizgilerin fonksiyonundan elde edilen yerel aktivasyon enerjisi

değerleri Çizelge 4.7’de gösterildiği gibidir.

Kissinger grafiği (Şekil 4.14a) incelendiğinde kristallenme yüzdesinin (%20-90 arası) artmasına paralel olarak yerel aktivasyon enerjisinde azalma görülmüştür. %10’luk kısmın yerel aktivasyon enerjisinde küçük bir sapma meydana gelmiştir. Bu sapmanın temel sebebi, DSC eğrisinin taban çizgisinde (baseline) minimal bir uyumsuzluğun olmasıdır. Ozawa yaklaşımı (Şekil 4.14b) ile hesaplanan yerel aktivasyon enerji değerleri Kissinger eşitliğinden hesaplanan değerlere yakın çıkmıştır.



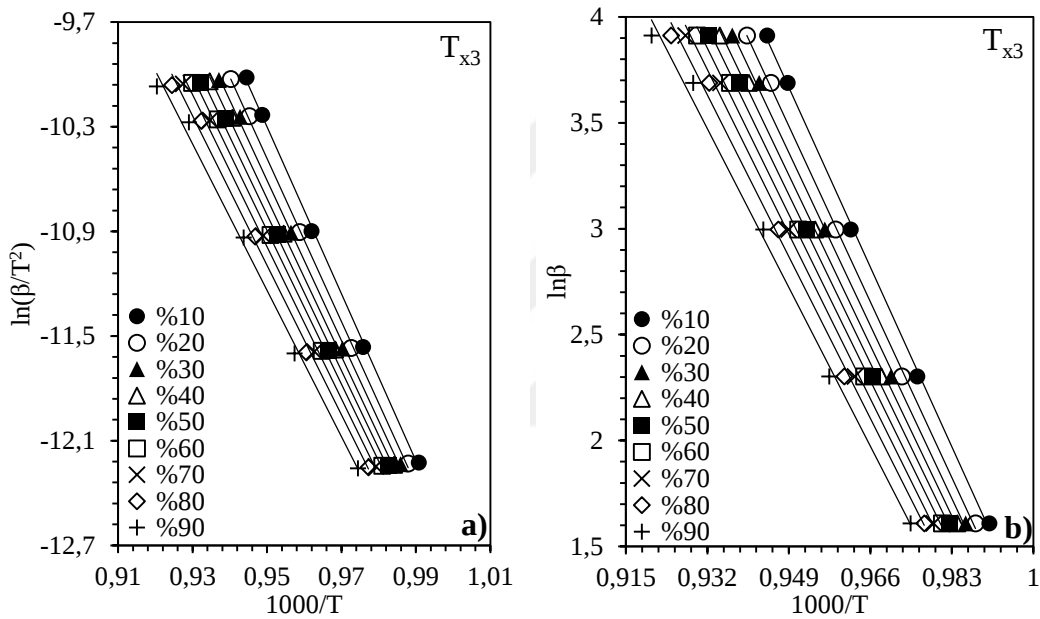
Şekil 4.14 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımı T_{x1} fazının yerel kristallenmesi (a: Kissinger grafiği, b: Ozawa grafiği).

Çizelge 4.7 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının T_{x1} fazına ait yerel aktivasyon enerji değerleri.

	Kissinger Yaklaşımı (E_a)	Ozawa Yaklaşımı (E_a)
%10	499,95	489,65
%20	503,80	493,38
%30	494,34	484,44
%40	474,34	465,46
%50	449,10	441,50
%60	423,50	417,20
%70	394,24	389,43
%80	362,38	359,20
%90	324,82	323,57

Üçüncü fazın (T_{x3}) yerel kristallenme bölgesi de Kissinger ve Ozawa yaklaşımı kullanılarak incelenmiştir (Şekil 4.15). Yerel E_a değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Kissinger grafiği (Şekil 4.15a) incelendiğinde kristallenme yüzdesi arttıkça yerel aktivasyon enerjisi değeri azalmıştır. Ozawa grafiğinin yerel aktivasyon enerji bulguları, Kissinger grafiği bulgularına çok yakın olduğu görülmüştür. Ozawa yaklaşımından (Şekil 4.15b) elde edilen yerel E_a değerleri Kissinger değerlerine göre belirli bir miktar daha düşük çıkmıştır.



Şekil 4.15 $Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B_{17}$ alaşımı T_{x3} fazının yerel kristallenmesi (a: Kissinger grafiği, b: Ozawa grafiği).

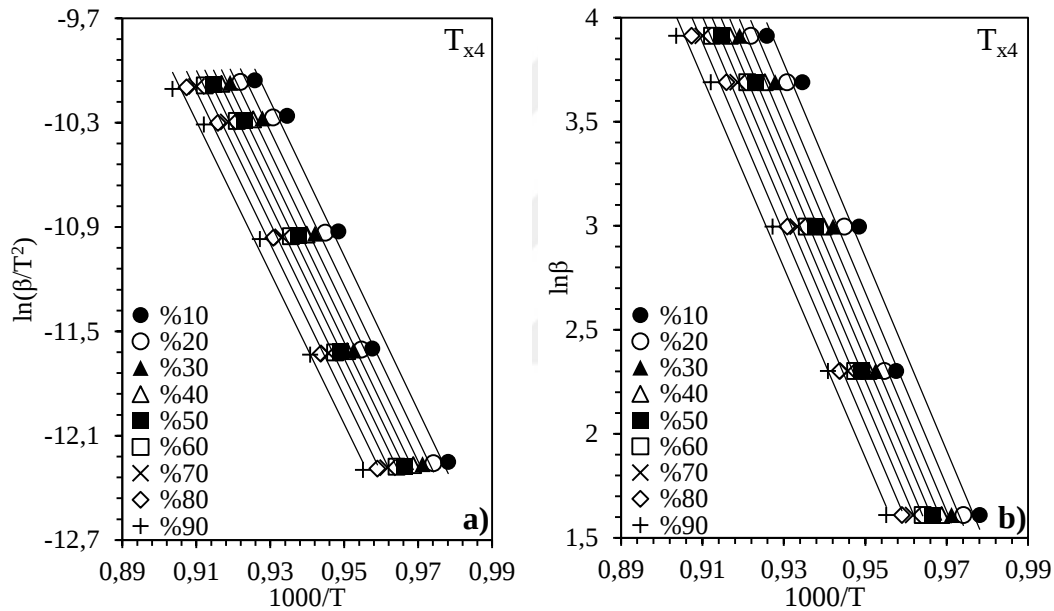
Çizelge 4.8 $Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B_{17}$ alaşımının T_{x3} fazına ait yerel aktivasyon enerji değerleri.

	Kissinger Yaklaşımı (E_a)	Ozawa Yaklaşımı (E_a)
%10	397,60	394,44
%20	388,21	385,57
%30	381,46	379,20
%40	376,24	374,27
%50	371,45	369,75
%60	366,15	364,75
%70	362,22	361,05
%80	356,21	355,36
%90	349,14	348,70

Dördüncü fazın (T_{x4}) yerel kristallenmesi, Kissinger ve Ozawa Kuramı ile araştırılmıştır

ve ilgili grafik aşağıda verilmiştir (Şekil 4.16). Yerel aktivasyon enerjisi değerlerinin sunulduğu çizelge aşağıda verilmiştir (Çizelge 4.9).

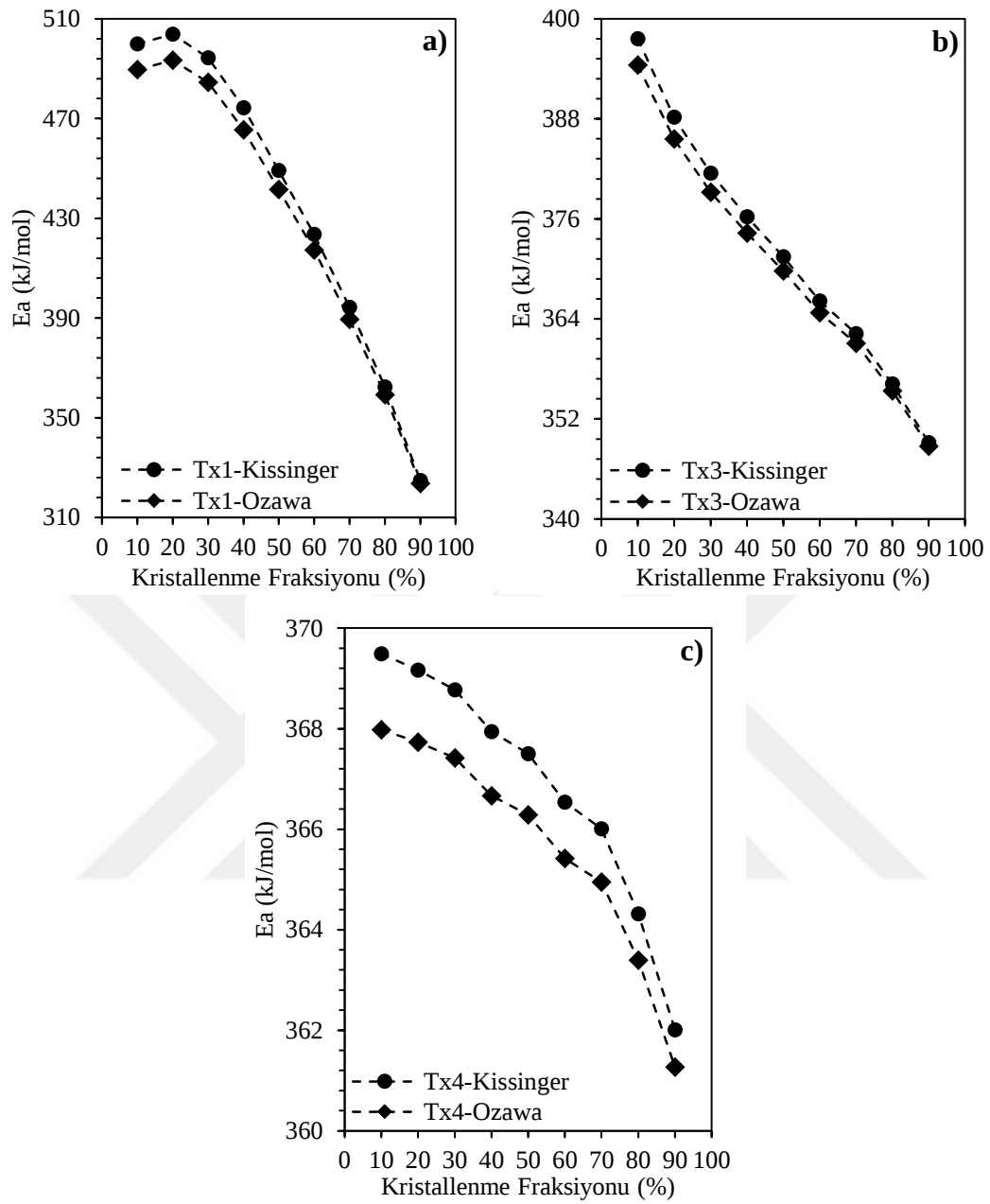
Kissinger grafiğinde (Şekil 4.16a) kristallenme yüzdesinin artması ile yerel aktivasyon enerjisinin düştüğü görülmüştür. Bu durum, Ozawa incelemesi (Şekil 4.16b) için de geçerlidir. Yani kristallenmenin artmasına paralel olarak yerel aktivasyon enerjisi değeri düşmüştür. Ozawa eşitliği ile hesaplanan değerler Kissinger'a göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.17, $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının kristallenme fraksiyonunun Çizelge 4.7, 4.8 ve 4.9'da listelenen yerel E_a değerleri ile ilişkisini göstermektedir.



Şekil 4.16 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımı T_{x4} fazının yerel kristallenmesi (a: Kissinger grafiği, b: Ozawa grafiği).

Çizelge 4.9 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının T_{x4} fazına ait yerel aktivasyon enerji değerleri.

	Kissinger Yaklaşımı (E_a)	Ozawa Yaklaşımı (E_a)
%10	369,49	367,98
%20	369,17	367,73
%30	368,78	367,42
%40	367,94	366,67
%50	367,50	366,29
%60	366,54	365,42
%70	366,01	364,95
%80	364,32	363,39
%90	362,01	361,27

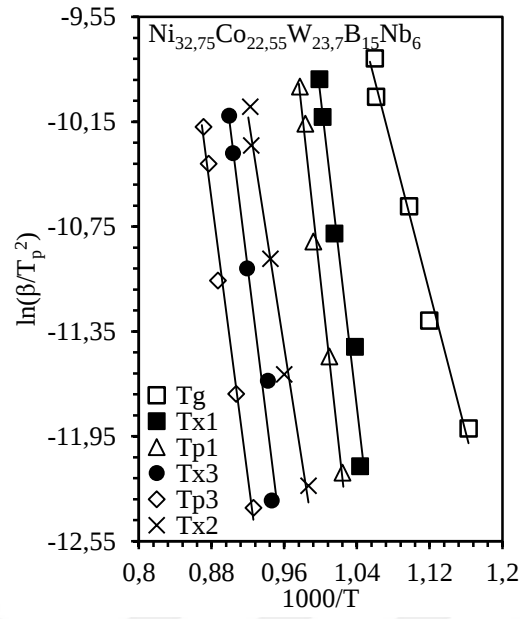


Şekil 4.17 $Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B_{17}$ alaışımında oluşan kristal fazların kristallenme fraksiyonu-yerel E_a ilişkisinin gösterimi (a: T_{x1} , b: T_{x3} ve c: T_{x4} değerlerinden yararlanılarak çizdirilen grafikleri göstermektedir).

4.4 $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ Alaışımının Kristallenme Davranışının Kinetik

Bulguları

$Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaışımının Kissinger grafiği Şekil 4.18’de verilmiştir. Kompozisyona ait aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.10’da gösterilmiştir.

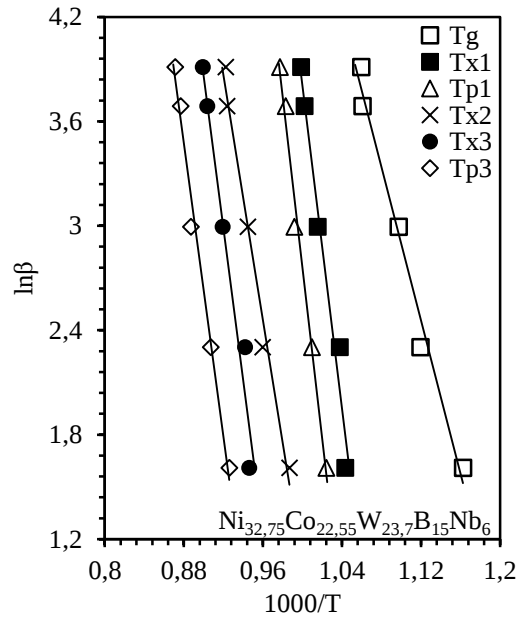


Şekil 4.18 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait Kissinger grafiği.

Çizelge 4.10 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının Kissinger eğrilerinden elde edilen aktivasyon enerji değerleri.

Sic.	T_g	T_{x1}	T_{p1}	T_{x2}	T_{x3}	T_{p3}
E_a	167,87	369,41	391,98	276,15	345,54	329,80

$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının Ozawa grafiği Şekil 4.19’da verilmiştir.



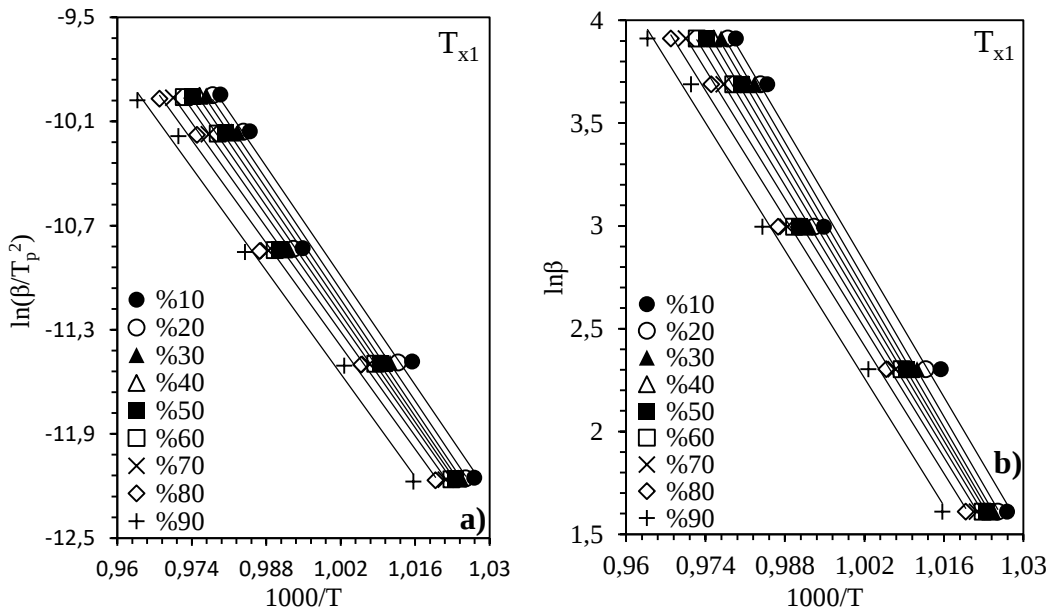
Şekil 4.19 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait Ozawa grafiği.

Ozawa eğrisinin fonksiyonundan bulunan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.11’de bildirilmiştir. Maksimum aktivasyon enerjisi değeri (388,55 kJ/mol), T_{p1} sıcaklığı ile ilişkili eğrinin fonksiyonundan saptanmıştır. Minimum aktivasyon enerjisi değeri (173,91 kJ/mol) ise T_g sıcaklığından elde edilmiştir. Kristallenme başlangıç sıcaklıklarının aktivasyon enerjisi açısından sıralaması $E_{x1} > E_{x3} > E_{x2}$ şeklindedir.

Çizelge 4.11 $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaşımının Ozawa eğrilerinden elde edilen aktivasyon enerji değerleri.

Sıc.	T_g	T_{x1}	T_{p1}	T_{x2}	T_{x3}	T_{p3}
E_a	173,91	366,77	388,55	279,19	345,72	331,22

Birincil kristallenme fazına ait kristallenme başlangıcı ve bitişi arasındaki bölge için yerel kristallenmenin incelendiği Kissinger ve Ozawa grafikleri Şekil 4.20’de sunulmuştur. $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaşımına ait yerel E_a değerleri Çizelge 4.12’de verilmiştir. Kissinger grafiği (Şekil 4.20a) incelendiğinde %20-80 arasındaki kristallenme yüzdesinin yerel aktivasyon enerjisinde kademeli bir azalma görülmüştür. Ozawa grafiğinin (Şekil 4.20b) yerel aktivasyon enerji bulguları, Kissinger ile hesaplanan yerel E_a değerlerine yakındır. Fakat Ozawa değerleri çok az da olsa düşüktür.



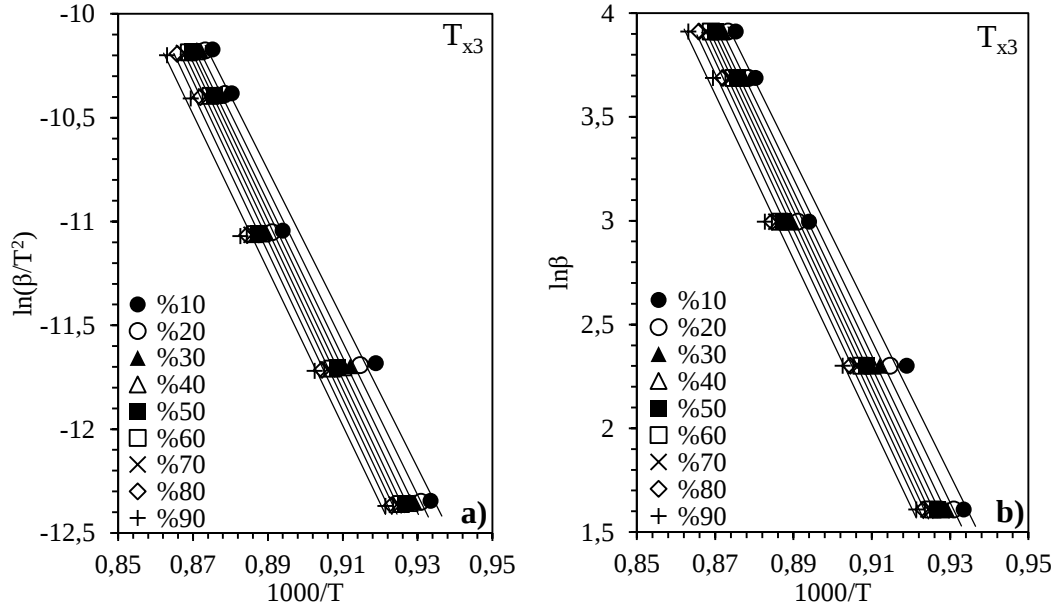
Şekil 4.20 $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaşımını T_{x1} fazının yerel kristallenmesi (a: Kissinger grafiği, b: Ozawa grafiği).

Çizelge 4.12 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaışımının T_{x1} fazına ait yerel aktivasyon enerji değerleri.

	Kissinger Yaklaşımı (E_a)	Ozawa Yaklaşımı (E_a)
%10	373,19	370,64
%20	379,52	376,68
%30	379,06	376,26
%40	375,10	372,51
%50	369,43	367,14
%60	363,04	361,08
%70	356,78	355,15
%80	352,06	350,70
%90	352,19	350,89

T_{x3} fazının yerel kristallenmesi, Kissinger ve Ozawa Kuramı'ndan faydalanılarak Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Doğrusal eğrilerin fonksiyonundan bulunan yerel E_a değerleri Çizelge 4.13'te belirtilmiştir. Kissinger grafiğine (Şekil 4.21a) bakıldığında %10-90 arasında kristallenme fraksiyonlarında yerel aktivasyon enerjisi değerleri birbirine yakın hesaplanmıştır.

Ozawa grafiğinden (Şekil 4.21b) elde edilen yerel aktivasyon enerji bulguları ile Kissinger grafiği bulguları arasında uyum tespit edilmiştir.



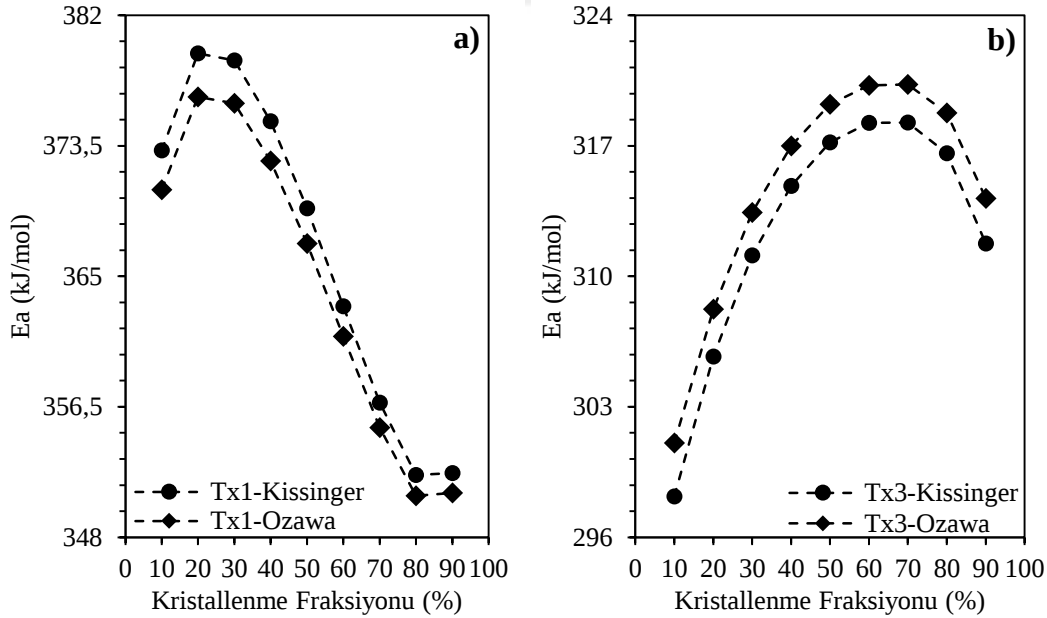
Şekil 4.21 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaışımı T_{x3} fazının yerel kristallenmesi (a: Kissinger grafiği, b: Ozawa grafiği).

Çizelge 4.13 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaışımının T_{x3} fazına ait yerel aktivasyon enerji değerleri.

	Kissinger Yaklaşımı (E_a)	Ozawa Yaklaşımı (E_a)
%10	298,20	301,06
%20	305,70	308,24
%30	311,13	313,43
%40	314,84	316,99
%50	317,18	319,22
%60	318,23	320,24
%70	318,24	320,28
%80	316,61	318,76
%90	311,75	314,18

Şekil 4.22, $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaışımının kristallenme fraksiyonu ile Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13'te listelenen yerel E_a değerleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Birincil kristallenen fazın kristallenme fraksiyonunun %20-80 arasındaki artışı ile yerel E_a 'da azalma saptansa da hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir (Şekil 4.22a). T_{x3} fazında ise %10-70 arasında artış görülse de değerler birbirine çok yakındır (Şekil 4.22b).



Şekil 4.22 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaışımında oluşan kristal fazların kristallenme fraksiyonu- yerel E_a ilişkisinin gösterimi (a: T_{x1} ve b: T_{x3} değerlerinden yararlanılarak çizdirilen grafikleri göstermektedir).

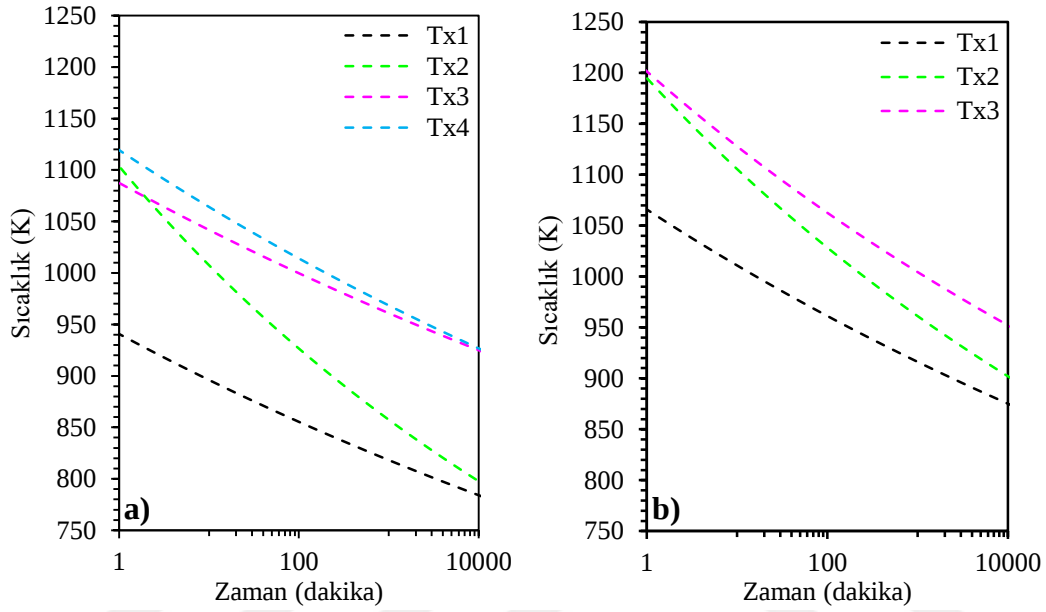
4.5 Sürekli Isıtma Dönüşüm (CHT) Diyagramı Bulguları

Kissinger yaklaşımı ile elde edilen fonksiyonlar kullanılarak farklı ısıtma hızları için sıcaklık ve süre değerleri ekstrapolasyon yapılarak tespit edilmiştir. Böylelikle teorik bir ısıtma sürecinde bilinmeyen ısıtma hızları için varsayımsal sıcaklık değerleri ile süre değerleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Diyagramda yer alan kesikli çizgiler, kristallenme başlangıç sıcaklıklarından (T_{x1} , T_{x2} , T_{x3} ve/veya T_{x4}) yararlanmak suretiyle Kissinger eşitliği kullanılarak hesaplanan eğrileri ifade etmektedir. Böylece türetilen eğrilerden oluşan CHT diyagramları, kesikli çizgi şeklinde görülen eğriler ile faz bölgelerine ayrılmıştır. T_{x1} eğrisinin solunda ve altında kalan bölge, amorf fazın bulunacağı bölgedir. T_{x1} - T_{x2} eğrileri arasında kalan bölge ise birincil kristallenme fazının çökeldiği bölgeyi temsil eder. T_{x2} sıcaklığının üzerindeki her bölge, birincil kristallenme fazının yanında borür kristal fazların (ve varsa diğer fazların) çökeldiğinin teyit edildiği bölgedir. Şekil 4.24'te yer alan diyagramlar üzerindeki içi boş veri simgeleri (ilgili kristallenme sıcaklığının yanında DSC eki ile kullanılan), farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiş olan DSC analizlerinde ölçülen gerçek sıcaklık (T_{x1} , T_{x2} , T_{x3} , T_{x4}) ve sürelerine ait koordinatları temsil etmektedir.

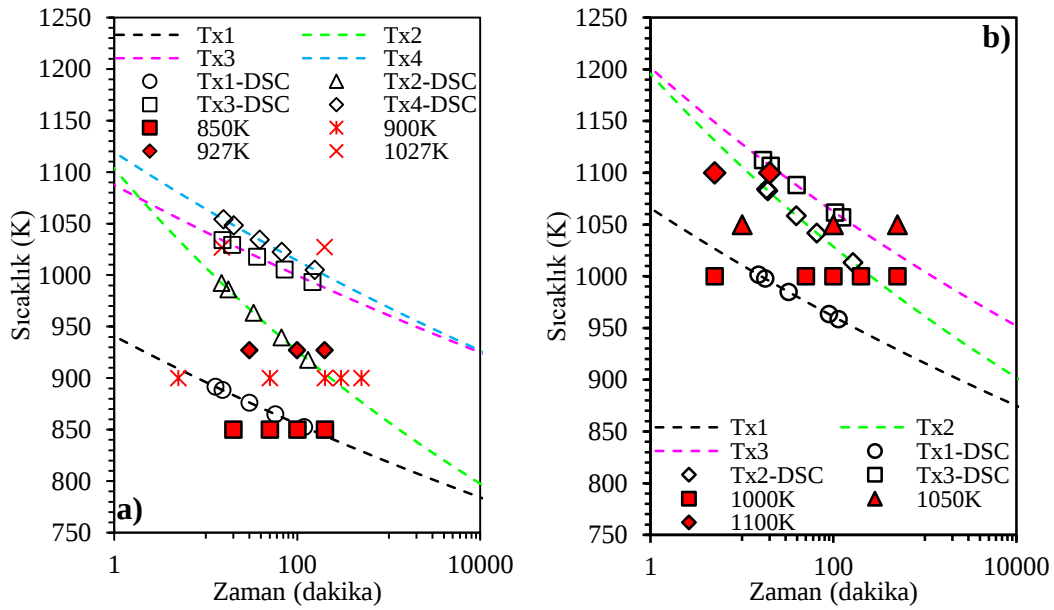
4.5.1 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ Alaşımlarına İlişkin CHT Diyagramlarının Tahmini

$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının teorik olarak çizdirilen CHT diyagramları sırasıyla Şekil 4.23a ve b'de gösterilmiştir. Çalışma kapsamında teorik olarak hesaplanan değerlere göre çizdirilen bu eğriler (kesikli çizgiler) ile çökelen faz bölgelerinin ayrımı yapılmıştır. Çizdirilen eğriler teorik olarak hesaplandığı için bu eğrilerin hangi fazların çökeltme bölgelerini tanımladığını tespit etmek gereklidir. Ayrıca her eğri, ilgili DSC kristallenme pikinin başlangıcı olduğu için bağlantılı olduğu çökelen fazın kristallenme başlangıcını da yaklaşık olarak temsil edecektir. Bu iki durumun (kristallenme başlangıcı ve faz bölgeleri) teyit edilmesi amacıyla bir sonraki bölümde ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bahsi geçen ısıtma işlemlerinin koşulları (sıcaklık ve süre), teorik CHT diyagramı üzerinde rastgele seçilen sıcaklık ve süreler kullanılarak belirlenmiştir. Sıcaklıkların seçimi laboratuvar ölçekli bir fırında mümkün olan optimum ısıtma işlemi

süreleri hesaba katılarak yapılmıştır. Seçilen ısıl işlem koşulları Çizelge 3.2 ve 3.3'te sunulmuştur. $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımlarının ısıl işlemleri için seçilen T ve t koşulları Şekil 4.24'te verilen diyagramlar üzerinde işaretlenmiştir.



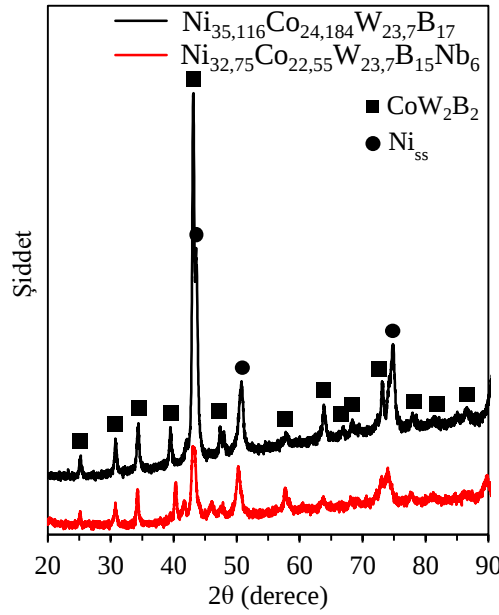
Şekil 4.23 a) $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve b) $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımlarının CHT diyagramları.



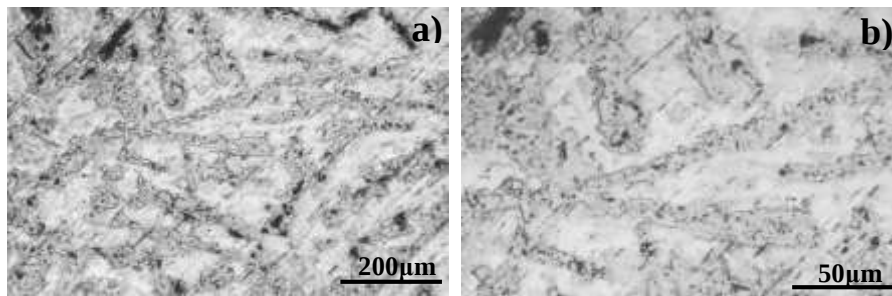
Şekil 4.24 a) $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve b) $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımlarına ait ısıl işlem koşullarının gösterildiği CHT diyagramları.

4.6 Amorf Numunelere Yapılan Isıl İşlemler ve XRD Analizi Bulguları

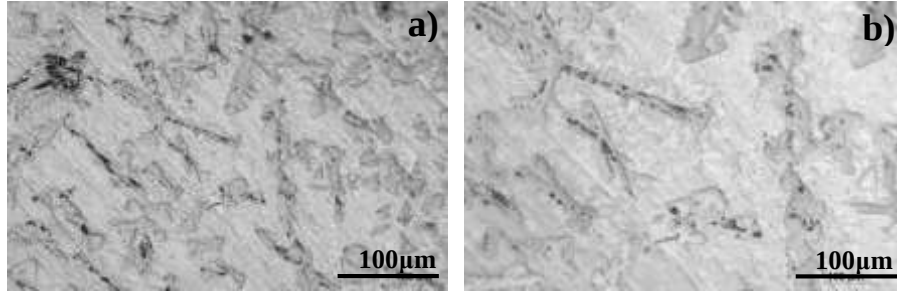
Tez çalışmalarına başlamadan önce $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ kompozisyonlarının master alaşımları hazırlanmıştır. Bu kompozisyonların yüksek derecede bor içermeleri nedeniyle yavaş soğutulduklarında bünyelerinde çeşitli borür fazlarını oluşturma potansiyelleri bilinmektedir. Göreceli olarak yavaş soğutulan alaşımların faz içeriği hakkında bilgi edinmek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Master alaşım parçalarına yapılan XRD analizlerine ait desenler Şekil 4.25'te verilmiştir. Her iki alaşım deseninde de benzer kristal fazlara ait pikler (CoW_2B_2 ve Ni_{ss}) tespit edilmiştir. Ayrıca master alaşımların mikroyapı görüntüleri sırasıyla Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de sunulmuştur.



Şekil 4.25 Master alaşımların XRD desen görüntüsü.



Şekil 4.26 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ master alaşımının a) 100x ve b)200x mikroyapı görüntüsü (koyu gri: borür fazı, açık gri: Ni_{ss} fazı).



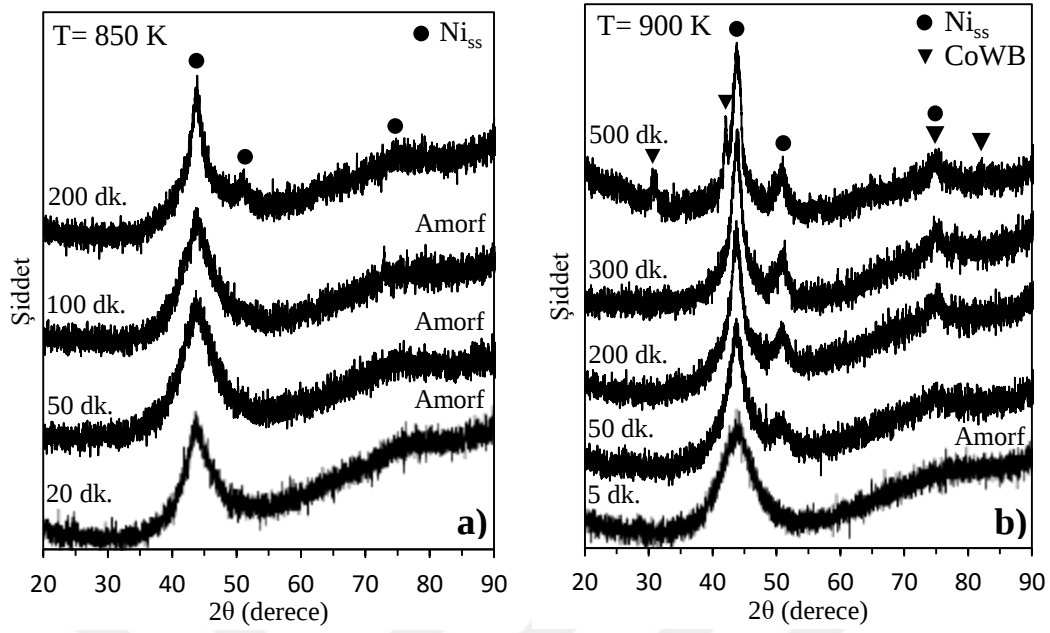
Şekil 4.27 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ master alaşımasının a) 100x ve b) 200x mikroyapı görüntüsü (koyu gri: borür fazı, açık gri: Ni_{ss} fazı).

$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ kompozisyonuna sahip numuneler Bölüm-3'te ifade edilen kalıplara dökülmüş ve tamamen amorf numuneler üretilmiştir. Daha sonra bu numunelere Çizelge 3.2 ve 3.3'te yer alan koşullar doğrultusunda izotermal ısıtım işlemi yapılmıştır. Meydana gelen faz dönüşümleri “4.6.1 ve 4.6.2” numaralı bölümlerde yer alan bulgular ile ifade edilmiştir.

4.6.1 Isıl İşlemi Yapılmış Amorf $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ Alaışımının XRD Bulguları

850 K sıcaklığında 20, 50, 100 ve 200 dk. olmak üzere dört farklı bekletme süresinde ısıtım işlemi görmüş amorf $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımı numuneleri ile ilişkili XRD analizlerinin sonucu, Şekil 4.28a'da verilmiştir. XRD desenleri 20, 50 ve 100 dk. ısıtım işlemi görmüş numunelere ait yapıların amorf olduğunu açık bir şekilde göstermiştir. 200 dk.'lık numunede ise nano boyutta Ni_{ss} kristal faz çökeleklerinin oluşumu tespit edilmiştir.

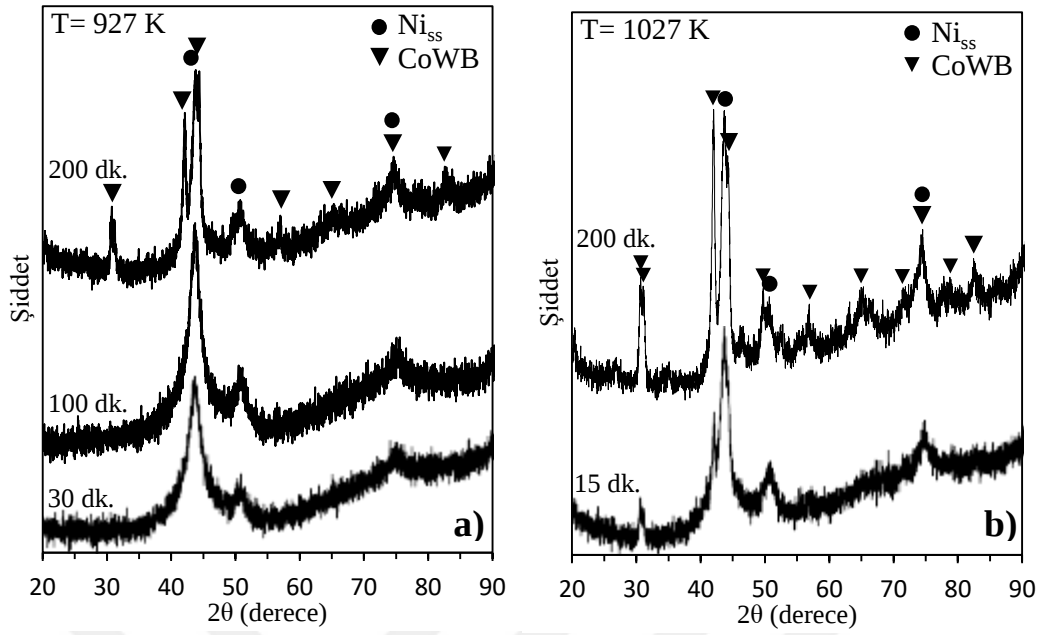
İzotermal ısıtım işlemleri 900 K'de ve farklı bekletme süreleri (5, 50, 200, 300 ve 500 dk.) ile çeşitlendirilmiştir. Bu numunelere ait XRD desenleri Şekil 4.28b'de gösterilmiştir. XRD desenleri incelendiğinde 5 dk. ısıtım işlemine maruz bırakılan numune, kristallenme olmaksızın amorf yapı sergilemiştir. Bekletme süresinin 50 dk.'ye artırılması ile yapı içerisinde Ni_{ss} fazının çökeldiği görülmüştür. Sürenin daha da artırılması (200 dk.) ile daha fazla Ni_{ss} kristali çökelmiştir. Ni_{ss} kristalinin çökmesi, 300 dk. ısıtım işlemi yapılmış numunelerde de devam etmiştir. Ancak başka bir kristal faza rastlanılmamıştır. Isıtım işlemi süresinin 500 dk.'ye çıkarılması ile yapıda Ni_{ss} fazının yanında CoWB borür fazının da çökeldiği saptanmıştır.



Şekil 4.28 a) 850 K ve b) 900 K sıcaklığında ısıtılmış $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ numunelerinin XRD grafiği.

CHT diyagramındaki faz bölgelerinin teyidi amacıyla numunelere ısıtılma işlemi uygulanmaya devam edilmiştir. 927 K sıcaklığında 30, 100 ve 200 dk. olmak üzere üç farklı sürede ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Bu numunelerin XRD grafiği Şekil 4.29a’da gösterilmiştir. XRD desenine bakıldığında 30 ve 100 dk. ısıtılma işlemi yapılmış numunelerin yapısında Ni_{ss} fazının bulunduğu görülmüştür. Bekletme süresi 200 dk.’ye çıkarıldığında ise Ni_{ss} fazının yanısıra CoWB kristallerinin de çöktüğü saptanmıştır.

1027 K sıcaklığında yapılan ısıtılma işlemde ise iki farklı bekletme süresi (15 ve 200 dk.) kullanılmıştır. İlgili XRD deseni Şekil 4.29b’de verilmiştir. 15 dk. ısıtılma işlemi tabi tutulmuş numunelerin yapısında CoWB fazı çöktüğü tespit edilmiştir. Isıtılma işlemi süresi 200 dk.’ye çıkarıldığında ise daha fazla CoWB kristali çökmüştür. Uzun süreli yapılan ısıtılma işlemlerinde üçüncü bir kristal faza rastlanılmamıştır. Şekil 4.25’te verilen $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ master alaşımına ait XRD analizi ile ısıtılma işlemi yapılmış numunelerin XRD analizleri arasında önemli bir fark ortaya konulmuştur. Göreceli şekilde yavaş soğuyarak üretilen master alaşım numunesinde Ni_{ss} ve CoW_2B_2 kristal fazları çökmüştür. Ayrıca, kompozisyonları aynı olmasına rağmen amorflaştırılan numunelerin ısıtılma işlemleri sonucunda CoW_2B_2 fazı yerine CoWB fazı çökmüştür.



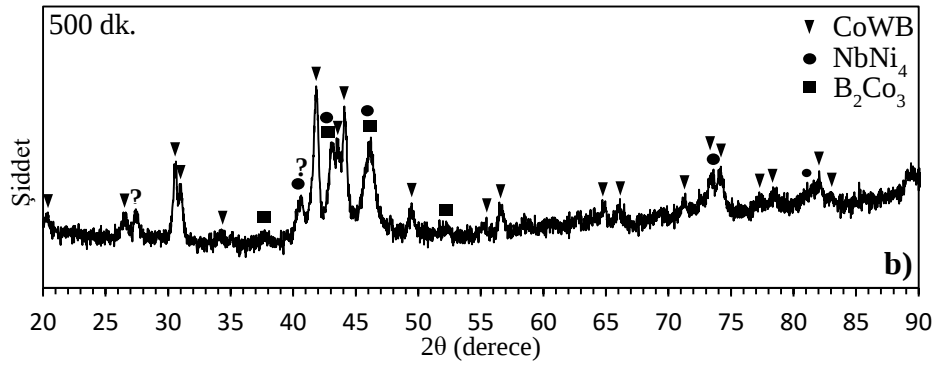
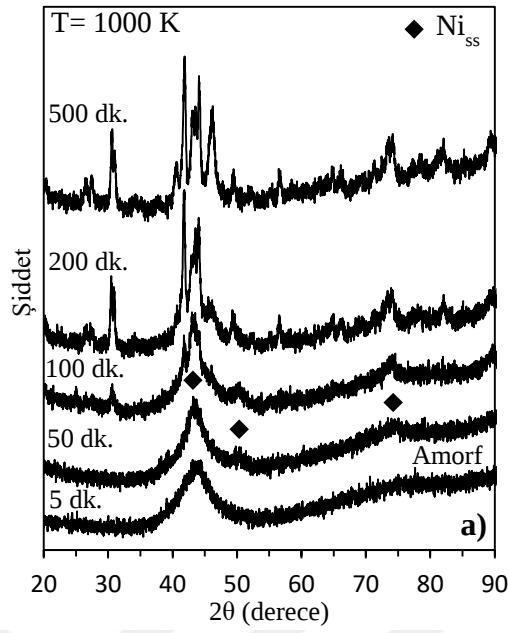
Şekil 4.29 a) 927 K ve b) 1027 K sıcaklığında ısıtılmış yapılmış $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ numunelerinin XRD grafiği.

4.6.2 Isıl İşlemi Yapılmış Amorf $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ Alaşımının XRD

Bulguları

Amorf $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımı numunelerine 1000 K sıcaklığında 5, 50, 100, 200 ve 500 dk. olacak şekilde beş farklı bekletme süresinde ısıtılmıştır. Numunelerin XRD analizlerine ait desenler Şekil 4.30’da sunulmuştur.

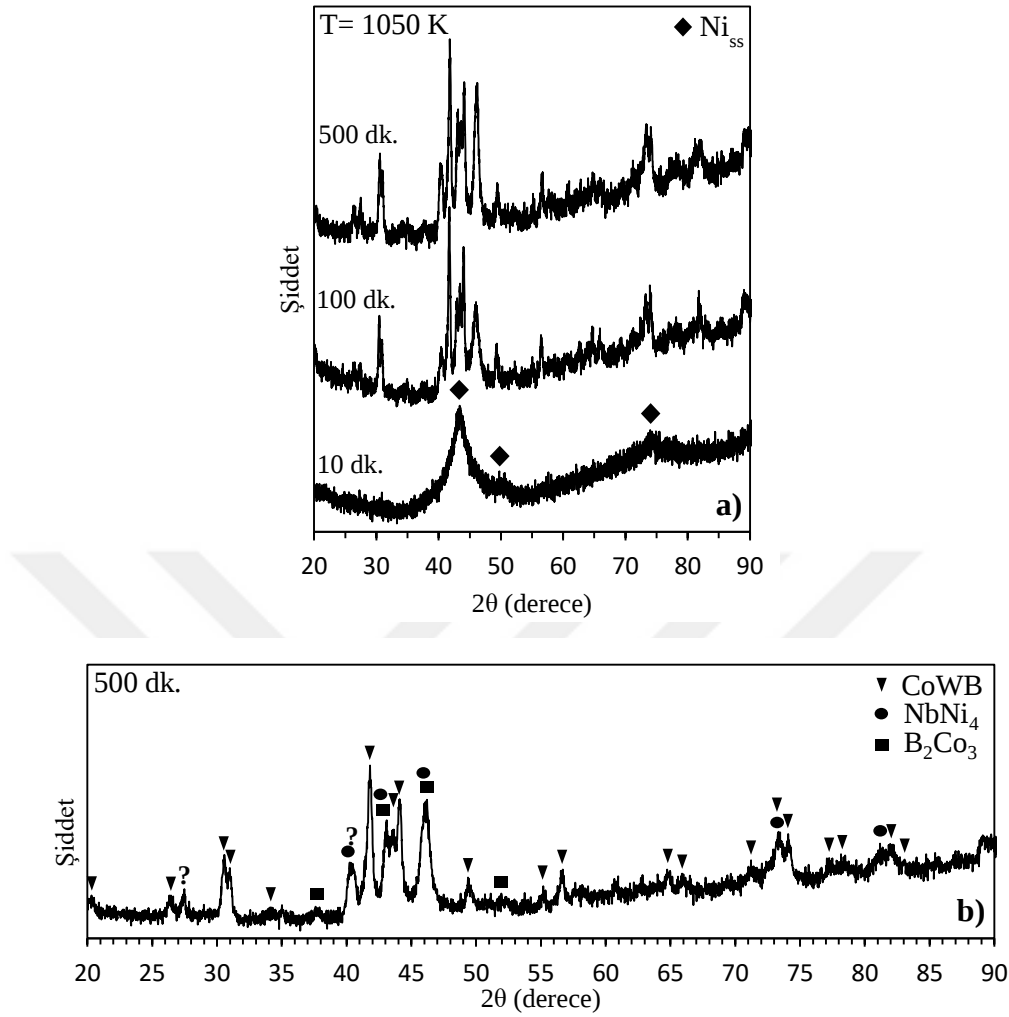
Desenler incelendiğinde 5 dk. ısıtılmış numunenin amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. Bekletme süresi 50 dk.’ye artırıldığında ise yapı içerisinde Ni_{ss} fazının çökeldiği görülmüştür. 100 dk. boyunca ısıtılan numunenin yapısında Ni_{ss} fazı ile birlikte CoWB ve diğer fazların (NbNi_4 ve B_2Co_3) da çökeldiği saptanmıştır. 200 ve 500 dk. bekletme sürelerinde ise daha fazla CoWB , NbNi_4 ve B_2Co_3 çökeldiği belirlenmiştir.



Şekil 4.30 a) 1000 K sıcaklıkta farklı bekletme sürelerinde ısıtılma işlemi yapılmış $\text{Ni}_{32.75}\text{Co}_{22.55}\text{W}_{23.7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait XRD desenlerinin ve b) Şekil 4.30a'da verilen 500 dakika ısıtılma işlemi yapılmış numuneye ait XRD deseninin detay görüntüsü.

1050 K'de ve farklı bekletme süreleri (10, 100 ve 500 dk.) ile ısıtılma işlemi yapılmış numunelerin XRD desenleri Şekil 4.31'de gösterilmiştir.

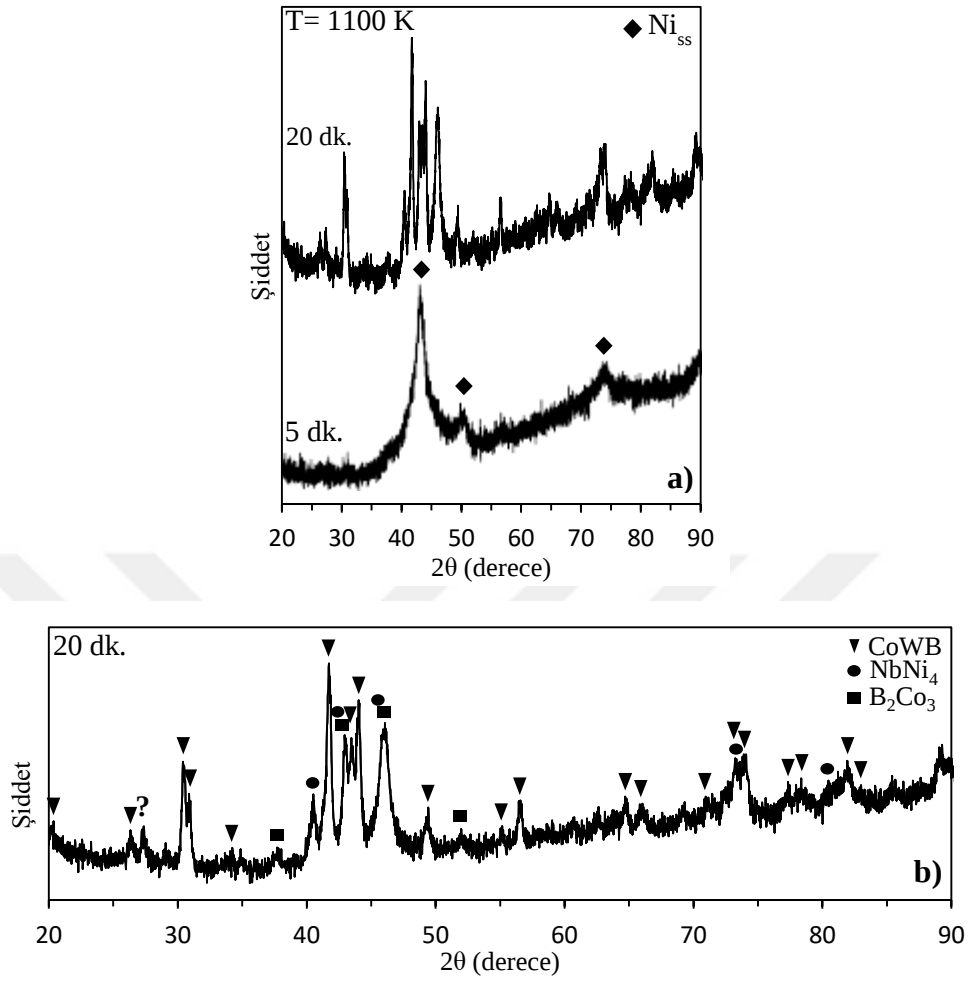
10 dk.'lik ısıtılma işlemi görmüş numunenin yapısında Ni_{ss} fazının çökelmediği görülmüştür. 100 dk. boyunca ısıtılma işlemi gören numunenin yapısı içerisinde CoWB fazının yanında diğer fazlar (NbNi_4 ve B_2Co_3) da tespit edilmiştir. Sürenin artırılmasına (500 dk.) bağlı olarak daha fazla CoWB, NbNi_4 ve B_2Co_3 çökelmiştir.



Şekil 4.31 a) 1050 K sıcaklıkta farklı bekletme sürelerinde ısıtılmış $\text{Ni}_{32.75}\text{Co}_{22.55}\text{W}_{23.7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait XRD desenlerinin ve b) Şekil 4.31a'da verilen 500 dakika ısıtılmış numuneye ait XRD deseninin detay görüntüsü.

1100 K'de ısıtılmış ve bekletme süreleri 5 ile 20 dk. olan numunelerin XRD desenleri Şekil 4.32'de verilmiştir.

5 dk. süre ile ısıtılmış numunenin yapısında Ni_{ss} fazına rastlanılmıştır. Süre 20 dk.'ye çıkarıldığında ise yapı içerisinde CoWB , NbNi_4 ve B_2Co_3 kristal fazların çökeldiği saptanmıştır. $\text{Ni}_{32.75}\text{Co}_{22.55}\text{W}_{23.7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ master alaşımına ait numunenin XRD deseni Şekil 4.25'te verilmiştir. XRD deseni incelendiğinde $\text{Ni}_{35.116}\text{Co}_{24.184}\text{W}_{23.7}\text{B}_{17}$ master alaşımına benzer şekilde yapı içerisinde Ni_{ss} ve CoW_2B_2 kristal fazlarının çökeldiği görülmüştür. Bununla birlikte amorf numunelerin ısıtılmasının yapılması sonucunda ise CoW_2B_2 fazı yerine CoWB , NbNi_4 ve B_2Co_3 çökelmiştir.



Şekil 4.32 a) 1100 K sıcaklıkta farklı bekletme sürelerinde ısıtılmış $\text{Ni}_{32.75}\text{Co}_{22.55}\text{W}_{23.7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait XRD desenlerinin ve b) Şekil 4.32a'da verilen 20 dakika ısıtılmış numuneye ait XRD deseninin detay görüntüsü.

Buradan çıkan önemli bir bulgu olarak şu tespitte bulunulmuştur: Nispeten yavaş soğutma ile kristal ve amorf halde olan numunelerin ısıtılması yapıldığında kristallenme süreçleri arasında kristallenme davranışı farklılık sergilemiştir ve oluşan borür fazlarının türü değişim göstermiştir.

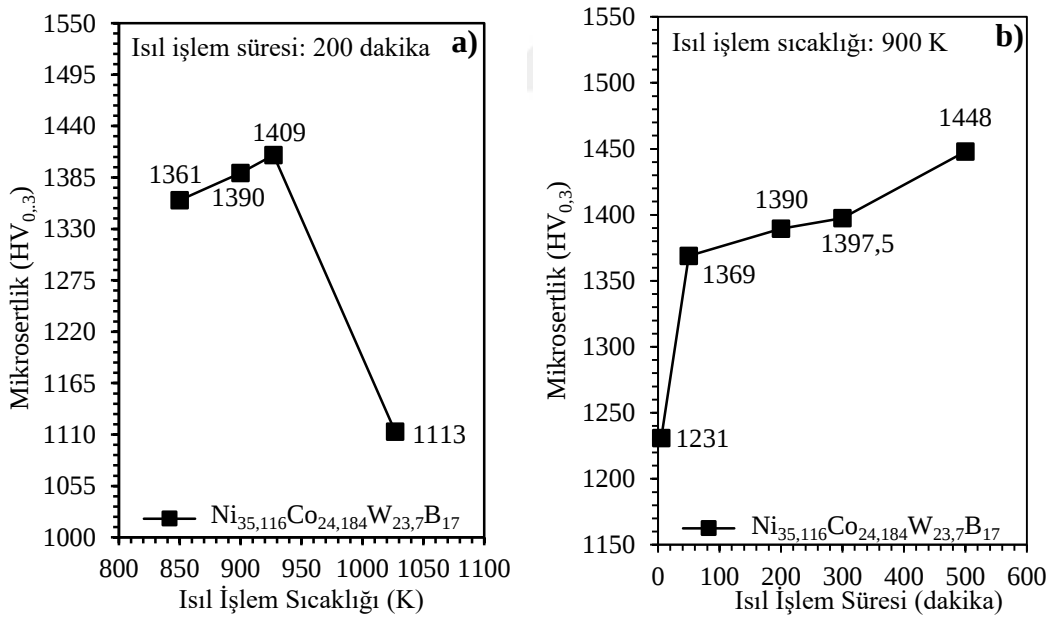
4.7 Mikrosertlik Bulguları

Sertlik ölçümlerine öncelikle sadece ergitilmiş olan (döküm işlemi yapılmamış) master alaşım numuneleri ile başlanılmıştır. Böylece yavaş soğutularak elde edilen master alaşımların sertlik değerleri ile amorf ve daha sonra ısıtılmış alaşımların sertlik değerlerindeki değişimlerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ master alaşımından hazırlanan numunenin mikrosertlik ölçüm değeri, 666 $\text{HV}_{0,3}$ 'dir. $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ kompozisyonuna sahip master alaşım numunesinin ölçümü yapıldığında ise mikrosertlik değeri, $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına göre bir miktar daha yüksek çıkmıştır. Bu değer 687 $\text{HV}_{0,3}$ 'dir. Master alaşım numunelerinin sertlik değerlerinin orta sertlik seviyesinde olduğu görülmüştür.

4.7.1 Isıl İşlemi Yapılmış $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ Alaşımından Üretilen Kompozitlerin Mikrosertlik Bulguları

Isıl işlem yapılmış $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımı için iki farklı mikrosertlik değerlendirmesi üzerine yoğunlaşmıştır. İlk değerlendirme, eşsürelili (200 dk.) ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin sıcaklıkla birlikte mikrosertlik değerlerindeki değışimi üzerinedir (Şekil 4.33a). İkinci değerlendirme ise izotermal olarak (900 K) ısıtıl işlem yapılmış numunelerde bekletme süresindeki artışın mikrosertliğe etkisidir (Şekil 4.33b).



Şekil 4.33 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına ait a) eşsürelili ısıtıl işlem yapılmış (200 dk.) numunelerin ve b) izotermal olarak ısıtıl işlem yapılmış (900 K) numunelerin mikrosertlik grafiği.

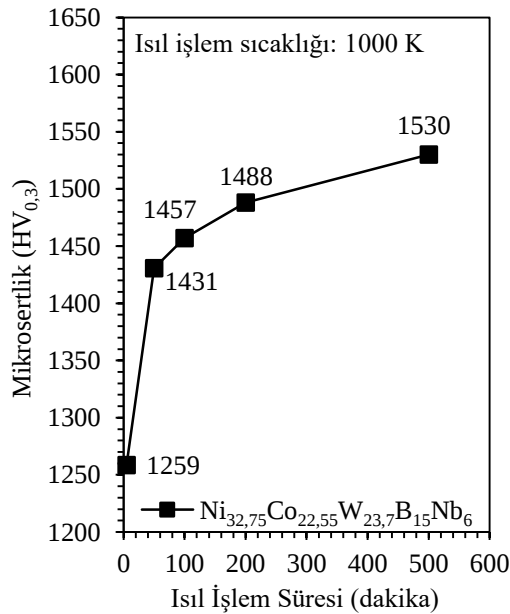
850 K, 900 K ve 927 K'de 200 dk.'lik eşsürede ısıtıl işlemleri yapılmış numunelerin mikrosertlik ölçümleri sonucunda sıcaklığa bağlı olarak bir miktar artış saptanmıştır. Bu sıcaklıklara ait mikrosertlik sonuçları sırasıyla 1361, 1390 ve 1409 $\text{HV}_{0,3}$ 'dir. Isıl işlem

sıcaklığının 1027 K'ye artırılması ile mikrosertlik değerinde belirgin bir azalma görülmüştür. 1027 K'de 200 dk. ısıtım işlemi görmüş numunenin mikrosertlik değeri, 1113 HV_{0,3} olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.33a).

İzotermal ısıtım işlemi (900 K) yapılan numunelerin mikrosertliğinde artan bekleme süresi ile birlikte belirgin bir artış görülmüştür. 5, 50, 200, 300 ve 500 dk. bekletilen numunelerin mikrosertlik değeri sırasıyla 1231, 1369, 1390, 1397,5 ve 1448 HV_{0,3}'dir (Şekil 4.33b).

4.7.2 Isıl İşlemi Yapılmış $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ Alaşımından Üretilen Kompozitlerin Mikrosertlik Bulguları

$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının farklı bekleme sürelerinde (5, 50, 200, 300 ve 500 dk.) izotermal ısıtım işlemi (sadece 1000 K) yapılmış numunelerin mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. İlgili ölçümlerin yer aldığı grafik Şekil 4.34'te sunulmuştur. Bekleme süresinin artırılmasına (5-500 dk) bağlı olarak mikrosertlikte belirgin bir artış tespit edilmiştir. Bekleme sürelerine ait mikrosertlik sonuçları sırasıyla 1259, 1431, 1457, 1488 ve 1530 HV_{0,3}'dir.



Şekil 4.34 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına izotermal olarak ısıtım işlemi yapılmış (1000 K) numunelerin mikrosertlik grafiği.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Amorf olarak üretilen alaşım numunelerinin DSC analizi sonuçları değerlendirildiğinde, $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına numunelerine göre daha düşük T_g , T_x ve T_p sıcaklık değerleri sergilediği görülmüştür. Bu durumun nedenlerinden biri, $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının içerisinde belirli miktarda refrakter nitelikteki Nb elementinin bulunmasıdır. Analizde kullanılan ısıtma hızları artırıldıkça karakteristik sıcaklıklar arasındaki fark daha da artmıştır. Her iki alaşımın DSC'leri incelendiğinde belirgin cam geçiş sıcaklıklarından sonra bir endotermik reaksiyon görülmüştür. Endotermik piklerin devamında ekzotermik reaksiyonlar tespit edilmiştir. Endotermik reaksiyon cam geçişi, ekzotermik pik noktaları camsı fazın birincil kristallenmesi ve diğer faz dönüşümlerinden kaynaklanmaktadır.

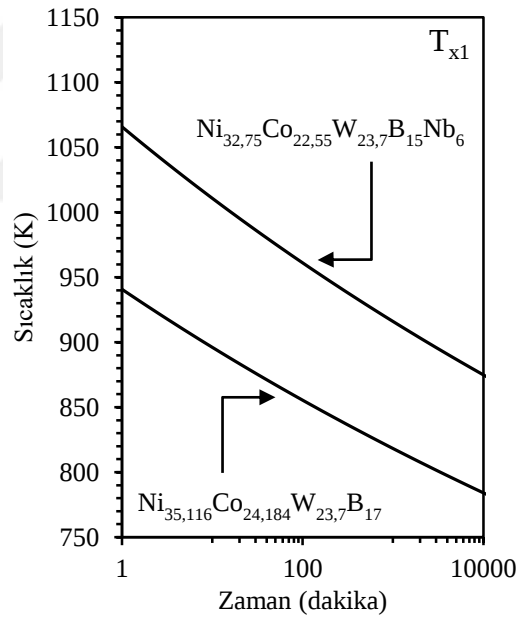
$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının $T_{x1} - T_g$ arasındaki sıcaklık farkı (aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi) $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına göre daha yüksektir. Dolayısıyla $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının camlaşma kabiliyetinin $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına göre daha yüksek olduğu ifade edilebilir. Bu değerlendirme kritik döküm kalınlıklarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen döküm sonuçları ile uyumludur. Fakat cam oluşturma kabiliyetinin değerlendirilmesinde ΔT_x parametresi yeterli bir parametre değildir. Ayrıca, aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinin genişlemesi camın kararlılığı hakkında da bilgi vermektedir. Aradaki fark arttıkça kristallenme için daha çok zamana ihtiyaç duyulur. İlgili ΔT_x değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Farklı ısıtma hızlarına göre alaşımların ΔT_x sonuçları.

$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ Alaşımı					
Isıtma Hızı (K/dk.)	5	10	20	40	50
$\Delta T_x = T_{x1} - T_g$ (K)	33,7	42,5	47,4	55,4	57,2
$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ Alaşımı					
Isıtma Hızı (K/dk.)	5	10	20	40	50
$\Delta T_x = T_{x1} - T_g$ (K)	98,5	70,1	73,7	55,2	57,6

$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının ısı direnci açısından termal kararlılığı $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına göre daha yüksektir. Refrakter bir element olan Nb'nin

ilave edilmesi ile T_g ve T_{x1} sıcaklıklarının artmasına neden olduğu için termal kararlılık iyileşmiştir. Alaşımın birinci kristallenme reaksiyonu içerisinde bulunan T_{x1} ve T_{p1} karakteristik sıcaklıkları önemli derecede artmıştır. Aslında $Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B_{17}$ alaşımının kristallenme direnci diğer metalik cam ailelerine kıyasla yüksektir. Bu durumun nedeni, kompozisyon içerisinde yüksek miktarda W elementinin bulunmasıdır. Bahsi geçen karakteristik sıcaklıklar $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaşımında daha da gelişmiştir. Bileşimin içerisinde W ve Nb elementinin birlikte bulunmasından dolayı karakteristik sıcaklıkların artış gösterdiği düşünülmektedir. Genel itibari ile $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaşımına ait birincil kristallenme sıcaklığının daha yüksek olması nedeniyle diğer alaşıma oranla daha zor kristallenmektedir. Bu değerlendirme, sonraki paragraflarda anlatılacak olan ısıtma işlem sonuçlarıyla da teyit edilmiştir. Katkısız ve Nb katkılı alaşımların T_{x1} sıcaklığına ait CHT eğrileri Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1 $Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B_{17}$ ve $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaşımlarının T_{x1} sıcaklığına ait CHT eğrileri.

Lasocka fonksiyonlarında B sabiti (yani grafik fonksiyonun eğimi), ısıtma hızına olan bağımlılığı (hassasiyeti) gösterir. Bu bilgi ışığında B değeri daha yüksek olan $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaşımının ısıtma hızına daha hassas olduğu söylenebilir. Ayrıca, her iki alaşımın da ısıtma hızına hassasiyeti en yüksek olan kristallenme başlangıç sıcaklığı, T_{x2} 'dir. $Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B_{17}$ alaşımında ısıtma hızından en az etkilenen

karakteristik sıcaklık, T_g sıcaklığı iken $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaşımında en fazla etkilenen sıcaklık olmuştur. Bu durumun sebebi tam olarak açıklanamasa da amorf alaşımlar arasındaki serbest hacim farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. $Ni_{32,75}Co_{22,55}W_{23,7}B_{15}Nb_6$ alaşımı T_x sıcaklıklarının A değerleri, $Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B_{17}$ alaşımına göre yüksek çıkmıştır. Özellikle T_{x1} sıcaklığının yüksek çıkması pozitif bir ilgi uyandırmıştır. Çünkü bu durum ısıtma hızı ne olursa olsun kristallenme olayının $Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B_{17}$ alaşımına göre daha geç gerçekleşeceğine işaret etmektedir. Kısacası bu durum, yapının daha yüksek sıcaklıklara kadar amorf kalabileceği anlamına gelmektedir.

DSC analizleri, ısıtma işlem numunelerinin XRD analizleri ile birlikte değerlendirildiğinde her iki alaşımın DSC analizlerinde gözlenen T_{p1} piklerinin birincil kristallenme fazı olan Ni_{ss} fazı ile ilişkili olduğu görülmüştür.

Yavaş soğutularak üretilen ve içerisinde CoW_2B_2 fazı içeren master alaşım numuneleri ile karşılaştırıldığında, amorf numunelerin ısıtma işleminin yapılması sonucunda CoW_2B_2 fazı yerine $CoWB$ fazının çökeldiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla amorf numunelere yapılan DSC analizinde gözlenen T_{p2} pikinin ise $CoWB$ borür fazının kristallenmesi ile ilişkili olduğu söylenebilir. İlginçtir ki, Nb katkısı bulunmayan alaşıma ait T_{p3} piki de $CoWB$ çökmesi olayı ile ilişkilidir. Çünkü bu sıcaklığa yakın sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemlerinde başka bir faz çökmemektedir. Ayrıca, Nb katkılı alaşımda en son çökelen kristal fazların $CoWB$, $NbNi_4$ ve B_2Co_3 olduğu görülmüştür.

Alaşımların termal karakteristiklerini değerlendirmenin diğer bir yolu ise kinetik incelemeler (Kissinger, Ozawa vs.) ile aktivasyon enerjilerinin bulunmasıdır. Her iki alaşımın da kinetik davranışları araştırılarak aktivasyon enerjileri bulunmuştur. Elde edilen E_a değerleri “4.2” numaralı bölümde sunulmuştur.

$Ni_{35,116}Co_{24,184}W_{23,7}B_{17}$ ’nin $E_a(T_g)$ değeri (790,05 kJ/mol), $E_a(T_{x1})$ değerinden (357,03 kJ/mol) daha yüksek çıkmıştır. Bu, camsı geçişte atomik yeniden düzenlemenin ilk kristalleşmeden çok daha zor olduğunu göstermektedir. Ancak Nb katkısı ile $E_a(T_g)$ değeri ilginç bir şekilde 167,87 kJ/mol’e düşmüştür. Aslında burada Nb ilavesi ile

$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımadaki amorf yapı kararlılığının daha yüksek olması beklentiler arasındaydı. Fakat bu çelişki henüz çözülememiştir. Bu durumun sebebi tam olarak açıklanamasa da amorf alaşımlar arasındaki serbest hacim farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte katkısız ve Nb katkılı alaşımların $E_a(T_{x1})$ değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu iki alaşımda kristallenme sıcaklıkları arasında yaklaşık 100 K'lık bir fark olmasına rağmen, kristallenme başlangıç sıcaklıklarındaki kristallenme dirençleri birbirine yakındır. Ancak Nb katkılı alaşımda T_{x1} sıcaklığı (20 K/dk. İçin 984,9 K), katkısız alaşıma göre 100 K daha yüksek olduğu düşünülürse kristallenmeye karşı kararlılığı gelişmiştir. Bundan başka, T_{x1} ile T_{p1} sırasıyla kristal oluşumu (çekirdeklenme) ve büyümeye karşılık geldiği varsayıldığında, T_{x1} sıcaklığı aktivasyon enerji değerinin T_{p1} 'den düşük olduğu görülmüştür. Dolayısıyla her iki alaşımdaki Ni_{ss} kristallerine ait büyüme mekanizmasının çekirdeklenmeye göre daha zor gerçekleştiği söylenebilir.

Yerel aktivasyon enerjisinin bulunması kristal oluşumu ve kristal büyümesi hakkında ipuçları vermesi açısından önemlidir. %X- E_a grafikleri genel olarak incelendiğinde kristal oluşum yüzde miktarlarının artmasına bağlı olarak yerel E_a değerleri azalmaktadır. Yani, kristal oluşumu için aşılması gereken yerel E_a değeri, kristal büyümesi için gereken yerel E_a değerlerinden daha büyüktür. Bu, kristal oluşumunun kristal büyümesinden daha zor gerçekleşeceği anlamına gelir. Alaşımların kristallenme olaylarının erken aşamalarında atomik yayılımının (difüzyon) daha zor olması, sıcaklık arttıkça yapının giderek gevşemesi ve oluşan kristaller üzerinde biriken kümelerin artmasıyla büyümenin daha kolay olduğu düşünülmektedir.

$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına 850 K sıcaklıkta 20, 50 ve 100 dk. ısıtım işlemi yapılmış numunelerin XRD deseninde geniş kırınım piki görülmüştür. Bu veriden yola çıkarak ilgili numune yapılarının amorf olduğu açıkça görülmüştür. Numunelerin tamamen amorf kalmaya devam ettiği bu üç farklı ısıtım işlemi koşulu, teorik olarak hesaplanmış CHT diyagramındaki aynı koşullara sahip olan koordinat noktaları içeren bölge (amorf faz bölgesi) ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bekletme süresi 200 dk'ye çıkarıldığında XRD deseninde amorf XRD deseni ile birlikte Ni_{ss} kristallerine ait keskin Bragg pikleri tespit edilmiştir. Böylece Ni_{ss} kristalinin çökelmeye başladığı koşullar belirlenmiştir. Bu aynı

zamanda amorf matris içerisinde çökelen birincil fazın Ni_{ss} olduğunun göstergesidir. Böylece 850 K-200dk.'lik ısıtım işlem koşullarında oluşan mikroyapısal bileşenlerin CHT diyagramındaki konumunun Ni_{ss} faz bölgesinin (kesikli çizgiler ile gösterilen) hemen başlangıcında olduğu saptanmıştır.

900 K sıcaklığında 5 dk. ısıtım işlem yapılmış numunenin XRD deseninde geniş kırınım deseni elde edilmiştir. Bu, numunenin amorf olduğuna dair bir belirtidir. Bekletme süresi 50 ve 200 dk.'ye çıkarıldığında Ni_{ss} fazının çökeldiği tespit edilmiştir. XRD desenlerinde tespit edilen bu fazlar, CHT diyagramında doğru faz bölgelerine denk gelmiştir. Bekletme süresi 300 dk.'ye artırıldığında da XRD deseninde sadece Ni_{ss} kristalinin çökeldiği görülmüştür. Fakat bu ısıtım işlem koşulunun CHT diyagramında CoWB faz bölgesinde (yani T_{x2} eğrisi üstünde) olduğu belirlenmiştir. Daha önceden yapılan çalışmalarda, bu sıcaklık ve sürede bir miktar CoWB kristalinin çökme ihtimali olduğu düşünülmüştür. Fakat XRD sonucu bu ihtimali çürütmüştür. Elbette ki analizler XRD çözünürlük sınırları içerisinde değerlendirilmektedir. Buna göre tespit edilemeyecek kadar az ve nano boyutlardaki CoWB kristal fazının çökme ihtimali de olasılıklar arasındadır. Bunu anlamak için aynı koşullarda ısıtım işlem gören numunenin sertliği ölçülmüş ve sertlik değerinde bir artış olup olmadığı incelenmiştir. Sertlik değerinde belirli bir artışın meydana gelmesi, yapıda çok az miktarlardaki CoWB fazının çökme ihtimaline işaret etmektedir. Bekletme süresi 500 dk.'ye çıkarıldığında XRD deseninde Ni_{ss} fazının yanı sıra CoWB kristalleri de tespit edilmiştir. 900 K'de ve farklı bekletme sürelerinde yapılan ısıtım işlem sonuçları, CHT diyagramındaki faz bölgeleri ile uyum göstermiştir.

Diğer yandan, 927 K'de 30 dk. ısıtım işlem uygulanan numunenin XRD deseninde sadece Ni_{ss} fazına ait Bragg pikleri görülmüştür. Bu faz da CHT diyagramında doğru yerdedir. Süre 100 dk.'ye artırılmıştır. CHT diyagramında bu süreye denk gelen nokta, T_{x2} eğrisinin (kesikli eğri) üzerinde konumlanır. Bu süreye ait XRD deseni incelendiğinde nikel katı çözeltisine ait Bragg piklerine rastlanılmıştır. Süre 200 dk.'ye artırıldığında XRD deseninde Ni_{ss} fazı ile birlikte CoWB kristalleri de saptanmıştır. CHT diyagramında ise CoWB faz bölgesinde olduğu doğrulanmıştır.

1027 K sıcaklığında 15 ve 20 dk. ısıtım işlem yapılmış numunelerin XRD deseninde CoWB

fazı görülmüştür. Bu sıcaklık ve bekletme sürelerine ait koordinat noktaları CHT diyagramında yer alan $\text{Ni}_{ss}+\text{CoWB}$ faz bölgesinde yer almaktadır.

$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının ısıtılma koşullarına göre XRD analizleri sonucunda tespit edilen fazların normal şartlarda CHT diyagramında bulunması gereken bölgeler Çizelge 5.2’de sunulmuştur.

Çizelge 5.2 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımının ısıtılma sıcaklık-zaman koşul noktalarının faz bölgelerine göre CHT diyagramında ki yeri.

T-t	Faz Bölgesi
850 K-20 dk.	Amorf
850 K-50 dk.	Amorf
850 K-100 dk.	Amorf
850 K-200 dk.	Amorf+ Ni_{ss}
900 K-5 dk.	Amorf
900 K-50 dk.	Ni_{ss}
900 K-200 dk.	Ni_{ss}
900 K-300 dk.	Ni_{ss}
900 K-500 dk.	$\text{Ni}_{ss}+\text{CoWB}$
927 K-30 dk.	Ni_{ss}
927 K-100 dk.	Ni_{ss}
927 K-200 dk.	$\text{Ni}_{ss}+\text{CoWB}$
1027 K-15 dk.	$\text{Ni}_{ss}+\text{CoWB}$
1027 K-200 dk.	$\text{Ni}_{ss}+\text{CoWB}$

Bu sonuçlar ışığında belirtilen sıcaklık ve sürelerle ait ısıtılma mikroyapı bulgularının tamamına yakını CHT diyagramında yer alan faz bölgeleri ile uyum sağladığı görülmüştür (900K-300 dk. hariç). Böylece Kissinger yaklaşımından faydalanılarak teorik olarak çizdirilen CHT eğrilerinin tüm ısıtılma görmüş numunelerin XRD sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Benzer işlemler Nb içerikli alaşımın CHT diyagramının teyit edilmesi amacıyla yapılmıştır. $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımından üretilmiş numuneye 1000 K’de 5 dk. ısıtılma uygulanmıştır. XRD deseni incelendiğinde geniş kırınım pikleri tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu durum, numune yapısının amorf olduğunu göstermiştir. 5 dk. ısıtılma sonucunda amorflaşan numunenin ısıtılma koşulları teorik olarak çizdirilmiş CHT diyagramı üzerinde işaretlendiğinde T_{x1} eğrisinin altında (amorf faz bölgesinde) kalmıştır. Sonuç olarak deneysel ısıtılma koşulları sonucunda elde edilen faz, teorik

oluşturulan CHT diyagramında ki faz bölgesi ile uyum sağlamıştır. Bekletme süresi, 50 dk.'ye artırıldığında XRD deseninde Ni_{ss} kristallerine ait keskin Bragg pikleri görülmüştür. Böylece birincil çökelen fazın Ni_{ss} olduğu kanıtlanmıştır. Bu ısıtıl işlem koşulları, teorik olarak çizilmiş CHT diyagramında işaretlendiğinde ilgili faz bölgesi ile uyum göstermiştir. Bekletme süresi 100 dk.'ye artırıldığında ise XRD deseninde Ni_{ss} kristalinin yanısıra CoWB, $NbNi_4$ ve B_2Co_3 çökelmiştir. Bu veri ışığında ısıtıl işlem koşullarına ait noktanın CHT diyagramında T_{x2} eğrisinin altında (yani Ni_{ss} faz bölgesinde) kaldığı tespit edilmiştir. Bu noktadaki beklenti sadece Ni_{ss} fazının çökmesi, yani burada CoWB fazının çökmemesi gereklidir. XRD deseninde görülen fazların doğruluğu, mikrosertlik testi ile teyit edilmeye çalışılmıştır. Sertlik değerinde belirli miktarda artış görüldüğünden dolayı yapı içerisinde sert CoWB fazı ve diğer fazların ($NbNi_4$ ve B_2Co_3) çökeldiği teyit edilmiştir. 200 dk. ısıtıl işlem yapılmış numunenin XRD deseni incelendiğinde de yapı içerisinde CoWB, $NbNi_4$ ve B_2Co_3 kristal fazlar tespit edilmiştir. Yine 100 dk. ısıtıl işlem yapılmış numunenin faz içeriği ve CHT diyagramı üzerindeki koordinat noktasında meydana gelen faz içeriği uyumsuzluğu, 200 dk. ısıtıl işlem yapılmış numunede de görülmüştür. 1000 K'deki 100 ve 200 dk.'lik ısıtıl işlemlere ait koordinat noktası T_{x2} eğrisinin altında (Ni_{ss} faz bölgesi) kalmasına rağmen, CoWB ve diğer fazlar ($NbNi_4$ ve B_2Co_3) çökelmiştir. Dolayısıyla ısıtıl işlemlere dayalı faz bölgelerinin belirlenmesi değerlendirmelerinde CHT diyagramında teorik olarak çizdirilen kesikli T_{x2} eğrisinin biraz daha düşük T-t ile ilişkili olarak bir miktar sola ve aşağı doğru kayması gerektiği sonucu ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte Nb katkılı alaşımın DSC analizlerinde T_{x2} pikleri çok belirgin olmadığı için bu piklere ait sıcaklığın tespitinde zorluk yaşanmıştır. Dolayısıyla T_{x2} faz bölgesi eğrisinin DSC analizlerinde tespit edilen sıcaklıkların belirli miktarda deneysel hata içermesinden dolayı tam uyuşmadığı düşünülmüştür. Isıtıl işlem süresi 500 dk.'ye çıkarılan numunenin XRD deseninde CoWB fazı ile birlikte diğer fazlar ($NbNi_4$ ve B_2Co_3) da görülmüştür. 500 dk.'lik noktanın CHT diyagramındaki uygun faz bölgesinde olduğu teyit edilmiştir.

1050 K sıcaklığında ve 10 dk. ısıtıl işlem yapılmış numunenin XRD deseninde Ni_{ss} kristal fazının bulunduğu saptanmıştır. Isıtıl işlem koşullarında elde edilen noktanın teorik hesaplanmış CHT diyagramı üzerinde Ni_{ss} faz bölgesindeki uygun noktada olduğu belirlenmiştir. Bekletme süresinin artırılması (100 ve 500 dk.) ile XRD desenlerinde

CoWB fazının yanısıra diğer fazların (NbNi_4 ve B_2Co_3) da çökeldiği görülmüştür. Ayrıca bu fazları oluşturan ısıtıl işlem koşullarına ait noktalar CHT diyagramının ilgili faz bölgesinde (yani T_{x2} eğrisinin üstünde) yer almaktadır.

1100 K sıcaklığında ve 5 dk. bekletme süresinde ısıtıl işlemi yapılan numunenin XRD analizi sonucunda yapısında Ni_{ss} fazının bulunduğu tespit edilmiştir. Bu faza ait T-t noktasının, CHT diyagramında T_{x2} eğrisinin altında olduğu bulunmuştur. Bekletme süresi 20 dk.'ye yükseltildiğinde yapı içerisinde CoWB, NbNi_4 ve B_2Co_3 kristallerinin çökeldiği saptanmıştır. Her iki ısıtıl işlemde de bu fazlara ait T-t koşul noktalarının CHT diyagramındaki T_{x2} eğrisinin üzerine uyumlu bir şekilde denk geldiği görülmüştür.

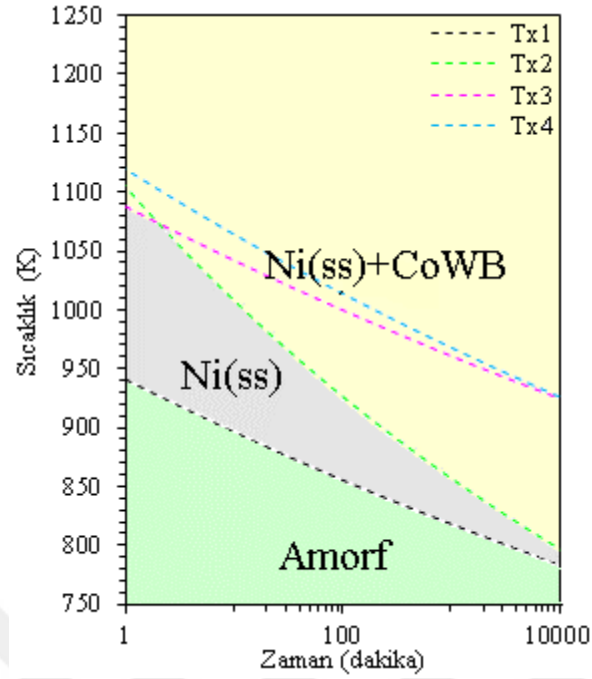
$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının ısıtıl işlem koşullarına göre XRD analizi yapılarak tespit edilen fazların normal şartlarda CHT diyagramında bulunması gereken bölgeler Çizelge 5.3'te sunulmuştur.

Çizelge 5.3 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımının ısıtıl işlem sıcaklık-zaman koşul noktalarının faz bölgelerine göre CHT diyagramında ki yeri.

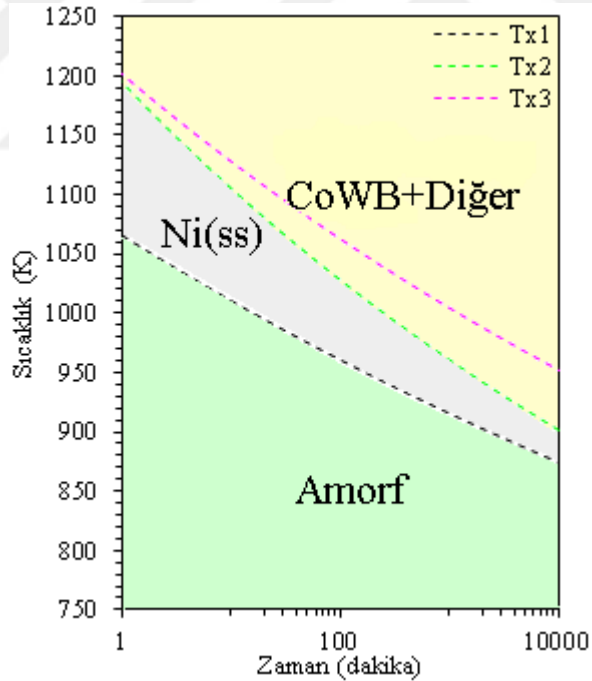
T-t	Faz Bölgesi
1000 K-5 dk.	Amorf
1000 K-50 dk.	Ni_{ss}
1000 K-100 dk.	$\text{Ni}_{ss}+\text{CoWB}+\text{Diğer}$
1000 K-200 dk.	$\text{CoWB}+\text{Diğer}$
1000 K-500 dk.	$\text{CoWB}+\text{Diğer}$
1050 K-10 dk.	Ni_{ss}
1050 K-100 dk.	$\text{CoWB}+\text{Diğer}$
1050 K-500 dk.	$\text{CoWB}+\text{Diğer}$
1100 K-5 dk.	Ni_{ss}
1100 K-20 dk.	$\text{CoWB}+\text{Diğer}$

İlgili fazlara ait ısıtıl işlem koşul noktaları CHT diyagramında yer alan faz bölgeleri ile uyum göstermiştir (Nb katkılı alaşım için 1000 K- 100 dk. ve 200 dk. hariç).

$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımlarına ait faz bölgelerinin gösterildiği CHT diyagramları (Kissinger yaklaşımından yararlanarak çizilen) sırasıyla Şekil 5.2 ve 5.3'te sunulmuştur.



Şekil 5.2 $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımına ait CHT diyagramında faz bölgelerinin gösterimi.



Şekil 5.3 $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımına ait CHT diyagramında faz bölgelerinin gösterimi.

$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ile $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ alaşımlarının ve bu alaşımların ısıtma işlemleriyle üretilen kompozit yapıların mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla sertlik ölçümleri yapılmıştır. Isıl işlem yapılmış $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ ve

$\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ numunelerinin mikrosertlik sonuçları “4.7” numaralı bölümde verilmiştir. XRD analizinde görülen fazlar genel olarak mikrosertlik ölçüm sonuçları ile uyum göstermiştir. Nikel esaslı metalik camların amorf haldeki sertlikleri 1100-1250 HV arasında olduğu bilinmektedir. Isıl işlem sonucunda amorf olarak tespit edilen $\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ numunelerinin sertlik değerleri de bu aralıkta ölçülmüştür (1231 HV). Isıl işlemin ardından yapısı amorf olan Nb katkılı alaşımın sertlik sonucu, yukarıda bahsedilen sertlik aralığına yakın (1259 HV) ölçülmüştür. CoWB borür fazının da çok yüksek sertliğe sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle CoWB fazının çökmesi ile birlikte kompozit numunelerin sertliklerinde artış beklentisi ile çalışmalar yapılmıştır.

$\text{Ni}_{35,116}\text{Co}_{24,184}\text{W}_{23,7}\text{B}_{17}$ alaşımı için sertlik ölçüm analizleri iki grupta incelenmiştir. Birincisi artan sıcaklığa bağlı olarak yapılan eşsürelili ısıl işlemlerdir. Diğerisi ise artan bekletme süresi ile yapılan izotermal ısıl işlemlerdir. Sabit bekleme süresinde sıcaklık 850K’den 927K’e artırıldığında sertlik değeri de 1361’den 1409 HV’ye kadar artış gözlenmiştir. Artışın sebebi mikroyapıda çökelen özellikle CoWB kristal fazından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte sıcaklık 1027 K’ye artırıldığında sertlik değeri önemli derecede düşmüştür. Bunun sebebi aşırı yaşlanmadır. İzotermal ısıl işlemler de ise artan süreye (0-500 dk.) bağlı olarak sertlik değerlerinde sürekli artış (1231-1448 HV) görülmüştür. Isıl işlem süresi arttıkça yüksek sertlikteki CoWB fazı çökelmiş ve sertlik değerlerinin sürekli artmasını sağlamıştır.

Isıl işlemi yapılmış $\text{Ni}_{32,75}\text{Co}_{22,55}\text{W}_{23,7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$ numuneleri içinden sadece bir sıcaklık (1000 K) için mikrosertlik ölçümü yapılmıştır. Bekletme süresinin artması (0-500 dk.) ile sertlik değerleri devamlı artmıştır (1259-1530). Bu artışın temel sebebi, katkısız alaşımda olduğu gibi oldukça sert bir faz olan CoWB fazının çökmesi ile ilgilidir.

Her iki alaşım için de ısıl işlemlere devam edildiği takdirde mikroyapıdaki kristallerin irileşmesi nedeniyle sertlik değerinde düşüş meydana geleceği öngörülmüştür. Ancak deneysel çalışmalar burada tamamlanmıştır.

Bu çalışmanın önemli bulguları:

1- İki farklı alaşımın kritik döküm kalınlıkları belirlenmiştir.

- 2- Alaşımların sürekli ısıtma koşulları altında kristallenme kinetikleri incelenmiştir.
- 3- Alaşımların ısıl işlemi sonucunda kristallenme davranışları ve oluşan kristaller belirlenmiştir.
- 4- Yüksek sertliğe sahip CoWB takviyeli nikel matrisli kompozitler sentezlenmiştir.
- 5- Ni-esaslı metalik camların öncül olarak kullanılması ile üretilen kompozitlerin ısıl işlem koşulları hakkında bilgiler edinilmiştir.
- 6- Ni-esaslı metalik cam alaşımlarının sürekli ısıtma dönüşüm diyagramları hakkında bilgiler verilmiştir.



6. KAYNAKLAR

- Abbas S Z, 2016, Development and Characterization of Iron-Cobalt (FeCo) Based Bulk Metallic Glass (BMG) Materials, Ghulam Ishaq Khan Institute of Engineering Sciences and Technology, Ph.D. Thesis, 94p, Topi.
- Alp F B, 2012, Modelling of Crystallization Kinetics and Investigation of Affecting Parameters on Desired Product Properties in PCL Composites with Inorganic and Organic Additives, Ege University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ph.D Thesis, 330p, Izmir.
- Angell C A, 1995, Formation of Glasses From Liquids and Biopolymers, Science, 267, 1924-1935.
- Aybar S, 2007, Solidification and Crystallization Behaviour of Bulk Glass Forming Alloys, Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, M.Sc. Thesis, 121p, Ankara.
- Başer T A, 2007, Role of Composites Length-Scale on Plasticity in Bulk Metallic Glasses, Università Degli Studi di Torino, Ph.D. Thesis, 108p, Torino.
- Biletska O, 2014, Design and Fabrication of Ductile In Situ Bulk Metallic Glass Composites, University of New South Wales, Ph.D. Thesis, 145p, Sydney.
- Bilican D, 2015, Production and Characterization of Zirconium Based Bulk Metallic Glasses, Istanbul Technical University, Graduate School of Science Engineering and Technology, M.Sc. Thesis, 73p, Istanbul.
- Brechtel J, 2019, Effects of Irradiation and Thermal Annealing on the Mechanical and Microstructural Properties of Bulk Metallic Glasses, University of Tennessee, Ph.D. Thesis, 343p, Knoxville.
- Chen L Y, Hu H T, Zhang G Q, Jiang J Z, 2007, Catching the Ni-Based Ternary Metallic Glasses with Critical Diameter Up to 3mm in Ni–Nb–Zr System, Journal of Alloys and Compounds, 443, 109-113.
- Civan E, 2018, Vakumla Döküm Yöntemiyle Üretilmiş $\text{Fe}_{68}\text{Tb}_5\text{B}_{23}\text{Nb}_4$ Hacimli Metalik Cam Alaşımının Manyetokalorik Özelliklerine Cr, Gd ve Cu Elementlerinin

- Etkisinin İncelenmesi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 127s, Bursa.
- Çolak F, 2011, Nikel, Silisyum ve Niobyum Katkılı Kobalt-Demir Esaslı İri Hacimli Metalik Camların Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 177s, Afyonkarahisar.
- Daoqin G, 2018, Magneto-Caloric Effect of Fe-Based Metallic Glasses at Room Temperature, The Hong Kong Polytechnic University, Ph.D. Thesis, 183p, Hong Kong.
- Davoodi E, 2017, The Influence of Loading on Crystallization Behavior of Bulk Metallic Glasses, Texas Tech University, M.Sc. Thesis, 51p, Lubbock.
- Demir I B, 2019, Alloy Design for the Development and Production of Titanium Based Bulk Metallic Glasses, Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, M.Sc. Thesis, 85p, Ankara.
- Dulnee S, Kiminami C S, Gargarella P, Kaufman M J, 2017, Microstructural Evolution and Mechanical Properties of $Ni_{57}Nb_{33}Zr_5Co_5$ Metallic Glass, Materials Research Brazil, 20, 244-247.
- Dun C, Liu H, Shen B, 2012, Enhancement of Plasticity in Co–Nb–B Ternary Bulk Metallic Glasses with Ultrahigh Strength, Journal of Non-Crystalline Solids, 358, 3060-3064.
- Eroğlu M, 2017, Melt Spinning Yöntemiyle Üretilen CuAlMn Esaslı Şeritlerin Yapısal, Şekil Bellek ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 104s, Trabzon.
- Ertan S, 2012, Kobalt Bazlı İri Hacimli Metalik Camların Camlaşma Kabiliyetinin Demir Oranına Bağlı Değişiminin İncelenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 51s, Afyonkarahisar.
- Gençtürk M, 2018, Fe-Co Esaslı Yumuşak Manyetik Amorf Şeritlerin Melt Spinnig Yöntemi ile Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 121s, Trabzon.

- Gleason S A, 2018, An Assessment of $Mg_{65}Zn_{30}Ca_5$ Bulk Metallic Glass and Amorphous Metallic Film, University of New South Wales, Ph.D. Thesis, 234p, Sydney.
- Gong P, Wang S, Li F, Wang X, 2018, Kinetics of Glass Transition and Crystallization of a $Zr_{40}Hf_{10}Ti_4Y_1Al_{10}Cu_{25}Ni_7Co_2Fe_1$ Bulk Metallic Glass with High Mixing Entropy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49, 2918-2928.
- Granata D, 2015, Effects of Fluxing, Microalloying and Composition in Bulk Metallic Glass Design, ETH Zürich, Ph.D. Thesis, 138p, Zürich.
- Gulzar A, Zhao L Z, Xue R J, Shahzad K, Zhao D Q, Wang W H, 2017, Correlation Between Flow Units and Crystallization in Metallic Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 461, 61-66.
- Hasdemir B, 2013, Zr-Esaslı Kütlesel Metalik Camın Döküm Sonrası Kalıntı Gerilme Analizi ve Üretim Sorunları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 133s, İstanbul.
- Hitit A, Yazici Z O, Öztürk P, Eryeşil B, Barut N, 2021, The Effects of Tantalum Addition on the Glass Forming Ability, Thermal Stability, and Mechanical Properties of Ni-Co-W-B Bulk Metallic Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 572, Article number 121089.
- Hitit A, Yazici Z O, Öztürk P, Şahin H, Aşgın A M, Hitit B, 2021, A Ni-CoWB Composite Developed by Devitrification of Ni-Co-W-B Bulk Metallic Glass, *Materials Science & Engineering: A*, 803, Article number 140479.
- Hitit A, Yazici Z O, Şahin H, Öztürk P, Aşgın A M, Hitit B, 2019, A Novel Ni-Based Bulk Metallic Glass Containing High Amount of Tungsten and Boron, *Journal of Alloys and Compounds*, 807, Article number 151661.
- Hitit A, Yazici Z O, Şahin H, Öztürk P, Eryeşil B, Barut N, 2022, Microstructure and Mechanical Properties of CoWB Based Composites Produced by Crystallization of Ni-Co-Zr-Ta-W-B Bulk Metallic Glass, *Metals*, 12, 251.
- Hitit B, 2019, Ni-W-B-X (X=Co, Mo, Mn) Alaşım Sisteminin Camlaşma Kabiliyetinin Geliştirilmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 61s, Afyonkarahisar.

- Hofmann D C, 2009, Designing Bulk Metallic Glass Matrix Composites with High Toughness and Tensile Ductility, California Institute of Technology, Ph.D. Thesis, 179p, Pasadena.
- Huang L, Li S, 2013, Glass Formation in Ni-Zr-(Al) Alloy Systems, Hindawi-Journal of Materials, 2013, Article number 575640.
- Jianjun P, 2012, Metallic Glasses: Thermal, Mechanical Properties and Their Correlation, Nanyang Technological University, Ph.D. Thesis, 186p, Nanyang Avenue.
- Jilani S, 2021, The Topology and Electronic Stability of Solvent-Rich Metallic Glasses, University of New South Wales, Ph.D. Thesis, 272p, Sydney.
- Joshi S S, 2017, Non-Isothermal Laser Treatment of Fe-Si-B Metallic Glass, University of North Texas, M.Sc. Thesis, 112p, Denton.
- Kara R, 2011, Krom, Silisyum ve Niyobyum Katkılı Kobalt-Demir Esaslı İri Hacimli Metalik Camların Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 230s, Afyonkarahisar.
- Korkmaz S, 2011, Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ Metalik Camının Mekanik, Termal, Elektriksel ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 82s, Yozgat.
- Lai L, Ding K, Liu T, Chen Y, Guo S, 2020, Ternary Co-W-B Bulk Metallic Glasses with Ultrahigh Strength, Journal of Non-Crystalline Solids, 544, Article number 120194.
- Laws K J, 2007, The Production and Properties of Lightweight Bulk Metallic Glasses, University of New South Wales, Ph.D. Thesis, 225p, Sydney.
- Legg B A, 2005, Thermodynamics, Kinetics, and Crystallization of Pt_{57.3}Cu_{14.6}Ni₅₃P_{22.8} Bulk Metallic Glass Forming Alloy, Oregon State University, M.Sc. Thesis, 69p, Corvallis.
- Li S, Xie G, Louzguine-Luzgin D V, Inoue A, 2008, Glass Forming Ability and Mechanical Properties of New Ni-Based Bulk Metallic Glasses, Materials Transactions, 49, 494-497.
- Lindwall J, 2019, Modelling of Bulk Metallic Glass Formation in Powder Bed Fusion,

- Luleå University of Technology, B.Sc. Thesis, 80p, Luleå.
- Liu C, 2020, Shear-Band Structure in Metallic Glasses, University of Illinois at Urbana-Champaign, Ph.D. Thesis, 159p, Urbana.
- Liu H, Jiang Q, Huo J, Zhang Y, Yang W, Li X, 2020, Crystallization in Additive Manufacturing of Metallic Glasses: A Review, Additive Manufacturing, 36, Article number 101568.
- Liu L, Zhao X, Ma C, Zhang T, 2009, Kinetics of Crystallization Process for Pd-Based Bulk Metallic Glasses, Intermetallics, 17, 241-245.
- Lu W, Yan Biao, Huang W, 2005, Complex Primary Crystallization Kinetics of Amorphous Finemet Alloy, Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 3320-3324.
- Mahbooba Z M, 2019, Additive Manufacturing of Bulk Metallic Glass, North Carolina State University, Ph.D. Thesis, 134p, Raleigh.
- Masood A, 2012, Functional Metallic Glasses, Royal Institute of Technology, Ph.D. Thesis, 60p, Stockholm.
- Mei J, 2009, Titanium-Based Bulk Metallic Glasses: Glass Forming Ability and Mechanical Behavior, Joseph Fourier University and Northwestern Polytechnical University, Ph.D. Thesis, 255p, Grenoble and Xi.
- Meylan C M, 2019, Thermomechanical Processing of Metallic Glasses, University of Cambridge, Ph.D. Thesis, 187p, Cambridge.
- Na J H, Kim W T, Kim D H, Yi S, 2004, Bulk Metallic Glass Formation in Ni–Zr–Nb–Al Alloy Systems, Materials Letters, 58, 778-782.
- Nakşiler V, 2008, Machinability of Zirkonium Based Bulk Metallic Glass on Drilling & Milling, Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology, M.Sc. Thesis, 70p, Istanbul.
- Nan M H, 2019, Formation of ZrCu-Based Bulk Metallic Glasses and Composites with Enhanced Glass Forming Ability and Mechanical Properties, University of Sheffield, Ph.D. Thesis, 145p, Sheffield.
- Oskan Ö, 2008, Co-Fe-Ta-B Esaslı İri Hacimli Metalik Cam Malzemelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

- Yüksek Lisans Tezi, 49s, Afyonkarahisar.
- Övün M, 2016, Local Atomic Structure in Al-RE Marginal Metallic Glasses, Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, M.Sc. Thesis, 84p, Ankara.
- Öztürk P, 2013, İleri Teknoloji Uygulamaları İçin Tungsten-Bor Esaslı Metalik Camların Üretilmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 42s, Afyonkarahisar.
- Peter W H, 2005, Fatigue Behavior of a Zirconium-Based Bulk Metallic Glass, University of Tennessee, Ph.D. Thesis, 188p, Knoxville.
- Philo S L, 2009, Effect of Ambient Environment on the Fracture and Fatigue Properties of Zr-Based Bulk Metallic Glasses, Oregon State University, M.Sc. Thesis, 46p, Corvallis.
- Qiao D, 2008, Deformation and Fatigue Behavior of Bulk-Metallic Glasses (BMGs), University of Tennessee, Ph.D. Thesis, 219p, Knoxville.
- Qin F X, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q, 2004, Nanocrystallization Kinetics of Ni-Based Bulk Amorphous Alloy, Intermetallics, 12, 1197-1203.
- Rafique M M A, 2021, Bulk Metallic Glasses and Their Composites-2nd Edition, Walter de Gruyter GmbH, 194p, Berlin and Boston.
- Santhaweesuk C, 2013, Glass Stability and Kinetic Analysis of Iron-Metalloid Bulk Metallic Glass, University of Wisconsin-Madison, Ph.D. Thesis, 173p, Madison.
- Sarac B, 2013, Artificial Microstructures to Investigate Microstructure-Property Relationships in Metallic Glasses, Yale University, Ph.D. Thesis, 123p, New Haven.
- Serbest E, 2010, Zirkonyum Esaslı Kalın Camsı Metalin Taşlanabilirliğinin Taşlama Mekanizması ve Yüzey Oluşum Mekanizmaları Açısından İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 93s, İstanbul.
- Shah M B, 2003, Thermodynamics and Kinetics of $Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8}$ Bulk Metallic Glass Forming Alloy, Oregon State University, M.Sc. Thesis, 94p, Corvallis.

- Sıkan F, Polat G, Kalay I, Kalay Y E, 2019, Effect of Sm on Crystallization Kinetics of Cu-Zr-Al Metallic Glasses, *Thermochimica Acta*, 683, Article number 178439.
- Steenberge N V, 2008, Study of Structural Changes in Zr-Based Bulk Metallic Glasses Upon Annealing and Deformation Treatments, *Universitat Aut3noma de Barcelona*, Ph.D. Thesis, 220p, Barcelona.
- Sun Q, 2021, Development and Characterization of Zr-Based Ultrastable Metallic Glasses, *University of New South Wales*, Ph.D. Thesis, 216p, Sydney.
- Suryanarayana C, Inoue A, 2011, Bulk Metallic Glasses, Taylor and Francis Group, CRC Press, 523p, Boca Raton.
- S3nbul S E, 2015, Melt Spinning Y3ntemiyle AA6060 Al3minyum Alaşımı Toz ve şerit 3retiminin İncelenmesi, *Karadeniz Teknik 3niversitesi, Fen Bilimleri Enstit3s3*, Y3ksek Lisans Tezi, 82s, Trabzon.
- Temiz C, 2019, İnd3ksiyonla Ergitme ve Eriyik Eğirme Teknikleri ile Al-5Cu-XSc (X=0.5 ve 1.0) Alaşımlarının 3retimi ve Mekanik Karakterizasyonu, *Tokat Gaziosmanpaşa 3niversitesi, Fen Bilimleri Enstit3s3*, Doktora Tezi, 126s, Tokat.
- Timur A, 2013, Zr-Esaslı K3tlesel Metalik Camın 3retimi ve Manyetik 3zelliklerinin İncelenmesi, *İstanbul Teknik 3niversitesi, Fen Bilimleri Enstit3s3*, Y3ksek Lisans Tezi, 117s, İstanbul.
- Thurnheer P, 2016, Dynamics and Temperature of Shear Banding in Metallic Glasses, *ETH Z3rich*, Ph.D. Thesis, 187p, Z3rich.
- Tong Y, 2015, Structural Aspects of Deformation in Bulk Metallic Glasses, *University of Tennessee*, Ph.D. Thesis, 101p, Knoxville.
- Uslu P, 2019, Radiation Damage Studies of Blk Metallic Glass Materials Under Proton Irradiation and Radioprotection Studies for METU-DBL, *Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences*, M.Sc. Thesis, 151p, Ankara.
- Usta M, Ozbek I, Ipek M, Bindal C, Ucisik A H, 2005, The Characterization of Borided Pure Tungsten, *Surface & Coatings Technology*, 194, 330-334.
- 3nl3 E, 2012, Kalın Camsı Metal Malzeme 3zerinde Frezeleme Kaynaklı Oluşan Kalıntı

- Gerilmelerin Delik Delme Yöntemi ile Ölçümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 87s, İstanbul.
- Veligatla M, 2014, Glass Forming Ability, Magnetic Properties, and Mechanical Behavior of Iron-Based and Cobalt-Based Metallic Glasses, University of North Texas, M.Sc. Thesis, 75p, Denton.
- von Avenarius M, 2016, Ultra-Strong Metallic Glasses By Knowledge Based Alloying Guidelines, RWTH Aachen University, Ph.D. Thesis, 76p, Aachen.
- Wadhwa P, 2004, Synthesis and Characterization of Cu-reinforced $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ Bulk Metallic Glass Forming Alloy, Oregon State University, M.Sc. Thesis, 123p, Corvallis.
- Wang G, 2006, Studying the Fatigue Behavior of Zr-Based Bulk-Metallic Glasses and Composites, University of Tennessee, Ph.D. Thesis, 204p, Knoxville.
- Wang H, 2018, Synthesis, Microstructure and Mechanical Behaviour of CuZr-Based Bulk Metallic Glass Composites, University of Sheffield, Ph.D. Thesis, 187p, Sheffield.
- Wang J, Wang L, Guan S, Zhu S, Li R, Zhang T, 2014, Effects of Boron Content on the Glass-Forming Ability and Mechanical Properties of Co–B–Ta Glassy Alloys, Journal of Alloys and Compounds, 617, 7-11.
- Wang S, 2015, Shear Band Nucleation and Indentation Size Effect in Metallic Glass, The Hong Kong Polytechnic University, Ph.D. Thesis, 141p, Hong Kong.
- Xiaofeng W, Likai M, Wei Z, Zhongyuan S, Yi S, Keqiang Q, 2007, Crystallization Kinetics of Misch Metal Based Bulk Metallic Glasses, Journal of Rare Earths, 25, 189-193.
- Xie S, 2007, Plastic Deformation and Annealing of Zr- and Cu- Based Bulk Metallic Glasses, University of Tennessee, Ph.D. Thesis, 147p, Knoxville.
- Yazıcı Z Ö, 2011, İri Hacimli Metalik Cam Malzemelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 184s, Afyonkarahisar.
- Yazıcı Z Ö, 2021, Synthesis and Characterization of TiC-reinforced Metallic Glass

- Composite Coatings, Materials Science (Medžiagotyra), 27, 1, 32-36.
- Yazici Z O, Hitit A, Sahin H, Kara M E, 2022, Crystallization and Thermal Stability of Ni-Based Metallic Glass with High Tungsten and Boron, Journal of Non-Crystalline Solids, 590, Article number 121679.
- Ye X, 2014, Synthesis and Characterization of Bulk Metallic Glasses Prepared By Laser Direct Deposition, Purdue University, M.Sc. Thesis, 72p, West Lafayette.
- Yi S, Jang J S, Kim W T, Kim D H, 2001, Ni-Based Amorphous Alloys in the Ni–Zr–Al–Y System That Have High Glass Forming Ability and Large Undercooled Liquid Regions, Materials Letters, 48, 258-262.
- Ying S, 2013, Characterization of Deformation Defects in Metallic Glasses and Metallic Glass Composites: From Experiment to Computer Modeling, The Hong Kong Polytechnic University, Ph.D. Thesis, 166p, Hong Kong.
- Zhang J J, Liu W S, Ma Y Z, Ye X S, Wu Y Y, Huang B Y, 2015, Preparation and Properties of $\text{Ni}_{68.6}\text{W}_{17.9}\text{B}_{13.5}$ Metallic Glass, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25, 1575-1579.
- Zhiyuan L, 2012, Micromechanical Behavior Investigation of Metallic Glasses, The Hong Kong Polytechnic University, Ph.D. Thesis, 139p, Hong Kong.
- Zhu M, Li J, Yao L, Jian Z, Chang F, Yang G, 2013, Non-Isothermal Crystallization Kinetics and Fragility of $(\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7)_{97}\text{Ti}_3$ Bulk Metallic Glass Investigated By Differential Scanning Calorimetry, Thermochimica Acta, 565, 132-136.

İnternet Kaynakları

- 1- https://sayfam.btu.edu.tr/upload/dosyalar/1449095814MAK205H5_6.pdf, 05.03.2023
- 2- http://eeoren.etu.edu.tr/BMM205/dosyalar/BMM-205_Ders-17-Oren_EE.pdf, 07.03.2023